



**DEHİDROJENASYON REAKSİYONLARI İÇİN KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ VE MEMBRAN REAKTÖR UYGULAMALARI**

Hatice KARA ACAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2023

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.

Hatice KARA ACAT

14/07/2023

DEHİDROJENASYON REAKSİYONLARI İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ VE MEMBRAN REAKTÖR UYGULAMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Hatice KARA ACAT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2023

ÖZET

İzobütanın katalitik dehidrojenasyonu ile üretilen izobüten, ETBE ve MTBE gibi eterlerin, bütül kauçuk, poli-izobüten, metil akrilat gibi kimyasalların üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. İzobütan dehidrojenasyonu endotermik denge sınırlamalı bir reaksiyondur. Yürütülen çalışmada, FCC (Fluid Catalytic Cracking) ünitesinden alınan ürün akımını (i-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, C₃, C₅) izobütanın dehidrojenasyonu ile izobütene zengin hale getirmek amaçlanmıştır. İzobütan dehidrojenasyonunda kullanılmak üzere yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörlerin sentezlenmesi ve reaksiyonun membran reaktör sisteminde yürütülmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cr ve K içeren katalizörler alümina destek kullanılarak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Cr ve K'nin emdirme sırasının katalizör yapısındaki monokromat miktarına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, çalışmalarda katalizörler üç farklı emdirme sırasıyla sentezlenmiştir. İlkinde alümina desteğe K emdirilmiş, kalsinasyon işlemi yapılmış, sonrasında Cr emdirilerek kalsinasyon işlemi tekrarlanmıştır (K-Cr-S). İkinci numunede aynı işlemler farklı emdirme sırasıyla gerçekleştirilmiştir (Cr-K-S). Son numunede Cr ve K desteğe eş zamanlı emdirilmiştir (Cr-K-E). Karakterizasyon çalışmaları DR-UV-vis, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM/EDS analizleriyle yürütülmüştür. En fazla monokromat miktarı K-Cr-S katalizöründe tespit edilmiştir. Desteğin yüzey alanı değerinin K ve Cr emdirilmesiyle %21 azaldığı gösterilmiştir. Desteğin ortalama gözenek çapı 38 Å, K-Cr-S katalizörünün ortalama gözenek çapı ise 43 Å olarak bulunmuştur. Katalitik test çalışmaları, Pd alaşımlı membran reaktörde karışım gaz beslemesiyle (izobütan, izobüten, hidrojen, helyum) yürütülmüştür. Katalitik test çalışmaları farklı sıcaklıklarda (550°C ve 600°C), farklı boş kolon hızlarında (WHSV=0,3 sa⁻¹ ve WHSV=0,5 sa⁻¹) ve membranın iki yüzü arasında basınç farkı yaratılarak ($\Delta P=70$ kPa) ve basınç farkı yaratılmadan ($\Delta P=0$) yürütülmüştür. İki farklı sıcaklıkta yürütülen çalışmalarda yakın izobütan dönüşüm değerleri gözlenirken, 600°C'de yürütülen reaksiyonda daha yüksek izobüten verim değerleri gözlenmiştir. 600°C'de farklı boş kolon hızlarında yürütülen çalışmalarda WHSV değeri 0,5 sa⁻¹ olan reaksiyonda daha yüksek izobüten verim değerleri elde edilmiştir. Reaksiyon sonrası yürütülen XRD analizlerinde WHSV değerinin 0,3 sa⁻¹ olduğu deneyde karbon oluşumu gözlenmiştir. $\Delta P=70$ kPa basınç farkı yaratılarak yürütülen reaksiyonda basınç farkı yaratılmadan yürütülene göre daha düşük dönüşüm değerleri elde edilmesine rağmen daha yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır.

Bilim Kodu	91209
Anahtar Kelimeler	İzobütan dehidrojenasyon, membran reaktör, Cr-K/alümina
Sayfa Adedi	97
Danışman	Prof. Dr. Meltem DOĞAN

DEVELOPMENT OF CATALYST AND MEMBRANE REACTOR APPLICATIONS FOR DEHYDROGENATION REACTIONS

(M. Sc. Thesis)

Hatice KARA ACAT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2023

ABSTRACT

Isobutene produced by catalytic dehydrogenation of isobutane is used as a raw material in the production of ethers which increase the octane number of gasoline, and chemicals such as butyl rubber, poly-isobutene, methyl acrylate. Isobutane dehydrogenation is an endothermic equilibrium-limited reaction. In this study, it was aimed to make the product (i-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, C₃, C₅) from FCC (Fluid Catalytic Cracking) unit isobutene rich by dehydrogenation of isobutane. For this purpose, synthesis of catalysts with high catalytic activity to be used in isobutane dehydrogenation and carrying out the reaction in membrane reactor were carried out. In the study, Cr and K containing catalysts were synthesized by impregnation method using alumina support. The effect of the impregnation order of Cr and K in the catalyst on the amount of monochromate in the catalyst structure was investigated. The catalysts were synthesised in three different impregnation orders. Firstly, the alumina support was impregnated with K, calcination was carried out, then Cr was impregnated and the calcination process was repeated (K-Cr-S). Secondly, the same processes were carried out in different impregnation order (Cr-K-S). Lastly, Cr and K were simultaneously impregnated on the support (Cr-K-E). The characterization studies were carried out by DR-UV-vis., N₂ adsorption/desorption and SEM/EDS analyses. The highest amount of monochromate was detected in K-Cr-S catalyst. N₂ adsorption/desorption analysis showed that the surface area of the support decreased by 21% with K and Cr impregnation. The average pore diameter of the support was 38 Å and the average pore diameter of the K-Cr-S catalyst was 43 Å. The catalytic test studies were carried out in a Pd alloy membrane reactor with mixed gas feed (isobutane, isobutene, hydrogen, helium). The catalytic test studies were carried out at different temperatures (550°C and 600°C), different weight hourly space velocities (WHSV: 0,3 h⁻¹ and WHSV: 0,5⁻¹) and with pressure difference between the two sides of the membrane ($\Delta P=70$ kPa) and without pressure difference ($\Delta P=0$). While close isobutane conversion values were observed in the reactions of both temperatures, higher isobutene yield values were observed in the reaction carried out at 600°C. In the studies carried out at 600°C at different WHSV, higher isobutene yield values were obtained in the reaction with WHSV: 0,5 h⁻¹. High carbon formation was observed in the experiment with a WHSV: 0,3 h⁻¹. Although lower conversion values were obtained in the reaction carried out with $\Delta P=70$ kPa, higher yield values were obtained.

Science Code	91209
Key Words	Isobutane dehydrogenation, membrane reactor, Cr-K/alumina
Page Number	97
Supervisor	Prof. Dr. Meltem DOĞAN

TEŞEKKÜR

Yürütmüş olduğum tez çalışmasında ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, her zaman yardımlarıyla beni yönlendiren çok kıymetli tez danışmanım Prof. Dr. Meltem DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunmak isterim. Tüm eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi desteleyerek başarılarımda büyük bir emeği olan canım aileme; annem Şerife KARA'ya, babam Hasan KARA'ya, kardeşlerim Büşra ve Esra KARA'ya teşekkürü bir borç bilirim. Hayatımın her sürecinde olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım boyunca desteğiyle bu süreci bana kolaylaştıran, anlam katan, bana duyduğu güveniyle yürüdüğüm yolları güzelleştiren ve beni her zaman anlayan canım eşim Uğur ACAT'a teşekkürlerimi en samimi duygularıyla sunmak isterim. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ailesine, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve laboratuvar görevlilerine teşekkürlerimi sunmak isterim. Son olarak tez çalışmalarım sırasında bilgi paylaşımında bulunduğumuz, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Hiba MOSA'ya teşekkür etmek isterim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÇALIŞMA KONUSU VE KAPSAMI.....	3
2.1. İzobütan Dehidrojenasyonu.....	3
2.2. İzobütan Dehidrojenasyonunda Kullanılan Ticari Prosesler.....	4
2.3. Membran.....	7
2.4. Membran Reaktörler.....	11
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	15
3.1. Dehidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler.....	15
3.2. İzobütan Dehidrojenasyonu Reaksiyonunda CrO _x Katalizörlerinin Kullanılması.....	17
3.3. İzobütan Dehidrojenasyonunda Metal Katkılı CrO _x Katalizörlerinin Kullanılması.....	20
3.4. Membran Reaktör Sisteminde Dehidrojenasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
4.1. K ₂ O-CrO _x /Alümina Katalizörlerin Sentezi.....	29
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	34
4.2.1. DR-UV-vis analizleri.....	35

	Sayfa
4.2.2. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri.....	36
4.2.3. XRD analizleri.....	36
4.2.4. SEM/EDS analizleri.....	37
4.3. Katalitik Test Çalışmaları.....	37
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	41
5.1. Karakterizasyon Çalışmaları.....	41
5.1.1. Alümina desteğe ait karakterizasyon çalışmaları.....	41
5.1.2. Metallerin emdirme sırasının kromat türlerine etkisi.....	43
5.1.3. Reaksiyon öncesi katalizöre ait karakterizasyon çalışmaları.....	47
5.1. 4. Reaksiyon sonrası katalizöre ait karakterizasyon çalışmaları.....	52
5.2. Katalitik Test Çalışmaları.....	57
5.2.1. Reaksiyon sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisi.....	57
5.2.2. Boş kolon hızının (WHSV) katalitik aktiviteye etkisi.....	63
5.2.3. Membranın iki yüz arasında yaratılan basınç farkının katalitik aktiviteye etkisi.....	68
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR.....	79
EKLER.....	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Farklı yöntemlerle hazırlanan beş katalizöre ait bileşenler.....	19
Çizelge 3.2. Beş katalizöre ait dönüşüm ve seçicilik değerleri.....	19
Çizelge 3.3. Farklı destek malzemesi kullanılarak sentezlenen krom katalizörlerinin dönüşüm ve seçicilik değerleri.....	22
Çizelge 4.1. Ticari olarak temin edilen alüminanın fiziksel özellikleri.....	30
Çizelge 4.2. Ticari olarak temin edilen alüminanın kimyasal bileşimi.....	30
Çizelge 4.3. Gaz kromatografisi çalışma koşulları.....	40
Çizelge 6.1. Yapılan bu çalışma ile literatürde yer alan bazı çalışmalara ait seçicilik ve dönüşüm değerleri.....	77

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. CATOFIN prosesi akış diyagramı.....	4
Şekil 2.2. CATOFIN prosesi dehidrojenasyon birimi.....	5
Şekil 2.3. OLEFLEX prosesi akış diyagramı.....	5
Şekil 2.4. STAR prosesi akış diyagramı.....	6
Şekil 2.5. Membranda istenen bileşenin ayrılması.....	7
Şekil 2.6. Membranların sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.7. Hidrojenin metal membrandan taşınması.....	9
Şekil 2.8. Gözenekli ve yoğun membranlarda taşınım.....	10
Şekil 2.9. Membran reaktörlerin sınıflandırılması.....	11
Şekil 2.10. Membran reaktör gösterimi.....	12
Şekil 4.1. Farklı emdirme sırasıyla sentezlenen katalizörlerin işlem sırası	31
Şekil 4.2. K-Cr-S katalizörünün sentez basamaklarına ait şematik gösterim.....	34
Şekil 4.3. Katalitik test çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	38
Şekil 4.4. Pd alaşımlı membran reaktörün şematik gösterimi.....	39
Şekil 5.1. Alümina desteğe ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 5.2. Alümina desteğe ait gözenek çap dağılım eğrisi.....	43
Şekil 5.3. Farklı emdirme sırasıyla sentezlenen numunelerin DR-UV-vis analiz sonuçları.....	46
Şekil 5.4. K-Cr-S katalizörüne ait reaksiyon öncesi N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	47
Şekil 5.5. K-Cr-S katalizörünün gözenek çap dağılım eğrisi.....	48
Şekil 5.6. K-Cr-S katalizörünün ve alümina desteğin gözenek çap dağılım eğrileri.....	48
Şekil 5.7. K-Cr-S katalizörünün EDS spekturumu.....	51
Şekil 5.8. Reaksiyon öncesi ve sonrası K-Cr-S katalizörüne ait DR-UV-vis analizleri.....	52

Şekil	Sayfa
Şekil 5.9. Reaksiyon sonrası 600-03RS katalizörüne ait XRD kırınım deseni.....	55
Şekil 5.10. Reaksiyon sonrası 600-05RS katalizörüne ait XRD kırınım deseni	56
Şekil 5.11. Reaksiyon sonrası katalizörlere ait XRD kırınım desenleri	56
Şekil 5.12. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait izobütan dönüşüm değerleri.....	58
Şekil 5.13. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait izobüten verim değerleri.....	59
Şekil 5.14. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait propan seçicilik değerleri.....	60
Şekil 5.15. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait propen seçicilik değerleri.....	61
Şekil 5.16. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait metan seçicilik değerleri.....	62
Şekil 5.17. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait izobütan dönüşüm değerleri.....	63
Şekil 5.18. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait izobüten verim değerleri.....	64
Şekil 5.19. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait propan seçicilik değerleri.....	65
Şekil 5.20. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait propen seçicilik değerleri.....	66
Şekil 5.21. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait metan seçicilik değerleri.....	67
Şekil 5.22. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait izobütan dönüşüm değerleri.....	68
Şekil 5.23. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait izobüten verim değerleri.....	69
Şekil 5.24. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait propan seçicilik değerleri.....	70
Şekil 5.25. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait propen seçicilik değerleri.....	71
Şekil 5.26. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait metan seçicilik değerleri.....	72

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Destek malzemesi olarak kullanılan alümina küreleri.....	29
Resim 4.2. Farklı emdirme sırasıyla sentezlenen katalizörlerin işlem sırası.....	32
Resim 4.3. K-Cr-S numunesine ait işlemler.....	32
Resim 4.4. Kalsinasyon işlemi için kullanılan tüp fırın.....	33
Resim 4.5. K-Cr-S numunesine ait işlemler.....	33
Resim 4.6. DR-UV-vis analizleri için hazırlanan numuneler.....	35
Resim 4.7. Membran reaktörün üst kesit görünümü.....	40
Resim 5.1. K-Cr-S numunesindeki işlemler sonrası renk değişimleri.....	44
Resim 5.2. Cr-K-S numunesindeki işlemler sonrası renk değişimleri.....	44
Resim 5.3. Cr-K-E numunesindeki işlemler sonrası renk değişimleri.....	45
Resim 5.4. Tüm numunelerin son kalsinasyon sonrası renkleri.....	45
Resim 5.5. SEM fotoğrafları.....	49
Resim 5.6. K-Cr-S katalizöründeki metallerin dağılımı.....	50
Resim 5.7. Reaksiyon sonrası K-Cr-S katalizörüne ait fotoğraf.....	54
Resim 5.8. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılmadan yürütülen katalitik test çalışması sonucu K-Cr-S katalizörü.....	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

cm	Santimetre
cm³	Santimetreküp
dk	Dakika
g	Gram
kg	Kilogram
kPa	Kilopascal
m²	Metrekare
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
sa	Saat
sa⁻¹	1/Saat

Kısaltmalar

Açıklamalar

CMR	Katalitik Membran Reaktör
CNMR	Katalitik Olmayan Membran Reaktör
HPD	Ağır Parafin Dehidrojenasyonu
ETBE	Etil Tersiyer Bütil Eter
MTBE	Metil Tersiyer Bütil Eter
RFMR	Radyal Akışlı Membran Reaktör
RFTR	Radyal Akışlı Boru Reaktör
WHSV	Boş Kolon Hızı



1. GİRİŞ

Hafif olefinlere duyulan ihtiyaç, birçok kimyasalın ara hammaddesi olarak kullanılmaları sebebiyle gittikçe artmaktadır. Hafif olefinler endüstride genellikle karşılık gelen hafif alkanların katalitik dehidrojenasyonu yolu ile üretilmektedir. Alkanların katalitik dehidrojenasyonu, düşük maliyetli alkanları değerli olefinlere dönüştürdüğü için endüstride önemli bir yere sahiptir. Motorlu taşıtlarda kullanılan benzinin oktan sayısını arttıran ve böylece vuruntuyu azaltarak performansını önemli ölçüde etkileyen benzin katkı maddeleri olan bütül eterlerin (MTBE, ETBE) üretiminde hammadde olarak izobüten kullanılmaktadır. İzobüten, izobütanın katalitik dehidrojenasyonu ile üretilmektedir. İzobütan dehidrojenasyonunun endüstriyel kullanımı termodinamik olarak sınırlıdır ve bu yüzden izobüten üretimi düşük verimle gerçekleşir. Endotermik olan izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu yüksek çalışma sıcaklıklarına ve düşük basınç değerlerine ihtiyaç duyar. Bu da birtakım yan reaksiyonlara, kok oluşumuna ve katalizör deaktivasyonuna sebep olmaktadır. Ayrıca yüksek çalışma sıcaklıkları yüksek maliyetli reaktör donanım ihtiyacını ortaya çıkarır. Endüstride izobütan dehidrojenasyonundan izobüten üretimini sağlayan çeşitli prosesler vardır. Bunlardan en yaygın olanları; CATOFIN, STAR ve OLEFLEX prosesleridir (Nawaz, 2015; Shee ve Sayari, 2010).

İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonunun denge sınırlamaları, kullanılan katalizörün aktivite üzerindeki etkisini çok önemli hale getirmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yan reaksiyonları baskılaması ve düşük maliyeti gibi sebeplerle krom oksit katalizörleri izobütan dehidrojenasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Katalizör sentezinde kullanılan katalizör destek malzemesinin de gözenekli olması dışında yüksek sıcaklıklarda yüksek termal kararlılık göstermesi beklenir. Alümina, beklenen bu özellikleri karşılaması sebebiyle endüstride destek malzemesi olarak yaygınca kullanılmaktadır. Alümina kullanımının birçok avantajlı durumunun yanında asidik yapısı nedeniyle istenmeyen yan reaksiyonların oluşmasına olanak sağlayarak olefin verimini düşürmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda katalizör yapısına eklenen alkali metalin alümina yapısındaki asidik bölgeleri bastırarak verimi yükselttiği gözlemlenmiştir (Nazimov ve diğerleri, 2021).

Günümüzde yürütülen bazı çalışmalarda, izobütan dehidrojenasyon reaksiyonunun denge sınırlamasını aşmanın bir yolunun membran reaktör kullanımı olduğu ifade edilmektedir (Dangwal ve diğerleri, 2019). Yüksek H_2 seçiciliğine sahip membran reaktörler, reaksiyonda üretilen H_2 'yi uzaklaştırarak izobüten verimini arttırmaktadır. Paladyum bazlı membran

reaktörler %100 H₂ seçiciliğine sahiptir ve izobütan dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılması yüksek izobütan verimi elde etmek için gelecek vadetmektedir (Fernandez ve diğerleri, 2017).

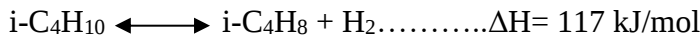
Yürütülen bu çalışmada; dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere, yüksek seçiciliğe ve aktiviteye sahip, kararlı katalizörlerin sentezlenmesi ve membran reaktör ile denge limitasyonunun aşılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, alümina destekli Cr temelli katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Alümina yapısındaki asiditeyi azaltmak amacıyla katalizör yapısına K eklenmiştir. Katalizör yapısına eklenen K metalinin desteğe emdirme sırasının katalizör yapısındaki aktif türler olan monokromat miktarına etkisi araştırılmıştır. DR-UV-vis, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, SEM/EDS analizleriyle katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Sentezlenen katalizörlerin katalitik test çalışmaları Pd alaşımlı membran tüp reaktörde karışım gaz beslemesiyle (izobütan, izobüten, hidrojen, helyum) yapılmıştır. Karışım gaz beslemesinde, FCC (Fluid Catalytic Cracking) ünitesinden alınan ürün akımını izobütan dehidrojenasyonu ile izobütence zengin hale getirmek amaçlanmıştır. Katalitik test çalışmaları farklı sıcaklıklarda (550°C ve 600°C), farklı boş kolon hızlarında (WHSV=0,3 sa⁻¹ ve WHSV=0,5 sa⁻¹) ve membranın iki yüzü arasında basınç farkı oluşturularak ($\Delta P=70$ kPa) ve basınç farkı oluşturulmadan ($\Delta P=0$) yürütülmüştür. Reaksiyon sonrasında katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları DR-UV-vis ve XRD analizleri ile yürütülmüştür.

2. ÇALIŞMA KONUSU VE KAPSAMI

Birçok kimyasal için hammadde olarak kullanılan izobütene olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. İzobütenin üretim yöntemleri arasında izobütanın katalitik dehidrojenasyonu diğer sentez yöntemlerine göre daha yüksek izobüten verimi sağladığı için dikkat çekmektedir. İzobütanın katalitik dehidrojenasyonu endotermik denge sınırlamalı bir reaksiyondur. Yüksek sıcaklıkta yürütülen reaksiyonda birçok yan reaksiyon sonucu kok oluşumu ve katalizörün deaktivasyonu gerçekleşmektedir. Bu sebeple izobüten sentezi için yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip katalizörlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. İzobütan dehidrojenasyonunda membran reaktör kullanımı ile reaksiyon ortamından ürünlerden biri olan H₂'nin uzaklaştırılması denge yönünü ürünler tarafına kaydırmakta ve denge sınırlamasının aşılmasını sağlamaktadır. Bu bölümde ilk olarak izobütan dehidrojenasyonu ve izobütan dehidrojenasyonunda kullanılan ticari prosesler hakkında bilgi verilmiştir. Daha sonra membranlar ve membran reaktörlerden bahsedilmiştir.

2.1. İzobütan Dehidrojenasyonu

Benzinin oktan sayısını arttıran metil tersiyel bütıl eter (MTBE), etil tersiyer bütıl eter (ETBE) gibi kimyasalların üretiminde kullanılan izobüten, genellikle izobütanın dehidrojenasyonu reaksiyonuyla sentezlenmektedir. İzobüten ayrıca bütik kauçuk, metil akrilat gibi kimyasalların hammaddesi olarak da endüstride kullanılmaktadır. İzobütan dehidrojenasyonu yüksek dönüşümler için yüksek sıcaklıklara ve düşük basınç değerlerine ihtiyaç duyan endotermik bir reaksiyondur. İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonu için gereken yüksek çalışma sıcaklıkları, reaksiyon sırasında istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Yan reaksiyonlar, kok üretimine ve katalizörün deaktivasyonuna yol açar. Bu nedenle izobütan dehidrojenasyonunda kullanılan katalizörler aktivite üzerinde büyük rol oynamaktadır. (Doğan, Kılıçarslan ve Kırıcı, 2018; Nawaz, 2015).

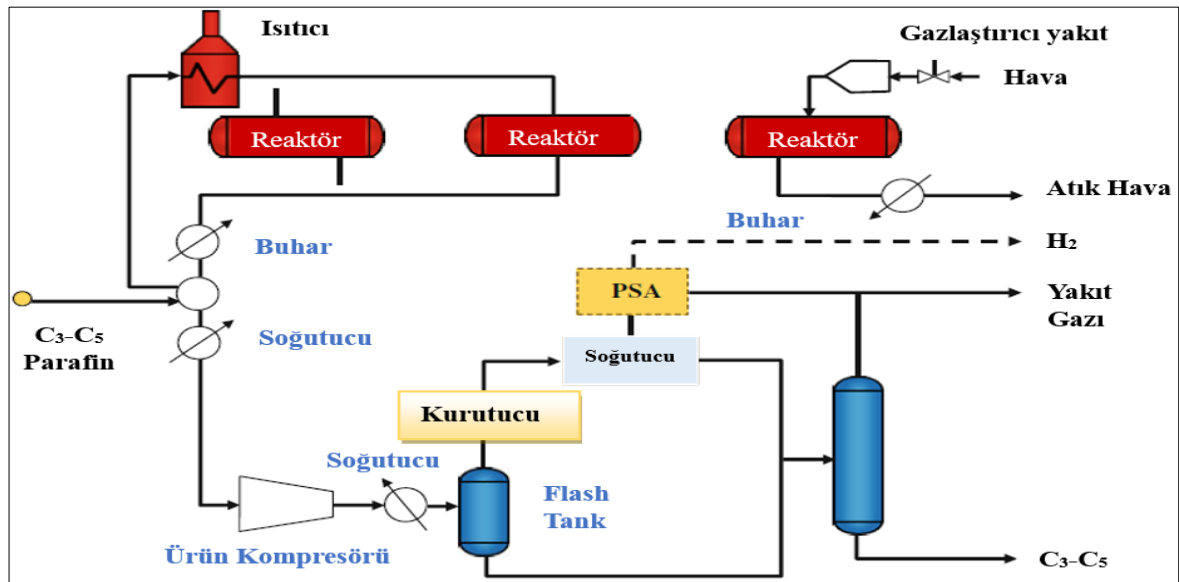
İzobütan dehidrojenasyonunda Pt ve Cr temelli katalizörlerin yanı sıra V, Mo, Ga gibi çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. İzobütan dehidrojenasyonunda kullanılan katalizörlere literatür araştırmasında ayrıntılı bir şekilde yer verilmiştir.

2.2. İzobütan Dehidrojenasyonda Kullanılan Ticari Prosesler

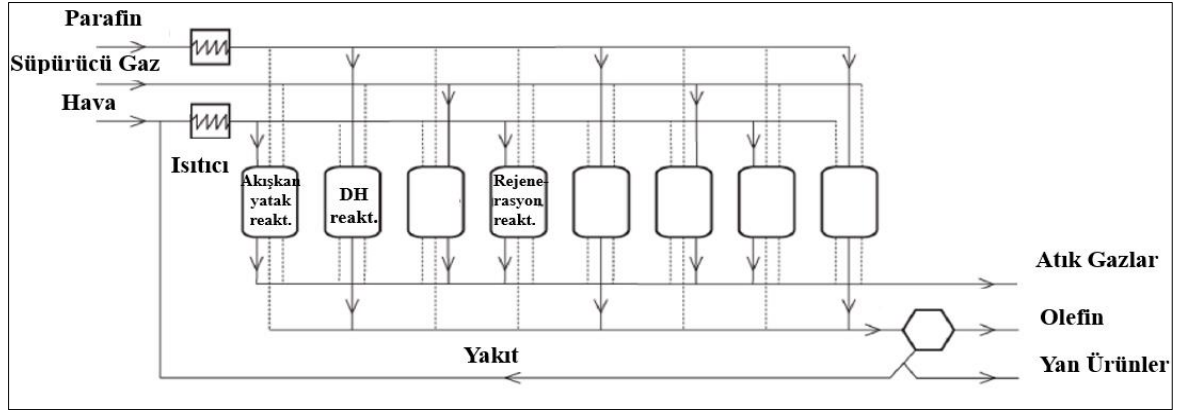
Bu bölümde izobütan dehidrojenasyonda yaygın olarak kullanılan CATOFIN, UOP OLEFLEX ve STAR prosesleri hakkında bilgi verilmiştir.

CATOFIN Prosesi

CATOFIN prosesi izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu ile izobüten sentezi üzerine kurulu ticari bir prosestir. CATOFIN prosesinde sayıları 5-8 aralığında değişen paralel sabit yataklı reaktörler bulunmaktadır. Reaktörler adyabatik olarak çalışmaktadır. Krom-alümina katalizörlerin kullanıldığı reaksiyon 575°C sıcaklığında ve 0,2-0,5 bar basınç koşullarında yürütülmektedir. Her bir reaktör; dehidrojenasyon, rejenerasyon ve arınma işlemlerini dönüşümlü olarak yapmaktadır. Bu da bazı reaktörlerde dehidrojenasyon reaksiyonu yürütülürken diğer reaktörlerde rejenerasyon işlemleri yapılmasına olanak sağlamaktadır. Böylece sürekli akışa sahip bir proses ortaya çıkar. Her bir döngü toplamda 15-30 dakika sürmektedir. CATOFIN prosesinde katalizör ömrü 2-3 yıl olarak ifade edilmektedir. Krom-alümina katalizöründe krom oranı kütlece %18-20 aralığındadır. İzobütan dönüşümü ise %40-65 aralığında değişmektedir (Nawaz, 2015; Sattler, Martinez, Jimenez ve Weckhuysen, 2014). CATOFIN prosesine ait akış diyagramı Şekil 2.1’de sunulmuştur. Şekil 2.2’de ise CATOFIN prosesindeki dehidrojenasyon birimi gösterilmiştir.



Şekil 2.1. CATOFIN prosesi akış diyagramı (Vora, 2012)

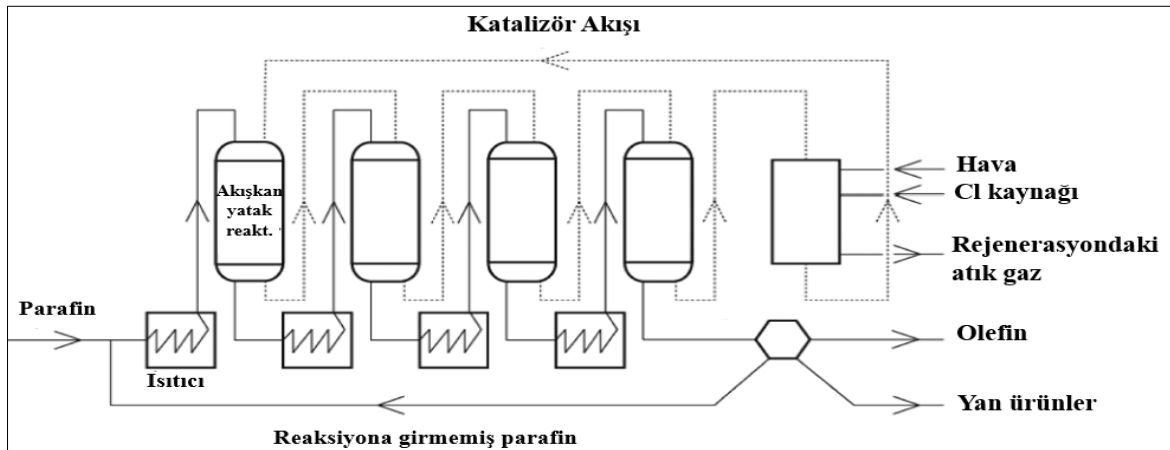


Şekil 2.2. CATOFIN prosesi dehidrojenasyon birimi (Sattler ve diğerleri, 2014)

İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonunda ihtiyaç duyulan enerji, rejenerasyon reaktöründe katalizör üzerinde biriken kokun yakılmasıyla sağlanmaktadır.

UOP OLEFLEX Prosesi

UOP OLEFLEX prosesinde yürütülen dehidrojenasyon reaksiyonunda alümina destekli Pt-Sn bazlı katalizörler kullanılarak yüksek aktivite ve seçicilik değerlerine ulaşılmaktadır. Dehidrojenasyon reaksiyonu 525°C-705°C sıcaklık aralığında, 1-3 bar basınç koşullarında yürütülmektedir. OLEFLEX prosesi; reaktör, rejenerasyon ve ürün geri kazanım bölümlerini içermektedir. Reaktör bölümünde 3 veya daha fazla radyal akışlı reaktör bulunur. Rejenerasyon bölümünde katalizör üzerinde oluşan kok yakılmakta ve rejenere edilen katalizörler reaksiyonda tekrar kullanılmak üzere reaktöre gönderilmektedir. Ürün geri kazanım bölümünde soğutma, sıkıştırma ve kurutma gibi işlemler yapılarak hidrojen ürün akımından ayrılır. Şekil 2.3'te OLEFLEX prosesinin akış diyagramı gösterilmektedir.

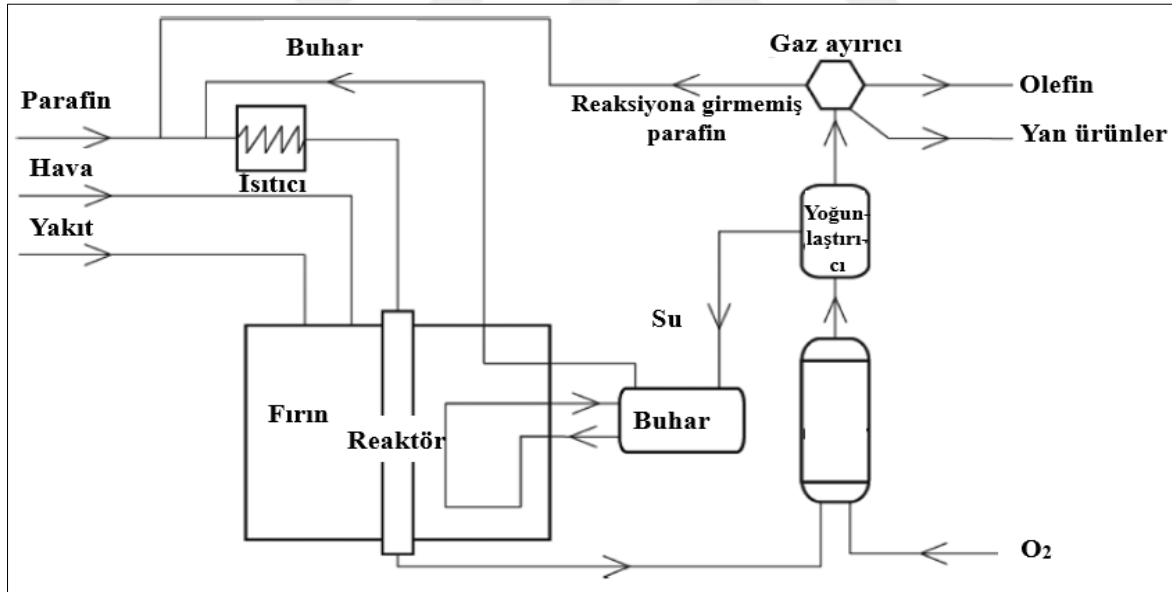


Şekil 2.3. OLEFLEX prosesi akış diyagramı (Sattler ve diğerleri, 2014)

Şekil 2.3'teki akış diyagramı incelendiğinde, reaktörler arasında bulunan ısıtıcılar dehidrojenasyon reaksiyonunun ihtiyaç duyduğu ısıyı sağlamaktadır. CCR (devamlı katalizör rejenerasyonu) bölümünde katalizörlerin rejenerasyonu Cl-hava karışımı gaz ile yapılmaktadır. Reaktör çıkışındaki gaz ayırma kısmında ayrılan olefin yan ürünlerden farklı akımlara, reaksiyona girmemiş parafin ise besleme akımına gönderilmektedir.

STAR Prosesi

STAR (Steam Active Reforming) prosesi, izobüten sentezleyen ticari proseslerden biridir. İzobüten dışında propilen üretimi için de daha sonra ticarileştirilmiştir. STAR prosesi izotermal olarak gerçekleştirilir ve beslemeye basıncı azaltmak için buhar verilir. Dehidrojenasyon reaksiyonunda Zn-Ca ile güçlendirilmiş alümina destekli Pt-Sn katalizörleri kullanılır. Reaksiyon; 500°C-600°C sıcaklık aralığında, 6-9 bar basınç koşullarında sabit yataklı reaktörde yürütülür. STAR prosesi akış diyagramı Şekil 2.4'te sunulmuştur (Sattler ve diğerleri, 2014; Vora, 2012).

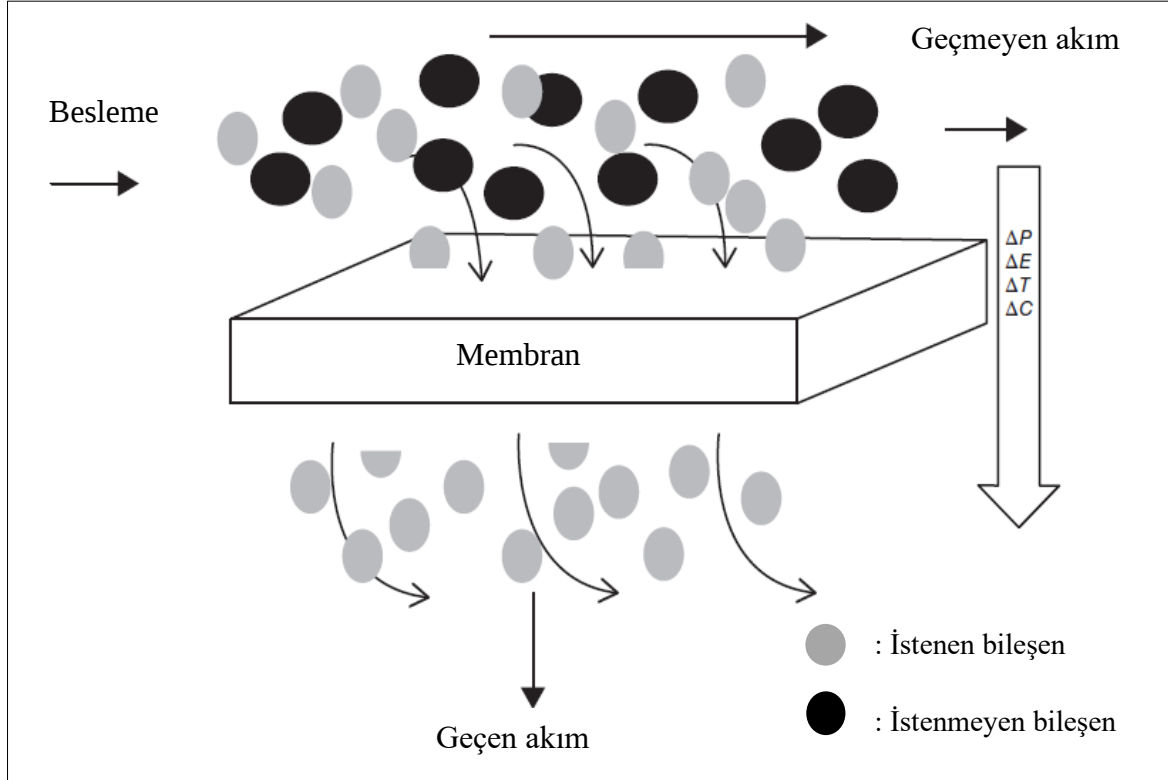


Şekil 2.4. STAR prosesi akış diyagramı (Sattler ve diğerleri, 2014)

Şekil 2.4'teki akış diyagramı incelendiğinde STAR prosesinde, dehidrojenasyon reaksiyonunun yürütüldüğü reaktör, reaktör besleme girişindeki buhar, çeşitli ısıtıcılar ve gaz ayırma ünitesi bulunmaktadır.

2.3. Membran

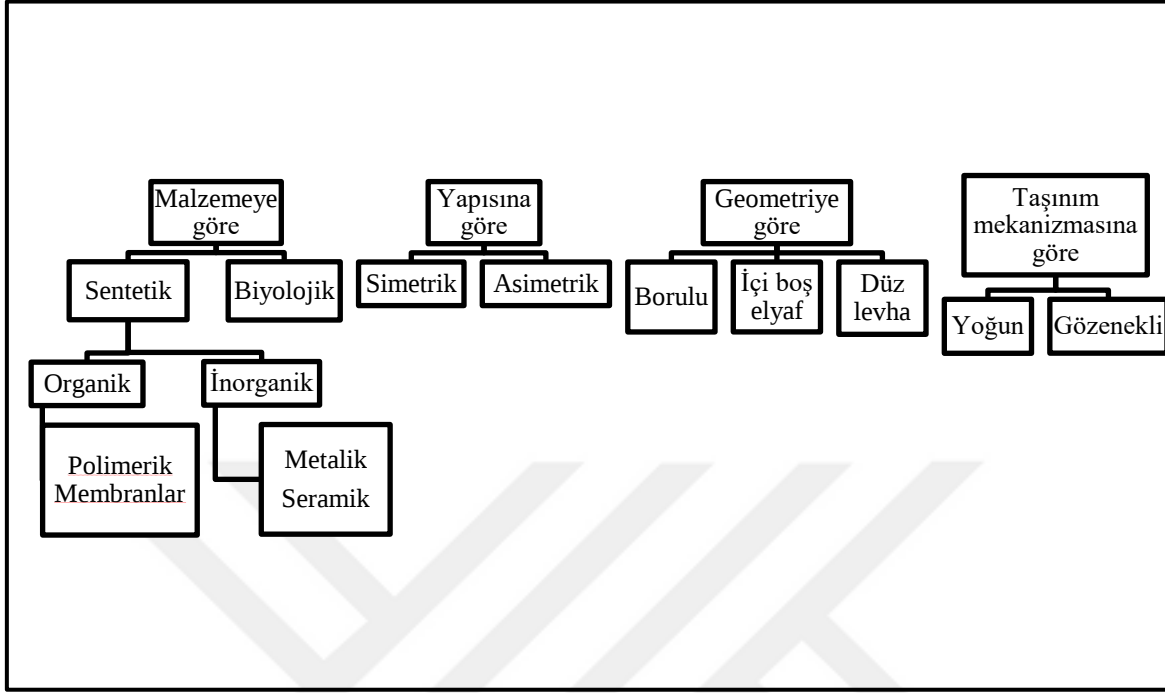
Membran, istenen bir bileşen için seçici geçirgen tabakadır. Bir kimyasal bileşenin seçici tabakadan geçiş oranını kontrol etme yeteneğine sahiptir. Şekil 2.5'te membran ayırma işleminin genel gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 2.5. Membranda istenen bileşenin ayrılması (Younas ve Rezakazemi, 2022)

Şekil 2.5'te membran sisteminin istenen bileşeni ayırma yeteneği gösterilmektedir. Seçici-geçirgen bir tabaka olan membranlar, ortamdaki istenen türü geçen akıma taşıyarak karışımdan ayırırlar. Bu taşınım; ortamdaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farkından kaynaklanır. Membranlar sadece istenen bileşenin taşınımını sağlamaz. Ayrıca istenen bileşenin taşınım hızının kontrolünü de sağlar. Membran sistemlerinin geleneksel yöntemlere göre nispeten daha düşük işletme maliyetine sahip, çevre dostu ve daha basit proses süreçlerini barındırıyor olması sebebiyle çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Bu uygulamalar; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, gaz ayırma, buhar ayırma, ters ozmoz, diyaliz ve elektrodializ olarak ifade edilebilir (Drioli ve Giorno, 2010: 92; Younas ve Rezakazemi, 2022).

Membranlar temel alınan özelliğe göre birçok farklı çeşitte sınıflandırılabilir. Membranların sınıflandırılması Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Membranların sınıflandırılması (Dai, Ansaloni ve Deng, 2016)

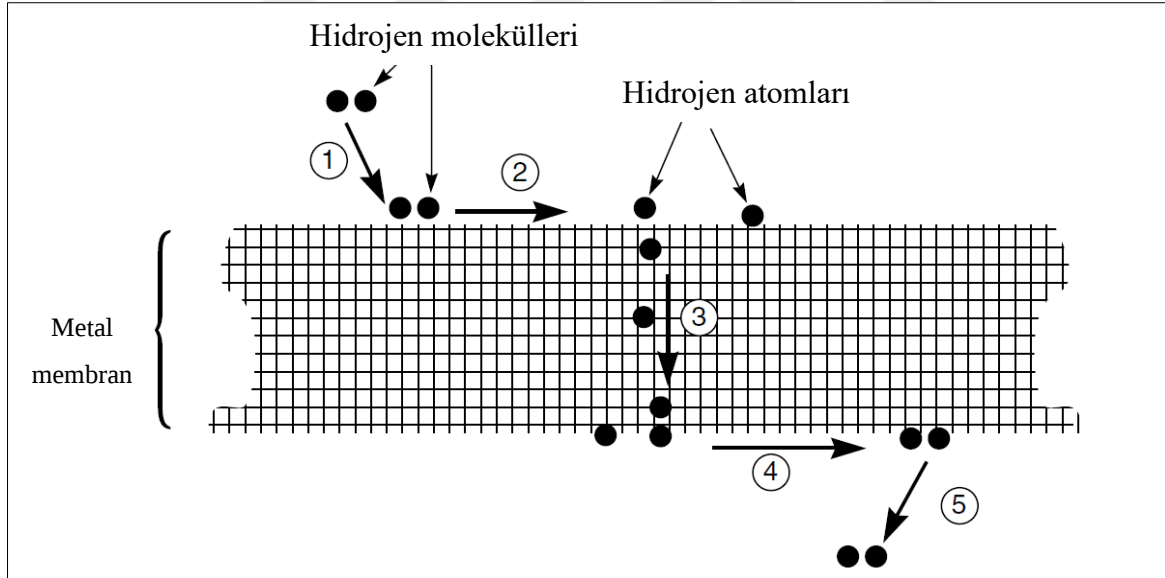
Şekil 2.6’daki sınıflandırmada membran yapıldığı malzemeye göre sentetik ve biyolojik membranlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Sentetik membranlar sınıfında poliamit (PA), polistrin, politetrafloroetilen (Teflon) gibi organik membranlardan ve karbon, silika, zeolit oksitler, paladyum, gümüş gibi inorganik membranlar bulunmaktadır. Membranın yapısı temel alındığında, homojen bir yapıya sahip olan simetrik membranlar ve üniform olmayan yapılarıyla asimetrik membranlar olmak üzere sınıflandırılır. Membranlar geometrisine göre borulu, içi boş levha ve düz levha membranlar olmak üzere üçe ayrılırken, taşınım mekanizmasına göre sınıflandırıldığında yoğun ve gözenekli membranlar olarak ikiye ayrılır.

Organik membranlar sınıfında bulunan polimer membranlar, yapısal özellikleri dikkate alınarak çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Genellikle mikrofiltrasyon işleminde tercih edilir. Yüksek sıcaklık gereken uygulamalarda polimerik membranlar (yüksek sıcaklıkla bozulan) yapıları nedeniyle tercih edilmez. Yüksek çalışma sıcaklığına sahip proseslerde sıklıkla inorganik membran kullanımına başvurulur (Aslan, 2016: 22).

İnorganik membranlar polimerik membranlar ile karşılaştırıldığında çok daha iyi mekanik, kimyasal ve termal özellik gösterir. İnorganik membranlar, yüksek termal kararlılık, yüksek pH direnci, yüksek mekanik dayanıklılık ve kolay katalitik aktivite gibi avantajlara sahiptir. Gözenekli veya yoğun yapıdaki inorganik membranlar; seramik, zeolit, karbon, metal oksit ve metalik membranlardır (Pd, Ag, Pt ve bunların alaşımları). Seramik membranlar yüksek termal kararlılığa ve kimyasal olarak inert olması gibi özelliklerinden dolayı gıda, eczacılık ve biyoteknoloji alanlarında mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gibi uygulamalarda kullanılır (Aslan, 2016: 28; Baker, 2004: 5).

Metalik membranlar, mikro ölçekli bir metalik tabakanın gözenekli bir destek üzerine kaplanmasıyla oluşturulan, genellikle gaz ayırma uygulamalarında hidrojeni uzaklaştırmak için kullanılan membranlardır. Özellikle paladyum bazlı metalik membranlar, %100 hidrojen seçiciliğine sahip olduğu için alkanların dehidrojenasyon reaksiyonlarında ortamdan hidrojeni ayırmak için kullanılır.

Şekil 2.7’de hidrojenin bir membrandan taşınma mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Hidrojenin metal membrandan taşınması (Baker, 2004: 311)

Şekil 2.7’de gösterilen metal membran ile H₂’nin taşınımı aşağıdaki sırayla gerçekleşir.

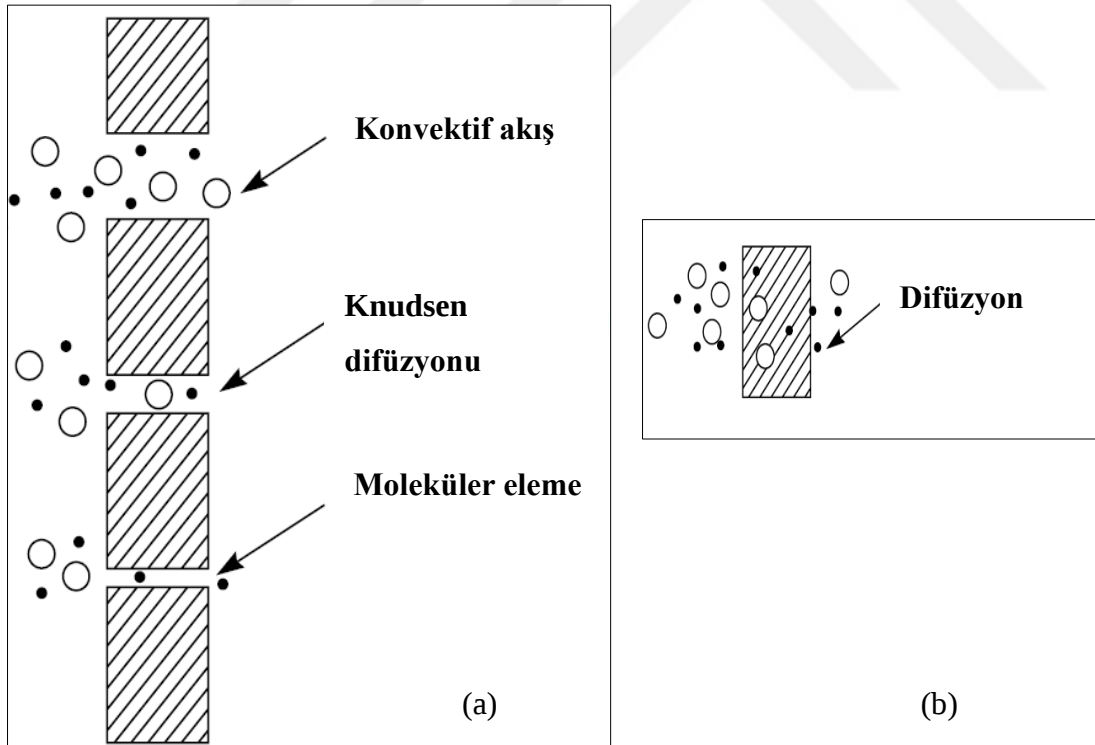
1. Moleküler hidrojenin metal yüzeyinde adsorplanması
2. Moleküler hidrojenin metal yüzeyinde ayrışması
3. Metal içinde hidrojen atomlarının difüzyonu
4. Metal yüzeyinde moleküler hidrojenin oluşumu
5. Moleküler hidrojenin metal yüzeyinden desorplanması (Baker, 2004: 311)

Metalik membranlar, hidrojeni yüksek saflıkta ayırabilmesine rağmen bazı dezavantajları vardır. Bunlar:

- Düşük sıcaklıklarda faz değişiklikleri nedeniyle membran gevrekleşmesi
- Kirleticiler sebebiyle düşük kimyasal kararlılık
- Sınırlı kullanım ömrü ve işletim maliyetidir.

Bu dezavantajları iyileştirmek adına saf Pd membran yerine mekanik özellikleri ve kimyasal bozulmaya karşı direnci geliştirmek için metal alaşımları kullanılabilir (Aslan, 2016: 29).

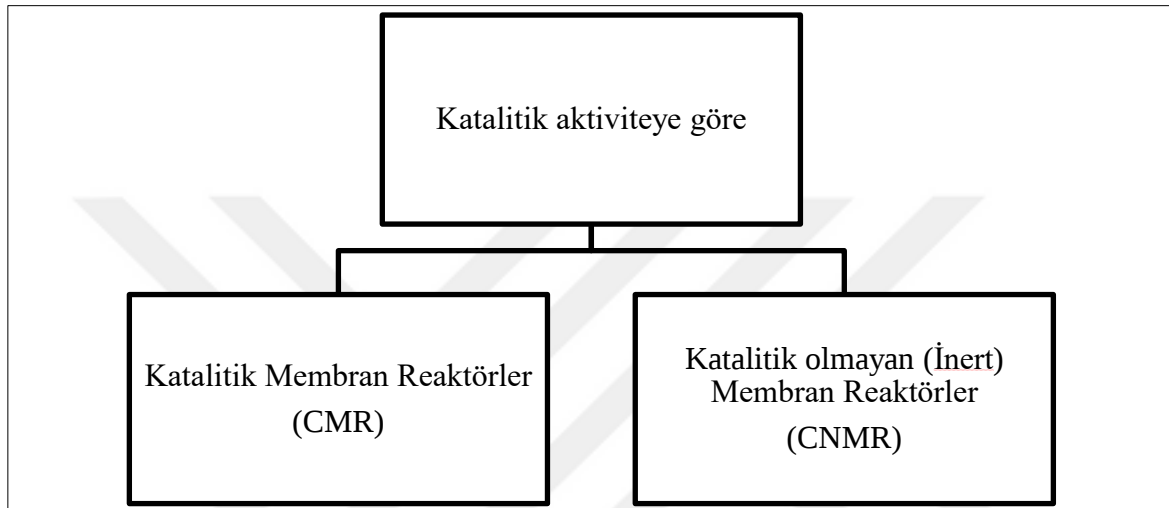
Membran taşınım mekanizması temel alınarak oluşturulan sınıflandırmadaki gözenekli membranlarda istenen bileşenin taşınım mekanizması; daha küçük gözeneğe sahip moleküllerin membrandan geçerken, büyük çaptaki moleküllerin geçişinin engellenmesini temel alır. Gözenekli membranlarda, istenen bileşenin taşınımı; Knudsen difüzyonu, moleküler eleme veya yüzey akışı gibi mekanizmalarla sağlanmaktadır. Yoğun (gözeneksiz) membranlarda ise istenen bileşenin taşınması difüzyon ile gerçekleşir. Şekil 2.8’de istenen bileşenin gözenekli ve yoğun membranlarda taşınımı gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Gözenekli ve yoğun membranlarda taşınım ((a) Gözenekli membran, (b) Yoğun membran) (Baker, 2004: 303)

2.4. Membran Reaktörler

Membran reaktörler, kimyasal reaksiyon gerçekleştirirken aynı zamanda membran temelli ayırma işlemi yapan cihazlardır. Endüstride; fermantasyon prosesleri, hafif hidrokarbonların gaz fazlı katalitik reaksiyonları ve kiral ilaç ayırımı gibi birçok proseste kullanılmaktadır. Membran reaktörler katalitik aktiviteye göre sınıflandırıldığında iki bölüme ayrılmaktadır. Bu sınıflandırma Şekil 2.9'da yer almaktadır.



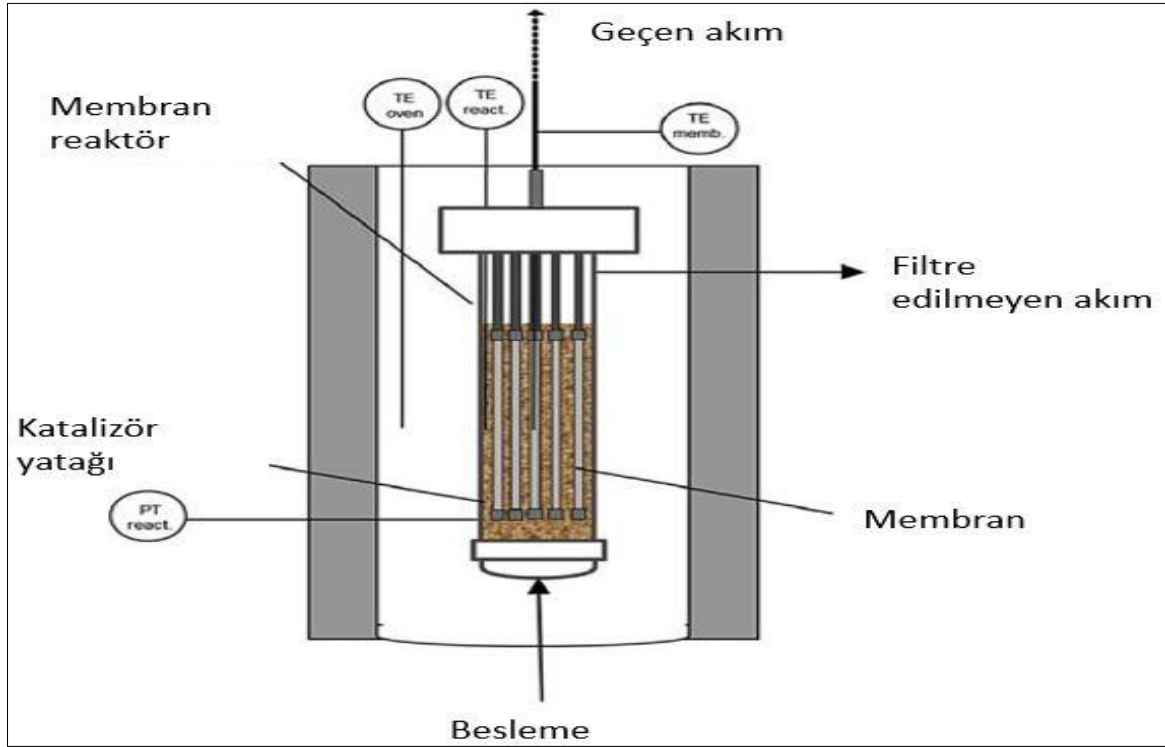
Şekil 2.9. Membran reaktörlerin sınıflandırılması (Algieri ve diğerleri, 2021)

Bir membran reaktörde membran katalitik olarak aktifse, katalitik membran reaktörü (CMR) olarak belirtilir. Eğer membran sadece bir ayırma işlevi sağlıyorsa katalitik olmayan (inert) membran reaktör (CNMR) olarak belirtilir. Katalitik membran reaktörler, reaksiyon sırasında aktivite olmak için ilave bir katalizöre ihtiyaç duymazlar. Yapısında bulunan membran ya doğası gereği kataliktir ya da bazı membran sentezleme yöntemleri sırasında çeşitli yollarla (yoğun membranların yüzeyinin kaplanması, gözenekli membranlara katalitik malzemenin emdirilmesi, polimerik malzeme ile katalitik malzemenin aynı çözelti içinde hazırlanması vb.) katalitik hale getirilebilir (Algieri ve diğerleri, 2021). Katalitik olmayan membran reaktörler istenen bileşeni ortamdan uzaklaştırarak besleme ve ürün akımını ayırmaktadır.

Membran reaktörler ile geleneksel reaktörlerin karşılaştırıldığı çeşitli modelleme ve laboratuvar çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda genel olarak membran reaktörde daha yüksek ürün verimi elde edilirken daha düşük ürün saflaştırma maliyetleri gerektiği ifade edilmektedir (Farsi, Jahanmiri ve Rahimpour, 2014). Bunların yanında, membran reaktörlerin bazı avantajları aşağıdaki maddelerde yer almaktadır.

- Denge sınırlaması olan reaksiyonlarda ürünlerin birini uzaklaştırmasıyla denge limitasyonunu aşabilmesi
- Reaksiyonun yürütülmesi ile ürünlerin birbirinden ayrılma proseslerinin tek bir bölümde barındırması ve böylece maliyetin azaltılması
- Yapısındaki membran sayesinde reaktantlar arasında güçlü bir etkileşim sağlaması ve bu etkileşimin kontrolünün imkanıdır (Rahimpour, Samimi, Babapoor, Tohidian ve Mohebi, 2017).

Şekil 2.10'da katalitik olmayan membran reaktör örneği gösterilmektedir.



Şekil 2.10. Membran reaktör gösterimi (Fernandez ve diğerleri, 2017)

Katalitik olmayan membran reaktörler reaksiyon için ilave olarak katalizöre ihtiyaç duyar. Şekil 2.10'da bir katalizör yatağı barındıran membran reaktörde besleme akımı, geçen akım ve geçmeyen akım girişleri vardır.

Hafif hidrokarbonların gaz fazlı katalitik reaksiyonlarından biri olan dehidrojenasyon prosesi denge limitasyonlu bir reaksiyondur. Membran reaktör kullanarak oluşan hidrojeni ortamdan uzaklaştırmak, yüksek dönüşüm elde edilmesini sağlar. Dehidrojenasyon reaksiyonunda çok çeşitli membran reaktörler kullanılmaktadır. Cam, alümina gibi gözenekli membranların kullanıldığı reaktörlerde, denge limitasyonunu aşan yüksek dehidrojenasyon dönüşümleri gözlemlenmiştir. Ancak membran gözenek yapısından dolayı seçicilik değerleri düşüktür. Pd ve alaşımları gibi yoğun membranların kullanıldığı

reaksiyonlarda, membranın yüksek H_2 seçiciliği yeteneği sayesinde yüksek dönüşümler sağlanır (Rahimpour ve diğerleri, 2017; Liang ve Hughes, 2005).

Pd bazlı membran reaktörler yüksek H_2 seçiciliği ve geçirgenliği yeteneği sebebiyle hidrojenasyon/dehidrojenasyon reaksiyonlarında sıklıkla kullanılır. Pd bazlı membran reaktörlerin yapısında, genellikle gözenekli bir destek üzerinde ince Pd film kaplanan membran bulunur. Bunun sebebi, kalın bir Pd membran (>50 mm kalınlık) kullanmanın hem H_2 geçirgenliği azaltması hem de maliyeti yükseltmesidir. İnce bir Pd filmini gözenekli bir malzeme ile desteklemek maliyeti azaltırken membrana mekanik kararlılık da kazandırır (Fernandez ve diğerleri, 2017).





3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İzobütanın katalitik dehidrojenasyonu; metil tersiyer bütıl eter ve etil tersiyer bütıl eter gibi benzinin oktan sayısını arttıran kimyasalların sentezinde rol alan izobütenin üretim yöntemlerinden biridir. İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonlarında, sahip oldukları birçok avantajdan dolayı genellikle Pt ve Cr temelli katalizörler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda Pt ve Cr temelli katalizörlerden farklı olarak çeşitli bileşenleri (Mo, V, Zn, Sn) barındıran katalizörlerin de kullanıldığı görülmektedir. Dehidrojenasyon reaksiyonu denge sınırlaması olan endotermik bir reaksiyondur. Bu denge sınırlamasını aşabilmek amacıyla membran reaktör sistemleri üzerine yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Literatür araştırmasında ilk olarak; dehidrojenasyon reaksiyonları için kullanılan katalizörler ile ilgili yapılan çalışmalar sunulmuş, Cr temelli katalizörlerin izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonlarında kullanımı araştırılmıştır. Buna ek olarak bu bölümde; CrO_x katalizörlerine metal katkısının incelendiği çalışmalar ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan membran reaktör sistemleri ile ilgili yapılan araştırmalar yer almaktadır.

3.1. Dehidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler

İzobüten; bütıl eterlerin üretimi sırasında kullanılan bir hammadde olmasının dışında bütıl kauçuk, metil akrilat gibi birçok kimyasalın üretiminde de önemli bir rol almaktadır. Giderek artan izobüten ihtiyacını karşılamak için geliştirilen çeşitli üretim yöntemleri arasında izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu dikkat çekmektedir. Dehidrojenasyon, denge limitasyonlu endotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle yüksek dönüşüm değerlerine ulaşabilmek için yüksek çalışma sıcaklıklarına ihtiyaç duyulur. Yüksek çalışma sıcaklıkları; koklaşma, termal parçalanma ve yüksek maliyet gibi birçok problemi beraberinde getirmektedir. Bu problemlerin çözümünde katalizör seçimi önemli bir rol oynar. Katalizör seçiminde; kok oluşumunu baskılayıcı olması, düşük maliyetli ve uzun kullanım ömrüne sahip olması gibi özelliklerin ön plana çıkması istenmektedir. Bu bölümde dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere sentezlenen katalizörler ve bunlara ait çalışmalar yer almaktadır.

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında Pt ve Cr temelli katalizörlerin yanı sıra V, Zn, Fe ve Ni gibi bileşenleri barındıran katalizörler de kullanılmaktadır. Propan dehidrojenasyonda Pt-Sn katalizörünün katalitik performansını incelemek amacıyla yürütülen bir çalışmada; Zn modifiyeli, $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ destek kullanılarak farklı Zn ve Pt içerikli katalizörler sentezlenmiştir.

Destek bileşenleri içerisinde bulunan Zn'nin katalizörünün aktivite yeteneğine etkisi incelenmiştir. Mg(Zn)AlO destekli Pt-Sn katalizörler anyon değiştirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler XRD, TEM, HRTEM ve H₂-TPD gibi karakterizasyon yöntemleriyle analiz edilerek Zn'nin katalizör performansına etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada en iyi propan dehidrojenasyon performansının PtSn-Mg(3Zn)AlO adlı katalizöre ait olduğu görülmüştür. 2 saat boyunca yürütülen dehidrojenasyon reaksiyonu sonucunda propan dönüşümü %45,2 iken propen seçiciliği %99'dan fazla olduğu gözlenmiştir. Katalizörlerin deaktivasyon parametresi 14,2 saat sonra yalnızca %26,5 olarak bulunmuştur. Bu da reaksiyonda kullanılan katalizörlerin neredeyse geri dönüştürülmesini sağlamıştır. Yapılan bu çalışma sonucunda; destek yapısına eklenen belirli miktarlarda Zn'nin katalizör yapısında metal dağılımını arttırdığı ve katalizör ile hidrojen arasındaki etkileşimi zayıflattığı görülmüştür. Bu da dehidrojenasyon reaksiyonları için katalizör aktivitesini arttıran bir parametredir (Wu ve diğerleri, 2020).

Yapılan başka bir çalışmada sülfür vanadyum bazlı katalizörlerin izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. V-S-K/ γ -Al₂O₃ katalizörleri farklı oranda vanadyum yüklenerek emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizör yüzeyine dağılan oligomerik ve polimerik vanadyum türlerinin dehidrojenasyon reaksiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle analiz edilmiştir. Yapılan araştırmada, katalitik test çalışmaları sabit yataklı reaktörde 8 saat boyunca devam etmiştir. Çalışmalar sonucunda dehidrojenasyon reaksiyonunda aktif bölgelerin oligomerik türlere ait olduğu görülmüştür. Katalizör yapısına eklenen vanadyumun artmasıyla birlikte oligomerik türlerin azaldığı gözlemlenmiştir. 13.5V-S katalizörüne ait katalitik testlerde en yüksek izobütan dönüşümü (%65,9) ve izobüten verimi elde edilmiştir. Reaksiyon sırasında ilk olarak izobütanın katalizör yüzeyine adsorplandığı, bunun sonucunda ise vanadyum izobütil gibi düşük kararlılığa sahip ara ürünlerin oluştuğu görülmüştür. Ara ürünlerin vanadyum izobütene dönüşümü ve aynı zamanda katalizör yüzeyi üzerinde karbon birikimi gerçekleşmiştir (Tian ve diğerleri, 2021).

Literatürde incelenen bir başka çalışmada, n-bütan dehidrojenasyonunda kullanılmak üzere farklı parçacık boyutuna sahip PtSn katalizörleri tek kap (one pot) ve emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Tek kap yönteminde sol jel ve EISA (evaporation-induced self-assembly) işlemlerine başvurulmuştur. P123 ile sentezlenen PtSn (OMSO) katalizörü en yüksek izobüten seçicilik değerine ve en küçük metal parçacık boyutuna sahip olduğu görülmüştür.

Katalizör yüzeyindeki PtSn parçacıkları kok oluşumunu baskılayarak diğer katalizörlere göre daha yüksek seçicilik göstermiştir (Natarajan, Khan, Yoon, ve Jung, 2018).

Cr temelli katalizörler sahip oldukları birçok avantajdan dolayı dehidrojenasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Cr temelli katalizörlerde yapıda bulunan kromat türlerinin katalizör performansını önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Fridman ve Xing (2017) tarafından yapılan bir çalışmada dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere krom temelli katalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörlerin yapısındaki beş farklı krom türü incelenmiştir. Krom temelli katalizörler, farklı oranlarda kromun alümina desteğe emdirme yöntemi kullanılarak yüklenmesiyle sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu; N₂ adsorpsiyonu, O₂ kemisorpsiyonu, Raman spektroskopisi, Kütle spektroskopisi, XRD ve TPD-NH₃ gibi analiz yöntemleri ile yapılmıştır. Bu çalışmada incelenen beş krom türü; redoks mono/poli alüminyum kromatlar, Cr₂O₃ kümelerinde oluşan redoks kromatlar, alümina ve kromoksit arasında oluşan redoks alümina kromatlar, amorf Cr₂O₃ kümeleri üzerinde oluşan redoks olmayan Cr⁺³ ve α-Cr₂O₃ üzerindeki redoks olmayan Cr⁺³ olarak ifade edilmiştir. Daha önce yapılan bir çalışmada redoks mono kromatlar tarafından üretilen Cr⁺⁶'ların dehidrojenasyon reaksiyonu için aktif merkezler olduğu kabul edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, beş krom türünün arasında en yüksek aktiviteye sahip olan türün redoks Cr⁺³'ler olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra krom temelli katalizörlerin yapısında bulunan krom türlerinin desteğin türüne ve katalizörlerin sentezleme yöntemine bağlı olarak değişiklik gösterdiği ifade edilmiştir (Fridman ve Xing, 2017).

3.2. İzobütan Dehidrojenasyonu Reaksiyonunda CrO_x Katalizörlerinin Kullanılması

Krom temelli katalizörler düşük maliyet, kok oluşumunu baskılama yeteneği gibi özelliklerinden dolayı izobütan dehidrojenasyon reaksiyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Cr temelli katalizörlerin sentezinde uygun bir Cr tuzu kullanılması ve emdirme yöntemiyle hazırlanması katalizör sentezi için gereken maliyeti önemli ölçüde düşürmektedir. İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonlarında Cr temelli katalizörlerin kullanımı söz konusu olduğunda katalizör yapısındaki aktif merkezlerin Cr⁺⁶ türlerin indirgenmesiyle oluşan redoks Cr⁺³'ler olduğu bilinmektedir (Çetinyokuş Kılıçarslan, Doğan ve Erol, 2021). Literatürde, izobütan dehidrojenasyonunda kullanılması için krom temelli katalizörler üzerine yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan birinde α-Cr₂O₃ kristallerinin izobütan dehidrojenasyonu üzerindeki katalitik performansının etkisi incelenmiştir. Krom temelli katalizörler, kromik asidin alümina destek üzerine emdirme yöntemiyle yüklenmesiyle

sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin katalitik test çalışmaları akışkan yataklı borusal reaktörde yürütülmüştür. Katalizörlerin karakterizasyon çalışması yapılmış, elde edilen veriler endüstriyel katalizörle karşılaştırılmıştır. Çalışmalarda elde edilen veriler ışığında, laboratuvarında sentezlenen katalizörler endüstriyel katalizörlerle karşılaştırıldığında daha yüksek izobüten seçiciliğine (%88.8) sahip oldukları görülmüştür. Bunun yanı sıra destek üzerinde büyük α -Cr₂O₃ kristallerinin arasında sınırlı bir alanda küçük amorf Cr₂O₃ tanecikleri ve polikromatların oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan ara fazlar (Cr_{kristal}⁺³-O-Cr_{amorf}⁺³ ve Cr_{kristal}⁺³-O-Cr⁺⁶), amorf Cr₂O₃ parçacıklarının ve polikromat türlerinin topaklanmasını önleyerek kararlı bir izobüten seçiciliği sunmuştur. α -Cr₂O₃'in sağladığı stabilite etkisinin yokluğunda krom, destek üzerinde belli bir bölgeye birikerek amorf Cr₂O₃ partikülleri oluşmasına sebep olur. Bu da izobüten seçiciliği üzerinde azaltıcı bir etki göstermiştir (Egorova ve diğerleri, 2021).

Literatürde izobütan dehidrojenasyonu için krom temelli katalizörler sentezlenirken birçok farklı katalizör hazırlama yönteminin kullanıldığı ve bu yöntemlerin katalizör aktivitesi üzerindeki etkisinin incelendiği çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Katalizör sentezleme yönteminin katalizör yapısı ve aktivitesini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Yapılan bir çalışmada emdirme yöntemi sırasında değişen parametrelerin katalizör aktivasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. CrO_x/Al₂O₃ katalizörleri vakum emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş, sabit yataklı reaktörde katalitik testleri yürütülmüştür. Katalizörler alümina desteğin kromik asit çözeltisi içinde farklı vakum basınç değerlerinde (1, 0,85 ve 0,7 atm) emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra katalitik olarak test edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda; 0,7 atm basınç altında sentezlenen Cr/Al₂O₃-0,7 katalizörüne ait izobütan dönüşüm değeri atmosfer basıncı altında sentezlenen Cr/Al₂O₃-1 katalizörüne göre %11-21 daha düşük olduğu gözlenmiştir. Emdirme sırasında çalışılan vakum basınç değerleri alümina desteğin kromik asit içerisinde çözünmesini engelleyerek hızlı bir işlem sağlamasına rağmen katalizör gözeneklerinin azalmasına ve izobütan dehidrojenasyon aktivitesinin düşmesine sebep olmuştur (Zolotukhina, Romanova, Bugrova, Knyazev ve Mamontov, 2020).

Farklı katalizör sentezleme yöntemlerinin izobütan dehidrojenasyon aktivitesi üzerindeki etkisinin incelendiği bir başka çalışmada, katalizörler krom kaynağı olarak MIL-101 kullanılarak beş farklı yöntemle sentezlenmiştir. Katalizör sentezi sırasında potasyumun eklenmesiyle katalizör seçiciliği ve kararlılığının artırılması hedeflenmiştir. Farklı

sentezleme yöntemleri ve katalizör bileşenleri Çizelge 3.1’de sunulmuştur (Zhao, Song, Miao ve Chou, 2014).

Çizelge 3.1. Farklı yöntemlerle hazırlanan beş katalizöre ait bileşenler (Zhao ve diğerleri, 2014)

Katalizör	Alüminyum Kaynağı	Yöntem	Bileşenler (kütlece %)	
			K ₂ O	Cr ₂ O ₃
KCrAl-I ₁	Al(i-OC ₃ H ₇) ₃	Ultrasonik	1,47	9,39
KCrAl-I ₂	Al(i-OC ₃ H ₇) ₃	Karıştırma (Stirring)	1,43	9,32
KCrAl-I ₃	Al(i-OC ₃ H ₇) ₃	Ultrasonik, HNO ₃	1,39	9,55
KCrAl-C ₄	AlCl ₃ .6H ₂ O	Ultrasonik	1,57	8,95
KCrAl-N ₅	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Ultrasonik	1,46	9,86

Sentezlenen katalizöre ait katalitik test çalışmaları dikey konumlanmış sabit yataklı Y-tüp kuvars reaktörde yürütülmüştür. Çalışmalar sonucunda, beş katalizöre ait izobüten seçicilikleri %93’ten yüksek çıkmıştır. En yüksek izobütan dönüşümü ise KCrAl-I₁ katalizöründe gözlenmiştir. Katalizörlere ait dönüşüm ve seçicilik değerleri Çizelge 3.2’de yer almaktadır (Zhao ve diğerleri, 2014).

Çizelge 3.2. Beş katalizöre ait dönüşüm ve seçicilik değerleri (T=600°C, GHSV (Gas Hourly Space Velocity) =1200 h⁻¹) (Zhao ve diğerleri, 2014)

Katalizör	İzobütan dönüşümü (%)	İzobüten Seçiciliği (%)
KCrAl-I ₁	52,5	94,3
KCrAl-I ₂	44,8	93,8
KCrAl-I ₃	42,7	95,2
KCrAl-C ₄	51,5	96,0
KCrAl-N ₅	53,1	96,4

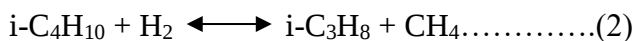
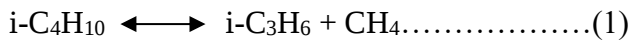
Literatürde yer alan krom temelli katalizör üzerine yapılan bir çalışmada, MCM-41 destek kullanılarak sentezlenen katalizörün izobütan dehidrojenasyonu üzerindeki etkinliği incelenmiştir. MCM-41, SBA-15 gibi mezogözenekli silisyum oksit yapılar gözenek yapısı sayesinde krom temelli katalizörler için destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada destek malzemesi olarak kullanılan MCM-41 hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Sonrasında krom kaynağı olarak temin edilen Cr tuzunun emdirme yöntemiyle desteğe yüklenmesiyle farklı kütle oranlarına sahip xCr@MCM-41 (x:4,6,8,10) katalizörleri sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin katalitik test çalışmaları tüp fırın içine yerleştirilmiş kuvars cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Krom temelli katalizörlerde bulunan monokromat yapılar dehidrojenasyon reaksiyonları için katalizör aktivitesini ve seçiciliğini olumlu yönde etkilediği bilinmektedir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda en

yüksek monokromat miktarının 4Cr@MCM-41 katalizörüne ait olduğu gözlemlenmiştir. 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde yürütülen katalitik test çalışmalarında 60.dakikadan sonra izobütan dönüşümünün hızlıca azaldığı görülmüştür. Katalizör aktivitesindeki bu azalış monokromat yapılarının azalmasıyla açıklanmıştır (Çetinyokuş Kılıçarslan, Doğan ve Erol, 2021).

Kararlı bir krom-alümina katalizörü hazırlamak amacıyla yapılan bir farklı çalışmada, Catofin prosesinde kullanılan katalizörle aynı içeriğe ((kütlege) %20 Cr₂O₃, %2 K₂O, %1 ZrO₂) sahip iki farklı katalizör sentezlenmiştir. İlk katalizör (Katalizör-I) krom anhidrit, potasyum hidroksit ve zirkonil nitrat içeren çözelti içerisinde emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Destek malzemesi olarak alüminyum trihidroksit (TCA ATH) kullanılmıştır. İkinci katalizör (Katalizör-II) ıslak karıştırma yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu yöntemle destek malzemesi belirli miktarda krom oksit, potasyum ve zirkonyum içeren bir çözeltide karıştırılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin katalitik özellikleri kuvars reaktörlü akışlı bir sistemde test edilmiştir. Çalışmalar sonucunda Katalizör-I'e ait izobütan dönüşümünün Katalizör-II'ye göre daha düşük olduğu görülmüştür. İzobüten seçiciliğine ait verilerde ise Katalizör-II'nin Katalizör-I'e göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sentezlenen katalizörler endüstriyel olarak kullanılan katalizör ile benzer oranda yüksek izobütan dönüşüm değerleri verirken, endüstriyel katalizörden daha yüksek seçiciliğe sahip olduğu gözlenmiştir (Bugrova ve Mamontov, 2016).

3.3. İzobütan Dehidrojenasyonunda Metal Katkılı CrO_x Katalizörlerinin Kullanılması

Yapılan literatür araştırmasında izobütan dehidrojenasyon reaksiyonlarında Cr temelli katalizörlerin yaygınca kullanıldığı görülmektedir. Alümina gözenekli yapısından dolayı sıkça destek olarak tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra, yüksek sıcaklıklarda küçük parçacıklar kararsız yapıları gereği kümeleşme özelliği gösterirler. Alümina destek yüksek çalışma sıcaklıklarında bileşenlerin yapıya homojen dağılmasını sağlamaktadır. Ancak alüminanın asidik yapısı olefin verimini düşüren yan reaksiyonlara sebep olmaktadır. İzobütan dehidrojenasyonunda olası yan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Nazimov ve diğerleri, 2021).



(1) nolu reaksiyonda izobütan ayrışması, (2) nolu reaksiyonda izobütan hidrojenasyonu gerçekleşmektedir. Yan reaksiyonlar sonucu metan, propan ve propen gibi yan ürünler oluşmaktadır. Katalizör yapısına eklenen alkali metaller alüminadan kaynaklı asiditeyi düşürerek yan reaksiyonları baskılamaktadır. Literatürde krom-alümina katalizörlere metal katkısının incelendiği çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda genellikle K, Ca, Li, Mg, Ce, Ti, Zr gibi metallerin etkisi incelenmiştir (Jibril, Elbashir, Al-Zahrani ve Abasaed, 2005). Cr temelli katalizörlere eklenen metaller arasında potasyum, katalizör aktivitesi üzerindeki olumlu etkisinden dolayı dikkat çekmektedir. Potasyumun krom-alümina katalizörüne başlıca etkileri şunlardır:

1. Alümina yapısındaki asiditeyi baskılayarak izobüten seçiciliğinin arttırır.
2. Kristalleşmeyi önleyerek yapısında yüksek oranda dağılmış Cr_2O_3 türleri bulunduran katalizörlerin sentezine katkıda bulunur ((Nazimov ve diğerleri, 2021).

Literatürde yer alan bir çalışmada krom/alümina katalizörüne eklenen K'nin izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı K oranlarına (%0,1,2,3,4) sahip Cr_6KX (X: kütlece % K oranı) katalizörleri emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizörlerin katalitik test çalışmaları kuvars reaktörde yürütülmüştür. Çalışmalar sonucunda kütlece %2 potasyum yüklemesine kadar artan Cr^{+3} iyonları ile izobütan dönüşümünde de artış olduğu gözlemlenmiştir. Yapıya eklenen potasyum, alüminaya ait Lewis asit bölgelerinde etkileşime girerek asiditeyi azaltmış ve izobüten seçiciliğini arttırmıştır. Kütlece %2'den fazla yüklenen potasyum katalizör aktivitesini büyük ölçüde değiştirmemiştir. Bunun sebebinin alümina ile etkileşime giren K'nin maksimum kapasiteye ulaşmış olması düşünülmektedir (Nazimov ve diğerleri, 2021).

Cr temelli katalizörlerin yapısına eklenen bir başka alkali metal de kalsiyumdur. Kalsiyum katkısının izobütan dehidrojenasyonu üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmada Ca-Cr/ γ - Al_2O_3 katalizörleri tek kap yöntemiyle hazırlanmıştır. Farklı oranlarda (kütlece yüzde %0,1,2,4) Ca eklenerek sentezlenen katalizörlerin katalitik test çalışmaları sabit yataklı mikro reaktörde yürütülmüştür. Katalitik testler sonucunda en yüksek seçiciliğe (%83) sahip katalizörün kütlece %2 Ca içeren katalizörüne ait olduğu gözlemlenmiştir. Ca'nın katalizöre eklenmesiyle, aktif kromat türleri ile alümina destek arasında güçlü bir etkileşim sağlayarak izobütan dönüşümünü de arttırmıştır. %2 Ca içeren katalizörün içermeyene kıyasla daha yüksek kok direncine sahip olduğu görülmüştür (Wang ve diğerleri, 2019).

Literatürde yer alan birçok çalışmada Cr temelli katalizörlere çeşitli metaller eklenerek katalizör aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapıya eklenen alkali ve toprak alkali metaller, Lewis asit bölgelerini baskılayarak desteği daha kararlı hale getirmektedir. Potasyum, kalsiyum ve nikel içeren bileşikler katalizör aktivitesini ve seçiciliği arttırmada oldukça etkilidir. Ayrıca Zr, Fe ve Si oksitler katalizör yapısına dayanıklılık kazandırır. Yapılan çalışmalarda bakır da krom-alümina katalizörlerine aktiviteyi arttırmak amacıyla eklenen metallerden biridir. Salaeva, Salaev ve Mamontov (2020) tarafından yapılan bir çalışmada bakır modifiyeli $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörler izobütan dehidrojenasyonu üzerinde test edilmiştir. Katalizörler farklı Cu miktarlarında (kütlece %0,7-6,5) emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş, katalitik testler sabit yataklı kuvars reaktörde yürütülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda, katalizör yapısına eklenen Cu'nun Cr^{+6} türlerinin artışı sağladığı gözlemlenmiştir. En yüksek izobütan dönüşümünün kütlece %2,6 Cu eklenen katalizöre ait olduğu görülmüş ve Cu miktarı arttıkça destek yüzeyinde inaktif krom oksitlerin oluşumu tespit edilmiştir. Sonuç olarak; katalizör yapısına eklenen Cu'nun aktiviteyi arttırdığı ancak belli miktarlardan sonra katalizör deaktivasyonunu hızlandırdığı gösterilmiştir (Salaeva, Salaev ve Mamontov, 2020).

İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılan Cr temelli katalizörler birçok farklı destek kullanılarak hazırlanmaktadır. Yürütülen bir çalışmada, katalizörler kromun birçok farklı destek malzemesine (MgO , TiO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) emdirme yöntemiyle yüklenmesiyle sentezlenmiştir. Bu çalışmada destek malzemesinin yanısıra çeşitli başlangıç maddelerin ve metal tuz türlerinin izobütan dönüşümü ve izobüten seçiciliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin sabit yataklı kuvars reaktörde katalitik testleri yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Katalizörde kullanılan farklı destek malzemelerin dönüşüm ve seçicilik değerleri Çizelge 3.3'te sunulmuştur (Jibril, Elbashir, Al-Zahrani ve Abasaeed, 2005).

Çizelge 3.3. Farklı destek malzemesi kullanılarak sentezlenen krom katalizörlerinin dönüşüm ve seçicilik değerleri (kütlece %10 Cr, $T=250^\circ\text{C}$, $t=5$ sa) (Jibril ve diğerleri, 2005)

Katalizör	İzobütan dönüşümü (%)	İzobüten seçiciliği (%)
Cr-Mg-O	7,1	45
Cr-Ti-O	8,2	55
Cr-Si-O	8,4	40
Cr-Al-O	11,0	52

Katalitik test çalışmaları sonucunda en yüksek izobütan dönüşümünün Cr-Al-O katalizörüne ait olduğu görülmüştür. Destek malzemesi olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ belirlendikten sonra çeşitli başlangıç maddeleri kullanılarak çalışmalar yürütülmüştür. En yüksek izobüten verimine $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak hazırlanan ve kütlece %6,8 Cr içeren katalizöre ait olduğu tespit edilmiştir. Destek ve başlangıç maddesi çalışmalarından sonra katalizör yapısına birçok farklı metal (V, Ni, Co, Mo, W, Ho, La, Li ve Bi) eklenerek katalizör aktivitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan katalitik test çalışmaları sonucunda, eklenen metallerin katalizör aktivitesini önemli derecede değiştirmedeği gözlemlenmiştir. Yapıya eklenen Ni ve W metallerinin aynı dönüşüm değerlerinde izobüten seçiciliğini %6 arttırdığı tespit edilmiştir (Jibril, Elbashir, Al-Zahrani ve Abasaeed, 2005).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde Cr temelli katalizörlere eklenen potasyumun sıklıkla kullanıldığı görülmüştür. Yapılan bir çalışmada krom-alümina katalizörlere potasyum ekleme sırasının katalizör aktivitesine etkisi araştırılmıştır. Alümina destekli katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Potasyum emdirme sırasının incelendiği dört farklı katalizör sentezlenmiştir. Bu katalizörler aşağıda sıralanmıştır:

1. Potasyumun ilk sırası emdirildiği K/Cr/ Al_2O_3 katalizörü
2. Potasyumun ikinci sırada emdirildiği Cr/K/ Al_2O_3 katalizörü
3. Potasyum katalizörü K/ Al_2O_3
4. Krom katalizörü Cr/ Al_2O_3

Katalitik test çalışmaları sonucunda, K/ Al_2O_3 katalizörünün Cr/ Al_2O_3 katalizörüne göre daha düşük dönüşüm ve verim değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Cr/ Al_2O_3 katalizörü potasyum katkılı katalizörlerle karşılaştırıldığında, daha yüksek dönüşüm (%84) göstermesine rağmen daha düşük olefin seçiciliği (%70) göstermiştir. Potasyumun ikinci sırada emdirildiği katalizöre (Cr/K/ Al_2O_3) ait seçicilik değerleri, potasyumun ilk sırada emdirildiği katalizörün (K/Cr/ Al_2O_3) seçicilik değerlerine göre %5 daha fazla olduğu gözlenmiştir. Karakterizasyon analizleri ile Cr/K/ Al_2O_3 katalizöründe daha fazla aktif krom türlerine rastlanmıştır (Liu ve diğerleri, 2015).

3.4. Membran Reaktör Sisteminde Dehidrojenasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

Dehidrojenasyon reaksiyonları endotermik denge sınırlaması olan reaksiyonlardır. Yüksek ürün verimi elde etmek için yüksek çalışma sıcaklıklarına ihtiyaç duyar. Yüksek çalışma sıcaklıkları kok oluşumuna ve buna bağlı olarak da katalizör deaktivasyonuna sebep olur. Reaksiyon denge limitasyonunu aşabilmek amacıyla ortamdan bir ürünün uzaklaştırılması gerekir. Son yıllarda, dehidrojenasyon reaksiyonlarında membran reaktör kullanımı üzerine yapılan çalışmaların yaygınlaştığı görülmektedir. H_2 seçiciliğine ve geçirgenliğine sahip membran reaktörler, ürün ortamından hidrojeni çekerek denge limitasyonunu aşmayı amaçlar (Liang ve Hughes, 2005). Dehidrojenasyon reaksiyonlarında çeşitli malzemelerden yapılmış membran reaktör kullanılmaktadır. Bunlardan birkaçı:

- Zeolit membranlar (Wenten ve diğerleri, 2021)
- Pd/Ag membranlar (Peters, Liron, Tschentscher, Sheintuch ve Bredesen, 2016)
- Seramik membranlar (Yang ve diğerleri, 2005)
- Karbon membranlardır (Sznejer ve Sheintuch, 2004).

Reaktör yapısında bulunan membran, yüksek H_2 geçirgenliği dışında yüksek ısı transferi yeteneğine de sahiptir. Böylece reaksiyon performansını artırır (Wenten ve diğerleri, 2021). İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonunda membran reaktör kullanımı, ürün ortamından hidrojeni ayırarak izobüten verimini oldukça arttırmaktadır. Literatür araştırması yapıldığında izobütan dehidrojenasyon reaksiyonlarında genellikle %100 H_2 geçirgenliğine sahip Pd bazlı ve zeolit membranlar kullanıldığı görülmüştür. Yapılan bir çalışmada, izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu MFI zeolit membran reaktörde yürütülmüştür. Membran reaktörün katalizör aktivitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla Pt/ Al_2O_3 katalizörleri hem dolgulu yatak reaktörde hem de dolgu yatak membran reaktörde test edilmiştir. Katalitik test çalışmaları farklı sıcaklıklarda (500-650°C), farklı boş kolon hızlarında (0,8-2,7 sa^{-1}) ve farklı Argon gaz akış hızlarında (0-40 cm^3/dk) yürütülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda; membran reaktör kullanımı reaksiyonun denge limitasyonunu aşmasını sağladığı ve izobütan dönüşümünü arttırdığı görülmüştür. Membran reaktör dolgulu yatak reaktör ile karşılaştırıldığında, daha yüksek dönüşüm ve seçicilik değerleri göstermiştir. Membran reaktörde izobüten seçiciliği %97 iken, dolgulu yatak reaktörde dönüşüm %90 olarak bulunmuştur. Dolgulu yatak membran reaktörde izobütan dönüşümü, 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda %90'dan yüksek değerlere ulaşmıştır. (Dangwal, Liu, Gaikwad, Han ve Kim, 2019).

İzobütan dehidrojenasyonunda kullanılan zeolit membran reaktör üzerine çalışılan bir diğer araştırmada Al_2O_3 destekli krom katalizörleri incelenmiştir. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün katalitik test çalışmaları, farklı sıcaklıklarda (712K ve 762K) ve farklı süpürücü gaz (N_2 ve He) kullanılarak DD3 zeolit membran reaktörde yürütülmüştür. Testler sonucunda, süpürücü gaz olarak N_2 kullanıldığında helyuma göre çok daha yüksek izobüten seçiciliği gözlemlenmiştir. Membran reaktör ve dolgulu yatak reaktör karşılaştırıldığında; membran reaktörün izobüten verimi (%41) dolgulu yatak reaktöre ait izobüten verimine (%28) kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Membran reaktör oldukça yüksek H_2 /izobütan geçirgenliği göstermiştir. H_2 'nin membran sayesinde ortamdan uzaklaştırılmasıyla istenmeyen yan reaksiyonlar baskılanmıştır (Van den Berg, Gücüyener, Gascon ve Kapteijn, 2011).

Literatürde yer alan çalışmalarda, paladyum bazlı membran reaktörlerin de izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonlarında sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Liang ve Hughes (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, Pd/Ag kompozit membran reaktörde izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu yürütülmüştür. Ticari olarak temin edilen Pt/Alümina katalizörü kullanılmış, katalitik testler 450-520°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan katalitik test çalışmaların sonucu sabit yataklı reaktör sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar ışığında, membran reaktörde seçicilik ve denge verim değerleri sabit yataklı reaktöre göre oldukça yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Artan basınçla birlikte sabit yataklı reaktörde verim düşerken, membran reaktörde arttığı gözlemlenmiştir. Reaktörde süpürücü gaz olarak kullanılan N_2 'nin akış hızının izobütan dönüşümünü etkilediği görülmüştür. Süpürücü gaz akış hızındaki 10 kat artış izobütan dönüşümünü %45'ten %55'e arttırdığı saptanmıştır (Liang ve Hughes, 2005).

Paladyum membran reaktörünün izobütan dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanıldığı bir diğer çalışmada; kütlece %3 Cr içeren gözenekli Cr/MCM-41 katalizörleri hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlere ait katalitik testler farklı sıcaklıklarda (723K, 773K, 823K, 873K) ve 50 ml/dk akış hızında Pd membran reaktörde yürütülmüştür. Reaktör içerisinde bulunan membranın katalitik aktivitesini incelemek için yürütülen reaksiyonlarda Cr/MCM-41 kullanılmamıştır. Bu çalışmalar 773K, 823K ve 873K sıcaklıklarında yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda, sadece 873K sıcaklığındaki reaksiyonlarda farklı ürünler elde edilmiştir. Bu da Pd membranın katalitik aktivitesinin olduğunu göstermiştir. 873K sıcaklığında yürütülen katalitik testlerde propan, propen ve metan gibi yan ürünlerin oluşturduğu saptanmıştır. Bu sıcaklıkta izobütan ayrışma

reaksiyonların gerçekleşmesi sonucunda yan ürünler ve kok oluşumu gözlemlenmiştir. 823K sıcaklığında yapılan katalitik testler ise, reaktörde bulunan membranın ürün ortamından hidrojeni uzaklaştırılmasının izobütan dönüşümünü olumlu etkilediğini göstermiştir (Çetinyokuş Kılıçarslan, Doğan ve Doğu, 2016).

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında H_2 seçiciliğine sahip membran reaktörlerin kullanımı, olefin verimini arttırmakta ve saf H_2 üretimi sağlamaktadır. Literatürde dehidrojenasyon reaksiyonlarının membran reaktörde modellenmesi ve optimizasyon çalışmalarının da yoğun olarak yürütüldüğü görülmektedir. Ağır parafin dehidrojenasyonu (HPD), olefin ve H_2 üretimi gerçekleştiren endüstriyel bir prosestir. Ağır parafin dehidrojenasyonunun membran reaktör sisteminde modelleme çalışmasının incelendiği bir çalışmada, radyal akışlı membran reaktörün (RFMR) modelleme çalışması yürütülmüştür. Radyal akışlı membran reaktör modellenmesi sonrasında membran reaktörde elde edilen veriler radyal akışlı boru reaktörün (RFTR) kullanıldığı bir tesiste elde edilen çıktılar ile karşılaştırılmıştır. RFMR için yapılan modelleme çalışması sonucunda reaksiyon giriş sıcaklığı ve giriş basıncının ürünlerin molar akış hızını büyük ölçüde etkilediği gözlenmiştir. RFMR’de optimal koşullarda RFTR’ye göre %14,45 daha yüksek olefin üretim hızı ve %6,24 daha yüksek olefin seçicilik değerleri elde edilmiştir. 29 gün için yürütülen modelleme çalışmalarında RFMR’de günlük 20,65 ton saf H_2 üretimi sağlanmıştır (Dehdashtijaromi, Binazadeh ve Farsi, 2023).

Literatürde bulunan bir çalışmada propan dehidrojenasyon reaksiyonu membran reaktör sisteminde yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar sabit yataklı katalitik reaktörde elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Membran reaktör içi boş fiber bir Al_2O_3 tabakasının iç kısmına ince bir Pd filmi (1 μm), dış kısmına ise gözenekli Linde A tipi zeolit malzemenin kaplanmasıyla 3 katmanlı olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen membran reaktörde kütlece %7,5 Cr içeren Cr/Al_2O_3 katalizörü varlığında propan dehidrojenasyon reaksiyonu yürütülmüştür. Membran reaktörde yürütülen propan dehidrojenasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen propan dönüşüm değeri geleneksel katalitik reaktörde elde edilen dönüşüm değerinden yaklaşık %15 daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Her iki reaktörde de hemen hemen yakın propen seçicilik değerleri elde edilmiştir (Pati, Dewangan, Wang, Jangam ve Kawi, 2020).

Yapılan literatür araştırmasında dehidrojenasyon reaksiyonlarında çeşitli destek malzemeleri ve farklı pek çok metalleri içeren katalizörlerin kullanıldığı görülmüştür. Yürütülen çeşitli çalışmalarda izobütan dehidrojenasyonunda destek malzemesi olarak kullanılan alüminanın asidik yapısı katalitik aktiviteyi düşürücü bir etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir. Katalizör yapısına eklenen alkali bir metalin asiditeyi düşürerek yan reaksiyonları baskıladığı ve böylece katalitik aktiviteyi arttırdığı belirtilmiştir. Literatürde yer alan pek çok çalışmada membran reaktör kullanımı ile izobütan dehidrojenasyon reaksiyonda denge sınırlamasının aşıldığı gözlenmiştir.

Bu bölümde literatürde bulunan çeşitli araştırmalar aktarılmıştır. Bu araştırmalar ışığında, yürütülen bu çalışmada $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörüne potasyum eklenerek yapıdaki asiditenin düşürülmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri denge sınırlamasının aşılması amacıyla membran reaktörde test edilmiştir. Yürütülen bu çalışmada FFC ünitesinden alınan ürün akımının izobütan dehidrojenasyonu ile izobütene zengin hale getirilmesi amaçlanmıştır.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yürütülen tez çalışmasında deneysel yöntem, katalizörlerin sentezi, karakterizasyon çalışmaları ve katalizörlerin katalitik testleri olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda K ve Cr içeren katalizörler, alümina destek kullanılarak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu kısımda K ve Cr metallerinin desteğe yüklenme sırasının etkisi araştırılmıştır. Ardından sentezlenen katalizörlerin DR-UV-vis, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM-EDS analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve katalitik testler için en uygun katalizör seçilmiştir. Son olarak sentezlenen katalizörlerin Pd- alaşımlı membran reaktör sisteminde yürütülen katalitik test çalışmalarına yer verilmiştir. Katalitik test çalışmaları, farklı reaksiyon sıcaklıkları (550°C ve 600°C), farklı boş kolon hızlarında (WHSV=0,3 sa⁻¹ ve 0,5 sa⁻¹) ve membranın iki yüzü arasında basınç farkı yaratılarak ($\Delta P=70$ kPa) ve basınç farkı yaratılmadan ($\Delta P=0$) gerçekleştirilmiştir. Katalitik test çalışmaları sonrasında, reaksiyonda kullanılan katalizörlerin DR-UV-vis ve XRD analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalara ait detaylar aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4. 1. K₂O-CrO_x/Alümina Katalizörlerin Sentezi

Alümina destek, hidrokarbonların dehidrojenasyon reaksiyonlarında gözenekli uniform yapısı, yüksek kırılma mukavemeti ve düşük aşınma kaybı gibi pek çok avantaja sahip olması sebebiyle çokça tercih edilmektedir. Yürütülen çalışmada destek malzemesi olarak BASF firmasından temin edilen alümina küreleri kullanılmıştır. F-200 kodlu alümina kürelerinin çapı 3,2 mm'dir ve Resim 4.1'de gösterilmiştir. Alüminanın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Resim 4.1. Destek malzemesi olarak kullanılan alümina küreleri

Çizelge 4.1. Ticari olarak temin edilen alüminanın fiziksel özellikleri

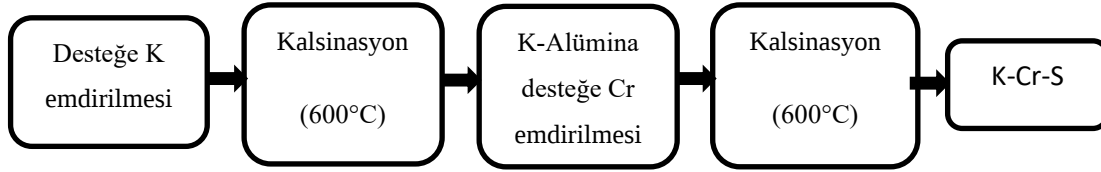
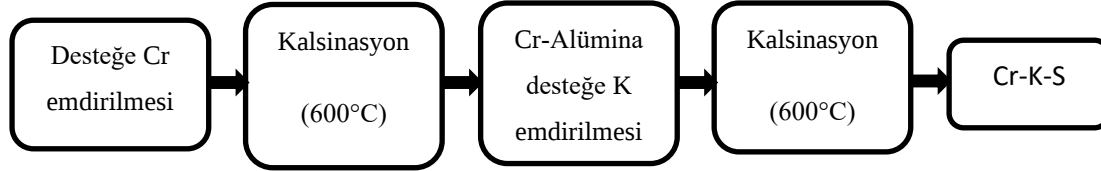
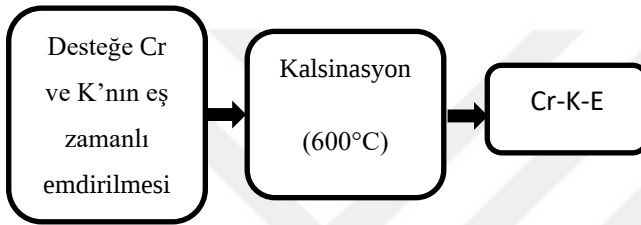
Çapı (mm)	3,2
Yüzey Alanı (m ² /g)	324
Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	0,5
Yoğunluk (kg/m ³)	769
Aşınma Kaybı (kütlece %)	0,1
Kırılma Mukavemeti (kg)	14

Çizelge 4.2. Ticari olarak temin edilen alüminanın kimyasal bileşimi

Bileşik	Kütlece (%)
Al ₂ O ₃	92,7
SiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	0,02
Na ₂ O	0.30
LOI (250-1100 ^o C)	7,0

Katalizör sentezinde krom kaynağı olarak Cr(NO₃)₃.9H₂O ve potasyum kaynağı olarak da KNO₃ tuzu kullanılmıştır. Metal tuzları Merck firmasından temin edilmiştir. Metal tuzlarının çözünmesinde deiyonize su kullanılmıştır.

Katalizör sentez kısmında metallerin desteğe emdirme sırasına göre 3 farklı numune hazırlanmıştır. İlk numunede, alümina desteğe ilk olarak potasyum emdirilmiş, kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında krom emdirilerek kalsinasyon işlemi tekrarlanmıştır. İkinci numune ise metallerin emdirme sırası değiştirilerek hazırlanmıştır. Son numune ise krom ve potasyumun destek malzemesine eş zamanlı yüklenmesi ve ardından kalsinasyon işlemi yapılmasıyla sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerdeki işlem sırası Şekil 4.1’de şema olarak gösterilmiştir.

1.numune2.numune3.numune

Şekil 4.1. Farklı emdirme sırasıyla sentezlenen katalizörlerin işlem sırası

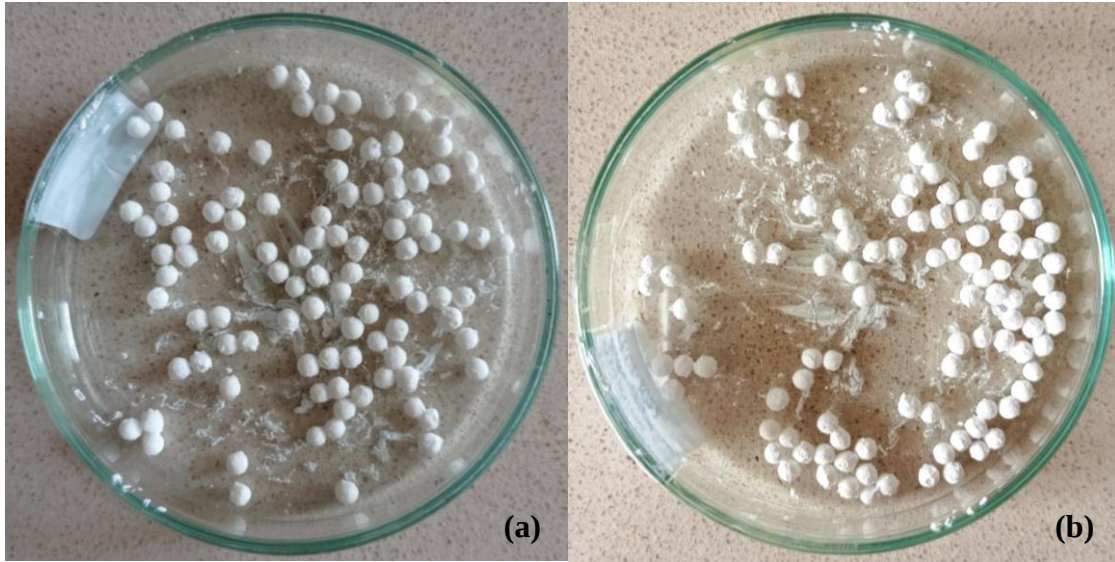
Katalizörde Cr miktarı, daha önce yapılan çalışmalar incelenerek kütlece %8, Cr:K oranı ise kütlece “3” olarak belirlenmiştir. Katalizör için gereken metal tuzu miktarları için örnek hesaplamalar EK-1’de verilmiştir.

1.ve 2.numuneler için katalizör sentez işlem sırası 3.numuneden farklılık göstermektedir. İlk iki numunede metallerin desteğe emdirilmesi ve kalsinasyon işlemi metallerin emdirme sırası değiştirilerek iki kez tekrarlanmaktadır. Bunun için belirlenen metal tuzu miktarı hesaplanarak tartılmış ve 50 mL deiyonize su içinde çözündürülmüştür. Alümina küreleri ve metal çözeltisi Heidolph MR 3001 K manyetik karıştırıcıda 400 rpm hızında 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma düzeneğine ait fotoğraf Resim 4.2’de gösterilmiştir. Çözelti 47 saat boyunca oda sıcaklığında, 1 saat 40°C’de ve daha sonra 60°C’de karıştırılarak çözeltinin suyunun uçurulması sağlanmıştır.



Resim 4.2. K-Cr-S numunesine ait karıştırma düzeneği

Resim 4.2'deki karıştırma düzeneğinde K-Cr-S numunesine ait karıştırma düzeneği gösterilmiştir. Alümina desteğe ilk olarak K emdirilen numuneler suyu uçurulduktan sonra saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Saat camına alınan numuneler Resim 4.3'te gösterilmiştir.



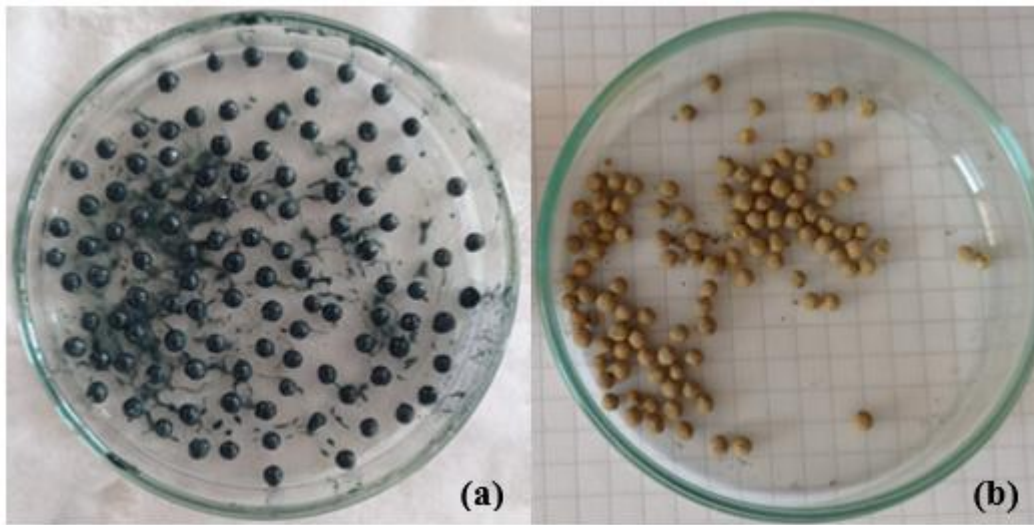
Resim 4.3. K-Cr-S numunesine ait işlemler (Karıştırma süresi 48 saat, kütlece %8 Cr, Cr:K oranı= 3 (kütlece) (a) K emdirilen destek, (b) ara kalsinasyon sonrası numune)

Emdirme işleminden sonra oda sıcaklığında kurutulan numuneler kalsinasyon için kuvars cam tüpe yerleştirilerek Resim 4.4'teki tüp fırınında 2 saat boyunca ara kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler kuru hava ortamında, 140 ml/dk akış hızında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon için fırın sıcaklığı 600°C olarak ayarlanmıştır.



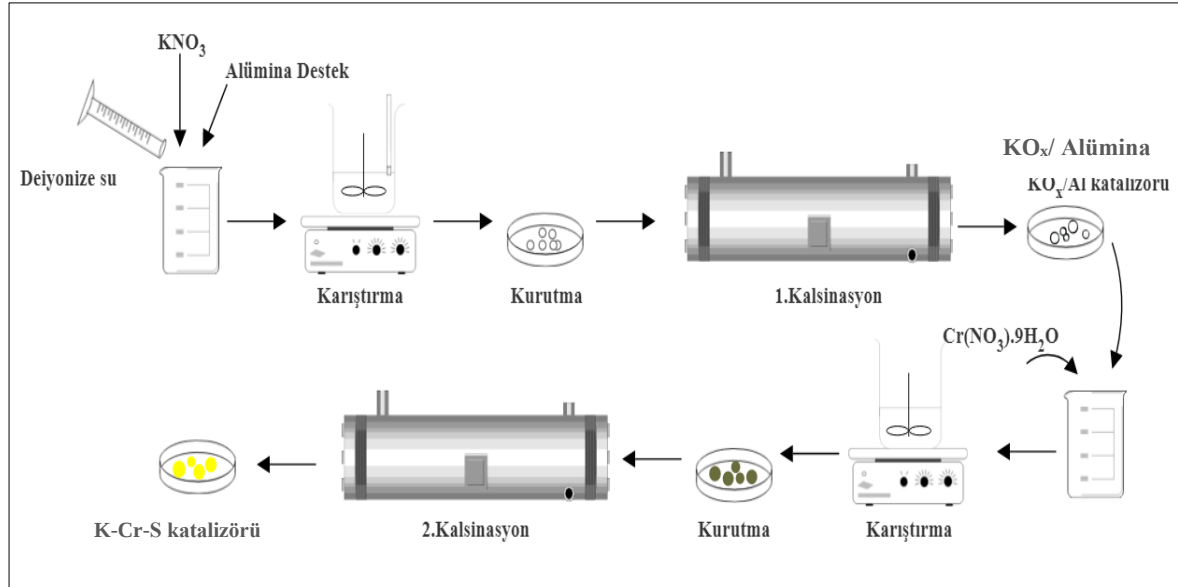
Resim 4.4. Kalsinasyon işlemi için kullanılan tüp fırın

Ara kalsinasyon sonrasında numunelere Cr emdirilmiştir. Emdirme işlemi ilk emdirme ile aynı şartlarda yapılmıştır. Emdirme sonrası oda sıcaklığında kurutulan numunelerin kalsinasyon işlemi kuru hava ortamında 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Emdirme ve kalsinasyon işlemleri sonrasında numunelere ait fotoğraflar Resim 4.5'te sunulmuştur.



Resim 4.5. K-Cr-S numunesine ait işlemler (Karıştırma süresi 48 saat, kütlece %8 Cr, Cr:K oranı= 3 (kütlece), (a) Cr emdirilen numune), (b) son kalsinasyon sonrası numune)

K-Cr-S katalizörünün sentez çalışmalarına ait şematik gösterimi Şekil 4.2’de yer almaktadır.



Şekil 4.2. K-Cr-S katalizörünün sentez basamaklarına ait şematik gösterim (Karıştırma süresi 48 saat, kütlece %8 Cr, Cr:K oranı= 3 (kütlece))

Şekil 4.2’de bulunan şematik gösterimde K-Cr-S katalizörü için sentez basamakları bulunmaktadır. Bu bölümde anlatılan basamaklar Cr-K-S katalizörünün sentezlenmesi için de uygulanmıştır. Aynı işlemler emdirme sırası değiştirilerek yapılmıştır. Cr-K-E numunesi için ise Cr ve K eş zamanlı olarak desteğe emdirilmiş, daha sonra kuru hava ortamında 6 saat boyunca kalsine edilmiştir.

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Destek malzemesi ve sentezlenen katalizörler, reaksiyon öncesi ve sonrasında bazı karakterizasyon çalışmalarına tabi tutulmuştur. DR-UV-vis analizleri ile reaksiyon öncesi ve sonrasında katalizör yapısındaki kromat türleri incelenmiştir. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri ile alümina desteğin ve reaksiyon öncesi katalizörlerin izoterm ve gözenek çap dağılım eğrileri belirlenmiş, yüzey alanları hesaplanmıştır. Reaksiyon sonrasında yapıdaki bileşiklerin tayin edilmesi için XRD analizleri yapılmıştır. SEM-EDS analiz çalışmaları katalizörün morfolojik yapısını incelemek ve yapıdaki metallerin atomik oranı hakkında bilgi edinmek için yürütülmüştür.

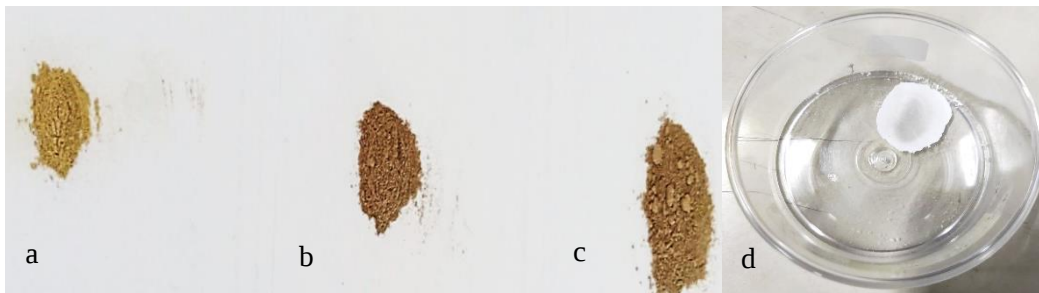
4.2.1. DR-UV-vis analizleri

DR-UV-vis spektroskopisi organik maddelerin, iyonların veya komplekslerin belirli dalga boyu aralığında ışın demetlerinin adsorplanması prensibine dayanarak tanımlanması için sıkça başvurulmuş bir yöntemdir. Gönderilen ışın demetinin analizi yapılan numunenin yapısındaki her bir molekülün kendine has dalga boyunda absorplanmasıyla yapıdaki moleküller tayin edilir. Analiz sırasındaki absorpsiyon numune içindeki moleküllerin bağ elektronlarının uyarılmasıyla gerçekleşir. Moleküllerinin tayin edilmesinin yanı sıra bileşiklerin nicel analizi de yapılır.

DR-UV-Vis spektrometre cihazı genellikle; sürekli ışık gönderen bir kaynak, polikromatik ışığı tek bir ışık haline getiren mercekler, belirlenmiş dalga boyunda ışığın geçmesini sağlayan monokromatör ve dedektörden oluşmaktadır. Işık kaynağı olarak genellikle D₂(döteryum), W, H₂, Xe, civa buhar lambası gibi kaynaklar kullanılır.

Analiz sırasındaki absorpsiyon ölçümü Kirchoff Eşitliği ile yapılır. Kirchoff Eşitliği ($A + G = 1$) absorpsiyon (A) ve geçirgenlik (G) arasındaki ilişkiyi ifade eder.

Analizi yapılacak olan katalizörler önce toz haline getirilerek 0,004 g tartılır ve kütlece %1 olacak şekilde 0,4 g KBr (kör çözelti) ile karıştırılmıştır. Tamamen toz haline getirilerek karıştırılan numuneler 10 ton basınçta preslenerek tablet haline getirilmiştir. Toz haline getirilen ve tablet olarak analize gönderilen numuneler Resim 4.6'da sunulmuştur.



Resim 4.6. DR-UV-vis analizleri için hazırlanan numuneler ((a) Cr-K-S, (b) K-Cr-S, (c) Cr-K-E) ve (d) KBr ile karıştırılarak oluşturulan tablet form)

DR-UV-vis analizi ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda 200-800 nm dalga boyu aralığında yürütülmüştür. Analizler Perkin Elmer Lambda 35 DR-UV-vis Spektrofotometre'sinde gerçekleştirilmiştir. Alınan sonuçlar ile DR-UV-vis spektrumlar çizilerek yapıdaki kromat türlerine ait bilgiler edinilmiştir.

4.2.2. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri gözenekli toz veya katı maddelerin yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımının belirlenmesi için başvurulan bir yöntemdir. Analizde yüksek ve düşük basınçlarda fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle ve azot gazının yardımıyla Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisi kullanılarak bilgi elde edilmektedir. Numune analizden önce kurutulması ve adsorplanmış gazların uçurulması gerekmektedir. Daha sonra numune sıvı azot içine daldırılarak numune yüzeyinde azotun adsorplanması sağlanır. Azot basıncı farkından ise adsorplanan madde miktarı hesaplanır.

N₂ adsorpsiyon /desorpsiyon analizleri sonucunda elde edilen izoterm eğrilerinin histerisis oluşturması numunede mezo gözenekli yapıların olup olmadığı hakkında bilgi verir. Numunedeki mezo gözenek çap dağılımı BJH (Barret, Joyner ve Halenda) yöntemiyle belirlenir (Karaman, 2010).

Analizi yapılacak olan katalizörler havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Yüzey Karakterizasyon Cihazı (AUTOSORB-1C/MS) ile yürütülmüştür. Analiz sonucunda katalizörlerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, gözenek çap dağılım eğrileri ve BET yüzey alanları belirlenmiştir.

4.2.3. XRD analizleri

XRD (X-ışını kırınım deseni), X-ışınlarının numunedeki atomların dizilimlerine bağlı olarak kırılması prensibiyle çalışır. XRD analizleri numunenin atomik boyutlardaki kristal yapısını analiz etmek için kullanılır. X-ışınlarının kalın örneklerde bile derin nüfuza etki etme özelliği ile kristallerin kafes yapıları hakkında kesin bilgiler edinilebilir.

X-ışınları numune üzerine düşürüldüğünde atomların yüzeyinden tam yansımayla kırınım oluştururlar. Cihazlardaki kırınım sayaçları sayesinde kırınım desenleri oluşur. Bu kırınım Bragg Kanunu ($n\lambda = 2d \sin \theta$) ile açıklanır.

XRD analizi ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima IV X-ışını Difraktometresi (XRD-MF) cihazında yürütülmüştür. Numuneler 20-80° arasında difraksiyonları alınarak karakteristik pikleri belirlenmiştir.

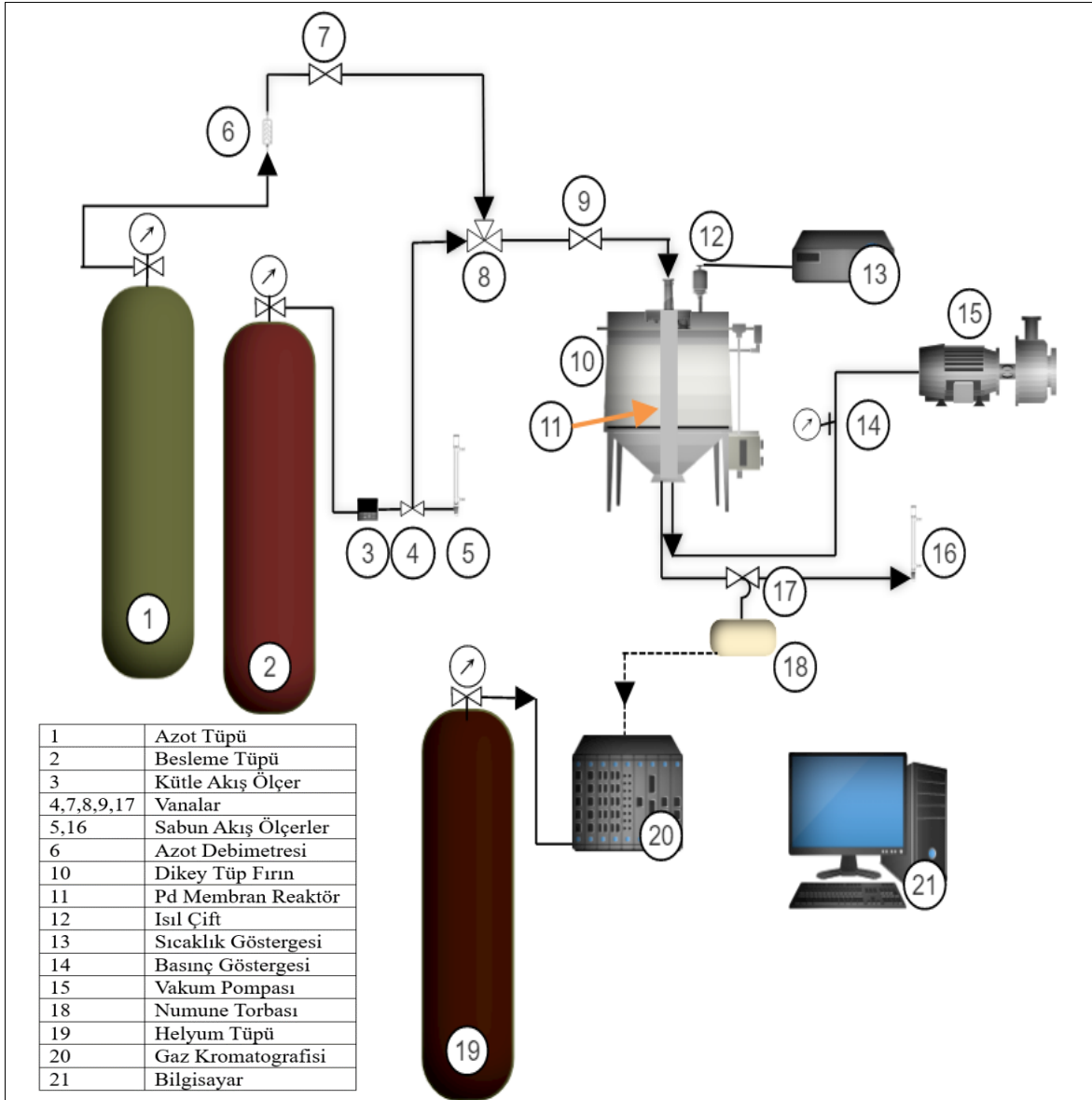
4.2.4. SEM/EDS analizleri

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) analizlerinde numunelerin 5000 ve 10000 büyütmelemlerde fotoğrafları alınıp morfolojik yapıları incelenmiştir. EDS analizlerinde ise destek malzemesine yüklenen metallerin atomik oranları belirlenmiştir. SEM/EDS analizlerinde ışın kaynağı olan elektron tabancasından salınan ışınların numune ile etkileşimleri sonucu elektronlar numune yüzeyinden saçılırlar. Saçılan elektronlar ve X-ışınları dedektörler yardımıyla yapıdaki atomik oran ve morfolojiyle ilgili bilgiler verir.

SEM/EDS analizleri, ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümünde bulunan FEI Nova NANOSEM 430 cihazında yürütülmüştür.

4.3. Katalitik Test Çalışmaları

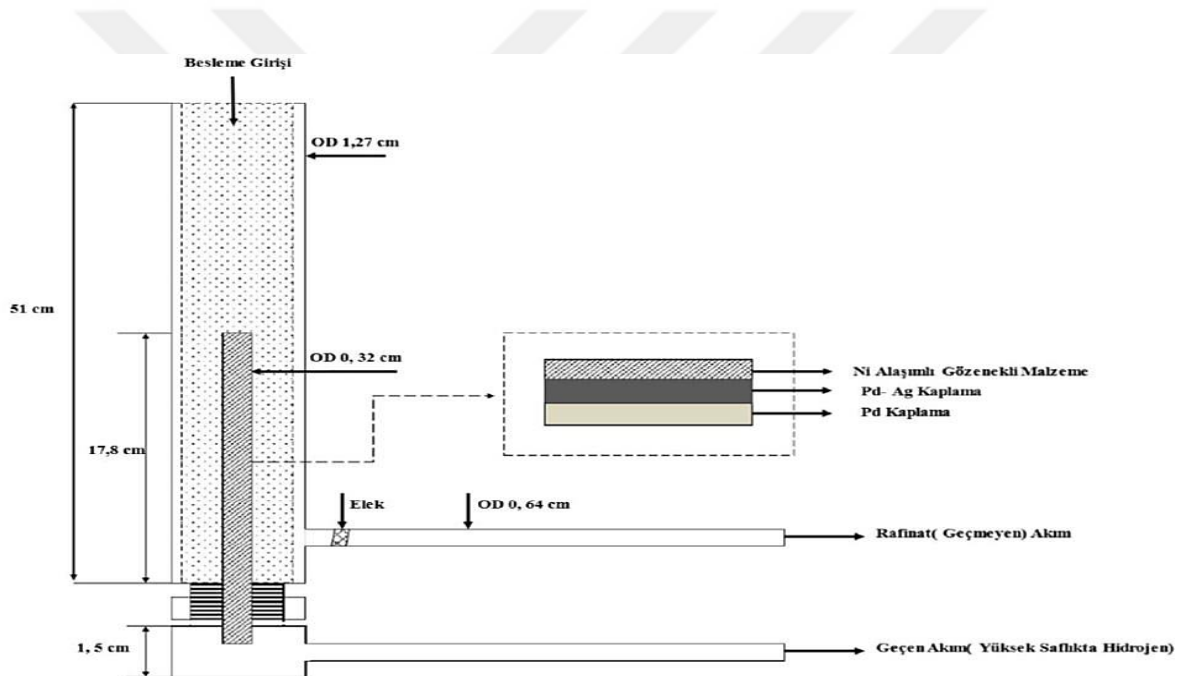
Sentezlenen katalizörlerin katalitik testleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği'nde bulunan Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Katalitik test çalışmaları için kurulan deney düzeneğinde besleme tüpü (İzobütan, izobüten, hidrojen ve helyum karışımı), azot tüpü, membran reaktör, dikey tüp fırın, vakum pompası, gaz kromatografisi, sabun akış ölçer, kütle akış ölçer, termočift, sıcaklık göstergesi, gösterge basınç ölçer ve 3 yollu vanalar bulunmaktadır. Katalitik test düzeneği Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Katalitik test çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneğinin şematik gösterimi

Katalitik test çalışmaları azotun sisteme verilmesiyle başlatılmıştır. Azot, sisteme çalışma sıcaklığına gelene kadar ve deney bittikten sonra da soğuma esnasında verilmiştir. Sistemde azot gazı geçişinin kontrolü sabun akış ölçerlerle yapılmıştır. Dikey tüp fırın çalışma sıcaklığına kadar ısıtmak ve deney süresince o sıcaklıkta sabit tutmak için kullanılmıştır.

Katalizörlerin katalitik aktiviteleri 2 saat boyunca Pd alaşımlı membran reaktörde test edilmiştir. %100 hidrojen seçiciliğine sahip olan membran reaktör “REB Research& Consulting Hydrogen Separations and Membrane Reactors” firmasından temin edilmiştir. Membran reaktör içten dışa doğru Ni alaşımlı gözenekli malzeme, Pd-Ag alaşımlı kaplama ve Pd olmak üzere üç tabakadan oluşmaktadır. Membran reaktörün şematik gösterimi Şekil 4.4’te gösterilmektedir.

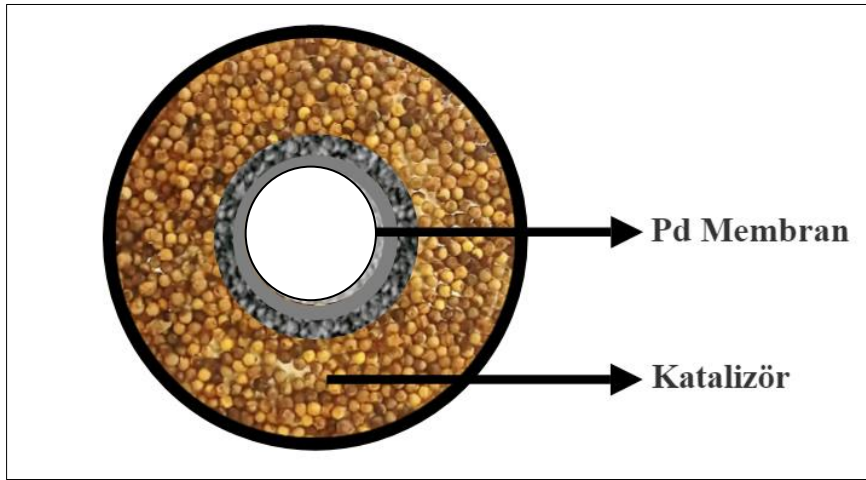


Şekil 4.4. Pd alaşımlı membran reaktörün şematik gösterimi

Membran reaktör; girişinde besleme akımı, çıkışında ise geçen ve geçmeyen akım çıkışlarını bulundurmaktadır. Membran yüksek oranda hidrojen geçirgenliğine sahip olduğu için geçen akımda saf hidrojen bulunmaktadır. Hidrojen çıkışına bağlı vakum pompası ve vakum basınç göstergesi bulunmaktadır. Diğer akım çıkışında ise numune almak için üç yollu vanalar, akışın kontrolü için ise sabun akış ölçerler kullanılmıştır.

Katalizörler her bir testte 20 g miktarda reaktörün anüler boşluğuna yerleştirilerek test edilmiştir. Çalışmalarda sıcaklığın katalizör aktivitesine etkisini incelemek için deneyler 550 °C ve 600°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta yürütülmüştür.

Sıcaklık etkisi dışında boş kolon hızının (WHSV) da bir parametre olarak katalizör aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Boş kolon hızı $0,3 \text{ sa}^{-1}$ ve $0,5 \text{ sa}^{-1}$ olmak üzere iki farklı hızda katalitik testler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde besleme akımı olarak; izobütan (%15), izobüten (%15), hidrojen (%15) ve helyum (%55)'dan oluşan gaz karışımı kullanılmıştır. Membran içi ile reaktör ortamı arasında basınç farkı $\Delta P=70 \text{ kPa}$ olacak şekilde vakum pompası çalıştırılmıştır. Katalizör doldurulmuş membranın üst kesit görünümü Resim 4.7'de gösterilmektedir.



Resim 4.7. Membran reaktörün üst kesit görünümü

Reaksiyonda oluşan ürün karışımı; 5., 10., 15., 30., 45., 60., 75., 90., 105. ve 120. dakikalarda numune torbalarına alınarak gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Gaz kromatografisinde ürünlerin (izobüten ve hidrojen) yanı sıra reaksiyona girmemiş izobütan ve yan reaksiyonlar sonucu oluşan bileşikler (propan, propen, metan, karbondioksit, karbonmonoksit) de gözlenmiştir. Gaz kromatografi sisteminde taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmış ve her bir bileşene ait değerler kalibrasyon faktörleriyle belirlenmiştir. Bu değerler EK-2'de yer almaktadır.

Gaz kromatografisinin deneyler sırasındaki çalışma koşulları Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Gaz kromatografisi çalışma koşulları

Kolon	Silika Kolon
Akış Hızı (mL/dk)	13
Taşıyıcı Gaz	Helyum
Gaz Numune Miktarı (mL)	1
TCD Sıcaklığı (°C)	150

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

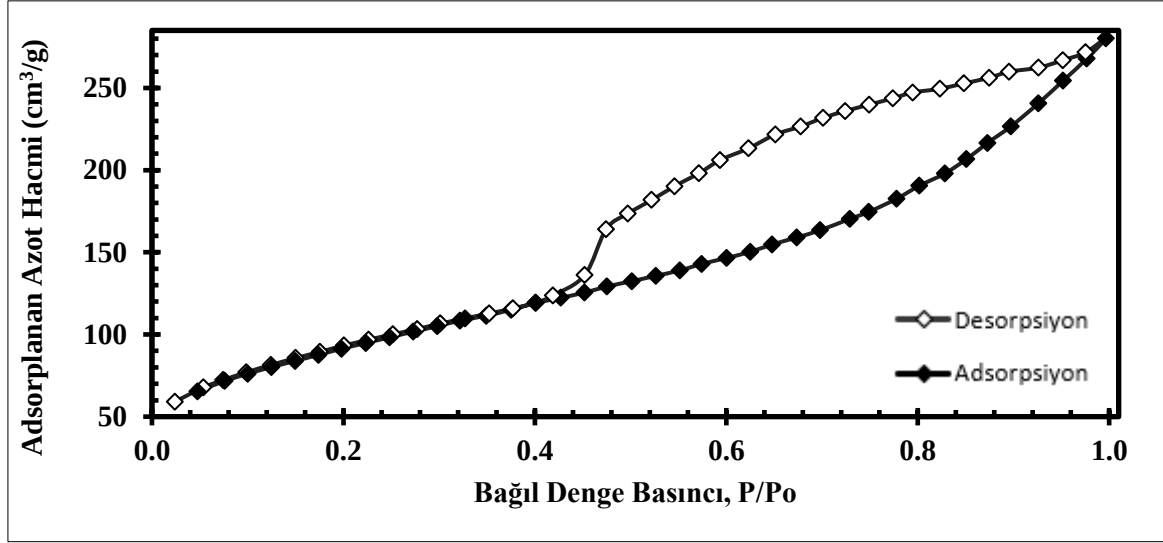
Yürütülen çalışmada ticari olarak temin edilen alümina küreleri destek olarak kullanılarak K_2O-CrO_x /alümina katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizörler emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sentez çalışmalarında metallerin emdirme sırasının, katalizör yapısındaki monokromat türleri üzerindeki etkileri karakterizasyon çalışmalarıyla incelenmiştir. Yürütülen katalitik testlerde katalizörlerin izobütan dehidrojenasyon aktiviteleri, farklı çalışma sıcaklıklarıyla ve farklı boş kolon hızlarında incelenmiştir. Bu bölümde, katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrasına ait karakterizasyon çalışmalarıyla birlikte katalitik testlere ait sonuçlar yer almaktadır.

5.1. Karakterizasyon Çalışmaları

Katalizör sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan alüminanın karakterizasyon çalışmaları bu bölümde sunulmuştur. Bununla birlikte metallerin emdirme sırasının katalizör yapısındaki monokromat türlerinin dağılımı üzerindeki etkisi incelenmiş, DR-UV-vis analizleriyle karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyon öncesi ve sonrasına ait katalizörler için DR-UV-vis, XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bütün karakterizasyon çalışmaları ve bu çalışmalara ait değerlendirmeler bu bölümde yer almaktadır.

5.1.1. Alümina desteğe ait karakterizasyon çalışmaları

Ticari olarak temin edilen alümina desteğe KNO_3 ve $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ tuzları emdirilerek K_2O-CrO_x /alümina katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizör sentezleme işlemi öncesinde alümina desteğin yüzey alanı ve gözenek çap dağılımı N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ile incelenmiş, sonuçlar ve değerlendirmelerine bu bölümde yer verilmiştir. Alümina desteğe ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.1’de verilmiştir. Bağlı denge basıncına (P/P_0) karşılık adsorplanan madde miktarının (azot hacmi) çizilmesiyle oluşturulan grafik katalizörün gözenek yapısı hakkında bilgiler vermektedir.

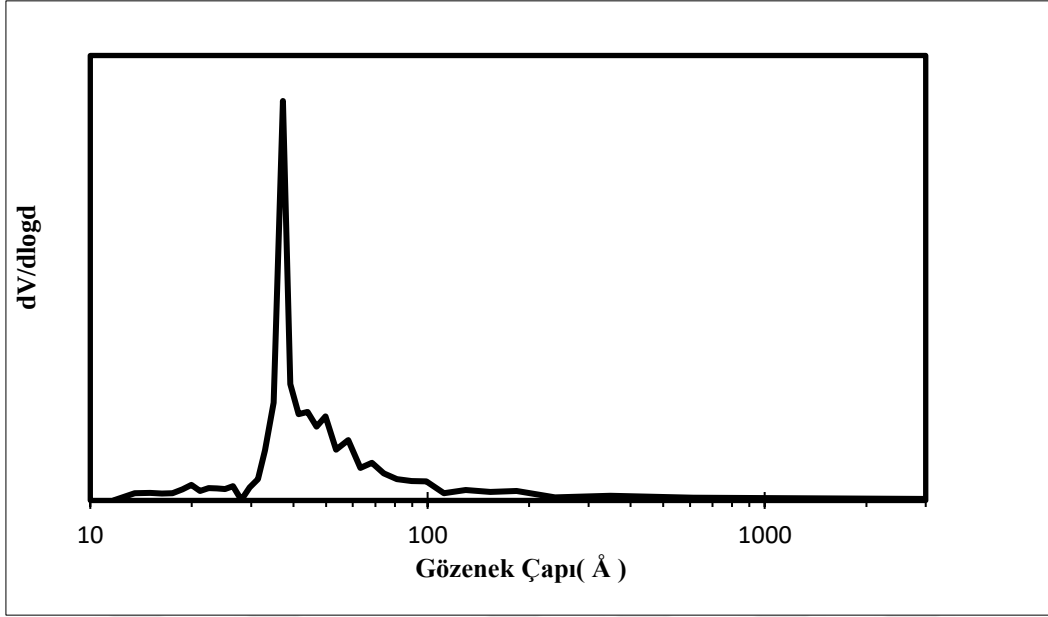


Şekil 5.1. Alümina desteğe ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 5.1'de gösterilmiş izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre tanımlanmış izoterm tiplerinden IV. tip adsorpsiyon izoterm olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi'nin farklı yollar izlemesi histerisis oluşumuna sebep olmuştur. Genellikle mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi IV. tipe uymaktadır.

İzoterm eğrilerinin oluşturduğu histerisisin şekli yapıda bulunan gözeneklerin geometrisi ve boyut dağılımı hakkında bilgi vermektedir. Şekil 5.1'de adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrilerinin oluşturduğu histerisis IUPAC sınıflandırmasına göre H₁ tipi olduğu görülmektedir. H₁ tipi histerisis oluşumu genellikle homojen dağılmış silindirik gözenek kanallara sahip mezogözenekli yapılarda gözlenmektedir. Şekil 5.1'deki histerisis şeklinden alüminanın silindirik mezogözenekli yapıda olduğu görülmektedir (Lowell, Shields, Thomas ve Thommes, 2004: 44).

BJH (Barret, Joyner ve Halenda) yöntemiyle oluşturulan alümina desteğe ait gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Gözenek boyut analizlerinde desorpsiyon izotermi kullanılmıştır.



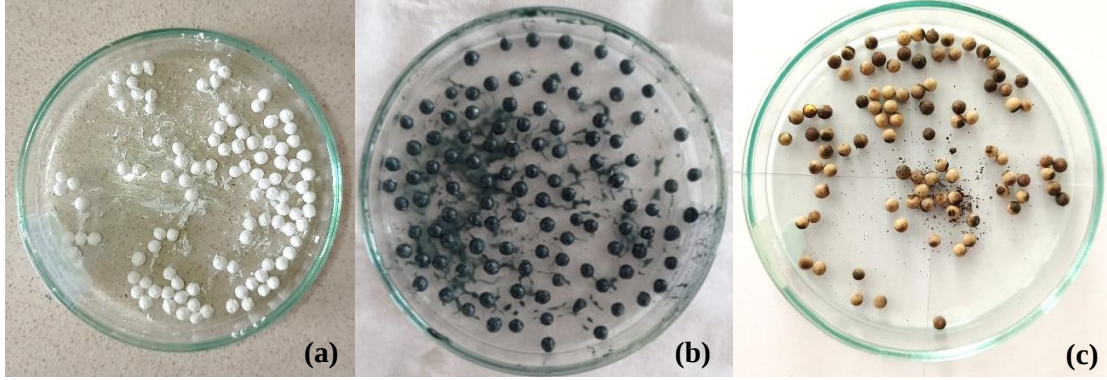
Şekil 5.2. Alümina desteğe ait gözenek çap dağılım eğrisi

BJH yöntemi, genellikle mezo gözenek çap dağılımı hakkında bilgi almak için kullanılır. Gözenek çap dağılım eğrisi gözenek çapına (Å) karşı diferansiyel gözenek hacminin ($Dv/d\log d$) oluşturulduğu grafikte elde edilir. IUPAC tarafından önerilen sınıflandırmaya göre çapı 20 Å'dan küçük gözenekler mikro, 20-500 Å mezo, 500 Å'dan büyük gözenekler ise makro gözenek olarak belirlenmiştir. Şekil 5.2'de gösterilen dağılım eğrisine göre gözeneklerin büyük kısmı 30-100 Å arasında olduğu gözlemlenmektedir. Bu mezogözeneklerle birlikte, 10-20 Å arasında da çok az miktarda mikrogözenek dağılımı görülmektedir. Alümina desteğe ait çizilen gözenek çap dağılım eğrisi ile, ortalama gözenek çapının 38 Å ve Tek Nokta BET yüzey alanı değeri 324 m²/g olarak belirlenmiştir. Şekil 5.1'deki izoterm ve Şekil 5.2'deki gözenek çap dağılım eğrisine ait veriler EK-3'te sunulmuştur.

5.1.2. Metallerin emdirme sırasının kromat türlerine etkisi

Metallerin emdirme sırasının katalizör yapısındaki kromat türleri dağılımı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla katalizörler 3 farklı emdirme sırasıyla sentezlenmiştir. %8 Cr içeren Cr:K oranı kütlece "3" olan katalizörler kurutulduktan sonra 600°C'de kuru hava ortamında kalsinasyon yapılmıştır. Numunelerde ara ve son kalsinasyon sonrası renk değişimi görülmektedir. Krom emdirildikten sonra destek yeşil rengi alırken kalsinasyon sonrası sarı rengi almıştır. Potasyum yüklenen katalizörler ise beyaz renkte ve kalsinasyon

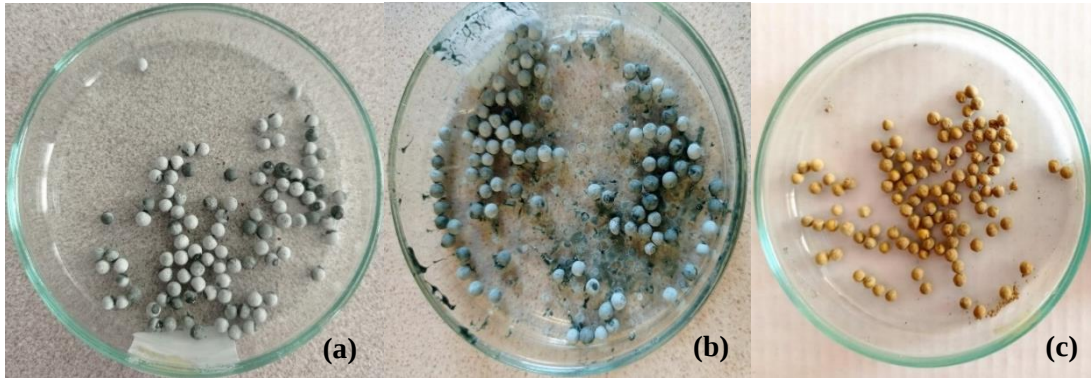
sonrası renk değişimi gözlemlenmemektedir. Resim 5.1’de potasyumun ilk sırayla emdirildiği numunenin (K-Cr-S) ara kalsinasyon ve sonraki renk değişimleri görülmektedir.



Resim 5.1. K-Cr-S numunesindeki işlemler sonrası renk değişimleri (Kütlece %8 Cr, Cr:K oranı 3, 48 saat karıştırma süresi, (a) desteye K emdirildikten sonra, (b) Cr emdirildikten sonra, (c) kalsinasyon sonrası)

Resim 5.1’de K emdirilen destenin beyaz renkte olduğu görülmektedir. Daha sonra yapılan ara kalsinasyon sonrasında beyaz renkte herhangi bir renk değişimi gözlenmemiştir. Ara kalsinasyon sonrası numuneye Cr emdirilmesiyle rengin yeşile, son kalsinasyon sonrasında ise sarı-kahverengi arasında bir renge döndüğü görülmüştür.

Resim 5.2’de kromun ilk sırayla emdirildiği numunenin (Cr-K-S) işlemler sonrası renk değişimleri görülmektedir.

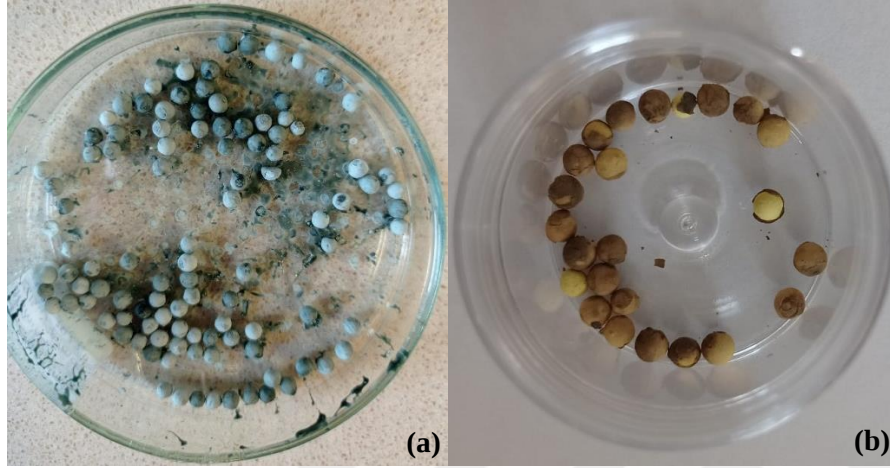


Resim 5.2. Cr-K-S numunesindeki işlemler sonrası renk değişimleri (Kütlece %8 Cr, Cr:K oranı 3, 48 saat karıştırma süresi, (a) desteye Cr emdirildikten sonra, (b) K emdirildikten sonra (c) son kalsinasyon sonrası)

Cr-K-S numunesinde Resim 5.2’de de görüldüğü üzere desteye yüklenen Cr, yapıya yeşil rengi verirken kalsinasyon sonrası sarı renge dönmüştür. Bu renk değişimi kuru hava ortamında yapılan kalsinasyon sırasında kromun yükseltgenmesi ve aktif krom türlerinin

artışıyla açıklanabilir. Reaksiyon için aktif krom türleri Cr^{+6} 'nın indirgenerek oluşan redoks Cr^{+3} 'lerdir. Reaksiyona girmemiş katalizörde Cr^{+6} 'ların fazla olması aktiviteyi arttıran bir unsur olduğu bilinmektedir (Erdali ve diğerleri, 2022).

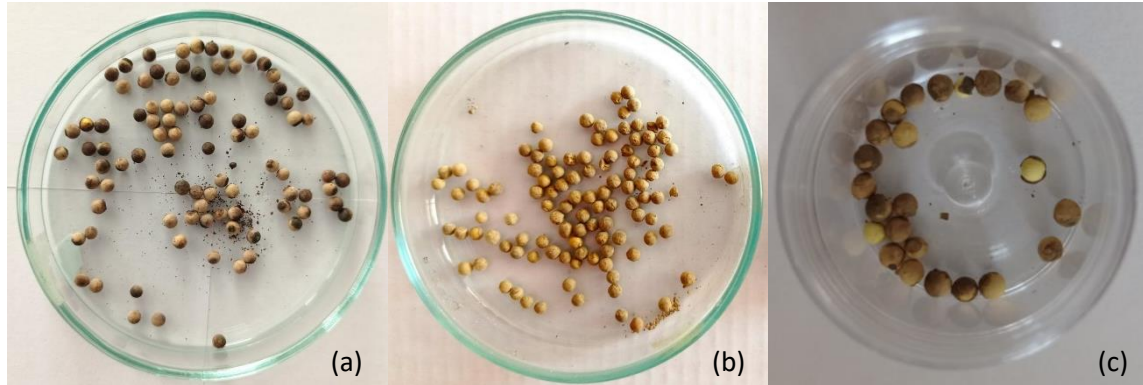
Resim 5.3'te krom ve potasyumun eş zamanlı emdirildiği numunenin (Cr-K-E) işlemler sonrası renk değişimleri görülmektedir.



Resim 5.3. Cr-K-E numunesindeki işlemler sonrası renk değişimleri (Kütlece %8 Cr, Cr:K oranı 3, 48 saat karıştırma süresi, (a) desteğe Cr ve K emdirildikten sonra, (b) kalsinasyon sonrası)

Krom ve potasyumun eş zamanlı yüklenerek hazırlanan numuneler Resim 5.3'te sunulmuştur. Bu numunede de diğerlerine benzer şekilde emdirme sırasında kromun yeşil renk verdiği ve numunelerin kalsine edildikten sonra sarı-kahverengi arasında bir renge dönüştüğü gözlemlenmiştir.

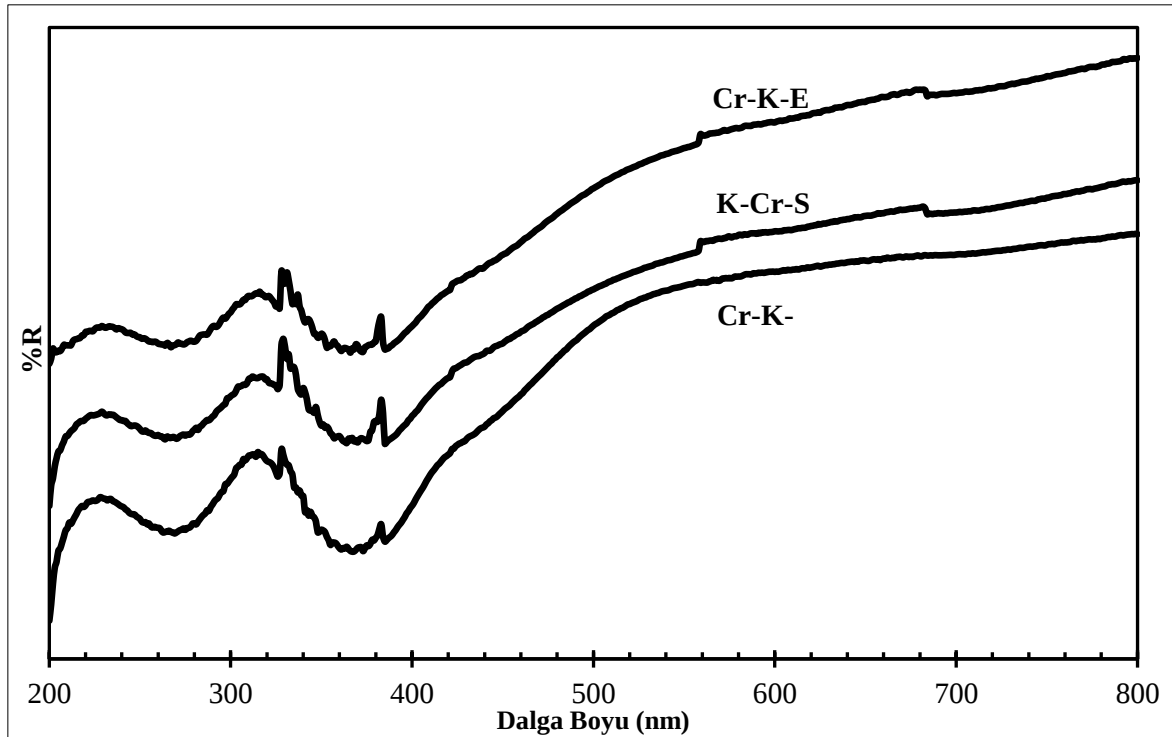
Resim 5.4'te tüm numunelerin son kalsinasyon sonrası renkleri görülmektedir.



Resim 5.4. Tüm numunelerin son kalsinasyon sonrası renkleri (Kütlece %8 Cr, Cr:K oranı 3, 48 saat karıştırma süresi, (a) K-Cr-S, (b) Cr-K-S, (c) Cr-K-E)

Tüm numunelerde kalsinasyon sırasında yapıdaki Cr'nin aktif forma (Cr^{+6}) yükseltgenmesiyle sarı renk gözlemlenmiştir. Metallerin yüklenme sırası, numunelerde farklı tonlarda sarı renge sebep olmuştur. İlk olarak desteğe Cr'nin yüklendiği numunede (Cr-K-S) sarı renk daha belirgin olarak görülürken, diğer numuneler (K-Cr-S ve Cr-K-E) sarı-kahverengi arasında bir renk oluşmuştur.

Farklı emdirme sırasıyla metal yüklenen numuneler DR-UV-vis analizleriyle karakterize edilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 5.3'te sunulmuştur.



Şekil 5.3. Farklı emdirme sırasıyla sentezlenen numunelerin DR-UV-vis analiz sonuçları

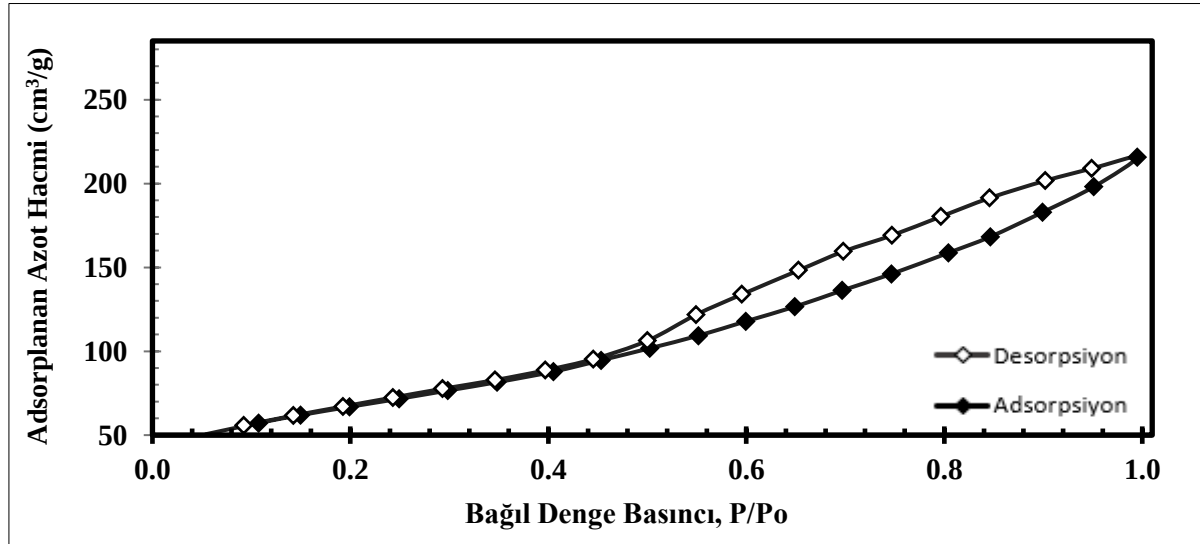
DR-UV-vis analizi sonucu elde edilen veriler grafiğe geçirildiğinde oluşan spektrum katalizör yapısındaki kromat türleri hakkında bilgi vermektedir. Şekil 5.3'te DR-UV-vis grafiği incelendiğinde tüm numunelerde gözlemlenen 328 nm dalga boyundaki pikler dikromat türleri içindeki O-Cr(IV) yük transferlerini ifade ettiği bilinmektedir (Kılıçarslan, Doğan ve Erol, 2021). 382 nm'deki karakteristik pik monokromat yapıları içindeki O-Cr(IV) yük transferlerini göstermektedir. Diğer piklere nispeten daha düşük yoğunlukta olan 430 civarındaki pikler polikromat yapısında bulunan O-Cr(IV) türlerine aittir (Takehira ve diğerleri, 2004). Daha önce de ifade edildiği gibi monokromatların katalizör aktivitesine üzerindeki olumlu etkisinden dolayı 382 nm bandındaki karakteristik pikler oldukça önem arz etmektedir. DR-UV-vis analizi sonrasında verilerle oluşturulan grafik Digimizer programında incelenmiş, monokromatlara ait piklerin büyüklükleri karşılaştırılmıştır.

Digimizer programında 382 nm'deki pikler altındaki alanlar çizildiğinde en büyük alanın K-Cr-S adlı numuneye ait olduğu görülmüştür. İlk olarak K emdirilen numunedeki (K-Cr-S) monokromat miktarı; ilk olarak Cr emdirilen numunedeki (Cr-K-S) monokromat miktarının 3,1 katı, Cr ve K'nin eş zamanlı emdirildiği numunedeki (Cr-K-E) monokromat miktarının ise 1,8 katı olduğu tespit edilmiştir. Digimizer programında elde edilen veriler EK-4'te sunulmuştur.

Erdali ve diğerleri (2022) tarafından yapılan bir çalışmada $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri sentezlenmiş ve DR-UV-vis. analizleri yürütülmüştür. Yapılan analizler sonucunda, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizör yapısındaki inaktif kromat türlerinin miktarının Şekil 5.3'teki potasyum yüklenmiş $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerindekiinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

5.1.3. Reaksiyon öncesi katalizöre ait karakterizasyon çalışmaları

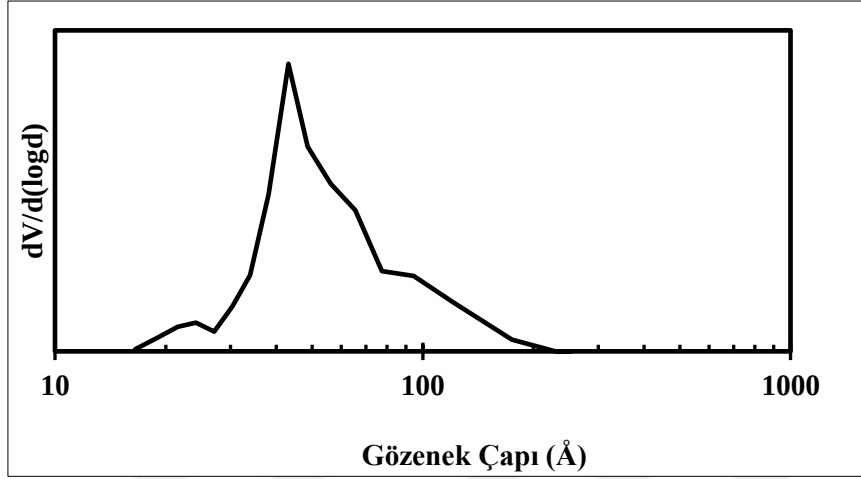
Katalizör sentezi sonrasında yapılan DR-UV-vis analizleriyle karakterizasyon çalışması yapıp en fazla monokromat miktarına sahip katalizörün K-Cr-S adlı numune olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple katalitik test çalışmalarının K-Cr-S numunesiyle devam edilmesine karar verilmiştir. Şekil 5.4'te reaksiyon öncesi K-Cr-S katalizörünün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi sunulmuştur.



Şekil 5.4. K-Cr-S katalizörüne ait reaksiyon öncesi N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

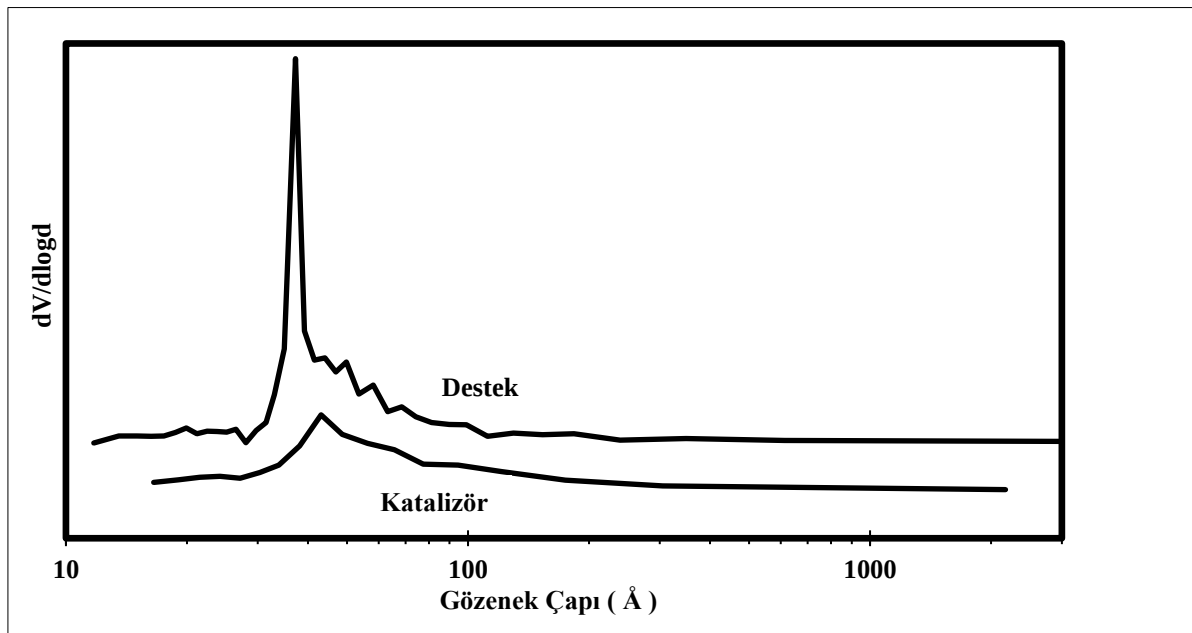
Şekil 5.4'teki izotermde histerisis oluşumu görülmektedir. Histerisis oluşumu yapıda mezogözeneklerin varlığını ifade etmektedir.

BJH yöntemi ile çizilen K-Cr-S katalizörüne ait gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 5.5'te yer almaktadır. İzoterm verileri EK-3'te sunulmuştur.



Şekil 5.5. K-Cr-S katalizörünün gözenek çap dağılım eğrisi

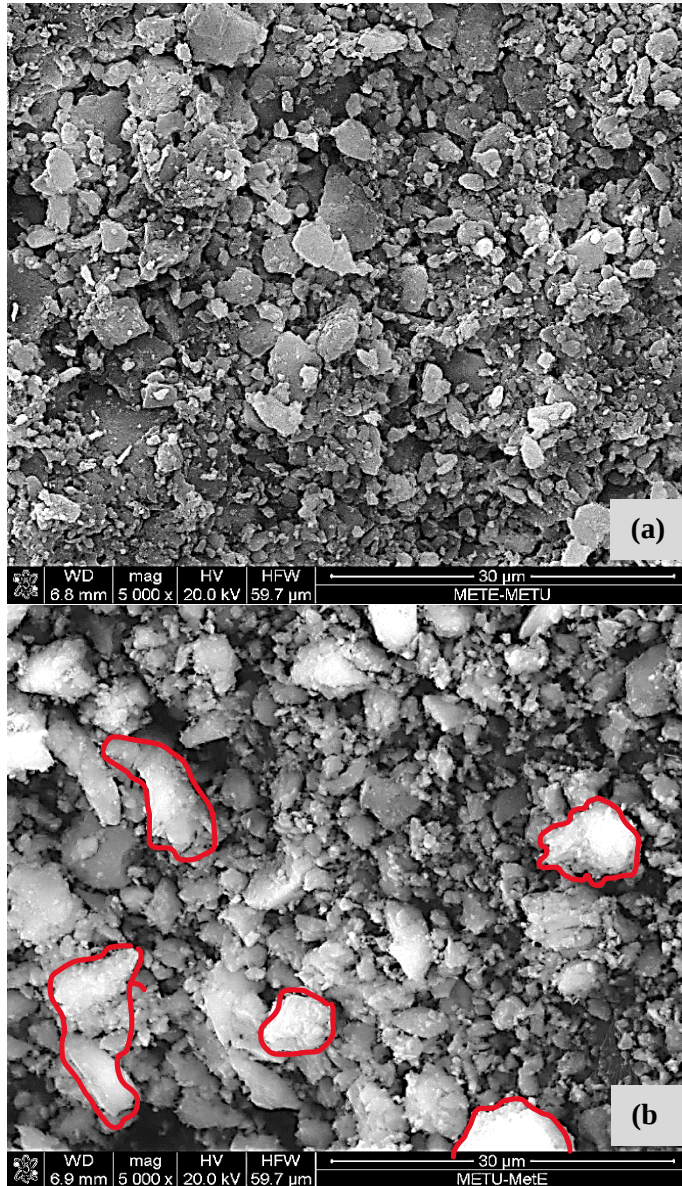
Şekil 5.5'teki gözenek çap dağılım eğrisine bakıldığında 20-100 Å aralığında mezogözenek dağılımı görülmektedir. 20 Å 'dan küçük değerler ise mikrogözenekleri ifade etmektedir. K-Cr-S katalizörünün ortalama gözenek çapı yaklaşık 43 Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.6'da alümina desteğe ve K-Cr-S katalizörüne ait karşılaştırmalı gözenek çap dağılım eğrileri yer almaktadır.



Şekil 5.6. K-Cr-S katalizörünün ve alümina desteğin gözenek çap dağılım eğrileri

K-Cr-S katalizörüne ait Tek Nokta BET yüzey alanı $256 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Katalizör yüzey alanı alümina desteğin yüzey alanı ($324 \text{ m}^2/\text{g}$) ile karşılaştırıldığında, katalizöre ait yüzey alanı değerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Ortalama gözenek çapı alümina için 38 Å iken, katalizör için bu değer 43 Å olarak bulunmuştur. Katalizör yapısında bulunan metallerin destek yapısındaki gözenekleri kapatarak yüzey alanını düşürdüğü söylenebilir. Şekil 5.6'daki grafikte bulunan karşılaştırmalı çap dağılım eğrileri metallerin emdirilmesiyle birlikte destek yapısında bulunan mikro gözeneklerin azaldığını göstermiştir.

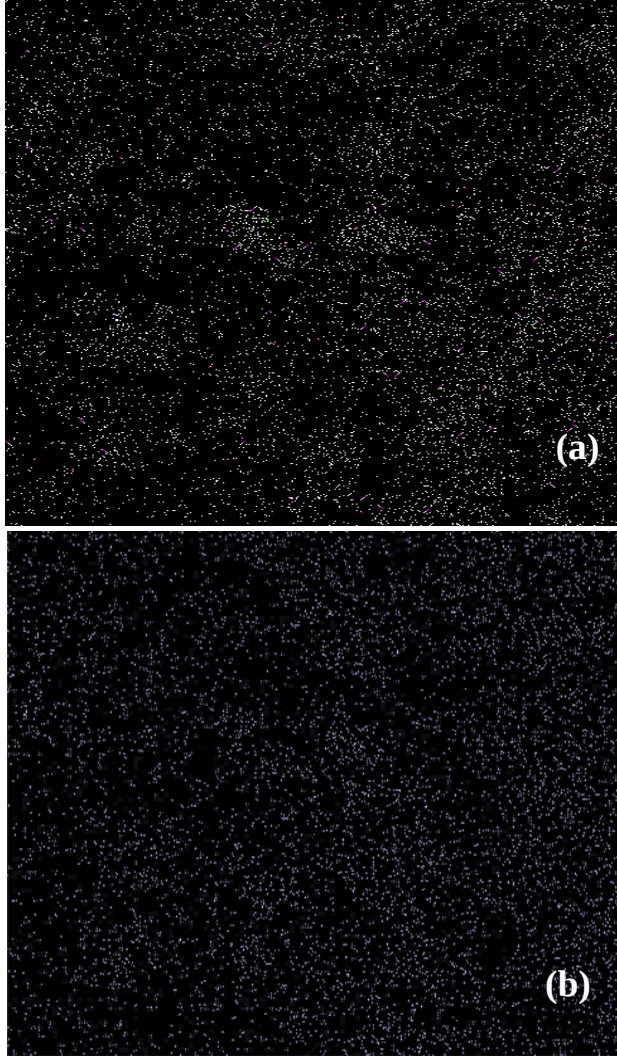
Reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmalarında katalizörün yüzey morfolojisini incelemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Resim 5.5'te alümina desteğin ve K-Cr-S katalizörünün SEM fotoğrafları yer almaktadır.



Resim 5.5. SEM fotoğrafları (x5000) (a)alümina destek, (b)K-Cr-S katalizörü

Resim 5.5'te alümina desteğin ve K-Cr-S katalizörün 5000 büyütmede SEM fotoğrafları incelendiğinde, alümina desteğe ait SEM fotoğrafında küçük ve dağılmış yapılar görülmektedir. K-Cr-S katalizörüne ait SEM fotoğrafı incelendiğinde ise homojen dağılmış parlak yapılar gözlenmiştir. Resim 5.5'teki SEM fotoğrafında kırmızı ile çevrelenen büyük parlak kütlelerinin alümina desteğe yüklenen metal oksit kristalleri olduğu söylenebilir. Katalizör yapısındaki metal dağılım oranını nicel ve nitel olarak saptayabilmek için EDS analizleri ve haritalandırma çalışması yapılmıştır.

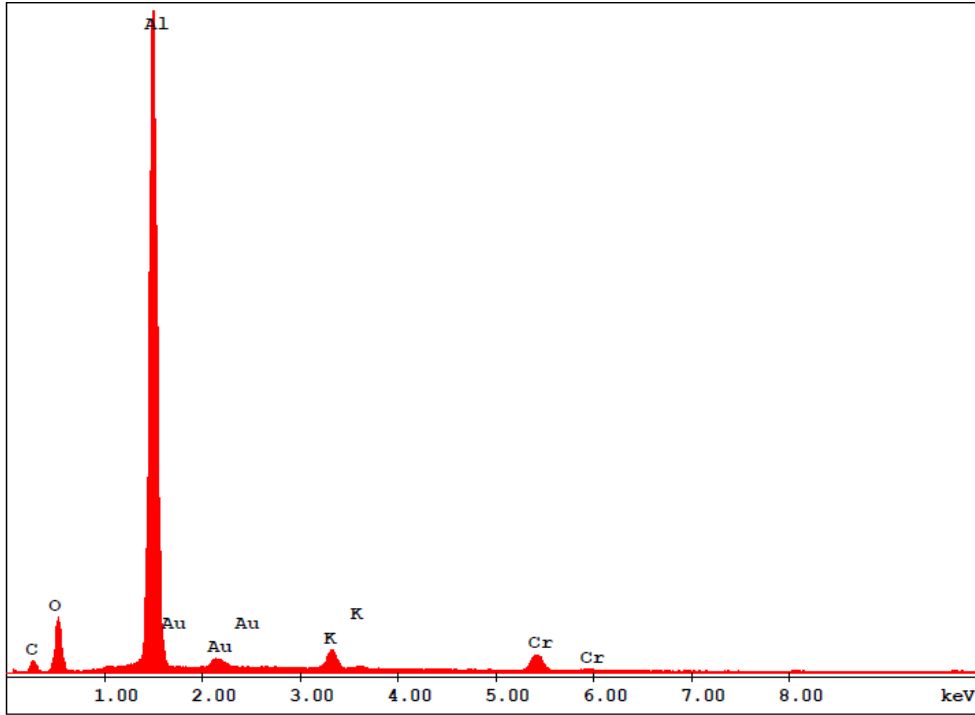
Aynı bölge için yapılan haritalandırma sonucu metallerin dağılımı Resim 5.6'da sunulmuştur.



Resim 5.6. K-Cr-S katalizöründeki metallerin dağılımı (a) krom metalinin dağılımı, (b) potasyum metalinin dağılımı

Resim 5.6'da bulunan haritalandırma incelendiğinde kromun ve potasyumun desteğe homojen bir şekilde yüklendiği görülmektedir. Haritalarda nokta olarak görülen parlak şekiller destek üzerine emdirilen metallerdir. Krom metalinin dağılım haritasında bazı bölgelerde büyük noktaların kümeleşir gibi görüldüğü tespit edilmiş, bu büyük noktaların kümeleşmiş CrO_x yapıları (polikromatlar ve Cr_2O_3 kristalleri) olduğu düşünülmektedir.

K-Cr-S katalizörün metal bileşenlerini tayin etmek için yapılan EDS analizleri Şekil 5.7'de yer almaktadır.



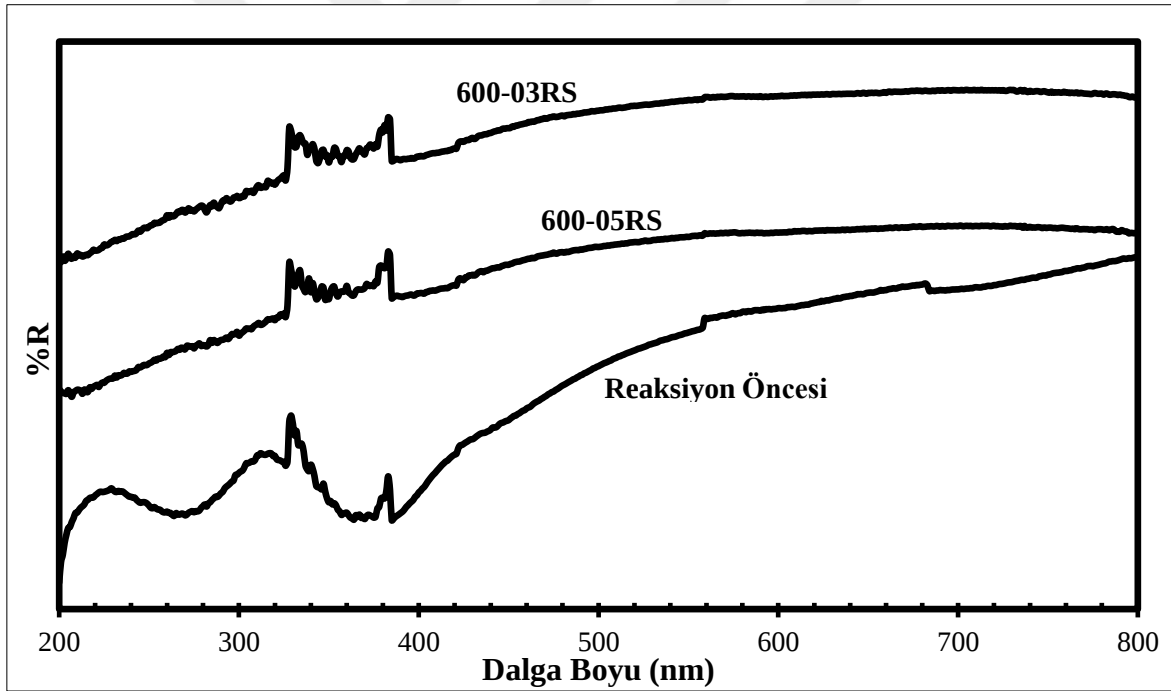
Şekil 5.7. K-Cr-S katalizörünün EDS spekturumu

Numune analiz için altın malzemeyle kaplanmaktadır. Şekil 5.7'deki spektrumda altın pikleri, kaplama malzemesinden kaynaklanmaktadır. Alüminyum pikinin beklendiği gibi diğer metallerle göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. EDS spektrumundan elde edilen verilere göre; Cr %8,07, K %5,13 ve Al %86,8 oranında olduğu görülmüştür. Katalizör sentezleme sırasında hesaplanan Cr yüzdesinin EDS analizleriyle belirlenen ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

5.1.4. Reaksiyon sonrası katalizöre ait karakterizasyon çalışmaları

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda seçilen K-Cr-S katalizörü ile katalitik test çalışmaları membran reaktörde farklı çalışma sıcaklıklarında (550°C ve 600°C) ve farklı boş kolon hızlarında (WHSV=0,3 sa⁻¹ ve WHSV=0,5 sa⁻¹) yürütülmüştür. Yürütülen çalışmalarda; öncelikle sıcaklığın dönüşüm ve seçicilik üzerindeki etkisi incelenmiş ve en yüksek izobüten verimi 600°C sıcaklığında yürütülen reaksiyon sonucu elde edilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalar; 0,3 sa⁻¹ ve 0,5 sa⁻¹ boş kolon hızlarında yürütülmüştür (T=600°C). Bu bölümde reaksiyon sonrası katalizörlere ait karakterizasyon çalışmaları yer almaktadır. Karakterizasyon çalışmaları, 600°C sıcaklığında ve farklı boş kolon hızlarında (0,3 sa⁻¹ ve 0,5 sa⁻¹) yürütülen reaksiyonlar sonrası katalizörler üzerinde yapılmıştır.

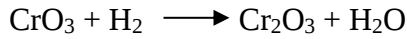
Reaksiyon sonrası DR-UV-vis analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.8’de yer almaktadır.



Şekil 5.8. Reaksiyon öncesi ve sonrası K-Cr-S katalizörüne ait DR-UV-vis analizleri (600-05RS: 600°C, 0,5 sa⁻¹; 600-03RS: 600°C, 0,3 sa⁻¹, RS: Reaksiyon Sonrası)

Literatürde incelenen çalışmalar sonucu, 382 nm bandındaki pikler monokromat yapıları içindeki O-Cr(IV) yük transferlerini ifade ettiği bilinmektedir. Katalizör yapısındaki monokromat yapıların ürettiği redoks Cr⁺³ türlerin aktivite üzerinde olumlu etkisi vardır (Fridman ve Xing, 2017). Reaksiyon sırasında üretilen Cr⁺³ türler, reaksiyon öncesinde yapıda bulunan Cr⁺⁶ türlerin indirgenmesiyle oluşur. Şekil 5.8’de bulunan grafikte 382 bandındaki pikler karşılaştırılmış ve Digimizer programında pik altında kalan alanlar

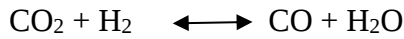
hesaplanmıştır. Yapılan hesaplar sonucu 600-05RS ve 600-03RS şartlarında reaksiyona giren katalizörlerin monokromat yapıya ait alanların birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Digimizer programı ile elde edilen monokromat yapılarına ait alan değerleri EK-4'te sunulmuştur. 600-05RS ve 600-03RS katalizörleri reaksiyona girmeden yapılan DR-UV-vis sonuçları ile karşılaştırıldığında yapıdaki monokromat miktarının arttığı görülmektedir. Reaksiyon sırasında aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi monokromat yapılarındaki Cr^{+6} türlerinin indirgenerek Cr^{+3} türleri oluşturması beklenmektedir (Fang ve diğerleri, 2015).



DR-UV-vis analizlerinde reaksiyon sonrasında beklenenin aksine monokromat miktarda artış gözlenmiştir. Literatürde sulu ortamda dikromat yapılarının aşağıda gösterilen reaksiyon ile monokromat yapılara dönüştüğü ifade edilmiştir (Erdali ve diğerleri, 2022).



Gaz kromatografi cihazında yürütülen analizlerde, ürün akımında karbondioksit ve karbonmonoksit rastlanmıştır. Katalizör yüzeyine adsorbe olan CO_2 'nin ve H_2 'nin ters su gazı reaksiyonu ile H_2O oluşturduğu düşünülmektedir. Böylece dikromat yapılar monokromatlara dönüşerek monokromat miktarlarında azalma görülmemiştir. Ters su gazı reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



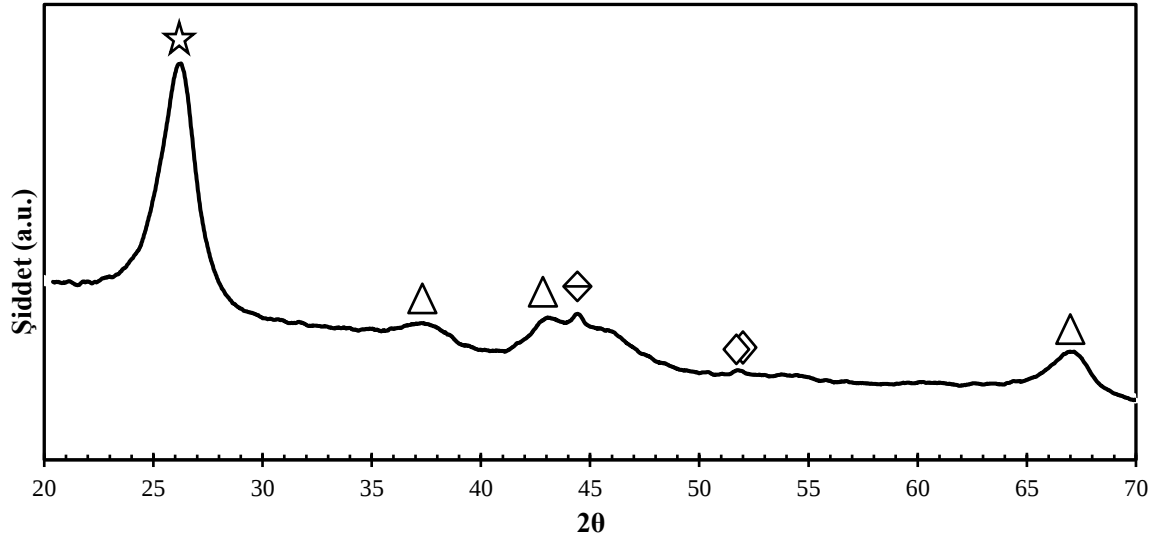
İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda yürütüldüğü için reaksiyon sırasında katalizör üzerinde oluşan kok, aktivite üzerinde önemli bir etkidir. 0,3 sa^{-1} boş kolon hızında yürütülen reaksiyon sonucu katalizörün fotoğrafı Resim 5.7'de yer almaktadır.



Resim 5.7. Reaksiyon sonrası K-Cr-S katalizörüne ait fotoğraf (600°C , $\text{WHSV}=0,3 \text{ sa}^{-1}$, $\Delta P= 70\text{kPa}$)

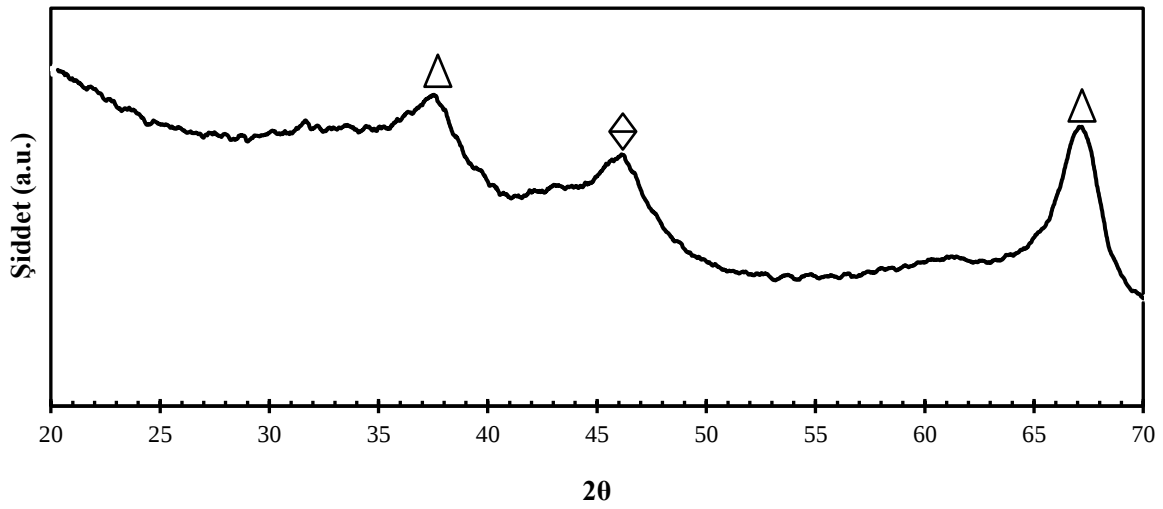
Resim 5.7’deki fotoğraf incelendiğinde; reaksiyon sonrasında katalizörlerin sarı-kahverengi, yeşil ve siyah kısımları görülmektedir. Reaksiyon öncesinde katalizörlerin sarı-kahverengi arasında bir renkte olduğu bilinmektedir (Bkz. Resim 5.4 (a)). Literatürde yer alan bir çalışmada krom temelli katalizörlerin rengi reaksiyon sırasında yapısındaki Cr^{+3} türlerin oksitlerinden dolayı yeşil renge döndüğü ifade edilmiştir (Kılıçarslan, Doğan ve Doğu, 2013). Resim 5.7’deki fotoğrafta bulunan siyah kısımlar reaktörde membran tüpün üst kısmından alınmıştır. Karbon reaktörün membransız kısmında oluşmuştur. Membransız kısımda bulunan fazla H_2 , izobütan hidrojenasyon reaksiyonu ile propan oluşumuna ve sonrasında propan parçalanma reaksiyonu ile karbon oluşumuna sebep olmuştur. Şekil 5.7’de görülen karbon oluşumu katalizör parçalanmasına da neden olmuştur.

Reaksiyon sonrası katalizör yapısında bulunan bileşikleri tayin etmek amacıyla XRD çalışmaları yapılmıştır. 600-03RS katalizörlerine ait XRD analizi Şekil 5.9’da gösterilmiştir.



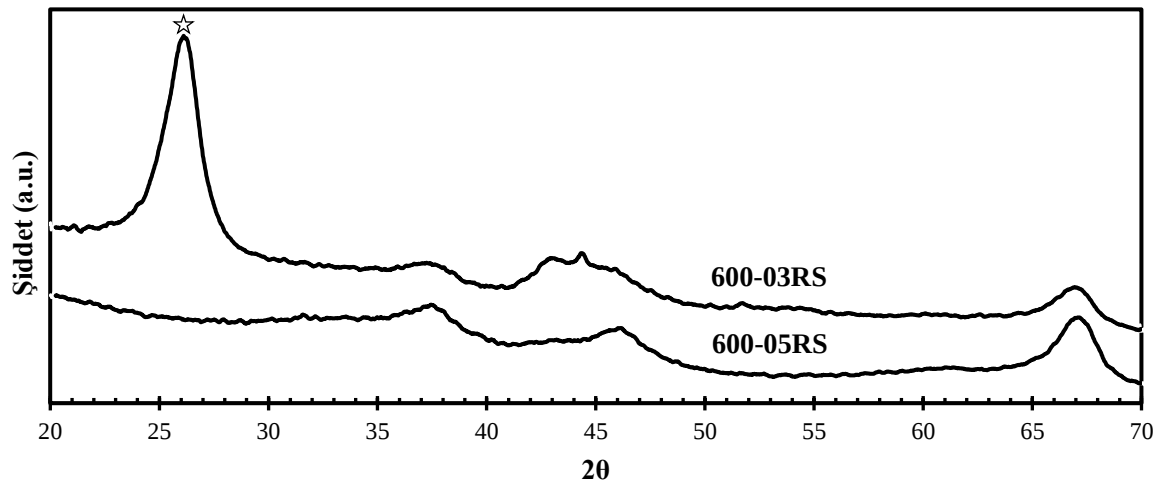
Şekil 5.9. Reaksiyon sonrası 600-03RS katalizörüne ait XRD kırınım deseni (600°C , $\text{WHSW}=0,3 \text{ sa}^{-1}$) (C: ☆, Al_2O_3 : Δ, K_2O : ◊, Cr_2O_3 : ◊)

Şekil 5.9’da yer alan 600-03RS katalizörüne ait XRD kırınım deseninde $2\theta=25,1^{\circ}$ ’de bulunan pik katalizör yapısında bulunan karbona aittir. $2\theta=24,62^{\circ}$; $33,8^{\circ}$; $36,4^{\circ}$; $41,8^{\circ}$; $50,32^{\circ}$; 52° ; $55,16^{\circ}$; $63,6^{\circ}$ ve $65,32^{\circ}$ değerlerinde bulunan piklerin inaktif $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ kristallerine ait olduğu bilinmektedir (JCPDS no. 38-1479). Yürütülen XRD analizleri sonucunda 600-03RS katalizöründe sadece $2\theta=52^{\circ}$ değerinde $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ kristalline ait pik görülmüştür. $2\theta=25,59^{\circ}$; $35,14^{\circ}$; $37,78^{\circ}$; $43,36^{\circ}$; $52,55^{\circ}$; $57,52^{\circ}$; 59° ; $61,5^{\circ}$; 67° ve 68° değerlerinde bulunan pikler α -alümina yapısına ait karakteristik piklerdir (JCPDS no. 71-1123). 600-03RS katalizöründe $2\theta=37,78^{\circ}$, $43,36^{\circ}$ ve 67° değerlerinde destek yapıya ait piklere rastlanmıştır. $2\theta=29,04^{\circ}$; $32,22^{\circ}$; $39,4^{\circ}$; 44° ; 46° ve $48,88^{\circ}$ değerlerinde bulunan piklerin K_2O kristallerine ait olduğu bilinmektedir (JCPDS no. 47-1701, 77-2176). 600-03RS katalizöründe $2\theta=44^{\circ}$ değerinde K_2O kristallerine ait pik görülmüştür. Şekil 5.10’da 600-05RS katalizörlerine ait XRD kırınım deseni gösterilmiştir.



Şekil 5.10. Reaksiyon sonrası 600-05RS katalizörüne ait XRD kırınım deseni (WHSW=0,5 sa⁻¹ Al₂O₃:Δ, K₂O:◊)

Şekil 5.10'daki XRD kırınım deseni incelendiğinde 600-05RS katalizöründe $2\theta=25,1^\circ$ değerindeki karakteristik karbon pikine rastlanmamıştır. Yürütülen XRD analizleri sonucunda 600-05RS katalizöründe inaktif α -Cr₂O₃ kristalleri gözlenmemiştir. $2\theta=37,78^\circ$ ve 67° değerindeki pikte α -alümina yapılarına rastlanmıştır. $2\theta=46^\circ$ değerinin ise karakteristik K₂O piki gözlenmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada Cr₂O₃/Al₂O₃ katalizörü izobütan dehidrojenasyonunda katalitik test çalışmaları yürütülmüş ve reaksiyon sonrası XRD analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda 0,5 sa⁻¹ boş kolon hızında ve 600°C'de yürütülen reaksiyonda kullanılan katalizörde inaktif α -Cr₂O₃ kristalleri tespit edilmiştir. Şekil 5.10'daki XRD kırınım deseninde ise inaktif kromat türlerinin tespit edilmemiştir (Erdali ve diğerleri, 2022). Şekil 5.11'de 600-03RS ve 600-05RS katalizörlerinin karşılaştırmalı XRD kırınım desenleri gösterilmiştir.



Şekil 5.11. Reaksiyon sonrası katalizörlere ait XRD kırınım desenleri (C:☆)

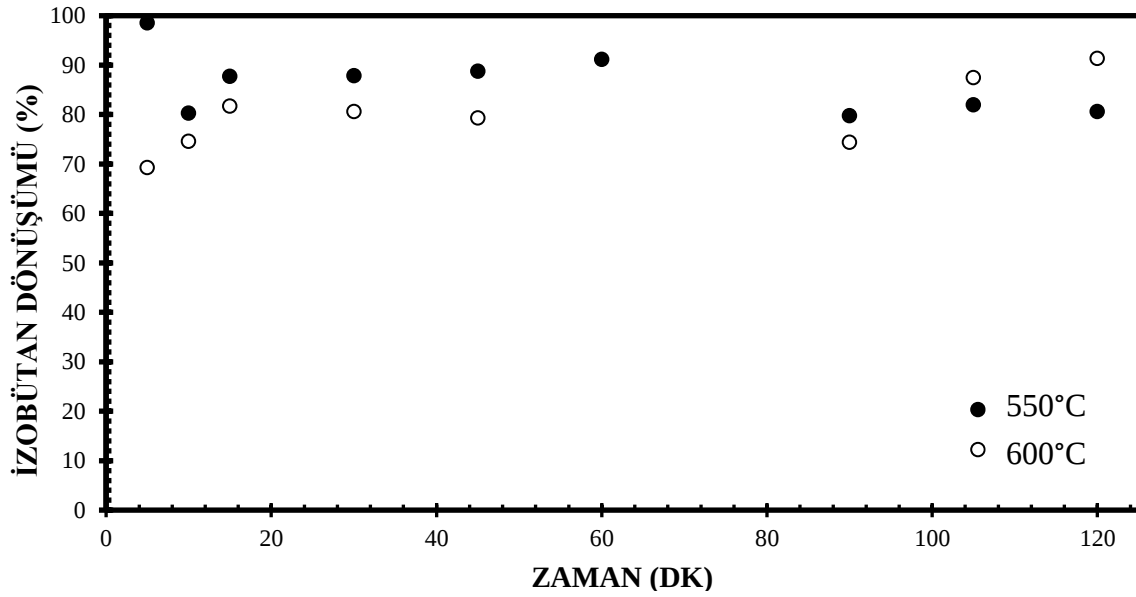
Şekil 5.11’de yer alan her iki katalizöre ait XRD kırınım desenleri karşılaştırıldığında, WHSV değeri $0,3 \text{ sa}^{-1}$ olan reaksiyonda kullanılan 600-03RS katalizöründe karbon pikinin ($2\theta=25,1^\circ$) şiddetli olduğu görülmektedir. WHSV değeri $0,5 \text{ sa}^{-1}$ olan reaksiyonda yürütülen 600-05RS katalizöründe karbon pikine rastlanmamıştır. Yapılan XRD analizleri, reaksiyon sonrası katalizörlere ait fotoğraflardaki karbon oluşumu sonuçlarını desteklemektedir.

5.2. Katalitik Test Çalışmaları

Yapılan karakterizasyon analizleri sonrasında katalizörlerin katalitik test çalışmaları Pd alaşımlı membran reaktörde 2 saat boyunca yürütülmüştür. Testler, her reaksiyon için 20 g K-Cr-S katalizörü membran reaktörün anüler boşluğuna yerleştirilerek membran içi ile reaktör ortamı arasındaki basınç farkı 70 kPa olacak şekilde yapılmıştır. Reaktör girişinde karışım gaz (molce %15 H_2 , %15 izobütan, %15 izobüten ve %55 He) beslemesi yapılmıştır. Membran içi ile reaksiyon ortamı arasındaki basınç farkı vakum pompası yardımıyla sağlanmıştır. Reaktör çıkışında ürünler gaz numune torbasına alınıp gaz kromatografi (GC) cihazında analiz edilmiştir. GC analizi sonucunda elde edilen veriler ile yapılan dönüşüm ve seçicilik hesaplamaları EK-5’te yer almaktadır.

5.2.1. Reaksiyon sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisi

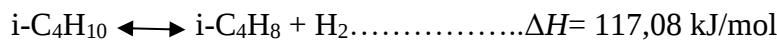
Katalitik test çalışmaları kapsamında ilk olarak sıcaklık parametresinin dönüşüm ve seçicilik üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu bölümde atmosferik basınçta 550°C ve 600°C sıcaklıklarında yürütülen reaksiyonlara ait sonuçlar yer almaktadır. İki farklı sıcaklıkta yürütülen reaksiyonlarda boş kolon hızı (WHSV) $0,5 \text{ sa}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. 2 saat boyunca yürütülen reaksiyona ait izobütan dönüşüm değerleri Şekil 5.12’de yer almaktadır.



Şekil 5.12. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait izobütan dönüşüm değerleri (K Cr-S katalizörü, WHSV= 0,5 sa⁻¹)

İki farklı sıcaklıkta yürütülen reaksiyonlar sonucunda elde edilen izobütan dönüşüm değerleri incelendiğinde, 550°C’de yapılan katalitik test çalışmasında reaksiyon başlangıcında belirlenen izobütan dönüşüm değerlerinin 600°C’de elde edilen değerlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Reaksiyonun sonlarına doğru her iki sıcaklıkta elde edilen izobütan dönüşüm değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Karışım gaz beslemesi (molce %15 H₂, %15 izobütan, %15 izobüten ve %55 He) ile yürütülen izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu için denge hesaplamaları GASEQ programında yapılmış ve elde edilen sonuçlar EK-6’da sunulmuştur. GASEQ programında yapılan denge hesaplamaları sonucunda denge dönüşüm değeri 550°C’de yürütülen reaksiyon için %36,7; 600°C’de yürütülen için ise %72,7 olarak bulunmuştur. Her iki sıcaklık için de izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu için membran reaktör kullanılması denge sınırlamasının aşıldığını göstermiştir. Katalitik test çalışmaları sırasında gerçekleşen ana reaksiyon ve olası yan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Doğan, Kılıçarslan ve Kırıcı, 2017).

Ana reaksiyon (İzobütan dehidrojenasyonu-R₀):



Yan reaksiyon-1 (İzobütan parçalanması-R₁):



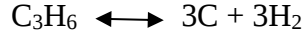
Yan reaksiyon-2 (İzobütan hidrojenasyonu-R₂):



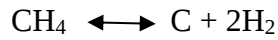
Yan reaksiyon-3 (İzobüten parçalanması-R₃):



Yan reaksiyon-4 (Propen parçalanması-R₄):

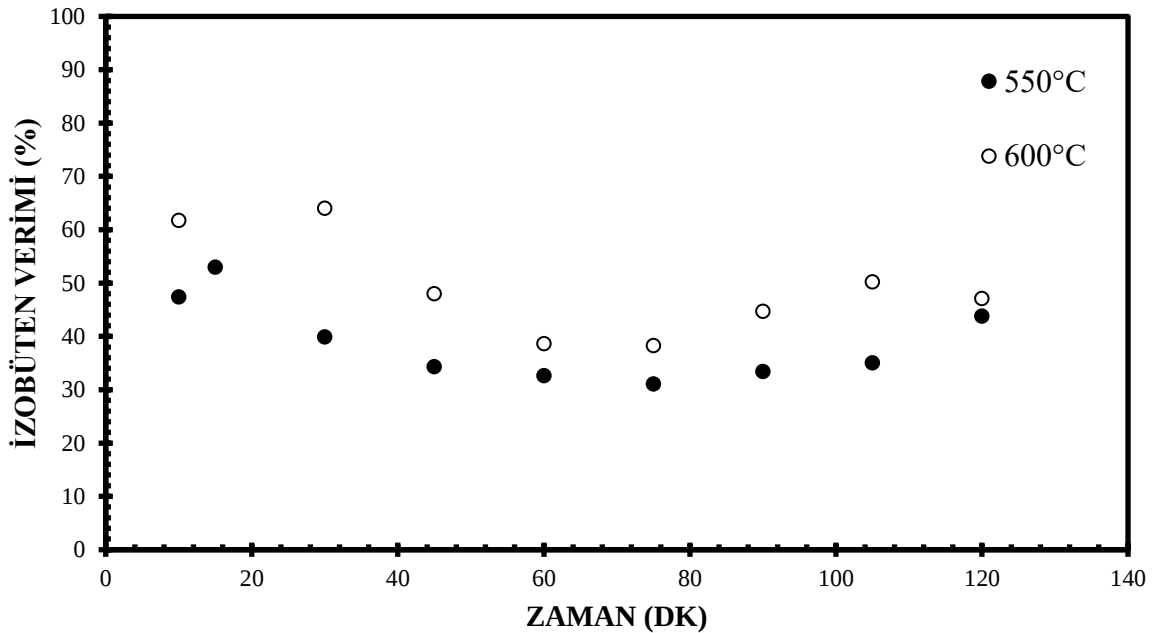


Yan reaksiyon-5 (Metan parçalanması-R₅):



Besleme gazında H₂ bulunması, ana reaksiyonun yanında (R₀) izobütan hidrojenasyonu reaksiyonunun (R₂) da gerçekleşmesine sebep olabilmektedir. 550°C’de yürütülen reaksiyon sonucunda elde edilen izobütan dönüşüm değerlerinin 600°C’de elde edilen değerlere göre daha yüksek olması 550°C’de ekzotermik izobütan hidrojenasyon reaksiyonun gerçekleştiğini düşündürmüştür.

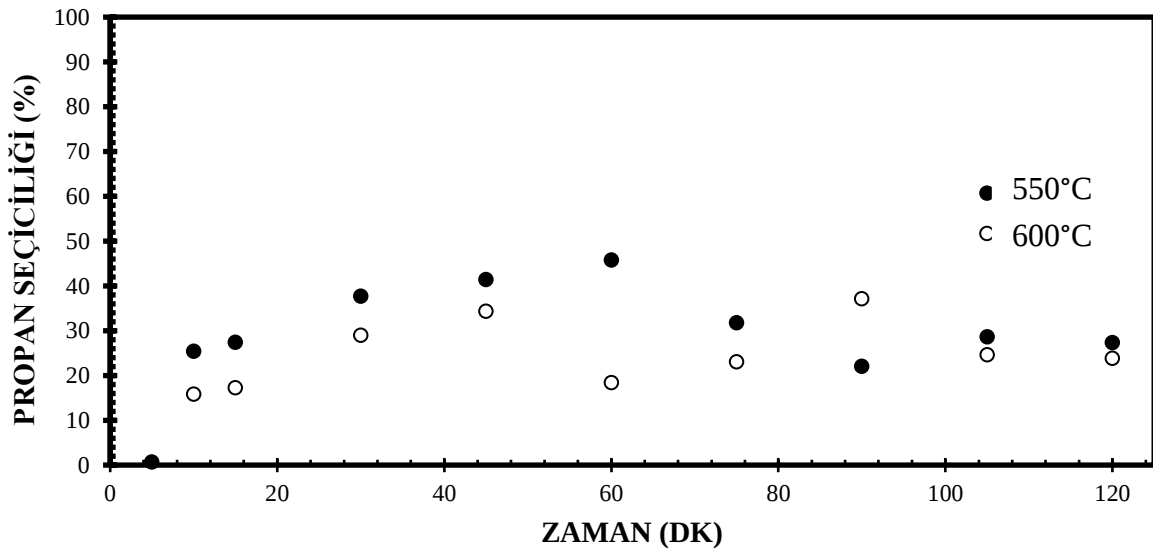
Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait izobüten verim değerleri Şekil 5.13’te sunulmuştur.



Şekil 5.13. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait izobüten verim değerleri (K Cr-S katalizörü, WHSV= 0,5sa⁻¹)

Şekil 5.13'teki farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen izobüten verim değerleri incelendiğinde, 600°C'deki reaksiyon sonucu elde edilen izobüten verim değeri 550°C'de elde edilen izobüten verim değerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.12.'de gösterilen izobütan dönüşüm değerleri incelendiğinde izobütan dönüşüm değerlerinin 550°C'de yürütülen reaksiyonda daha yüksek olması izobütan hidrojenasyon reaksiyonunun (R₂) gerçekleşmesinden kaynaklı olduğu düşüncesi ifade edilmişti. Bu düşünce Şekil 5.13.'teki izobüten verim değerleri incelendiğinde 550°C'de yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen izobüten veriminin 600°C'deki reaksiyon sonucu elde edilen değerlerden daha düşük olmasını da açıklamaktadır.

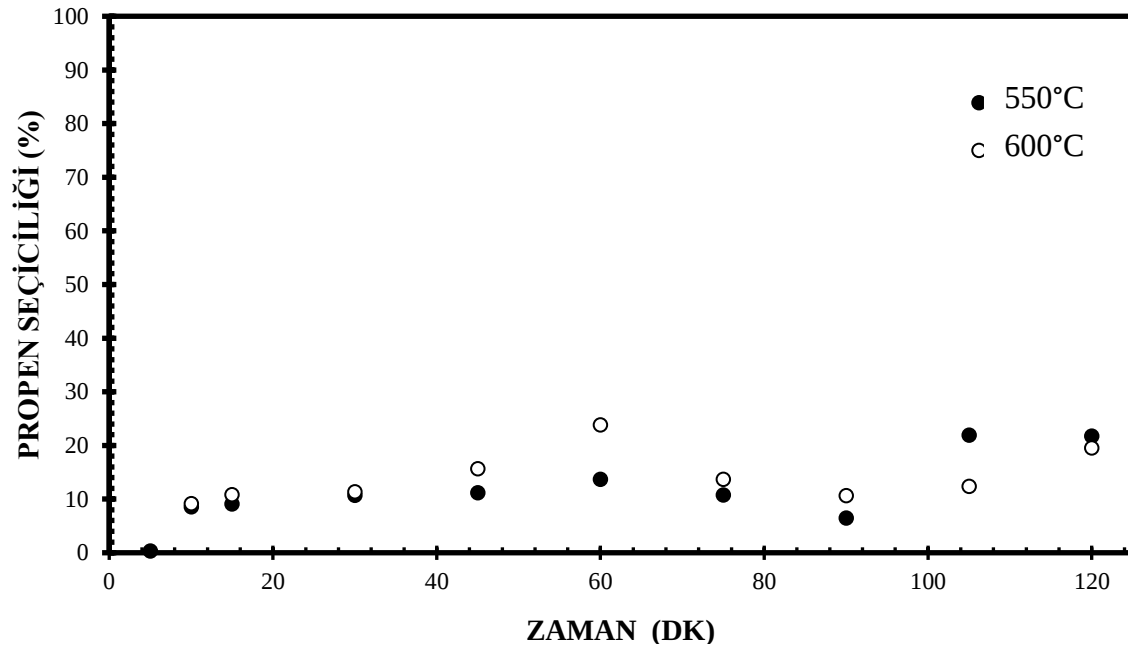
Şekil 5.13'teki izobüten verim değerleri incelendiğinde her iki sıcaklık için de zamanla izobüten veriminin düştüğü görülmektedir. İzobüten verimindeki bu azalış reaksiyon sırasında karbon oluşumu veya aktif kromat türlerinin (Cr⁺⁶) azalmasıyla açıklanabilir. Ancak yapılan DR-UV-vis analizleri ile reaksiyon öncesi ve sonrasındaki katalizör yapısındaki monokromat miktarları incelendiğinde reaksiyon sonrasında monokromat miktarında azalma gözlenmemiştir (Bkz Şekil 5.8). Bu sebeple farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlarda zamanla azalan izobüten verimi reaksiyon sırasında karbon oluşumuyla açıklanabilir. Gaz kromatografi cihazında yürütülen analizler sonucunda ürün içeriğinde propan, propen ve metan gibi yan ürünler saptanmıştır. Reaksiyon sırasında oluşan bu ürünleri daha detaylı incelemek amacıyla Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da sırasıyla propan, propen ve metan seçicilik değerleri sunulmuştur. Şekil 5.14'te propan seçicilik değerleri gösterilmektedir.



Şekil 5.14. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait propan seçicilik değerleri (K-Cr-S katalizörü, WHSV= 0,5sa⁻¹)

Şekil 5.14'teki grafik incelendiğinde reaksiyon başlangıcında 550°C'de yürütülen reaksiyon sonucunda elde edilen propan seçicilik değerleri 600°C'deki reaksiyondan elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Reaksiyon sonlarında iki farklı sıcaklığa ait propan seçicilik değerleri birbirine yaklaştığı gözlemlenmektedir. Propan oluşumu izobütan hidrojenasyon reaksiyonu (R_2) ile gerçekleşmektedir. İzobütan hidrojenasyon reaksiyonu (R_2) ekzotermik bir reaksiyondur. Bu da 550°C'de yürütülen reaksiyonda elde edilen propen seçicilik değerlerinin 600°C'deki reaksiyonda elde edilen değerlere kıyasla daha yüksek olmasını açıklamaktadır. Bu açıklama aynı zamanda Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'teki veriler ışığında yapılan izobütan hidrojenasyonu reaksiyonunun (R_2) gerçekleşmesi yorumunu da desteklemektedir. Her iki sıcaklıkta da 0,5 sa⁻¹ boş kolon hızında yürütülen reaksiyonlarda başlangıçta izobütan hidrojenasyonu (R_2) önem kazanarak propan oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 5.15'te 550°C ve 600°C sıcaklıklarında yürütülen reaksiyona ait propen seçicilik değerleri gösterilmektedir.



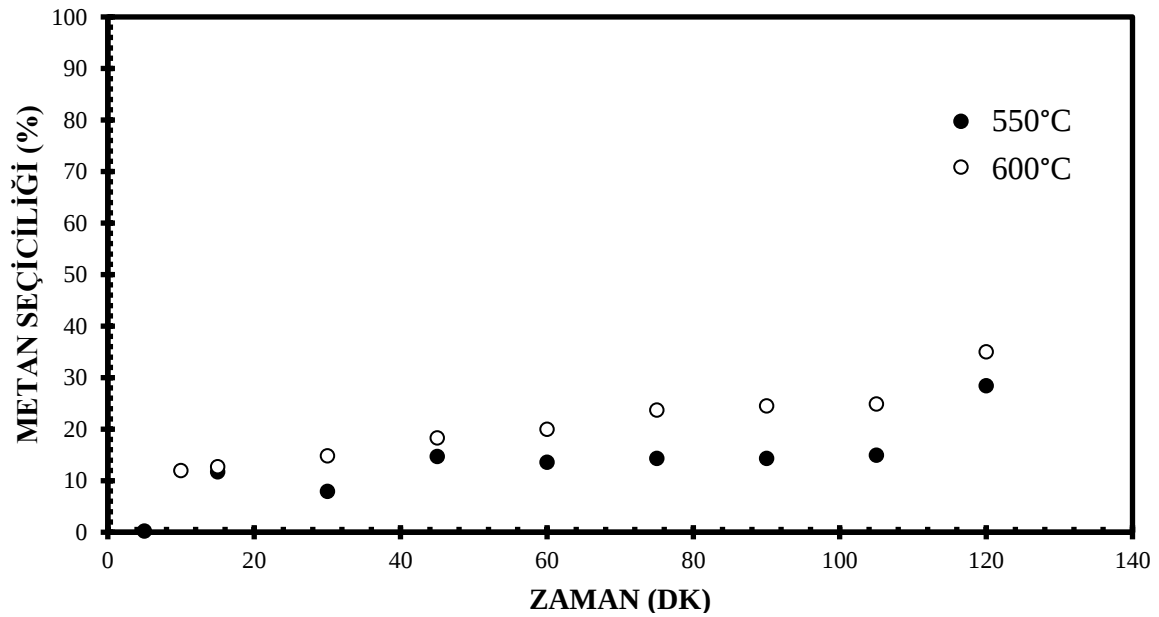
Şekil 5.15. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait propen seçicilik değerleri (K-Cr-S katalizörü, WHSV= 0,5sa⁻¹)

Şekil 5.15'teki propen seçicilik değerleri Şekil 5.14'teki propan seçicilik değerleriyle karşılaştırıldığında, propenin propan kadar oluşmadığı görülmektedir. 600°C sıcaklığında yürütülen reaksiyon sonucu oluşan propen miktarı, 550°C sıcaklığında yürütülen

reaksiyonda oluşan propen miktarından bir miktar fazla olduğu tespit edilmiştir. Her iki reaksiyonda da propen seçicilik değerleri %10 civarından çok fazla uzaklaşmamıştır.

550°C ve 600°C’de yürütülen reaksiyonlarda elde edilen propen seçicilik değerleri zamanla artış göstermektedir. Propen, izobütanın parçalanma reaksiyonu (R_1) sonucunda üretilmesiyle oluşmaktadır. Endotermik bir reaksiyon olan izobütan parçalanma reaksiyonu (R_1) ile üretilen propanın yüksek sıcaklıklarda daha çok oluşması beklenmektedir.

Şekil 5.16’da 550°C ve 600°C sıcaklıklarında yürütülen reaksiyona ait metan seçicilik değerleri gösterilmektedir.

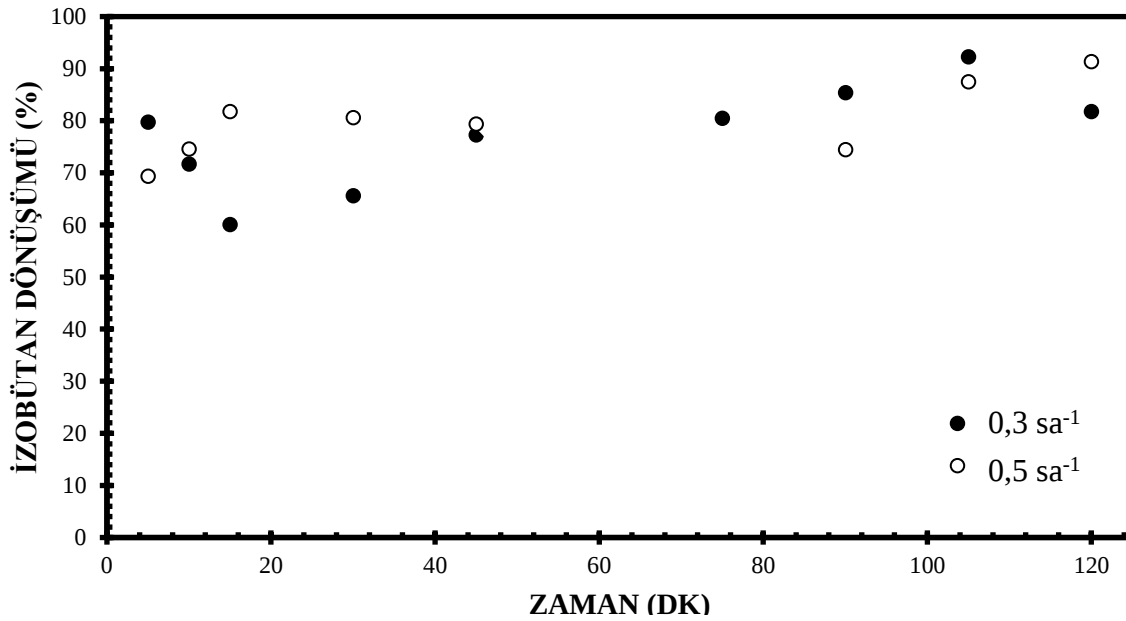


Şekil 5.16. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlara ait metan seçicilik değerleri (K-Cr-S katalizörü, WHSV= 0,5sa⁻¹)

Şekil 5.16’da bulunan metan seçicilik değerleri incelendiğinde, her iki sıcaklıkta da metan oluşumunun benzer davranışa sahip olduğu görülmektedir. 600°C sıcaklığında yürütülen reaksiyonda elde edilen metan seçicilik değerleri 550°C’deki reaksiyonda elde edilen değerlere kıyasla daha yüksek çıkmıştır. İzobütan parçalanma reaksiyonu (R_1) ve izobütan hidrojenasyon reaksiyonunun (R_2) önem kazanmasıyla birlikte ortamda üretilen metan miktarında artış gözlenmektedir. Şekil 5.16’daki metan seçicilik değerlerindeki artış dikkate alındığında, reaksiyon sırasındaki karbon oluşumunun metanın parçalanma reaksiyonundan (R_5) kaynaklanmadığı söylenebilir. Karbon oluşumunun diğer parçalanma reaksiyonları (izobütan parçalanması ve propen parçalanması) kaynaklı olduğu söylenebilir.

5.2.2. Boş kolon hızının (WHSV) katalitik aktiviteye etkisi

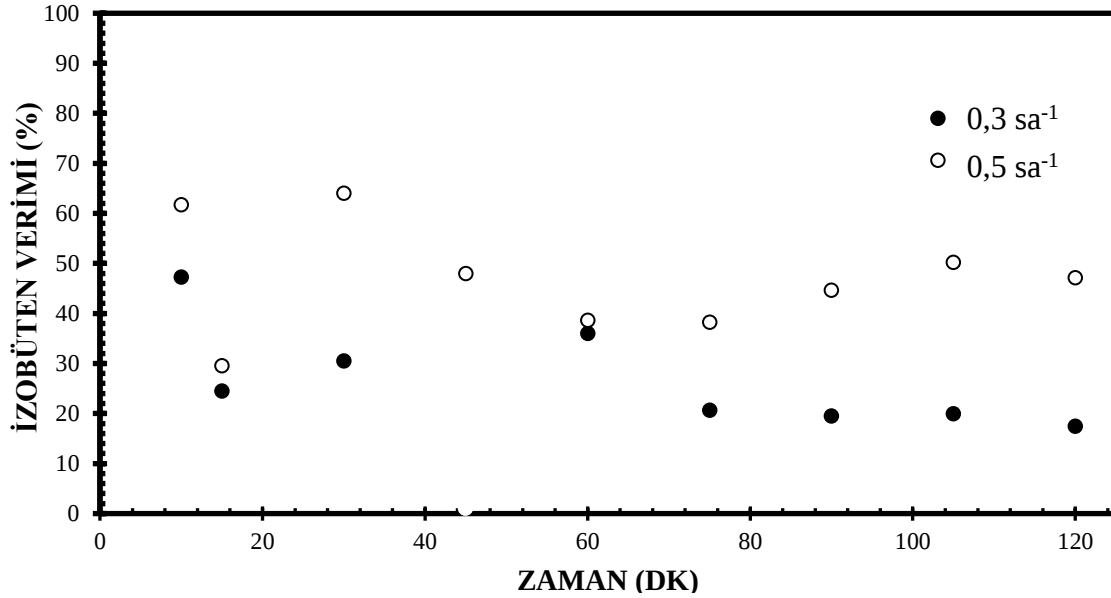
Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlar benzer izobütan dönüşüm değerleri ile sonuçlanmıştır. İzobüten verim değerlerine bakıldığında, 600°C sıcaklığında yürütülen reaksiyon sonucunda elde edilen izobüten verimi 550°C'deki reaksiyondaki verim değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle farklı boş kolon hızlarında yürütülen katalitik testler atmosferik basınçta 600°C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. WHSV değeri 0,3 sa⁻¹ ve 0,5 sa⁻¹ olmak üzere iki farklı boş kolon hızında yapılan katalitik test çalışmaları sonucunda elde edilen izobütan dönüşüm değerleri Şekil 5.17'de sunulmaktadır.



Şekil 5.17. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait izobütan dönüşüm değerleri (K-Cr-S katalizörü, T=600°C)

Şekil 5.17'de bulunan izobütan dönüşüm değerleri incelendiğinde reaksiyon başlarında 0,5 sa⁻¹ hızında elde edilen izobütan dönüşüm değerleri daha yüksekken, reaksiyon sonlarında 0,3 sa⁻¹ hızında elde edilen izobütan dönüşüm değerleri daha yüksektir. Literatürde yer alan bir çalışma incelendiğinde, izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu saf izobütan beslemesi ile gerçekleştirilmiş ve alıkonma süresinin daha yüksek olduğu reaksiyon (WHSV=0,3 sa⁻¹) sonucu elde edilen izobütan dönüşüm değerleri alıkonma süresinin daha düşük olduğu reaksiyon (WHSV= 0,5 sa⁻¹) sonucu elde edilen izobütan dönüşüm değerlerine kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Erdali, Çetinyokuş ve Doğan, 2022). Ancak karışım gazı (izobütan, izobüten, hidrojen, helyum) kullanılan bu çalışmada 60.dakikadan sonra WHSV değeri 0,3 sa⁻¹ olduğunda dönüşüm değerleri yüksek görülmektedir.

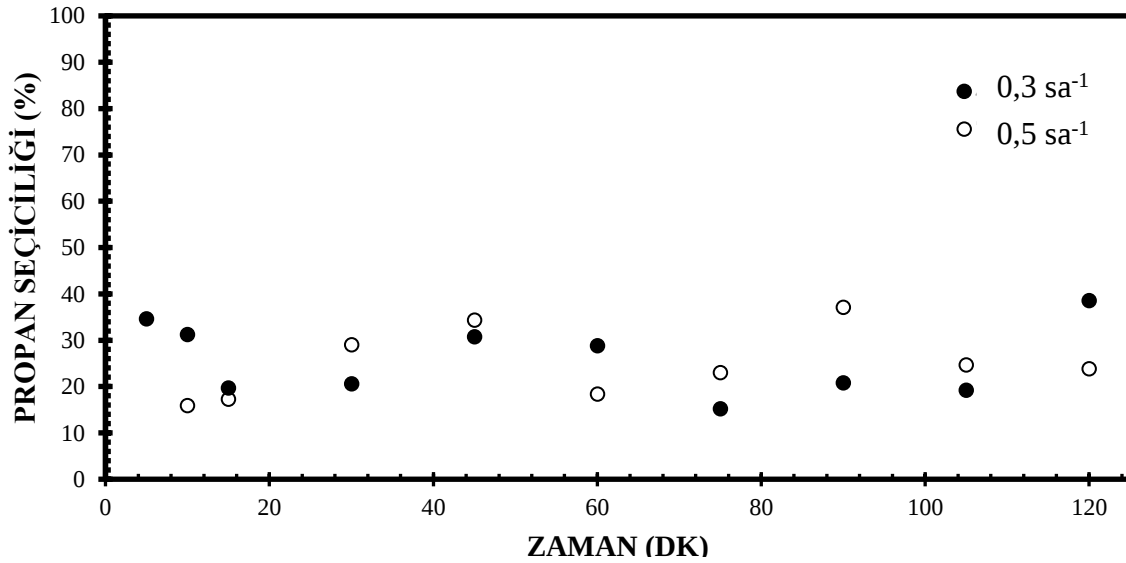
Şekil 5.18’de iki farklı boş kolon hızında yürütülen reaksiyonlara ait izobüten verim değerleri gösterilmektedir.



Şekil 5.18. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait izobüten verim değerleri (K-Cr-S katalizörü, T=600°C)

Şekil 5.18’deki izobüten verim değerleri incelendiğinde; WHSV değeri 0,3 sa⁻¹ olan reaksiyonda elde edilen izobüten verimi 0,5 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda elde edilen izobüten verim değerlerine göre daha düşük gözlemlenmiştir. Alıkonma süresinin daha düşük olduğu reaksiyonda (WHSV= 0,5 sa⁻¹) H₂ ortamdan daha hızlı taşınmaktadır. Her iki boş kolon hızında yürütülen reaksiyonlarda izobüten veriminin düşmesi izobütan parçalanması (R₁) ve izobütan hidrojenasyon reaksiyonlarının (R₂) gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu düşünce daha sonra propan ve propen seçiciliği değerleri incelenerek desteklenmiştir. 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda elde edilen izobüten verimi 0,5 sa⁻¹ hızındaki reaksiyondan elde edilen verime göre daha düşük olması alıkonma süresinin artmasıyla birlikte izobütan parçalanması (R₁) ve izobütan hidrojenasyon reaksiyonlarının (R₂) gerçekleşmesi için gerekli H₂’nin fazla olmasıyla açıklanır. 0,3 sa⁻¹ hızında gerçekleşen reaksiyon sonrası katalizör fotoğrafına (Resim 5.7) bakıldığında karbon oluşumu ve gözenek içindeki karbon birikiminin katalizörlerin parçalamasına neden olduğu gözlenmektedir. Aynı zamanda XRD analizlerinde 0,3 sa⁻¹ hızında gerçekleşen reaksiyon sonrası katalizörlerde karbon piklerine rastlanmaktadır (Bkz Şekil 5.9). Kok oluşumu reaksiyonlarının 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda daha çok önem kazandığı ve oluşan karbonun aktif bölgeleri kapatarak izobüten veriminin düşmesine neden olduğu söylenebilir.

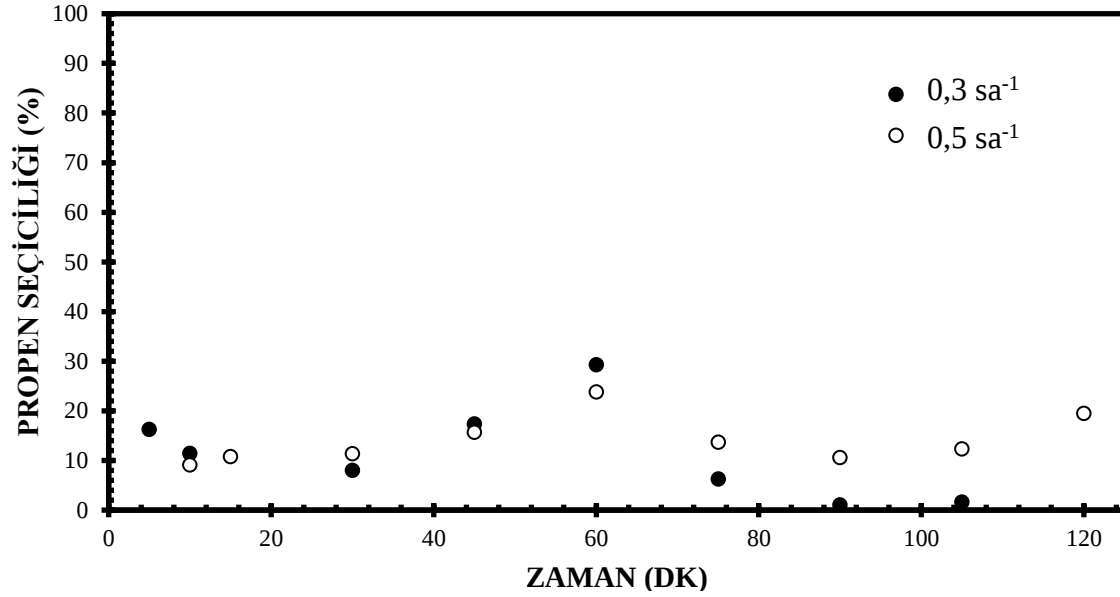
Şekil 5.19’da farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait propan seçicilik değerleri görülmektedir.



Şekil 5.19. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait propan seçicilik değerleri (K-Cr-S katalizörü, T=600°C)

Şekil 5.19’deki propan seçicilik değerleri incelendiğinde, 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda elde edilen propan seçicilik değerlerinin reaksiyon başlangıcında bir miktar yüksek olduğu görülmektedir. Zamanla her iki hızda yürütülen reaksiyonlar sonucunda birbirine yakın propan seçicilik değerleri elde edilmiştir. Propan oluşumu ekzotermik izobütan hidrojenasyonu (R₂) reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Şekil 5.19’da propan seçiciliğin artış davranışı gösterdiği zamanlar yan reaksiyonlardan biri olan izobütan hidrojenasyonu reaksiyonunun (R₂) önem kazandığını göstermektedir.

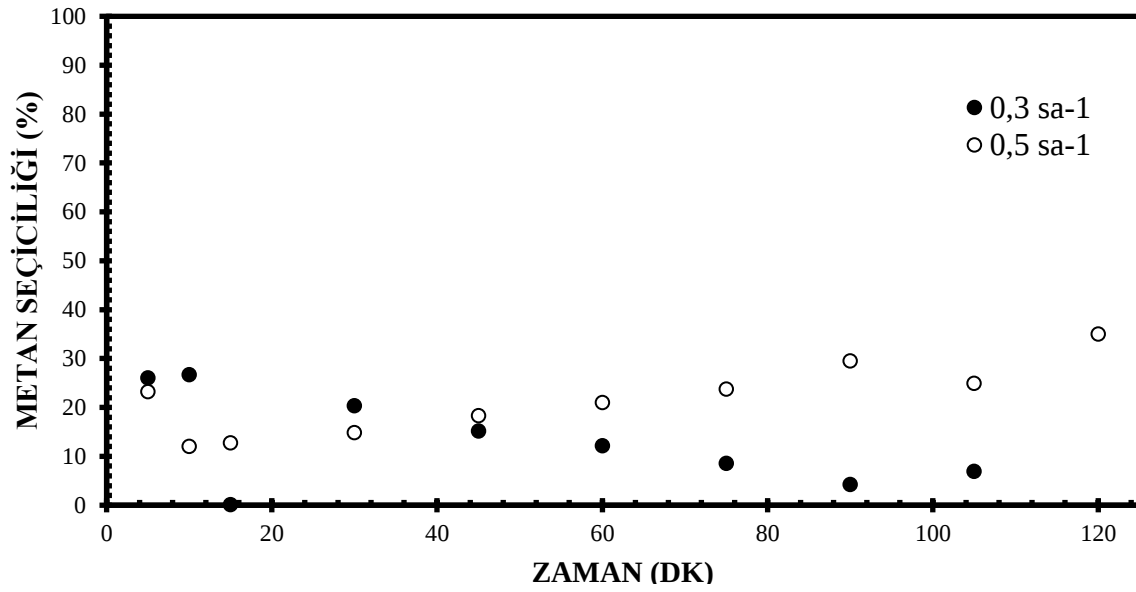
Şekil 5.20’de farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen propan seçicilik değerleri görülmektedir.



Şekil 5.20. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait propen seçicilik değerleri (K-Cr-S katalizörü, T=600°C)

Şekil 5.20'deki farklı hızlarda yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen propen seçicilikleri incelendiğinde, reaksiyon başlangıcında her iki hızda gerçekleşen reaksiyonlarda yakın propen seçicilik değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Daha sonra WHSV değeri 0,3 sa⁻¹ olan reaksiyon sonucu elde edilen propen seçicilik değerleri hızla azalmaktadır. 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda propen seçiciliğindeki azalma, propen parçalanma reaksiyonunun (R₄) önem kazandığını göstermektedir. 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda kullanılan katalizöre ait fotoğraflar (Resim 5.7) incelendiğinde, propen parçalanma reaksiyonu (R₄) sonucunda katalizör üzerinde karbon oluşumu ve katalizör parçalanması görülmektedir. 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda kullanılan katalizörlerin XRD analizlerinde de (Şekil 6.9) şiddetli karbon pikine rastlanmıştır. Bu durum 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda zamanla izobüten veriminin düşmesine sebep olmuştur. 0,5 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen propen seçiciliğinin %10-15 civarında kaldığı görülmektedir.

Şekil 5.21'de farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen metan seçicilik değerleri görülmektedir.



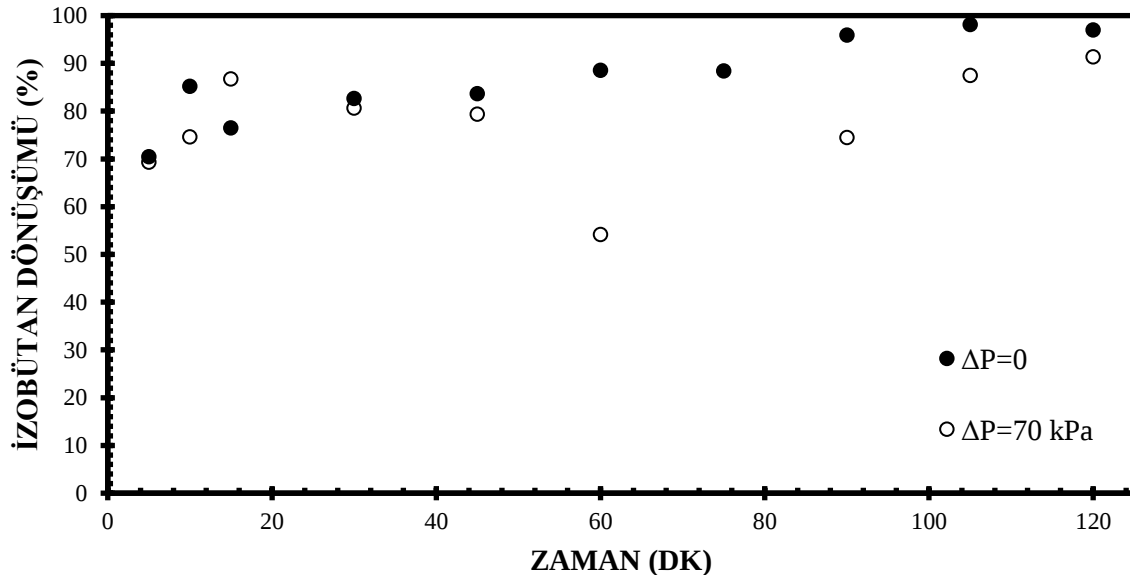
Şekil 5.21. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlara ait metan seçicilik değerleri (K-Cr-S katalizörü, T=600°C)

Şekil 5.21'deki metan seçicilik değerleri incelendiğinde, 0,5 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda metan oluşumu sürekli artış gösterirken 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda sürekli azalmaktadır. 0,5 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda metan seçiciliğinin sürekli artması izobütan parçalanma (R₁) ve izobütan hidrojenasyon reaksiyonlarının (R₂) önemli olduğu göstermektedir. 0,5 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda metan seçiciliğinin azalmaması metan parçalanma reaksiyonunun (R₅) reaksiyonunun gerçekleşmediğini göstermektedir. 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda elde edilen metan seçicilik değerlerinin sürekli azalması izobütan parçalanma (R₁) ve izobütan hidrojenasyon (R₂) yan reaksiyonlar sonucu oluşan metanın, bir başka yan reaksiyon olan metan parçalanması reaksiyonunda (R₅) parçalanarak karbon oluşturduğunu göstermektedir. Alıkonuş süresinin artması metan parçalanma reaksiyonunun (R₅) gerçekleşmesine ve buna bağlı olarak da kok oluşumuna sebep olmuştur. Reaksiyon sonrası katalizör fotoğrafları (Resim 5.7) ve XRD analizleri (Şekil 5.9) incelendiğinde 0,3 sa⁻¹ hızında yürütülen reaksiyonda katalizör parçalanması ve kok oluşumu görülmektedir. WHSV değeri 0,3⁻¹ olarak yürütülen katalitik test çalışmasında karbon oluşumunun çok olması propen parçalanma reaksiyonunun (R₄) yanında metan parçalanma reaksiyonunun (R₅) da gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

5.2.3. Membranın iki yüz arasında yaratılan basınç farkının katalitik aktiviteye etkisi

Farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonlarda benzer izobütan dönüşüm değerleri gözlenmiştir. Ancak izobütan verim değerlerine bakıldığında WHSV değerinin $0,5 \text{ sa}^{-1}$ olduğu reaksiyon sonucu elde edilen izobütan verim değerleri, WHSV değerinin $0,3 \text{ sa}^{-1}$ olduğu reaksiyon sonucu elde edilen izobütan verim değerlerinden daha yüksektir. Bu sebeple bir sonraki katalitik test çalışmaları 600°C 'de, $0,5 \text{ sa}^{-1}$ boş kolon hızında farklı basınç şartları altında yürütülmüştür. Bu bölüme kadar yürütülen tüm katalitik test çalışmalarında; membran tüp içi ve reaktör ortamı arasında 70 kPa basınç farkı olacak şekilde vakum pompası ile vakum yaratılmıştır. Yaratılan vakum ile reaksiyon ürünlerinden biri olan H_2 'yi ortamdan uzaklaştırarak denge sınırlamasını aşmak amaçlanmıştır. Bu bölümde H_2 'nin ortamdan uzaklaştırılma hızının katalitik aktiviteye etkisini araştırmak amacıyla membran tüp içi ve reaktör ortam arasında basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen değerler incelenmiştir.

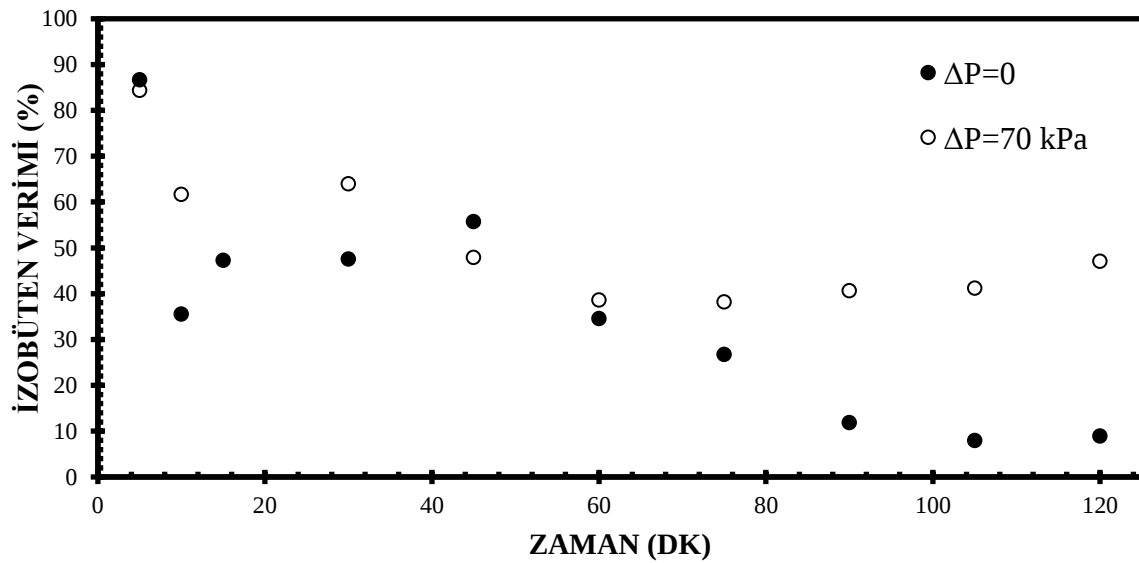
Şekil 5.22'de membranın iki yüzü arasında basınç farkı oluşturmada yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen izobütan dönüşüm değerleri, membran tüp içi ile reaktör ortamı arasında 70 kPa basınç farkı yaratılarak yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen izobütan dönüşüm değerleri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.22. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait izobütan dönüşüm değerleri (K-Cr-S katalizörü, $T=600^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=0,5 \text{ sa}^{-1}$)

Şekil 5.22’de membran iki yüzü arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen izobütan dönüşüm değerleri incelendiğinde, basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyonda 70 kPa basınç farkı yaratılarak yürütülen reaksiyona göre daha yüksek izobütan dönüşümü elde edilmiştir. Basınç farkı yaratılmadan yürütülen katalitik test çalışmasında hem besleme karışımından gelen hem de reaksiyon sırasında üretilen H_2 durağan ortamda fazlaca bulunmaktadır. Ortamda bulunan fazla H_2 izobütan hidrojenasyonu reaksiyonunu (R_2) önemli hale getirerek izobütan dönüşümünü arttırdığı düşünülmektedir. 70 kPa basınç farkı yaratılarak yürütülen reaksiyonda üretilen H_2 ’nin ortamdan hızlı uzaklaştırılması, izobütan hidrojenasyon yan reaksiyonunun (R_2) baskılandığını düşündürmüştür. Her iki reaksiyon sonucu ürün akımlarının gaz kromatografi cihazında analizi ile elde edilen H_2 mol fraksiyonları EK-7’da sunulmuştur.

Şekil 5.23’te membranın iki yüzü arasında basınç farkı oluşturularak ve oluşturmadan yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen izobüten verim değerleri gösterilmiştir.

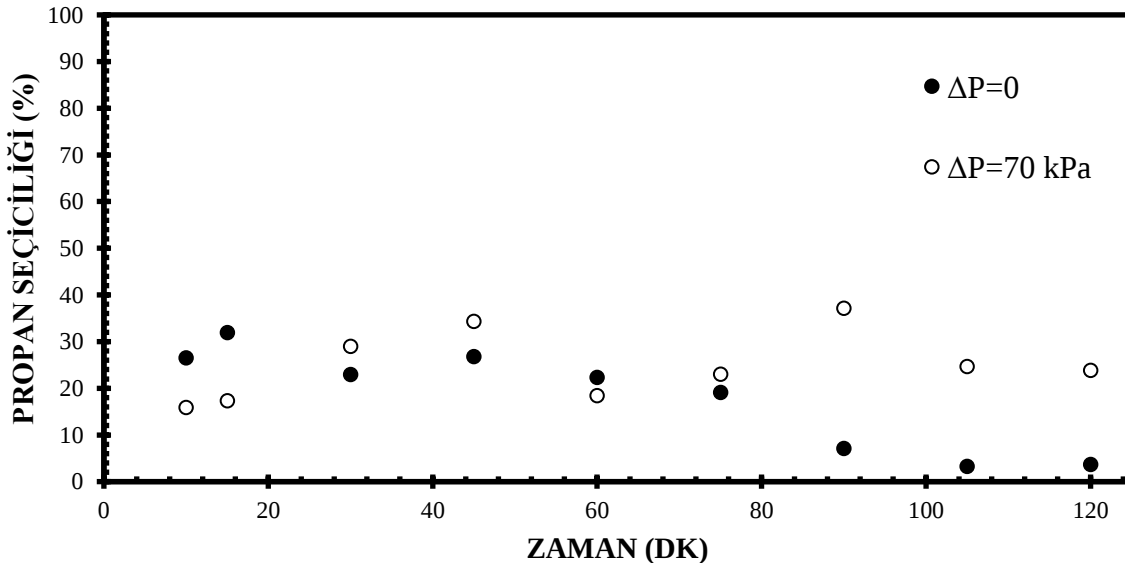


Şekil 5.23. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait izobüten verim değerleri (K-Cr-S katalizörü, $T=600^\circ\text{C}$, $WHSV=0,5 \text{ sa}^{-1}$)

Şekil 5.23’te bulunan izobüten verim değerleri incelendiğinde, membran tüp içi ve reaktör ortamı arasında 70 kPa basınç farkı oluşturularak yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen izobüten veriminin basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyon sonucu elde edilene göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyonda izobütanın önemli kısmının izobütene dönüşmediğini göstermektedir. Basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyonda izobüten veriminde zamanla keskin bir düşüş gözlenmiştir. Ortamda bulunan fazla H_2 ile izobütan hidrojenasyon yan reaksiyonunun (R_2)

önem kazandığı düşünülmektedir. Ayrıca basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyonda H_2 'nin katalizör yüzeyinde uzun süre kalması ile izobüten parçalanması reaksiyonunun (R_3) gerçekleşmesi söz konusu olabilir. Bu da izobüten verimini düşüren sebeplerden biri olarak düşünülebilir.

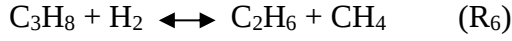
Şekil 5.24'te membranın iki yüzü arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen propan seçicilik değerleri gösterilmiştir.



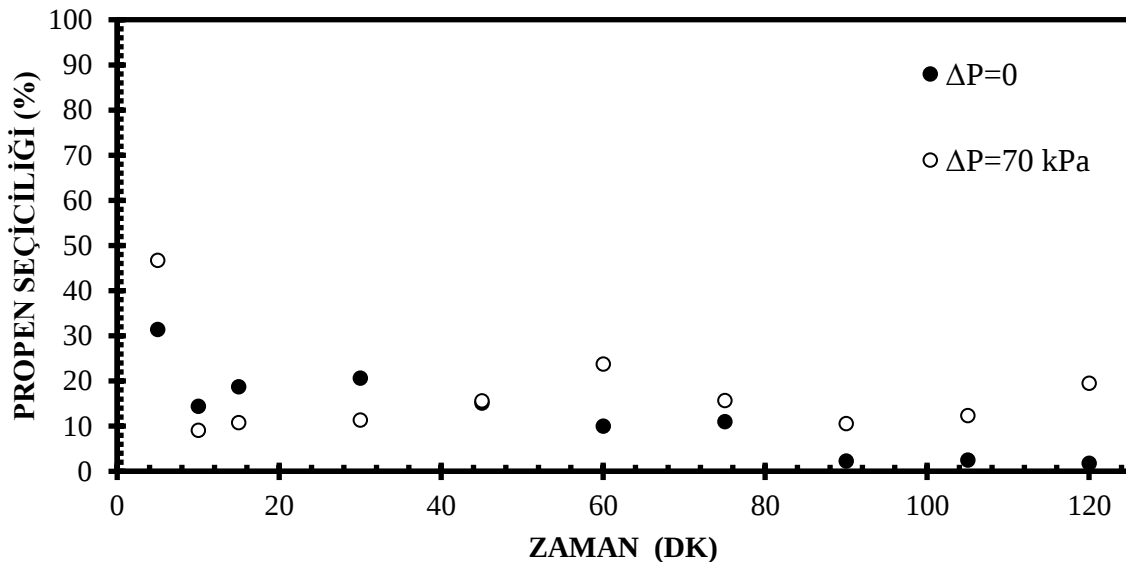
Şekil 5.24. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait propan seçicilik değerleri (K-Cr-S katalizörü, $T=600^\circ\text{C}$, $WHSV=0,5 \text{ sa}^{-1}$)

Şekil 5.24'te membran iki yüz arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen propan seçicilik değerleri incelendiğinde, basınç farkı oluşturulmadan yürütülen reaksiyonda zamanla propan seçiciliğinin azaldığı gözlenmiştir. Basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen katalitik test çalışmalarında elde edilen propan seçicilikleri reaksiyon başlangıcında birbirine yakın değerdeyken, reaksiyon sonlarına doğru 70 kPa basınç farkı oluşturularak yürütülen reaksiyonda daha yüksek propan seçicilik değerleri elde edilmiştir. 70 kPa basınç farkı oluşturularak yürütülen katalitik test çalışmasında reaksiyon sonlarında propan seçiciliğinin artması izobütan hidrojenasyon yan reaksiyonunun (R_2) önem kazandığını göstermektedir. Basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen propan seçicilik değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir. Basınç farkı yaratmadan yürütülen reaksiyon ortamında daha fazla H_2 bulunmaktadır (Bkz EK-7).

Basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyon ortamında bulunan fazla H_2 'nin aşağıda gösterilen yan reaksiyon (R_6) ile propan seçiciliğinin zamanla azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir (Markova, Cherednichenko, Smirnova, Sheshko ve Kryuchkova, 2023).



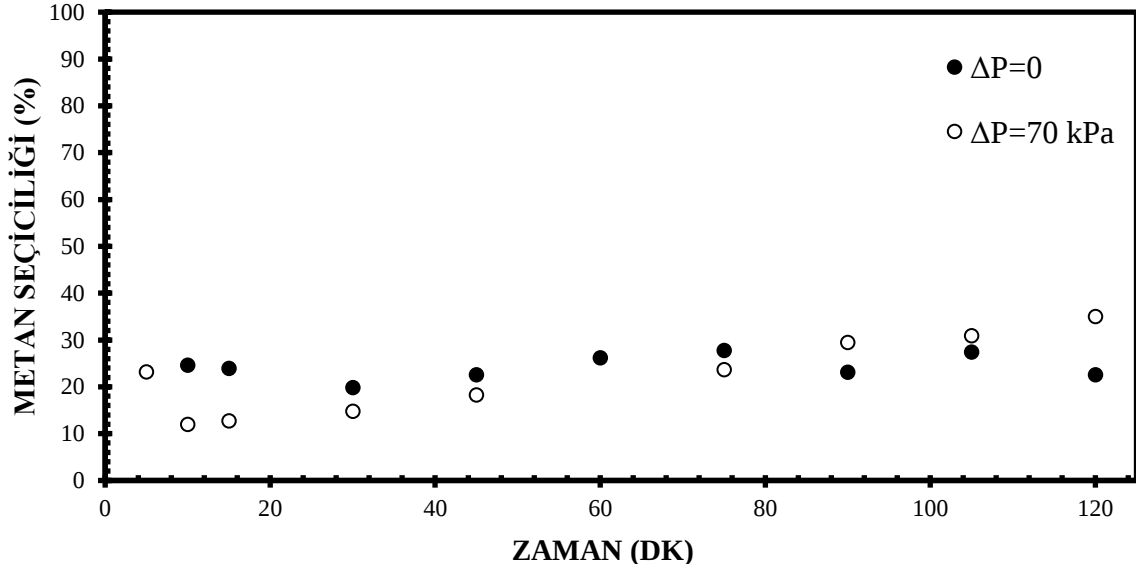
Şekil 5.25'te membranın iki yüzü arasında basınç farkı oluşturularak ve oluşturmadan yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen propen seçicilik değerleri gösterilmiştir.



Şekil 5.25. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait propen seçicilik değerleri (K-Cr-S katalizörü, $T=600^\circ\text{C}$, $WHSV=0,5 \text{ sa}^{-1}$)

Şekil 5.25'teki propen seçicilik değerleri incelendiğinde, basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlar sonucunda birbirine yakın propen seçicilik değerleri elde edildiği görülmektedir. Reaksiyon başlangıcında basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyonda daha yüksek propen seçicilik değerleri elde edilirken, reaksiyon sonlarında daha düşük değerler gözlenmiştir. Basınç farkı yaratılmadan yürütülen katalitik test sonucunda elde edilen propen seçicilik değerlerinin zamanla azalması propenin parçalanma reaksiyonunun (R_4) gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 5.26’da membranın iki yüzü arasında basınç farkı oluşturularak ve oluşturmadan yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen metan seçicilik değerleri gösterilmiştir



Şekil 5.26. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılarak ve yaratılmadan yürütülen reaksiyonlara ait propen seçicilik değerleri (K-Cr-S katalizörü, $T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=0,5 \text{ sa}^{-1}$)

Şekil 5.26’daki metan seçicilik değerleri incelendiğinde, reaksiyon başlangıcında basınç farkı yaratılmadan yürütülen katalitik teste daha yüksek metan seçicilik değerleri elde edilmiştir. 80.dakikadan sonra ise 70 kPa basınç farkı yaratılarak yürütülen reaksiyonda metan seçicilik değerleri daha yüksektir. Her iki koşulda yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen metan seçicilik değerlerinin zamanla arttığı görülmektedir. İzobütan parçalanma reaksiyonu (R_1) ve izobütan hidrojenasyon reaksiyonunun (R_2) gerçekleşmesi metan seçiciliğini arttırarak izobütan verimini düşürmektedir. Ancak basınç farkı yaratılmadan yürütülen katalitik test çalışmasında basınç farkı yaratılarak yürütülenden farklı olarak metan seçicilik değeri propen parçalanma reaksiyonu (R_4) ile artarak karbon oluşumuna sebep olmuştur. Basınç farkı yaratılmadan yürütülen katalitik test çalışması sonrası katalizöre ait fotoğraf Resim 5.8’de gösterilmiştir.



Resim 5.8. Membran tüpün içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılmadan yürütülen katalitik test çalışması sonucu K-Cr-S katalizörü ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=0,5 \text{ sa}^{-1}$)

Resim 5.8’te gösterilen basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyonda kullanılan katalizörler incelendiğinde, katalizör üzerinde karbon oluşumu gözlenmiştir. Bu da propen parçalanma reaksiyonu (R_4) ile kok oluşumunu ve metan seçicilik değerindeki artışı desteklemektedir.

Özetle, katalitik test çalışmalarında ilk olarak sıcaklık parametresinin katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. 600°C ’de yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen izobüten verimi 500°C ’de yürütülen reaksiyon sonucu elde edilenden daha yüksek çıkmıştır ($\text{WHSV}= 0,5 \text{ sa}^{-1}$). Daha sonra farklı boş kolon hızlarının ($0,3 \text{ sa}^{-1}$ ve $0,5 \text{ sa}^{-1}$) katalitik aktiviteye etkisinin incelendiği katalitik test çalışmaları sonucunda $0,5 \text{ sa}^{-1}$ hızında yürütülen reaksiyonda $0,3 \text{ sa}^{-1}$ hızında yürütülen reaksiyona göre daha yüksek izobüten verimi elde edilmiştir ($T=600^{\circ}\text{C}$). Son olarak katalitik test çalışmaları, membran tüpü içi ve dışı arasında basınç farkı yaratılmadan gerçekleştirilen reaksiyon ile yürütülmüştür. Yapılan katalitik testler sonucunda basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyon sonucunda daha yüksek izobütan dönüşüm değerlerine ulaşılmasına rağmen 70 kPa basınç farkı yaratılarak yürütülen reaksiyon sonucunda daha yüksek izobüten verimi elde edilmiştir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yürütülen çalışmada, krom ve potasyum içeren katalizörler alümina destek kullanılarak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizörler kütlece %8 Cr içerecek ve Cr:K oranı “3” (kütlece) olacak şekilde 48 saat boyunca karıştırılarak sentezlenmiştir. Krom içeren katalizörlerde yüksek monokromat miktarının aktiviteye olumlu etkisi olduğu bilinmektedir. Alümina desteğe emdirilen Cr ve K’nin emdirme sırasının monokromat miktarına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda katalizörler 3 farklı emdirme sırasıyla sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, yapısında en fazla monokromat miktarına sahip katalizör belirlenmiş ve bu katalizörün membran reaktör sisteminde katalitik test çalışmaları yürütülmüştür. Yürütülen çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

- Karakterizasyon çalışmaları sonucunda en fazla monokromat miktarı alümina desteğe potasyumun ilk sırada emdirildiği K-Cr-S katalizöründe bulunmuştur.
- Katalizör hazırlama çalışmalarında alümina desteğin Tek Nokta BET yüzey alanı 324 m²/g değerinden 256 m²/g değerine düşmüştür. BJH yöntemi ile belirlenen ortalama gözenek çapı alümina destek için 38 Å iken, katalizör için bu değer 43 Å olarak bulunmuştur.
- Katalitik test çalışmaları için K-Cr-S katalizörü seçilmiştir. Katalitik test çalışmalarında sıcaklığın, boş kolon hızının (WHSV) ve membran iç yüzü ile reaksiyon ortamı arasında yaratılan basınç farkının (ΔP) katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.
- Katalitik test çalışmalarında besleme akımı olarak izobütan, izobüten, H₂ ve He içeren gaz karışımı kullanılmıştır.
- Reaktör sıcaklığın katalitik aktiviteye etkisinin incelendiği çalışmalar 550°C ve 600°C’de yürütülmüştür (WHSV:0,5 sa⁻¹, ΔP =70 kPa). Test çalışmaları sonucunda birbirine yakın izobütan dönüşüm değerleri elde edilirken, izobüten verimi 600°C’de daha yüksek belirlenmiştir. 550°C’de yürütülen katalitik test çalışmasında izobütan hidrojenasyon reaksiyonu (R₂) önem kazanmış ve bu da izobütan dönüşümünü artırırken izobüten verimini azaltmıştır.
- Boş kolon hızının katalitik aktiviteye etkisinin incelendiği çalışmalar WHSV değerinin 0,5 sa⁻¹ ve 0,3 sa⁻¹ olduğu durumlar için incelenmiştir (T:600°C, ΔP =70 kPa). Her iki WHSV değerinde de yakın izobütan dönüşüm değerleri gözlemlenirken, 0,5 sa⁻¹ hızında daha yüksek izobüten verim değerleri elde edilmiştir. Bunun sebebi, daha düşük

alikonma süresine sahip reaksiyonda (WHSV=0,5 sa⁻¹) hidrojen hızla taşınarak izobütan parçalanması (R₁) ve izobütan hidrojenasyon (R₂) reaksiyonları baskılanmıştır.

- Membran iç yüzü ile reaksiyon ortamı arasında basınç farkı yaratılarak yürütülen çalışmalar yanında basınç farkı yaratılmadan da katalitik testler yürütülmüştür (T:600°C, WHSV:0,5 sa⁻¹). Basınç farkı yaratılmadan yürütülen çalışmalarda, basınç farkı yaratılarak yürütülenlere göre daha yüksek izobütan dönüşüm değerleri elde edilmiştir. İzobütan verim değerleri ise, basınç farkı yaratılarak yürütülen reaksiyonda ($\Delta P=70$ kPa) daha yüksek gözlenmiştir. Basınç farkı yaratılarak yürütülen reaksiyonda üretilen H₂'nin ortamdan uzaklaştırılmasıyla izobütan hidrojenasyon yan reaksiyonu (R₂) baskılanmıştır ve böylece basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyona göre daha yüksek izobütan verim değerlerine ulaşılmıştır.
- Yürütülen XRD analizlerinde, WHSV değeri 0,5 sa⁻¹ olan reaksiyonda karbon oluşumu gözlenmezken, WHSV değeri 0,3 sa⁻¹ olan reaksiyonda yüksek miktarda karbon oluşumu gözlenmiştir.
- DR-UV-vis. analizleri ile K-Cr-S katalizöründe bulunan monokromat miktarının reaksiyon sonrasında düşmediği gösterilmiştir. Ters su gazı reaksiyonu sonucunda su oluşmuş ve sulu ortamda dikromat yapılar monokromatlara dönüşmüştür.
- Membran reaktör kullanarak ortamdan hidrojenin uzaklaştırılması denge limitasyonunun aşılabileceğini göstermiştir.

Yapılan katalitik test çalışmaları sonucunda elde edilen bulgular ile literatürde yer alan bazı çalışmalar Çizelge 6.1'de karşılaştırılmıştır. Çizelge 6.1'de yer alan çalışmalarda çeşitli katalizörler sentezlenmiş ve sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonunda test edilmiştir.

Çizelge 6.1. Yapılan bu çalışma ile literatürde yer alan bazı çalışmalara ait seçicilik ve dönüşüm değerleri

Referans	Katalizör	Reaktör Tipi	Dönüşüm	Seçicilik
Bu çalışma	K-Cr/ Al ₂ O ₃	Pd Membran Reaktör	≅ %80 (600°C)	≅ %52 (600°C)
Erdali ve diğerleri, 2022	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Pd Membran Reaktör	≅ %90 (600°C)	≅ %85 (600°C)
Egorova ve diğerleri, 2021	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Akışkan Yataklı Reaktör	%56,5 (570°C)	%88,8 (570°C)
Çetinyokuş Kılıçarslan ve diğerleri, 2021	Cr@MCM-41	Sabit Yataklı Reaktör	%80 (600°C)	%95 (600°C)
Zolotukhina ve diğerleri, 2020	CrO _x /Al ₂ O ₃	Sabit Yataklı Reaktör	%71,4 (610°C)	%95,6 (610°C)
Dangwal ve diğerleri, 2019	Pt/Al ₂ O ₃	Zeolit Membran Reaktör	%27 (650°C)	%97 (650°C)
Salaeva ve diğerleri, 2019	CrO _x /Cu-Zn/Al ₂ O ₃	Sabit Yataklı Reaktör	%12 (540°C)	%97,8 (540°C)
Kostyukov ve diğerleri, 2022	CrO _x /Al ₂ O ₃	Sabit Yataklı Reaktör	%22,2 (580°C)	%78,8 (580°C)
Wang ve diğerleri, 2022	Fe/S-1-E-EDA	Sabit Yataklı Reaktör	%21,3 (600°C)	%53,4 (600°C)
Wang ve diğerleri, 2021	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Sabit Yataklı Reaktör	%30,5 (600°C)	%84,6 (600°C)
Cheng ve Notestein, 2021	MoO _x /K- Al ₂ O ₃	Sabit Yataklı Reaktör	%6 (Verim) (650°C)	%97 (650°C)
Rodriguez-Gomez ve diğerleri, 2022	TiFe/C _{MUV-101}	Sabit Yataklı Reaktör	%28 (600°C)	%92 (600°C)

Çalışma sonuçlarımız ortamdan hidrojenin uzaklaştırılmasının kok oluşumunu engellediğini göstermiştir. Membran reaktör uygulamalarında membransız bölgede reaksiyon gerçekleştirilmemesi önerilmektedir. Katalizör yapısındaki monokromatların reaksiyon sonrasında azalmaması su oluşumu ile açıklanmıştır. Reaktöre beslenen akıma karbondioksit gibi bir bileşen eklenerek su oluşumu arttırılabilir.



KAYNAKLAR

- Algieri, C., Coppola, G., Mukherjee, D., Shammash, M. I., Calabro, V., Curcio, S., and Chakraborty, S. (2021). Catalytic membrane reactors: the industrial applications perspective. *Catalysts*, 11(6), 691.
- Aslan, M. (2016). *Membran teknolojileri*. (1.Baskı) Ankara: Türkiye Çevre Koruma Vakfı, 22-29.
- Baker, R.W. (2004). *Membrane technology and applications*. (Second Edition). California: John Wiley & Sons. Membrane Technology on Research Inc. 5-7, 303, 309-321.
- Bhasin, M. M., McCain, J. H., Vora, B. V., Imai, T., and Pujado, P. R. (2001). Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General*, 221(2), 397-419.
- Buchori, L., Istadi, I., and Purwanto, P. (2017). Synthesis of biodiesel on a hybrid catalytic-plasma reactor over $K_2O/CaO-ZnO$ catalyst. *Sci. Study Res. Chem. Chem. Eng. Biotechnol. Food Ind*, 18(3), 303-318.
- Bugrova, T. A., Mamontov, G. V. (2016). Dehydration of isobutane in fixed bed on the stable to carbon deposition chromia-alumina catalysts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89(11), 1791-1796.
- Cavani, F., Koutyrev, M., Trifiro, F., Bartolini, A., Ghisletti, D., Iezzi, R., and Del Piero, G. (1996). Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane. *Journal of catalysis*, 158(1), 236-250.
- Cheng, E., Notestein, J. (2021). Catalytic dehydrogenation of isobutane over supported $MoO_x/K-Al_2O_3$. *Journal of Catalysis*, 397, 212-222.
- Ciavarella, P., Casanave, D., Moueddeb, H., Miachon, S., Fiaty, K., and Dalmon, J. A. (2001). Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor: influence of the operating conditions on the performance. *Catalysis Today*, 67(3), 177-184.
- Çetinyokuş Kılıçarslan, S., Doğan, M., and Doğu, T. (2016). Contribution of Pd membrane to dehydrogenation of isobutane over a new mesoporous Cr/MCM-41 catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14(3), 727-736.
- Çetinyokuş Kılıçarslan, S., Doğan, M., ve Doğu, T. (2016). İzobütan dehidrojenasyonu için reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi ve membran reaktör modellemesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(3), 791-798.
- Çetinyokuş Kılıçarslan, S., Doğan, M., and Erol, Z. (2021). Investigation of the effectiveness of Cr@MCM-41 catalysts in isobutane dehydrogenation. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36(2), 1075-1088.
- Dai, Z., Ansaloni, L., and Deng, L. (2016). Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO_2 separation: A review. *Green Energy & Environment*, 1(2), 102-128.

- Dangwal, S., Liu, R., Gaikwad, S., Han, S., and Kim, S. J. (2019). Zeolite membrane reactor for high-temperature isobutane dehydrogenation reaction: experimental and modeling studies. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 142, 107583.
- Dehdashtijahromi, M., Binazadeh, M., and Farsi, M. (in press). Dynamic modeling, optimization and exergy analysis of novel membrane reactor for enhanced olefin and pure hydrogen production via heavy paraffin dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Doğan, M., Kılıçarslan, S., and Kircı, E. (2018). Investigation of isobutane dehydrogenation over CrO_x/AC catalysts. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(2), 459-472.
- Drioli, E., Giorno, L. (Eds.). (2010). *Comprehensive membrane science and engineering* (First edition). Italy: Elsevier. 92.
- Egorova, S. R., Tuktarov, R. R., Boretskaya, A. V., Laskin, A. I., Gizyatullo, R. N., and Lamberov, A. A. (2021). Stabilizing effect of $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ on highly active phases and catalytic performance of a chromium alumina catalyst in the process of isobutane dehydrogenation. *Molecular Catalysis*, 509, 111610.
- Erdali, A. D., Cetinyokus, S., and Dogan, M. (2022). Investigation of isobutane dehydrogenation on $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 175, 108904.
- Fang, D., Zhao, J., Li, W., Fang, X., Yang, X., Ren, W., and Zhang, H. (2015). Investigation of the characteristics and deactivation of catalytic active center of $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for isobutane dehydrogenation. *Journal of Energy Chemistry*, 24(1), 101-107.
- Farsi, M., Jahanmiri, A., and Rahimpour, M. R. (2014). Optimal conditions of isobutane dehydrogenation in radial flow moving bed hydrogen-permselective membrane reactors to enhance isobutene and hydrogen production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 75, 126-133.
- Fernandez, E., Helmi, A., Medrano, J. A., Coenen, K., Arratibel, A., Melendez, J., and Gallucci, F. (2017). Palladium based membranes and membrane reactors for hydrogen production and purification: An overview of research activities at Tecnalia and TU/e. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19), 13763-13776.
- Fridman, V. Z., Xing, R. (2017). Investigating the $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ dehydrogenation catalyst model: II. Relative activity of the chromium species on the catalyst surface. *Applied Catalysis A: General*, 530, 154-165.
- Gallucci, F., Fernandez, E., Corengia, P., and Van Sint Annaland, M. (2013). Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, 92, 40-66.
- Jibril, B. Y., Elbashir, N. O., Al-Zahrani, S. M., and Abasaeed, A. E. (2005). Oxidative dehydrogenation of isobutane on chromium oxide-based catalyst. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(8), 835-840.
- Karaman, İ. (2010). *Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 62.

- Kilicarslan, S., Dogan, M., and Dogu, T. (2013). Cr incorporated MCM-41 type catalysts for isobutane dehydrogenation and deactivation mechanism. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3674-3682.
- Kostyukov, A. I., Zaitseva, N. A., Baronskiy, M. G., Nashivochnikov, A. A., and Snytnikov, V. N. (2022). Catalytic activity of laser-synthesized $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocatalysts with different particle sizes in isobutane dehydrogenation. *Journal of Nanoparticle Research*, 24(7), 144.
- Liang, W., Hughes, R. (2005). The catalytic dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium/silver composite membrane reactor. *Catalysis Today*, 104(4), 238-243.
- Liu, D., Bai, P., Wu, P., Han, D., Chai, Y., and Yan, Z. (2015). Surface chemistry and catalytic performance of chromia/alumina catalysts derived from different potassium impregnation sequences. *Applied Surface Science*, 351, 250-259.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A. Thommes, M. (Editörler). (2004). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Netherlands: Kluwe Academic Publishers, 44.
- Markova, E. B., Cherednichenko, A. G., Smirnova, S. S., Sheshko, T. F., and Kryuchkova, T. A. (2023). Features of the catalytic cracking of propane with a step-wise change $\text{Pr}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Catalysts*, 13(2), 396.
- Natarajan, P., Khan, H. A., Yoon, S., and Jung, K. D. (2018). One-pot synthesis of Pt–Sn bimetallic mesoporous alumina catalysts with worm-like pore structure for n-butane dehydrogenation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 63, 380-390.
- Nawaz, Z. (2015). Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: a comprehensive review. *Reviews in Chemical Engineering*, 31(5), 413-436.
- Nazimov, D. A., Klimov, O. V., Saiko, A. V., Trukhan, S. N., Glazneva, T. S., Prosvirin, I. P., and Noskov, A. S. (2021). Effect of the K loading on effective activation energy of isobutane dehydrogenation over chromia/alumina catalysts. *Catalysis Today*, 375, 401-409.
- Pati, S., Dewangan, N., Wang, Z., Jangam, A., and Kawi, S. (2020). Nanoporous zeolite-A sheltered Pd-hollow fiber catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation. *ACS Applied Nano Materials*, 3(7), 6675-6683.
- Peters, T. A., Liron, O., Tschentscher, R., Sheintuch, M., and Bredesen, R. (2016). Investigation of Pd-based membranes in propane dehydrogenation (PDH) processes. *Chemical Engineering Journal*, 305, 191-200.
- Praserthdam, P., Grisdanurak, N., and Yuangsawatdikul, W. (2000). Coke formation over Pt–Sn–K/ Al_2O_3 in C_3 , C_5 – C_8 alkane dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 77(3), 215-219.
- Rahimpour, M. R., Samimi, F., Babapoor, A., Tohidian, T., and Mohebi, S. (2017). Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 121, 24-49.

- Rodriguez-Gomez, A., Ould-Chikh, S., Castells-Gil, J., Aguilar-Tapia, A., Bordet, P., Alrushaid, M. A., Marti-Gastaldo, C., and Gascon, J. (2022). Fe-MOF materials as precursors for the catalytic dehydrogenation of isobutane. *ACS Catalysis*, 12(7), 3832-3844.
- Rombi, E., Gazzoli, D., Cutrufello, M. G., De Rossi, S., and Ferino, I. (2010). Modifications induced by potassium addition on chromia/alumina catalysts and their influence on the catalytic activity for the oxidative dehydrogenation of propane. *Applied Surface Science*, 256(17), 5576-5580.
- Salaeva, A. A., Salaev, M. A., Vodyankina, O. V., and Mamontov, G. V. (2019). Synergistic effect of Cu and Zn modifiers on the activity of $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in isobutane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 581, 82-90.
- Salaeva, A. A., Salaev, M. A., and Mamontov, G. V. (2020). Effect of Cu modifier on the performance of $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for isobutane dehydrogenation. *Chemical Engineering Science*, 215, 115462.
- Sattler, J. J., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E., and Weckhuysen, B. M. (2014). Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chemical reviews*, 114(20), 10613-10653.
- Shee, D., 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(1-2), 155-164.
- Shishkova, I., Chavdarov, I., Stratiev, D., Ivanov, A., Toteva, V., Petkov, P., and Palichev, T. (2014). Impact of refinery economics of processing residual oil and gas oils of different origins in a Commercial FCC unit. *Oil Gas European Magazine*, 40, 154-159.
- Sznejder, G., Sheintuch, M. (2004). Application of a carbon membrane reactor for dehydrogenation reactions. *Chemical Engineering Science*, 59(10), 2013-2021.
- Takehira, K., Ohishi, Y., Shishido, T., Kawabata, T., Takaki, K., Zhang, Q., and Wang, Y. (2004). Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO_2 . *Journal of Catalysis*, 224(2), 404-416.
- Tian, Y. P., Liu, X. M., Zhan, W. L., Cheng, S. X., Zhang, L. L., and Yan, Z. F. (2021). Elucidation of active species and reaction mechanism of sulfide VK/ Al_2O_3 catalyst for isobutane dehydrogenation. *Applied Surface Science*, 569, 151106.
- Van den Bergh, J., Gücüyener, C., Gascon, J., and Kapteijn, F. (2011). Isobutane dehydrogenation in a DD3R zeolite membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 368-377.
- Vora, B. V. (2012). Development of dehydrogenation catalysts and processes. *Topics in Catalysis*, 55(20), 1297-1308.
- Wang, G., Song, N., Lu, K., Wang, W., Bing, L., Zhang, Q., Fu, H., Wang, F., and Han, D. (2019). Ca-Doped $\text{CrOX}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts with Improved Dehydrogenation Performance for the Conversion of Isobutane to Isobutene. *Catalysts*, 9(11), 968.

- Wang, J., Liu, M., Li, J., Wang, C., Zhang, X., Zheng, Y., Li, X., Xu, L., Guo, X., Song, C.; and Zhu, X. (2022). Elucidating the active-phase evolution of Fe-based catalysts during isobutane dehydrogenation with and without CO₂ in feed gas. *ACS Catalysis*, 12(10), 5930-5938.
- Wang, J., Song, Z., Han, M., Li, X., and Zhang, L. (2021). Molybdenum-based catalysts supported on alumina for direct dehydrogenation of isobutane. *Molecular Catalysis*, 511, 111746.
- Wenten, I. G., Khoiruddin, K., Mukti, R. R., Rahmah, W., Wang, Z., and Kawi, S. (2021). Zeolite membrane reactors: from preparation to application in heterogeneous catalytic reactions. *Reaction Chemistry & Engineering*, 6(3), 401-417.
- Wu, X., Zhang, Q., Chen, L., Liu, Q., Zhang, X., Zhang, Q., and Wang, C. (2020). Enhanced catalytic performance of PtSn catalysts for propane dehydrogenation by a Zn-modified Mg(Al)O support. *Fuel Processing Technology*, 198, 106222.
- Yang, L., Zhang, Z., Gao, X., Guo, Y., Wang, B., Sakai, O., and Takahashi, T. (2005). Changes in hydrogen permeability and surface state of Pd–Ag/ceramic composite membranes after thermal treatment. *Journal of Membrane Science*, 252(2), 145-154.
- Younas, M., Rezakazemi, M. (Editörler). (2022). *Introduction to Membrane Technology. Membrane Contactor Technology: Water Treatment, Food Processing, Gas Separation, and Carbon Capture*, New Jersey: Wiley-VCH, 1-16.
- Zhao, H., Song, H., Miao, Z., and Chou, L. (2014). Isobutane dehydrogenation over chromia alumina catalysts prepared from MIL-101: Insight into chromium species on activity and selectivity. *Journal of Energy Chemistry*, 23(6), 708-716.
- Zolotukhina, A. I., Romanova, E. V., Bugrova, T. A., Knyazev, A. S., and Mamontov, G. V. (2020). Influence of impregnation conditions on the activity of CrO_x/Al₂O₃ catalysts in dehydrogenation of isobutane in fixed bed reactor. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(12), 9130-9138.





EKLER

EK-1. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde kullanılan hesaplamalar

Emdirme sırası değiştirilerek sentezlenen $K_2O-CrO_x/Alümina$ katalizörlerine ait çözelti hesaplamaları bu bölümde yer almaktadır. Emdirme sırası farklı 3 ayrı katalizörün tümünde kütlece %8 Cr bulunmakta ve Cr:K oranı 3'tür. Hesaplamalar 1 g alümina destek temel alınarak yapılmıştır. Bu bölümde verilen örnek hesaplama Cr'nin ilk sırada emdirildiği Cr-K-S katalizörü için yapılmıştır. Cr kaynağı olarak $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, K_2O kaynağı olarak KNO_3 tuzları kullanılmıştır.

$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ molekül ağırlığı= 400,15 g/mol

KNO_3 molekül ağırlığı= 101,10 g/mol

1.emdirme (Alümina desteğe Cr'nin emdirilmesi):

Numune içinde %8 Cr içermesi için;

$$\frac{x}{x+1} = 0,08 \quad (1 \text{ g alümina destek için}) \quad x = 0,087 \text{ g Cr gerekmektedir.}$$

1 mol $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ tuzunda 52g Cr bulunmaktadır.

0,087 g Cr için;

$$\frac{400,15 \text{ g } Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{52 \text{ g Cr}} * 0,0087 \text{ g Cr} = 0,669 \text{ g } Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \text{ tuz gerekmektedir.}$$

Belirlenen miktarda Cr tuzu, alümina ve 50 ml deiyonize su emdirme yöntemiyle hazırlanmış, kurutulduktan sonra kalsine edilmiştir. Daha sonra 2.emdirme işlemleri yapılmıştır.

2.emdirme (Cr emdirilmiş alümina desteğe K'nin emdirilmesi):

Numunede 0,087 g Cr bulunmaktadır.

$$\frac{Cr}{K} = 3 \text{ (kütlece) olması için; } \frac{0,087}{3} = 0,029 \text{ g K gerekmektedir.}$$

1 mol KNO_3 tuzunda 39,098 g K bulunmaktadır.

9 g K için,

$$\frac{101,10 \text{ g } KNO_3}{39,098 \text{ g K}} * 0,029 \text{ g K} = 0,075 \text{ g } KNO_3 \text{ tuzu gerekmektedir.}$$

EK-2. Gaz kromatografisi (GC) için kalibrasyon hesaplamaları

Katalitik test çalışmalarında yürütülen reaksiyon sonrası ürün akımı GC cihazında analiz edilmiştir. GC cihazı için kalibrasyon gazı içeriğinde molce %15 izobütan ve %15 izobüten bulunmaktadır. Kalibrasyon gazında bulunan bileşenlerin GC cihazında ölçülen piklere ait alanlar Çizelge 2.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Kalibrasyon gazındaki bileşenlerin GC cihazındaki alan değerleri

Bileşen	Alan (%)
C ₄ H ₁₀	510
C ₄ H ₈	259

β (kalibrasyon faktörü) reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin GC cihazında oluşturduğu piklerin alan değerleri kullanılarak hesap yapılmasını sağlar.

$\beta_{\text{izobütan}} = 1$ kabul edilmiştir.

$$\frac{\% \text{ Kalibrasyon alan}_{\text{izobütan}}}{\% \text{ Kalibrasyon alan}_{\text{izobüten}}} * \frac{\beta_{\text{izobütan}}}{\beta_{\text{izobüten}}} * \frac{n_{\text{izobütan}}}{n_{\text{izobüten}}} = 1$$

$$\frac{510}{259} * \frac{1}{\beta_{\text{izobüten}}} = 1, \quad \beta_{\text{izobüten}} = 1,97 \text{ olarak bulunur.}$$

Reaksiyon sonucu oluşan diğer ürünlere için de hesaplamalar yapılmış, bulunan β (kalibrasyon) faktörleri Çizelge 2.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Ürünlere ait β kalibrasyon faktörü değerleri

Bileşen	β kalibrasyon faktörü
H ₂	0,33
C ₃ H ₈	1,03
C ₃ H ₆	1,1
CH ₄	2,75
CO	1,92
CO ₂	2,65

EK-3. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerine ve gözenek çap dağılım eğrilerine ait veriler

Katalizörde kullanılan alümina desteğe ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm ve gözenek çap dağılım eğrilerine ait veriler Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2.'de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Alümina desteğe ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm veriler

P/P ₀	Hacim [cc/g] STP	P/P ₀	Hacim [cc/g] STP	P/P ₀	Hacim [cc/g] STP
2.41E-02	0.591111	6.74E-01	1.590318	6.78E-01	2.26542
5.37E-02	0.677691	6.98E-01	1.634126	6.51E-01	2.217068
7.45E-02	0.722787	7.29E-01	1.70366	6.23E-01	2.132599
9.88E-02	0.770275	7.49E-01	1.745722	5.94E-01	2.060876
1.24E-01	0.814926	7.78E-01	1.826414	5.71E-01	1.981114
1.50E-01	0.856296	8.02E-01	1.905188	5.46E-01	1.901855
1.76E-01	0.894898	8.28E-01	1.979843	5.22E-01	1.818596
2.01E-01	0.933052	8.51E-01	2.066719	4.97E-01	1.735188
2.26E-01	0.968052	8.73E-01	2.164836	4.75E-01	1.640858
2.52E-01	1.001574	8.97E-01	2.26616	4.52E-01	1.361253
2.77E-01	1.032883	9.26E-01	2.406951	4.19E-01	1.236744
3.01E-01	1.066981	9.52E-01	2.54404	4.01E-01	1.193022
3.27E-01	1.098108	9.77E-01	2.678089	3.75E-01	1.151025
3.52E-01	1.12837	9.97E-01	2.802379	3.49E-01	1.114111
3.77E-01	1.158225	9.75E-01	2.716469	3.22E-01	1.084469
4.01E-01	1.192281	9.52E-01	2.668701	2.98E-01	1.050799
4.27E-01	1.223623	9.26E-01	2.623589	2.73E-01	1.016991
4.52E-01	1.254623	8.96E-01	2.59862	2.48E-01	0.982849
4.75E-01	1.291657	8.75E-01	2.561953	2.24E-01	0.948062
5.01E-01	1.324281	8.48E-01	2.527796	1.98E-01	0.913454
5.26E-01	1.356914	8.23E-01	2.494843	1.74E-01	0.875756
5.52E-01	1.389605	7.95E-01	2.472306	1.49E-01	0.838744
5.74E-01	1.42937	7.74E-01	2.437173	1.25E-01	0.801546
6.00E-01	1.465312	7.49E-01	2.398271	1.00E-01	0.761164
6.25E-01	1.502738	7.24E-01	2.35933	7.60E-02	0.716858
6.48E-01	1.547839	7.01E-01	2.317975	4.75E-02	0.653685

EK_3. (devam) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerine ve gözenek çap dağılım eğrilerine ait veriler

Çizelge 3.2. Alümina desteğe ait gözenek çap dağılım verileri

Çap (Å)	Dv(logd) [cc/g]	Çap (Å)	Dv(logd) [cc/g]	Çap (Å)	Dv(logd) [cc/g]
11.73	9.78E-04	29.71	1.31E-01	68.46	3.81E-01
13.54	7.36E-02	31.44	2.17E-01	74.19	2.76E-01
15.03	7.61E-02	32.99	5.08E-01	81.13	2.16E-01
16.3	6.97E-02	34.95	9.90E-01	89.69	1.95E-01
17.53	7.37E-02	37.22	4.04E+00	99.07	1.92E-01
18.74	1.12E-01	39.21	1.18E+00	111.9	7.22E-02
19.94	1.58E-01	41.5	8.73E-01	129.69	1.06E-01
21.17	9.68E-02	44.04	8.95E-01	153.42	8.67E-02
22.45	1.26E-01	46.87	7.47E-01	183.52	9.69E-02
23.75	1.22E-01	49.87	8.52E-01	238.97	3.19E-02
25.11	1.16E-01	53.54	5.14E-01	348.61	4.62E-02
26.5	1.45E-01	58.16	6.10E-01	612.43	2.89E-02
28.02	5.01E-03	63.18	3.29E-01	3189.11	1.62E-02

EK_3. (devam) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerine ve gözenek çap dağılım eğrilerine ait veriler

K-Cr-S katalizörünün reaksiyon öncesine ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerine ve gözenek çap dağılım eğrilerine ait veriler Çizelge 3.3. ve Çizelge 3.4.te sunulmuştur.

Çizelge 3.3. K-Cr-S katalizörüne ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri

P/P ₀	Hacim [cc/g] STP	P/P ₀	Hacim [cc/g] STP	P/P ₀	Hacim [cc/g] STP
5.39E-02	50.522	6.97E-01	136.3016	6.53E-01	148.2126
1.07E-01	57.2187	7.47E-01	146.1063	5.96E-01	133.932
1.50E-01	61.9475	8.04E-01	158.7466	5.49E-01	121.794
1.99E-01	66.8754	8.47E-01	168.2769	5.00E-01	106.2655
2.49E-01	71.6591	8.99E-01	182.9172	4.45E-01	95.3271
2.99E-01	76.5948	9.51E-01	198.1162	3.97E-01	88.666
3.48E-01	81.5456	9.95E-01	215.7157	3.46E-01	82.8358
4.05E-01	87.8591	9.49E-01	208.9518	2.93E-01	77.6417
4.54E-01	94.6473	9.02E-01	201.6737	2.43E-01	72.4155
5.03E-01	101.8179	8.46E-01	191.3276	1.93E-01	67.0685
5.52E-01	109.3112	7.97E-01	180.3325	1.42E-01	61.6485
6.00E-01	117.8918	7.47E-01	169.1199	9.25E-02	55.7896
6.49E-01	126.5834	6.98E-01	159.4697		

Çizelge 3.4. K-Cr-S katalizörüne ait gözenek çap dağılım verileri

Çap (Å)	Dv(logd) [cc/g]
16.53	8.56E-02
19.02	1.14E-01
21.54	1.41E-01
24.17	1.52E-01
27.1	1.29E-01
30.36	1.93E-01
33.88	2.69E-01
38.12	4.72E-01
43.12	7.97E-01
48.67	5.90E-01
56.22	4.98E-01
65.59	4.32E-01
77.36	2.80E-01
94.52	2.68E-01
120.87	2.03E-01
174.66	1.09E-01
304.81	4.96E-02

EK-4. DR-UV-vis. analizlerinde kullanılan Digimizer programına ait veriler

DR-UV-vis. analizlerinde pikler altında kalan alanların hesaplanması için Digimizer programı kullanılmıştır. Farklı emdirme sırasıyla sentezlenen katalizörlerin alanları Çizelge 4.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Farklı emdirme sırasıyla sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesine ait Digimizer verileri

Katalizör	Alan
K-Cr-S	1359,62
Cr-K-S	433,731
Cr-K-E	737,098

Farklı akış hızlarında yürütülen reaksiyonlar sonrası DR-UV-vis analizleri yapılmıştır. Reaksiyon sonra K-Cr-S katalizörüne ait Degimizer verileri Çizelge 4.2.'de yer almaktadır.

Çizelge 4.2. K-Cr-S katalizörünün farklı akış hızlarında yürütülen reaksiyonlar sonrasına ait Degimizer verileri

WHSV	Alan
0,5 sa ⁻¹	356,7
0,3 sa ⁻¹	324,3

EK-5. Dönüşüm ve seçicilik değerlerinin hesaplanması

Bu bölümde, 600°C sıcaklığında ve 76 ml/dk (WHSV= 0,5 sa⁻¹) akış hızında yürütülen reaksiyonun 120.dakikasına ait dönüşüm ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Belirlenen reaksiyona ait alan değerleri Çizelge 5.1.'de yer almaktadır.

Çizelge 5.1. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlere ait alan değerleri (T= 600°C, WHSV= 0,5 sa⁻¹, t= 120.dakika)

Ürünler	Alan değerleri
İzobütan	10,524
İzobüten	29,05
Propan	25,6645
Propen	14,6675
Metan	14,1305
Karbondioksit	23,8685
Karbonmonoksit	25,238

Ürün akımındaki bileşenlerin akış hızları β kalibrasyon faktörü ile hesaplanmıştır. Bileşenlere ait β faktörü EK-2.'de yer almaktadır.

$$F_{İzobütan} = Alan_{İzobütan} * \beta_{İzobütan} = 10,524$$

$$F_{İzobüten} = Alan_{İzobüten} * \beta_{İzobüten} = 57,229$$

$$F_{Propan} = Alan_{Propan} * \beta_{Propan} = 26,434$$

$$F_{Propen} = Alan_{Propen} * \beta_{Propen} = 21,634$$

$$F_{Metan} = Alan_{Metan} * \beta_{Metan} = 38,859$$

$$F_{CO} = Alan_{CO} * \beta_{CO} = 45,828$$

$$F_{CO_2} = Alan_{CO_2} * \beta_{CO_2} = 66,881$$

Hesapları kolaylaştırmak adına bileşenlere harf tanımlanmıştır. Tanımlanan harfler Çizelge 5.2.'de gösterilmiştir.

EK-5. (devam) Dönüşüm ve seçicilik değerlerinin hesaplanması

Çizelge 5.2. Bileşenler için tanımlanan harfler

Bileşen	Tanımlanan harf
İzobütan	A
İzobüten	B
Propan	C
Propen	D
Metan	E
Karbonmonoksit	F
Karbondioksit	G

Başlangıçta bulunan izobütanın akış hızı (F_{A0}) karbon denkliği yapılarak hesaplanmıştır. Besleme akışında %15 izobütan, %15 izobüten bulunmaktadır. $F_{A0}=F_{B0}$ olduğu aşağıda gösterilmiştir.

$$\text{Ankaranın açık hava basıncı} = 685 \text{ mm Hg} * \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,901 \text{ atm}$$

$$R = 82,0575 \text{ cm}^3 \text{ atm/molK}$$

$$T = 20^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$MA_{\text{İzobütan}} = 58,12 \text{ g/mol}$$

$$MA_{\text{İzobüten}} = 56,11 \text{ g/mol}$$

$$\rho = \frac{P * MA}{R * T}$$

$$\rho_{\text{İzobütan}} = \frac{0,901 \text{ atm} * 58,12 \text{ g/mol}}{82,0575 \text{ cm}^3 \text{ atm/molK} * 298 \text{ K}} = 2,14 * 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{İzobüten}} = \frac{0,901 \text{ atm} * 56,11 \text{ g/mol}}{82,0575 \text{ cm}^3 \text{ atm/molK} * 298 \text{ K}} = 2,07 * 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$F_{A_0} = 76 \text{ mL/dk} * 0,15 * 2,14 * 10^{-3} \text{ g/cm}^3 * \frac{1 \text{ mol}}{58,12 \text{ g}} = 4,197 * 10^{-4} \text{ mol/dk}$$

$$F_{B_0} = 76 \text{ mL/dk} * 0,15 * 2,07 * 10^{-3} \text{ g/cm}^3 * \frac{1 \text{ mol}}{56,11 \text{ g}} = 4,205 * 10^{-4} \text{ mol/dk}$$

EK-5. (devam) Dönüşüm ve seçicilik değerlerinin hesaplanması

$$\frac{F_{A_0}}{F_{B_0}} \cong 1 \text{ olduğu gösterilmiştir.}$$

Karbon denkliği:

Giren bileşenler: F_{A_0}, F_{B_0}

Ürünler: $F_A, F_B, F_C, F_D, F_E, F_F, F_G$ (Bu değerler alan değerleri ile β faktörünün çarpılmasıyla elde edilmiştir.)

$$4 \cdot F_{A_0} + 4 \cdot F_{B_0} = 4 \cdot F_A + 4 \cdot F_B + 3 \cdot F_C + 3 \cdot F_D + F_E + F_F + F_G$$

$$F_{A_0} = 0,5 \cdot F_A + 0,5 \cdot F_B + (0,375) \cdot F_C + (0,375) \cdot F_D + (0,125) \cdot F_E + (0,125) \cdot F_F + (0,125) \cdot F_G$$

$$F_{A_0} = 121,44 \text{ (Başlangıçtaki izobütan akış hızı)}$$

$$\text{İzobütan dönüşümü} = \frac{F_{A_0} - F_A}{F_{A_0}} \cdot 100 = \frac{121,44 - 10,524}{121,44} = \%91,3$$

$$\text{İzobüten verimi} = \frac{F_B}{F_{A_0}} \cdot 100 = \%47,1$$

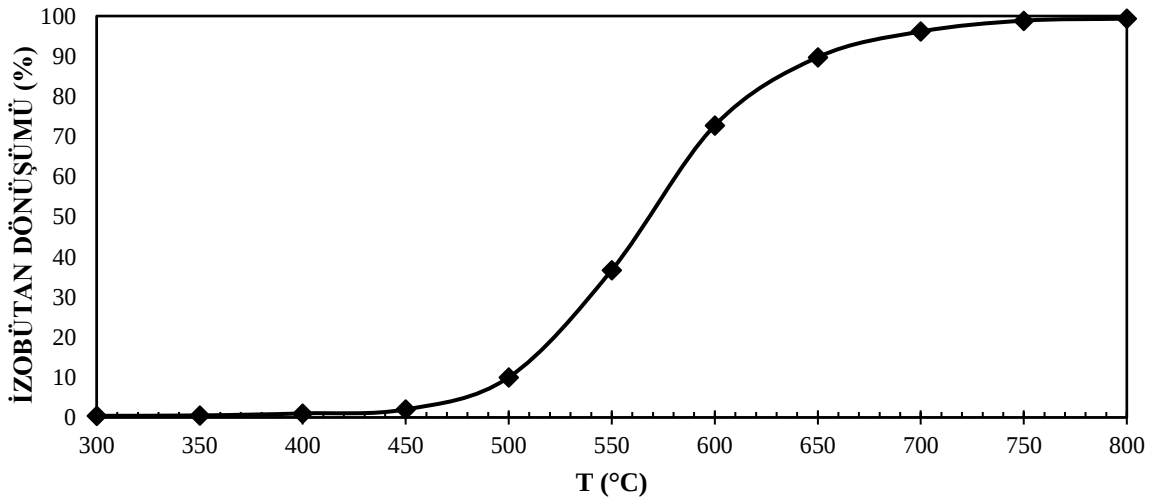
$$\text{Propan seçiciliği} = \frac{F_C}{F_{A_0} - F_A} \cdot 100 = \%23,8$$

$$\text{Propen seçiciliği} = \frac{F_D}{F_{A_0} - F_A} \cdot 100 = \%19,5$$

$$\text{Metan seçiciliği} = \frac{F_E}{F_{A_0} - F_A} \cdot 100 = \%35$$

EK-6. Denge hesaplamaları

Karışım gaz beslemesi ile yürütülen izobütan dehidrojenasyonu için denge hesaplamaları GASEQ programında yapılmıştır. Besleme akımında molce %15 izobütan, %15 izobüten, %15 H₂ ve %55 He bulunmaktadır. Denge hesaplamalarında ürün akımında ise besleme akımından farklı olarak propan, propen, metan, karbonmonoksit ve karbondioksit bulunmaktadır. Yapılan denge hesapları sonucunda elde edilen izobütan dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi Şekil 6.1’de sunulmuştur.



Şekil 6.1. İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonu için denge dönüşümü

Şekil 6.1’deki denge dönüşüm değerleri incelendiğinde, karışım gaz beslemesiyle yürütülen izobütan dehidrojenasyon reaksiyonunda izobütan dönüşüm değeri 550°C’de %37,7; 600°C’de ise %72,7 olarak bulunmuştur.

EK-7. Reaksiyon sonucunda elde edilen H₂ mol kesirleriÇizelge 7.1. Membran içi ile reaktör ortamı arasında basınç farkı yaratılarak yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen H₂ mol kesri (600°C, WHSV=0,5 sa⁻¹, ΔP=70 kPa)

Zaman (Dk)	Mol Fraksiyonu
5	0,0094
10	0,0024
15	0,0045
30	0,1536
45	0,0074
60	0,0032
75	0,0022
90	0,0006
105	0,0009
120	0,0198

Çizelge 7.2. Membran içi ile reaktör ortamı arasında basınç farkı yaratılmadan yürütülen reaksiyon sonucu elde edilen H₂ mol kesri (600°C, WHSV=0,5 sa⁻¹, ΔP=0)

Zaman (Dk)	Mol Fraksiyonu
5	0,0102
10	0,0052
15	0,0163
30	0,0077
45	0,0087
60	0,0056
75	0,0093
90	0,0128
105	0,0178
120	0,0128



Gazili olmak ayrıcalıktır