



**KATALİTİK ETAN DEHİDROJENASYONU İLE HİDROJEN VE ETİLEN
ÜRETİMİ**

Büşra ERYILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2019

Büşra ERYILDIRIM tarafından hazırlanan “KATALİTİK ETAN DEHİDROJENASYONU İLE HİDROJEN VE ETİLEN ÜRETİMİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Kıralı MÜRTEZAOĞLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 18/10/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Büşra ERYILDIRIM

18/10/2019

KATALİTİK ETAN DEHİDROJENASYONU İLE HİDROJEN VE ETİLEN ÜRETİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Büşra ERYILDIRIM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2019

ÖZET

Yüksek lisans tezi kapsamında, alternatif enerji taşıyıcısı olan CO_x içermeyen saf hidrojen ve petrokimya endüstrisi için önemli bir hammadde olan etilen, etan dehidrojenasyonu ile yüksek teknoloji reaktör sistemleri kurularak üretilmiştir. Çalışmada, Cr veya Mo içerikli yüksek yüzey alanına sahip SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, TPR, SEM, EDS, ICP-MS ve TG analizleriyle belirlenmiştir. Katalizörlerin aktivite test çalışmaları farklı sıcaklıklarda (400-750°C), konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde ve düşük enerji kullanarak yüksek sıcaklıklara ulaşabilen, böylece enerji verimliliği sağlayan mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. 5Cr@SBA-15 katalizörü varlığında konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 650°C sıcaklığın altında etan dönüşümü ihmal edilebilecek kadar düşük seviyede iken, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde 650°C sıcaklıkta neredeyse tam dönüşüm değerine ulaşılmıştır ve 400°C sıcaklıkta dahi etan dönüşümü elde edilmiştir. 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinde konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 650°C sıcaklıkta elde edilen etan dönüşüm değerlerine mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde 450°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. 5Mo@SBA-15 katalizörünün konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemindeki düşük etilen verimi, mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi kullanılarak artırılmıştır. Konvansiyonel ısıtmalı sistemlerde iletim ve konveksiyon mekanizmaları sırasında oluşan ısı kayıpları, mikrodalga enerjisinin direkt olarak katalizöre gönderilerek ısının malzemenin iç hacminden üretilmesi ile önlenilmekte ve katalizör üzerinde oluşan mikrop plazmalar (sıcak nokta) mikrodalga ısıtmalı sistemde yüksek dönüşüm değerlerine ulaşılabilmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada mikrodalga enerjisi kullanılarak konvansiyonel ısıtmanın gerçekleştiği sistemlere kıyasla yüksek enerji tasarrufu sağlanarak hidrojen ve etilen üretilmiştir. Ayrıca, Pd içerikli membran reaktör sistemi kullanılarak yüksek derişimde hidrojen üretilmiştir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Etan dehidrojenasyonu, hidrojen, etilen, mikrodalga ısıtmalı reaktör, membran reaktör

Sayfa Adedi : 118

Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR

HYDROGEN AND ETHYLENE PRODUCTION BY CATALYTIC ETHANE DEHYDROGENATION

(M. Sc. Thesis)

Büşra ERYILDIRIM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2019

ABSTRACT

In the scope of master thesis, CO_x-free pure hydrogen, an alternative energy carrier, and ethylene, which is an important raw material for the petrochemical industry, were produced by ethane dehydrogenation installing high-technological reactor systems. In this study, SBA-15 and Zr-SBA-15 supported catalysts with high surface area containing Cr or Mo were synthesized. The structural and physical properties of the prepared catalysts were determined by N₂ adsorption-desorption, XRD, TPR, SEM, EDS, ICP-MS and TG analysis. The activity tests of the catalysts were carried out at different temperature (400-750°C) in the conventional heated reactor system and in the microwave heated reactor system, which provides energy efficiency by reaching high temperatures with low energy utilization. In the presence of 5Cr@SBA-15 catalyst, ethane conversion below 650°C in the conventional heated reactor system was negligible, while almost complete conversion was achieved at 650°C in the microwave heated reactor system and also, ethane conversion was achieved even at 400°C. Over the 5Cr@SBA-15 and 5Mo@SBA-15 catalysts, ethane conversion values obtained at 650°C in conventional heated reactor system were reached at 450°C in microwave heated reactor system. The low ethylene yield of the 5Mo@SBA-15 catalyst in the conventional heated reactor system was increased by using the microwave heated reactor system. Heat losses during transmission and convection mechanisms in conventional heated systems can be prevented by sending microwave energy directly to the catalyst and generating heat from the internal volume of the material, and microplasmas (hot spot) formed on the catalyst allow high conversion values to be reached in microwave heated system. In this study, hydrogen and ethylene were produced by providing high energy savings compared to conventional heating systems using microwave energy. In addition, high concentration hydrogen was produced by using Pd containing membrane reactor system.

Science Code : 91209

Key Words : Ethane dehydrogenation, hydrogen, ethylene, microwave heated reactor, membrane reactor

Page Number : 118

Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince değerli bilgi ve tecrübeleriyle çalışmalarına yön veren, bana her konuda destek olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nuray OKTAR hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına değerli bilgileriyle ışık tutan Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU ve Prof. Dr. Timur DOĞU hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgilerini benimle içtenlikle paylaşan, her konuda bana sabırla yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan annem Ayfer ERYILDIRIM, babam Nevzat ERYILDIRIM, kardeşlerim Kübra ERYILDIRIM ve Ecem ERYILDIRIM'a tüm desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen hocalarım Birce PEKMEZCİ KARAMAN, Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU, Dr. Emine KAYA EKİNCİ, Dr. Mehmet TAŞDEMİR ve Dr. Alpay ŞAHİN'e çok teşekkür ederim. Lisans eğitimimden beri tecrübelerini benimle samimiyetle paylaşan Nurbanu ÇAKIRYILMAZ ŞAHİNGÖZ'e, ekip arkadaşlarım Pınar ÇİTLİ, Şahika ÖZEL ve Merve ÇELİK'e teşekkür ederim. 33 numaralı Kinetik Laboratuvarı çalışma arkadaşlarım Pelin YAĞANOĞLU, Merve AKCA, Çiğdem EKMEN, Hale AKANSU ve tüm arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Canım arkadaşlarım Derya SÖNMEZ ve Hasan Töre SİLİS'e her zaman yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Bu çalışmaya yaptıkları kısmi destekten dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri'ne (Proje No: 06/2018-13) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Etan Dehidrojenasyon Reaksiyonu.....	5
2.1. SBA-15 Destek Malzemesi ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar	19
3. DENEYSEL METOD	23
3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları.....	23
3.1.1. SBA-15 sentezi	24
3.1.2. SBA-15 destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin sentezi.....	25
3.1.3. Zirkonyum içerikli SBA-15 katalizörünün sentezi	26
3.1.4. 10Zr-SBA-15 destekli Cr içerikli katalizörün sentezi.....	28
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	30
3.2.1. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi.....	30
3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi.....	30
3.2.3. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi	32
3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	32
3.2.5. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS).....	32

	Sayfa
3.2.6. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)	33
3.2.7. Termogravimetrik analiz (TGA)	33
3.3. Etan Dehidrojenasyonu Deneyleleri	34
3.3.1. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi	34
3.3.2. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi	38
3.3.3. Membran reaktör sistemi	40
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	43
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	43
4.1.1. SBA-15 malzemelerinin karakterizasyonu	43
4.1.2. Cr içerikli SBA-15 katalizörünün karakterizasyonu	46
4.1.3. Mo içerikli SBA-15 katalizörlerinin karakterizasyonu	50
4.1.4. 10Zr-SBA-15 malzemesinin karakterizasyonu	56
4.1.5. Cr içerikli 10Zr-SBA-15 katalizörünün karakterizasyonu	59
4.2. Etan Dehidrojenasyonu ile Hidrojen ve Etilen Üretimi	62
4.2.1. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu	64
4.2.2. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu	74
4.2.3. Membran reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu	87
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	97
EKLER	101
EK-1. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması	102
EK-2. Etan dehidrojenasyonu sonucunda etan dönüşümünü, ürün seçiciliklerini ve ürün verimlerini bulmak için örnek hesaplama yöntemi	105
EK-3. Cr ₂ O ₃ bileşiğine ait XRD kartı	108
EK-4. Scherrer yasası ile belirlenen kristal boyut için örnek bir hesaplama	109
EK-5. 5Cr@SBA-15 katalizörünün EDS analizi grafiği	110

	Sayfa
EK-6. 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri.....	111
EK-7. Etan dehidrojenasyonu denge dönüşüm grafiği.....	113
EK-8. GC-MS analizi sonuçları.....	114
EK-9. Maliyet hesabı.....	116
ÖZGEÇMİŞ	117

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Konvansiyonel ısıtmalı ve mikrodalga ısıtmalı sistemlerin özellikleri ...	3
Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörler ve metal oranları	30
Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerle yürütülen reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları	33
Çizelge 3.3. Reaktant ve ürünlere ait kalibrasyon faktörleri.....	36
Çizelge 3.4. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde test edilen katalizörler	42
Çizelge 4.1. SBA-15 malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri.....	43
Çizelge 4.2. SBA-15 ve 5Cr@SBA-15 katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri	47
Çizelge 4.3. 5Cr@SBA-15 katalizörünün XRD analizi	49
Çizelge 4.4. 5Cr@SBA-15 katalizörünün ICP-MS ve EDS sonucu	50
Çizelge 4.5. SBA-15 ve Mo içerikli SBA-15 katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri	52
Çizelge 4.6. 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin ICP-MS ve EDS sonuçları.....	55
Çizelge 4.7. Saf SBA-15 ve 10Zr-SBA-15 malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri	56
Çizelge 4.8. 10Zr-SBA-15 malzemesinin ICP-MS analiz sonucu	59
Çizelge 4.9. 10Zr-SBA-15 ve 5Cr@10Zr-SBA-15 malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri.....	60
Çizelge 4.10. 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörünün XRD analizi	62
Çizelge 4.11. Boş reaktörde yürütülen etan dehidrojenasyon reaksiyonu sonuçları (Reaksiyon koşulları: 600-750°C, 30 ml/dakika, C ₂ H ₆ /Ar = 1/2).....	65
Çizelge 4.12. Saf SBA-15, 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemindeki aktivite test sonuçları (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	67
Çizelge 4.13. 5Cr@SBA-15 katalizörünün konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemindeki sıcaklık taraması sonuçları (Reaksiyon koşulları: 450-750°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	71

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.14. SBA-15, 10Zr-SBA-15, 5Cr@SBA-15 ve 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörlerinin konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sistemindeki katalitik aktivite test sonuçları (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	74
Çizelge 4.15. Boş reaktör ve karbon nanofiber varlığında konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde yürütülen etan dehidrojenasyon reaksiyonu sonuçları (Reaksiyon koşulları: 600-750°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	75
Çizelge 4.16. Karbon nanofiber varlığında mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde yürütülen etan dehidrojenasyon reaksiyonu sonuçları (Reaksiyon koşulları: 400-700°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2).....	78
Çizelge 4.17. 5Cr@SBA-15, 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemindeki aktivite test sonuçları (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	81

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma mekanizmaları	2
Şekil 3.1. SBA-15 malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi	25
Şekil 3.2. SBA-15 destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi	26
Şekil 3.3. 10Zr-SBA-15 malzemesinin tek-kap hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.4. 10Zr-SBA-15 destekli Cr içerikli katalizörün emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi	29
Şekil 3.5. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminin şematik gösterimi	35
Şekil 3.6. C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CH ₄ ve H ₂ gaz karışımı için örnek bir gaz kromatogramı	36
Şekil 3.7. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminin şematik gösterimi.....	39
Şekil 3.8. Membran reaktör sisteminin şematik gösterimi	41
Şekil 4.1. SBA-15 malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	44
Şekil 4.2. SBA-15 malzemelerinin gözenek çap dağılımları.....	44
Şekil 4.3. SBA-15 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri.....	45
Şekil 4.4. 5Cr@SBA-15 katalizörünün TPR analizi.....	47
Şekil 4.5. 5Cr@SBA-15 katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	48
Şekil 4.6. 5Cr@SBA-15 katalizörünün gözenek çap dağılımı	48
Şekil 4.7. 5Cr@SBA-15 katalizörünün a) dar açı b) geniş açı aralığındaki X-ışını kırınım deseni (◆: Cr ₂ O ₃)	49
Şekil 4.8. 5Mo@SBA-15 katalizörünün TPR analizi	51
Şekil 4.9. a) 5Mo@SBA-15, b) 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri	52
Şekil 4.10. a) 5Mo@SBA-15, b) 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin gözenek çap dağılımları	53
Şekil 4.11. Mo içerikli SBA-15 katalizörlerinin a) dar açı b) geniş açı aralığındaki X-ışını kırınım desenleri (●: Mo).....	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. 10Zr-SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 4.13. 10Zr-SBA-15 malzemesinin a) adsorpsiyon b) desorpsiyon gözenek çap dağılımı	57
Şekil 4.14. 10Zr-SBA-15 malzemesinin a) dar açılı b) geniş açılı aralığındaki X-ışını kırınım deseni.....	58
Şekil 4.15. 5Cr@10Zr-SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	60
Şekil 4.16. 5Cr@10Zr-SBA-15 malzemesinin a) adsorpsiyon b) desorpsiyon gözenek çap dağılımı	61
Şekil 4.17. 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörünün a) dar açılı b) geniş açılı aralığındaki X-ışını kırınım deseni (♦: Cr ₂ O ₃).....	62
Şekil 4.18. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde boş reaktör ile elde edilen sıcaklığa bağlı etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 600-750°C, 30 ml/dakika, C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	64
Şekil 4.19. Saf SBA-15, 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde a) etan dönüşümlerinin b) ürün seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	66
Şekil 4.20. 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları	68
Şekil 4.21. 5Cr@SBA-15 katalizörünün konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde farklı sıcaklıklarda etan dönüşümünün zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 450-750°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2).....	70
Şekil 4.22. 650°C ve 750°C sıcaklıkta aktivite testi gerçekleştirilen 5Cr@SBA-15 katalizörünün TGA sonuçları.....	71
Şekil 4.23. SBA-15, 10Zr-SBA-15, 5Cr@SBA-15 ve 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörlerinin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde etan dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	73
Şekil 4.24. Boş reaktör ve karbon nanofiber varlığında konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde etan dönüşümünün sıcaklığa göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 600-750°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2).....	75
Şekil 4.25. Karbon nanofiber varlığında mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde sıcaklığa bağlı elde edilen a) etan dönüşümü b) ürün seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 400-700°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2).....	77

Şekil	Sayfa
Şekil 4.26. 5Cr@SBA-15, 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde a) etan dönüşümlerinin b) ürün seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	80
Şekil 4.27. 25Mo@SBA-15 katalizörünün mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde aktivite testi tekrarı (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2).....	82
Şekil 4.28. 25Mo@SBA-15 katalizörünün mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde farklı sıcaklıklarda a) etan dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 450 ve 600°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2).....	83
Şekil 4.29. 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin etan dönüşümlerinin farklı sistemlerde karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları: Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi = 650°C, Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi = 450°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2).....	84
Şekil 4.30. Karbon nanofiber ve 5Cr@SBA-15 katalizörünün katalitik aktivitelerinin farklı sistemlerde karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları: 400-750°C, 18 000 ml/h.g _{cat} , C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	85
Şekil 4.31. Kuvars cam içeren membran reaktörün a) etan dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin sıcaklığa göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 450-650°C; 0,5 g kuvars cam; 60 ml/dakika; C ₂ H ₆ /Ar = 1/2)	89
Şekil 4.32. Kuvars cam içeren membran reaktörün a) etan dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 650°C; 0,5 g kuvars cam; 60 ml/dakika; C ₂ H ₆ /Ar = 1/2).....	90

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. SBA-15 malzemesinin şematik gösterimi	19
Resim 3.1. Paladyum içerikli membran reaktör	41
Resim 4.1. SBA-15 malzemesinin a) 30 000, b) 50 000 büyütmede SEM görüntüleri.....	46
Resim 4.2. 5Cr@SBA-15 katalizörünün SEM-EDX analizi a) 10 000 büyütmede SEM görüntüsü b) Si haritası (yeşil noktalar silisyuma aittir) c) Cr haritası (mavi noktalar kroma aittir)	50
Resim 4.3. a) 5Mo@SBA-15 b) 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin 50 000 büyütmede SEM görüntüleri.....	54
Resim 4.4. 5Mo@SBA-15 katalizörünün SEM-EDX analizi a) 10 000 büyütmede SEM görüntüsü b) Si haritası (yeşil noktalar silisyuma aittir) c) Mo haritası (mavi noktalar molibdene aittir)	55
Resim 4.5. 25Mo@SBA-15 katalizörünün EDS analizinin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü.....	56
Resim 4.6. 10Zr-SBA-15 malzemesinin a) 10 000, b) 30 000 büyütmede SEM görüntüleri.....	59
Resim 4.7. 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM görüntüleri.....	69
Resim 4.8. 5Cr@SBA-15 katalizörünün reaksiyon öncesi ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM görüntüleri.....	72
Resim 4.9. Katalizör yatağının önden görünüşü.....	76
Resim 4.10. Reaksiyon sırasında katalizör üzerinde oluşan mikroplazmalar	86
Resim 4.11. Membran reaktörde gerçekleştirilen etan dehidrojenasyonu sonucu oluşan karbon parçacıkları	88

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

d	Düzlemler arasındaki mesafe
B_{gerçek}	FWHM “Full width at half maximum”
L	Kristal boyutu
n	Kristal şekil faktörü
nm	Nanometre
β	Kalibrasyon sabiti
ΔH°	Reaksiyon entalpisi
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar

Açıklamalar

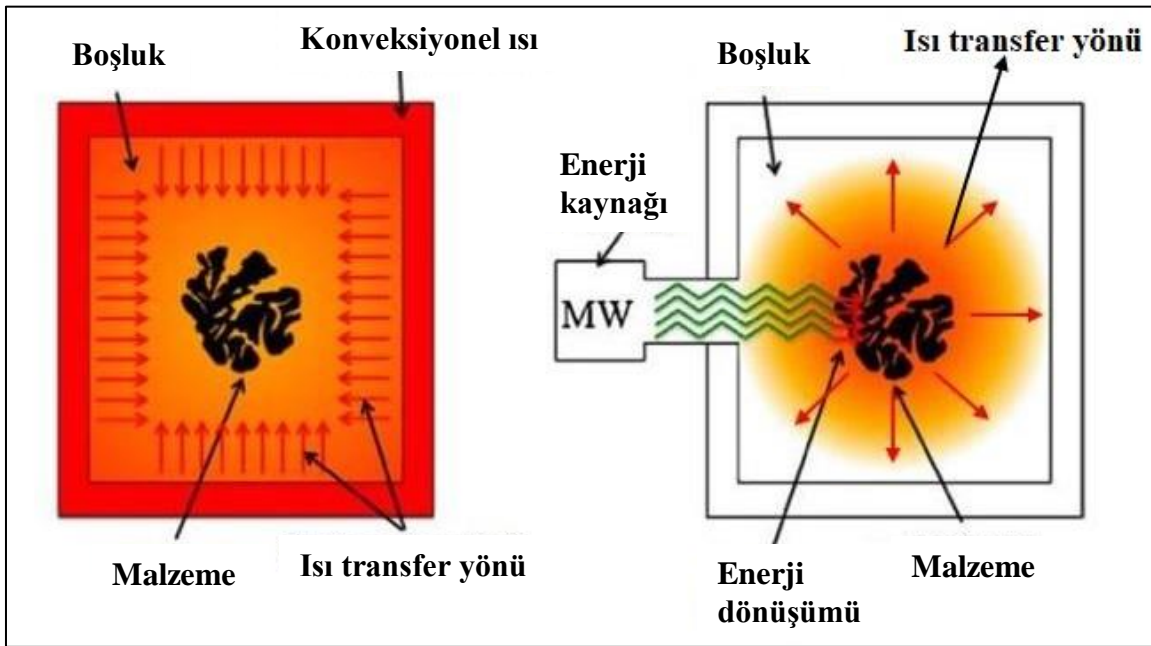
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joynes-Halenda
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
GC	Gaz kromatografi
GC-MS	Gaz kromatografi-Kütle spektrometresi
ICP-MS	Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi
KNF	Karbon nanofiber
MW	Mikrodalga
PEM	Polimer elektrolit membran
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ve teknolojinin durmaksızın gelişimi enerji gereksiniminin artmasına dolayısıyla fosil yakıtların kullanımının da artmasına neden olmaktadır. Fosil yakıtların enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılması sera gazı etkisi yaratan karbon dioksit emisyonuna neden olmakta ve küresel ısınmayı arttırmaktadır. Artan enerji gereksinimi ve mevcut enerji kaynaklarının yarattığı çevre sorunları araştırmacıları doğa dostu alternatif enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Son yıllarda yakıt pili teknolojilerindeki gelişmeler, bu sistemlerde enerji taşıyıcısı olarak kullanılan hidrojenin üretimine yönelik çalışmalara önem kazandırmıştır [1]. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde, birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kilogram hidrojen; 2,1 kilogram doğalgazın veya 2,8 kilogram petrolün sahip olduğu enerjiyi içerir. Ayrıca hidrojen, petrol türevi yakıtlara göre 1,33 kat daha verimlidir. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde çevre kirliliğine neden olan hiçbir emisyon olmamakta, atmosfere bırakılan ürün sadece su veya su buharı olmaktadır [2].

Geleneksel olarak hidrojen, buharlı reformlanma reaksiyonları, fosil yakıtların veya doğalgazın kısmi oksidasyonu ile üretilebilmektedir. Özellikle buharlı reformlanma reaksiyonları hidrojen üretiminin ekonomik süreçlerinden olmakla beraber, bu reaksiyonlar sonucunda küresel ısınmaya katkıda bulunan önemli miktarda CO₂ gazı üretilmektedir. Ek olarak bu süreçlerde yan ürün olarak üretilen CO gazı Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt pillerinde kullanılan katalizörleri zehirlemektedir [3]. Bu nedenlerle araştırmalar CO_x içermeyen hidrojen üretimine yoğunlaşmıştır. Etan dehidrojenasyonu ile CO_x içermeyen hidrojen üretilmekle beraber, petrokimya endüstrisi için kıymetli bir kimyasal olan etilen de üretilebilmektedir. Etilen; polietilen, poliester, polistiren ve polivinil klorür ve diğer birçok ürünün üretilmesinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, etilen üretimi için geleneksel yöntem nafta ve doğalgazın termal buharla parçalanmasıdır. Etan gazının termal olarak buharla parçalama işlemi endotermik yapısından dolayı yüksek reaksiyon sıcaklıkları (800-850°C) gerektirmektedir. Reaksiyon sırasında fırın tüplerinde büyük miktarda kok oluştuğundan da sık ekipman bakımı gerektirmektedir. Bu nedenlerle buharla parçalama yüksek enerji gereksinimi duyan pahalı bir işlemdir. Etandan etilen üretimini daha ekonomik hale getirmek ve ürün veriminin artırılması için literatürde çalışmalar oksidatif ve oksidatif olmayan etan dehidrojenasyonu üzerinde farklı reaktör sistemleri geliştirilerek devam etmektedir [4,5].

Etan dehidrojenasyonunun endotermik doğası gereği ihtiyaç duyduğu yüksek sıcaklık mümkün olduğunca düşük enerji kullanımı ile sağlanmalıdır. Literatürde farklı reaksiyonlar için mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemi kullanılarak enerji verimliliği sağlanabildiği belirtilmektedir. Geleneksel ısıtılmalı reaktör sistemlerinde ısı, iletim ve konveksiyon mekanizmaları ile tüp fırının duvar ve boşluklarından katalizöre iletilirken, mikrodalga enerjisi ile ısıtmanın uygulandığı reaktör sistemlerinde ısı katalizörün içinde üretilir (Şekil 1.1). Böylece, sadece katalizör yatağı doğrudan ısıtılarak duvarların ve boşlukların ısınmasından kaynaklanan enerji kayıpları önlenerek enerji verimliliği sağlanır [6].



Şekil 1.1. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma mekanizmaları [6]

Mikrodalga ile ısıtma sırasında, mikrodalga enerjisi direkt olarak katalizöre gönderildiğinden moleküllerin etkileşimi ile sıcaklığın yükselmesi çok kısa sürmektedir. Ayrıca mikrodalga ısıtılmalı sistemin anında açma ve kapama özelliği, süreci daha hızlı hale getirmekte ve termal kontrolü arttırmaktadır. Konvansiyonel ısıtılmalı sistemde ise tepki süresinin çok yavaş olması termal kontrolü zorlaştırmaktadır. Mikrodalga enerjisi ile katalizör yatağı içerisinde oluşan mikrop plazma olarak da adlandırılan sıcak noktaların oluşumu katalizörün aktivitesini arttırmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemi, konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sistemlerine kıyasla çok daha avantajlıdır [6-9].

Konvansiyonel ısıtmalı ve mikrodalga ısıtmalı sistemler arasındaki farklar Çizelge 1.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 1.1. Konvansiyonel ısıtmalı ve mikrodalga ısıtmalı sistemlerin özellikleri [6-9]

Konvansiyonel Isıtma	Mikrodalga Isıtma
<ul style="list-style-type: none"> • Termal veya elektrik kaynakları ile ısıtma gerçekleşir. • Isıtma hızı düşüktür ve termal kontrolü zordur. • İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşmak için tüm reaktör ısıtılır. • Isı, iletim ve konveksiyon mekanizmaları ile tüp fırının duvarlarından katalizöre aktarılır ve homojen bir sıcaklığa ulaşılması uzun sürer. • Katalizör yatağında kok oluşumuna neden olan sıcaklık farklılıkları olabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elektromanyetik dalgalar ile ısıtma gerçekleşir. • Isıtma hızı yüksektir ve anında açma-kapama özelliği termal kontrolü kolaylaştırmaktadır. • İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşmak için sadece katalizör yatağı ısıtılır. • Isı, mikrodalga enerjisinin doğrudan katalizöre aktarılması ile malzeme içerisinde üretilir. Böylece istenilen sıcaklığa kısa bir süre içerisinde ulaşılabilir. • Moleküller mikrodalga enerjisinden direkt olarak etkilendiği için katalizör yatağındaki sıcaklık farkları elimine edilerek kok oluşumu azaltılabilir.

Etan dehidrojenasyonu denge sınırlamaları nedeniyle düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Termodinamiksel limitasyonların aşılması ve ürün veriminin artırılması amacıyla membran reaktör sistemleri denge reaksiyonları için kullanılmaktadır. Membran reaktör sistemleri hem reaksiyon hem de ayırma proseslerinin birleşimidir. Bir ürüne seçici özellik gösteren membran reaktörler reaksiyon sırasında bu ürünü ortamdaki uzaklaştırarak reaksiyon dengesinin Le Chatelier ilkesi gereği ürünler yönüne kaymasını sağlar. Böylece reaktant dönüşümleri ve ürün verimleri artırılabilir [10].

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada etan dehidrojenasyonu için enerji verimliliği sağlamak ve ürün verimini arttırmak amacıyla farklı reaktör sistemleri kullanılmıştır. Reaksiyonda katalitik aktivitelerinin incelenmesi için düzenli gözenek çap dağılımı ve yüksek yüzey alanına sahip SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli Cr veya Mo içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınımı (XRD), Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), Endüktif

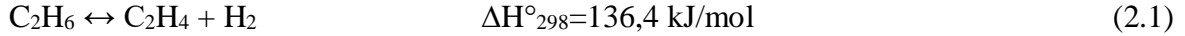
Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ve Termogravimetrik (TG) analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite test çalışmaları elektriksel ısıtmanın sağlandığı konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde ve enerji verimliliği sağlamak amacıyla mikrodalga enerjisi ile ısıtmanın sağlandığı mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde yürütülmüştür. Çalışma kapsamında elde edilen deney sonuçları katalizör karakterizasyonları ile birlikte açıklanmıştır. Etan dehidrojenasyonu ayrıca ürün veriminin arttırabilmesi için hidrojene %100 seçici membran reaktör sisteminde de gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

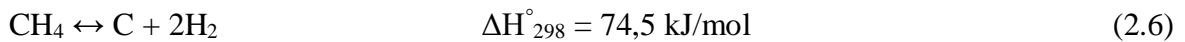
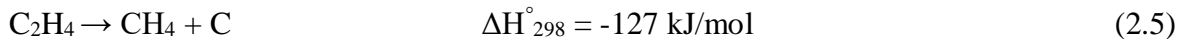
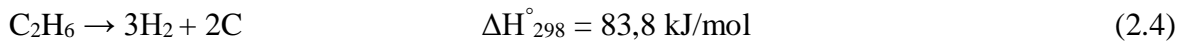
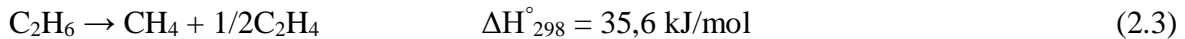
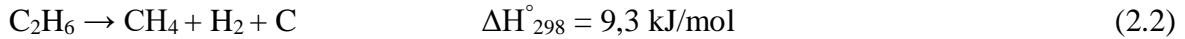
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan literatür araştırması iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde etan dehidrojenasyonu ile ilgili, ikinci bölümde ise katalizör destek maddesi olarak kullanılan mezogözenekli SBA-15 malzemesi ile ilgili çalışmalar özetlenmiştir.

2.1. Etan Dehidrojenasyon Reaksiyonu

Etanın sıcaklık ve katalizör etkisi ile hidrojen ve etilene parçalanmasına katalitik etan dehidrojenasyonu denilmektedir. Etan dehidrojenasyonu ile CO_x içermeyen saf hidrojen üretilmesi yakıt hücrelerinde kullanımı için, etilen üretilmesi ise petrokimya endüstrisi için önem taşımaktadır. Bu reaksiyon endotermik bir denge reaksiyonudur ve elde edilen C₂H₄/H₂ oranı 1/1'dir (Eş. 2.1).

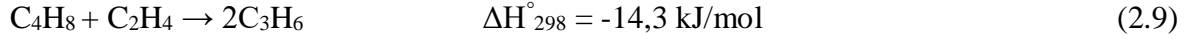
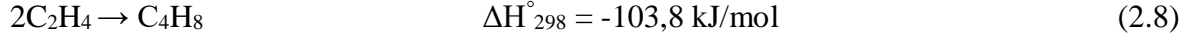
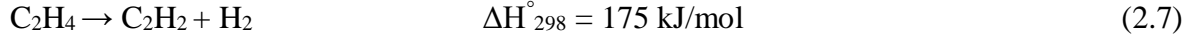


Etan dehidrojenasyonu gerçekleşirken bazı yan reaksiyonlar oluşabilmekte ve oluşan yan reaksiyonlar C₂H₄/H₂ oranını etkilemektedir. Etan dehidrojenasyonu sonucu oluşan önemli iki yan ürün metan ve karbondur. Metan, etanın parçalanma reaksiyonları (Eş. 2.2 ve Eş. 2.3) ve etilenin parçalanma reaksiyonu (Eş. 2.5) sonucu oluşabilmektedir. Katalitik etan dehidrojenasyonunun en önemli dezavantajı yan reaksiyonlar sonucu oluşan karbondur. Oluşan karbon katalizörün yüzeyinde birikerek deaktivasyona neden olmaktadır. Karbon, etanın parçalanma reaksiyonları (Eş. 2.2 ve Eş. 2.4), etilenin parçalanma reaksiyonu (Eş. 2.5) ve metanın parçalanma reaksiyonu (Eş. 2.6) sonucu oluşabilmektedir.

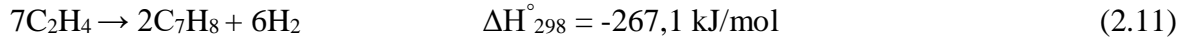
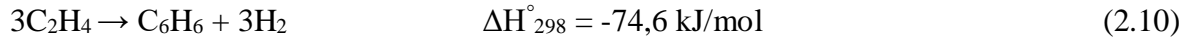


Etan dehidrojenasyonu sonucu oluşan etilen ile asetilen, propilen ve bütün yan ürünleri elde edilebilmektedir. Asetilen, etilen parçalanma reaksiyonu ile oluşabilmektedir (Eş. 2.7).

Propilen, etilenin dimerizasyon reaksiyonu (Eş. 2.8) ile, bütün ise oluşan propilen ile etilenin reaksiyona girmesi sonucu üretilebilmektedir (Eş. 2.9).



Etan dehidrojenasyonu sonucu oluşan etilen ile ayrıca aromatik yan ürünleri de elde edilebilmektedir. Benzen, etilenin trimerizasyon reaksiyonu (Eş. 2.10), toluen ise etilenin siklizasyon reaksiyonu (Eş. 2.11) ile oluşabilmektedir.



Literatürde Cr, Pt, Mo, Ni, Fe, Pd, Rh ve Ru gibi geçiş metallerinin etan dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanıldığı görülmektedir. Etan dehidrojenasyonu için en önemli sorun kok oluşumuyla beraber katalizörün hızla deaktive olmasıdır. Bu nedenle kok oluşumuna karşı dirençli ve uzun ömürlü katalizör sentezine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Katalizör yapısına Ag, Ga, Sn, Mg, Ir ve Zn metallerinin eklenmesinin kok oluşumunu azalttığı ve katalizör aktivitesini arttırdığı literatürde bildirilmektedir. Pt metali, etan dehidrojenasyonunda yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Ancak bu soy metal doğada az miktarda bulunmaktadır ve fiyatı oldukça yüksektir. Cr metali ise doğada fazla miktarda bulunmaktadır ve fiyatı soy metallere göre oldukça ucuzdur. Literatürde Cr metalinin dehidrojenasyon reaksiyonları için yüksek katalitik aktivite gösterdiği bildirilmektedir ve etan dehidrojenasyonu çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır [5, 11-29].

Etan dehidrojenasyonunda destek maddesi olarak zeolitler, alümina, silika yapıları ve metal oksitler kullanılmaktadır. Kullanılan destek maddesi katalizörün aktivitesini, ürün seçiciliğini ve kok oluşumuna karşı gösterdiği direnci etkilemektedir [11-29].

Etan dehidrojenasyonuna zeolit destek malzemesinin morfolojik yapısının etkisi Leth ve diğerlerinin (2008) yapmış oldukları çalışmada incelenmiştir. Mikrogözenekli yapıya sahip olan konvansiyonel Ga içerikli MFI zeolitinin gözenek içi difüzyon direncini azaltmak amacıyla modifiye bir sentez yöntemiyle mezogözenekli Ga-MFI zeolitini sentezlemişlerdir.

Konvansiyonel ve mezogözenekli Ga-MFI zeolitlerini XRD, NH₃-TPD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, FTIR ve NMR yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda iki zeolit arasındaki farkın sadece morfolojik yapılarında olduğunu belirlemişlerdir. Etan dehidrojenasyonunu konvansiyonel ve mezogözenekli Ga-MFI zeolitleri varlığında 525°C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Katalitik aktivite test çalışmaları sonucunda mezogözenekli Ga-MFI zeolitinde daha yüksek etan dönüşümü elde etmişlerdir. Ga-MFI zeolitinin yapısına mezogözeneklerin dahil edilmesi ile etan aromatzasyon reaksiyonunun katalizlendiğini ve aromatik seçiciliğinin arttığını bildirmişlerdir. Her iki zeolit için ana ürün etilen olmakla beraber, mezogözenekli Ga-MFI zeoliti varlığında az miktarda benzen ve toluen elde etmişlerdir. Araştırmacılar, etan dönüşümündeki ve elde edilen ürünlerdeki farkı, zeolitler sadece morfolojik yapılarında farklılık gösterdiğinden, mezogözenekli zeolit kristallerinin içerisindeki aktif Ga bölgelerine daha iyi erişilebilirliğe bağlamışlardır [11]. Rovik ve diğerleri (2006) benzer bir çalışmayı Re içerikli konvansiyonel ve mezogözenekli MFI zeoliti varlığında 525°C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Etan dehidrojenasyonuna, asiditenin etkisini farklı Si/Al oranlarında konvansiyonel zeolitler sentezleyerek, gözenekliliğın etkisini ise aynı oranda Si/Al içerikli mikrogözenekli ve mezogözenekli zeolitler sentezleyerek incelemişlerdir. Daha az asiditeye sahip olan konvansiyonel Re/MFI zeoliti varlığında %98 etilen seçiciliği elde etmişlerdir. Asiditenin artması ile birlikte aromatzasyon reaksiyonunun baskın hale geldiği, bu nedenle asidik bölgelerin aromatzasyon reaksiyonuna neden olduğu bildirilmiştir. Mezogözenekli yapıda olan Re/MFI zeolitinin ise mikrogözenekli zeolite göre daha yüksek etan dönüşümü ve etilen seçiciliği gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Bu farkın Re metalinin yapıya daha iyi dağılmasından ya da asiditelerinin farklı olmasından kaynaklı olmadığını, iki zeolitın gözenek yapısının farklı olmasından kaynaklı olduğunu belirlemişlerdir. Mikrogözenekli MFI zeolitine Re metalinin emdirilmesinin gözeneklerin tıkanmasına neden olduğunu gözlemlemişlerdir. MFI yapısına mezogözeneklerin dahil edilmesi aktif bölgelere erişimi arttırmıştır, böylece aktivitenin de arttırıldığını belirlemişlerdir [12]. Zeolit malzemesinin destek olarak kullanıldığı bir başka çalışmada Chen ve diğerleri (2018) etan dehidrojenasyonu ile elde ettikleri etileni ara ürün olarak kullanarak, benzen ve toluen gibi aromatikleri etilenden üretmişlerdir. ZSM-5 destekli Pt veya Mo içerikli zeolitler varlığında 600°C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri reaksiyon sonucunda, Pt/ZSM-5 zeolitinin daha yüksek etan dönüşümü ve metan seçiciliği gösterdiği, Mo/ZSM-5 zeolitinin ise daha yüksek etilen seçiciliği gösterdiğini görmüşlerdir. Aromatik seçiciliklerinin her iki zeolit için benzer olduğunu, bu nedenle aromatik seçiciliğinin kullanılan metalden değil, zeolit yapısından

etkilendiğini belirlemişlerdir. Mo/ZSM-5 zeolitinin yenilenebilirliğinin de incelendiği çalışmada beş saatlik katalitik aktivite test çalışması sonucunda deaktive olan zeoliti oksijenle yakmışlardır. Zeolit yenilenebilmiş, fakat hiç kullanılmayan zeolitten daha hızlı deaktive olduğunu gözlemlemişlerdir. Reaksiyon sonrası gerçekleştirdikleri SEM analizinde ise zeolit yapısında karbon nanotüp oluştuğunu belirlemişlerdir [13].

Literatürde magnezyum–alüminyum içerikli (Mg(Al)O) hidrotalsit destek malzemeleri varlığında farklı metallerin etan dehidrojenasyonuna etkisi incelenmiştir. Rovik ve diğerleri (2009) MgAl₂O₄ desteği üzerinde Pd, Rh, Ni ve Ru metallerinin etkisini etan dehidrojenasyonunda 525°C sıcaklıkta incelemişlerdir. Katalizörlere Ag metalinin eklenmesinin etkisinin de incelendiği çalışmada, tüm katalizörlerde reaksiyonun ilk dakikasında %100 etan dönüşümü elde etmişlerdir. Fakat karbon oluşum reaksiyonu nedeniyle katalizörlerde hızlı bir deaktivasyon tespit etmişlerdir. Gerçekleştirilen TEM analizinde her bir katalizörde kristal filament, grafit ve karbon nanotüp gibi değişik karbon türleri gözlemlemişlerdir. Pd içerikli katalizörün yüksek etan dönüşümü gösterdiğini, ancak düşük etilen seçiciliği ile birlikte katalizörde yüksek kok birikimi meydana geldiğini belirlemişlerdir. Ag metalinin katalizörlerin yapısına eklenmesi ile kok oluşumunun, özellikle Ni içerikli katalizörde büyük ölçüde engellenebildiği sonucuna ulaşmışlardır [14]. Literatürde etan parçalanma reaksiyonu ile direkt olarak hidrojen üretilmesine yönelik çalışmalarda bulunmaktadır. Shen ve diğerleri (2007) Mg(Al)O destekli monometalik Ni ve bimetalik Fe-Ni katalizörleri varlığında etan parçalanma reaksiyonunu hidrojen ve karbon nanotüp üretmek amacıyla 500-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. 500°C sıcaklıkta, Ni/MgAl(O) katalizörünün etanın tamamını %20 hidrojene ve %80 metana dönüştürdüğünü ve 16,7 saat kararlılığını koruduğunu gözlemlemişlerdir. 650°C sıcaklıkta ise, Fe-Ni/MgAl(O) katalizörünün 5 saat süreyle aktivitesini koruyarak %65 hidrojen ve %10 metan eldesi ile en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiğini belirlemişlerdir. Her iki katalizörde de sıcaklık artışıyla metan parçalanma reaksiyonu sonucunda hidrojen verimi artarken yan ürün olarak oluşan karbon nedeniyle katalizörlerin daha hızlı deaktive olduğunu tespit etmişlerdir. Reaksiyon sonrası gerçekleştirdikleri HRTEM analizi ile yapıda karbon nanotüp türlerinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Aktivite test çalışması sonrası kullanılan katalizörleri nitrik asit çözeltisi ile muamele ederek saf karbon nanotüp elde etmişlerdir [3]. Aktif metal olarak nikelin kullanıldığı bir başka çalışmada Chin ve diğerleri (2006) etan parçalanma reaksiyonunu SiO₂ destekli kütlece %10 Ni içerikli katalizör varlığında 450-650°C sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Nikel içerikli katalizörün etanı direkt olarak

hidrojen ve metana parçaladığını etilenin ürünler arasında olmadığını bildirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının artışıyla etan dönüşümünün ve hidrojen seçiciliğinin arttığını bununla birlikte karbon birikimi nedeniyle katalizörün daha hızlı deaktive olduğunu belirlemişlerdir. Reaksiyon sonrası gerçekleştirdikleri SEM analizi sonucunda katalizör yapısında filament karbonun oluştuğunu belirlemişlerdir. Katalizörün 500°C sıcaklıkta yüksek hidrojen verimi ile daha uzun aktivite verdiğini belirtmişlerdir [1].

Pt metalinin etan dehidrojenasyonunda gösterdiği katalitik aktivite literatürde kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Çalışmalar Mg(Al)O destek malzemesi varlığında Pt içerikli katalizörün yapısına yükseltgeyici metallerin eklenmesiyle katalizör aktivitesinin ve kararlılığının geliştirilmesi ile kok oluşumunun azaltılmasına yoğunlaşmıştır. Bu amaçla Galvita ve diğerleri (2010) Pt/Mg(Al)O katalizörünün yapısına Sn metalini eklemişlerdir. Mg(Al)O destek malzemesini birlikte çöktürme yöntemiyle, Pt/Mg(Al)O ve PtSn/Mg(Al)O katalizörlerini emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sn/Pt oranının katalitik aktiviteye olan etkisi 575°C sıcaklıkta araştırılmıştır. Sn/Pt oranı 0,3'e kadar artırıldığında etan dönüşümünün ve etilen seçiciliğinin arttığı, bu oranın üzerine çıkıldığında ise etan dönüşümünün azalmaya ancak etilen seçiciliğinin artmaya devam ettiğini belirlemişlerdir. Sn metalinin Pt metali üzerindeki etkisini hem geometrik hem de elektronik etkilere bağlamışlardır. Katalizör yapısına Sn eklenmesinin, Pt metalinin parçacık boyutlarını azaltarak C-C bağı parçalamasını baskıladığını, etanın dehidrojenasyonunu arttırdığını ve kok oluşumunu büyük ölçüde azalttığını gözlemlemişlerdir. Yan ürün olarak oluşan metanın ise etilenin parçalanmasından kaynaklandığını ve bu reaksiyonun monometalik katalizörde daha fazla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Beslemeye H₂ ilavesinin de incelendiği çalışmada, katalizörlerdeki kok birikiminin ve etilen seçiciliğinin hidrojen eklenmesi ile azaldığı belirlenmiştir [15]. Farklı oranlarda Sn metalinin Pt/Mg(Al)O katalizörüne eklenmesinin incelendiği bir başka çalışmada ise, Wu ve diğerleri (2014) 575°C sıcaklıkta hidrojen ilavesi ile gerçekleştirdikleri aktivite test çalışmaları sonucunda Sn ilavesinin artması ile kok oluşumunun önemli ölçüde azaltıldığını, etan dönüşümünün ve etilen seçiciliğinin arttığını belirlemişlerdir [16]. Wu ve diğerleri (2015) yaptıkları bir başka çalışmada ise Pt/Mg(Al)O katalizörünün yapısına Ir metalini ekleyerek PtSn/Mg(Al)O katalizörünün aktivitesi ile karşılaştırmışlardır. 575°C sıcaklıkta gerçekleştirilen katalitik aktivite test çalışmaları sonucunda etan dehidrojenasyonunda PtIr/Mg(Al)O katalizörünün daha kararlı olduğunu belirlemişlerdir. Alıkonma süresinin de incelendiği çalışmada düşük alıkonma sürelerinde ise PtSn/Mg(Al)O katalizörünün daha iyi aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir [17].

Pt/Mg(Al)O katalizöründe, Mg(Al)O destek malzemesinin yapısına doğrudan metal eklenmesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda bulunmaktadır. Siddiqi ve diğerleri (2010) Ga metalini doğrudan Mg(Al)O desteğinin yapısına ilave ederek, farklı Ga/Pt oranlarında Pt/Mg(Ga)(Al)O katalizörlerini sentezlemişlerdir. Katalizör aktivitesinin Ga içeriğiyle doğrudan ilgili olduğunu ve katalizör yapısındaki Ga oranının artmasıyla etilen seçiciliğinin arttığını, kok oluşumunun azaldığını bildirmişlerdir. Pt/Mg(Ga)(Al)O katalizörünün 575°C sıcaklıkta etan dehidrojenasyonunda Pt/Mg(Al)O, PtGa/MgAlO ve PtSn/MgAlO katalizörlerine kıyasla daha az kok oluşumuyla beraber daha kararlı olduğunu belirlemişlerdir. Ga metalinin etan dehidrojenasyonu arttırarak, etilenin metana ve koka dönüşüm reaksiyonunu inhibe ettiğini tespit etmişlerdir [18]. In metalinin Mg(Al)O destek malzemesinin yapısına doğrudan eklendiği başka bir çalışmada Sun ve diğerleri (2011) Pt/Mg(In)(Al)O katalizörünün Pt/Mg(Ga)(Al)O, PtGa/Mg(Al)O ve PtSn/Mg(Al)O katalizörlerinden daha kararlı olduğunu ve daha az kok oluşumu gösterdiğini belirlemişlerdir. Katalizör yapısına In metalinin eklenmesinin karbon oluşumunu azalttığını bildirmişlerdir [19]. Etan dehidrojenasyonuna In metalinin etkisi ticari silika desteği varlığında da incelenmiştir. Wegener ve diğerleri (2018) silika destekli monometalik Pt ve farklı oranlarda bimetalik Pt-In katalizörlerini emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri XAS ve XRD analizleri ile In:Pt atomik oranını 0,7 ve 1,4 olarak belirlemişlerdir ve katalizör yapısına In ilavesinin iki farklı intermetalik alaşım fazının (In:Pt oranı 0,7 iken Pt₃In fazı, In:Pt oranı 1,4 iken Pt₃In ile birlikte PtIn₂ fazı) oluşumuna yol açtığını görmüşlerdir. Sentezledikleri katalizörlerin katalitik aktivitelerini 600°C sıcaklıkta etan dehidrojenasyonunda test etmişlerdir. Monometalik Pt katalizöründe %73 etilen seçiciliği, bimetalik Pt-In katalizörlerinde ise %100 etilen seçiciliği elde etmişlerdir. Seçicilikteki artışın, alaşım oluşumuyla beraber katalizör yüzeyinde meydana gelen geometrik değişikliklerden kaynaklanabileceği bildirilmiştir [20]. Yu ve diğerleri (2015) ticari titanyum içerikli ETS-2 destekli Pt katalizörüne Zn katkısının etkisini incelemişlerdir. Pt-ETS-2 katalizörüne Zn ilavesinin metallerin elektronik özelliklerini değiştirdiği ve katalizör yapısını etkilediğini belirlemişlerdir. 510°C sıcaklıkta gerçekleştirilen aktivite test çalışması sonucunda Zn metalinin katalizör yapısına eklenmesi ile yan reaksiyonların ve kok oluşumunun bastırılabilirdiğini görmüşlerdir. Pt-ETS-2 reaksiyon esnasında hızla deaktive olurken, PtZn-ETS-2 katalizörünün daha kararlı olduğunu belirlemişlerdir. Katalizör yapısındaki Zn oranının arttırılması ile etilen seçiciliğinin %94' den %100' e yükseldiğini ve kütleye %5 Zn içerikli katalizörde ürün olarak sadece etilen ve hidrojen elde edildiğini bildirmişlerdir [21].

Literatürde etan dehidrojenasyonu için Pt metalinin yanı sıra Cr metalinin de yüksek katalitik aktivite gösterdiği bildirilmektedir. Çalışmalarda farklı destek malzemeleri kullanılarak Cr metalinin aktivitesi incelenmiştir. Yang ve diğerleri (2002) etan dehidrojenasyon reaksiyonunda kütlece %6 Cr içerikli γ -Al₂O₃, SiO₂, MCM-41, MgO ve Si-2 destekli katalizörlerin aktivitesini mikroreaktörde incelemişlerdir. Destek etkisinin incelendiği çalışmada 625°C sıcaklıkta ve C₂H₆/Ar molar oranı 1/1 iken en iyi katalitik aktiviteyi %29,8 etan dönüşümü ile alümina destekli katalizörün gösterdiğini belirlemişlerdir. 6Cr/ γ -Al₂O₃ katalizöründe gerçekleştirdikleri sıcaklık taraması sonucunda ise (525-625°C) sıcaklık artışıyla etan dönüşümünün arttığını, ancak etilen seçiciliğinin azaldığını yan ürün olan metan ve karbon seçiciliğinin arttığını belirtmişlerdir [22]. Olsbye ve diğerleri (2005) ise kütlece %13 Cr içerikli Al₂O₃ destekli katalizörü varlığında 580°C sıcaklıkta %20 etan dönüşümü ile %94 etilen seçiciliği elde etmişlerdir [23]. Alümina destekli krom katalizörünün etan dehidrojenasyonunda kullanıldığı bir başka çalışmada Shee ve Sayari (2010) farklı oranlarda krom yüklemesinin (kütlece %2-15) reaksiyona etkisini incelemişlerdir. 600°C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri katalitik aktivite test sonuçlarına göre krom yüklemesinin kütlece %2'den %9'a artışıyla etan dönüşümünün %3,5'dan %13,4'e yükseldiğini belirlemişlerdir. Kütlece %15 krom yüklenmesi ile de etan dönüşümünün %12,8'e düştüğünü tespit etmişlerdir. Tüm katalizörlerde %90'ın üzerinde etilen seçiciliği ve %1'den daha az metan seçiciliği elde etmişlerdir. Reaksiyon sonrası kullanılan katalizörleri 480°C sıcaklıkta hava ile muamele ederek rejenere etmişlerdir [24]. Tsyganok ve diğerleri (2007) etandan hidrojen ve etilen üretimi için MgAlO destekli Cr, Fe, Co, Ni, Cu ve Ru geçiş metallerinin aktivitesini 700°C sıcaklıkta test etmişlerdir. Aktivite test çalışmalarını 5 saat boyunca gerçekleştirmişler, ancak katalizörlerin reaksiyonun ilk saatinde deaktive olduğunu belirlemişlerdir. Reaksiyon sonrası katalizörde biriken karbon miktarını belirlemek amacıyla TPO analizi yapmışlardır. En yüksek katalitik aktiviteyi %23 etan dönüşümü, %80 etilen seçiciliği ve düşük kok oluşumu ile Cr içerikli katalizörün gösterdiğini belirlemişlerdir [25]. Aynı çalışma grubu gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada, Cr metalinin etkisini MgO ve MgAlO destek malzemeleri üzerinde incelemişlerdir. Farklı oranlardaki Cr-Mg-Al ve Cr-Mg oksit katalizörlerini "layerad double hydroxide" (LDH) yöntemiyle üç farklı şekilde sentezlenmiş ve sentez yönteminin etan dehidrojenasyonuna etkisini araştırmışlardır. İlk yöntemde Na₂CO₃ kullanarak metal iyonlarını birlikte çöktürmüşler, ikinci yöntemde Cr metali Na₄(edta) çözeltisi ile muamele edilmiş ve Cr(edta)⁻ elde etmişlerdir. Mg ve Al çözeltilisini damla damla Cr(edta)⁻ üzerine eklemişlerdir. Son yöntem ise CrO₄²⁻ çözeltisi üzerine Mg ve Al metallerinin birlikte

çöktürülmesine dayanmaktadır. Sentezledikleri katalizörleri BET, XRF, XPS ve TPO gibi yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Aktivite test çalışmaları sonucunda malzemelerin yüzey alanlarının katalitik aktiviteyi, kok oluşumunu ve kararlılığını etkilediğini belirlemişlerdir. En iyi katalitik aktiviteyi ilk yöntemle sentezlenmiş olan Cr/MgAlO katalizörünün, %30 etan dönüşümü, %71 etilen seçiciliği ve daha az kok birikimi ile gösterdiğini bildirmişlerdir [26]. Rao ve diğerleri (2009) geleneksel MCM-41 katalizörlerinin gözeneklerini dimetildesilamin (DMDA) kullanarak genişletmişlerdir ve PE-MCM41 olarak adlandırmışlar. Elde ettikleri malzemedan dimetildesilamini etanol ortamıyla uzaklaştırdıklarında PE-MCM41E, hava ortamında kalsine ederek uzaklaştırdıklarında ise PE-MCM41C olarak adlandırmışlardır [27]. Elde ettikleri bu üç destek malzemesine kütlece %2, 5 ve 7 krom yükleyerek sentez yönteminin ve krom içeriğinin etan dehidrojenasyon reaksiyonuna etkisini 600-650°C sıcaklık aralığında araştırmışlardır. Sıcaklık artışıyla tüm katalizörlerde etan dönüşümünün arttığını, etilen seçiciliğinin ise azaldığını gözlemlemişlerdir. En iyi katalitik aktiviteyi her üç destek içinde kütlece %5 krom yüklü katalizörlerin gösterdiğini belirlemişlerdir. 5Cr/PE-MCM-41, 5Cr/PE-MCM-41E ve 5Cr/PE-MCM-41C katalizörleri için 650°C sıcaklıkta reaksiyonun yedinci dakikası için etan dönüşümlerini sırasıyla %17,4; %18,7 ve 12,3 olarak bulmuşlardır. Reaksiyon sonrası gerçekleştirdikleri TG analizinde en az kok oluşumunu 5Cr/PE-MCM-41 katalizöründe belirlemişlerdir. Her üç katalizör için 650°C sıcaklıkta yirmi dört saat süren uzun ömürlülük testi gerçekleştirmişlerdir. Beş saatin sonunda katalizörlerin deaktive olduğunu, ancak 5Cr/PE-MCM-41 katalizörünün daha kararlı olduğunu bildirmişlerdir. Uzun ömürlülük çalışması sonrasında üç katalizörü de kuru hava ile muamele ederek yenilenebilirliğini araştırmışlar ve üç katalizöründe yenilenebilir olduğunu belirlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri XPS analizi ile kromun Cr³⁺ fazının etan dehidrojenasyon reaksiyonu için aktif faz olduğunu belirlemişlerdir [28]. Shin ve McIntosh (2015) BaZrO₃ (BZ) ve BaCeO₃ (BC) destekli kütlece %0,2-0,6 Cr içeren katalizörlerin katalitik aktivitesini etan dehidrojenasyon reaksiyonunda 475-575°C sıcaklık aralığında test etmişlerdir. Karşılaştırma yapılması amacıyla ticari alümina destekli kütlece %10 Cr içeren katalizörün de aktivite test çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarla BC ve BZ destekli katalizörlerin alümina desteğine göre daha iyi aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. 575°C sıcaklıkta reaksiyonun ilk dakikasında 0,2Cr/BZ katalizörünün en yüksek etilen seçiciliğini gösterdiğini tespit etmişlerdir. XPS analizi ile Cr³⁺ fazının etan dehidrojenasyonu için daha aktif olduğunu bildirmişlerdir. Tüm katalizörlerde karbon birikimi nedeniyle deaktivasyon olduğunu ve en az karbon birikiminin 0,2Cr/BZ katalizöründe olduğunu TPO analizi ile belirlemişlerdir [29].

Etan dehidrojenasyonu, endotermik doğası gereği yüksek dönüşüm değerleri için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Farklı reaksiyonlar için yapılan çalışmalarda daha düşük enerji kullanımı ile istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşılmasının mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi ile sağlanabildiği literatürde bildirilmiştir. Etan dehidrojenasyonunun mikrodalga ısıtmalı sistemde gerçekleştirildiği çalışmalar sınırlı sayıdadır. Kim ve diğerleri (2001) etan dehidrojenasyonunu mikrodalga ısıtmalı reaktörde farklı dielektriksel özelliklere sahip malzemeleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Fe_2O_3 , CuO ve $\gamma-Al_2O_3$ malzemelerinin yanında Kore antrasiti (KAK ve KAM), taş kömürü (CAD), kalsine kömür (FMC) ve aktif karbon (CAL) olmak üzere beş çeşit ticari karbon içerikli malzeme kullanmışlardır. Metal etkisini de inceledikleri çalışmalarında $\gamma-Al_2O_3$ ve $\alpha-SiC$ malzemelerine emdirme yöntemi ile kütlece %1 Pd ve Pt metallerini eklemişlerdir. Aktivite test çalışmaları sonucunda tüm karbon içerikli malzemelerle birlikte $\alpha-SiC$ malzemesinin de mikrodalgayı iyi absorbladığı ve termal kararlılığının iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Metal içerikli katalizörler arasında en iyi katalitik aktiviteyi Pd/ $\alpha-SiC$ katalizörünün gösterdiğini ve tüm katalizörler içinde %64 etilen verimi ile KAK malzemesinin en iyi aktiviteyi gösterdiğini belirlemişlerdir. Konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırıldığında mikrodalga enerjisi ile etandan etilen üretiminde daha az yan ürün oluştuğu, böylece yüksek saflıkta etilen üretilmesi ile üretim maliyetinin azaltılabileceğini bildirmişlerdir [5]. Ng ve diğerleri (2013) etan dehidrojenasyonunda mikrodalga ısıtmalı sistem kullanarak enerji verimliliğinin sağlanıp sağlanmadığını araştırmışlardır. Bu amaçla reaksiyonları konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde katalizörsüz ortamda, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde mikrodalga reseptörü olan SiC varlığında gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon testleri ile elde ettikleri sonuçlarda, konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemleri kullanılmasının etilen verimini etkilemediğini görmüşlerdir. Ayrıca, ikincil reaksiyonlardan gelen bileşenlerin verimlerinin de iki sistem için büyük ölçüde benzer olduğunu belirlemişlerdir. Buradan, her iki sistemde de aynı reaksiyon yolunun takip edildiğini gösterdiğini anlamışlardır. Nihai veriler elde edilemediğini ve tüm işlem birimlerinin enerji gereksinimlerini hesaba katmak için daha fazla çalışma yapılması gerektiğini bildirselerde, çalışmalarının %50 enerji tasarrufu sağlayabileceğini rapor etmişlerdir [30].

Literatürde etan oksidatif dehidrojenasyon ve etan aromatisasyon reaksiyonlarının mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirildiği çalışmalar da yapılmıştır. Bolotov ve diğerleri (2018) oksidatif etan dehidrojenasyonunu $BaO-CeO_2-ZrO_2$ ve $BaCl_2-TiO_2-SnO_2$ katalizörleri varlığında konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde

gerçekleştirmişlerdir. 700°C sıcaklıkta BaO-CeO₂-ZrO₂ katalizöründe mikrodalga ısıtmalı sistemde %19 daha fazla etan dönüşümü elde ederlerken etilen seçiciliğinin azaldığını belirlemişlerdir. BaCl₂-TiO₂-SnO₂ katalizöründe ise konvansiyonel ısıtmalı sistemde daha yüksek etan dönüşümü elde ederlerken etilen seçiciliğinin mikrodalga ısıtmalı sistemde yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Mikrodalga enerjisi ile katalizörün doğrudan ısıtılması ile yan reaksiyonların önlenebileceğini ve daha yüksek etilen seçiciliği sağlanabileceğini, bunun için de yüksek katalitik aktivite verebilen özel mikrodalga katalizörlerinin geliştirilmesi gerektiğini vurgulamışlardır [31]. Bai ve diğerleri (2019) ise etan aromatisasyon reaksiyonunu konvansiyonel ısıtmalı ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirmişlerdir. ZSM-5 destekli monometalik Mo, bimetalik Mo-Zn ve Mo-Fe, trimetalik Mo-Fe-Zn katalizörlerini emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Aktivite test çalışmaları sonucunda ürün olarak etilen, metan, benzen ve toluen elde etmişlerdir. Elde edilen aromatik bileşikler etan dehidrojenasyonu sonucu oluşan etilenin trimerilizasyon ve siklizasyon reaksiyonları sonucu oluşturmuşlardır. Her iki sistemde de 400°C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri reaksiyonlar sonucunda konvansiyonel ısıtmalı sistemde etan dönüşümü ihmal edilebilecek kadar azken, mikrodalga ısıtmalı sistemde Mo-Fe/ZSM-5 katalizörü varlığında %81 dönüşüm elde etmişlerdir. Konvansiyonel ısıtmalı sistemde daha önce 615°C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri çalışmada ise Mo-Fe/ZSM-5 katalizöründe ancak %28 etan dönüşümüne ulaşabilmişlerdir. Reaksiyon sonrası gerçekleştirdikleri TEM analizi sonucunda 400°C sıcaklıkta konvansiyonel ısıtmalı sistemde kullanılan katalizörde metal aglomerasyonu gözlemlenmezken, mikrodalga ısıtmalı sistemde kullanılan katalizörde metal aglomerasyonu gözlemlenmiştir. Bu nedenle mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde reaksiyon sırasında katalizör üzerinde 400°C sıcaklığın üzerinde sıcak noktaların (mikroplazma) oluştuğu sonucuna varmışlardır. Mikrodalga enerjisi kullanılmasının etilen ara ürününde C-C bağının koparılmasını katalizlediğini ve metan seçiciliğinin arttığını bildirmişlerdir [32].

Amonyak parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretim reaksiyonlarında mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi ile düşük reaksiyon sıcaklıklarında yüksek dönüşümler elde edildiği literatürde bildirilmiştir. Varisli ve diğerleri (2017) farklı oranlarda demir içerikli mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonundaki katalitik aktivite test çalışmalarını konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında mezogözenekli karbonun hem katalizör desteği olarak aktif olduğu hem de mikrodalga reseptörü olarak işlev gösterdiği belirtilmiştir.

Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde katalizörlerin 500°C sıcaklığın altında ihmal edilebilir bir aktivite gösterdiğini, mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde ise 300°C sıcaklıkta dahi aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Amonyakın tam dönüşümünü konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde 600°C sıcaklıkta elde ederlerken, mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde 450°C sıcaklıkta elde etmişlerdir. Mikrodalga reaktör sisteminde elde ettikleri yüksek katalitik aktiviteyi mikrodalga enerjisinin doğrudan katalizöre aktarılmasıyla açıklamışlardır. Katalizör yatağında oluşan mikroplazmaların da aktiviteyi arttıran nedenlerden olabileceğini belirtmişlerdir [33]. Guler ve diğerleri (2017) benzer bir çalışmayı farklı miktarlarda Mo içerikli mezogözenekli karbon destekli katalizörler varlığında gerçekleştirmişlerdir. Aktivite test çalışmaları sonucunda konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde %49 ile maksimum amonyak dönüşümüne 600°C sıcaklıkta ulaşırlarken, mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde 400°C sıcaklıkta tam dönüşüme ulaşmışlardır [34]. Aynı çalışma grubu monometalik Mo ve Fe içerikli karbon nanofiber destekli katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonunda gösterdikleri katalitik aktivitelerini konvansiyonel ve mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemlerinde karşılaştırmışlardır. Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde elde ettikleri sonuçlarda Fe içerikli katalizörlerin daha yüksek aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde ise konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sistemine kıyasla daha yüksek aktiviteler gözlemlemişlerdir. Konvansiyonel ısıtılmalı reaktörde 600°C sıcaklıkta katalizörlerde maksimum %55 amonyak dönüşümü elde ederlerken, mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde Mo ve Fe katalizörlerinde sırasıyla 450°C ve 500°C sıcaklıkta tam dönüşüm elde etmişlerdir. Mikrodalga enerjisinin doğrudan katalizöre aktarılması, katalitik yatak içerisinde sıcak noktaların oluşumu ve mikrodalga uygulaması altında katalizörlerin yapısında Fe₂C ve Mo₂C oluşumunun mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde daha yüksek amonyak dönüşümlerine neden olan etkiler olabileceğini bildirmişlerdir [35].

Metan parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi de konvansiyonel ve mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemlerinde incelenmiştir. Domínguez ve diğerleri (2007) CO_x içermeyen hidrojen üretimi için metan parçalanma reaksiyonunu aktif karbon varlığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir. 800°C ve daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında metan dönüşümünün mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Bunun nedenini katalizör yatağında sıcak noktaların (mikroplazma) oluşumu ile açıklamışlardır. Mikroplazmaların sıcaklığının pirometre ile ölçülebilen sıcaklıktan daha yüksek olduğunu vurgulamışlardır. Bununla birlikte reaksiyon sıcaklığının 900°C'ye yükseltilmesi ile iki

sistem arasındaki aktivite farkının azaldığını belirlemişlerdir [7]. Julian ve diğerleri (2018) oksidatif olmayan metan parçalanmasını Mo/ZSM@SiC katalizörü varlığında 700°C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Mikrodalga ve konvansiyonel ısıtmada dönüşümün çok farklı olmadığını, ürün seçicilik değerlerini ısıtma farkından etkilendiğini belirlemişlerdir. Mikrodalga ısıtması altında seçiciliğin C₂ (asetilen, etilen, etan) ve benzene kaydığını, buna karşılık konvansiyonel ısıtmada daha fazla kok ve poliaromatik oluşumu gözlemişlerdir. Ürün dağılımdaki farklılığın mikrodalga ısıtmalı sistemde Mo₂C oluşumundan, kok oluşumundaki farklılığı ise gaz-katı arasında oluşan sıcaklık gradyanına bağlamışlardır [36].

Buharlı reformlanma reaksiyonlarına da ısıtma etkisinin incelenmesi amacıyla reaksiyonlar konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Durka ve diğerleri (2011) metanol buharlı reformlanma reaksiyonunu CuZnO/Al₂O₃ ve PdZnO/Al₂O₃ katalizörleri varlığında gerçekleştirmişlerdir. İki farklı ısıtmaya sahip olan sistemlerin metanol dönüşümüne, ürün dağılımına ve enerji verimliliğine etkisini incelemişlerdir. Aktivite test çalışmaları sonucunda aynı ortalama yatak sıcaklığında metanol dönüşümünün %10 kadar mikrodalga ısıtmalı sistemde yüksek olduğu, ürün dağılımının ise ısıtma türünden etkilenmediğini belirlemişlerdir. Mikrodalga ısıtmalı sistem ile konvansiyonel ısıtmalı sisteme göre, reaktöre daha düşük net ısı girişi ile metanol dönüşümü elde edilebileceğini belirlemişlerdir. Bunun, mikrodalğanın seçici ısıtma prensibi nedeniyle metaller üzerinde toplu faza (mikroplazma oluşumu) göre daha yüksek bir sıcaklık nedeniyle olabileceğini bildirmişlerdir [8]. Gunduz ve Dogu (2015) Co ve Mg içerikli alümina katalizörlerinin aktivitelerini etanol buharlı reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Mikrodalga reseptörü olarak aktif karbonu kullandıkları çalışmalarında, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde daha iyi katalitik aktiviteyi daha düşük enerji kullanımı ile elde ettiklerini bildirmişlerdir. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde katalizör yatağındaki sıcaklık farklarının elimine edilmesi ile daha az kok oluşumunun sağlandığını belirlemişlerdir [37]. Sarıyer ve diğerleri (2018) Ni içerikli SBA-15 katalizörünün katalitik aktivite test çalışmasını etanol buharlı reformlanma reaksiyonunda gerçekleştirmişlerdir. Mikrodalga reseptörü olarak aktif karbon kullanmışlardır. Aktivite testleri sonucunda mikrodalga ısıtmalı sistemde elde edilen hidrojen veriminin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminden daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Reaksiyon sonrası gerçekleştirdikleri TG analizi sonucunda konvansiyonel ısıtmalı sistemde %45 kok oluşumu elde edilirken, mikrodalga ısıtmalı sistemde kok oluşumunu %3 olarak bulmuşlardır. Mikrodalga ısıtmalı sistemde sıcaklık farklarının ortadan kaldırılmasının ve mikroplazmaların oluşumunun

katalizörün aktivitesinin arttırılmasına ve kok oluşumunun ortadan kaldırılmasına yardımcı olduğunu belirtmişlerdir [38].

Literatürde metanın kuru reformlanma reaksiyonu konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde incelenmiştir. Zhang ve diğerleri (2003) alümina destekli farklı oranlarda Pt içerikli katalizörler varlığında metanın kuru reformlanma reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Alümina destek malzemesine yükseltgeyici olarak CeO_2 ve La_2O_3 ilave ederek reaksiyon üzerine etkisini araştırmışlardır. Her iki sistemde elde ettikleri aktivite test sonuçlarına göre Pt metal oranının değişimi dönüşüm değerlerinde önemli bir değişikliğe neden olmazken ürün verimlerini önemli ölçüde etkilediğini belirlemişlerdir. Yükseltgeyicilerin ise hem dönüşümü hem de ürün seçiciliğini etkilediğini fakat en yüksek H_2/CO değerini Pt/ Al_2O_3 katalizöründe elde ettiklerini bildirmişlerdir. CH_4 ve CO_2 dönüşümünün ve ürün seçiciliklerinin artan reaksiyon sıcaklığı ile arttığını ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde daha yüksek aktiviteler elde edildiğini belirlemişlerdir. Mikrodalga ısıtmalı sistemde elde edilen yüksek katalitik aktivite katalizör yatağında oluşan mikroplazmaların sıcaklığının ölçülebilen sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda olmasına bağlamışlardır [39]. Fidalgo ve diğerleri (2008) metanın kuru reformlanma reaksiyonunda sıcaklık, besleme molar oranı ve alikonma süresinin etkilerini aktif karbon varlığında incelemişlerdir. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminin kullanılmasının metan reformlanmasını geliştirdiğini belirlemişlerdir. Mikrodalga ısıtmalı sistemde elde edilen yüksek dönüşümleri aktif karbon üzerinde oluşan heterojen reaksiyonu arttıran mikroplazmaların varlığına bağlamışlardır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen testlerden sonra optimum çalışma sıcaklığını $700-800^\circ C$ olarak belirlemişlerdir. Beslemedeki CO_2 oranının arttırılması dönüşümü arttırdığını, alikonma süresinin arttısının ise dönüşümü azalttığını bildirmişlerdir [40].

Etan dehidrojenasyonu, termodinamiksel denge limitasyonlarına sahip endotermik bir reaksiyondur. Yüksek etan dönüşümü ve yüksek hidrojen seçiciliği elde edebilmek için yüksek sıcaklık ve düşük basınçta çalışılması gereklidir. Literatürde membran reaktör kullanılarak etan dehidrojenasyonu ile oluşan hidrojenin reaksiyon sırasında ortamdaki uzaklaştırılması ile dengenin ürünler yönüne kaydırıldığı, böylece etilen veriminin arttırıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Avila ve diğerleri (2014) etan dehidrojenasyonunu konvansiyonel ve doğal mordenit disk içerikli membran reaktörde Pt/ Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleştirmişlerdir. 500 ve $550^\circ C$ sıcaklıklarda yürüttükleri aktivite testleri

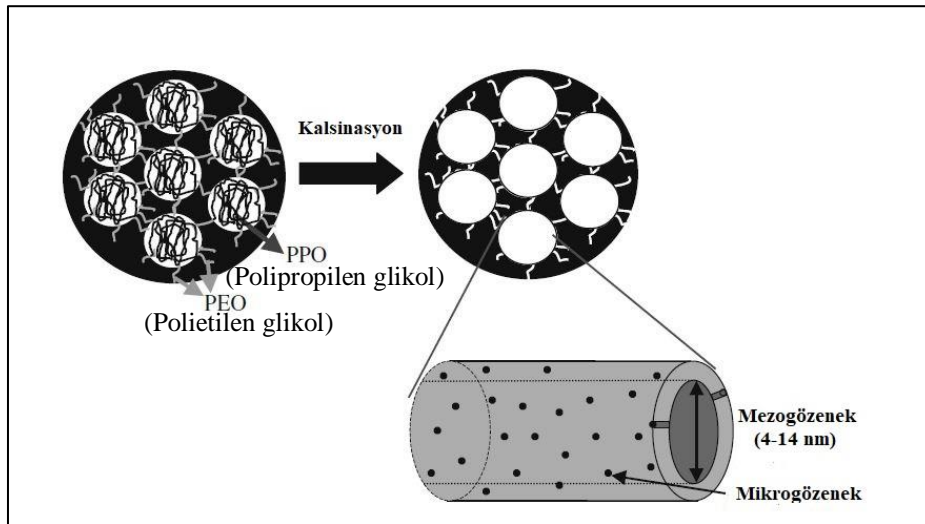
sonucunda 500°C sıcaklıkta konvansiyonel sisteme kıyasla membran reaktörde etilen veriminde %17 oranında bir artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 550°C yükselmesi ile membran reaktör etkinliği artarak etilen veriminin %6'dan %10'a arttığını bildirmişlerdir [4]. Dangwal ve diğerleri (2017) etan dehidrojenasyonunda MFI zeolit membranın etan dönüşümü, etilen seçiciliği ve verimi üzerindeki etkisini Pt/Al₂O₃ katalizörü varlığında incelemişlerdir. MFI membran kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda etan dönüşümü, etilen seçiciliği ve verimini konvansiyonel sisteme kıyasla daha yüksek bulmuşlardır. 600°C sıcaklıkta etan dönüşümünü, etilen seçiciliğini ve verimini konvansiyonel reaktör sisteminde sırasıyla %12, %86 ve %10, membran reaktör sisteminde ise sırasıyla %24, %90 ve %22 olarak bulmuşlardır. Membran kullanılarak hidrojenin reaksiyon esnasında ortamdaki uzaklaşmasının reaksiyonun denge limitasyonlarının aşılmasını sağladığını bildirmişlerdir [10].

Gerçekleştirilen literatür araştırması sonucunda, etan dehidrojenasyonu için kullanılan katalizör destek malzemesinin katalitik aktivite için önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Destek malzeme olarak zeolitlerin kullanımı aktif metallerin yapıya yüklendiğinde gözeneklerin tıkanma ihtimalini güçlendiren ve reaktantların iç bölgelere erişmesini kısıtlayan mikrogözenekli kanal yapısından dolayı ciddi şekilde sınırlandırılabilir. Ayrıca mikrogözenekli ve yüksek asiditeye sahip destek malzemeleri yüksek kok oluşumuna neden olmaktadır. Bu problemleri ortadan kaldırmak için yüksek yüzey alanına sahip ve mezogözenekli yapıda olan silika içerikli destek malzemelerinin kullanımı son zamanlarda artmıştır. SBA-15, yüksek hidrotermal kararlılığa sahip mezogözenekli silika yapılarıdır. Bu nedenlerle bu çalışma için SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli Cr veya Mo içerikli katalizörler sentezlenerek katalitik aktiviteleri etan dehidrojenasyonunda incelenmiştir. Literatür çalışmalarında konvansiyonel ısıtılmalı reaktöre kıyasla mikrodalga ısıtılmalı reaktörde daha yüksek aktivite elde edilebildiği ve enerji tasarrufu sağlanabildiği görülmüştür. Bu sebeple endotermik doğası gereği yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyan etan dehidrojenasyonunun mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilmesi ile enerji verimliliği sağlanması amaçlanmıştır. Ayrıca membran reaktör sistemi ile reaksiyon ve saflaştırma işleminin tek bir adımda gerçekleştirilmesi, reaksiyonun termodinamiksel denge limitasyonlarının aşılması ve ürün veriminin artırılmasına çalışılmıştır.

2.1. SBA-15 Destek Malzemesi ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

İlk defa 1998 yılında sentezlenen SBA (Santa Barbara Asitleri) ailesi, düzenli gözenek dağılımına sahip mezogözenekli silika yapıları malzemelerdir. Bu aileye mensup farklı özelliklerdeki SBA malzemeleri, SBA-1 (kübik), SBA-11 (kübik), SBA-12 (üç boyutlu hegzagonal), SBA-14 (lamel), SBA-15 (iki boyutlu hegzagonal) ve SBA-16 (kübik kafes yapı) olarak adlandırılmıştır. SBA ailesi içerisinde en dikkat çeken ve en yoğun çalışılan istenen özelliklerde elde edilebilmesi nedeniyle SBA-15 olmuştur [41].

SBA-15 iki boyutlu hegzagonal yapıda, 4-14 nm arasında ayarlanabilir homojen gözenek boyut dağılımına sahip, yapısında mikro gözenekler de içeren mezogözenekli malzemedir. İçerdiği mikrogözeneklerin boyutu sentez koşullarına bağlı olarak 0,5 ve 3 nm arasında değişmektedir. SBA-15, 3-6 nm arasında değişen mikrogözenekli silika duvarları sayesinde yüksek hidrotermal kararlılığa sahiptir. Yüksek yüzey alanı (600-1000 m²/g) özelliği ile aktif metal yüklemesine elverişlidir. Tüm bu özellikleri nedeniyle SBA-15 malzemesi katalitik reaksiyonlarda destek malzemesi olarak tercih edilmektedir [41,42]. SBA-15 malzemesinin şematik gösterimi Resim 2.1’de verilmiştir.



Resim 2.1. SBA-15 malzemesinin şematik gösterimi [41]

Aktas ve diğerleri (2011) mezogözenekli MCF ve SBA-15 malzemelerinin farklı pH değerlerinde sentezlenmesinin malzeme yapılarına etkisini incelemişlerdir. Sentezledikleri malzemeleri XRD, BET ve TEM ile karakterize etmişlerdir. Karakterizasyon analizleri sonucunda sentez çözeltisinin pH değerinin malzemelerin yapısı, morfolojisi ve asidik

özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğunu belirlemişlerdir. SBA-15 malzemesinin pH değerinin 1'in üzerinde olması durumunda yapısının bozulmaya başladığı gözlemlenmiştir. pH değeri 1,5'a yükseltilen SBA-15 malzemesinin gözenek çapı ve gözenek hacmi azalırken, yüzey alanının arttığını belirlemişlerdir. pH değerinin 2'ye çıkarılması ile düzenli gözenek yapısı tamamen bozularak tamamen amorf yapıda olan bir silikat malzeme ürettiklerini bildirmişlerdir [42].

Cheng ve diğerleri (2016) karbon dioksit varlığında etan dehidrojenasyon reaksiyonunda destek olarak kullanmak üzere SBA-15 malzemesini hidrotermal yöntemle sentezleyerek farklı sıcaklıklarda kalsine etmişlerdir. Sentezlenen SBA-15 malzemelerini seyreltilmiş H₂O₂ çözeltisi ile muamele ederek modifiye etmişlerdir. Cr metalini sentezledikleri destek malzemelerine emdirme yöntemi ile ilave etmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının artırılmasının SBA-15 malzemesinin yüzey alanını büyük ölçüde azalttığını ayrıca yüzey silanollerini de azalttığını belirlemişlerdir. SBA-15 malzemesinin yüzeyinde bulunan silanol miktarının etan dehidrojenasyonunda yüksek katalitik aktivite için oldukça önemli olduğunu bildirmişlerdir. Bunun yanı sıra CrO_x türlerinin malzeme yapısında iyi dağılmasının da katalitik aktiviteyi arttırdığını gözlemlemişlerdir [43].

Arslan ve diğerleri (2014) Zr-SBA-15 ve Zr-MCM-41 destek malzemelerini hidrotermal yöntem ile etanol buharlı reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretim reaksiyonunda kullanmak üzere sentezlemişlerdir. Zr/Si molar oranı 0,13 olan Zr-SBA-15 malzemesinin yüzey alanını 670 m²/g, Zr/Si molar oranı 0,45 olan Zr-MCM-41 malzemesinin yüzey alanını 595 m²/g olarak belirlemişlerdir. Nikel metalini emdirme yöntemi ile Zr-SBA-15 ve Zr-MCM-41 malzemesine ilave etmişlerdir. Tüm katalizörler aktivite test çalışmasında yüksek performans göstermekle birlikte, kullanılan destek malzemesinin türünün, aktif metalin dağılımını, kok oluşumunu ve hidrojen verimini etkilediğini belirlemişlerdir [44].

Dai ve diğerleri (2017) farklı Si/Zr oranına sahip Zr-SBA-15 malzemelerini kendiliğinden oluşan asidik ortam içerisinde sentezlemişlerdir. Zirkonyumun doğrudan SBA-15 yapısına dahil edilmesine dayanan bu yöntemde ZrOCl₂ tuzunu hem zirkonyum kaynağı hem de asit kaynağı olarak kullanmışlardır. Si/Zr molar oranı 10, 20 ve 40 olan Zr-SBA-15 malzemelerinde, molar oranın artışı ile malzemenin yüzey alanı ve gözenek hacmi artarken gözenek çapının azaldığını gerçekleştirdikleri N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile belirlemişlerdir. TEM analizi ile 10-Zr-SBA-15 malzemesinin düzenli mezogözenekli

yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir. Malzemelerin katalitik aktivitelerini asetik asitin n-BuOH, BnOH ve Naxol ile esterlenme reaksiyonlarında test etmişlerdir. En iyi katalitik aktiviteyi 10-Zr-SBA-15 malzemesinin gösterdiğini belirlemişlerdir [45].

Cakiryilmaz ve diğerleri (2018) asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda katalizör desteği olarak kullanmak üzere SBA-15 ve Zr-SBA-15 malzemelerini hidrotermal yöntem ile sentezlemişlerdir. Zirkonyum metalini SBA-15 malzemesinin yapısına doğrudan Zr/Si molar oranı 0,25 olacak şekilde ilave etmişlerdir. Gerçekleştirdikleri N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda SBA-15 ve Zr-SBA-15 malzemelerinin yüzey alanlarını sırasıyla 652 ve 608 m²/g olarak belirlemişlerdir. Her iki destek malzemesine de Ni metali emdirme yöntemi ile eklenerek aktivite test çalışmaları 750°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Zr metalinin SBA-15 yapısına dahil edilmesinin malzemenin yapısal kararlılığını arttırmasının beklendiği çalışmada, zirkonyumun yapıya girmesi ile asidite arttığından 5Ni@Zr-SBA-15 katalizöründe çok daha fazla kok oluşumu gözlemlemişlerdir. Tungsten metalinin yapıya dahil edilmesi ile kok oluşumunu azaltmayı sağlamışlardır [46].

3. DENEYSEL METOD

Çalışma kapsamında farklı reaktör sistemlerinde etan dehidrojenasyonu ile hidrojen ve etilen üretimi için SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli Cr veya Mo içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivite test çalışmaları konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde yürütülmüştür. Katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla reaksiyon öncesi N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını Kırınım Deseni (XRD), Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) analizleri ve reaksiyon sonrası Termogravimetrik (TG) ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Etan dehidrojenasyonu, termodinamiksel limitasyonların aşılması amacıyla paladyum içerikli, hidrojene %100 seçici membran reaktör sisteminde de gerçekleştirilmiştir. Etan dehidrojenasyonu ile hidrojen ve etilen üretim çalışmalarının yürütüldüğü tüm reaktör sistemleri tez çalışması kapsamında hazırlanmıştır. Yürütülen katalizör sentezi, karakterizasyon çalışmaları ve aktivite test çalışmaları alt başlıklar halinde detaylı olarak verilmiştir.

3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları

Saf SBA-15 destek malzemeleri hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. SBA-15 sentezi aynı özellikte malzeme elde edilebilmesi amacıyla tekrar edilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak değerlendirilmiştir. Sentezlenen SBA-15 destek malzemeleri karıştırılarak tek bir set malzeme elde edilmiş ve metal ilaveleri bu set kullanılarak yapılmıştır. Cr ve Mo metallerinin SBA-15 yapısına ilavesi emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Zr metali ise SBA-15 destek malzemesinin yapısını güçlendirmek amacıyla yapıya tek-kap hidrotermal yöntem ile eklenmiştir. Emdirme yöntemi ile metal ilavesi yapıldığında katalizör “kütlece metal içerik@SBA-15”, tek-kap hidrotermal yöntem ile metal ilavesinde yapıldığında ise “molce metal içerik-SBA-15” olarak adlandırılmıştır.

3.1.1. SBA-15 sentezi

Saf SBA-15 destek malzemelerinin sentezinde hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Temel olarak silika çözeltisinin hazırlanması, hidrotermal işlem, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemlerinden oluşan hidrotermal sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

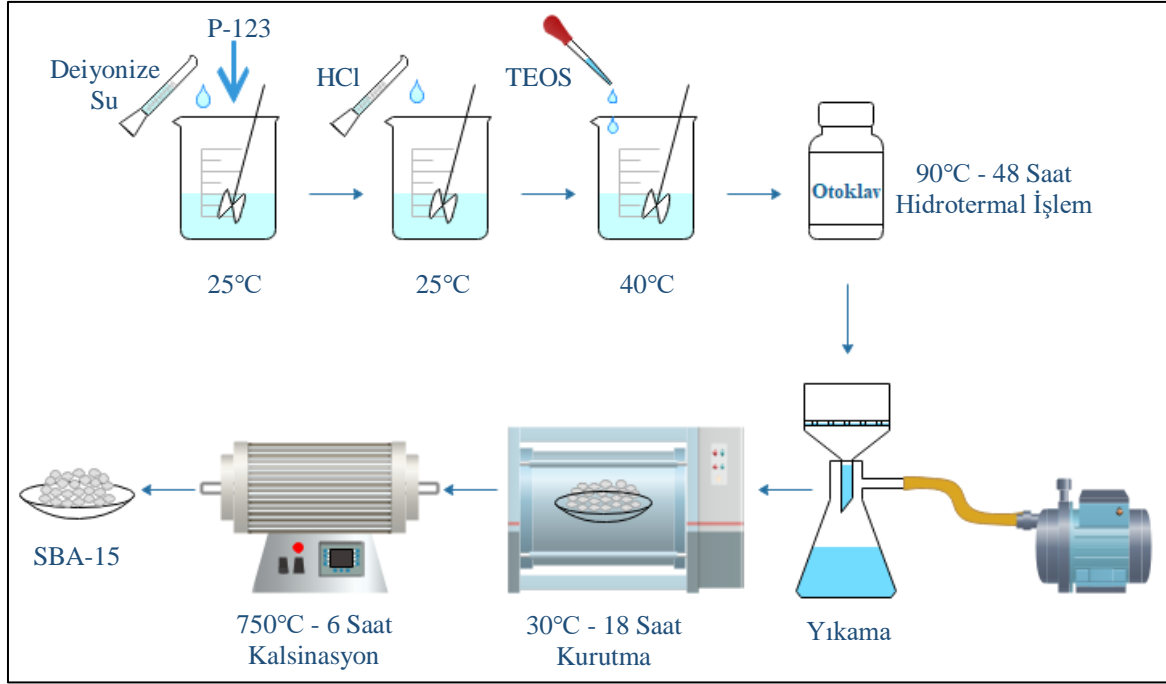
Kullanılan kimyasallar

- Yüzey Aktif Madde; Üçblok kopolimer Pluronic 123 (PEG-PPG-PEG, $C_3H_6O.C_2H_4O$, Sigma-Aldrich)
- Asit Kaynağı; Hidroklorik Asit (%37 HCl, Merck)
- Silika Kaynağı; Tetraetilortosilikat (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$, Merck)
- Çözücü; Deiyonize su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları

1. Yüzey aktif madde Pluronic 123 deiyonize suda $25^{\circ}C$ sıcaklıkta sürekli karıştırılarak çözülür.
2. Çözeltiye asit kaynağı olan HCl belirlenen oranda eklenerek 30 dakika kadar karıştırılır.
3. Sürekli karıştırma altında çözeltiye $40^{\circ}C$ sıcaklıkta silika kaynağı olan TEOS damla damla ilave edilerek 3 saat karıştırmaya bırakılır.
4. Oluşan yoğun çözelti teflon otoklava alınarak $90^{\circ}C$ sıcaklıkta 48 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulur.
5. Otoklavdan alınan numune süzülür ve deiyonize su ile yıkanarak $30^{\circ}C$ sıcaklıkta 18 saat bekletilerek kurutulur.
6. Elde edilen toz numune, kuru hava akışı altında, oda sıcaklığından $1^{\circ}C/dakikalık$ sıcaklık artışıyla $750^{\circ}C$ sıcaklığa getirilir, 6 saat boyunca $750^{\circ}C$ sıcaklıkta tüp fırında kalsine edilir.

SBA-15 malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. SBA-15 malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi

3.1.2. SBA-15 destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin sentezi

Etan dehidrojenasyonunda destek malzeme olarak kullanılan, hidrotermal yöntemle sentezlenen SBA-15 malzemesine krom veya molibden ilavesi emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. SBA-15 desteği üzerine kütlece %5 Cr metali emdirilerek krom içerikli SBA-15 katalizörü (5Cr@SBA-15), kütlece %5 ve %25 Mo metali emdirilerek molibden içerikli SBA-15 katalizörleri (5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15) sentezlenmiştir. Metal kaynağının deiyonize su içerisinde çözülerek destek malzemesinin yapısına ilave edilmesine dayanan emdirme yöntemi ile sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

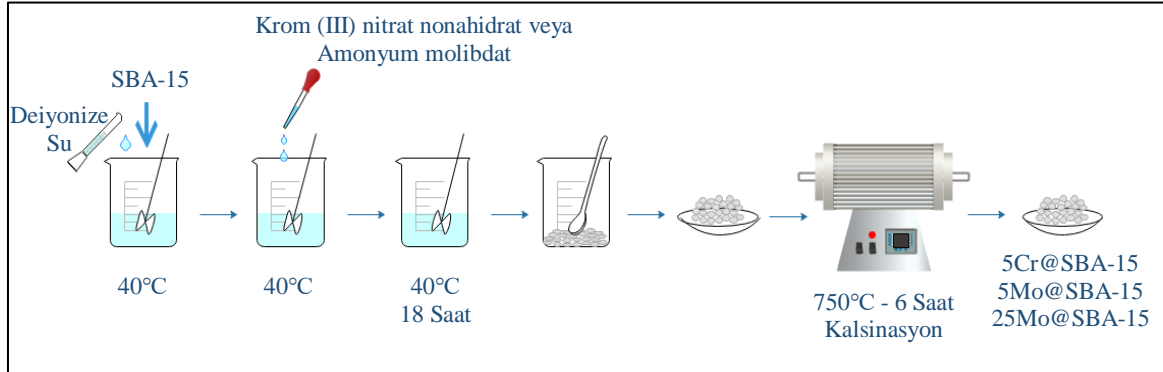
Kullanılan kimyasallar

- Saf SBA-15 malzemesi
- Krom kaynağı; Krom (III) nitrat nonahidrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)
- Molibden kaynağı; Amonyum molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Çözücü; Deiyonize su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Emdirme yöntemi ile sentez basamakları

1. Saf SBA-15 malzemesinden bir miktar alınarak üzerine deiyonize su ilave edilir ve 40°C sıcaklığa ulaşıncaya kadar sürekli karıştırılır.
2. Metal kaynağı ayrı bir yerde deiyonize su ile çözülerek sürekli karıştırma esnasında 40°C sıcaklıkta karışıma damla damla ilave edilir.
3. Elde edilen karışım 18 saat boyunca 40°C sıcaklıkta karıştırılarak suyun tamamı uzaklaştırılır.
4. Su tamamen uzaklaştırıldıktan sonra katı numune beherden kazınarak alınır.
5. Elde edilen katı numune tüp fırında oda sıcaklığından 1°C/dakikalık artışla 750°C sıcaklığa getirilerek kuru hava ile 6 saat 750°C sıcaklıkta kalsine edilir.

Metal içerikli SBA-15 katalizörlerinin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. SBA-15 destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

Sentezlenen metal içerikli katalizörler etan dehidrojenasyonunda test edilmeden önce H₂ gazı ile 750°C sıcaklıkta 1 saat indirgenir.

3.1.3. Zirkonyum içerikli SBA-15 katalizörünün sentezi

Molce %10 zirkonyum içeren 10Zr-SBA-15 malzemesi (Zr/Si: 0,10) tek-kap hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Tek-kap yönteminde metal kaynağı uygun bir çözücüde çözülerek SBA-15 sentezi sırasında doğrudan malzeme yapısına eklenir. Bu yöntemin hidrotermal yöntem ile saf SBA-15 sentezinden farkı asit kaynağı kullanılmamasıdır ve

asidik ortamın kullanılan metal tuzu ile oluşmasıdır. Temel olarak metal içerikli silika çözeltisinin hazırlanması, hidrotermal işlem, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemlerinden oluşan hidrotermal sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

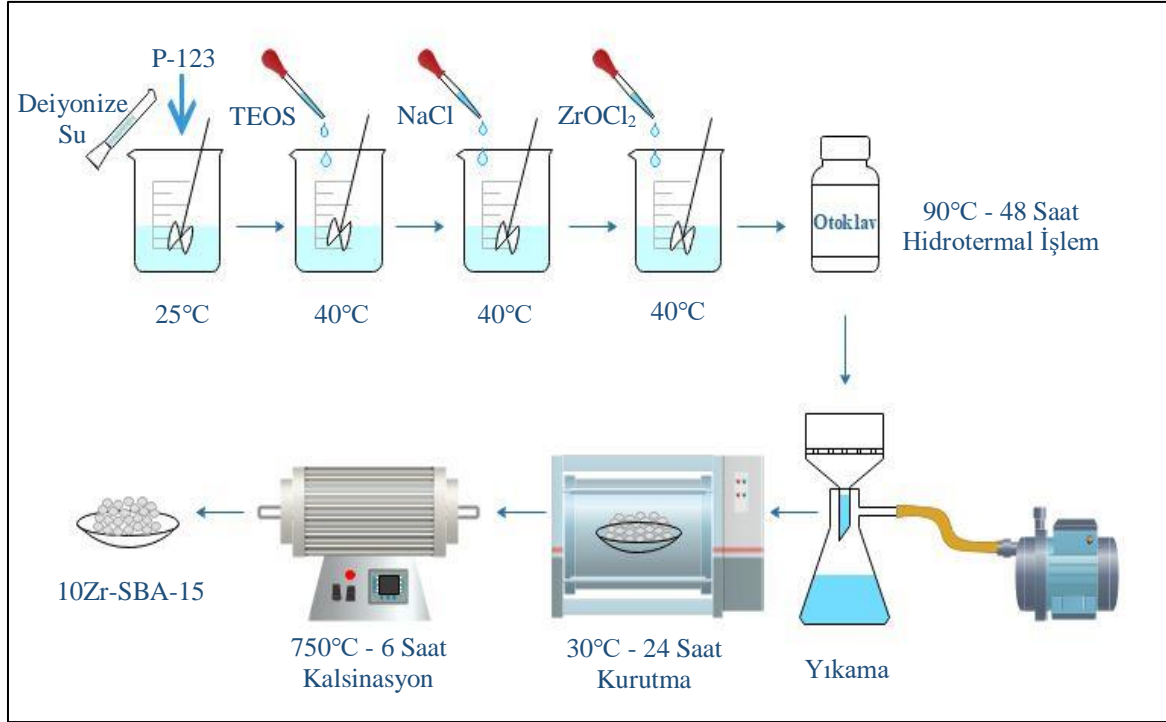
Kullanılan kimyasallar

- Yüzey Aktif Madde; Üçblok kopolimer Pluronic 123 (PEG-PPG-PEG, $C_3H_6O.C_2H_4O$, Sigma-Aldrich)
- Silika Kaynağı; Tetraetilortosilikat (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$, Merck)
- Metal kaynağı; Zirkonyum (IV) oksit klorür oktahidrat ($ZrOCl_2$, Merck)
- Sodyum klorür (NaCl, Merck)
- Çözücü; Deiyonize su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları

1. Yüzey aktif madde Pluronic 123 deiyonize suda $25^{\circ}C$ sıcaklıkta sürekli karıştırılarak çözülür.
2. Sürekli karıştırma altında çözeltiye $40^{\circ}C$ sıcaklıkta silika kaynağı olan TEOS damla damla ilave edilerek 3 saat karıştırmaya bırakılır.
3. 3 saatin sonunda oluşan çözeltiye NaCl suda çözülerek damla damla ilave edilir ve 15 dakika karıştırılır.
4. Metal kaynağı olan $ZrOCl_2$ suda çözüldükten sonra sürekli karıştırma esnasında damla damla çözeltiye eklenerek 2 saat karıştırmaya bırakılır.
5. Oluşan yoğun çözelti teflon otoklava alınarak $90^{\circ}C$ sıcaklıkta 48 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulur.
6. Otoklavdan alınan numune süzülür ve deiyonize su ile yıkanarak $30^{\circ}C$ sıcaklıkta 24 saat bekletilerek kurutulur.
7. Elde edilen toz numune, kuru hava akışı altında, oda sıcaklığından $1^{\circ}C$ /dakikalık sıcaklık artışıyla $750^{\circ}C$ sıcaklığa getirilir, 6 saat boyunca $750^{\circ}C$ sıcaklıkta tüp fırında kalsine edilir.

10Zr-SBA-15 malzemesinin tek-kap hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. 10Zr-SBA-15 malzemesinin tek-kap hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi

3.1.4. 10Zr-SBA-15 destekli Cr içerikli katalizörün sentezi

Etan dehidrojenasyonunda zirkonyum etkisinin incelenmesi amacıyla kütlece %5 krom içeren 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörü emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Metal kaynağının deiyonize su içerisinde çözülerek destek malzemesinin yapısına ilave edilmesine dayanan emdirme yöntemi ile sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

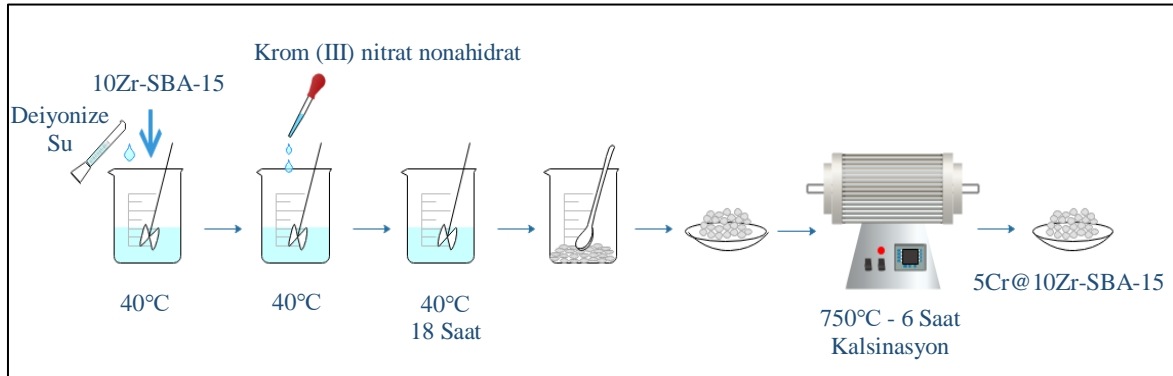
Kullanılan kimyasallar

- 10Zr-SBA-15 malzemesi
- Krom kaynağı; Krom (III) nitrat nonahidrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)
- Çözücü; Deiyonize su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Emdirme yöntemi ile sentez basamakları

1. 10Zr-SBA-15 malzemesinden bir miktar alınarak üzerine deiyonize su ilave edilir ve sıcaklık 40 °C'ye ulaşana kadar sürekli karıştırılır.
2. Metal kaynağı ayrı bir yerde deiyonize su ile çözülerek sürekli karıştırma esnasında 40°C'de karışıma damla damla ilave edilir.
3. Elde edilen karışım 18 saat boyunca 40°C sıcaklıkta karıştırılarak suyun tamamı uzaklaştırılır.
4. Su tamamen uzaklaştırıldıktan sonra katı numune beherden kazınarak alınır.
5. Elde edilen katı numune tüp fırında oda sıcaklığından 1°C/dakikalık artışla 750°C'ye getirilerek kuru hava ile 6 saat 750°C sıcaklıkta kalsine edilir.

5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. 10Zr-SBA-15 destekli Cr içerikli katalizörün emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

Sentezlenen 5Cr@10Zr-SBA-15 malzemesi etan dehidrojenasyonunda test edilmeden önce H₂ gazı ile 750°C sıcaklıkta 1 saat indirgenir.

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörler, katalizörlerin destek malzemeleri ve içerdikleri metal miktarları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörler ve metal oranları

Katalizör	Destek Malzemesi ve Sentez Yöntemi	Metal Miktarı ve Metal Yükleme Yöntemi
SBA-15	Hidrotermal	-
5Cr@SBA-15	SBA-15, Hidrotermal	%5 Cr, Emdirme
5Mo@SBA-15	SBA-15, Hidrotermal	%5 Mo, Emdirme
25Mo@SBA-15	SBA-15, Hidrotermal	%25 Mo, Emdirme
10Zr-SBA-15	Tek-kap Hidrotermal	%10 Zr, Tek-kap
5Cr@10Zr-SBA-15	10Zr-SBA-15, Hidrotermal	%5 Cr, Emdirme

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında hazırlanan Cr veya Mo içeren SBA-15, Zr-SBA-15 destekli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınım deseni (XRD), Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) analizleri ve reaksiyon sonrası Termogravimetrik (TG) ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının, gözenek çap dağılımlarının ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Analizler Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin analizleri başlatılmadan önce gözeneklerinin boşaltılması için 250°C sıcaklıkta degaz işlemi yapılır. Degaz işlemi tamamlandıktan sonra numunenin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilir. Elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

X-ışını kırınımı analizi sentezlenen katalizörlerin kristal yapısı ve kristal boyutunu belirlemek amacıyla yapılmıştır. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez

Laboratuvarında bulunan Rigaku marka D/MAX 2200 modeli (Cu, K_{α} radyasyonuna sahip, dalga boyu 1,5406 Å olan) XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SBA-15 malzemesine ait karakteristik pikler 10° 'den daha düşük kırınım açısında görülmektedir. Metal içerikli malzemelerde ise karakteristik pikler 10° ile 90° arasında gözlenmektedir. Bu nedenle dar açı aralığında ($1-10^{\circ}$) 1° /dakika tarama hızında, geniş açı aralığında ise ($10-90^{\circ}$) 2° /dakika hız ile taranarak malzemelerin kırınım desenleri elde edilmiştir.

Malzemelerin düzlemler arası uzaklık değerleri (d) Bragg yasası (Eş. 3.1) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Burada;

λ : Dalga boyu

n: XRD analizinde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanmasında 1,0 olarak kabul edilmiştir.)

d: Düzlemler arasındaki mesafe

θ : Kırınım açısı

Malzemelerin kristal boyutunu belirlemek için Scherrer yasası (Eş 3.2) kullanılmaktadır.

$$L = \frac{n\lambda}{B_{\text{gerçek}} \cos \theta} \quad (3.2)$$

Burada;

L: Kristal boyutu

n: XRD analizinde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanmasında 0,89 olarak kabul edilmiştir.)

λ : Dalga boyu

$B_{\text{gerçek}}$: XRD desenindeki metala ait en yüksek pikin yarısının genişliği (“Full width at half maximum”, FWHM)

θ : Kırınım açısı

Sentezlenen malzemelerin X-ışını kırınım desenleri Bragg ve Scherrer yasaları kullanılarak yorumlanmıştır. XRD analizi verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

3.2.3. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi

Sentezlenen katalizörlerin yapısında bulunan metallerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla sıcaklık programlı indirgeme analizi yapılmıştır. TPR analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Chembet 3000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörler indirgenmeden önce He gazı ile 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 150°C’ye getirilerek 1,5 saat degaz işlemine tabi tutulmuştur. Degaz işleminden sonra malzemeler oda sıcaklığından 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 900°C sıcaklığa kadar %5 H₂ - %95 N₂ gaz karışımı ile indirgenmiştir. Elde edilen TPR analizi verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi analizi sentezlenen malzemelerin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM analizi verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

3.2.5. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

EDS analizi sentezlenen katalizörlerin içerisindeki metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan +/- %2 hassasiyete sahip QUANTA 400F Field Emission SEM

cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen EDS verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

3.2.6. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS analizi katalizörlerin metal oranlarının sentezlenmesi istenen oranlarla uyumluluğunun kontrol edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan +/- %0,5 hassasiyete sahip Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen ICP-MS verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

3.2.7. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz reaksiyon sonrası katalizörlerde oluşan karbon nedeniyle meydana gelen kütle kaybının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan TA Instruments SDT 650 Simulante DSC/TGA cihazı ile yapılmıştır. TG analizleri, 10°C/dakika ısıtma hızında ve 25-900°C sıcaklık aralığında kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerle yürütülen reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

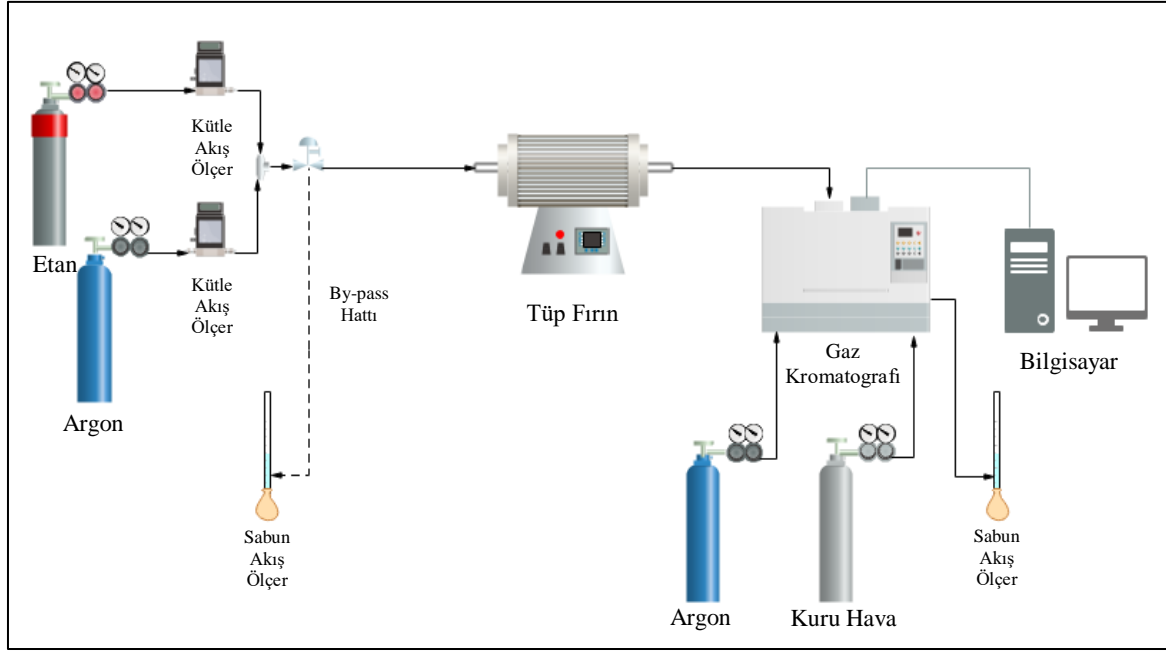
	Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları							
	Reaksiyon Öncesi						Reaksiyon Sonrası	
Katalizör	TPR	XRD	BET	SEM	EDS	ICP-MS	SEM	TGA
SBA-15		✓	✓	✓				
5Cr@SBA-15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5Mo@SBA-15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
25Mo@SBA-15		✓	✓	✓	✓	✓		
10Zr-SBA-15		✓	✓	✓		✓		
5Cr@10Zr-SBA-15		✓	✓					

3.3. Etan Dehidrojenasyonu Deneyleri

Çalışma kapsamında etan dehidrojenasyonu konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi, mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi ve membran reaktör sistemi olmak üzere üç farklı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Etan dehidrojenasyonunun yürütüldüğü bu üç reaktör sistemi Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarında kurulmuştur. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde elektriksel ısıtma kullanılırken mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde mikrodalga enerjisi kullanılarak ısıtma sağlanmaktadır. Membran reaktör sisteminde ise hidrojene %100 seçici paladyum içerikli membran reaktör kullanılarak reaksiyonun termodinamiksel limitasyonlarının aşılması ürün veriminin artırılması ve saf olarak hidrojen elde edilmesi amaçlanmıştır. Reaksiyon sistemleri alt başlıklar halinde detaylı olarak verilmiştir.

3.3.1. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi

Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi; besleme gaz karışımının oluşturulduğu bölüm, cam kuvars reaktörün yerleştirildiği, reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesinin sağlandığı sıcaklık kontrollü ve elektriksel ısıtmalı tüp fırın bölümü ve çıkan ürünlerin analizinin gerçekleştirildiği gaz kromatografi cihazının olduğu bölüm olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.5'de verilmiştir. Sistemde akış hızlarının ayarlanması için kütle akış ölçerler kullanılmış ve olası tehlikelere karşı by-pass hattı ile önlem alınmıştır.

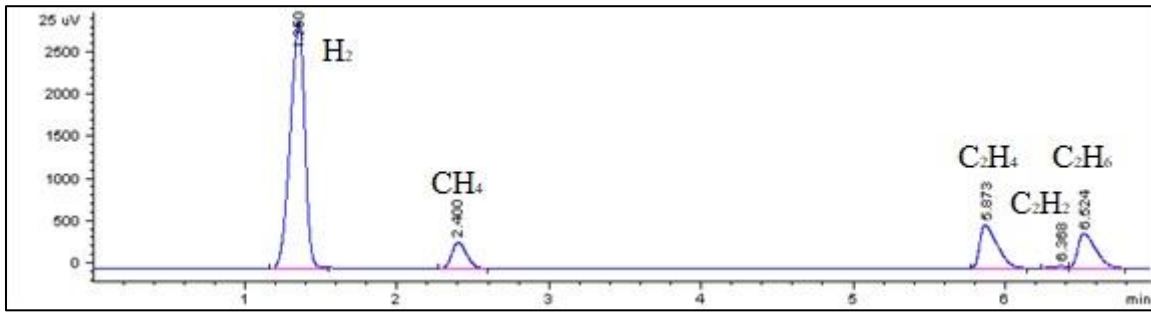


Şekil 3.5. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminin şematik gösterimi

Sistemde termal iletkenlik dedektörü ve Propak-S kolunu içeren Agilent 6890N marka Gaz Kromatograf cihazı kullanılmıştır. Etan dehidrojenasyonu sonucu oluşan ürünlerin (C_2H_4 , H_2 , CH_4 ve C_2H_2) ve reaktantın (C_2H_6) piklerinin kromatogramda yerlerinin belirlenmesi için gaz kromatografinin kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon için ilk olarak uygun fırın sıcaklığı belirlenmiştir. Gaz kromatografında fırın sıcaklığı $110^\circ C$, dedektör sıcaklığı $200^\circ C$ olarak ayarlanmıştır. Kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi amacıyla etan, hidrojen ve asetilen gazlarının saf halleri, metan ve etilen gazları içinse gaz karışımı kullanılmıştır. Her bir ürün ve reaktant üç kere analiz edilmiş ve gaz kromatogramından elde edilen alan değerlerinin ortalaması alınmıştır. Elde edilen alan değerleri kullanılarak ürünlerin ve reaktantın kalibrasyon faktörleri (β) hesaplanmıştır. Kalibrasyon faktörü etan dehidrojenasyonunda temel ürün olan etilenin alanına göre ürünlerin akış hızlarının belirlenmesi amacıyla kullanılan bir düzeltme faktörüdür. Bu nedenle gazların kalibrasyon faktör değeri hesaplanırken $\beta_{C_2H_4} = 1,0$ olarak kabul edilerek hesaplama yapılmıştır. Kalibrasyon faktörlerinin bulunması için yapılan hesaplamalar detaylı olarak EK-1’de verilmiştir. Reaktant ve her bir ürün için bulunan kalibrasyon faktör değerleri Çizelge 3.3’de verilmiştir. Gaz kromatografından elde edilen örnek bir kromatogram ise Şekil 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.3. Reaktant ve ürünlere ait kalibrasyon faktörleri

Gazlar	Gaz Kromatografındaki Alıkonma Süresi, dk	Alan	Kalibrasyon Faktörü, β
H ₂	1,3-1,4	1293,74	0,2940
CH ₄	2,3-2,5	493,57	0,7694
C ₂ H ₄	5,8-6,0	379,73	1,0000
C ₂ H ₂	6,1-6,4	1,62x10 ⁴	0,4682
C ₂ H ₆	6,4-6,6	2,05x10 ⁴	0,3706

Şekil 3.6. C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CH₄ ve H₂ gaz karışımı için örnek bir gaz kromatogramı

Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde yürütülen etan dehidrojenasyonu çalışmalarında aşağıdaki basamaklar gerçekleştirilmiştir:

- 0,1 gram toz katalizör ortası filtreli cam kuvars reaktöre konulur. Diğer tarafı cam pamuğu ile desteklenerek katalizör yatağı oluşturulur.
- Kuvars cam reaktör reaksiyon sıcaklığını elektrikselsel ısıtma ile sağlayacak tüp fırın içerisine yerleştirilir.
- Gaz kromatografi cihazı için referans ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan argon gazı açılarak akış hızı 30 ml/dakika olarak ayarlanır. Gaz kromatografi cihazı açılarak fırın sıcaklığı 38°C'den 24,1°C/dakika artış hızında 110°C'ye, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200°C'ye ayarlanır.
- Reaksiyona başlamadan önce argon gazının akış hızı 20 ml/dakika olacak şekilde bypass hattında ayarlanır. Daha sonra argon gazı sisteme verilerek gaz kromatografi cihazı çıkışında akış hızı ölçülür. Böylece sistemde herhangi bir kaçak veya tıkanıklık olup olmadığının kontrolü sağlanarak önlemler alınır.

5. Argon gazı tekrar by-pass hattına alınarak etan gazı açılır. Beslemedeki C₂H₆/Ar oranı 1/2 ve toplam besleme miktarı gaz kromatografi cihazının çıkışında 30 ml/dakika olacak şekilde ayarlanır.
6. Besleme akış hızı ayarlandıktan sonra reaktant by-pass hattına verilir ve tüp fırının sıcaklığı istenilen reaksiyon sıcaklığına ayarlanır.
7. Tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına geldiği zaman by-pass hattındaki besleme gaz karışımı sisteme verilerek gaz kromatografından zamana karşı kromatogramlar her yirmi dakikada bir üç saat süreyle alınır.

Katalitik aktivite sonuçları aşağıda formüle edilen etan dönüşümü, ürün seçicilikleri ve ürün verimleri açısından değerlendirilmiştir.

$$\text{C}_2\text{H}_6 \text{ Dönüşümü: } X_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}} - \text{C}_2\text{H}_6_{\text{çıkan}})}{\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}}} \times 100 \quad (3.3)$$

Ürünlerin etana göre seçicilikleri reaksiyon sonucu üretilen ürün miktarının tüketilen etan miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eş. 3.4 – 3.7).

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği: } S_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}} - \text{C}_2\text{H}_6_{\text{çıkan}})} \quad (3.4)$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ Seçiciliği: } S_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{\text{C}_2\text{H}_4}{(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}} - \text{C}_2\text{H}_6_{\text{çıkan}})} \quad (3.5)$$

$$\text{CH}_4 \text{ Seçiciliği: } S_{\text{CH}_4} = \frac{\text{CH}_4}{(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}} - \text{C}_2\text{H}_6_{\text{çıkan}})} \quad (3.6)$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ Seçiciliği: } S_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{\text{C}_2\text{H}_2}{(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}} - \text{C}_2\text{H}_6_{\text{çıkan}})} \quad (3.7)$$

Ürün verimleri reaksiyon sonucu üretilen ürün miktarının başlangıçtaki etan miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eş. 3.8 – 3.11).

$$\text{H}_2 \text{ Verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}}} \quad (3.8)$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ Verimi: } V_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}}} \quad (3.9)$$

$$\text{CH}_4 \text{ Verimi: } V_{\text{CH}_4} = \frac{\text{CH}_4}{\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}}} \quad (3.10)$$

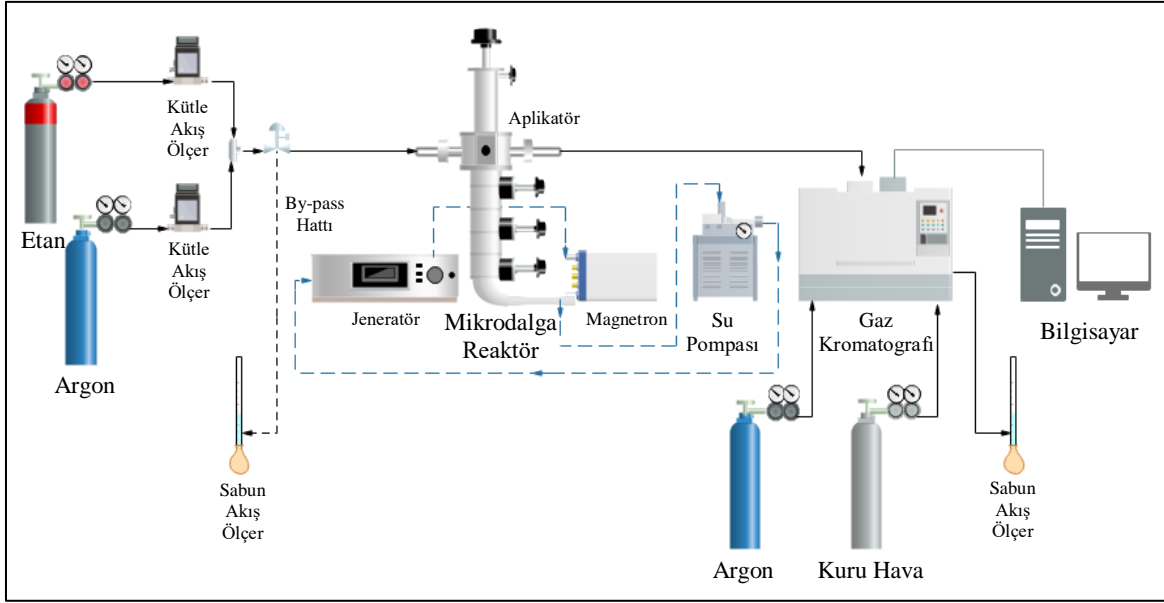
$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ Verimi: } V_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{\text{C}_2\text{H}_2}{\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}}} \quad (3.11)$$

Etan dehidrojenasyonunda test edilen katalizörler için belirlenen etan dönüşümü, ürün seçicilikleri ve ürün verimleri için yapılan örnek bir hesaplama EK-2’de verilmiştir.

3.3.2. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemi

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminin konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminden en önemli farkı ısıtmanın mikrodalga enerjisi ile sağlanmasıdır. Mikrodalga enerjisi katalizörün olduğu bölgeye odaklanarak yalnızca aktif katalizör yüzeyinin ısınması sağlanır. Konvansiyonel ısıtılmalı sistemde tüp fırının tamamı ısıtılırken mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde sadece katalizör bölgesinin ısıtılması ile enerji tasarrufu yapılmaktadır. Ayrıca bu reaktör sisteminde istenilen reaksiyon sıcaklığına hızla erişilmesi de enerji ve zaman tasarrufu sağlamaktadır. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde kullanılacak katalizörlerin mikrodalga enerjisini absorblayabilmesi için dielektrik katsayılarının yüksek olması gerekmektedir. Fakat tez çalışması kapsamında kullanılan silika destekli katalizörler mikrodalgayı yeterince absorblayamadığı için mikrodalga reseptörü olarak yüksek dielektrik katsayısına sahip karbon nanofiber malzemesi ile karıştırılarak kullanılmışlardır.

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemi; besleme gaz karışımının oluşturulduğu bölüm, cam kuvars reaktörün yerleştirildiği, mikrodalga enerjisi ile ısıtmanın sağlandığı mikrodalga reaktör bölümü ve çıkan ürünlerin analizinin gerçekleştirildiği gaz kromatografi cihazının olduğu bölüm olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminin şematik gösterimi

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde kullanılan tüm ekipmanlar konvansiyonel reaktör sistemi ile aynı olup sadece kullanılan reaktör farklıdır. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör SAIREM markalıdır ve kendi içerisinde jeneratör, magnetron ve kuvars cam reaktörün yerleştirildiği aplikatör olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Mikrodalga'nın gücü maksimum 2 kW enerji sağlayabilen jeneratörden ayarlanır. Magnetron, jeneratörden gönderilen doğru akımı mikrodalga enerjisine çevirir. Aplikatör ise kuvars reaktörün yerleştirildiği bölümdür. Aplikatörün üstünde ve altında bulunan mikrodalga ayarlayıcıları ise sıcaklığın ayarlanmasını ve mikrodalga'nın direkt olarak katalizör yatağına odaklanmasını sağlar. Sistemde ayrıca mikrodalga sisteminde bulunan hassas filamentleri korumak için soğutma amaçlı su pompası kullanılmaktadır ve katalizörün absorblayamadığı enerji soğutma suyu tarafından emilmektedir. Katalizör yatağının sıcaklık ölçümü Raytek M13 markalı kızılötesi pirometre yardımı ile direkt olarak katalizör yatağına bakan oyuktan 2 cm'lik bir mesafeden yapılmıştır. Kullanılan kızılötesi pirometre katalizör yatağının ortalama sıcaklığını gösterdiğinden mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemindeki reaksiyon sıcaklıkları ölçülebilen sıcaklıklardır.

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu aşağıdaki basamaklar izlenerek gerçekleştirilmiştir:

1. 0,05 g toz katalizör ve 0,05 g karbon nanofiber karıştırılarak filtreli cam kuvars reaktöre konulur.

2. Cam kuvars reaktör reaksiyon sıcaklığını sağlayacak olan mikrodalga reaktörün aplikatör bölümüne katalizör yatağı tam olarak sıcaklık ölçümü yapılacak oyuğa denk gelecek şekilde yerleştirilir.
3. Magnetron içerisindeki hassas filamentleri korumak için kullanılan su pompası çalıştırılarak su sıcaklığı 16°C'ye ayarlanır.
4. Argon gazı açılarak akış hızı by-pass hattında ayarlanarak sisteme verilir. Gaz kromatografi çıkışından argon gazının akış hızı ölçülerek sistem kontrolü yapılır.
5. Mikrodalga reaktörün jeneratörü açılarak katalizöre gönderilecek enerji kW cinsinden ayarlanır. İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşmak ve mikrodalga enerjisinin tam olarak katalizör bölgesine odaklanması için mikrodalga ayarlayıcıları kullanılır. Mikrodalga reaktörün ayarlanması yapıldıktan sonra jeneratör kapatılır. Argon gazı tekrar by-pass hattına verilir.
6. Gaz kromatografi cihazı için referans ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan argon gazı açılarak akış hızı 30 ml/dakika olarak ayarlanır. Gaz kromatografi cihazı açılarak fırın sıcaklığı 38°C'den 24,1°C/dakika artış hızında 110°C'ye, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200°C'ye ayarlanır.
7. Akış by-pass hattında iken etan gazı açılarak besleme gaz karışımının akış hızı alikonma süresi 18 000 ml/h.g_{cat} olacak şekilde ayarlanır. Mikrodalga reaktörün jeneratörü reaksiyon sıcaklığının sağlanması için tekrar açılır.
8. Besleme gaz karışımı by-pass hattından mikrodalga reaktöre verilerek üç saat boyunca, yirmi dakikada bir gaz kromatografi cihazından kromatogramlar alınır.

3.3.3. Membran reaktör sistemi

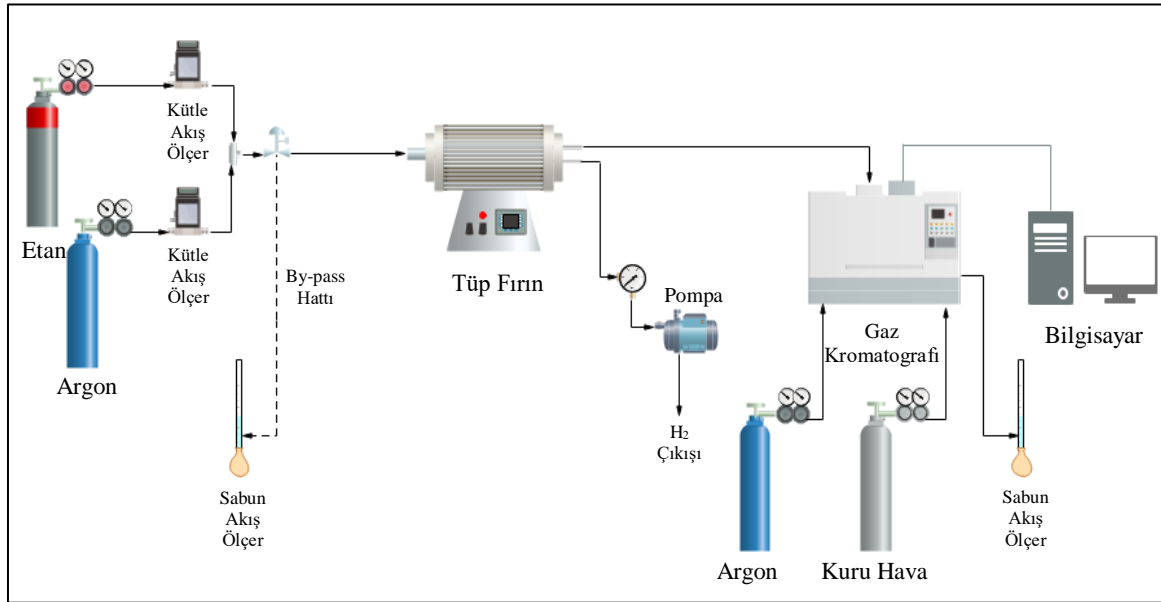
Tez çalışması kapsamında etan dehidrojenasyonunun termodinamiksel limitasyonlarının aşılması ve saf olarak hidrojen elde edilmesi amacıyla hidrojene %100 seçici paladyum içerikli membran reaktör sistemi kurulmuştur. Etan dehidrojenasyonu endotermik bir denge reaksiyonudur. Pd membran içeren reaktör sistemi kullanılarak reaksiyon sırasında oluşan hidrojenin ortamdan uzaklaştırılması ile Le Chatelier ilkesi gereği reaksiyon ürünler yönüne kaydırılır. Böylece etan dönüşümü ve ürün veriminin artırılması amaçlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında kullanılan paladyum içerikli membran reaktör REB Research& Consulting firmasından hazır olarak alınmıştır. Paslanmaz çelikten yapılan reaktörün bir girişi iki çıkışı vardır (Resim 3.1). Reaktör çıkışından ürünler alınır ve çıkışın birine vakum

uygulanarak hidrojen gazı diğer ürünlerden ve dönüşmemiş etandan ayrılır. Membran reaktör istenilen reaksiyon sıcaklığına yatay tüp fırın kullanılarak ısıtılmıştır. Membran reaktör sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.8’de verilmiştir.



Resim 3.1. Paladyum içerikli membran reaktör



Şekil 3.8. Membran reaktör sisteminin şematik gösterimi

Membran reaktör paladyum metali içerdiğinden etan dehidrojenasyonundaki aktivitesi 0,5 g kuvars cam ile doldurularak vakum uygulaması olmaksızın incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda metan ve karbonun oluştuğu ve biriken karbonun membranın aktif yüzeylerini tıkadığı görülmüştür. Bu nedenle membran reaktör sisteminde katalizörlerin aktiviteleri incelenmemiştir. Kuvars cam varlığında 650°C sıcaklıkta etan dehidrojenasyonu yürütülmüştür. Ayrıca sıcaklık taraması gerçekleştirilmiştir.

Membran reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu aşağıdaki basamaklar izlenerek yürütülmüştür:

1. 0,5 g kuvars cam alınarak membran reaktör içerisine konulur.

2. Membran reaktör reaksiyon sıcaklığını sağlayacak tüp fırına yerleştirilir.
3. Reaksiyona başlamadan önce besleme gaz karışımı by-pass hattında ayarlanır. Argon gazı açılarak akış hızı 40 ml/dakika'ya ayarlanır. Etan gazı açılarak akış hızı 20 ml/dakika'ya ayarlanır.
4. Etan gazı kapatılarak argon gazı membran reaktöre verilir.
5. Tüp fırının sıcaklığı istenilen reaksiyon sıcaklığına getirilir.
6. Akış hızı ayarlanmış olan etan gazı açılarak reaksiyon başlatılır.
7. Vakum uygulaması reaksiyon boyunca yapılmaz.
8. Çıkıştaki ürün analizleri gaz kromatografi cihazıyla yapılır.

Çalışma kapsamında konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde test edilen katalizörler Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde test edilen katalizörler

Katalizör	Reaktör Sistemi	
	Konvansiyonel Isıtmalı	Mikrodalga Isıtmalı
SBA-15	✓	
5Cr@SBA-15	✓	✓
5Mo@SBA-15	✓	✓
25Mo@SBA-15		✓
10Zr-SBA-15	✓	
5Cr@10Zr-SBA-15	✓	

Etan dehidrojenasyonunun tüm reaktör sistemlerindeki test sonuçları ayrıntılı olarak “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölüm, çalışma kapsamında sentezlenen SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları ve etan dehidrojenasyonu ile hidrojen ve etilen üretmek amacıyla üç farklı reaktör sisteminde yürütülen test sonuçları olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır.

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen mezogözenekli SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli katalizörlerin fiziksel ve yapısal özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen karakterizasyon sonuçları alt başlıklar halinde detaylı olarak verilmiştir.

4.1.1. SBA-15 malzemelerinin karakterizasyonu

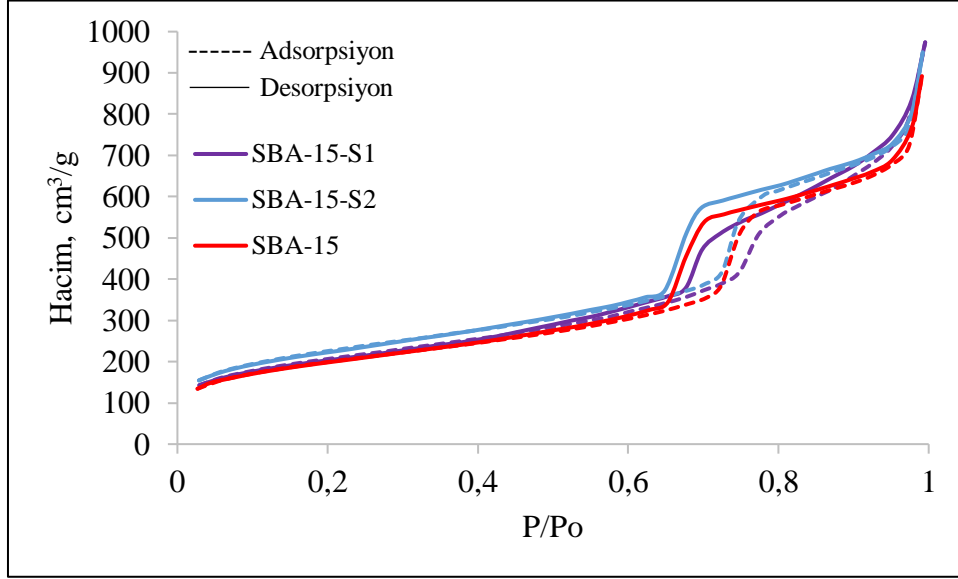
Bu bölümde hidrotermal yöntem ile sentezlenen saf SBA-15 malzemelerinin karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan sentez yönteminin tekrarlanabilirliğini göstermek ve aynı özellikte malzeme elde edilebilmesi amacıyla tekrar sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ilk iki set malzeme SBA-15-S1 ve SBA-15-S2 olarak adlandırılmıştır ve sentezlenen tüm setler birleştirilerek tek bir set SBA-15 malzemesi elde edilmiştir. Malzemelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen SBA-15 malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Hazırlanan malzemelerin BET çoklu nokta yüzey alanları, ortalama gözenek çapları ve gözenek hacimleri birbirine yakındır ve bu da sentez yönteminin tekrarlanabilirliğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. SBA-15 malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

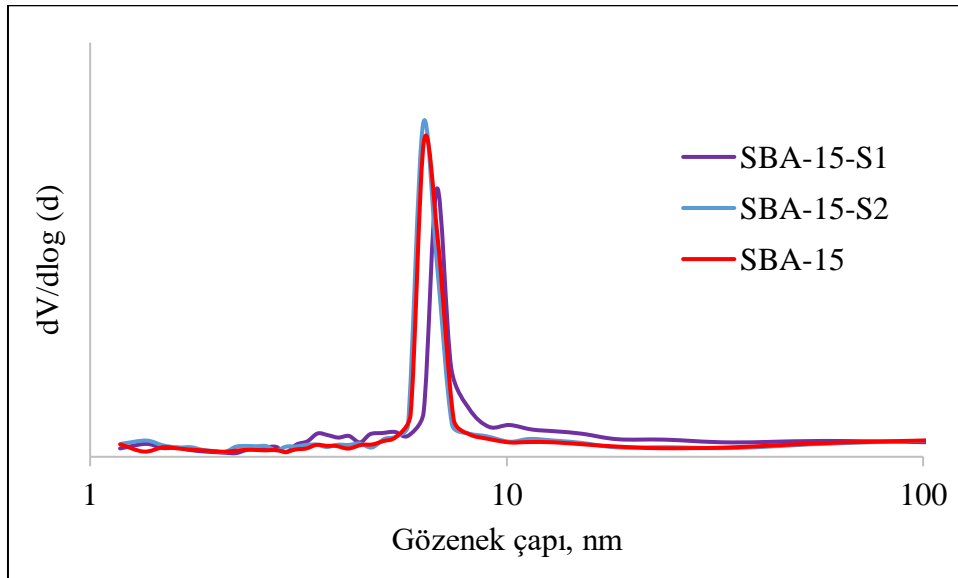
Numune adı	BET çoklu nokta yüzey alanı, m ² /g	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cc/g
SBA-15-S1	716	8,95	1,50
SBA-15-S2	781	8,09	1,47
SBA-15	691	8,08	1,38

SBA-15 malzemelerinin farklı bağıl basınçlarda belirlenen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de verilmiştir. Elde edilen izotermi Tip IV ile uyumlu olup mezogözenekli yapıya sahip olduklarını göstermektedir.



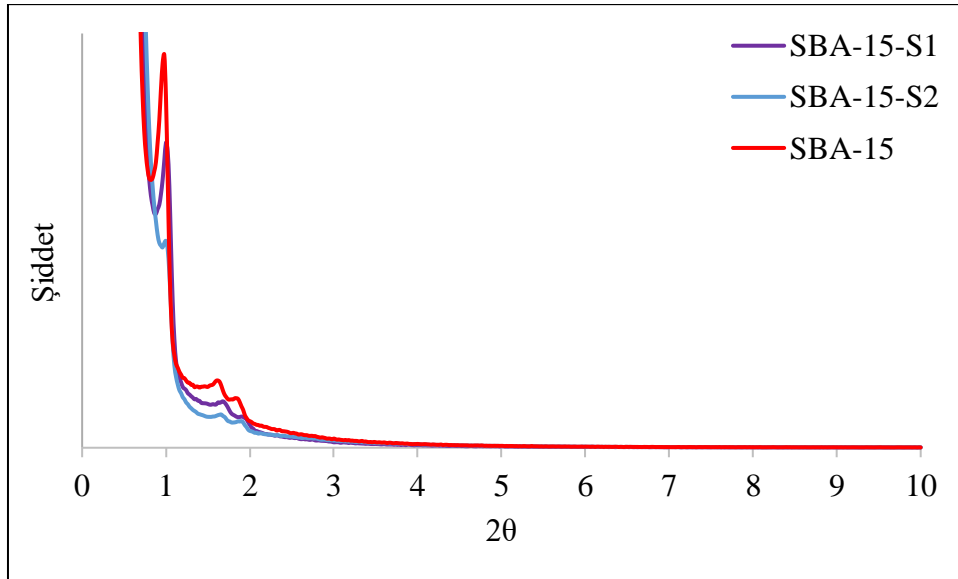
Şekil 4.1. SBA-15 malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

BJH yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımları Şekil 4.2’de verilmiştir. Gözenek çap dağılım grafikleri de malzemelerin mezogözenekli yapıda olduklarını desteklemekte ve tek tip düzenli gözenek yapısına sahip olduklarını göstermektedir.



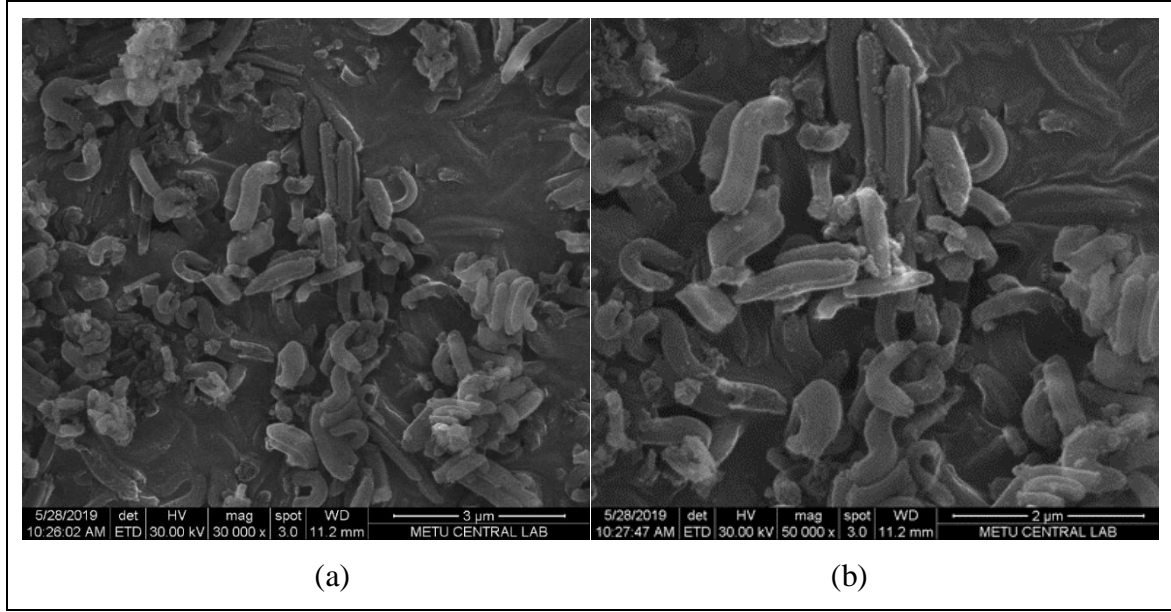
Şekil 4.2. SBA-15 malzemelerinin gözenek çap dağılımları

SBA-15 malzemelerinin kristal yapısının belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizi sonucunda elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Mezogözenekli malzemelerde 2θ ’da 10° ’den daha düşük kırınım açılarında pikler görülmektedir. Geniş açı aralığında ise gözenek duvarlarının amorf yapısı nedeniyle pik gözlemlenmez [41]. Bu nedenle XRD analizleri yorumlanırken 2θ kırınım açısında $1-10^\circ$ aralığındaki kırınım desenleri kullanılmıştır. Kırınım desenleri yorumlanırken Meynen ve diğerlerinin (2009) yaptıkları çalışmadan faydalanılmıştır [41]. Dar açı aralığında SBA-15 malzemesine ait üç karakteristik pikin oluştuğunu yaptıkları çalışmada belirlemişlerdir. Çalışma kapsamında hidrotermal yöntemle sentezlenen SBA-15 malzemelerinin iki boyutlu hekzagonal yapısının oluştuğunu gösteren pik 2θ : $0,9-1^\circ$ aralığında, diğer iki karakteristik pik ise $1,6-1,7^\circ$ ve $1,8-2^\circ$ aralığında bulunmaktadır. Elde edilen XRD kırınım desenleri literatür ile uyumlu olup başarılı bir şekilde SBA-15 malzemeleri sentezlenmiştir. Ayrıca tekrar sentezlenen SBA-15 ve karışım SBA-15 malzemesi aynı özellikte X-ışını kırınım deseni göstermiştir (Şekil 4.3). X-ışını kırınım desenleri aynı özelliklerde malzemelerin tekrar başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.3. SBA-15 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

SBA-15 malzemesinin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Sentezlenen SBA-15 malzemesinin SEM görüntüsü Resim 4.1’de verilmiştir. SEM görüntüsünde, SBA-15 malzemesinin çubuk gibi uzanmış partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Başarı ile sentezlenen malzemenin SEM görüntüsü literatür ile uygunluk göstermektedir [41].

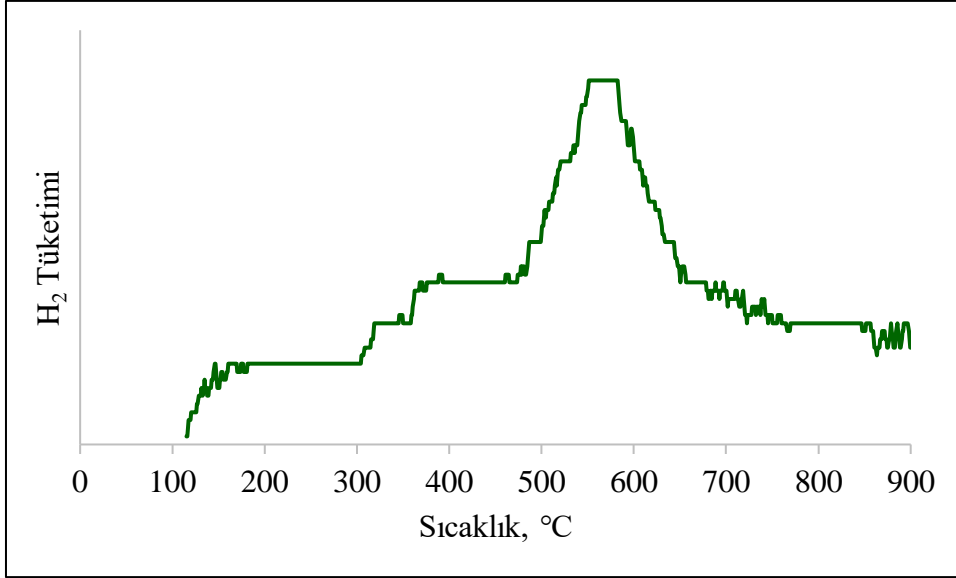


Resim 4.1. SBA-15 malzemesinin a) 30 000, b) 50 000 büyütmede SEM görüntüleri

4.1.2. Cr içerikli SBA-15 katalizörünün karakterizasyonu

Çalışma kapsamında etan dehidrojenasyonunda aktivitesinin incelenmesi amacıyla kütlece %5 krom içerikli 5Cr@SBA-15 malzemesi emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizörün TPR, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM, ICP-MS ve EDS analizleri yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Katalizörün indirgenme sıcaklığının belirlenmesi için kalsinasyon işlemi sonrası sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi gerçekleştirilmiştir. 5Cr@SBA-15 katalizörünün TPR analizinde yaklaşık 550°C’de indirgenme piki verdiği görülmektedir (Şekil 4.4). Zhang ve diğerleri (2008) yaptıkları çalışmada Cr içerikli SBA-15 malzemelerinin 450-600°C arasında indirgendiğini belirtmişlerdir. Elde edilen indirgenme piki literatür ile uygunluk göstermekte ve bu pikin Cr⁶⁺ → Cr³⁺ reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir [47]. 5Cr@SBA-15 katalizörü reaksiyon sıcaklıkları da düşünülerek 750°C sıcaklıkta indirgenmiş ve tüm karakterizasyon analizleri indirgenmiş numuneye yapılmıştır.



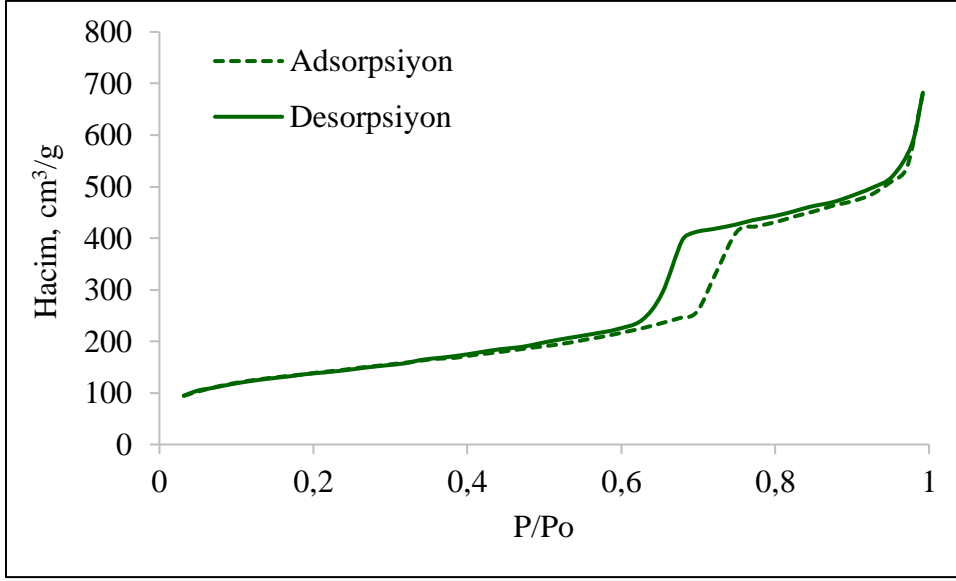
Şekil 4.4. 5Cr@SBA-15 katalizörünün TPR analizi

5Cr@SBA-15 malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucu elde edilen özellikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Saf SBA-15 malzemesine krom ilavesi yüzey alanını $691 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan $482 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a düşürmüştür. Yüzey alanındaki azalmanın metal ilavesiyle birlikte SBA-15 destek malzemesinde bulunan bazı gözeneklerin kapanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gözenek çapı ve hacmindeki azalışlar da gözeneklerin kapandığı yorumunu desteklemektedir.

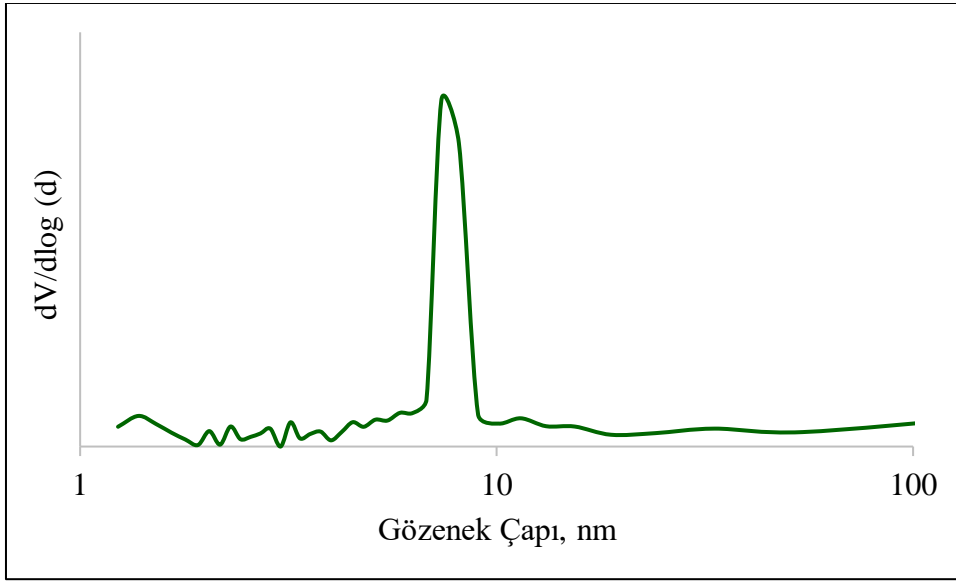
Çizelge 4.2. SBA-15 ve 5Cr@SBA-15 katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

Numune adı	BET çoklu nokta yüzey alanı, m^2/g	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cc/g
SBA-15	691	8,08	1,38
5Cr@SBA-15	482	7,37	1,07

5Cr@SBA-15 katalizörünün N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.5’de, BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çap dağılımı ise Şekil 4.6’da verilmiştir. Elde edilen izoterm IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV ile uyumlu olup, katalizörün mezogözenekli yapıda olduğu belirlenmiştir. Gözenek çap dağılım grafiği ise tek tip düzenli gözenek çap dağılımına sahip olduğunu göstermektedir.

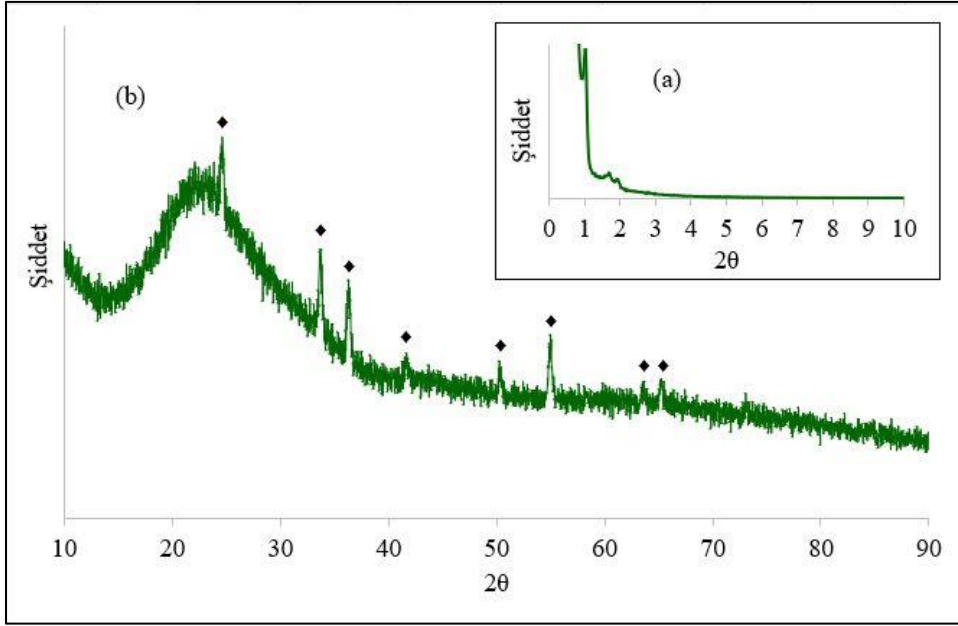


Şekil 4.5. 5Cr@SBA-15 katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.6. 5Cr@SBA-15 katalizörünün gözenek çap dağılımı

5Cr@SBA-15 katalizörünün XRD analizi sonucunda elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Dar açı aralığında (2θ : 1-10°) görülen SBA-15’e ait üç karakteristik pik (2θ : 1,02°; 1,68° ve 1,94°), hekzagonal ve mezogözenekli yapının korunduğunun göstergesidir. Geniş açı aralığında ise Cr_2O_3 (Eskolaite) bileşiğine ait karakteristik pikler (2θ : 24,62°; 33,77°; 36,26°; 41,44°; 50,36°; 54,90°; 63,50° ve 65,05°) görülmektedir. Cr_2O_3 bileşiğine ait XRD kartı EK-3’de verilmiştir. TPR analizinde Cr^{6+} fazının 550°C sıcaklıkta Cr^{3+} fazına indirgenmediği belirlenmiş olup bu sonuç XRD analizi ile desteklenmiştir.



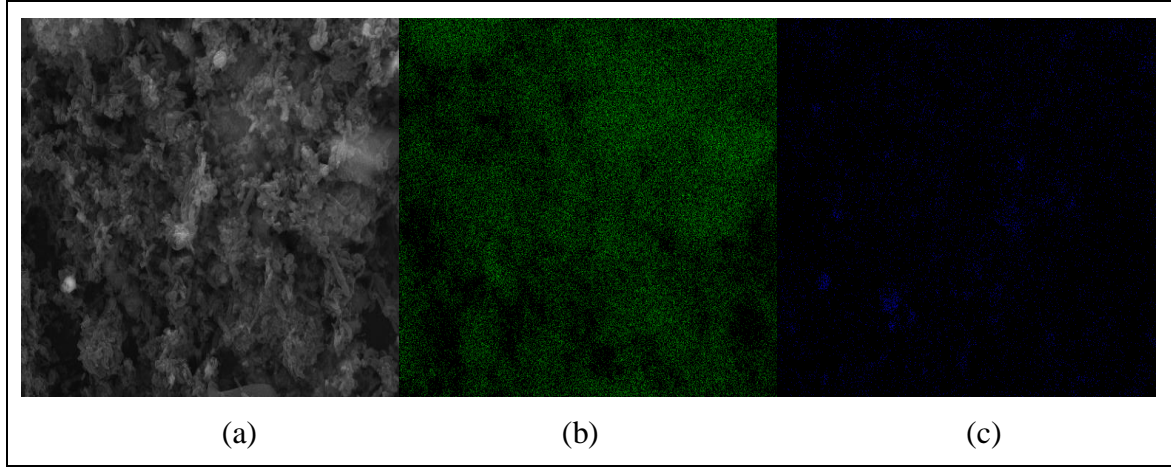
Şekil 4.7. 5Cr@SBA-15 katalizörünün a) dar açı b) geniş açı aralığındaki X-ışını kırınım deseni (◆: Cr₂O₃)

5Cr@SBA-15 malzemesinin kristal boyutunun hesaplanması için Cr₂O₃ bileşiğinin ana karakteristik piki olan $2\theta: 33,70^\circ$ kullanılmıştır. Scherrer yasası (Eş 3.2) kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda kristal boyut 28,3 nm bulunmuştur. Scherrer yasası ile yapılan örnek bir hesaplama EK-4’te verilmiştir. XRD verilerinin Bragg yasası (Eş. 3.1) ile yorumlanması sonucunda elde edilen d değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. 5Cr@SBA-15 katalizörünün XRD analizi

Numune			Cr ₂ O ₃ (Eskolaite) [48]		
2θ	d (Å)	I/I ₀	2θ	d (Å)	I/I ₀
24,62	3,61	72	24,50	3,63	75
33,77	2,65	100	33,54	2,67	100
36,26	2,48	64	36,20	2,48	95
41,44	2,18	66	41,48	2,18	40
50,36	1,81	11	50,10	1,82	40
54,90	1,67	50	54,94	1,67	90
63,50	1,46	50	63,44	1,47	25
65,05	1,43	51	65,20	1,43	40

Resim 4.2’de 5Cr@SBA-15 katalizörünün SEM-EDX haritalama analizi verilmiştir. Görüntülerden krom metalinin yapıya homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



Resim 4.2. 5Cr@SBA-15 katalizörünün SEM-EDX analizi a) 10 000 büyütmede SEM görüntüsü b) Si haritası (yeşil noktalar silisyuma aittir) c) Cr haritası (mavi noktalar kroma aittir)

5Cr@SBA-15 katalizörüne istenilen oranda metal yüklemesinin gerçekleştirilebildiğinin belirlenmesi amacıyla ICP-MS ve EDS analizleri yapılmıştır. EDS analizi iki bölgeden alınarak ortalaması alınmıştır. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir. EDS analiz grafiği ise EK-5’de verilmiştir. EDS yüzey morfolojisini incelemeye yönelik olduğundan ve hata payı yüksek bir analiz tekniği olduğundan ICP-MS sonucu ile farklılık göstermektedir.

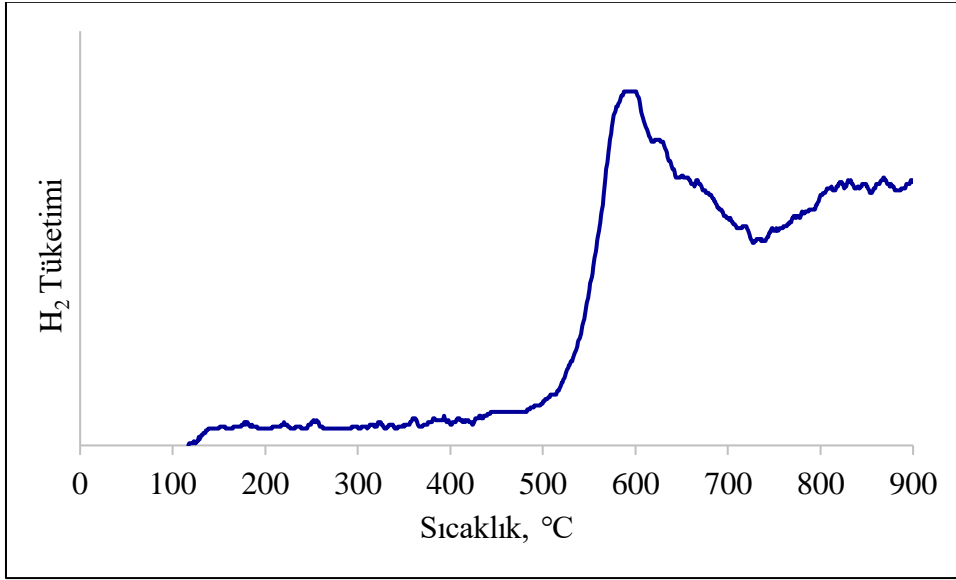
Çizelge 4.4. 5Cr@SBA-15 katalizörünün ICP-MS ve EDS sonucu

Katalizör	Kütlece %Cr Miktarı		
	Sentez Çözeltisi	ICP-MS	EDS
5Cr@SBA-15	5	3,6	6,2

4.1.3. Mo içerikli SBA-15 katalizörlerinin karakterizasyonu

Çalışma kapsamında etan dehidrojenasyonunda aktivitelerinin incelenmesi amacıyla kütlece %5 ve %25 molibden içerikli 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 malzemeleri emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizörlerin TPR, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM, ICP-MS ve EDS analizleri yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Kalsinasyon sonrası 5Mo@SBA-15 katalizörünün indirgenme sıcaklığının belirlenmesi için sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi gerçekleştirilmiştir. Gutiérrez ve diğerleri (2007), Mo içerikli SBA-15 katalizörü varlığında yaptıkları TPR çalışmasında 572°C ve 740°C’de olmak üzere iki basamaklı indirgenme piki gözlemlemişlerdir. İlk basamakta $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ ’ya, ikinci basamakta ise $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$ ’a indirgenmektedir [49]. Şekil 4.8’de verilen 5Mo@SBA-15 katalizörünün TPR analizinde 500°C ve 700°C’den başlayan iki pik elde edilmiştir. Elde edilen indirgenme pikleri literatür ile uygunluk göstermektedir. 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörleri reaksiyon sıcaklıkları da düşünülerek 750°C sıcaklıkta indirgenmiş ve tüm karakterizasyon analizleri indirgenmiş numunelere yapılmıştır.



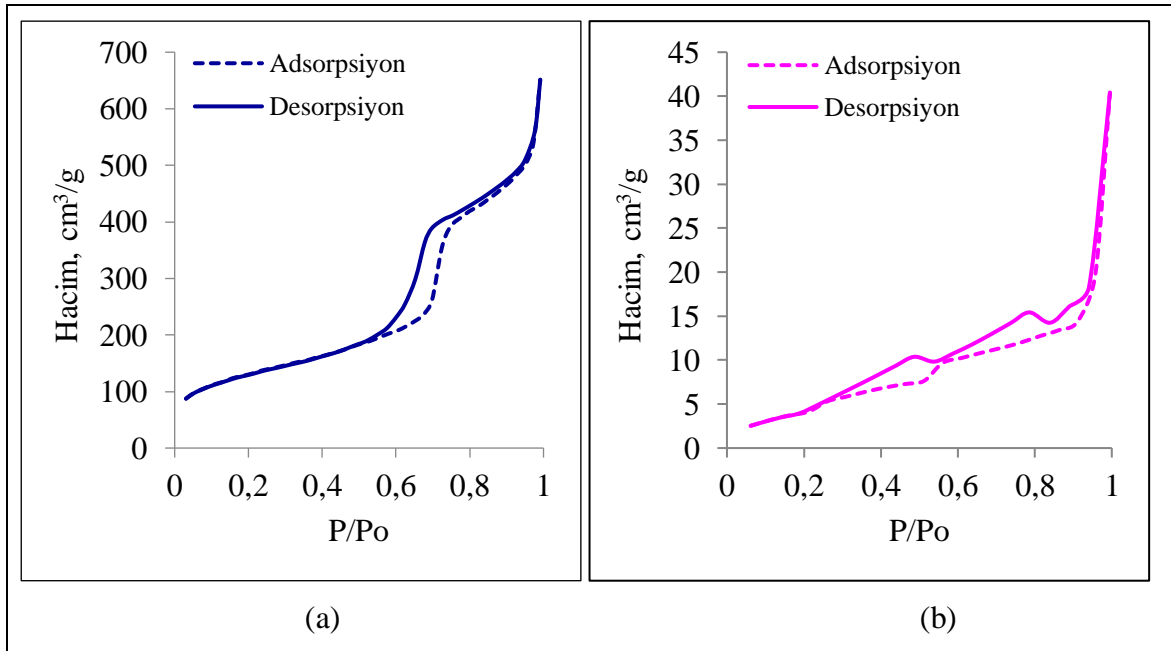
Şekil 4.8. 5Mo@SBA-15 katalizörünün TPR analizi

5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir. SBA-15 destek malzemesine kütlece %5 krom ilavesi ile yüzey alanı 691 m^2/g ’dan 458 m^2/g ’a düşerken, metal oranının kütlece %25’e çıkması ile yüzey alanı 16 m^2/g ’a kadar düşmüştür. Metal ilavesindeki artışla SBA-15 destek malzemesinin gözeneklerinin kapanmasından kaynaklı olarak yüzey alanı azalmıştır. 25Mo@SBA-15 katalizörünün ortalama gözenek çapının 2,25 nm’ye kadar azalması bu yorumu desteklemektedir.

Çizelge 4.5. SBA-15 ve Mo içerikli SBA-15 katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

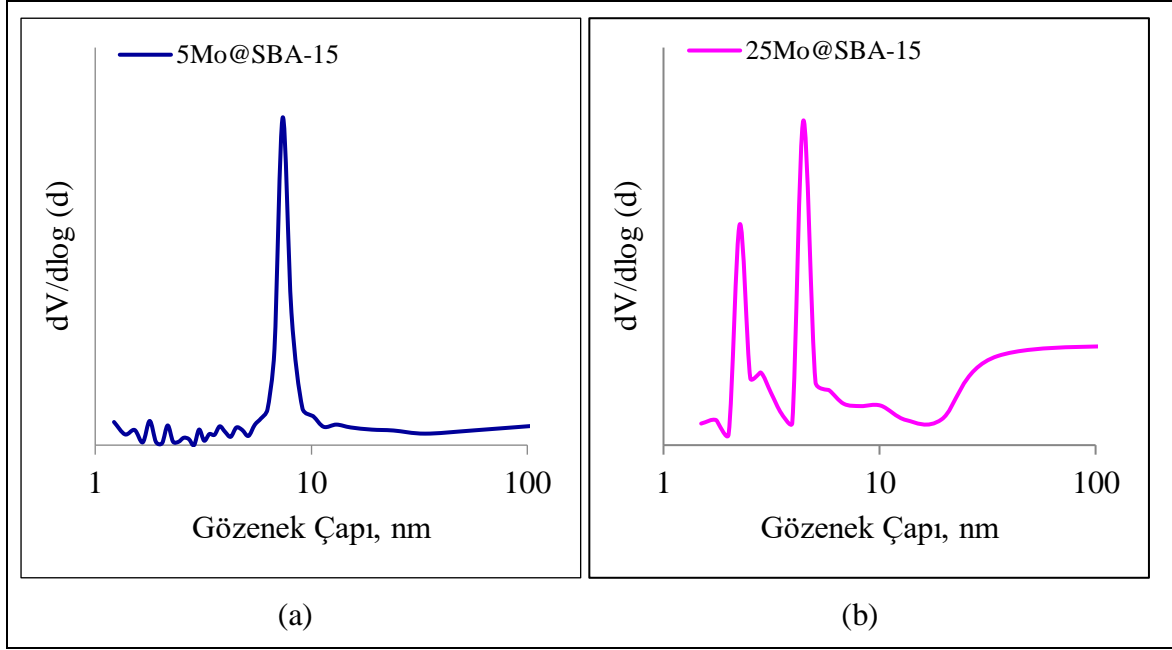
Numune adı	BET çoklu nokta yüzey alanı, m ² /g	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cc/g
SBA-15	691	8,08	1,38
5Mo@SBA-15	458	7,38	1,03
25Mo@SBA-15	16	2,25	6,68

Molibden içerikli SBA-15 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.9’da verilmiştir. Elde edilen izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV ile uyumludur. İçerdikleri molibden miktarları farklı olan katalizörlerin sergiledikleri histerisis davranışları ise farklıdır. 5Mo@SBA-15 katalizörü H1 tipi histerisis gösterirken, 25Mo@SBA-15 katalizörü H3 tipi histerisis davranışı sergilemektedir. H1 histerisis malzemenin düzenli gözenek çap dağılımına sahip olduğunu, H3 tipi ise dar gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



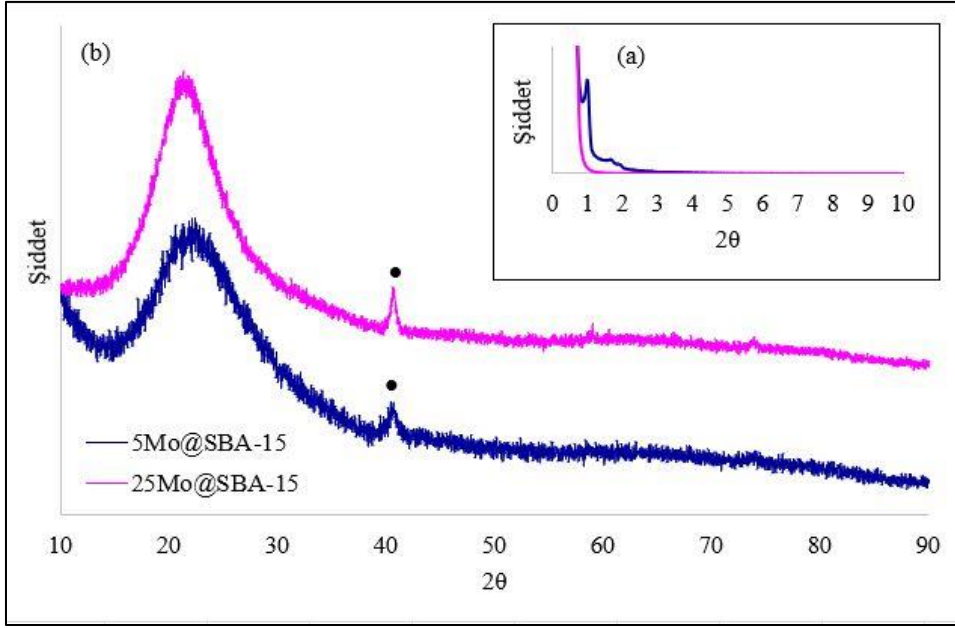
Şekil 4.9. a) 5Mo@SBA-15, b) 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri

5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çap dağılımı grafikleri Şekil 4.10’da verilmiştir. 5Mo@SBA-15 katalizörü tek tip düzenli gözenek çap dağılımı gösterirken, 25Mo@SBA-15 katalizörü iki tip gözenek yapısına sahiptir.



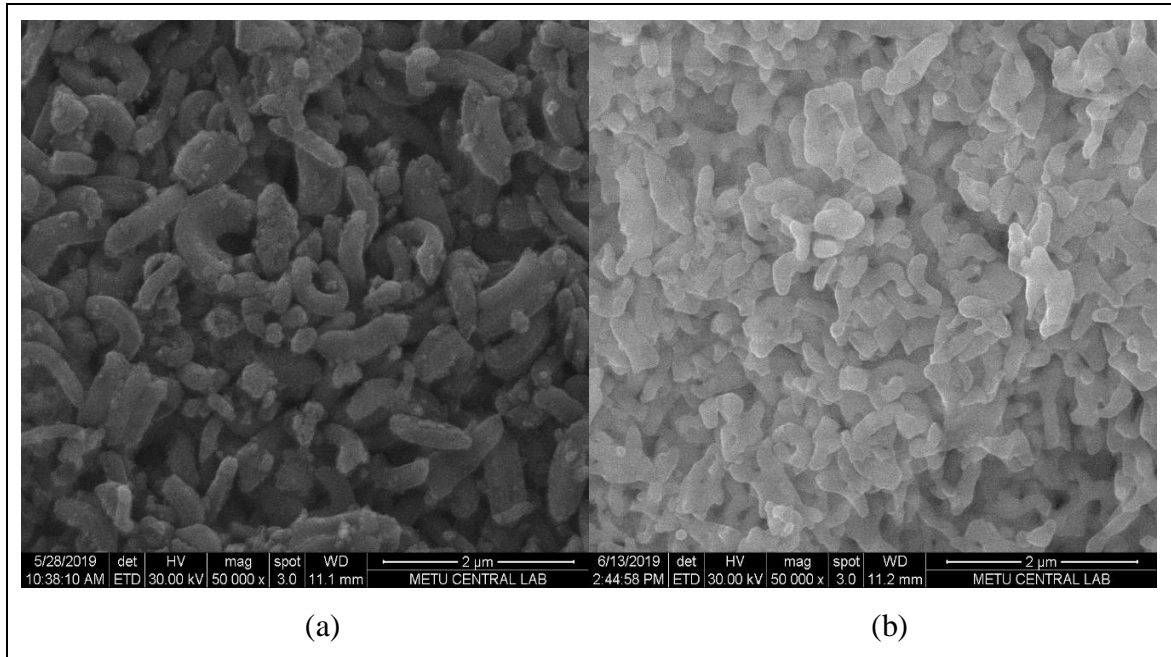
Şekil 4.10. a) 5Mo@SBA-15, b) 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin gözenek çap dağılımları

Mo içerikli SBA-15 katalizörlerinin kristal yapısını belirlemek için yapılan XRD analizi sonucunda elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.11’de verilmiştir. Dar açı aralığında kütlece %5 molibden içerikli 5Mo@SBA-15 katalizöründe elde edilen SBA-15’e ait üç karakteristik pik hekzagonal yapının korunduğunu göstermektedir. Metal oranı %25’e çıkarıldığında ise dar açı aralığında herhangi bir pik elde edilememiştir. Geniş açı aralığında literatürde metalik molibdene ait olan üç karakteristik pik mevcuttur ve ana pik 2θ : 40,50 ve d değeri 2,22 Å olarak verilmiştir [50]. 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin geniş açılı X-ışını kırınım deseninde sırasıyla 2θ : 40,55 ve 40,62’de metalik molibdene ait pikler elde edilmiştir. TPR analizinde molibden oksitin 740°C sıcaklıkta metalik molibdene indirgenebildiği belirlenmiş olup bu sonuç XRD analizi ile de desteklenmiştir. XRD verilerinin Bragg yasası (Eş 3.1) ile yorumlanması sonucunda d değerleri 2,22 Å olarak bulunmuştur. Elde edilen değerlerin literatür ile uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Scherrer yasası (Eş 3.2) kullanılarak hesaplanan kristal boyutları ise 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörleri için sırasıyla 11,2 nm ve 14 nm’dir.



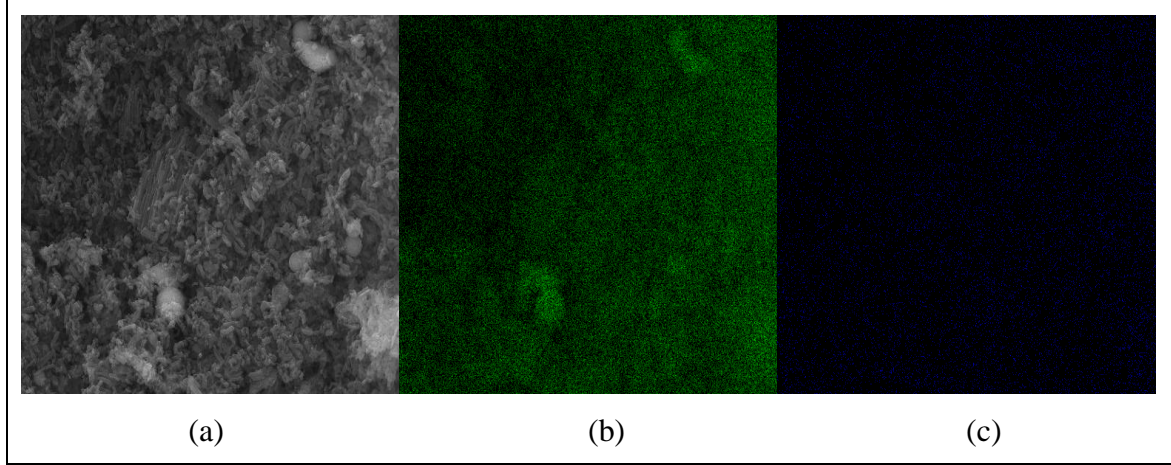
Şekil 4.11. Mo içerikli SBA-15 katalizörlerinin a) dar açı b) geniş açı aralığındaki X-ışını kırınım desenleri (●: Mo)

Molibden içerikli SBA-15 katalizörlerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla çekilen SEM görüntüleri SBA-15'in çubuk şeklindeki yapısının her iki katalizörde de korunduğunu göstermiştir (Resim 4.3).



Resim 4.3. a) 5Mo@SBA-15 b) 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin 50 000 büyütmede SEM görüntüleri

5Mo@SBA-15 katalizörünün SEM görüntüsü, Si ve Mo metallere SEM-EDX haritası Resim 4.4’de verilmiştir. Harita molibden metalinin yapıya homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

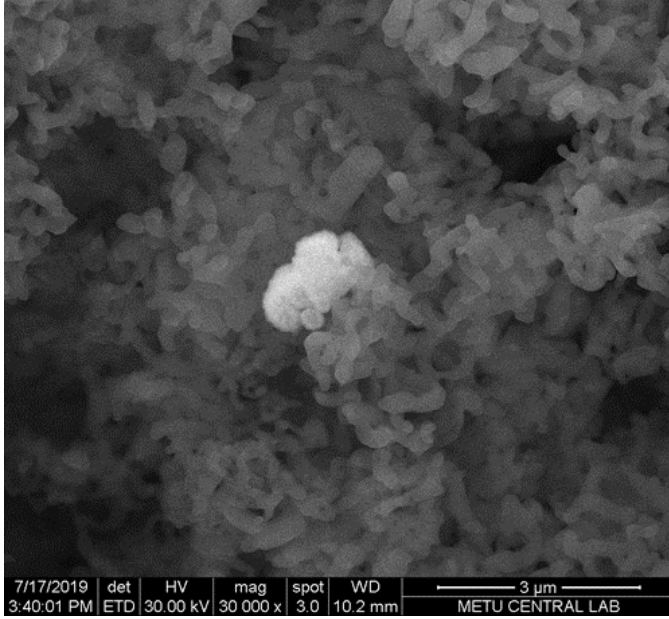


Resim 4.4. 5Mo@SBA-15 katalizörünün SEM-EDX analizi a) 10 000 büyütmede SEM görüntüsü b) Si haritası (yeşil noktalar silisyuma aittir) c) Mo haritası (mavi noktalar molibdene aittir)

SBA-15 destekli molibden içerikli katalizörlere istenilen oranda metal yüklemesinin gerçekleştirilebildiğinin belirlenmesi amacıyla ICP-MS ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. ICP-MS ve EDS analizi ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir. 5Mo@SBA-15 katalizörü için EDS analizi iki bölgeden alınarak ortalaması alınmıştır. 5Mo@SBA-15 katalizörünün ICP-MS ve EDS sonuçları birbirine yakın olarak bulunmuştur ve istenilen oranda metalin başarılı bir şekilde yüklenebildiği belirlenmiştir. 25Mo@SBA-15 katalizörü içinse EDS analizi tek bölgeden alınmış ve alınan bölgenin SEM görüntüsü Resim 4.5’de verilmiştir. SBA-15 destek malzemesine kütlece %25 molibden yüklemesi aglomerasyona neden olmuştur. Bu nedenle 25Mo@SBA-15 katalizörünün ICP-MS sonucu %2,5 Mo tespit edilirken, EDS analizi sonucunda %20,6 Mo tespit edilebilmiştir. Her iki katalizör için elde edilen EDS grafikleri EK-6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin ICP-MS ve EDS sonuçları

Katalizör	Kütlece %Mo Miktarı		
	Sentez Çözeltilisi	ICP-MS	EDS
5Mo@SBA-15	5	4,9	5,5
25Mo@SBA-15	25	2,5	20,6



Resim 4.5. 25Mo@SBA-15 katalizörünün EDS analizinin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü

4.1.4. 10Zr-SBA-15 malzemesinin karakterizasyonu

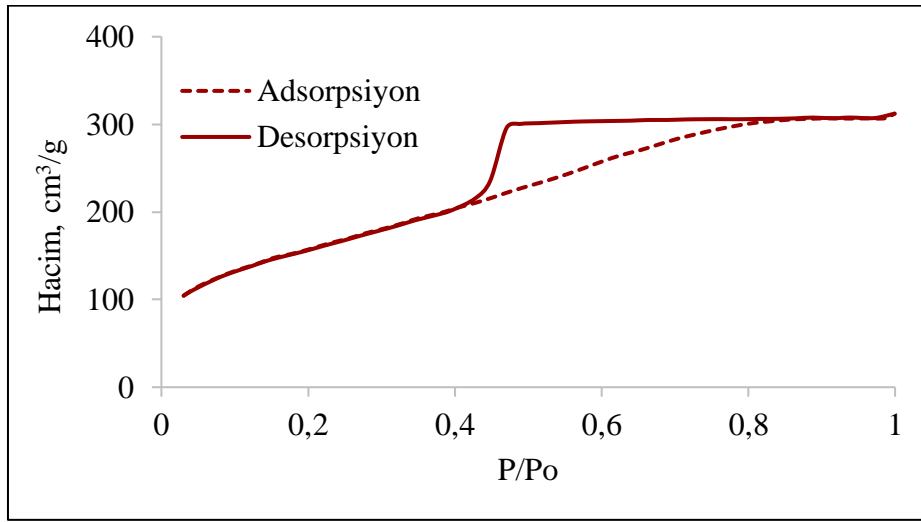
Tek-kap hidrotermal yöntemle sentezlenen molce %10 Zr içeren SBA-15 malzemesinin yapısal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen 10Zr-SBA-15 malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.7’de verilmiştir. SBA-15’in yapısına doğrudan zirkonyum ilavesi 691 m²/g olan yüzey alanını 564 m²/g’a düşürmüştür.

Çizelge 4.7. Saf SBA-15 ve 10Zr-SBA-15 malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

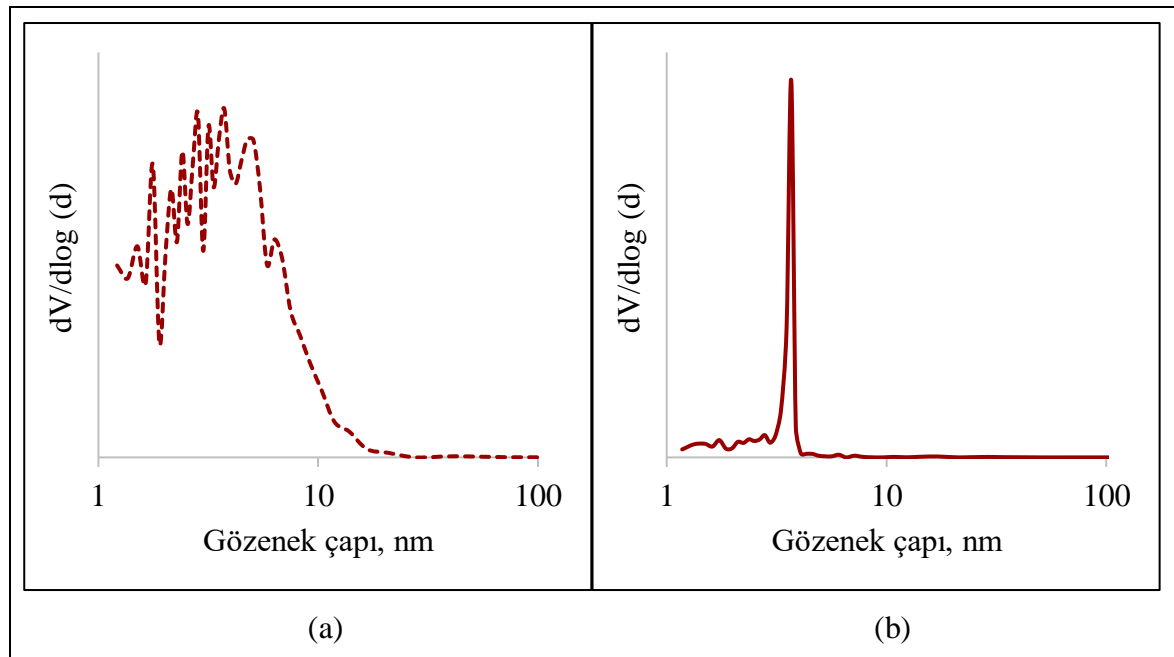
Numune adı	BET çoklu nokta yüzey alanı, m ² /g	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cc/g
SBA-15	691	8,08	6,33	1,38
10Zr-SBA-15	564	1,77	3,69	0,50

10Zr-SBA-15 malzemesinin farklı bağıl basınçlarda belirlenen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.12’de, BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon ve desorpsiyon gözenek çap dağılımları Şekil 4.13’de verilmiştir. Elde edilen izoterm Tip IV ile uyumludur ve malzemenin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon gözenek çap dağılım grafiğinde ise malzeme yapısında düzenli olmayan hem mikro hem de mezogözenekler olduğu belirlenmiştir. Desorpsiyon gözenek çap dağılımı ise malzemenin

tek tip düzenli gözenek çap dağılımına sahip olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.7'de gösterildiği gibi SBA-15 malzemesi 8,08 nm adsorpsiyon ortalama gözenek çapı ile mezogözenekli bir malzemedir. 10Zr-SBA-15 malzemesi ise 1,77 nm ortalama gözenek çapı ile mikrogözenekli malzemeler sınıflandırmasına girmektedir. Fakat desorpsiyon ortalama gözenek çap dağılımı ise 3,69 nm olarak bulunmuştur. Bu farklılık adsorpsiyonun gözeneklerin doldurulması ile gerçekleşirken, desorpsiyon işleminin aynı gözeneklerden ani olarak boşalmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle desorpsiyon işlemi adsorpsiyon işlemine göre daha sıkı bir gözenek çapı dağılımı göstermesine neden olmaktadır.

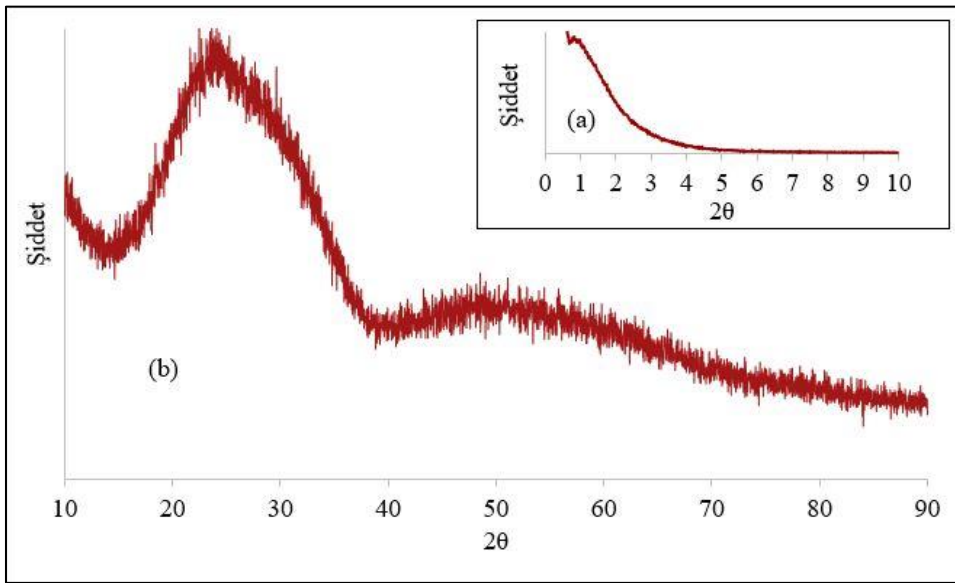


Şekil 4.12. 10Zr-SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



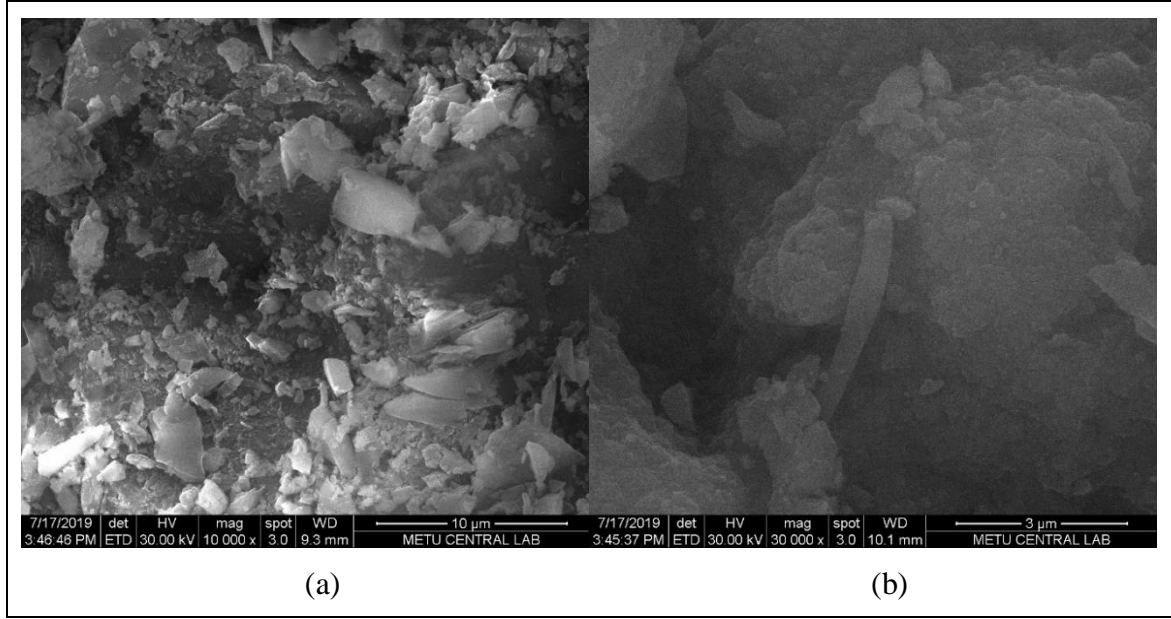
Şekil 4.13. 10Zr-SBA-15 malzemesinin a) adsorpsiyon b) desorpsiyon gözenek çap dağılımı

10Zr-SBA-15 malzemesinin kristal yapısının belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizi sonucunda elde edilen X-ışını kırınım deseni Şekil 4.14'de verilmiştir. Dar açı aralığında SBA-15 malzemesinin hekzagonal yapısının oluştuğunu gösteren 2θ : $0,90^\circ$ kırınım değerindeki karakteristik pik görülmektedir. Fakat, SBA-15 malzemesine ait diğer iki karakteristik pik görülmemekte ve bu da yapının tam olarak korunmadığını göstermektedir. Geniş açı aralığında ise amorf yapının oluştuğu görülmektedir. Geniş açı aralığındaki X-ışını kırınım deseninde zirkonyuma ait karakteristik piklerin görülmemesi metalin malzeme yapısına iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.14. 10Zr-SBA-15 malzemesinin a) dar açı b) geniş açı aralığındaki X-ışını kırınım deseni

10Zr-SBA-15 malzemesinin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Resim 4.6'da 10Zr-SBA-15 malzemesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. 10Zr-SBA-15 malzemesinin morfolojik yapısı saf SBA-15 malzemesinin morfolojik yapısından farklıdır. SBA-15 malzemesinin çubuk gibi uzanan yapısından farklı olarak 10Zr-SBA-15 malzemesinin düzenli boyutlara sahip olmayan partiküllerden oluştuğu görülmektedir.



Resim 4.6. 10Zr-SBA-15 malzemesinin a) 10 000, b) 30 000 büyütmede SEM görüntüleri

ICP-MS analizi, SBA-15 malzemesinin termal karalılığını güçlendirmek amacıyla yapısına doğrudan eklenen Zr metalinin, yapıya istenilen oranda yüklenip yüklenmediğinin tespiti için yapılmıştır. Zr/Si oranı molce %10 olan 10Zr-SBA-15 malzemesinin ICP-MS analiz sonucu Çizelge 4.8’de verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen değer zirkonyum metalinin yapıya yerleştirildiğinin göstergesidir.

Çizelge 4.8. 10Zr-SBA-15 malzemesinin ICP-MS analiz sonucu

Katalizör	Sentez Yöntemi	Molce %Zr/Si	
		Sentez Çözeltisi	ICP-MS
10Zr-SBA-15	Tek-kap hidrotermal	10	14,7

4.1.5. Cr içerikli 10Zr-SBA-15 katalizörünün karakterizasyonu

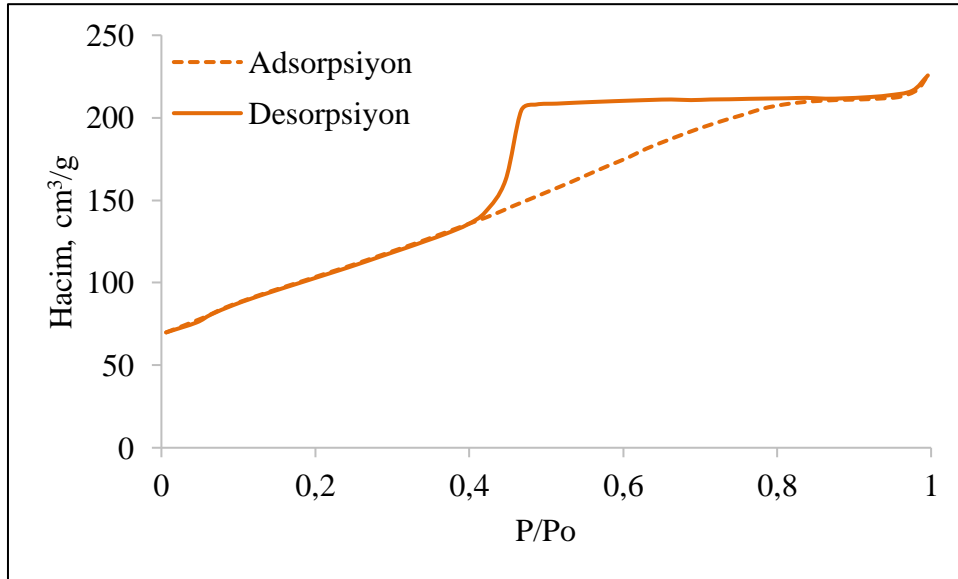
Tek-kap hidrotermal yöntemle sentezlenen 10Zr-SBA-15 malzemesi çalışma kapsamında destek malzeme olarak kullanılmıştır ve yapısına kütlece %5 krom metali emdirilerek 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörü elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörün yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen 5Cr@10Zr-SBA-15 malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.9'da verilmiştir. 10Zr-SBA-15'in yapısına krom ilavesi 564 m²/g olan yüzey alanını 370 m²/g'a düşürmüştür. Ortalama gözenek çaplarında ve gözenek hacminde de meydana gelen azalma, metal ilavesi ile bazı gözeneklerin kapanmasından kaynaklanmaktadır.

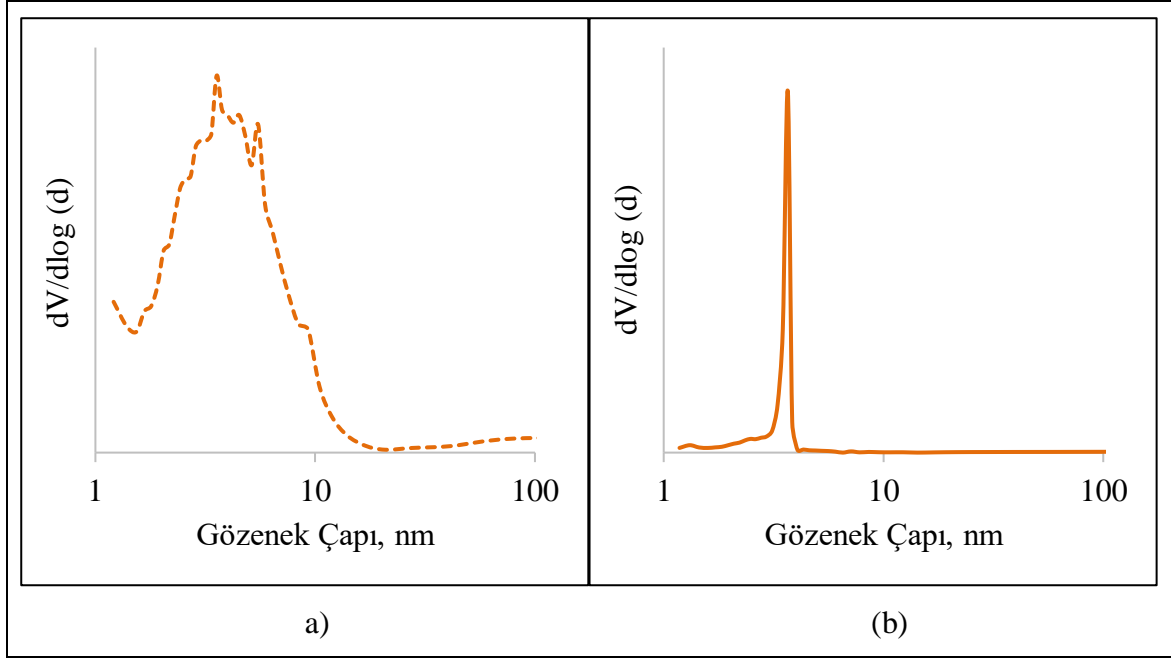
Çizelge 4.9. 10Zr-SBA-15 ve 5Cr@10Zr-SBA-15 malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

Numune adı	BET çoklu nokta yüzey alanı, m ² /g	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cc/g
10Zr-SBA-15	564	1,77	3,69	0,50
5Cr@10Zr-SBA-15	370	1,21	3,67	0,35

5Cr@10Zr-SBA-15 malzemesinin farklı bağıl basınçlarda belirlenen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.15'de, BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon ve desorpsiyon gözenek çap dağılımları Şekil 4.16'da verilmiştir. Elde edilen izoterm Tip IV ile uyumludur ve malzemenin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon gözenek çap dağılım grafiğinde ise 10Zr-SBA-15 malzemesinde olduğu gibi yapısında düzenli olmayan hem mikro hem de mezogözenekler olduğu belirlenmiştir.

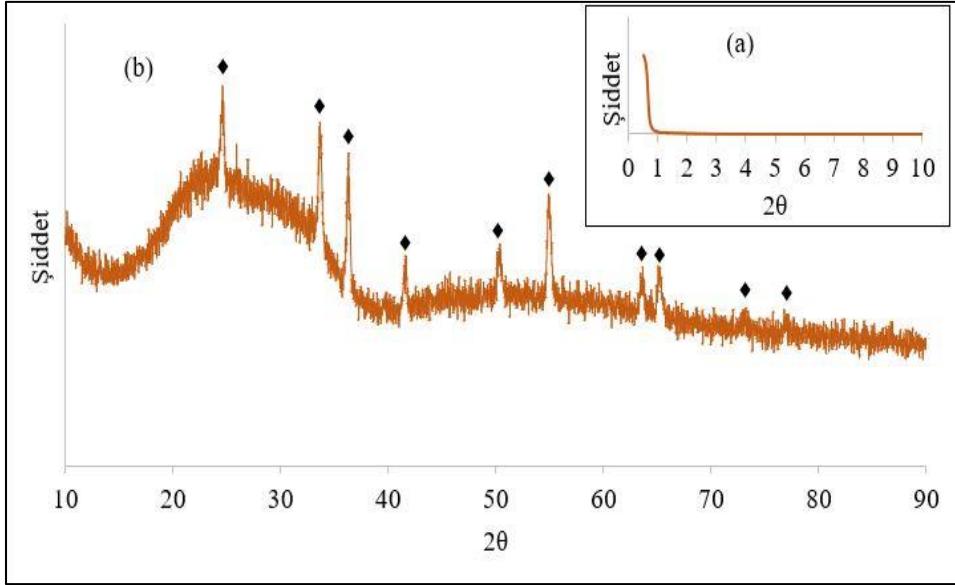


Şekil 4.15. 5Cr@10Zr-SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.16. 5Cr@10Zr-SBA-15 malzemesinin a) adsorpsiyon b) desorpsiyon gözenek çap dağılımı

5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörünün indirgeme sonrası XRD analizi sonucunda elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Dar açı aralığında 10Zr-SBA-15 malzemesine ait olan 2θ : $0,90^\circ$ kırınım değerindeki pik 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizöründe gözlemlenememiştir. Geniş açı aralığında ise Cr_2O_3 (Eskolaite) bileşiğine ait karakteristik pikler (2θ : $24,66^\circ$; $33,78^\circ$; $36,33^\circ$; $41,52^\circ$; $50,28^\circ$; $54,93^\circ$; $63,54^\circ$; $65,11^\circ$; $72,83^\circ$ ve $76,89^\circ$) görülmektedir. 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörünün kristal boyutunun hesaplanması için Cr_2O_3 bileşiğinin ana karakteristik piki olan 2θ : $33,78^\circ$ kullanılmıştır. Scherrer yasası (Eş. 3.2) kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda kristal boyut 17,1 nm bulunmuştur. XRD verilerinin Bragg yasası (Eş. 3.1) ile yorumlanması sonucunda elde edilen d değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.17. 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörünün a) dar açı b) geniş açı aralığındaki X-ışını kırınım deseni (◆: Cr₂O₃)

Çizelge 4.10. 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörünün XRD analizi

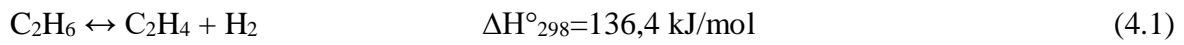
Numune			Cr ₂ O ₃ (Eskolaite) [48]		
2θ	d (Å)	I/I ₀	2θ	d (Å)	I/I ₀
24,66	3,61	3	24,50	3,63	75
33,78	2,65	100	33,54	2,67	100
36,33	2,47	64	36,20	2,48	95
41,52	2,17	16	41,48	2,18	40
50,28	1,81	25	50,10	1,82	40
54,93	1,67	61	54,94	1,67	90
63,54	1,46	30	63,44	1,47	25
65,11	1,43	30	65,20	1,43	40
72,83	1,30	8	73,30	1,29	20
76,89	1,24	6	76,80	1,24	18

4.2. Etan Dehidrojenasyonu ile Hidrojen ve Etilen Üretimi

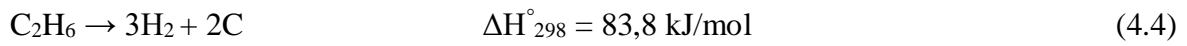
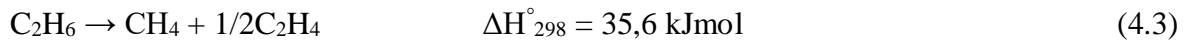
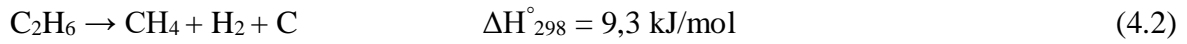
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin etan dehidrojenasyonundaki katalitik aktiviteleri farklı reaktör sistemlerinde incelenmiştir. Etan dehidrojenasyonu konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sistemi, mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemi ve membran reaktör sistemi olmak üzere üç farklı reaktör sisteminde yürütülmüştür. İlk olarak konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde sentezlenen destek malzemelerin ve katalizörlerin aktiviteleri incelenmiş ve iyi aktivite gösteren malzemeler mikrodalga ısıtılmalı

reaktör sisteminde test edilmiştir. Konvansiyonel ısıtmalı sistemde deneylerin çoğu 650°C sıcaklıkta, mikrodalga ısıtmalı sistemde ise 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Membran reaktör sisteminde ise 650°C sıcaklıkta kuvars cam ile reaksiyon gerçekleştirilmiş, ancak membranın içerdiği paladyumun aktivite göstermesi nedeniyle katalizör aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmemiştir.

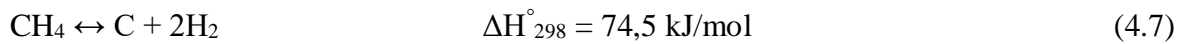
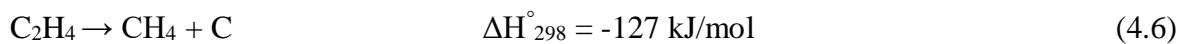
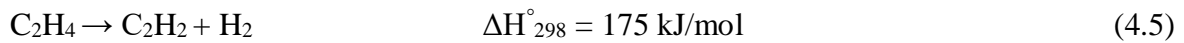
Etan dehidrojenasyonu endotermik bir denge reaksiyonudur (Eş. 4.1) ve termodinamik denge dönüşüm grafiği EK-7'de verilmiştir.



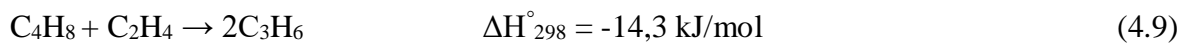
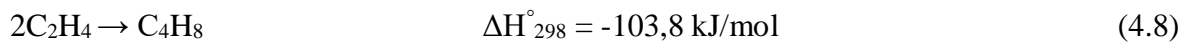
Etan dehidrojenasyon ana reaksiyonunun yanında etanın hidrojene, karbona ve etilene parçalandığı reaksiyonlarda gerçekleşebilmektedir (Eş. 4.2 - 4.4).



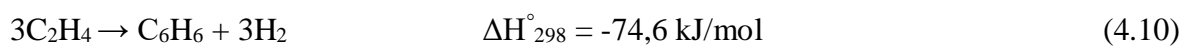
Reaksiyon sonucu oluşan etilen ise metan, asetilen ve karbon gibi yan ürünlere parçalanabilmektedir (Eş. 4.5 ve Eş. 4.6). Ayrıca metan parçalanma reaksiyonu da gerçekleşebilmektedir (Eş. 4.7).

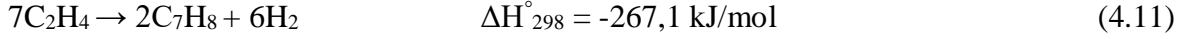


Etilen ile ayrıca propilen ve büten gibi ürünler de elde edilebilmektedir (Eş. 4.8 ve Eş. 4.9).



Benzen ve tolüen gibi aromatikler ise elde edilen etilenin trimerizasyon ve siklizasyon reaksiyonları ile oluşabilmektedir (Eş. 4.10 ve Eş. 4.11).

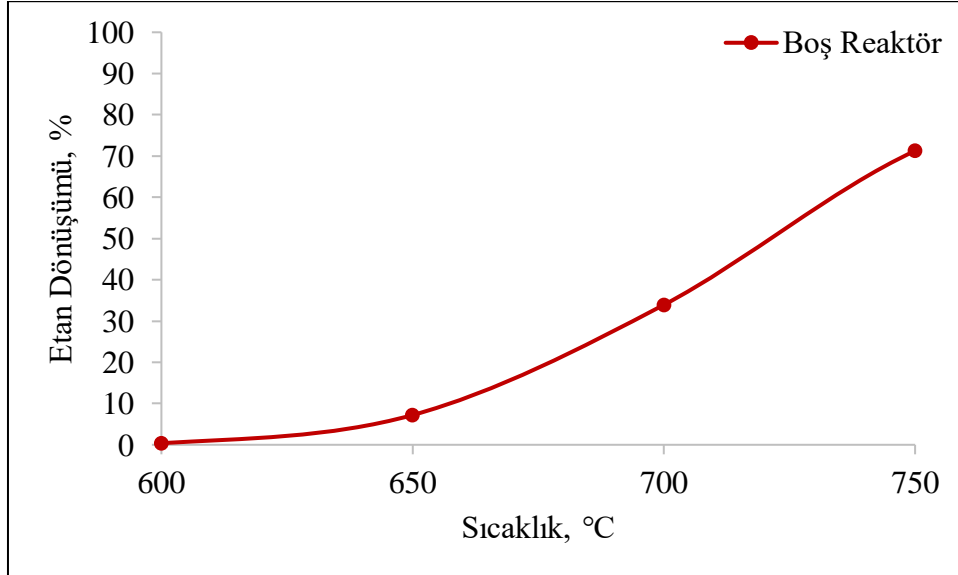




Bu çalışma kapsamında etan dehidrojenasyon reaksiyonu üç farklı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiş ve her bir sistem için elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.2.1. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu

Çalışma kapsamında sentezlenen SBA-15, 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15, 10Zr-SBA-15 ve 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörlerinin etan dehidrojenasyonundaki aktiviteleri konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 650°C sıcaklıkta test edilmiştir. Aktivite test çalışmalarına başlanmadan önce etan dehidrojenasyonu boş reaktör kullanılarak farklı sıcaklıklarda (600-750°C) gerçekleştirilmiştir. Termal etan dehidrojenasyonu 650°C sıcaklıkta %7,2 etan dönüşümü ile başlayıp, 700°C sıcaklıkta %33,9 etan dönüşüme ulaşmaktadır (Şekil 4.18). 650°C sıcaklıkta C₂H₄/H₂ oranının 1 olması sadece ana reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 4.11'de katalizörsüz ortamda elde edilen etan dönüşümü, ürün seçicilikleri ve ürün verimleri verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça yan reaksiyonlar (C₂H₆ → CH₄ + H₂ + C ve/veya C₂H₄ → CH₄ + C) sonucu metan oluşurken etilen seçiciliği azalmaktadır.



Şekil 4.18. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde boş reaktör ile elde edilen sıcaklığa bağlı etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 600-750°C, 30 ml/dakika, C₂H₆/Ar = 1/2)

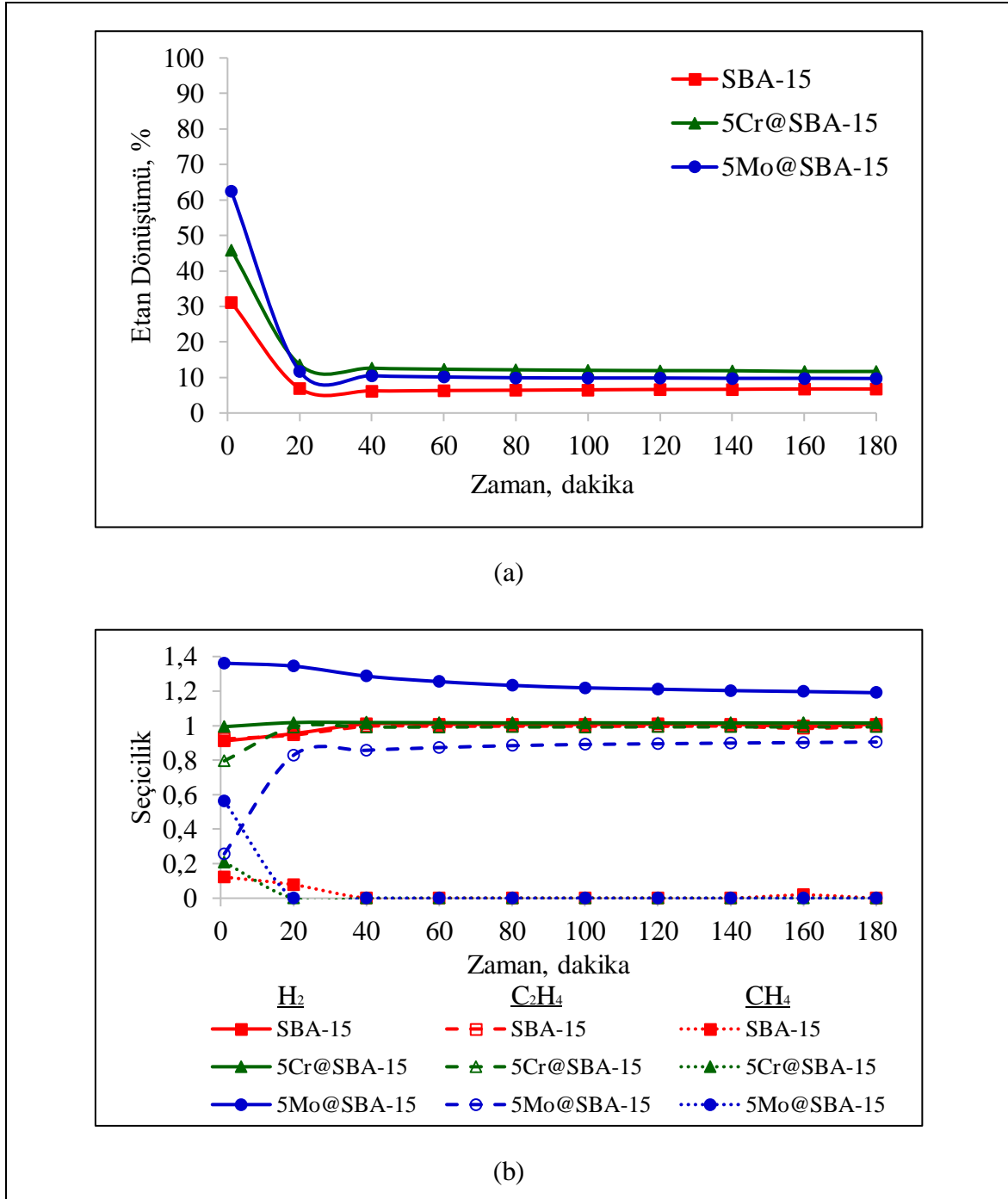
Çizelge 4.11. Boş reaktörde yürütülen etan dehidrojenasyon reaksiyonu sonuçları (Reaksiyon koşulları: 600-750°C, 30 ml/dakika, C₂H₆/Ar = 1/2)

Malzeme	Sıcaklık, °C	Etan Dönüşümü, %	Seçicilik			Verim		
			H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄
Boş Reaktör	600	0	-	-	-	-	-	-
	650	7,20	1,00	1,00	-	0,07	0,07	-
	700	33,9	1,00	0,96	0,02	0,35	0,33	0,01
	750	71,2	1,00	0,89	0,11	0,71	0,64	0,08

Farklı metal içeriklerinin etkisi

Metal içerikli SBA-15 katalizörleri, aktivite test çalışmalarından önce 750°C sıcaklıkta H₂ ortamında 1 saat indirgenmiştir. Saf SBA-15 ve kütlece %5 Cr veya %5 Mo içeren SBA-15 katalizörlerinin 650°C sıcaklıkta üç saat boyunca gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri sonucunda elde edilen zamana karşı etan dönüşümü ve ürün seçiciliklerinin zamana karşı grafikleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Etan dehidrojenasyonunda katalizörlerin ilk dakikada aktivite gösterdiği, bu dakikadan sonra hızla deaktive olduğu ve termal parçalanmanın baskın hale geldiği görülmektedir.

Katalizörlerin reaksiyonun ilk dakikasından sonra aktivitelerini kaybetmesinden dolayı reaksiyonun ilk ve son dakikasında elde edilen dönüşüm ve seçicilik değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. SBA-15'e krom ilavesi etan dönüşümünü reaksiyonun ilk dakikasında %31,2'den %45,9'a, molibden ilavesi ise %62,6'ya arttırmıştır. İlk dakikada elde edilen seçicilik değerleri incelendiğinde ise krom ve molibden katkısı hidrojen seçiciliğini artırırken etilen seçiciliğini azaltmıştır. Özellikle 5Mo@SBA-15 katalizörü etilen seçiciliğini 0,92'den 0,26'ya kadar düşürmüş, metan seçiciliğini ise 0,12'den 0,56 değerine kadar arttırmıştır. Bu sonuç, baskın olarak etan dehidrojenasyonun değil, yan reaksiyonların (C₂H₆ → CH₄ + H₂ + C ve/veya C₂H₄ → CH₄ + C) gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.19. Saf SBA-15, 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde a) etan dönüştürmelerinin b) ürün seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Çizelge 4.12. Saf SBA-15, 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemindeki aktivite test sonuçları (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

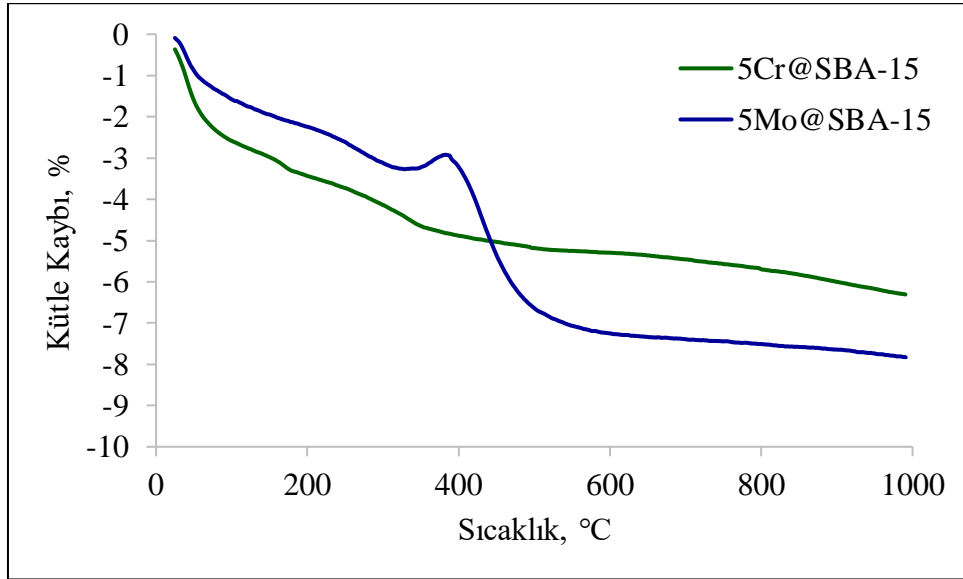
Katalizör	Etan Dönüşümü, %		Seçicilik					
			H ₂		C ₂ H ₄		CH ₄	
	1. dk.	180. dk.	1. dk.	180. dk.	1. dk.	180. dk.	1. dk.	180. dk.
SBA-15	31,2	6,80	0,91	1,00	0,92	1,00	0,12	0
5Cr@SBA-15	45,9	11,7	0,99	1,02	0,80	0,99	0,21	0
5Mo@SBA-15	62,6	9,70	1,36	1,20	0,26	0,91	0,56	0

5Mo@SBA-15 katalizörünün aktivite test çalışmasından sonra reaktör çıkışında sarı donmuş bir madde tespit edilmiştir. Bu madde etanol ile çözülerek içeriğinin öğrenilmesi amacıyla Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) cihazı ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda sıvıda aromatik bileşiklere rastlanmış olup, sonuçlar EK-8'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar 5Mo@SBA-15 katalizörünün etan aromatisasyon reaksiyonunu da katalizlediğini göstermektedir. Literatürde yapılan çalışmalar ise bu sonucu desteklemektedir. Chen ve diğerleri (2018), ZSM-5 destekli Mo katalizörü varlığında 600°C sıcaklıkta yaptıkları çalışmada etan aromatisasyonu ile benzen, toluen, ksilen ve C₉+ aromatik bileşiklerini üretmişlerdir. Etanın dehidrojenasyonu ile üretilen etilenin trimerizasyonu ve siklizasyonu ile aromatik bileşiklere dönüştüğünü bildirmişlerdir ($3C_2H_4 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$ ve $7C_2H_4 \rightarrow 2C_7H_8 + 6H_2$) [13]. Literatürde etan aromatisasyon reaksiyonunun genellikle zeolit destekli katalizörler varlığında baskın olarak gerçekleştiği bildirilsede, metal-destek etkileşiminin de etkin bir rol oynayabileceği elde edilen sonuçlar neticesinde düşünülmüştür.

5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

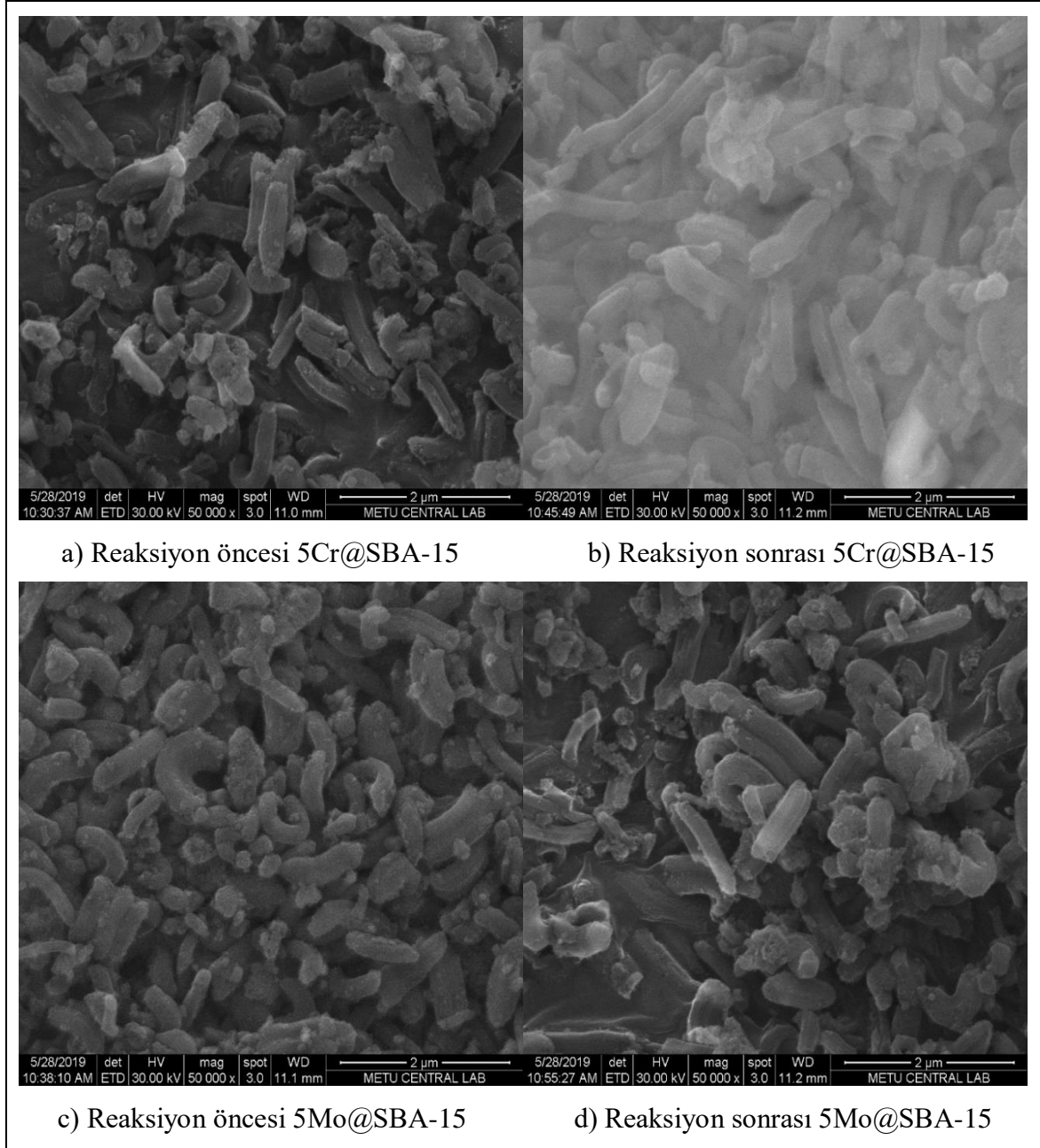
Etan dehidrojenasyonu gerçekleşirken, etan parçalanma ($C_2H_6 \rightarrow CH_4 + H_2 + C$ ve $C_2H_6 \rightarrow 3H_2 + 2C$), etilen parçalanma ($C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$) ve metan parçalanma ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$) yan reaksiyonları sonucunda oluşan karbon katalizörün yapısında birikerek aktivitesini kaybetmesine sebep olabilmektedir. Üç saat süren etan dehidrojenasyonu sonrası katalizörlerin yüzeyinde biriken karbon miktarını belirlemek amacıyla termogravimetrik

analizleri (TGA) gerçekleştirilmiştir. 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin TG analiz sonuçları Şekil 4.20’de verilmiştir. Termogravimetrik analizde 200°C sıcaklığa kadar olan kütle kayıpları katalizör yapısındaki suyun uzaklaşmasından, 400°C sıcaklıktan başlayan kütle kayıplarının ise katalizör üzerinde biriken karbon türlerinin uzaklaşmasından kaynaklanabildiği düşünülmektedir. 5Cr@SBA-15 katalizöründe %1,4 karbon birikimi, 5Mo@SBA-15 katalizöründe ise %4,9 karbon birikimi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.20. 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları

5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrasına ait SEM görüntüleri Resim 4.7’de verilmiştir. Literatürde etan dehidrojenasyon reaksiyonu sonrası katalizör yapısında filament karbon ve karbon nanotüp oluştuğu bildirilmektedir [13,14]. Fakat reaksiyon sonrası SEM görüntülerinde bu karbon türlerine ait görüntülere rastlanmamıştır. Reaksiyonun ilk dakikasından sonra katalizörlerin hızla deaktive olmasının sebebinin yapıda oluşan kapsüllenmiş karbon (“encapsulated carbon”) olabileceği düşünülmektedir [51].

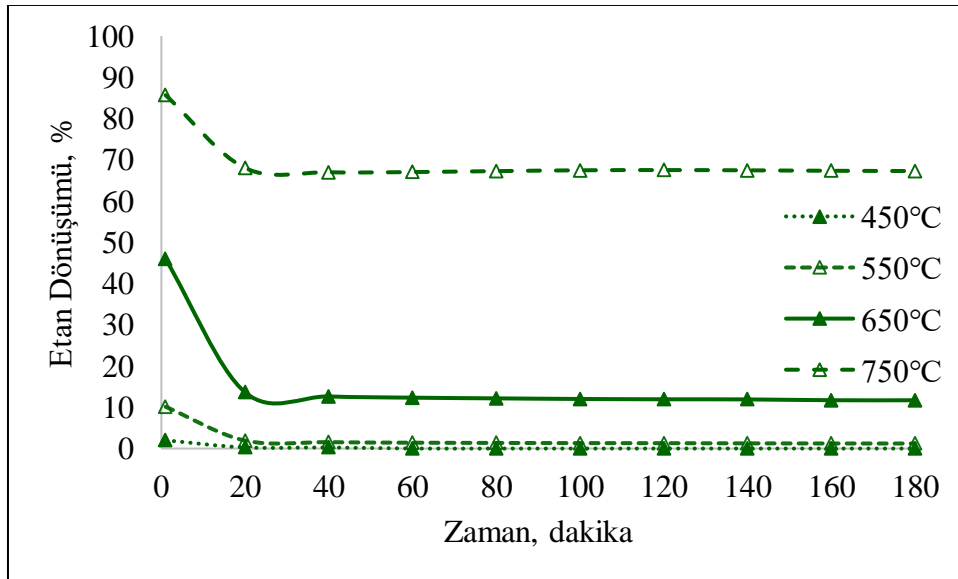


Resim 4.7. 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM görüntüleri

Sıcaklık etkisi

Reaksiyon sıcaklığının etan dehidrojenasyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla, 5Cr@SBA-15 katalizörü varlığında 450, 550, 650 ve 750°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Üç saat boyunca gerçekleştirilen katalitik aktivite test çalışmaları sonucunda 5Cr@SBA-15 katalizörünün farklı sıcaklıklarda zamana bağlı etan dönüşümleri Şekil 4.21'de, reaksiyonların ilk dakikasında elde edilen etan

dönüşümleri ve ürün seçicilikleri ise Çizelge 4.13’de verilmiştir. 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmada etan dönüşümü %2 ile başlayarak ilk dakikadan sonra %0’a düşmüştür. 550°C sıcaklıkta %10,1 ile başlayan etan dönüşümü sıcaklığın 750°C’ye artırılması ile %85,7’ye kadar yükselmiştir. Fakat sıcaklık arttıkça etilen seçiciliği azalırken metan seçiciliği artmıştır. Etilen seçiciliğindeki azalışın etanın metana parçalanma reaksiyonundan ($C_2H_6 \rightarrow CH_4 + H_2 + C$) ve/veya etilenin metana parçalanma reaksiyonundan ($C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$) kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca 650°C sıcaklıkta 5Mo@SBA-15 katalizörünün aktivite testi sonucunda elde edilen sarı madde, 5Cr@SBA-15 katalizöründe 750°C sıcaklıkta elde edilmiştir ve aromatik bileşiklerin bu sıcaklıkta oluştuğu belirlenmiştir. 750°C sıcaklıkta etilen oligomerizasyon, trimerizasyon ve siklizasyon reaksiyonları ile aromatik bileşikler oluşturabilmektedir. Sıcaklık taraması sonucunda elde edilen sonuçlar, reaksiyon sıcaklığının artması ile yan reaksiyonların baskın hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca tüm sıcaklıklarda reaksiyonun ilk dakikasından sonra katalizörün deaktive olduğu ve termal etan parçalanma reaksiyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir.



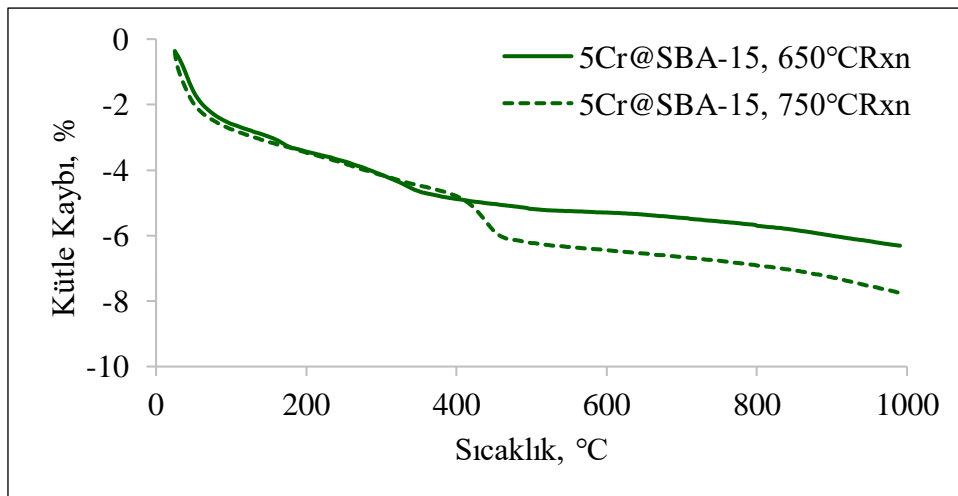
Şekil 4.21. 5Cr@SBA-15 katalizörünün konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde farklı sıcaklıklarda etan dönüşümünün zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 450-750°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Çizelge 4.13. 5Cr@SBA-15 katalizörünün konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemindeki sıcaklık taraması sonuçları (Reaksiyon koşulları: 450-750°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Katalizör	Sıcaklık, °C	Etan		Seçicilik					
		Dönüşümü, %		H ₂		C ₂ H ₄		CH ₄	
		1. dk.	180. dk.	1. dk.	180. dk.	1. dk.	180. dk.	1. dk.	180. dk.
5Cr@SBA-15	450	2,00	0	0,72	0	0,77	0	0,37	0
5Cr@SBA-15	550	10,1	1,2	0,94	1,03	0,92	0,99	0,12	0
5Cr@SBA-15	650	45,9	11,7	0,99	1,02	0,80	0,99	0,21	0
5Cr@SBA-15	750	85,7	67,3	1,00	0,99	0,59	0,92	0,41	0,08

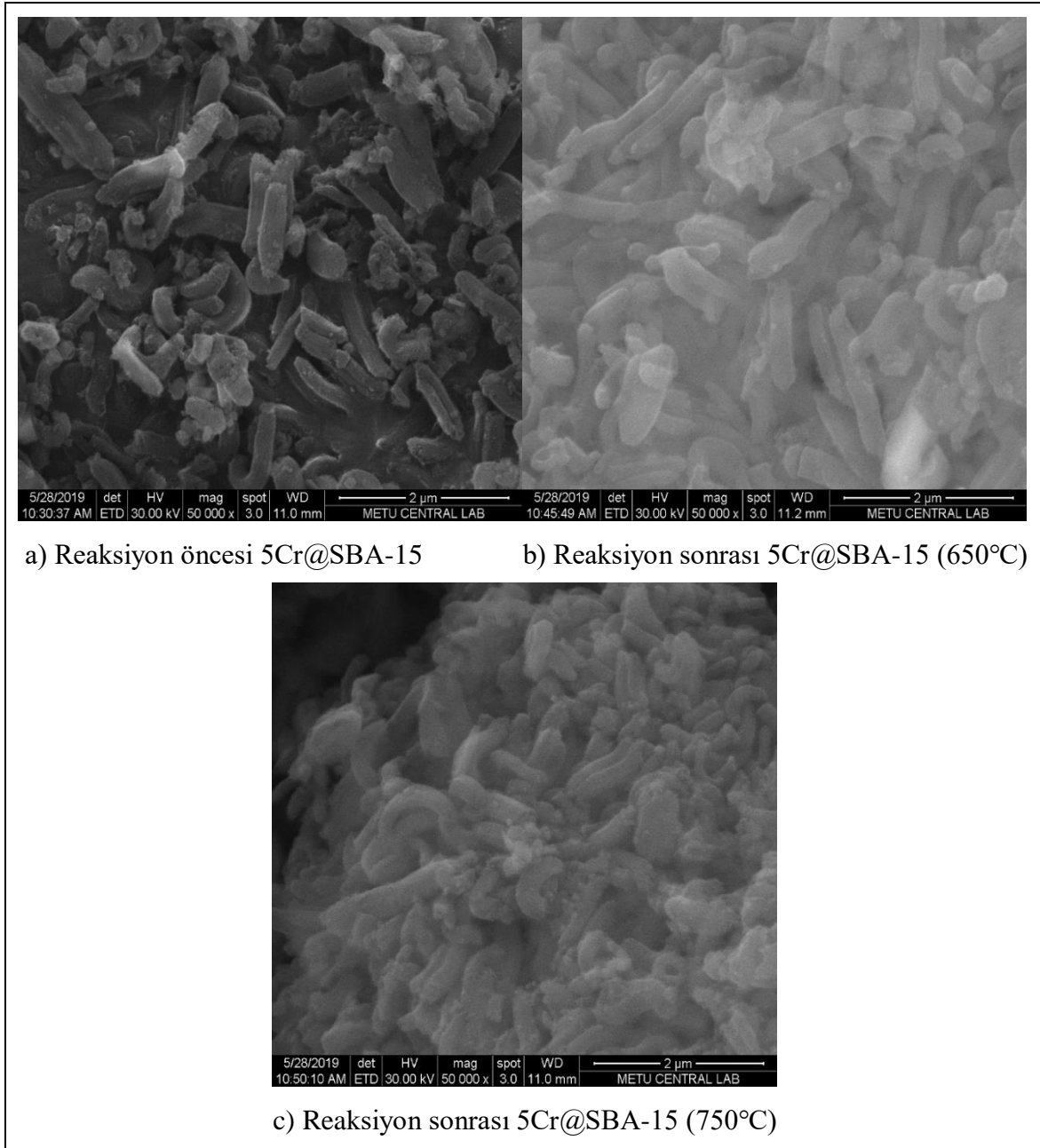
5Cr@SBA-15 katalizörünün sıcaklık taraması sonrası karakterizasyon çalışmaları

Etan dehidrojenasyonu gerçekleşirken, etan parçalanma ($C_2H_6 \rightarrow CH_4 + H_2 + C$ ve $C_2H_6 \rightarrow 3H_2 + 2C$), etilen parçalanma ($C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$) ve metan parçalanma ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$) yan reaksiyonları sonucunda oluşan karbon katalizörün yapısında birikerek aktivitesini kaybetmesine sebep olabilmektedir. 5Cr@SBA-15 katalizörünün 650 ve 750°C sıcaklıklarda üç saat süreyle gerçekleştirilen etan dehidrojenasyonundaki aktivite test çalışması sonrası katalizörlerin yüzeyinde biriken karbon miktarını belirlemek amacıyla termogravimetrik analizi (TGA) gerçekleştirilmiştir. TG analizi sonuçları Şekil 4.22’de verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 650°C’den 750°C’ye yükselmesi ile karbon birikimi %1,5’den %3’e yükselmiştir. 750°C sıcaklıktaki aktivite test çalışması sonucunda metan oluşum reaksiyonlarının baskın hale gelmesi karbon oluşumunu da arttırmıştır.



Şekil 4.22. 650°C ve 750°C sıcaklıkta aktivite testi gerçekleştirilen 5Cr@SBA-15 katalizörünün TGA sonuçları

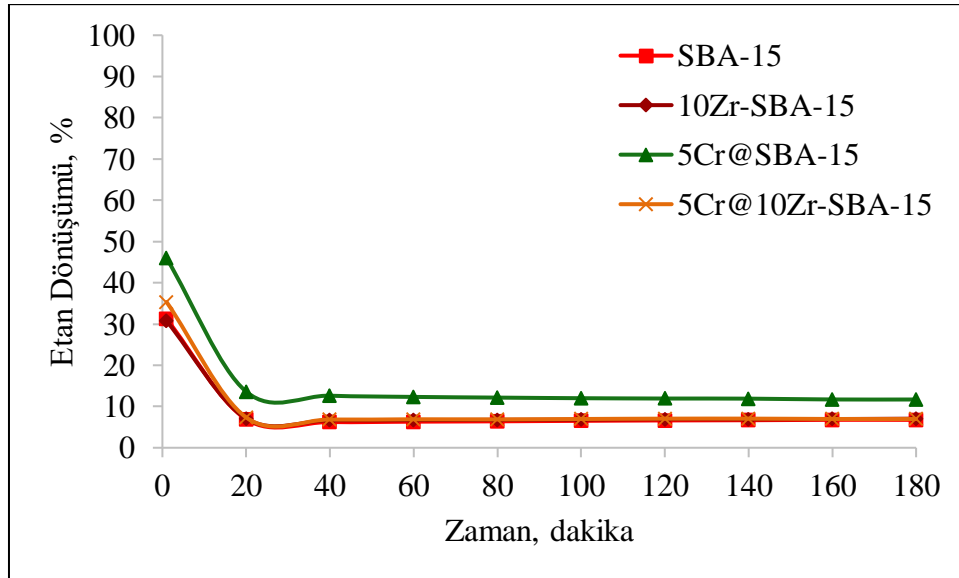
5Cr@SBA-15 katalizörünün 650°C ve 750°C sıcaklıkta gerçekleştirilen aktivite test çalışması sonrasında ait SEM görüntüleri reaksiyon öncesi ile beraber Resim 4.8’de verilmiştir. Literatürde etan dehidrojenasyon reaksiyonu sonrası katalizör yapısında filament karbon ve karbon nanotüp oluştuğu bildirilmektedir [13,14]. Fakat reaksiyon sonrası SEM görüntülerinde bu karbon türlerine ait görüntülere rastlanmamıştır. Bu nedenle oluşan karbon türünün kapsüllenmiş karbon (“encapsulated carbon”) olabileceği düşünülmektedir [51].



Resim 4.8. 5Cr@SBA-15 katalizörünün reaksiyon öncesi ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM görüntüleri

Zirkonyum etkisi

Çalışma kapsamında SBA-15 malzemesinin termal kararlılığının artırılması amacıyla yapısını doğrudan tek-kap yöntemiyle zirkonyum metali eklenmiştir. Hazırlanan 10Zr-SBA-15 malzemesinin yapısına, etan dehidrojenasyon reaksiyonunda konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde daha aktif olan Cr metali kütlece %5 oranında emdirilmiştir. Sentezlenen zirkonyum içerikli katalizörlerin üç saatlik etan dehidrojenasyonundaki etan dönüşümleri, saf SBA-15 ve 5Cr@SBA-15 katalizörleri ile birlikte zirkonyum etkisinin incelenmesi amacıyla Şekil 4.23’de verilmiştir. SBA-15 ve 10Zr-SBA-15 malzemelerinde etan dönüşümü sırasıyla %31,2 ve %30,7 olarak bulunmuştur. SBA-15’in yapısına Cr ilavesi dönüşümü %45,9’a çıkarırken, 10Zr-SBA-15 malzemesine Cr ilavesi ile dönüşüm %35,3’e kadar çıkabilmiştir. En yüksek etan dönüşümü 5Cr@SBA-15 katalizöründe elde edilmiştir. Etan dehidrojenasyonu sonucunda zirkonyum içerikli katalizörlerde ilk ve son dakikada elde edilen etan dönüşümleri ve ürün seçicilikleri Çizelge 4.14’de saf SBA-15 içerikli katalizörlerin aktivite sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Saf SBA-15 malzemesine zirkonyum ilavesi dönüşüm ve seçicilik değerlerinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır.



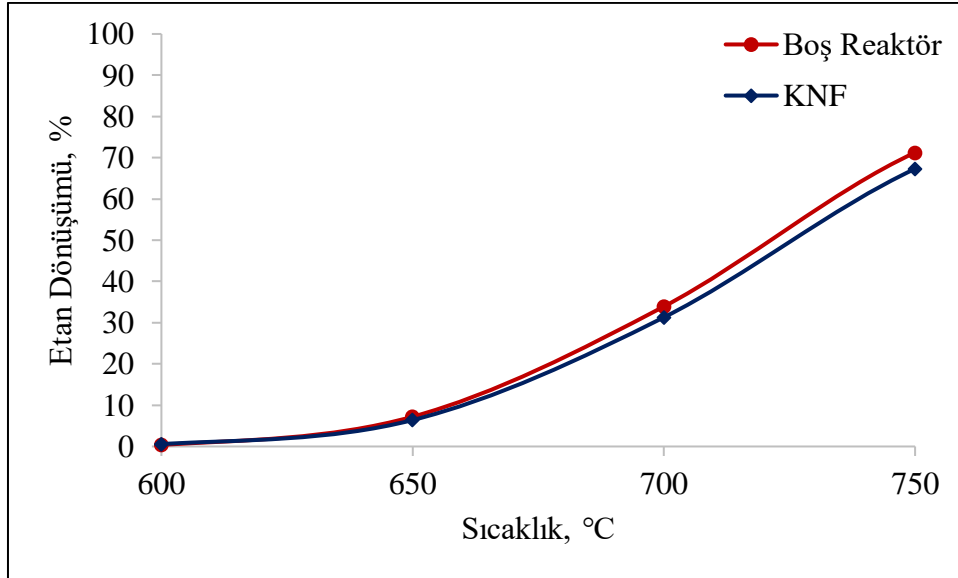
Şekil 4.23. SBA-15, 10Zr-SBA-15, 5Cr@SBA-15 ve 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörlerinin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde etan dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Çizelge 4.14. SBA-15, 10Zr-SBA-15, 5Cr@SBA-15 ve 5Cr@10Zr-SBA-15 katalizörlerinin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemindeki katalitik aktivite test sonuçları (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Katalizör	Etan		Seçicilik					
	Dönüşümü, %		H ₂		C ₂ H ₄		CH ₄	
	1. dk.	180. dk.	1. dk.	180. dk.	1. dk.	180. dk.	1. dk.	180. dk.
SBA-15	31,2	6,8	0,91	1,00	0,92	1,00	0,12	0
10Zr-SBA-15	30,7	7,1	0,96	1,00	0,93	1,00	0,09	0
5Cr@SBA-15	45,9	11,7	0,99	1,02	0,80	0,99	0,21	0
5Cr@10Zr-SBA-15	35,3	7,0	0,95	1,00	0,92	0,99	0,10	0

4.2.2. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu

Etan dehidrojenasyonu, enerji verimliliği sağlamak amacıyla mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde SBA-15 destekli krom ve molibden içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen SBA-15 içerikli katalizörlerin mikrodalga enerjisini absorblamak için yeterli olmadıkları yapılan ön testlerde görülmüştür. Bu nedenle katalizörler, iyi bir mikrodalga reseptörü olan karbon nanofiber (KNF) ile karıştırılarak mikrodalga ısıtmalı reaktörde kullanılmıştır. Mikrodalga reseptörü olarak kullanılan karbon nanofiber, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gönderilen enerjiyi absorblayarak istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşılmasını sağlamaktadır. Etan dehidrojenasyonunda karbon nanofiber malzemesinin aktivite gösterip göstermediğinin anlaşılması amacıyla konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde sıcaklık taraması gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.24'de boş reaktörde ve karbon nanofiber varlığında konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde elde edilen sıcaklığa bağlı etan dönüşümleri beraber verilmiştir. Elde edilen etan dönüşümleri boş reaktör ve karbon nanofiberin için yakındır. Her sıcaklık için ürün seçicilik değerlerinin de yakın olması karbon nanofiber malzemesinin etan dehidrojenasyonunda katalitik aktivite vermediğini göstermektedir (Çizelge 4.15).



Şekil 4.24. Boş reaktör ve karbon nanofiber varlığında konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde etan dönüşümünün sıcaklığa göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 600-750°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Çizelge 4.15. Boş reaktör ve karbon nanofiber varlığında konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde yürütülen etan dehidrojenasyon reaksiyonu sonuçları (Reaksiyon koşulları: 600-750°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Malzeme	Sıcaklık, °C	Etan Dönüşümü, %	Seçicilik		
			H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄
Boş Reaktör	600	0	-	-	-
	650	7,20	1,00	1,00	-
	700	33,9	1,00	0,96	0,02
	750	71,2	1,00	0,89	0,11
KNF	600	0	-	-	-
	650	6,40	1,00	1,00	-
	700	31,3	0,99	0,98	0,02
	750	67,3	0,98	0,93	0,08

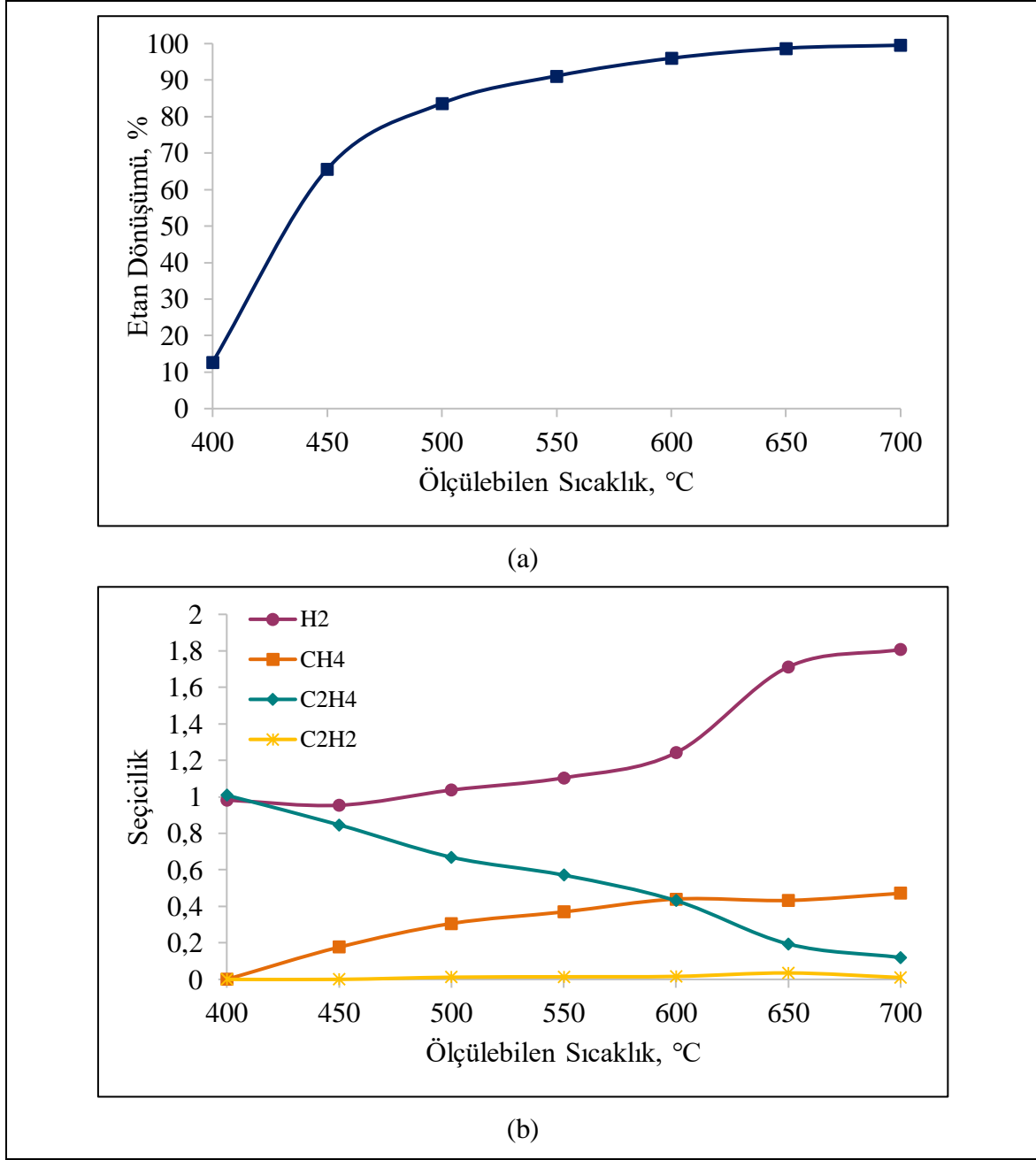
Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde uygun çalışma şartlarının belirlenmesi amacıyla ön testler gerçekleştirilmiştir. Sistemde reaksiyon sıcaklığı katalizöre direkt olan bakan bir pencereden kızılötesi pirometre ile ölçülmektedir ve reaktöre yerleştirilen katalizörün yatak uzunluğu sıcaklık kontrolü açısından oldukça önemlidir (Resim 4.9). Kızılötesi pirometre katalizör yüzeyinde oluşan sıcaklığın ortalamasını göstermektedir. Bu nedenle mikrodalga reaktör sisteminde verilen reaksiyon sıcaklıkları ölçülebilen reaksiyon sıcaklıklarıdır. Ön çalışmalar sonucu 0,05 g karbon nanofiber malzemesinin mikrodalga reseptörü olarak kullanılmasına karar verilmiştir.



Resim 4.9. Katalizör yatağının önden görünüşü

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde çalışılacak olan optimum reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla mikrodalga reseptörü olarak kullanılan karbon nanofiber varlığında 400-700°C aralığında sıcaklık taraması gerçekleştirilmiştir. 400°C sıcaklıkta %12,70 ile başlayan etan dönüşümü 700°C sıcaklıkta %99,55 ile tam dönüşüme yaklaşmıştır. Sıcaklığın artırılması ile yan reaksiyonlar sonucu hidrojen ve metan seçiciliği artarken etilen seçiciliğinde azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.25).

Etan dehidrojenasyonu ($C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$) sonucunda 1 mol etandan, 1 mol hidrojen ve 1 mol etilen üretilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının yükselmesi ile hidrojen seçiciliği artarken etilen seçiciliği azalmaktadır (Çizelge 4.16). Hidrojen seçiciliğinin giderek bir (1) değerinin üzerine çıkması baskın olarak yan reaksiyonların gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Metan seçiciliğinin yükselen reaksiyon sıcaklığı ile artması konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde de olduğu gibi yan reaksiyonların ($C_2H_6 \rightarrow CH_4 + H_2 + C$ ve/veya $C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$) oluştuğunu göstermektedir. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminden farklı olarak 500°C sıcaklıktan itibaren asetilen oluşmaktadır. Kim ve diğerlerinin (2001), mikrodalga reaktör sistemi kullanılarak etan dehidrojenasyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında da asetilen oluşumu gerçekleştiği bildirilmiştir [5]. Asetilen, etilen parçalanma ($C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$) reaksiyonu ile oluşabilmektedir.



Şekil 4.25. Karbon nanofiber varlığında mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde sıcaklığa bağlı elde edilen a) etan dönüşümü b) ürün seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 400-700°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Çizelge 4.16. Karbon nanofiber varlığında mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde yürütülen etan dehidrojenasyon reaksiyonu sonuçları (Reaksiyon koşulları: 400-700°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

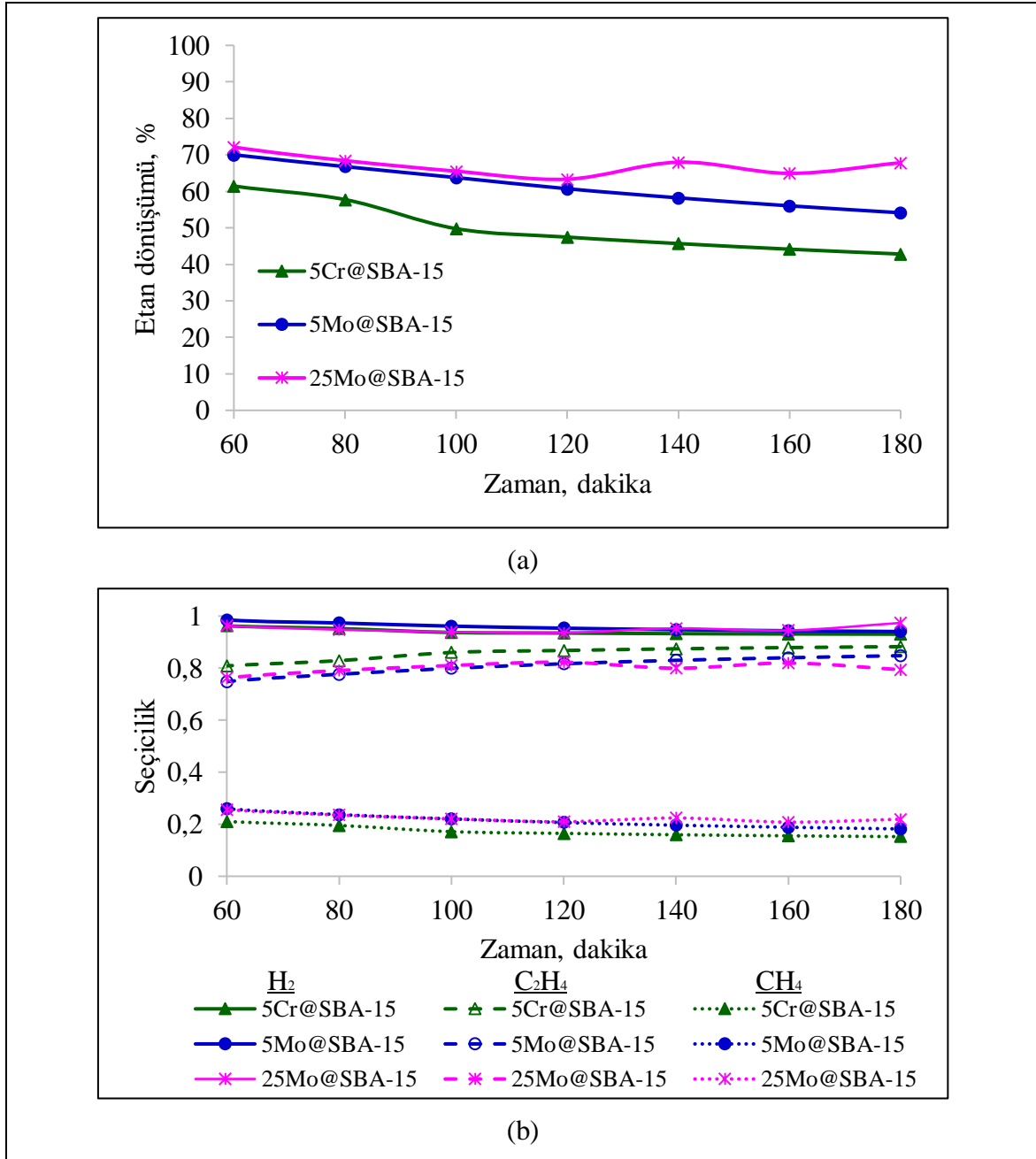
Malzeme	Sıcaklık, °C	Etan Dönüşümü, %	Seçicilik				Verim			
			H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₂	H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₂
KNF	400	12,70	0,98	1,01	0	0	0,12	0,13	0	0
	450	65,65	0,95	0,85	0,18	0	0,63	0,56	0,12	0,00
	500	83,63	1,04	0,67	0,31	0,01	0,87	0,56	0,26	0,01
	550	91,14	1,10	0,57	0,37	0,01	1,01	0,52	0,34	0,01
	600	95,99	1,24	0,43	0,44	0,02	1,19	0,41	0,42	0,02
	650	98,75	1,71	0,19	0,43	0,04	1,69	0,19	0,43	0,03
	700	99,55	1,81	0,12	0,47	0,01	1,80	0,12	0,47	0,01

Karbon nanofiber varlığında mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde sıcaklık taraması sonucu yüksek sıcaklıklarda yan reaksiyonların baskın hale geldiği belirlenmiştir. Etan dehidrojenasyonu sonucunda beklenen C₂H₄/H₂ = 1 oranı artan reaksiyon sıcaklığı ile bir (1) değerinin altına düşmektedir. Bu nedenle C₂H₄/H₂ = 1 oranına yakın, %65,65 etan dönüşümünün elde edildiği 450°C, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde katalizörlerin aktivite test çalışmalarının yapılacağı sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Metal içerikli katalizörlerin aktivite test sonuçları

SBA-15 destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde 450°C sıcaklıkta üç saatlik katalitik aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörler reaksiyon çalışmasından önce karbon nanofiber ile ağırlıkça 1:1 oranında (0,05 g karbon nanofiber ve 0,05 g katalizör) karıştırılarak reaktöre yerleştirilmiştir. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde jeneratörün gücü en fazla 2 kW'tır. Jeneratör, ayarlanan gücü ("set point"), katalizöre gönderilen gücü ("forward point") ve katalizör tarafından absorblanmayıp dönen gücü ("reflected point") göstermektedir. 450°C reaksiyon sıcaklığına ulaşabilmek için mikrodalga jeneratöründen güç 0,04 kW'a set edilmiştir. Katalizör-karbon nanofiber karışımına gönderilen güç ise 0,02 kW olup bu gücün 0,01 kW'ı katalizör ve karbon nanofiber karışımı tarafından absorblanmaktadır. Absorblanmadan geri dönen güç mikrodalga reaktöre gönderilen soğutma suyu tarafından absorblanmaktadır.

5Cr@SBA-15, 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin aktivite test çalışmaları sonucunda elde edilen zamana bağlı etan dönüşümleri ve ürün seçicilikleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminin dengeye geldiği nokta altmışıncı dakika olduğundan dönüşüm ve seçicilik değerleri bu dakikadan itibaren verilmiştir. Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde de aktivite test çalışmaları gerçekleştirilen 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde ortalama etan dönüşümleri sırasıyla %49,9 ve %61,4 olarak bulunmuştur. Krom ve molibden içerikli katalizörlerin ürün seçicilikleri ve verimleri ise birbirine oldukça yakındır. Molibden içerikli katalizörde daha fazla dönüşüm elde edilmesi ve ürün seçiciliklerinin krom içerikli katalizör ile benzer olması sebebiyle mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde metal içeriğinin etkisinin incelenmesi amacıyla SBA-15 malzemesine kütlece %25 molibden ilave edilmiştir. Molibden içeriğinin kütlece %5' den %25'e çıkarılmasıyla etan dönüşümü %61,4'den %67,2 değerine yükselirken ürün seçiciliklerinde bir değişim olmamıştır.



Şekil 4.26. 5Cr@SBA-15, 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde a) etan dönüşümlerinin b) ürün seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

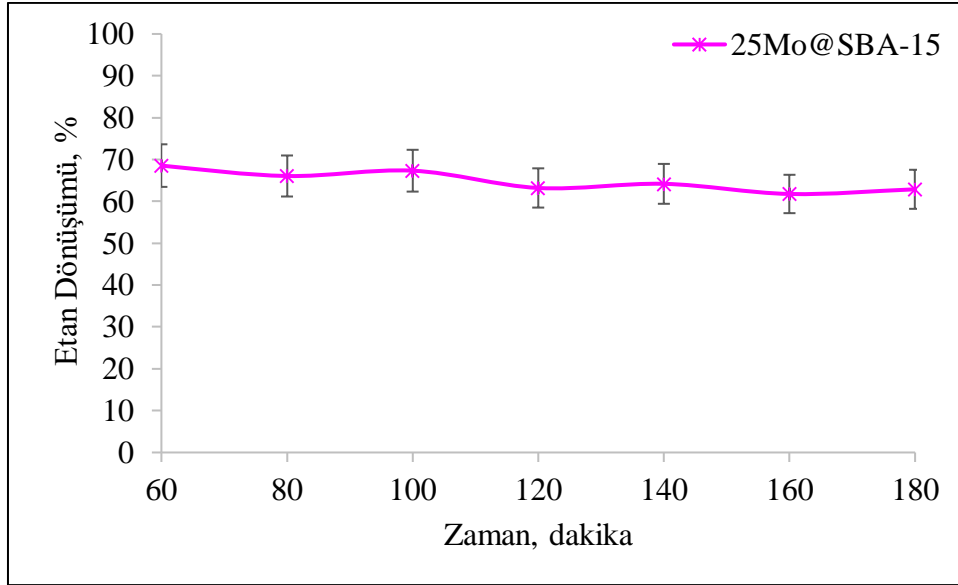
Metal içerikli katalizörlerin 450°C sıcaklıkta mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemindeki aktivite test sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde molibden içerikli katalizörler yüksek etan dönüşümü ile krom içerikli katalizörden daha yüksek aktivite göstermiştir. Ürünler arasında metanın olması yan reaksiyonların da (C₂H₆ → CH₄ + H₂ + C ve/veya C₂H₄ → CH₄ + C) gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde, reaktör çıkışında oluşan sarı madde mikrodalga

ısıtmalı reaktör sisteminde de tüm katalizörler için reaksiyon sonrası gözlemlenmiştir. GC-MS cihazında analizi yapılan bu sarı madde içerisinde aromatik bileşikler tespit edilmiştir. Bu da tüm katalizörlerde eser miktarda aromatik bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.17. 5Cr@SBA-15, 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemindeki aktivite test sonuçları (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Katalizör	Etan dönüşümü, %	Seçicilik			Verim		
		H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄
5Cr@SBA-15	49,9	0,94	0,86	0,17	0,47	0,43	0,09
5Mo@SBA-15	61,4	0,96	0,81	0,21	0,59	0,49	0,12
25Mo@SBA-15	67,2	0,95	0,80	0,22	0,64	0,54	0,15

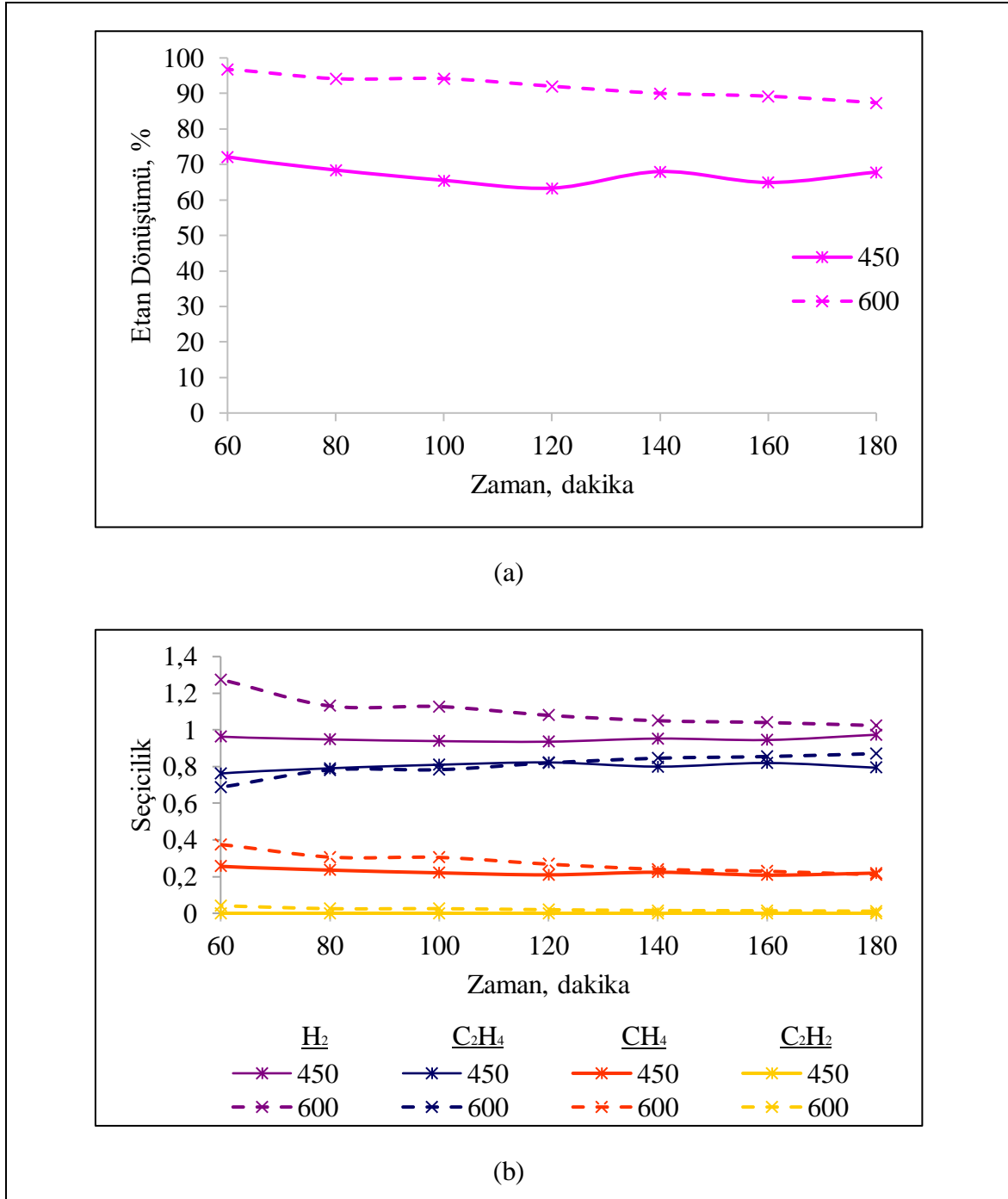
Etan dehidrojenasyonunda katalitik aktivite test çalışması gerçekleştirilen katalizörler içerisinde en yüksek aktiviteyi veren 25Mo@SBA-15 katalizörünün aktivite testi 450°C sıcaklıkta mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde veri güvenilirliğini sağlamak amacıyla tekrarlanmıştır. Aktivite test çalışması sonucu elde edilen hata grafiği Şekil 4.27’de verilmiştir. Gerçekleştirilen iki aktivite test çalışması sonucunda 25Mo@SBA-15 katalizörünün ortalama etan dönüşümü %64,9 olarak bulunmuştur. Her iki deneyde de elde edilen etan dönüşümleri birbirine yakın olup bu sonuç aktivite testlerinin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.27. 25Mo@SBA-15 katalizörünün mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde aktivite testi tekrarı (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Sıcaklık etkisi

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonunda en iyi dönüşümü veren 25Mo@SBA-15 katalizörünün 600°C sıcaklıkta katalitik aktivitesi incelenmiştir. Sıcaklık etkisinin incelenmesi amacıyla 450°C ve 600°C sıcaklıkta gerçekleştirilen aktivite test çalışması sonucu elde edilen etan dönüşümleri ve ürün seçicilikleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının yükselmesi ile etan dönüşümü %67,2’den %92’ye yükselmiştir. Yüksek sıcaklıkta yan reaksiyonlar sonucu hidrojen ve metan seçiciliği artarken etilen seçiciliği azalmıştır. Asetilen 450°C sıcaklıkta oluşmazken, 600°C’de az miktarda elde edilmiştir. 600°C’de asetilen, etilenin parçalanma ($C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$) reaksiyonunun gerçekleşmesinin sonucu oluşmaktadır.

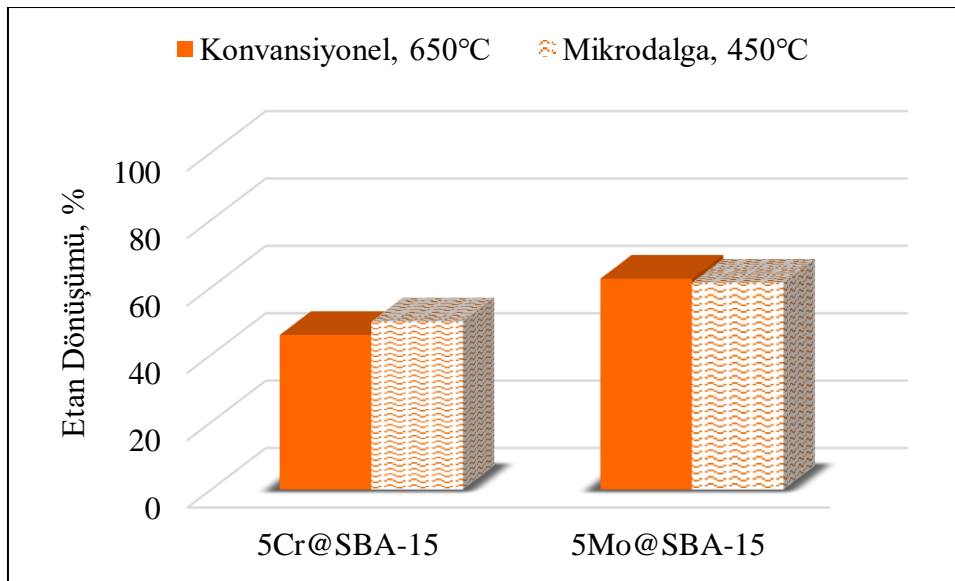


Şekil 4.28. 25Mo@SBA-15 katalizörünün mikrodalga ısıtılı reaktör sisteminde farklı sıcaklıklarda a) etan dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 450 ve 600°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Konvansiyonel ısıtılı reaktör ve mikrodalga ısıtılı reaktör sistemlerinde elde edilen sonuçların karşılaştırılması

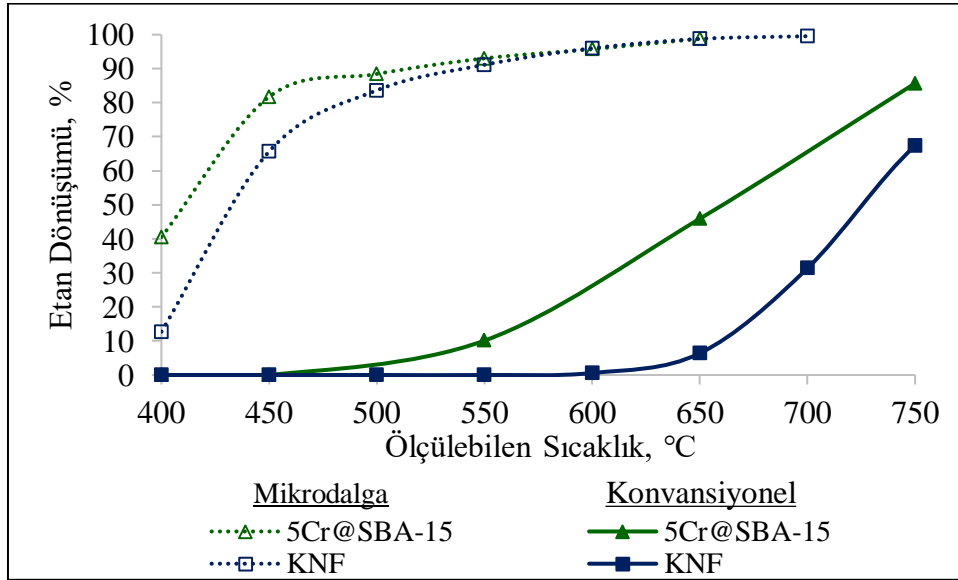
Etan dehidrojenasyonu ile hidrojen ve etilen üretmek amacıyla 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin katalitik aktivite test çalışmaları konvansiyonel ısıtılı

reaktör sistemi ve mikrodalga ısıtılı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Konvansiyonel ısıtılı reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu 650°C sıcaklıkta, mikrodalga ısıtılı reaktör sisteminde ise 450°C sıcaklıkta aynı alıkonma sürelerinde yürütülmüştür. Şekil 4.29’da 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin her iki sistemde elde edilen etan dönüşümleri verilmiştir. 5Cr@SBA-15 katalizörü için konvansiyonel ısıtılı reaktör sisteminde 650°C sıcaklıkta reaksiyonun ilk dakikasında elde edilen etan dönüşümü %45,9’dur. Mikrodalga ısıtılı reaktör sisteminde ise 450°C sıcaklıkta ortalama etan dönüşümü %49,9 olarak bulunmuştur. 5Mo@SBA-15 katalizörü için ise konvansiyonel ısıtılı reaktör sisteminde 650°C sıcaklıkta reaksiyonun ilk dakikasında elde edilen etan dönüşümü %62,6; mikrodalga ısıtılı reaktör sisteminde ise 450°C sıcaklıkta ortalama etan dönüşümü %61,4 olarak bulunmuştur. Her iki katalizör için de konvansiyonel ısıtılı reaktör sisteminde 650°C sıcaklıkta elde edilen etan dönüşümleri, mikrodalga ısıtılı reaktör sisteminde 450°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Konvansiyonel ısıtılı reaktör sisteminde katalizörler reaksiyonunun ilk dakikasından sonra hızla deaktive olurken (Reaksiyonun altmışıncı dakikasında etan dönüşümü 5Cr@SBA-15 katalizörü için %12, 5Mo@SBA-15 katalizörü için %10), mikrodalga ısıtılı reaktör sisteminde üç saat boyunca daha kararlı aktivite göstermişlerdir. Ayrıca konvansiyonel ısıtılı reaktör sisteminde 5Mo@SBA-15 katalizöründe elde edilen 0,26 etilen seçiciliği mikrodalga reaktör sistemi kullanılarak 0,81 değerine yükseltilmiştir.



Şekil 4.29. 5Cr@SBA-15 ve 5Mo@SBA-15 katalizörlerinin etan dönüşümlerinin farklı sistemlerde karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları: Konvansiyonel ısıtılı reaktör sistemi = 650°C, Mikrodalga ısıtılı reaktör sistemi = 450°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

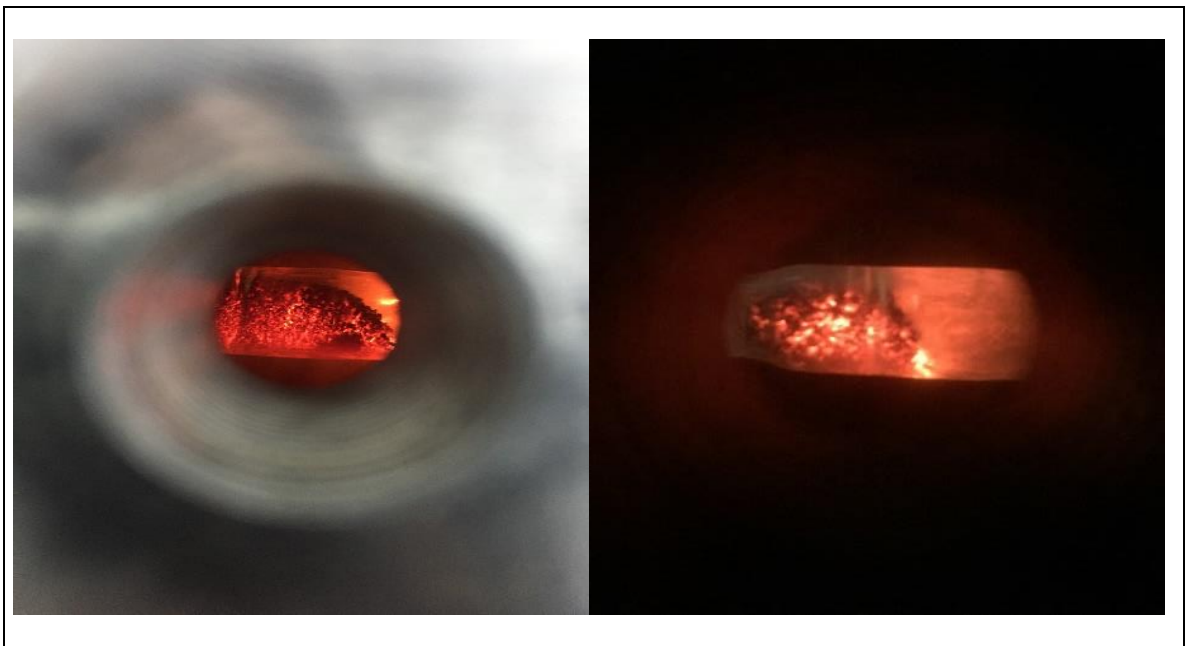
Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde en iyi katalitik aktiviteyi gösteren 5Cr@SBA-15 katalizörünün sıcaklık taraması gerçekleştirilmiş ve aktivite test sonuçları Bölüm 4.2.1’de verilmiştir. Karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde de 5Cr@SBA-15 katalizörünün sıcaklık taraması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca mikrodalga reseptörü olarak kullanılan karbon nanofiber malzemesinin de sıcaklık taraması konvansiyonel ve mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Her iki sistemde de sıcaklığa bağlı etan dönüşümleri Şekil 4.30’da verilmiştir. Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde her bir sıcaklık için reaksiyon üç saat boyunca gerçekleştirilmiş ve reaksiyonun ilk dakikasında elde edilen değerler kullanılmıştır. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde ise 400°C sıcaklıktan başlanarak 50°C sıcaklık artışlarıyla 700°C sıcaklığa kadar çıkılmış, her sıcaklıkta iki veri alınarak ortalamaları kullanılmıştır. Sıcaklığa bağlı etan dönüşüm grafiğinden görüldüğü gibi mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde çok daha düşük sıcaklıklarda yüksek etan dönüşümlerine ulaşılabilmektedir. Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde 750°C’de %85,7 etan dönüşümü elde edilirken mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde bu dönüşüme 500°C sıcaklıkta ulaşılabilmektedir. 550°C sıcaklıktan itibaren 5Cr@SBA-15 ve karbon nanofiberde aynı etan dönüşüm değerlerinin elde edilmesi termal parçalanma reaksiyonunun baskın hale geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.30. Karbon nanofiber ve 5Cr@SBA-15 katalizörünün katalitik aktivitelerinin farklı sistemlerde karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları: 400-750°C, 18 000 ml/h.g_{cat}, C₂H₆/Ar = 1/2)

Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde ısı, iletim ve konveksiyon mekanizmaları ile fırın duvarlarına ve boşluğuna aktarıldıktan sonra katalizöre iletilir. Bu nedenle katalizör

yatağının sıcaklığı, duvar ve boşluk sıcaklığından düşük olabilir. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde ise ısı direkt olarak katalizörün içinde üretilir. Katalizör doğrudan ısıtılarak fırın duvarının ve boşluğunun ısıtılmasından kaynaklanan enerji kayıpları önlenerek çok daha fazla verim elde edilir. Ayrıca mikrodalga enerjisi ile ısıtma esnasında mikrop plazma olarak adlandırılan sıcak noktalar oluşmaktadır (Resim 4.10). Literatürde mikrop plazmaların katalizörün aktivitesini arttırdığı yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [8, 33-38]. Bu çalışmada mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde mikrop plazmalar içerisindeki sıcaklığın kızılötesi pirometre ile ölçülebilen sıcaklıktan çok daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu durum Domínguez ve diğerlerinin (2007), aktif karbon varlığında konvansiyonel ısıtmalı ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirdikleri metanın parçalanma reaksiyonu çalışmalarıyla destelenmektedir. Mikrop plazmaların iç sıcaklığının pirometre ile ölçülebilen sıcaklıktan yüksek olduğunu ve bunun metan parçalanmasını arttıran, katalizör ile metan gazı arasındaki heterojen reaksiyonları desteklediğini, böylelikle mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde düşük sıcaklıkta çok daha yüksek metan dönüşümleri elde ettiklerini bildirmişlerdir [7]. Zhang ve diğerleri (2003) de mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde metanın kuru reformlanma reaksiyonlarında elde ettikleri yüksek aktiviteyi katalizör yatağında oluşan mikrop plazmaların sıcaklığının ölçülebilen sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda olmasına bağlamışlardır [39]. Bu nedenlerle bu çalışmada mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemine kıyasla etan dehidrojenasyonu için düşük sıcaklıklarda yüksek etan dönüşüm değerlerine ulaşılabilmektedir.



Resim 4.10. Reaksiyon sırasında katalizör üzerinde oluşan mikrop plazmalar

Alternatif bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin ve petrokimya endüstrisi için önemli bir hammadde olan etilenin, etan dehidrojenasyonu ile üretimi reaksiyonun endotermik doğası gereği yüksek enerji kullanımı gerektirmektedir. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında etan dehidrojenasyonu enerji verimi sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Enerji tasarrufu, konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde tüp fırının tamamının ısıtılırken mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde sadece katalizör yatağının ısıtılması ile sağlanmıştır.

Ekonomik açıdan değerlendirilme yapıldığında ise; konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde tüp fırın her sıcaklık için 0,8 kW enerji harcamaktadır. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör ise her bir reaksiyon sıcaklığı için farklı güç harcamaktadır. Her bir sıcaklık için yapılan maliyet hesabı EK-9'da verilmiştir. Ağırlıklı olarak aktivite test çalışmalarının yürütüldüğü sıcaklık 450°C'dir ve bu sıcaklık için harcanan güç 0,04 kW'tır. Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK) verilerine göre ortalama elektrik birim fiyatı sanayi için yaklaşık 0,43 TL/kWh'tır (Ağustos 2019). Mikrodalga ısıtılmalı reaktör, üç saat süren katalitik aktivite test çalışmaları boyunca 0,052 TL tutarında elektrik tüketirken, konvansiyonel ısıtılmalı reaktör 1,032 TL tutarında elektrik tüketmektedir. Elde edilen veriler mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde yaklaşık 20 kat enerji tasarrufu sağlanarak etan dehidrojenasyon reaksiyonu ile hidrojen ve etilen üretildiğini göstermektedir.

4.2.3. Membran reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu

Çalışma kapsamında endotermik bir reaksiyon olan etan dehidrojenasyonunun termodinamiksel denge limitasyonlarının aşılması amacıyla membran reaktör sisteminin kurulumu gerçekleştirilmiştir. İçerisinde paladyum bulunan hidrojene %100 seçici membran (Şekil 3.7) ticari olarak temin edilmiştir. Reaktörün reaktant gazın girdiği bir girişi ve ürünlerin alındığı iki çıkışı bulunmaktadır. Çıkışlardan birine vakum uygulaması yapılarak hidrojen reaksiyon sırasında ortamdan uzaklaştırılır, diğerinden ise dönüşmemiş etan ve ürünler çıkmaktadır. Membran reaktör reaksiyon ve ayırma işlemini tek bir adımda gerçekleştirerek saf hidrojen elde edilmesini sağlar.

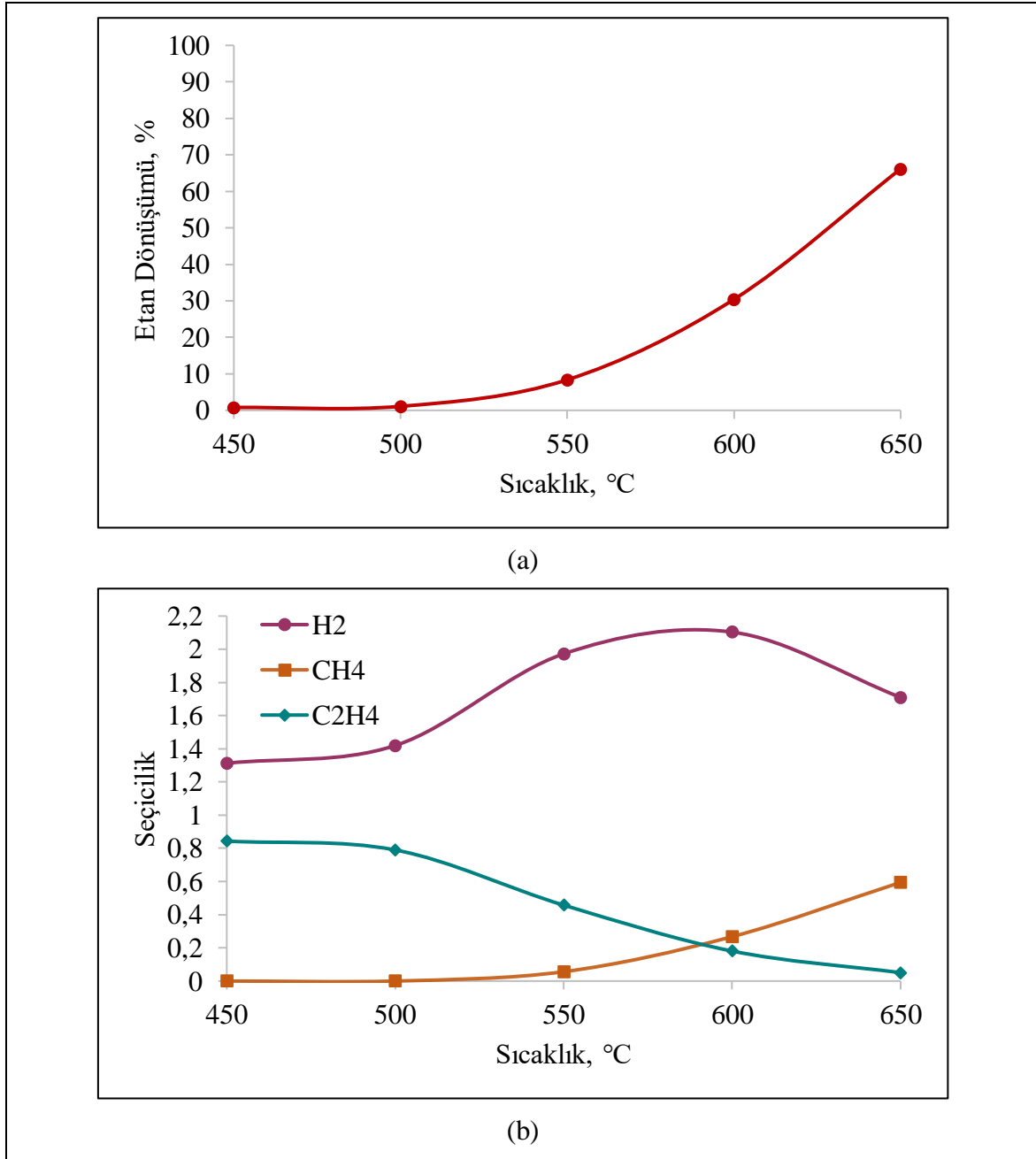
Reaksiyon sırasında hidrojen gazının membran kullanılarak ortamdan ne kadar uzaklaştırılabildiğinin belirlenmesi amacıyla ön test gerçekleştirilmiştir. Membran reaktör sisteminde etan dehidrojenasyonu toplam 60 mL/dakika akış hızında ve C₂H₆/Ar besleme oranı 1/2 olarak yürütüleceğinden, toplam akış hızı 60 mL/dakika olacak şekilde hidrojen

(20 mL/dakika) ve argon (40 mL/dakika) gaz karışımı oluşturularak 400°C sıcaklıkta membranın hidrojen geçirgenliği test edilmiştir. Membran reaktörde vakum uygulaması ile hidrojenin %85'inin ortamdan uzaklaştırılabildiği tespit edilmiştir.

Etan dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılacak olan membran paladyum içeriklidir ve paladyum metali dehidrojenasyon reaksiyonlarında aktivite göstermektedir [5,14]. Bu nedenle membran reaktörün aktivitesinin belirlenmesi amacıyla reaktör 0,5 g kuvars cam ile doldurularak aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öncelikle reaksiyon, 450-650°C sıcaklık aralığında vakum uygulaması olmaksızın 60 mL/dakika akış hızında (Etan/Ar: 1/2) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık taraması sonucunda elde edilen etan dönüşüm grafiği Şekil 4.31'de verilmiştir. 500°C sıcaklıkta %1,1 olan etan dönüşümü 650°C sıcaklıkta %66,2 değerine kadar yükselmiştir. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 650°C' de, 30 mL/dakika akış hızında boş kuvars reaktör ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen dönüşüm değeri %7,2'dir (Çizelge 4.2). Paladyum içerikli membran reaktörde sıcaklık artışı ile etilen seçiciliği azalmakta metan seçiciliği ise artmaktadır (Şekil 4.31). Etan dehidrojenasyon reaksiyonu ile amaç 1:1 oranında hidrojen ve etilen üretmektir. Paladyum içerikli membran reaktör kullanılması ise hidrojen seçiciliğini 1 değerinin üzerine çıkararak yüksek miktarda hidrojen üretmiştir. Literatürde etanın direkt olarak hidrojene parçalandığı ($C_2H_6 \rightarrow 3H_2 + 2C$) çalışmalar yürütülmüştür [1,3]. Ayrıca sıcaklığın artması ile etilen seçiciliğindeki azalışın etan parçalanma ve/veya etilen parçalanma ($C_2H_6 \rightarrow CH_4 + H_2 + C$ ve/veya $C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$) yan reaksiyonlarından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Reaksiyon sonrası reaktör içinde kok oluşumunun gerçekleştiğide gözlemlenmiştir (Resim 4.11).



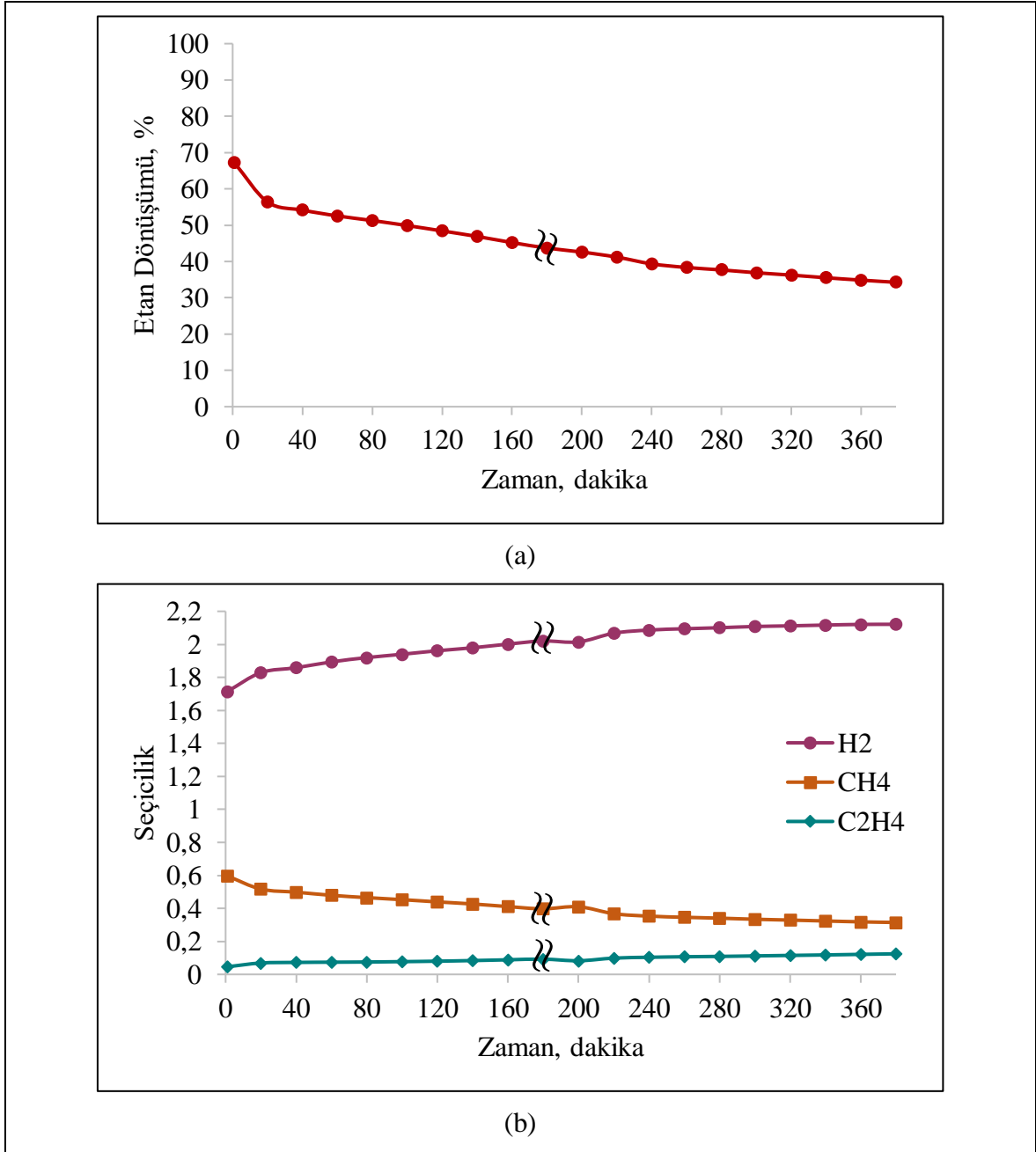
Resim 4.11. Membran reaktörde gerçekleştirilen etan dehidrojenasyonu sonucu oluşan karbon parçacıkları



Şekil 4.31. Kuvars cam içeren membran reaktörün a) etan dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin sıcaklığa göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 450-650°C; 0,5 g kuvars cam; 60 ml/dakika; C₂H₆/Ar = 1/2)

Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde aktivite test çalışmaları 650°C sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden sonuçların karşılaştırılmalı olarak değerlendirilebilmesi için membran reaktörde de aynı sıcaklıkta çalışılmak istenmiştir. Fakat membran içerisindeki paladyumdan kaynaklı olarak oluşan karbonun, membranın aktif yüzeylerini kapatarak işlevini yitirebileceğine sebep olabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle membran reaktörde, 650°C sıcaklıkta ve 0,5 g kuvars cam varlığında 180 dakikalık iki set halinde olmak üzere toplam

360 dakika etan dehidrojenasyon reaksiyonu yürütülmüştür. %67,2 ile başlayan etan dönüşümü karbon oluşumu nedeniyle zamanla azalma göstererek son dakikada %32,3 değerine kadar düşmüştür. Metan seçiciliği ise sıcaklık taraması ile elde edilen sonuçlara benzer olarak etilen seçiciliğinden fazladır (Şekil 4.32). Reaksiyon sonrasında membran reaktörden kuvars cam boşaltılırken fazlaca karbon parçacıklarının oluştuğu da gözlemlenmiştir.



Şekil 4.32. Kuvars cam içeren membran reaktörün a) etan dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 650°C; 0,5 g kuvars cam; 60 ml/dakika; C₂H₆/Ar = 1/2)

Etan dehidrojenasyon reaksiyonu ile elde edilen bu sonuçlar paladyum içerikli membran reaktörde etanın direkt olarak hidrojene parçalanabildiğini ($C_2H_6 \rightarrow 3H_2 + 2C$) ve yan ürün olarak metan ve karbonun oluştuğunu göstermektedir. Paladyum içerikli membran reaktör sistemi kullanılarak etandan yüksek derişimde hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tezi kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmada, oldukça endotermik bir denge reaksiyonu olan etan dehidrojenasyonu için enerji ve ürün veriminin artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla yüksek yüzey alanına sahip silika içerikli SBA-15 destekli Cr veya Mo içerikli katalizörler sentezlenerek aktivite test çalışmaları elektriksel ısıtmanın sağlandığı konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde ve enerji verimliliğinin sağlanması amacıyla mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde yürütülmüştür. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla reaksiyon öncesi; kalsinasyon sonrası TPR, kalsinasyon ve indirgeme sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM, EDS, ICP-MS ve reaksiyon sonrası SEM ve TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada SBA-15 malzemesinin yapısına Zr, Cr veya Mo ilavesinin, reaksiyon sıcaklığının ve farklı ısıtma kaynaklarına sahip olan reaktör sistemlerinin etan dehidrojenasyonuna ve katalizör aktivitesine olan etkileri incelenmiştir. Son olarak, etan dehidrojenasyonu, hidrojene %100 seçici membran reaktör sisteminde gerçekleştirilerek ürün veriminin artırılmasına çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmalar doğrultusunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Hidrotermal yöntem ile sentezlenen SBA-15 malzemesinin mezogözenekli yapıda olduğu N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile belirlenmiştir.
- SBA-15 destek malzemesinin XRD analizi sonucunda gözlenen, literatür ile uyumlu olan karakteristik pikleri hekzagonal yapının oluştuğunu ve başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.
- Kalsinasyon sonrası gerçekleştirilen TPR analizinde 5Cr@SBA-15 katalizörünün yaklaşık 575°C sıcaklıkta Cr³⁺ fazına, 5Mo@SBA-15 katalizörünün ise 740°C sıcaklıkta metalik molibdene indirgeniği belirlenmiştir.
- 750°C sıcaklıkta H₂ ile indirgenen SBA-15 destekli Cr içeren katalizörlerin X-ışını kırınım deseninde Cr₂O₃ pikleri görülürken, Mo içerikli katalizörlerin kırınım deseninde metalik Mo pikleri görülmüştür. XRD bulguları, TPR analizi ile elde edilen sonuçları desteklemektedir.
- Katalizörlerin SEM fotoğrafları SBA-15 malzemesine özgü çubuksu yapının oluştuğunu ve metal ilavesiyle de yapının korunduğunu göstermektedir.

- Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde SBA-15 destek malzemesine Cr veya Mo ilavesi etan dönüşümünü arttırmıştır.
- Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde yaklaşık %62 ile en yüksek etan dönüşümü 5Mo@SBA-15 katalizöründe elde edilmiştir. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde elde edilen düşük etilen seçiciliğinin ise mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi kullanılarak arttırılabildiği görülmüştür.
- Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde Mo içeriğinin kütlece %5'den %25'e arttırılması ile etan dönüşümü %61,4'den %67,2'ye yükselmiştir.
- Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi kullanılarak etilen veriminin arttırılabildiği belirlenmiştir.
- 5Cr@SBA-15 katalizöründe 650°C sıcaklığın altında konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde etan dönüşümü ihmal edilebilir seviyede iken, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde 400°C sıcaklıkta dahi etan dönüşümü elde edilmiştir.
- Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 650°C sıcaklıkta elde edilen etan dönüşüm değerlerine, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde ölçülebilen sıcaklık olan 450°C'de ulaşılabildiği tespit edilmiştir.
- Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminden farklı olarak mikrodalga enerjisi ile katalizörün aktif bölgelerinin direkt olarak ısıtılması ve katalizör üzerinde mikrop plazma oluşumları daha yüksek etan dönüşümüne ve etilen verimine ulaşılabilmesini sağlamıştır.
- Mikrodalga enerjisi ile ısıtma sağlanması, elektriksel ısıtmalı konvansiyonel sisteme kıyasla 20 kat enerji verimliliği sağladığı belirlenmiştir. Böylece çok daha ekonomik olarak hidrojen ve etilen üretilmiştir.
- Pd içerikli membran reaktör ile de yüksek derişimde hidrojen eldesi sağlanmıştır.

Öneriler;

- Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde, ısıtmanın sağlanabilmesi için dielektrik katsayısı yüksek olan malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Karbon içerikli malzemeler çok yüksek dielektrik katsayısına sahip malzemelerdir. Fiziksel olarak katalizör ile karbon kaynağının karıştırılmasının yanı sıra katalizör sentezi sırasında karbonun yapıya direkt olarak ilave edilmesi ile mikrodalga absorblama kapasitesi arttırılabilir ve homojen ısı dağılımı sağlanabilir.

- Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde karbonun mikrodalga reseptörü olarak kullanılmasının yanı sıra dielektrik katsayısı yüksek olan metallerle bimetalik veya trimetalik katalizörler sentezlenerek mikrodalgayı absorblaması sağlanabilir.
- Membran reaktör sistemleri ile denge reaksiyonlarının termodinamiksel limitasyonlarının aşılması ürün veriminin artırılmasına yönelik çalışmalar literatürde gerçekleştirilmektedir. Etan dehidrojenasyonunda saf olarak hidrojen elde edilebilmesi ve ürün veriminin artırılması oldukça önemli olduğundan membran reaktör sistemi üzerine çalışmaların yürütülmesi ve geliştirilmesi önerilir.

KAYNAKLAR

1. Chin, S. Y., Chin, Y. H. and Amiridis, M. D. (2006). Hydrogen production via the catalytic cracking of ethane over Ni/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 300, 8–13.
2. Erdener, H., Erkan, S., Erođlu, E., Gür, N., Şengül, E. ve Baç, N. (2013). *Sürdürülebilir enerji ve hidrojen* (Üçüncü Basım), Ankara: ODTÜ Yayıncılık, 24.
3. Shen, W., Wang, Y., Shi, X., Shah, N., Huggins, F., Bollineni, S., Seehra, M. and Huffman, G. (2007). Catalytic nonoxidative dehydrogenation of ethane over Fe–Ni and Ni catalysts supported on Mg(Al)O to produce hydrogen and easily purified carbon nanotubes. *Energy & Fuels*, 21, 3520-3529.
4. Avila, A. M., Yu, Z., Fazli, S., Sawada, J. A. and Kuznicki, S. M. (2014). Hydrogen-selective natural mordenite in a membrane reactor for ethane dehydrogenation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 190, 301-308.
5. Kim, D. K., Cha, C. Y., Lee, W. T. and Kim, J. H. (2001). Microwave dehydrogenation of ethane to ethylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7(6), 363-374.
6. Bermúdez, J. M., Beneroso, D., Rey-Raap, N., Arenillas, A. and Menéndez, J. A. (2015). Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95, 1-8.
7. Domínguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J. J. and Menéndez, J. A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4792-4799.
8. Durka, T., Stefanidis, G. D., Gerven, T. V. and Stankiewicz, A. I. (2011). Microwave-activated methanol steam reforming for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 12843-12852.
9. Rana, K. K. and Rana, S. (2014). Microwave reactors: A brief review on its fundamental aspects and applications. *Open Access Library Journal*, 1, 686.
10. Dangwal, S., Liu, R. and Kim, S. J. (2017). High-temperature ethane dehydrogenation in microporous zeolite membrane reactor: Effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal*, 328, 862-872.
11. Leth, K. T., Rovik, A. K., Holm, M. S., Brorson, M., Jakobsen, H. J., Skibsted, J. and Christensen, C. H. (2008). Synthesis and characterization of conventional and mesoporous Ga-MFI for ethane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 348, 257-265.
12. Rovik, A. K., Hagen, A., Schmidt, I., Dahl, S., Chorkendorff, I. and Christensen, C. H. (2006). Dehydrogenation of light alkanes over rhenium catalysts on conventional and mesoporous MFI supports. *Catalysis Letters*, 109, 153-156.
13. Chen, H., Li, L. and Hu, J. (2018). Upgrading of stranded gas via non-oxidative conversion processes. *Catalysis Today*, 310, 94-97.

14. Rovik, A. K., Klitgaard, S. K., Dahl, S., Christensen, C. H. and Chorkendorff, I. (2009). Effect of alloying on carbon formation during ethane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 358, 269-278.
15. Galvita, V., Siddiqi, G., Sun, P. and Bell, A. T. (2010). Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts. *Journal of Catalysis*, 271, 209-219.
16. Wu, J., Peng, Z. and Bell, A. T. (2014). Effects of composition and metal particle size on ethane dehydrogenation over $\text{Pt}_x\text{Sn}_{100-x}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ ($70 \leq x \leq 100$). *Journal of Catalysis*, 311, 161-168.
17. Wu, J. Sharada, S. M., Ho, C. Hauser, A. W., Head-Gordon, M. and Bell, A. T. (2015). Ethane and propane dehydrogenation over PtIr/Mg(Al)O. *Applied Catalysis A: General*, 506, 25-32.
18. Siddiqi, G., Sun, P., Galvita, V. and Bell, A. T. (2010). Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation. *Journal of Catalysis*, 274, 200-206.
19. Sun, P., Siddiqi, G., Vining, W. C., Chi, M. and Bell, A. T. (2011). Novel Pt/Mg(In)(Al)O catalysts for ethane and propane dehydrogenation. *Journal of Catalysis*, 282, 165-174.
20. Wegener, E. C., Wu, Z., Tseng, H. T., Gallagher, J. R., Ren, Y., Diaz, R. E., Ribeiro, F. H. and Miller, J. T. (2018). Structure and reactivity of Pt–In intermetallic alloy nanoparticles: Highly selective catalysts for ethane dehydrogenation. *Catalysis Today*, 299, 146-153.
21. Yu, Z., Sawada, J. A., An, W. and Kuznicki, S.M. (2015). PtZn-ETS-2: A novel catalyst for ethane dehydrogenation. *American Institute of Chemical Engineers*, 61, 4367-4376.
22. Yang, H., Xu, L., Wang, O. and Lin, L. (2002). The catalytic dehydrogenation of C_2H_6 to C_2H_4 under non-oxidative conditions over the $6\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 76, 151-159.
23. Olsbye, U., Virnovskaia, A., Prytz, Ø., Tinnemans, S. J. and Weckhuysen B. M. (2005). Mechanistic insight in the ethane dehydrogenation reaction over Cr/ Al_2O_3 catalysts. *Catalysis Letters*, 103, 143-148.
24. Shee, D. and Sayari, A. (2010). Light alkane dehydrogenation over mesoporous $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 389, 155-164.
25. Tsyganok, A., Harlick, P. J. E. and Sayari, A. (2007). Non-oxidative Conversion of ethane to ethylene over transition metals supported on Mg-Al mixed oxide: Preliminary screening of catalytic activity and coking ability. *Catalysis Communications*, 8, 850-854.
26. Tsyganok, A., Green, R., Giorgi, J. B. and Sayari, A. (2007). Non-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over chromium catalysts prepared from layered double hydroxide precursors. *Catalysis Communications*, 8, 2186-2193.

27. Rao, T. V. M., Zahidi, E. M. and Sayari, A. (2009). Ethane dehydrogenation over pore-expanded mesoporous silica supported chromium oxide: 1. Catalysts preparation and characterization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 301, 152-158.
28. Rao, T. V. M., Zahidi, E. M. and Sayari, A. (2009). Ethane dehydrogenation over pore-expanded mesoporous silica-supported chromium oxide: 2. Catalytic properties and nature of active sites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 301, 159-165.
29. Shin, H. and McIntosh, S. (2015). Proton-conducting perovskites as supports for Cr catalysts in short contact time ethane dehydrogenation. *ACS Catalysis*, 5, 95-103.
30. Ng, S., Fairbridge, C., Mutyala, S., Liu, Y., Bélanger, J. M. R. and Paré, J. R. J. (2013). Microwave-assisted conversion ethane to ethylene. *Applied Petrochemical Research*, 3, 55-61.
31. Bolotov, V. A., Chesnokov, V. V., Tanashev, Y. Y. and Parmon, V. N. (2018). The oxidative dehydrogenation of ethane: Convectonal vs microwave heating of Ba - containing catalysts. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 129, 103-108.
32. Bai, X., Robinson, B., Killmer, C., Wang, Y., Li, L. and Hu, J. (2019). Microwave catalytic reactor for upgrading stranded shale gas to aromatics. *Fuel*, 243, 485-492.
33. Varisli, D., Korkusuz, C. and Dogu, T. (2017). Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 370-380.
34. Guler, M., Dogu, T. and Varisli, D. (2017). Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 173-182.
35. İnternet: Guler, M., Korkusuz, C. and Varisli, D. (2019). Catalytic decomposition of ammonia for hydrogen production over carbon nanofiber supported Fe and Mo catalysts in a microwave heated reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(6), Web: <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/ijcre.2019.17.issue-6/ijcre-2018-0162/ijcre-2018-0162.pdf> adresinden 27 Eylül 2019'da alınmıştır.
36. İnternet: Julian, I., Ramirez, H., Hueso, J. L., Mallada, R. and Santamaria, J. (2018). Non-oxidative methane conversion in microwave-assisted structured reactors. *Chemical Engineering Journal*, Web: http://zaguan.unizar.es/record/75392/files/texto_completo.pdf adresinden 27 Eylül 2019'da alınmıştır.
37. Gunduz, S. and Dogu, T. (2015). Hydrogen by steam reforming of ethanol over Co-Mg incorporated novel mesoporous alumina catalysts in tubular and microwave reactors, *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169, 497-508.
38. İnternet: Sariyer, M., Bozdağ, A. A., Sezgi, N. A. and Doğu, T. (2018). Performance comparison of microwave and conventionally heated reactors for sorption enhanced reforming of ethanol over Ni impregnated SBA-15. *Chemical Engineering Journal*, Web: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718320242> adresinden 27 Eylül 2019'da alınmıştır.

39. Zhang, X., Lee, C. S. M., Mingos, M. P. and Hayward, D. O. (2003). Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating. *Catalysis Letters*, 88, 129-139.
40. Fidalgo, B., Domínguez, A., Pis, J.J. and Menéndez, J.A. (2008). Microwave-assisted dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4337-4344.
41. Meynen, V., Cool, P. and Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, 170-223.
42. Aktas, O., Yasyerli, S., Dogu, G. and Dogu, T. (2011). Structural variations of MCF and SBA-15-like mesoporous materials as a result of differences in synthesis solution pH. *Materials Chemistry and Physics*, 131, 151-159.
43. Cheng, Y., Zhou, L., Xu, J., Miao, C., Hua, W., Yue, Y. and Gao, Z. (2016). Chromium-based catalysts for ethane dehydrogenation: Effect of SBA-15 support. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 370-376.
44. Arslan, A., Gunduz, S. and Dogu, T. (2014). Steam reforming of ethanol with zirconia incorporated mesoporous silicate supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 18264-18272.
45. Dai, L., Zhao, Q., Fang, M., Liu, R., Dong, M. and Jiang, T. (2017). Catalytic activity comparison of Zr-SBA-15 immobilized by a Brønsted-Lewis acidic ionic liquid in different esterifications. *RSC Advances*, 7, 32427-32435.
46. Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2018). Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 3629-3642.
47. Zhang, L., Zhao, Y., Dai, H., He, H. and Au, C.T. (2008). A comparative investigation on the properties of Cr-SBA-15 and CrO_x/SBA-15. *Catalysis Today*, 131, 42-54.
48. Smith, D.K., Mrose, M.E., Berry, L.G., Bayliss, P. (1974). *Selected powder diffraction data for minerals* (First Edition), Pennsylvania: Joint committee on powder diffraction standards.
49. Gutiérrez, O. Y., Valencia, D., Fuentes, G. A. and Klimova, T. (2007). Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis*, 249, 140-153.
50. Zhou, J., Xu, N. S., Deng, S. Z., Chen, J., She, J. C. and Wang, Z. L. (2003). Large-Area nanowire arrays of molybdenum and molybdenum oxides: Synthesis and field emission properties. *Advanced Materials*, 15(21), 1835-1840.
51. Amin, A. M., Croiset, E. and Epling, W. (2011). Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2904-2935.

EKLER

EK-1. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Kalibrasyon yapılması

Argon Akış Hızı: 40 ml/dakika

Toplam Besleme Akış Hızı: 60 ml/dakika

Besleme Oranı: Kalibre edilecek gaz/Argon: 1/2

Etan dehidrojenasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler (C_2H_4 , H_2 , CH_4 ve C_2H_2) ve reaktant (C_2H_6) için gaz kromatografinin kalibrasyonu yapılmıştır. Bu amaçla H_2 , C_2H_2 ve C_2H_6 gazları saf halde kullanılırken, C_2H_4 ve CH_4 gazlarının kalibrasyonu için aynı oranda (%1 konsantrasyonunda) C_2H_4 , CH_4 , CO_2 ve C_2H_6 içeren karışım gazı kullanılmıştır. Saf olarak kullanılan gazlar sisteme argon gazı ile seyreltilerek verilmiştir. Karışım gazı ise argon ile seyreltme yapılmaksızın sisteme verilmiştir. Kalibrasyon yapılırken izlenen adımlar aşağıda verilmiştir.

1. İlk olarak reaktant (C_2H_6) ve ürünleri (CH_4 ve C_2H_4) içeren gaz karışımı açılır.
2. Gaz kromatografi cihazı açılarak herhangi bir fırın ve dedektör sıcaklığı belirlenir.
3. Karışım gazı direk olarak gaz kromatografi cihazına beslenerek analizi yapılır ve her bir gazın kromatogramdaki yeri ve alanları belirlenir.
4. Elde edilen kromatogramdaki piklerde çakışma olması durumunda fırın sıcaklığı değiştirilerek çakışma olmayana kadar bu işleme devam edilir.
5. Uygun fırın sıcaklığı belirlendikten sonra hangi pikin hangi gaza ait olduğunun belirlenmesi amacıyla sadece etan gazı argon ile seyreltilerek gaz kromatografina verilir. Böylece metan, etan ve etilen gazlarının kromatogramdaki yerleri ve alanları belirlenir.
6. Saf hidrojen ve asetilen gazları da ayrı ayrı sisteme argon ile seyreltilerek verilir ve kromatogramdaki yerleri ve alanları belirlenir.

Her bir gaz için analiz işlemi üç kez gerçekleştirilmiş ve alan değerlerinin ortalaması alınmıştır. Kalibrasyon sonucu elde edilen alan değerleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

EK-1. (devam) Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Çizelge 1.1. Kalibrasyon sonucu elde edilen alan değerleri

Gazlar	Kalibrasyon Gaz Bileşimi, %	Alan
H ₂	99,9	1293,74
CH ₄	1,00	493,57
C ₂ H ₄	1,00	379,73
C ₂ H ₂	99,5	1,62x10 ⁴
C ₂ H ₆	99,5	2,05x10 ⁴

Kalibrasyon faktörünün (β) hesaplanması

Kalibrasyon faktörü etan dehidrojenasyonunda temel ürün olan etilen alanına göre ürünlerin akış hızlarını hesaplamak için kullanılan bir düzeltme faktörüdür. Her bir gazın β faktörü hesaplanırken $\beta_{C_2H_4} = 1,0$ olarak kabul edilerek hesaplama yapılır. Gazların β faktörü Eşitlik 1.1'deki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{n_x}{n_{C_2H_4}} = \frac{A_x \times \beta_x}{A_{C_2H_4} \times \beta_{C_2H_4}} \quad (1.1)$$

Burada;

n_x : Kalibrasyon faktörünün hesaplanacağı gazın konsantrasyonu

$n_{C_2H_4}$: Etilen gazının konsantrasyonu

A_x : Kalibrasyon faktörünün hesaplanacağı gazın kromatogramdan elde edilen alanı

$A_{C_2H_4}$: Etilen gazının kromatogramdan elde edilen alanı

β_x : Kalibrasyon faktörü

$\beta_{C_2H_4}$: Etilen gazının kalibrasyon faktörü

EK-1. (devam) Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Metan gazı için yapılan örnek bir kalibrasyon faktörü hesabı aşağıda verilmiştir.

Metanın β faktörü:

$$1 = \frac{439,57 \times \beta_{CH_4}}{379,73 \times 1}$$

$$\beta_{CH_4} = 0,7694$$

Etan dehidrojenasyon reaksiyonunda oluşan diğer ürünlerin ve reaktantın kalibrasyon faktörü aynı şekilde hesaplanır. Çizelge 1.2'de her bir gaz için hesaplanan kalibrasyon faktörleri verilmiştir.

Çizelge 1.2. Her bir ürün ve reaktant için bulunan kalibrasyon faktörleri

Gazlar	Kalibrasyon Faktörü, β
H ₂	0,2940
CH ₄	0,7694
C ₂ H ₄	1,0000
C ₂ H ₂	0,4682
C ₂ H ₆	0,3706

EK-2. Etan dehidrojenasyonu sonucunda etan dönüşümünü, ürün seçiciliklerini ve ürün verimlerini bulmak için örnek hesaplama yöntemi

Reaksiyon koşulları

Sistem: Konvansiyonel Isıtmalı Reaktör Sistemi

Katalizör: 5Cr@SBA-15

Sıcaklık: 650°C

Toplam akış hızı: 30 ml/dakika

C₂H₆/Argon besleme molar oranı: 1/2

Reaksiyon koşulları yukarıda verilen çalışmanın 1. Dakikası sonucu elde edilen veriler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. GC analiz sonuçları

Gazlar	Kalibrasyon Faktörü, β	Alan
H ₂	0,2940	11549
CH ₄	0,7694	922
C ₂ H ₄	1,0000	2719
C ₂ H ₂	0,4682	-
C ₂ H ₆	0,3706	10859

Gazların molar akış hızlarının belirlenmesi amacıyla Eşitlik 2.1 kullanılmıştır.

$$F_A = \beta_A \times \text{Gazın alanı} \quad (2.1)$$

$$F_{C_2H_6} = 0,3706 \times 10859$$

$$F_{C_2H_6} = 42024$$

Her bir gaz için hesaplanan F_A değerleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Üründeki gazların molar akış hızları

Gazlar	Kalibrasyon Faktörü, β	Alan	F _A
H ₂	0,2940	11549	3395
CH ₄	0,7694	922	709
C ₂ H ₄	1,0000	2719	2719
C ₂ H ₂	0,4682	-	-
C ₂ H ₆	0,3706	10859	4024

EK-2. (devam) Etan dehidrojenasyonu sonucunda etan dönüşümünü, ürün seçiciliklerini ve ürün verimlerini bulmak için örnek hesaplama yöntemi

Başlangıçtaki etanın molar akış hızı belirlenirken hidrojen denkliği kullanılmıştır.

Hidrojen denkliği;

$$6F^{\circ}_{C_2H_6} = 2F_{H_2} + 4F_{CH_4} + 4F_{C_2H_4} + 2F_{C_2H_2} + 6F_{C_2H_6} \quad (2.2)$$

$$6F^{\circ}_{C_2H_6} = (2 \times 3395) + (4 \times 709) + (4 \times 2719) + (2 \times 0) + (6 \times 4024)$$

$$6F^{\circ}_{C_2H_6} = 6790 + 2836 + 10876 + 24144$$

$$6F^{\circ}_{C_2H_6} = 44646$$

$$F^{\circ}_{C_2H_6} = 7441$$

Etan dönüşümü

$$C_2H_6 \text{ Dönüşümü: } X_{C_2H_6} = \frac{(C_2H_6_{\text{giren}} - C_2H_6_{\text{çıkan}})}{C_2H_6_{\text{giren}}} \times 100 \quad (2.3)$$

$$C_2H_6 \text{ Dönüşümü: } X_{C_2H_6} = \frac{(7441 - 4024)}{7441} \times 100 = 45,9$$

Ürün seçicilikleri

$$H_2 \text{ Seçiciliği: } S_{H_2} = \frac{H_2}{(C_2H_6_{\text{giren}} - C_2H_6_{\text{çıkan}})} \quad (2.4)$$

$$H_2 \text{ Seçiciliği: } S_{H_2} = \frac{3395}{(7441 - 4024)} = 0,99$$

$$C_2H_4 \text{ Seçiciliği: } S_{C_2H_4} = \frac{C_2H_4}{(C_2H_6_{\text{giren}} - C_2H_6_{\text{çıkan}})} \quad (2.5)$$

$$C_2H_4 \text{ Seçiciliği: } S_{C_2H_4} = \frac{2719}{(7441 - 4024)} = 0,8$$

$$CH_4 \text{ Seçiciliği: } S_{CH_4} = \frac{CH_4}{(C_2H_6_{\text{giren}} - C_2H_6_{\text{çıkan}})} \quad (2.6)$$

EK-2. (devam) Etan dehidrojenasyonu sonucunda etan dönüşümünü, ürün seçiciliklerini ve ürün verimlerini bulmak için örnek hesaplama yöntemi

$$\text{CH}_4 \text{ Seçiciliği: } S_{\text{CH}_4} = \frac{709}{(7441 - 4024)} = 0,2$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ Seçiciliği: } S_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{\text{C}_2\text{H}_2}{(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}} - \text{C}_2\text{H}_6_{\text{çıkan}})} \quad (2.7)$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ Seçiciliği: } S_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{0}{(7441 - 4024)} = 0$$

Ürün verimleri

$$\text{H}_2 \text{ Verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}}} \quad (2.8)$$

$$\text{H}_2 \text{ Verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{3395}{7441} = 0,46$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ Verimi: } V_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}}} \quad (2.9)$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ Verimi: } V_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{2719}{7441} = 0,37$$

$$\text{CH}_4 \text{ Verimi: } V_{\text{CH}_4} = \frac{\text{CH}_4}{\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}}} \quad (2.10)$$

$$\text{CH}_4 \text{ Verimi: } V_{\text{CH}_4} = \frac{709}{7441} = 0,095$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ Verimi: } V_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{\text{C}_2\text{H}_2}{\text{C}_2\text{H}_6_{\text{giren}}} \quad (2.11)$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ Verimi: } V_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{0}{7441} = 0$$

EK-3. Cr₂O₃ bileşğine ait XRD kartı [48]

6-0504 MAJOR CORRECTION										
d	2.67	2.48	1.67	3.63	(Cr ₂ O ₃) _{10B}					
I/I ₁	100	95	90	75	CHROMIUM OXIDE	(ESKOLAITE)				
Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter Ni			d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Coll.			3.633	75	012	0.9370	12	410
I/I ₁	DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?			2.666	100	104	.8957	14	1.3.10
Ref.	SWANSON ET AL., NBS CIRCULAR 539 VOL. V (1955)				2.480	95	110	.8883	8	3.0.12
Sym.	HEXAGONAL (RHOMB.)	S.G.	R $\bar{3}c$ (167)		2.264	12	006	.8658	25	416
a ₀	4.954	b ₀	c ₀ 13.584 Å	C 2.742	2.176	40	113	.8425	8	4.0.10
α	β	γ	Z 6		2.048	10	202	.8331	12	1.0.16
Ref.	BID.				1.8156	40	024	.8263	10	330
ε	n ω β	ε γ	Sign		1.672	90	116	.7977	16	3.2.10
IV	Dx5.23 mp	Color			1.579	14	122			
Ref.					1.465	25	214			
SAMPLE	FROM JOHNSON, MATTHEY AND Co. LTD.				1.4314	40	300			
SPECT. ANAL.	<0.001 % CA, MG; <0.0001 % SI, CU.				1.2961	20	1.0.10			
X-RAY PATTERN	AT 26°C. FE ₂ O ₃ STRUCTURE TYPE.				1.2398	18	220			
					1.2101	8	306			
					1.1731	14	128,312			
					1.1488	10	0.2.10			
					1.1239	10	134			
					1.0874	18	226			
					1.0422	16	2.1.10			
					0.9462	14	324			

EK-4. Scherrer yasası ile belirlenen kristal boyut için örnek bir hesaplama

5Cr@SBA-15 katalizörünün kristal boyutunu belirlemek amacıyla Eşitlik 3.2'de daha önce verilen Scherrer yasası kullanılmıştır.

$$L = \frac{n\lambda}{B_{\text{gerçek}} \cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada;

L: Kristal boyutu (nm)

$n = 0,89$ (XRD analizinde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit)

$\lambda = 0,15406$ nm (Dalga boyu)

$B_{\text{gerçek}} = 0,29^\circ$ (XRD desenindeki metala ait en yüksek pikin yarısının genişliği, "Full width at half maximum", FWHM)

$2\theta = 33,77^\circ$ (XRD deseninde metale ait kırınım açısı)

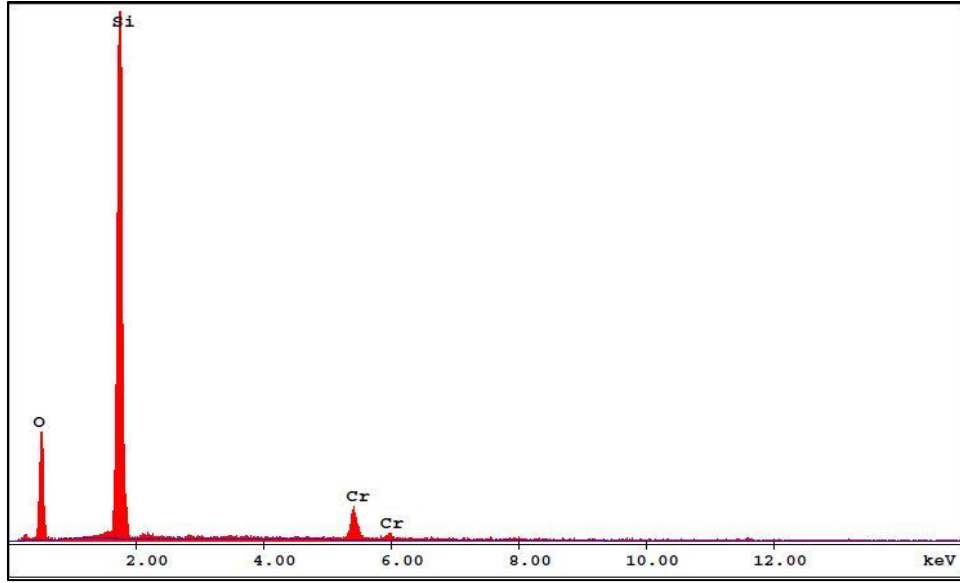
$$L = \frac{0,89 * (0,15406)}{(0,29 * \frac{3,14}{180}) * \cos(\frac{33,77}{2} * \frac{3,14}{180})}$$

$L = 28,3$ nm

Not: Hesap makinesi radyan moduna ayarlanmalıdır.

EK-5. 5Cr@SBA-15 katalizörünün EDS analizi grafiği

5Cr@SBA-15 katalizörünün EDS analizleri iki farklı noktadan yapılmış olup, iki verinin ortalaması “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir. Tek noktadan alınan sonuçlar örnek olarak Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1’de verilmiştir.



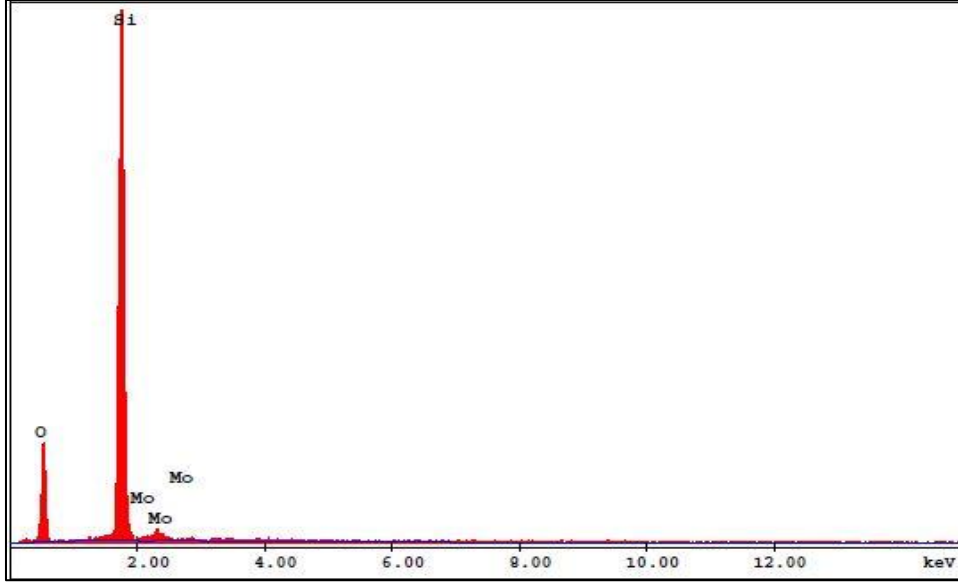
Şekil 5.1. 5Cr@SBA-15 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 5.1. 5Cr@SBA-15 katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
O	49,21
Si	44,65
Cr	6,14

EK-6. 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri

5Mo@SBA-15 katalizörünün EDS analizleri iki farklı noktadan yapılmış olup, iki verinin ortalaması “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir. Tek noktadan alınan sonuçlar örnek olarak Şekil 6.1 ve Çizelge 6.1’de verilmiştir.



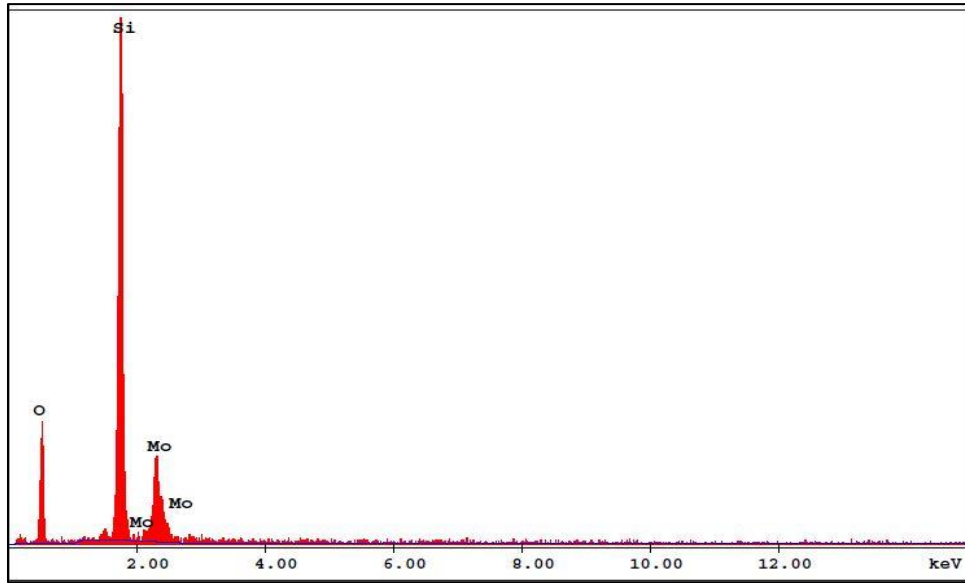
Şekil 6.1. 5Mo@SBA-15 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 6.1. 5Mo@SBA-15 katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
O	42,88
Si	52,69
Mo	4,43

25Mo@SBA-15 katalizörünün ise EDS analizi tek noktadan yapılmış olup, EDS analizinin alındığı bölgenin fotoğrafı Resim 6.1’de, sonuçlar Şekil 6.2 ve Çizelge 6.2’de verilmiştir.

EK-6. (devam) 5Mo@SBA-15 ve 25Mo@SBA-15 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



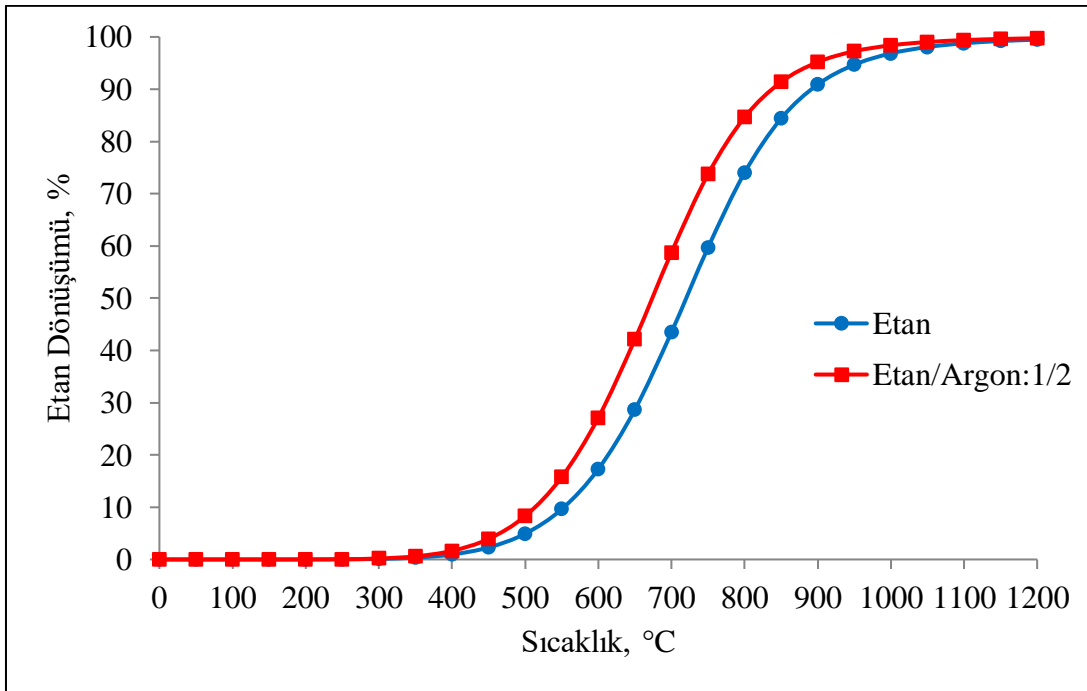
Şekil 6.2. 25Mo@SBA-15 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 6.2. 25Mo@SBA-15 katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
O	41,30
Si	38,08
Mo	20,62

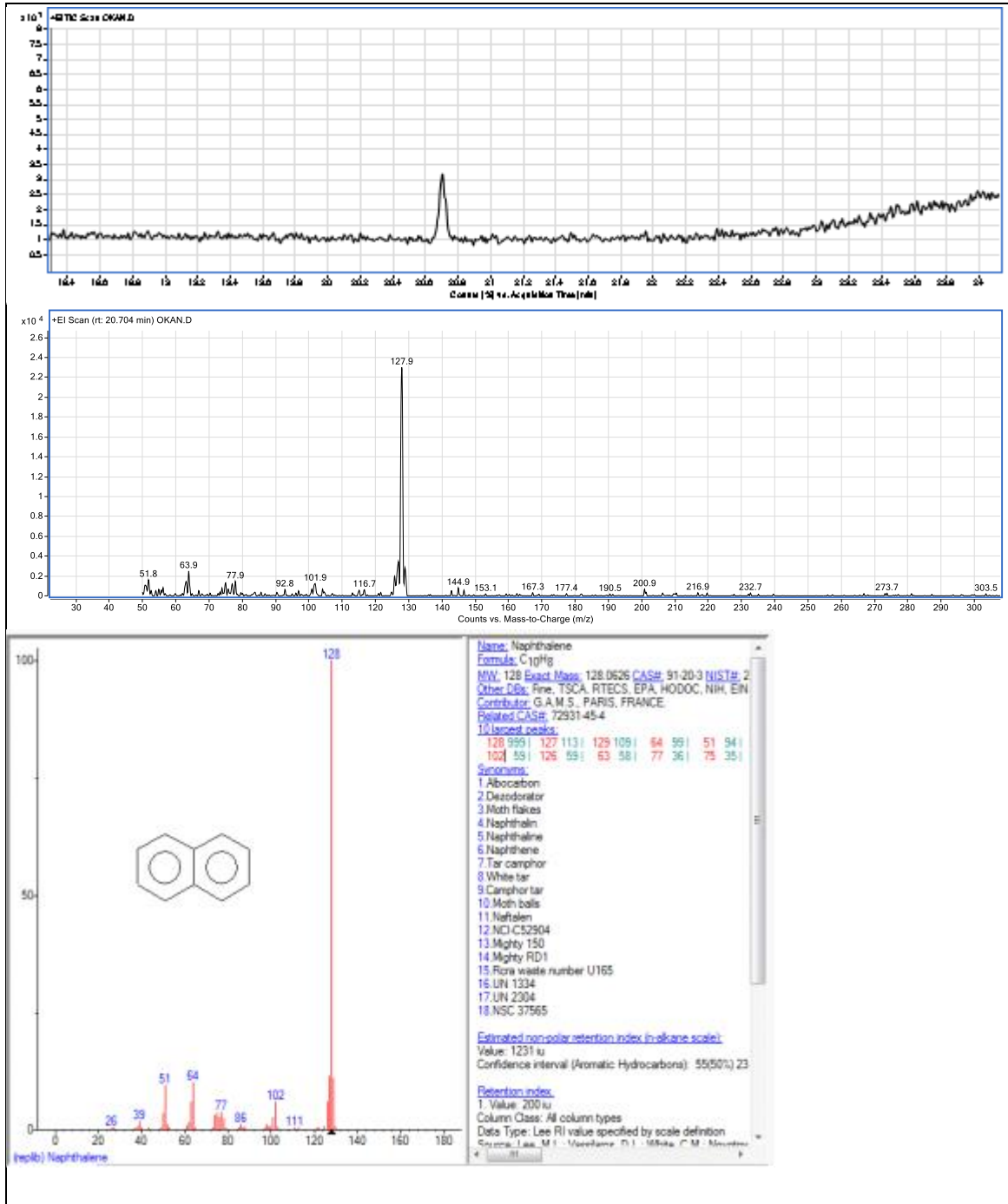
EK-7. Etan dehidrojenasyonu denge dönüşüm grafiği

Etan dehidrojenasyonu için termodinamik denge dönüşümleri "Gaseq Chemical Equilibrium Program" kullanılarak hesaplanmıştır. Programa reaktantların ve ürünlerin tanımlanmasından sonra farklı sıcaklıklar ve basınçlar için termodinamik denge dönüşümleri hesaplanabilmektedir. Saf etan varlığında ve argon ile seyreltme yapılması durumunda (Etan/Argon:1/2) 1 bar basınçta elde edilen etan dehidrojenasyonu için termodinamik denge dönüşümleri Şekil 7.1'de verilmiştir.

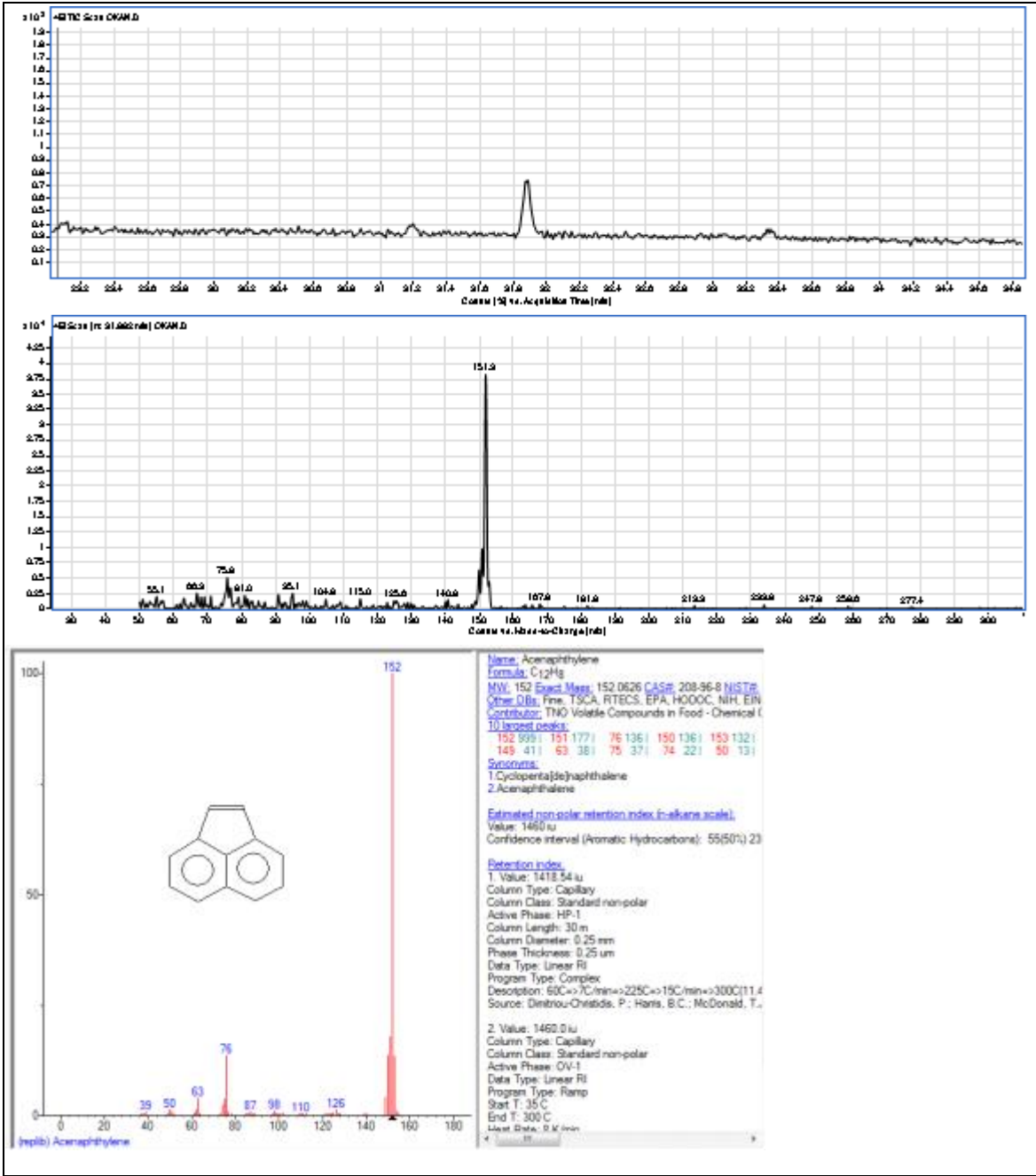


Şekil 7.1. Etan dehidrojenasyonu için denge dönüşüm grafiği

EK-8. GC-MS analizi sonuçları



EK-8. (devam) GC-MS analizi sonuçları



EK-9. Maliyet hesabı

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde 450°C sıcaklık için harcanan güç 0,04kW'tır. Konvansiyonel ısıtılmalı sistemde ise her sıcaklık için 0,8kW'tır. Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK) verilerine göre ortalama elektrik birim fiyatı sanayi için yaklaşık 0,43 TL/kWh'tır (Ağustos 2019).

Maliyet hesabı;

$$\text{Mikrodalga ısıtılmalı reaktör; } 0,43 \frac{\text{TL}}{\text{kWh}} \times 0,04\text{kW} \times 3\text{h} = 0,052\text{TL}$$

$$\text{Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör; } 0,43 \frac{\text{TL}}{\text{kWh}} \times 0,8\text{kW} \times 3\text{h} = 1,032\text{TL}$$

Her bir sıcaklık için jeneratör verileri ve maliyet hesapları konvansiyonel sistemle karşılaştırmalı olarak Tablo 8.1'de verilmiştir.

Tablo 8.1. Mikrodalga ısıtılmalı reaktörün elektrik tüketimi için maliyet hesabı

Sıcaklık, °C	Jeneratör Verileri (kW)			Elektrik Tüketim Bedeli, TL	Konvansiyonel Sisteme Göre Enerji Verimi
	Set Point	FP	RP		
400	0,03	0,01	0,00	0,039	26 kat
450	0,04	0,02	0,01	0,052	20 kat
500	0,04	0,02	0,00	0,052	20 kat
550	0,05	0,03	0,01	0,065	16 kat
600	0,06	0,04	0,01	0,077	13 kat
650	0,07	0,05	0,00	0,090	11 kat
700	0,16	0,14	0,01	0,206	5 kat

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERYILDIRIM, Büşra
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 11.08.1992, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (538) 013 06 06
 e-mail : busra_eryildirim@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Kalaba Lisesi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-2019	Gazi Üniversitesi	Kısmi Zamanlı Öğrenci Asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Eryildirim, B., Arbag, H., Oktar, N. and Dogu, G. (2019, September). *Dehydrogenation of ethane over SBA-15 supported chromium catalyst*. 5th Anatolian School of Catalysis (ASC-5), İzmir, Turkey.
2. Eryildirim, B., Arbag, H., Oktar, N. and Dogu, G. (2019, June). *Hydrogen and ethylene production by ethane dehydrogenation in microwave heated reactor system: Effect of reaction temperature*. 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2019), Edirne, Turkey.

3. Özel, Ş., Eryıldırım, B., Arbağ, H., Oktar, N., Doğu, G. ve Doğu, T. (2018, Eylül). *Nikel ve bor içerikli alümina destekli katalizörlerin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonundaki aktiviteleri: Sentez yönteminin etkisi*. 13.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-13), Van, Türkiye.
4. Oktar, N., Doğu, G., Arbağ, H., Ekinci, E., Karaman, B., Eryıldırım, B. ve Çitli, P. (2018-Halen). *Yüksek teknoloji mikro-dalga reaktör ve membran reaktör sistemleri kullanılarak etandan hidrojen üretimi*. Gazi Üniversitesi Bağımsız Bilimsel Araştırma Projesi, 06/2018-13.

Hobiler

Yüzme, tarihi kitaplar okumak ve tarihi filmler izlemek, tiyatro.



GAZİ GELECEKTİR..