



Original article

Doğal Klinoptilolit/ CZA Hibrit Katalizörünü Kullanarak Sentez Gazından Dimetilelerin Tek Adımda Sentezi: Katalizör Oranının Etkileri

Single Step Synthesis Of Dimethylether From Syngas Over Natural Clinoptilolite/ CZA Hybrid Catalyst : Effects Of Catalyst Ratio

Savaş Gürdal ^{a,*} & Muzaffer Yaşar ^b

^a Science and Technology Application and Research Center, Çanakkale Onsekiz Mart University, Turkey

^b Department of Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Istanbul University - Cerrahpaşa, Istanbul, Turkey

Özet

Bu çalışmada, sentez gazından doğrudan dimetileter (DME) eldesi kapsamında ülkemizde bulunan klinoptilolit doğal zeolitinden yola çıkılarak D-Klinoptilolit (DK) isimli yeni katalizör sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizör CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) katalizörü ile 1/3 ve 2/1 oranında modifiye edilerek yeni katalizör bileşimleri elde edilmiştir. DME eldesi için sisteme besleme yapılacak olan gazların bileşimi % hacimce sırasıyla H₂/CO/CO₂/N₂ = 36/18/10/36 olacak şekilde sisteme beslenmiştir. Gaz bileşimi oranları ile 2 farklı katalizör bileşimi, sabit yataklı, yüksek basınçlı ve sürekli akışlı reaksiyon sisteminde 250 °C, 275 °C ve 300 °C sıcaklıklarda, 30 ve 40 bar basınç altında ve 30,60,90 ve 120 dakikalarda aktivite testlerine tabi tutulmuştur. Katalizörlerin ve doğal zeolit karakterizasyonu amacıyla X-ışını difraktometresi (XRD), Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET), Termogravimetrik Analiz (TGA), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 2 farklı oranda hazırlanan katalizör bileşimlerinin, farklı reaksiyon süreleri, reaksiyon basıncı ve reaksiyon sıcaklıklarında dimetileter seçiciliği (SDME) ve toplam karbon dönüşümüne (XC) etkileri incelenmiştir. DK+CZA (ağırlıkça 3/1) katalizör bileşimi 30 bar basınçta en yüksek % 69,5 olarak DME seçiciliğinde ürünler 250 °C' de gerçekleşmiş olup, aynı sıcaklıkta zaman geçtikçe azalmıştır. Sıcaklık 275 ve 300 °C'ye çıktığında da başlangıçta DME seçiciliği tekrar artarken, aynı sıcaklıkta zaman ilerledikçe tekrar DME seçicilik oranında düşüş görünmüştür. DK+CZA (1/2) katalizör bileşimi 3 farklı sıcaklık ve sürelerde %10'un biraz üzerinde % DME seçiciliği sonuçlarını vermiştir. 40 bar basınçta ise DK+CZA (3/1) ve DK+CZA (1/2) oranındaki katalizör bileşimlerinin 250 °C 'de DME seçicikleri % 80'in üzerindedir. Çalışmalar sonucunda, katalizörlerin DME seçicilikleri karşılaştırıldığında DK+CZA (3/1) katalizör bileşiminin DME seçiciliğinin DK+CZA (1/2) katalizör bileşiminden daha fazla olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Sentez Gazı, Dimetileter, Klinoptilolite, Katalizör, Enerji.

Abstract

In this study, a new catalyst named D-Clinoptilolite (DK) was synthesized from the natural zeolite of clinoptilolite found in our country within the scope of obtaining dimethylether (DME) directly from syngas. New catalyst compositions were obtained by

* Corresponding author:

Savas Gürdal is a Dr. and works Science and Technology Application and Research Center, Çanakkale Onsekiz Mart University, Turkey. Her research interests include the energy, catalyst, petroleum industry, proses and reactor desing, hydrogen technologies. He has worked, and studied in Istanbul University, Turkey.

Email: savas.gurdal@comu.edu.tr

modifying this synthesized catalyst with CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) catalyst at a ratio of 1/3 and 2/1. The composition of the gases feed to the system for DME obtain is H₂ / CO / CO₂ / N₂= 36/18/10/36 by volume, respectively. Two different catalyst compositions were subjected to activity tests in a fixed bed, high pressure, and continuous flow reaction system at 250 °C, 275 °C, and 300 °C temperatures, 30 and 40 bar pressure, and 30, 60, 90, and 120 minutes. For the characterization of catalysts and natural zeolite, X-ray diffractometers (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Thermogravimetric analysis (TGA), Fourier Transform InfraRed (FTIR) analyzes were performed. In the studies, the effects of catalyst compositions prepared in 2 different ratios on dimethylether selectivity and total carbon conversion at different reaction times, reaction pressure and reaction temperatures were investigated. DK+CZA (3/1 by weight) catalyst composition, the highest 69.5% at 30 bar pressure, the products with DME selectivity were realized at 250 °C and decreased over time at the same temperature. When the temperature was increased to 275 and 300 °C, while the DME selectivity increased again at the beginning, the DME selectivity ratio decreased again as time progressed at the same temperature. The DK+CZA (1/2) catalyst composition gave results of % DME selectivity just over 10% at 3 different temperatures and times. At 40 bar pressure, the DME selectivity of the catalyst compositions in the ratio DK+CZA (3/1) and DK+CZA (1/2) is over 80% at 250 °C. As a result of the studies, when the DME selectivity of the catalysts was compared, it was seen that the DME selectivity of the DK+CZA (3/1) catalyst composition was higher than the DK+CZA (1/2) catalyst composition.

Keywords: Synthesis Gas, Dimethylether, Clinoptilolite, Catalyst, Energy.

Received: 02 September 2021 * **Accepted:** 17 September 2021 * **DOI:** <https://doi.org/10.29329/ijiasr.2021.379.2>

GİRİŞ

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 vd., 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).

Dimetileter (DME), kimyasal formülü CH₃OCH₃ olan bir eterdir. DME, kimyasal olarak kararlı bir bileşik olup, - 25.1 °C kaynamaktadır. Ayrıca DME'nin buhar basıncı 0.6 MPa'dır ve oda sıcaklığında kolaylıkla sıvılaştırılır. Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ile benzer özelliklere sahiptir, renksiz bir gazdır. Son dönemde DME esas olarak sprey kutularda (kozmetik, boya, ziraat, kimyasallar gibi) itici güç olarak kullanılmaktadır.

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 türü katalizörler kullanılır. Zeolitler katalizörler doğal ya da sentetik olarak üretilmiş olabilir. Aktif asidik konumlarından dolayı oldukça etkili olan bu maddeler, yüksek metanol dönüşümü ve %100 DME seçiciliği sağlarlar (Semelsberger T.A., vd. 2006).

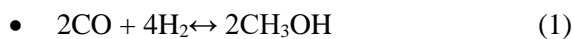
Sentez-dimetil eter (STD) olarak da adlandırılan direkt sentez yönteminde ise DME, metanol sentezi ve dehidrasyon aşamalarının tek bir işlemde birleştirilmesi ile sentezlenir. Günümüzde STD süreci daha fazla ilgi görmektedir. Bu yöntemde, metanol sentezi katalizörü ve DME sentezi katalizörleriyle birlikte 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' nin yanında CO₂ yan ürün olarak elde edilir. Yöntemin kilit noktaları ısı giderimi ve CO₂ döngüsüdür (J.H. Kim vd. 2004).

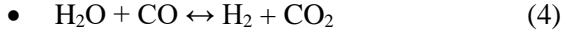
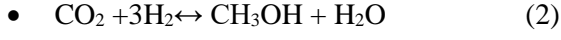
DME'nin sentez gazından doğrudan sentezlenmesi hem termodinamik hem de ekonomik olarak geleneksel iki aşamalı işleme göre belirli avantajlara sahiptir. Doğrudan sentez, sistemi metanol sentez reaksiyonunun kendisinin neden olduğu termodinamik denge kısıtlamasından kurtarır ve sentez gazı dönüşümü büyük 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 yöntemlere göre zor ve pahalıdır (L. Wang vd.2006).

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 CO₂'in 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. (D. Mao vd., 2005)

Aşağıda belirtilen denklemlerde STD sürecinde gerçekleşen 4 ana reaksiyon belirtilmiştir.





STD süreçleri genellikle metanol sentezi ve metanol dehidrasyonunu gerçekleştiren çift işlevli katalizörlerle gerçekleştirilir. Genel olarak metanol sentezi işlevini Cu esaslı bir katalizör sağlarken (örn. CuO/ZnO/Al₂O₃, kısaltılmış CZA olarak) metanolün DME'ye dehidrasyonu Al₂O₃ veya zeolitler gibi katı bir asit bileşenine sahip olan katalizörler tarafından gerçekleştirilir. (Q. Ge vd.1998, J.L. Li vd. 1996, F.S. Ramos vd. 2005)

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.

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.

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 ayrılabilen ve tekrar absorblanarak zeolit yapıya katılabilmektedir.

Zeolitlerin yapısında genelde Si ile aynı eşdeğerde Al katyonu bulunur ve değişim gerçekleşir. Zeolitlerin iskelet yapısında, 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. Doğal bir zeolit olan ve Türkiye'de de zengin yatakları bulunan klinoptilolitin yaklaşık gözenek çapı 5 Å, molekül yapısı ise, (Na₃K₃) [(Al₆Si₂O_{3.72})].24 H₂O şeklindedir.

Yoo ve diğ. (2007), farklı asidik mukavemete ve gözenek yapısına sahip SAPO tipi katalizörler olan katı asit katalizörlerin katalitik performanslarını incelemiştir. Reaksiyon koşullarını, H₂ / 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 yapıları 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.

Siera ve diğ. (2010), 275 °C, 30 bar' da DME sentezi için kullanılan CuO-ZnO-Al₂O₃ / γ-Al₂O₃ katalizörünün 3/1 H₂ / CO molar besleme oranında rejenerasyonunu incelemiştir. Çalışma, katalizör üzerinde iki tür kok biriktiğini ortaya çıkarmıştır; bunlardan biri metalik siteler üzerinde, diğeri Al₂O₃ desteği üzerinde oluşmuştur. Bunun nedeni olarakta, metalik alanlarda kokun verimli yanması, ancak Al₂O₃ desteğinde bulunan kokun eksik olması olabileceğini belirtmişlerdir. 350 °C'de rejenerasyon Cu sinterlemesine neden olurken, 325 °C'de rejenerasyon katalizörün ilk aktivitesini geri kazandırmıştır.

Khoshbin ve diğ. (2013), HZSM-5 destekli ZnO/Al₂O₃ katalizörü ile doğrudan DME sentezine yönelik çalışmalar yürütmüşlerdir. Çalışmalarının 225-300 °C sıcaklık aralığında, 10-40 bar basınç şartlarında gerçekleştirmişlerdir. Deneylelerinde H₂/CO oranı 2 olacak şekilde besleme kullanmışlar ve en iyi sonuçları 300 °C sıcaklık ve 40 bar basınçta elde etmişlerdir. Yaklaşık olarak % 29 DME verimi ve % 39 CO dönüşümü gözlemlenmiştir.

Ma ve diğ. (2013) CuO–ZnO–Al₂O₃ ve HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 100) katalizörleri 3/1 oranında karıştırılarak 30 bar basınç ve 200-280 °C aralığında reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Reaksiyonda sentez gazı bileşimleri H₂: 64; CO: 32, N₂: 4 olacak şekilde bir besleme yapılmıştır ve sıcaklıkla DME seçimliliği izlenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, sıcaklık değişimi ile DME seçimliliği değişiklik göstermektedir. Aynı zamanda hidrokarbonların 250 °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).

Bu çalışmada, STD reaksiyonlarını gerçekleştirmek için metanol sentezi ve metanol dehidrasyonunu gerçekleştiren doğal klinoptilolitten yola çıkılarak elde edilen D-Klinoptilolit (DK) ve CZA katalizörlerinden farklı oranlarda karıştırılarak çift işlevli katalizörler elde edilmiş ve elde edilen katalizörler kullanılarak sentez gazından yola çıkarak doğrudan dimetil eldesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda, katalizör karışımlarının dimetileter seçiciliği ve toplam karbon dönüşümüne etkileri incelenmiştir. Böylece, sentez gazından doğrudan dimetileter (DME) eldesi

kapsamında ülkemizde bulunan klinoptilolit doğal zeolitinden yola çıkılarak D-Klinoptilolit (DK) isimli katalizör sentezlenerek elde edilen veriler ışığında klinoptilolit zeolitinin endüstride farklı amaçlar için kullanımının yolu açılmıştır.

MALZEME ve YÖNTEM

Malzeme

Bu çalışma kapsamında kullanılan CZA ticari katalizörü İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Bölümü'nden temin edilmiştir. Doğal klinoptilolit ise 0-1,5 mm özelliklerine sahip olacak şekilde Egezeolit firmasından temin edilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan diğer malzemeler aşağıda sıralanmıştır:

- NH₄Cl- (Merck, ACS,ISO,Reag. Ph Eur)
- HCl – (Sigma –Aldrich, 30721, ACS %37)
- Saf Su – (Millipore Direct-Q UV)
- DME Standardı - (Sigma –Aldrich, % 99,9)

Çalışmada Kullanılan Analiz Cihazları

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan PANalytical Empyrean marka modelindeki XRD cihazında malzemenin kristal yapısını almak için ölçüm alınmıştır. X-ray tüp Cu K-alpha 1.56 45 Kv 40 Ma'de 50-800 2theta aralığında XRD toz kırınım desenleri elde edilmiştir. 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/P0 aralığı 0.01 ile 0.95 arasındadır. Örneklerin fonksiyonel gruplarını belirlemek için PerkinElmer Spectrum 100 marka model FT-IR spektrometresi 4000-650 cm⁻¹ aralığında ölçüm alınmıştır. Malzemelerin sıcaklıkla kütledeki % azalmayı tespit etmek için Perkin ELMER TGA-8000 marka modelindeki cihazda ölçüm alınmıştır. 30-900 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk hızda analizler gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

Katalizör Eldesi

Katalizörlerin hazırlanmasına Yaşar ve diğ. (2017) patent başvurusunda buldukları, metil alkolden DME eldesi için kullandıkları katalizör hazırlama metodu kullanılmıştır.

Bu buluşta amaç SiO₂:Al₂O₃ oranının olabildiğince yükseltilmesi ve doğal zeolitten katyonların uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla, doğal zeolit NH₄Cl 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 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının yükseltilmesi için olan kimyasal işlemlerin yukarıda bahsedilen her adımı sonrasında doğal zeolit yıkanmakta ve kurutulmaktadır. Kurutulan ürünler $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon fırınında 4-6 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Kalsinasyon işlemi sonrasında H-Klinoptilolit (HK) katalizörü elde edilmiştir. Son olarak elde edilen H-Klinoptilolitten bir miktar alınıp, kalsinasyon fırınında hava ortamında $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4-6 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra D-Klinoptilolit (DK) katalizörü elde edilmiştir.

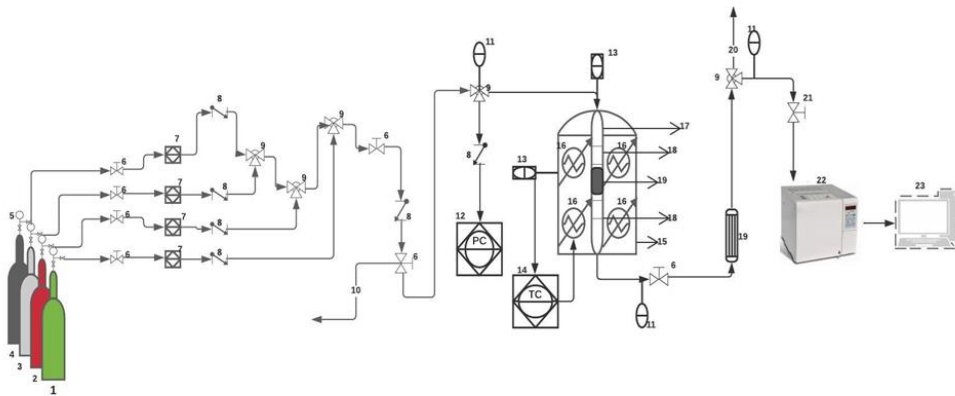
Katalizörün Modifiye Edilmesi

D-Klinoptilolit (DK) katalizörü ile ticari CZA katalizörünün farklı oranlarda fiziksel katalizör karışımları hazırlanmıştır. Başlangıçta, D-Klinoptilolit (DK) katalizöründen CZA katalizörünün ağırlıkça 3 katı kadar alınıp karışım hazırlanmıştır. Sonrasında ise CZA katalizörünün D-Klinoptilolit (DK) katalizörüne göre ağırlıkça 2 katı alınarak katalizör karışımları hazırlanmıştır. Katalizör modifiye yöntemi aşağıda belirtildiği gibidir;

Katalizör karışımları belirlenen oranlarda tartılarak bir agar içine alınır. Agar içine alınan katalizörler fiziksel karışımı sağlamak için uzun süre karıştırılır. Hazırlanan katalizör karışımı pellet aparatının içerisine yerleştirilir ve iyice sıkıştırılarak pelletlenir. Pellet haline getirilen katalizör karışımı tekrar bir agara 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.

Katalizör Aktivite Testleri

Katalizör aktivite test çalışmalarımız Şekil 1'de gösterimi verilen özel yapım yüksek basınçlı reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Yüksek basınçlı reaksiyon sistemi şematik gösterimi

Reaksiyon sistemi genel olarak üç ana kısım olacak şekilde tasarlanmıştır. Birinci kısımda, sisteme beslenen gazlar (1: N₂, 2: H₂, 3: CO, 4: CO₂), 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 rezistanslar (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 sonucu çıkan gazların ölçüldüğü gaz kromatografi (22) cihaz ve analiz sonuçlarının izlendiği bilgisayardan (23) oluşmaktadır. Sistemde bulunan tüm ekipmanlar ve bağlantı parçaları, paslanmaz çelikten imal edilmiş boru hatları ile birleştirilmiştir.

Reaktör sistemine beslenen gazlar, basınçlı tüplerden regülatörler vasıtasıyla 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 yapıp reaksiyonun ön işlemleri başlatılmaktadır. Reaksiyonun ön işlemlerinde bağlantı hatları 200 °C'ye kadar ısıtılmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan tüm ürünlerin gaz olarak analiz cihazına iletilmesi sağlanmış olmaktadır. Reaksiyon sonrası, reaktörden çıkan ürünler Agilent 6890 N gaz kromatografi cihazında mevcut olan TCD ve FID dedektörleri ile analiz edilmektedir. GC cihazından okunan değerler ile besleme miktarları üzerinden her bir gazın kalibrasyon faktörleri (β) hesaplanmıştır. Kalibrasyon faktörler hesabı yapılırken β_{N₂} = 1,0 kabul edilmiş diğer gazların kalibrasyon faktörleri azot gazının kalibrasyon faktörü baz alınarak hesaplanmıştır. DME seçiciliği (S_{DME}) ve toplam karbon dönüşümü X_C aşağıdaki formüller (denklem 5 ve denklem 6) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_{DME} = \frac{2 \times \text{DME mol miktarı}}{C_{\text{giren mol miktarı}} - C_{\text{çıkan mol miktarı}}} \quad (5)$$

$$X_C = \frac{C_{\text{giren mol miktarı}} - C_{\text{çıkan mol miktarı}}}{C_{\text{giren mol miktarı}}} \quad (6)$$

DME eldesi için sisteme besleme yapılacak olan gazların bileşimi sırasıyla H₂/CO/CO₂/N₂ = 36/18/10/36 olacak şekilde belirlenmiştir. Burada, Ma ve diğ. (2013) ve Khoshbin ve diğ. (2013) çalışmalarında olduğu gibi H₂/CO = 2 olması hedeflenmiştir. Ayrıca balans olarak inert gaz olan N₂ kullanılmıştır.

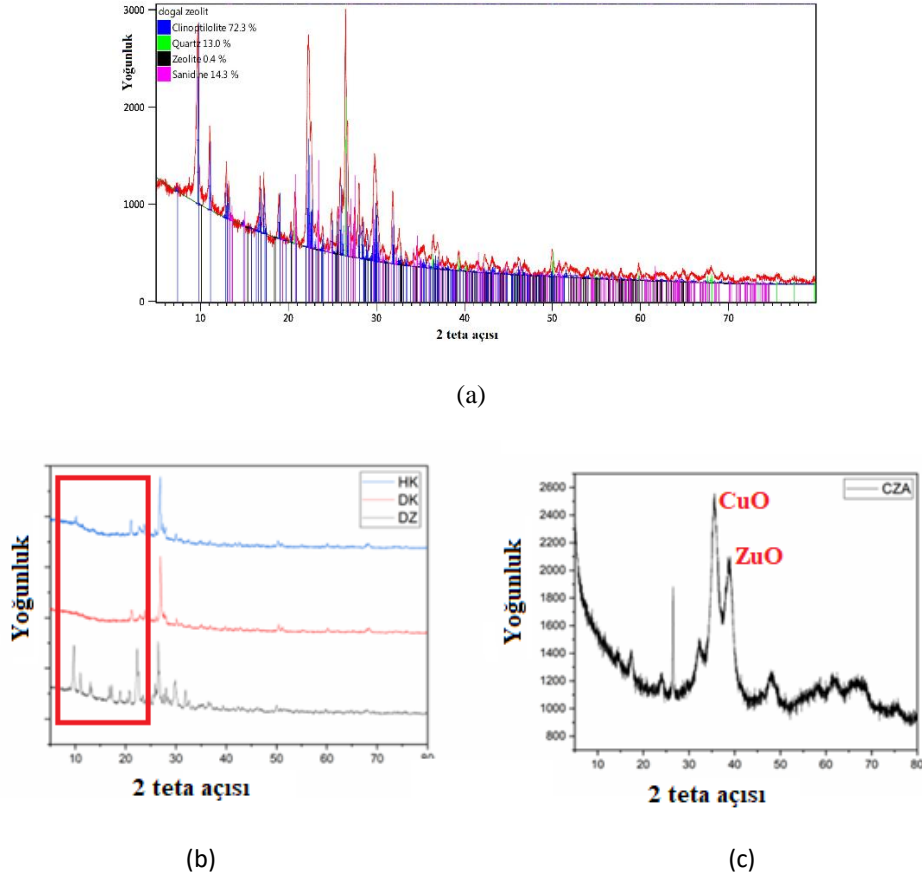
Katalizör aktivite testlerinin şartlarını özet olarak belirtecek olursak, 2 farklı katalizör bileşimi için 250, 275 ve 300 °C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30, 60, 90 ve 120. dakikalarda çalışmalar yürütülmüştür.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Katalizör Karakterizasyonu Sonuçları

Şekil 2' de X-ray kırınımı analizi (XRD) PANalytical Empyrean marka modelindeki cihazda malzemelerin kristal yapısını almak için ölçüm alınmıştır. X-ray tüp Cu K-alpha 1.56 45 Kv 40 Ma'de 50-800 2teta aralığında XRD toz kırınım desenleri elde edilmiştir.

Şekil 2 (a) incelendiğinde, doğal zeolitin yapısında karakteristik özelliği olan 10°-20° 2 teta aralığındaki pikleri görebilmekteyiz. Doğal zeolite (DZ) uygulanan kimyasal proses sonucunda 10°-20° 2 teta aralığındaki klinoptilolite ait olan kristal yapının DK ve HK katalizörlerinde bozulduğu Şekil 2 (b) de görülmektedir. Jang ve diğ. (2016) çalışmalarında 30-40 teta açısı aralığına belirtilen CuO ve ZuO fazları, çalışmamızda kullanmış olduğumuz ticari CZA katalizöründe de şekil 2 (c) de belirgin bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2. XRD Analiz Sonuçları (a)Doğal zeolite (DZ), (b) DZ, HK ve DK Katalizörü (c) CZA Katalizörü

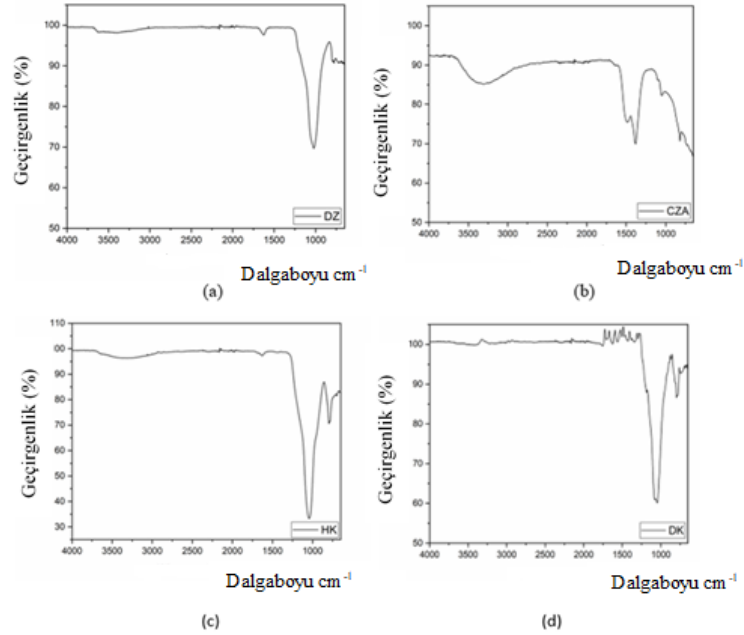
Tablo 1’de BET analiz sonuçlarına yer verilmiştir. Yüzey alanını belirlemek için multi-point bet ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu kullanılmıştır. P/P0 aralığı 0.01 ile 0.95 arasındadır. Aşağıda Doğal zeolit (DZ), D-klinoptilolit katalizörü (DK), H-klinoptilolit katalizörü (HK) ve CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) katalizörüne ait BET analizinin sonuçları verilmiştir.

Tablo 1. BET Analizi Sonuçları

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
CZA	71.312	80.431

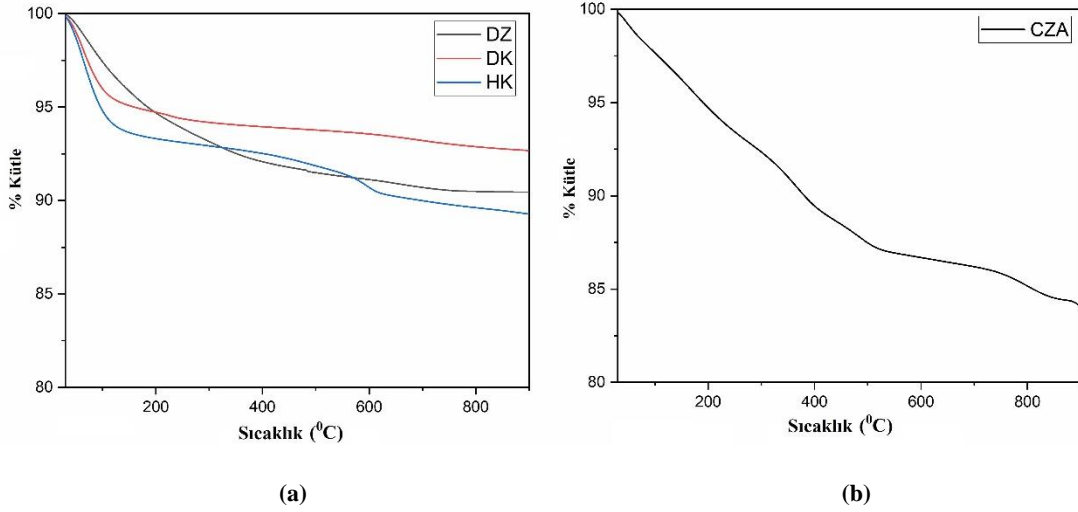
DZ örneği için BET ölçümünde düşük yüzey alanına sahip olduğu multi point BET ve BJH metotlarıyla ölçülen yüzey alanlarıyla tespit edilmiştir. DZ’nın kimyasal proses sonucunda DK ve HK ürünleri elde edilmiştir. Burada BET analizi sonucunda düşük yüzey alanlarının uygulama sonunda özellikle multi point bet yani tekli tabakaların oluştuğu bölgede yüzey alanının 11,528’den sırasıyla 46.582 ve 136.694 m²/g’a yükseldiği ölçülmüştür. 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.

Şekil 3’te gösterilen 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 3. FTIR Analiz Sonuçları (a)Doğal zeolit (b) CZA c) HK d) DK Katalizörü

Şekil 4’de TGA analizleri gösterilmiştir. TGA analizlerinde genellikle inorganik bazlı malzemelerin kullanılması 900 °C altındaki sıcaklıklarda fazla kütle kaybının olmadığını göstermektedir. En yüksek kütle kaybının HK katalizöründe % 16 oranında olduğu grafiklerde görülmektedir. DZ, DK, ve HK örneklerini birbirleri ile kıyasladığımızda 90-150 °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.



Şekil 4. TGA Analiz Sonuçları (a)Doğal zeolit (DZ), HK ve DK, (b) CZA katalizörü

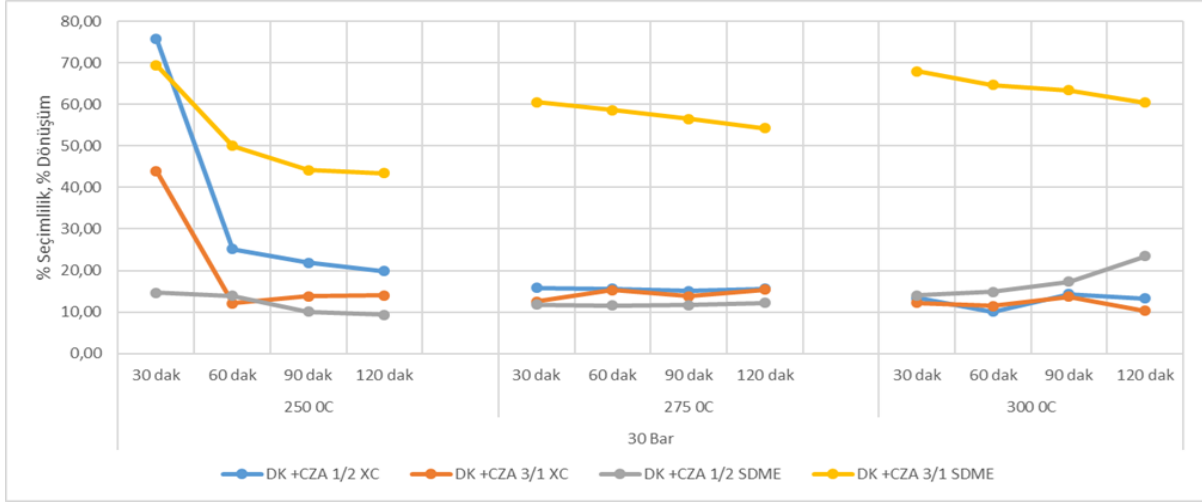
Katalizör Aktivite Test Sonuçları

Çalışma kapsamında 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 °C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların toplam karbon dönüşümleri ve DME seçicilik % oranlarının sonuçları Tablo 2’de belirtilmiştir.

Tablo 2. DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimlerinin 30 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması

Basınç	30 Bar											
	250 °C				275 °C				300 °C			
Sıcaklık	250 °C				275 °C				300 °C			
Süre (dak.)	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
DK +CZA 1/2 X _C	75,9	25,2	21,8	19,8	15,8	15,6	15	15,5	13,4	10,1	14,3	13,3
DK +CZA 3/1 X _C	44	12,1	13,7	14	12,5	15,3	13,8	15,4	12,2	11,5	13,7	10,3
DK +CZA 1/2 S _{DME}	14,7	13,9	10,1	9,3	11,8	11,6	11,6	12,2	14	14,9	17,3	23,4
DK +CZA 3/1 S _{DME}	69,5	50	44,2	43,5	60,6	58,6	56,5	54,3	68	64,7	63,4	60,4

30 bar basınçta DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimlerinin reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi Şekil 5’ te gösterilmiştir.



Şekil 5. DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimlerinin 30 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması

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 °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 °C’ lerde tüm sürelerde ise her iki katalizör için toplam karbon dönüşümü % 15 seviyelerinde düşük olmuştur.

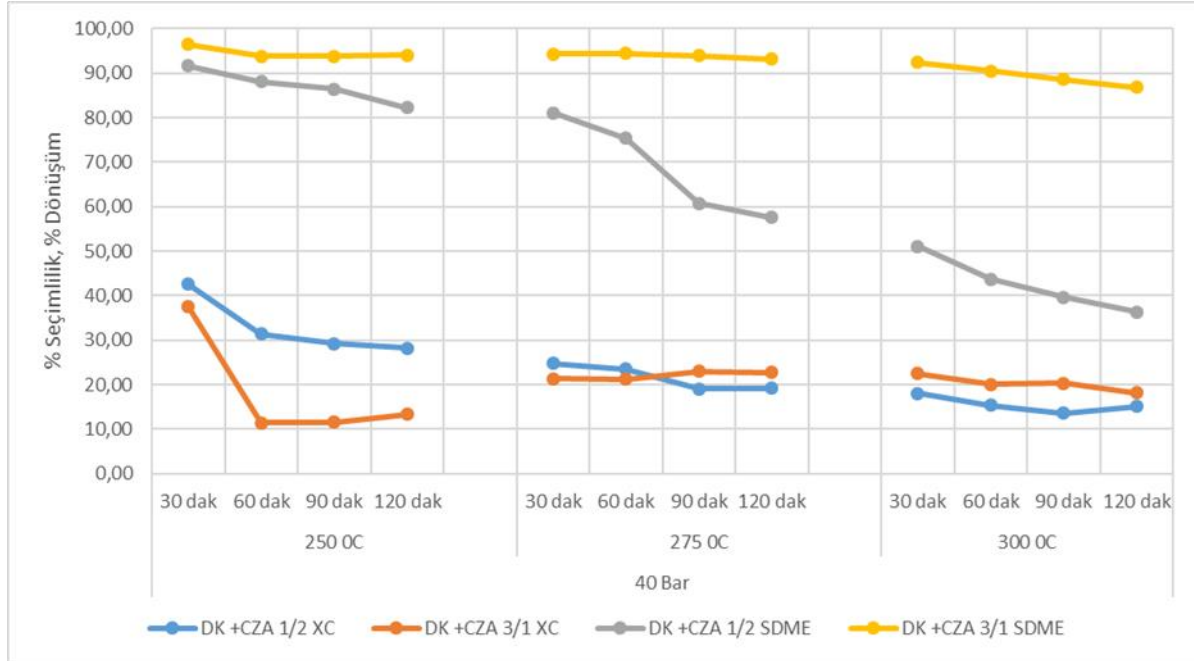
Katalizörlerin DME seçicilikleri karşılaştırıldığında ise DK+CZA (3/1) oranındaki katalizör bileşiminin 250 °C’ de başlangıçta yüksek olan seçiciliği zaman geçtikçe azalmıştır. Sıcaklık 275 ve 300 °C’ye çıktığında DME seçiciliği tekrar artarken, aynı sıcaklıkta zaman ilerledikçe tekrar DME seçicilik 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 °C’de süre ilerledikçe bir miktar DME seçiciliğinde artış gözlemlenmiştir.

Her iki katalizör için 40 bar basınç altında 250, 275 ve 300 °C sıcaklık aralıklarında ve 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda yürütülen çalışmaların toplam karbon dönüşümleri ve DME seçicilik oranlarının sonuçları Tablo 3’te belirtilmiştir.

Tablo 3. DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimlerinin 30 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması

Basınç	40 Bar											
	250 °C				275 °C				300 °C			
Sıcaklık												
Süre (dak.)	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
DK +CZA (1/2) X _C	42,5	31,8	30	28,2	24,8	23,6	19,1	19,2	18,1	15,4	13,7	15,2
DK +CZA (3/1) X _C	37,5	11,5	11,5	13,4	21,3	21,2	23	22,7	22,5	20,1	20,4	18,2
DK +CZA (1/2) S _{DME}	91,6	88,1	86,4	82,2	81	75,4	60,7	57,5	51,1	43,7	39,7	36,4
DK +CZA (3/1) S _{DME}	96,5	93,8	93,8	94	94,3	94,4	93,9	93,1	92,4	90,5	88,5	86,8

40 bar basınçta DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimlerinin reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi Şekil 6' da gösterilmiştir.



Şekil 6. DK+CZA (1/2) ve DK+CZA (3/1) katalizör bileşimlerinin 40 bar basınçta yapılan reaksiyonlarının sonuçlarının karşılaştırılması

40 bar basınç altında yapılan çalışmalarda 2 katalizör bileşiminin de başlangıçta toplam karbon dönüşümü başlangıçta yaklaşık % 40 seviyelerindeyken sonrasında süre ilerledikçe toplam karbon dönüşümünün hızla azaldığı görülmüştür. Toplam karbon dönüşümü 250 °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 °C' de 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 °C' de DME seçicikleri % 80'in üzerindedir. Bununla 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 artan sıcaklık ve süre ile beraber düşüşe geçmiştir.

SONUÇ

Sentez gazı bileşiminden doğrudan DME eldesi çalışmaları için doğal klinoptilolitten elde edilen D-klinoptilolit katalizörü (DK) ile CZA ticari katalizörünün kütlece oranı 3/1 ve 1/2 olacak şekilde fiziksel karışım yoluyla karıştırılması sonucunda elde edilen katalizör karışımları 250, 275 ve 300 °C sıcaklık aralıklarında 30 ve 40 bar basınç altında 30, 60, 90 ve 120 dakikalarda aktivite testlerine tabii tutulmuştur. Reaksiyonlar sonucunda analiz edilen sonuçlar neticesinde DME seçiciliği (SDME), ve toplam karbon (XC) dönüşüm miktarları ayrı ayrı hesaplanarak karşılaştırmaları yapılmıştır. DK+CZA 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 °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 °C 'de tüm sürelerde ise her iki katalizör için toplam karbon dönüşümü % 15 seviyelerinde düşük olmuştur. Katalizörlerin 30 bar basınçta gerçekleşen reaksiyonların DME seçicilikleri karşılaştırıldığında ise DK+CZA (3/1) oranındaki katalizör bileşiminin 250 °C' de başlangıçta yüksek olan seçiciliği zaman geçtikçe azalmıştır. Sıcaklık 275 ve 300 °C'ye çıktığında DME seçiciliği tekrar artarken, aynı sıcaklıkta zaman ilerledikçe tekrar DME seçicilik 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 °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 °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 °C' de 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 °C 'de DME seçicikleri % 80'in üzerindedir. Bununla 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 artan sıcaklık ve süre ile beraber düşüşe geçmiştir. Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarda metanol eldesi için kullanılan, doğal klinoptilolitten yola çıkarak elde edilen DK katalizörünü CZA katalizörü ile modifiye ederek sentez gazından doğrudan DME eldesi ilk defa çalışılmıştır. Bununla beraber bu katalizörlerin oranları değiştirilerek, farklı oranlarda yapılan çalışmaların DME seçiciliği ve toplam karbon dönüşümüne etkileri incelenmiştir. Çalışmalar literatürle benzer şekilde, CZA (metanol sentez katalizörü) katalizörünün oranının daha az olduğu katalizör karışımında ürünler DME seçiciliğine yönelmiştir. DK katalizörünü (metanol dehidrasyon katalizörü) oranının fazla olduğu katalizör çalışmalarında ürünler DME seçiciliğine yönelmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda DME eldesinin genellikle 230-270 °C’de yüksek seçicilikte olduğu incelenmiştir. Yaptığımız çalışmada da literatürü destekler şekilde sıcaklığın 250 °C’den 275 ve 300 °C’ye çıkarıldığı durumlarda DME seçiciliği azalmıştır. Yine benzer şekilde literatürde, basınç arttırıldığında ürünlerin DME’ye yöneldiği görülmüştür. Bu çalışmada da basınç arttırıldığında DME seçiciliğinin yükseldiği gözlemlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Savaş Gürdal’ın “Petrokok Gazlaştırma Ürünü Sentez Gazından Doğrudan Dimetileter Üretimini İncelenmesi” isimli doktora tezi çalışmaları sonucunda üretilmiştir.

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FDK-2017-24933 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu çalışma, 1649B031503461 numaralı TÜBİTAK Bideb 2211-C Programı ile desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

- D. Mao, Weimin Yang, Jianchao Xia, Bin Zhang, Qingying Song, Qingling Chen, (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*, Volume 230, Issue 1, Pages 140-149 <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.007>
- F.S. Ramos, A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. (2005), Appel, Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures, *Catalysis Today*, Volume 101, Issue 1, Pages 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.007>
- Jang Jaeyong; Kim, Gil-Pyo;Chang, Tae Sun; Kim, Beom-Sik; Shim, Sang Eun; Park, Seok Hoon; Baeck, Sung-Hyeon; (2016), Preparation of Nanostructured CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for the Synthesis of Methanol from Syngas *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*,V:16,N:10,pp.10887-10891(5) <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.13258>
- Ji-Hyun Kim, Min Jo Park, Sun Jin Kim, Oh-Shim Joo, Kwang-Deog Jung, (2004), DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5, *Applied Catalysis A: General*, Volume 264, Issue 1, Pages 37-41 <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.058>.

- J.-L. Li, X.-G. Zhang, T. Inui, (1996), Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the dispersion of CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ in hybrid catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Volume 147, Issue 1, 1996, Pages 23-33, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00208-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00208-6)
- Khoshbin, R., Haghighi, M. (2013), Direct syngas to DME as a clean fuel: the beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 1111-1122. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.11.017>
- Wang, L., Qi, Y., Wei, Y. et al. (2006), Research on the Acidity of the Double-function Catalyst for DME Synthesis from Syngas. *Catal Lett* 106, 61–66 <https://doi.org/10.1007/s10562-005-9191-6>.
- Xiangang Ma, Qingjie Ge, Junguo Ma, Hengyong Xu, (2013), Synthesis of LPG via DME from syngas in two-stage reaction system, *Fuel Processing Technology*, Volume 109, Pages 1-6, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.01.002>.
- Nie R., Hong Lei, Saiyong Pan, Lina Wang, Jinhua Fei, Zhaoyin Hou, (2012), Core-shell structured CuO-ZnO@H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether, *Fuel*, Volume 96, Pages 419-425, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.048>
- Qingjie Ge, Youmei Huang, Fengyan Qiu, Shuben Li, (1998) , Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, Volume 167, Issue 1, Pages 23-30, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00290-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00290-1)
- Semelsberger T.A., Borup R.L., Greene H.L., (2006), Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel, *Journal of Power Sources*, 156: 497–511. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.082>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.026>
- Sousa R., A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, (2005), Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures, *Catalysis Today*, Volume 101, Issue 1, Pages 39-44, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.007>.
- Yaşar M., Okur.O., Sarioglan 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
- 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. DOI:10.1016/S1570-7946(09)70249-4
- 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. <https://doi.org/10.1021/ie202090f>
- Jang, Jaeyong; Kim, Gil-Pyo; Chang, Tae Sun; Kim, Beom-Sik; Shim, Sang Eun; Park, Seok Hoon; Baek, Sung-Hyeon; (2016), Preparation of Nanostructured CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for the Synthesis of Methanol from Syngas *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, V: 16,N:10, pp. 10887-10891(5) DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.13258>