



Hekzagonal bor nitür destekli katalizörler varlığında dimetil eter üretimi

Birce Pekmezci Karaman ^{1,*}

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06510 Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 13 Mayıs 2024
Kabul 16 Ağustos 2024
Online 30 Eylül 2024

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1483085

Anahtar kelimeler:

Alternatif yakıt
Dimetil eter
Hekzagonal bor nitür
Metanol

ÖZET

Hekzagonal bor nitür (hBN), yüksek ısı iletkenliği, elektriksel yalıtkanlığı, kimyasal ve mekanik dayanıklılığı gibi özellikleriyle son zamanlarda dikkat çeken bir malzemedir. Ayrıca, mezogözenekli yapısı sayesinde alternatif yakıt üretimi reaksiyonlarında destek malzemesi olarak kullanıma da uygundur. Çalışmanın amacı, hBN'nin alternatif yakıt üretimi reaksiyonunda katalizör destek malzemesi olarak kullanımının araştırılması ve metanolün (MeOH) dehidrasyonu ile dimetil eter (DME) üretimi çalışmalarında katalitik aktivite testlerinin gerçekleştirilmesidir. Bu amaçla, hBN yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, 4 ve 8) silicotungstik asit (STA) emdirme yöntemiyle yüklenmiş ve malzemenin yüzey asitliği artırılmıştır. Sentezlenen katalizörler X-ışını difraktometresi (XRD), N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon (BET), endüktif olarak eşleştirilmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES), taramalı elektron mikroskobu-enerji dispersiv spektrum (SEM-EDS) ve piridin-adsorplanmış numunelerin difüzyon katsayısı Fourier dönüşüm spektroskopisi (DRIFTS) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktivite testleri ise farklı reaksiyon sıcaklıklarında (200-300 °C) ve farklı kütlece saatlik boşluk hızlarında (WHSV, 0,25-0,5 ve 1,0 saat⁻¹) gerçekleştirilmiştir. Böylece reaksiyon sıcaklığının ve akış hızının DME seçiciliğine ve MeOH dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda 8STA@hBN katalizörü ile 275°C'de %100 DME seçiciliği elde edilmiştir. Katalizörlerin yapısındaki STA miktarının artmasıyla Bronsted asit siteleri arttığından hBN destekli katalizörler metanolün dehidrasyon reaksiyonunda yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca yüksek reaksiyon sıcaklığı da MeOH dönüşümü ile DME seçiciliğini olumlu etkilemiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, STA içeren hBN katalizörlerinin, alternatif yakıt kaynağı olan dimetil eterin üretimi için uygun bir seçenek olabileceğini göstermiştir.

Dimethyl ether production in the presence of hexagonal boron nitride supported catalysts

ARTICLE INFO

Article History:

Received May 13, 2024
Accepted August 16, 2024
Available online September 30, 2024

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1483085

Keywords:

Alternative fuel
Dimethyl ether
Hexagonal boron nitride
Methanol

ABSTRACT

Hexagonal boron nitride (hBN) has recently attracted attention due to its properties such as high thermal conductivity, electrical insulation, and chemical and mechanical durability. Moreover, thanks to its mesoporous structure, it is also suitable for use as a support material in alternative fuel production reactions. The aim of the study is to investigate the use of hBN as a catalyst support material in the alternative fuel production reaction and to perform catalytic activity tests in dimethyl ether (DME) production studies by dehydration of methanol (MeOH). For this purpose, silicotungstic acid (STA) was loaded into the structure of hBN at different rates (1, 4, and 8% by mass) by the impregnation method, and the surface acidity of the material was increased. The synthesised catalysts were characterised by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption (BET), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), and diffuse reflection infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) techniques of pyridine-adsorbed samples. Activity tests of the catalysts were carried out at different reaction temperatures (200-300 °C) and different weight hourly space velocity (WHSV, 0.25-0.5 and 1.0 h⁻¹). Thus, the effect of reaction temperature and flow rate on DME selectivity and MeOH conversion was examined. As a result of the study, 100% DME selectivity was achieved with the 8STA@hBN catalyst at 275°C. hBN supported catalysts showed high activity in the dehydration reaction of methanol, as the number of Bronsted acid sites increased with the increase in the amount of STA in the structure of the catalysts. In addition, high reaction temperature positively affected MeOH conversion and DME selectivity. The results obtained from the study showed that STA-containing hBN catalysts may be a suitable option to produce dimethyl ether, an alternative fuel source.

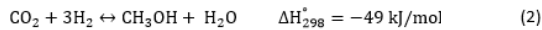
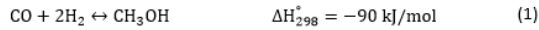
*Corresponding author: bircepekmezci@gazi.edu.tr

1. Giriş (Introduction)

Günümüzde ulaşım sektöründe kullanılan geleneksel yakıtlar, benzin ve dizel yakıtlarıdır. Benzin ve dizel, yüksek miktarda alifatik hidrokarbon içeren petrol türevi yakıtlardır. Dizel, benzine kıyasla daha düşük hidrokarbon içeriğine sahiptir [1-3]. Bu durum dizel yakıtların, benzine kıyasla daha yavaş buharlaşmasına ve dolayısıyla daha uzun süre yanmasına neden olur. Böylece dizel yakıt, benzinden daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olur. Ancak dizel yakıtın kullanımıyla birlikte atmosfere yüksek miktarda azot bileşikleri ve partikül madde salınımı gerçekleşir; bu durum asit yağmuru oluşumunu artırır ve sağlık koşullarını olumsuz etkiler. Bu nedenle çevre dostu alternatif yakıt kaynaklarının kullanımı büyük önem kazanmıştır [4, 5]. Alternatif yakıt kaynakları arasında dimetil eter (DME), dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilmekte ve üstün özellikleri sayesinde dikkate değer bir seçenek olarak görülmektedir.

DME, oda koşullarında gaz formunda bulunan, toksik, kanserojen ve korozif özellikler taşımayan bir gazdır. Dizel yakıtı kıyasla daha yüksek setan sayısına sahiptir. Dizel yakıtın setan sayısı yaklaşık 40-55'tir, ancak DME'nin setan sayısı 55'ten yüksektir. Ayrıca, DME'nin ateşleme sıcaklığı (235°C), dizel yakıtın ateşleme sıcaklığına (250°C) çok yakındır [6-8]. DME, temiz yanma özelliklerine de sahip olup fosil yakıtlar gibi çevre için olumsuz etkilere neden olmaz. Fosil yakıtlardan farklı olarak, DME boşucu gaz, siyah duman veya partikül madde emisyonu oluşturmaz. Ayrıca düşük kükürt oksit (SO_x) ve azot oksit (NO_x) emisyonuna sahipken karbon dioksit (CO₂) emisyonları da geleneksel yakıtlara kıyasla daha azdır [9]. Dizel motorlarda DME kullanımı düşük motor gürültüsüne neden olur. Yakıt dağıtımı açısından, sıvılaştırılması kolay olup LPG gibi basınçlı tanklarda depolanabilir ve taşınabilir olduğu için DME'nin dağıtımı ve kullanımı da oldukça kolaydır [10].

DME üretimi için iki yöntem bulunmaktadır. Geleneksel yöntem; metanolden dehidrasyon reaksiyonu ile dimetil eter üretimidir. Bu yöntemde öncelikle sentez gazından (karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen içeren) metanol üretimi (Eş. 1 ve Eş. 2) gerçekleştirilir.



Ardından, metanolden dehidrasyon reaksiyonu (Eş. 3) DME elde edilir. İkinci yöntem ise sentez gazından (Eş. 4) doğrudan DME üretimidir. Bu yöntemde metanol sentezi ve metanol dehidrasyon reaksiyonları tek bir adımda gerçekleşir [11, 12]. Çalışma kapsamından DME üretimi, metanolün dehidrasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu prosesinin doğrudan sentez yöntemine göre avantajı atmosferik şartlarda ve daha ekonomik koşullarda DME elde edilmesidir.



Metanolün dehidrasyon reaksiyonu ile DME üretimi için yüksek yüzey asitliğine sahip katalizörler kullanılmaktadır. Yang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada HZSM-5 zeolitini dehidrasyon katalizörü olarak kullanmışlar ve metanolden DME üretimi çalışmalarında test etmişlerdir [13]. Çalışma sonucunda zeolitlerin yüksek yüzey asitliğine sahip olması nedeniyle dehidrasyon reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdiğini belirlemiştir [14]. Paloma ve arkadaşları da ZrO₂-ZSM-5 katalizörünün aktivitesini metanolün dehidrasyon reaksiyonunda test etmiş ve katalizörlerin gözenek boyutunun ürün dağılımını etkileyen önemli parametrelerden biri olduğunu belirlemiştir [15]. Literatür araştırması sonucunda metanolün dehidrasyon reaksiyonunda yaygın olarak alümina içerikli katalizörlerin veya zeolitlerin kullanıldığı görülmüştür [13-18]. Zeolitlerin yapısındaki alümina ve silika grupları Lewis asit sitelerine sahiptir. Ancak dehidrasyon katalizörlerinin yüksek Bronsted asit sitelerine sahip olması DME seçiciliğini ve metanol dönüşümünü artırmaktadır [9, 17, 18]. Bu nedenle katalizörlerin Bronsted asit sitelerinin artırılması için yapılarına genellikle heteropoli asitler yüklenmektedir [8, 9]. Silikotungstik asit (STA), DME üretiminde yaygın olarak kullanılan katı asitlerden biridir. Diğer katı asitlerle (tungstofosforik asit ve molibdofosforik asit) karşılaştırıldığında STA daha yüksek termal dayanıma sahiptir. Bu nedenle de yüksek reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen alternatif yakıt üretimi çalışmalarında oldukça karardır. Ancak STA düşük yüzey alanına (<1 m²/g) sahiptir. Bu yüzden DME üretimi çalışmalarında destek malzemesi ile kullanılmalıdır [19, 20].

Çalışma kapsamında hegzagonal bor nitür (hBN), katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. hBN yapısında eşit sayıda bor ve nitrojen atomlarını içeren bal peteği yapısında bir malzemedir. Ayrıca yüksek termal iletkenliğe, oksidasyona karşı dirence ve hidrofobik özelliklere de sahiptir. Bu nedenle alümina veya silika gibi geleneksel destek malzemelere kıyasla oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonları için daha uygun olabilir [21-24]. Ayrıca, hBN'nin düşük yüzey enerjisi ve düzgün yüzey morfolojisi, katalizör yüzeyinde istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunu azaltır. Mezogözenekli yapısı ve yüksek yüzey alanı sayesinde de alternatif yakıt üretimi çalışmalarında destek malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Çalışmada hBN destek malzemesine kütlece %1, 4 ve 8 oranlarında STA emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. STA yüklemesiyle hBN destek malzemesinin Bronsted asit siteleri artırılarak metanol dehidrasyon reaksiyonu için aktif katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım analizi (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi (BET), piridin adsorplanmış numunelerin difüz yansıma kızılötesi Fourier dönüşüm spektroskopisi (DRIFT) analizi, taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM ve EDS), endüktif eşleşmiş plazma ve optik emisyon spektroskopisi (ICP-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. hBN destekli

katalizörlerin aktivite testleri 200-300°C reaksiyon sıcaklığı aralığında incelenmiştir. Katalizör yapısındaki STA miktarının, reaksiyon sıcaklığının ve besleme akış hızının DME seçiciliğine ve metanol dönüşümüne etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Malzemeler (Materials)

hBN, Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü'nden (TENMAK BOREN, Türkiye) temin edilmiştir. Katalizör hazırlama süreci boyunca çözücü olarak kullanılan deiyonize su Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems (ABD) adlı cihaz yardımıyla elde edilmiştir. Aktif metal kaynağı olarak da silikotungstik asit kullanılmış ($H_4[Si(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ - Sigma Aldrich, ABD) ve hBN destek malzemesinin yapısına kütlece %1, 4 ve 8 oranında yüklenmiştir.

2.2. Yöntemler (Methods)

2.2.1. Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu (Synthesis and Characterization of Catalysts)

DeneySEL çalışmalardan önce ticari hBN malzemesi yapısındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için kalsine edilmiştir. Kalsinasyon prosesi, tüp fırında (fırının sıcaklık artış hızı 1°C/dk) ve kuru hava ortamında 500°C'de 6 saat gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra destek malzemesine emdirme yöntemiyle STA yüklenmiştir. Emdirme prosesinde ilk olarak aktif metal kaynağı (STA) belirlenen oranlarda (kütlece %1, 4 ve 8) saf su içerisinde çözünmüştür. Daha sonra ayrı bir beherde hBN çözeltisinin saf su ile heterojen karışımı hazırlanmış ve çözeltinin sıcaklığı 40°C'ye magnetik karıştırıcı ısıtıcı yardımıyla getirilmiştir. İlk hazırlanan STA içerikli çözelti, damla damla destek malzemesinin heterojen karışımı üzerine eklenmiş ve içerisindeki su uçuncaya kadar 40°C'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Beherde kalan katı numuneler alınmış ve 500°C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında STA içerikli hBN destekli katalizörler elde edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon analizleri çeşitli fizikokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada BET, XRD, termogravimetrik analiz (TGA), ICP-OES, SEM-EDS ve DRIFTS analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları, gözenek hacmi ve BET yüzey alanını belirlemek için N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi, Quanta Chrome Autosorb 1C (ABD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD deseni, $2\theta = 2-90^\circ$ aralığında $CuK\alpha$ radyasyon kaynağına sahip Rigaku Ultima IV (Japonya) difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Sentezlenen katalizöre yüklenen aktif metal içeriğinin belirlenebilmesi için ICP-OES analizi yapılmış ve Perkin Elmer Optima 4300DV (ABD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin morfolojik yapısı ve elementel miktarının tayini, Quanta 400 F

(ABD) alan emisyonlu mikroskop kullanılarak SEM/EDS analizi ile yapılmıştır. Katalizördeki asit sitelerin türü ise Jasco FT-IR/4700 (Japonya) spektrometresi kullanılarak piridin adsorplanmış katalizörlerle yapılan DRIFTS analizi ile belirlenmiştir.

2.2.2. Aktivite test çalışmaları (Activity test studies)

Metanolden dimetil eter üretimi sürekli akışlı sabit yataklı reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sisteminde saf metanol sisteme 0,008 mL/dk'lık bir akış hızında şırınga pompa ile gönderilmiş ve taşıyıcı gaz olarak helyum (35 mL/dk) kullanılmıştır. Evaporatörde gaz fazına geçen metanol, helyum yardımı ile reaktöre taşınmıştır. Evaporatör çıkışından reaktör girişine kadar olan hatlar ısıtıcı bant ve varyak yardımı ile 200°C'ye ısıtılmıştır. Böylece metanolün reaksiyon öncesi gaz fazında kalması sağlanmıştır. Tüp fırının içerisinde hazırlanan katalizörlerin yerleştirildiği kuvars bir reaktör bulunmaktadır. Tüp fırın ile reaksiyon sıcaklığı 200-300°C aralığında ayarlanmıştır. Reaksiyonda oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktanların analizi, termal iletkenlik dedektörü (TCD) ve alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış gaz kromatografisi cihazı (Agilent 6890N, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ve STA miktarının DME seçiciliğine ve metanol dönüşümüne etkisinin incelendiği çalışmalarda 0,1 g katalizör kullanılmıştır. Çalışmada en yüksek DME seçiciliği ve MeOH dönüşümü gösteren katalizör ile kütlece saatlik boşluk hızlarında (WHSV, 0,25 - 0,5 ve 1,0 saat⁻¹) ürün dağılımına etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Boşluk hızı hesabı, reaktör girişindeki toplam kütleli akış hızı dikkate alınarak; toplam akış hızının katalizör miktarına oranı olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin katalitik performansı, metanol dönüşümü (Eş. 5) ve ürünlerin seçiciliği (Eş. 6 ve Eş. 7) açısından değerlendirilmiştir. Denklemlerdeki $F_{MeOH,giren}$ başlangıçtaki metanolün molar akış hızı (mol/dk) iken $F_{MeOH,çıkan}$ reaksiyona girmeden çıkan metanolün molar akış hızıdır. F_{DME} ve F_{FA} ise oluşan DME ve formaldehitin molar akış hızı iken S_{DME} ve S_{FA} , DME ve formaldehitin ürün seçicilikleri olarak tanımlanmıştır.

$$\text{Metanol (MeOH) Dönüşümü: } X_{MeOH} = \frac{(F_{MeOH,giren} - F_{MeOH,çıkan})}{F_{MeOH,giren}} \quad (5)$$

$$\text{Dimetil eter için seçicilik: } S_{DME} = \frac{2 \cdot F_{DME}}{(F_{MeOH,giren} - F_{MeOH,çıkan})} \quad (6)$$

$$\text{Formaldehit için seçicilik: } S_{FA} = \frac{F_{FA}}{(F_{MeOH,giren} - F_{MeOH,çıkan})} \quad (7)$$

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

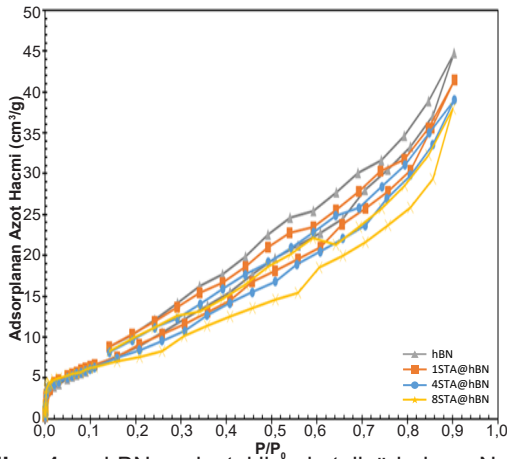
3.1. hBN Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu (Characterization of hBN Supported Catalysts)

STA içerikli ve hBN destekli katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan hBN malzemesinin BET yüzey alanı 68 m²/g olarak

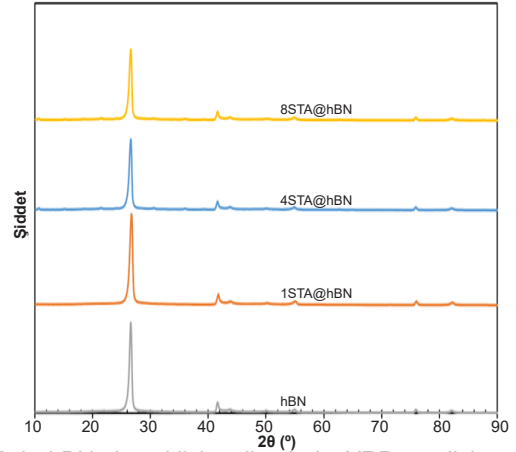
Tablo 1. hBN destekli katalizörlerin fiziksel özellikleri
(Physical properties of hBN supported catalysts).

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cc/g)
hBN	68,0	2,98	0,080
1STA@hBN	62,0	2,77	0,072
4STA@hBN	59,2	2,41	0,068
8STA@hBN	55,7	2,01	0,067

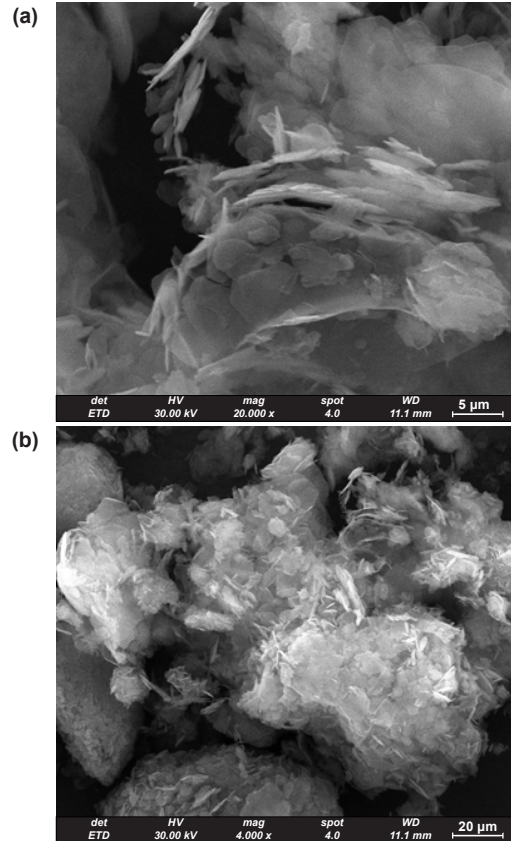
bulunmuştur. Çalışmada destek malzemesinin yapısına STA emdirme yöntemiyle kütlece %1, 4 ve 8 oranlarında yüklenmiştir. STA emdirilmiş katalizörlerin yüzey alanları ise sırasıyla 62, 59,2 ve 55,7 m²/g olarak belirlenmiştir. STA içerikli malzemelerin yüzey alanlarındaki düşüş hBN destek malzemesinin gözeneklerinin STA nedeniyle tıkanması şeklinde açıklanmıştır [25]. Ayrıca katalizörlerin N₂ adsorpsiyon desorpsiyon izotermi de Şekil 1'de verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen izoterm IUPAC Tip IV sınıfı mikro-mezo gözenekli yapıyı temsil etmektedir. Bu sonuç malzemelerin gözenek çap değerleriyle de desteklenmiştir. Hazırlanan bütün katalizörler IUPAC sınıflandırılmasına göre mezogözenekli yapıya sahiptir [26].

**Şekil 1.** hBN destekli katalizörlerin N₂s adsorpsiyon desorpsiyon sonuçları (N₂ adsorption-desorption results of hBN supported catalysts).

STA içerikli hBN destekli katalizörlerin XRD analizi sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Literatür çalışmalarından hBN'nin (002), (100), (101), (102), (004) ve (110) düzlemlerine karşılık gelen 2θ = 26,7°, 41,5°, 43,8°, 49,8°, 54,9° ve 75,8° açılarında pik verdiği belirlenmiştir [27]. Şekil 2'ye bakıldığında katalizörlerin XRD analizi sonucunun literatür çalışmalarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. STA içerikli katalizörlerin XRD sonuçlarında hBN'e ait karakteristik piklerin şiddetlerinde bir miktar düşüş olsa da yapının korunduğu görülmüştür. STA'ya ait karakteristik 100 piki 2θ:28°'de görülmektedir [19]. Analiz sonuçlarında STA piki belirlenmemiştir. Bu sonuç, STA'nın malzeme yapısına homojen dağılmasıyla veya miktarının az olması nedeniyle XRD analizinde belirlenememesi şeklinde açıklanmıştır.

**Şekil 2.** hBN destekli katalizörlerin XRD analizi sonuçları (XRD analysis results of hBN supported catalysts).

hBN destek malzemesinin farklı büyütme ölçeklerinde gerçekleştirilen SEM analizi sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Literatür çalışmaları doğrultusunda hBN yapılarının mikroskopik analizlerde pul pul gözüktüğü ve katmanlı yapıdan oluştuğu bilinmektedir. Şekil 3'ten hBN'lerin katmanlı yapısı belirlenebilmektedir [21].

**Şekil 3.** Farklı büyütme ölçeklerinde belirlenen hBN destek malzemesinin SEM Analizi Sonuçları a) X 5000 b) a) X 20 000 (SEM Analysis Results of hBN support material determined at different magnifications a) X 5000 b) a) X 20 000).

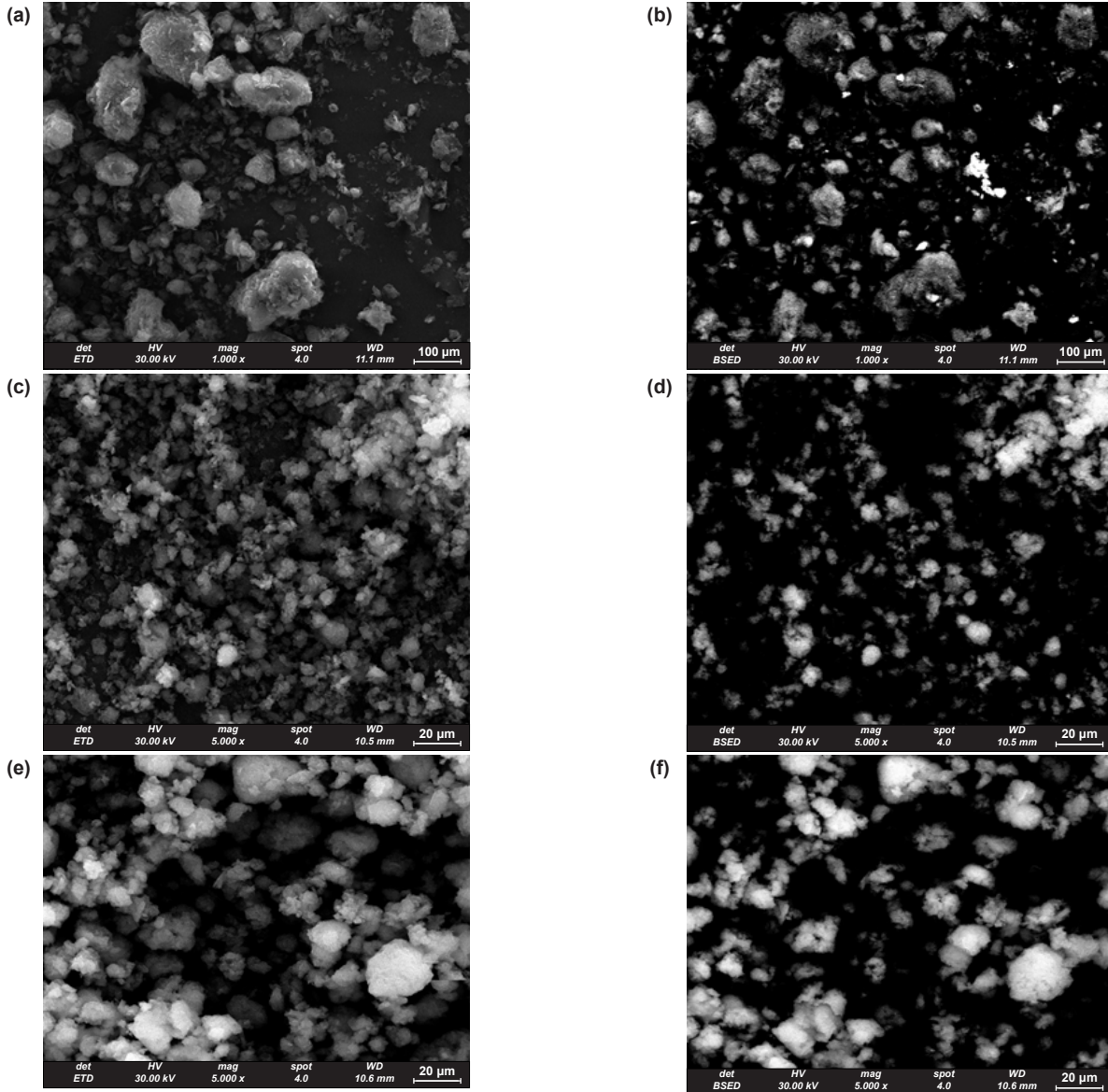
Ayrıca STA içerikli ve hBN destekli katalizörlerin SEM ve backscattering SEM görüntüleri de Şekil 4'te verilmiştir. Backscattering SEM analizi sonucunda

aktif metallerin destek malzemesi üzerine dağılımı belirlenebilmektedir. Analiz sonucunda moleküler ağırlığı daha yüksek olan metal diğer metallerle kıyasla daha parlak görülmektedir. Bu nedenle STA içerisindeki tungsten metalinin daha parlak görülmesiyle metal dağılımının belirlenmesi beklenmektedir [6]. Şekil 4b, d ve f'ye bakıldığında STA'nın katalizör yapısına homojen dağılmadığı ve kümeleştiği görülmektedir. Bu sonuç Tablo 2'de verilen EDS analiz sonuçlarından da görülmektedir. Çalışma kapsamında 8STA@hBN katalizörüne kütlece yüzde 8 oranında STA'nın emdirme yöntemiyle yüklenmesi hedeflenmiştir. Bu sonuç SEM-EDS analiziyle kütlece yüzde 11,5 olarak belirlenmiştir. Ancak ICP-OES analizi sonucu ile metallerin istenilen oranda başarılı bir şekilde yüklendiği görülmüştür. ICP-OES sonucunda (Tablo 2) yüklenmesi planlanan metal içerikleriyle analiz sonucunda bulunan değerler birbirine oldukça yakındır.

Tablo 2. hBN destekli katalizörlerin SEM ve ICP-OES analizi sonuçları (SEM and ICP-OES analysis results of hBN supported catalysts).

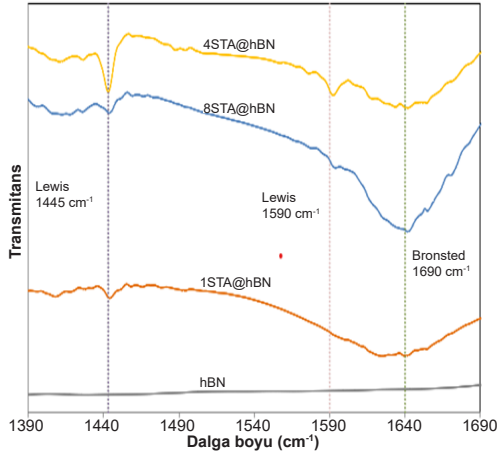
Katalizör	Yüklenmek İstenen Kütlece Miktar (%)	SEM-EDS Analizi	ICP-MS Analizi
hBN	-	-	-
1STA@hBN	1	1,6	1,1
4STA@hBN	4	5,1	4,0
8STA@hBN	8	11,5	8,1

Metanolün dehidrasyonu ile DME üretimi çalışmalarında katalizörün yüzey asitliği ürün dağılımını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Çalışma kapsamında sentezlenen STA içerikli katalizörlerin yüzey asit siteleri piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS analizleriyle belirlenmiştir. DRIFTS analizinde Lewis



Şekil 4. 1STA@hBN katalizörünün (a) SEM görüntüsü (b) backscattering görüntüsü, 4STA@hBN katalizörünün (c) SEM görüntüsü (d) backscattering görüntüsü, 8STA@hBN katalizörünün (e) SEM görüntüsü (f) backscattering görüntüsü ((a) SEM image (b) backscattering image of 1STA@hBN catalyst (c) SEM image (d) backscattering image of 4STA@hBN catalyst (e) SEM image (f) backscattering image of 8STA@hBN catalyst).

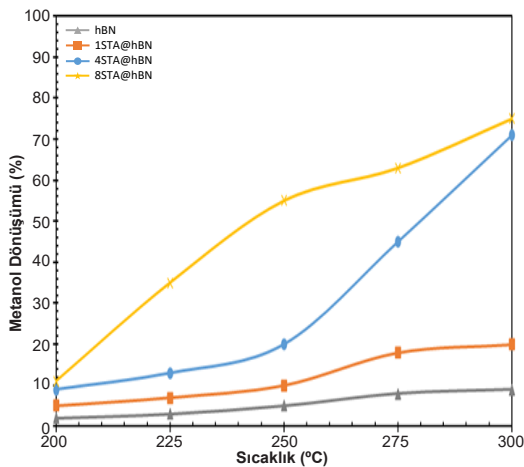
asitleri 1445-1450 ve 1600-1630 cm^{-1} dalga boylarında belirlenirken Bronsted asit bölgeleri 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında görülmektedir. 1490 cm^{-1} dalga boylarındaki pik ise hem Lewis hem de Bronsted asit sitelerine aittir [6]. Şekil 5'e bakıldığında hBN destek malzemesine STA yüklenmesiyle katalizörün yüzey asit sitelerinde artış görülmüştür. Katalizörlerin yapısında düşük Lewis asit siteleri görülürken yüksek Bronsted asit siteleri belirlenmiştir. Ayrıca katalizör yapısına yüklenen katı asit miktarı artırıldığında Bronsted asit sitelerinin arttığı görülmüştür.



Şekil 5. hBN destekli katalizörlerin DRIFTS analizi sonuçları (DRIFTS analysis results of hBN supported catalysts).

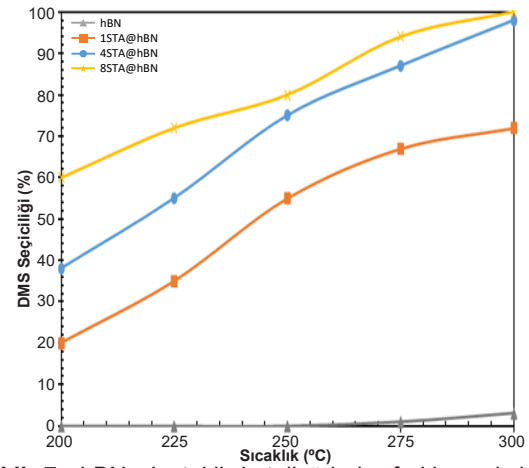
3.2. hBN Destekli Katalizörlerin Aktivite Testleri (Activity Tests of hBN Supported Catalysts)

STA içerikli hBN destekli katalizörler varlığında metanolden dimetil eter (DME) üretim çalışmaları atmosferik şartlarda ve 200-300°C reaksiyon sıcaklığı aralığında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktivite test çalışmaları sonucunda metanol (Şekil 6) dönüşümü ve ürün (Şekil 7) seçicilikleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda metanol dönüşümünün reaksiyon sıcaklığı ile arttığı görülmüştür.



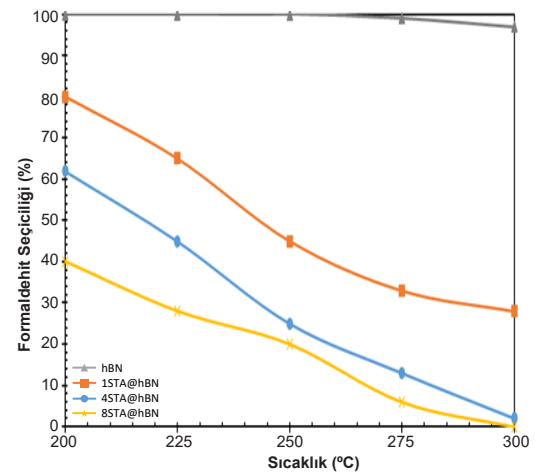
Şekil 6. hBN destekli katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında metanol dönüşümleri (Reaksiyon Sıcaklığı 200-300°C, katalizör miktarı: 0,1 g) (Methanol conversions of hBN supported catalysts at different reaction temperatures (Reaction temperature 200-300°C, catalyst amount: 0.1 g)).

Ayrıca 250°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda her bir katalizör için yüksek metanol dönüşümü elde edilmiştir. hBN destek malzemesinin dönüşüm değerleri STA içeriklerine kıyasla oldukça düşüktür. 250°C reaksiyon sıcaklığında hBN destek malzemesinin dönüşümü %5 iken bu değer 8STA@hBN katalizörü için %55 olarak belirlenmiştir. hBN destek malzemesinin yapısında Bronsted asiditesi diğer katalizörlere kıyasla oldukça düşüktür. Katalizör yapısına STA yüklendikçe Bronsted asit sitelerinde (Şekil 5) belirgin bir artış olmuştur. Bu sonuçta katalizörlerin metanol dehidrasyon reaksiyonunda daha yüksek katalitik aktivite göstermesini sağlamıştır.



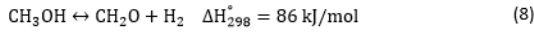
Şekil 7. hBN destekli katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında DME seçicilikleri (Reaksiyon sıcaklığı 200-300°C, katalizör miktarı: 0,1 g) (DME selectivity of hBN supported catalysts at different reaction temperatures (Reaction temperature 200-300°C, catalyst amount: 0.1 g)).

Metanol dehidrasyon reaksiyonunun ana ürünü olarak DME elde edilmektedir. Ancak reaksiyon sıcaklığına ve katalizördeki STA içeriğine bağlı olarak formaldehit (yan ürün) de ürün dağılımında belirlenmiştir (Şekil 8).

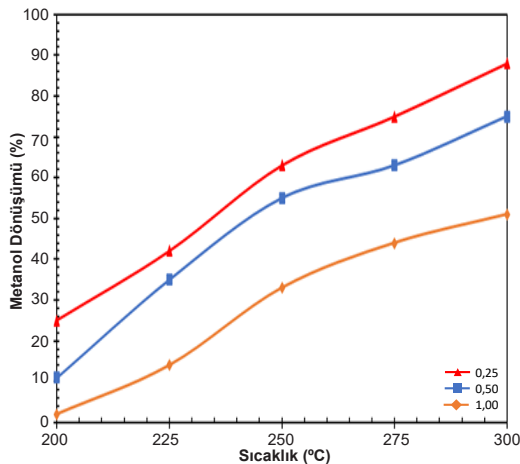


Şekil 8. hBN destekli katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında formaldehit seçicilikleri (Reaksiyon sıcaklığı 200-300°C, katalizör miktarı: 0,1 g) (Formaldehyde selectivity of hBN supported catalysts at different reaction temperatures (Reaction temperature 200-300°C, catalyst amount: 0.1 g)).

Analiz sonuçlarına bakıldığında hBN katalizörü ile metanolden formaldehit elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artış ise metanol dönüşümünü ve formaldehit (Eş. 8) seçiciliğini artırmıştır. Bu sonuç, hBN destek malzemesinin metanol dehidrasyon reaksiyonunda aktivite vermediğini ve metanolün termal parçalanma reaksiyonu için yüksek aktivite verdiğini göstermiştir. Katalizörün dehidrasyon reaksiyonunda aktivite göstermemesi düşük yüzey asitliği ile açıklanmıştır. STA içerikli katalizörler ise metanol dehidrasyon reaksiyonunda yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca DME seçiciliği reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artmıştır. 8STA@hBN katalizörü ile 200°C reaksiyon sıcaklığında %60 DME seçiciliği elde edilirken reaksiyon sıcaklığı 300°C'ye çıktığında DME seçiciliği %100 olarak bulunmuştur. Ayrıca katalizör yapısındaki STA içeriği de artırdığında DME seçiciliği artmıştır. Ancak 4STA@hBN katalizörü ile 8STA@hBN katalizörü 275°C ve üstünde benzer DME seçiciliği göstermiştir.

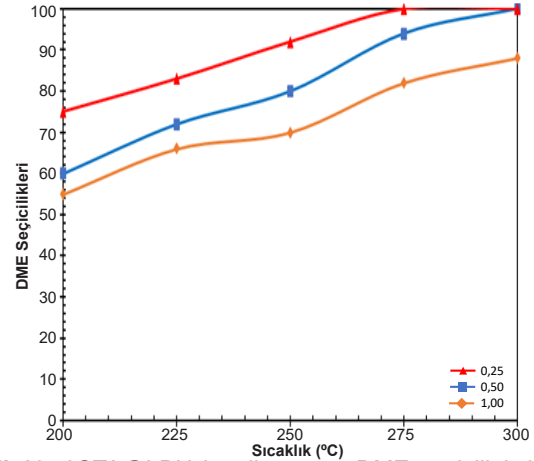


hBN destekli katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi gösteren (8STA@hBN) DME seçiciliğine ve metanol dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen veriler (Metanol dönüşümü ve DME seçiciliği) Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. Çalışma sonucunda WHSV'nin yüksek olması, reaktörde kalış süresini kısalttığından daha düşük dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Ancak düşük WHSV değerleri, daha uzun reaktörde kalış süresi ve daha yüksek dönüşüm oranları sağlamıştır. En yüksek DME seçiciliği, 275°C reaksiyon sıcaklığında akış hızı 0,25 saat⁻¹ iken %100 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç, reaktörde kalış süresinin artmasıyla açıklanmıştır. Benzer şekilde DME seçicilikleri, WHSV değerinin artmasıyla birlikte azaltmıştır. Reaktör içerisinde daha yüksek bir akış hızı olduğunda, reaktantlar katalizörle daha kısa süre temas ederler. Bu durumda DME oluşumu için yeterli



Şekil 9. 8STA@hBN katalizörünün metanol dönüşümü değerleri (Reaksiyon sıcaklığı 200-300°C, WHSV: 0,25 - 0,5 ve 1,0 saat⁻¹) (Methanol conversion values of 8STA@hBN catalyst (Reaction Temperature 200-300°C, WHSV: 0.25, 0.5 and 1 h⁻¹)).

kalış süresinin olmaması anlamına gelir ve ürünlerin oluşumu azalabilir. Reaktör içerisinde daha düşük bir akış hızı olduğunda ise reaktantlar katalizörle daha uzun süre temas ederler. Böylece DME seçiciliği istenildiği şekilde artırılabilir. Şekil 9 ve Şekil 10'a bakıldığında en düşük WHSV değerinde ve 275°C reaksiyon sıcaklığında %88 metanol dönüşümü ve %100 DME seçiciliği elde edilmiştir.



Şekil 10. 8STA@hBN katalizörünün DME seçiciliği değerleri (Reaksiyon sıcaklığı 200-300°C, WHSV: 0,25 - 0,5 ve 1,0 saat⁻¹) (DME selectivity values of 8STA@hBN catalyst (Reaction temperature 200-300°C, WHSV: 0.25, 0.5 and 1 h⁻¹)).

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Varıslı ve arkadaşları STA destekli mezogözenekli alüminosilikat katalizörü ile metanolün dehidrasyon reaksiyonu ile dimetil eter üretimi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar silikotungstik asidin yaklaşık 250°C'de 0,3'lük bir metanol dönüşümü verdiğini göstermiştir [28]. Bununla birlikte, STA emdirilmiş alüminosilikat (STAMAS) katalizörü ile aynı sıcaklıkta 0,84'lük bir dönüşüm değeri elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada ise γ -Al₂O₃, HZSM-5, amorf silika-alümina ve titanyum ile modifiye edilmiş zirkonya gibi katı asit katalizörleri ile metanolden DME üretimi gerçekleştirilmiştir [29]. Tüm katalizörler metanol dehidrasyon reaksiyonunda yüksek aktivite göstermiştir. Metanol dehidrasyon hızı, amorf silika-alümina katalizörleri üzerinde asitliğin (silis içeriği) artmasıyla azalmıştır. Çalışmalarda Si/Al = 25'e sahip HZSM-5 katalizörü, yüksek aktivite göstermesine rağmen, DME seçiciliği 280°C'de yalnızca %20'dir [29]. Başka bir çalışmada grubu tarafından yürütülen çalışmada ise H-Y zeolit (SDY), γ -Al₂O₃ ve Ti(SO₄)₂ katalizörleri DME üretiminde test edilmiş ve γ -Al₂O₃ katalizörünün en yüksek aktiviteyi verdiği belirlenmiştir [30]. Literatür araştırmaları genellikle katı asitlerle DME üretimi üzerinedir. hBN destekli katalizörler ile DME üretimine yönelik çalışmalar literatürde oldukça kısıtlıdır. Bu nedenle çalışma kapsamında elde edilen yenilikçi sonuçlar bor katkılı katalizörlerin alternatif yakıt üretimi çalışmalarında yüksek katalitik aktivite verdiğini göstermektedir. Çalışmada literatür araştırmasına kıyasla daha yüksek DME seçiciliği ve %100 metanol dönüşümü elde edilmiştir. Bu sonuç, hBN ün katalizör

destek malzemesi olarak kullanıldığında da üstün özellikler sergilediğini göstermektedir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Çalışma kapsamında STA içerikli ve hekzagonal Çalışma kapsamında STA içerikli ve hBN destekli katalizörler varlığında dizel yakıt alternatifi DME üretimi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri farklı reaksiyon sıcaklığında ve farklı besleme akış hızlarında metanol dehidrasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizörlerin detaylı karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. ICP-OES analizi sonucuyla STA'nın hBN yapısına başarıyla ve hedeflenen oranlarda yüklendiği belirlenmiştir. Metanolden DME üretimi için malzemelerin yüksek Bronsted asit sitelerine sahip olması istenmektedir. Katalizörlerin DRIFTS analizleri sonucunda STA miktarının artmasıyla Bronsted asit sitelerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca STA içerikli katalizörlerin IUPAC sınıflandırılmasına göre mikro-mezogözeneklere sahip olduğu BET analizi sonucunda belirlenmiştir. Kütlece %8 STA içerikli 8STA@hBN katalizörü ile en yüksek DME seçiciliği ve metanol dönüşümü elde edilmiştir. Farklı oranlarda STA içeren katalizörler ile yapılan çalışmalar, yüzey asitliğinin DME seçiciliğini ve metanol dönüşümünü etkileyen en önemli parametre olduğunu göstermiştir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı da ürün dağılımını oldukça etkilenmektedir. Yapılan çalışmalarda reaksiyon sıcaklığının artmasıyla DME seçiciliğinin de arttığı görülmüştür. Ayrıca en yüksek DME seçiciliği (%100) 8STA@hBN katalizörü ile 275°C reaksiyon sıcaklığında ve 0,25 saat⁻¹ akış hızında elde edilmiştir.

Teşekkürler (Acknowledgements)

Çalışmaya yaptıkları destekten dolayı TENMAK BOREN ve değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Nuray OKTAR'a teşekkür ederim.

Kaynaklar (References)

- Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J. D., Whitney, K., & Lawson, D. R. (2004). Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline fueled vehicles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(9), 1138-1150. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470973>
- Kritsanaviparkporn, E., Baena-Moreno, F. M., & Reina, T. R. (2021). Catalytic converters for vehicle exhaust: Fundamental aspects and technology overview for newcomers to the field. *Chemistry*, 3(2), 630-646. <https://doi.org/10.3390/chemistry3020044>
- Bikis, A., & Pandey, D. (2022). Air quality at public transportation stations/stops: contribution of light rail transit to reduce air pollution. *Aerosol Science and Engineering*, 6(1), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s41810-021-00119-0>
- Dogan, M. Y., Tasdemir, H. M., Arbag, H., Yasyerli, N., & Yasyerli, S. (2024). H₂S production via H₂S decomposition over activated carbon supported Fe-and W367 catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 75, 483-495. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.316>
- Dogan, M. Y., Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yasyerli, N., & Yasyerli, S. (2023). Effect of ceria content in Ni-Ce-Al catalyst on catalytic performance and carbon/coke formation in dry reforming of CH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(60), 23013-23030. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.011>
- Ozcan, M. C., Karaman, B. P., Oktar, N., & Dogu, T. (2022). Dimethyl ether from syngas and effect of CO₂ sorption on product distribution over a new bifunctional catalyst pair containing STA@SBA-15. *Fuel*, 330(15), 125607. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125607>
- Tokay, K. C., Dogu, T., & Dogu, G. (2012). Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 184, 278-285. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.034>
- Ciftci, A., Varisli, D., Tokay, K. C., Sezgi, N. A., & Dogu, T. (2012). Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 207, 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.016>
- Pekmezci Karaman, B., Oktar, N., Doğu, G., & Doğu, T. (2020). Bifunctional silicotungstic acid and tungstophosphoric acid impregnated Cu-Zn-Al & Cu-Zn-Zr catalysts for dimethyl ether synthesis from syngas. *Catalysis Letters*, 150, 2744-2761. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03171-6>
- Arya, P. K., Tupkari, S., Satish, K., Thakre, G. D., & Shukla, B. M. (2016). DME blended LPG as a cooking fuel option for Indian household: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1591-1601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.007>
- Dadgar, F., Myrstad, R., Pfeifer, P., Holmen, A., & Venvik, H. J. (2016). Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction. *Catalysis Today*, 270, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.024>
- Hosseininejad, S., Afacan, A., & Hayes, R. E. (2012). Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(6), 825-833. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.007>
- Yang, Q., Zhang, H., Kong, M., Bao, X., Fei, J., & Zheng, X. (2013). Hierarchical mesoporous ZSM-5 for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(8), 1576-1582. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60621-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60621-4)
- Palomo, J., Rodríguez-Cano, M. A., Berrueto-García, J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2022). Efficient methanol dehydration to DME and light hydrocarbons by submicrometric ZrO₂-ZSM-5 fibrillar catalysts with a shell-like structure. *Fuel*, 315, 123283. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123283>
- Celik, G., Arinan, A., Bayat, A., Ozbek, H. O., Dogu, T., & Varisli, D. (2013). Performance of Silicotungstic Acid Incorporated Mesoporous Catalyst in Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas in the Presence and Absence of CO₂. *Topics in Catalysis*, 56, 1764-1774. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0112-4>

- [16] Bateni, H., & Able, C. (2019). Development of heterogeneous catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: A Review. *Catalysis in Industry*, 11, 7-33. <https://doi.org/10.1134/S2070050419010045>
- [17] Degirmencioglu, P., & Arbag, H. (2023). Acid treatment to improve total light olefins selectivity of HZSM-5 catalyst in methanol to olefins (MTO) reaction. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(12), 16123-16136. <https://doi.org/10.1007/s13369-023-08067-2>
- [18] Bayat, A., & Dogu, T. (2016). Optimization of CO₂/CO ratio and temperature for dimethyl ether synthesis from syngas over a new bifunctional catalyst pair containing heteropolyacid impregnated mesoporous alumina. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(44), 11431-11439. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03001>
- [19] Karaman, B. P., Oktar, N., Doğu, G., & Dogu, T. (2022). Heteropolyacid incorporated bifunctional core-shell catalysts for dimethyl ether synthesis from carbon dioxide/syngas. *Catalysts*, 12(10), 1102. <https://doi.org/10.3390/catal12101102>
- [20] Karaman, B. P., & Oktar, N. (2020). Tungstophosphoric acid incorporated hierarchical HZSM-5 catalysts for direct synthesis of dimethyl ether. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34793-34804. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.044>
- [21] Postole, G., Caldararu, M., Ionescu, N. I., Bonnetot, B., Auroux, A., & Guimon, C. (2005). Boron nitride: A high potential support for combustion catalysts. *Thermochimica Acta*, 434(1-2), 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.007>
- [22] Lin, C., Wu, J. C. S., Pan, J., & Yeh, C., (2002). Characterization of boron-nitride-supported PT catalysts for the deep oxidation of benzene. *Journal of Catalysis*, 210(1), 39-45. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3638>
- [23] Özkurt, J., & Ay, N. (2023). Lüminesans özellik gösteren hegzagonal bor nitrür üretiminin araştırılması. *Journal of Boron*, 8(special issue), 12-18. <https://doi.org/10.30728/boron.1266900>
- [24] Elmusa, B., & Ay, N. (2022). Lityum iyon pilleri ayırıcılarında Hekzagonal Bor Nitrür kullanımı ve Gelişmeler. *Journal of Boron*, 7(1), 440-452. <https://doi.org/10.30728/boron.1008704>
- [25] Guvenc, C., Alan, E., Degirmencioglu, P., Ozcan, M. C., Karaman, B. P., & Oktar, N. (2023). Catalytic upgrading of bio-oil model mixtures in the presence of microporous HZSM-5 and γ -Al₂O₃ based Ni, Ta and Zr catalysts. *Fuel*, 350, 128870. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128870>
- [26] Ibrahim, S. A., Ekinci, E. K., Karaman, B. P., & Oktar, N. (2021). Coke-resistance enhancement of mesoporous γ -Al₂O₃ and MgO-supported Ni-based catalysts for sustainable hydrogen generation via steam reforming of acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(77), 38281-38298. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.084>
- [27] Zhu, L., Lian, G., Tan, M., Wang, Q., Zhao, X., Cui, D., & Tao, X. (2008). Reaction of hexagonal boron nitride nano-crystals under mild hydrothermal conditions. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 63(6), 742-746. <https://doi.org/10.1515/znb-2008-0623>
- [28] Varışlı, D., Tokay, K. C., Çiftçi, A., Doğu, T., & Doğu, G. (2009). Methanol dehydration reaction to produce clean diesel alternative dimethylether over mesoporous aluminosilicate-based catalysts. *Turkish Journal of Chemistry*, 33(3), 355-366. <https://doi.org/10.3906/kim-0809-31>
- [29] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. B., & Perregaard, J. (2005). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catalysis Communications*, 6(2), 147-152. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.11.012>
- [30] Fu, Y., Hong, T., Chen, J., Auroux, A., & Shen, J. (2005). Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochimica Acta*, 434(1-2), 22-26. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.12.023>