T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

# DOKTORA TEZİ

# *PETROKOK GAZLAŞTIRMA ÜRÜNÜ SENTEZ GAZINDAN DOĞRUDAN DİMETİLETER ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ*

**Savaş GÜRDAL**

**DANIŞMAN**
**Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**İSTANBUL-2021**

Bu çalışma, tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi**

Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. M.A.Faruk ÖKZÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İbrahim DOYMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FDK-2017-24933 numaralı projesi ile desteklenmiştir.
Bu tez, 1649B031503461 numaralı TÜBİTAK Bideb 2211-C Programı ile desteklenmiştir.

# ÖNSÖZ

Bilgi birikimi ve tecrübesiyle tez çalışmalarım süresince beni yönlendiren ve her konuda her zaman bana destek olan danışmanım Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bilgileriyle bana yol gösteren Doç.Dr. Solmaz AKMAZ hocama ve tez çalışmama katkı sunan Öğr. Gör. Barış KİRİŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana zaman ayıran, önemli katkıları ve desteği olan Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÖZDEMİR hocama, yüksek lisans öğrencisi Denizce ŞENSES'e, analizlerdeki desteği için Mert AKGÜN'e ve tezime destek olan tüm hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım ve çalışma hayatım boyunca bana destek olan ve her zaman yanımda olan arkadaşlarım Öğr. Gör. Kadir YILMAZ ve Hasan KÖMÜRCÜ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana desteğini esirgemeyen başta eşimin ailesi Kemal AKYÜZ ve Türkan AKYÜZ olmak üzere tüm aile fertlerime çok teşekkür ederim.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak bana destek olan ve bugünlere getiren sevgili annem Sevgül GÜRDAL ve babam Muzaffer GÜRDAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca hep desteğini hissettiğim ve her zaman yanımda olan canım eşim Yağmur GÜRDAL' a, tez çalışmalarım boyunca bana moral kaynağı olan ve ''baba yine mi iş ?'' diye çalışmalarımın bitmesini heyecanla bekleyen canım çocuklarım Muhsin Doruk GÜRDAL ve Selim GÜRDAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya sağladıkları destekten dolayı TÜBİTAK (TÜBİTAK Bideb 2211-C Öncelikli Alanları Destekleme Programı, Proje No: 1649B031503461) ve İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne teşekkür ederim.

Haziran 2021 Savaş GÜRDAL

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa No**

**ÖNSÖZ** ..... **iv**
**İÇİNDEKİLER** ..... **v**
**ŞEKİL LİSTESİ** ..... **viii**
**TABLO LİSTESİ** ..... **xiii**
**SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ** ..... **xvi**
**ÖZET** ..... **xviii**
**SUMMARY** ..... **xx**
**1. GİRİŞ** ..... **1**
**2. GENEL KISIMLAR** ..... **6**
2.1. PETROKOK ..... 6
2.1.1. Petrokok Gazlaştırma ..... 8
2.2. SENTEZ GAZI ..... 13
2.3. DİMETİLETER ..... 14
2.3.1. Dimetil Eter Hakkında Genel Bilgi ..... 14
2.3.2. DME'nin Kullanım Alanları ..... 22
2.4. SENTEZ GAZINDAN DOĞRUDAN DİMETİL ETER ÜRETİMİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI ..... 24
2.4.1. Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler ve Literatür Araştırması ..... 28
**3. MALZEME VE YÖNTEM** ..... **38**
3.1. MALZEME ..... 38
3.2. YÖNTEM ..... 39
3.2.1. Katalizör Sentezi ..... 39
3.2.2. CZA Katalizörü İle Katalizörlerin Modifiye Edilmesi ..... 45
3.2.3. Katalizörlerin Karakterizasyon Analizi ..... 47
*3.2.3.1. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)* ..... *47*
*3.2.3.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)* ..... *48*
*3.2.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)* ..... *49*

*3.2.3.4. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR Analizi)* ..... *50*
*3.2.3.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)* ..... *50*
*3.2.3.6. BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı* ..... *51*
3.2.4. Petrokok Gazlaştırma Çalışmaları ..... 51
*3.2.4.1. Petrokok Hazırlama Aşamaları* ..... *52*
*3.2.4.2. Sürüklemeli Akışkan Yataklı Gazlaştırma Sistemi* ..... *54*
*3.2.4.3. Pilot Ölçekli Çift İşlevli Gazlaştırma Sistemi* ..... *55*
3.2.5. Sentez Gazından Dimetileter Eldesi ..... 61
*3.2.5.1. Mikroreaktör Sistemi* ..... *61*
*3.2.5.2. Gazlaştırma Ürünlerini Basınçlandırma Çalışmaları* ..... *63*
*3.2.5.3. Gaz Bileşimlerinin Simüle Edilmesi* ..... *64*
3.2.6. Sentez Gazından DME Eldesi Reaksiyon Sistemi ..... 66
**4. BULGULAR ..... 72**
4.1. PETROKOK ANALİZLERİ ..... 72
4.1.1. Petrokun Elementel ve Isıl analizi ..... 72
4.1.2. Petrokokun TGA/DTA Analizi ..... 73
4.2. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU ..... 73
4.2.1. XRD (X-Ray Diffraction) Analizi ..... 73
4.2.2. BET (Brunauer–Emmett–Teller) analizi ..... 77
4.2.3. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi) Analizi ..... 78
4.2.4. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopisi) Analizi ..... 82
4.2.5. Elemental Analizi ..... 83
4.2.6. TGA (Termal gravimetrik analiz) Analizi ..... 84
4.2.7. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) Analizleri ..... 88
4.3. PETROKOK GAZLAŞTIRMA ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ..... 89
4.3.1. Sürüklemeli Akışkan Yataklı Gazlaştırma Sistemi ..... 89
4.3.2. Pilot Ölçekli Çift İşlevli Gazlaştırma Sistemi ..... 89
4.4. KATALİZÖR AKTİVİTE TESTLERİ ..... 90
4.4.1. D-Klinoptilolit+CZA(3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçları ..... 90
*4.4.1.1. D-Klinoptilolit+CZA(3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği* ..... *94*
*4.4.1.2. D-Klinoptilolit+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı* ..... *95*
4.4.2. H-Klinoptilolit+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçları ..... 99

*4.4.2.1. H-Klinoptilolit+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği.....102*

*4.4.2.2. H-Klinoptilolit+CZA (3/1)Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı.....103*

4.4.3. HZSM5(117) +CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçları..... 107

*4.4.3.1. HZSM5(117)+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği.....111*

*4.4.3.2. HZSM5(117)+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı.....112*

4.4.4. HZSM5(360) + CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçları..... 116

*4.4.4.1. HZSM5(360)+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği.....120*

*4.4.4.2. HZSM5(360)+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı.....120*

4.4.5. 3/1 Oranında Hazırlanan Katalizörler Bileşimlerinin Aktivite Test Sonuçlarının DME Seçiciliğinin Karşılaştırılması..... 124

4.4.6. 3/1 Oranında Hazırlanan Katalizörler Bileşimlerinin Aktivite Test Sonuçlarının Toplam Karbon Dönüşümünün Karşılaştırılması..... 127

4.4.7. D-Klinoptilolitin +Cza (1/2) Katalizör Bileşiminin Aktivite Testleri..... 130

*4.4.7.1. D-Klinoptilolit+CZA (1/2) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği.....134*

*4.4.7.2. D-Klinoptilolit+CZA (1/2) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı.....134*

4.4.8. D-Klinoptilolit+CZA(3/1) ve D-Klinoptilolit+CZA(1/2) Katalizör Bileşimlerinin Aktivite Test Sonuçlarının Karşılaştırılması..... 138

**5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....143**

**KAYNAKLAR.....157**

**EKLER.....162**

**ÖZGEÇMİŞ.....163**

# ŞEKİL LİSTESİ

**Sayfa No**

**Şekil 2.1:** Sentez gazı eldesi ve sentez gazından yola çıkarak üretilen ürünlerin gösterimi. ..... 14

**Şekil 2.2:** Metanol dehidrasyonu ile DME sentezi. ..... 26

**Şekil 2.3:** Sentez gazından DME üretimi ..... 26

**Şekil 2.4:** Zeolit yapısının temel görünümü. ..... 35

**Şekil 2.5:** Zeolit iskelet yapıları. ..... 36

**Şekil 2.6:** ZSM-5 Türü zeolitlerin gözenek yapısı. ..... 37

**Şekil 2.7:** Klinoptilolitin gözenek yapısı. ..... 37

**Şekil 3.1:** Tez kapsamında kullanılan petrokok görseli. ..... 38

**Şekil 3.2:** Tez kapsamında kullanılan doğal zeolitin görseli. ..... 39

**Şekil 3.3:** Katalizörün katyon değişimi işleminin gösterimi. ..... 41

**Şekil 3.4:** Katalizörün süzülmesi işeleminin gösterimi. ..... 42

**Şekil 3.5:** Katalizörün kurutulduktan sonraki durumunun gösterimi. ..... 42

**Şekil 3.6:** H-Klinoptilolit katalizörü. ..... 43

**Şekil 3.8:** Doğal zeolitten H-Klinoptilolit ve D-Klinoptilolit elde edilmesi yöntemi. ..... 44

**Şekil 3.9:** Katalizörlerin agar içerisinde karıştırılması. ..... 46

**Şekil 3.10:** Pellet hazırlama aparatı. ..... 46

**Şekil 3.11:** Katalizörlerin elendiği elek sistemi. ..... 47

**Şekil 3.12:** XRD cihazı görseli. ..... 48

**Şekil 3.13:** SEM cihazı görseli. ..... 49

**Şekil 3.14:** TEM cihazı görseli. ..... 49

**Şekil 3.15:** FTIR cihazı görseli. ..... 50

**Şekil 3.16:** TGA cihazı görseli. ..... 50

**Şekil 3.17:** BET yüzey alanı ölçüm cihazı görseli. ..... 51

**Şekil 3.18:** Çeneli kırıcı görseli. 52
**Şekil 3.19:** Bilyalı değirmen görseli. 53
**Şekil 3.20:** Titreşimli elek sarsma sistemi ve eleklerinin görseli. 53
**Şekil 3.21:** Laboratuvar ölçekli sürüklemeli akışkan yataklı sistemi. 54
**Şekil 3.22:** Pilot çlçekli çift işlevli gazlaştırma sistemi şematik gösterimi. 55
**Şekil 3.23:** Gazlaştırma sistemi besleme ünitesi. 56
**Şekil 3.24:** Gazlaştırma sistemi reaktörü ve ön ısıtma reaktörü görseli. 57
**Şekil 3.25:** Gazlaştırma sistemi sıcaklık kontrol paneli. 58
**Şekil 3.26:** Laboratuvar ölçekli sürüklemeli akışkan yataklı sistemi genel görünümü. 59
**Şekil 3.27:** Gaz kromotografisi cihazı. 60
**Şekil 3.28:** Kesikli mikroreaktörün görseli. 61
**Şekil 3.29:** Kum banyosu cihazı. 62
**Şekil 3.30:** Dikey karıştırmali sistemin görseli. 62
**Şekil 3.31:** Basınçlandırma sisteminin görseli. 64
**Şekil 3.32:** Çelik tüp düzeneğinin görseli. 64
**Şekil 3.33:** Isıtmalı çelik tüp düzeneğinin görseli. 65
**Şekil 3.34:** Yüksek basınçlı reaksiyon sistemi şematik gösterimi. 66
**Şekil 3.35:** Yüksek basınçlı reaksiyon sistemi görseli. 67
**Şekil 3.36:** Ürünlerin analiz edildiği gaz kromotografisinin göreseli. 68
**Şekil 4.1:** Petrokokun TGA analizi sonucu. 73
**Şekil 4.2:** Doğal zeolitin XRD analizi sonucu. 74
**Şekil 4.3:** H-Klinoptilolit katalizörünün XRD analizi sonucu. 74
**Şekil 4.4:** D-Klinoptilolit katalizörünün XRD analizi sonucu. 75
**Şekil 4.5:** HZSM5(117) katalizörünün XRD analizi sonucu. 75
**Şekil 4.6:** HZSM5(360) katalizörünün XRD analizi sonucu. 76
**Şekil 4.7:** CZA katalizörünün XRD analizi sonucu. 76
**Şekil 4.8:** Katalizörlerin XRD analizlerinin karşılaştırılması. 77

**Şekil 4.9:** Doğal zeolitin katalizörünün FTIR analizi sonucu. ..... 78

**Şekil 4.10:** H-Klinoptilolit katalizörünün FTIR analizi sonucu. ..... 79

**Şekil 4.11:** D-Klinoptilolit katalizörünün FTIR analizi sonucu. ..... 79

**Şekil 4.12:** HZSM5(117) katalizörünün FTIR analizi sonucu. ..... 80

**Şekil 4.13:** HZSM5(360) katalizörünün FTIR analizi sonucu. ..... 80

**Şekil 4.14:** CZA katalizörünün FTIR analizi sonucu. ..... 81

**Şekil 4.15:** Katalizörlerin FTIR analizlerinin karşılaştırılması. ..... 81

**Şekil 4.16:** HZSM5(117) katalizörünün FTIR analizi sonucu. ..... 82

**Şekil 4.17:** Doğal zeolitin TGA analizi sonucu. ..... 84

**Şekil 4.18:** D-Klinoptilolit katalizörünün TGA analizi sonucu. ..... 85

**Şekil 4.19:** H-Klinoptilolit katalizörünün TGA analizi sonucu. ..... 85

**Şekil 4.20:** HZSM5(117) katalizörünün TGA analizi sonucu. ..... 86

**Şekil 4.21:** HZSM5(360) katalizörünün TGA analizi sonucu. ..... 86

**Şekil 4.22:** CZA katalizörünün TGA analizi sonucu. ..... 87

**Şekil 4.23:** Katalizörlerin TGA analizlerinin karşılaştırılması. ..... 87

**Şekil 4.24:** D-Klinoptilolit katalizörünün SEM analizi sonucu. ..... 88

**Şekil 4.25:** H-Klinoptilolit katalizörünün SEM analizi sonucu. ..... 88

**Şekil 4.26:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırılmalı gösterimi. ..... 92

**Şekil 4.27:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 94

**Şekil 4.28:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerçekleştirilen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 95

**Şekil 4.29:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 96

**Şekil 4.30:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 0C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 97

**Şekil 4.31:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 98

**Şekil 4.32:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 100

**Şekil 4.33:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 102

**Şekil 4.34:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerçekleştirilen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 103

**Şekil 4.35:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 104

**Şekil 4.36:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 105

**Şekil 4.37:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 107

**Şekil 4.38:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 109

**Şekil 4.39:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 110

**Şekil 4.40:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerçekleştirilen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 111

**Şekil 4.41:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 113

**Şekil 4.42:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 114

**Şekil 4.43:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 115

**Şekil 4.44:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 117

**Şekil 4.45:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 119

**Şekil 4.46:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşimindeki çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 120

**Şekil 4.47:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 121

**Şekil 4.48:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 123

**Şekil 4.49:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 0C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 124

**Şekil 4.50:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının DME % seçicilik değerlerinin karşılaştırması ..... 125

**Şekil 4.51:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının DME % seçicilik değerlerinin karşılaştırması. ..... 126

**Şekil 4.52:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının toplam karbon dönüşüm değerlerinin karşılaştırması. ... 128

**Şekil 4.53:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının toplam karbon dönüşüm değerlerinin karşılaştırması. ... 129

**Şekil 4.54:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 131

**Şekil 4.55:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 133

**Şekil 4.56:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşimindeki çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 134

**Şekil 4.57:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 135

**Şekil 4.58:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 137

**Şekil 4.59:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 300 0C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi. ..... 138

**Şekil 4.60:** DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimleriniin 30 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması ..... 140

**Şekil 4.61:** DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimleriniin 40 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması ..... 142

# TABLO LİSTESİ

**Sayfa No**

**Tablo 2.1 :** Petrokokun elemental bileşimi ( % Ağırlıkça ).....7

**Tablo 2.2:** Endüstriyel ölçekte petrokok gazlaştırma üniteleri.....11

**Tablo 2.3:** DME'nin diğer yakıtlarla kıyaslanması. .....19

**Tablo 2.4:** DME 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....21

**Tablo 3.1:** Analiz ünitesinin özellikleri ve çalışma koşulları. .....60

**Tablo 3.2:** Reaksiyonun analiz edildiği gaz kromotografisinin metodu. .....68

**Tablo 3.3:** Ürünlerin gaz kromotografisindeki alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri. .....69

**Tablo 4.1:** Petrol kokunun kısmi analizi ve ısıl değer analizi. .....72

**Tablo 4.2:** Petrol kokunun elementel analizi. .....72

**Tablo 4.3:** Katalizörlerin BET analizi sonucu. .....77

**Tablo 4.4:** Doğal zeolit klinoptilolitin element içerikleri.....83

**Tablo 4.5:** H-Klinoptilolit katalizörünün element içerikleri .....83

**Tablo 4.6:** D-Klinoptilolit katalizörünün element içerikleri .....83

**Tablo 4.7:** Sürüklemeli akışkan yataklı gazlaştırma sistemindeki ürün gaz bileşimi. .....89

**Tablo 4.8:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları. .....91

**Tablo 4.9:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları. .....93

**Tablo 4.10:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^{0}$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları. .....95

**Tablo 4.11:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^{0}$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları. .....97

**Tablo 4.12:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^{0}$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları. .....98

**Tablo 4.13:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları. .....99

**Tablo 4.14:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları. ..... 101

**Tablo 4.15:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları. ..... 103

**Tablo 4.16:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları. ..... 105

**Tablo 4.17:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları. ..... 106

**Tablo 4.18:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları..... 108

**Tablo 4.19:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları..... 109

**Tablo 4.20:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları..... 112

**Tablo 4.21:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları..... 113

**Tablo 4.22:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları..... 115

**Tablo 4.23:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları..... 116

**Tablo 4.24:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları..... 118

**Tablo 4.25:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları..... 121

**Tablo 4.26:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları..... 122

**Tablo 4.27:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları..... 123

**Tablo 4.28:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının DME % seçicilik değerleri. ..... 125

**Tablo 4.29:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının DME % seçicilik değerleri. ..... 126

**Tablo 4.30:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının toplam karbon dönüşüm değerleri. ..... 127

**Tablo 4.31:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının toplam karbon dönüşüm değerleri. ..... 128

**Tablo 4.32:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları. ..... 130

**Tablo 4.33:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları. ..... 132

**Tablo 4.34:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları. ..... 135

**Tablo 4.35:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları. ..... 136

**Tablo 4.36:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları. ..... 137

**Tablo 4.37:** DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimleriniin 30 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması tablosu. ..... 139

**Tablo 4.38:** DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimleriniin 40 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması. ..... 141

# SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

**Simgeler** **Açıklama**

$c_i$ : Reaktanların Molar Konsantrasyonu
**F** : Akış Sayısı
**L** : Uzunluk
$m$ : Anlık Kütle
$m_m$ : Ağırlık Kaybı
$m_p$ : Petrol Koku Ağırlık kaybı
$m_0$ : Başlangıç Kütlesi
$n_i^{"}$ : Molar Akış
**R** : Yarıçap
**S** :Seçicilik
$X_c$ : Karbon Dönüşümü
$y$ : Biyokütle Konsantrasyonu
**Y** : Dağılım Sayısı
**Ø** : Çap
**°C** : Derece Santigrat

| Kısaltmalar | Açıklama |
|---|---|
| **Atm** | :Atmosfer |
| **Ar-Ge** | :Araştırma ve Geliştirme |
| **BTX** | :Benzen, Toluen ve Ksilen |
| **CZA** | :Bakır-Çinko-Alüminyum |
| **dak** | :Dakika |
| **DEE** | :Dietileter |
| **DME** | :Dimetileter |
| **dev** | :Devir |
| **DK** | :D-Klinoptilolit |
| **DZ** | :Doğal Zeolit |
| **EPA** | :Enviromental Protection Authority |
| **FCC** | :Fluid Catalytic Cracking |
| **FT** | :Fischer-Tropsch Reaksiyonu |
| **GC** | :Gaz Kromotografisi |
| **GWP** | :Küresel Isınma Potansiyeli |
| **HK** | :H-Klinoptilolit |
| **LNG** | :Sıvılaştırılmış Doğal Gaz |
| **LPG** | :Sıvılaştırılmış Petrol Gazı |
| **MeOH** | :Metanol |
| **ODP** | :Ozon Aşındırma Potansiyeli |
| **S** | :Seçicilik |
| **TGR** | :Sıcaklık Gradyan Reaktörü |
| **TÜPRAŞ** | :Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi |
| **X** | : Dönüşüm |
| **WGSR** | :Water-Gas Shift Reaction |

# ÖZET

## DOKTORA TEZİ

***PETROKOK GAZLAŞTIRMA ÜRÜNÜ SENTEZ GAZINDAN DOĞRUDAN DİMETİLETER ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ***

**Savaş GÜRDAL**

**İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR**

Doktora tez çalışmasının amacı petrokok gazlaştırma ürünü sentez gazından doğrudan dimetileter (DME) eldesidir. Bu amaçla öncelikle sürüklemeli akışkan yataklı çift işlevli bir sistem tasarlanıp gazlaştırma çalışmaları bu sistemde yürütülmüştür. Gazlaştırma reaksiyonları kapsamında 850, 950 ve 1050°C sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında, 250, 500 ve 800 μm tanecik boyutlarında petrokok beslemesi ve 100-350 Nl/s hava beslemesi hızında bir dizi çalışmalar yürütülmüştür. Petrokok gazlaştırma reaktöründe yapılan yaklaşık 350 çalışmadan çıkan gazların bileşimi ve literatür çalışmaları da incelenerek DME eldesi için sisteme besleme yapılacak olan gazların bileşimi % hacimce sırasıyla $H_2/CO/CO_2/N_2$ = 36/18/10/36 olacak şekilde simüle edilmiştir. Sentez gazından doğrudan dimetileter (DME) eldesi çalışmaları kapsamında, Si/Al oranı farklı olan HZSM5(117) ve HZSM5(360) katalizörleri ve ülkemizde bulunan klinoptilolit doğal zeolitinden yola çıkarak sentezlenen D-Klinoptilolit (DK) ve H-Klinoptilolit (HK) isimli 2 yeni katalizör kullanılmıştır. Bu 4 katalizör, CZA katalizörü ile modifiye edilerek yeni katalizör bileşimleri elde edilmiştir. Katalizörlerin ve doğal zeolitin karakterizasyonu amacıyla XRD, SEM, TEM, BET, TGA, Elemental Analiz, FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Simüle edilen gaz bileşimi oranları ile 4 farklı katalizör bileşimi, sabit

yataklı, yüksek basınçlı ve sürekli akışlı reaksiyon sisteminde 250 $^0$C, 275 $^0$C ve 300 $^0$C sıcaklıklarda, 30 ve 40 bar basınç altında ve 30,60,90 ve 120 dakikalarda aktivite testlerine tabi tutulmuştur. Tez kapsamında başlangıçta katalizör/CZA oranı ağırlıkça 3/1 olacak şekilde katalizör bileşimleri hazırlanmıştır. Çalışmalar sonucunda reaksiyon süresinin, reaksiyon basıncının ve reaksiyon sıcaklığının dimetileter seçiciliği ve toplam karbon dönüşümüne etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda en yüksek DME seçiciliği 40 bar basınçta % 96,50 ile DK+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C sıcaklık ve 30. dakikada yapılan reaksiyonunda görülmekle beraber, 40 bar basınçta DK+CZA katalizör bileşiminin 3 farklı sıcaklıkta yapılan tüm reaksiyonlarında da yüksek oranda DME seçiciliği görülmüştür. 4 farklı katalizör karışımının 30 ve 40 bar basınç altında gerçekleşen reaksiyonlarının toplam karbon dönüşümleri incelendiğinde en yüksek toplam karbon dönüşümü % 43,97 ile DK+CZA katalizör karışımının 30 bar basınç, 250 $^0$C sıcaklık ve 30. dakikada yapılan reaksiyonunda görülmüştür. HK+CZA katalizör bileşimi de yüksek oranlarda DME seçiciliği sonuçları verse de DK+CZA katalizör bileşimi daha yüksek DME seçiciliği sonuçları vermiştir. Bununla beraber HZSM5(117) ve HZSM5(360) katalizörlerinin CZA katalizörü ile oluşturdukları katalizör bileşimleri düşük oranda DME seçiciliği verirken bu katalizörler için metanol yönünde seçicilik yüksek oranda oluşmuştur. Sonrasında, DK/CZA oranı 1/2 olacak şekilde hazırlanan yeni katalizör bileşiminin aktivite testleri analiz edildiğinde ise 30 bar basınç altında başlangıçta % 75,86 oranında olan toplam karbon dönüşümü, süre ilerledikçe hızla düşmüştür. DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminin aktivite testleri sonucu en fazla DME seçiciliği % 91,62 ile 40 bar basınç, 250 $^0$C sıcaklık ve 30. dakikadaki reaksiyonunda elde edilirken, süre ilerledikçe DME seçiciliğinin de düştüğü görülmüştür.

Haziran 2021, 185 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** petrokok, sentez gazı, dimetileter, petrokok gazlaştırma

# SUMMARY

## Ph.D. THESIS

### INVESTIGATION OF DIRECT DIMETHYLETHER PRODUCTION FROM PETCOKE GASIFICATION GASES

**Savas GURDAL**

**Istanbul University-Cerrahpasa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Muzaffer YASAR**

A doctoral thesis aims to investıgation of direct dimethyl ether (DME) production from pet-coke gasification gases. For this purpose, a dual function system with an entrained fluidized bed was designed, and gasification studies were carried out in this system. Within the scope of gasification reactions, a series of studies were carried out at 850, 950, and 1050 $^0$C temperatures and atmospheric pressure, with 250, 500, and 800 μm particle size pet-coke feeding and 100-350 Nl / s air supply rate. The composition of the gases from 350 studies carried out in the pet-coke gasification reactor. The composition of the gases fed to the system for DME was simulated to be H2 / CO / CO2 / N2= 36/18/10/36 by volume, respectively.

HZSM5 (117) and HZSM5 (360) catalysts with different Si / Al ratios and two new catalysts which were synthesized from natural clinoptilolite zeolite in our country are named D-Clinoptilolite (DK) and H-Clinoptilolite (HK) were used. These four catalysts were modified with CZA catalyst to obtain new catalyst compositions. For the characterization of catalysts and

natural zeolite, XRD, SEM, TEM, BET, TGA, Elemental Analysis, FTIR analyzes were performed. With simulated gas composition ratios, four different catalyst compositions were subjected to activity tests in a fixed bed, high pressure, and continuous flow reaction system at 250 $^0$C, 275 0C, and 300 $^0$C temperatures, 30 and 40 bar pressure, and 30, 60, 90, and 120 minutes. Catalyst compositions were prepared with a catalyst / CZA ratio of 3/1 by weight. The effects of reaction time, reaction pressure and reaction temperature on dimethylether selectivity and total carbon conversion were investigated.

In this context, the highest DME selectivity is seen with 96.50% in the reaction of DK + CZA catalyst mixture at 40 bar pressure, 250 $^0$C temperature and 30 minutes conditions. Also, a high rate of DME selectivity was observed in all reactions of DK + CZA catalyst composition at 40 bar pressure and three different temperatures. When the total carbon conversions of the reactions of 4 different catalyst mixtures under 30 and 40 bar pressure were examined, the highest total carbon conversion was observed with 43.97% in the reaction of DK + CZA catalyst mixture 30 bar pressure, 250 $^0$C temperature, and 30 minutes. Although the HK + CZA catalyst composition also gave high DME selectivity results, the DK + CZA catalyst composition gave higher DME selectivity results. However, the catalyst compositions of HZSM5 (117) and HZSM5 (360) catalysts with CZA showed low DME selectivity, while these catalysts were high in the direction of methanol selectivity. When the activity tests of the new catalyst composition prepared as DK / CZA: 1/2 are analyzed, the total carbon conversion, which was initially 75.86% under 30 bar pressure, decreased rapidly as time progressed. As a result of the activity tests of DK + CZA (1/2) catalyst composition, the maximum DME selectivity was obtained with 91.62% at 40 bar pressure, 250 $^0$C temperature, and reaction at 30 minutes while the DME selectivity decreased as the time progressed.

June 2021, 185 pages.

**Keywords:** petrocoke, synthesis gas, dimethylether, petrocoke gasification

# 1. GİRİŞ

Petrol koku (petrokok), petrol rafinasyonu sonrası ortaya çıkan katı bir üründür. Pek çok ürün gibi ham petrolden elde edilmektedir. Benzin, jet yakıtı, dizel yakıtları ve yağlama yağları gibi ürünler ham petrolden üretildikten sonra, bazı rafineriler kalan malzemeyi koklaştırma denilen ek işleme tabi tutarlar. Koklaştırma işleminde, ısı kullanılarak büyük hidrokarbon moleküllerini kırılması veya parçalanması sağlanmaktadır. Bu işlemlerden sonra petrokoktan "yakıt sınıfı" olarak adlandırılabilecek son derece kararlı, katı yakıt ve diğer petkok ürünleri üretilmektedir. Petrokok, hafif ve ağır ham petrol dahil olmak üzere her tür ham petrolden üretilmektedir. Petrokok, dünya çapında değerli bir ürün olarak bilinmektedir ve küresel bir petrokok pazarı bulunmaktadır. Yakıt sınıfı olarak kullanılan petrokok, çelik, alüminyum ve diğer özel ürünlerin üretimi dahil endüstriyel uygulamalarda ve üretim süreçlerinde kullanılan temel bir yakıttır. Aromatik maddeler yönünden zengin beslemelerin işlenmesi sonucu oluşan iğne kok, belirtilen sınıflar içerisinde en az kükürt içeriğine sahiptir (en az % 1 ). Petrol koku içerdiği yüksek kükürt miktarı (ağırlıkça %5-7) ve vanadyum (yaklaşık 500 ppm) nedeniyle çevresel açıdan sorun oluşturmaktadır. Özellikle gelecek yıllarda geciktirilmiş koklaştırma yöntemi ile ağır petrollerden hafif petrol ürünlerinin elde edilmesinin çevresel ve ekonomik olarak önem kazanması beklenmektedir(Sawarkar ve diğ., 2007). Hafif petrol ürünlerine ihitiyaç yıldan yıla artmakla beraber, ham petrol fiyatlarında da oluşan artışlar, petrol rafinerileri için sorun teşkil etmektedir. Bununla beraber ağır ham petrolün işlenmesi sonucu yaklaşık olarak % 40'lık kısmı vakum kalıntısı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum hafif petrol ürünlerinin eldesini zorlaştırmakta ve petrol rafineri sanayisi için endişe verici durumlar ortaya çıkmaktadır. (Murthy ve diğ., 2014). Genel olarak incelediğimizde rafineriler fazla kok ile karşı karşıya kalmaktadırlar. Dünyanın petrol koku üretim kapasitesi yaklaşık olarak 150 milyon metrik ton olarak bilinmektedir ve bu kapasitenin % 47'si Amerika Birleşik Devletlerinde ortaya çıkmaktadır. Dünya'da bulunan petrokok üreticilerinden lisanslı koklaştırma teknolojisine sahip olan ConocoPhillips bu üreticilerin en büyüğü olarak bilinmektedir. Gazlaştırma prosesinde hammadde olarak kullanılabilen petrokokun varlığı, rafineri tesisleri için petrokoku çekici ve ekonomik kılmaktadır. Petrokokun gazlaştırılmasında esas amaç petrokukun gazlaştırılması sonucu elde edilen sentez gazından farklı ürünlerin eldesidir. Elde edilebilecek

ürünleri metanol, amonyak, vb. kimyasallar, su buharı, elektrik, Fischer-Tropsch sentezi ile elde edilen sıvı yakıtlar olarak sıralanabilir( Pruett ve R. L., 1981).

Karbon içerikli yakıtların gazlaştırma işlemi sonucu elde edilen ve belirli bir kalori değerine sahip olan sentez gazı, genel olarak CO, $CO_2$, $H_2$ gazlarından oluşmaktadır. Gübre, metanol ve amonyak gibi farklı kimyasalların elde edilmesinde kullanılan sentetik doğalgaz ara ürünü olmasından dolayı bu ismi almıştır. Doğrudan yakılamayan sentez gazı, sentetik petrolün üretiminde kullanılabilmektedir. Sentez gazı ayrıca elektrik üretiminde ya da kızgın buhar eldesinde kullanılabilmektedir. Kömür ve karbon içeren petrol kaynaklı malzemeler ve atıklar gazlaştırma işleminde kullanılabilmektedir.

Dimetileter ise (DME), kimyasal formülü $CH_3OCH_3$ olan bir eterdir. DME, kimyasal olarak kararlıdır ve – 25.1 ºC kaynamaktadır. Ayrıca DME'nin buhar basıncı 0.6 MPa'dır ve oda sıcaklığında kolaylıkla sıvılaştırılabilmektedir. LPG ile benzer özellikler göstermekte olup, renksiz bir gazdır. Son dönemde DME esas olarak sprey kutularda (kozmetik, boya, ziraat, kimyasallar gibi) itici güç olarak kullanılmaktadır. DME, kolayca sıvılaştırılıp depolanabilir. LPG kökenli tank ve soğutmalı tanker gibi altyapılarda küçük düzenlemelerle kullanılabilir. DME'nin setan sayısı, dizelinkine çok yakındır. Bu nedenle yine küçük bir modifikasyon ile dizel motorlarında da kullanılabilir. Dünyanın enerji ihtiyacının çoğu kömür, doğalgaz ve petrol gibi fosil yakıt kaynaklara bağlıdır. Bunlardan petrol, ulaşım için yakıt olarak yoğun şekilde kullanılmaktadır. Yenilenemeyen bu kaynakların aşırı kullanımı, rezervlerin hızla tükenmesine ve daha da önemlisi karbondioksit emisyonları nedeniyle çevre kirliliğine ve sera etkisine neden olmaktadır. Bu nedenle, yeni, temiz, petrol bazlı olmayan alternatif yakıtların ve daha sürdürülebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır(Zha ve diğ., 2012).

Tez çalışmalarımızda, petrokokun gazlaştırılması sonucunda elde edilen sentez gazından doğrudan dimetil eter eldesi çalışmaları başlatılmıştır. DME'nin sentez gazından doğrudan sentezlenmesi, hem termodinamik hem de ekonomik olarak geleneksel iki aşamalı işleme göre belirli avantajlara sahiptir. Doğrudan sentez, sistemi, metanol sentez reaksiyonunun kendisinin neden olduğu termodinamik denge kısıtlamasından kurtarır ve sentez gazı dönüşümü büyük ölçüde artar. Ek olarak, DME'nin tek adımlı işlemle üretim maliyeti, iki aşamalı işlemden daha düşük olabilir. İki aşamalı işlem, dehidrasyon için ikincil bir reaktör gerekliliği dezavantajına sahiptir.

Ayrıca, metanolün DME'ye dehidrasyonu da pahalıdır. Çünkü metanol değerli bir kimyasaldır. Direkt sentezdeki reaksiyonlar içerisindeki sinerji nedeniyle, tek bir reaktörde daha yüksek verimlilik elde edilir. Bununla birlikte, doğrudan sentez ürünlerinin ayrılması, geleneksel yönteme göre zor ve pahalı olmaktadır.

Bu kapsamda; tezin başlangıcında Akçansa A.Ş.'den ticari petrokok temin edilip, ısıl ve elemental analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında, petrokokun gazlaştırılması adına çalışmalara TÜBİTAK MAM' da bulunan laboratuvar ölçekli sürüklemeli akışkan yataklı sistemde başlanılmıştır. 1 yıla yakın süre boyunca bu sistem üzerinde çalışmalar yürütülmüş, yapılan analizler sonucunda petrokukun tutuşma sıcaklığının ve reaktivetisinin düşük olması ve yanma süresinin uzun olması nedenlerinden dolayı sabit yataklı veya akışkan yataklı sistemlerde gazlaştırmanın verimli olmayacağı görülmüştür. Bundan dolayı sürüklemeli akışkan yataklı bir sistem tasarlanıp, sanayide üretilmiş, çalışmalar bu sistemde yürütülmüştür. Gazlaştırma reaksiyonları, gazlaştıma ünitesi, hava ünitesi, besleme ünitesi ve analiz ünitesi olmak üzere 4 ana ünitesi olan pilot ölçekli çift işlevli gazlaştıma sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında özellikleri bahsedilen pilot ölçekli çift işlevli gazlaştırma siteminde, sıcaklık, tanecik büyüklüğü, petrokok besleme hızı ve reaktif gaz besleme hızı gibi farklı değişkenler incelenmiştir. Gazlaştırma reaksiyonları 850, 950 ve 1050°C sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. 250, 500 ve 800 μm tanecik boyutlarında petrokok beslemesi ve 100-350 Nl/s hava beslemesi hızlarının etkileri üzerine bir dizi çalışmalar yürütülmüştür.

Devamında, gazlaştırma ürünü sentez gazından doğrudan dimetileter (DME) eldesi çalışmaları kapsamında kullanılacak katalizörleri belirlemek üzere literatür taraması yapılmıştır. Sentez gazından DME eldesinde genellikle HZSM5 katalizörünün modifiye edilmesi ile oluşan katalizörlerin yoğun olarak kullanıldığı görülmüştür. Ayrıca son yıllarda birçok endüstriyel tesiste katalizör olarak sentetik zeolitler tercih edilmeye başlanmıştır. Beklenen Si / Al oranına ulaşılması, kararlı yapıları, sahip oldukları aktif asidik konumlarından dolayı gösterdikleri yüksek aktivite ve aynı zamanda katyon değişimi yapabilmelerinden dolayı bu katalizörler kullanımda ön plana çıkmışlardır. Bu kapsamda tez çalışmalarım kapsamında ülkemizde de bulunan klinoptilolit gibi doğal zeolitlerden yola çıkarak sentez gazından yüksek DME seçiciliğine sahip olan yeni katalizörler elde edilmesi hedeflenmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasına Yaşar ve diğ. (2017) patent başvurusunda bulundukları, metil alkolden DME

eldesi için kullandıkları katalizör hazırlama metodu kullanılmıştır. Bu buluşta amaç $SiO_2$:$Al_2O_3$ oranının olabildiğince yükseltilmesi ve doğal zeolitten katyonların uzaklaştırılmasıdır. Bu kapsamda kalsinasyon sıcaklıklarına göre 2 adet katalizör eldesi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında bu katalizör bileşimleri ve temin edilen iki adet ticari katalizörün karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş, katalizörlere ve doğal zeolite XRD, SEM, TEM, BET, TGA, elemental analiz ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Gazlaştırma ünitesinden elde edilen sentez gazından dimetileter elde edilmesi adına farklı reaktör tipleri ve şartlarda çalışmalar yürütülmüştür. İlk olarak İstanbul Üniversitesi kimya mühendisliği bölümünde bulunan 10 ml hacime sahip paslanmaz çelikten yapılmış olan kesikli mikroreaktörde atmosferik basınç altında elde edilen katalizörler ile çalışmalar yürütülmüştür. Sonrasında ise gazlaştırmla sisteminden çıkan gazların basınçlandırılması için basınçlandırma sistemi tasarlanmış ve basınçlandırılan gazlar bir tüpe alınarak analizleri yapılmıştır. Bu çalışmaların devamında, 50 bar basınç ve $H_2$/CO: 2 oranında simüle gaz bileşimi elde edebilmek adına farklı bir sitem kurulmuş ve sistemin sonuçları analiz edilmiştir. Yukarıda bahsedilen yöntemler ile beklenen çıktıların elde edilememesinden sonra istenilen gaz bileşiminin hazırlanması ve reaksiyonların gerçekleştirilmesi adına akış ölçerler ile gaz bileşiminin kontrol edildiği, sabit yataklı, yüksek basınçlı ve sürekli akışlı bir reaksiyon sisteminde çalışmalarımızın devam ettirilmesine karar verilmiştir. Tez çalışmalarımızın devamı İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa kimya mühendisliği bölümü proses ve reaktör tasarımı laboratuvarında kurulan özel yapım yüksek basınçlı reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Petrokok gazlaştırma reaktöründe yapılan 350 çalışmadan çıkan gazların bileşimi, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde yapılan çalışmalardan elde edilen gazların bileşimi ve literatür çalışmaları da incelenerek DME eldesi için sisteme besleme yapılacak olan gazların bileşimi sırasıyla $H_2$/CO/$CO_2$/$N_2$= 36/18/10/36 olacak şekilde belirlenmiştir. Belirlenen gaz karışımı ile 4 farklı katalizör bileşimi için 250 $^0$C, 275 $^0$C ve 300 $^0$C sıcaklıklarda 30 ve 40 bar basınç altında 30,60,90 ve 120 dakikalarda çalışmalarımız yürütülmüştür. Sonrasında ise en iyi sonucu veren katalizör bileşiminin katalizör bileşim oranı değiştirilerek yukarıda belirtilen şartlarda seri çalışmalar tekrar yürütülmüştür.

Bu tezde gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde, petrokukun gazlaştırılması sonucu elde edilen sentez gazından elde edilebilecek dimetileterin üretim metodlarınının teknolojik ve bilimsel

açıdan topluma sunulması sağlanmış olacaktır. Aynı zamanda elde edilen çıktıların, yeni geliştirlecek olan endüstriyel uygulama projelerine destek olması hedeflenmiştir.

# 2. GENEL KISIMLAR

Tezin genel kısımında sırasıyla, petrokok, petrokok gazlaştırma, dimetilter, dimetileterden doğrudan sentez gazı eldesi ve dimetileter eldesi için kullanılan katalizörler ile ilgili detaylı genel ve bilimsel bilgiler aktarılmıştır.

## 2.1. PETROKOK

Petrol koku (pet-kok), petrol rafinasyonu sonrası ortaya çıkan katı bir üründür. Pekçok ürün gibi ham petrolden elde edilmektedir. Benzin, jet yakıtı, dizel yakıtları ve yağlama yağları gibi ürünler ham petrolden üretildikten sonra, bazı rafineriler kalan malzemeyi koklaştırma denilen ek işleme tabi tutarlar. Koklaştırma işleminde, ısı kullanılarak büyük hidrokarbon moleküllerini kırılması veya parçalanması sağlanmaktadır. Bu işlemlerden sonra petrokoktan "yakıt sınıfı" olarak adlandırılabilecek son derece kararlı, katı yakıt ve diğer petkok ürünleri üretilmektedir. Petrokok, hafif ve ağır ham petrol dahil olmak üzere her tür ham petrolden üretilmektedir. Petrokok, dünya çapında değerli bir ürün olarak bilinmektedir ve küresel bir petrokok pazarı bulunmaktadır. Yakıt sınıfı olarak kullanılan petrokok, çelik, alüminyum ve diğer özel ürünlerin üretimi dahil endüstriyel uygulamalarda ve üretim süreçlerinde kullanılan temel bir yakıttır. İlk olarak 1930'larda ABD'de üretildiğinden bu yana petrokok, okyanus taşımacılığı, demiryolu ve kamyonlarla güvenli bir şekilde taşınmaktadır.

Petrokokun endüstride kullanımı ile birçok Kuzey Amerika işletmesinin küresel pazarda yer alırken, binlerce kişinin üretim işlerinde iyi ücretler ve avantajlarla istihdam edinilmesi sağlanılmıştır. MSDS dosyaları incelendiğinde petrokokun, toksik ve kanserojen olmadığını görülmekle beraber EPA petrokoku tehlikeli bir ürün olarak görmediğini belirtmektedir.

Petrokokun yapısı detaylı incelendiğinde ağırlıklı olarak karbon elementinden oluştuğu görülmektedir. Petrokokun spesifik kimyasal bileşimi, rafinasyonda kullanılan petrol hammaddesinin bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Petrokok safsızlıkları, işlemden kalan bazı artık hidrokarbonları (uçucular olarak adlandırdığımız) ve ayrıca azot, kükürt, nikel, vanadyum ve diğer ağır metallerin elemental formlarını içerir Bu safsızlıklar, petrokokun karbon matrisi içinde tutulan sertleştirilmiş bir kalıntı şeklindedir.

Tablo 2.1'de yeşil ve kalsine edilmiş petkokun elemental bileşimleri verilmiştir.

**Tablo 2.1 :** Petrokokun elemental bileşimi ( % Ağırlıkça ).

| İçerik | Yeşil Kok | Kalsine Kok |
|---|---|---|
| Karbon | 89.58–91.80 | 98.40 |
| Hidrojen | 3.71–5.04 | 0.14 |
| Oksijen | 1.30–2.14 | 0.02 |
| Azot | 0.95–1.20 | 0.22 |
| Kükürt | 1.29–3.42 | 1.20 |
| Kül | 0.19–0.35 | 0.35 |
| Karbon/Hidrojen Oranı | 18:1–24:1 | 18:1–24:1 |

Petrol rafinasyon işlemi sonucu bir yan ürün olarak oluşan petrokok, ağır yağların parçalanma reaksiyonları sonrasında koklaştırma süreci ile oluşan bir kalıntıdır. Ham petrolün destilasyon verimini arttırmak adına ağır kalıntıların işlenmesi ile ortaya çıkmaktadır. Petrokok yüksek karbon içeriğine ve ısıl değere sahip olmakla beraber, düşük kül içeriğine sahiptir.

Fiziksel yapısına göre sınıflandıracak olursak petrokok üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; sünger, petek ve iğne yapılarıdır. (Murthy ve diğ., 2014).

Aromatik maddeler yönünden zengin beslemelerin işlenmesi sonucu oluşan iğne kok belirtilen sınıflar içerisinde en az kükürt içeriğine sahiptir. (en az % 1 ). Petrol koku içerdiği yüksek kükürt miktarı (ağırlıkça %5-7) ve vanadyum (yaklaşık 500 ppm) nedeniyle çevresel açıdan sorun oluşturmaktadır. Özellikle gelecek yıllarda geciktirilmiş koklaştırma yöntemi ile ağır petrollerden hafif petrol ürünlerinin elde edilmesinin çevresel ve ekonomik olarak önem kazanması beklenmektedir(Sawarkar ve diğ., 2007).

Dünyada yılda yaklaşık olarak 4600 milyon varil ham petrol, petrol rafinerilerinde işlenmektedir. Hafif petrol ürünlerine ihitiyaç yıldan yıla artmakla beraber, ham petrol fiyatlarında da oluşan artışlar, petrol rafinerileri için sorun teşkil etmektedir. Bununla beraber ağır ham petrolün işlenmesi sonucu yaklaşık olarak % 40'lık kısmı vakum kalıntısı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum hafif petrol ürünlerinin eldesini zorlaştırmakta ve petrol rafineri sanayisi için endişe verici durumlar ortaya çıkmaktadır. (Murthy ve diğ., 2014).

Farklı ürün taleplerinin artması ile beraber rafinerilerde ağır petrollerin kullanılması ihtiyacı doğacaktır. Kalitesi yüksek ürünlerin elde edilmesi amacıyla, düşük kaliteli ham petrollerin kullanımı bir fırsat olarak önümüze çıkmaktadır. Ağır petrollerin işlenmesi amacıyla, zamanla geciktitilmiş koklaştırma prosesine ilginin artması ve petrok üretiminin artması beklenmektedir (Nagpal ve diğ., 2005; Zou ve diğ., 2007).

Genel olarak incelediğimizde rafineriler fazla kok ile karşı karşıya kalmaktadırlar. Dünyanın petrol koku üretim kapasitesi yaklaşık olarak 150 milyon metrik ton olarak bilinmektedir ve bu kapasitenin % 47'si Amerika Birleşik Devletlerinde ortaya çıkmaktadır. Dünya'da bulunan petrokok üreticilerinden lisanslı koklaştırma teknolojisine sahip olan ConocoPhillips bu üreticilerin en büyüğü olarak bilinmektedir.

Gazlaştırma işlemi sonucu elde edilen ürünlerin seçimi rafinerinin yapısına ve pazarın ihtiyacına göre değişebilmektedir. Gazlaştırma işleminin yüksek sıcaklıkta yapılması sonucu veya gazlaştırıcının soğutulması işleminde ısının geri kazanılması sayesinde yüksek basınçlı su buharı üretme imkanı doğmaktadır. Bunun yanında ısının geri kazanılması ile orta ve düşük basınçlı su buharı üretimi de gerçekleşebilmektedir. Buhar türbini ve gaz türbinlerinde kullanılmak üzere buhar ve sentez gazı değerlendirilebilir. Buradan da son ürün olarak elektrik elde edilebilir(Furimsky, 1998).

Petrokok gazlaştırma işlemini çevresel ve ekonomik olarak incelediğimizde, gelecek vaad eden bir işlem olarak görülmektedir(Zhan ve diğ., 2011).

### 2.1.1. Petrokok Gazlaştırma

Petrokok gazlaştırma işlemleri çevresel ve ekonomik olarak değerlendirildiğinde gelecek adına önemli bir yöntem olarak görülebilir (López ve diğ., 2006).

Gazlaştırma reaksiyonlarında hammadde olarak kullanılabilen petrokokun rafinerilerde bulunması petrokoku bu anlamda çekici ve ekonomik kılmaktadır. Petrokokun gazlaştırılması neticesinde elde edilen sentez gazı vasıtasıyla farklı ürünler elde edilebilmektedir (Pruett, 1981). Gazlaştırma sonucunda elde edilecek ürünün seçimi pazar ihtiyacına ve rafinerinin yapısına göre değişkenlik gösterebilmektedir.

Gazlaştırma işlemleri sonucu elde edilen ham gaz, kükürt ihtiva eden bileşiklerden ve diğer katı taneciklerden ayrıştırılmaktadır. Bu işlemler sonucu oluşan kükürt yapılı ürünler Claus prosesi ile saf kükürt haline dönüştürülebilmektedir. Bununla beraber katı tanecikler ise tekrar gazlaştırıcıya geri gönderilmektedir. Bu sayede yaklaşık % 100 karbon dönüşümü sağlanabilme olasılığı olmaktadır. Gazlaştırma sonucu külün ve cürüfun içerisindeki nikel ve vanadyum gibi metallerde ekonomiye tekrar kazandırılabilmektedir. Bu süreç sonucunda yan ürün olarak hiçbir katı ürün kalmamaktadır (Furimsky, 1999).

Gazlaştırma işlemlerinin basamakları genel olarak gazlaştırıcı reaktörlerde gerçekleşmektedir. Gazlaştırıcının tipi ne olursa olsun, gazlaştırma işlemleri iki aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalardan birincisi pirolizdir. Piroliz aşamasında sıcaklık artışı ile beraber karbon yapısındaki maddeler uçucu maddeleri, katranları ve hidrokarbonları kaybetmektedir. Piroliz adımından sonra kok (char) denilen gazı alınmış, kül ve sabit karbondan oluşan katı maddeler kalmaktadır. Koklaştırma adımı piroliz adımına göre daha yavaştır. Bundan dolayı katı maddelerin gazlaştırma sürecinde hızı belirleyen faktör çar adımı olmaktadır. Bu gazlaştırma adımı piroliz adımındaki yanmadan sonra düşük miktarda kalan $O_2$ gibi farklı gazlarla reaksiyonu kapsamaktadır. Burada gazlaştırma işlemi; gözenek yapısı, reaksiyona giren gazların kimyasal bileşimi, tanecik büyüklüğü, kısmi basınç, taneciklerin geometrik yapısı, kül miktarı, toplam basınç, sıcaklık gibi parametrelere göre değişiklik göstermektedir. (Murthy ve diğ., 2014). Oluşan ürünlerin bileşimi ise reaktif gazların cinsine, reaksiyonun sıcaklığına, beslemede kullanılan ürünlerin cinsine ve nem içeriğine göre değişiklik göstermektedir.

Gazlaştırma için genel denklem 2.1'de belirtilmiştir. Bu denkleme göre yapsında karbon bulunan katılar oksijen, hava ya da oksijen balımından zengin hava ile reaksiyona sokulursa, kısmi yanma denen gazlaştırma reaksiyonu gerçekleşmektedir. (Furimsky, 1999).

$$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \rightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2 \qquad \textbf{(2.1)}$$

Bu reaksiyon, aşağıda belirtilen reaksiyonlar ile özetlenmektedir:

Oksijen ile kısmi yanma

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C \qquad \Delta H_R = -123{,}1 \text{ MJ/kmol} \qquad \textbf{(2.2)}$$

Oksijen ile yanma

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H_R = -405{,}9 \text{ MJ/kmol} \qquad \textbf{(2.3)}$$

$CO_2$ ile gazlaştırma (Boudouard reaksiyonu)

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \qquad \Delta H_R = 159{,}7 \text{ MJ/kmol} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Su buharı ile gazlaştırma

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H_R = 118{,}9 \text{ MJ/kmol} \qquad \textbf{(2.5)}$$

Beslemedeki $O_2$'nin çoğu denklem 2.2 ve 2.3'de tükenmektedir. Bu reaksiyonlarda kimyasal bağların kırılması nedeniyle sıcaklık artmaktadır. En son üründeki $H_2$/CO oranının belirlenmesi için su-gaz değişimi (2.6) gerçekleşmektedir. Fakat gerçekleşen bu reaksiyonun sentez gazının ısıl değeri üzerinde fazla etkisi yoktur.

Ancak bu reaksiyon sentez gazının ısıl değerini büyük ölçüde etkilememektedir.

$$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 \qquad \Delta H_R = -40{,}9 \text{ MJ/kmol} \qquad \textbf{(2.6)}$$

Yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda ise denklem 2.7 ve 2.8'de gösterilen metanlaşma reaksiyonu ile reaksiyonlar metan oluşumu lehinedir.

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \qquad \Delta H_R = -75 \text{ MJ/kmol} \qquad \textbf{(2.7)}$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H_R = -206 \text{ MJ/kmol} \qquad \textbf{(2.8)}$$

İlk olarak 1860 yılında K.W. Siemens tarafından yapılan kömür gazlaştırma işleminden sonra kömür ve petrokok gazlaştırma adına birçok bilimsel çalışma yürütülmüş ve sanayi kuruluşları da yeni yatırımlar yapmaya başlamışlardır.

Aşağıdaki tabloda endüstriyel ölçekteki petrokok gazlaştırma ünitelerinden bazılarının listesi verilmiştir.

**Tablo 2.2:** Endüstriyel ölçekte petrokok gazlaştırma üniteleri.

| Ülke | **Ünite Adı** | **Gazlaştırıcı Teknolojisi** | **Ürün** |
|---|---|---|---|
| Japonya | Ube CO Tesisi | Texaco | Elektrik |
| Japonya | Reliance Endüstri Ltd. | ConocoPhillips | Elektrik, kimyasal |
| Amerika | Bhatinda EGKÇ | Texaco | Elektrik |
| Amerika | Lima Enerji EGKÇ Tesisi | ConocoPhillips | Elektrik |
| Amerika | Edison Mission Enerji | General Elektrik | Elektrik |
| İspanya | Sweeney Gazlaştırma Projesi | ConocoPhillips | Elektrik |
| Amerika | Mississippi Gazlaştırma LLC | ConocoPhillips | Gaz Yakıtlar |
| Amerika | Valero Enerji Şirketi | ConocoPhillips | Gaz Yakıtlar |

Petrokokun gazlaştırılması konusunda literatürde diğer çalışma alanlarına nazaran daha az çalışmalar bulunduğu görülmüştür. Bunun temel nedeni çalışma şartlarının ve sürecin zor olmasıdır. Bu konuda teknolojinin gelişmesiyel beraber yeni ufuk açan çalışmalar yapılması beklenmektedir. Petrokokun gazlaştırılması ile ilgili literatürde yapılan bazı çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

Phil Amick (2000), petrokokun gazlaştırılması adına endüstriyel tesislerde yaptığı çalışmalar neticesinde % 1,9 $N_2$, % 0,6 Ar, %15,4 $CO_2$, % 48,6 CO, % 33,2 $H_2$ ve % 0,5 $CH_4$ bileşiminde gazlar elde etmiştir.

FC ve DC'nin gazlaştırma süreçlerini inceleyen Watkinson ve diğ. (1989), yaklaşık % 85 karbon dönüşümü ile 950 $^0$C'de %34 $H_2$, %24 CO, %39 $CO_2$ ve %3 $H_2S$' gaz çıkış bileşimi elde etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda karbon dönüşümünün % 80'den fazla olması adına sıcaklığın 1000 °C'den daha fazla olması gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca katalizör kullanımının karbon dönüşümünü arttırdığı ve dolomit kullanarak kükürt miktarını % 95' e kadar azaltılabileceği görülmüştür.

Lee ve diğ. (2010), petrokok ve kömür karışımını sürüklemeli akışkan yatak gazlaştırıcıda gazlaştırma reaksiyonlarına tabii tutmuşlardır. Reaksiyonlar 1400-1600 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta sadece kömür gazlaştırma reksiyonları gerçekleştirilmiş ve sonucunda %39 CO, %22 $H_2$ ve %34 $CO_2$ bileşimi görülmüştür. Devamında ise petrokok-kömür karışımı aynı şartlarda gazlaştırılmış ve çıkan ürünlerin bileşimi sırasıyla %43 CO, %25

$H_2$, ve %27 $CO_2$ olarak görülmüştür. Sonuç olarak petrokoka kömür ilavesi çıkan ürünlerin bileşiminde toplam $H_2$ ve CO miktarında artışa neden olmuştur.

Shen ve diğerleri (2012), tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise sürüklemeli akışkan yatağa sahip gazlaştırıcıda, kömür ve petrokok karışımı 1400-1500 $^0$C aralığında gazlaştırma reaksiyonlarına tabii tutulmuşlardır. Gazlaştırma reaksiyonları sonucunda %24,44 CO, %10,73 $H_2$, %53,94 $N_2$+$H_2O$ ve %10,89 $CO_2$ bileşimi görülmüştür. Beslenen kömür ve petrokok bileşimi yarı yarıya oluşturulduğunda bu oranlar %33,58 CO, %16,33 $H_2$, %41,45 $N_2$+$H_2O$ ve %8,64 $CO_2$ olacak şekilde görülmektedir. Bu bağlamda, çıkan ürünlerden $H_2$ ve CO'in miktarında artış olurken, $CO_2$ ve $N_2$ + $H_2O$ miktarında azalma görülmüştür.

Furimsky (1985), tarafından akışkan ve sabit yataklı gazlaştırıcılarda DC ve FC'nin gazlaştırma reaktiveteleri incelenmiştir. Çalışmalar, akışkan yataklı gazlaştırıcıda 805-1020 $^0$C ve sabit yataklı gazlaştırıcıda 830-1010 $^0$C aralıklarında yürütülmüştür. Sıcaklık artışı ile beraber sabit yataklı gazlaştırıcıda karbon dönüşümünün arttığı ve $H_2$ ve su buharı ortamında elde edilen karbon dönüşümünün hava ve su buharı ortamındaki karbon dönüşümünden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Sabit yataklı gazlaştırıcıda elde edilen $CO_2$/CO oranı akışkan yataklı gazlaştırıcıya göre daha yüksek olmuştur. Sabit yataklı gazlaştırıcıda sıcaklıkla beraber $CO_2$ içeriği artmıştır

Zou ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmalarda, petrokokun 975-1050 $^o$C'de gazlaştırma kinetiğini incelemişlerdir. Sıcaklıkla beraber daha kısa sürede gazlaştırmanın olduğunu ve $CO_2$ varlığının daha yüksek gazlaştırma oranına yardımcı olduğunu görmüşlerdir. Artan dönüşüm ile beraber gazlaştırma hızının arttığını ve maksimum hızdan sonra dönüşümün azaldığını belirtmişlerdir.

Petrokok tanecik büyüklüğünün ve reaksiyon sıcaklığının gazlaştırma ürünlerinin bileşimi üzerindeki etkisini inceleyen Jayaraman ve Gokalp (2015), sıcaklık artışıyla beraber endotermik reaksiyonların arrtığını ve dolayısı ile $H_2$ ve CO yönüne bir yönelme olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu doğrultuda iki farklı çalışma yürütmüşlerdir, bu çalışmalardan birincisinde reaksiyon sonucu elde edilen gaz bileşimi %62,12 $H_2$, %0,38 $CH_4$, %13,09 CO, %24,4 $CO_2$ şeklinde olurken, ikinci çalışmada ise bu gaz bileşimi %54,60 $H_2$, %0,42 $CH_4$ %14,9 CO, %30,08 $CO_2$ şeklinde olmuştur.

## 2.2. SENTEZ GAZI

Karbon içerikli yakıtların gazlaştırılma işlemi sonucu elde edilen ve belirli bir kalori değerine sahip olan sentez gazı, genel olarak CO, $CO_2$, $H_2$ gazlarından oluşmaktadır. Gübre, metanol ve amonyak gibi farklı kimyasalların elde edilmesinde kullanılan sentetik doğalgaz ara ürünü olmasından dolayı bu ismi almıştır.

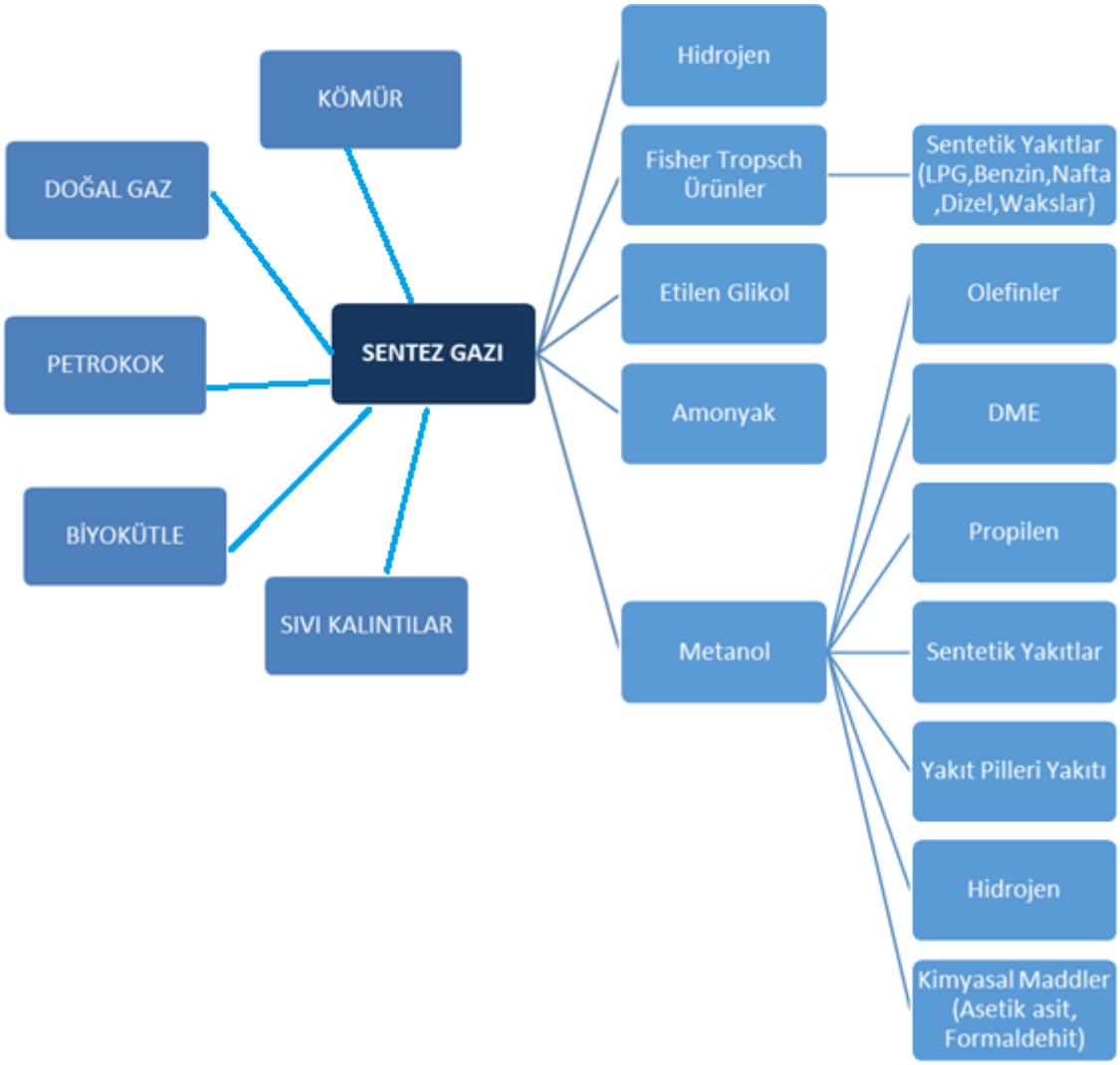
Doğrudan yakılamayan sentez gazı, sentetik petrolün üretiminde kullanılabilmektedir. Sentez gazı ayrıca elektrik üretiminde ya da kızgın buhar eldesinde kullanılabilmektedir. Kömür ve karbon içeren petrol kaynaklı malzemeler ve atıklar gazlaştırma işleminde kullanılabilmektedir.

Kömürün gazlaştırılması, doğalgazın buharla yenilenmesi, biyokütle üretimi veya atıktan enerjiye reform yöntemleriyle sentez gazı üretilebilmektedir. Kömürün gazlaştırılmasından elde edilen sentez gazına nazaran, doğal gazdan sentez gazı eldesi daha ekonomiktir.

Sentez gazı petrokimya sektöründe arıtma işlemlerinde kimyasal girdi olarak kullanılmasının yanında çoğunlukla buhar ve elektrik üretmek için kullanılmaktadır. Petrokimyada atık durumda olan petrol yan ürünleri yüksek basınç ve yüksek sıcaklıklarda gazlaştırılabilmektedirler. Gazlaştırma işleminde karbon içerikli tüm maddeler dönüşüme uğrayabilmektedirler. Sentez gazı üretiminde kullanılan en yaygın yöntem ise biyokütleden elde etme yöntemidir.

Hammaddelerin sentez gazı bileşenlerine dönüşmesi için farklı yöntemler ve birçok gazlaştırma reaktörü tipi bulunmaktadır. Genel olarak malzemeler 1250 $^oC$'ye kadar yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma işlemi gerçekleştirilir.

Arz talep faktörleri nedeniyle sentez gazı talebinde son yıllarda artış gözlemlenmiştir. Sentez gazı eldesinde kullanılan hammaddelerin çoğu yüksek kükürt ve azot içeriğine sahiptir. Dünyadaki birçok ülke çevre düzenlemelerinde sıkı tedbirler getirdiğinden, sentez gazı üretimi bu nedenlerden dolayı daha zorlayıcı çevre uygulamalarla karşı karşıya kalmaktadır.Sentez gazı eldesi ve sentez gazından yola çıkarak üretilen ürünlerin gösterimi şekil 2.1'de gösterilmiştir.




**Şekil 2.1:** Sentez gazı eldesi ve sentez gazından yola çıkarak üretilen ürünlerin gösterimi.

## 2.3. DİMETİLETER

Bu bölümde dimetileter hakkında genel bilgilere, dimetileterin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgilere ve dimetileterin kullanım alanlarına yer verilmiştir.

### 2.3.1. Dimetil Eter Hakkında Genel Bilgi

Dimetileter (DME), kimyasal formülü $CH_3OCH_3$ olan bir eterdir. DME, kimyasal olarak kararlı bir bileşik olup, – 25.1 ºC kaynamaktadır. Ayrıca DME'nin buhar basıncı 0.6 MPa'dır ve oda sıcaklığında kolaylıkla sıvılaştırılır. LPG ile benzer özelliklere sahiptir, renksiz bir gazdır. Son dönemde DME esas olarak sprey kutularda (kozmetik, boya, ziraat, kimyasallar gibi) itici güç olarak kullanılmaktadır.

Dünya enerji ihtiyacının çoğu kömür, doğalgaz ve petrol gibi fosil yakıt kaynaklardan sağlanmaktadır. Bunlardan petrol, ulaşım için yakıt olarak yoğun şekilde kullanılmaktadır. Yenilenemeyen bu kaynakların aşırı kullanımı, rezervlerin hızla tükenmesine ve daha da önemlisi karbondioksit emisyonları nedeniyle çevre kirliliğine ve sera etkisine neden olmaktadır.

Bu nedenle, yeni, temiz, petrol bazlı olmayan alternatif yakıtların ve daha sürdürülebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır (Zha ve diğ., 2012).

Fosil yakıtların kısıtlı olması nedeniyle, güneş, jeotermal, rüzgar ve dalga enerjileri gibi yeşil enerji kaynakları, biyokütle enerjisi, hidrojen ve yakıt hücreleri gibi sentetik kaynaklar ve gazdan sıvıya kömür gazlaştırma teknolojileri son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Özellikle sentetik enerji kaynakları, çevre dostu olması, yüksek enerji yoğunluğu ve ticarileştirme kabiliyetlerini içermesi nedeniyle alternatif, petrol dışı enerji kaynakları olarak değerlendirilmede öncü olmuştur ( Zha ve diğ., 2012; Yoon E.S., Han C., 2009 ).

Son zamanlarda DME, yakıt özelliklerinin iyi olmasından dolayı sıkıştırmalı ateşlemeli motorlarda dizel yakıta potansiyel bir alternatif olarak daha fazla ilgi görmektedir.

DME, kolayca sıvılaştırılıp depolanabilir. LPG kökenli tank ve soğutmalı tanker gibi altyapılarda küçük düzenlemelerle kullanılabilir. DME'nin setan sayısı, dizelinkine çok yakındır. Bu nedenle yine küçük bir modifikasyon ile dizel motorlarında da kullanılabilir.

Yanma ateşlemesi sırasında dizel yakıtın yanma kalitesi setan sayısı ile ölçülmektedir. DME, geleneksel dizel yakıta kıyasla daha yüksek setan sayısına (55-60) sahiptir. Geleneksel yakıtlara kıyasla DME, NOx, CO, hidrokarbonlar, partikül maddeler ve kurum gibi havayı kirleten maddeleri daha az yayar ve ayrıca daha düşük motor gürültüsü sağlamaktadır. Yüksek setan sayısı, düşük kaynama noktası (-24.9 $^{o}$C) ve yüksek oksijen içeriği (ağırlıkça% 35) daha düşük yakıt enjeksiyon basınçları gerektiren enjeksiyon sırasında dumansız yanma ve anında buharlaşma sağlamaktadır. DME'nin tutuşma sıcaklığı (350 $^{o}$C), geleneksel dizel gibidir. Düşük kaynama noktası ile sağlanan hızlı yakıt/hava karışımı sayesinde ateşleme gecikmesi azalmaktadır, bu özellikte soğukta çalıştırılan araçlar için avantaj oluşturmaktadır (Tokay ve diğ., 2012 ).

Petrol rezervlerinin aşırı enerji ihtiyacı nedeniyle hızla tükenmesi ve küresel ısınma, gelecek yüzyılın en önemli sorunlarından ikisi olarak bilinmektedir.

Ana enerji kaynağımız olan fosil yakıtların aşırı kullanımı, bu iki sorunun da temel nedenidir. Fosil yakıtlar arasında petrol, ulaşımda kullanılan en uygun yakıttır (Doğu and Varışlı, 2007).

DME' nin üretimi dünyada yaygın olarak metanolün dehidratasyonu ile gerçekleştirilir ve oldukça basit bir prosestir. Bu proseste katalitik aktiviteyi sağlamak amacı ile metal oksit ya da zeolit türlü katalizörler kullanılır. Zeoitler katalizörler doğal ya da sentetik olarak üretilmiş olabilir. Aktif asidik konumlarından dolayı oldukça etkili olan bu maddeler, yüksek metanol dönüşümü ve %100 DME seçimliliği sağlarlar.

Son yıllarda özellikle uzak doğu ülkelerinde üzerinde çalışılan konu ise DME'nin doğrudan sentez gazından üretim prosesinin geliştirilmesi ve endüstriyel olarak uygulanabilir hale getirilmesidir..

Yeni petrol ve doğalgaz rezervlerinin keşfedilmesi, bu fosil yakıtların tamamen tükenme süresini uzatabilse de, önümüzdeki yüzyılda önemli yakıt sıkıntısı sorunları beklenmektedir.

Geçen yüzyılda petrol ve doğalgazın yıllık tüketim oranlarının 200 kattan fazla arttığı belirtilmektedir. Petrol ve doğal gazın payları 100 yıl önce toplam enerji tüketiminin sadece yaklaşık %2' si ve % 1' i olmasına rağmen, bugün bu paylar sırasıyla yaklaşık % 38 ve % 23' e yükselmiştir.

Atmosferdeki karbondioksit konsantrasyonunun artması, küresel ısınmanın en önemli nedeni olarak kabul edilmektedir. Dünya enerji kullanımında ve ayrıca atmosfere yıllık $CO_2$ emisyon oranlarında artış eğilimi bulunmaktadır. $CO_2$ emisyon oranlarının artması, geçtiğimiz yüzyılda atmosferik $CO_2$ konsantrasyonunun yaklaşık 295 ppm'den 400+ ppm'e yükselmesine neden olmuştur. Ayrıca, aynı dönemde dünyanın yüzey sıcaklığında yaklaşık 0,6 $^oC$' lik bir artış görülmüştür (Song ve diğ., 2006).

Geleneksel bir dizel motorda, yüksek setan sayısına sahip bitkisel yağlar gibi yakıtlar doğrudan saf halde kullanılabilir. LPG de yüksek oktan derecesine sahiptir ve bu nedenle benzin türevi motorlar için çok uygundur. Aynı zamanda iyi yanma özelliğine sahiptir ve depolanması kolaydır. Ancak geleneksel dizel motorda LPG'nin yanması, LPG'nin setan sayısı çok düşük

olduğundan (<3) ve bu nedenle bir motor silindirinde mevcut olan süre içinde tutuşmayacağından kendi kendine tutuşmada zorluk yaşar. Bu nedenle, LPG dizele alternatif olarak kullanılacaksa, setan oranının iyileştirilmesi gerekir. LPG' ye setan sayısı iyileştirici eklemek bu sorunun çözümlerinden biridir. Eterler ve oksijenatların etkili setan geliştiriciler olduğu bilinmektedir. 160 $^0$C' lik kendiliğinden tutuşma sıcaklığına sahip DME, DEE gibi oksijenat bazlı tutuşma geliştiriciler, setan sayısını ve tutuşma kalitesini artırmak için etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Miller ve diğ., 2007).

Etanol gibi alkoller de geleneksel dizel motorda ateşleme geliştirici olarak DEE ile birlikte kullanılabilir. Dimetil eterin (DME) ve özellikle DEE'nin setan sayıları, birinci sınıf dizel yakıttan etkileyici şekilde daha yüksektir (Doğu ve Varışlı, 2007).

Etanol, metanol, metan ve propan çok düşük setan sayılarına sahiptirler. Setan sayısının yanı sıra parlama noktası ve akma noktası sıcaklıkları da dizel yakıt için önemli parametrelerden bazılarıdır. DME ve DEE, sıkıştırmalı ateşlemeli motor yakıtları için mükemmel alternatifler olarak kabul edilebilmektedir. Ayrıca bu kimyasallar yakıt harmanlayan oksijenatlar olarak da kullanılabilirler (Suppes ve diğ., 1998; Song ve diğ., 2004).

Propan (LPG), doğalgaz ve n-butana eklenen DME yakıt karışımları ile testler yapılmış ve DME'nin NOx emisyonlarında sıfır seviye ve HCCL'de (homojen şarj) ateşleme katkı maddesi olarak iyi bir ateşleme kalitesi gösterdiği tespit edilmiştir (Miller ve diğ., 2007).

Metanolün asidik karakterli katalizörler kullanılarak DME' ye veya etanolün DEE' ye dönüştürülmesi, gelecekteki motorlu araçlar için önerilen bir teknolojidir.

Nafion, $Al_2O_3$ ve heteropoliasitler gibi asidik katalizörler, DEE ve DME eldesi için etanol ve metanolün dehidrasyonu için kullanılabilir. Ayrıca H-ZSM5'in, metanolün su buharı varlığında DME'ye buhar fazında dehidrasyonu için iyi aktivite gösterdiği görülmüştür (Vishwanathan ve diğ., 2004).

Alkollerin dehidrasyonunda Cs tuzu ve titanya destekli molibdofosforik ve molibdovanadofosforik asit katalizörlerinin aktiviteleri de literatürde görülmüştür (Damyanova ve diğ., 1999; Yang ve diğ., 2000).

Genel olarak, asit katalizörler etanolün DEE ve etilene dehidrasyonunda yüksek aktivite gösterirken, bazik katalizörler, asetaldehit üretmek için etanolü dehidrojenize etme görevi görmektedir. Dehidrasyon reaksiyonunda, alkollerin sırasıyla DEE veya DME sentezinde etoksi veya metoksi türleri oluşturan bir asit sahasında adsorbe olduğu kabul edilmektedir (Damyanova ve ark.,1999 ).

Ticari uygulamalarda motorların maliyeti ve beklenen hizmet ömrü de önemlidir. Bu nedenle, bol miktarda hammaddeden ağır hizmet dizel çevrim motoruna uygun özelliklere sahip yakıt üretmek, gelecekteki yakıtların ana konusudur. Doğalgaz, kömür ve biyokütle gibi petrol dışı kaynaklar dizel motora uygun yakıtlara dönüştürülebilir. Setan sayısı, enerji yoğunluğu, emisyon özellikleri ve maliyet açısından rekabetçi olması ortak dizel özellikleridir. Kömürün Fischer-Tropsch (FT) sentezi ile dizel yakıtlara dönüştürülebildiği bilinmektedir. Aynı süreç doğal gazı (metan) FT dizel yakıtına dönüştürmek için de kullanılabilir. Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla karbon monoksit ve hidrojenin karışımı olan sentez gazı üretilebilir ve bu sentez gazından DME ve FT dizel gibi sıkıştırmalı ateşlemeli motorlara uygun bir dizi yüksek kaliteli yakıt yapılabilir (Eberhardt, 1997).

Özetle, gelecek yüzyılın iki büyük sorununun, yani küresel ısınma ve tükenme sorununun çözümüne katkıda bulunmak için kimya ve petrol endüstrilerinin temiz, ucuz, bol miktarda bulunan yemlerden arzu edilen, daha yüksek değerli kimyasallar ve yakıtlar üretmesi önemlidir.

DME üretimi, dünya çapında yaklaşık 150000 ton/yıldır. Spreylerde kloroflorokarbonların yerine itici güç ve soğutucu olarak kullanılmaktadır.

DME, 10 saatte bir troposferde ayrışır. DME'nin sera gazına etkisinin bulunmadığı ve ozon tabakasına zararlı olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca metalleri aşındırma etkisi de bulunmamakla beraber bazı elastomerler DME' de şişebilmektedir.

DME'nin alevi doğalgazın ki gibi mavi renktedir. Isıl etkisi ve emisyonu doğal gaz ile aynıdır, aldehit çıkışı yoktur. Son zamanlarda, gübre fabrikalarında yan ürün olarak çıkan MeOH'ün dehidratasyonu ile evlerde yakıt olarak kullanılması amacıyla LPG'nin yerine DME'nin üretimi Çin'de piyasalaştırılmıştır. Setan numarası yüksek olan DME, dizel motorlarında kullanılabilir. DME'nin kullanıldığı dizel motor testi, siyah dizel egzos gazının çıkmadığını göstermiştir. Dizel yakıtının kullanıldığı zamankinden daha düşük $NO_x$ ve $SO_x$ emisyonu gözlenmiştir ve

yakıt tüketimi kalori olarak ölçüldüğünde dizel yakıtın ki ile aynıdır. DME üretim prosesi, en az metanol üretim prosesi kadar bilinir ve uygulanabilir hale getirildiğinde otomobillerde de yakıt olarak kullanılması gerçekleşecektir.

Uçucu bir organik bileşik olan DME, toksik, teratojenik, kanserojen ve mutajenik özellik içermemektedir. Görünür mavi bir alevle yanar ve tatlı etere benzer bir kokuya sahiptir. DME metal için aşındırıcı olmamakla beraber kauçuk ve yan ürünleri için inert değildir.

Tablo 2.3' de DME'nin bazı özelliklerinin LNG (Sıvı Doğal Gaz, Liquid Natural Gas), LPG (Sıvı Petrol Gazı, Liquid Petroleum Gas) ve dizel ile kıyaslanması görülmektedir.

**Tablo 2.3:** DME'nin diğer yakıtlarla kıyaslanması.

| | LNG ($CH_4$ olarak) | LPG ($C_3H_8$ olarak) | DME | Dizel |
|---|---|---|---|---|
| Kaynama Noktası (ºC) | - 161.5 | - 42.1 | - 24.6 | 180 – 360 |
| Alt Isı Değeri (kcal/kg) | 11.961 | 11.086 | 6.890 | 10.150 |
| SpesifikGravite | 0.425 | 0.49 | 0.67 | 0.84 – 0.89 |
| Hava Oranı | 17.2 | 15.6 | 9.0 | 14.7 |
| Setan Sayısı | – | 5 | 55 – 60 | 38 – 53 |

Günümüzde dünyada yaklaşık 150000 ton/yıl miktarda üretilen DME, küçük ölçekli fabrikalarda metanolün dehidratasyonu yöntemi ile üretilmektedir. Öte yandan DME çok kaynaklı bir enerjidir ve doğalgaz, fuel oil, kömür gibi değişik kaynaklardan dönüştürülen sentez gazından olarak üretilebilir. 2005 – 2006 yıllarından itibaren yapımı planlanan pek çok DME projesi ilan edilmiştir. Japon hükümeti, ticarileşmeyi geliştirmek için DME pazarını ve Ar – Ge çalışmalarını desteklemektedir.[1]

DME'nin kaynama noktası yaklaşık -25 ºC'dir. Propan veya bütan ile aynı aralıkta olan 0.12-0.15 kg / ms lik sıvı viskozitesine sahiptir.

1: www.shellchemicals.com

Dimetil eterin itici gaz kullanımı konusunda yapılan toksisite çalışmalarında, toksisitesinin son derece düşük olduğunu görülmüştür. Bu değerler LPG' ninkine çok benzer olmakla beraber metanolden daha düşüktür (Ogawa ve diğ., 2003). Bu nedenle kullanımı insan sağlığı açısından oldukça güvenlidir. Bu avantajlı özelliğinin yanı sıra aynı zamanda çevre dostu alternatif bir yakıttır, sera etkisi yoktur ve troposferde birkaç saat içinde ayrıştığı için ozon tabakasının incelmesine neden olmaz (Ohno and Omiya, 2003).

DME kükürt içermez, bundan dolayı DME'nin yanmasından kaynaklanan SOx emisyonu oluşmamaktadır. Ayrıca bu alternatif yakıtın yanması sırasında herhangi bir partikül madde veya kurum oluşumu yoktur. DME yapısında karbon-karbon bağı içermediğinden ve molekülünün oksijen içeriği % 35 olduğundan partikül madde oluşumunu engellenir. Bu yüksek oksijen içeriği nedeniyle $NO_x$ oluşumu da düşüktür.

DME patlama limiti% 3.4-17 iken bütan için% 1.9-8.4, propan için ise % 2.1-9.4' tür. Bu büyük patlama sınır aralığı, bir sızıntı olduğunda DME'yi potansiyel olarak LPG'den daha güvenli hale getirmektedir.

DME, metanolden 1.37 kat, metandan 1.65 kat daha büyük ısıl değerine sahiptir (Ogawa vd., 2003).
DME' nin net kalorifik değer bazında 1 kg LPG, 1,6 kg DME'ye eşdeğerdir. Hacim olarak değerlendirildiğinde ise 1,25 $m^3$ DME, 1 $m^3$ LPG'ye eşdeğerdir. Dizel ile karşılaştırıldığında ise 1,2 $m^3$ DME, 1 $m^3$ dizele eşdeğerdir (Bollon, 2007). DME sadece LPG'nin değil, aynı zamanda dizel yakıtın da ikamesi olabilmektedir. DME, 40-55 setan sayısına sahip dizele göre daha yüksek olan 55-60 aralığında bir setan sayısına sahiptir. DME aşındırıcı değildir, ancak polimerlerle uyumluluğu çok düşüktür. (Song ve diğ.,2004)

DME hem çevre açısından temiz bir yakıt olduğundan hem de dizel motorlarda yüksek verimlilikle kullanılabildiğinden Wang ve Zhou (2003) çalışmasında dizele % 10 DME eklemiş ve bu karışım yakıtla direkt enjeksiyonlu dizel motorun performansını araştırmıştır. Sonuçlar, dizel yakıta kıyasla dumanın, NOx ve HC emisyonlarının açıkça azaldığını, buna karşın CO emisyonunun aynı seviyede kaldığını göstermiştir. (Wang ve Zhou, 2003)

Fosil yakıtların hızlı tüketilmesi ve petrol kaynaklarının azalması ve çevre kirliliği nedeniyle alternatif yakıtlarla ilgili araştırmalar son yıllarda artmaktadır. Uçucu organik bileşikler (VOC'ler) kanserojen ve mutajenik özelliklerinden dolayı ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. DME aynı zamanda uçucu bir organik bileşiktir ancak kanserojen, mutajenik ve toksik değildir (Semelsberger ve diğ.,2006). Bunlara ek olarak hızlı buharlaşma ve düşük ses seviyeli yanma özelliğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı çevreye zarar vermeyen bir malzeme olarak kabul edilir. (Crookes ve diğ., 2007).

Semelsberger ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bir sıkıştırmalı ateşlemeli direkt enjeksiyonlu dizel ile eşdeğer sürüş menziline ulaşmak için bir DME yakıt depolama tankının geleneksel bir dizel yakıt tankının boyutunun iki katı olması gerektiğini belirlemişlerdir (Semelsberger ve diğ.,2006). DME 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.4 'de verilmektedir.

**Tablo 2.4:** DME 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

| | |
|---|---|
| Gaz Numarası | 115106 |
| Formülü | $CH_3OCH_3$ |
| Molekül Ağırlığı (g/mol) | 46.1 |
| Sınıfı | İtici (gaz) |
| Buhar Basıncı 100°F (psig) | 106.0 |
| Kaynama Noktası 1atm, °F | -12.7 |
| Donma Noktası 1 atm, °F | -223 |
| Otomatik Ateşleme Sıcaklığı °F | 662 |
| Özgül Ağırlık (sıvı halde) 60 °F | 0.671 |
| Özgül Ağırlık (gaz halde) 60 °F | 1.590 |
| Yoğunluk (sıvı halde) lbs/gal.60 °F | 5.579 |
| Buhar Hacmi lbs/gal 60°F (Cu.ft) | 8.24 |
| Gaz Hacmi / Sıvı Hacmi 1 atm 60°F | 345.0 |
| Kritik Sıcaklık °F | 260.3 |
| Kritik Basınç (psia) | 778.9 |
| Parlama Noktası °F | -42 |
| Gaz Halin Spesifik Isısı Cp, °F, Btu / lb °F | 0.335 |

**Tablo 2.4 (devam) :** DME ‘nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

| | |
|---|---|
| Sıvı Halin Spesifik Isısı Cp, 60 °F | N/A |
| Buharlaşma Isısı, Btu/lb°F BP | 201.0 |
| Sıvı Halin Net Yanma Isısı 77 °F (Btu/lb) | 12.397 |
| Yanma Isısı (kj/g) | 26.5 |
| Sıvı HalinViskozitesi, cp 100 °F | N/A |
| Sıvı Halin Genleşme Katsayısı 60 °F | 0.0012 |
| Suda Çözünürlük 90 °F (ağırlıkça %) | 35.0 |
| Suda Çözünürlük 70 °F (ağırlıkça %) | 6.9 |
| Henry Sabiti (atm/$m^3$mol) | 0.00763 |
| Yüzey Gerilimi 77 °F (dyn/cm) | 11.4 |
| Havada Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı °F | 3.3-18.0 |
| Kauri-Butanol Hacimi | 60 |

### 2.3.2. DME’nin Kullanım Alanları

DME üretimi, dünya çapında yaklaşık 150000 ton/yıldır. Yoğunlukla, spreylerde kloroflorokarbonların yerine itici güç ve soğutucu olarak kullanılmaktadır.

Japonya’da enerji santrallerinde genellikle fuel oil, LPG, LNG ve kömür kullanılmaktadır. Bunlardan kömür ve fuel oil kullanıldığında, $CO_2$ emisyonlarının çok yüksek olması nedeniyle çevresel ilave önlemler alınması gerekecektir. Bunların yanında LPG ve LNG temiz yakıt olarak görünse de LNG yatırım tutarları çok yüksek olmaktadır. LPG ise kaynaklarının kısıtlı olması nedeniyle yoğunlukla Ortadoğu’dan temin edilmektedir. LPG deki esas sıkıntıda arz talep dengesindeki düzensizlikten dolayı fiyat istikrarının olmamasıdır.

Dimetileter ise hem temiz bir yakıttır hemde LPG altyapılarına yapılacak küçük iyileştirmelerle beraber mevcut LPG sistemlerinde kolayca kullanılabilecektir. Bundan dolayı yatırım tutarı az olan bir yakıttır. Bununla beraber yine doğalgaz rezervlerine yapılacak çok az yatırım ile DME üretim tesisleri oluşturulabilecektir.

DME, yakıt sisteminde küçük değişiklikler yapılan dizel motorlar için alternatif bir yakıt olarak düşünülebilir. Bununla birlikte, DME' nin hacmi başına enerji yoğunluğu dizel ve benzininkinden daha düşük olduğundan, DME kullanıldığında yakıt hacminin daha büyük olması gerekmektedir. Aynı mesafeyi kat etmek için, depolama tankı için gerekli DME hacmi, depolama tankı için dizel yakıt hacminin yaklaşık 1,7 katıdır ( Fleisch ve diğ. , 1998 ).

DME, aynı zamanda evde ısıtma ve pişirme amaçlı kullanımda LPG'nin yerini alabilir. DME, LPG ile benzer özelliklere sahip olduğundan, DME hem karadan hem de okyanus üzerinden LPG altyapısı kullanılarak taşınabilmektedir. DME ayrıca LPG için kullanılan mevcut ekipmanda da depolanabilir ( Semelsberger ve diğ., 2006).

DME, geleneksel kloroflorokarbon (CFC' ler, Freon) ve R-134a (HFC134a) yerine çevre dostu bir aerosol sprey ve soğutucu olarakta tercih edilebilir. Düşük toksisite ve atmosferde yaklaşık 5 günlük ortalama ömrü sayesinde, DME sıfır ozon aşındırma potansiyeli (ODP) ve daha düşük küresel ısımaya etki potansiyeline (GWP) sahiptir. Bu nedenle atmosfere zararlı değildir ve saç spreyleri ve boyaları, kişisel bakım köpükleri, antiperspiranlar ve oda kokuları gibi aerosol esaslı ev ürünlerinde kullanılabilir (Arkharov ve diğ., 2003; Mollavali ve diğ.,2008).

Enerji üretimi için türbin yakıtı olarak da kullanılabilen DME, metan ve sıvı nafta ile karşılaştırıldığında yüksek verimlilik sağlar. Kolay taşıma ve uçuculuk özelliklerine sahip olan DME, aynı zamanda, düşük sıcaklıklarda katalitik reform ve hidroliz yoluyla üretilen yakıt hücreleri için bir hidrojen kaynağıdır. Hafif olefinler, BTX aromatikler ve metil asetat, dimetil sülfat gibi değerli kimyasallar üretmek için reaktif olarak metanol yerine DME tercih edilebilir ( Sierra ve diğ., 2010 ).

DME, doğal gaz, ham petrol, kömür ve biyokütle gibi karbon içeren malzemelerden sentezlenebilmektedir. Karbonmonoksit ve hidrojen karışımı olan sentez gazı bu mazemelerden

üretildikten sonra DME'ye dönüştürülebilir (Yoon E.S. ve Han C.,2009; Semelsberger ve diğ., 2006).

Sera etkisi önemli bir küresel sorun haline gelmiştir. $CO_2$ 'in yakalanması ve ardından alternatif sıvı yakıtlara dönüştürülmesi ile metanol, DME, üre, salisilat gibi önemli kimyasallar elde edilebilmektedir (Bonura ve diğ. ,2011; An ve diğ., 2008 ).

Düşük kaynama sıcaklığı, yüksek buhar basıncı, yüksek sıkıştırılabilirlik ve dizel yakıta göre yaklaşık 20 kat daha düşük viskozite gibi fiziksel özelliklerinden dolayı DME'nin yakıt olarak uygulanmasında bazı zorluklar bulunmaktadır. Bu nedenle pompalarda ve yakıt enjektörlerinde sızıntı problemleri görülebilir. Dizel yakıt için kullanılan katkı maddeleri bu sorunları da çözmek için kullanılabilir (Song ve diğ., 2004; Semelsberger ve diğ., 2006 ).

Dimetileterin dizel alternatifi olması amacıyla çalışmalar yürütülmektedir. Bu amaçla, DMe motorlarının üretimi için yoğun çalışmalar olduğu bilinmektedir. Fakat bu motorların ticari olarak sunulmasının biraz daha zaman alacağı öngörülmektedir.

Birçok üniversite ve Ar-Ge merkezleri yakıt hücresinde dimetileterin kullanımı amacıyla çalışmalar yürütmektedir. Fakat metanol ve gazyağı gibi bilinen yakıt hücresi yakıtları ile rekabet edebilmesi için daha ileri çalışmaların yürütülmesi gerekecektir.

## 2.4. SENTEZ GAZINDAN DOĞRUDAN DİMETİL ETER ÜRETİMİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sentez-dimetil eter (STD) olarak da adlandırılan direkt sentez yönteminde DME, metanol sentezi ve dehidrasyon aşamalarının tek bir işlemde birleştirilmesi ile sentezlenir. Günümüzde STD süreci daha fazla ilgi görmektedir.

Bu yöntemde, metanol sentezi katalizörü ve DME sentezi katalizörleriyle birlikte su oluşumunu azaltmak amacıyla katalizör destekli “shift” reaksiyonu kullanılmaktadır. Bütün katalizörler aynı reaktörde kullanılır ve bu sayede DME dönüşümü yukarıda bahsedilen iki yöntemden daha yüksek olur. Toplam tepkime aşırı ekzotermiktir ve üretilen DME kadar da $CO_2$ yan ürün olarak elde edilir. Yöntemin kilit noktaları ısı giderimi ve $CO_2$ döngüsüdür.

Bu yöntem Japon NKK Corporation tarafından geliştirilmiştir. Isıyı içten gidermeli çamur fazlı bir reaktör kullanan 5 kg/gün pilot ölçekli bir tasarım 1999' da yapılmıştır. Ancak daha büyük ölçekli bir üretim için daha fazla sayıda reaktör kullanılmasının gerektiği belirtilmektedir.

Bu proses, CO bakımından zengin ($H_2/CO= 1$) sentez gazına gereksinmektedir. CO bakımından zengin gaz, fuel oil ve kömür gibi C bakımından zengin kaynakların gazlaştırılmasıyla elde edilebilir. Ancak gazlaştırma ünitesinin yatırım tutarı oldukça yüksektir ve ek çevresel yatırımlar gerektirmektedir.

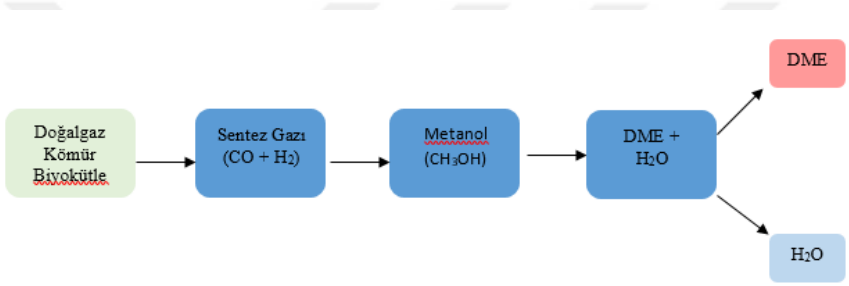
Doğalgaz gibi hafif hidrokarbonlardan CO bakımından zengin gaz üretmenin başka bir yolu da ototermal reforming ya da $H_2$'nin $O_2$ tarafından kısmen yakıldığı bir ortamdan kombine reformingdir. Bu yöntem de pahalıdır ve büyük bir hava ayırma ünitesine gereksinmektedir. İlave olarak, reforming kısmında oluşan yüksek miktardaki $CO_2$, geri kazanılıp sisteme tekrar beslenmelidir.

Bütün katalizörler aynı reaktörde kullanıldığı için DME dönüşümü diğer yöntemlerle kıyaslandığında çok daha yüksektir. Sistemde oluşan DME kadar $CO_2$ yan ürün olarak elde edilir. Ayrıca gazlaştırma ünitesinin de yatırım tutarının yüksekliği ve ek çevre yatırımları gerektirmesi yöntemin cazibesini azaltır.

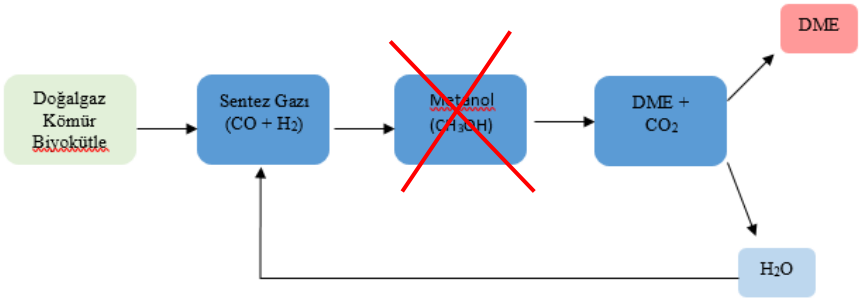
DME'nin sentez gazından doğrudan sentezlenmesi hem termodinamik hem de ekonomik olarak geleneksel iki aşamalı işleme göre belirli avantajlara sahiptir. Doğrudan sentez, sistemi, metanol sentez reaksiyonunun kendisinin neden olduğu termodinamik denge kısıtlamasından kurtarır ve sentez gazı dönüşümü büyük ölçüde artar. Ek olarak, DME'nin tek adımlı işlemle üretim maliyeti, iki aşamalı işlemden daha düşüktür. İki aşamalı işlem, dehidrasyon için ikincil bir reaktör gerekliliği dezavantajına sahiptir.

Ayrıca, metanolün DME'ye dehidrasyonu da pahalıdır. Çünkü metanol değerli bir kimyasaldır. Direkt sentezdeki reaksiyonlar içerisindeki sinerji nedeniyle, tek bir reaktörde daha yüksek verimlilik elde edilir. Bununla birlikte, doğrudan sentez ürünlerinin ayrılması, geleneksel yönteme göre zor ve pahalıdır.

DME, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntemle sentezlenebilmektedir. Hangi yöntem tercih edilirse edilsin, ilk olarak sentez gazı, gazlaştırma veya buhar/kuru dönüştürme reaksiyonları, doğal gaz, kömür, petrol veya biyokütle gibi çeşitli besleme stoklarından üretilmelidir. Daha sonra sentez gazından DME üretim metodları uygulanmalıdır. DME üretiminde ilk yöntem, dolaylı yöntem olarak bilinen geleneksel iki aşamalı işlemdir. Bu işlemde, metanol önce sentez gazından CO ve $CO_2$'nin katalizör üzerinde hidrojenlenmesi ile sentezlenir ve ardından sıralı reaktörlerde katı asit katalizörler üzerinden DME' ye dehidre edilir. İkinci yöntem, tek adımlı işlemdir ve doğrudan yöntem olarak bilinir. Doğrudan yöntemde, metanol sentezi ve dehidrasyon reaksiyonları tek bir reaktörde gerçekleşir.




**Şekil 2.2:** Metanol dehidrasyonu ile DME sentezi.




**Şekil 2.3:** Sentez gazından DME üretimi

Doğrudan DME sentezinde meydana gelen reaksiyonlar, aşağıda belirtilmiştir. İki genel reaksiyon vardır; reaksiyon (2.9), metanol sentez reaksiyonları (2.11) ve (2.12), metanol dehidrasyon reaksiyonu (2.13) ve su-gaz kaydırma reaksiyonunun (2.14) kombinasyonudur. Diğer genel reaksiyon (2.10) ise su-gaz kayma reaksiyonu dışındaki tüm reaksiyonları içerir. Bakır bazlı katalizör ayrıca su-gaz kaydırma reaksiyonunun yanı sıra metanol sentez reaksiyonunu da katalize eder (Wang ve diğ.,2006; Zhang ve diğ., 2006).

$3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2 \quad \Delta Hrxn = -246$ kJ/mol **(2.9)**

$2CO + 4H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \quad \Delta Hrxn = -205$ kJ/mol **(2.10)**

$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \quad \Delta Hrxn = -90$ kJ/mol **(2.11)**

$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \quad \Delta Hrxn = -49$ kJ/mol **(2.12)**

$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \quad \Delta Hrxn = -25$ kJ/mol **(2.13)**

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta Hrxn = -41$ kJ/mol **(2.14)**

Dimetil eterin doğrudan sentezi genellikle 240 °C- 280 ° C sıcaklık aralığında ve 30 bar-70 bar basınç aralığında gerçekleşir. Reaksiyonlar ekzotermik olduğundan, yüksek sentez gazı dönüşümüne ulaşmak için sıcaklığın kontrolü ve reaktörden ısının uzaklaştırılması hayati önem taşımaktadır. Sıcaklık 270 $^0$C'nin üzerinde seçildiğinde metanol sentez katalizörü önemli ölçüde devre dışı kaldığından, genel olarak standart koşul 260$^o$C ve 50 bar olarak seçilirmektedir.

Doğrudan sentez işleminde, $CO_2$ hidrojenasyon reaksiyonu (2.12) reaksiyon (2.11) ve (2.14) ile elde edilebildiğinden bağımsız reaksiyon sayısı üçtür. Bu nedenle, bu süreçteki ana reaksiyonlar CO hidrojenasyonu (2.11), metanol dehidrasyonu (2.13) ve su-gaz kayması (2.14) reaksiyonları olarak kabul edilir. Metanol sentez reaksiyonu için termodinamik denge sınırlaması mevcuttur, bu nedenle uygun bir sentez gazı dönüşümü elde etmek için yüksek basınç ve düşük sıcaklık gereklidir. Bununla birlikte, DME'nin doğrudan sentezi, dehidrasyon reaksiyonu ile metanolün yerinde uzaklaştırılması nedeniyle termodinamik ve ekonomik olarak daha uygundur. Bu nedenle sistem, metanol sentez reaksiyonunun termodinamik sınırlamasından bağımsız hale gelir.

Doğrudan sentez, geleneksel işlemin sağlayacağından daha yüksek sentez gazı dönüşümü ve üretkenliğinin elde edildiği bir sinerjistik sistem sergiler. Sentezlenen metanol, reaksiyon (2.13) yoluyla DME'ye ve suya dehidre olur ve dengeyi sağ tarafa kaydırır. Reaksiyonu (2.13) hızlandırmak ve tüketilmek üzere reaksiyon (2.11) 'te kullanılacak ekstra hidrojen üretmek için su-gaz kaydırma reaksiyonu (2.14) ile su uzaklaştırılır. Sinerjik etki nedeniyle, bir adımın bir ürünü başka bir adım için reaktif olur ve yüksek sentez gazı dönüşümü elde edilebilir ( Lu ve diğ., 2003; Moradi ve diğ.,2008 ).

Karbondioksitin yeni ürünlere kimyasal olarak indirgenmesi için pahalı olan hidrojenin kullanılması mantıksız görünse de, karbondioksitin katı katalizörlere göre katalitik hidrojenasyonu, elektrokimyasal, fotokimyasal ve biyokimyasal yöntemler gibi diğer yöntemlerden avantajlıdır çünkü çok yüksek seçimlilik dönüşüm elde edilebilmektedir (Inui ve diğ.,1997).

### 2.4.1. Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler ve Literatür Araştırması

Yoo ve diğ. (2007), farklı asidik mukavemete ve gözenek yapısına sahip SAPO tipi katalizörler olan katı asit katalizörlerin katalitik performanslarını incelemiştir. Reaksiyon koşullarını, $H_2$ / CO oranı 1.5, sıcaklık 260 °C ve basınç 42 bar olacak şekilde belirlemiştir. Sonuçlar, SAPO-34 gibi güçlü asit bölgelerine sahip katı asit katalizörlerinin yüksek başlangıç aktivitesi gösterdiğini, ancak aktivitelerinin hızla düştüğünü göstermiştir. CO dönüşümü ve DME seçiciliği, sırasıyla maksimum % 55 ve % 63 değerlerine ulaşmıştır.

Nie ve diğ. (2012),, üre hidrolizi medoduyla homojen çökeltme ile çekirdek-kabuk yapılı CuO – ZnO @ H-ZSM-5 (CZ @ H) katalizörlerini hazırlamışlardır. 260 °C ve 20 barda 0.5 g katalizör kullanılarak, farklı ağırlık oranlarında CZ:H olan katalizörlerin performansları karşılaştırılmıştır. En iyi sonuçlar,% 53.2 CO dönüşümü ve DME seçiciliği sağlayan CZ @ H (7.5) kullanılarak elde edilmiştir.

Naik ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada 6CuO – 3ZnO – $Al_2O_3$ (MSC) ve γ-$Al_2O_3$ ve H-ZSM-5 içeren karıştırılmış katalizörün 260 $^oC$, 50 bar ve $H_2$ / $CO_2$ = 3 ile sabit yataklı reaktörlerde performanslarını incelemişlerdir. MSC / H-ZSM-5 katalizörü kullanılarak sabit yataklı reaktörde DME, CO ve MeOH seçicilikleri sırasıyla% 65, % 33 ve % 2 olarak elde edilmiştir. Bulamaç reaktöründe değerler sırasıyla % 53, % 42 ve % 5 olarak elde edilmiştir.

Siera ve diğ. (2010), 275 $^0C$, 30 bar' da DME sentezi için kullanılan CuO-ZnO-Al2O3 / γ-Al2O3 katalizörünün 3/1 $H_2$ / CO molar besleme oranında rejenerasyonunu incelemişlerdir. Çalışma, katalizör üzerinde iki tür kok biriktiğini ortaya çıkarmıştır; bunlardan biri metalik siteler üzerinde, diğeri $Al_2O_3$ desteği üzerinde oluşmuştur. Bunun nedeni olarakta, metalik

alanlarda kokun verimli yanması, ancak $Al_2O_3$ desteğinde bulunan kokun eksik olması olabileceğini belirtmişlerdir. 350 $^0$C'de rejenerasyon Cu sinterlemesine neden olurken, 325 $^o$C'de rejenerasyon katalizörün ilk aktivitesini geri kazandırmıştır.

Fei ve diğ.(2006), HY zeolit destekli Cu-Mn-Zn katalizörlerinin modifikasyonunun DME sentezi üzerine etkisini incelemişlerdir. Doğrudan DME sentezi 245 $^0$C ve 20 bar'da $H_2$ / CO = 1.5 besleme gazı karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Cu – Mn– Zn / Zr – HY katalizöründe Zr – HY ağırlık oranı % 25' e kadar yükseldikçe hem DME seçimliliği artmış hem de CO dönüşüm artışı olmuştur. % 25 ile en yüksek DME seçimliliği ve CO dönüşümü % 67,5 olarak sağlanmıştır.

Chen ve diğ.(2005), yaptıkları çalışmalarda beslemedeki reaksiyon sıcaklığı, basınç, $CO_2$ konsantrasyonu ve ZSM-5 miktarının reaksiyon üzerindeki etkilerini DME sentezi üzerine karşılaştırmışlardır. Çalışmalarda, beslemedeki $CO_2$/CO oranı 0' dan 0,5' e çıktığında termodinamik analize göre ters WGSR tercih edilmiş ve düşük sıcaklıklarda $H_2$ dönüşümü artmıştır. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda, yüksek $CO_2$ konsantrasyonu ve yüksek sıcaklık varlığı nedeniyle DME oluşumunun baskılanmış ve MeOH seçiciliğinin arttığı görülmüştür. Hacimce % 5 $CO_2$ içeren besleme gazı karışımını kullanarak basıncın 20 atm' den 40 atm' ye yükselmesi, CO dönüşümü ve DME seçiciliği üzerinde pozitif etki sağlamıştır ve bunların her ikisi de sırasıyla % 29.4 ve % 87' den % 57.1 ve % 90' a yükselmiştir. $CO_2$ içeriği % 5'ten % 16' ya yükseldikçe DME verimi azalmıştır. ZSM-5 katalizörü miktarı arttıkça, DME verimi biraz artmıştır.

Mao ve diğ.(2006), sülfat içeriği ve kalsinasyon sıcaklığının γ-Al2O3'ün katalitik performansı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Ağırlıkça % 0-15 aralığındaki kükürt içeriği, kalsinasyon sıcaklığı aralığı 350–750 $^o$C olan γ-$Al_2O_3$ üzerine emprenye edilmiştir. Reaksiyon koşulları, $H_2$ / CO / $CO_2$ = 66/30/4 besleme karışımında, basınç 40 bar ve sıcaklık 260 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Sonuçlara göre, kükürt içeriği % 0' dan % 10' a çıkarıldıkça, DME seçiciliği ve asit bölgelerinin mukavemetindeki artışa bağlı olarak CO dönüşümü artmıştır. Kükürt içeriğindeki ağırlıkça % 15 gibi artış, DME seçiciliğinde hafif bir düşüşe neden olmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı 550 $^0$C'ye kadar yükseldikçe, DME seçiciliği artmıştır.

Khoshbin ve diğ. (2013), HZSM-5 destekli $ZnO/Al_2O_3$ katalizörü ile doğrudan DME sentezine yönelik çalışmalar yürütmüşlerdir. Çalışmalarının 225-300 $^0$C sıcaklık aralığında, 10-40 bar basınç şartlarında gerçekleştirmişlerdir. Deneylerinde $H_2/CO$ oranı 2 olacak şekilde besleme kullanmışlar ve en iyi sonuçları 300 $^0$C sıcaklık ve 40 bar basınçta elde etmişlerdir. Yaklaşık olarak % 29 DME verimi ve % 39 CO dönüşümü gözlemlenmiştir.

Kim ve diğ.(2004), metanol dehidrasyonu ve direkt DME sentezi için farklı Si / Al oranlarına sahip Na-ZSM-5 ve H-ZSM-5 katalizörleri ile deneyler yapmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda, metanol sentezi için Cu / ZnO / $Al_2O_3$ ile ZSM-5 katalizörlerini karıştırarak yeni bir katalizör sentezlediler. Reaksiyonlar, sabit yataklı bir yüksek basınçlı reaktörde atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. H-ZSM-5 katalizörlerinin, Na-ZSM-5 katalizörlerinden çok daha yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür. H-ZSM-5 ve Na-ZSM-5 aktivitesi, azalan Si / Al oranı ile artmıştır. Ancak Na-ZSM-5 katalizörünün Si / Al oranı 100 olduğunda aktivite göstermediğini gözlemlenmiştir. Direkt DME sentezi için ise Al/Si oranı 30 olan Na-ZSM-5 en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Ayrıca Al / Si oranı 30 olan Na-ZSM-5, Al / Si oranı 50 ile Na-ZSM-5' e göre daha yüksek DME verimi göstermiştir. 260 $^0$C' de, CO' inn DME'ye dönüşümü Na-ZSM-5 (50)> Na-ZSM-5 (30)> Na-ZSM-5 (100) sırasındadır.

Asitlik testlerine göre, H-ZSM-5 (30) en asidik olan, Na-ZSM-5 (100) ise en az asidik olanı olarak görülmüştür. Son olarak, Kim ve ark. (2004), katı asit katalizörlerinin asit kuvvetinin metanol oranının dehidrasyonu ile doğrudan ilişkili olduğu sonucuna varmıştır. Bununla birlikte, CO'nun DME' ye dönüşümünün, H-ZSM-5 katalizörlerinin asit kuvvetinden bağımsız olduğu gösterilmiştir.

Doğrudan DME sentezi üzerine bir başka çalışma da Omata ve diğ. (2002) tarafından yürütülmüştür. Bu çalışmanın amacı, sentez gazından, DME ve $CO_2$' e yüksek dönüşüme ulaşmak için katalitik bir proses geliştirmektir. Katalizörün performansı izotermal sabit yataklı akış reaktöründen çok daha etkili olacağından sıcaklık gradyan reaktörü (TGR) kullanılmıştır. Omata ve arkadaşları, oksalat-etanol yöntemi ile Cu-Zn bazlı katalizörler hazırlayıp. metanol dehidrasyon katalizörü olarak γ-Al2O3 karıştırmışlardır. Sentez gazında 510-550 K, 3MPa koşullarında TGR kullanarak % 90 yüksek CO dönüşümüne ulaşmışlardır.

Sun ve diğ.(2004), Pd ile modifiye edilmiş CuO-ZnO-$Al_2O_3$-$ZrO_2$ / HZSM-5 (CZZA / H) katalizörleri ile $CO_2$ hidrojenasyonundan DME'nin doğrudan sentezini incelemişlerdir. Literatürde $CO_2$ hidrojenasyonundan DME sentezi için çok az çalışma olduğunu ve bunların CuO-ZnO bazlı katalizörlerle yapıldığını belirtmişlerdir. Katalitik aktiviteler, geleneksel sabit yataklı akış reaktörü ile test edilmiştir. Katalitik testlere göre, Pd ilavesi DME sentezini arttırmış, CO oluşumunu yavaşlatmıştır. Buna rağmen, DME seçiciliği, CZZA / H' e ağırlıkça % 50 yükleme ile maksimum 74 değerine ulaşmıştır.

Sun ve diğ. (2003) yaptığı bir başka çalışmada, Cu-ZnO-$ZrO_2$ / HZSM-5 katalizörleri, STD prosesi ile DME sentezi için birlikte çökeltme sedimantasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Zirkonyumun hem CO hem de $CO_2$ hidrojenasyonundan metanol sentezi için uygun olduğu belirtilmektedir. Analizden, bulunan optimum zirkonyum yüklemesi ağırlıkça % 8 olduğunda en yüksek DME verimi elde edilmiştir. Ayrıca, zirkonyum ekleyerek Cu-ZnO/HZSM-5 katalizörlerinin stabilitesinin arttığı görülmüştür.

Wang ve diğ. (2006) CuO / ZnO / HZSM-5 için farklı molar oranlara sahip bir dizi CuO-ZnO katalizörü üzerinde çalışmış ve sentez gazından DME eldesi için reaksiyon koşullarının etkisi üzerinden çalışmalar yürütmüşlerdir. Cu / Zn molar oranının değiştirilmesinin metanol sentezini ve su-gaz kayma reaksiyonunu etkilediği sonucuna varmışlardır. Metanol sentezinde tatmin edici aktiviteler için yüksek Cu / Zn oranı seçimliliği arttırken düşük Cu / Zn oranı su-gaz kaydırma reaksiyonu için ideal olmaktadır. Artan $CO_2$ konsantrasyonunun hem metanol oluşumu hem de su-gaz kayması reaksiyonu üzerinde olumsuz etkileri (yüksek konsantrasyonlarda geciktirme ve inhibisyon) olduğu bildirilmiştir.

Erena ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmalarda CuO-ZnO-$Al_2O_3$ / NaHZSM-5 çift işlevli katalizör üzerindeki deneysel sonuçlardan, katalizörün doğrudan DME sentezi için uygun olduğu sonucuna varmışlardır. Bu katalizörlerin kuvvetli asit sitelerine sahip olmaması, ancak ılımlı olanlara sahip olması özelliği nedeniyle, yan ürün oluşumları azalmıştır. Çalışmalarda, 275 $^0$C sıcaklıkta % 80 DME verimi elde edilmiştir.

Abu-Dahrieh ve diğ. (2012) çiftişlevli γ-aluminyum ve HZSM-5 zeolit ($SiO_2/Al_2O_3$ = 80 ) ile hazırlanmış katalizörlerle doğrudan DME eldesine yönelik çalışmalar yürütmüşlerdir.

Çalışmalar akışkan yatak reaktörde, 20 bar basınç altında ve karışım oranı $H_2$: 62; CO: 31; $CO_2$: 4; Ar: 3 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. En yüksek DME konsantrasyonuna ve CO dönüşümüne 260 $^0$C' de yapılan çalışmalarda ulaşılmıştır.

Fei ve diğ. (2006) çalışmalarında bakır içeriğinin Cu-Mn-Zn / zeolit-Y katalizörlerinin aktivitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Reaksiyonlar, yüksek basınçlı bir mikro reaktörde gerçekleştirilmiştir. Artan bakır içeriği ile DME seçiciliği sabit kalırken, CO dönüşümü artmıştır. İçerik 0,4' ten 0,6' ya yükseldiğinde, CO dönüşümü yaklaşık % 66' dan % 79' a yükselmiştir. Ancak oran 0.7' ye yükseldiğinde dönüşüm biraz daha artmıştır. Sonuç olarak, Cu içeriği, DME'nin CO hidrojenasyonundan doğrudan sentezi için CO dönüşümünü arttırmıştır.

Nie ve diğ. (2012) HZSM-5 zeoliti ($SiO_2/Al_2O_3$ = 44) CuO–ZnO ile farklı oranlarda destekleyip yeni katalizörler üretmişlerdir. Reaksiyonlar 260 $^0$C' de 20 bar basınç altında, 500–7500 mL $h^{-1}$ akış hızında ve $H_2$: CO=2 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sunuçlar incelendiğinde akış hızında belirli bir noktadan sonra yapılan artıştan sonra oluşan DME miktarı üst limitine ulaşmaktadır.

Mao ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmalarda, sentez gazından DME sentezlemek için yeni bir emprenye tekniği ile farklı magnezyum oksit içerikleriyle modifiye edilmiş HZSM-5 ile CuO-ZnO-$Al_2O_3$ ile modifiye edilmiş HZSM-5' i birleştirdiler. Reaksiyonlar, basınçlı sabit yataklı akış koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ağırlıkça % 5' ten az MgO ilavesinin yüksek CO dönüşümü sergilediğini ve DME seçiciliğinin arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, daha yüksek MgO içerikleri (ağırlıkça>% 5) CO ve DME seçiciliğinin dönüşümünü azaltmıştır. Bu durum, modifiye edilmiş katalizörün aktivitesinin sadece asit bölgelerine değil, aynı zamanda bazik bölgelerine de bağlı olduğunu açıklamıştır. Ayrıca uygun miktarlarda MgO ilavesinin, güçlü Bronsted asit bölgelerini uzaklaştırdığı ve modifiye edilmiş katalizör üzerindeki orta düzey Lewis asidi bölgelerinin katalitik aktiviteye yol açtığı da belirtilmiştir.

Ma ve diğ. (2013) CuO–ZnO–$Al_2O_3$ ve HZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3$ = 100) katalizörleri 3/1 oranında karıştırılarak 30 bar basınç ve 200-280 $^0$C aralığında reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Reaksiyonda sentez gazı bileşimleri $H_2$: 64; CO: 32, $N_2$ : 4 olacak şekilde bir besleme

yapılmıştır ve sıcaklıkla DME seçimliliği izlenmiştir. Sonuçlar göstermiştirki, sıcaklık değişimi ile DME seçimliliği değişkenlik göstermektedir. Aynı zamanda hidrokarbonların 250 $^0$C' den itibaren elde edilebildiği belirlenmiştir.

DME sentezinde reaksiyon sıcaklığı metanol sentezi aşamasında artış göstermektedir. Reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olarak bilinmektedir. Bu durum denge dönüşümünün olumsuz yönde ilerlemesine sebep olmaktadır. Bubdan dolayı reaksiyon sıcaklığının kontrolü reaksiyonun sağlıklı ilerlemesi adına büyük önem kazanmaktadır, (Mao ve diğ. 2006).

Ramos ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmalarda metanol sentez katalizörlerini yanısıra ($Al_2O_3$, $ZrO_2$, CuO), katı asit katalizörler (ZSM-5) ile çalışmışlardır. Gerçekleştirilen deneyler neticesinde, $CuO/ZnO/Al_2O_3$/HZSM-5 iki fonksiyonlu karışımın en etkin sonucu veren katalizör karışımı olduğu görülmüştür.

Mao ve diğ. (2005) çalışmalarında HZSM-5 katalizörü ile $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ katalizörünü birleştirmişlerdir. Bunun yanında elde edilen katalizör bileşimini MgO bileşikleri ile modifiye etmişleridir. Sabit yataklı reaktörde basınçlı ortamda yapılan deneylerde kullanılan % 5' den az ilaveli katalizörlerde CO dönüşümü sağlanmış ve DME seçiciliğinin arttığı görülmüştür. MgO ilavesinin artması ile CO dönüşümü ve DME seçiciliğinde azalma gözlenmiştir.

García-Trenco ve diğ. (2012) HZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3 = 80$) ve $CuO/ZnO/Al_2O_3$ katalizörlerinin kullanarak bir dizi çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarını 40 bar basınç, 260 $^0$C sıcaklık ve $H_2$: 66, CO: 30 ve $CO_2$: 4 gaz karışımı şartlarında yürütmüşlerdir. 6 saatlik aktivasyon çalışmaları sonucunda katalizörde hiçbir deaktivasyona rastlamaışlardır.

Moradi ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmalarda, $CuO/ZnO/Al_2O_3$ kullanarak çöktürme ve emdirme metodlarıyla çeşitli katalizörler hazırlamışlardır. 240 $^0$C ve 40 bar şartlarında gerçekleştirilen çalışmalarda, sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde bakırın dağılımının iyi olmasından dolayı, aktivite testleri en iyi sonucu vermiştir.

Mao ve diğ. (2010) ticari katalizör ve HZSM-5 ($SiO_2/Al2O_3 = 76$) katalizörü ile çift fonksiyonlu katalizörler sentezleyerek DME eldesini incelemişlerdir. Katalizör karışım oranı 1/4 olarak

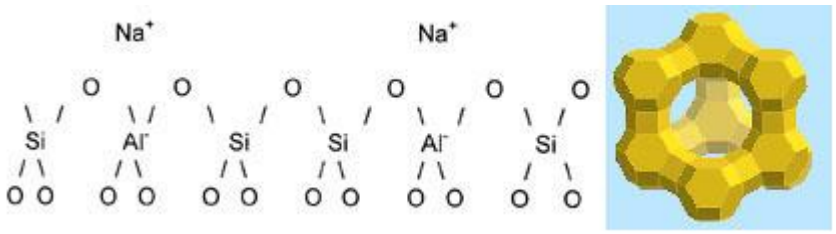
ayarlanmıştır. Besleme gazı bileşimi sırasıyla $H_2$: CO: $CO_2$: $N_2$ = 61.4: 28.5: 2.8: 7.3 olacak şekilde bir besleme yapılmıştır. Basınç 40 bar ve sıcaklık 260 $^0$C olacak şekilde yapılan çalışmalarda CO dönüşümü %95,2 ve DME şeçimliliği %55 olarak bulunmuştur.

Son yıllarda birçok endüstriyel tesiste katalizör olarak sentetik zeolitler tercih edilmeye başlanmıştır. Beklenen Si/Al oranına ulaşılması, kararlı yapıları, sahip oldukları aktif asidik konumlarından dolayı gösterdikleri yüksek aktivite ve aynı zamanda katyon değişimi yapabilmelerinden dolayı kullanımda ön plana çıkmışlardır. Bu sentetik zeolitler genellikle amino organik bileşiklerden sentezlenmektedirler.

Zeolitlerin tarihine bakacak olursak ilk olarak İsviçreli bilimadamı Frederich Cronstdet tarafından 1756'da keşfedilmiştir. İlk keşfedilen zeolitler volkanik kökenli zeolitlerdir.
Sonrasında ise hidrotermal ve çökerme ile sedimenter zeolitlerde elde edilmiştir. 1971 yılında yapılan araştırmalardan sonra Türkiye'de bulundukları tespit edilmiştir.1930 yılında ilk defa saf ve düzgün yapıda sentetik olarak sentezlenen zeolitler, 1960'lı yıllardan itibaren ticari anlamda üretilmiş olup pazarlanmaya başlanmıştır.

Sentetik zeolitlerin doğal zeolitlere karşılık geleni henüz üretilmemiştir. Bugüne kadar 150'den fazla sentetik zeolit üretilmiş olup, zeolitler çerçeve yapısında ve (Al-O-Si) kristal silikatlar grubunda yer almaktadırlar. Genellikle bal peteği veya kafes yapısı görünümünde olan zeolitlerin yapılarında boşluklar bulunmaktadır. Bazı katyonlar ve su, bu boşlukların içerisinde bulunabilmektedir. Özellikle bu boşluklarda toprak alkali ve alkali metaller bulunabilmektedir. Bu katyonlar zeolitlerle zayıf bağ yaptıklarından iyonları kolay bir şekilde değişebilmektedir. Bundan dolayı zeolitlerin çoğunlukla iyon değiştirici amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca gözenek yapısının içerisinde bulunan su molekülleri de ısıtılma işlemi sonucu zeolit yapıdan çok kolay bir şekilde ayrılabilmekte veya tekrar absorblanarak zeolit yapıya katılabilmektedir. Bugüne kadar yapılan araştırmalar sonucunda 48 adet doğal zeolit olduğu belirlenmiştir. Bunlardan en bilinenleri; mordenit, filipsit, şabazit, erionit, klinoptilolit, analsim, lamontit ve holandittir.

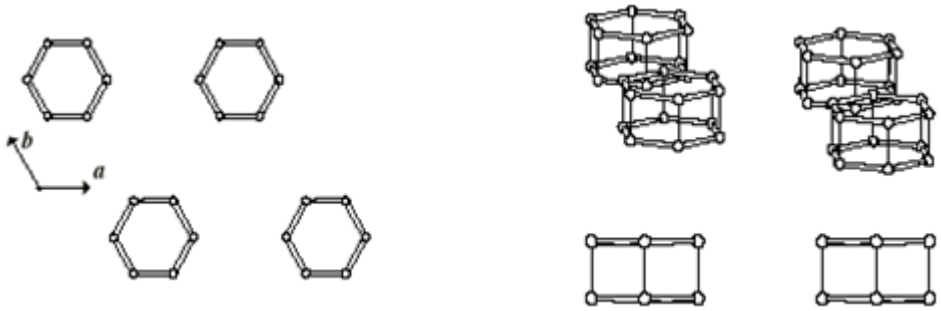
Temel yapısında $SiO_4$ veya $AlO_4$ dörtyüzlüsü bulunan zolitte merkezde Si veya Si ile yer değiştiren Al atomları bulunurken, oksijen atomları ise köşelerde bulunmaktadır.

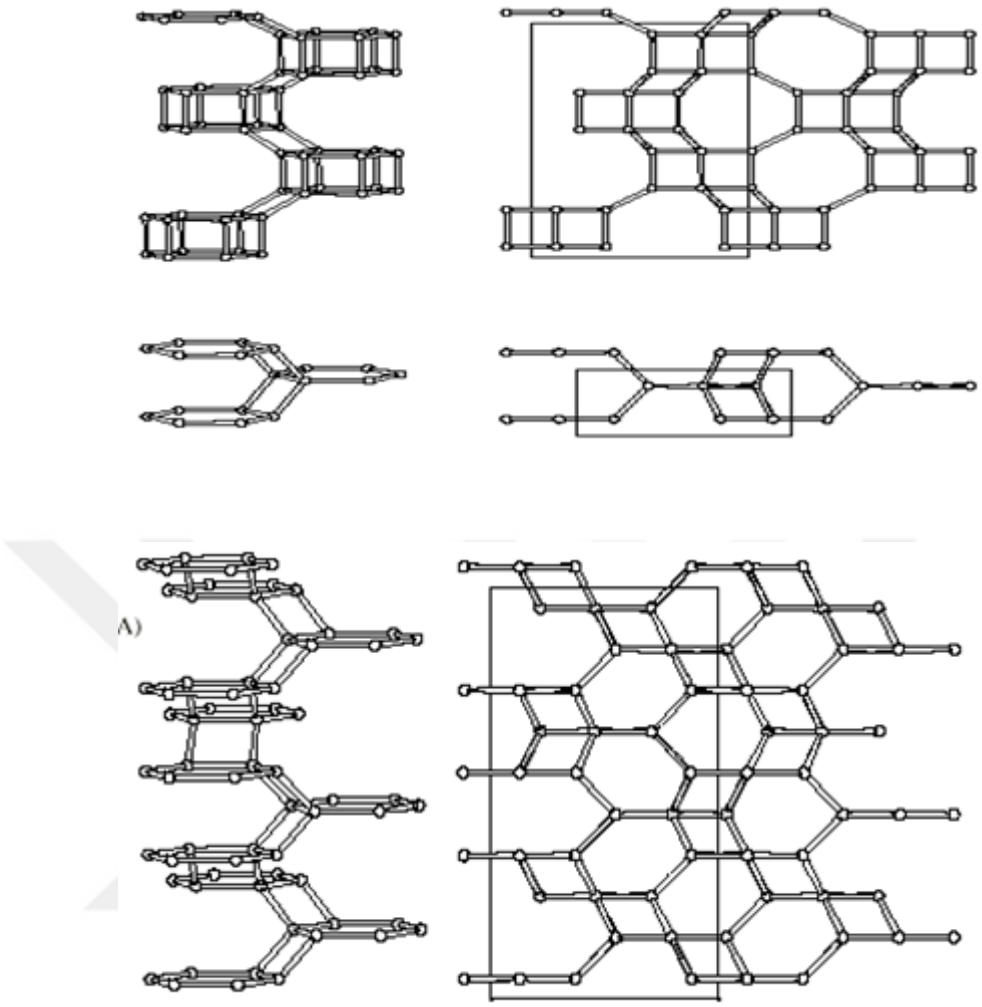



**Şekil 2.4:** Zeolit yapısının temel görünümü.

Zeolitlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri arasındaki farklılığı bu çokyüzlülerin arasındaki boşluklar ve kanallar oluşturmaktadır. Bu kanallar yapı içerisinde aynı tipte olabileceği gibi çok farklı boyutlarda da olabilmektedir. Yine bu boşluk ve kanallarda su molekülleri ile katyonlar yer almaktadırlar. Çok yüzlü yapılar içerisinde yer alan bazı katyonlar, konum itibari ile değiştirilemeyen yerlerde bulunduğundan iyon değişiminde rolleri yoktur. Zeolitlerin yapısında bulunan su molekülleri ise 100-400 °C sıcaklıklarda dehidrasyon işlemi sonucu yapıyı terk etmektedirler. Su molekülleri yapıyı terk etse de zeolitin iskelet yapısı değişmemektedir. Yapıdan ayrılan su molekülleri ile zeolitin hacminin yarısına kadar boşluklar oluşabilmektedir.

Çok yüzlü zeolit yapılar, ikincil yapıdaki iskeletlerin bir arada olması ile oluşur. Çok yüzlü zeolitlerinde bir arada bulunmasu ile üç boyutlu ve boşluk yapısına sahip iskelet yapıları meydana gelmektedir.





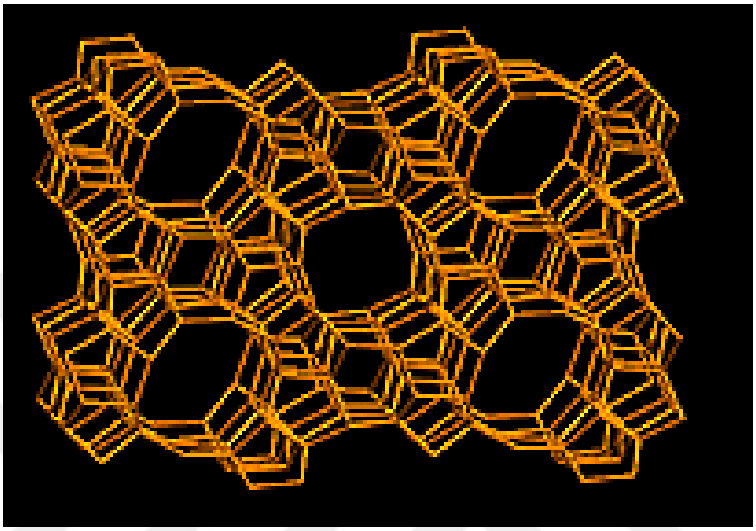
**Şekil 2.5:** Zeolit iskelet yapıları.

Su molekülleri ve katyonlarla birlikte dörtyüzlülerin iskeletinin genel kimyasal formülü ($M^{+}$, $M^{++}$)$^{d}{}_{y/d}$ [ $(Al_y\ Si_{x-y})_x\ O_{2x}$]. $nH_2O$ şeklindedir. Bu formülde genellikle $M^{+}$, Li, K, Na, olumaktadır. $M^{++}$ ise Sr, Fe, Mg, Ca, ya da Ba olabilmektedir.

Genelde Si ile aynı eşdeğerde Al katyonu bulunur ve değişim gerçekleşir. Zeolitlerin iskelet yapısında ise Al ile 2 ila 5 kata kadar değişebilen Si bulunmaktadır. Oksijen atomları ise Al ve Si atomlarının toplam iki katı kadar bulunmaktadır. Bundan dolayıdırki Si/Al oranı çok farklılık gösteren ve farklı katyonları bulunduran doğal yapıda zeolitler mevcuttur.

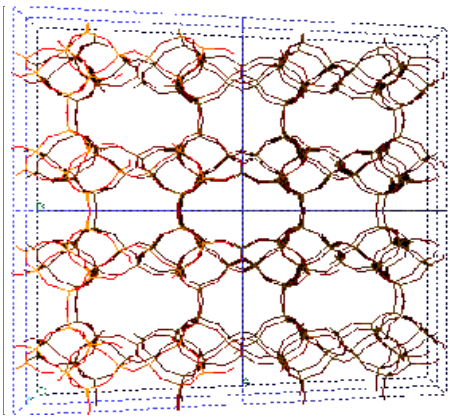
Atık su alanı, oksijen elde edilmesi, kağıt sektörü, sıvı taşıma alanı, besicilik ve tarım sektörlerinde iyon değiştirici ve absorban olarak zeolitler sıkça kullanılmaktadır. Zeolitlerin farklı kullanım alanlarında tercih edilmelerinde zeolitlerin boyutları, yüzey alanları, mineral

yapısı, kimyasal yapısı, boşluklarının hacmi, tane boyutlarının dağılımı, adsorpsiyon ve iyon değişim kapasitesi önemli rol oynamaktadır. ZSM-5 türü sentetik katalizörlerin gözenek çapı 5.1 ile 5.6 A° arasında değişirken kafes yoğunlukları ise 1.76 g /$cm^3$ 'tür. Şekil 2.6' da ZSM-5 türü zeolitlerin gözenek yapısı görülmektedir.



**Şekil 2.6:** ZSM-5 Türü zeolitlerin gözenek yapısı.

Doğal bir zeolit olan ve Türkiye'de de zengin yatakları bulunan klinoptilolitin yaklaşık gözenek çapı 5 A°, molekül yapısı ise, $(Na_3K_3)$ $[(Al_6Si_2O_372)].24$ $H_2O$ şeklindedir. Klinoptilolitin gözenek yapısı ise şekil 2.7' de görülmektedir.



**Şekil 2.7:** Klinoptilolitin gözenek yapısı.

# 3. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışması sırasında kullanılan bütün mazlemeler ve uygulanan yöntemler bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

## 3.1. MALZEME

Tez kapsamında gazlaştırma reaksiyonlarında kullanılan petrokok Akçasa Çimento A.Ş.'nin Büyükçekmece fabrikasından temin edilmiştir. Petrokokun analiz sonuçlarına bulgular kısmında yer verilmiştir. Gazlaştırma reaksiyonlarında kullanılan petrok şekil 3.1' de gösterilmiştir.



**Şekil 3.1:** Tez kapsamında kullanılan petrokok görseli.

Tez çalışmalarım kapsamında kullanılan cza ticari katalizörü İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Bölümü'nden temin edilmiştir. Yine tez kapsamında kullanılan H-ZSM5 ticari katalizörleri de TÜPRAŞ A.Ş. Ar-Ge biriminden temin edilmiştir.

Tez çalışmalarında kullandığım doğal klinoptilolit ise 0-1,5 mm özelliklerine sahip olacak şekilde Egezeolit firmasından temin edilmiştir. Temin edilen doğal zeolitin görseli şekil 3.2' de gösterilmiştir.




**Şekil 3.2:** Tez kapsamında kullanılan doğal zeolitin görseli.

Tez kapsamında kullanılan diğer malzemeler aşağıda sıralanmıştır:

- $NH_4Cl$- ( Merck, ACS,ISO,Reag. Ph Eur )
- HCl – ( Sigma –Aldrich, 30721, ACS %37 )
- Saf Su – (Millipore Direct-Q UV )
- DME Standardı - ( Sigma –Aldrich, % 99,9 )

## 3.2. YÖNTEM

Tez kapsamında uygulanan yöntemler ‘’katalizörlerin sentezi ve karakterizsyonu’’ , ‘’petrokok gazlaştırma çalışmaları’’ ve ‘’katalizör aktivite testleri ile dme eldesi’’ olmak üç ana başlık altında anlatılacaktır.

### 3.2.1. Katalizör Sentezi

Doktora tez çalışmaları kapsamında ülkemizde de bulunan klinoptilolit gibi doğal zeolitlerden yola çıkarak sentez gazından yüksek DME seçiciliğine sahip olan yeni katalizörler elde edilmesi hedeflenmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasına Yaşar ve diğ. (2017) patent başvurusunda

bulundukları, metil alkolden DME eldesi için kullandıkları katalizör hazırlama metodu kullanılmıştır.

Bu buluşta amaç $SiO_2$:$Al_2O_3$ oranının olabildiğince yükseltilmesi ve doğal zeolitten katyonların uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla, doğal zeolit $NH_4Cl$ çözeltisi ile iki kademeli katyon değişimine tabi tutulur. Sonrasında ise HCl çözeltisi ile dealüminasyon işlemi gerçekleştirilir. Devamında tekrar $NH_4Cl$ iki kademeli katyon değişimi gerçekleştirilir. Belirtilen her adımdan sonra doğal zeolit yıkanıp kurutulmaktadır.

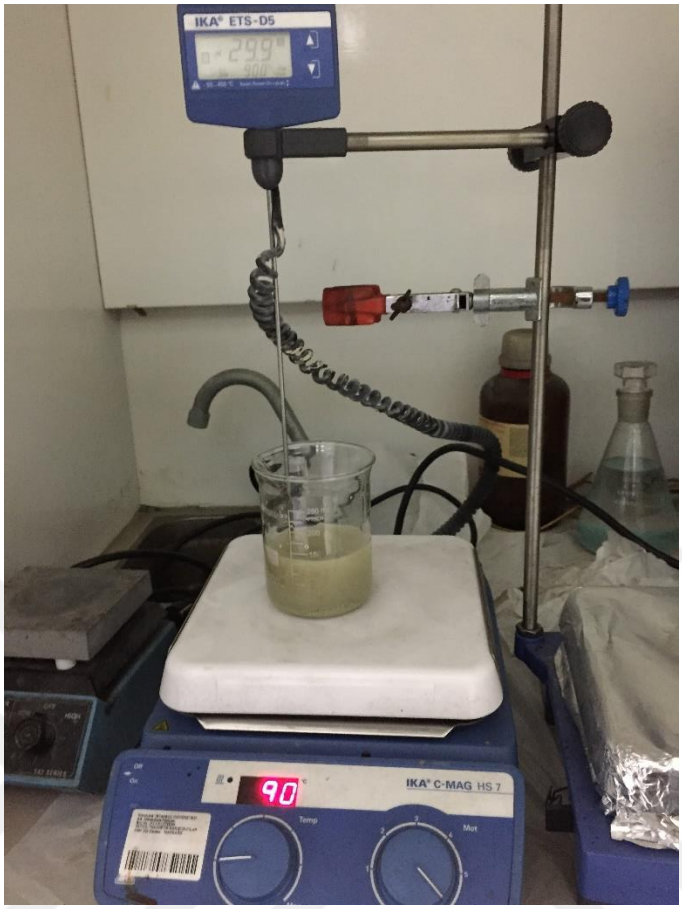
Doğal zeolitin katyonlarının uzaklaştırılması ve $SiO_2$:$Al_2O_3$ oranının yükseltilmesi için olan kimyasal işlemlerin yukarıda bahsedilen her adımı sonrasında doğal zeolit yıkanmakta ve kurutulmaktadır.

Buluşta bahsedilen doğal zeolitten hazırlanan katalizörler için uygulanan yöntem genel olarak şu şekilde ilerlemektedir; Doğal zeolitin öğütme işlemi yapılır ve 500-1500 μm fraksiyon aralığındaki zeolit alınıp kurutulur. $SiO_2$:$Al_2O_3$ oranının yükseltilmesi ve doğal zeolitin kristal yapısında bulunan Na ve K gibi katyonların yapıdan çıkarılması için üç aşamalı kimyasal işlemler gerçekleştirilir. Bu işlemlerden sonra ($NH_4^+$) içeren $NH_4^+$-Klinoptilolit elde edilmektedir. Her işlemden sonra yıkanıp kurutulan doğal zeolit, iki kademeli kalsinasyon işlemine tabi tutmaktadır. Böylece yüksek katalitik aktiviteye sahip (H+) içerikli H-Klinoptilolit katalizör ve H-Klinoptilolit'in kalsinasyonu ile katyonları uzaklaştırılan D-Klinoptilolit katalizörü elde edilmiştir.

$NH_4^+$-Klinoptilolitin farklı metal tuzları ile katyon değişimi işlemi yapılırsa, farklı metal tuzlarını içeren yeni katalizörler elde edilebilir.

Tez çalışmaları kapsamında sentez gazından doğrudan DME eldesi amacıyla aşağıda belirtilenler sırasıyla uygulanmış ve H-Klinoptilolit ve D-Klinoptilolit katalizörler elde edilmiştir.

500-1000 μm boyutunda 30 gram klinoptilolit tartılmıştır. Devamında bir etüvde hava ortamında 110-130 $^0$C' de 6-8 saat aralığında kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminden sonra klinoptilolit 500 ml bir behere alınmış ve üzerine $NH_4Cl$ çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan bu karışım 80-90 $^0$C sıcaklıkta sürekli karıştırma ortamında 6-8 saat boyunca katyon değişimine tabi tutulmuştur.




**Şekil 3.3:** Katalizörün katyon değişimi işleminin gösterimi.

Birinci katyon değişiminden sonra çözelti süzülmüş, oluşan çökelti tekrar $NH_4Cl$ çözeltisi ile 80-90 $^0$C sıcaklıkta sürekli karıştırma ortamında 6-8 saat katyon değişimine tabi tutulmuştur. İkinci katyon değişiminden sonra tekrar vakum etüvü altında süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle ikinci katyon değişimi de gerçekleştirilmiş olmuştur. İkinci katyon değişimi tamamlandıktan sonra klinoptilolit saf su ile yıkanarak 110-130 $^0$C sıcaklık aralığında 2-4 saat boyunca hava ortamında kurutulmuştur.



**Şekil 3.4:** Katalizörün süzülmesi işeleminin gösterimi.

Sonrasında oluşan çökelti HCl çözeltisi ile 70-90 $^0$C sıcaklık aralığında sürekli karıştırma 4-6 saat aralığında dealüminasyon işlemini gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminden sonra çökelti tekrar vakum altında süzülüp kurutulmuştur. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan çökelti 500 ml bir behere alınmış ve üzerine $NH_4Cl$ çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan bu karışım 80-90 $^0$C sıcaklıkta sürekli karıştırma ortamında 6-8 saat katyon değişimine tabi tutulmuştur. Birinci katyon değişiminden sonra çözelti süzülmüş, oluşan çökelti tekrar $NH_4Cl$ çözeltisi ile 80-90 $^0$C sıcaklıkta sürekli karıştırma ortamında 6-8 saat katyon değişimine tabi tutulmuştur. İkinci katyon değişiminden sonra tekrar vakum etüvü altında süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle iki defa çift katyon değişimi işlemi gerçekleştirilmiş olmuştur. Devamında ise oluşan klinoptilolit su ile yıkanarak 120 $^0$C sıcaklıkta 4-6 saat sürede hava ortamında kurutulmuştur.



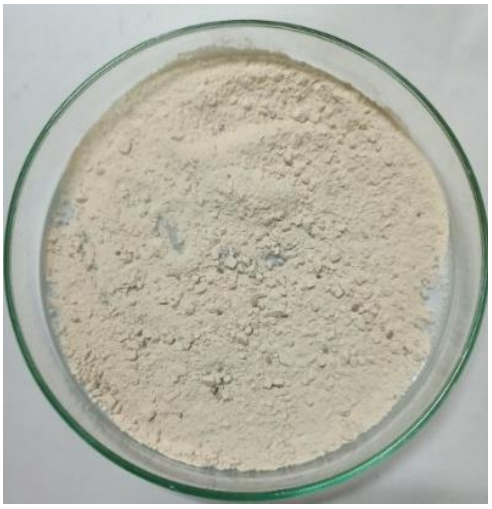
**Şekil 3.5:** Katalizörün kurutulduktan sonraki durumunun gösterimi.

Kurutulan ürünler 350 $^0$C'de kalsinasyon fırınında 4-6 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Kalsinasyon işlemi sonrasında H-Klinoptilolit katalizörü elde edilmiştir. Elde edilen H-Klinoptilolit katalizörüne ait resim şekil 3.6'da gösterilmiştir.

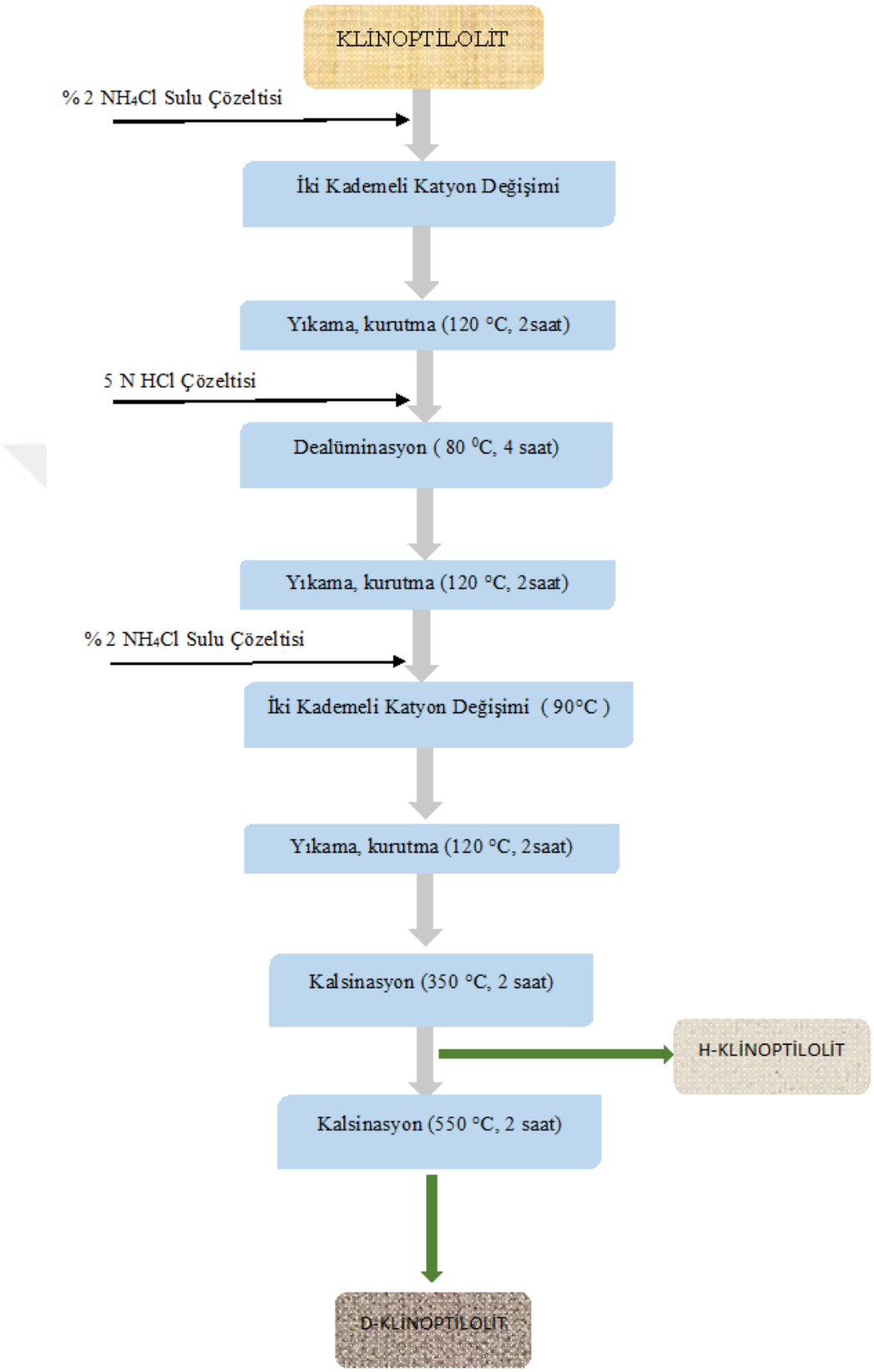


**Şekil 3.6:** H-Klinoptilolit katalizörü.

Son olarak elde edilen H-Klinoptilolitten bir miktar alınıp, kalsinasyon fırınında hava ortamında 550 $^0$C'de 4-6 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra D-Klinoptilolit katalizörü elde edilmiştir.



**Şekil 3.7:** D-Klinoptilolit katalizörü.




**Şekil 3.7:** Doğal zeolitten H-Klinoptilolit ve D-Klinoptilolit elde edilmesi yöntemi.

- HK, katyon olarak proton içeren bir katalizördür.
- DK, ise dekatyonlaşmıştır yani katyon içermez.
- Hammadde olan klinoptilolit, Na ve K katyonları içerdiğinden, HK ve DK elde etmek için önce katyon değişimi yapılmalıdır.
- Katyon değişimi iki basamakta olur, önce Na ve K iyonlarının yerine $NH_4$ katyonları geçer, sonra ilk kalsinasyonda $NH_3$ çıkışı olur ve proton türlü katalizör (HK) elde edilir.
- İkinci kalsinasyonda ise iki komşu proton aralarında bulunan bir oksijen atomu ile birleşerek su olarak yapıdan ayrılır. Ortaya katyonsuz bir kristal yapı çıkar ve DK elde edilir.
- Dealümünasyon işlemler sırasında HCl ilavesinden sonra, $AlCl_3$ gazı çıkışı olur ki bu da yapıdan Al atomlarının uzaklaştırılması ve istenen Si / Al oranının elde edilmesi içindir.

Elde edilen H-Klinoptilolit ve D-Klinoptilolit katalizörleri ile belirlenen sentez gazı bileşimlerinde 40 bar basınç altında 250 $^0$C sıcaklıkta 2 saat boyunca reaksiyonlar yürütülmüştür. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünler GC cihazında analiz edilmiş fakat DME görülememiştir.

Bununla beraber temin edilen 2 adet ticari H-ZSM5 (117) ve H-ZSM5 (360) katalizörleri ile de belirlenen sentez gazı bileşimlerinde 40 bar basınç altında 250 $^0$C sıcaklıkta 2 saat boyunca reaksiyonlar yürütülmüştür. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünler GC cihazında analiz edilmiş fakat yine DME görülememiştir. Buradan yola çıkarak bu 4 katalizörün modifiye edilmesi gerektiği görülmüştür. Bu doğrultuda bu 4 katalizör ticari olarak elde edilen CZA katalizörü modifiye edilerek yeni bir katalizör karışımı elde edilmiştir.

### 3.2.2. CZA Katalizörü İle Katalizörlerin Modifiye Edilmesi

Tez kapsamında kullanılacak olan 4 adet katalizör ile ticari CZA katalizörünün fiziksel katalizör karışımları hazırlanmıştır. Başlangıçta her bir katalizörden CZA katalizörünün ağırlıkça 3 katı kadar alınıp karışım hazırlanmış, sonrasında ise en yüksek DME verimliliğini veren katalizör karışımında, dehidrasyon katalizörünün etkisini görmek için CZA katalizörünün ağırlıkça diğer

katalizörlere göre iki katı alınarak katalizör aktivasyon reaksiyonları aynı şartlarda tekrar edilmiştir.

Katalizörlerin karışımlarının hazırlanmasında aşağıdaki yöntemler sırasıyla uygulanmıştır; Katalizör karışımları belirlenen oranlarda tartılarak bir agar içine alınır. Agar içine alınan katalizörler fiziksel karışımı sağlamak için uzun süre karıştırılır.



**Şekil 3.8:** Katalizörlerin agar içerisinde karıştırılması.

Hazırlanan katalizör karışımı pellet aparatının içerisine yerleştirilir ve iyice sıkıştırılarak pelletlenir. Pellet hazırlamada kullanılan pellet aparatı şekil 3.10'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.9:** Pellet hazırlama aparatı.

Pellet haline getirilen katalizör karışımı tekrar bir agra alınır, hafifçe ezilir, devamında elek sistemine alınır ve elenir. Elek sisteminde 0.25-0.355 partikül boyutu aralığında kalan kısım alınarak tartılır ve bu karışım sentez gazından DME eldesi için kullanılır. Pellet haline getirilen katalizör karışımlarının elendiği elek sistemi şekil 11'de gösterilmiştir.




**Şekil 3.10:** Katalizörlerin elendiği elek sistemi.

### 3.2.3. Katalizörlerin Karakterizasyon Analizi

Tez kapsamında elde edilen katalizörler, bu katalizörlerin elde edilmesi için kullanılan doğal zeolit ve ticari olarak temin edilen CZA, HZSM5 (117) ve HZSM5 (360) katalizörlerini karakterize edilmek adına XRD, SEM, TEM, BET, TGA, Elemental Analiz, FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

#### *3.2.3.1. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)*

Toz numunelerin, X-ışını kırınım analizleri malzemelerin kristal yapısı ve kristal boyutlarının belirlenebilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Numuneye gönderilen belirli dalga boyundaki X-ışını, kristal örgü düzlemi ile θ açısı yapar ve aynı açıyla geri yansır. Yansıma açısı (θ) ile kristal örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında Bragg yasası adı verilen bir bağıntı vardır.

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe bulunur. XRD analizi sonucunda her bir kristaldeki d değeri, 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir.

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi bilim ve teknoloji uygulama ve araştırma merkezinde bulunan PANalytical Empyrean marka modelindeki cihazda malzemenin kristal yapısını almak için ölçüm alınmıştır. X-ray tüp Cu K-alpha 1.56 45 Kv 40 Ma'de $5^0$-$80^0$ 2theta aralığında XRD toz kırınım desenleri elde edilmiştir.



**Şekil 3.11:** XRD cihazı görseli.

### *3.2.3.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)*

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda

meydana gelen etkilerin uygun algılayıclarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Tez çalışmalarımız kapsamında yapılan SEM analizleri Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi merkez laboratuvar bünyesinde bulunan FEİ Marka ve QUANTA FEG 250 Model SEM cihazında yaptırılmıştır.




**Şekil 3.12:** SEM cihazı görseli.

### *3.2.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)*

Tez çalışmalarımız kapsamında yapılan SEM analizleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi bilim ve teknoloji uygulama ve araştırma merkezinde bulunan JEOL TEM-1400-EDX cihazında yapılmıştır.




**Şekil 3.13:** TEM cihazı görseli.

### *3.2.3.4. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR Analizi)*

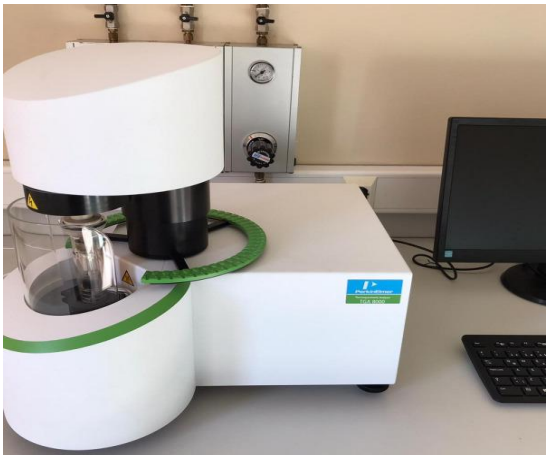
FT-IR analizi katalizörlerin kimyasal analizinde, moleküler yapıların karakterizasyonu ve bağların tespitinde kullanılmaktadır. Örneklerin fonksiyonel gruplarını belirlemek için PerkinElmer Spectrum 100 marka model FT-IR spektrometresi 4000-650 $cm^{-1}$ aralığında ölçüm alınmıştır.



**Şekil 3.14:** FTIR cihazı görseli.

### *3.2.3.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)*

Reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin yüzeyinde oluşan karbon miktarının belirlenmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi bilim ve teknoloji uygulama ve araştırma merkezinde bulunan Perkin ELMER TGA-8000 marka modelindeki cihazda ölçüm alınmıştır. 30-900 $^0C$ sıcaklık aralığında 10 0/dk hızda analizler gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.15:** TGA cihazı görseli.

### *3.2.3.6. BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı*

BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile brunauer, Emmet ve Teller ( BET ) yöntemi ile 77$^{o}$K'deki sıvı azot ortamında, azot ($N_2$) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır. Analiz sonuçlarında tek ve çok noktalı BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi BJH gözenek boyutu dağılımı değerleri verilmektedir.

Malzemelerin yüzey alanı ve gözenek karakterizasyonu için Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Quanta chrome Instruments Quadrasorb SI Brunauer–Emmett–Teller (BET) marka model analiz cihazında ölçüm alınmıştır.




**Şekil 3.16:** BET yüzey alanı ölçüm cihazı görseli.

## 3.2.4. Petrokok Gazlaştırma Çalışmaları

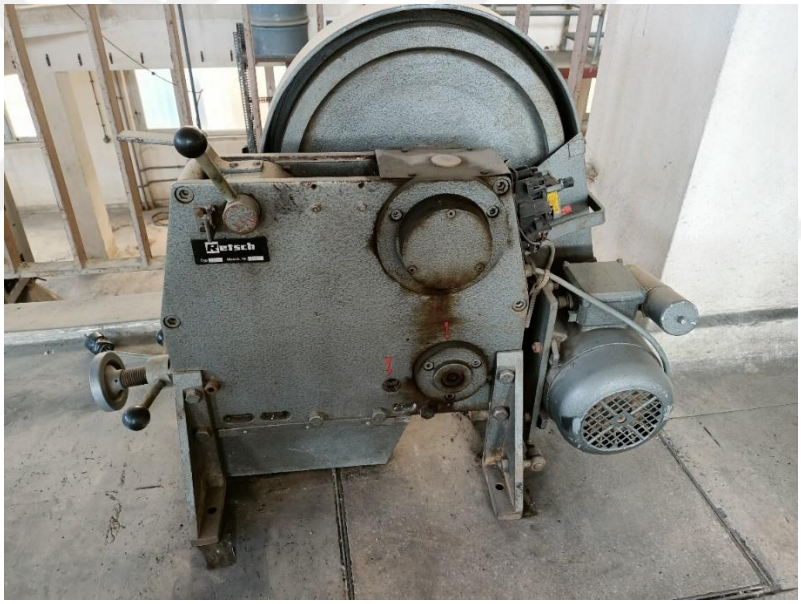
Bu kısımda petrokokun gazlaştırma işlemi için hazırlanması ve sonrasında gazlaştırma işlemleri ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

### *3.2.4.1. Petrokok Hazırlama Aşamaları*

Petrokok, gazlaştırma işlemine tabi tutulmadan önce kurutma, öğütme, eleme ve tanecik boyutuna göre ayırma olmak üzere bazı fiziksel ön işlemlerden geçirilmiştir. Bu işlemlerden bahsedecek olursak;

Petrokokun taneciklerinin birbirine yapışmasından dolayı öğütme ve eleme işlemlerini olumsuz etkilenmemesi adına petrokokun nem içeriğinin azaltılması planlanmıştır. Bunun için petrokok bir kaba genişçe yaydırılmış ve yetmiş iki saat boyunca oda sıcaklığında kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Kurutma işleminden sonra petrokok çeneli kırıcı ile daha küçük parçalara ayrıştırılmıştır. Parçalama işleminde kullanılan Çeneli Kırıcı şekil 3.17'de belirtilmiştir.




**Şekil 3.17:** Çeneli kırıcı görseli.

Parçalama işleminden sonra petrokok öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Petrokok yaklaşık 5 kg kapasiyete sahip olan ve paslanmaz çelik malzemeden üretilen bilyeli değirmende öğütülmüştür. Öğütme işlemleri 6 saatte 50 dev/dk hızda gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminde kullanılan bilyeli değirmenin görseli şekil 3.19'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.18:** Bilyalı değirmen görseli.

Öğütülen petrokok şekil 3.20'de gösterilen elek sarsma cihazı ile 200 dev/dk'de 30 dk şartlarında eleme işlemine tabi tutulmuştur. Eleme işlemininden sonra petrokok, <100, 100, 250, 500, 630, 800 ve 2500 μm olacak şekilde tanecik boyutlarına göre ayrılmıştır. Ayırma işleminden sonra daha önce yapılan ön çalışmalar ve literatür çalışmalarından da yola çıkarak 250 μm tanecik boyutuna sahip petrokok çalışmalarda kullanılmıştır.




**Şekil 3.19:** Titreşimli elek sarsma sistemi ve eleklerinin görseli.

### *3.2.4.2. Sürüklemeli Akışkan Yataklı Gazlaştırma Sistemi*

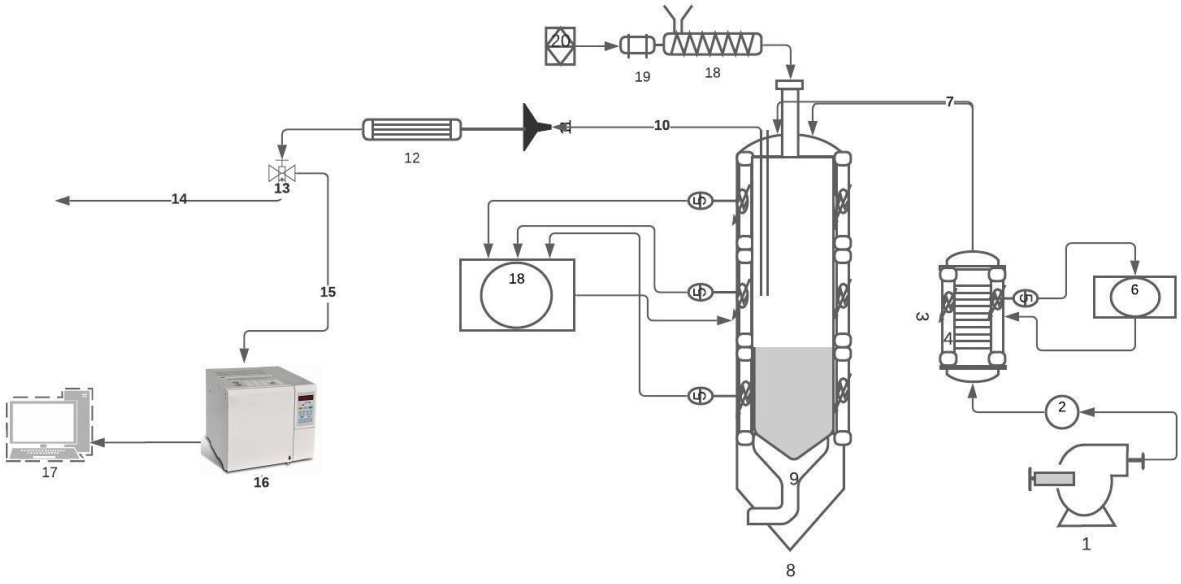
Petrokokun gazlaştırılması adına çalışmalara TÜBİTAK MAM' da bulunan laboratuvar ölçekli sürüklemeli akışkan yataklı sistemde başlanılmıştır. 1 yıla yakın süre boyunca bu sistem üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan analizler sonucunda petrokukun tutuşma sıcaklığının ve reaktivetisinin düşük olması ve yanma süresinin uzun olması nedenlerinden dolayı sabit yataklı veya akışkan yataklı sistemlerde gazlaştırmanın verimli olmayacağı görülmüştür. Tübitak MAM'da yürütülen çalışmalara ait veriler tezin bulgular kısmında sunulmuştur. Bundan dolayı sürüklemeli akışkan yataklı bir sistem tasarlanıp, çalışmalar bu sistemde yürütülmüştür.



**Şekil 3.20:** Laboratuvar ölçekli sürüklemeli akışkan yataklı sistemi.

### *3.2.4.3. Pilot Ölçekli Çift İşlevli Gazlaştırma Sistemi*

Gazlaştırma reaksiyonları; İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Bölümünde tasarımı ve üretimi yapılan gazlaştıma ünitesi, hava ünitesi, besleme ünitesi ve analiz ünitesi olmak üzere 4 ana ünitesi olan pilot ölçekli çift işlevli gazlaştıma sisteminde gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 3.21:** Pilot çlçekli çift işlevli gazlaştırma sistemi şematik gösterimi.

Çift işlevli gazlaştırma sistemi sırasıyla; kompresör (1), akış ölçer (2), hava ön ısıtma reaktörü (3), ön ısıtma reaktörü rezistansları (4), ön ısıtma reaktörü sıcaklık ölçeri (5), ön ısıtma reaktörü sıcaklık kontrol edicisi (6), hava besleme hattı (7), gazlaştırma reaktörü (8), konik parça (9), gazlaştırma ürünleri tahliye hattı (10), filtre (11), sipiral soğutucu (12), iğne vana (13), gaz tahliye hattı (14), ürün analiz hattı (15), gaz kromotografisi (16), bilgisayar (17), vidalı ekstrüder (18), besleme tankı (19) ve besleme motoru (20) parçalarından oluşmaktadır.

Petrokokun gazlaştırma reaktörüne farklı hızlarda beslenmesini sağlamak amacıyla ekstrüder, redüktör, motor ve sürücüden oluşan besleme ünitesi tasarlanmış ve imal edilmiştir. Petrokok, 4 kg kapasiteli ve sonsuz dişli vidadan oluşam bir ekstrüder vasıtası ile diğer destek elemanlarının yardımıyala gazlaştırma reaktörüne beslenmiştir. Gazlaştırma reaktörüne beslenen petrokukun miktarını belirlemek amacıyla farklı besleme ünütesine farklı miktarlarda

petrokok eklenerek, besleme hızı testleri yapılmıştır. Yapılan besleme hızı testlerinde besleme hızının 1 g/dk'ya kadar düştüğü görülmüştür.

Besleme hızı testlerinde çok düşük devirlerde bile zamana bağlı olarak aynı miktarlarda petrokok beslemesi yapıldığı tespit edilmiştir.



**Şekil 3.22:** Gazlaştırma sistemi besleme ünitesi.

Gazlaştırma reaksiyonları, APM malzemeden yapılmış olan 128 mm çap ve 2000 mm yüksekliğe sahip olan gazlaştırma reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma reaktörü demir-nikel-krom alaşımından üretilmiştir ve 1250 $^{0}$C sıcaklığa kadar dayanabilmektedir. Reaktörün üst kısmında 10 mm et kalınlığında olan ve paslanmaz çelikten malzemeden imal edilen bir reaktör başlığı bulunmaktadır. Bu reaktör başlığı, hava ve besleme ünitesinden gelen ürünleri reaktöre beslemek ve aynı zamanda reaktörde oluşan gazların dışarı alınmasını sağlamak amacıyla tasarlanmıştır. Reaktör ile reaktör başlığı arasındaki sızdırmazlığı gidermek amacıyla

sıcaklığa dayanıklı silikon conta kullanılmıştır. Reaktör başlığında gaz girişlerini sağlamak amacıyla iki adet gaz giriş bölümü ve petrokokun girişi için ayrıca besleme ünitesine bağlı bir hat bulunmaktadır. Reaktör içerisinde oluşan gazların dışarı alınması için reaktörün tam ortasından bir gaz çıkış borusu reaktör başlığına sabitlenmiştir. Reaktörün iç sıcaklığını ölçmek amacıyla ise paslanmaz çelikten imal edilmiş ısıl çift yuvası reaktör başlığına bağlanmıştır.




**Şekil 3.23:** Gazlaştırma sistemi reaktörü ve ön ısıtma reaktörü görseli.

Sürüklemeli akışkan yatak reaktörüne siklon yatak özelliği kazandırılması amacıyla reaktörün alt kısmına konik bir parça bağlanmıştır. Paslanmaz çelikten imal edilen bu parçanın alt kısmında reaksiyon sonucu oluşan kül vb. katı parçaların alınmasını sağlayan bir kapak bulunmaktadır. Bu konik parça ile reaktöre beslenen petrokok dairesel hareketler yaparak ilerlemiş ve petrokok taneciklerinin reaktör içerisinde daha fazla kalması sağlanılarak daha etkili bir gazlaştırma işleminin yapılması gözetilmiştir.



**Şekil 3.24:** Gazlaştırma sistemi sıcaklık kontrol paneli.

Gazlaştırma reaksiyonlarında ulaşılmak istenen sıcaklıklara çıkabilmek için 18 cm çap ve 50 cm yüksekliğe sahip olan 3 farklı elektrikli fırın tasarlanmıştır. Bu fırınlar birbirinden bağımsız olarak çalışabilmektedirler. Bu fırınların sıcaklığını ölçebilmek amacıyla reaktör yatağına temas eden ısıl çiftler tasarlanmıştır. Reaktörün sıcaklığının kontrolü ise reaktörden bağımsız olarak elektrikli fırınlara bağlı olarak çalışan sıcaklık kontrol panoları ile sağlanmaktadır.

Reaksiyonlarda reaktif gaz olarak hava kullanılmıştır. Hava kaynağı olarak 100 L hacme sahip olan bir kompresör kullanılmış ve kompresörün çıkış basıncı bir atm. basınca ayarlanmıştır. Reaktöre gönderilen havanın miktarı ise bir akış ölçer ile ayarlanmıştır. Gazlaştırma reaksiyonlarında, reaktörün iç sıcaklığının düşürülmemesi için reaktöre gönderilen havanın ön ısıtma işlemine tabi tutulması gerektiği görülmüştür. Bu amaçla, 12 cm çap ve 72 cm uzunluğa ve 350 $^{0}$C çalışma sıcaklığına sahip paslanmaz çelikten üretilmiş olan bir tüp reaktörün içerisinden gazlaştırma reaktörüne gönderilen hava geçirilmiştir. Bu reaktörde ısıtılan hava cam yünü ile izolasyonu yapılan borular vasıtası ile reaktör başlığında bulunan çift hava girişi borularından gazlaştırma reaktörüne beslenmiştir.




**Şekil 3.25:** Pilot ölçekli sürüklemeli akışkan yataklı sistemi genel görünümü.

Gazlaştırma reaksiyonları sonucu gaz çıkış borusundan alınan gaz bileşimi, oluşan tortuları ve kirlilik veya sürüklenen büyük çaptaki ürünleri tutabilmek için 100 μm elek çapına sahip paslanmaz çelik bir filtreden geçirilmektedir. Bu filtre belirli aralıklarla temizlenerek sistemin tıkanmasının önüne geçilmiştir. Filtreden geçen gazlar sipiral soğutucuya gönderilerek çıkış gazlarının oda sıcaklığına kadar düşürülmesi sağlanmıştır. Sipiral soğutucunun dışında ise bir iğne vana bulunmaktadır. Bu iğne vana vasıtası ile çıkan gazların bir kısmı analiz için analiz ünitesine yönlendirilirken, bir kısmı ise dışarı atılmaktadır. Analiz ünitesine gelen gaz bileşimi, Agilent 7820A Gaz Kromatografisi ile analiz edilmiştir.




**Şekil 3.26:** Gaz kromotografisi cihazı.

**Tablo 3.1:** Analiz ünitesinin özellikleri ve çalışma koşulları.

| | |
|---|---|
| Model | Agilent 7820A |
| Kolon | Molesieve-HP PLOT, 30 m x 0,53 mm I.D. (P/N 19095P-MS6) |
| Dedektörler | TCD ve FID |
| Taşıyıcı Gaz | Argon, 5 ml/dk |
| Fırın Şartları | 50°C (5 dk), 25°C/dk 200°C'ye |

Çalışma kapsamında özellikleri bahsedilen pilot ölçekli çift işlevli gazlaştırma siteminde, sıcaklık, tanecik büyüklüğü, petrokok besleme hızı ve reaktif gaz besleme hızı gibi farklı değişkenler incelenmiştir. Gazlaştırma reaksiyonları 850, 950 ve 1050°C sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. 250, 500 ve 800 μm tanecik boyutlarında petrokok beslemesi ve 100-350 Nl/s hava beslemesi hızlarının etkileri üzerine bir dizi çalışmalar yürütülmüştür. Çift işlevli gazlaştırıcıda elde edilen gazların bileşimine ait verilere tezin bulgular kısmında yer verilmiştir.

### 3.2.5. Sentez Gazından Dimetileter Eldesi

Bu kısımda sentez gazından DME eldesi adına tasarlanan sistemler ve uygulanan yöntemler detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

#### *3.2.5.1. Mikroreaktör Sistemi*

Gazlaştırma ünitesinden elde edilen sentez gazından dimetileter elde edilmesi adına farklı reaktör tipleri ve şartlarda çalışmalar yürütülmüştür. İlk olarak İstanbul Üniversitesi kimya mühendisliği bölümünde bulunan 10 ml hacime sahip paslanmaz çelikten yapılmış olan kesikli mikroreaktörde atmosferik basınç altında çalışmalar yürütülmüştür.



**Şekil 3.27:** Kesikli mikroreaktörün görseli.

Reaksiyonlarda sıcaklık kapalı bir kabin içerisinde yer alan akışkan kum banyosu ile ayarlanmaktadır. Kum banyosuna alttan bir kompresör ile beslenen hava ile kum banyosunun akışkanlığı sağlanmıştır. Ayrıca reaktörün içerisine bir bilya yerleştilmiştir. Bu bilyanın amacı sistemin sahip olduğu ve aşağı ve yukarı hareket sağlayan karıştırma sistemi ile beraber homojen bir karıştırma sağlamaktır.



**Şekil 3.28:** Kum banyosu cihazı.




**Şekil 3.29:** Dikey karıştırmalı sistemin görseli.

Kum banyosunda yapılan çalışmalarda, katalizör yüklü kesikli reaktöre gazlaştırma reaktöründen gelen sentez gazı bileşimi atmosferik basınç altında beslenmiştir. Sonrasında kum banyosunun sıcaklığı 300 $^0$C' ye ayarlanmış ve 2 saat boyunca karıştırma yapılarak reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonucu analiz ünitesinde analiz edilmiştir fakat literatürde de belirtildiği üzere kesikli reaktörlerde ve atmosferik basınç altında dimetileter dönüşümü gözlemlenmemiştir. Sonrasında ise, kesikli reaktöre katalizör yüklenerek sentez gazı bileşimi simüle edilmiş, 50 bar basınçlı $H_2$/CO: 2 olacak şekilde doğrudan sentez gazı beslemesi yapılmıştır. Katalizör ve gaz bileşimi kum banyosunun sıcaklığı 300 $^0$C' ye ayarlanarak 2 saat boyunca karıştırma yapılarak reaksiyona tabi tutulmuştur. Analiz edilen sonuçlar irdelendiğinde yüksek basınç altında olsa dahi kesikli reaktörde dimetileter elde edilemediği görülmüştür.

#### *3.2.5.2. Gazlaştırma Ürünlerini Basınçlandırma Çalışmaları*

Yapılan literatür araştırmaları neticesinde sentez gazından dimetileter edilebilmesi adına en az 30 bar basınç altında sabit yataklı reaktör sistemlerinin yoğun olarak kullanıldığı görülmüştür. Bu doğrultuda gazlaştırma reaktöründen çıkan sentaz gazı bileşiminin basınçlandırılarak bir tüpte toplanması sonrasında ise bu tüpteki sentez gazının sabit yataklı ve yüksek basınçlı bir reaktör sisteminde reaksiyona tabi tutulması planlanmıştır. Bu amaçla öncelikle gazlaştırma reaktöründen çıkan gaz bileşimi bir balona toplanmıştır. Balonda toplanan gaz bileşimi, 24 lt hacme sahip kompresörün haznesine bağlanarak burada 8 bar basınca kadar sıkıştırılmıştır. Sonrasında ise özel olarak üretilen çift kademeli kompresör vasıtası ile çalışan 2 adet yüksek basınç pompası ile basınçlandırma işlemi gerçekleştirilip, 1 lt hacime sahip çelik tüpün 60 bar basınca kadar sentez gazı ile doldurulması sağlanmıştır.

Çelik tüpte toplanan gazın dimetileter eldesi için reaksiyona tabi tutulmadan önce bileşimi analiz edilmek istenmiştir. Bu doğrultuda çelik tüpün çıkışına basınç düşürücü vana takılıp vananın çıkışı 1 bar basınca ayarlanmıştır ve gaz bileşimi GC cihazında analiz edilmiştir. Bu analizler sonucunda da görülmüştür ki, gazlaştırma reaktöründen çıkan gazın bileşimi ile aynı gazın basınçlandırılmasından sonra elde edilen gazın bileşimi aynı olmamaktadır. Bu öngörüyü doğrulayabilmek adına bu çalışma birçok kez tekrar edilmiştir. Fakat yinede aynı gaz bileşimine ulaşılamamış, dimetileter elde edilebilmesi bu yolla basınçlandırılan gaz bileşiminin uygun olamayacağı görülmüştür.



**Şekil 3.30:** Basınçlandırma sisteminin görseli.

### *3.2.5.3. Gaz Bileşimlerinin Simüle Edilmesi*

Gazlaştırma reaktöründen elde edilen gaz bileşiminin doğrudan basınçlandırılması sonucu beklenen gaz bileşiminin görülememesi sonrasında, gazlaştırma reaktöründen çıkan atmosferik basınçtaki gaz bileşiminin simüle edilerek bu gaz bileşiminde reaksiyonların devam ettirilmesi yoluna gidilmiştir. 50 bar basınç ve $H_2$/CO: 2 oranında simüle gaz bileşimi elde edebilmek için öncelikle şekil 3.32'de ki gibi iki adet yüksek basınca dayanıklı ve 1 lt hacime sahip paslanmaz çelik tüplerle bir düzenek oluşturulmuştur.




**Şekil 3.31:** Çelik tüp düzeneğinin görseli.

Bu tüplere sırasıyla 67 bar basınçta $H_2$ ve 33 bar basınçta CO beslemesi yapılmıştır. Bir süre sonra düzeneğin ortasında bulunan vana açılarak gazların karışması sağlanmıştır. Sistem bu şekilde bir gece bekletildikten sonra sistemin 50 bar basınçta dengeye geldiği görülmüştür. Dengeye gelen bu gaz bileşiminin analizini yapmak için ortada bulunan iğne vananın çıkışına basınç düşürücü vana bağlanmış ve çıkış basıncı 1 bar olacak şekilde ayarlanarak GC cihazında gaz bileşimi analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları tezin bulgular kısmında sunulmuştur. Analiz sonuçlarından gaz bileşiminin homojen bir şekilde karışmadığı görülmüştür. Bunun sebebi olarakta gazların düfüzlenme hızları arasındaki fark olabileceği düşünülerek, tüplerin ısıtılmasına karar verilmiştir.

Bu doğrultuda yine yüksek basınçlı tüp düzeneğine 67 bar basınçta $H_2$ ve 33 bar basınçta CO beslemesi yapılmıştır. Sonrasında ise şekil 3.33'te görüldüğü gibi kontrol edici ile sıcaklığı kontrol edilen kelepçeli ısıtma sistemi tasarlanmış ve tüpler yaklaşık 150 $^0$C'ye kadar ısıtılmıştır. Isıtma sonucunda da yukarıda bahsedildiği gibi 1 gün basıncın dengeye gelmesi beklenmiş ve gaz bileşimi GC' de analiz edilmiştir. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanmıştır. Analiz sonuçlarından, ısıtılmadan yapılana görece daha homojen karışım olduğu gözlemlense de teorik olarak beklenen sonucun çıkmadığı görülmüştür.

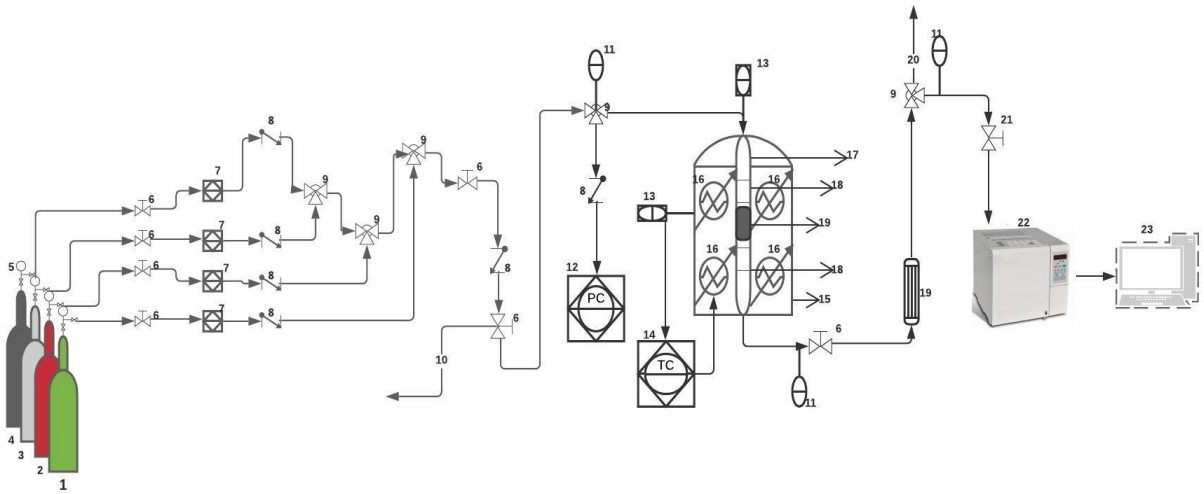


**Şekil 3.32:** Isıtmalı çelik tüp düzeneğinin görseli.

Yukarıda bahsedilen yöntemler ile istenilen sonucun elde edilememesinden sonra istenilen gaz bileşiminin hazırlanması ve reaksiyonların gerçekleştirilmesi adına akış ölçerler ile gaz bileşiminin kontrol edildiği, sahip sabit yataklı, yüksek basınçlı ve sürekli akışlı bir reaksiyon sisteminde çalışmalarımızın devam ettirilmesine karar verilmiştir.

### 3.2.6. Sentez Gazından DME Eldesi Reaksiyon Sistemi

Doktora tez çalışmalarımızın devamı İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği bölümü proses ve reaktör tasarımı laboratuvarında kurulan şekil 3.34'te şematik gösterimi verilen özel yapım yüksek basınçlı reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 3.33:** Yüksek basınçlı reaksiyon sistemi şematik gösterimi.

Reaksiyon sistemi genel olarak üç ana kısım olacak şekilde tasarlanmıştır. Birinci kısımda, sisteme beslenen gazlar (1: $N_2$, 2: $H_2$, 3: CO, 4: $CO_2$), regülatörler (5), iğne vanalar (6), gazların ayarlandığı akış ölçerler (7), çekvalfler (8), 3 yollu vanalar (9), akış ölçerlerin düzenlendiği pano, fazla gazın tahliye edilmesini sağlayan çıkış hattı (10) ve gaz basıncının ayarlandığı yüksek basınçlı regülatörden oluşmaktadır. İkinci kısım, basınç ölçer (11), basınç kontrol ünitesi (12), sıcaklık ölçer (13), sıcaklık kontrol ünitesi (14), katalizörlerin yerleştirildiği katalizör yatağı (19), basınçlandırma reaktörü (17), dolgu malzemeleri (18), reaktörün istenilen sıcaklığa çıkmasını sağlayan tüp fırın (15), ısıtmayı sağlayan rezistaslar (16), çıkış gaz basıncı göstergesi (11) ve soğutma suyu ünitesinden(19) oluşmaktadır. Üçüncü kısım ise bir adet iğne

vana (21), fazla gazların tahliye edildiği tahliye hattı (20), çıkış basıncı kontrol ünitesi, reaksiyon snucu çıkan gazların ölçüldüğü gaz kromotografi (22) cihaz ve anzliz sonuçlarının izlendiği bilgisayardan (23) oluşmaktadır. Sistemde bulunan tüm ekipmanlar ve bağlantı parçaları, paslanmaz çelikten imal edilmiş boru hatları ile birleştirilmiştir.



**Şekil 3.34:** Yüksek basınçlı reaksiyon sistemi görseli.

Reaktör sistemine beslenen gazlar, basınçlı tüplerden regülatörler vasıtasyla sisteme gönderilmektedir. Besleme gazlarının akış hızları kütle akış ölçerler vasıtası ile istenilen orana getirilmiştir. Reaksiyonların gerçekleştirildiği reaktör ¼' lük çelik bir borudan üretilmiştir. Reaktör ısıtma fırınının içerisine yerleştirildikten sonra, tüm bağlantı ekipmanlarının sızdırmazlık kontrolleri yapılıp reaksiyonun ön işlemleri başlatılmaktadır. Reaksiyonun ön işlemlerinde bağlantı hatları 200 $^{0}$C'ye kadar ısıtılmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan tüm ürünlerin gaz olarak anzliz cihazına iletilmesi sağlanmış olmaktadır. Reaksiyon sonrası,

reaktörden çıkan ürünler Agilent 6890 N gaz kromotografi cihazında mevcut olan TCD ve FID dedektörleri ile analiz edilmektedir.



**Şekil 3.35:** Ürünlerin analiz edildiği gaz kromotografisinin göreseli.

Oluşturulan metdun toplam analiz süresi 27 dakikadır. Metodun soğuması ve dengeye gelme süresi ile beraber yaklaşık 30. dakikadan sonra tekrar analiz yapılabilmektedir. Gaz kromotografisi cihazının metodu aşağıda verilmiştir.

**Tablo 3.2:** Reaksiyonun analiz edildiği gaz kromotografisinin metodu.

| Başlangıç Sıcaklığı, °C | Bekleme Süresi, dk | Sıcaklık Artış Hızı, °C/dk | Son Sıcaklık, °C |
|---|---|---|---|
| 50 | 3 | - | 50 |
| 50 | 1 | 25 | 150 |
| 150 | 2 | 25 | 200 |
| 200 | 3 | 50 | 250 |
| 250 | 4 | - | 250 |

Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin kromotogramda yerlerinin belirlenmesi adına, GC cihazının kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemi gerçekleştirmek adına sisteme beslenen gazların ve sistemden alınması muhtemelen ürünlerin saf halleri sisteme beslenmiştir. Kalibrasyon için bu işlem üç kez tekrar edilmiş ve bu tekrarların ortalaması alınmıştır. GC cihazından okunan değerler ile besleme miktarları üzerinden her bir gazın kalibrasyon faktörleri (β) hesaplanmıştır. Kalibrasyon faktörler hesabı yapılırken $\beta N_2 = 1,0$ kabul edilmiş diğer gazların kalibrasyon faktörleri azot gazının kalibrasyon faktörü baz alınarak hesaplanmıştır. Besleme gazlarının ve ürünlerin kalibrasyon faktörleri ve alıkonma süreleri tablo 3.3' te gösterilmiştir.

**Tablo 3.3:** Ürünlerin gaz kromotografisindeki alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri.

| Gazın Adı | Gazların Alıkonma Süresi, dk | Kalibrasyon Faktörü, β |
|---|---|---|
| CO | 24 | 0,8031 |
| $CO_2$ | 4,6 | 1,1515 |
| $H_2$ | 20,96 | 7,1963 |
| $N_2$ | 22,12 | 1 |
| $CH_3OH$ | 9,67 | 61,887 |
| DME | 10,1 | 155,01 |
| $CH_4$ | 23,5 | 138 |

Katalizörlerin sisteme yerleştirilmesi ve reaksiyonun başlatılma prosedürü sırasıyla aşağıda belirtilmiştir.

- Reaktörün bir tarafına kuvars cam yünü koyulur ve ortasına gelecek şekilde ilerlettirilir. Sonrasında aynı tarfından reaktörün ağzına gelecek kadar silisyumkarbür doldurulur ve reaktörün o tarafı kapatılır.
- Reaktörün diğer tarafında ise 1,5 garam katalizör yüklenir. Katalizörden sonra kuvars cam yünü ileva edilir ve katalizörün her iki taraftan kuvars cam yünü ile desteklenmesi

sağlanır. Bu şekilde katalizör yatağı hazır hale gelmiş olur. Sonrasında tekrar silisyumkarbür ilave edilerek reaktörün diğer tarafıda tam olarak doldurulur ve reaktörün diğer tarfı da kapatılır.

- Çelik reaktör fırının tam ortasına yerleştirilir. Fırın iyice kapatılır ve reaktörün bağlantıları yapılarak kaçak testi gerçekleştirilir.
- Fırın açılıp sistemin 200 $^0$C'de ön ısıtması yapılır. Devamında ise sitemden $H_2$ gazı geçirilir ve katalizörün 240 $^0$C'de 2 saat boyunca şartlanması sağlanır.
- Sisteme beslenen gazlar kütle akış ölçerler ile istenilen değerlere ayarlanır. Sitem basınçlandırılır ve sistemin istenen basınçta sabit olması beklenir. Sonrasında ise sistemin sonundaki iğne vana açılır ve sistemden gaz akışı sağlanır. Sistemden geçen gazın bir kısmı GC cihazına analiz için gelirken diğer kısmı ise çeker ocağa bağlanıp dışarı verilir.
- Sistem istenilen sıcaklığa geldikten sonra reaksiyon için belirlenen süre beklenir. Bu arada GC cihazı açılır oluşturulan metodun dengeye gelmesi beklenir. İstenilen süre geçtikten sonra GC cihazında metod başlatılır ve gazların analizi yapılır.

Petrokok gazlaştırma reaktöründe yapılan yaklaşık 350 çalışmadan çıkan gazların bileşimi, Tübitak Mam Enerji Enstitüsünde yapılan çalışmalardan elde edilen gazların bileşimi ve literatür çalışmaları da incelenerek DME eldesi için sisteme besleme yapılacak olan gazların bileşimi sırasıyla $H_2/CO/CO_2/N_2$ = 36/18/10/36 olacak şekilde belirlenmiştir. Burada $H_2/CO$ = 2 olması hedeflenmiştir. Ayrıca balans olarak inert gaz olan $N_2$ kullanılmıştır.

Çalışma şartlarını belirlemek üzere yapılan literatür çalışmalarında DME eldesinin genellikle 250-300 $^0$C sıcaklık ve 30-50 bar aralığında gerçekleştiği görülmüştür. Bu doğrultuda çalışma süresini belirlemek adına elde edilen katalizör yüklemesi yapılarak, 40 bar basınç altında 275 $^0$C sıcaklıkta 4 saat süren reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda 2. saatten sonra sonuçlarda anlamlı bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Reaksiyonların maksimum 2 saat sürede yapılmasına karar verilmiştir.

Bir diğer değişken olan basınç değerlerini belirlemek için 30 ve 50 bar aralığında çalışmalar yürütülmüştür. Fakat 50 bar ile yapılan çalışmalarda sistemin sürekli kaçak sorunu yaşadığı görülmüş ve bu duruma önlem alınamamıştır. Bundan dolayı çalışma basınçlarının 40 bar ile sınırlandırılması uygun görülmüştür. Çalışmalarımız nihayetinde 30 ve 40 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışmalarımda yaptığımız katalizör aktivite testlerinin şartlarını özet olarak belirtecek olursak, 4 farklı katalizör bileşimi için 250, 275 ve 300 $^{0}$C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30, 60, 90 ve 120. dakikalarda çalışmalarımız yürütülmüştür. Sonrasında ise en iyi sonucu veren katalizör bileşiminin katalizör bileşim oranı değiştirilerek yukarıda belirtilen şartlarda seri çalışmalar tekrar yürütülmüştür. Katalizör aktivite testlerinin sonuçlarına bulgular kısmında yer verilmiştir.

# 4. BULGULAR

Bu bölümde; tezin malzeme ve yöntem kısmında anlatılan çalışmalar sonucu elde edilen bulgular, gazlaştırma çalışmaları ve DME eldesi çalışmalarının detayları anlatılmıştır.

## 4.1. PETROKOK ANALİZLERİ

Tez kapsamında kullanılan petrokok Akçansa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin Büyükçekmece/İstanbul fabrikasından temin edilmiştir. Sonrasında petrokokun elementel ve ısıl analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 4.1.1. Petrokun Elementel ve Isıl analizi

Petrokokun elementel ve ısıl analizlerinin sonuçları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.1:** Petrol kokunun kısmi analizi ve ısıl değer analizi.

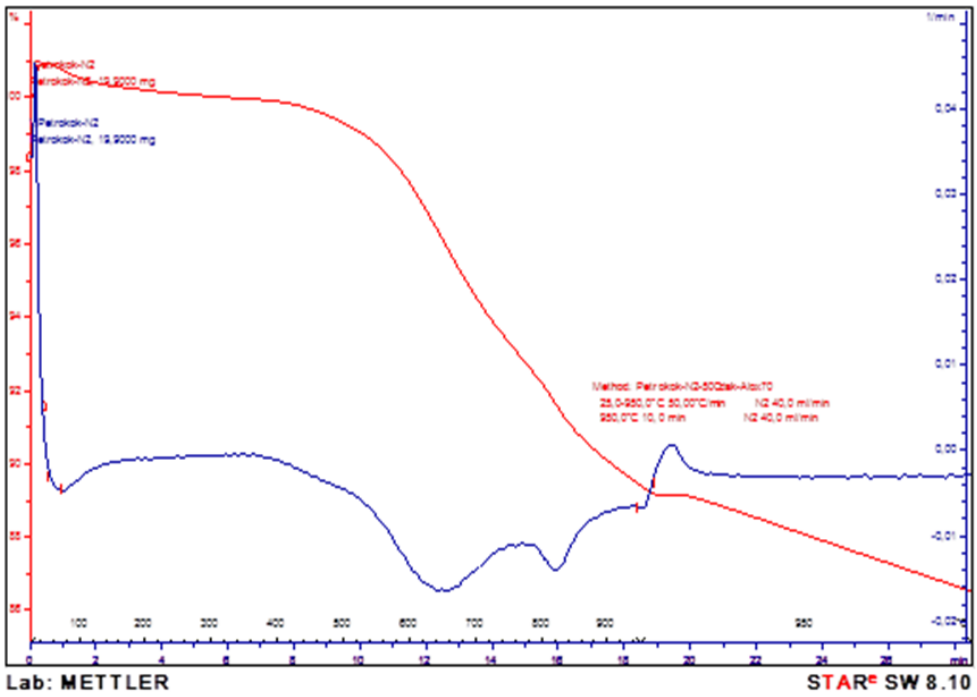
| **Analiz** | **(% )** |
|---|---|
| Nem | 2,69 |
| Kül | 0,8 |
| Uçucu Madde | 11,26 |
| Sabit Karbon | 85,25 |
| Toplam Kükürt | 5,15 |
| Alt ısıl değer (kal/g) | 8085 |
| Üst ısıl değer (kal/g) | 8288 |

**Tablo 4.2:** Petrol kokunun elementel analizi.

| **Analiz** | **%** |
|---|---|
| Karbon | 87,32 |
| Hidrojen | 3,58 |
| Azot | 2,08 |
| Kükürt | 5,29 |
| Oksijen | 0,91 |
| Kül | 0,82 |

### 4.1.2. Petrokokun TGA/DTA Analizi

Petrokokun azot gazı ortamında yapılan TGA/DTA analizlerinin sonuçları Şekil 4.1 gösterilmektedir. Buna göre petrokokun tutuşma sıcaklığının 580°C olduğu görülmüştür.




**Şekil 4.1:** Petrokokun TGA analizi sonucu.

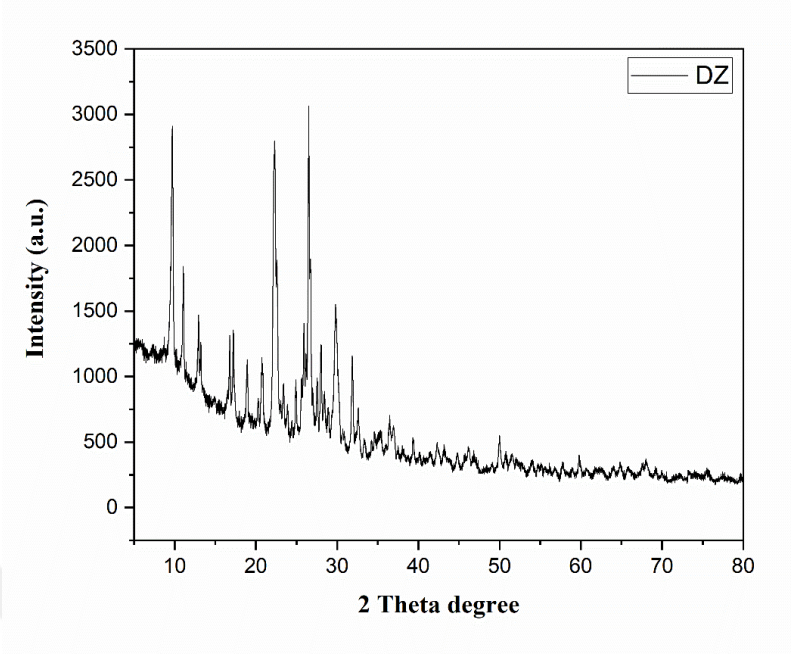
## 4.2. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU

Bu kısımda, tez kapsamında kullanılan 4 adet katalizör, doğal zeolit ve CZA katalizörünün analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.1. XRD (X-Ray Diffraction) Analizi

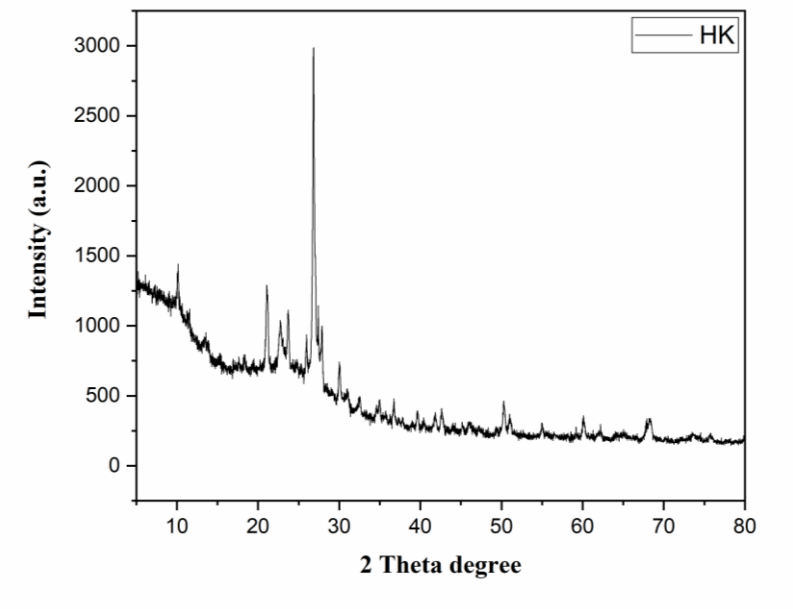
X-ray kırınımı analizi (XRD) PANalytical Empyrean marka modelindeki cihazda malzemenin kristal yapını almak için ölçüm alınmıştır. X-ray tüp Cu K-alpha 1.56 45 Kv 40 Ma'de $5^0$-$80^0$ 2theta aralığında XRD toz kırınım desenleri elde edilmiştir.

XRD analizlerinde örneklere ait kırınım desenleri karşılaştırmalı ve ayrı ayrı olarak gösterilmiştir.

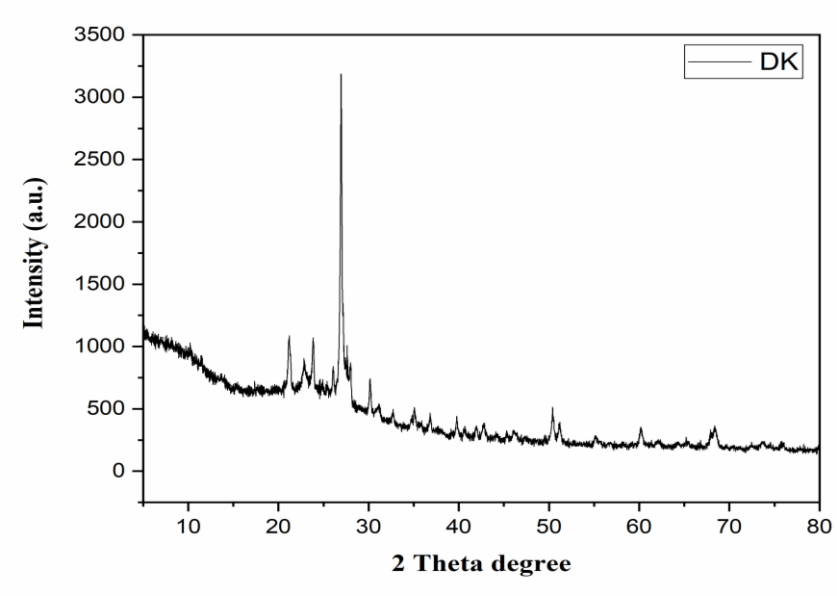



**Şekil 4.2:** Doğal zeolitin XRD analizi sonucu.

Şekil 4.2'de bulunan doğal zeolitin XRD analizi yapılmış, sonrasında ise doğal zeolitten elde edilen H-Klinoptilolit ve D-Klinoptilolit katalizörlerinin XRD analizleri yapılmıştır. H-Klinoptilolit ve D-Klinoptilolit'ten elde edilen sonuçları ve bu sonuçların doğal katalizör ile karşılaştırılmaları aşağıda verilmiştir.

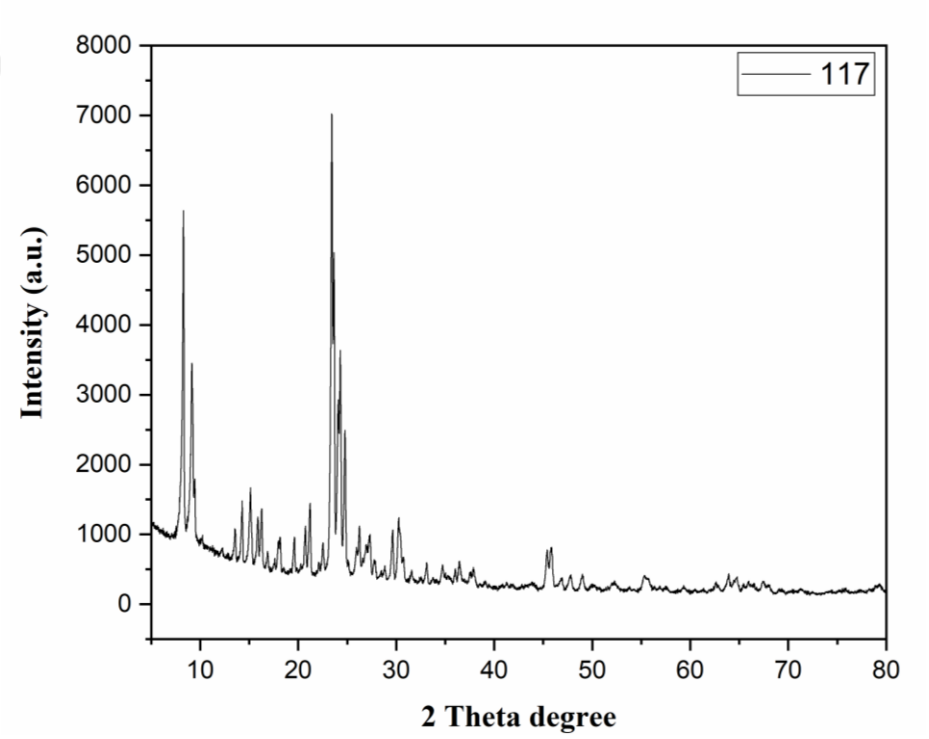



**Şekil 4.3:** H-Klinoptilolit katalizörünün XRD analizi sonucu.

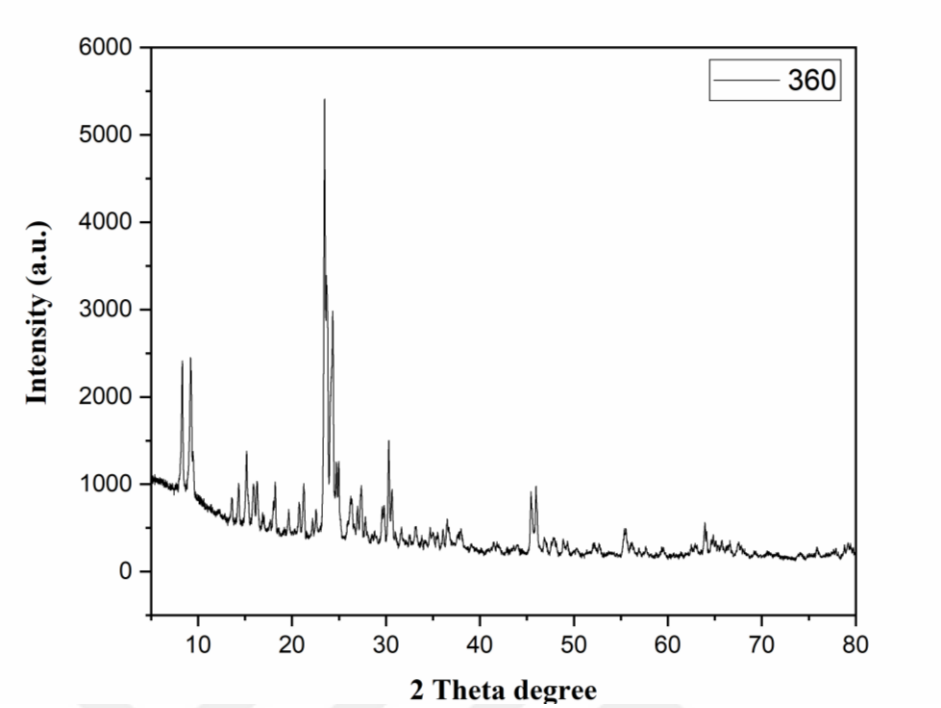



**Şekil 4.4:** D-Klinoptilolit katalizörünün XRD analizi sonucu.

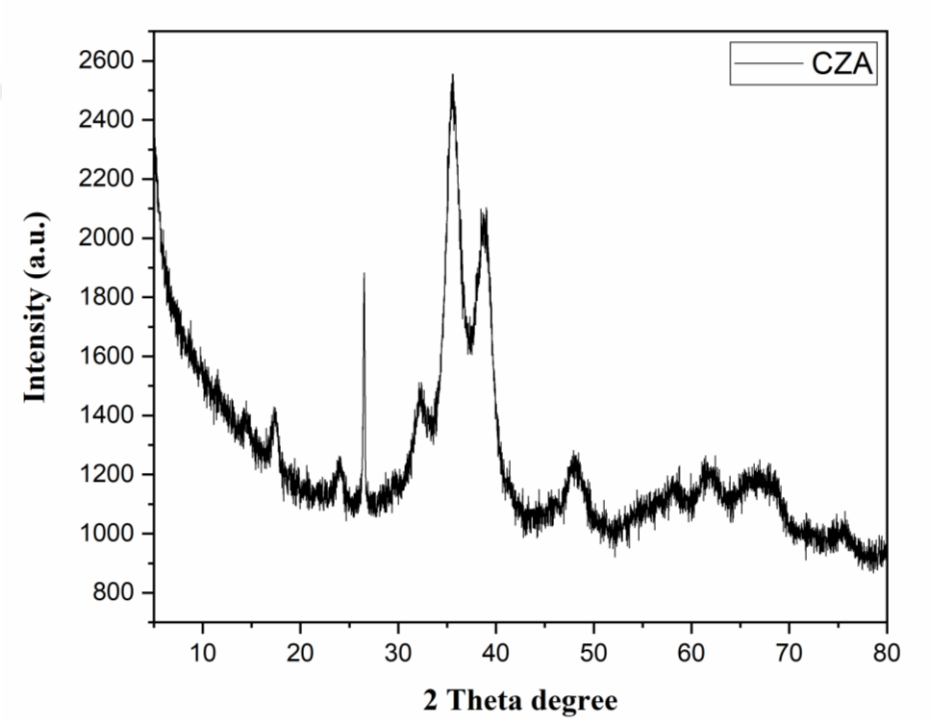
Bu grafiklerde doğal zeolite uygulanan kimyasal proses sonucunda kristal yapının bozunduğu hatta amorf yapıya yöneldiği görülmektedir. (5ve20 derece 2theta aralığı).



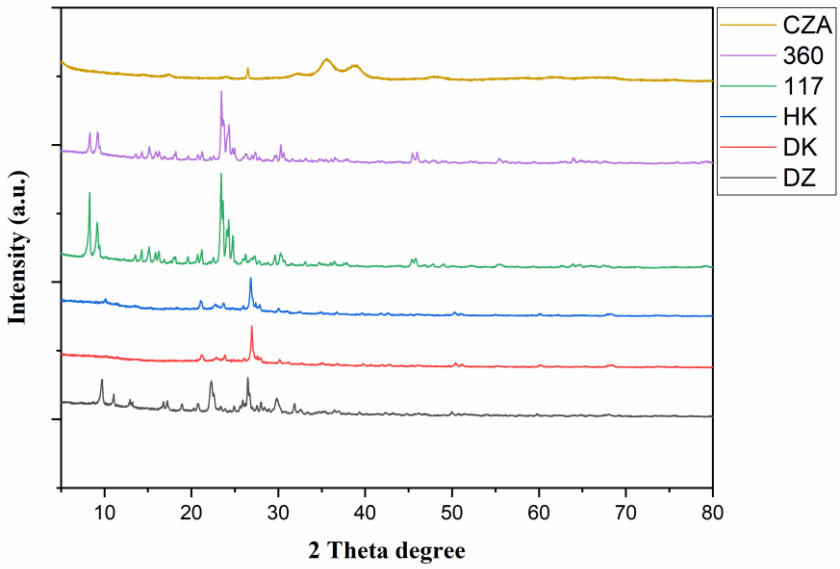

**Şekil 4.5:** HZSM5(117) katalizörünün XRD analizi sonucu.




**Şekil 4.6:** HZSM5(360) katalizörünün XRD analizi sonucu.




**Şekil 4.7:** CZA katalizörünün XRD analizi sonucu.




**Şekil 4.8:** Katalizörlerin XRD analizlerinin karşılaştırılması.

117 ve 360 örneklerinin X-ışını kırınım deseninde aynı kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir. CZA örneğininde yapısında kristal fazların oluştuğu grafikte görülmektedir.

### 4.2.2. BET (Brunauer–Emmett–Teller) analizi

Malzemelerin yüzey alanı ve gözenek karakterizasyonu için Quanta chrome Instruments Quadrasorb SI Brunauer–Emmett–Teller (BET) marka model analiz cihazında ölçüm alınmıştır. Yüzey alanını belirlemek için multi-point bet ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu kullanılmıştır. $P/P_0$ aralığı 0.01 ile 0.95 arasındadır.

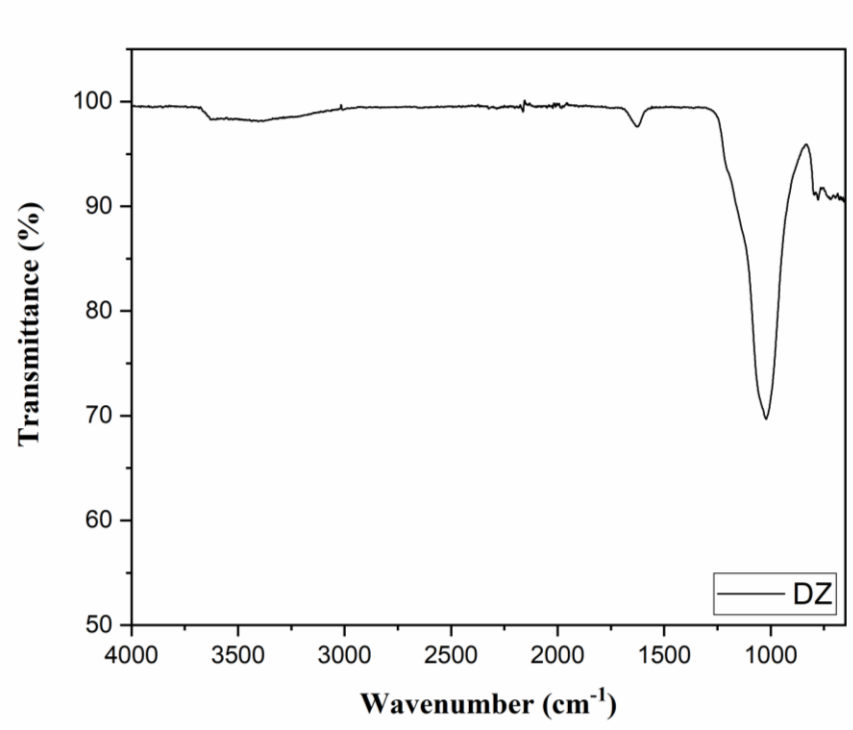
**Tablo 4.3:** Katalizörlerin BET analizi sonucu.

| Örnek | BET Yüzey Alanı ($m^2/g$) | BJH Yüzey Alanı ($m^2/g$) |
|---|---|---|
| **DZ** | 11,528 | 6,236 |
| **DK** | 46.582 | 15.274 |
| **HK** | 136.694 | 21.886 |
| **117** | 338.455 | 15.330 |
| **360** | 382.815 | 10.744 |
| **CZA** | 71.312 | 80.431 |

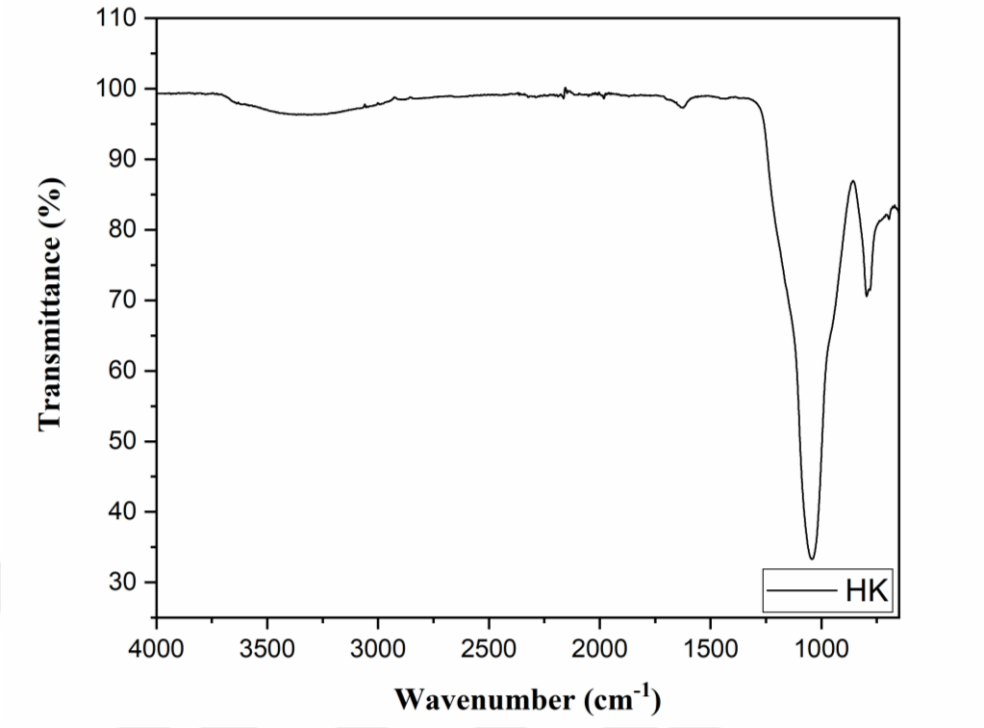
Tablo 4.3' te örneklere ait BET cihazında ölçülen yüzey alanları verilmiştir. DZ örneği için BET ölçümünde düşük yüzey alanına sahip olduğu multi point BET ve BJH metotlarıyla ölçülen yüzey alanlarıyla tespit edilmiştir. DZ'nın kimyasal proses sonucunda DK ve HK ürünleri elde edilmiştir. Burada BET analizi sonucunda düşük yüzey alanlarının uygulama sonunda özellikle multi point bet yani tekli tabakaların oluştuğu bölgede yüzey alanının 11,528'den sırasıyla 46.582 ve 136.694 $m^2/g$'a yükseldiği ölçülmüştür. 117 ve 360 örnekleri için sırasıyla 338,455 ve 382,815 $m^2/g$'lık yüzey alanı ölçülmüştür. Bu durumda diğerlerine göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu ölçümlerde görülmüştür. Ayrıca CZA örneğinin BET ölçüm sonucuna göre hem tekli tabakaların oluştuğu hemde çoklu tabakaların oluştuğu multi point bet ve BJH metodunda elde edilen yüzey alanıyla ispatlanmaktadır.

### 4.2.3. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi) Analizi

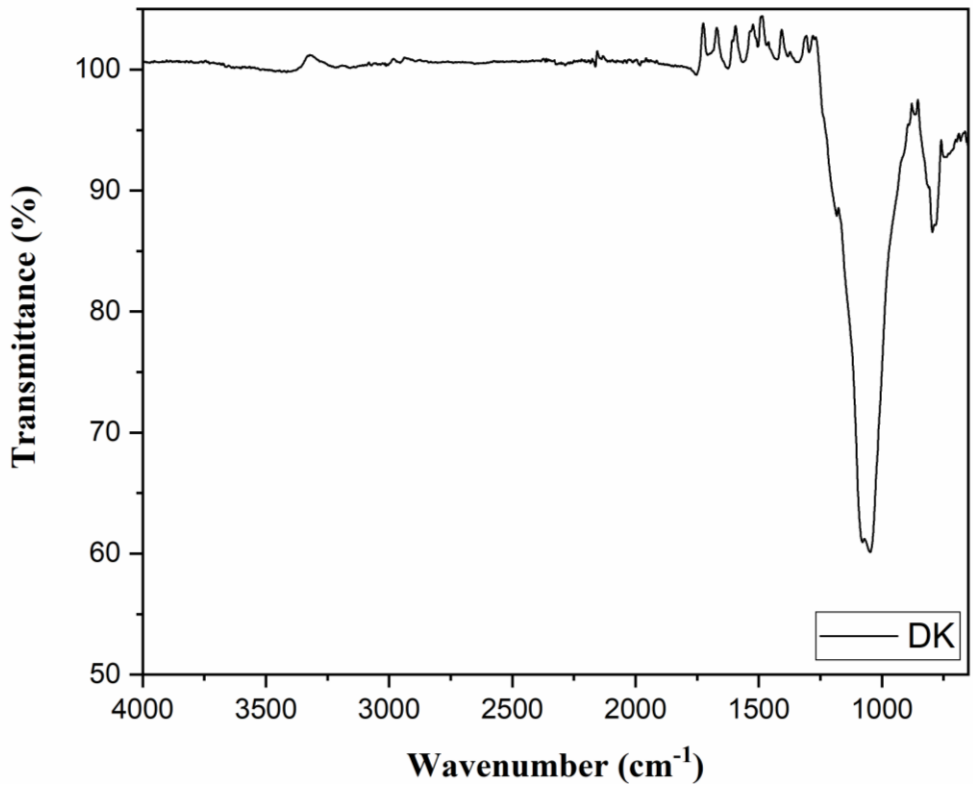
Örneklerin fonksiyonel gruplarını belirlemek için PerkinElmer Spectrum 100 marka model FT-IR spektrometresi 4000-650 $cm^{-1}$ aralığında ölçüm alınmıştır. 3600-3700 SiOH ve AlSiOH OH germe bandı olarak atıf edilir.




**Şekil 4.9:** Doğal zeolitin katalizörünün FTIR analizi sonucu.

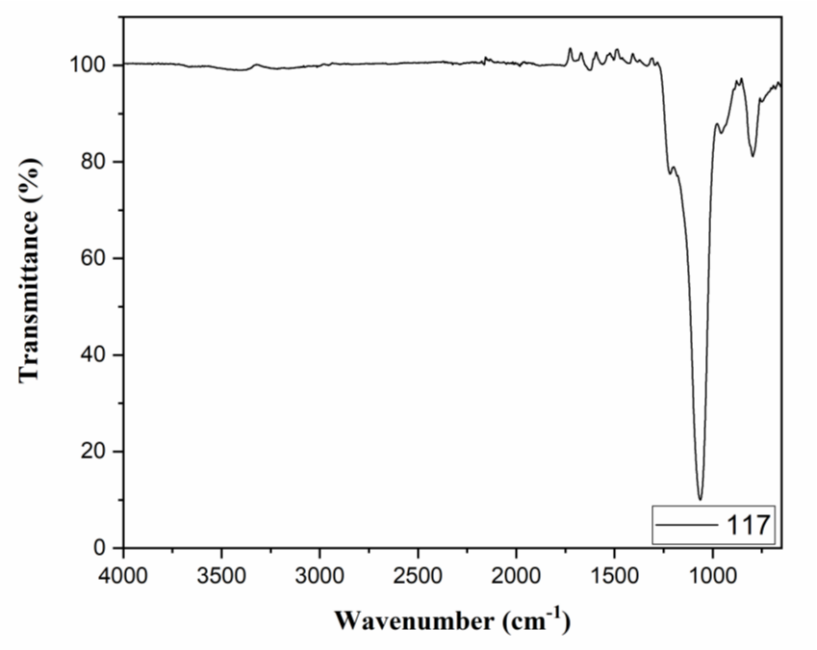



**Şekil 4.10:** H-Klinoptilolit katalizörünün FTIR analizi sonucu.

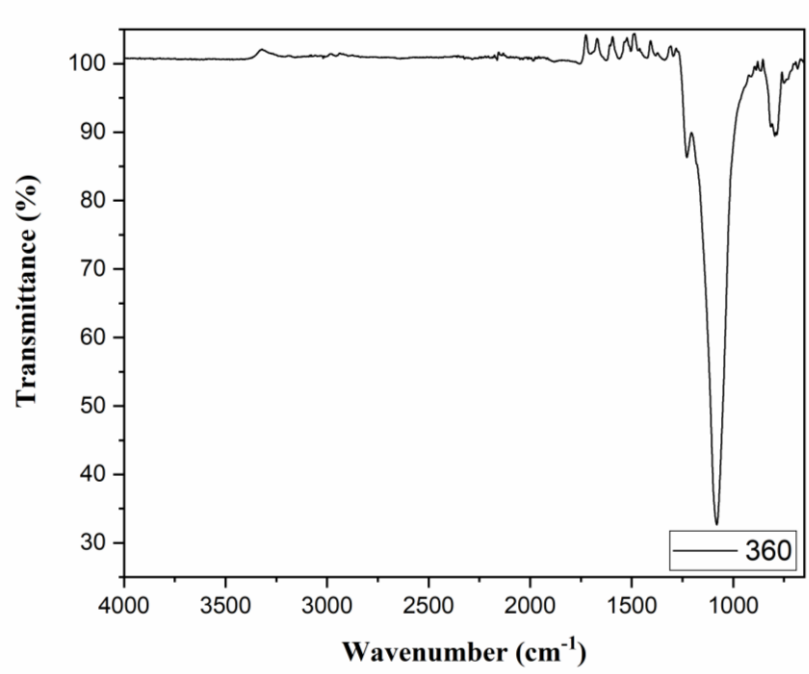



**Şekil 4.11:** D-Klinoptilolit katalizörünün FTIR analizi sonucu.

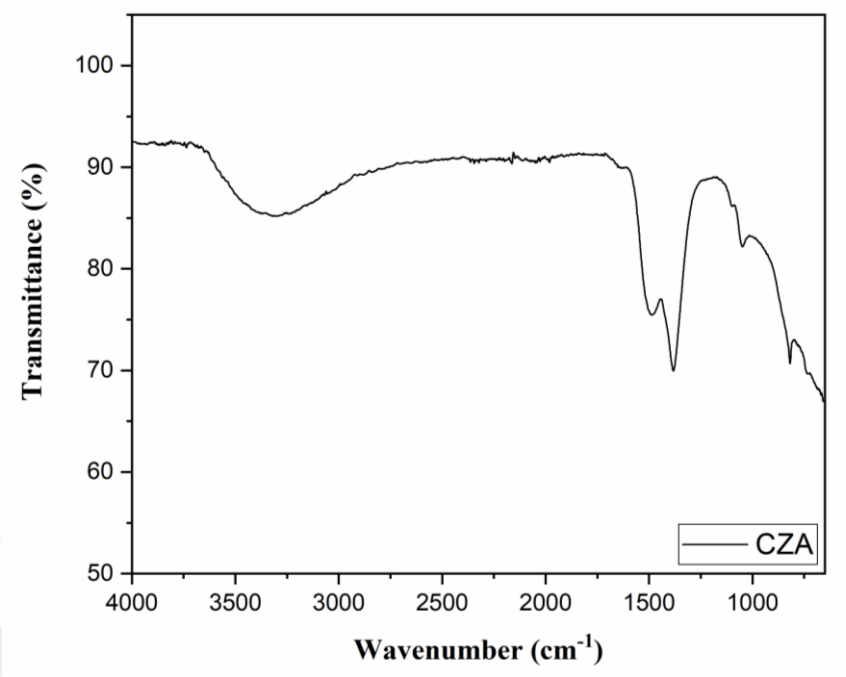
H-ZSM -5 katalizörlerinin karakteristik 850, 1100, 1225, 1400, 1650 pikleri de şekil 4.12 ve şekil 4.13'te belirgin olarak görülmektedir.



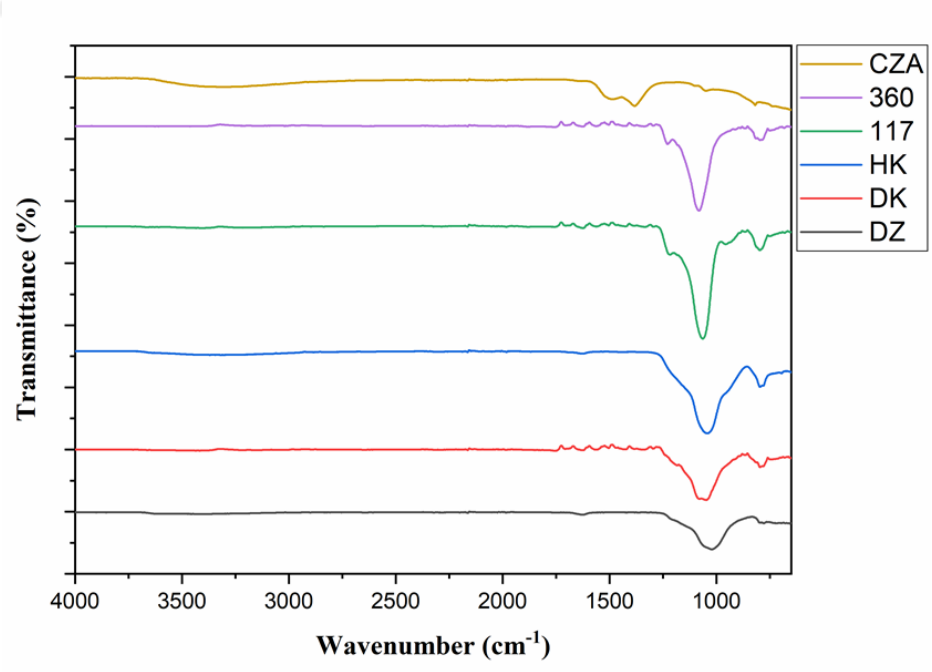

**Şekil 4.12:** HZSM5(117) katalizörünün FTIR analizi sonucu.




**Şekil 4.13:** HZSM5(360) katalizörünün FTIR analizi sonucu.




**Şekil 4.14:** CZA katalizörünün FTIR analizi sonucu.

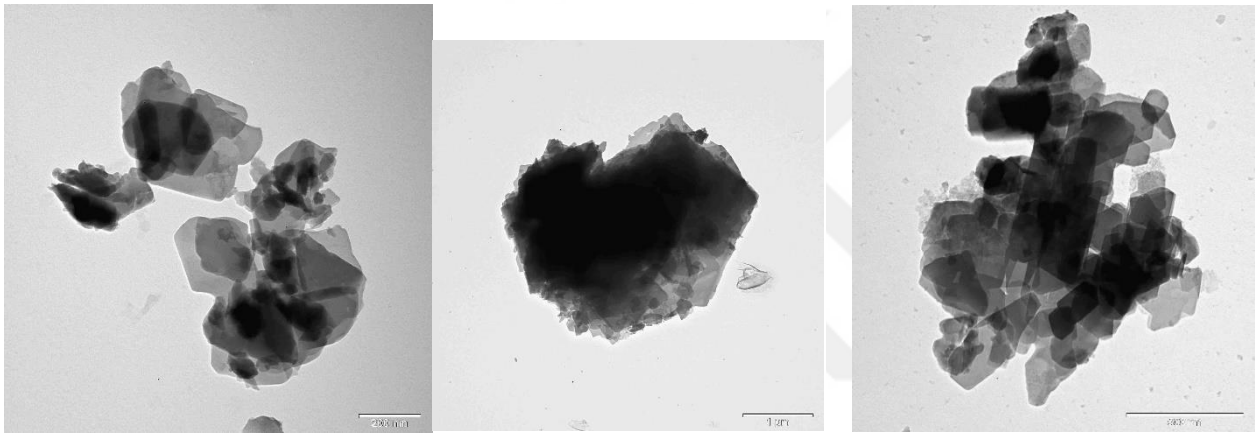



**Şekil 4.15:** Katalizörlerin FTIR analizlerinin karşılaştırılması.

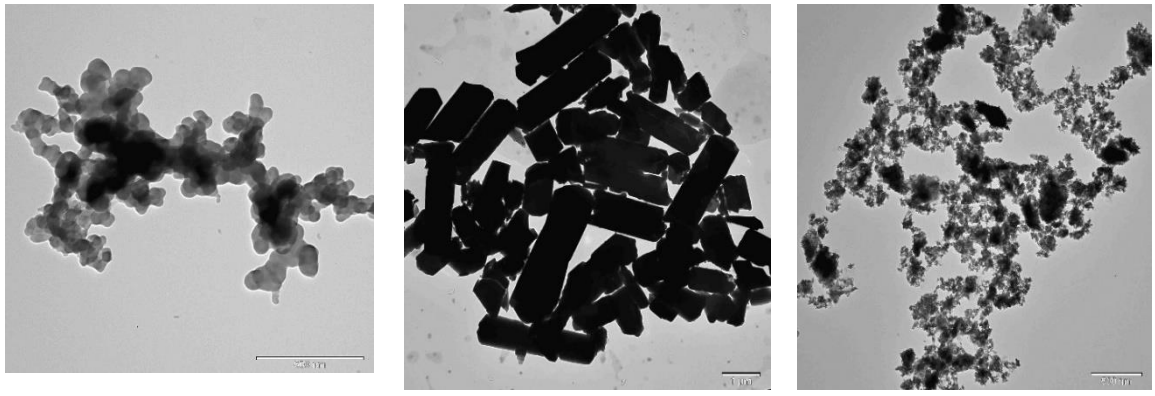
Tez kapsamında kullanılan katalizörlerin analiz sonucuna bakıldığında 1020 cm-1 dalga boyunda görünen Si-O bağının belirgin bir şekilde görüldüğü belirlenmiştir.

### 4.2.4. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopisi) Analizi

JEOL TEM-1400-EDX marka modelindeki geçirimli elektron mikroskobu kullanılmıştır. 50 µL etanolde hazırlanan örneklerden 10 µL alınarak 300 mesh bakır destekli karbon grid üzerine pipet yardımıyla damlatılmış sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. 80 Kv voltaj uygulanarak alınan TEM görüntüleri şekil 4.16'ta gösterilmiştir.



DZ HK DK



117 360 CZA

**Şekil 4.16:** Katalizörlerin TEM analizi sonucu.

### 4.2.5. Elemental Analizi

Aşağıda yer alan tablo 4.4, tablo 4.5 ve tablo 4.6 sırasıyla doğal zeolit klinoptilolitin, ve yukarıda bahsedilen yönteme göre elde edilen H-Klinoptilolit katalizörünün ve D-Klinoptilolit katalizörünün element içeriklerini göstermektedir.

**Tablo 4.4:** Doğal zeolit klinoptilolitin element içerikleri.

| Element | % Ağırlık |
|---|---|
| OK | 42,48 |
| AlK | 9,43 |
| SiK | 44,44 |
| CuK | 3,19 |
| ZnK | 0,46 |

**Tablo 4.5:** H-Klinoptilolit katalizörünün element içerikleri

| Element | % Ağırlık |
|---|---|
| OK | 44,67 |
| AlK | 4,08 |
| SiK | 47,9 |
| CuK | 3,04 |
| ZnK | 0,31 |

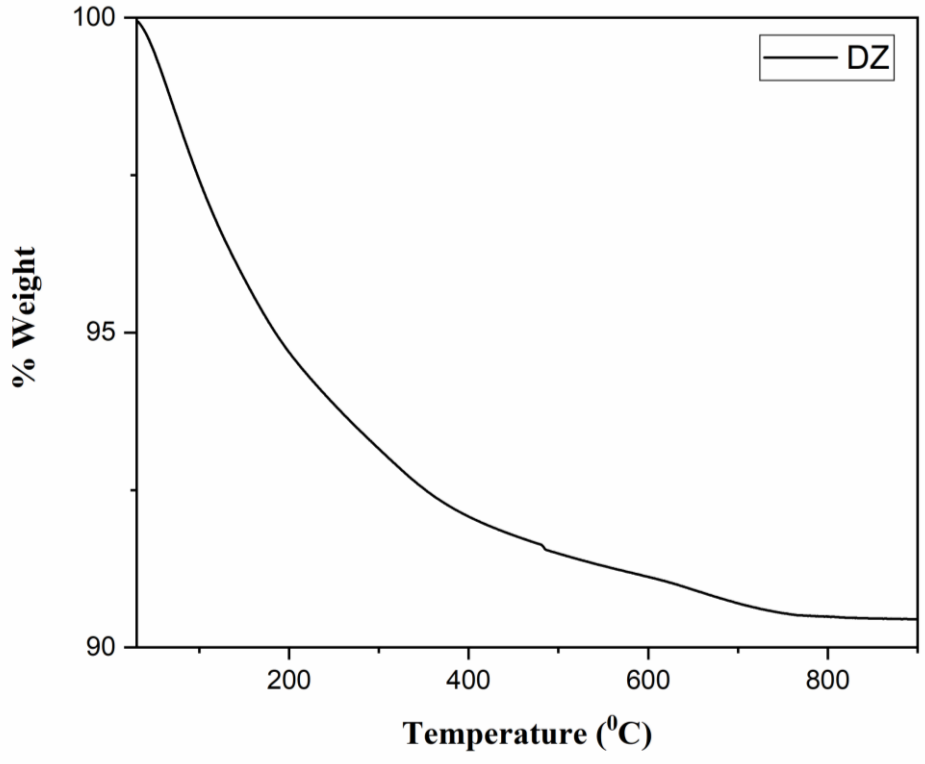
**Tablo 4.6:** D-Klinoptilolit katalizörünün element içerikleri

| Element | % Ağırlık |
|---|---|
| OK | 35,14 |
| AlK | 4,29 |
| SiK | 54,4 |
| CuK | 5,53 |
| ZnK | 0,65 |

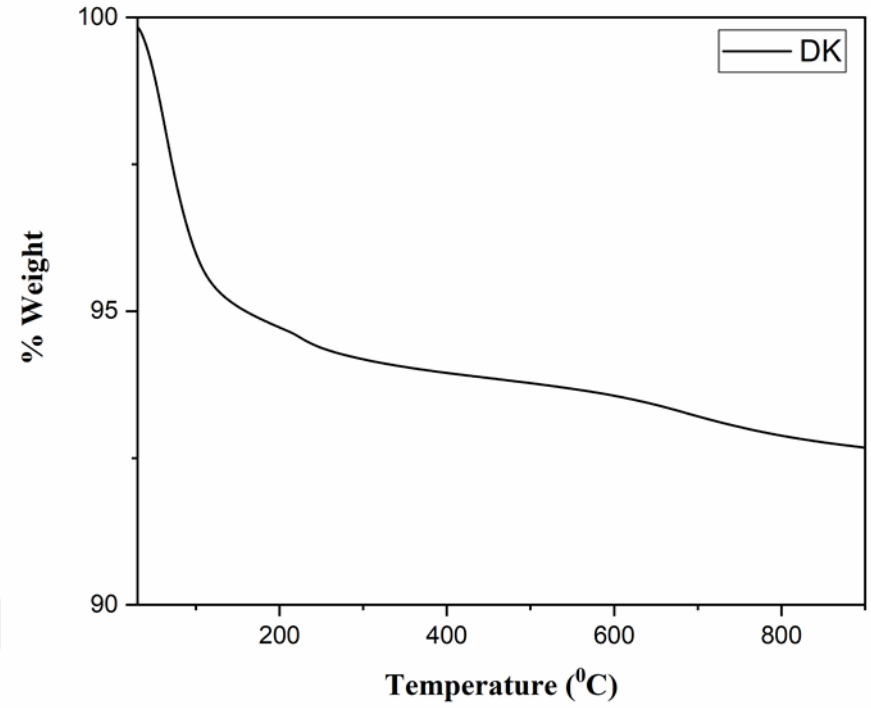
Yukarıda yer alan tablolardan görüleceği üzere doğal zeolit klinoptilolitin Si: Al oranı 4,71 iken bu oran buluş konusu yöntemle elde edilen H-Klinoptilolit katalizörde 11,74 ve D-Klinoptilolit katalizörde 12,28'dir. Bu durum da doğal zeolitin asidik konumlarının aktivitesini ciddi oranda yükseltmektedir.

### 4.2.6. TGA (Termal gravimetrik analiz) Analizi

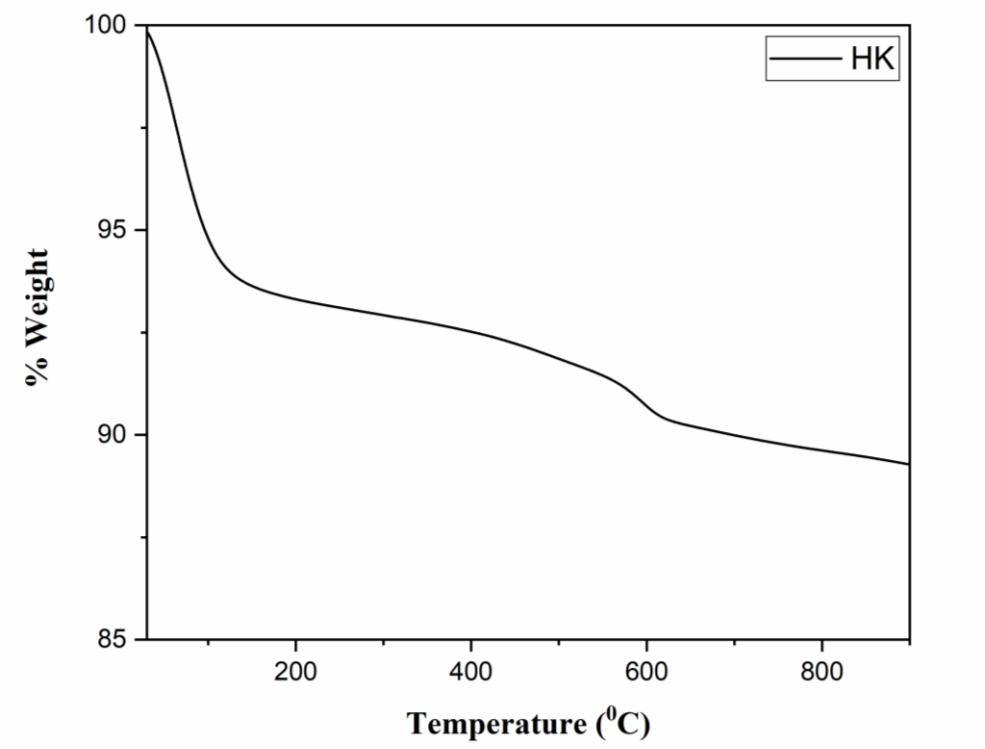
Malzemelerin sıcaklıkla kütlesindeki % azalmayı tespit etmek için Perkin ELMER TGA-8000 marka modelindeki cihazda ölçüm alınmıştır. 30-900 $^0$C sıcaklık aralığında 10 $^0$C/dk hızda analizler gerçekleştirilmiştir.



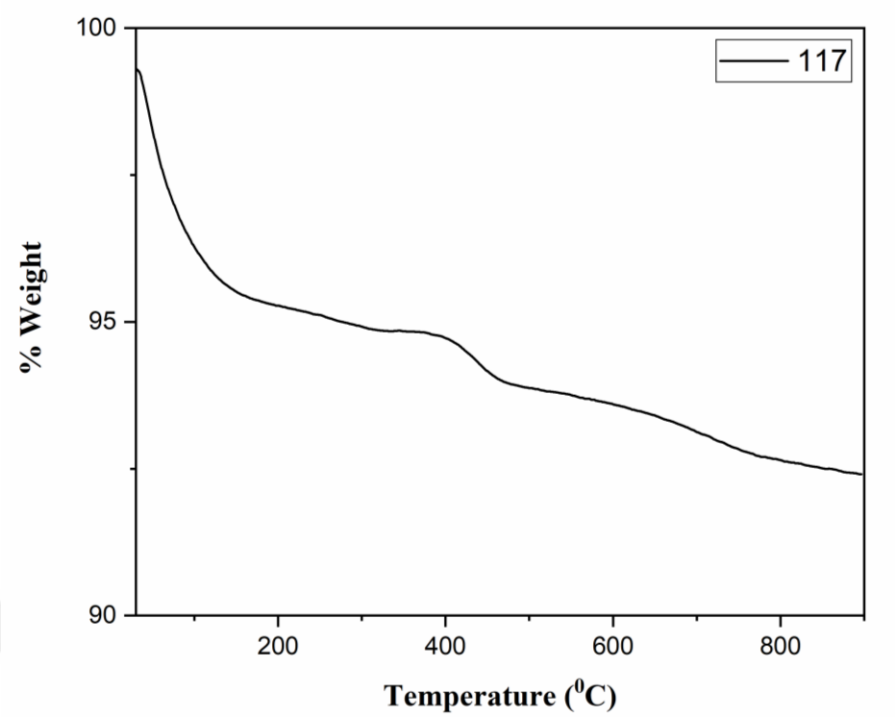

**Şekil 4.17:** Doğal zeolitin TGA analizi sonucu.



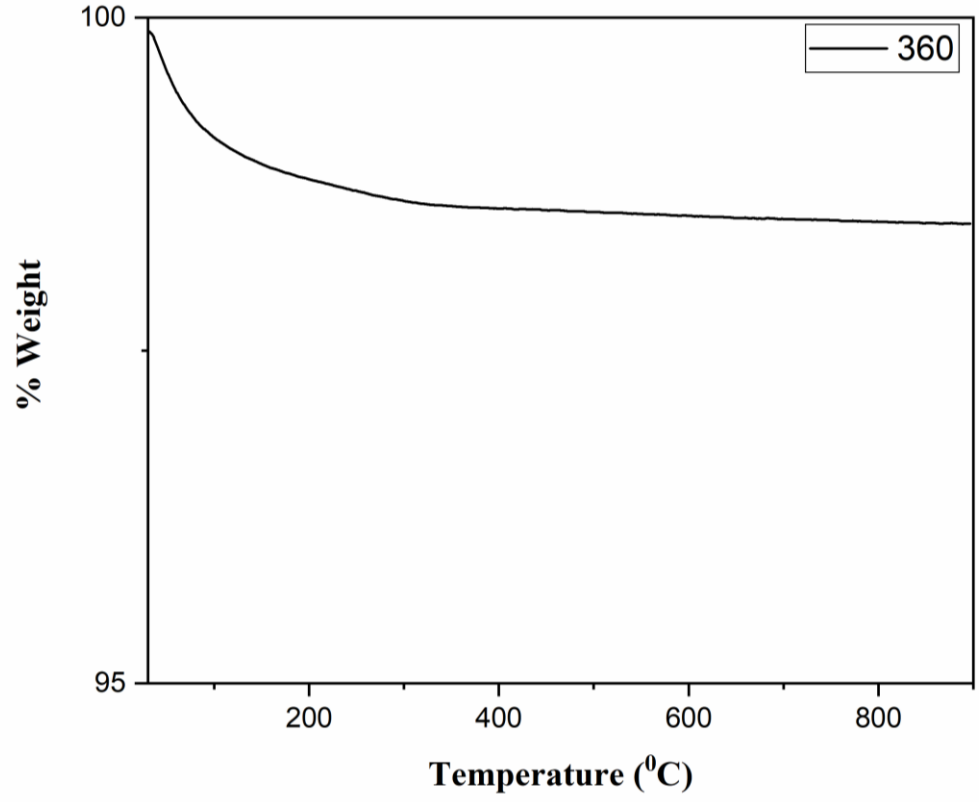

**Şekil 4.18:** D-Klinoptilolit katalizörünün TGA analizi sonucu.



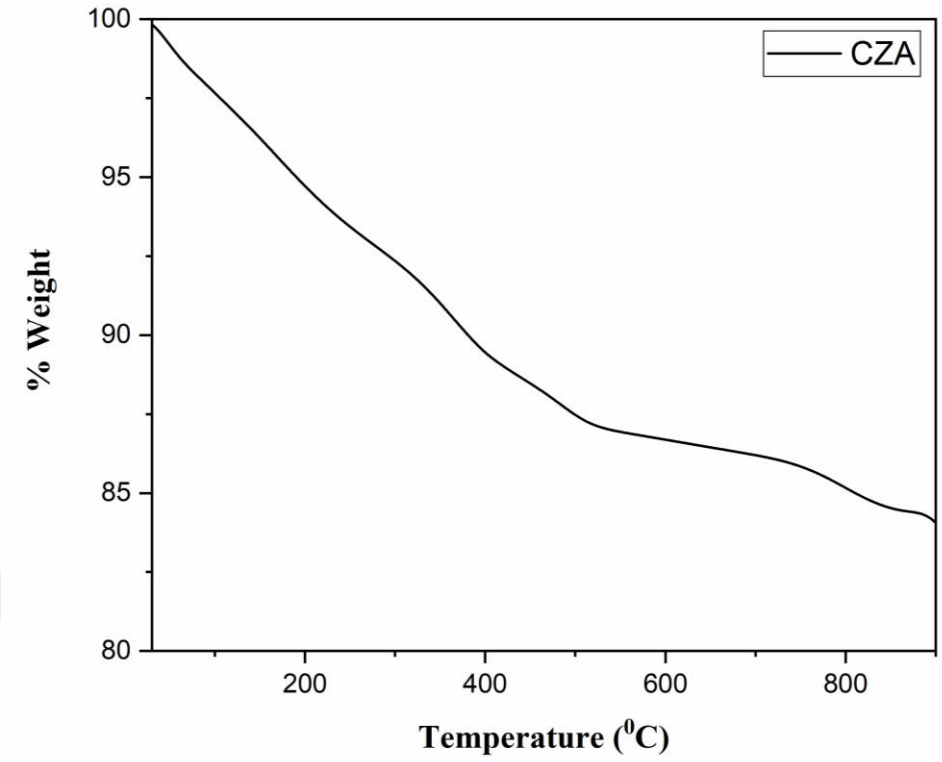

**Şekil 4.19:** H-Klinoptilolit katalizörünün TGA analizi sonucu.



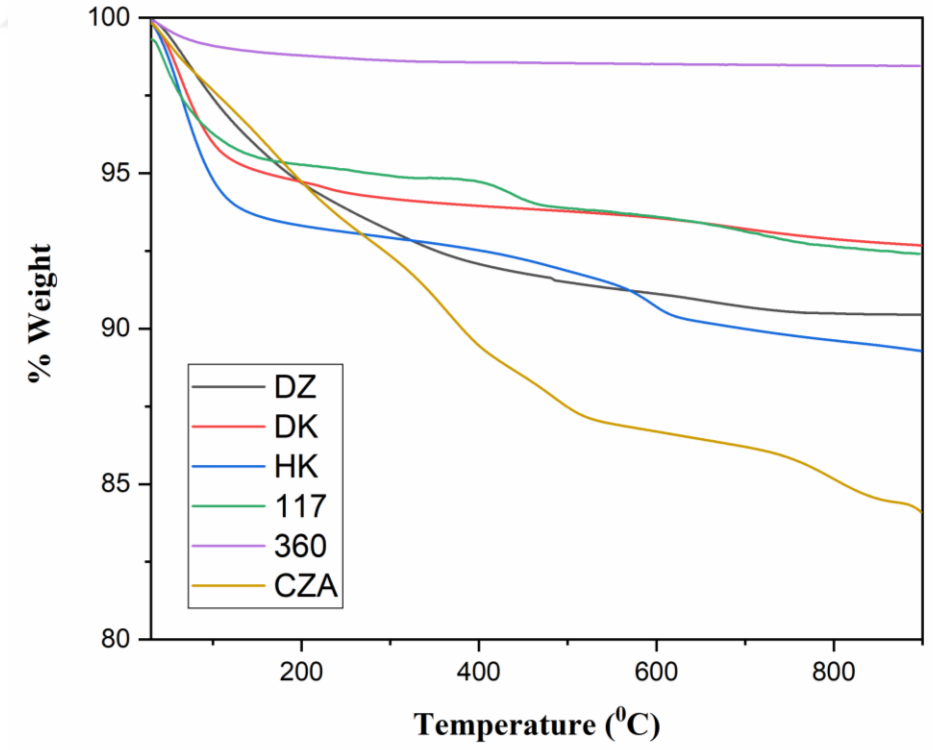

**Şekil 4.20:** HZSM5(117) katalizörünün TGA analizi sonucu.




**Şekil 4.21:** HZSM5(360) katalizörünün TGA analizi sonucu.



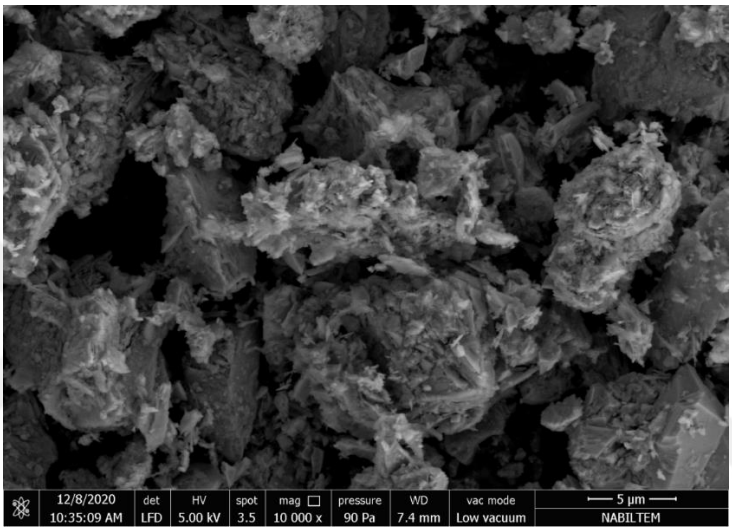

**Şekil 4.22:** CZA katalizörünün TGA analizi sonucu.



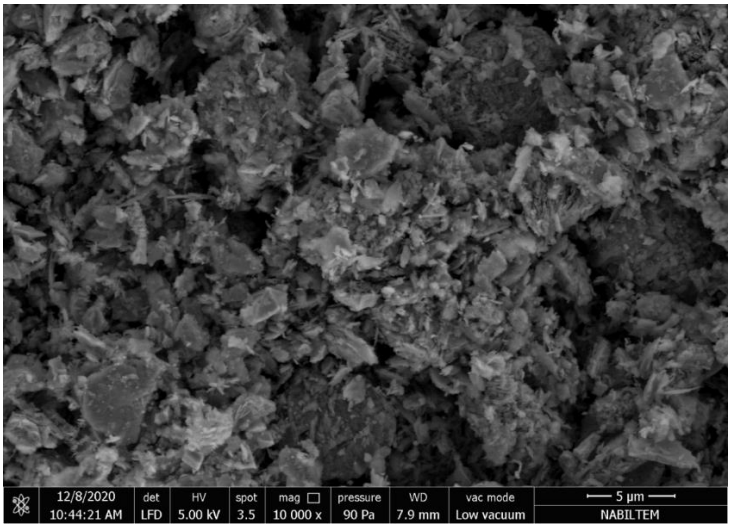

**Şekil 4.23:** Katalizörlerin TGA analizlerinin karşılaştırılması.

TGA analizlerinde genellikle inorganik bazlı malzemelerin kullanılması 900 $^0$C altındaki sıcaklıklarda fazla kütle kaybının olmadığını göstermektedir. En yüksek kütle kaybı % 16 olarak grafiklerde görülmektedir. DZ, DK, ve HK örneklerini birbirleri ile kıyasladığımızda 90-150 $^0$C nem ya da uygulamada kullanılan asidin ortamdan uzaklaştığı görülmektedir. HK örneğinde DK örneğinden farklı olarak eğrinin görülmesi HK örneğinin kalsinasyon sıcaklığının DK'dan düşük olmasıdır.

### 4.2.7. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) Analizleri




**Şekil 4.24:** D-Klinoptilolit katalizörünün SEM analizi sonucu.




**Şekil 4.25:** H-Klinoptilolit katalizörünün SEM analizi sonucu.

## 4.3. PETROKOK GAZLAŞTIRMA ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR

Bu kısımda sürüklemeli akışkan yatak gazlaştırma sistemi ve pilot ölçekli çift işlevli gazlaştırma sisteminda yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen bulgulara yer verilmiştir.

### 4.3.1. Sürüklemeli Akışkan Yataklı Gazlaştırma Sistemi

Bu aşamada çalışmalarımız TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü'nde bulunan laboratuvar ölçekli gazlaştırma sisteminde yürütülmüştür. Çalışmalar 1000 $^0$C'de ve 1 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen sonuçlar ABB Analizör cihazı ile incelenmiştir. Sonuçlara ait bulgulara tablo 4.7'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.7:** Sürüklemeli akışkan yataklı gazlaştırma sistemindeki ürün gaz bileşimi.

| **Bileşen** | **Oran (% hacimce)** |
|---|---|
| $H_2$ | 23,83 |
| CO | 7,19 |
| $CO_2$ | 3,86 |
| $CH_4$ | 11,69 |
| $N_2$ | 53,43 |

### 4.3.2. Pilot Ölçekli Çift İşlevli Gazlaştırma Sistemi

Bu kapsamda, sisteme giren reaktif gazların petrokok ile temas süresini arttırmak adına İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği laboratuvarında tasarlanan pilot ölçekli çift işlevli gazlaştırma sisteminde çalışmalar yürütülmüştür. Değişkenlerdeki deneysel hataların sonuçları en az şekilde etkilemesi adına her bir parametre 5-6 kez tekrar edilmiştir. Bu kapsamda 350 gazlaştırma reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonuçları Agilent 7820A Gaz Kromatografisinde analiz edilmiştir.

Gazlaştırma reaksiyonlarının ön çalışmalarında ideal tanecik büyüklüğü, petrokok besleme hızı ve hava besleme hızına dair çalışmalar yürütülmüştür. Petrol kokunun tanecik büyüklüğü 500 μm, petrol koku besleme hızı 4 g/dk ve hava besleme hızı 100 Nl/s olarak sabitlenmiştir. İdeal şartlar belirlendikten sonra 850, 950 ve 1050 $^0$C'de gazlaştırma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 850 $^0$C'de çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar neticesinde %41,76 $H_2$, %0,21 $O_2$, %39,89 $N_2$, %15,72 $CH_4$ ve %2,40 CO gaz bileşimi görülmüştür. Sonrasında ise reaksiyon sıcaklığı 950 $^0$C'ye yükseltilmiş ve gazlaştırma reaksiyonları

gerçekleştirilmiştir. 950 $^0$C' de yapılan çalışmalar sonucu elde edilen gaz bileşimi %63,27 $H_2$, %22,76 $N_2$, %10,95 $CH_4$ ve %3 CO şeklinde olmuştur. Reaksiyon sıcaklığının artması ile beraber $H_2$ gazı miktarında yaklaşık % 50 oranında artış olduğu görülmüştür. Gazlaştırma reaksiyon sıcaklığı 1050 °C' ye çıkarıldığında ise, elde edilen ürün gazın bileşiminde yüksek oranda $H_2$ (%74,55) bulunmuştur. 1050 $^0$C'de elde edilen gazların bileşimi %74,55 $H_2$, %16,87 $N_2$, % 4,9 $CH_4$, %3,6 CO olacak şekilde analiz edilmiştir. Sonuç olarak; reaksiyon sıcaklığının artırılması ile $H_2$ miktarında artış yaşandığı görülmüştür.

## 4.4. KATALİZÖR AKTİVİTE TESTLERİ

Tezin bu aşamasında tasarlanan çift işlevli gazlaştırma sisteminde yapılan yaklaşık 350 çalışmadan çıkan gazların bileşimi, Tübitak Mam Enerji Enstitüsünde yapılan çalışmalardan elde edilen gazların bileşimi ve literatür çalışmaları da incelenerek DME eldesi için sisteme besleme yapılacak olan gazların bileşimi sırasıyla $H_2/CO/CO_2/N_2$ = 36/18/10/36 olacak şekilde olmasının uygun olacağı belirlenmiş ve İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan sistemde çalışmalar yürütülmüşütür. Burada $H_2/CO$= 2 olması hedeflenmiştir.

Çalışma şartlarını belirlemek üzere yapılan literatür çalışmalarında DME eldesinin genellikle 250-300 $^0$C sıcaklık ve 30-50 bar aralığında gerçekleştiği görülmüştür. Fakat 50 bar ile yapılan çalışmalarda sistemin sürekli kaçak sorunu yaşadığı görülmüş ve bu duruma önlem alınamamıştır. Bundan dolayı çalışma basınçlarının 40 bar ile sınırlandırılması uygun görülmüştür. Çalışmalarımız nihayetinde 30 ve 40 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışmalarımda yaptığımız katalizör aktivite testlerinin şartlarını özet olarak belirtecek olursak; 4 farklı katalizör ile CZA katalizörü 3/1 oranında karıştırılmış ve oluşan 4 farklı katalizör bileşiminde 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda çalışmalarımız yürütülmüştür.

### 4.4.1. D-Klinoptilolit+CZA(3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçları

Doğal zeolit olan Klinoptilolitten elde edilen D-Klinoptilolitin (DK), cza ticari katalizörü ile DK/CZA kütlece oranı 3/1 olacak şekilde fiziksel karışım yoluyla karıştırılması sonucunda elde edilen katalizör karışımından 1,5 gram alınarak 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda

besleme yapılan gaz bileşimi $H_2/CO/CO_2/N_2$ = 36/18/10/36 şeklinde düzenlenmiştir. Analiz edilen sonuçlar neticesinde DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarları ayrı ayrı hesaplanarak yüzde (%) dağılımları tablolarda belirtilmiş ayrıca karşılaştırılmalı olarak grafiklerde gösterilmiştir.

30 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.8'de belirtilmiştir.

**Tablo 4.8:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Basınç** | **30 Bar** | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | **275 $^0$C** | | | | **300 $^0$C** | | | |
| **Süre** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** |
| **$S_{CO}$** | 77,81 | 85,93 | 86,91 | 86,46 | 84,36 | 84,14 | 84,65 | 84,14 | 87,43 | 87,70 | 87,95 | 88,80 |
| **$X_C$** | 43,97 | 12,08 | 13,74 | 13,99 | 12,54 | 15,26 | 13,82 | 15,44 | 12,17 | 11,46 | 13,66 | 10,31 |
| **$S_{MeOH}$** | 30,50 | 50,02 | 55,77 | 56,53 | 39,42 | 41,41 | 43,47 | 45,67 | 31,99 | 35,30 | 36,62 | 39,58 |
| **XCO** | 44,97 | 15,90 | 17,38 | 18,49 | 19,20 | 22,28 | 19,10 | 21,94 | 17,15 | 17,17 | 20,22 | 15,22 |
| **$S_{DME}$** | 69,50 | 49,98 | 44,23 | 43,47 | 60,58 | 58,59 | 56,53 | 54,33 | 68,01 | 64,70 | 63,38 | 60,42 |

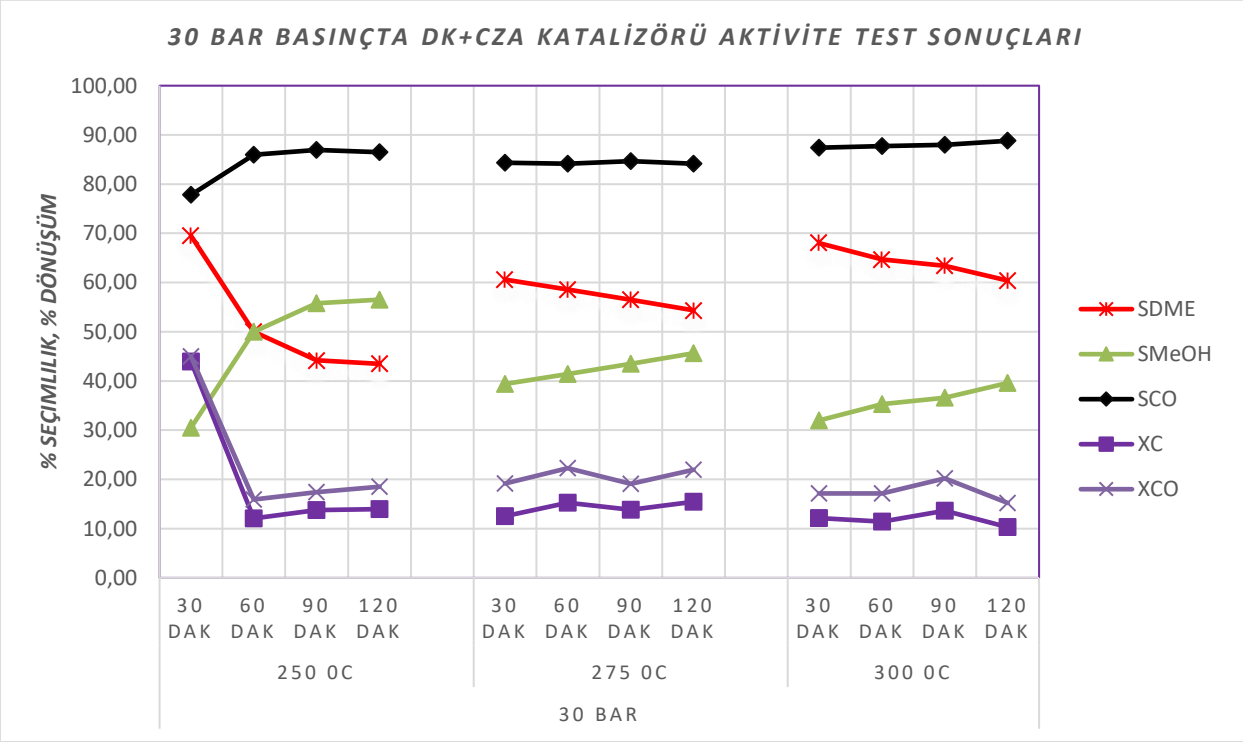
Tablo 4.8' de belirtildiği üzere 30 bar basınç altında 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %77,81, %85,93, %86,91, %86,46 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %84,36, %84,14, %84,65, % 84,14 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %87,43, %87,70, %87,95, %88,80 şeklinde ölçülmüştür.

Metanol şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %30,50, %50,02, %55,77, 56,53 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %84,36, %84,14, %84,65, %84,14 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %87,43, %87,70, %87,95, %88,80 şeklinde ölçülmüştür.

DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %69,50, %49,98, %44,23, 43,47 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla % 60,58, %58,59, %56,53, %54,33 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %68,01, %64,70, %63,38, %60,42 şeklinde ölçülmüştür.

30 bar basınçta DK+CZA katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 275 $^0$C'de ve 60. dakikada % 22,28 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. Dakikada şartlarında % 43,97 oranında gerçekleşmiştir.

30 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.26' da gösterilmiştir.




**Şekil 4.26:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırılmalı gösterimi.

Şekil 4.26' da gösterildiği üzere reaksiyonun başlangıcı olan 250 $^0$C'de % 50'ye yakın toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiş, buna bağlı olarakta DME seçiciliğinin yüksek çıktığı fakat sürenin ilerlemesiyle beraber bu oranların hızla düştüğü görülmüştür. Buradan çıkarımla karbon dönüşümü ile beraber DME seçimliliğinin de benzer şekilde etkilendiğini söyleyebiliriz. Aynı zamanda aynı sıcaklıklarda başlangıçta DME seçiciliğinin zaman geçtikçe az da olsa düştüğünü görmekteyiz. Bu durum bize aynı sıcaklıkta süre uzadıkça DME seçiciliğinin azaldığını bununla beraber metanol seçiciliğinin arttığını göstermektedir.

40 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.9'da belirtilmiştir.

**Tablo 4.9:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Basınç** | **40 Bar** | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | **275 $^0$C** | | | | **300 $^0$C** | | | |
| **Süre** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** |
| **$S_{CO}$** | 77,93 | 84,21 | 85,03 | 84,99 | 70,99 | 72,33 | 71,82 | 72,28 | 73,15 | 76,04 | 76,99 | 79,54 |
| **$X_C$** | 37,45 | 11,48 | 11,53 | 13,39 | 21,32 | 21,22 | 23,00 | 22,70 | 22,47 | 20,13 | 20,35 | 18,22 |
| **$S_{MeOH}$** | 3,50 | 6,23 | 6,19 | 5,99 | 5,66 | 5,59 | 6,08 | 6,84 | 7,58 | 9,54 | 11,49 | 13,19 |
| **XCO** | 43,91 | 20,41 | 20,62 | 23,35 | 40,27 | 39,41 | 41,57 | 40,89 | 40,67 | 36,58 | 36,36 | 32,12 |
| **$S_{DME}$** | 96,50 | 93,77 | 93,81 | 94,01 | 94,34 | 94,41 | 93,92 | 93,16 | 92,42 | 90,46 | 88,51 | 86,81 |

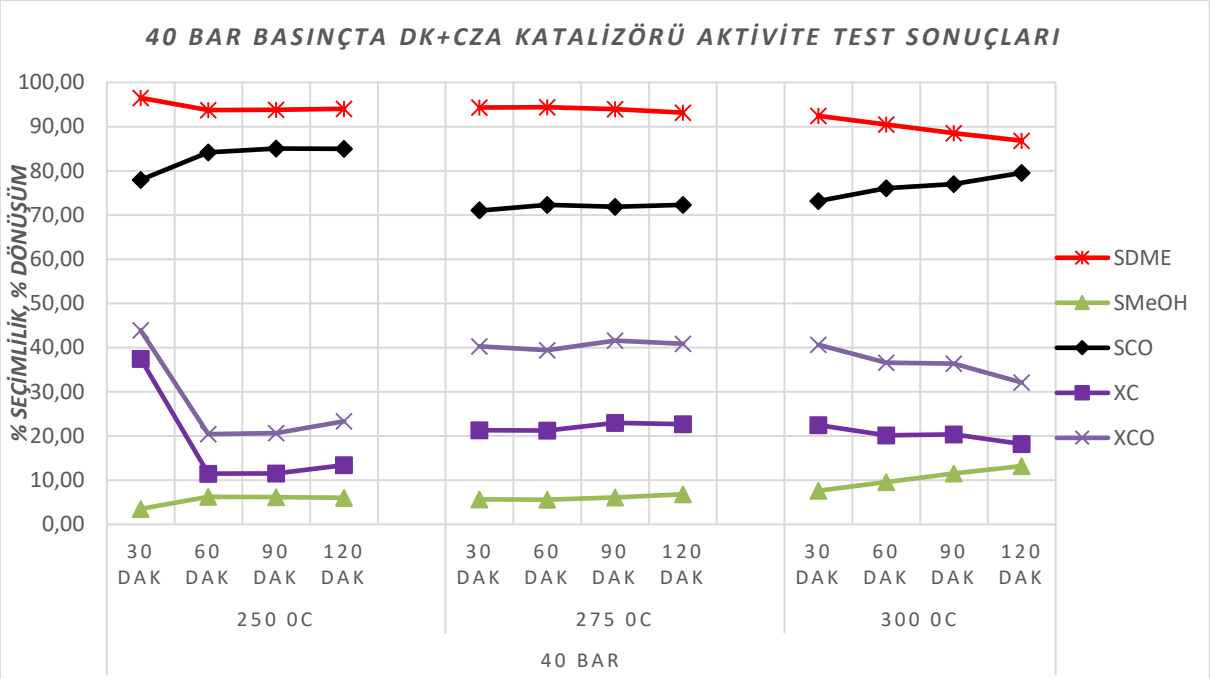
Tablo 4.9' da belirtildiği üzere 40 bar basınç altında 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %77,93, %84,21, %85,03, %84,99 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %70,99, %72,33, %71,82, % 72,28 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %73,15, %76,04, %79,99, %79,54 şeklinde ölçülmüştür.

Metanol şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %3,5, %6,23, %6,19, %5,99 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %5,66, %5,59, %6,08, %6,84 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %7,58, %9,54, %11,49, %13,19 şeklinde ölçülmüştür.

DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %96,50, %93,77, %93,81, 94,01 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla % 94,34, %94,41, %93,92, %93,16 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %92,42, %90,46, %88,51, %86,81 şeklinde ölçülmüştür.

40 bar basınçta DK+CZA katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. dakikada % 43,91 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. Dakikada şartlarında % 37,45 oranında gerçekleşmiştir.

40 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.27' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.27:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.27' de gösterildiği üzere 30 bar basınçta olduğu gibi 40 bar basınç şartlarında da reaksiyonun başlangıcı olan 250 $^0$C' de % 50'ye yakın toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiştir. Buna bağlı olarakta DME seçiciliğinin yüksek çıktığı, sürenin ilerlemesiyle beraber bu oranların hızla düştüğü görülmüştür. Fakat sıcaklık artışı ile beraber toplam karbon dönüşümünde tekrara artış gözlemlenmiştir. Tezin ana amacı olan DME seçiciliğinin arttırılması 40 bar basınçta yüksek oranda sağlanmış olmaktadır. Bununla beraber DME seçiciliği arttığı için metanol seçiciliği çok düşük oranlarda kalmıştır.

#### *4.4.1.1. D-Klinoptilolit+CZA(3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği*

Bu kısımda, DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerekleştirilen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi yapılmıştır.




**Şekil 4.28:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerçekleştirilen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi.

DK + CZA katalizör karışımının basınca göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde aynı sıcaklı ve sürelerde 40 bar basınç altında yapılan çalışmaların 30 bar basınç altında yapılan çalışmalara göre daha fazla DME seçiciliği yönünde olduğu gözlenmektedir. En yüksek DME seçiciliği oranının 40 bar basınç altında 275 $^0$C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda gerçekleştiği görülmektedir. Bununla beraber metanol seçiciliği de DME' ye doğru ürün seçiciliği olduğu için aynı oranda düşük çıkmaktadır.

### *4.4.1.2. D-Klinoptilolit+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı*

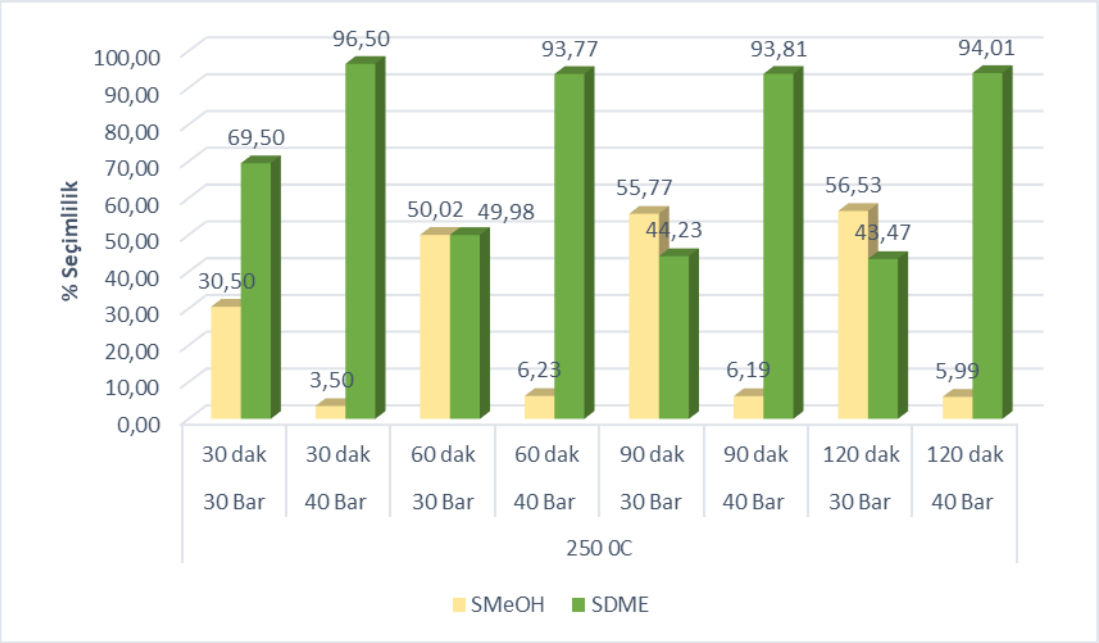
Tezin bu kısmında, DK + CZA katalizör karışımının aynı sıcaklık altında farklı basınç ve sürelerde DME ve Metanol seçicilikleri karşılaştırılmıştır. 250 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicilik % dağılım oranları tablo 4.10'da gösterilmiştir.

**Tablo 4.10:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| **$S_{MeOH}$** | 30,50 | 3,50 | 50,02 | 6,23 | 55,77 | 6,19 | 56,53 | 5,99 |
| **$S_{DME}$** | 69,50 | 96,50 | 49,98 | 93,77 | 44,23 | 93,81 | 43,47 | 94,01 |

Tablo 4.10'a göre DK + CZA katalizör karışımının 250 $^0$C' de en yüksek DME seçiciliğinin % 96,50 oranıyla 40 bar basınç altında 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiliğinin ise % 43,47oranıyla 30 bar basınç altında 120. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber DK + CZA katalizör karışımının 250 $^0$C' de, 40 bar basınç altında yapılan çalışmalarının tüm sürelerde yüksek DME seçiciliğinde olduğu ve bu katalizör karışımı için bu sıcaklıkta ve 40 bar basınçta DME eldesinin uygun olabileceğini söyleyebiliriz.

250 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçicililiklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.29' da gösterilmiştir.




**Şekil 4.29:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

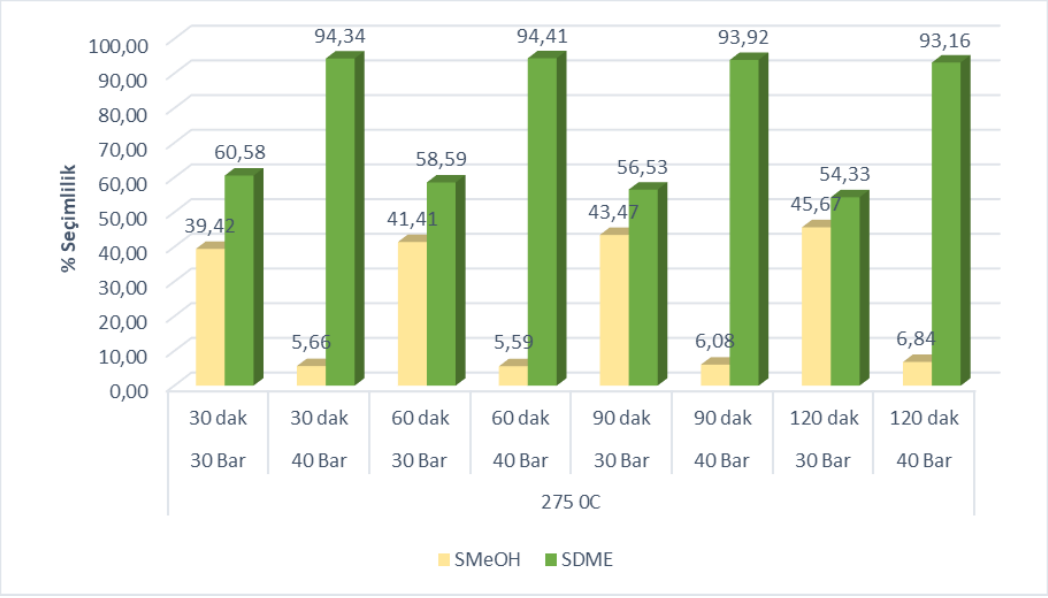
Şekil 4.29' a göre DK + CZA katalizör karışımının 40 bar basınç altında 250 $^0$C'de yapılan çalışmalarında DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden fazla olduğu görülmüştür. 30 bar basınç altında ve 250 $^0$C'de yapılan yapılan çalışmalarda ise reaksiyonun başlangıcı olan 30. Dakikada DME seçiciliği yüksek oranda çıkarken, diğer sürelerde metanol seçiciliğinin DME seçiciliğinden daha fazla oranda olduğu görülmüştür.

275 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.11'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.11:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| Sıcaklık | 275 $^0$C | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Basınç | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar |
| Süre | 30 dak | 30 dak | 60 dak | 60 dak | 90 dak | 90 dak | 120 dak | 120 dak |
| $S_{MeOH}$ | 39,42 | 5,66 | 41,41 | 5,59 | 43,47 | 6,08 | 45,67 | 6,84 |
| $S_{DME}$ | 60,58 | 94,34 | 58,59 | 94,41 | 56,53 | 93,92 | 54,33 | 93,16 |

Tablo 4.11' e göre DK + CZA katalizör karışımının 275 $^0$C' de en yüksek DME seçiciliğinin % 94,41 oranıyla 40 bar basınç altında 60. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiliğinin ise % 54,33 oranıyla 30 bar basınç altında 120. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber DK + CZA katalizör karışımının 275 $^0$C' de, 40 bar basınç altında yapılan çalışmalarının 250 $^0$C sıcaklıkta olduğu gibi tüm sürelerde yüksek DME seçiciliğinde olduğunu ve bu katalizör karışımı için bu sıcaklıkta ve 40 bar basınçta DME eldesinin uygun olabileceğini söyleyebiliriz. 275 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçicililiklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.30' da gösterilmiştir.




**Şekil 4.30:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 0C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

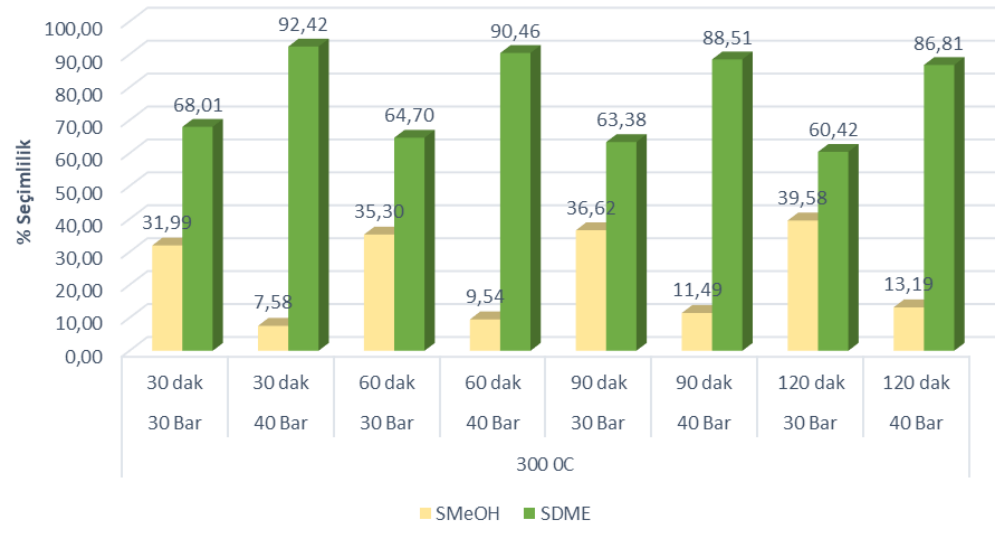
Şekil 4.30' a göre DK + CZA katalizör karışımının 40 bar basınç altında 275 $^0$C'de yapılan çalışmalarında DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden fazla olduğu görülmüştür.

30 bar basınçta ve 275 $^0$C' de yapılan yapılan çalışmalarda ise DME seçiciliğinin oranı tüm sürelerde yine metanol seçiciliğinden yüksek oranda çıkarken, 40 bar basınca görece düşük çıktığı gözlemlenmiştir. 300 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.12'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.12:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Sıcaklık** | **300 $^0$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| **$S_{MeOH}$** | 31,99 | 7,58 | 35,30 | 9,54 | 36,62 | 11,49 | 39,58 | 13,19 |
| **$S_{DME}$** | 68,01 | 92,42 | 64,70 | 90,46 | 63,38 | 88,51 | 60,42 | 86,81 |

Tablo 4.12'ye göre DK + CZA katalizör karışımının 300 $^0$C'de en yüksek DME seçiciliğinin % 92,42 oranıyla 40 bar basınçta 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiliğinin ise % 60,42 oranıyla 30 bar basınçta 120. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. DK + CZA katalizör karışımının 300 $^0$C' de, 30 ve 40 bar basınçta yapılan çalışmalarında süre ilerledikçe DME seçicilik oranının düştüğü gözlemlenmiştir. 300 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçicililiklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.31' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.31:** DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.31' e göre DK + CZA katalizör karışımının 40 bar basınçta 300 $^0$C'de yapılan çalışmalarında DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden fazla olduğu görülmüştür. 30 bar basınçta ve 300 $^0$C' de yapılan yapılan çalışmalarda ise 275 $^0$C'de yapılan çalışmalar gibi benzerlik gösterip, DME seçiciliğinin oranı tüm sürelerde yine metanol seçiciliğinden yüksek oranda çıkarken, 40 bar basınca görece düşük çıktığı gözlemlenmiştir.

### 4.4.2. H-Klinoptilolit+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçları

Doğal zeolit olan Klinoptilolitten elde edilen H-Klinoptilolitin (DK), cza ticari katalizörü ile HK/CZA kütlece oranı 3/1 olacak şekilde fiziksel karışım yoluyla karıştırılması sonucunda elde edilen katalizör karışımından 1,5 gram alınarak 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınçta 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda besleme yapılan gaz bileşimi $H_2/CO/CO_2/N_2$ = 36/18/10/36 şeklinde düzenlenmiştir. Analiz edilen sonuçlar neticesinde DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarları ayrı ayrı hesaplanarak yüzde (%) dağılımları tablolarda belirtilmiş ayrıca karşılaştırılmalı olarak grafiklerde gösterilmiştir.

30 bar basınçta 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.13'de belirtilmiştir.

**Tablo 4.13:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Basınç** | **30 Bar** | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | | **275 $^0$C** | | | | | **300 $^0$C** | | | |
| **Süre** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** |
| **$S_{CO}$** | 99,86 | 90,42 | 90,94 | 92,86 | | 83,96 | 83,70 | 83,88 | 84,29 | | 84,29 | 80,81 | 81,55 | 82,09 |
| **$X_C$** | 20,11 | 10,56 | 4,48 | 5,35 | | 12,98 | 15,04 | 12,96 | 12,89 | | 12,89 | 17,56 | 17,17 | 13,36 |
| **$S_{MeOH}$** | 44,85 | 18,65 | 23,41 | 26,93 | | 12,62 | 12,58 | 13,74 | 14,21 | | 14,21 | 10,31 | 10,95 | 12,46 |
| **XCO** | 23,82 | 15,75 | 12,61 | 9,19 | | 23,63 | 25,89 | 24,24 | 22,58 | | 22,58 | 30,45 | 29,54 | 25,18 |
| **$S_{DME}$** | 55,15 | 81,35 | 76,59 | 73,07 | | 87,38 | 87,42 | 86,26 | 85,79 | | 85,79 | 89,69 | 89,05 | 87,54 |

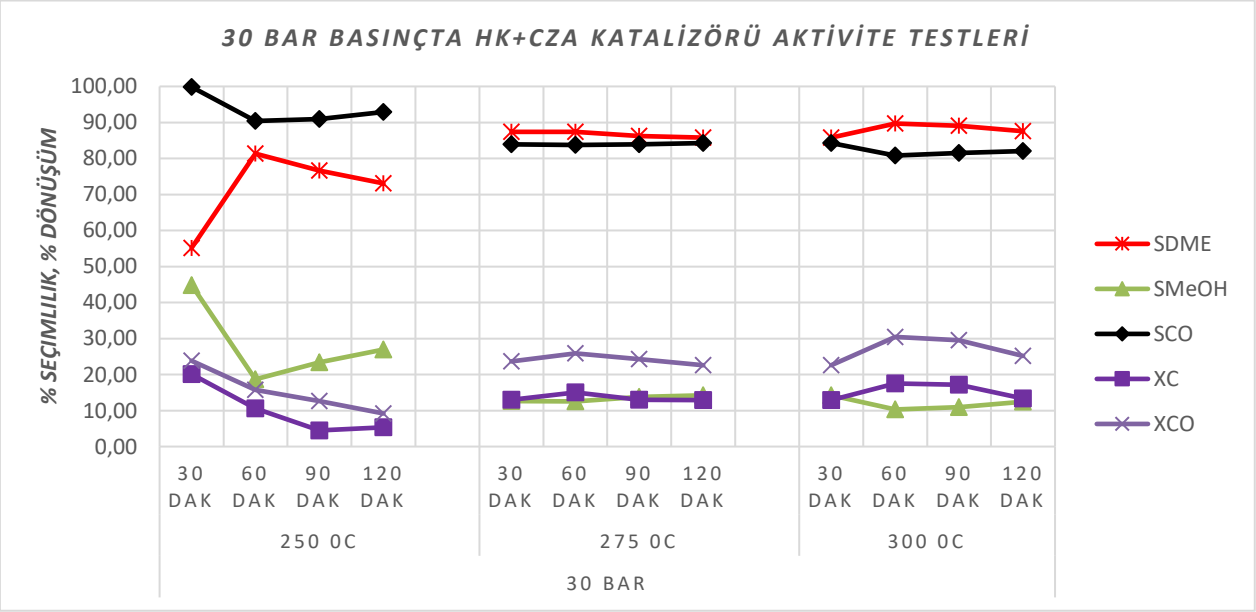
Tablo 4.13'de belirtildiği üzere 30 bar basınçta 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %99,86, %90,42, %90,94, %92,86 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %83,96, %83,70, %83,88, % 84,29 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %84,29, %80,81, %81,55, %82,09 şeklinde ölçülmüştür.

Metanol şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %44,85, %18,65, %23,41, %26,93 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %12,62, %12,58, %13,74, %14,21 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %14,21, %10,31, %10,95, %12,46 şeklinde ölçülmüştür.

DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %55,15, %81,35, %76,59, %73,07 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla % 94,34, %94,41, %93,92, %93,16 olarak görülmüştür. 300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %87,38, %87,42, %86,26, %85,79 şeklinde ölçülmüştür.

30 bar basınçta HK+CZA katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 300 $^0$C'de ve 60. dakikada % 30,45 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. Dakikada şartlarında % 20,11 oranında gerçekleşmiştir.

30 bar basınçta DME seçiciliği ($S_{DME}$), metanol seçiciliği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçiciliği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.32' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.32:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.32' de gösterildiği üzere DK+CZA katalzöründe olduğu gibi HK+CZA katalizöründe de reaksiyonun başlangıcında % 20 olan toplam karbon dönüşümü zamanla azalmıştır.

Sonrasında ise sıcaklığın artmasıyla bir miktar artış göstermiştir. DME seçiciliği ise başlangıçta %60'ın altında iken sonrasında %80'in üzerine çıkmış ve tüm şartlarda yaklaşık %90'a yakın çıkmıştır. Bununla beraber metanol seçiciliği ise aynı oranda çok düşük çıkmıştır.

40 bar basınçta 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.14'te belirtilmiştir.

**Tablo 4.14:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Basınç** | **40 Bar** | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | **275 $^0$C** | | | | **300 $^0$C** | | | |
| **Süre** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** |
| **$S_{CO}$** | 88,69 | 89,70 | 90,00 | 90,61 | 75,52 | 76,84 | 78,58 | 77,39 | 71,55 | 73,16 | 73,46 | 72,97 |
| **$X_C$** | 20,67 | 12,72 | 12,80 | 10,63 | 20,93 | 19,55 | 19,23 | 19,96 | 24,96 | 22,29 | 22,12 | 22,72 |
| **$S_{MeOH}$** | 5,97 | 6,98 | 7,00 | 7,22 | 5,21 | 5,73 | 6,18 | 5,80 | 5,02 | 5,57 | 5,69 | 6,34 |
| **XCO** | 15,30 | 18,71 | 19,40 | 16,36 | 36,53 | 33,97 | 33,85 | 34,52 | 42,93 | 38,39 | 38,52 | 39,46 |
| **$S_{DME}$** | 94,03 | 93,02 | 93,00 | 92,78 | 94,79 | 94,27 | 93,82 | 94,20 | 94,98 | 94,43 | 94,31 | 93,66 |

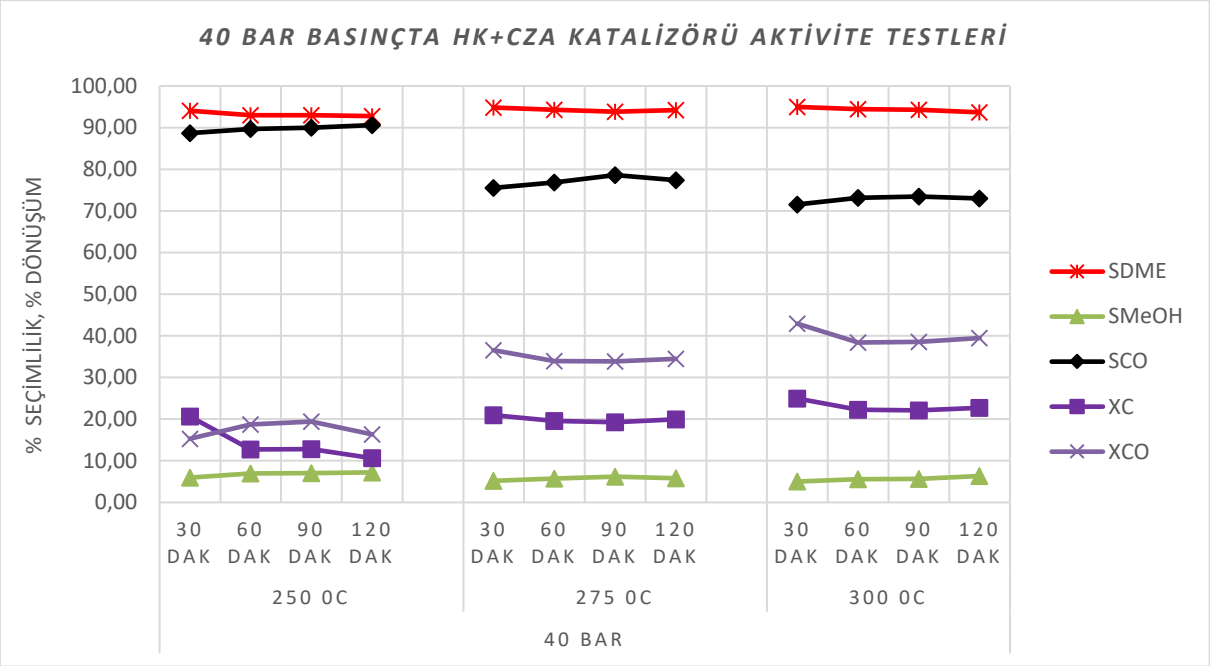
Tablo 4.14' te belirtildiği üzere 40 bar basınçta 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %88,69, %89,70, %90,00, %90,61 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %75,52, %76,84, %78,58, %77,39 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %71,55, %73,16, %73,46, %72,97 şeklinde ölçülmüştür.

Metanol şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %5,97, %6,98, %7,00, %7,22 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %5,21, %5,73, %6,18, %5,80 olarak görülmüştür. 300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %5,02, %5,57, %5,69, %6,34 şeklinde ölçülmüştür.

DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %94,03, %93,02, %93, %92,78 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla % 94,79, %94,27, %93,82, %94,20 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %94,98, %94,43, %94,31, %93,66 şeklinde ölçülmüştür.

40 bar basınçta HK+CZA katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 300 $^0$C' de ve 30. dakikada % 42,93 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 300 $^0$C' de ve 30. dakikada şartlarında % 24,96 oranında gerçekleşmiştir.

40 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.33'te gösterilmiştir.




**Şekil 4.33:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.33'te de gösterildiği üzere HK+CZA katalizör karışımı 40 bar basınçta % 100'e yakın DME seçiciliği vermiştir. Bununla beraber metanol seçiciliği çok düşük seviyede kalmıştır. Toplam karbon dönüşümü başlangıçta % 20 seviyelerinde iken 250 $^0$C' de zaman ilerledikçe % 10 seviyesine inmiştir fakat sıcaklık artışı ile beraber tekrar % 20' nin üzerine çıkmıştır.

#### *4.4.2.1. H-Klinoptilolit+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği*

Bu kısımda, HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerçekleşen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimine yer verilmiştir.




**Şekil 4.34:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerçekleştirilen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi.

HK + CZA katalizör karışımının farklı basınçlara göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde aynı sıcaklı ve sürelerde 40 bar basınç altında yapılan çalışmaların 30 bar basınç altında yapılan çalışmalara göre daha fazla DME seçiciliği yönünde olduğu gözlenmektedir. Her iki basınç değerinde de DME seçiciliği yüksek oranlarda görünmektedir. Diğer katalizörlere nazaran HK+CZA katalizör karışımında hem 30 bar hemde 40 bar basınçta yüksek DME seçiciliğinde ürünler oluşmaktadır. Bununla beraber DME' ye doğru ürün seçiciliği olduğu için hem 30 bar basınçta hemde 40 bar basınçta çok düşük seviyede metanol seçiciliği çıkmaktadır.

### *4.4.2.2. H-Klinoptilolit+CZA (3/1)Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı*

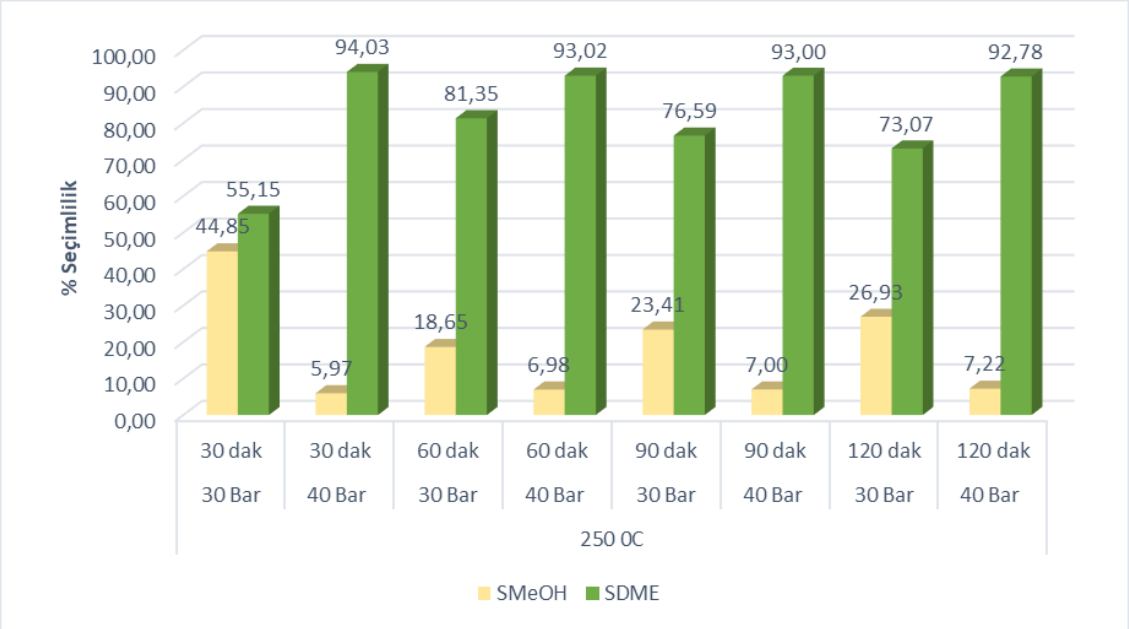
HK + CZA katalizör karışımının aynı sıcaklık altında farklı sıcaklık ve sürelerde DME ve Metanol seçicilikleri karşılaştırılmıştır. 250 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.15' te gösterilmiştir.

**Tablo 4.15:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| **$S_{MeOH}$** | 44,85 | 5,97 | 18,65 | 6,98 | 23,41 | 7,00 | 26,93 | 7,22 |
| **$S_{DME}$** | 55,15 | 94,03 | 81,35 | 93,02 | 76,59 | 93,00 | 73,07 | 92,78 |

Tablo 4.15' e göre HK + CZA katalizör karışımının 250 $^0$C'de en yüksek DME seçiciliğinin % 96,50 oranıyla 40 bar basınç altında 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiliğinin ise % 55,15 oranıyla 30 bar basınç altında 30. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber HK + CZA katalizör karışımının 250 $^0$C' de, 40 bar basınçta yapılan çalışmalarının tüm sürelerde yüksek DME seçiciliğinde olduğu ve bu katalizör karışımı için bu sıcaklıkta ve 40 bar basınçta DME eldesinin uygun olabileceğini söyleyebiliriz. DME seçiciliğinin çok yüksek % oranlarda olması nedeniyle metanol % seçiciliği de aynı oranda çok düşük çıkmıştır. Sadece 30 bar ve 30. Dakikalarda yapılan çalışmada DME ve metanol seçiciliklerinin % dağılım oranları birbirine yakın çıkmıştır.

250 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçicililiklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.35'te gösterilmiştir.




**Şekil 4.35:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.35' e göre HK + CZA katalizör karışımının 40 bar ve 30 bar basınçta 250 $^0$C' de yapılan çalışmalarında DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden fazla olduğu görülmüştür. HK + CZA katalizör karışımının 250 $^0$C'de, 40 ve 30 bar basınç altında yapılan çalışmalarının tüm sürelerde yüksek DME seçiciliğinde olduğu ve bu katalizör karışımı için bu sıcaklıkta DME eldesinin uygun olabileceğini söyleyebiliriz.

275 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.16' da gösterilmiştir.

**Tablo 4.16:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| Sıcaklık | 275 $^0$C | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Basınç | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar |
| Süre | 30 dak | 30 dak | 60 dak | 60 dak | 90 dak | 90 dak | 120 dak | 120 dak |
| $S_{MeOH}$ | 12,62 | 5,21 | 12,58 | 5,73 | 13,74 | 6,18 | 14,21 | 5,80 |
| $S_{DME}$ | 87,38 | 94,79 | 87,42 | 94,27 | 86,26 | 93,82 | 85,79 | 94,20 |

Tablo 4.16' ya göre HK + CZA katalizör karışımının 275 $^0$C' de en yüksek DME seçiciliğinin % 94,79 oranıyla 40 bar basınç altında 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiliğinin ise % 85,79 oranıyla 30 bar basınç altında 120. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber HK + CZA katalizör karışımının 275 $^0$C'de, hem 40 bar hem de 30 bar basınç altında basınç altında yapılan çalışmalarının 250 $^0$C sıcaklıkta olduğu gibi tüm sürelerde %85 oaranında seçiciliğin üzerinde çıkarak çok olumlu sonuçlar vermiştir. Bu katalizör karışımı için bu sıcaklıkta, 30 ve 40 bar basınçta DME eldesinin uygun olabileceğini söyleyebiliriz. 275 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçicililiklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.36' da gösterilmiştir.




**Şekil 4.36:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.36'ya göre HK + CZA katalizör karışımının 40 ve 30 bar basınçta 275 $^0$C' de yapılan çalışmalarında DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden çok fazla olduğu görülmüştür.

Basıncın 30 bardan 40 bara çıkarılması ile beraber DME seçiciliğinde bir miktar artış olduğu gözlemlenirken aynı basınçta farklı sürelerde yapılan çalışmalarda DME seçiciliğinin çok fazla etkilenmediği görülmüştür.

300 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.17' de gösterilmiştir.

**Tablo 4.17:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

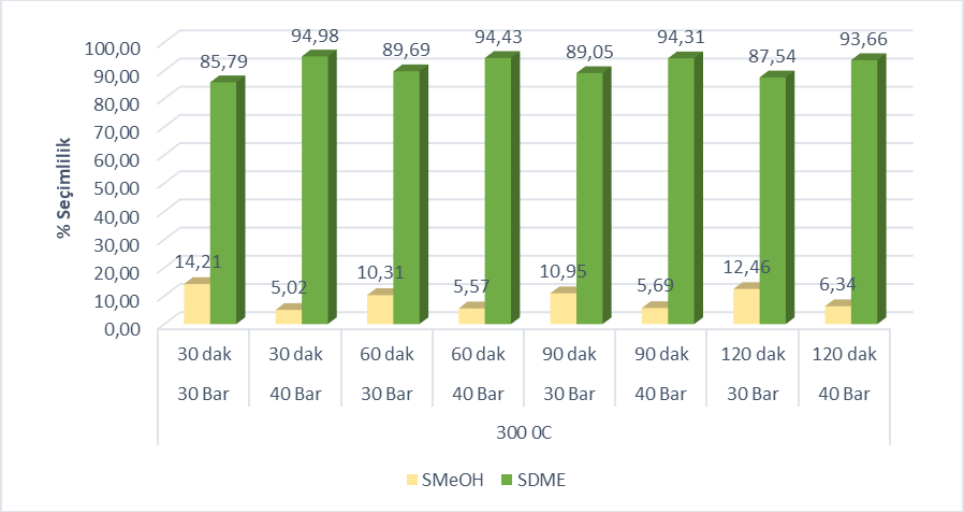
| **Sıcaklık** | **300 $^0$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| $S_{MeOH}$ | 14,21 | 5,02 | 10,31 | 5,57 | 10,95 | 5,69 | 12,46 | 6,34 |
| $S_{DME}$ | 85,79 | 94,98 | 89,69 | 94,43 | 89,05 | 94,31 | 87,54 | 93,66 |

Tablo 4.17' ye göre HK + CZA katalizör karışımının 300 $^0$C' de en yüksek DME seçiciliğinin % 94,98 oranıyla 40 bar basınç altında 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir.

En düşük DME seçiliğinin ise % 85,79 oranıyla 30 bar basınçta 30. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber HK + CZA katalizör karışımının 300 $^0$C'de, hem 40 bar hem de 30 bar basınç altında basınç altında tüm sürelerde %85 seçiciliğin üzerinde çıkarak çok olumlu sonuçlar vermiştir.

Metanol seçiciliği ise DME seçiciliğinin çok yüksek olmasıyla beraber çok düşük oranlarda % seçiciliğe sahiptir.

300 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçicililiklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.37' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.37:** HK+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.37' ye göre HK + CZA katalizör karışımının 40 ve 30 bar basınç altında 300 $^0$C'de yapılan çalışmalarında DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden çok fazla olduğu görülmüştür. Basıncın 30 bardan 40 bara çıkarılması ile beraber DME seçiciliğinde bir miktar artış olduğu gözlemlenirken aynı basınçta farklı sürelerde yapılan çalışmalarda 250 ve 275 $^0$C sıcaklıklarda olduğu gibi DME seçiciliğinin çok fazla etkilenmediği görülmüştür.

### 4.4.3. HZSM5(117) +CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçları

Ticari katalizör olan HZSM5(117) ile yine ticari bir katalizör olan CZA katalizörünün ile HZSM5(117)/CZA kütlece oranı 3/1 olacak şekilde fiziksel karışım yoluyla karıştırılması sonucunda elde edilen katalizör karışımından 1,5 gram alınarak 250, 275 ve 300 0C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda besleme yapılan gaz bileşimi $H_2/CO/CO_2/N_2$ = 36/18/10/36 şeklinde düzenlenmiştir. Analiz edilen sonuçlar neticesinde DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarları ayrı ayrı hesaplanarak yüzde (%) dağılımları tablolarda belirtilmiş ayrıca karşılaştırılmalı olarak grafiklerde gösterilmiştir.

30 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.18' de belirtilmiştir.

**Tablo 4.18:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| Basınç | 30 Bar | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sıcaklık | 250 $^0$C | | | | 275 $^0$C | | | | 300 $^0$C | | | |
| Süre | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak |
| $S_{CO}$ | 93,52 | 93,82 | 93,90 | 92,08 | 91,75 | 91,54 | 91,72 | 91,95 | 91,86 | 93,33 | 93,80 | 94,40 |
| $X_C$ | 8,68 | 5,49 | 3,25 | 8,75 | 3,56 | 5,41 | 5,60 | 8,55 | 7,12 | 6,60 | 4,27 | 6,80 |
| $S_{MeOH}$ | 85,08 | 86,15 | 86,92 | 88,20 | 84,34 | 82,33 | 82,69 | 82,22 | 73,27 | 69,87 | 67,94 | 64,92 |
| XCO | 9,05 | 5,32 | 3,62 | 8,96 | 4,16 | 7,78 | 10,25 | 9,85 | 9,48 | 8,63 | 7,87 | 8,26 |
| $S_{DME}$ | 14,92 | 13,85 | 13,08 | 11,80 | 15,66 | 17,67 | 17,31 | 17,78 | 26,73 | 30,13 | 32,06 | 35,08 |

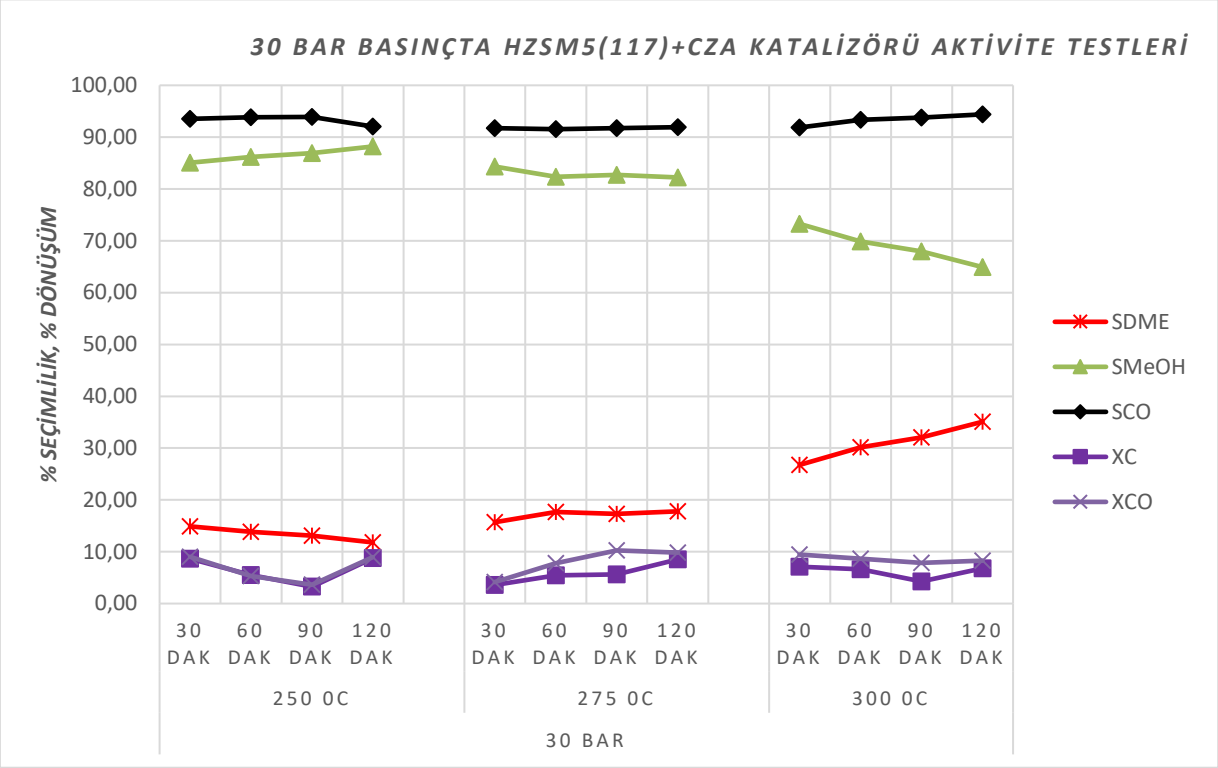
Tablo 4.18’ de belirtildiği üzere 30 bar basınçta 250 $^0$C’ de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %93,52, %93,82, %93,90, %92,08 olmuştur. 275 $^0$C’ de bu oranlar sırasıyla %91,75, %91,54, %91,72, %91,95 olarak görülmüştür. 300 $^0$C’de ise oranlar sırasıyla %91,86, %93,33, %93,80, %94,40 şeklinde ölçülmüştür.

Metanol şeçiciliği 250 $^0$C’ de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %85,08, %86,15, %86,92, %88,20 olmuştur. 275 $^0$C’ de bu oranlar sırasıyla %84,34, %82,33, %82,69, %82,22 olarak görülmüştür. 300 $^0$C’de ise oranlar sırasıyla %73,27, %69,87, %67,94, %64,92 şeklinde ölçülmüştür.

DME şeçiciliği 250 $^0$C’ de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %14,92, %13,85, %13,08, %11,80 olmuştur. 275 $^0$C’de bu oranlar sırasıyla % 15,66, %17,67, %17,31, %17,78 olarak görülmüştür. 300 $^0$C’de ise oranlar sırasıyla %26,73, %30,13, %32,06, %35,08 şeklinde ölçülmüştür.

30 bar basınçta HZSM5(117) +CZA katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 275 $^0$C’ de ve 90. dakikada % 10,25 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C’de ve 120. Dakikada şartlarında % 8,25 oranında gerçekleşmiştir.

30 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.38’ de gösterilmiştir.



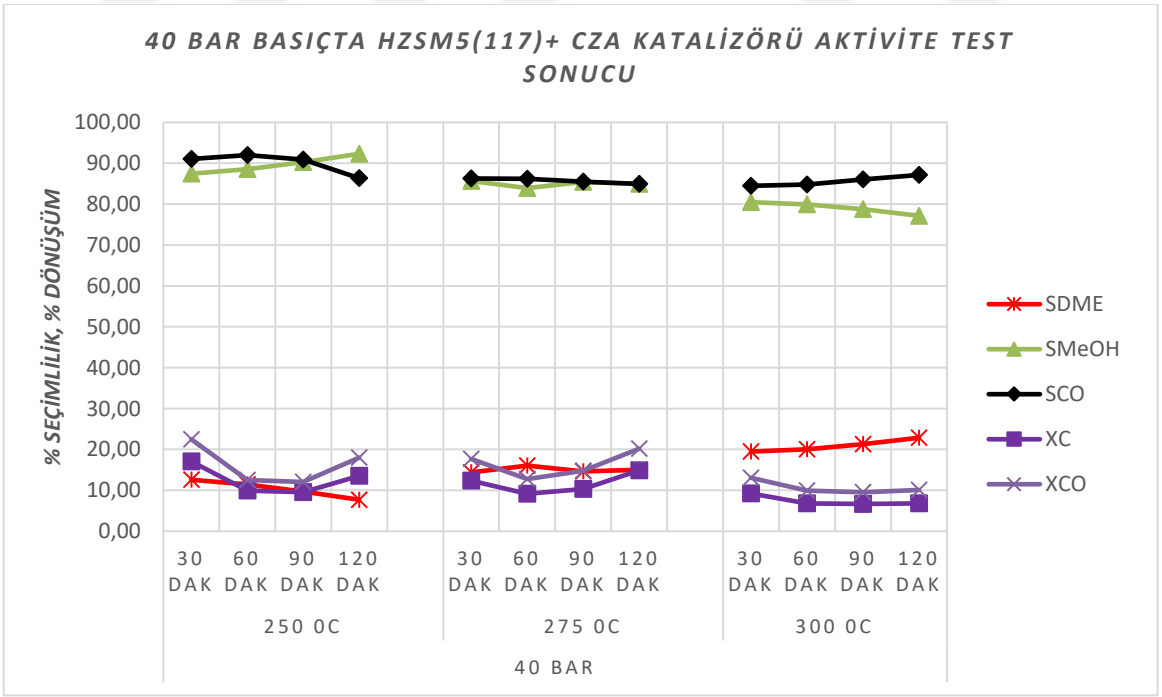

**Şekil 4.38:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

HZSM5(117) +CZA katalizör bileşiminin 30 bar basınçtaki sonuçları, DK ve HK katalizörlerinin CZA ile yaptığı karışımlara nazaran düşük oranlarda DME seçiciliği sonuçlarını vermişlerdir. Bununla beraber ürün oluşumu metanol seçiciliğine doğru yönelmiştir. DME seçiciliğinin sıcaklık artışı ile beraber bir miktar artış gösterdiği görülmüştür. Reaksiyonların CO seçiciliği ise % 90'ın üzerinde sonuçlar vermiştir. 40 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.19'da belirtilmiştir.

**Tablo 4.19:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Basınç** | **40 Bar** | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | | **275 $^0$C** | | | | | **300 $^0$C** | | | | | |
| **Süre** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | | |
| **$S_{CO}$** | 91,08 | 92,00 | 90,87 | 86,32 | | 86,28 | 86,22 | 85,46 | 84,93 | | 84,49 | 84,81 | 86,03 | 87,12 | | |
| **$X_C$** | 17,06 | 9,93 | 9,55 | 13,52 | | 12,34 | 9,16 | 10,33 | 14,83 | | 9,26 | 6,81 | 6,67 | 6,80 | | |
| **$S_{MeOH}$** | 87,43 | 88,56 | 90,31 | 92,30 | | 85,63 | 83,95 | 85,38 | 84,97 | | 80,50 | 79,93 | 78,74 | 77,15 | | |
| **XCO** | 22,49 | 12,50 | 12,01 | 18,01 | | 17,70 | 12,73 | 14,78 | 20,22 | | 13,06 | 9,92 | 9,52 | 10,11 | | |
| **$S_{DME}$** | 12,57 | 11,44 | 9,69 | 7,70 | | 14,37 | 16,05 | 14,62 | 15,03 | | 19,50 | 20,07 | 21,26 | 22,85 | | |

Tablo 4.19' da belirtildiği üzere 40 bar basınç altında 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %91,08, %92, %90,87, %86,32 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %86,28, %86,22, %85,46, %84,93 olarak görülmüştür. 300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %84,49, %84,81, %86,03, %87,12 şeklinde ölçülmüştür. Metanol şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %87,43, %88,56, %90,31, %92,30 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %85,63, %83,95, %85,38, %84,97 olarak görülmüştür. 300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %80,50, %79,93, %78,74, %77,15 şeklinde ölçülmüştür. DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %12,57, %11,44, %9,69, %7,70 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla % 14,37, %16,05, %14,62, %15,03 olarak görülmüştür. 300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %19,50, %20,07, %21,26, %22,85 şeklinde ölçülmüştür. 40 bar basınçta HZSM5(117) +CZA katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 250 $^0$C' de ve 30. dakikada % 22,49 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C' de ve 30. dakikada şartlarında % 17,06 oranında gerçekleşmiştir. 40 bar basınçta DME seçiciliği ($S_{DME}$), metanol seçiciliği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçiciliği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.39'da gösterilmiştir.

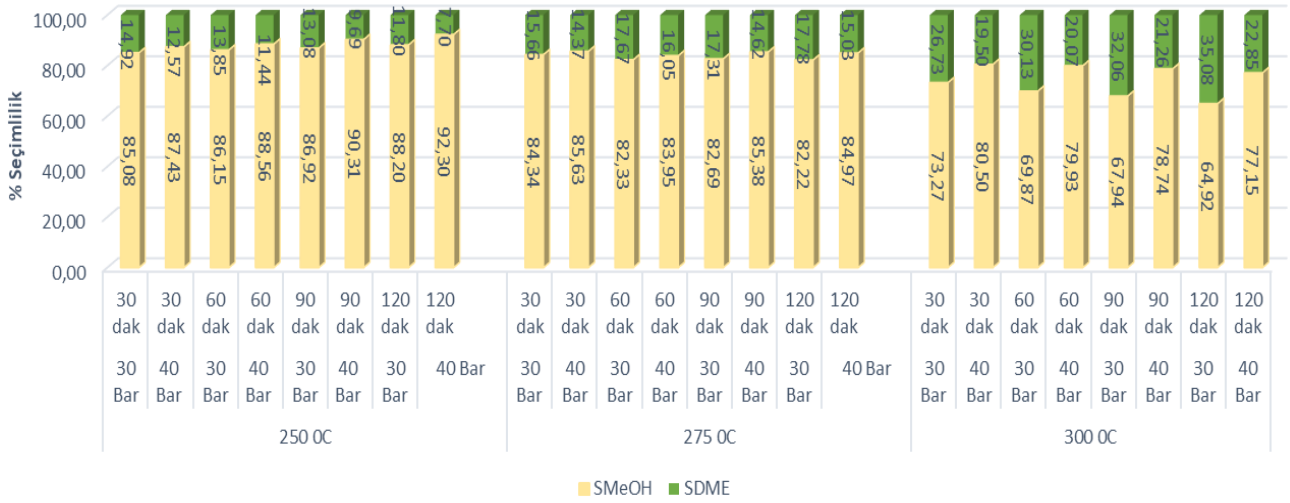



**Şekil 4.39:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

HZSM5(117)+CZA katalizör bileşiminin 40 bar basınçtaki sonuçları, 30 bar basınçta gerçekleştirilen reaksiyonlarda olduğu gibi DK ve HK katalizörlerinin CZA ile yaptığı karışımlara nazaran düşük oranlarda DME seçiciliği sonuçlarını vermişlerdir. Bununla beraber yüksek oranda metanol seçiciliğine yönelme olduğu görülmüştür. DME seçiciliğinde sıcaklık artışı ile beraber bir miktar azalma olduğu görülmüştür. Reaksiyonların CO seçiciliği ise tüm şartlarda % 90'a yakın sonuçlar vermiştir.

### *4.4.3.1. HZSM5(117)+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği*

HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerçekleştirilen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı olarak şekil 4.40' ta gösterilmiştir.




**Şekil 4.40:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerçekleştirilen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi.

HZSM5(117)+CZA katalizör karışımının farklı basınçlara göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde aynı sıcaklı ve sürelerde hem 30 bar hem de 40 bar basınç altında çok düşük oranlarda DME seçiciliğinde ürünler oluşmaktadır. 3 farklı sıcaklık değerlerinde ve 2 farklı basınç değerlerinde metanol seçiciliği yaklaşık % 80 oranları gibi yüksek oranlarda çıkmıştır. Basınç değişikliğinin DME seçiciliğini çok fazla etkilemediği görülmektedir.

### *4.4.3.2. HZSM5(117)+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı*

Tezin bu kısmında, DK + CZA katalizör karışımının aynı sıcaklık altında farklı sıcaklık ve sürelerde DME ve Metanol seçicilikleri karşılaştırılmıştır. 250 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.20' de gösterilmiştir.

**Tablo 4.20:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| **$S_{MeOH}$** | 85,08 | 87,43 | 86,15 | 88,56 | 86,92 | 90,31 | 88,20 | 92,30 |
| **$S_{DME}$** | 14,92 | 12,57 | 13,85 | 11,44 | 13,08 | 9,69 | 11,80 | 7,70 |

Tablo 4.20' ye göre HZSM5(117)+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C'de en yüksek DME seçiciliğinin % 14,92 oranıyla 30 bar basınçta 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir.

En düşük DME seçiliğinin ise % 7,70 oranıyla 40 bar basınçta 120. dakikada gerçekleştiği görülmüştür.

Bununla beraber 250 $^0$C sıcaklıkta metanol seçiciliğinin tüm basınç ve sürelerde çok yüksek oranlarda olduğu görülmüş, ürünlerin metanol seçiciliğine doğru yöneldiği değerlendirilmiştir.

HZSM5(117)+CZA katalizör bileşimi için 250 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçicililiklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.41'de gösterilmiştir.




**Şekil 4.41:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^{0}$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.41'e göre HZSM5(117)+CZA katalizör bileşiminin 30 bar basınçta yapılan çalışmaların DME seçiciliğinin 40 bar basınç altında yapılan çalışmalara göre yüksek olduğu görülmüştür. Bununla beraber 30 barda yapılan çalışmalarda süre ilerledikçe DME seçiciliği oranında düşüş gözlemlenmiştir. Metanol seçiciliği ise 30 ve 40 bar basınçta tüm sürelerde DME seçiciliğine göre yüksek oranlarda görülmüştür.

275 $^{0}$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.21' de gösterilmiştir.

**Tablo 4.21:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^{0}$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

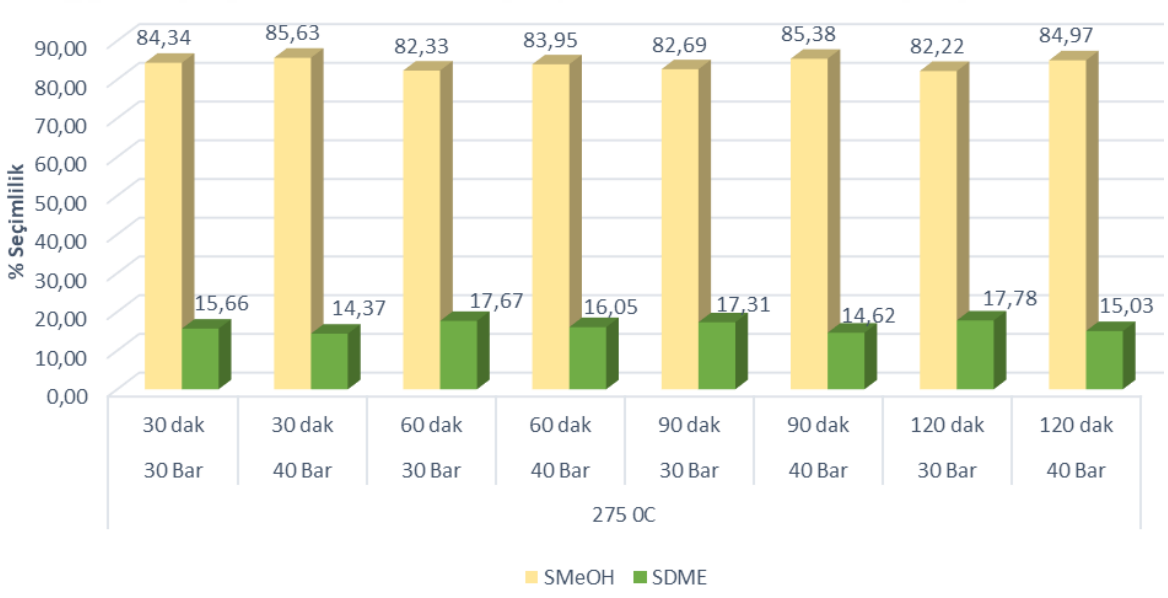
| **Sıcaklık** | **275 $^{0}$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| **$S_{MeOH}$** | 84,34 | 85,63 | 82,33 | 83,95 | 82,69 | 85,38 | 82,22 | 84,97 |
| **$S_{DME}$** | 15,66 | 14,37 | 17,67 | 16,05 | 17,31 | 14,62 | 17,78 | 15,03 |

Tablo 4.21' e göre HZSM5(117)+CZA katalizör karışımının 275 $^{0}$C'de en yüksek DME seçiciliğinin % 17,78 oranıyla 30 bar basınç altında 120. dakikada gerçekleştiği görülmektedir.

En düşük DME seçiliğinin ise % 14,37 oranıyla 40 bar basınçta 30. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. 275 $^0$C'de 30 ve 40 bar basınç değerleri altında tüm sürelerde yapılan çalışmalarda DME seçicilikleri birbirine yakın oranlarda çıkmıştır.

Bununla beraber 275 $^0$C sıcaklıkta metanol seçiciliğinin tüm basınç ve sürelerde çok yüksek oranlarda olduğu görülmüş, ürünlerin metanol seçiciliğine doğru yöneldiği değerlendirilmiştir.

HZSM5(117)+CZA katalizör bileşimi için 275 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçicililiklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.42' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.42:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

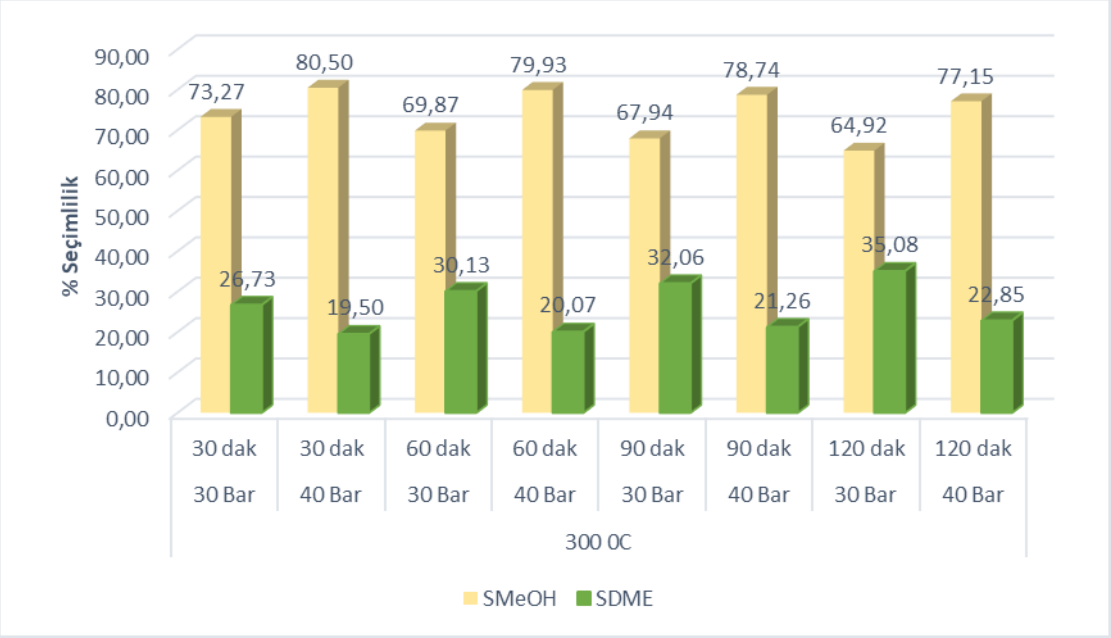
Şekil 4.42' ye göre HZSM5(117)+CZA katalizör bileşimi için hem 30 bar hem de 40 bar basınçta DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden az olduğu görülmüştür. Farklı zaman ve basınçlarda DME seçiciliğinde çok fazla değişiklik olmadığı şekil 4.42' de net olarak görülmüştür.

300 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.22' de gösterilmiştir.

**Tablo 4.22:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| Sıcaklık | 300 $^0$C | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Basınç | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar |
| Süre | 30 dak | 30 dak | 60 dak | 60 dak | 90 dak | 90 dak | 120 dak | 120 dak |
| $S_{MeOH}$ | 73,27 | 80,50 | 69,87 | 79,93 | 67,94 | 78,74 | 64,92 | 77,15 |
| $S_{DME}$ | 26,73 | 19,50 | 30,13 | 20,07 | 32,06 | 21,26 | 35,08 | 22,85 |

Tablo 4.22' ye göre HZSM5(117)+CZA katalizör karışımının 300 $^0$C' de en yüksek DME seçiciliğinin % 35,08 oranıyla 30 bar basınç altında 120. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiciliğinin ise % 19,50 oranıyla 40 bar basınçta 30. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber 300 $^0$C sıcaklıkta metanol seçiciliğinin tüm basınç ve sürelerde çok yüksek oranlarda olduğu görülmüş, ürünlerin metanol seçiciliğine doğru yöneldiği değerlendirilmiştir.




**Şekil 4.43:** HZSM5(117)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.43'e göre HZSM5(117)+CZA katalizör bileşiminin 30 bar basınçta yapılan çalışmaların DME seçiciliğinin 40 bar basınçta yapılan çalışmalara göre yüksek olduğu görülmştür. Bununla beraber 30 barda yapılan çalışmalarda süre ilerledikçe DME seçiciliği oranında düşüş

gözlemlenmiştir. Metanol seçiciliği ise 30 ve 40 bar basınçta tüm sürelerde DME seçiciliğine göre yüksek oranlarda görülmüştür.

### 4.4.4. HZSM5(360) + CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçları

Bu kısımda ise ticari katalizör olan HZSM5(360) ile başka bir ticari katalizör olan CZA katalizörünün ile HZSM5(360)/CZA kütlece oranı 3/1 olacak şekilde fiziksel karışım yoluyla karıştırılması sonucunda elde edilen katalizör karışımından 1,5 gram alınarak 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda besleme yapılan gaz bileşimi $H_2/CO/CO_2/N_2$ = 36/18/10/36 şeklinde düzenlenmiştir. Analiz edilen sonuçlar neticesinde DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarları ayrı ayrı hesaplanarak yüzde (%) dağılımları tablolarda belirtilmiş ayrıca karşılaştırılmalı olarak grafiklerde gösterilmiştir.

30 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.23' te belirtilmiştir.

**Tablo 4.23:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Basınç** | **30 Bar** | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | **275 $^0$C** | | | | **300 $^0$C** | | | |
| **Süre** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** |
| **$S_{CO}$** | 91,46 | 91,43 | 89,76 | 89,86 | 83,91 | 90,22 | 90,83 | 91,42 | 94,93 | 95,62 | 95,49 | 95,31 |
| **$X_C$** | 10,87 | 6,78 | 9,10 | 7,64 | 3,60 | 6,27 | 5,02 | 6,01 | 3,74 | 6,50 | 4,65 | 5,80 |
| **$S_{MeOH}$** | 94,33 | 95,03 | 96,08 | 96,80 | 96,75 | 95,56 | 95,64 | 95,47 | 93,80 | 93,23 | 92,98 | 93,35 |
| **XCO** | 11,40 | 7,80 | 9,50 | 8,67 | 5,13 | 7,32 | 5,67 | 6,01 | 5,43 | 5,99 | 5,01 | 7,01 |
| **$S_{DME}$** | 5,67 | 4,97 | 3,92 | 3,20 | 3,25 | 4,44 | 4,36 | 4,53 | 6,20 | 6,77 | 7,02 | 6,65 |

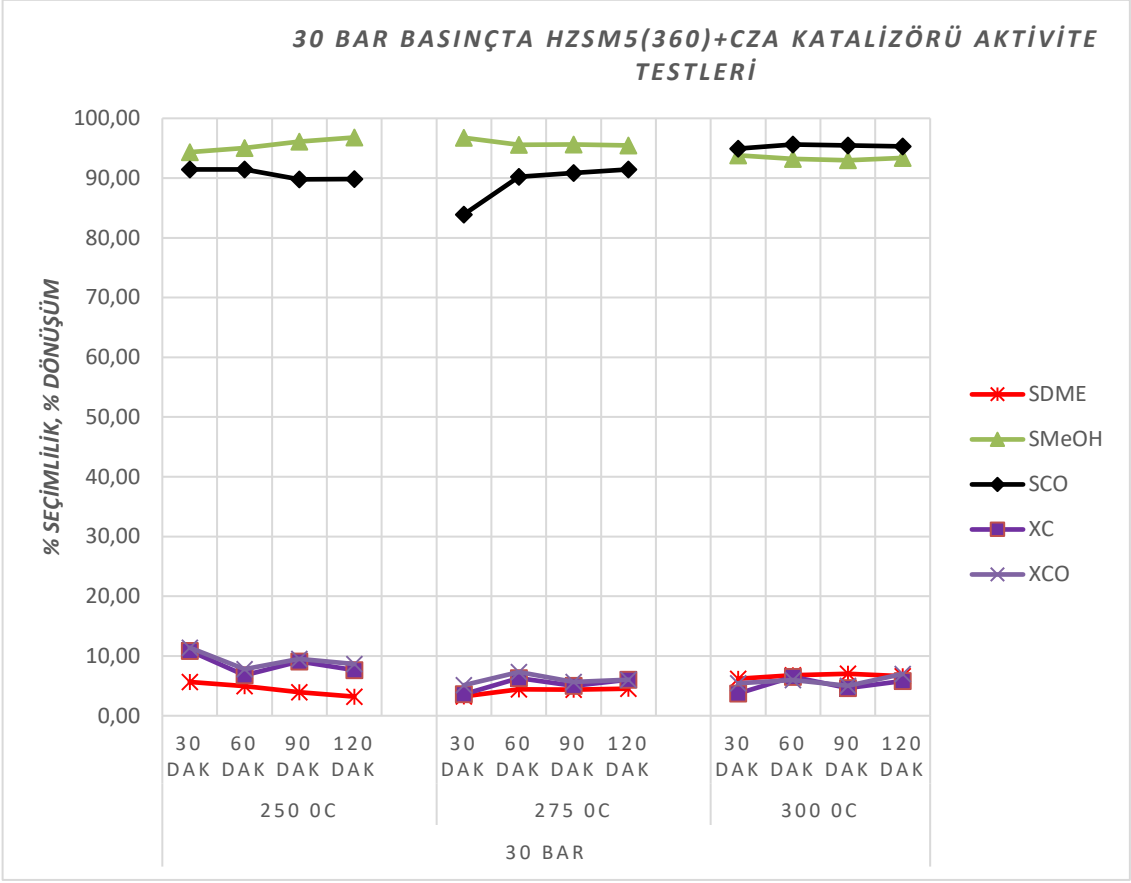
Tablo 4.23' te belirtildiği üzere 30 bar basınç altında 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %91,46, %91,43, %89,76, %89,86 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %83,91, %90,22, %90,83, %91,42 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %94,93, %95,62, %95,49, %95,31 şeklinde ölçülmüştür.

Metanol şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %94,33, %95,03, %96,08, %96,80 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %96,75, %95,56, %95,64, %95,47

olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %93,80, %93,23, %92,98, %93,35 şeklinde ölçülmüştür. DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %5,67, %4,97, %3,92, %3,20 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla % 3,25, %4,44, %4,36, %4,53 olarak görülmüştür.

300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %6,20, %6,77, %7,02, %6,65 şeklinde ölçülmüştür. 30 bar basınçta HZSM5(360) +CZA katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. dakikada % 11,40 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. Dakikada şartlarında % 10,87 oranında gerçekleşmiştir.

30 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.44'te gösterilmiştir.




**Şekil 4.44:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

HZSM5(360)+CZA katalizör bileşiminin 30 bar basınçtaki sonuçları, tüm katalizörler ve şartlar incelendiğinde çok düşük oranlarda DME seçiciliğine doğru sonuçlar vermişlerdir. Bununla beraber en yüksek oranda metanol seçiciliğine doğru yönelme olduğu görülmüştür. Reaksiyonların CO seçiciliği ise tüm şartlarda % 90'a yakın sonuçlar vermiştir. Toplam karbon dönüşümü % 10'un bile altında çok düşük seviyelerde olmuştur.

40 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.24' te belirtilmiştir.

**Tablo 4.24:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| Basınç | 40 Bar | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sıcaklık | 250 $^0$C | | | | 275 $^0$C | | | | 300 $^0$C | | | |
| Süre | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak |
| $S_{CO}$ | 89,61 | 90,18 | 88,22 | 86,96 | 85,16 | 84,58 | 85,39 | 86,01 | 87,16 | 88,33 | 90,49 | 93,35 |
| $X_C$ | 25,13 | 12,78 | 13,01 | 10,97 | 7,26 | 9,96 | 6,45 | 8,25 | 3,65 | 5,96 | 5,91 | 6,82 |
| $S_{MeOH}$ | 94,35 | 95,48 | 95,55 | 96,15 | 96,32 | 96,12 | 96,19 | 95,94 | 96,13 | 96,00 | 94,79 | 94,16 |
| XCO | 32,94 | 16,52 | 17,38 | 14,81 | 12,23 | 12,87 | 8,87 | 10,93 | 5,37 | 8,50 | 7,92 | 9,00 |
| $S_{DME}$ | 5,65 | 4,52 | 4,45 | 3,85 | 3,68 | 3,88 | 3,81 | 4,06 | 3,87 | 4,00 | 5,21 | 5,84 |

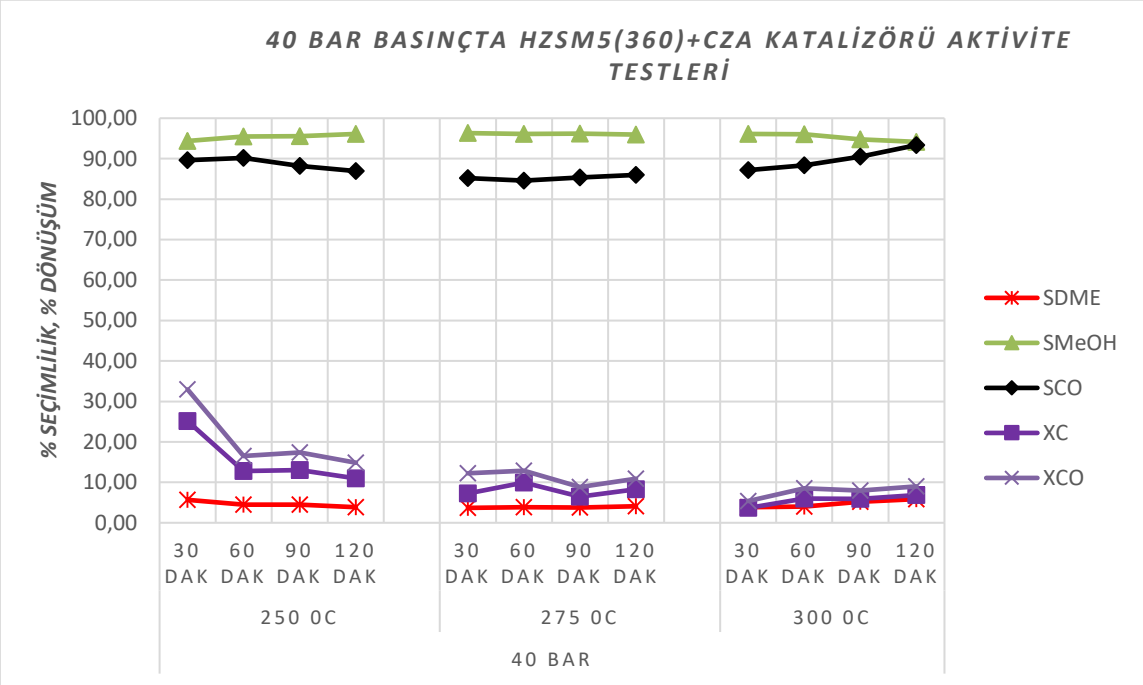
Tablo 4.24' te belirtildiği üzere 40 bar basınç altında 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %89,61, %90,18, %88,22, %86,96 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %85,16, %84,58, %85,39, %86,01 olarak görülmüştür. 300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %87,16, %88,33, %90,49, %93,35 şeklinde ölçülmüştür.

Metanol şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %94,35, %95,48, %95,55, %96,15 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %96,32, %96,12, %96,19, %95,94 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %93,80, %93,23, %92,98, %93,35 şeklinde ölçülmüştür.

DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %5,65, %4,52, %4,45, %3,85 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla % 3,68, %3,88, %3,81, %4,06 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %3,87, %4, %5,21, %5,84 şeklinde ölçülmüştür.

40 bar basınçta HZSM5(360) +CZA katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 250 $^0$C' de ve 30. dakikada % 32,94 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. Dakikada şartlarında % 25,13 oranında gerçekleşmiştir.

40 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.45' te gösterilmiştir.

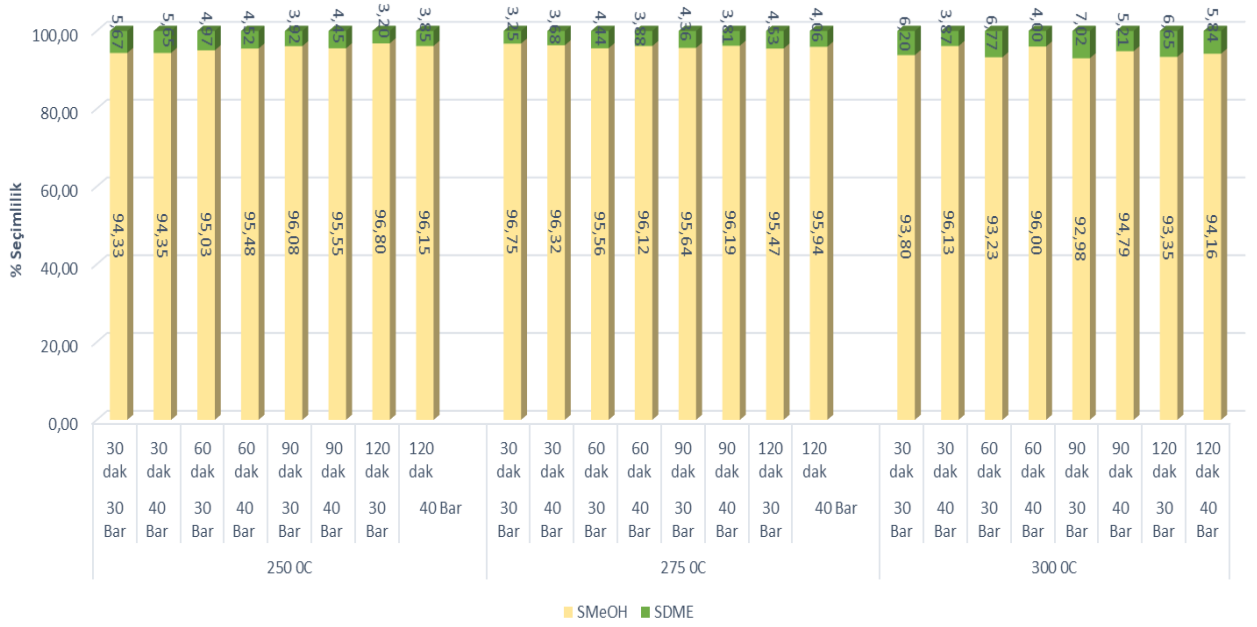



**Şekil 4.45:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

HZSM5(360)+CZA katalizör bileşiminin 30 bar basınç altındaki sonuçları, gibi 40 bar basınç altındaki sonuçları da çok düşük oranlarda DME seçiciliğine doğru sonuçlar vermişlerdir. Bununla beraber çok yüksek oranda metanol seçiciliğine doğru yönelme olduğu görülmüştür. Reaksiyonların CO seçiciliği ise tüm şartlarda % 90'a yakın sonuçlar vermiştir. Toplam karbon dönüşümü 250 0C' de yapılan çalışmalarda %20'nin üzerinde olurken sıcaklık artışı ile beraber % 10'un altında çok düşük seviyelerde olmuştur.

### *4.4.4.1. HZSM5(360)+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği*

Bu kısımda, HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde gerçekleştirilen çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi yapılmıştır.




**Şekil 4.46:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşimindeki çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi.

HZSM5(360)+CZA katalizör karışımının farklı basınçlara göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde aynı sıcaklı ve sürelerde hem 30 bar hem de 40 bar basınçta çok düşük oranlarda DME seçiciliğinde ürünler oluşmaktadır. 3 farklı sıcaklık değerlerinde ve 2 farklı basınç değerlerinde metanol seçiciliği yaklaşık % 90 oranları gibi yüksek oranlarda çıkmıştır. Basınç değişikliğinin DME seçiciliğini çok fazla etkilemediği görülmektedir. Bu katalizör karışımının daha çok metanol seçiciliği için kullanılmasının uygun olabileceği söylenebilir.

### *4.4.4.2. HZSM5(360)+CZA (3/1) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı*

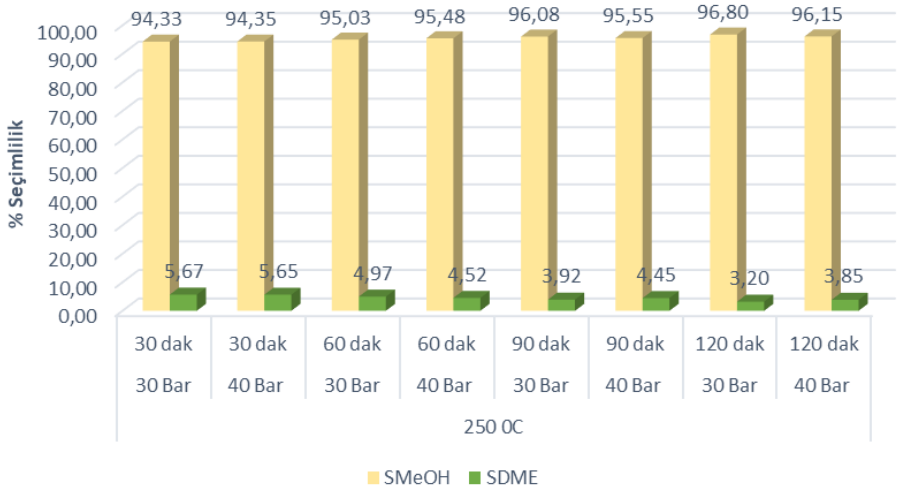
HZSM5(360)+CZA katalizör karışımının aynı sıcaklık altında farklı sıcaklık ve sürelerde DME ve Metanol seçicilikleri karşılaştırılmıştır.

250 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.25' te gösterilmiştir.

**Tablo 4.25:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| Sıcaklık | 250 $^0$C | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Basınç | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar |
| Süre | 30 dak | 30 dak | 60 dak | 60 dak | 90 dak | 90 dak | 120 dak | 120 dak |
| $S_{MeOH}$ | 94,33 | 94,35 | 95,03 | 95,48 | 96,08 | 95,55 | 96,80 | 96,15 |
| $S_{DME}$ | 5,67 | 5,65 | 4,97 | 4,52 | 3,92 | 4,45 | 3,20 | 3,85 |

Tablo 4.25' e göre HZSM5(360)+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C'de en yüksek DME seçiciliğinin % 5,67 oranıyla 30 bar basınçta 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiliğinin ise % 3,20 oranıyla 30 bar basınçta 120. dakikada gerçekleştiği görülmekle beraber, DME seçicilikleri birbirine çok yakın çok düşük oranlarda gerçekleşmiştir. HZSM5(360)+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C'de yapılan çalışmalarının tamamında yüksek metanol seçiciliğinde olduğu ve bu katalizör karışımı için bu sıcaklıkta ve basınçta DME eldesinin uygun olmayabileceği, seçiciliğin metanole doğru yöneldiğini söyleyebiliriz. HZSM5(360)+CZA katalizör bileşimi için 250 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçiciliklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.47' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.47:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.47'ye göre HZSM5(360)+CZA katalizör bileşiminin 250 $^0$C ve 30 bar basınçta yapılan çalışmaların DME seçiciliğinin 40 bar basınçta yapılan çalışmalara göre yüksek olduğu görülmüştür.

Bununla beraber 40 barda yapılan çalışmalarda süre ilerledikçe DME seçiciliği oranında düşüş gözlemlenmiştir. Metanol seçiciliği ise 30 ve 40 bar basınçta tüm sürelerde DME seçiciliğine göre yüksek oranlarda görülmüştür.

275 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.26' da gösterilmiştir.

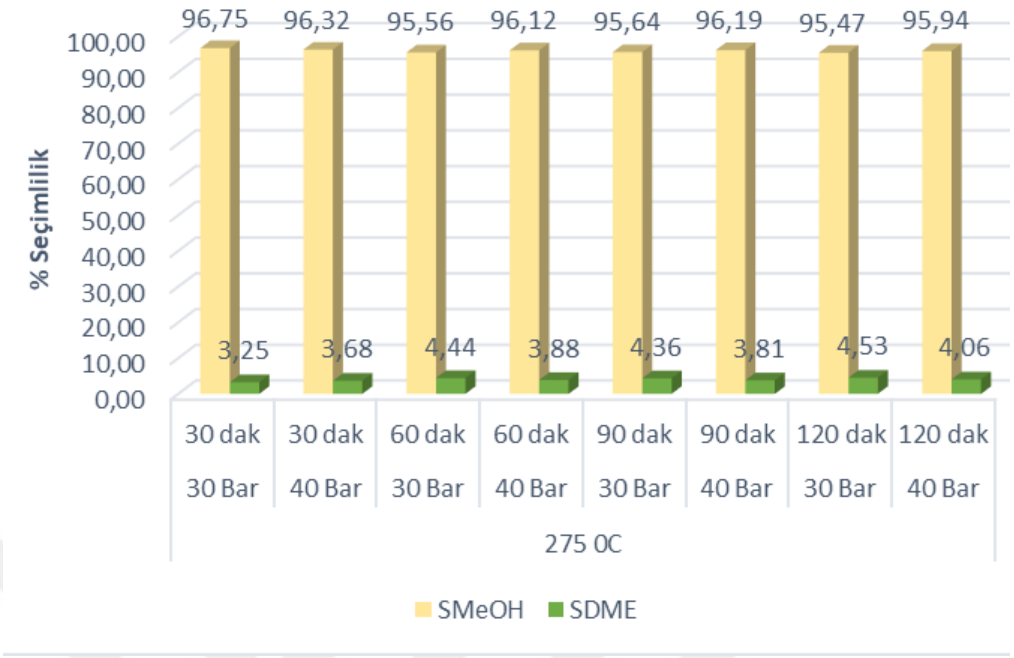
**Tablo 4.26:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Sıcaklık** | **275 $^0$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| **$S_{MeOH}$** | **96,75** | **96,32** | **95,56** | **96,12** | **95,64** | **96,19** | **95,47** | **95,94** |
| **$S_{DME}$** | **3,25** | **3,68** | **4,44** | **3,88** | **4,36** | **3,81** | **4,53** | **4,06** |

Tablo 4.26' ya göre HZSM5(360)+CZA katalizör karışımının 275 $^0$C'de en yüksek DME seçiciliğinin % 4,53 oranıyla 30 bar basınçta 120. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiliğinin ise % 3,25 oranıyla 30 bar basınçta 30. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. 275 $^0$C'de 30 ve 40 bar basınç değerlerinde tüm sürelerde yapılan çalışmalarda DME seçicilikleri birbirine yakın oranlarda çıkmıştır.

Bununla beraber 275 $^0$C sıcaklıkta metanol seçiciliğinin tüm basınç ve sürelerde çok yüksek oranlarda olduğu görülmüş, ürünlerin metanol seçiciliğine doğru yöneldiği değerlendirilmiştir.

HZSM5(360)+CZA katalizör bileşimi için 275 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçiciliklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.48' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.48:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 275 $^{0}$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.48' e göre HZSM5(360)+CZA katalizör bileşimi için 275 $^{0}$C' de hem 30 bar hem de 40 bar basınçta DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden az olduğu görülmüştür. Farklı zaman ve basınçlarda DME seçiciliğinde çok fazla değişiklik olmadığı net olarak görülmüştür.

300 $^{0}$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.27' de gösterilmiştir.

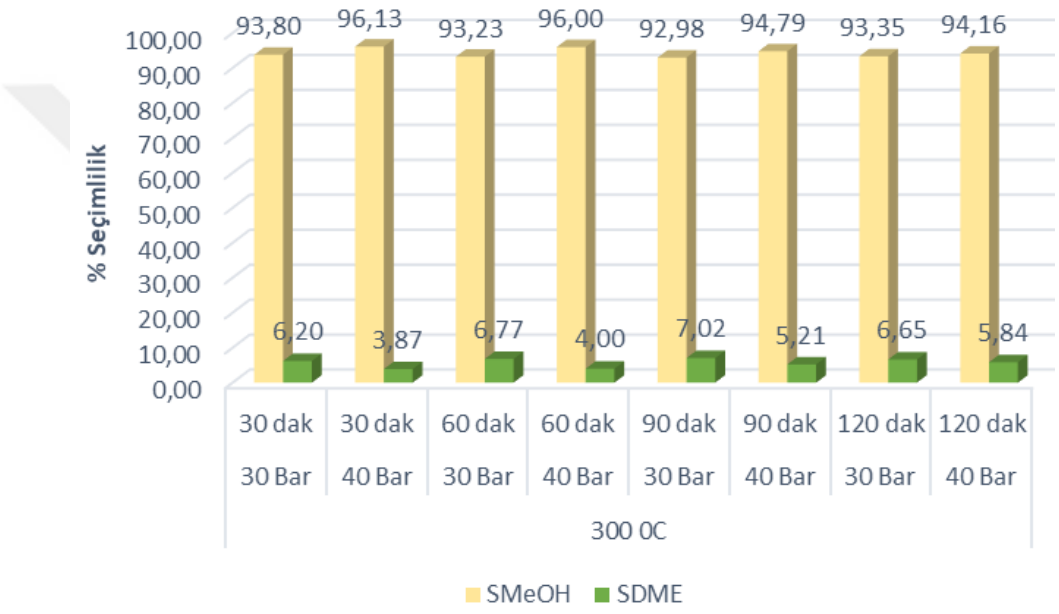
**Tablo 4.27:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 $^{0}$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Sıcaklık** | **300 $^{0}$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| **$S_{MeOH}$** | 93,80 | 96,13 | 93,23 | 96,00 | 92,98 | 94,79 | 93,35 | 94,16 |
| **$S_{DME}$** | 6,20 | 3,87 | 6,77 | 4,00 | 7,02 | 5,21 | 6,65 | 5,84 |

Tablo 4.27' ye göre HZSM5(360)+CZA katalizör karışımının 300 $^{0}$C'de en yüksek DME seçiciliğinin % 7,02 oranıyla 30 bar basınç altında 90. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiliğinin ise % 3,87 oranıyla 30 bar basınçta 30. dakikada gerçekleştiği

görülmüştür. 300 $^0$C'de 30 ve 40 bar basınç değerlerinde, tüm sürelerde yapılan çalışmalarda DME seçicilikleri birbirine yakın oranlarda çıkmıştır. Bununla beraber 300 $^0$C sıcaklıkta, 250 $^0$C ve 275 $^0$C sıcaklıklarda olduğu gibi metanol seçiciliğinin tüm basınç ve sürelerde çok yüksek oranlarda olduğu görülmüş, ürünlerin metanol seçiciliğine doğru yöneldiği değerlendirilmiştir.

HZSM5(360)+CZA katalizör bileşimi için 300 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçiciliklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.49' da gösterilmiştir.




**Şekil 4.49:** HZSM5(360)+CZA (3/1) katalizör bileşiminde 300 0C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.49' a göre HZSM5(360)+CZA katalizör bileşimi için 250 ve 275 $^0$C sıcaklıklarda olduğu gibi 300 $^0$C'de hem 30 bar hem de 40 bar basınçta DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden az olduğu görülmüştür. Basıncın 30 bardan 40 bara yükseltildiğinde DME seçiciliklerinin düştüğü şekil 4.49' da net olarak görülmüştür.

### 4.4.5. 3/1 Oranında Hazırlanan Katalizörler Bileşimlerinin Aktivite Test Sonuçlarının DME Seçiciliğinin Karşılaştırılması

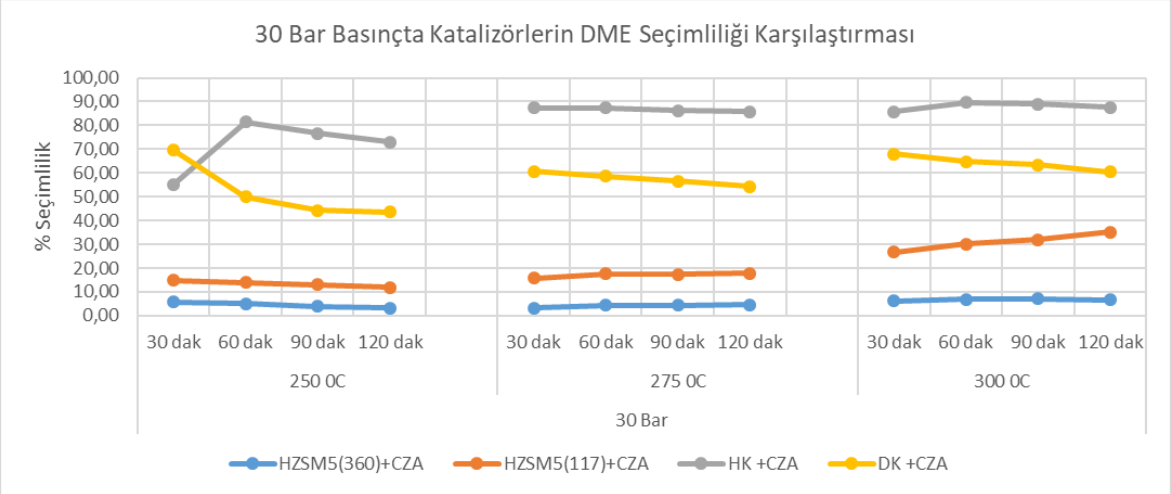
Bu bölümde tezin başlangıcında belirlenen 4 farklı katalizör karışımının 30 ve 40 bar basınçta DME seçiciliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta yapılan çalışmalardaki DME % seçicilik değerleri tablo 4.28' de gösterilmiştir.

**Tablo 4.28:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının DME % seçicilik değerleri.

| Basınç | 30 Bar | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sıcaklık | 250 $^0$C | | | | 275 $^0$C | | | | 300 $^0$C | | | |
| Süre | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak |
| HZSM5(360)+CZA | 5,67 | 4,97 | 3,92 | 3,20 | 3,25 | 4,44 | 4,36 | 4,53 | 6,20 | 6,77 | 7,02 | 6,65 |
| HZSM5(117)+CZA | 14,92 | 13,85 | 13,08 | 11,80 | 15,66 | 17,67 | 17,31 | 17,78 | 26,73 | 30,13 | 32,06 | 35,08 |
| HK +CZA | 55,15 | 81,35 | 76,59 | 73,07 | 87,38 | 87,42 | 86,26 | 85,79 | 85,79 | 89,69 | 89,05 | 87,54 |
| DK +CZA | 69,50 | 49,98 | 44,23 | 43,47 | 60,58 | 58,59 | 56,53 | 54,33 | 68,01 | 64,70 | 63,38 | 60,42 |

Tablo 4.28 incelendiğinde, 30 bar basınçta en yüksek DME seçiciliği % 89,69 ile HK+CZA katalizör karışımının 300 $^0$C ve 60. dakikada yapılan reaksiyonunda görülmekle beraber HK+CZA katalizör bileşiminin 275 $^0$C' de yapılan reaksiyonlarında da yüksek oranda DME seçiciliği elde edilmiştir.

4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta yapılan çalışmalardaki DME % seçicilik değerlerinin karşılaştırılması şekil 4.50' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.50:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının DME % seçicilik değerlerinin karşılaştırması

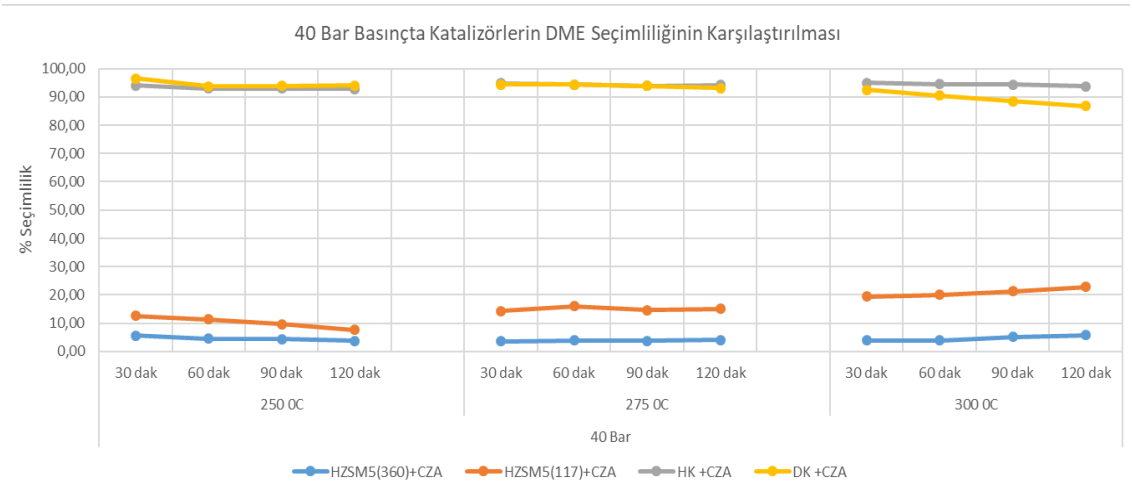
Şekil 4.50 incelendiğinde, 30 bar basınçta HK+DK katalizör bileşiminin 250 $^0$C'de başlangıçta %50'nin üzerinde olan DME seçiciliği, sonrasında artış göstermiş ve yaklaşık aynı oranlarda kalmıştır. Sıcaklığın arttırılması ile beraber HK+DK katalizör bileşiminin DME seçiciliği % 85'in üstünde yüksek oranlarda olmuştur. DK+HK katalizörünün ise 250 $^0$C başlangıçta yaklaşık % 70 olan DME seçiciliği, zamanla düşmüştür. Sonrasında sıcaklığın arttırılması ile

beraber, DME seçiciliği yükselmiştir. HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizör karışımlarının DME seçiciliği 3 farklı sıcaklık ve sürelerde de düşük oranlarda görülmüş, HZSM5(117)+CZA katalizörün 300 $^0$C'deki reaksiyonlarında bir miktar artış gözlemlenmiştir. 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta yapılan çalışmalardaki DME % seçicilik değerleri ise tablo 4.29' da gösterilmiştir.

**Tablo 4.29:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının DME % seçicilik değerleri.

| **Basınç** | **40 Bar** | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | **275 $^0$C** | | | | **300 $^0$C** | | | |
| **Süre** | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak |
| **HZSM5(360)+CZA** | 5,65 | 4,52 | 4,45 | 3,85 | 3,68 | 3,88 | 3,81 | 4,06 | 3,87 | 4,00 | 5,21 | 5,84 |
| **HZSM5(117)+CZA** | 12,57 | 11,44 | 9,69 | 7,70 | 14,37 | 16,05 | 14,62 | 15,03 | 19,50 | 20,07 | 21,26 | 22,85 |
| **HK +CZA** | 94,03 | 93,02 | 93,00 | 92,78 | 94,79 | 94,27 | 93,82 | 94,20 | 94,98 | 94,43 | 94,31 | 93,66 |
| **DK +CZA** | 96,50 | 93,77 | 93,81 | 94,01 | 94,34 | 94,41 | 93,92 | 93,16 | 92,42 | 90,46 | 88,51 | 86,81 |

Tablo 4.29 incelendiğinde, 40 bar basınçta en yüksek DME seçiciliği % 96,50 ile DK+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C ve 30. dakikada yapılan reaksiyonunda görülmekle beraber DK+CZA ve DK+CZA katalizör bileşiminin 3 farklı sıcaklıkta da yapılan tüm reaksiyonlarında yüksek oranda DME seçiciliği elde edilmiştir. 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta yapılan çalışmalardaki DME % seçicilik değerlerinin karşılaştırılması şekil 4.51' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.51:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının DME % seçicilik değerlerinin karşılaştırması.

Şekil 4.51 incelendiğinde, 40 bar basınç altında DK+CZA ve HK+CZA katalizör bileşiminin 3 farklı sıcaklıkta da çok yüksek oranlarda DME seçiciliğine sahip olduğu net bir şekilde görülebilmektedir. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, DK+CZA ve HK+CZA katalizör bileşimi ile sentez gazından DME eldesinde en uygun basıncın 40 bar olduğunu söyleyebiliriz.

HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizör karışımlarının DME seçiciliği 3 farklı sıcaklık ve sürelerde de düşük oranlarda görülmüş, HZSM5(117)+CZA katalizörün 300 $^0$C' deki reaksiyonlarında bir miktar artış gözlemlenmiştir.

### 4.4.6. 3/1 Oranında Hazırlanan Katalizörler Bileşimlerinin Aktivite Test Sonuçlarının Toplam Karbon Dönüşümünün Karşılaştırılması

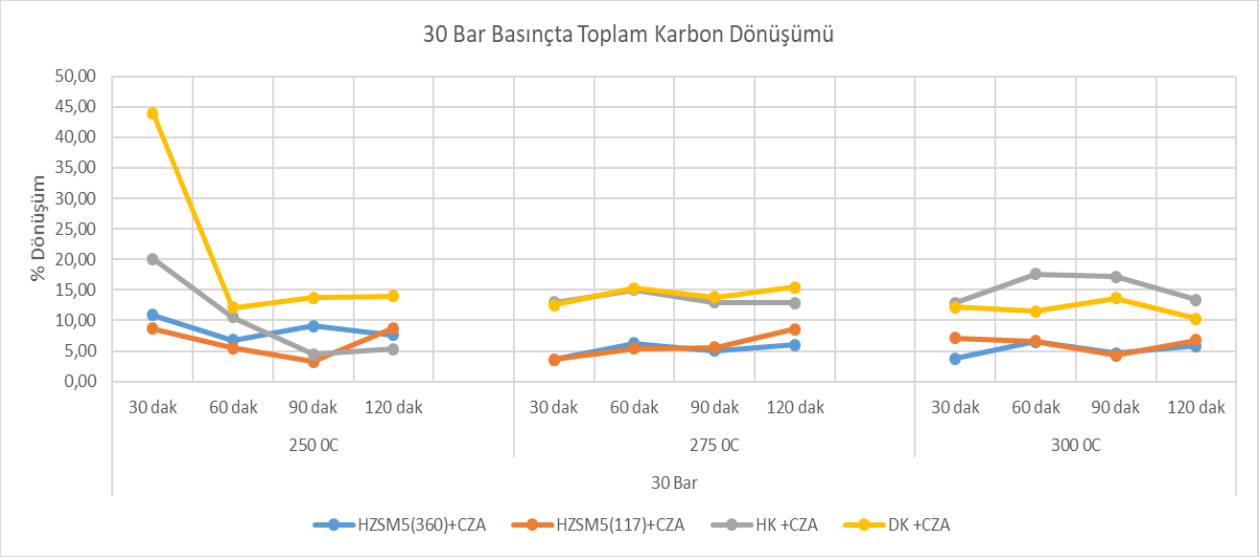
4 farklı katalizör karışımının 30 ve 40 bar basınç altında toplam karbon dönüşümlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınç altında yapılan çalışmalardaki % toplam karbon dönüşümlerinin değerleri tablo 4.30' da gösterilmiştir.

**Tablo 4.30:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının toplam karbon dönüşüm değerleri.

| **Basınç** | **30 Bar** | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | | **275 $^0$C** | | | | | **300 $^0$C** | | | | | |
| **Süre** | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | |
| **HZSM5(360)+CZA** | 10,87 | 6,78 | 9,10 | 7,64 | | 3,60 | 6,27 | 5,02 | 6,01 | | 3,74 | 6,50 | 4,65 | 5,80 | | |
| **HZSM5(117)+CZA** | 8,68 | 5,49 | 3,25 | 8,75 | | 3,56 | 5,41 | 5,60 | 8,55 | | 7,12 | 6,60 | 4,27 | 6,80 | | |
| **HK +CZA** | 20,11 | 10,56 | 4,48 | 5,35 | | 12,98 | 15,04 | 12,96 | 12,89 | | 12,89 | 17,56 | 17,17 | 13,36 | | |
| **DK +CZA** | 43,97 | 12,08 | 13,74 | 13,99 | | 12,54 | 15,26 | 13,82 | 15,44 | | 12,17 | 11,46 | 13,66 | 10,31 | | |

Tablo 4.30 incelendiğinde, 30 bar basınçta en yüksek toplam karbon dönüşümü % 43,97 ile DK+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C ve 30. Dakikada yapılan reaksiyonunda görülmekle beraber HK+CZA katalizör bileşiminin 250 $^0$C' de 30. dakikada gerçekleşen reaksiyonunda ise % 20.11 oranında toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiştir. Fakat süre ilerledikçe ve sıcaklık arttıkça toplam karbon dönüşüm oranlarda ciddi düşüş gözlemlenmiştir.

4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınç altında yapılan çalışmalardaki toplam karbon dönüşümünün değerlerinin karşılaştırılması şekil 4.52' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.52:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının toplam karbon dönüşüm değerlerinin karşılaştırması.

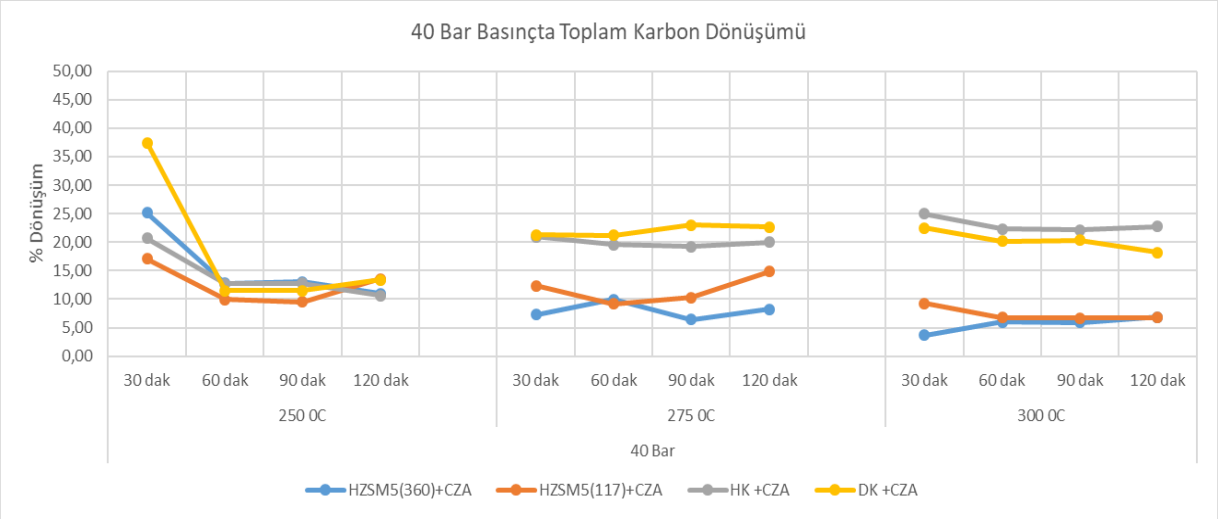
Şekil 4.52 incelendiğinde, 30 bar basınçta DK+CZA katalizör bileşiminin 250 $^0$C' de başlangıçta yaklaşık % 45 olan toplam karbon dönüşümü, sonrasında hızlı bir düşüş göstererek yaklaşık % 12 değerlerine düşmüştür. Benzer şekilde, HK+CZA katalizör bileşiminin toplam karbon dönüşümü oranı başlangıçta yaklaşık % 20 değerindeyken, sonrasında %10 değerlerine kadar düşmüştür. Yine HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizör bileşimlerinin dönüşümleri başlangıca nazaran artan süre ve sıcaklıkla beraber azalma göstermiştir. Genel olarak 4 katalizör bileşimini de inceleyecek olursak çok düşük oranlarda toplam karbon dönüşümlerinin olduğunu görebilmekteyiz.

4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınç altında yapılan çalışmalardaki % toplam karbon dönüşümlerinin değerleri tablo 4.31' de gösterilmiştir.

**Tablo 4.31:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının toplam karbon dönüşüm değerleri.

| **Basınç** | **40 Bar** | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | | **275 $^0$C** | | | | | **300 $^0$C** | | | | | |
| **Süre** | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | |
| **HZSM5(360)+CZA** | 25,13 | 12,78 | 13,01 | 10,97 | | 7,26 | 9,96 | 6,45 | 8,25 | | 3,65 | 5,96 | 5,91 | 6,82 | | |
| **HZSM5(117)+CZA** | 17,06 | 9,93 | 9,55 | 13,52 | | 12,34 | 9,16 | 10,33 | 14,83 | | 9,26 | 6,81 | 6,67 | 6,80 | | |
| **HK +CZA** | 20,67 | 12,72 | 12,80 | 10,63 | | 20,93 | 19,55 | 19,23 | 19,96 | | 24,96 | 22,29 | 22,12 | 22,72 | | |
| **DK +CZA** | 37,45 | 11,48 | 11,53 | 13,39 | | 21,32 | 21,22 | 23,00 | 22,70 | | 22,47 | 20,13 | 20,35 | 18,22 | | |

Tablo 4.31 incelendiğinde, 40 bar basınçta en yüksek toplam karbon dönüşümü 30 bar basınçta olduğu gibi % 37,45 ile DK+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C ve 30. dakikada yapılan reaksiyonunda görülmektedir. Bununla beraber beraber HK+CZA katalizör bileşiminin 250 $^0$C' de 30. dakikada gerçekleşen reaksiyonunda ise % 20,67 oranında toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiştir. HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizörlerinde ise 30 bar basınç altında yapılan çalışmalara nazaran başlangıçta daha yüksek oranlarda toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiş, fakat süre ilerledikçe ve sıcaklık arttıkça toplam karbon dönüşüm oranlarda ciddi düşüş gözlemlenmiştir. 4 farklı katalizör karışımının 30 bar basınç altında yapılan çalışmalardaki toplam karbon dönüşümünün değerlerinin karşılaştırılması şekil 4.53' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.53:** 3/1 Oranında hazırlanan 4 farklı katalizör karışımının 40 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonlarının toplam karbon dönüşüm değerlerinin karşılaştırması.

Şekil 4.53 incelendiğinde, 40 bar basınç altında 4 farklı katalizör bileşimi içinde başlangıçta yüksek olan toplam karbon dönüşümlerinin zamanla hızlı bir düşüş gösterdiği görülmektedir. Fakat sıcaklığın arttırılması ile beraber DK+CZA ve HK+CZA katalizör bileşimlerinin toplam karbon dönüşüm oranlarında bariz artış gözlemlenmiştir. Yine HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizör bileşimlerinin dönüşümleri başlangıca nazaran 250 $^0$C'de düşüş yaşasa da artan süre ve sıcaklıkla beraber bir miktar artış göstermiştir. Genel olarak 4 katalizör bileşimini de inceleyecek olursak düşük oranlarda toplam karbon dönüşümlerinin olduğunu görebilmekteyiz.

### 4.4.7. D-Klinoptilolitin +Cza (1/2) Katalizör Bileşiminin Aktivite Testleri

Bir önceki kısımda doğal zeolit olan Klinoptilolitten elde edilen D-Klinoptilolitin (DK) CZA ticari katalizörü ile DK/CZA kütlece oranı 3/1 olacak şekilde fiziksel karışım yoluyla karıştırılması sonucunda elde edilen katalizör karışımından çalışılmıştı. Bu kısımda ise dehidrasyon katalizörünün etkisini incelemek adına DK/CZA kütlece oranı 1/2 olacak şekilde fiziksel karışım oluşturarak çalışmalar yürütülmüştür. Bu doğrultuda bu katalizör karışımından 1,5 gram alınarak 250, 275 ve 300 0C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda besleme yapılan gaz bileşimi $H_2/CO/CO_2/N_2$= 36/18/10/36 şeklinde düzenlenmiştir. Analiz edilen sonuçlar neticesinde DME seçiciliği ($S_{DME}$), metanol seçiciliği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçiciliği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarları ayrı ayrı hesaplanarak yüzde (%) dağılımları tablolarda belirtilmiş ayrıca karşılaştırılmalı olarak grafiklerde gösterilmiştir.

30 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.32' de belirtilmiştir.

**Tablo 4.32:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| Basınç | 30 Bar | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sıcaklık | 250 $^0$C | | | | | 275 $^0$C | | | | | 300 $^0$C | | | |
| Süre | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak |
| $S_{CO}$ | 52,45 | 87,40 | 84,74 | 84,41 | | 84,34 | 84,53 | 85,27 | 86,02 | | 86,57 | 88,19 | 89,61 | 92,97 |
| $X_C$ | 75,86 | 25,21 | 21,83 | 19,82 | | 15,77 | 15,59 | 15,03 | 15,54 | | 13,36 | 10,10 | 14,33 | 13,31 |
| $S_{MeOH}$ | 85,35 | 86,07 | 89,93 | 90,70 | | 88,22 | 88,44 | 88,36 | 87,80 | | 86,04 | 85,11 | 82,75 | 76,58 |
| $X_{CO}$ | 87,43 | 26,90 | 22,33 | 22,00 | | 17,55 | 16,87 | 15,00 | 15,73 | | 15,14 | 11,72 | 16,62 | 12,99 |
| $S_{DME}$ | 14,65 | 13,93 | 10,07 | 9,30 | | 11,78 | 11,56 | 11,64 | 12,20 | | 13,96 | 14,89 | 17,25 | 23,42 |

Tablo 4.32' de belirtildiği üzere 30 bar basınç altında 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %52,45, %87,40, %84,74, %84,41 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %84,34, %84,53, %85,27, % 86,02 olarak görülmüştür. 300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %86,57, %88,19, %89,61, %86,02 şeklinde ölçülmüştür.

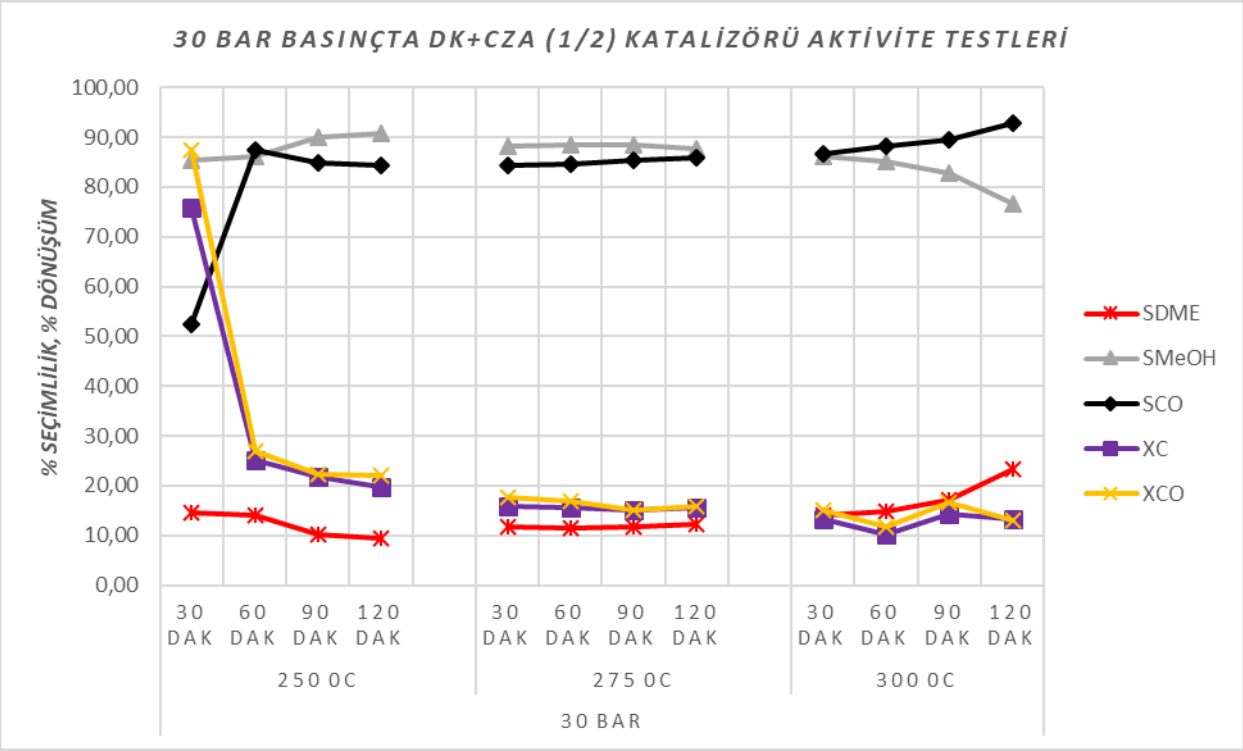
Metanol şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %85,35, %86,07, %89,93, %90,70 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %88,22, %88,44, %86,36, %87,80

olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %86,04, %85,11, %82,75, %76,58 şeklinde ölçülmüştür.

DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %11,64, %13,93, %10,07, %9,30 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla % 11,78, %11,56, %11,64, %12,20 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %13,96, %14,89, %17,25, %23,42 şeklinde ölçülmüştür.

30 bar basınçta DK+CZA (1/2) katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. dakikada % 87,43 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. dakikada şartlarında % 75,86 oranında gerçekleşmiştir.

30 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.54'te gösterilmiştir.




**Şekil 4.54:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 30 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminin 30 bar basınç altındaki sonuçları incelendiğinde başlangıçta yaklaşık % 80 seviyelerinde olan toplam karbon dönüşümünün zaman ilerlemesiyle yaklaşık % 25 seviyelerine düştüğü görülmektedir. DME seçiciliğinin ise % 10 seviyelerinde çok düşük oranlarda olduğu görülmüştür. Sıcaklık ve zaman artışı ile beraber DME seçiciliğinde çok fazla değişim gözlemlenmemiştir. Bununla beraber yüksek oranda metanol seçiciliğine yönelme olduğu görülmüştür.

40 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların sonuçları tablo 4.33' de belirtilmiştir.

**Tablo 4.33:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Basınç** | **40 Bar** | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | **275 $^0$C** | | | | **300 $^0$C** | | | |
| **Süre** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **120 dak** |
| $S_{CO}$ | 51,64 | 65,95 | 67,66 | 69,57 | 72,55 | 78,89 | 82,28 | 84,32 | 85,46 | 87,43 | 88,73 | 89,19 |
| $X_C$ | 42,53 | 31,37 | 29,29 | 28,20 | 24,78 | 23,56 | 19,05 | 19,20 | 18,11 | 15,42 | 13,66 | 15,16 |
| $S_{MeOH}$ | 8,38 | 11,89 | 13,61 | 17,79 | 18,99 | 24,60 | 39,31 | 42,46 | 48,87 | 56,31 | 60,34 | 63,64 |
| $X_{CO}$ | 62,15 | 47,23 | 45,13 | 42,81 | 38,02 | 33,86 | 26,23 | 25,38 | 23,69 | 19,38 | 16,72 | 18,48 |
| $S_{DME}$ | 91,62 | 88,11 | 86,39 | 82,21 | 81,01 | 75,40 | 60,69 | 57,54 | 51,13 | 43,69 | 39,66 | 36,36 |

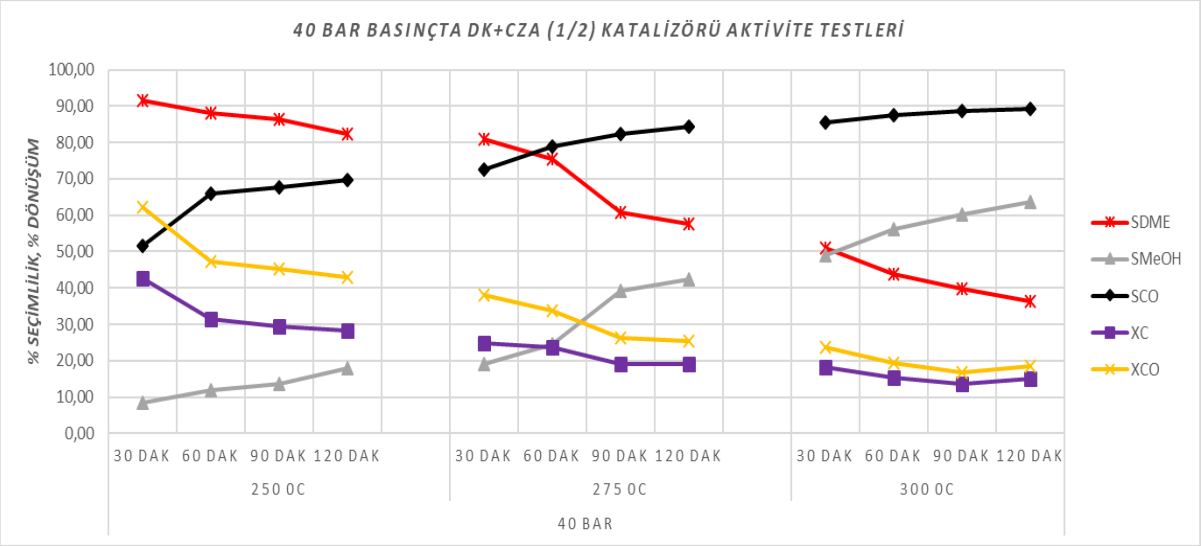
Tablo 4.33' de belirtildiği üzere 40 bar basınçta 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda karbonmonoksit seçiciliği sırasıyla %51,64, %65,95, %67,66, %69,57 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %72,55, %78,89, %82,28, % 84,32 olarak görülmüştür. 300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %85,46, %87,43, %88,73, %89,19 şeklinde ölçülmüştür.

Metanol şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %8,38,%11,89, %13,61, %17,79 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %18,99, %24,60, %39,31, %42,46 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %48,87, %56,31, %60,34, %63,64 şeklinde ölçülmüştür.

DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %91,62, %88,11, %86,39, %82,21 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla % 81,01, %75,40, %60,69, %57,54 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %51,13, %43,69, %39,66, %36,36 şeklinde ölçülmüştür.

40 bar basınçta DK+CZA (1/2) katalizör bileşimi için en yüksek karbonmonoksit dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. dakikada % 62,15 oranında gerçekleşirken, en yüksek toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C'de ve 30. dakikada şartlarında % 42,53 oranında gerçekleşmiştir.

40 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.55' te gösterilmiştir.




**Şekil 4.55:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 40 bar basınçta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminin 30 bar basınç altındaki sonuçları incelendiğinde başlangıçta yaklaşık % 60 seviyelerinde olan toplam karbon dönüşümünün zaman ilerlemesiyle yaklaşık % 40 seviyelerine düştüğü görülmektedir.

DME seçiciliğinin ise 30 barda yapılan çalışmalara nazaran çok yüksek oran olan % 90 seviyelerinde olduğu görülmüştür. Sıcaklık ve zaman artışı ile beraber DME seçiciliğinde çok fazla azalma görülmüş, yaklaşık % 36 seviyelerine kadar düşmüştür. Bununla beraber başlangıçta düşük olan metanol seçiciliğinin oranı zamanla ve sıcaklık artışıyla yükselmeye başlamıştır.

### *4.4.7.1. D-Klinoptilolit+CZA (1/2) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliği*

DK+CZA (1/2) katalizör bileşimindeki çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi şekil 4.56' da gösterilmiştir.




**Şekil 4.56:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşimindeki çalışmaların DME ve metanol seçicilik oranlarının karşılaştırmalı gösterimi.

DK+CZA (1/2) katalizör karışımının basınca göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde, 250 ve 275 $^0$C sıcaklıklarda 40 bar basınçta yapılan çalışmaların 30 bar basınç altında yapılan çalışmalara göre daha fazla DME seçiciliği yönünde olduğu gözlenmektedir. Fakat sıcaklık 300 $^0$C'ye yükseldiğinde DME seçiciliğinin oranının hızla düştüğü ve %36 seviyelerine kadar indiğini gözlemleyebiliyoruz.

### *4.4.7.2. D-Klinoptilolit+CZA (1/2) Katalizör Bileşiminin Aktivite Test Sonuçlarının DME ve Metanol Seçiciliğinin Sıcaklığa Göre Dağılımı*

Tezin bu kısmında, DK+CZA (1/2) katalizör karışımının aynı sıcaklık altında farklı sıcaklık ve sürelerde DME ve Metanol seçicilikleri karşılaştırılmıştır.

250 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.34' te gösterilmiştir.

**Tablo 4.34:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| Sıcaklık | 250 $^0$C | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Basınç | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar | 30 Bar | 40 Bar |
| Süre | 30 dak | 30 dak | 60 dak | 60 dak | 90 dak | 90 dak | 120 dak | 120 dak |
| $S_{MeOH}$ | 85,35 | 8,38 | 86,07 | 11,89 | 89,93 | 13,61 | 90,70 | 17,79 |
| $S_{DME}$ | 14,65 | 91,62 | 13,93 | 88,11 | 10,07 | 86,39 | 9,30 | 82,21 |

Tablo 4.34' e göre DK + CZA (1/2) katalizör karışımının 250 $^0$C' de en yüksek DME seçiciliğinin % 91,62 oranıyla 40 bar basınçta 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiliğinin ise % 9,30 oranıyla 30 bar basınç altında 120. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber DK + CZA katalizör karışımının 250 $^0$C'de, 40 bar basınçta yapılan çalışmalarının tüm sürelerde yüksek DME seçiciliğinde olduğu ve bu katalizör karışımı için bu sıcaklıkta ve 40 bar basınçta DME eldesinin uygun olabileceğini söyleyebiliriz.




**Şekil 4.57:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 250 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.57'ye göre DK + CZA (1/2) katalizör karışımının 40 bar basınçta 250 $^0$C'de yapılan çalışmalarında DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden fazla olduğu

görülmüştür. 30 bar basınçta ve 250 $^0$C' de yapılan yapılan çalışmalarda ise 40 bar basınçta yapılan sonuçlara göre tam tersi yönde, metanol seçiciliğinin DME seçiciliğinden daha fazla oranda olduğu görülmüştür.

DK + CZA (1/2) katalizör karışımı için 40 bar basıncın DME seçiciliği için uygun olduğu görülürken, 30 bar basınç için seçiciliğin metanol yönünde olduğu net bir şekilde söylenebilmektedir.

275 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.35' te gösterilmiştir.

**Tablo 4.35:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

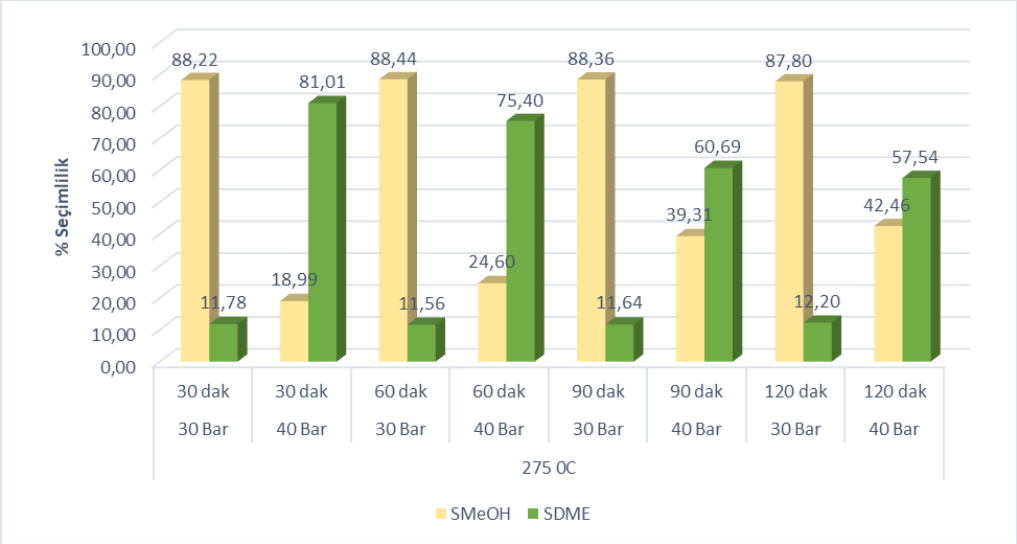
| **Sıcaklık** | **275 $^0$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| $S_{MeOH}$ | 88,22 | 18,99 | 88,44 | 24,60 | 88,36 | 39,31 | 87,80 | 42,46 |
| $S_{DME}$ | 11,78 | 81,01 | 11,56 | 75,40 | 11,64 | 60,69 | 12,20 | 57,54 |

Tablo 4.35' e göre DK + CZA (1/2) katalizör karışımının 275 $^0$C'de en yüksek DME seçiciliğinin % 81,01 oranıyla 40 bar basınç altında 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir.

En düşük DME seçiciliğinin ise % 11,56 oranıyla 30 bar basınçta 60. dakikada gerçekleştiği görülmüştür. 30 bar basınçta yapılan diğer çalışmalarda ise DME seçiciliği 60. dakikada olduğu gibi benzer sonuçlar göstermiştir.

DK + CZA (1/2) katalizör karışımının 275 $^0$C' de, 40 bar basınç altında yapılan çalışmalarının tüm sürelerde yüksek DME seçiciliğinde olduğu ve fakat zaman ilerledikçe DME seçicilik oranında düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

275 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçicililiklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.58' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.58:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 275 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.58'e göre DK + CZA (1/2) katalizör karışımının 40 bar basınçta 275 $^0$C'de yapılan çalışmalarında DME seçiciliğinin tüm sürelerde metanol seçiciliğinden fazla olduğu görülmüştür. 30 bar basınçta ve 275 $^0$C' de yapılan yapılan çalışmalarda ise 40 bar basınç altında yapılan sonuçlara göre tam tersi yönde, metanol seçiciliğinin DME seçiciliğinden daha fazla oranda olduğu görülmüştür. DK + CZA (1/2) katalizör karışımı için 40 bar basıncın DME seçiciliği için uygun olduğu görülürken, zaman ilerledikçe DME seçicilik oranında düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

300 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen seçicililik % dağılım oranları tablo 4.36' da gösterilmiştir.

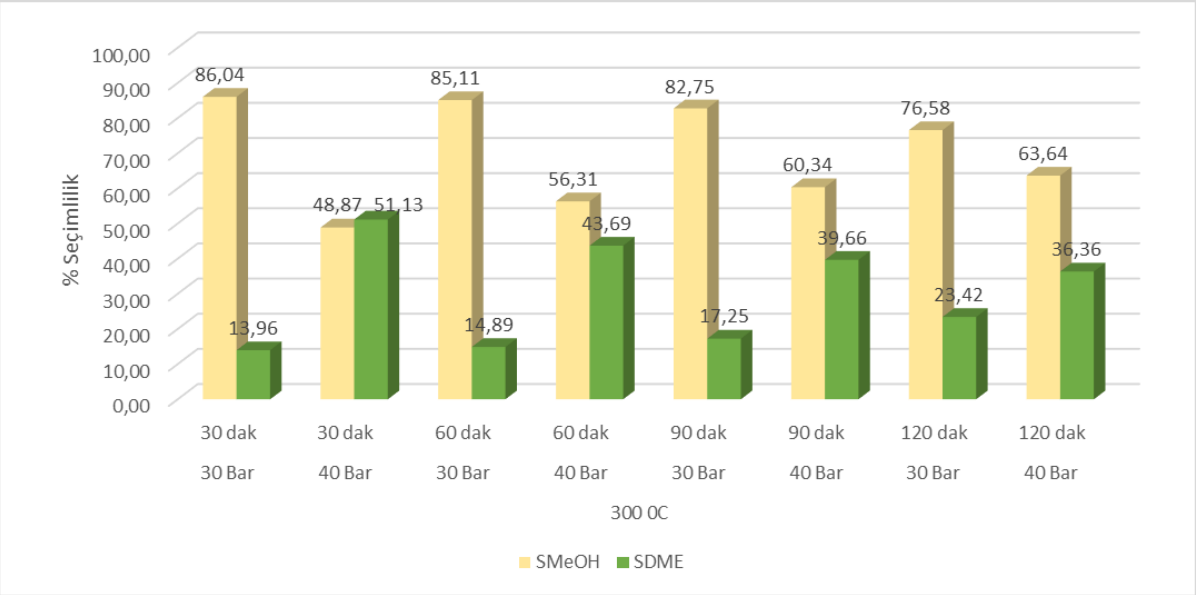
**Tablo 4.36:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 300 $^0$C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları.

| **Sıcaklık** | **300 $^0$C** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Basınç** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** | **30 Bar** | **40 Bar** |
| **Süre** | **30 dak** | **30 dak** | **60 dak** | **60 dak** | **90 dak** | **90 dak** | **120 dak** | **120 dak** |
| **$S_{MeOH}$** | 86,04 | 48,87 | 85,11 | 56,31 | 82,75 | 60,34 | 76,58 | 63,64 |
| **$S_{DME}$** | 13,96 | 51,13 | 14,89 | 43,69 | 17,25 | 39,66 | 23,42 | 36,36 |

Tablo 4.36' ya göre DK + CZA (1/2) katalizör karışımının 300 $^0$C'de en yüksek DME seçiciliğinin % 51,13 oranıyla 40 bar basınç altında 30. dakikada gerçekleştiği görülmektedir. En düşük DME seçiciliğinin ise % 13,96 oranıyla 30 bar basınç altında 30. dakikada

gerçekleştiği görülmüştür. DK + CZA (1/2) katalizör karışımının 300 $^0$C' de, 30 ve 40 bar basınç altında yapılan çalışmalarında süre ilerledikçe DME seçicilik oranının düştüğü gözlemlenmiştir.

300 $^0$C sıcaklık ve 30, 60, 90 ve 120. dakikalar sonunda elde edilen DME ve metanol seçiciliklerinin % dağılım oranları karşılaştırmalı olarak şekil 4.59' da gösterilmiştir.




**Şekil 4.59:** DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminde 300 0C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.59' a göre DK + CZA(1/2) katalizör karışımının 40 bar basınç altında 300 $^0$C'de yapılan çalışmalarında DME seçiciliğinin başlangıç süresi olan 30. dakikada metanol seçiciliğinden daha yüksek olduğu görülürken, zaman ilerledikçe DME seçiciliğinin oranının düşmeye başladığı görülmektedir. 30 bar basınç altında ve 300 $^0$C'de yapılan yapılan çalışmalarda ise 275 $^0$C'de yapılan çalışmalar gibi benzerlik gösterip, DME seçiciliğinin oranı tüm sürelerde yine metanol seçiciliğinden düşük oranda çıktığı gözlemlenmiştir.

### 4.4.8. D-Klinoptilolit+CZA(3/1) ve D-Klinoptilolit+CZA(1/2) Katalizör Bileşimlerinin Aktivite Test Sonuçlarının Karşılaştırılması

Bu kısımda DK+CZA katalizör karışımlarının literatür taramalarında yapılan çalışmalar baz alınarak hazırlanan iki farklı katalizör karışımının toplam karbon dönüşümü ve DME seçiciliği açısından karşılaştırılması yapılmıştır.

Her iki katalizör için 30 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların toplam karbon dönüşümleri ve DME seçicilik oranlarının sonuçları tablo 4.37'de belirtilmiştir.

**Tablo 4.37:** DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimleriniin 30 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması tablosu.

| **Basınç** | **30 Bar** | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | | **275 $^0$C** | | | | | **300 $^0$C** | | | |
| **Süre** | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak |
| **DK +CZA 1/2 $X_C$** | 75,86 | 25,21 | 21,83 | 19,82 | | 15,77 | 15,59 | 15,03 | 15,54 | | 13,36 | 10,10 | 14,33 | 13,31 |
| **DK +CZA 3/1 $X_C$** | 43,97 | 12,08 | 13,74 | 13,99 | | 12,54 | 15,26 | 13,82 | 15,44 | | 12,17 | 11,46 | 13,66 | 10,31 |
| **DK +CZA 1/2 $S_{DME}$** | 14,65 | 13,93 | 10,07 | 9,30 | | 11,78 | 11,56 | 11,64 | 12,20 | | 13,96 | 14,89 | 17,25 | 23,42 |
| **DK +CZA 3/1 $S_{DME}$** | 69,50 | 49,98 | 44,23 | 43,47 | | 60,58 | 58,59 | 56,53 | 54,33 | | 68,01 | 64,70 | 63,38 | 60,42 |

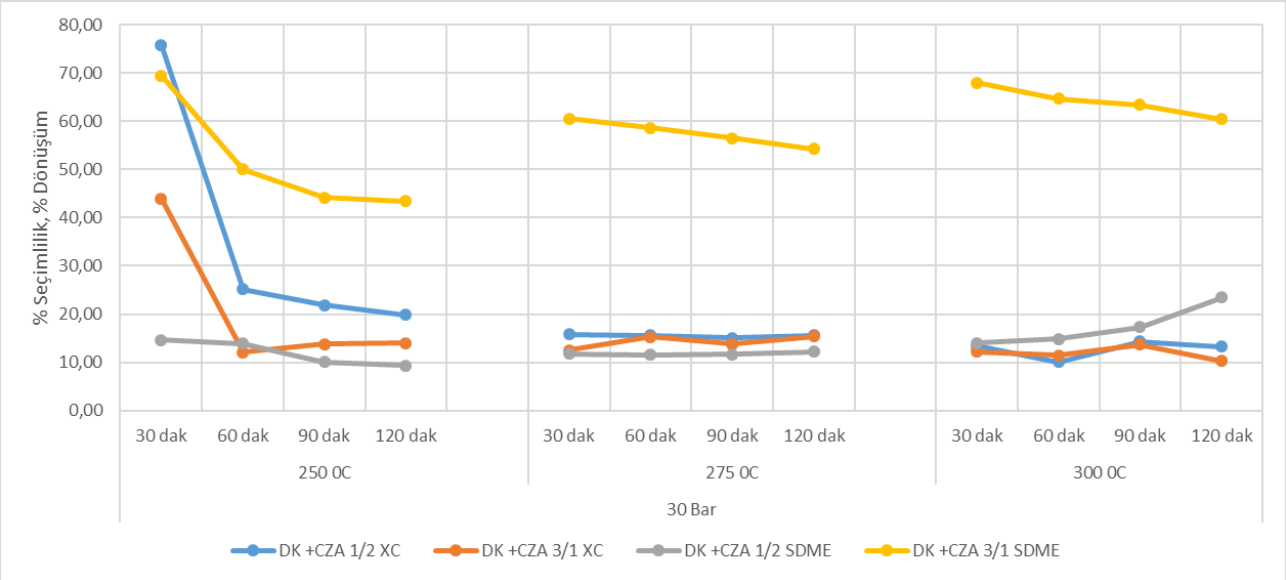
Tablo 4.37' de belirtildiği üzere DK+CZA(1/2) karışımı için, 30 bar basınçta 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda toplam karbon dönüşümü sırasıyla %75,86, %90,42, %21,83, %19,82 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %15,77, %15,59, %15,03, %15,54 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %13,36, %10,10, %14,33, %13,31 şeklinde ölçülmüştür.

DK+CZA(3/1) için toplam karbon dönüşümü ise 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %43,97, %12,08, %13,74, %19,99 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %12,54, %15,26, %13,82, %15,44 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %12,17, %11,46, %13,66, %10,31 şeklinde ölçülmüştür.

DK+CZA(1/2) karışımı için DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %14,65, %13,93, %10,07, %9,30 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla % 11,78, %11,56, %11,64, %12,20 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %13,96, %14,89, %17,25, %23,42 şeklinde ölçülmüştür.

DK+CZA(3/1) karışımı için DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %69,50, %49,98, %44,23, %43,47 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla % 60,58, %58,59, %56,53, %54,33 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %68,01, %64,70, %63,38, %60,42 şeklinde ölçülmüştür.

30 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.60' da gösterilmiştir.




**Şekil 4.60:** DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimleriniin 30 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.60 incelendiğinde 2 katalizör bileşiminin de başlangıçta toplam karbon dönüşümü yüksek iken süre ilerlediğinde 2 katalizör için de toplam karbon dönüşümünün hızla azaldığı görülmüştür. Toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C' de katalizörler için belirgin farklılıklar gösterirken başlangıçta 1/2 oranında olan katalizör bileşiminin toplam karbon dönüşümü 3/1 oranındaki katalizör bileşimine göre yüksektir. 275 ve 300 $^0$C' lerde tüm sürelerde ise her iki katalizör için toplam karbon dönüşümü % 15 seviyelerinde düşük olmuştur. Katalizörlerin DME seçicilikleri karşılaştırıldığında ise DK+CZA (3/1) oranındaki katalizör bileşiminin 250 $^0$C' de başlangıçta yüksek olan seçiciliği zaman geçtikçe azalmıştır. Sıcaklığın artması ile DME seçiciliği tekrar artarken zaman ilerledikçe tekrar seçicilikte oranında düşüş görünmüştür. Bununla beraber DK+CZA (1/2 ) katalizör bileşimi 3 farklı sıcaklık ve sürelerde %10'un biraz üzerinde % DME seçiciliği sonuçlarını vermiştir. Sadece 300 $^0$C'de süre ilerledikçe bir miktar DME seçiciliğinde artış gözlemlenmiştir.

Her iki katalizör için 40 bar basınç altında 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların toplam karbon dönüşümleri ve DME seçicilik oranlarının sonuçları tablo 4.38'de belirtilmiştir.

**Tablo 4.38:** DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimleriniin 40 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması.

| **Basınç** | **40 Bar** | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sıcaklık** | **250 $^0$C** | | | | | **275 $^0$C** | | | | | **300 $^0$C** | | | | | |
| **Süre** | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | 30 dak | 60 dak | 90 dak | 120 dak | | |
| **DK +CZA 1/2 $X_C$** | 42,53 | 31,37 | 29,29 | 28,20 | | 24,78 | 23,56 | 19,05 | 19,20 | | 18,11 | 15,42 | 13,66 | 15,16 | | |
| **DK +CZA 3/1 $X_C$** | 37,45 | 11,48 | 11,53 | 13,39 | | 21,32 | 21,22 | 23,00 | 22,70 | | 22,47 | 20,13 | 20,35 | 18,22 | | |
| **DK +CZA 1/2 $S_{DME}$** | 91,62 | 88,11 | 86,39 | 82,21 | | 81,01 | 75,40 | 60,69 | 57,54 | | 51,13 | 43,69 | 39,66 | 36,36 | | |
| **DK +CZA 3/1 $S_{DME}$** | 96,50 | 93,77 | 93,81 | 94,01 | | 94,34 | 94,41 | 93,92 | 93,16 | | 92,42 | 90,46 | 88,51 | 86,81 | | |

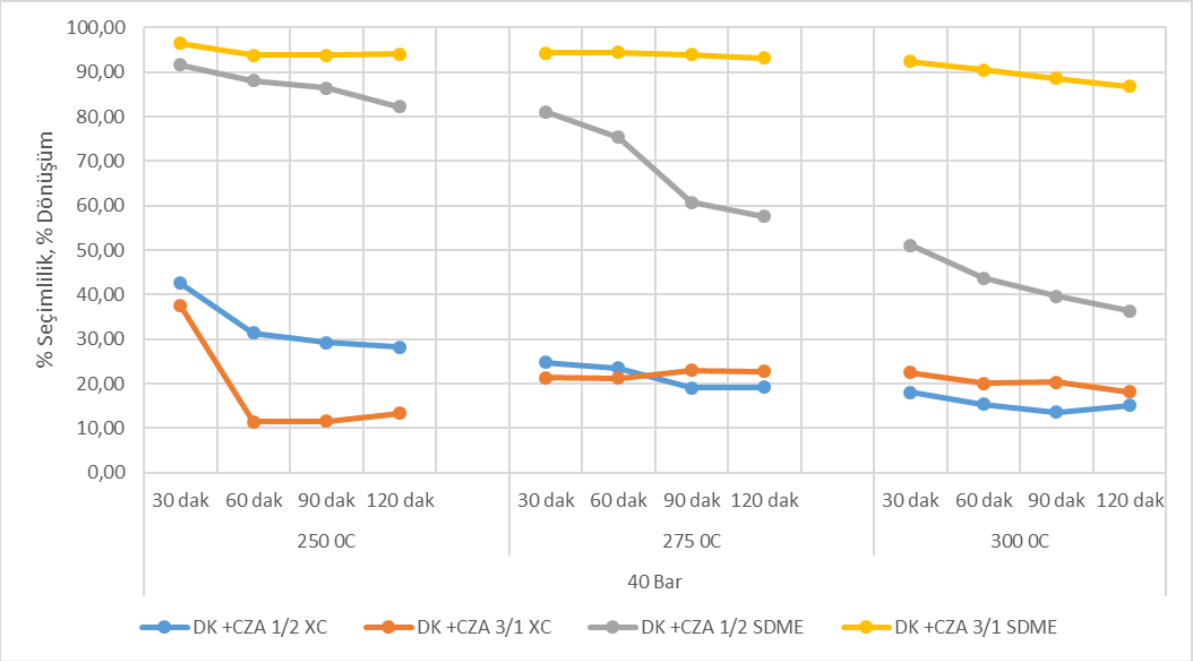
Tablo 4.38' de belirtildiği üzere DK+CZA(1/2) karışımı için, 40 bar basınç altında 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda toplam karbon dönüşümü sırasıyla %42,53, %31,37, %29,29, %28,20 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla %24,78, %23,56, %19,05, %19,20 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %18,11, %15,42, %13,66, %15,16 şeklinde ölçülmüştür.

DK+CZA(3/1) için toplam karbon dönüşümü ise 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %37,45, %11,48, %11,53, %13,39 olmuştur. 275 $^0$C'de bu oranlar sırasıyla %21,32, %21,22, %23, %22,70 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %22,47, %20,13, %20,35, %18,22 şeklinde ölçülmüştür.

DK+CZA(1/2) karışımı için DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %91,62, %88,11, %86,39, %82,21 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla % 81,01, %75,40, %60,69, %57,54 olarak görülmüştür. 300 $^0$C'de ise oranlar sırasıyla %51,13, %43,69, %39,66, %36,36 şeklinde ölçülmüştür.

DK+CZA(3/1) karışımı için DME şeçiciliği 250 $^0$C' de 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda sırasıyla %96,50, %93,77, %93,81, %94,01 olmuştur. 275 $^0$C' de bu oranlar sırasıyla % 94,34, %94,41, %93,92, %93,16 olarak görülmüştür. 300 $^0$C' de ise oranlar sırasıyla %92,42, %90,46, %88,51, %86,81 şeklinde ölçülmüştür.

40 bar basınçta DME seçicililiği ($S_{DME}$), metanol seçicililiği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçicililiği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi şekil 4.61' de gösterilmiştir.




**Şekil 4.61:** DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimleriniin 40 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.61 incelendiğinde 2 katalizör bileşiminin de başlangıçta toplam karbon dönüşümü başlangıçta yaklaşık % 40 seviyelerindeyken sonrasında süre ilerlediğinde 2 katalizör için de toplam karbon dönüşümünün hızla azaldığı görülmüştür. Toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C' de katalizörler için belirgin farklılıklar gösterirken başlangıçta 1/2 oranında olan katalizör bileşiminin toplam karbon dönüşümü 3/1 oranındaki katalizör bileşimine göre yüksektir. 275 ve 300 $^0$C' lerde tüm sürelerde ise her iki katalizör için toplam karbon dönüşümü % 20 seviyelerinde olmuştur. Katalizörlerin DME seçicilikleri karşılaştırıldığında ise DK+CZA (3/1) ve DK+CZA (1/2 ) oranındaki katalizör bileşimlerinin 250 $^0$C' de DME seçicikleri çok % 80'in üzerinde olmakla beraber DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminin DME seçiciliğinin DK+CZA (1/2 ) katalizör bileşiminden daha fazla olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışı ile beraber DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminin seçicilik oranının değişmediği ve yüksek olduğu görülürken, DK+CZA (1/2 ) katalizör bileşiminin seçiciliği sıcaklığı artan sıcaklık ve süre ile beraber düşüşe geçtiği görülebilmektedir.

# 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında petrokok gazlaştırma ürünü sentez gazından doğrudan dimetileter (DME) eldesi çalışmaları yürütülmüştür. Öncelikle, Çalışmalarda kullanılacak katalizörleri belirlemek üzere literatür taraması yapılmıştır. Sentez gazından DME eldesinde genellikle HZSM5 katalizörünün modifiye edilmesi ile oluşan katalizörlerin yoğun olarak kullanıldığı görülmüştür( Sun ve diğ. 2004; Wang ve diğ. 2006; Erena ve diğ. 2005; Abu-Dahrieh ve diğ. 2012; Fei ve diğ. 2006 ; Nie ve diğ. 2012; Mao ve diğ. 2005; Ma ve diğ. 2013; Ramos ve diğ. 2005; Garcia-Trenco ve diğ. 2012; Moradi ve diğ. 2007; Mao ve diğ. 2010). Ayrıca son yıllarda birçok endüstriyel tesiste katalizör olarak sentetik zeolitler tercih edilmeye başlanmıştır. Zeolitler, beklenen Si/Al oranına ulaşılması, kararlı yapıları, sahip oldukları aktif asidik konumlarından dolayı gösterdikleri yüksek aktivite ve aynı zamanda katyon değişimi yapabilmelerinden dolayı kullanımda ön plana çıkmışlardır. Bu kapsamda tez çalışmalarım kapsamında ülkemizde de bulunan klinoptilolit gibi doğal zeolitlerden yola çıkarak sentez gazından yüksek DME seçiciliğine sahip olan yeni katalizörler elde edilmesi hedeflenmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasına Yaşar ve diğ. (2017) patent başvurusunda bulundukları, metil alkolden DME eldesi için kullandıkları katalizör hazırlama metodu kullanılmıştır. Bu buluşta amaç $SiO_2$:$Al_2O_3$ oranının olabildiğince yükseltilmesi ve doğal zeolitten katyonların uzaklaştırılmasıdır. Bu kapsamda kalsinasyon sıcaklıklarına göre 2 adet katalizör eldesi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında bu katalizör bileşimleri ve temin edilen iki adet ticari katalizörün karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve katalizörlere ve doğal zeolite XRD, SEM, TEM, BET, TGA, Elemental Analiz, FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Doğal zeolit klinoptilolitin Si: Al oranı 4,71 iken bu oran buluş konusu yöntemle elde edilen H-Klinoptilolit katalizörde 11,74 ve D-Klinoptilolit katalizörde 12,28'dir. Bu durum da doğal zeolitin asidik konumlarının aktivitesini ciddi oranda yükseltmektedir. DME eldesi için ideal asidite oranının yakalanması sağlanmış olmaktadır.

Petrokokun gazlaştırılması prosesinin belirlenmesinde için ise literatür taraması yapılmış ve araştırmacıların akışkan yataklı veya sabit yataklı gazlaştırıcıları kullandıkları görülmüştür (Tyler ve Smith, 1975; Furimsky, 1985; Watkinson ve diğ., 1989). Sürüklemeli akışkan yataklar ise petrokok gazlaştırma sürecinde literatürde çok fazla çalışılmamıştır (Shen ve diğ., 2012).

Gazlaştırma sisteminde kullanılmak üzere Akçansa A.Ş. firmasından petrokok temin edilmiş ve bu petrokokun elemental ve ısıl analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ısıl analizler sonrasında petrokokun tutuşma sıcaklığının 580°C olduğu görülmüştür.

Petrokokun gazlaştırılması adına çalışmalara TÜBİTAK MAM' da bulunan laboratuvar ölçekli sürüklemeli akışkan yataklı sistemde başlanılmıştır. Bir yıla yakın süre boyunca bu sistem üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmalar sonucunda oluşan gazların bileşimi $H_2$: % 23,83, CO: %7,19, $CO_2$: %3,86, $CH_4$ : %11,69, $N_2$: %53,43 şeklinde çıkmıştır. Yapılan analizler sonucunda petrokokun tutuşma sıcaklığının ve reaktivetisinin düşük olması ve yanma süresinin uzun olması nedenlerinden dolayı sabit yataklı veya akışkan yataklı sistemlerde gazlaştırmanın verimli olmayacağı kanısına varılmıştır.

Devamında yapılan literatür araştırmalarında, Lee ve diğ. (2010), petrokok ve kömür karışımını sürüklemeli akışkan yatak gazlaştırıcıda gazlaştırma reaksiyonlarına tabii tuttukları görülmüştür. Reaksiyonlar 1400-1600°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta sadece kömür gazlaştırma reksiyonları gerçekleştirilmiş ve sonucunda %39 CO, %22 $H_2$, ve %34 $CO_2$ bileşimi görülmüştür. Sonrasında ise petrokok-kömür karışımı aynı şartlarda gazlaştırılmış ve çıkan ürünlerin bileşimi sırasıyla %43 CO, %25 $H_2$, ve %27 $CO_2$ olarak görülmüştür. Sürüklemeli akışkan yatak gazlaştırıcı da yapılan bir başka çalışmada ise Shen ve diğerleri (2012), sürüklemeli akışkan yatağa sahip gazlaştırıcıda, kömür ve petrokok karışımını 1400-1500°C' aralığında gazlaştırma reaksiyonlarına tabii tutulmuşlardır. Gazlaştırma reaksiyonları sonucunda %24,44 CO, %10,73 $H_2$, %53,94 $N_2$+$H_2O$ ve %10,89 $CO_2$ bileşimi görülmüştür. Beslenen kömür ve petrokok bileşimi yarı yarıya oluşturulduğunda bu oranlar %33,58 CO, %16,33 $H_2$, %41,45 $N_2$+$H_2O$ ve %8,64 $CO_2$ olacak şekilde görülmektedir. Bu bağlamda, çıkan ürünlerden $H_2$ ve CO'in miktarında artış olurken, $CO_2$ ve $N_2$+$H_2O$ miktarında azalma görülmüştür. Bir başka çalışmada ise petrokok tanecik büyüklüğünün ve reaksiyon sıcaklığının gazlaştırma ürünlerinin bileşimi üzerindeki etkisini inceleyen Jayaraman ve Gokalp (2015), sıcaklık artışıyla beraber endotermik reaksiyonların arttığını ve dolayısı ile $H_2$ ve CO yönüne bir yönelme olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu doğrultuda iki farklı çalışma yürütmüşlerdir. Bu çalışmalardan birincisinde reaksiyon sonucu elde edilen gaz bileşimi %62,12 $H_2$, %0,38 $CH_4$, %13,09 CO, %24,4 $CO_2$ şeklinde olurken, ikinci çalışmada ise bu gaz bileşimi %54,60 $H_2$, %0,42 $CH_4$ , %14,9 CO, %30,08 $CO_2$ şeklinde olmuştur. Literatür

taramasında elde edilen verilerden de yola çıkarak sürüklemeli akışkan yataklı bir sistem tasarlanıp, çalışmalar bu sistemde yürütülmesine karar verilmiştir.

Gazlaştırma reaksiyonları için gazlaştıma ünitesi, hava ünitesi, besleme ünitesi ve analiz ünitesi olmak üzere 4 ana ünitesi olan pilot ölçekli çift işlevli gazlaştırma sistemi tasarlanmıştır. Çalışma kapsamında pilot ölçekli çift işlevli gazlaştırma siteminde, sıcaklık, tanecik büyüklüğü, petrokok besleme hızı ve reaktif gaz besleme hızı gibi farklı değişkenler incelenmiştir. Gazlaştırma reaksiyonları 850, 950 ve 1050°C sıcaklıklarda ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. 250, 500 ve 800 μm tanecik boyutlarında petrokok beslemesi ve 100-350 Nl/s hava beslemesi hızlarının etkileri üzerine bir dizi çalışmalar yürütülmüştür. Değişkenlerdeki deneysel hataların sonuçları en az şekilde etkilemesi adına her bir parametre 5-6 kez tekrar edilmiştir. Bu kapsamda 350'den fazla gazlaştırma reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonuçları Agilent 7820A Gaz Kromatografisinde analiz edilmiştir. Gazlaştırma reaksiyonlarının ön çalışmaları sonucunda petrol kokunun tanecik büyüklüğü 500 μm, petrol koku besleme hızı 4 g/dk ve hava besleme hızı 100 Nl/s olarak sabitlenmiştir. İdeal şartlar belirlendikten sonra 850, 950 ve 1050°C' de gazlaştırma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 850 $^0$C'de çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar neticesinde %41,76 $H_2$, %0,21 $O_2$, %39,89 $N_2$, %15,72 $CH_4$ ve %2,40 CO gaz bileşimi görülmüştür. Sonrasında ise reaksiyon sıcaklığı 950 $^0$C'ye yükseltilmiş ve gazlaştırma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 950 $^0$C' de yapılan çalışmalar sonucu elde edilen gaz bileşimi %63,27 $H_2$, %22,76 $N_2$, %10,95 $CH_4$ ve %3 CO şeklinde olmuştur. Reaksiyon sıcaklığının artması ile beraber $H_2$ gazı miktarında yaklaşık % 50 oranında artış olduğu görülmüştür. Gazlaştırma reaksiyon sıcaklığı 1050°C' ye çıkarıldığında ise, elde edilen ürün gazın bileşiminde yüksek oranda $H_2$ (%74,55) bulunmuştur. 1050 $^0$C' de elde edilen gazların bileşimi %74,55 $H_2$, %16,87 $N_2$, % 4,9 $CH_4$, %3,6 CO olacak şekilde analiz edilmiştir. Sonuç olarak; reaksiyon sıcaklığının artırılması ile $H_2$ miktarında artış yaşandığı görülmüştür.

Gazlaştırma ünitesinden elde edilen sentez gazından dimetileter elde edilmesi adına farklı reaktör tipleri ve şartlarda çalışmalar yürütülmüştür. İlk olarak İstanbul Üniversitesi kimya mühendisliği bölümünde bulunan 10 ml hacime sahip paslanmaz çelikten yapılmış olan kesikli mikroreaktörde atmosferik basınç altında çalışmalar yürütülmüştür. Reaksiyon sonucu analiz ünitesinde analiz edilmiştir fakat literatürde de belirtildiği üzere kesikli reaktörlerde ve atmosferik basınç altında dimetileter dönüşümü gözlemlenmemiştir. Sonrasında ise, kesikli

reaktöre katalizör yüklenerek sentez gazı bileşimi simüle edilmiş, 50 bar basınçlı $H_2$/CO: 2 olacak şekilde doğrudan sentez gazı beslemesi yapılmıştır. Katalizör ve gaz bileşimi kum banyosunun sıcaklığı 300 $^0$C' ye ayarlanarak 2 saat boyunca karıştırma yapılarak reaksiyona tabi tutulmuştur. Analiz edilen sonuçlar irdelendiğinde yüksek basınç altında olsa dahi kesikli reaktörde dimetileter elde edilemediği görülmüştür. Yapılan literatür araştırmaları neticesinde sentez gazından dimetileter edilebilmesi adına en az 30 bar basınçta sabit yataklı reaktör sistemlerinin yoğun olarak kullanıldığı görülmüştür. Bu doğrultuda gazlaştırma reaktöründen çıkan sentez gazı bileşiminin basınçlandırılarak bir tüpte toplanması sonrasında ise bu tüpteki sentez gazının sabit yataklı ve yüksek basınçlı bir reaktör sisteminde reaksiyona tabi tutulması planlanmıştır. Bu kapsamda basınçlandırma sistemleri tasarlanıp sisteme entegre edilmiştir. Sonrasında ise basınçlandırılıp çelik tüpte toplanan gazın dimetileter eldesi için reaksiyona tabi tutulmadan önce bileşimi analiz edilmek istenmiştir. Bu doğrultuda çelik tüpün çıkışına basınç düşürücü vana takılıp vananın çıkışı 1 bar basınca ayarlanmıştır ve gaz bileşimi GC cihazında analiz edilmiştir. Bu analizler sonucunda da görülmüştür ki, gazlaştırma reaktöründen çıkan gazın bileşimi ile aynı gazın basınçlandırılmasından sonra elde edilen gazın bileşimi aynı olmamaktadır. Bu öngörüyü doğrulayabilmek adına bu çalışma birçok kez tekrar edilmiştir. Fakat yine de aynı gaz bileşimine ulaşılamamış, dimetileter elde edilebilmesi bu yolla basınçlandırılan gaz bileşiminin uygun olamayacağı görülmüştür.

Gazlaştırma reaktöründen elde edilen gaz bileşiminin doğrudan basınçlandırılması sonucu beklenen gaz bileşiminin görülememesi sonrasında, gazlaştırma reaktöründen çıkan atmosferik basınçtaki gaz bileşiminin simüle edilerek bu gaz bileşiminde reaksiyonların devam ettirilmesi yoluna gidilmiştir. Bu kapsamda literatürde en iyi DME seçiciliği oranı veren gaz bileşimi oranının $H_2$/CO = 2 olduğu görülmüş ve bu oranı sağlayabilmek adına 2 adet çelik tüp ile düzenek oluşturup son denge basıncının 50 bar olmasını sağlayacak oranlarda $H_2$ ve CO gazları beslemesi yapılmıştır. Analiz sonuçlarından, teorik olarak beklenen sonucun çıkmadığı görülmüştür. Bahsedilen yöntemler ile istenilen sonucun elde edilememesinden sonra istenilen gaz bileşiminin hazırlanması ve reaksiyonların gerçekleştirilmesi adına akış ölçerler ile gaz bileşiminin kontrol edildiği, sabit yataklı, yüksek basınçlı ve sürekli akışlı bir reaksiyon sisteminde çalışmalarımızın devam ettirilmesine karar verilmiştir. Bu aşamadan sonra İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği bölümü proses ve reaktör tasarımı laboratuvarında kurulan özel yapım yüksek basınçlı reaksiyon sisteminde çalışmalar

gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası, reaktörden çıkan ürünler Agilent 6890 N gaz kromotografi cihazında mevcut olan TCD ve FID dedektörleri ile analiz edilmiştir.

Petrokok gazlaştırma reaktöründe yapılan yaklaşık 350 çalışmadan çıkan gazların bileşimi, Tübitak Mam Enerji Enstitüsünde yapılan çalışmalardan elde edilen gazların bileşimi ve literatür çalışmaları da incelenerek DME eldesi için yüksek basınçlı sisteme besleme yapılacak olan gazların bileşimi sırasıyla $H_2/CO/CO_2/N_2$= 36/18/10/36 olacak şekilde belirlenmiştir. Burada $H_2/CO$ = 2 olması hedeflenmiştir.

Ma ve diğ. ( 2013 ) CuO–ZnO–$Al_2O_3$ ve HZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3$ = 100) katalizörleri 3/1 oranında karıştırılarak 30 bar basınç ve 200-280 $^0$C araalığında reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Reaksiyonda sentez gazı bileşimleri $H_2$: 64; CO: 32, $N_2$: 4 olacak şekilde bir besleme yapılmıştır ve sıcaklıkla DME seçimliliği izlenmiştir. Sonuçlar göstermiştirki, sıcaklık değişimi ile DME seçimliliği değişkenlik göstermektedir. Aynı zamanda hidrokarbonların 250 $^0$C' den itibaren elde edilebildiği belirlenmiştir. DME sentezinde reaksiyon sıcaklığı metanol sentezi aşamasında artış göstermektedir. Reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olarak bilinmektedir. Bu durum denge dönüşümünün olumsuz yönde ilerlemesine sebep olmaktadır. Bundan dolayı reaksiyon sıcaklığının kontrolü reaksiyonun sağlıklı ilerlemesi adına büyük önem kazanmaktadır(Mao ve diğ. 2006).

Çalışma şartlarını belirlemek üzere yapılan literatür çalışmalarında DME eldesinin genellikle 250-300 $^0$C sıcaklık ve 30-50 bar aralığında gerçekleştiği görülmüştür. Bu doğrultuda çalışma süresini belirlemek adına elde edilen katalizör yüklemesi yapılarak, 40 bar basınç altında 275 $^0$C sıcaklıkta 4 saat süren reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda 2. saatten sonra sonuçlarda anlamlı bir değişiklik olmadığı belirlenmiş ve reaksiyonlar en fazla 2 saat sürede olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bir diğer değişken olan basınç değerlerini belirlemek için 30 ve 50 bar aralığında çalışmalar yürütülmüştür. Fakat 50 bar ile yapılan çalışmalarda sistemin sürekli kaçak sorunu yaşadığı görülmüş ve bu duruma önlem alınamamıştır. Bundan dolayı çalışma basınçlarının 40 bar ile sınırlandırılması uygun görülmüştür. Çalışmalarımız nihayetinde 30 ve 40 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir.

Başlangıçta, elde edilen H-Klinoptilolit ve D-Klinoptilolit katalizörleri ile belirlenen sentez gazı bileşimlerinde 40 bar basınç altında 250 $^0$C sıcaklıkta 2 saat boyunca reaksiyonlar

gözlemlenmiştir. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünler GC cihazında analiz edilmiş fakat DME görülememiştir. Bununla beraber temin edilen 2 adet ticari H-ZSM5 (117) ve H-ZSM5 (360) katalizörleri ile de belirlenen sentez gazı bileşimlerinde 40 bar basınç altında 250 $^0$C sıcaklıkta 2 saat boyunca reaksiyonlar gözlemlenmiştir. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünler GC cihazında analiz edilmiş fakat yine DME görülememiştir. Buradan yola çıkarak bu 4 katalizörün modifiye edilmesi gerektiği görülmüştür. Bu doğrultuda bu 4 katalizör ticari olarak elde edilen CZA katalizörü modifiye edilerek yeni bir katalizör karışımı elde edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan 4 adet katalizör ile ticari CZA katalizörünün fiziksel katalizör karışımları hazırlanmıştır. Başlangıçta her bir katalizörden CZA katalizörünün 3 katı kadar alınıp karışım hazırlanmış, sonrasında ise en yüksek DME verimliliğini veren katalizör karışımında dehidrasyon katalizörünün etkisini görmek için CZA katalizörünün ağırlıkça diğer katalizörlere göre iki katı alınarak katalizör aktivasyon reaksiyonları aynı şartlarda tekrar edilmiştir.

Doktora tez çalışmalarımda yaptığımız katalizör aktivite testlerinin şartlarını özet olarak belirtecek olursak, 4 farklı katalizör bileşimi için besleme yapılacak olan gazların bileşimi sırasıyla $H_2/CO/CO_2/N_2$ = 36/18/10/36 olacak şekilde 250,275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30,60,90 ve 120 dakikalarda çalışmalarımız yürütülmüştür. Sonrasında ise en iyi sonucu veren katalizör bileşiminin katalizör bileşim oranı değiştirilerek yukarıda belirtilen şartlarda bir seri çalışmalar tekrar yürütülmüştür.

Sentez gazı bileşiminden DME eldesi çalışmalarının başlangıcında 4 farklı katalizör ile CZA ticari katalizörünün kütlece oranı 3/1 olacak şekilde fiziksel karışım yoluyla karıştırılması sonucunda elde edilen katalizör karışımından 1,5 gram alınarak 250, 275 ve 300 $^0$C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonucunda analiz edilen sonuçlar neticesinde DME seçiciliği ($S_{DME}$), metanol seçiciliği ( $S_{MeOH}$), karbonmonoksit seçiciliği ( $S_{CO}$), karbonmonoksit dönüşüm miktarı ($X_{CO}$) ve toplam karbon ($X_C$) dönüşüm miktarları ayrı ayrı hesaplanarak yüzde (%) dağılımları tablolarda belirtilmiş ayrıca karşılaştırılmalı olarak grafiklerde gösterilmiştir.

Buna göre; DK+CZA katalizör bileşiminin 30 bar basınç altında yapılan çalışmalarında reaksiyonun başlangıcı olan 250 $^0$C'de % 50'ye yakın toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiş, buna bağlı olarak DME seçiciliğinin yüksek çıktığı fakat sürenin ilerlemesiyle beraber bu oranların hızla düştüğü görülmüştür. Buradan çıkarımla karbon dönüşümü ile beraber DME

seçiciliğinin de benzer şekilde etkilendiğini söylenebilmektedir. Aynı zamanda aynı sıcaklıklarda başlangıçta DME seçiciliğinin zaman geçtikçe az da olsa düştüğünü görülmüştür. Bu durum bize aynı sıcaklıkta süre uzadıkça DME seçiciliğinin azaldığını bununla beraber metanol seçiciliğinin arttığını göstermiştir. Benzer şekilde, 30 bar basınçta olduğu gibi 40 bar basınç şartlarında da reaksiyonun başlangıcı olan 250 $^0$C'de % 50'ye yakın toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiştir. Buna bağlı olarak DME seçiciliğinin yüksek çıktığı, sürenin ilerlemesiyle beraber bu oranların hızla düştüğü görülmüştür. Fakat sıcaklık artışı ile beraber toplam karbon dönüşümünde tekrara artış gözlemlenmiştir. Tezin ana amacı olan DME seçiciliğinin arttırılması 40 bar basınçta yüksek oranda sağlanmış olmaktadır. Bununla beraber DME seçiciliği arttığı için metanol seçiciliği çok düşük oranlarda kalmıştır. DK + CZA katalizör karışımının basınca göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde aynı sıcaklı ve sürelerde 40 bar basınç altında yapılan çalışmaların 30 bar basınç altında yapılan çalışmalara göre daha fazla DME seçiciliği yönünde olduğu gözlenmiştir. En yüksek DME seçiciliği oranının 40 bar basınç altında 275 $^0$C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda gerçekleştiği görülmüştür.

DK+CZA katalizöründe olduğu gibi HK+CZA katalizöründe de reaksiyonun başlangıcında % 20 olan toplam karbon dönüşümünün zamanla azaldığı görülmüştür. Sonrasında ise sıcaklığın artmasıyla toplam karbon dönüşümü bir miktar artış göstermiştir. DME seçiciliği ise başlangıçta %60'ın altında iken sonrasında %80'in üzerine çıkmış ve tüm şartlarda yaklaşık %90'a yakın çıkmış ve metanol seçiciliği ise aynı oranda çok düşük çıkmıştır. HK+CZA katalizör karışımı 40 bar basınç ise % 00'e yakın DME seçiciliği vermiştir. Bununla beraber metanol seçiciliği çok düşük seviyede kalmıştır. Toplam karbon dönüşümü başlangıçta % 20 seviyelerinde iken 250 $^0$C' de zaman ilerledikçe % 10 seviyesine inmiştir fakat sıcaklık artışı ile beraber tekrar % 20'nin üzerine çıkmıştır. HK + CZA katalizör karışımının basınca göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde ise aynı sıcaklı ve sürelerde 40 bar basınç altında yapılan çalışmaların 30 bar basınç altında yapılan çalışmalara göre daha fazla DME seçiciliği yönünde olduğu gözlenmiştir. Fakat her iki basınç değerinde de DME seçiciliği yüksek oranlarda görünmüş, diğer katalizörlere nazaran HK+CZA katalizör karışımında hem 30 bar hem de 40 bar basınç altında yüksek DME seçiciliğinde ürünler oluştuğu belirlenmiştir. Metanol seçiciliği ise DME' ye doğru ürün seçiciliği olduğu için hem 30 bar basınç altında hem de 40 bar basınç altında çok düşük çıkmaktadır.

Yaşar ve diğ. (2017) patent başvurusunda bulundukları, metil alkolden DME eldesi çalışmalarında 250, 300 ve 350 $^0$C'de HK ile yapılan deneyler sonucunda molce %99'un üzerinde DME seçiciliğinde ürünler elde edilmiştir. Tez kapsamda HK + CZA ile yapılan reaksiyonlarda da % 90'ın üzerinde DME seçiciliğinde ürünler elde edilmiştir. Bu kapsamda klinoptilolitten elde edilen HK ve DK katalizörlerinin modifiye edilerek DME eldesinde kullanılmasının uygun olduğu kanısına varabilmekteyiz.

HZSM5(117) +CZA katalizör bileşiminin 30 bar basınçta reaksiyonları ise DK ve HK katalizörlerinin CZA ile yaptığı karışımlara nazaran düşük oranlarda DME seçiciliği sonuçlarını vermişlerdir. Bununla beraber ürün oluşumunun metanol seçiciliğine doğru yöneldiği görülmüştür. DME seçiciliğinin sıcaklık artışı ile beraber bir miktar artış gösterdiği görülmüştür. HZSM5(117)+CZA katalizör bileşiminin 40 bar basınçtaki sonuçları, 30 bar basınçta gerçekleştirilen reaksiyonlarda olduğu gibi DK ve HK katalizörlerinin CZA ile yaptığı karışımlara nazaran düşük oranlarda DME seçiciliği sonuçlarını vermişlerdir. Bununla beraber yüksek oranda metanol seçiciliğine yönelme olduğu görülmüştür. DME seçiciliğinde sıcaklık artışı ile beraber bir miktar azalma olduğu söylenebilmektedir. HZSM5(117)+CZA katalizör karışımının basınca göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde aynı sıcaklı ve sürelerde hem 30 bar hem de 40 bar basınçta çok düşük oranlarda DME seçiciliğinde ürünler oluştuğu görülmüştür. 3 farklı sıcaklık değerlerinde ve 2 farklı basınç değerlerinde metanol seçiciliği yaklaşık % 80 oranları gibi yüksek oranlarda çıkmıştır. Basınç değişikliğinin DME seçiciliğini çok fazla etkilemediği görülmektedir.

HZSM5(360)+CZA katalizör bileşiminin 30 bar basınç altındaki sonuçları ise tüm katalizörler ve şartlar incelendiğinde çok düşük oranlarda DME seçiciliğine doğru sonuçlar vermişlerdir. Bununla beraber en yüksek oranda metanol seçiciliğine doğru yönelme olduğu görülmüştür. Toplam karbon dönüşümü % 10'un bile altında çok düşük seviyelerde olmuştur. HZSM5(360)+CZA katalizör bileşiminin 30 bar basınç altındaki sonuçları gibi 40 bar basınç altındaki sonuçları da çok düşük oranlarda DME seçiciliğine doğru sonuçlar vermişlerdir. Bununla beraber çok yüksek oranda metanol seçiciliğine doğru yönelme olduğu görülmüştür. Toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C' de yapılan çalışmalarda %20'nin üzerinde olurken sıcaklık artışı ile beraber % 10'un altında çok düşük seviyelerde olmuştur. HZSM5(360)+CZA katalizör karışımının basınca göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde ise aynı sıcaklı ve sürelerde hem 30 bar hem de 40 bar basınçta çok düşük oranlarda DME seçiciliğinde ürünler

oluşmaktadır. 3 farklı sıcaklık değerlerinde ve 2 farklı basınç değerlerinde metanol seçiciliği yaklaşık % 90 oranları gibi yüksek oranlarda çıkmıştır. Basınç değişikliğinin DME seçiciliğini çok fazla etkilemediği görülmektedir. Bu katalizör karışımının daha çok metanol seçiciliği için kullanılmasının uygun olabileceği söylenebilmektedir.

HZSM5 ile literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde; Sun ve diğ.(2004), Pd ile modifiye edilmiş CuO-ZnO-Al2O3-ZrO2/ HZSM-5 (CZZA/H) katalizörleri ile $CO_2$ hidrojenasyonundan DME'nin doğrudan sentezini incelemişler ve DME seçiciliği maksimum 74 değerine ulaşmıştır. Erena ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmalarda CuOZnO-Al2O3 / NaHZSM-5 çift işlevli katalizör üzerindeki deneysel sonuçlardan, katalizörün doğrudan DME sentezi için uygun olduğu sonucuna varmışlardır. Çalışmalarda, 275 $^0$C sıcaklıkta % 80 DME verimi elde edilmiştir. Abu-Dahrieh ve diğ. (2012) çiftişlevli γ-aluminyum ve HZSM-5 zeolit ($SiO_2/Al_2O_3$ = 80 ) ile hazırlanmış katalizörlerle doğrudan DME eldesine yönelik çalışmalar yürütmüşlerdir. Çalışmalar akışkan yatak reaktörde, 20 bar basınç altında ve karışım oranı $H_2$: 62; CO: 31; $CO_2$: 4; Ar: 3 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. En yüksek DME konsantrasyonuna ve CO dönüşümüne 260 $^0$C' de yapılan çalışmalarda ulaşılmıştır. Fei ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmalarında bakır içeriğinin Cu-Mn-Zn / zeolit-Y katalizörlerinin aktivitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Reaksiyonlar, yüksek basınçlı bir mikro reaktörde gerçekleştirilmiştir. Artan bakır içeriği ile DME seçiciliği sabit kalırken, CO dönüşümü artmıştır. Sonuç olarak, Cu içeriği, DME'nin CO hidrojenasyonundan doğrudan sentezi için CO dönüşümünü arttığı incelenmiştir. Nie ve diğ. (2012) HZSM-5 zeoliti ($SiO_2/Al_2O_3$ = 44) CuO–ZnO ile farklı oranlarda destekleyip yeni katalizörler üretmişlerdir. Reaksiyonlar 260 $^0$C' de 20 bar basınç altında, 500–7500 mL $h^{-1}$ akış hızında ve $H_2$: CO=2 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sunuçlar incelendiğinde akış hızında belirli bir noktadan sonra yapılan artıştan sonra oluşan DME miktarı üst limitine ulaşmaktadır. Mao ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmalarda, sentez gazından DME sentezlemek için yeni bir emprenye tekniği ile farklı magnezyum oksit içerikleriyle modifiye edilmiş HZSM-5 ile CuO-ZnO-$Al_2O_3$ ile modifiye edilmiş HZSM-5'i birleştirmişlerdir. Reaksiyonlar, basınçlı sabit yataklı akış koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ağırlıkça % 5'ten az MgO ilavesinin yüksek CO dönüşümü sergilediğini ve DME seçiciliğinin arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, daha yüksek MgO içerikleri (ağırlıkça>% 5) CO ve DME seçiciliğinin dönüşümünü azaltmıştır. Bu durum, modifiye edilmiş katalizörün aktivitesinin sadece asit bölgelerine değil, aynı zamanda bazik bölgelerine de bağlı olduğunu açıklamıştır. Ayrıca uygun miktarlarda MgO ilavesinin, güçlü Bronsted asit

bölgelerini uzaklaştırdığı ve modifiye edilmiş katalizör üzerindeki orta düzey Lewis asidi bölgelerinin katalitik aktiviteye yol açtığı da belirtilmiştir.

Ramos ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmalarda metanol sentez katalizörlerini yanısıra ($Al_2O3$, $ZrO_2$, CuO), katı asit katalizörler (ZSM-5) ile çalışmışlardır. Gerçekleştirilen deneyler neticesinde, $CuO/ZnO/Al_2O_3$/HZSM-5 iki fonksiyonlu karışımın en etkin sonucu veren katalizör karışımı olduğu görülmüştür. Mao ve diğ.(2005) çalışmalarında HZSM-5 katalizörü ile $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ kataliözörünü birleştirmişlerdir. Bunun yanında elde edilen kataliözr bileşimini MgO bileşikleri ile modifiye etmişleridir. Sabit yataklı reaktörde basınçlı ortamda yapılan deneylerde kullanılan % 5'den az ilaveli katalizörlerde CO dönüşümü sağlanmış ve DME seçiciliğinin arttığı görülmüştür. MgO ilaveinin artması ile CO dönüşümü ve DME seçiciliğinde azalma gözlenmiştir. Yine Mao ve diğ. (2010) yaptıkları çalışmalarda ticari katalizör ve HZSM-5 ($SiO_2/Al2O_3$ = 76) katalizörü ile çift fonksiyonlu katalizörler sentezleyerek DME eldesini incelemişlerdir. Katalizör karışım oranı 1/4 olarak ayarlanmıştır. Besleme gazı bileşimi sırasıyla $H_2$: CO: $CO_2$: $N_2$ = 61.4: 28.5: 2.8 : 7.3 olacak şekilde bir besleme yapılmıştır. Basınç 40 bar ve sıcaklık 260 $^0$C olacak şekilde yapılan çalışmalarda CO dönüşümü %95,2 ve DME şeçiciliği % 55 olarak bulunmuştur. Moradi ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmalarda ise $CuO/ZnO/Al_2O_3$ kullanarak çöktürme ve emdirme metodlarıyla çeşitli katalizörler hazırlamışlardır. 240 $^0$C ve 40 bar şartlarında gerçekleştirilen çalışmalarda, sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde bakırın dağılımının iyi olmasından dolayı, aktivite testleri en iyi sonucu vermiştir. Literatür çalışmaları da incelendiğinde HZSM5 katalizörünün CZA ve benzeri bakır bazlı katalizörler ile modifiye edildiğinde yüksek oranlarda DME seçiciliğine sahip ürünler oluşmaktadır. Fakat tez kapsamında HZSM5 ile yaptığımız çalışmalarda yaptığımız çalışmalarda en yüksek DME seçiciliği oranlarına 30 bar basınç altında 300 $^0$C'de yapılan çalışmaların 30, 60, 90 ve 120. sürelerinde sırasıyla %26,73, %30,13, %32,06, %35,08 şeklinde ölçülmüştür. Literatürün aksine hazırlamış olduğumuz katalizör bileşiminin DME seçiciliği için uygun olmadığı söylenebilmektedir.

Tez kapsamında kullanılan katalizörlerin DME seçiciliği karşılaştırıldığında 30 bar basınçta en yüksek DME seçiciliği % 89,69 ile HK+CZA katalizör karışımının 300 $^0$C ve 60. Dakikada yapılan reaksiyonunda görülmekle beraber HK+CZA katalizör bileşiminin 275 $^0$C' de yapılan reaksiyonlarında da yüksek oranda DME seçiciliği elde edilmiştir. 30 bar basınç altında

HK+DK katalizör bileşiminin 250 $^0$C'de başlangıçta %50'nin üzerinde olan DME seçiciliği, sonrasında artış göstermiş ve yaklaşık aynı oranlarda kaldığı ve sıcaklığın arttırılması ile beraber HK+DK katalizör bileşiminin DME seçiciliği % 85'in üstünde yüksek oranlarda olduğu görülmüştür. DK+HK katalizörünün ise 250 $^0$C başlangıçta yaklaşık % 70 olan DME seçiciliği, zamanla düşmüş göstermiş sonrasında sıcaklığın arttırılması ile beraber, DME seçiciliğinin yükseldiği incelenmiştir. HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizör karışımlarının DME seçiciliği 3 farklı sıcaklık ve sürelerde de düşük oranlarda görülmüş, HZSM5(117)+CZA katalizörün 300 $^0$C'deki reaksiyonlarında bir miktar artış gözlemlenmiştir. 40 bar basınçta ise en yüksek DME seçiciliği % 96,50 ile DK+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C ve 30. dakikada yapılan reaksiyonunda görülmekle beraber DK+CZA ve HK+CZA katalizör bileşiminin 3 farklı sıcaklıkta da yapılan tüm reaksiyonlarında yüksek oranda DME seçiciliği elde edilmiştir.

40 bar basınç altında DK+HK ve HK+DK katalizör bileşiminin 3 farklı sıcaklıkta da çok yüksek oranlarda DME seçiciliğine sahip olduğu net bir şekilde görülmüştür. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, DK+HK ve HK+DK katalizör bileşimi ile sentez gazından DME eldesinde en uygun basıncın 40 bar olduğunu söylenebilmektedir. HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizör karışımlarının ise 40 bar basınç altında DME seçiciliği 3 farklı sıcaklık ve sürelerde de düşük oranlarda görülmüş, HZSM5(117)+CZA katalizörün 300 $^0$C'deki reaksiyonlarında bir miktar artış gözlemlenmiştir.

4 farklı katalizör karışımının 30 ve 40 bar basınç altında toplam karbon dönüşümlerinin karşılaştırılması incelendiğinde; 30 bar basınçta en yüksek toplam karbon dönüşümü % 43,97 ile DK+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C ve 30. Dakikada yapılan reaksiyonunda görülmüştür. Bununla beraber HK+CZA katalizör bileşiminin 250 $^0$C' de 30. dakikada gerçekleşen reaksiyonunda ise % 20.11 oranında toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiştir. Fakat süre ilerledikçe ve sıcaklık arttıkça toplam karbon dönüşüm oranlarda ciddi düşüş gözlemlenmiştir.

30 bar basınç altında DK+CZA katalizör bileşiminin 250 $^0$C'de başlangıçta yaklaşık % 45 olan toplam karbon dönüşümü, sonrasında hızlı bir düşüş göstererek yaklaşık % 12 değerlerine düşmüştür. Benzer şekilde, HK+CZA katalizör bileşiminin toplam karbon dönüşümü oranı başlangıçta yaklaşık % 20 değerindeyken, sonrasında %10 değerlerine kadar düşmüştür. Yine HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizör bileşimlerinin dönüşümleri başlangıca nazaran artan süre ve sıcaklıkla beraber azalma göstermiştir. Genel olarak 4 katalizör bileşimini

de inceleyecek olursak 30 bar basınç altında çok düşük oranlarda toplam karbon dönüşümlerinin olduğunu görebilmekteyiz.

40 bar basınçta ise en yüksek toplam karbon dönüşümü 30 bar basınç altında olduğu gibi % 37,45 ile DK+CZA katalizör karışımının 250 $^0$C ve 30. dakikada yapılan reaksiyonunda görülmüştür. Bununla beraber HK+CZA katalizör bileşiminin 250 $^0$C' de 30. dakikada gerçekleşen reaksiyonunda ise % 20.67 oranında toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiştir. HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizörlerinde ise 30 bar basınçta yapılan çalışmalara nazaran başlangıçta daha yüksek oranlarda toplam karbon dönüşümü gerçekleşmiş, fakat süre ilerledikçe ve sıcaklık arttıkça toplam karbon dönüşüm oranlarda ciddi düşüş gözlemlenmiştir.

40 bar basınç altında 4 farklı katalizör bileşimi içinde başlangıçta yüksek olan toplam karbon dönüşümlerinin zamanla hızlı bir düşüş gösterdiği görülmüş fakat sıcaklığın arttırılması ile beraber DK+CZA ve HK+CZA katalizör bileşimlerinin toplam karbon dönüşüm oranlarında bariz artış gözlemlenmiştir. Yine HZSM5(117)+CZA ve HZSM5(360)+CZA katalizör bileşimlerinin dönüşümleri başlangıca nazaran 250 $^0$C'de düşüş yaşasa da artan süre ve sıcaklıkla beraber bir miktar artış göstermiştir. Genel olarak 4 katalizör bileşimini de inceleyecek olursak düşük oranlarda toplam karbon dönüşümlerinin olduğunu görülmüştür.

Doğal zeolit olan Klinoptilolitten elde edilen D-Klinoptilolitin (DK) CZA ticari katalizörü ile DK/CZA kütlece oranı 3/1 olacak şekilde fiziksel karışım yoluyla karıştırılması sonucunda elde edilen katalizör karışımının çalışılmasından sonra dehidrasyon katalizörünün etkisini incelemek adına DK/CZA kütlece oranı 1/2 olacak şekilde fiziksel karışım oluşturarak yeni çalışmalar aynı şartlar altında yürütülmüştür. DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminin 30 bar basınç altındaki sonuçları incelendiğinde başlangıçta yaklaşık % 80 seviyelerinde olan toplam karbon dönüşümünün zaman ilerlemesiyle yaklaşık % 25 seviyelerine düştüğü ve DME seçiciliğinin ise % 10 seviyelerinde çok düşük oranlarda olduğu görülmüştür. Sıcaklık ve zaman artışı ile beraber DME seçiciliğinde çok fazla değişim gözlemlenmemiştir. Bununla beraber yüksek oranda metanol seçiciliğine yönelme olduğu görülmüştür.

40 barda yapılan çalışmalarda ise başlangıçta yaklaşık % 60 seviyelerinde olan toplam karbon dönüşümünün zaman ilerlemesiyle yaklaşık % 40 seviyelerine düştüğü, DME seçiciliğinin ise 30 barda yapılan çalışmalara nazaran çok yüksek oran olan % 90 seviyelerinde olduğu

gözlemlenmiştir. Sıcaklık ve zaman artışı ile beraber DME seçiciliğinde çok fazla azalma olmadığı ve yaklaşık % 36 seviyelerine kadar düştüğü analiz edilmiştir. Bununla beraber başlangıçta düşük olan metanol seçiciliğinin oranı zamanla ve sıcaklık artışıyla yükselmeye başlamıştır.

DK+CZA (1/2) katalizör karışımının basınca göre DME ve metanol seçiciliği oranları incelendiğinde, 250 ve 275 $^0$C sıcaklıklarda 40 bar basınç altında yapılan çalışmaların 30 bar basınç altında yapılan çalışmalara göre daha fazla DME seçiciliği yönünde olduğu gözlenmiştir, Sıcaklık 300 $^0$C'ye yükseldiğinde ise DME seçiciliğinin oranının hızla düştüğü ve %36 seviyelerine kadar indiğini gözlemlenmiştir.

DK+CZA katalizör karışımlarının literatür taramalarında yapılan çalışmalar baz alınarak hazırlanan iki farklı katalizör karışımının toplam karbon dönüşümü ve DME seçiciliği açısından karşılaştırılması sonucunda, 30 bar basınç altında 2 katalizör bileşiminin de başlangıçta toplam karbon dönüşümü yüksek iken süre ilerlediğinde 2 katalizör için de toplam karbon dönüşümünün hızla azaldığı görülmüştür. Toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C' de katalizörler için belirgin farklılıklar gösterirken başlangıçta 1/2 oranında olan katalizör bileşiminin toplam karbon dönüşümü 3/1 oranındaki katalizör bileşimine göre yüksektir. 275 ve 300 $^0$C'lerde tüm sürelerde ise her iki katalizör için toplam karbon dönüşümü % 15 seviyelerinde düşük olmuştur.

Katalizörlerin DME seçicilikleri karşılaştırıldığında ise DK+CZA (3/1) oranındaki katalizör bileşiminin 250 $^0$C' de başlangıçta yüksek olan seçiciliği zaman geçtikçe azalmıştır. Sıcaklığın artması ile DME seçiciliği tekrar artarken zaman ilerledikçe tekrar seçicilikte oranında düşüş görülmüştür. Bununla beraber DK+CZA (1/2 ) katalizör bileşimi 3 farklı sıcaklık ve sürelerde %10'un biraz üzerinde % DME seçiciliği sonuçlarını vermiştir. Sadece 300 $^0$C'de süre ilerledikçe bir miktar DME seçiciliğinde artış gözlemlenmiştir. 40 bar basınç altında ise; 2 katalizör bileşiminin de başlangıçta toplam karbon dönüşümü yaklaşık % 40 seviyelerindeyken sonrasında süre ilerlediğinde 2 katalizör için de toplam karbon dönüşümünün hızla azaldığı görülmüştür. Toplam karbon dönüşümü 250 $^0$C' de katalizörler için belirgin farklılıklar gösterirken başlangıçta 1/2 oranında olan katalizör bileşiminin toplam karbon dönüşümü 3/1 oranındaki katalizör bileşimine göre yüksektir. 275 ve 300 $^0$C'lerde tüm sürelerde ise her iki katalizör için toplam karbon dönüşümü % 20 seviyelerinde olmuştur. Katalizörlerin DME seçicilikleri karşılaştırıldığında ise DK+CZA (3/1) ve DK+CZA (1/2 ) oranındaki katalizör bileşimlerinin 250 $^0$C' de DME seçicikleri çok % 80'in üzerinde olmakla beraber DK+CZA

(3/1) katalizör bileşiminin DME seçiciliğinin DK+CZA (1/2 ) katalizör bileşiminden daha fazla olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışı ile beraber DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminin seçicilik oranının değişmediği ve yüksek olduğu görülürken, DK+CZA (1/2 ) katalizör bileşiminin seçiciliği sıcaklığı artan sıcaklık ve süre ile beraber düşüşe geçtiği analiz edilmiştir.

Sonuç olarak; tez kapsamda ülkemizde yüksek oranda bulunabilen bir doğal zeolit olan klinoptilolitten elde edilen HK + CZA ve DK+CZA ile yapılan reaksiyonlarda da % 90'ın üzerinde DME seçiciliğinde ürünler elde edilmiştir. Bu tezde gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde, petrokukun gazlaştırılması sonucu elde edilen sentez gazından elde edilebilecek dimetileterin üretim metodlarınının teknolojik ve bilimsel açıdan topluma sunulması sağlanmıştır. Aynı zamanda elde edilen çıktıların, yeni geliştirlecek olan endüstriyel uygulama projelerine de yol gösterici olması beklenmektedir.

# KAYNAKLAR


Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., Goguet, A., and Saih, Y., 2012, *Chem. Eng. J.*, vol. 203, p. 201.

An X., Zuo Y.-Z., Zhang Q., Wang D., Wang J.-F., 2008, Dimethyl Ether Synthesis from $CO_2$ Hydrogenation on a CuO-ZnO-$Al_2O_3$-$ZrO_2$/HZSM-5 Bifunctional Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 6547–6554.

Arkharov A.M., Glukhov S.D., Grekhov L.V., Zherdev A.A., Ivashchenko N.A., Kalinin D.N., 2003, Use of Dimethyl Ether as a Motor Fuel and a Refrigerant, *Chemical and Petroleum Engineering*, 39: 330–336.

Bollon, F., 2007. DME and LPG. *AEGPL Conference Nice* 6-8 June.

Bonura G., Arena F., Mezzatesta G., Cannilla C., Spadaro L., Frusteri F., 2011, Role of the Ceria Promoter and Carrier on the Functionality of Cu-based Catalysts in the $CO_2$-to-Methanol Hydrogenation Reaction, *Catalysis Today*, 171: 251–256.

Crookes, R.J., Bob-Manuel, K.D.H., RME or DME: A preferred alternative fuel option for future diesel engine operation, *Energy Conversion and Management*, 2007, 48, 2971-2977.

Dadgar, F., Myrstad, R., Pfeifer, P., Holmen, A., and Venvik, H.J., 2016, *Catalyst. Today*, vol. 270, p. 76.

Damyanova, S., Cubeiro, M.L. and Fierro, J.L.G., 1999. Acid-redox properties of titania-supported 12-molybdophosphates for methanol oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 142, pp. 85-100.

Damyanova, S., Dimitrov, L., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Petrov, L., Sobrados, 2003, Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphric, *Journal of Molecular Catalysis A*: Chemical, 154, pp. 60-70.

Dogu, T., Varisli, D., 2007, Alcohols as Alternatives to Petroleum for Environmentally, *Turkish Journal of Chemistry*, 146: 118-128,

Eberhardt, J.J., 1997. Future Fuels for Heavy-Duty Trucks. *Alternative Fuels in Trucking*, Volume6, Number 2.

Erena, J., Garona, R., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2005, Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-473. ZnO$Al_2O_3$/NaHZSM-5 bifunctional catalyst, *Catalysis Today*, 467: 107-108,

Fei J., Hou Z., Zhu B., Lou H., Zheng X., 2006, Synthesis of Dimethyl Ether (DME) on Modified HY Zeolite and Modified HY Zeolite-supported Cu-Mn-Zn Catalysts, *Applied Catalysis A*: General, 304: 49–54

Fleisch T.H., Basu A., Gradassi M.J., Masin J.G., Dimethyl Ether: A Fuel for the 21st Century, Studies in Surface Science and Catalysis, 107: 117–125, 1998.a

Furimsky, E., 1998, Gasification of oil sand coke, *Fuel Processing Technology*, 56(3), 263-290.

García-Trenco, A. and Martínez, A., 2012, *Appl. Catal. A*, , vols. 411–412, p. 170.

Inui T., Hara H., Takeguchi T., Kim J.-B., 1997, Structure and Function of Cu-Based Composite Catalysts for Highly Effective Synthesis of Methanol by Hydrogenation of $CO_2$ and CO, *Catalysis Today*, 36: 25–32.

Khoshbin, R., Haghighi, M. 2013. Direct syngas to DME as a clean fuel: the benefical use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-$Al_2O_3$/HZSM-5 *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 1111-1122.nanocatalyst,

Kim, J.H., Park, M.J., Kim S.J., Joo, O.S., Jung, K.D., 2004, DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/$Al_2O_3$ and ZSM-5, *Applied Catalysis*, 264, 37-41.

Kunpeng Sun, Weiwei Lu, Min Wang, Xianlun Xu, 2004, Low-temperature synthesis of DME from $CO_2/H_2$ over Pd-modified CuO–ZnO–$Al_2O_3$–$ZrO_2$/HZSM-5 catalysts, *Catalysis Communications*, 5, 367-370.

Lu W.-Z., Teng L.-H., Xiao W.-D., 2003, Theoretical Analysis of Fluidized-Bed Reactor for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Note S2.

Ma, X., Ge, Q., Ma, J., and Xu, H., 2013, *Fuel Process. Technol*., vol. 109, p. 1.

Mao D., Yang W., Xia J., Zhang B., Lu G., 2006, The Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas over Hybrid Catalysts with Sulfate-modified γ-Alumina as Methanol Dehydration Components, *Journal of Molecular Catalysis A*: Chemical, 250: 138–144.

Mao, D., Xia, J., Zhang, B., and Lu, G., 2010, *Energy Convers. Manage*., vol. 51, p. 1.

Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B., Lu, G., 2006, The Direct Synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalysts with sulfate-modified γ-alumina components, *Journal of Molecular Cataysis A*: Chemical, 250, 138-44,

Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B., Song, Q., Chen, Q., 2005, Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component, *Journal of Catalysis*, 230, 140-9,

Miller Jothi, N.K., Nagarajan, G., Renganarayanan, S., 2007. Experimental studies on homogeneous charge CI engine fueled with LPG using DEE as an ignition enhancer. *Renewable Energy* 32, 1581-1593.

Mollavali M., Yaripour F., Atashi H., Sahebdelfar S., 2008, Intrinsic Kinetics Study of Dimethyl Ether Synthesis from Methanol on γ-Al2O3 Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 3265–3273.

Moradi, G.R., Nosrati, S., Yaripor, F., 2007, Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas, *Catalysis Communications*, 8, 598-606,

Moradi G., Ahmadpour J., Nazari M., Yaripour F., 2008, Effects of Feed Composition and Space Velocity on Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 7672–7679.

Murthy, B. N., Sawarkar, A. N., Deshmukh, N. A., Mathew, T. & Joshi, J. B., 2014, Petroleum coke gasification: A review, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92(3), 441-468.

Nagpal, S., Sarkar, T. K. & Sen, P. K., 2005, Simulation of petcoke gasification in slagging moving bed reactors, *Fuel Processing Technology*, 86(6), 617-640.

Naik S.P., Ryu T., Bui V., Miller J.D., Drinnan N.B., Zmierczak W., 2011, Synthesis of DME from CO2/H2 Gas Mixture, *Chemical Engineering Journal*, 167: 362–368.

Nie, R., Lei, H., Pan, S., Wang, L., Fei, J., and Hou, Z., 2012, *Fuel*, vol. 96, p. 419.

Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T., Ohno, Y., 2003, Direct Dimethyl Ether Synthesis. *Journa of Natura Gas Chemistry*,12, p.219-227.

Ohno, Y. Omiya, M., 2003. Coal Conversion into Dimethyl Ether as an Innovative Clean Fuel. DME Project *JFE Holdings, Inc.*, 12th ICCS-November

Omata, K., Watanabe, Y., Umegaki, T., Ishiguro, G., Yamada M., 2002, Low pressure DME synthesis with Cu based hybrid catalysts using temperature gradient reactor, *Fuel*, 81, 1605-1609.

Pruett, R. L., 1981, Synthesis gas: a raw material for industrial chemicals, *Science*, 211(4477), 11-16.

Ramos, F.S., Duarte de Farias, A.M., Borges, L.E.P., Monteiro, J.L., Fraga, M.L., Sousa-Aguiar, E.F., Appel, L.G., 2005, Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DMEsynthesis over physical mixtures, *Catalysis Today*, 101, 39-44.

Semelsberger T.A., Borup R.L., Greene H.L., 2006, Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel, *Journal of Power Sources*, 156: 497–511.

Shikada T., Ohno, Y., Ogawa, T., Ono, M., Mizuguchi, M., Tomura K., Fujimoto, K., 1998, Direct Synthesis of Dimethyl Ether form Synthesis Gas, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 119, 515-520.

Sierra I., Ereña J., Aguayo A.T., Arandes J.M., Bilbao J., 2010, Regeneration of CuO-ZnO-Al2O3/γ-Al2O3 Catalyst in the Direct Synthesis of Dimethyl Ether, *Applied Catalysis B: Environmental*, 94: 108–116.

Song J., Huang Z., Qiao X., Wang W., 2004, Performance of a Controllable Premixed Combustion Engine Fueled with Dimethyl Ether, *Energy Conversion and Management*, 45: 2223–2232.

Song Kim, H., Jung, J.C., Kim, P., Yeom, S.H., Lee, K.-Y., Song, I.K., 2006. Preparation of H3PMo12O40 catayst immobilized on surface modifed mesostructured cellular foam (SM-CF) silica and its application to the ethanol conversion reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 259, pp 150-155.

Song, J., Huang, Z., Qiao, X., Wang, W., 2004. Performance of controllable premixed combustion engine fueled with dimethyl ether. *Energy Conversion and Management* 45, p.2223-2232.

Sun, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S., Xu, X., 2003, Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance, *Applied Catalysis*, 252, 243-249.

Suppes, G.J., Terry J.G., Burkhart, M.L. and Cupps, M.P., 1998. CompressionIgnition Fuel Properties of Fischer-Tropsch Syncrude. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, pp. 2029-2038.

Tokay K.C., Dogu T., Dogu G., 2012, Dimethyl Ether Synthesis over Alumina Based Catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 184: 278–285.

Vishwanathan, V., Jun, K.-W., Kim, J.-W., Roh, H.-S., 2004, Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ther over Na-modified H-ZSM5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 276, p.251-255.

Yaşar M., Okur.O., Sarıoglan A., Alibeyli R., Behmenyar G., Kiris B., 2017, Doğal Zeolit Katalizör Hazırlanması ve Bu Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Metil Alkolden Dimetil Eter Üretim Yöntemi, *Türk Patent ve Marka Kurumu*, TP 2017/ 17129

Wang L., Fang D., Huang X., Zhang S., Qi Y., Liu Z., 2006, Influence of Reaction Conditions on Methanol Synthesis and WGS Reaction in the Syngas-to-DME Process, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15: 38–44.

Yoon E.S., Han C., 2009, A Review of Sustainable Energy - Recent Development and Future Prospects of Dimethyl Ether (DME), *10th International Symposium on Process Systems Engineering* - PSE2009, 27: 169–175.

Zha F., Ding J., Chang Y., Ding J., Wang J., Ma J., 2012, Cu-Zn-Al Oxide Cores Packed by Metal-Doped Amorphous Silica-Alumina Membrane for Catalyzing the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Dimethyl Ether, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51: 345–352.

Zhan, X., Jia, J., Zhou, Z. & Wang, F., 2011, Influence of blending methods on the co-gasification reactivity of petroleum coke and lignite, *Energy Conversion and Management*, 52(4), 1810-1814.

Zou, J. H., Zhou, Z. J., Wang, F. C., Zhang, W., Dai, Z. H., Liu, H. F. & Yu, Z. H., 2007, Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with $CO_2$, *Chemical Engineering and Processing:* Process Intensification, 46(7), 630-636.

# EKLER

Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin GC-FID ve GC-TCD analizlerinin sonucunun aşağıda gösterilmiştir.

