



**KROM VE MOLİBDEN İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA
DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN ETAN DEHİDROJENASYONUNDA
MİKRODALGA REAKTÖRDE İNCELENMESİ**

Pınar ÇİTLİ

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2019

Pınar ÇİTLİ tarafından hazırlanan “KROM VE MOLİBDEN İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN ETAN DEHİDROJENASYONUNDA MİKRODALGA REAKTÖRDE İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan: Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

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

.....

Üye: Prof. Dr. Kıralı MÜRTEZAOĞLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 01/10/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Pınar ÇİTLİ

01/10/2019

KROM VE MOLİBDEN İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA DESTEKLİ
KATALİZÖRLERİN ETAN DEHİDROJENASYONUNDA MİKRODALGA
REAKTÖRDE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Pınar ÇİTLİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 2019

ÖZET

Yüksek lisans tezi kapsamında, temiz ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olan hidrojen mezogözenekli alümina destekli katalizörler varlığında etan dehidrojenasyon reaksiyonu ile üretilmiştir. Etanın oksidatif olmayan dehidrojenasyonu ile CO_x içermeyen hidrojenin yanı sıra petrokimya endüstrisi için önemli bir hammadde olan etilenin üretimi de gerçekleştirilmiştir. Çalışmada mezogözenekli alümina (MA) destek malzemesi, hidrotermal (EISA) yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Katalizörlerin termal dayanımını arttırmak amacıyla malzemelerin yapısına zirkonyum tek kap yöntemi ile eklenmiştir. Etan dehidrojenasyonunda aktif olan krom ve molibden metalleri emdirme yöntemiyle mezogözenekli alümina ve zirkonyum içerikli alümina (Zr-MA) destek malzemelerinin yapısına yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivite test çalışmaları, konvansiyonel sistemlere göre daha verimli enerji kullanımı sağlayan mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon çalışmalarında, katalizörlerin yapısına farklı oranlarda yüklenen Zr, Cr ve Mo metallerinin katalizör aktivitesine etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, zirkonyumun yapıya eklemesi ile katalizör kararlılığının artmasının yanı sıra katalizör aktivitesi de artmıştır. Mo içerikli katalizörler, Cr içerikli katalizörlere göre daha yüksek aktiviteye ulaşmıştır. Aktivite test çalışmaları sonucunda belirlenen, en yüksek aktiviteyi gösteren 25Mo@10Zr-MA katalizörü varlığında reaksiyon sıcaklığının dönüşüme etkisi incelenmiştir. Ayrıca, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 650°C sıcaklıkta reaksiyon deneyleri yürütülmüştür. Konvansiyonel ısıtmalı sistemde 650°C’de 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörleri ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda sırasıyla %33 ve %43 etan dönüşümü elde edilirken, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde 450°C’de aynı katalizörler ile gerçekleştirilen test çalışmaları sonucunda etan dönüşümü sırasıyla %45 ve %53 değerlerine ulaşmıştır.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Krom, molibden, mezogözenekli alümina, hidrojen, etilen, mikrodalga ısıtmalı reaktör
Sayfa Adedi : 96
Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR

INVESTIGATION OF MESOPOROUS ALUMINA SUPPORTED CHROMIUM AND
MOLYBDENUM CATALYSTS IN DEHYDROGENATION OF ETHANE IN
MICROWAVE REACTOR

(M. Sc. Thesis)

Pınar ÇİTLİ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2019

ABSTRACT

In the scope of M.Sc. thesis, hydrogen, which is a clean and sustainable energy source, was produced by the dehydrogenation reaction of ethane in the presence of mesoporous alumina supported catalysts. Not only CO_x-free hydrogen was produced by non-oxidative dehydrogenation of ethane, but also ethylene, which is an important raw material for the petrochemical industry was produced. In this study, mesoporous alumina (MA) support materials were synthesized using the hydrothermal (EISA) method. Zirconium was added to the catalyst structure by one-pot synthesis method to increase the thermal stability of the catalysts. Chromium and molybdenum, which are active metals in the ethane dehydrogenation, are loaded into the structure of mesoporous alumina and zirconium-alumina (Zr-MA) by impregnation method. Characterization techniques such as N₂ adsorption-desorption, XRD, pyridine adsorbed DRIFTS and SEM-EDS analysis were performed to determine the structural and physical properties of the catalysts. The activity tests of the catalysts were initially carried out at low temperature in the microwave heated reactor system, which is achieved more efficient energy utilization than the conventional heating system. The effect of Zr, Cr and Mo metals loaded on catalysts in different ratios on catalyst activity was investigated. As a result of the activity tests, addition of zirconium to the structure increased catalyst activity as well as stability. Mo containing catalysts showed higher activity than Cr containing catalysts. The effect of reaction temperature on conversion was investigated in the presence of 25Mo@10Zr-MA catalyst, which showed the highest activity in previous studies. Furthermore, some activity tests were further carried out at 650°C in the conventionally heated reactor system. The activity test results have shown that ethane conversion over 5Cr@10Zr-MA and 5Mo@10Zr-MA catalysts at 450°C in the microwave heated reactor system reached to 45% and 53%, while the conversion over the same catalysts at 650°C in the conventionally heated reactor system was obtained as 33% and 43%, respectively.

Science Code	: 91209
Key Words	: Chromium, molybdenum, mesoporous alumina, hydrogen, ethylene, microwave heated reactor
Page Number	: 96
Supervisor	: Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her konuda yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nuray OKTAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bilgileriyle yol gösteren Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU ve Sayın Prof. Dr. Timur DOĞU'ya içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bana her konuda yol gösteren, her zaman destek ve yardımcı olan Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a teşekkürü bir borç bilirim. İçtenlikle yardımlarından ve yakınlığından dolayı Arş. Gör. Birce PEKMEZCİ KARAMAN'a çok teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen ve bugünlere gelmemde büyük katkıları olan annem Türkan ÇİTLİ, babam Bedri ÇİTLİ ve kardeşim Utku ÇİTLİ'ye çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca benden yardım ve desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Dolunay ESLEK KOYUNCU, Arş. Gör. Dr. Emine KAYA EKİNCİ ve Arş. Gör. Dr. Mehmet TAŞDEMİR hocalarıma çok teşekkür ederim. Bu süreçte birlikte çalışmaktan keyif aldığım, bana her zaman yardımcı ve destek olan Büşra ERYILDIRIM'a teşekkürü bir borç bilirim. Kinetik Laboratuvarında her zaman destek ve yakınlıklarını hissettiğim, birlikte çalışma fırsatı yakaladığım arkadaşlarım Merve ÇELİK, Pelin YAĞANOĞLU, Merve AKCA ve Hale AKANSU'ya, yardım ve desteklerinden dolayı Şahika ÖZEL ve Nurbanu ÇAKIRYILMAZ'a ve bu süreçte desteğinden dolayı lisanstan beri yakın arkadaşım olan Nida ARASAN'a teşekkür ederim.

Son olarak, bu çalışma için sağladıkları maddi desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: 06/2018-13) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Etan Dehidrojenasyon Reaksiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar	3
2.2. Mezogözenekli Alümina Destek Malzemesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	9
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	13
3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları.....	13
3.1.1. Saf alümina (MA) destek malzemesinin sentezi.....	14
3.1.2. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin sentezi	15
3.1.3. Zr içerikli alümina katalizörlerinin sentezi	16
3.1.4. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin sentezi.....	17
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	19
3.2.1. X-Işını kırınım (XRD) analizleri.....	19
3.2.2. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri	21
3.2.3. Piridin adsorplanmış katalizörlerin DRIFTS analizleri	21
3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri	21
3.2.5. Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) ve “mapping” analizleri.....	21

3.2.6. Termogravimetrik analizler (TGA).....	21
3.3. Aktivite Test Çalışmaları	22
3.3.1. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi	23
3.1.2. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi.....	25
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	29
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	29
4.1.1. Mezogözenekli alümina (MA).....	29
4.1.2. MA destekli Cr içerikli katalizörler	32
4.1.3. Zr-MA malzemelerinin karakterizasyonu.....	37
4.1.4. 10Zr-MA destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin karakterizasyonu.....	41
4.2. Etan Dehidrojenasyonu Aktivite Test Sonuçları	48
4.2.1. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen aktivite test sonuçları	50
4.2.2. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen aktivite test sonuçları	65
4.2.3. Reaksiyon sonrası gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları.....	68
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	75
EKLER.....	79
EK-1. Etan dönüşümü, ürün seçiciliği ve ürün veriminin belirlemesi amacıyla yapılan örnek hesaplama	80
EK-2. Hekzagonal α -Zr'a ait X-ışını kırınım verisi.....	83
EK-3. Cr ₂ O ₃ 'e ait X-ışını kırınım verisi	85
EK-4. MoO ₂ 'e ait X-ışını kırınım verisi	87
EK-5. Molibdenin kristal boyutunu belirlemek için yapılan örnek hesaplama	88
EK-6. Katalizörlere ait EDS Spektrumları.....	89
EK-7. Termodinamik denge dönüşümü.....	92

Sayfa

EK-8. Reaksiyon sonucu oluşan naftalin ve türevlerinin GC-MS analiz sonuçları.....	93
ÖZGEÇMİŞ	95

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin adlandırılması, sentez yöntemleri ve içerdikleri metal miktarı	19
Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlere reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası uygulanan karakterizasyon çalışmaları	22
Çizelge 3.3. Katalizörlerin aktivite test çalışmalarının gerçekleştirildiği reaksiyon sistemleri.....	26
Çizelge 4.1. MA malzemesinin fiziksel özellikleri.....	29
Çizelge 4.2. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin fiziksel özellikleri.....	32
Çizelge 4.3. γ -Al ₂ O ₃ 'ya ait X-ışını kırınım verisi.....	36
Çizelge 4.4. Zr-MA malzemelerinin fiziksel özellikleri.....	37
Çizelge 4.5. Cr ve Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin fiziksel özellikleri	42
Çizelge 4.6. 5Cr@10Zr-MA katalizörünün EDS analiz sonucu.....	46
Çizelge 4.7. Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin EDS analiz sonucu.....	46
Çizelge 4.8. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde elde edilen etan dönümleri ve ürün seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2) ..	67

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Mezogözenekli alümina destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi	15
Şekil 3.2. 5Cr@MA katalizörünün emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi	16
Şekil 3.3. 10Zr-MA malzemesinin tek kap yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi	17
Şekil 3.4. 5Mo@10Zr-MA katalizörünün emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi	18
Şekil 3.5. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminin şematik gösterimi	24
Şekil 3.6. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminin şematik gösterimi	26
Şekil 4.1. MA destek malzemesinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi	30
Şekil 4.2. MA destek malzemesinin gözenek çap dağılım grafiği	30
Şekil 4.3. MA destek malzemesinin dar açı aralığında X-ışını kırınım deseni	31
Şekil 4.4. MA destek malzemesinin DRIFT spektrumu	32
Şekil 4.5. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi	33
Şekil 4.6. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin gözenek çap dağılımları	34
Şekil 4.7. 10Cr@MA katalizörünün a)adsorpsiyon b)desorpsiyon gözenek çap dağılım grafiği	34
Şekil 4.8. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin geniş açı aralığında X-ışını kırınım desenleri	35
Şekil 4.9. MA ve 5Cr@MA katalizörlerinin DRIFT spektrumları	37
Şekil 4.10 Zr-MA malzemelerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi	38
Şekil 4.11. Zr-MA malzemelerinin gözenek çap dağılımları	39
Şekil 4.12. 50Zr-MA malzemesinin a)adsorpsiyon b)desorpsiyon gözenek çap dağılım grafiği	39
Şekil 4.13. Zr-MA malzemelerinin geniş açı aralığında X-ışını kırınım desenleri	40
Şekil 4.14. MA ve 10Zr-MA malzemelerinin DRIFT spektrumları	41
Şekil 4.15. Cr ve Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi	43

Şekil	Sayfa
Şekil 4.16. Cr ve Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin gözenek çap dağılımları....	43
Şekil 4.17. Cr ve Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin geniş aç aralığında X-ışını kırınım desenleri	44
Şekil 4.18. MA, 10Zr-MA, 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin DRIFT spektrumları	45
Şekil 4.19. MA, 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri varlığında zamana karşı elde edilen etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2)	51
Şekil 4.20. MA, 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri ile elde edilen ürün dağılımları (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2).....	52
Şekil 4.21. MA, 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri varlığında zamana karşı elde edilen a) H ₂ b) C ₂ H ₄ c) CH ₄ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2).....	53
Şekil 4.22. MA, 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri varlığında elde edilen a) H ₂ b) C ₂ H ₄ c) CH ₄ verimi (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2).54	54
Şekil 4.23. MA, 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri varlığında elde edilen zamana karşı etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2)	55
Şekil 4.24. MA, 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri ile elde edilen ürün dağılımları (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2).....	56
Şekil 4. 25. MA, 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri varlığında zamana karşı elde edilen a) H ₂ b) C ₂ H ₄ c) CH ₄ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2).....	56
Şekil 4.26. MA, 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri varlığında elde edilen a) H ₂ b) C ₂ H ₄ c) CH ₄ verimi (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2).57	57
Şekil 4.27. 5Cr@MA ve 5Cr@10Zr-MA katalizörleri varlığında elde edilen zamana karşı etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2)	58
Şekil 4.28. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörler varlığında elde edilen zamana karşı etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2).....	59
Şekil 4.29. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörler ile elde edilen ürün dağılımları (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2)	60
Şekil 4.30. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörler varlığında elde edilen zamana karşı a) H ₂ b) C ₂ H ₄ c) CH ₄ d) C ₂ H ₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g _{kat} , C ₂ H ₆ /Ar: 1/2)	61

Şekil**Sayfa**

- Şekil 4.31. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörler varlığında elde edilen zamana karşı a) H₂ b) C₂H₄ c) CH₄ d) C₂H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2) 62
- Şekil 4.32. 5Mo@10Zr-MA katalizörünün aktivite test tekrarı sonucunda elde edilen hata grafiği (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2) 63
- Şekil 4.33. 25Mo@10Zr-MA varlığında sıcaklığa karşı elde edilen etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450-650°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)..... 64
- Şekil 4.34. 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile sıcaklığa karşı elde edilen ürün seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 450-650°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)..... 65
- Şekil 4.35. Konvansiyonel sistemde MA, 10Zr-MA, 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörleri ile elde edilen etan dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)..... 66
- Şekil 4. 36. 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörleri varlığında konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde elde edilen etan dönüşümleri (Konvansiyonel sistem reaksiyon koşulları: 650°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2, mikrodalga sistem reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2) 68
- Şekil 4.37. 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin TG analiz sonucu 69

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Konvansiyonel ısıtma ve mikrodalga ısıtma mekanizmaları.....	7
Resim 2.2. Mezogözenekli alüminanın EISA yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi....	10
Resim 4.1. 5Cr@10Zr-MA katalizörünün 50.000 büyütmede SEM görüntüsü.....	46
Resim 4.2. a) 5Mo@10Zr-MA b) 25Mo@10Zr-MA katalizörlerinin 50.000 büyütmede SEM görüntüleri.....	47
Resim 4.3. 5Mo@10Zr-MA katalizörünün 20.000 büyütmede a) SEM fotoğrafı b) Al haritası c) Mo haritası d) O haritası e) Zr haritası.....	48
Resim 4.4. Mikrodalga ısıtmalı reaktörde katalizör yatağı.....	50
Resim 4.5. a) 450°C b) 550°C c) 650°C sıcaklıklarda 25Mo@10Zr-MA katalizörü üzerinde oluşan mikrop plazmalar	64
Resim 4.6. 5Cr@10Zr-MA katalizörünün a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası, 5Mo@10Zr-MA katalizörünün c) reaksiyon öncesi d) reaksiyon sonrası 50.000 büyütmede SEM görüntüleri.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

d	Düzlemler arasındaki mesafe
L	Kristal parçacık boyutu
n	Kristal şekil faktörü
S_i	i ürününün seçiciliği
V_i	i ürününün verimi
X_{C₂H₆}	Etan dönüşümü
β	Kalibrasyon sabiti
ΔH°₂₉₈	Reaksiyon entalpisi
θ	Kırınım açısı
λ	X-ışınlarının dalga boyu

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyne-Halenda
EISA	Evaporation-Induced Self-Assembly
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
GC	Gaz kromatografı
MA	Mezogözenekli alümina
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Dünyada her geçen yıl gelişen teknoloji ile birlikte artan enerji ihtiyacı, yeni ve temiz enerji üretim kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Hidrojen enerjisi son zamanlarda temiz ve sürdürülebilir enerji kaynakları arasında önem kazanmıştır. 1975 yılından bu yana hidrojene olan talep üç kattan fazla artmıştır [1]. Günümüzde içten yanmalı motorlara alternatif hale gelen proton değişim membran (PEM) yakıt hücrelerinde, enerji kaynağı olarak hidrojen kullanılmaktadır. Hidrojen üretimi çoğunlukla buharlı reformlanma reaksiyonları, doğal gazın ve fosil kaynaklı yakıtların kısmı oksidasyonu, su gazı reaksiyonu gibi yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Ancak, bu yöntemlerin kullanımı sonucu CO_x gazlarınca zengin hidrojen içerikli gaz karışımları elde edilmektedir. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan Pt bazlı elektrolizörlerin CO varlığında zehirlendiği bilinmektedir. Bu nedenle, PEM yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörün zehirlenmemesi için CO derişiminin 10 ppm'nin altında olmalıdır. Sera gazı emisyonlarının azaltılması hidrojenin yakıt pili uygulamalarında hammadde olarak kullanılması için büyük önem taşımaktadır [2,3].

Temiz ve sürdürülebilir enerji kaynakları arasında önem kazanan hidrojenin üretimi için alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar, hidrokarbonların oksijensiz ortamda parçalanma reaksiyonu ile tek adımda, sera gazı içermeyen saf hidrojen elde edilebildiğini göstermektedir. Doğal gaz bileşiminde bulunan etan ile oksijensiz ortamda bu reaksiyonun gerçekleştirildiği çalışmalar oldukça sınırlıdır. Hidrojen üretiminin etanın oksidatif olmayan dehidrojenasyon reaksiyonu ($C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$, $\Delta H^\circ=136,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ile gerçekleştirilmesi mümkündür. Hidrojenin yanı sıra, etanın dehidrojenasyon reaksiyonu sonucunda oluşan diğer bir ürün ise etilendir. Oldukça değerli bir ürün olan etilen; birçok petrokimyasal madde üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır [4].

Endotermik bir reaksiyon olan etan dehidrojenasyon reaksiyonun gerçekleştirilmesi için yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, literatürde bu reaksiyon ile yapılan çalışmalar genellikle konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinin aksine elektromanyetik enerjinin doğrudan ısıya dönüştürülerek sadece katalizör yüzeyinin ısıtılması ile daha az enerji harcanarak mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde reaksiyonlar gerçekleştirilebilmektedir. Mikrodalga

enerjisi ile sağlanan ısıtmanın diğer bir avantajı ise katalizör yatağında homojen sıcaklık dağılımı sağlanmasıdır [5,6].

Tez çalışması kapsamında, etanın dehidrojenasyon reaksiyonu ile hidrojen üretimini gerçekleştirmek amacıyla alümina destekli katalizörler geliştirilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda, alümina destek malzemeleri ile hazırlanan katalizörler etan dehidrojenasyon reaksiyonunda aktif rol oynadığı görülmüştür. Bu amaçla, mezogözenekli alümina (MA) destek malzemesinin sentezi, “EISA” olarak adlandırılan hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin hidrotermal kararlılığını arttırmak amacıyla destek malzemesinin yapısına tek kap yöntemi ile zirkonyum eklenmiştir. Krom metalinin etan dehidrojenasyon reaksiyonunda oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle, katalizör aktivitesini arttırmak amacıyla krom ve diğer bir aktif metal olan molibden, katalizör yapısına emdirme yöntemi yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmeden önce, fizikokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS ve SEM-EDS gibi bazı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri etan dehidrojenasyon reaksiyonunda mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde 450°C sıcaklık, 1 bar basınç, 1/2 besleme (etan/argon) oranı ve 18 000 ml/g.sa akış hızı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde gerçekleştirilen deneylerde zirkonyum, krom ve molibden metallerin ve bu metallerin miktarlarının aktivite üzerine etkisi test edilmiştir. En yüksek aktiviteyi gerçekleştiren 25Mo@10Zr-MA katalizörü varlığında 450-650°C aralığında reaksiyon sıcaklığının etan dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalara ek olarak, konvansiyonel ısıtmalı reaksiyon sisteminde bazı aktive test çalışmaları yürütülmüştür. Konvansiyonel reaksiyon sisteminde reaksiyonlar 650°C sıcaklık, 1 bar basınç, 1/2 besleme (etan/argon) oranı ve 18 000 ml/sa.g_{kat} akış hızında test edilmiştir. Konvansiyonel sistemde aktivite test çalışmaları gerçekleştirilen katalizörlerin reaksiyon sırasında kok oluşumunu tayin etmek amacıyla reaksiyon sonrası TG ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

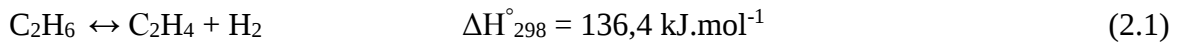
Yüksek lisans tezi kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucu elde edilen veriler “The 4th International Hydrogen Technologies Congress” (IHTEC-2019)’de sunulmuştur.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

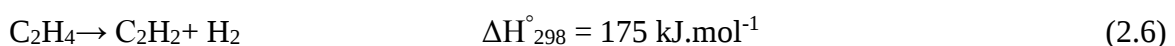
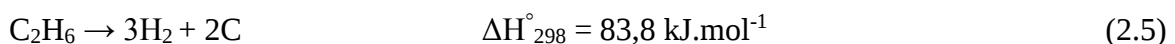
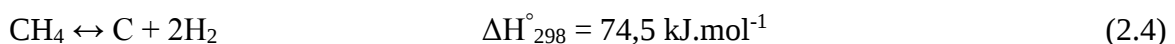
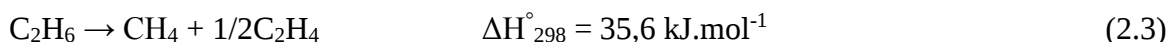
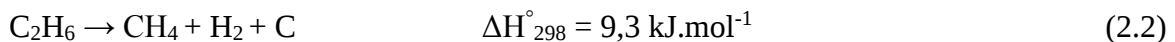
Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan literatür araştırması iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde etan dehidrojenasyon reaksiyonu ile hidrojen ve etilen üretimi, ikinci bölümde ise destek malzemesi olarak kullanılan mezogözenekli alümina malzemesi ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalar özetlenmiştir.

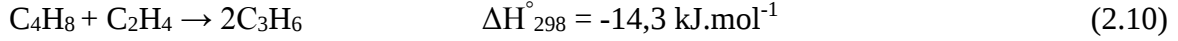
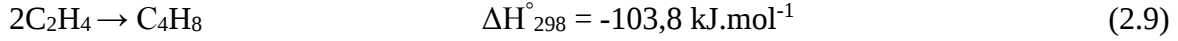
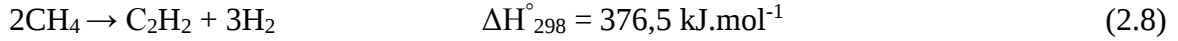
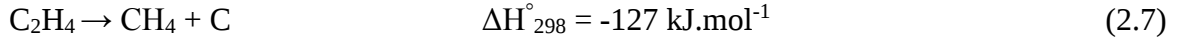
2.1. Etan Dehidrojenasyon Reaksiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Hidrojen, hem temiz bir enerji kaynağı olması hem de yakıt pillerinde kullanımı ile büyük miktarda elektrik üretimi sağlayabilmesiyle gündeme gelmiştir [7]. CO_x gazları içermeyen hidrojen üretimi hidrojenin yakıt pili uygulamalarında hammadde olarak kullanılabilmesi için oldukça önemlidir. Etanın oksidatif olmayan dehidrojenasyon reaksiyonu ile CO_x içermeyen hidrojen üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Etanın dehidrojenasyon reaksiyonu endotermik bir reaksiyon (Eşitlik 2.1) olup, bu reaksiyon sonucu bir mol etandan bir mol hidrojen ve bir mol etilen oluşmaktadır.

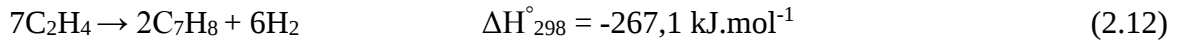
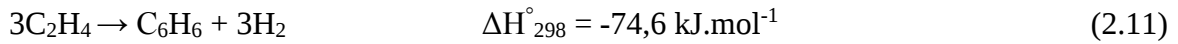


Etilen; düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen, polyester, polistiren ve polivinil klorür (PVC) gibi polimerlerin üretimde ham madde olarak, büyük hidrokarbonlu ürünlerin üretiminde ara madde olarak, petrokimya endüstrisinde ana bileşen olarak kullanılmaktadır. Etilen oksit, etilen diklorür, etil alkol, vinil asetat ve etil benzene gibi birçok değerli kimyasalın üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [8-10]. Etan dehidrojenasyonun gerçekleşmesi sırasında oluşabilecek yan reaksiyonlar Eşitlik 2.2-2.10'da verilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu metan ve kok oluşumunun yanı sıra, asetilen, propilen ve bütün yan ürünleri de oluşabilmektedir.





Etilenin aromatzasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sonucunda, benzen ve toluen gibi aromatik bileşikler oluşabilmektedir (Eşitlik 2.11 ve Eşitlik 2.12).



Gerçekleştirilen çalışmalarda, etan dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörler genellikle Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, Re, Ir ve Pt geçiş metallerini içermektedir. Geçiş metallerinin yanı sıra, literatürde gerçekleştirilen bazı çalışmalarda ise Ga, In ve Sn ara geçiş metallerinin kullanıldığına rastlanılmıştır. Bu metaller arasında doğada fazla miktarda bulunan ve soy metallere göre daha ucuz olan krom metali, etan dehidrojenasyon reaksiyonun gerçekleştirildiği birçok çalışmada kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, krom içerikli katalizörlerin oldukça yüksek aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Etan dehidrojenasyonunda aktivite test çalışmaları gerçekleştirilen katalizörlere destek malzemesi olarak ise genellikle metal-oksit, zeolit, silika ve alümina gibi malzemelerin kullanıldığı görölmüştür [3, 10-25].

Etan dehidronasyonunda farklı geçiş metallerin katalizör aktivitesine etkisi Tsyganok ve diğerlerinin (2007) gerçekleştirdiği çalışmada incelenmiştir. Mg-Al oksit karışımı destekli farklı geçiş metalleri (Cr, Fe, Co, Ni, Cu) içeren katalizörler varlığında 700°C sıcaklıkta etandan etilen ve hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön çalışmalarda Cr içerikli malzemelerin fark edilebilir bir şekilde yüksek etan dönüşümü gösterdiği görölmüştür. Aktivite test çalışması sonucunda elde edilen yüksek etilen seçiciliğinin yanı sıra, kok oluşumunun düşük olduğu görölmüştür. %80 etan dönüşümü ve düşük kok oluşumuyla en iyi katalitik aktiviteyi Cr/MgAlO_x katalizörü göstermiştir [11]. Tsyganok ve diğerlerinin (2007) gerçekleştirdiği bir diğer çalışmada, Cr-Mg-Al ve Cr-Mg oksit katalizörlerinin 700°C sıcaklıkta etanın oksidatif olmayan dehidrojenasyonu ile etilen üretimine etkisi

çalışılmıştır. Cr içerikli katalizörler katalizörlerini “layered double hydroxide” (LDH) sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. XRD, XRF, XPS ve TPO teknikleri kullanılarak katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cr-Mg-Al katalizörü %30 etan dönüşümü ve %71 etilen seçiciliği ile en yüksek aktiviteyi sergilemiştir. Ayrıca, bu katalizör ile gerçekleştirilen çalışmada oldukça düşük kok oluşumu gözlenmiştir [12].

Metal-oksit destekli katalizörler ile gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, Rovik ve diğerleri (2009) $MgAl_2O_4$ destekli katalizörler varlığında Ni, Ru, Rh, Pd gibi farklı geçiş metalleri ve Ag metalinin etan dehidrojenasyonu sırasında karbon oluşumu üzerine etkisini incelemişlerdir. Aktivite test çalışmaları $550^{\circ}C$ sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Tüm katalizör ile reaksiyonun ilk dakikasında %100 etan dönüşümüne ulaşılmıştır, ancak karbon oluşumu nedeniyle deaktivasyon gözlemlenmiştir. Karbon oluşumu sonucunda, katalizörler üzerinde kok ve metan oluşumu meydana gelmiştir. Kok oluşumu ile katalizörlerin aktif bölgelerinin kapandığı tespit edilmiştir. Katalizör yapısına Ag ve Ni metallerinin birlikte ilavesiyle kok oluşumu önemli ölçüde azaltıldığı rapor edilmiştir [13].

Chin ve diğerleri (2006) Ni/SiO_2 katalizörünün aktivitesini $450-650^{\circ}C$ sıcaklık aralığında etanın parçalanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Reaksiyon çalışmaları sonucunda, $500^{\circ}C$ ’de en iyi hidrojen seçiciliği elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile etan dönüşümü ve hidrojen seçiciliğinde artış görülmüştür. Ancak, hidrojenin yanı sıra yan ürün olarak yüksek miktarda metan ve filament karbon oluşumu gerçekleşmiştir [2]. Literatürde gerçekleştirilen diğer çalışmada ise Shen ve arkadaşları (2007) monometalik Ni ve bimetalik Fe-Ni katalizörünün katalitik aktivitesini $500, 650$ ve $700^{\circ}C$ sıcaklıkta test etmişlerdir. $500^{\circ}C$ sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmada $Ni/Mg(Al)O$ yüksek aktivite ve kararlılık göstererek %100 etan dönüşümüne ulaşmıştır. Etanın hacimce %20’si hidrojene dönüşürken %80’i ise metana dönüşmüştür. Fe-Ni/ $Mg(Al)O$ katalizörü $650^{\circ}C$ ‘de en iyi performansı göstermiştir. Reaksiyon sonundaki ürün dağılımı hacimce %65 hidrojen, %20 metan ve %25 reaksiyona girmeyen etandan oluşmaktadır. Ürün olarak elde edilen karbon, karbon nanotüp formunda olup 3 farklı reaksiyon sıcaklığında da üretilmiştir. Fakat karbon nanotüp morfolojisi hem katalizör bileşimine hem de reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir [3].

Rao ve diğerlerinin (2009) gerçekleştirdiği çalışmada, gözenekleri genişletilmiş MCM-41 destekli farklı değerliklere sahip krom oksit katalizörlerini üç farklı yöntem ile

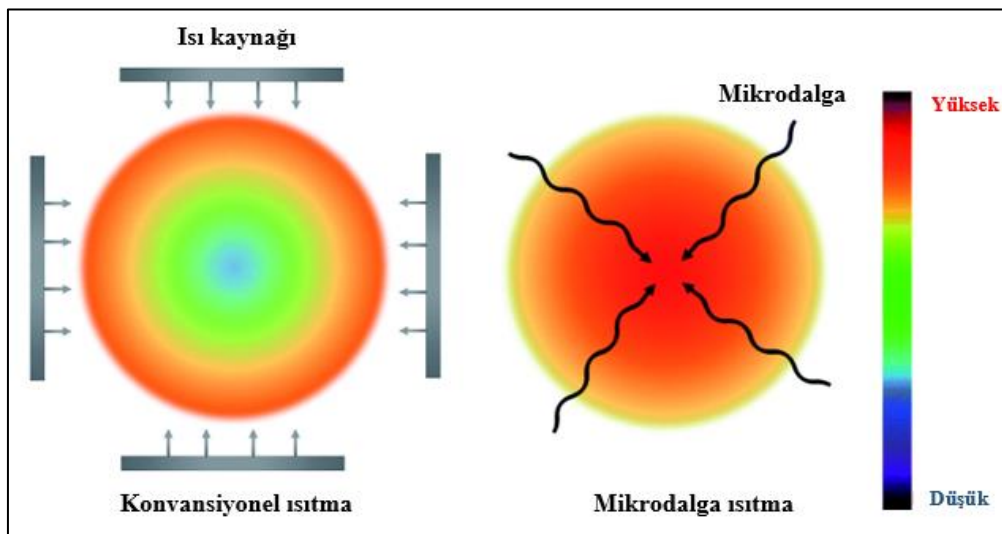
sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin aktivite testleri, etan dehidrojenasyon reaksiyonunda gerçekleştirilmiştir. Aktivite testleri sonucunda; kromun değerliğinin ve sentez yönteminin etan dönüşümünü ve kok oluşumunu etkilediğini ortaya koymuşlardır. Tüm katalizörlerin etilene seçici olduğu belirtilmiştir. 650°C sıcaklıkta, kütlece %5 krom içeren Cr/PE-MCM-41 katalizörü varlığında gerçekleştirilen test sonucunda, %23 etan dönüşümü ve yaklaşık %99 etilen seçiciliği elde edilmiştir. Cr/PE-MCM-41 katalizörünün en iyi katalitik aktiviteyi ve kararlılığı gösterdiği belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda, katalizörlerin yapısında Cr(II), Cr(III) ve Cr(IV) gibi farklı değerliklerde krom tespit edilmiştir. Bu üç farklı krom türünden, en aktif olanı Cr(III) olarak belirlenmiştir [15].

Heracleous ve Lemonidou (2006) gerçekleştirdikleri çalışmada, molibden ve alüminanın etan dehidrojenasyonuna etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ varlığında oksidatif ve oksidatif olmayan etan dehidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ malzemesinin etan oksidasyonunda aktif olduğunu, MoO_x 'in ise oksidatif etan dehidrojenasyonunda aktif olduğu görülmüştür. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ malzemesi etanın oksidasyon reaksiyonunda CO_x oluşumuna neden olduğu görülmüştür. Alümina ile gerçekleştirilen etan dehidrojenasyon reaksiyonunda ise kok oluşumu meydana gelmiştir. Molibden fazının ise etilen oluşumunu etkilediği görülmüştür. Molibden varlığında, başlangıçta yüksek olan etilen seçiciliğinin etilen oksidasyonun gerçekleşmesi sonucu seçiciliğin azaldığı bildirilmiştir [19].

Literatürde, zeolitlerin destek olarak kullanıldığı çalışmalarda etan aromatzasyon reaksiyonu baskın olarak gerçekleştiği bildirilmiştir [10, 22-24]. Ji ve diğerleri (2018), fosfor içerikli Mo/ZSM5 katalizörünün oksidatif olmayan etan dehidrojenasyonunda kararlılığını ve aktivitesini incelemişlerdir. Mo/ZSM5 yapısına kütlece %1 ve %2,5 oranlarında P yüklenmiştir. Katalizör yapısına kütlece %1 P ilavesi ile katalizör aktivitesi ve etilen seçiciliği artmıştır. Ancak, %2,5 P içeren 2.5P-Mo/ZSM5 katalizörü daha kararlı bir aktivite göstermiştir. 2.5P-Mo/ZSM5 katalizörü ile etan dehidrojenasyonu sonucu oluşan etilen ve BTX (benzen, toluen ve ksilen) veriminin arttığı görülmüştür. Katalizör yapısına P ilavesi ile etilen seçiciliği arttığı ve kok oluşumunun azaldığı bildirilmiştir [10]. Chen ve diğerleri (2018) çalışmalarında, etan ve propanın aromatzasyon reaksiyonunu incelemişlerdir. Etanın aromatzasyonu ZSM-5 katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 600°C sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmada, Pt ve Mo içeren ZSM-5 katalizörü varlığında etilen ve aromatik

bileşikler (benzen ve toluen) üretilmiştir. Yüksek etan dönüşümü ve metan seçiciliğine Pt/ZSM-5 zeoliti ile ulaşılrken, yüksek etilen seçiciliği Mo/ZSM-5 zeoliti varlığında gerçekleştirilen aktivite test çalışması sonucunda elde edilmiştir [24].

Endotermik bir reaksiyon olan etan dehidrojenasyon reaksiyonun gerçekleşebilmesi için yüksek enerjiye ihtiyaç vardır. Literatürde yapılan çalışmalarda, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinin aksine sadece katalizör yüzeyinin ısıtılması ile daha az enerji harcanarak mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde düşük enerji kullanımı ile reaksiyonların gerçekleşebildiği gösterilmiştir [25-29]. Konvansiyonel ısıtma; bir malzemenin yüzeyinden merkezine doğru iletim, konveksiyon ve radyasyon yoluyla ısı aktarımı ile gerçekleşir. Mikrodalga ısıtma ise; elektromanyetik enerjinin mikrodalga ışıması altındaki malzemeler tarafından etkin bir şekilde absorblanarak, bu enerjinin belirli frekanslarda termal enerjiye dönüştürülmesidir. Mikrodalga ışınlarını absorplayan malzemeler genellikle dielektrik olarak adlandırılmaktadır. Mikrodalga enerjisi ile ısı, malzemelerin iç hacminden üretilmektedir. Mikroplazma adı verilen sıcak noktaların oluşması nedeniyle malzemenin sıcaklığı, ölçülebilen sıcaklıktan çok daha yüksektir. Mikrodalga alanının homojen olmaması ve malzemenin dielektriksel özellikleri, malzeme üzerinde sıcak noktaların oluşumunu etkilemektedir. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma sırasında gerçekleşen farklı ısıtma mekanizmaları Resim 2.1’de verilmiştir. Konvansiyonel ısıtmanın aksine, mikrodalga ısıtma ile malzemenin merkezi çok daha yüksek sıcaklığa ulaşabilir. Mikrodalga ısıtma, konvansiyonel ısıtmaya göre düşük enerji kullanımı ile sağlamanın yanı sıra oldukça hızlı ve verimlidir [6].



Resim 2.1. Konvansiyonel ısıtma ve mikrodalga ısıtma mekanizmaları [6]

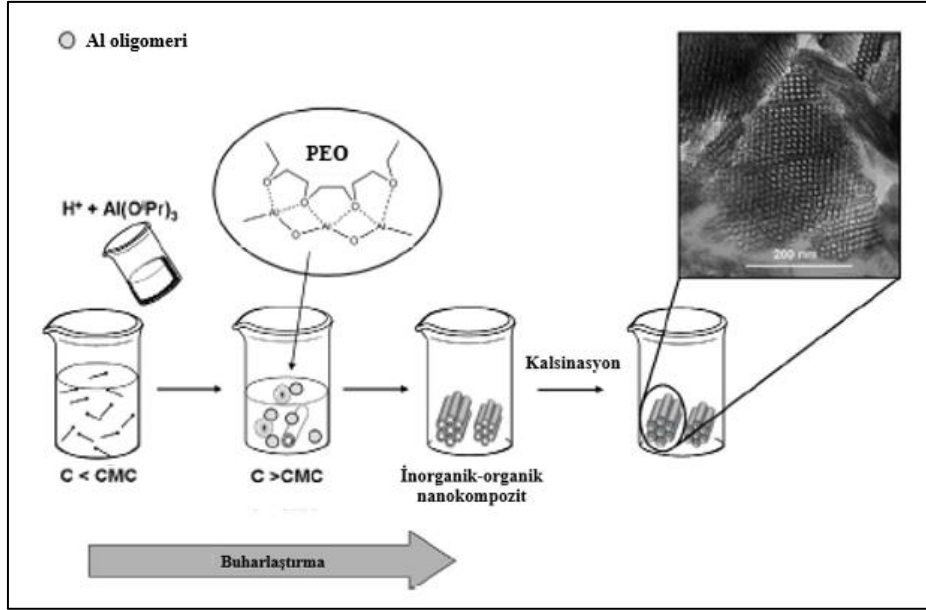
Literatürde mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemi kullanılarak etan dehidrojenasyon reaksiyonu üzerine gerçekleştirilen çalışmalar oldukça sınırlıdır. Kim ve diğerleri (2001) farklı dielektrik katsayısına sahip katalizörler varlığında etan dehidrojenasyonu ile etilen üretimini mikrodalga ısıtılmalı reaktör kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Çeşitli karbon türevlerinin, Fe_2O_3 ve CuO paramanyetik malzemelerinin, yüksek termal dayanıma sahip $\alpha\text{-SiC}$ ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek malzemesinin mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde aktiviteleri test edilmiştir. Karbon türevleri olarak ise Kore antrasit kömürü (KAK ve KAM), bitümlü kömür (CAD), yüksek yüzey alanlarına sahip kalsine karbon (FMC) ve ticari aktif karbon (CAL) kullanılmıştır. Pd ve Pt metalleri ise kütlece %1 oranında, $\alpha\text{-SiC}$ ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ malzemelerinin yapısına emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. $\alpha\text{-SiC}$ malzemesi dahil olmak üzere karbon türevleri ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, bu malzemelerin yüksek termal dayanıma sahip oldukları ve mikrodalga absorplama kapasitelerinin yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. En yüksek etilen verimine %64 ve en yüksek etilen seçiciliğine %87 ile KAK malzemesi varlığında ulaşılmıştır. Ölçülebilen katalizör yatağı sıcaklığına bağlı olarak, KAK malzemesi ile elde edilen etan dönüşümleri denge dönüşümlerinde %10-15 daha fazla olduğu görülmüştür [25]. Ng ve diğerleri (2013) konvansiyonel ve mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemlerinde etandan etilen üretimin gerçekleştirerek karşılaştırmalı bir çalışma yürütmüşlerdir. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen çalışmalarda dielektrik malzeme olarak $\alpha\text{-SiC}$ kullanılmıştır. İki farklı sistemde gerçekleştirilen çalışmalarda, oldukça yakın etilen verimleri elde edilmiştir. Ayrıca, her iki sistemde de gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarının benzer olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan çalışmalar ışığında, mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemi ile %50 enerji tasarrufu sağlanabileceği ön görülmüştür [26].

Gunduz ve Dogu (2015) etanolün buharlı reformlanması ile hidrojen üretimini mezogözenekli alümina destekli Co-Mg içerikli katalizörler varlığında konvansiyonel ve odaklı mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirmişlerdir. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen çalışmalarda, sentezlenen katalizörler aktif karbon ile fiziksel olarak karıştırılmıştır. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen aktivite test çalışmaları sonucunda katalizörlerin konvansiyonel ısıtılmalı sisteme kıyasla daha kararlı katalitik aktivite sergiledikleri ve daha verimli enerji kullanımının gerçekleştiği görülmüştür. Buna ek olarak, katalizör yatağında daha homojen sıcaklık dağılımı sağlanması ile daha düşük kok oluşumu gerçekleştiği rapor edilmiştir [27].

Varisli ve diğerkleri (2017), mezogözenekli karbon destekli krom içerikli katalizörler varlığında amonyak parçalanma reaksiyonu ile CO_x içermeyen hidrojen üretimini konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirmişlerdir. Gerçekleştirilen test çalışmaları sonucunda mikrodalga reaktör sisteminde 300°C sıcaklıkta dönüşüm elde edilirken, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 500°C sıcaklığın altında amonyak dönüşümünün ihmal edilebilir seviyede olduğu görülmüştür. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 600°C sıcaklıkta tam dönüşüme ulaşılırken, mikrodalga reaktör sisteminde tam dönüşüm 450°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde elde edilen yüksek aktiviteyi, mikrodalga enerjisinin doğrudan katalizör yüzeyine aktarılması ve katalizör yüzeyinde sıcak noktaların (mikroplazmalar) oluşumu ile açıklamışlardır [28]. Guler ve diğerkleri (2017) mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde molibden içeren mezogözenekli karbon katalizörler varlığında hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir. Mezogözenekli karbon, katalizör desteğinin yanı sıra mikrodalga reseptörü olarak da kullanılmıştır. Elde edilen en yüksek dönüşüm değeri, 600°C sıcaklıkta konvansiyonel ısıtmalı sistemde % 49 iken, aynı dönüşüm değeri mikrodalga ısıtmalı sistemde 400°C 'de elde edilmiştir. Mikrodalga enerjisinin doğrudan aktif yüzeye aktarılması, hacimsel ısıtma ve sıcak nokta “hot point” oluşumunun temel nedeni olduğu vurgulanmıştır. Konvansiyonel ısıtmalı sistemde molibden nitrür oluşumu gözlenirken, mikrodalga sistemde gerçekleştirilen çalışmalar sonucu katalitik aktiviteyi arttıran molibden karbür oluşumu gözlemlenmiştir [29].

2.2. Mezogözenekli Alümina Destek Malzemesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Mezogözenekli alümina, ham petrolün damıtılarak rafinerilerde bileşenlerine ayrıştırılması ve otomobillerde emisyon kontrolü gibi birçok farklı alanda kullanılan katalizörlerde destek malzemesi olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Mezogözenekli alümina yüksek yüzey alanına, dar gözenek çap dağılımı ve ayarlanabilir gözenek boyutuna sahip olmasının yanı sıra yüksek hidrotermal kararlılığa sahip bir malzemedir. Alümina sentezi; blok kopolimerler, mezogözenekli karbon şablonlar, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler ile gerçekleştirilen sol-jel ve “evaporation-induced self assembly” (EISA) yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler arasında, en hızlı ve kolay şekilde düzenli gözenek yapısına sahip alümina sentezi EISA yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir. Mezogözenekli alümina malzemesinin EISA yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi Resim 2.1’de verilmiştir [30,31].



Resim 2.2. Mezogözenekli alüminanın EISA yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi [31]

Yuan ve diğerleri (2008) yüksek termal kararlılığa ve ayarlanabilir gözenek boyutuna sahip mezogözenekli alümina sentezini araştırmışlardır. Gerçekleştirilen sentez yönteminin temeli, etanol çözeltisi içerisinde iyonik olmayan blok kopolimerlerin şablon olarak kullanıldığı sol-jel sentez yöntemine dayanmaktadır. “Evaporation-induced self assembly” (EISA) olarak adlandırılan sentez yönteminde, etilen oksit (EO) ve propilen oksit (PO) gruplarından ve oluşan Pluronic® P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) ve F127 ($\text{EO}_{100}\text{PO}_{65}\text{EO}_{100}$) gibi farklı blok kopolimerleri kullanılmıştır. Alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit, alüminyum sec-bütoksit ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kimyasalları, çözücü olarak ise etanol kullanılmıştır. Alüminyumun hidrolizi için pH ayarlayıcı olarak farklı asit kaynakları (HNO_3 , HCl , sitrik asit ve DL-malik asit) kullanılarak mezogözenekli alümina sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemeler farklı sıcaklıklarda (400°C , 800°C , 900°C ve 1000°C) kalsine edilmiştir. 700°C ’den düşük kalsinasyon sıcaklıklarda amorf yapı, 700°C sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda ise kristal γ -alümina yapısı gözlenmiştir. Dar açı aralığında gerçekleştirilen XRD, TEM ve BET analiz sonuçları, mezogözenekli alüminaların iki boyutlu hekzagonal yapıya ve 1000°C sıcaklığa kadar yüksek termal dayanıma sahip olduklarını göstermiştir. Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analiz sonucu ise mezogözenekli alüminaların yapısında yüksek oranda Lewis asit bölgelerinin bulunduğunu göstermiştir. Yüksek yüzey alanı, düzgün gözenek çap dağılımı ve yüksek termal dayanıma sahip olan mezogözenekli alüminanın heterojen katalizörler için uygun bir destek malzemesi olduğu sonucuna ulaşılmıştır [30].

Gunduz ve Dogu (2015) etanolün buharlı reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretiminde katalizör desteği olarak kullanılmak üzere mezogözenekli alümina (MA) destek malzemesini EISA yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Co ve/veya Mg metalleri sentezlenen MA malzemesinin yapısına emdirme ve doğrudan sentez yöntemleri ile yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, TEM, XPS, DRIFTS ve TG-DT analizleri gerçekleştirilmiştir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda, saf MA malzemesinin BET yüzey alanı $212 \text{ m}^2/\text{g}$, BJH gözenek hacmi $0,51 \text{ cc/g}$ ve BJH gözenek çapı ise $5,1 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Mg ve Co metallerinin emdirme yöntemi ile MA yapısına yüklenmesi ile yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı değerlerinde düşüş görülmüştür. Metallerin doğrudan sentez yöntemi ile MA yapısına ilavesiyle yüzey alanı ve gözenek hacminde artış görülmüştür. XRD analizi sonucunda, 700°C kalsine edilen saf mezogözenekli alümina malzemesinin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin DRIFTS analizi sonucu, Lewis asit bölgelerinin baskın olduğu sonucuna ulaşılmıştır [27].

Karaman ve diğerleri (2017) gerçekleştirdikleri çalışmada mezogözenekli alümina destekli Cu ve Ni katalizörlerinin aktivitelerini asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Mezogözenekli alümina (MA) destek malzemesi EISA yöntemi ile sentezlenmiştir. Cu ve/veya Ni metalleri ile MA yapısına emdirme yöntemiyle ilave edilmiştir. XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon, TGA-DTA ve SEM teknikleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 750°C kalsine edilen MA malzemesinin yüzey alanı $235 \text{ m}^2/\text{g}$, ortalama gözenek çapı ise 9 nm olarak belirlenmiştir. XRD analizi sonucunda MA malzemesinin amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir. MA yapısına Ni ve/veya Cu ilavesi ile sentezlenen katalizörlerde ise γ -alüminaya ait karakteristik pikler ve kristal yapı oluşumu gözlemlenmiştir [32].

Arbag ve diğerleri (2013) metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test çalışmaları gerçekleştirilen Ni, W ve/veya Mg içeren katalizöre destek malzemesi olarak mezogözenekli alümina malzemelerini (MA ve SGA) hidrotermal ve sol-jel olmak üzere iki farklı yöntem ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyon çalışmaları XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, TEM, DRIFTS ve EDS teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 800°C kalsine edilen MA ve SGA destek malzemelerinin yüzey alanları yaklaşık $200 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. MA malzemesinin ortalama gözenek çapı 10 nm , SGA malzemesinin ise 15 nm olarak belirlenmiştir. XRD analizi sonucunda, malzemelerin yapısında γ -alüminaya ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi

ile sentezlenen MA malzemesinin dar gözenek yapısı ve düzenli gözenek çap dağılımına sahip olduğu görülmüştür. DRIFTS analiz sonucu ise SGA malzemesinin MA malzemesine göre Lewis asit bölgelerinin daha baskın olduğu görülmüştür [33]. Arbag (2018) gerçekleştirdiği çalışmada metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizör desteği olarak kullanılmak üzere MA destek malzemesini hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlemiştir. Ni ve/veya Mg metalleri MA destek malzemesinin yapısına emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. MA malzemesinin BET yüzey alanı $207 \text{ m}^2/\text{g}$, BJH adsorpsiyon gözenek hacmi $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve BJH adsorpsiyon gözenek çapı ise 10 nm olarak belirlenmiştir. Ni ve Mg metallerinin ilavesi ile yüzey alanı değerlerinde düşüş görülmüştür [34].

Wang ve diğerleri (2013) yüksek termal ve hidrotermal dayanıma sahip zirkonyum içerikli mezogözenekli destek malzemesinin sentezini EISA sentez yöntemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Zirkonyum-alümina malzemelerinin sentezi farklı Zr/Al mol oranlarında gerçekleştirilmiştir. XRD, TEM ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon teknikleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen zirkonyum-alümina malzemelerinin saf mezogözenekli alüminaya göre oldukça düzenli hekzagonal yapıya, düzenli gözenek çap dağılımına, yüksek BET yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür [35].

3. DENEYSEL YÖNTEM

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında etan dehidrojenasyon reaksiyonu ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere saf mezogözenekli alümina (MA) ve zirkonyum içerikli mezogözenekli alümina (Zr-MA) destekli Cr veya Mo içeren katalizörler hazırlanmıştır. Mezogözenekli alümina destek malzemesi hidrotermal (EISA) yöntem ile sentezlenmiştir. Zirkonyum metali, destek malzemesinin yapısına tek kap yöntemi ile yüklenmiştir. Cr ve Mo içerikli katalizörlerin sentezinde ise emdirme yöntemi kullanılmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım deseni (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, piridin adsorplanmış katalizörlerin DRIFT spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ve mapping analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri etan dehidrojenasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği mikrodalga ve konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinde test edilmiştir. Konvansiyonel sistemde aktivite test çalışmaları gerçekleştirilen katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM ve termogravimetrik (TG) analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları

Çalışmada; düzenli gözenek çap dağılımına ve yüksek termal kararlılığa sahip olan mezogözenekli alümina, etan dehidrojenasyonu ile hidrojen üretiminde kullanılan katalizörlere destek malzemesi olarak hidrotermal (EISA) sentez yoluyla hazırlanmıştır. Destek malzemesinin termal dayanımını ve yüzey asiditesini arttırmak amacıyla yapısına farklı mol oranlarında zirkonyum metali tek kap yöntemi ile yüklenmiştir. Katalizör aktivitesini arttırmak amacıyla ise krom ve molibden metalleri katalizör yapısına emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Tek kap yöntemi ile sentezlenen katalizörler sırasıyla “kütlece yüklenen metal miktarı, metal sembolü, -, destek malzemesi”, emdirme yöntemi ile hazırlananlar ise “molce yüklenen metal miktarı, metal sembolü, @, destek malzemesi” şeklinde adlandırılmıştır. “10Zr-MA” tek kap yöntemi ile hazırlanan katalizör adlandırılmasına, “5Cr@10Zr-MA” ise emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizör adlandırılmasına birer örnektir.

3.1.1. Saf alümina (MA) destek malzemesinin sentezi

Hidrotermal (EISA) yöntem ile hazırlanan mezogözenekli alümina sentezi temel olarak dört ana basamaktan oluşmaktadır; sentez çözeltisinin hazırlanması, hidroliz, kurutma ve kalsinasyon. Alüminanın hidrotermal sentezi sırasında kullanılan kimyasallar ve takip edilen sentez basamakları verilmiştir.

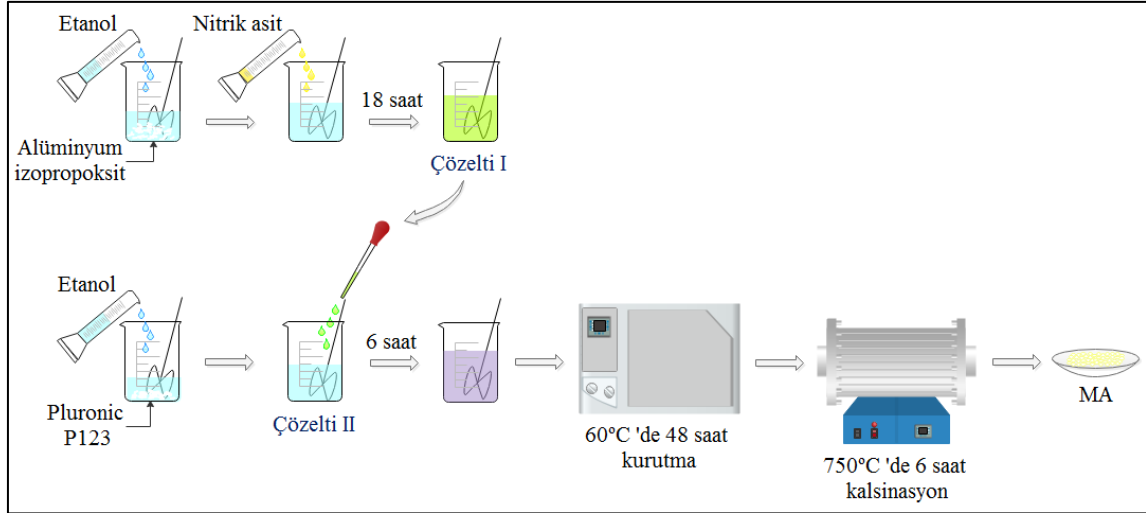
Kullanılan kimyasallar

- Yüzey aktif madde: Plurionic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich)
- Alüminyum kaynağı: Alüminyum izopropoksit ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$, Merck)
- Asit kaynağı: Nitrik asit (HNO_3 , Merck)
- Çözücü: Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck)

Sentez basamakları

- Belirli miktarda alüminyum kaynağı olan alüminyum izopropoksit ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$), etanol içerisinde çözülerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 200 rpm hız ile karıştırılır. Daha sonra, sürekli karıştırma ortamında çözeltiye nitrik asit eklenir. Hazırlanan çözelti (Çözelti I) polietilen (PE) film ile kapatılır ve 18 saat karıştırılır.
- Yüzey aktif madde Plurionik 123 (P123), etanol içerisinde çözülerek PE ile kapatılan çözelti oda sıcaklığında 375 rpm hız ile 2 saat karıştırılarak Çözelti II hazırlanır.
- Çözelti I, Çözelti II'ye damla damla eklenir. Karışım PE film ile kapatılarak oda sıcaklığında 375 rpm hız ile 6 saat karıştırılır.
- Homojen karışım etüvde 60°C sıcaklıkta 48 saat kurutulur.
- Elde edilen açık sarı renkli katı numune, kuru hava akışında ortam sıcaklığından dakikada 1°C sıcaklık artışı ile 750°C sıcaklığa ısıtıldıktan sonra 750°C 'de 6 saat kalsine edilir.

Alüminanın hidrotermal sentez yönteminin şematik gösterimi ise Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Mezogözenekli alümina destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi

3.1.2. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin sentezi

Mezogözenekli alümina destekli kütlege %5 ve %10 Cr içeren katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Emdirme yönteminde kullanılan kimyasallar ve gerçekleştirilen aşamalar aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

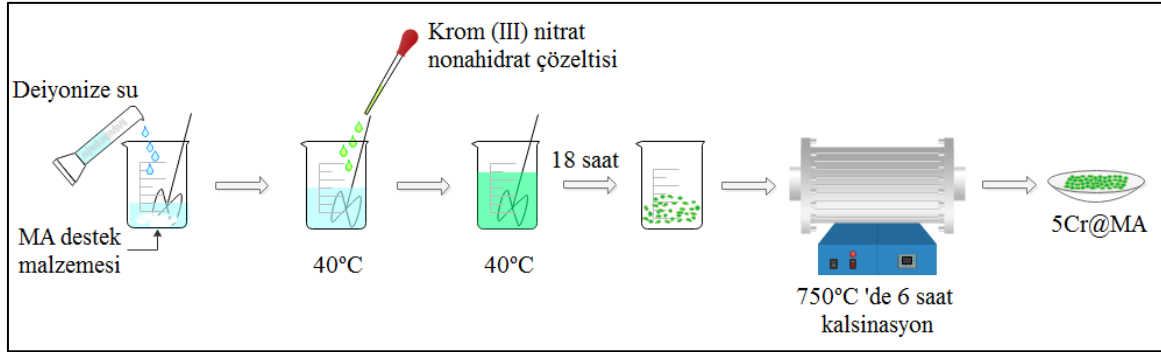
- Krom kaynağı: Krom (III) nitrat nonahidrat ($\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)
- Destek malzemesi: MA
- Çözücü: Deiyonize su

Sentez basamakları

- 0,7 gram MA destek malzemesi 35 ml deiyonize su ile çözülerek manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 40°C'de 250 rpm hız ile karıştırılır.
- Metal kaynağı olan krom (III) nitrat nonahidrat deiyonize su ile çözülerek çözeltiliye damla damla eklenir.
- Karışım, yaklaşık 18 saat süreyle su uzaklaşmaya dek 40°C'de karıştırılır.
- Elde edilen numune beherden kazınarak alınır, havanda dövülerek toz haline getirilir.
- Elde edilen katı numune, kuru hava akışında ortam sıcaklığından dakikada 1°C sıcaklık artışı ile 750°C sıcaklığa ısıtıldıktan sonra 750°C'de 6 saat kalsine edilir.

- Kalsinasyon işleminden sonra, katalizör 750°C’de hidrojen ile 1 saat indirgenir.

5Cr@MA katalizörünün emdirme sentez yönteminin şematik gösterimi ise Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. 5Cr@MA katalizörünün emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

3.1.3. Zr içerikli alümina katalizörlerinin sentezi

MA destek malzemesinin yapısına farklı mol oranlarında (%10, %25 ve %50) zirkonyum metali tek kap yöntemi ile yüklenerek Zr-MA katalizörleri sentezlenmiştir. Tek kap sentez metodu, saf alüminanın hidrotermal sentezi sırasında Zr kaynağının doğrudan ilave edilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Zr-MA malzemesinin sentezinde kullanılan kimyasallar ve takip edilen sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- Yüzey aktif madde: Plurionic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich)
- Alüminyum kaynağı: Alüminyum izopropoksit ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$, Merck)
- Asit kaynağı: Nitrik asit (HNO_3 , Merck)
- Çözücü: Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck)
- Zirkonyum kaynağı: Zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat ($\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)

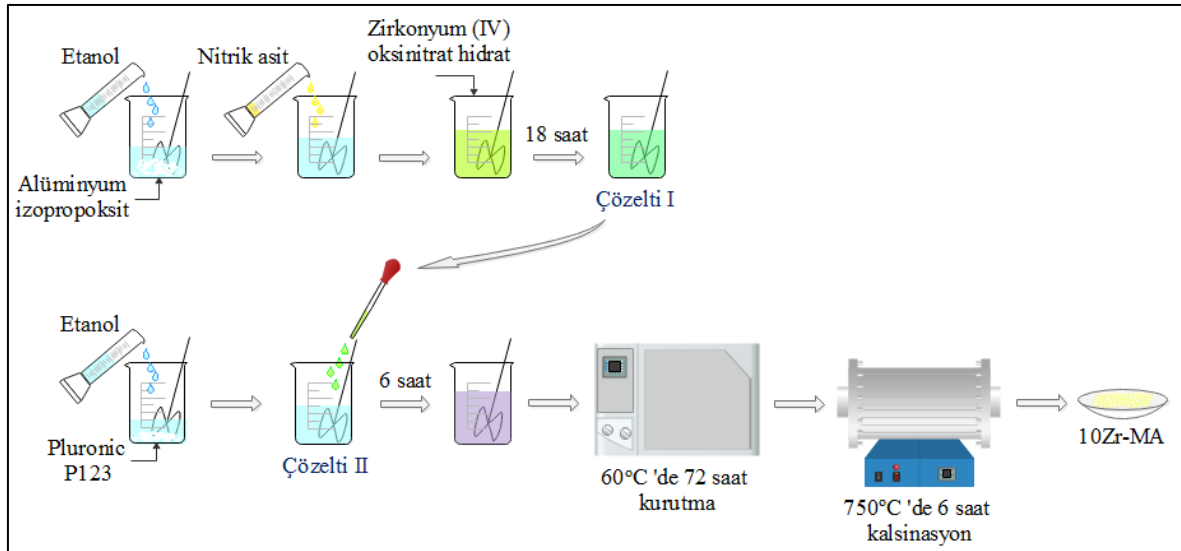
Sentez basamakları

- Belirli miktarda alüminyum kaynağı olan alüminyum izopropoksit ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$), etanol içerisinde çözülerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 200 rpm hız ile

karıştırılır. Daha sonra, sürekli karıştırma ortamında çözeltiye nitrik asit eklenir. Çözeltiye zirkonyum kaynağı olan zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat eklenir ve hazırlanan çözelti (Çözelti I) PE film ile kapatılır ve 18 saat karıştırılır.

- Yüzey aktif madde Plurionik 123 (P123), etanol içerisinde çözülerek PE ile kapatılan çözelti oda sıcaklığında 375 rpm hız ile 2 saat karıştırılarak Çözelti II hazırlanır.
- Çözelti I, çözelti II'ye damla damla eklenir. Karışım PE film ile kapatılarak oda sıcaklığında 375 rpm hız ile 6 saat karıştırılır.
- Homojen karışım etüvde 60°C sıcaklıkta 72 saat kurutulur.
- Elde edilen açık sarı renkli katı numune, kuru hava akışında ortam sıcaklığından dakikada 1°C sıcaklık artışı ile 750°C sıcaklığa ısıtıldıktan sonra 750°C'de 6 saat kalsine edilir.

10Zr-MA malzemesinin tek kap sentez yönteminin şematik gösterimi ise Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. 10Zr-MA malzemesinin tek kap yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

3.1.4. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin sentezi

10Zr-MA destekli kütlece %5 Cr veya farklı oranlarda (kütlece %5 ve %25) Mo içeren katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Emdirme yönteminde kullanılan kimyasallar ve gerçekleştirilen aşamalar aşağıda verilmiştir.

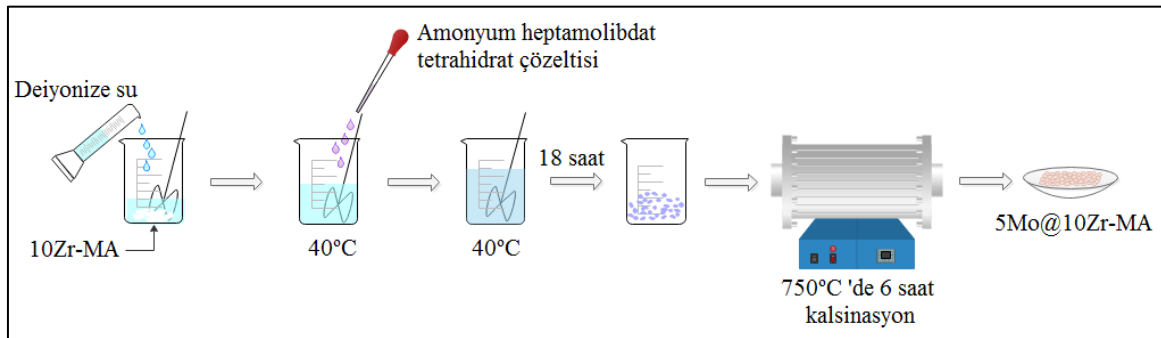
Kullanılan kimyasallar

- Krom kaynağı: Krom (III) nitrat nonahidrat ($\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)
- Molibden kaynağı: Amonyum heptamolibdat tetrahidrat ($(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Destek malzemesi: 10Zr-MA
- Çözücü: Deiyonize su

Emdirme sentez basamakları

- 0,7 gram 10Zr-MA destek malzemesi 35 ml deiyonize su ile çözülerek manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 40°C 'de 250 rpm hız ile karıştırılır.
- Metal kaynağı (krom veya molibden tuzu) deiyonize su ile çözülerek çözeltiye damla damla eklenir.
- Karışım, yaklaşık 18 saat süreyle su uzaklaşmaya dek 40°C 'de karıştırılır.
- Elde edilen numune beherden kazınarak alınır, havanda dövülerek toz haline getirilir.
- Elde edilen katı numune, kuru hava akışında ortam sıcaklığından dakikada 1°C sıcaklık artışı ile 750°C sıcaklığa ısıtıldıktan sonra 750°C 'de 6 saat kalsine edilir.
- Kalsinasyon işleminden sonra, katalizör 750°C 'de hidrojen ile 1 saat indirgenir.

5Mo@10Zr-MA katalizörünün emdirme sentez yönteminin şematik gösterimi ise Şekil 3.4 'de verilmiştir.



Şekil 3.4. 5Mo@10Zr-MA katalizörünün emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin sentez yöntemleri ve içerdikleri metal miktarları Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin adlandırılması, sentez yöntemleri ve içerdikleri metal miktarı

Katalizör	Sentez Yöntemi	% Zr oranı (molce)	%Cr oranı (kütlece)	%Mo oranı (kütlece)
MA	Hidrotermal	-	-	-
10Zr-MA	Tek kap	10	-	-
25Zr-MA	Tek kap	25	-	-
50Zr-MA	Tek kap	50	-	-
5Cr@MA	Emdirme	-	5	-
10Cr@MA	Emdirme	-	10	-
5Cr@10Zr-MA	Emdirme	10	5	-
5Mo@10Zr-MA	Emdirme	10	-	5
25Mo@10Zr-MA	Emdirme	10	-	25

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında hazırlanan Cr veya Mo içerikli MA ve Zr-MA malzemelerinin yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla aktivite testlerinden önce ve sonra karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon öncesi X-ışını kırınım deseni (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, piridin adsorplanmış katalizörlerin DRIFT spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ve mapping, reaksiyon sonrası ise TG ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. X-Işını kırınım (XRD) analizleri

XRD desenleri sentezlenen malzemelerin kristal yapısını ve parçacık boyutunu belirlemek için kullanılmaktadır. Bu analiz sırasında malzeme üzerine X-ışınları gönderilerek ışınların çeşitli kristal düzlemlerinden yansması sağlanır. Kristal düzlemleri tarafından kırınıma uğrayan ışınlar geliş açılarıyla aynı açıda yansır. Yansıma açısı ile düzlemler arasındaki uzaklık W.L. Bragg tarafından geliştirilen bir bağıntı (Eşitlik 3.1) ile açıklanmaktadır.

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

Burada;

n : Kırınım mertebesi (XRD desenleri yorumlanırken 1 olarak kabul edilmiştir.)

λ : X-ışınlarının dalga boyu

d : Düzlemler arasındaki mesafe

θ : Kırınım açısı

Malzemedeki kristal parçacık boyutu ise Scherrer yasası (Eşitlik 3.2) ile belirlenmektedir.

$$L = \frac{n\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada;

L : Kristal parçacık boyutu

λ : X-ışınlarının dalga boyu (1,5406 Å)

n : Kristal şekil faktörü (0,89 olarak kabul edilmiştir.)

β : XRD desenindeki metale ait en yüksek pikin yarısının genişliği (FWHM)

θ : Kırınım açısı

Katalizörlerin XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku marka D/MAX 220 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin dar açı analizleri için 2θ tarama aralığı $0,5-10^\circ$, geniş açı analizleri için ise $10-90^\circ$ olarak ayarlanmıştır.

3.2.2. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi malzemelerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çap dağılımını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmektedir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analize başlamadan önce malzemenin gözeneklerindeki safsızlıkları uzaklaştırarak gözeneklerin açılması için 250°C’de degaz işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Piridin adsorplanmış katalizörlerin DRIFTS analizleri

Sentezlenen malzemelerin yüzey asiditesinin ve yapılarındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla piridin adsorplanmış katalizörlerin Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spektroskopisi ile analizi gerçekleştirilmiştir. DRIFTS analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında (MARAL) bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri

Sentezlenen malzemelerin morfolojik yapılarının belirlenmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır. SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Laboratuvarındaki QUANTA 400 Field Emission cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) ve “mapping” analizleri

Malzeme yapısına yüklenen metal miktarını tayin etmek amacı ile EDS analizi gerçekleştirilmiştir. “Mapping” (haritalama) tekniği ile elementlerin malzeme içindeki dağılımlarını gösteren elementel dağılım haritaları edilmiştir. EDS analizleri ve mapping Orta Doğu Teknik Üniversitesi Laboratuvarındaki QUANTA 400 Field Emission cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Termogravimetrik analizler (TGA)

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin aktivite test çalışmaları gerçekleştirildikten sonra katalizörlerde karbon oluşumuna bağlı olarak kütle değişiminin belirlenmesi amacıyla

termogravimetrik analiz yapılmıştır. TGA analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında TGA analizleri Perkin Elmer Pyris 1 marka cihaz ile yapılmıştır.

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

Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlere reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası uygulanan karakterizasyon çalışmaları

Katalizör	Gerçekleştirilen Analizler						
	Reaksiyon Öncesi					Reaksiyon Sonrası	
	XRD	BET	DRIFT	SEM	EDS	SEM	TGA
MA	✓	✓	✓				
10Zr-MA	✓	✓	✓				
25Zr-MA	✓	✓					
50Zr-MA	✓	✓					
5Cr@MA	✓	✓	✓				
10Cr@MA	✓	✓					
5Cr@10Zr-MA	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5Mo@10Zr-MA	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
25Mo@10Zr-MA	✓	✓		✓	✓		

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen analiz verileri “Sonuçlar ve Değerlendirme” bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.3. Aktivite Test Çalışmaları

Çalışma kapsamında etan dehidrojenasyonu ile hidrojen ve etilen üretimi, saf alümina ve zirkonyum-alümina destekli Cr veya Mo içerikli katalizörler varlığında mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi ve konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi olmak üzere iki farklı reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga enerjisi ile yalnızca aktif katalizör yüzeyinin

ısıtıldığı mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemi ve konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sistemleri alt başlıklar halinde detaylı olarak verilmiştir.

3.3.1. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemi

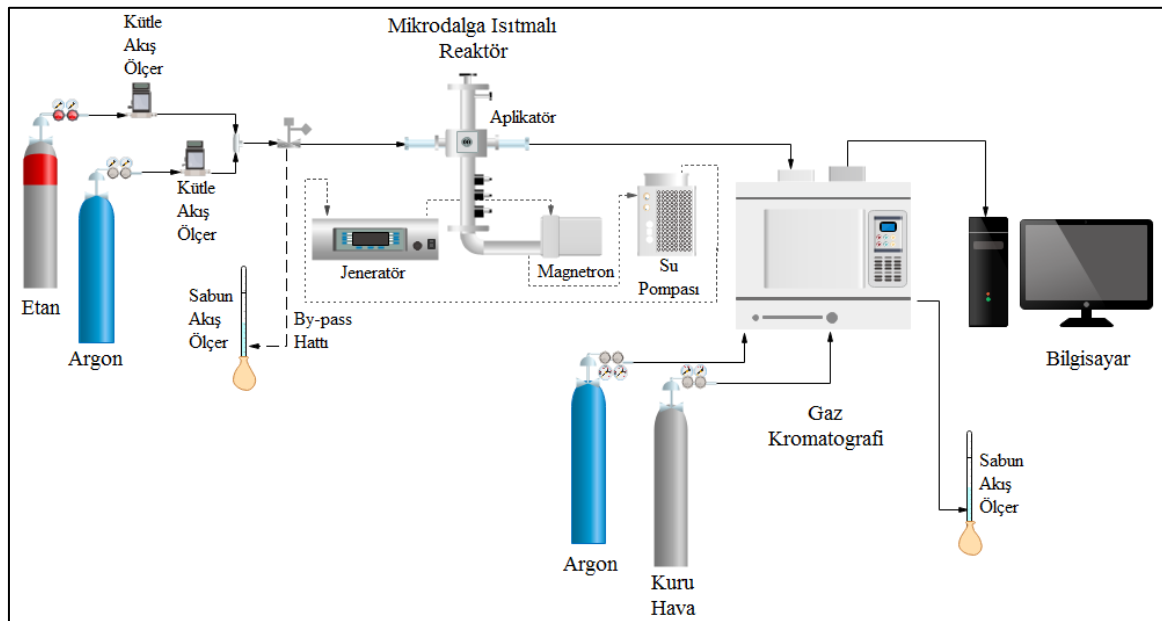
Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminin ilk bölümünde, etan ve argon gazlarının akışları kütle akış ölçerler ile ayarlanarak besleme gaz karışımı oluşturulmaktadır. İkinci bölümde ise mikrodalga ısıtma ünitesi bulunmaktadır. Son bölümde, gaz kromatografi cihazı ile reaktant ve reaksiyondan çıkan ürünlerin analizi gerçekleştirilmektedir. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.5'te verilmiştir.

Mikrodalga ısıtma ünitesi ise jeneratör, magnetron ve aplikatör olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde gerekli gücü sağlayan jeneratör bulunmaktadır. Bu sistem için jeneratörden gönderilebilecek en fazla güç 2000 W 'tır. İkinci bölümde ise magnetron yer almaktadır. Jeneratörden gelen doğru akım magnetron ile mikrodalga enerjisine dönüştürülür. Son bölümü ise aplikatör oluşturmaktadır. Magnetron ve aplikatör arasında ise yansıtıcı kanatlardan oluşan ayarlayıcılar bulunmaktadır. Mikrodalga enerjisi, ayarlayıcılar ile doğrudan kuvars cam reaktörde bulunan katalizör yatağına odaklanır. Aplikatörde bulunan bir piston ise absorplanamayan mikrodalga enerjisinin yeniden yansıtılıp katalizör tarafından absorplanması sağlar. Sistemde su sirkülasyonunu sağlayan su pompası, magnetronda bulunan hassas filamentleri absorplanmayan mikrodalga enerjisinden korumak için kullanılmaktadır. Bu sistemde katalizör yatağının sıcaklık ölçümü kızılötesi pirometre ile gerçekleştirilmektedir. Bu sistemde gerçekleştirilen deneylerde mikrodalga reseptörü olarak yüksek dielektrik katsayısına sahip olan karbon nanofiber kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörler karbon nanofiber ile fiziksel olarak karıştırılarak mikrodalga enerjisinin absorplanabilmesi sağlanmıştır.

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen etan dehidrojenasyon reaksiyonu deneylerine ait prosedür aşağıda verilmiştir:

1. İlk olarak toz halinde 0,05 g katalizör ve 0,05 g karbon nanofiber homojen bir şekilde fiziksel olarak karıştırılır ve filtreli kuvars cam reaktöre yerleştirilir.

2. Kuvars cam reaktör, reaksiyon sıcaklığını sağlayan mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemine yerleştirilir. Argon gazı 20 ml/dk akış hızında olacak şekilde ayarlanır ve sistemde kaçak kontrolü yapılır.
3. Gaz kromatografi cihazı açılmadan önce gerekli referans (kuru hava) ve taşıyıcı (argon) gazları açılır. Gaz kromatografi cihazı açılarak fırın sıcaklığı 24°C/dk sıcaklık artışı ile 38°C'den 110°C sıcaklığa, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200°C olarak ayarlanır.
4. Magnetron içinde bulunan hassas filamentleri korumak için mikrodalga reaktöre yaklaşık 16°C sıcaklıkta su gönderilmelidir. Gerekli suyun sağlanması için su sirkülasyon pompası çalıştırılır.
5. İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşmak için katalizöre verilecek enerji (kw) jeneratör ile ayarlanır ve istenilen sıcaklığa ulaşmak için katalizör yatağına odaklanır.
6. Besleme gaz karışımında C_2H_6 /Argon oranı 1/2 ve toplam hacimsel akış hızı 30 ml/dk olacak şekilde by-pass hattında ayarlanır.
7. Mikrodalga reaktör istenilen reaksiyon sıcaklığını sağlayacak enerji ayarlanır ve by-pass hattındaki gaz karışımı mikrodalga reaktöre gönderilir.
8. Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin gaz kromatografi cihazında 20 dakikada bir veri alınarak üç saat süresince analizleri gerçekleştirilir.



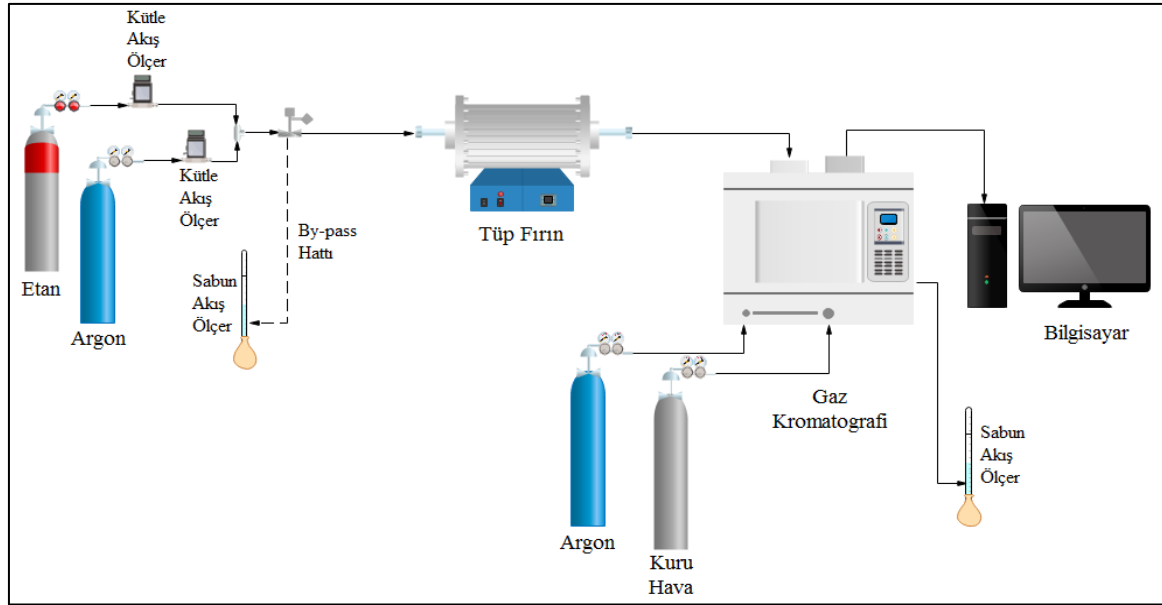
Şekil 3.5. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminin şematik gösterimi

3.1.2. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi

Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminin ilk bölümünde, etan ve argon gazlarının akışları kütle akış ölçerler ile ayarlanarak besleme gaz karışımı oluşturulmaktadır. İkinci bölümde ise reaktörün yerleştirildiği ve reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesinin sağlandığı sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın bulunmaktadır. Son bölümde, gaz kromatografi cihazı ile reaktant ve reaksiyondan çıkan ürünlerin analizi gerçekleştirilmektedir. Konvansiyonel ısıtmalı reaksiyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.6’da verilmiştir.

Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen etan dehidrojenasyon reaksiyonu deneylerine ait prosedür aşağıda verilmiştir:

1. İlk olarak toz halinde 0,05 g katalizör filtreli kuvars cam reaktöre cam pamuğu ile desteklenerek yerleştirilir.
2. Kuvars cam reaktör, reaksiyon sıcaklığını sağlayan tüp fırına yerleştirilir. Argon gazı 20 ml/dk akış hızında olacak şekilde ayarlanır ve sistemde kaçak kontrolü yapılır.
3. Gaz kromatografi cihazı açılmadan önce gerekli referans (kuru hava) ve taşıyıcı (argon) gazları açılır. Gaz kromatografi cihazı açılarak fırın sıcaklığı 24°C/dk sıcaklık artışı ile 38°C’den 110°C sıcaklığa, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200°C olarak ayarlanır.
4. Besleme gaz karışımında C₂H₆/Argon oranı 1/2 ve toplam hacimsel akış hızı 30 ml/dk olacak şekilde by-pass hattında ayarlanır.
5. Tüp fırının sıcaklığı, istenilen reaksiyon sıcaklığına ve by-pass hattındaki gaz karışımı sisteme gönderilir.
6. Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin gaz kromatografi cihazında 20 dakikada bir veri alınarak üç saat süresince analizleri gerçekleştirilir.



Şekil 3.6. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminin şematik gösterimi

Katalizörlerin aktivite test çalışmalarının gerçekleştirildiği mikrodalga ısıtmalı ve konvansiyonel ısıtmalı reaksiyon sistemleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Katalizörlerin aktivite test çalışmalarının gerçekleştirildiği reaksiyon sistemleri

Katalizör	Reaksiyon Sistemi	
	Mikrodalga Isıtmalı	Konvansiyonel Isıtmalı
MA	✓	✓
10Zr-MA	✓	✓
25Zr-MA	✓	
50Zr-MA		
5Cr@MA	✓	
10Cr@MA	✓	
5Cr@10Zr-MA	✓	✓
5Mo@10Zr-MA	✓	✓
25Mo@10Zr-MA	✓	

Etan dehidrojenasyon reaksiyonunda gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda ürünlere ait elde edilen analiz verilerinin değerlendirilmesi amacıyla reaktant dönüşümü, ürünler için ise seçicilik ve verim tanımlanmıştır. Etan dönüşümü ($X_{C_2H_6}$), tüketilen etan miktarının başlangıçtaki etan miktarına oranı olarak ifade edilmiştir (Eş. 3.3).

$$X_{C_2H_6} = \frac{(C_2H_6_{giren} - C_2H_6_{çıkan})}{C_2H_6_{giren}} \quad (3.3)$$

Reaksiyon sonucunda elde edilen H_2 , C_2H_4 , CH_4 ve C_2H_2 ürünleri seçicilik ve verim tanımları yapılmıştır. i ürününün etan seçiciliği (S_i), i ürününün tüketilen etan miktarına oranı (Eş. 3.4), i ürünün verimi (V_i) ise i ürününün başlangıçtaki etan miktarına oranı (Eş. 3.5) olarak ifade edilmiştir.

$$S_i = \frac{C_i}{(C_2H_6_{giren} - C_2H_6_{çıkan})} \quad (3.4)$$

$$V_i = \frac{C_i}{C_2H_6_{giren}} \quad (3.5)$$

Etan dehidrojenasyon reaksiyonunda test çalışmaları gerçekleştirilen katalizörler için etan dönüşümü, H_2 , C_2H_4 ve CH_4 ürünlerinin seçicilik ve verimlerini belirlemek amacıyla yapılan örnek bir hesaplama EK-1’de verilmiştir.

Mikrodalga ısıtmalı ve konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilen aktivite test çalışmaları sonucunda elde edilen veriler “Sonuçlar ve Değerlendirme” bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde, çalışma kapsamında hazırlanan mezogözenekli alümina (MA) ve zirkonyum içerikli mezogözenekli alümina (Zr-MA) destekli Cr veya Mo içeren katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ve bu katalizörlerin etan dehidrojenasyonu ile hidrojen ve etilen üretiminde gerçekleştirilen aktivite test çalışmalarına ait sonuçlar verilmiştir.

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları; mezogözenekli alümina (MA) destek malzemesine, MA destekli Cr içerikli katalizörlere, Zr-MA destek malzemelerine ve Zr-MA destekli Cr veya Mo katalizörlere ait sonuçlar olmak üzere dört başlık halinde sunulmuştur.

4.1.1. Mezogözenekli alümina (MA)

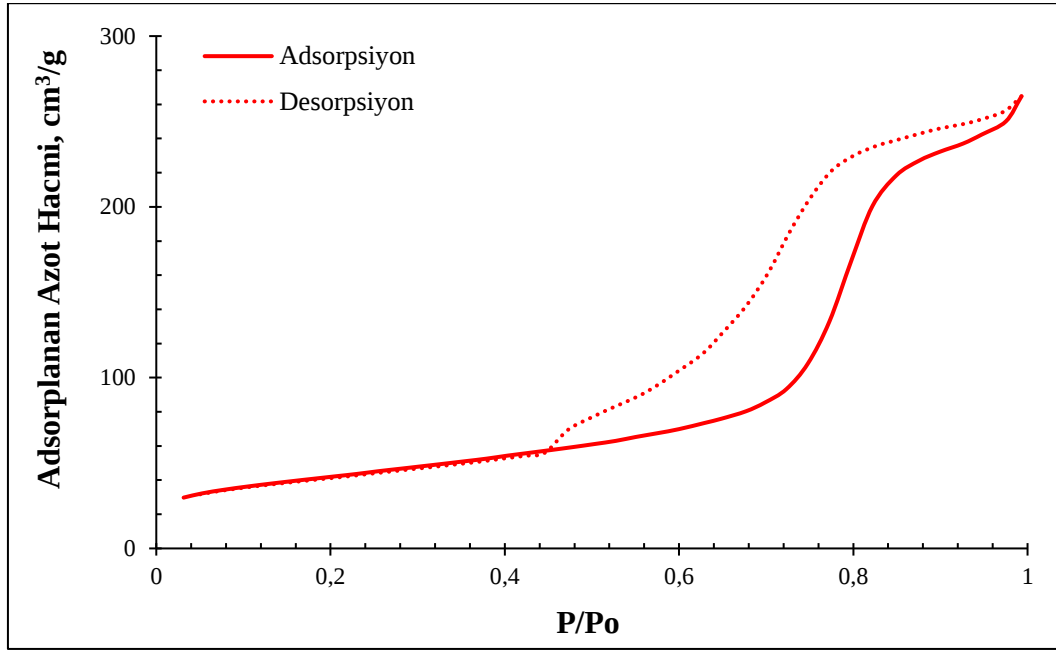
Çalışma kapsamında destek malzemesi olarak sentezlenen mezogözenekli alüminanın yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve piridin adsorplanmış DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiştir.

MA malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda BET çoklu nokta yüzey alanı, BJH yöntemi ile belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek çapı ve gözenek hacminin belirlenmesinin yanı sıra azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımları elde edilmiştir. Analiz sonucunda, mezogözenekli alümina malzemesinin belirlenen fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

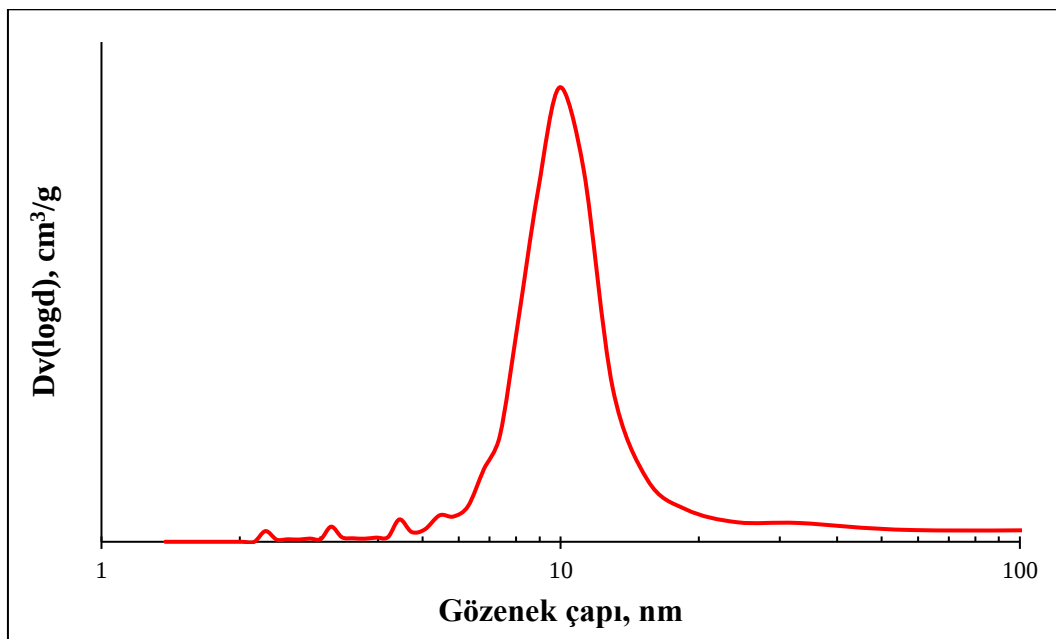
Çizelge 4.1. MA malzemesinin fiziksel özellikleri

Numune Adı	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cm ³ /g
MA	148,5	9,95	0,41

MA destek malzemesinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de verilmiştir. MA malzemesine ait izoterm IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyuşmakta olup histeresis oluşumu görülmektedir. Tip IV izotermi, mezogözenekli yapı oluşumunu ifade etmektedir. Şekil 4.2’de verilen adsorpsiyon gözenek çap dağılım grafiği, MA malzemesinin mezogözenekli yapıda ve tek tip gözenekliliğe sahip olduğunu göstermektedir.

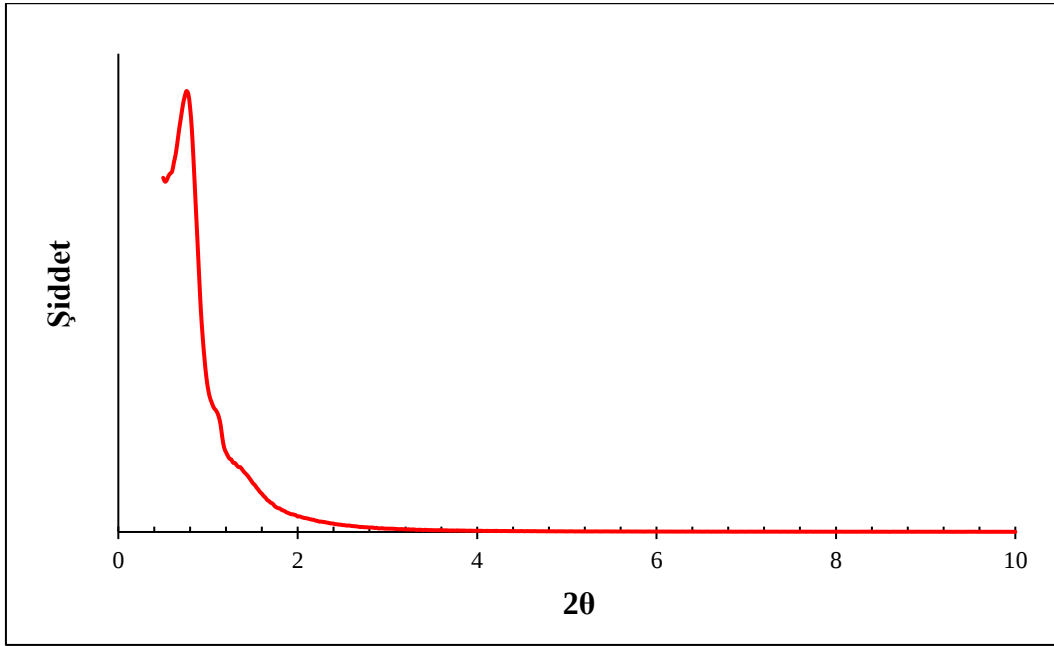


Şekil 4.1. MA destek malzemesinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi



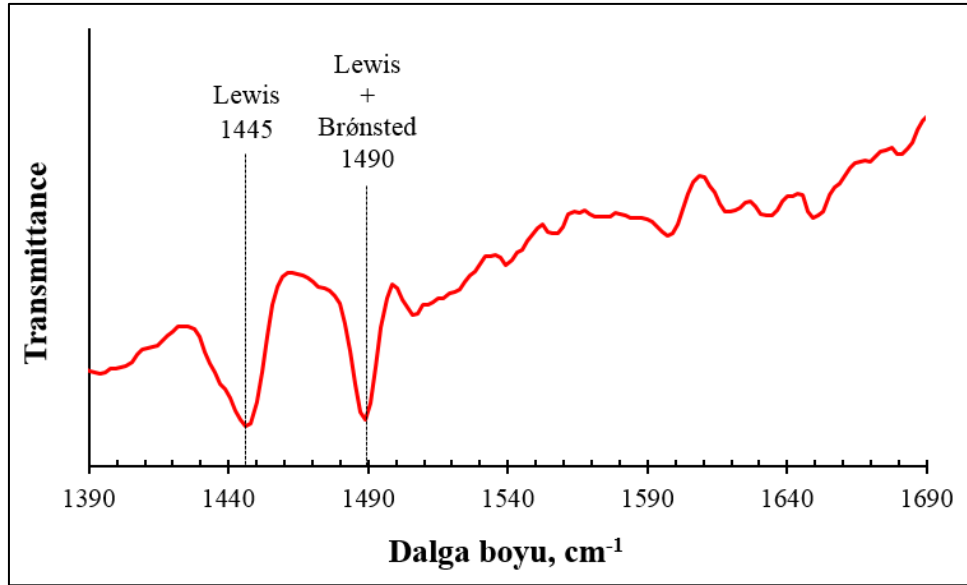
Şekil 4.2. MA destek malzemesinin gözenek çap dağılım grafiği

Sentezlenen MA malzemesinin gözenek yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla dar açı ($0,5-10^\circ$) aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli alüminaya ait X-ışını kırınım deseni Şekil 4.3'te verilmiştir. Dar açı aralığında elde edilen XRD deseninde, $2\theta=0,77^\circ$ kırınım açısında görülen şiddetli pik ve $2\theta=1,1^\circ$ ve $1,38^\circ$ kırınım açılarında görülen düşük şiddetli pikler malzemenin mezogözenekli ve hekzagonal yapıda olduğunu göstermektedir [32, 36].



Şekil 4.3. MA destek malzemesinin dar açı aralığında X-ışını kırınım deseni

Mezogözenekli alüminanın yüzey asiditesinin ve asit bölgelerinin belirlenmesi amacıyla piridin adsorplanmış MA malzemesinin DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DRIFT spektrumu Şekil 4.4'te verilmiştir. Literatürde Lewis asiditesinin 1445 , 1577 ve 1615 cm^{-1} dalga boylarında, Brønsted asiditesinin 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında, Lewis-Brønsted asiditelerinin ise 1490 cm^{-1} dalga boyunda izlenebildiği rapor edilmiştir [34]. Yuan ve diğerleri (2008), mezogözenekli alüminanın kuvvetli Lewis asiditesine sahip olduğunu bildirmişlerdir [30]. 1445 cm^{-1} dalga boyunda Lewis asiditesi, 1490 cm^{-1} dalga boyunda ise Lewis ve Brønsted asiditeleri birlikte görülmektedir (Şekil 4.4). 1595 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ise hidrojen ile piridin arasında bağ oluşumu nedeniyle görülmektedir [34].



Şekil 4.4. MA destek malzemesinin DRIFT spektrumu

4.1.2. MA destekli Cr içerikli katalizörler

Etan dehidrojenasyonunda aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmek üzere MA destek malzemesinin yapısına kütlece %5 ve %10 oranlarında krom metali emdirme yöntemiyle eklenerek 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler, karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmeden önce 750°'de indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve piridin adsorplanmış DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiştir.

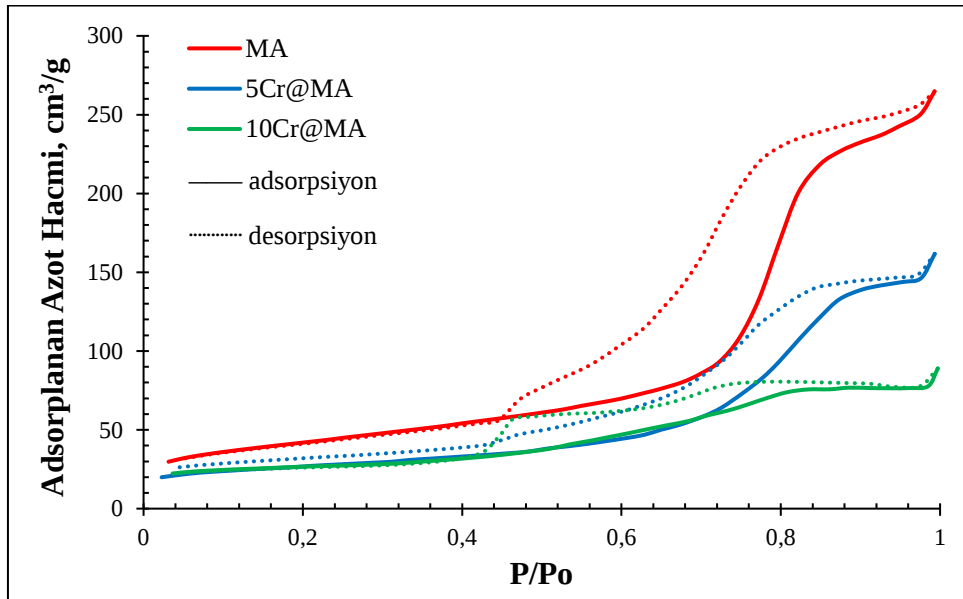
MA destekli Cr içerikli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımı elde edilmiş; BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, gözenek hacimleri belirlenmiştir. Elde edilen fiziksel özellikler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin fiziksel özellikleri

Numune Adı	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cm ³ /g
MA	148,5	9,95	0,41
5Cr@MA	89,9	8,18	0,25
10Cr@MA	83,6	4,28	0,13

MA destek malzemesinin yapısına krom metalinin yüklenmesiyle katalizör yüzey alanının, ortalama gözenek çapının ve gözenek hacminin azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın nedeni; destek malzemesine metal ilavesi ile katalizör yapısındaki gözeneklerin bazılarının kapanmış olması ile açıklanabilir. Yüzey alanı $148,5 \text{ m}^2/\text{g}$ olan MA malzemesine kütlece %5 krom ilavesi ile yüzey alanı $89,9 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ve %10 krom ilavesi ile ise yüzey alanı $83,6 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Ancak, yüklenen metal oranının artmasıyla yüzey alanında büyük bir düşüş gözlenmemiştir. Malzeme yapısına %5 krom ilavesiyle ortalama gözenek çapında çok fazla bir değişim gerçekleşmezken, ilave edilen krom oranı %10'a arttırıldığında bu değer $9,95 \text{ nm}$ 'den $4,28 \text{ nm}$ 'ye düşmüştür (Çizelge 4.2).

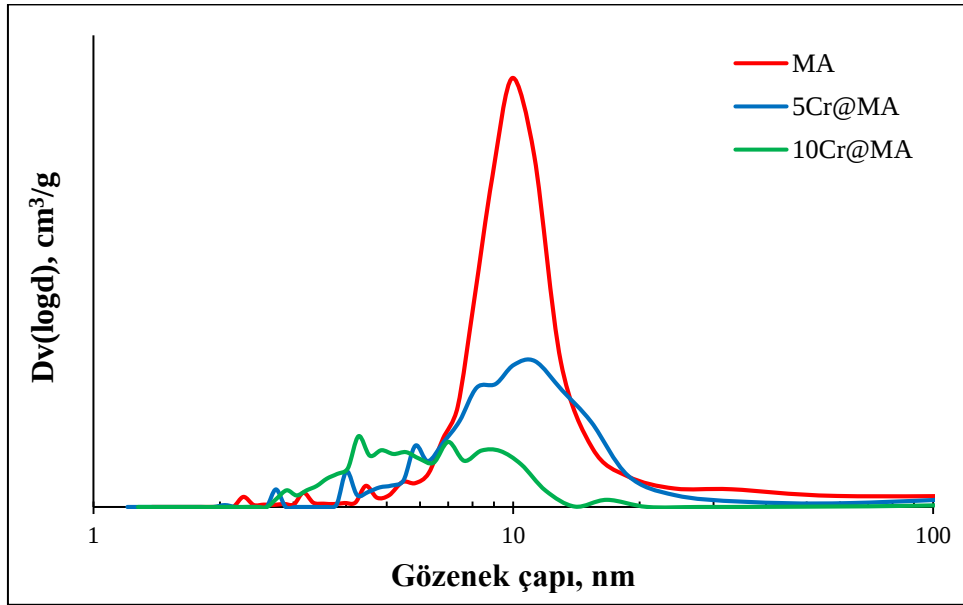
MA destekli Cr katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.5'te verilmiştir. Katalizörlere ait izotermi, Tip IV izotermi ile uyuşmaktadır. Buna göre, destek malzemesine metal ilavesiyle mezogözenekli yapının korunduğu söylenebilir.



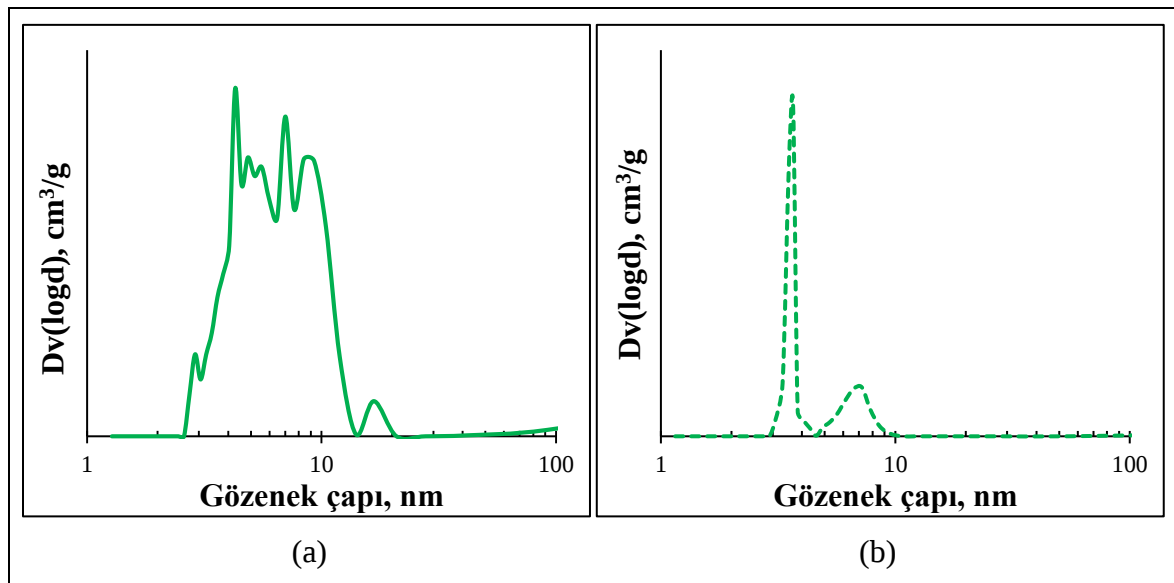
Şekil 4.5. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.6'da verilen adsorpsiyon gözenek çap dağılım grafiğine göre, Cr içerikli katalizörlerin mezogözenekli yapıda olduğu görülmüştür. 5Cr@MA katalizörünün tek tip düzenli gözenekli yapısına sahip olduğu, 10Cr@MA katalizörünün ise düzensiz gözenek yapısına sahip olduğu görülmüştür. Katalizör yapısına yüklenen metal oranının artmasıyla, 10Cr@MA katalizörünün yapısının bozulduğu söylenebilir. 10Cr@MA katalizörünün adsorpsiyon ve desorpsiyon gözenek çap dağılım grafikleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Adsorpsiyon gözenek çap dağılımı katalizörün düzensiz gözenek çap dağılımına sahip

olduğunu gösterirken, desorpsiyon gözenek çap dağılımı ise katalizörün iki tip gözenekliliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum adsorpsiyon işlemi sırasında gözenekler N_2 gazı ile doldurulurken, desorpsiyon sırasında gazın aynı gözeneklerden aniden boşalması ile açıklanabilir. Bu nedenle, desorpsiyon işlemi sonucu daha dar bir gözenek çap dağılımı elde edilmiştir. Desorpsiyon gözenek çap dağılımına göre, 10Cr@MA katalizörünün iki tip gözenekliliğe sahip olması ise metal ilavesi ile katalizör yapısındaki gözeneklerden bazılarının diğerlerine kıyasla daha fazla kapanmış olması ile açıklanabilir.

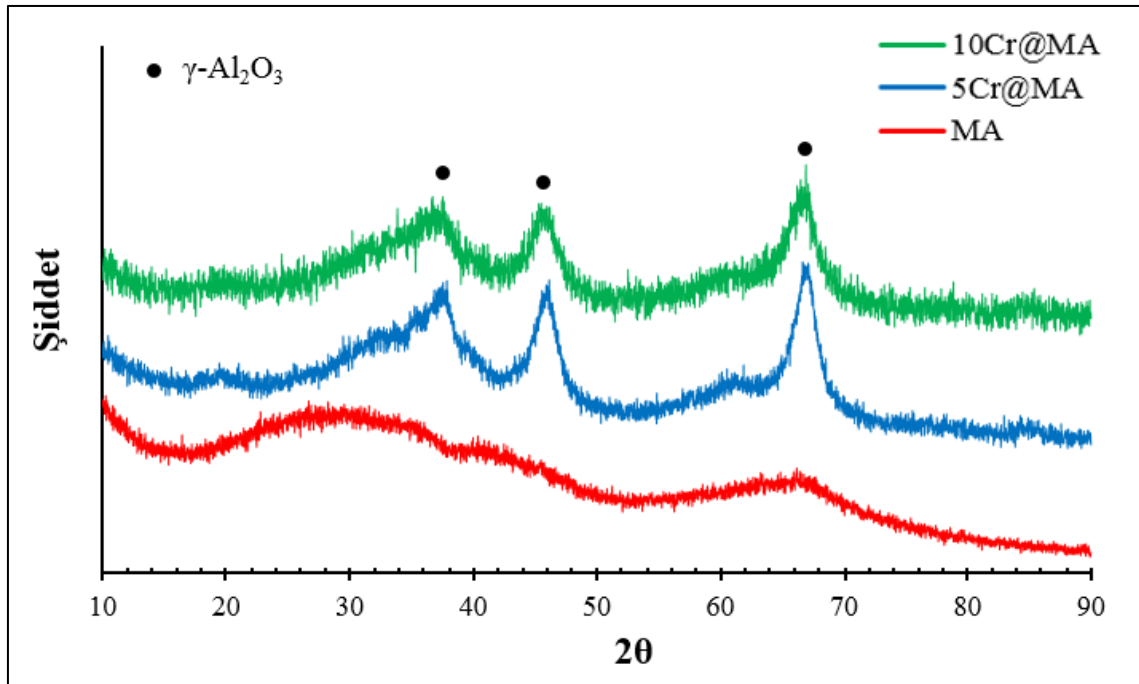


Şekil 4.6. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin gözenek çap dağılımları



Şekil 4.7. 10Cr@MA katalizörünün a)adsorpsiyon b)desorpsiyon gözenek çap dağılım grafiği

Sentezlenen MA destek malzemesinin ve MA destekli Cr içerikli katalizörlerin geniş açı (10-90°) aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiş ve XRD desenleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Saf mezogözenekli alümina malzemesinin XRD deseni, mezogözenekli alüminanın amorf yapıda olduğunu göstermektedir ve sentezlenen MA malzemesinin karakteristik bir özelliğidir [32]. 5Cr@MA malzemesinin XRD deseninde ise 2 θ : 37,69°, 45,92° ve 66,94° değerlerinde, 10Cr@MA malzemesinin XRD deseninde ise 2 θ : 36,81°, 45,89° ve 66,65° değerlerinde üç pik görülmüştür. Bu pikler, Çizelge 4.3’te verilen literatürdeki γ -Al₂O₃’ya ait değerler ile benzerlik göstermektedir. Mezogözenekli alümina destek malzemesinin XRD deseninde γ -Al₂O₃’ya ait pik gözlemlenmezken, MA destekli Cr içerikli katalizörlerin XRD desenlerinde γ -Al₂O₃’ya ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörlerin XRD desenlerinde metal-destek etkileşiminden dolayı görülen γ -Al₂O₃’ya ait karakteristik pikler, malzeme amorf yapıdan kristal yapıya geçtiğini göstermektedir. Kroma ait karakteristik piklerin görülmemesi, kromun katalizör yapısına iyi bir şekilde dağıldığı şeklinde yorumlanmıştır.



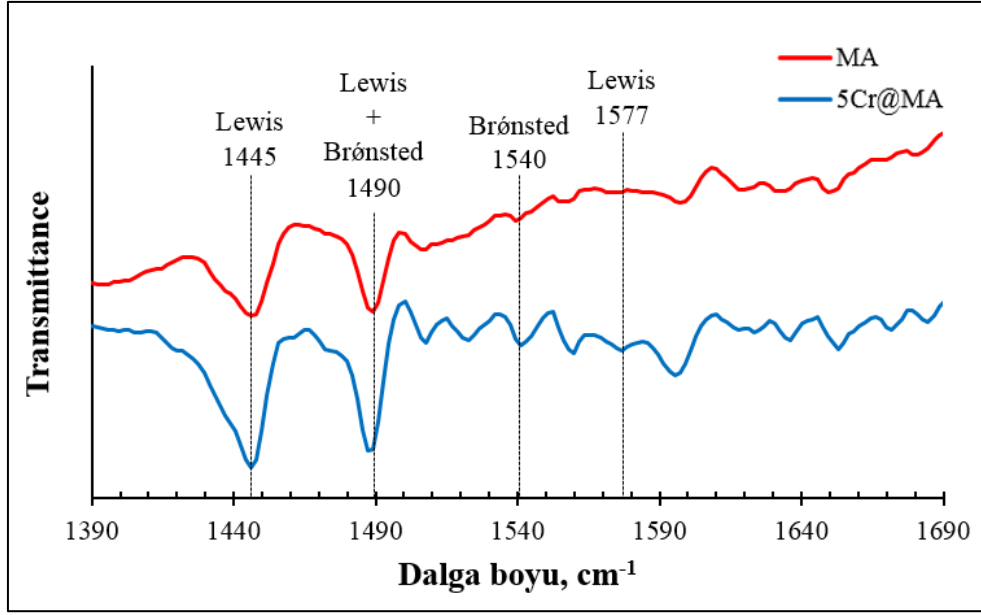
Şekil 4.8. Cr içerikli MA destekli katalizörlerin geniş açı aralığında X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.3. γ -Al₂O₃'ya ait X-ışını kırınım verisi [37]

2 θ	d (Å)	Şiddet
19,5	4,56	111
32,0	2,80	220
37,6	2,39	311
39,5	2,28	222
45,4	2	400
61,0	1,52	511
67,1	1,40	440
85,1	1,14	444

*2 θ değerleri Bragg Yasası'na göre hesaplanmıştır.

5Cr@MA katalizörünün yüzey asiditesi ve asit bölgelerini belirlemek amacıyla piridin adsorplanmış numunenin DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. MA destek malzemesinin ve 5Cr@MA katalizörünün DRIFT spektrumu Şekil 4.9'da verilmiştir. MA ve 5Cr@MA katalizörüne ait DRIFT spektrumlarında 1445 cm⁻¹ ve 1490 cm⁻¹ dalga boylarında görülen pikler sırasıyla Lewis asiditesini ve Lewis-Brønsted asiditesinin varlığını göstermektedir. Yalnızca 5Cr@MA katalizöründe ise 1540 cm⁻¹ ve 1577 cm⁻¹ dalga boylarında görülen düşük şiddetli pikler ise sırasıyla Brønsted asiditesini ve Lewis asiditesinin varlığını göstermektedir. Her iki malzemenin DRIFT spektrumunda, 1595 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pik, hidrojen ile piridin arasında bağ oluşumu nedeniyle görülmektedir [33]. 1445 cm⁻¹ dalga boyunda elde edilen piklerin şiddetleri karşılaştırıldığında, 5Cr@MA katalizöründe Lewis asitesinin arttığı görülmüştür. Literatürde ise elde edilen sonuç ile uyumlu olarak, MA malzemesinin yapısına krom ilavesiyle Lewis asiditesinin güçlendiği rapor edilmektedir [38].



Şekil 4.9. MA ve 5Cr@MA katalizörlerinin DRIFT spektrumları

4.1.3. Zr-MA malzemelerinin karakterizasyonu

Etan dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere MA destek malzemesinin yapısına molce %10, %25 ve %50 oranlarında zirkonyum metali tek kap yöntemiyle eklenerek 10Zr-MA, 25Zr-MA ve 50Zr-MA malzemeleri hazırlanmıştır. Sentezlenen malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve piridin adsorplanmış DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiştir.

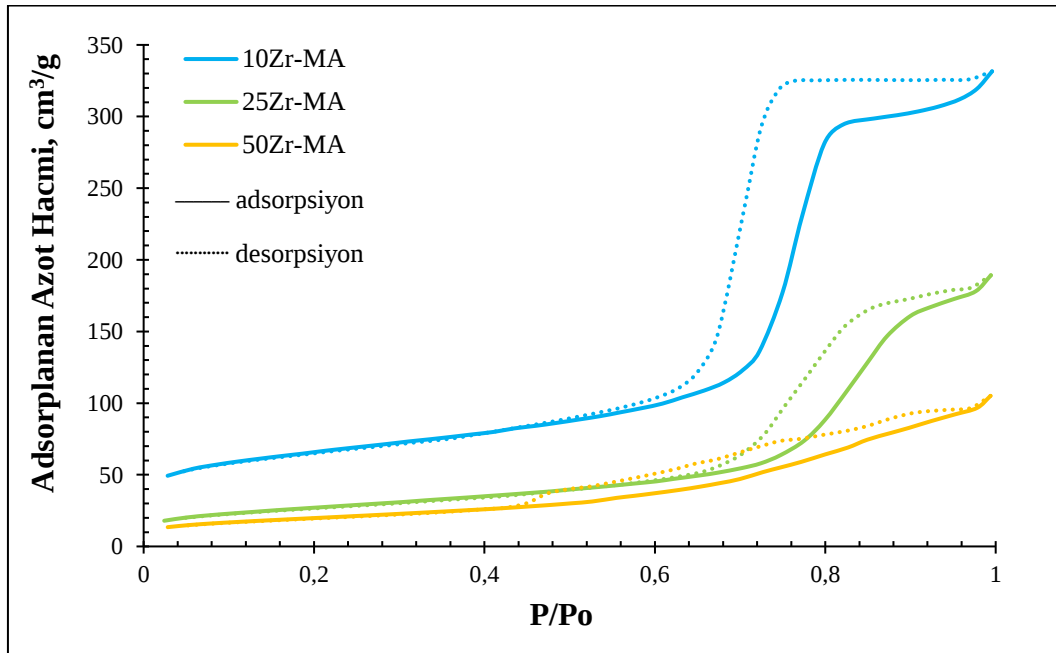
Zr-MA malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, gözenek hacimleri belirlenmiş; azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımı elde edilmiştir. Elde edilen fiziksel özellikler Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Zr-MA malzemelerinin fiziksel özellikleri

Numune Adı	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cm ³ /g
10Zr-MA	219,7	8,95	0,51
25Zr-MA	107,1	11,36	0,3
50Zr-MA	70,95	4,48	0,16

Çizelge 4.4'te, malzemelerin yüzey alanı ve gözenek hacmi, malzeme yapısındaki zirkonyum miktarı arttıkça gözeneklerin kapanmasından dolayı azaldığı görülmüştür. Yapısında molce %10 Zr bulunan 10Zr-MA malzemesinin yüzey alanı $219,7 \text{ m}^2/\text{g}$ iken malzemedeki zirkonyum oranı arttıkça bu değer $70,95 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar düşmüştür. Malzemelerin gözenek hacmi ise $0,51 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a kadar azalmıştır. Malzemelerin adsorpsiyon ortalama gözenek çapları ise 4,48-11,36 nm arasında değişmektedir.

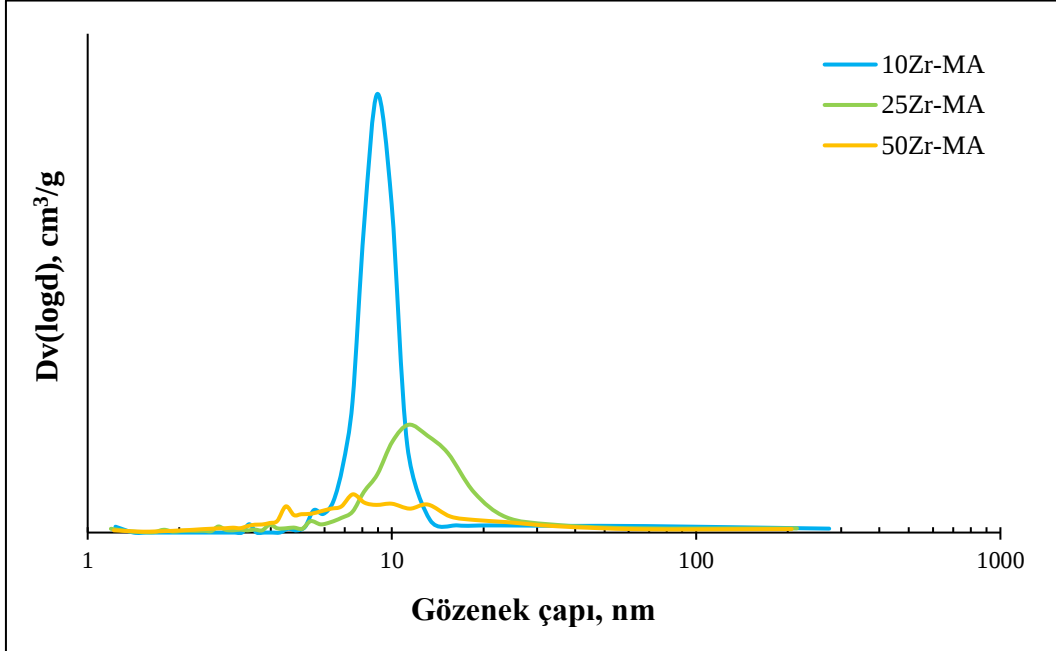
10Zr-MA, 25Zr-MA ve 50Zr-MA malzemelerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 4.10'da verilmiştir. 10Zr-MA ve 25Zr-MA malzemelerine ait izotermi Tip IV izotermi ile uyuşmakta olup düzenli mezogözenekli yapının oluşumunu ifade etmektedir. 50Zr-MA malzemesine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi, Zr miktarının artmasıyla yapıda bozunma meydana geldiğini göstermektedir.



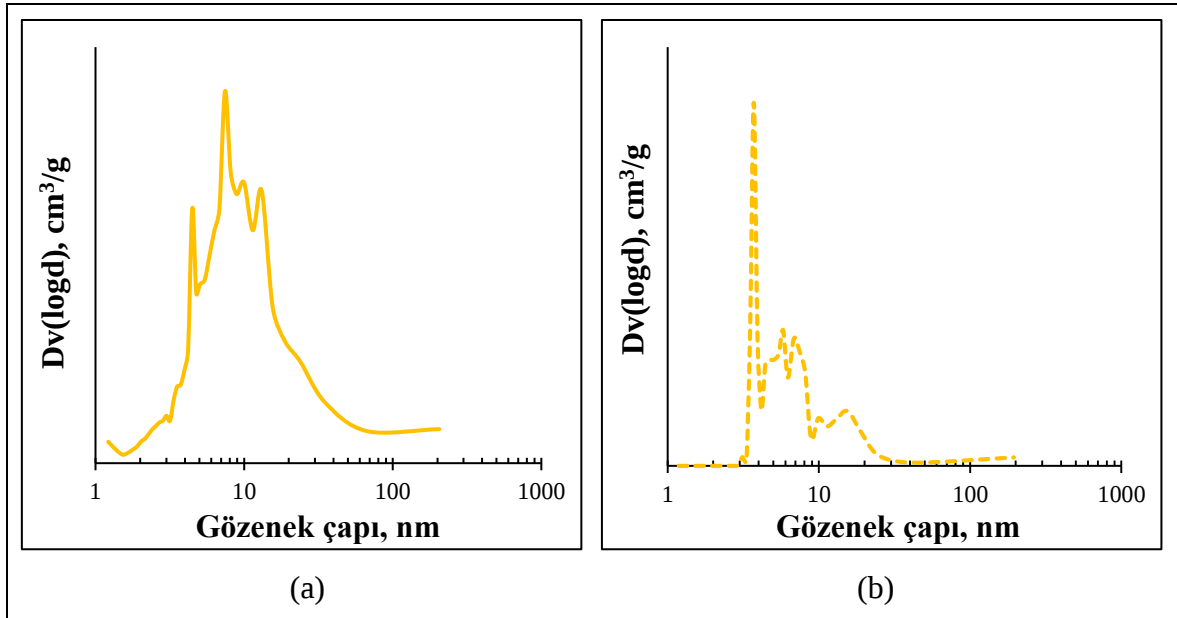
Şekil 4.10 Zr-MA malzemelerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi

Şekil 4.11'de verilen adsorpsiyon gözenek çap dağılım grafiğine göre, sentezlenen malzemelerin mezogözenekli yapıda olduğu görülmüştür. 10Zr-MA malzemesi düzenli ve tek tip gözenekliliğe sahiptir. 25Zr-MA malzemesi tek tip gözenekliliğe sahip olduğu, 50Zr-MA malzemesinin ise düzenli olmayan gözenek yapısına sahip olduğu görülmüştür. Malzeme yapısına yüklenen metal oranının artmasıyla, 50Zr-MA malzemesinin yapısının bozulduğu söylenebilir. 50Zr-MA katalizörünün adsorpsiyon ve desorpsiyon gözenek çap

dağılım grafikleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon gözenek çap dağılımları, malzemenin düzensiz gözenek çap dağılımına sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, desorpsiyon işlemi sonucu daha dar bir gözenek çap dağılımı elde edilmiştir.

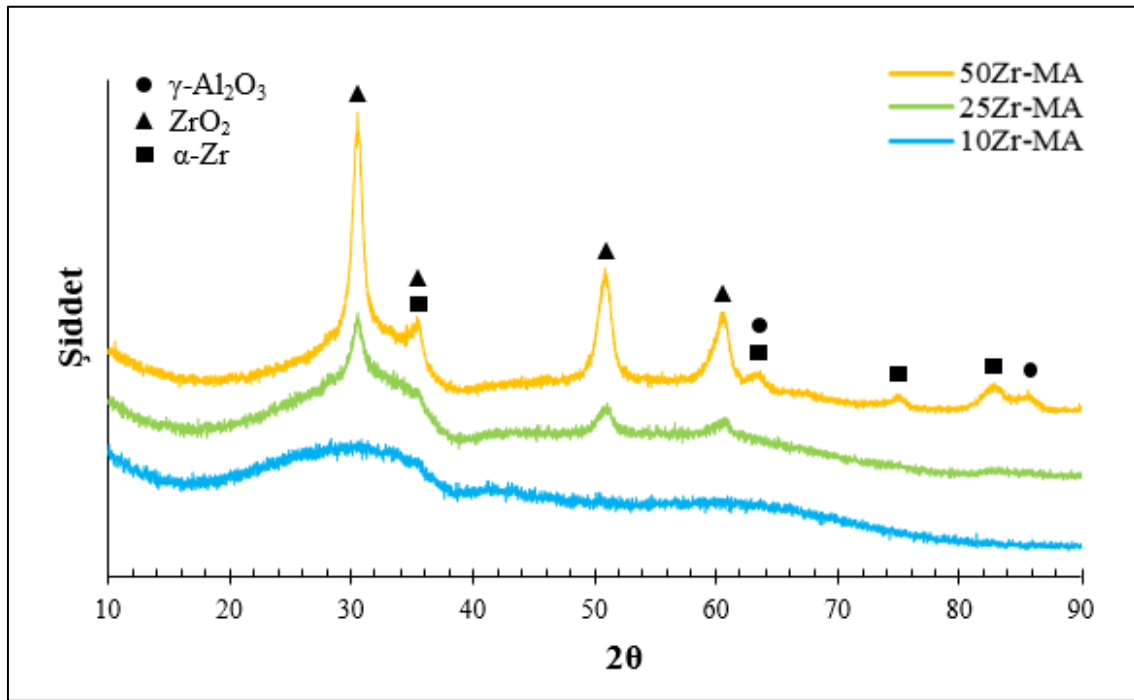


Şekil 4.11. Zr-MA malzemelerinin gözenek çap dağılımları



Şekil 4.12. 50Zr-MA malzemesinin a)adsorpsiyon b)desorpsiyon gözenek çap dağılım grafiği

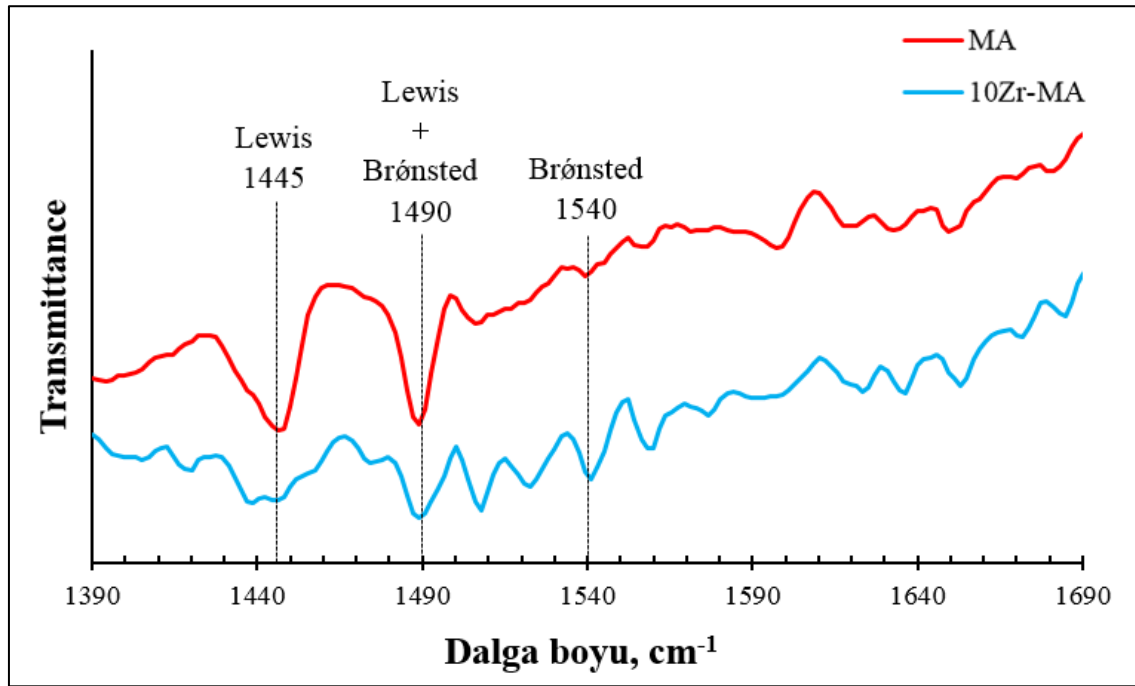
Sentezlenen Zr içerikli malzemelerin geniş açı (10-90°) aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiş ve X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.13'te verilmiştir. 10Zr-MA malzemesinde karakteristik pik gözlenmezken, 25Zr-MA ve 50Zr-MA malzemelerinde 2 θ : 30.49°, 50.96° ve 60.76° değerlerinde görülen dört pikin tetragonal ZrO₂ yapısına ait olduğu belirlenmiştir. Bu karakteristik pikler, literatürdeki verilerle uyumludur. Zhang ve diğerleri gerçekleştirdikleri çalışmada tetragonal ZrO₂'e pikleri 2 θ :30,3°, 34,7°, 50,2° ve 60,2° değerlerinde, Cakiryilmaz ve diğerleri gerçekleştirdiği çalışmada 30,12°, 34,52°, 50,6° ve 59,69° değerlerinde gözlemlemişlerdir [39, 40] . Malzeme yapısındaki zirkonyum oranı arttıkça ZrO₂'e ait piklerin şiddeti artmıştır. 50Zr-MA malzemesinin yapısında 2 θ : 35.23°, 63.32°, 74.85° ve 82.8° değerlerinde görülen pikler ise hekzagonal α -Zr'a ait pikler görülmüştür. Hekzagonal α -Zr'a ait karakteristik X-ışını kırınım verileri EK-2'de verilmiştir. γ -Al₂O₃'ya ait pikler (2 θ : 60,63° ve 85.58°) ise yalnızca 50Zr-MA malzemesinde görülmüştür.



Şekil 4.13. Zr-MA malzemelerinin geniş açı aralığında X-ışını kırınım desenleri

10Zr-MA malzemesinin yüzey asiditesi ve asit bölgelerini belirlemek amacıyla piridin adsorplanmış numunenin DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. MA ve 10Zr-MA malzemelerine ait DRIFT spektrumları Şekil 4.14'te verilmiştir. Mezogözenekli alüminaya ait DRIFT spektrumunda 1445 cm⁻¹ dalga boyunda Lewis asiditesini ifade eden pik gözlemlenirken, 10Zr-MA malzemesinde bu pik gözlemlenmemiştir. Her iki malzeme

1490 cm^{-1} dalga boyunda Lewis-Brönsted asit bölgesini gösteren pik görülmüştür. Ancak bu pikin şiddeti malzeme yapısına zirkonyum ilavesi ile azalmıştır. 10Zr-MA destek malzemesinde 1540 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ise, malzemenin yapısında Brönsted asit bölgesi bulundurduğunu ifade etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olarak, MA malzemesinin yapısına Zr ilavesiyle Lewis asiditesinin azaldığı ve Brönsted asiditesi güçlendiği görülmüştür [38, 41].



Şekil 4.14. MA ve 10Zr-MA malzemelerinin DRIFT spektrumları

4.1.4. 10Zr-MA destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin karakterizasyonu

Etan dehidrojenasyonunda aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmek üzere tek kap yöntemi ile sentezlenen 10Zr-MA destek malzemesinin yapısına kütlece %5 Cr ve farklı oranlarda Mo (%5 ve %25) metalleri emdirme yöntemiyle eklenerek 5Cr@10Zr-MA, 5Mo@10Zr-MA ve 25Mo@10Zr-MA katalizörleri hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler, karakterizasyon gerçekleştirilmeden önce 750°'de indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, piridin adsorplanmış DRIFTS ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

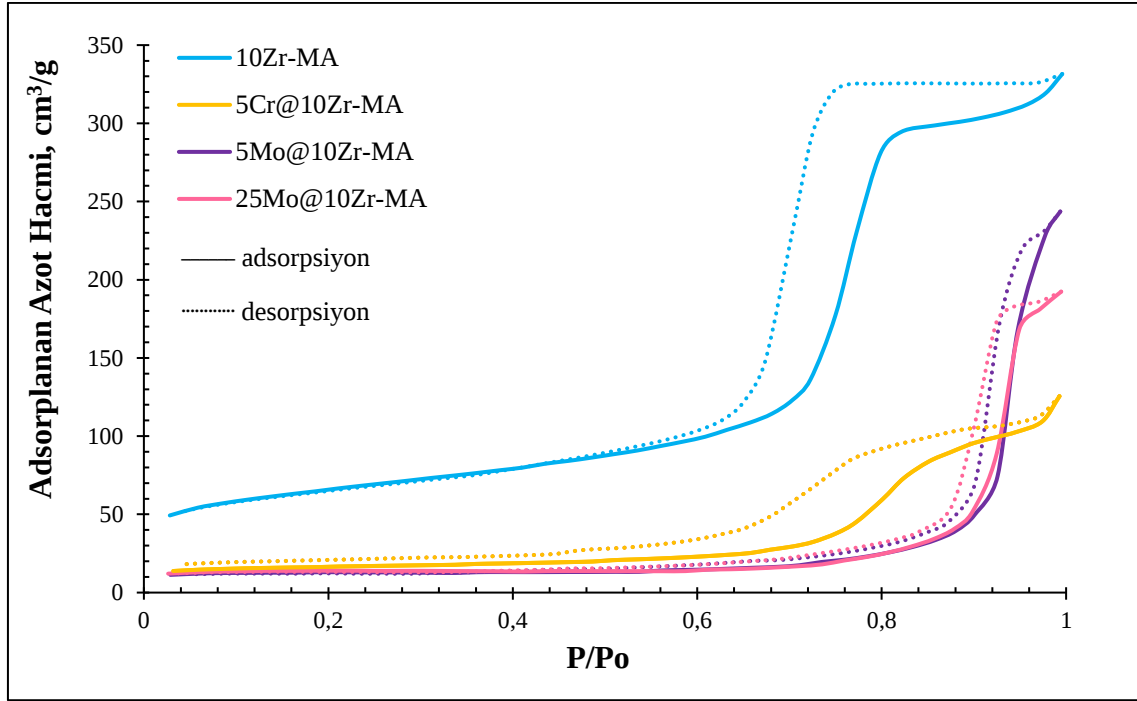
Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımları elde edilmiş;

BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacimleri belirlenmiştir. Elde edilen fiziksel özellikler Çizelge 4.5'te verilmiştir. 10Zr-MA destek malzemesinin yapısına metal ilavesiyle yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinde düşüş görülürken, ortalama gözenek çapı değerlerinin arttığı görülmüştür. 10Zr-MA malzemesinin yapısına Cr metali yüklenmesiyle yüzey alanı 219,7 m²/g'dan 60,3 m²/g'a, gözenek hacmi ise 0,51 cm³/g'dan 0,2 cm³/g'a azalmıştır. Malzeme yapısına Mo metalinin yüklenmesiyle yüzey alanı 219,7 m²/g'dan 38,9 m²/g'a düşerken, gözenek hacminin 0,51 cm³/g'dan 0,31 cm³/g'a düştüğü görülmüştür. Malzemeye yüklenen molibden miktarının artması ile yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi değerleri çok fazla değişmemiştir. 10Zr-MA destek malzeme yapısına Cr yüklenmesi gözenek çapı değerinde oldukça az bir artışa sebep olurken, Mo eklendiği durumda ortalama gözenek çap değeri 8,95 nm'den 33,6 nm'ye yükselmiştir. Ortalama gözenek çap değerlerindeki bu artış, destek malzemesinin yapısına metal ilavesi ile oluşan yeni yapıların kümeleşerek makro gözenek boyutuna yakın mezogözenekli yapı oluşturdıkları şeklinde yorumlanmıştır.

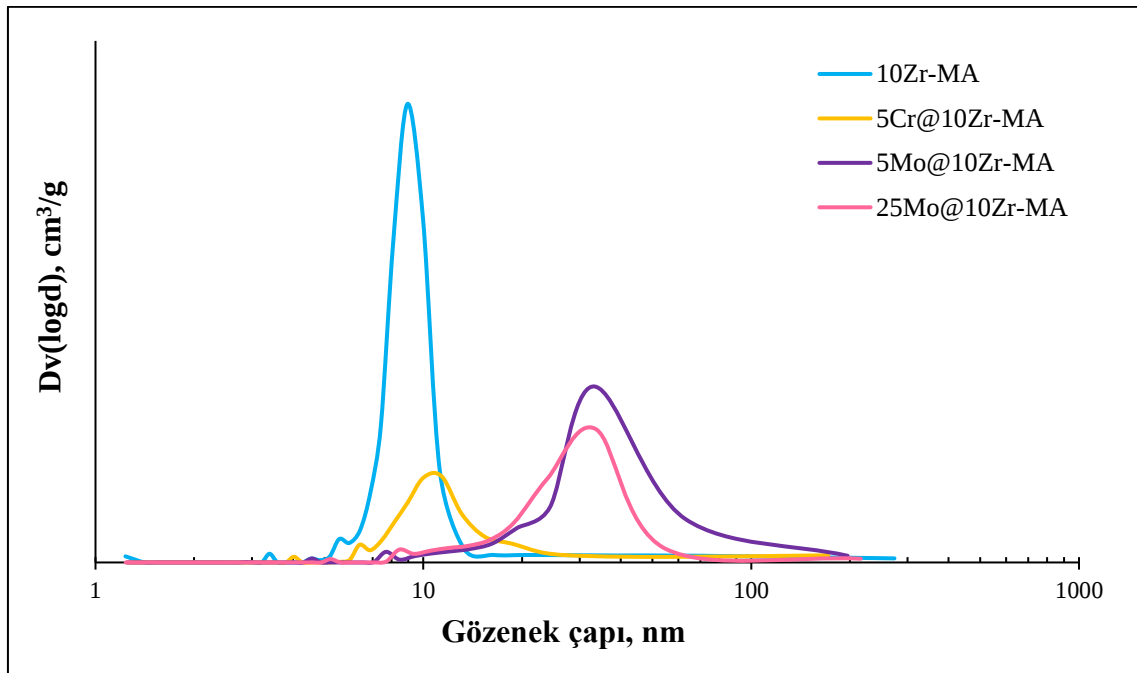
Çizelge 4.5. Cr ve Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin fiziksel özellikleri

Numune Adı	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cm ³ /g
10Zr-MA	219,7	8,95	0,51
5Cr@10Zr-MA	60,3	10	0,20
5Mo@10Zr-MA	38,9	33,23	0,39
25Mo@10Zr-MA	39,3	33,60	0,31

5Cr@10Zr-MA, 5Mo@10Zr-MA ve 25Mo@10Zr-MA katalizörlerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 4.15'te verilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin izotermi Tip IV izotermi ile uyumlu olması mezogözenekli yapı oluşumuna işaret etmektedir. 5Cr@10Zr-MA, 5Mo@10Zr-MA ve 25Mo@10Zr-MA katalizörlerin adsorpsiyon gözenek çap dağılım grafiği ise Şekil 4.16'da verilmiştir. 10Zr-MA destek malzemesinin ve 5Cr@10Zr-MA katalizörünün mezogözenekli yapıda ve tek tip gözenekliliğe sahip olduğu görülmektedir. 5Mo@10Zr-MA ve 25Mo@10Zr-MA katalizörlerinin yapısında ise hem mezo hem de makro gözenekler olduğu belirlenmiştir.



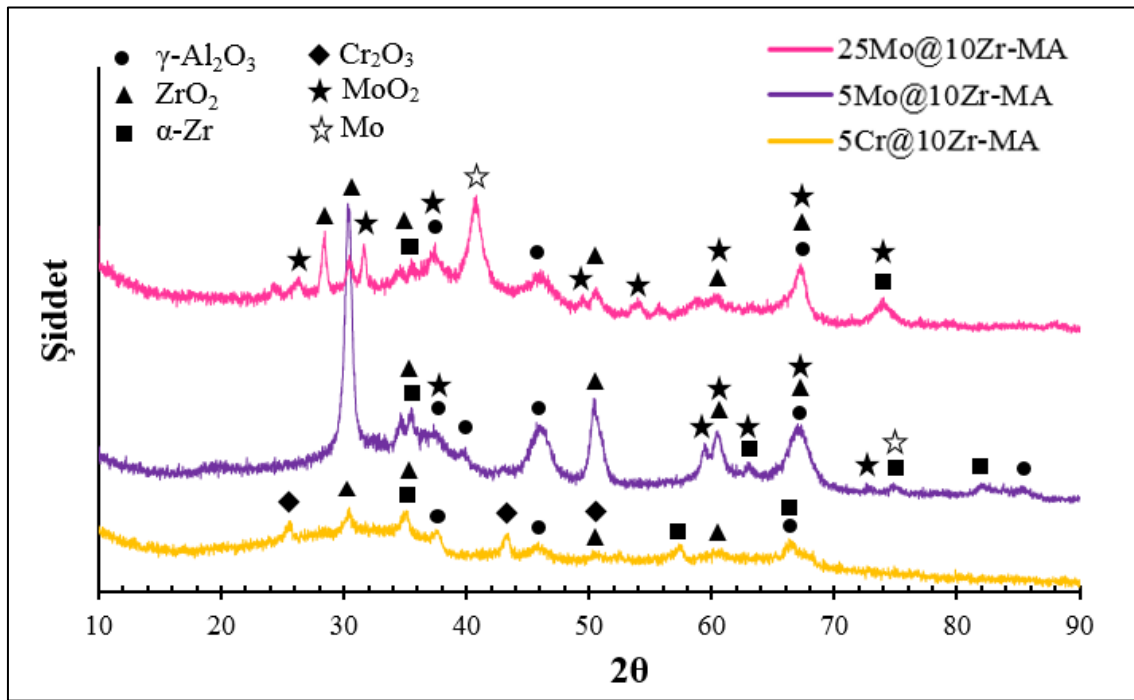
Şekil 4.15. Cr ve Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.16. Cr ve Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin gözenek çap dağılımları

Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin geniş açı (10-90°) aralığında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.17’de verilmiştir. 5Cr@10Zr-MA katalizöründe 2θ : 25,66°, 43,33° ve 50,49° değerlerinde, Cr_2O_3 yapısına ait

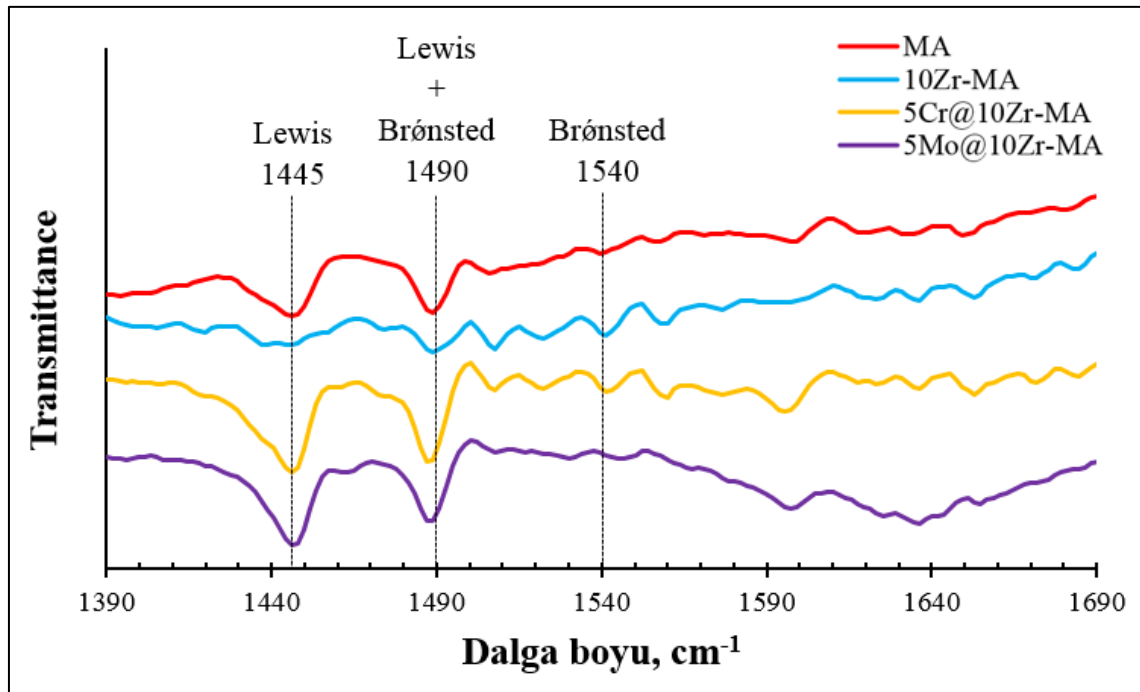
üç pik gözlenmiştir. Bu karakteristik piklerin, EK-3'te verilen Cr_2O_3 'e ait X-ışını kırınım verileri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. $5\text{Mo}@10\text{Zr-MA}$ ve $25\text{Mo}@10\text{Zr-MA}$ katalizörlerinin yapısında MoO_2 yapısına ait karakteristik pikler görülmüştür. MoO_2 'e ait pikler, EK-4'te verilen X-ışını kırınım verileri uyusmaktadır. $5\text{Mo}@10\text{Zr-MA}$ katalizöründe $2\theta:40,67^\circ$ ve $25\text{Mo}@10\text{Zr-MA}$ katalizöründe $2\theta:74,85^\circ$ değerlerinde görülen karakteristik piklerin, Guler ve diğerlerinin (2017) gerçekleştirdikleri çalışmada gözlemledikleri metalik molibden pikleri ($2\theta: 40,62^\circ, 59,60^\circ$ ve $73,97^\circ$) ile uyumlu olduğu görülmüştür [29]. $5\text{Cr}@10\text{Zr-MA}$ katalizöründe görülen Cr_2O_3 pikleri, Mo içerikli katalizörlerde görülen MoO_2 ve metalik molibden piklerinin yanı sıra; katalizörlerin yapılarında ZrO_2 , $\alpha\text{-Zr}$ ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapılarına ait karakteristik pikler de görülmüştür. $25\text{Mo}@10\text{Zr-MA}$ katalizöründe bulunan metalik molibdenin ($2\theta:40,67$) kristal boyutu hesaplanmış ve 6,7 nm olarak bulunmuştur (EK-5).



Şekil 4.17. Cr ve Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin geniş açı aralığında X-ışını kırınım desenleri

$5\text{Cr}@10\text{Zr-MA}$ ve $5\text{Mo}@10\text{Zr-MA}$ katalizörlerinin yüzey asiditesi ve asit bölgelerini belirlemek amacıyla piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. MA, 10ZrMA, $5\text{Cr}@10\text{Zr-MA}$ ve $5\text{Mo}@10\text{Zr-MA}$ katalizörlerinin DRIFT spektrumları Şekil 4.18'de verilmiştir. $5\text{Cr}@10\text{Zr-MA}$ ve $5\text{Mo}@10\text{Zr-MA}$ katalizörlerine ait DRIFT spektrumlarında 1445 cm^{-1} ve 1490 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler sırasıyla Lewis

asiditesini ve Lewis-Brönsted asit bölgesini göstermektedir. 10Zr-MA destek malzemesine Cr ve Mo ilavesiyle Lewis asiditesinin ve Lewis-Brönsted asiditesinin güçlendiği görülmüştür. 5Mo@10Zr-MA katalizöründe 1540 cm^{-1} dalga boyunda görülen düşük şiddetli pik ise Brönsted asiditesinin varlığını göstermektedir. 10Zr-MA destek malzemesinde aynı dalga boyunda görülen pik, 5Cr@10Zr-MA katalizörün yapında gözlenmemiştir. Literatürde, Cr ve Mo ilavesi ile katalizörlerde Lewis asiditesi Cr ve Mo ilavesi ile katalizörlerde Lewis asiditesi asiditesinin güçlendiği rapor edilmektedir [37, 40]. Bu nedenle, DRIFTS analizi sonucu elde edilen verilerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.



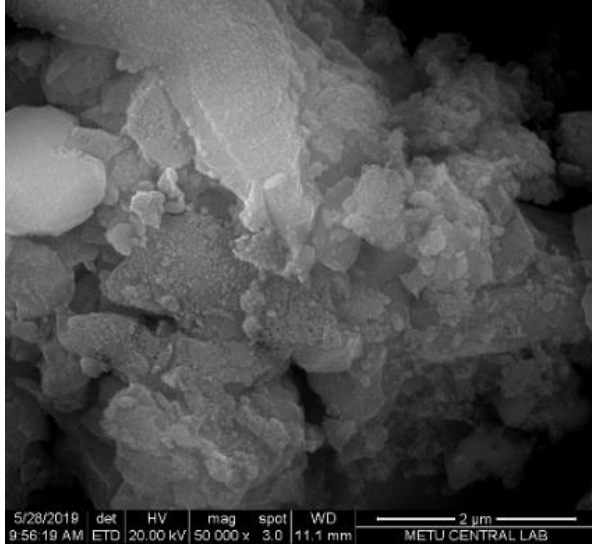
Şekil 4.18. MA, 10Zr-MA, 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin DRIFT spektrumları

Katalizörlere yüklenen metal miktarlarının tayin edilmesi amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. 5Cr@10Zr-MA katalizörünün EDS analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. 5Cr@10Zr-MA katalizörünün EDS analizinin gerçekleştirildiği bölgeye ait SEM görüntüsü ise Resim 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen analiz sonuçları, katalizörün analizi esnasında üç farklı noktadan alınan verilerin ortalaması ile elde edilmiştir. 5Cr@10Zr-MA katalizörüne ait EDS spektrumları ise EK-6'da verilmiştir. EDS analizi sonucunda, 5Cr@10Zr-MA katalizörünün yapısında kütlece %6,43 Cr olduğu tespit

edilmiştir. Bu sonuca göre, katalizör yapısına yüklenmek istenilen miktarda (kütlece %5 Cr) metalin başarıyla yüklendiği sonucuna ulaşılmıştır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. 5Cr@10Zr-MA katalizörünün EDS analiz sonucu

Katalizör	Yüklenen Cr miktarı, %	Kütlece O, %	Kütlece Al, %	Kütlece Zr, %	Kütlece Cr, %
5Cr@10Zr-MA	5	40,32	41,81	11,44	6,43



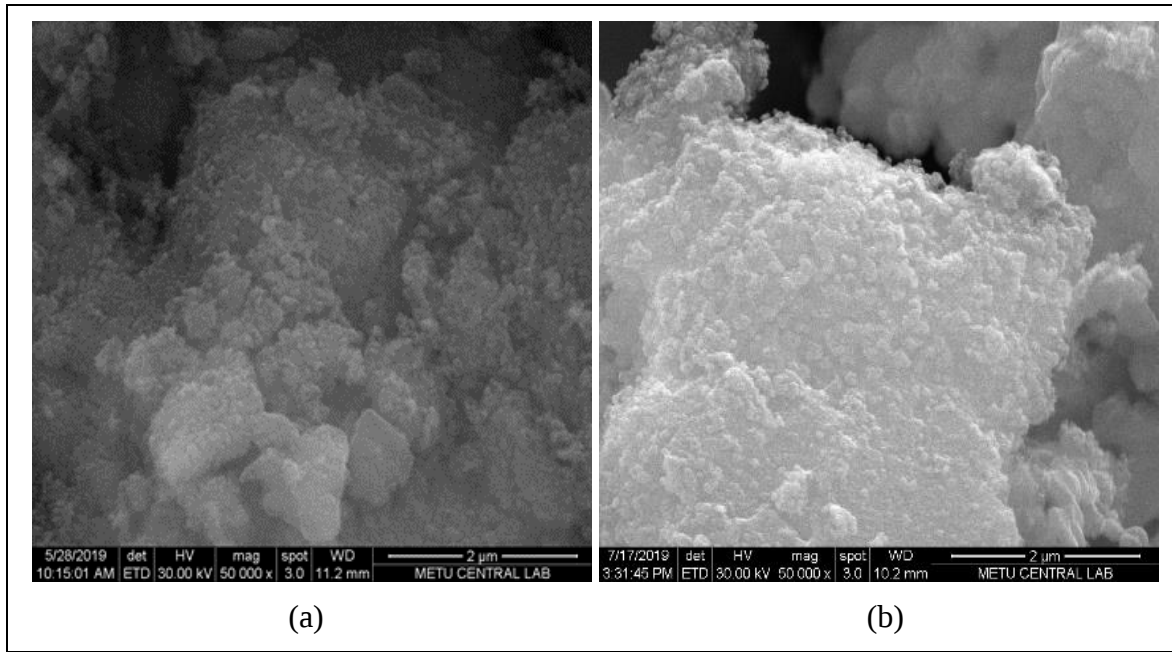
Resim 4.1. 5Cr@10Zr-MA katalizörünün 50.000 büyütmede SEM görüntüsü

5Mo@10Zr-MA ve 25Mo@10Zr-MA katalizörlerine yüklenen metal miktarlarının tayin edilmesi amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiş; elde edilen sonuçlar 5Mo@10Zr-MA ve 25Mo@10Zr-MA katalizörlerine ait sonuçlar ise Çizelge 4.7’de verilmiştir. 5Mo@10Zr-MA ve 25Mo@10Zr-MA katalizörlerinin EDS analizlerinin gerçekleştirildiği bölgelere ait SEM görüntüleri ise Resim 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.7’de verilen analiz sonuçları, her katalizörün analizi esnasında üç farklı noktadan alınan verilerin ortalaması ile elde edilmiştir. Her iki katalizöre ait EDS spektrumları ise EK-6’da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin EDS analiz sonucu

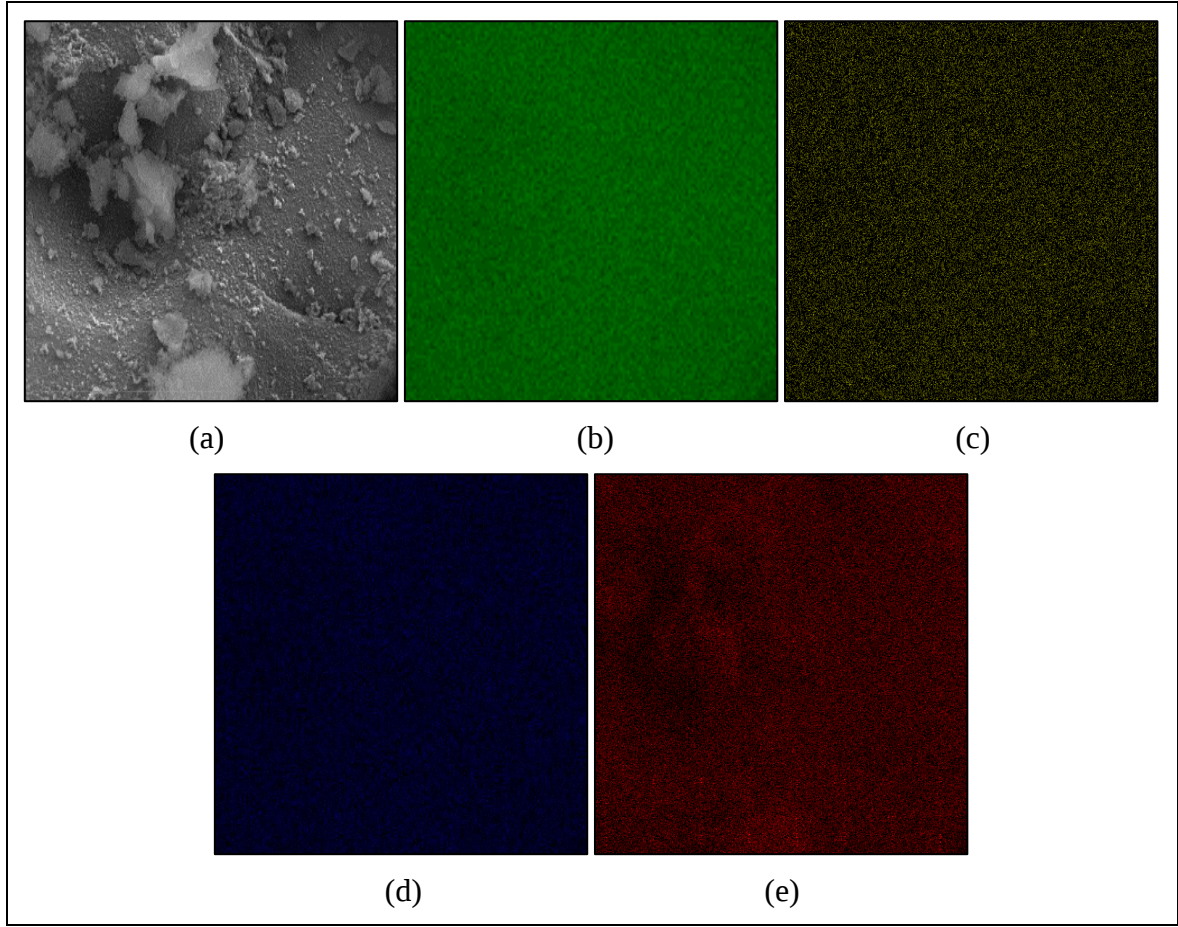
Katalizör	Yüklenen Mo miktarı, %	Kütlece O, %	Kütlece Al, %	Kütlece Mo, %	Kütlece Zr, %
5Mo@10Zr-MA	5	39,32	44,10	4,98	11,61
25Mo@10Zr-MA	25	31,46	42,73	17,31	8,51

Çizelge 4.6’da, 5Mo@10Zr-MA katalizörünün yapısında kütlece %4,98 Mo tayin edilmiştir. Bu sonuca göre, katalizör yapısına yüklenmek istenilen miktarda (kütlece %5 Mo) metalin başarıyla yüklendiği sonucuna ulaşılmıştır. Çizelge 4.7’de, 25Mo@10Zr-MA katalizörün yapısında kütlece %17,31 Mo olduğu tespit edilmiştir. EDS analizi ile elde edilen sonuçlardaki yaklaşık %2-3 hata payı göz önünde bulundurulduğunda, 25Mo@10Zr-MA katalizörüne yüklenmek istenen metal miktarına (kütlece %25 Mo) oldukça yakın sonuç elde edildiği görülmüştür.



Resim 4.2. a) 5Mo@10Zr-MA b) 25Mo@10Zr-MA katalizörlerinin 50.000 büyütmede SEM görüntüleri

5Mo@10Zr-MA katalizörünün yapısındaki metallerin dağılımlarını belirlemek amacıyla SEM-EDS “mapping” (haritalama) analizi gerçekleştirilmiştir. 5Mo@10Zr-MA katalizörünün SEM görüntüsü, Al, Mo, O ve Zr metallerinin SEM-EDS haritaları Resim 4.3’te verilmiştir. SEM-EDS haritaları, 5Mo@10Zr-MA katalizörünün yapısına tek kap yöntemiyle yüklenen Zr metalinin ve emdirme yöntemiyle yüklenen Mo metalinin katalizör yapısında düzgün dağılım gösterdiği görülmüştür.

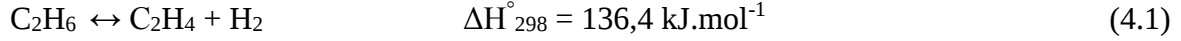


Resim 4.3. 5Mo@10Zr-MA katalizörünün 20.000 büyütmede a) SEM fotoğrafı b) Al haritası c) Mo haritası d) O haritası e) Zr haritası

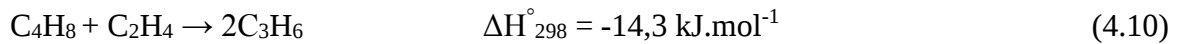
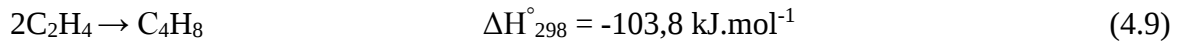
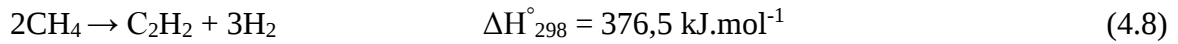
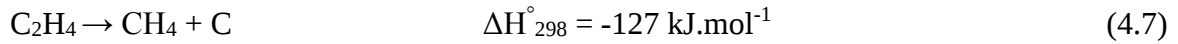
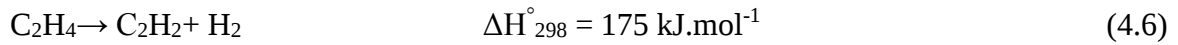
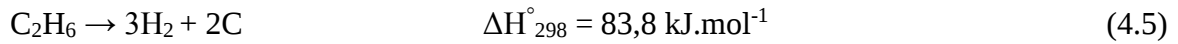
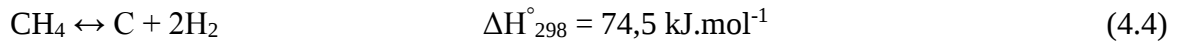
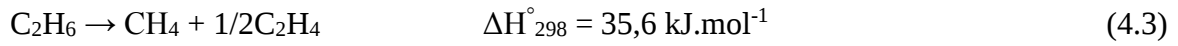
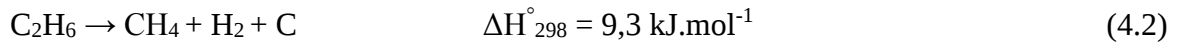
4.2. Etan Dehidrojenasyonu Aktivite Test Sonuçları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri etan dehidrojenasyon reaksiyonunda mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi ve konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi olmak üzere iki farklı reaksiyon sisteminde incelenmiştir. İlk olarak, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde MA ve Zr-MA destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin aktivite testleri 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde en yüksek aktiviteyi gösteren 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile reaksiyon sıcaklığının (450-650°C) etan dönüşümü üzerine etkisi incelenmiştir. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde ise, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde yüksek aktivite gösteren Zr-MA destekli Cr ve Mo katalizörlerinin aktivite testleri 650°C sıcaklıkta yürütülmüştür.

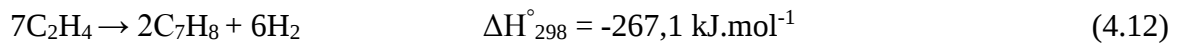
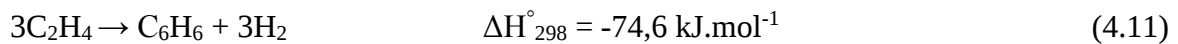
Endotermik bir reaksiyon olan etan dehidrojenasyonu Eşitlik 4.1’de verilmiştir. Bu reaksiyon için oluşturulan etan denge dönüşüm eğrisi ise EK-7’de verilmiştir.



Etan dehidrojenasyonun gerçekleşmesi sırasında oluşabilecek ise yan reaksiyonlar sonucu hidrojen ve etilen üretiminin yanı sıra metan, asetilen, propilen, bütan ve kok oluşumu da gerçekleşebilmektedir (Eşitlik 4.2-4.8).



Etilenin aromatzasyon reaksiyonu sonucu ise benzen ve toluen gibi aromatik bileşikler oluşabilmektedir (Eşitlik 4.11 ve Eşitlik 4.12).



Mikrodalga ısıtmalı ve konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilen aktivite test sonuçları iki alt başlıkta verilmiştir. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde aktivite

test çalışması gerçekleştirilen katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM ve TG analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları ise son bölümde verilmiştir.

4.2.1. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen aktivite test sonuçları

Çalışma kapsamında hazırlanan MA ve Zr-MA destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin aktivite test çalışmaları etan dehidrojenasyonunda mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde 450°C sıcaklık, 1 bar basınç, 1/2 besleme (etan/argon) molar oranı ve toplam 30 ml/dk hacimsel akış hızında gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde, istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşılabilmesi için mikrodalga enerjisinin absorblanması amacıyla mikrodalga reseptörü olarak karbon nanofiber kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörler, karbon nanofiber ile kütlece katalizör/karbon oranı 1/1 olacak şekilde karıştırılarak hazırlanmıştır. Aktivite test çalışmaları, fiziksel karıştırma sonucu elde edilen toplam 0,1 g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda, 450°C sıcaklığa ulaşabilmek için mikrodalga reaktör sisteminde bulunan jeneratörden güç 0,04 kW'a ayarlanmıştır. Bu gücün 0,02 kW'ı katalizöre gönderilmiş ve 0,01 kW'ı katalizör tarafından absorblanmıştır. Mikrodalga ısıtmalı reaktörde sıcaklık, katalizör yatağının bulunduğu aplikatör bölümündeki açıklıktan doğrudan kızılötesi pirometre ile ölçülebilmektedir (Resim 4.4). Bu reaktör sisteminde ölçülen sıcaklıklar, katalizör yüzeyinde oluşan ortalama sıcaklığı ifade etmektedir.



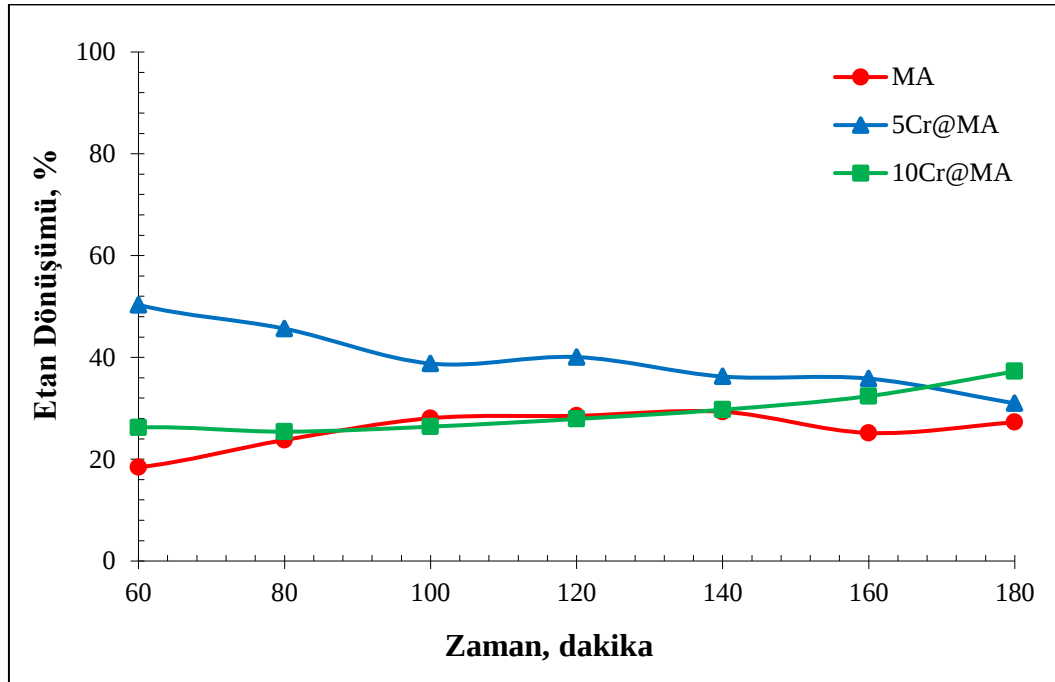
Resim 4.4. Mikrodalga ısıtmalı reaktörde katalizör yatağı

Literatürde etan dehidrojenasyonunun mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirildiği bir çalışmada, C_2H_4/H_2 oranının 1'e en yakın 450°C sıcaklıkta elde edildiği rapor edilmiştir [41]. Bu nedenle; destek malzemesinin, destek malzemesinin yapısındaki zirkonyum miktarının, katalizör yapısına krom ve molibden metallerinin ilavesinin, katalizör

yapısındaki krom veya molibden miktarlarının katalizör aktivitesi üzerine etkisi 450°C sıcaklıkta incelenmiştir. Ayrıca, en yüksek aktiviteyi gösteren 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile reaksiyon sıcaklığının katalizör aktivitesi üzerine etkisi incelenmiştir.

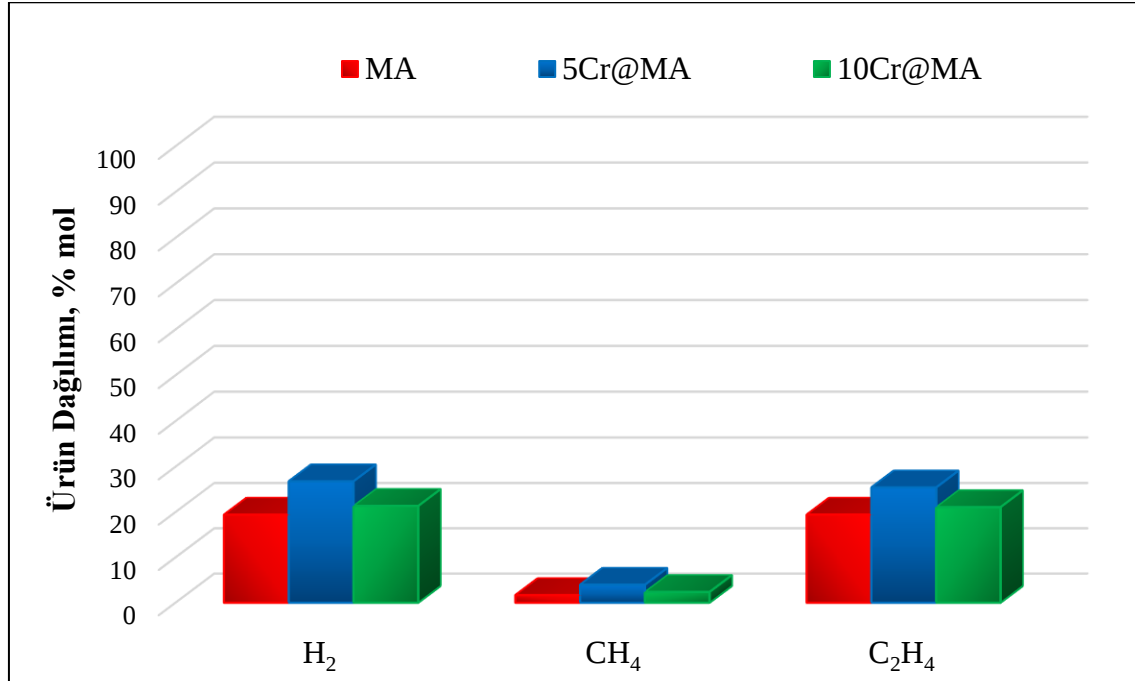
Cr içerikli MA destekli katalizörlerin aktivite test sonuçları

Krom metal miktarının etan dehidrojenasyon reaksiyonuna etkisini incelemek amacıyla mezogözenekli alümina malzemesinin yapısına farklı oranlarda (kütlece %5 ve %10) krom metali yüklenmiştir. Aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmeden önce sentezlenen katalizörler, 750°C sıcaklıkta indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. MA destek malzemesinin ve Cr içerikli MA destekli katalizörlerin aktivite test çalışmaları 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve üç saatlik deney sonucunda zamana karşı elde edilen etan dönüşümleri Şekil 4.19’da verilmiştir. Reaksiyon sistemi altmışıncı dakikada dengeye geldiği için, zamana karşı etan dönüşümleri altmışıncı dakikadan itibaren verilmiştir. MA malzemesinin yapısına kütlece %5 krom ilavesi ile etan dönüşümü %25,8’den %39,7’ye ulaşmıştır. Kütlece %10 krom içeren 10Cr@MA katalizörü ile etan dönüşümü %29,3 olarak elde edilmiştir. Cr içerikli MA destekli katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi %39,7 etan dönüşümü ile 5Cr@MA katalizörü göstermiştir.

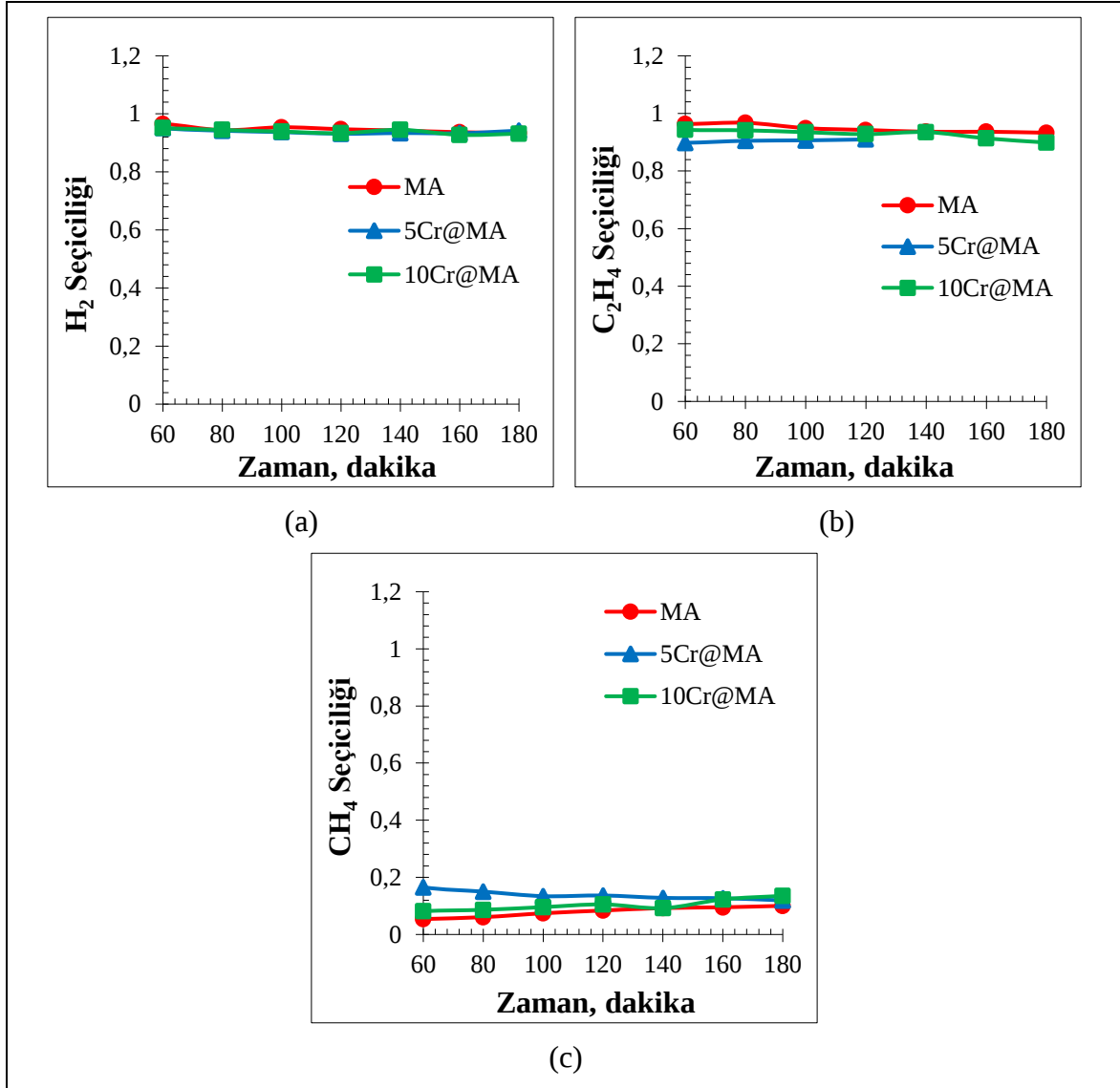


Şekil 4.19. MA, 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri varlığında zamana karşı elde edilen etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

MA, 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımları Şekil 4.20’de; zamana bağlı ürün seçicilikleri ise Şekil 4.21’de verilmiştir. Katalizör yapısına krom metali ilavesinin hidrojen seçiciliğine bir etkisi olmadığı görülmüştür ve tüm katalizörler için hidrojen seçiciliği yaklaşık 0,94’tür. Destek malzemesinin yapısına kütlece %5 krom ilavesi ile etilen seçiciliği 0,95’ten 0,89’e azalırken, metan seçiciliği 0,08’den 0,14’e artmıştır. Ancak ürün dağılımlarındaki etilen miktarı %19,4’ten %25,4’e artmıştır (Şekil 4.20). Benzer şekilde, malzeme yapısına kütlece %10 krom ilavesi ile etilen seçiciliği 0,95’ten 0,93’e azalırken, metan seçiciliği 0,08’den 0,1’e artmıştır. Etilen seçiciliğinin azalması, etan dehidrojenasyon reaksiyonunun yanı sıra etan ve etilenin metana parçalandığı yan reaksiyonlardan ($C_2H_6 \rightarrow CH_4 + H_2 + C$, $C_2H_6 \rightarrow CH_4 + 1/2C_2H_4$ ve $C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$) kaynaklandığı düşünülmüştür.

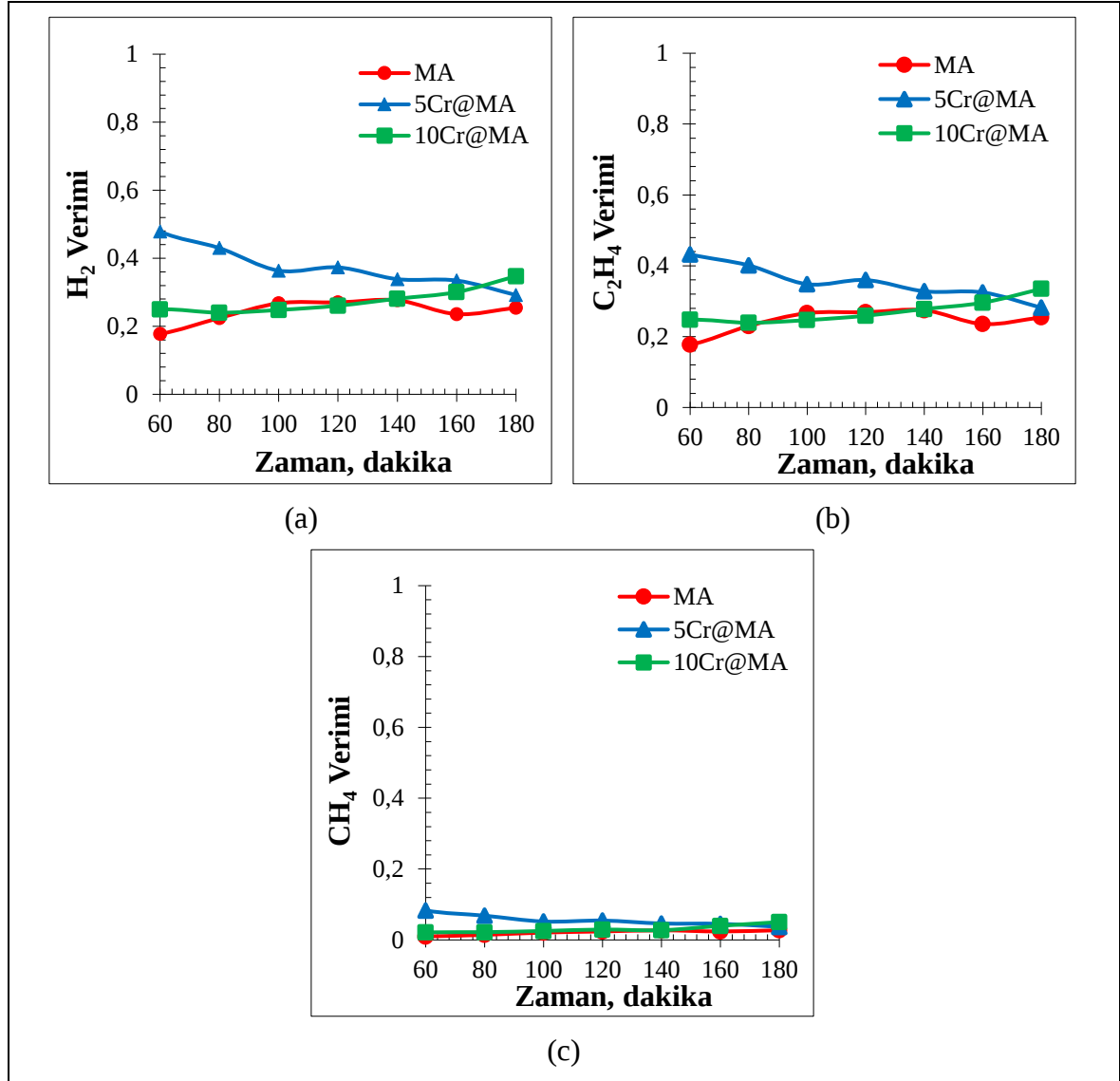


Şekil 4.20. MA, 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri ile elde edilen ürün dağılımları (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.gkat, C₂H₆/Ar: 1/2)



Şekil 4.21. MA, 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri varlığında zamana karşı elde edilen a) H_2 b) C_2H_4 c) CH_4 seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C_2H_6 /Ar: 1/2)

MA malzemesi ve krom içerikli MA destekli katalizörler varlığında gerçekleştirilen aktivite test çalışmaları sonucunda zamana karşı elde edilen H_2 , C_2H_4 ve CH_4 verimleri Şekil 4.22’de verilmiştir. MA destek malzemesinin yapısına kütlece %5 krom ilavesi ile hidrojen ve etilen verimleri sırasıyla 0,24’ten 0,37’ye ve 0,24’ten 0,35’e artmıştır. Kütlece %10 krom içerikli katalizör varlığında hidrojen ve etilen verimleri sırasıyla 0,28 ve 0,27 olarak elde edilmiştir. En yüksek hidrojen ve etilen verimlerine kütlece %5 krom içeren 5Cr@MA katalizörü ile ulaşılmıştır.

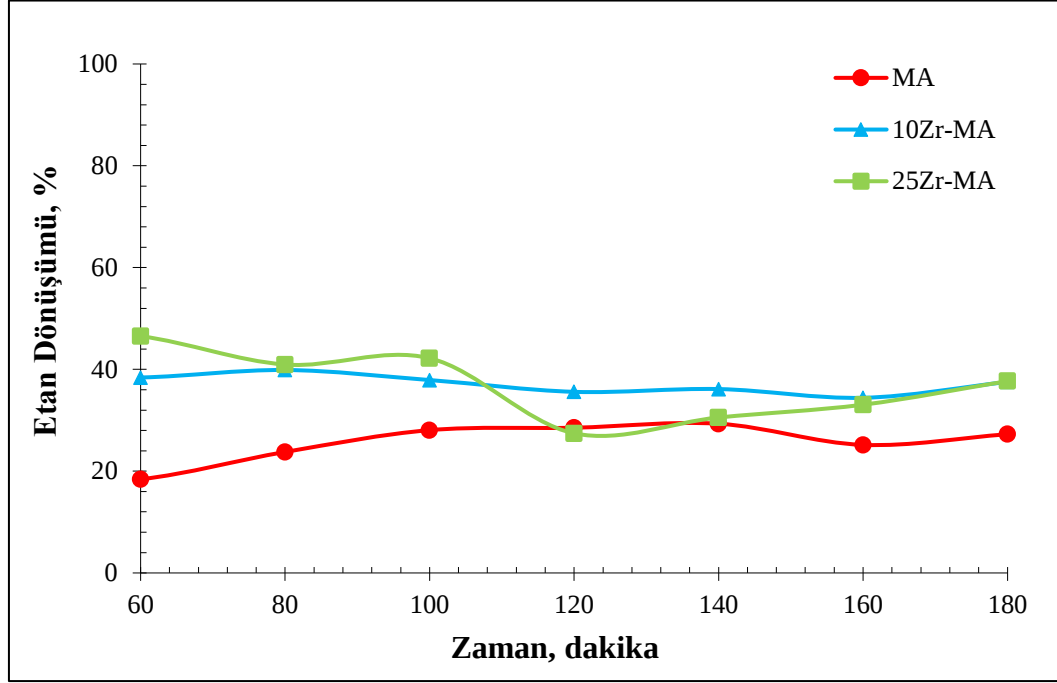


Şekil 4.22. MA, 5Cr@MA ve 10Cr@MA katalizörleri varlığında elde edilen a) H₂ b) C₂H₄ c) CH₄ verimi (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

Zr-MA katalizörlerinin aktivite test sonuçları

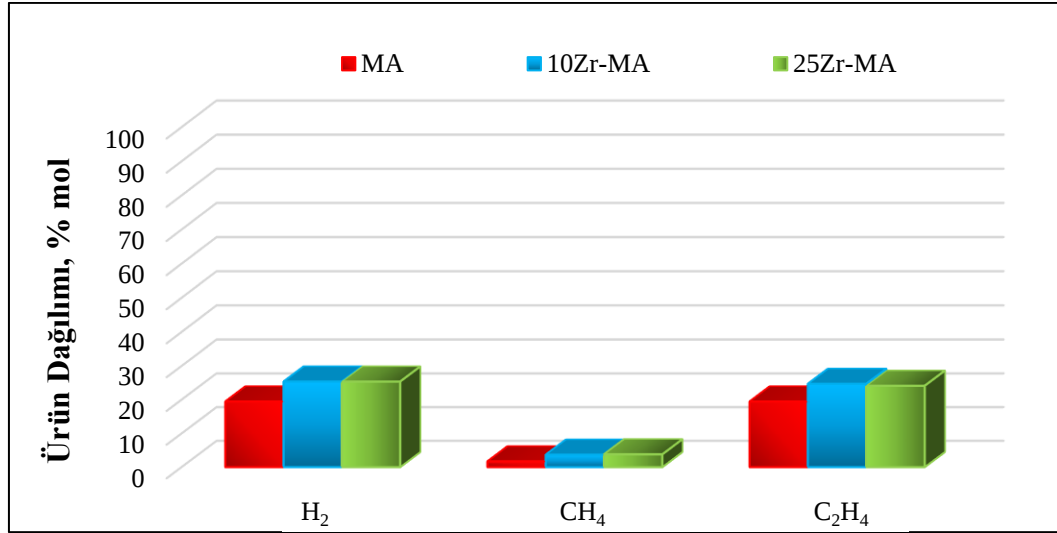
Katalizörlerin termal kararlılığını arttırmak amacıyla katalizör yapısına farklı mol oranlarında (%10 ve %25) zirkonyum metali yüklenmiştir. Hazırlanan 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörlerinin 450°C sıcaklıkta aktivite test çalışmaları üç saat süresince gerçekleştirilmiştir. Aktivite testleri sonucunda elde edilen zamana karşı elde edilen etan dönüşümleri Şekil 4.23'te verilmiştir. 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri, yaklaşık %37 ile aynı etan dönüşümüne ulaşmıştır. Literatürde zirkonyum, alümina ve zirkonyum/alümina destekli krom içerikli katalizörler varlığında izobütan dehidrojenasyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada zirkonyum içerikli katalizörlerin dehidrojenasyon

reaksiyonunda aktif olduğu rapor edilmiştir [42]. Buna göre, elde edilen aktivite test sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Malzeme yapısına yüklenen zirkonyum miktarının artması ile katalizör aktivitesinde bir değişiklik görülmemiştir.

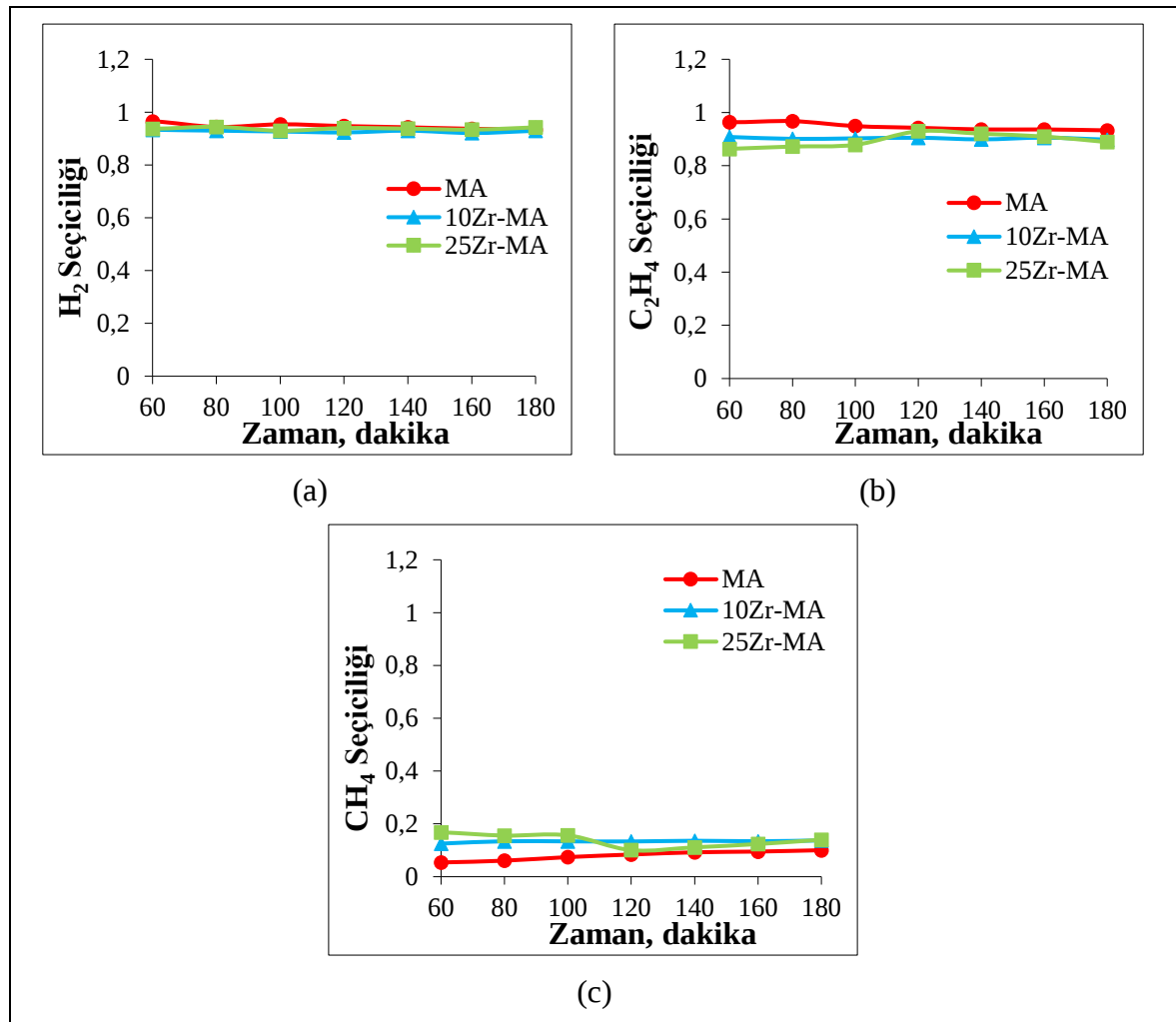


Şekil 4.23. MA, 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri varlığında elde edilen zamana karşı etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

MA, 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testlerinin sonucunda elde edilen ürün dağılımları Şekil 4.24'te verilmiştir. Aynı katalizörler ile zamana bağlı elde edilen H₂, C₂H₄ ve CH₄ seçicilikleri ise Şekil 4.25'te verilmiştir. Katalizör yapısına zirkonyum ilavesinin hidrojen seçiciliği üzerine bir etkisi olmadığı görülmüştür. 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri ile hidrojen seçiciliği 0,94, etilen seçiciliği 0,9 ve metan seçiciliği 0,13 olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde, bu katalizörler ile elde edilen ürün dağılımlarındaki hidrojen, etilen ve metan mol yüzdelерinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür (Şekil 4.20). Elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, zirkonyum miktarının ürün seçicilikleri üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür. Ancak zirkonyum katkısı etilen seçiciliğini 0,95'ten 0,9'a azaltırken, metan seçiciliğini 0,08'den 0,13'e arttırmıştır (Şekil 4.21). Etan dehidrojenasyon reaksiyonu ile birlikte etan ve etilenin metana parçalandığı yan reaksiyonların gerçekleşmesi sonucu, etilen seçiciliğinin azaldığı düşünülmüştür.

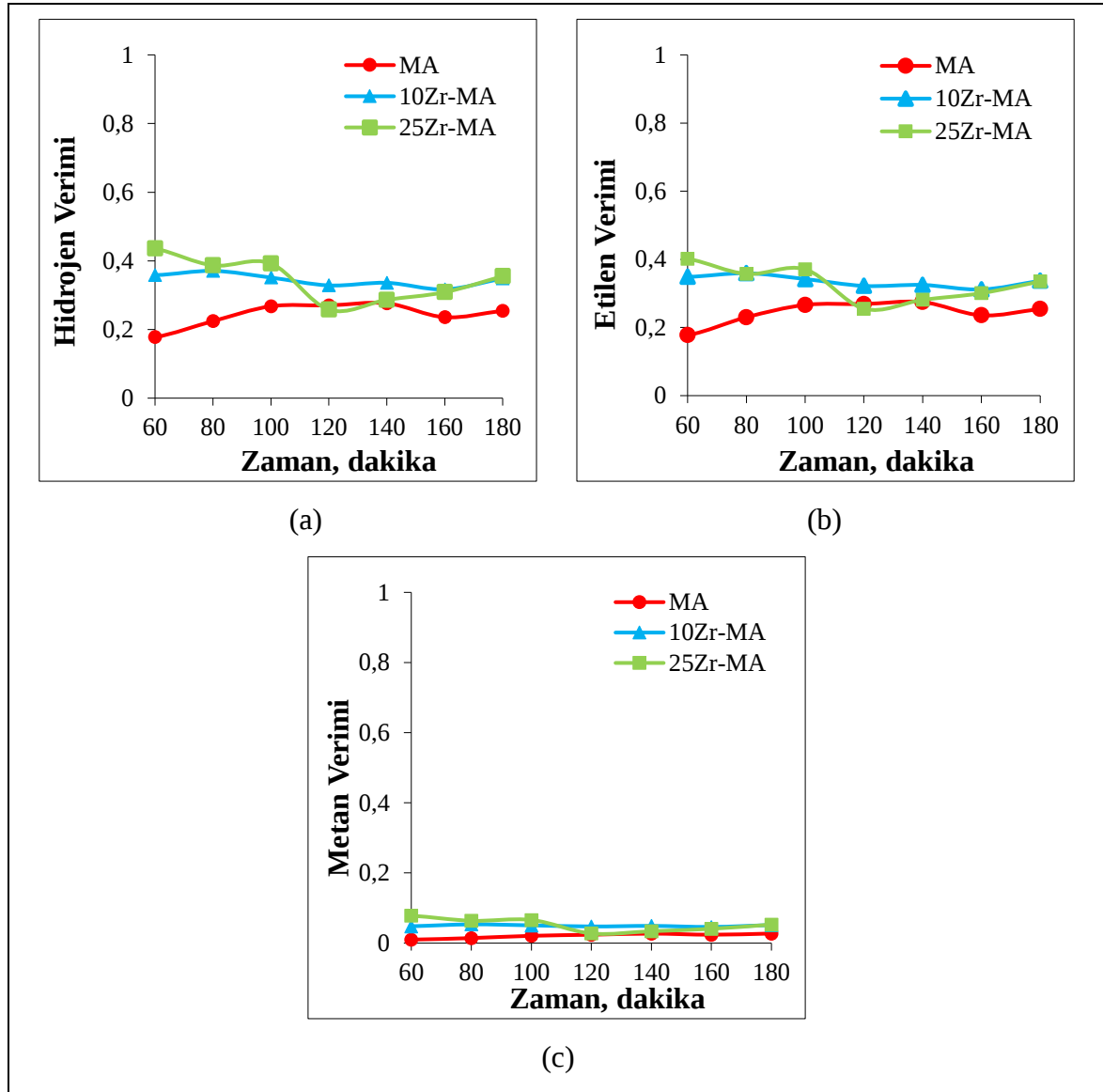


Şekil 4.24. MA, 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri ile elde edilen ürün dağılımları (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)



Şekil 4. 25. MA, 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri varlığında zamana karşı elde edilen a) H₂ b) C₂H₄ c) CH₄ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

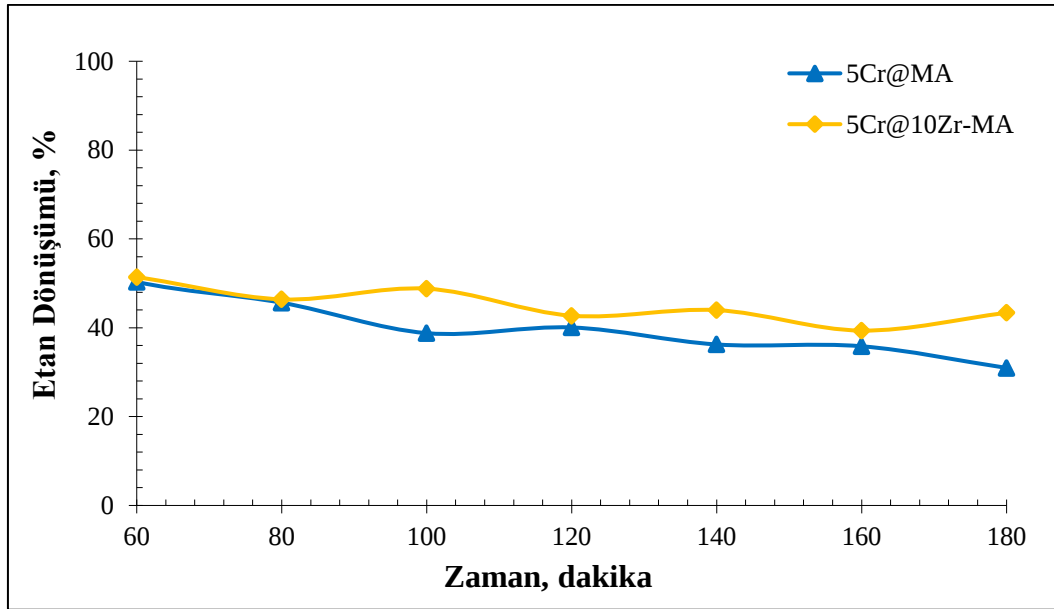
Zirkonyum içeren katalizörler ile gerçekleştirilen aktivite testlerinin sonucunda zamana karşı elde edilen H_2 , C_2H_4 ve CH_4 verimleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Mezogözenekli alüminaya zirkonyum ilavesi, hidrojen ve etilen verimlerini sırasıyla 0,24'ten 0,34'e ve 0,24'ten 0,33'e arttırmıştır. Bu sonuçlar ışığında, malzeme yapısına eklenen zirkonyum miktarının artırılmasının katalizör aktivitesi üzerinde etkisi olmadığından daha sonra gerçekleştirilen deneylerde katalizörlere destek malzemesi olarak 10Zr-MA kullanılmıştır.



Şekil 4.26. MA, 10Zr-MA ve 25Zr-MA katalizörleri varlığında elde edilen a) H_2 b) C_2H_4 c) CH_4 verimi (Reaksiyon koşulları: $450^\circ C$, 18.000 ml/sa.gat, C_2H_6/Ar : 1/2)

5Cr@MA ve 5Cr@10Zr-MA katalizörlerinin aktivite test sonuçları

10Zr-MA katalizörünün yapısına emdirme yöntemiyle kütlece %5 krom metali yüklenerek hazırlanan 5Cr@10Zr-MA katalizörünün 450°C sıcaklıkta üç saatlik aktivite testi gerçekleştirilmiştir. Aktivite testi sonucunda zamana karşı elde edilen etan dönüşümleri, destek malzemesinin etkisini inceleyebilmek için 5Cr@MA katalizörü ile gerçekleştirilen deneyin sonucu ile birlikte verilmiştir (Şekil 4.27). Zirkonyum-alümina destekli 5Cr@10Zr-MA katalizörünün, mezogözenekli alümina destekli 5Cr@MA katalizörüne göre daha kararlı bir aktivite sergilediği görülmüştür. 5Cr@MA katalizör ile %39,7 etan dönüşümü elde edilirken, 5Cr@10Zr-MA katalizörü ile %45,1 dönüşüme ulaşılmıştır.

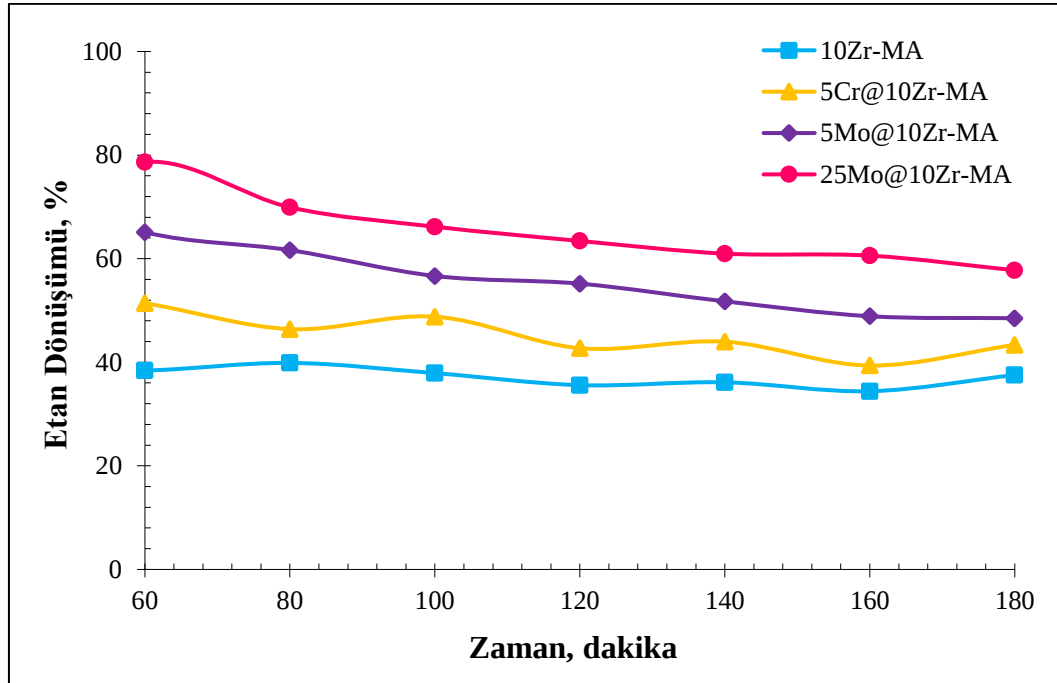


Şekil 4.27. 5Cr@MA ve 5Cr@10Zr-MA katalizörleri varlığında elde edilen zamana karşı etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin aktivite test sonuçları

Çalışma kapsamında, katalizör aktivitesini arttırmak amacıyla 10Zr-MA destek malzemesine krom ilavesinin yanı sıra, farklı oranlarda (kütlece %5 ve %25) Mo içeren 10Zr-MA destekli katalizörler sentezlenmiştir. Aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmeden önce sentezlenen katalizörler, 750°C sıcaklıkta indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Cr veya Mo içeren 10Zr-MA destekli katalizörlerin aktivite test çalışmaları 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve üç saatlik deney sonucunda zamana karşı elde edilen etan dönüşümleri

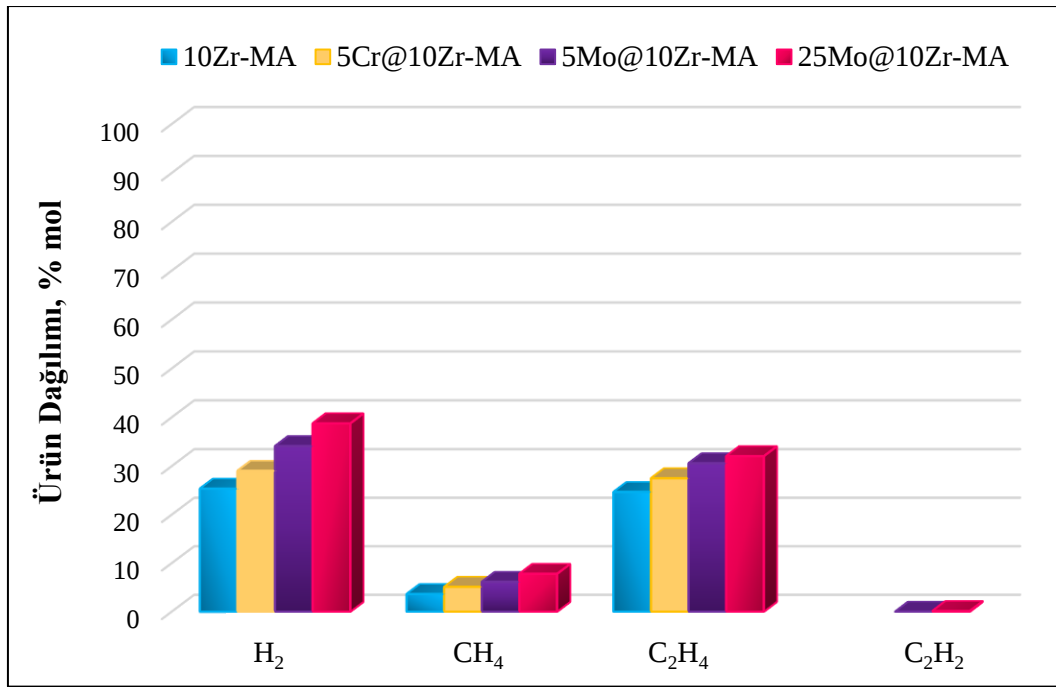
Şekil 4.28’de verilmiştir. Reaksiyon çalışmaları sonucunda; 5Cr@10Zr-MA katalizörü ile gerçekleştirilen deneyde etan dönüşümü %37,1’den %45,1’e artarken, 5Mo@10Zr-MA katalizörü varlığında dönüşüm %55,4’e ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre, Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin oldukça iyi aktivite gösterdiği ancak %5 Mo içeren katalizörün daha aktif olduğu görülmüştür. Katalizör yapısında molibden miktarı %25’e artırılmasıyla, 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile %65,4 etan dönüşümü elde edilmiştir. Katalizöre yüklenen Mo miktarının arttıkça, etan dönümünün arttığı görülmüştür. 10Zr-MA destekli Cr ve Mo içerikli katalizörler arasında, en yüksek aktiviteyi 25Mo@10Zr-MA katalizörünün gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.



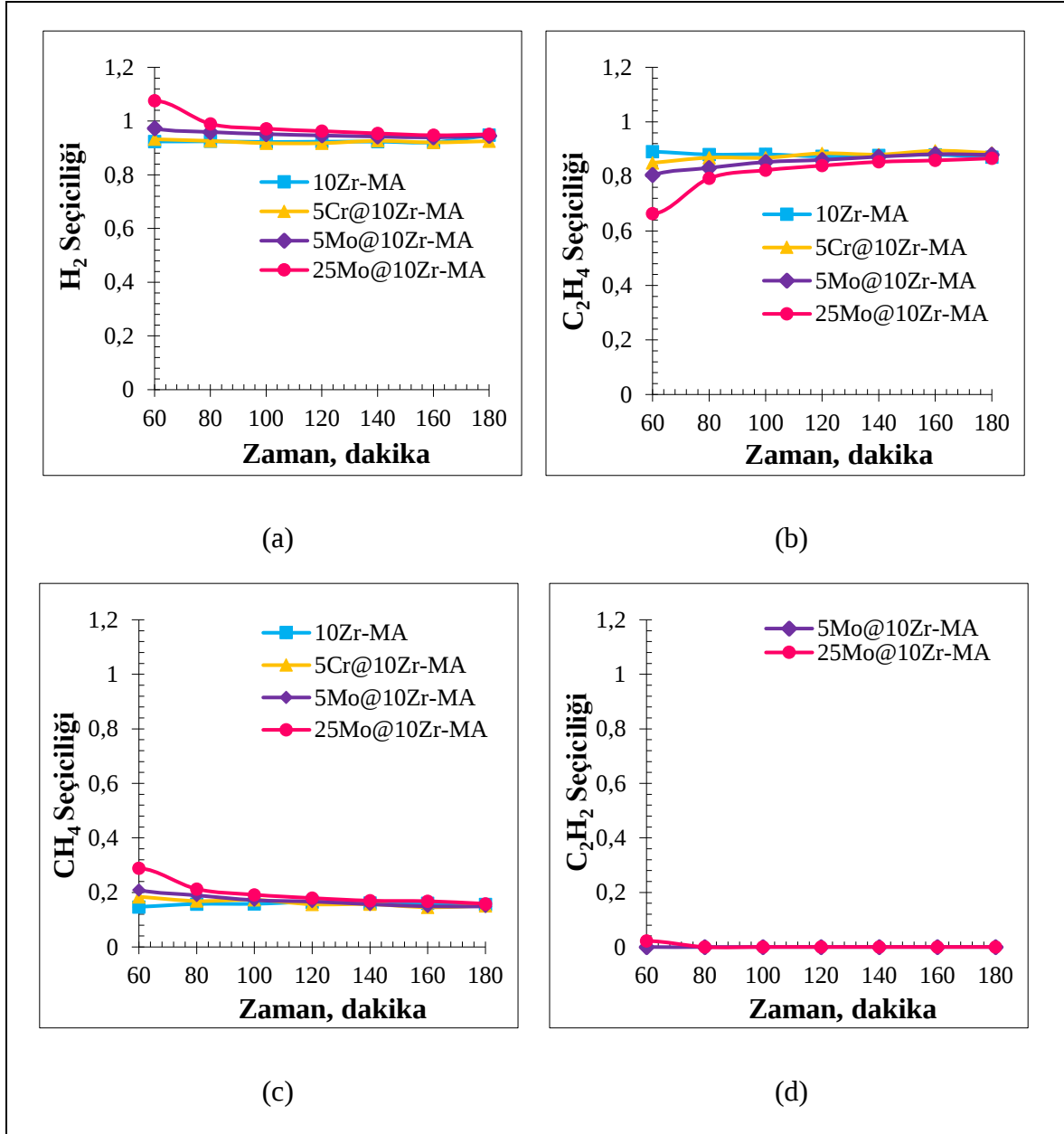
Şekil 4.28. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörler varlığında elde edilen zamana karşı etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

10Zr-MA, 5Cr@10Zr-MA, 5Mo@10Zr-MA ve 25Mo@10Zr-MA katalizörleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımları Şekil 4.29’da; zamana bağlı ürün seçicilikleri ise Şekil 4.30’da verilmiştir. Mo içerikli katalizörler gerçekleştirilen aktivite test çalışmaları sonucunda düşük miktarda asetilen üretimi gerçekleşmiştir (Şekil 4.29). Ayrıca reaksiyon sonunda, reaktör çıkışında naftalin ve türevleri gibi aromatik bileşiklerin oluşumu tespit edilmiştir (EK-8). Bu ürünlerin elde edilmesi, etilenin parçalanma ($C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$) ve etilenin aromatisasyon reaksiyonlarının ($3C_2H_4 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$ ve $7C_2H_4 \rightarrow 2C_7H_8 + 6H_2$) gerçekleştirdiğini göstermiştir. Destek malzemesinin

yapısına küttelece %5 krom ilavesi ile 0,93 olarak elde edilen hidrojen seçiciliği değişmezken, etilen seçiciliği 0,9'ten 0,88'e azalmış ve metan seçiciliği 0,13'ten 0,16'ya artmıştır. Malzeme yapısına küttelece %5 molibden ilavesi ile hidrojen seçiciliği 0,95, etilen seçiciliği 0,85 ve metan seçiciliği 0,17 değerlerine ulaşmıştır. Molibden miktarı arttırılarak hazırlanan 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile hidrojen ve metan seçicilikleri sırasıyla 0,98 ve 0,2'ye ulaşırken, etilen seçiciliği 0,81'e azalmıştır. Etilen seçiciliğinin azalarak hidrojen ve metan seçiciliğinin artması, etan ve etilenin metana parçalandığı yan reaksiyonlarının ve aromatzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle yorumlanmıştır. Ürün dağılımlarında, en yüksek hidrojen miktarı %39 ve en yüksek etilen miktarı %32 olarak 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile elde edilmiştir.



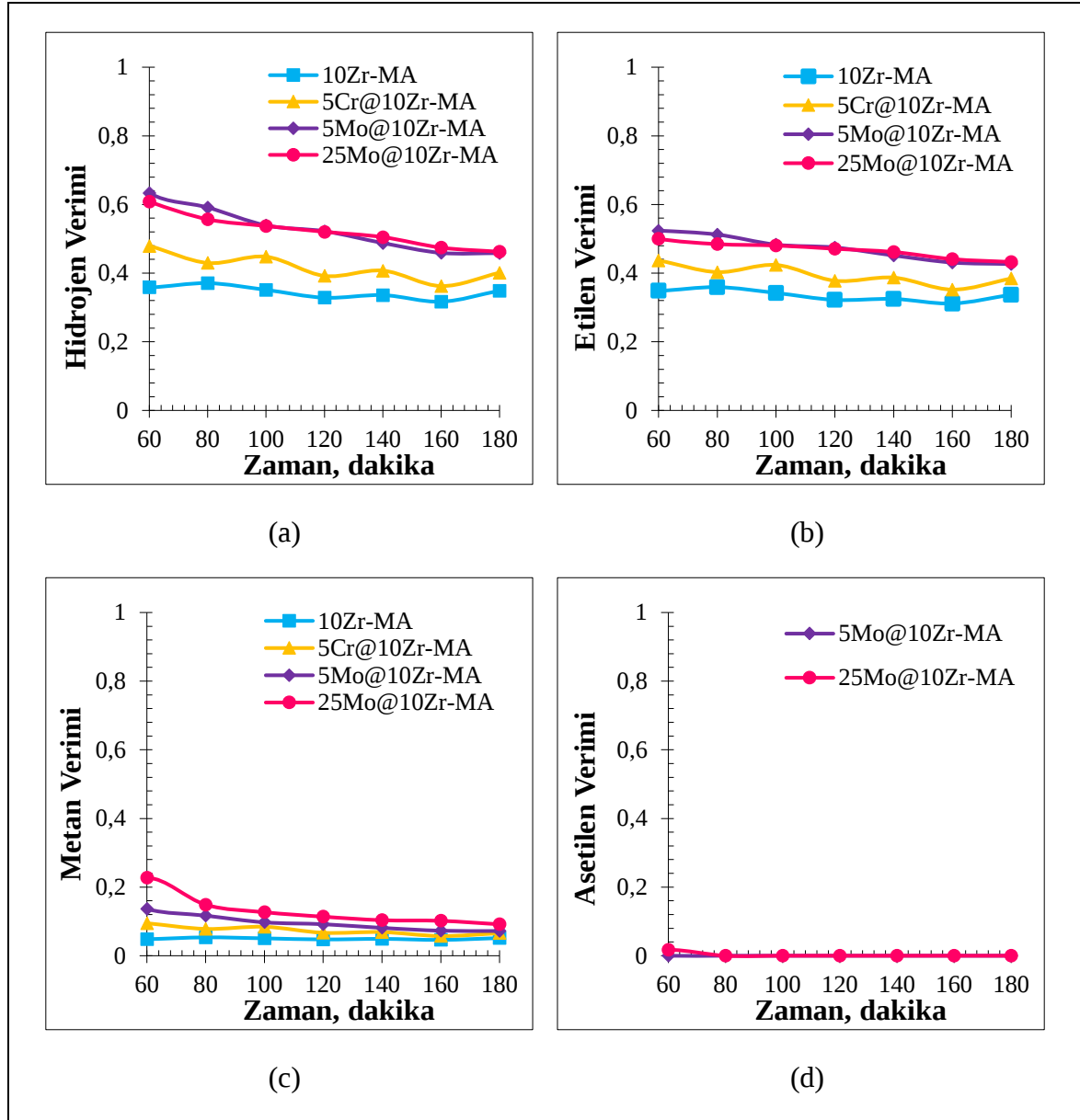
Şekil 4.29. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörler ile elde edilen ürün dağılımları (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)



Şekil 4.30. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörler varlığında elde edilen zamana karşı a) H₂ b) C₂H₄ c) CH₄ d) C₂H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

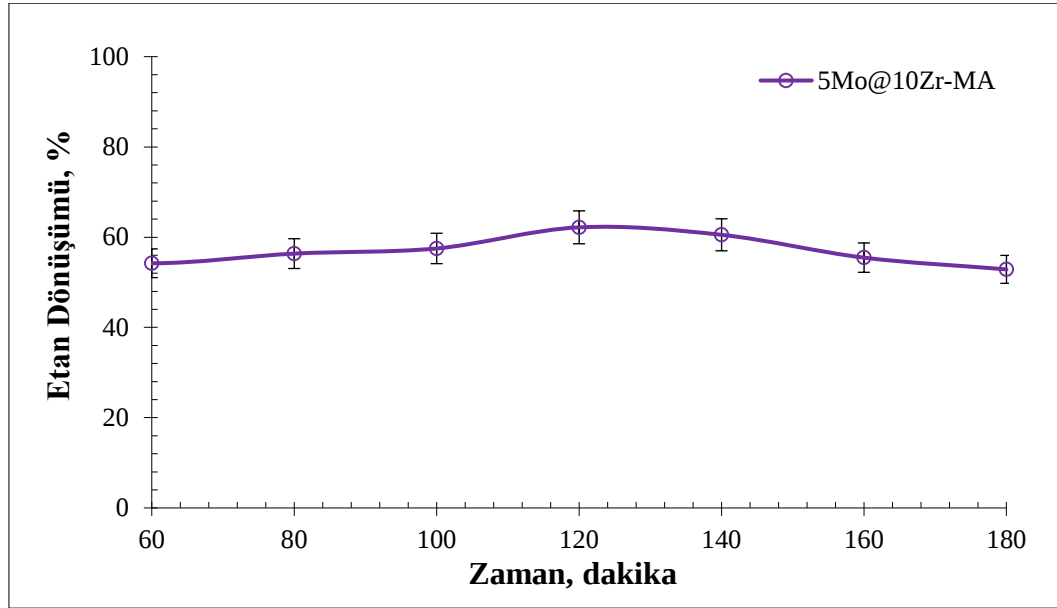
10Zr-MA destekli Cr veya Mo içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilen aktivite test çalışmaları sonucunda zamana karşı elde edilen ürün verimleri Şekil 4.31’de verilmiştir. MA destek malzemesinin yapısına kütlece %5 krom ilavesi ile hidrojen ve etilen verimleri sırasıyla 0,24’ten 0,37’ye ve 0,24’ten 0,35’e artmıştır. Kütlece %10 krom içerikli katalizör varlığında hidrojen ve etilen verimleri sırasıyla 0,28 ve 0,27 olarak elde edilmiştir. En yüksek hidrojen ve etilen verimlerine kütlece %5 krom içeren 5Cr@MA katalizörü ile ulaşılmıştır. Malzemesinin yapısına kütlece krom ilavesi ile hidrojen ve etilen verimleri

sırasıyla 0,34'ten 0,42'ye ve 0,34'ten 0,4'e artmıştır. Molibden katkısı ile hidrojen ve etilen verimleri sırasıyla 0,53 ve 0,47 olarak elde edilmiştir. Kütlece %5 oranında krom ve molibden içeren katalizörler arasında, en yüksek hidrojen ve etilen verimine Mo içerikli katalizör ile ulaşılmıştır. Molibden miktarının %25'e artırılması ile hidrojen ve etilen ürünlerinin verimleri sırasıyla 0,64 ve 0,53'e ulaşmış, en yüksek ürün verimleri 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile elde edilmiştir.



Şekil 4.31. Cr veya Mo içerikli 10Zr-MA destekli katalizörler varlığında elde edilen zamana karşı a) H₂ b) C₂H₄ c) CH₄ d) C₂H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde 5Mo@10Zr-MA varlığında 450°C sıcaklıkta üç saat süresince gerçekleştirilen aktivite test çalışması, veri güvenilirliğinin sağlanması amacıyla tekrarlanmış ve hata grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.32). 5Mo@10Zr-MA katalizörü ile iki defa gerçekleştirilen aktivite testlerinin sonucunda ortalama etan dönüşümü %57 olarak belirlenmiştir. Her iki test sonucunda da birbirine yakın etan dönüşümleri elde edilmiş ve aktivite testlerinin tekrarlanabilir olduğu görülmüştür.

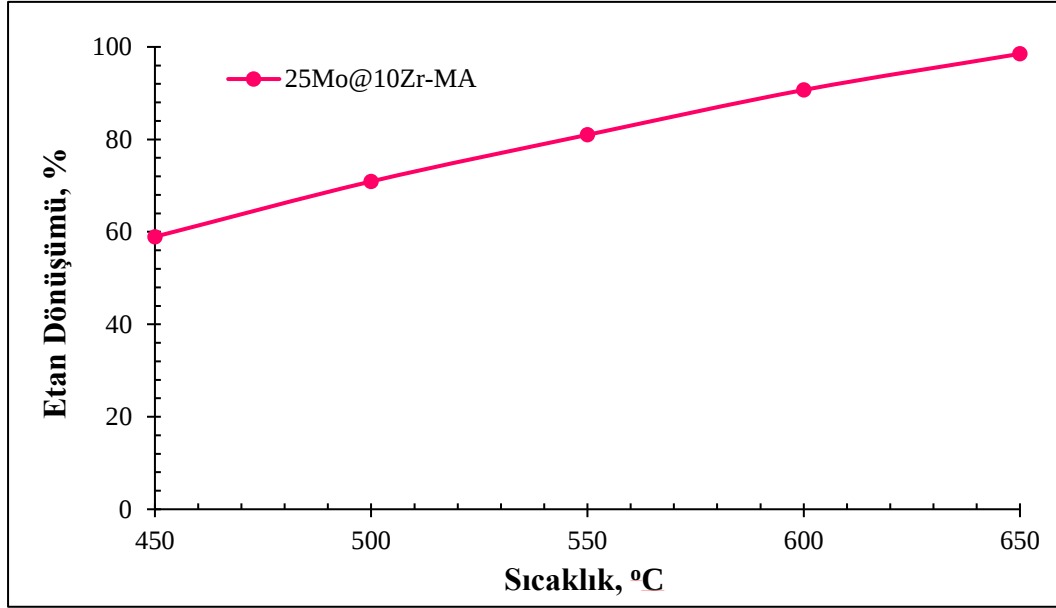


Şekil 4.32. 5Mo@10Zr-MA katalizörünün aktivite test tekrarı sonucunda elde edilen hata grafiği (Reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

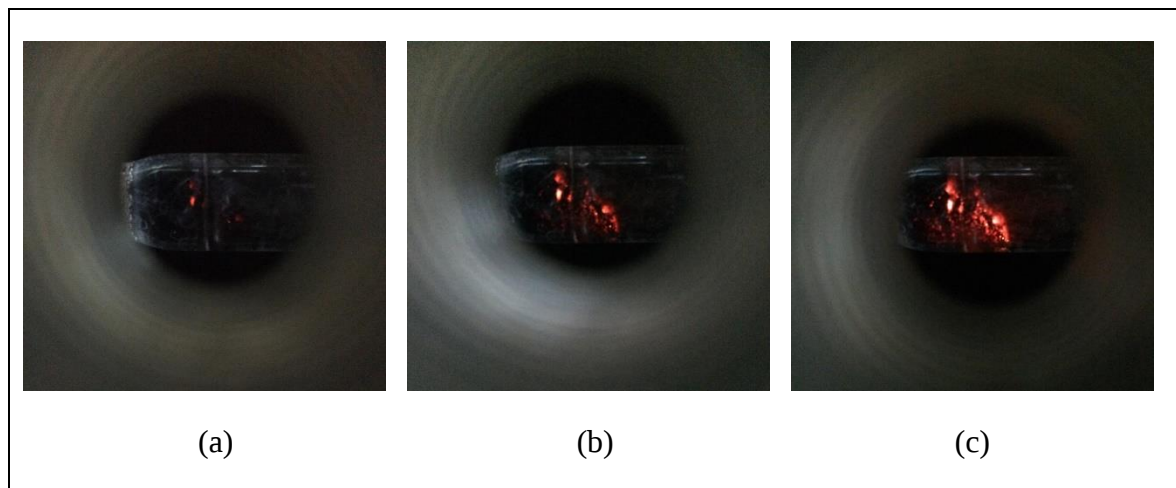
Sıcaklık etkisi

Etan dehidrojenasyonunda mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilen test çalışmaları sonucunda, en yüksek aktiviteyi 25Mo@10Zr-MA katalizörünün gösterdiği belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının katalizör aktivitesi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde 450-650°C aralığında sıcaklık taraması yapılmıştır. 450°C sıcaklığa jeneratörden güç 0,04 kW'a ayarlanarak ulaşılmıştır. Bu gücün 0,02 kW'ı katalizöre gönderilmiş ve 0,01 kW'ı ise katalizör tarafından absorblanmıştır. 550°C sıcaklığa ulaşmak için 0,05 kW'a ayarlanan gücün 0,03 kW'ı katalizöre gönderilmiş ve 0,02 kW'ı ise katalizör tarafından absorblanmıştır. 650°C sıcaklığa, jeneratörden güç 0,09 kW'a ayarlanarak ulaşılmıştır. Bu gücün 0,07 kW'ı katalizöre gönderilmiş ve 0,06 kW'ı ise katalizör tarafından absorblanmıştır.

Etan dönüşümü 450°C’de %58,9 iken, 550°C’de %81 ve 650°C’de %98,5 değerlerine kadar ulaşmıştır (Şekil 4.33). Resim 4.4’te 25Mo@10Zr-MA ile 450-650°C sıcaklık aralığında gerçekleşen deney esnasında gözlenen, mikrop plazma adı verilen sıcak noktaların (hot point) oluştuğu görülmüştür. Literatürde, katalizör üzerinde “hot point” oluşumunun aktiviteyi arttırdığı rapor edilmiştir [29]. Aktivite test çalışması sırasında ölçülebilen sıcaklık arttıkça, benzer şekilde mikrop plazma oluşumunun arttığı görülmüştür (Resim 4.5).

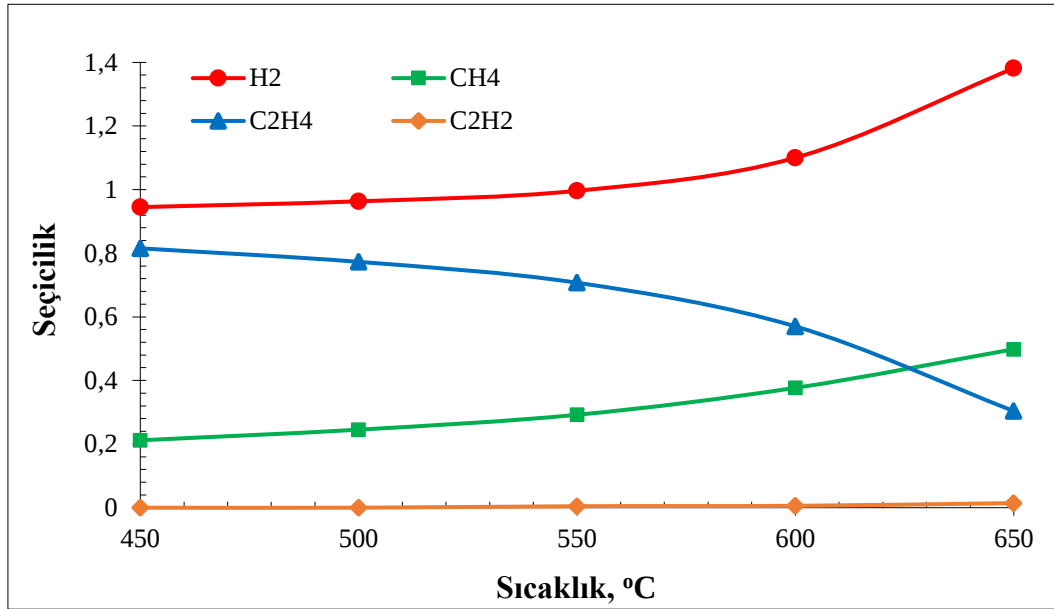


Şekil 4.33. 25Mo@10Zr-MA varlığında sıcaklığa karşı elde edilen etan dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: 450-650°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)



Resim 4.5. a) 450°C b) 550°C c) 650°C sıcaklıklarda 25Mo@10Zr-MA katalizörü üzerinde oluşan mikrop plazmalar

25Mo@10Zr-MA katalizörü ile gerçekleştirilen sıcaklık taramasında elde edilen ürün seçicilikleri Şekil 4.34'te verilmiştir. Hidrojen, etilen ve metan seçicilikleri 450°C'de sırasıyla 0,95,0,82 ve 0,21 değerlerinde elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça hidrojen ve metan ve seçiciliklerinin arttığı, etilen seçiciliğinin ise azaldığı görülmüştür. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda asetilen oluşumu görülmüştür. Hidrojen, etilen, asetilen ve metan seçicilikleri 650°C'de sırasıyla 1,38, 0,30, 0,5 ve 0,14 değerlerine ulaşmıştır. Sıcaklığın artması ile birlikte, etan ve etilenin metana parçalandığı yan reaksiyonların ($C_2H_6 \rightarrow CH_4 + H_2 + C$, $C_2H_6 \rightarrow CH_4 + 1/2C_2H_4$ ve $C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$) daha baskın hale gelerek etilen seçiciliği azalmış, hidrojen ve metan seçiciliği artmıştır. Aynı zamanda, etilenin hidrojen ve asetilene parçalanma reaksiyonun ($C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$) gerçekleşmesi sonucu etilen seçiciliği azalmış, hidrojen ve asetilen seçiciliği artmıştır.

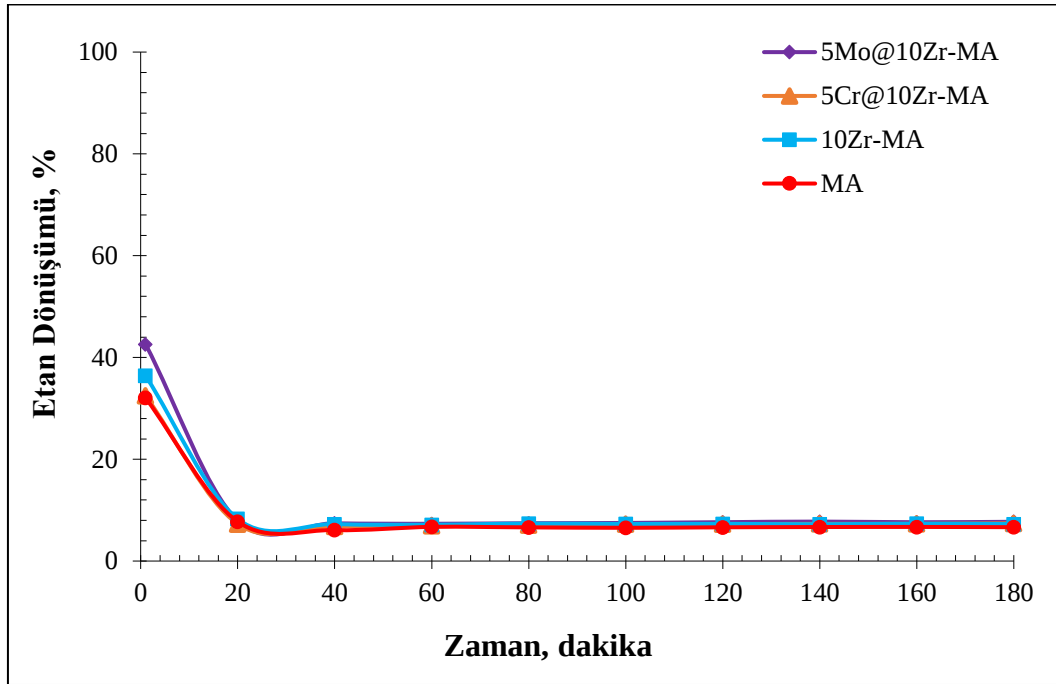


Şekil 4.34. 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile sıcaklığa karşı elde edilen ürün seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 450-650°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

4.2.2. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen aktivite test sonuçları

MA, 10Zr-MA, krom ve molibden içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin üç saatlik aktivite test çalışmaları konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde yürütülmüştür. Çalışmada, C₂H₄/H₂ oranını 1 olarak elde etmek amaçlanmaktadır. Literatürde etan dehidrojenasyonunun konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirildiği bir çalışmada, C₂H₄/H₂ oranının 1'e en yakın 650°C sıcaklıkta elde edildiği rapor edilmiştir [41]. Bu nedenle, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde reaksiyonlar 650°C sıcaklık, 1

bar basınç, 1/2 besleme (etan/argon) molar oranı, toplam 30 ml/dk hacimsel akış hızında ve 0,1 gram katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. MA ve 10Zr-MA, 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiş ve deney sonucunda zamana karşı elde edilen etan dönüşümleri Şekil 4.35'te verilmiştir. Katalizörlerin yalnızca ilk dakikada aktivite gösterdiği, daha sonra deaktive oldukları görülmüştür. Bu nedenle, elde edilen dönüşüm değerlerinin termal denge değerlerine ulaştığı görülmüştür. MA, 10Zr-MA, 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörleri ile ilk dakikada etan dönüşümleri sırasıyla 32,1, 36,4, 32,5 ve 42,6 olarak elde edilmiştir. 20. dakikadan itibaren tüm katalizörlerin etan dönüşümleri yaklaşık %7'ye azalmıştır. Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde en yüksek aktiviteyi Mo içerikli 5Mo@10Zr-MA katalizörü göstermiştir.



Şekil 4.35. Konvansiyonel sistemde MA, 10Zr-MA, 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörleri ile elde edilen etan dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

Çizelge 4.8'de, konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen test çalışmaları sonucunda 1. ve 180. elde edilen etan dönüşümleri ve ürün seçicilikleri verilmiştir. Tüm katalizörler ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, metan üretiminin yalnızca ilk dakikada gerçekleşmiş, üç saatin sonunda metan gözlenmemiştir. En yüksek hidrojen seçiciliğine krom ve molibden içerikli katalizörler ile ulaşılmıştır. 5Cr@10Zr-MA ve

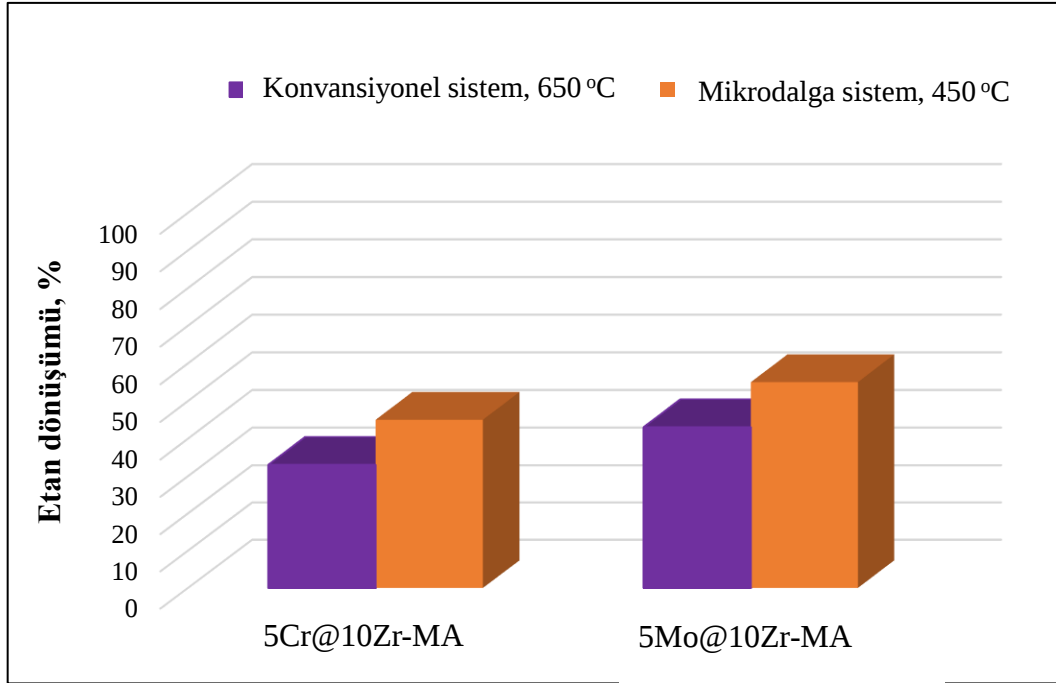
5Mo@10Zr-MA katalizörleri ile hidrojen seçicilikleri 1,05 olarak belirlenmiştir. En yüksek etilen seçiciliği ise 10Zr-MA katalizörü ile 0,91 değerinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde elde edilen etan dönümleri ve ürün seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 650°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

Katalizör	Etan Dönüşümü, %		Seçicilik					
			H ₂		C ₂ H ₄		CH ₄	
	1. dk	180. dk	1. dk	180. dk	1. dk	180. dk	1. dk	180. dk
MA	32,1	6,7	0,83	1,02	0,76	0,99	0,33	0
10Zr-MA	36,4	7,3	0,94	1,00	0,91	1,00	0,12	0
5Cr@10Zr-MA	32,5	7,2	1,05	1,01	0,86	1,00	0,14	0
5Mo@10Zr-MA	42,6	7,6	1,05	1,04	0,88	0,98	0,09	0

Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinin karşılaştırılması

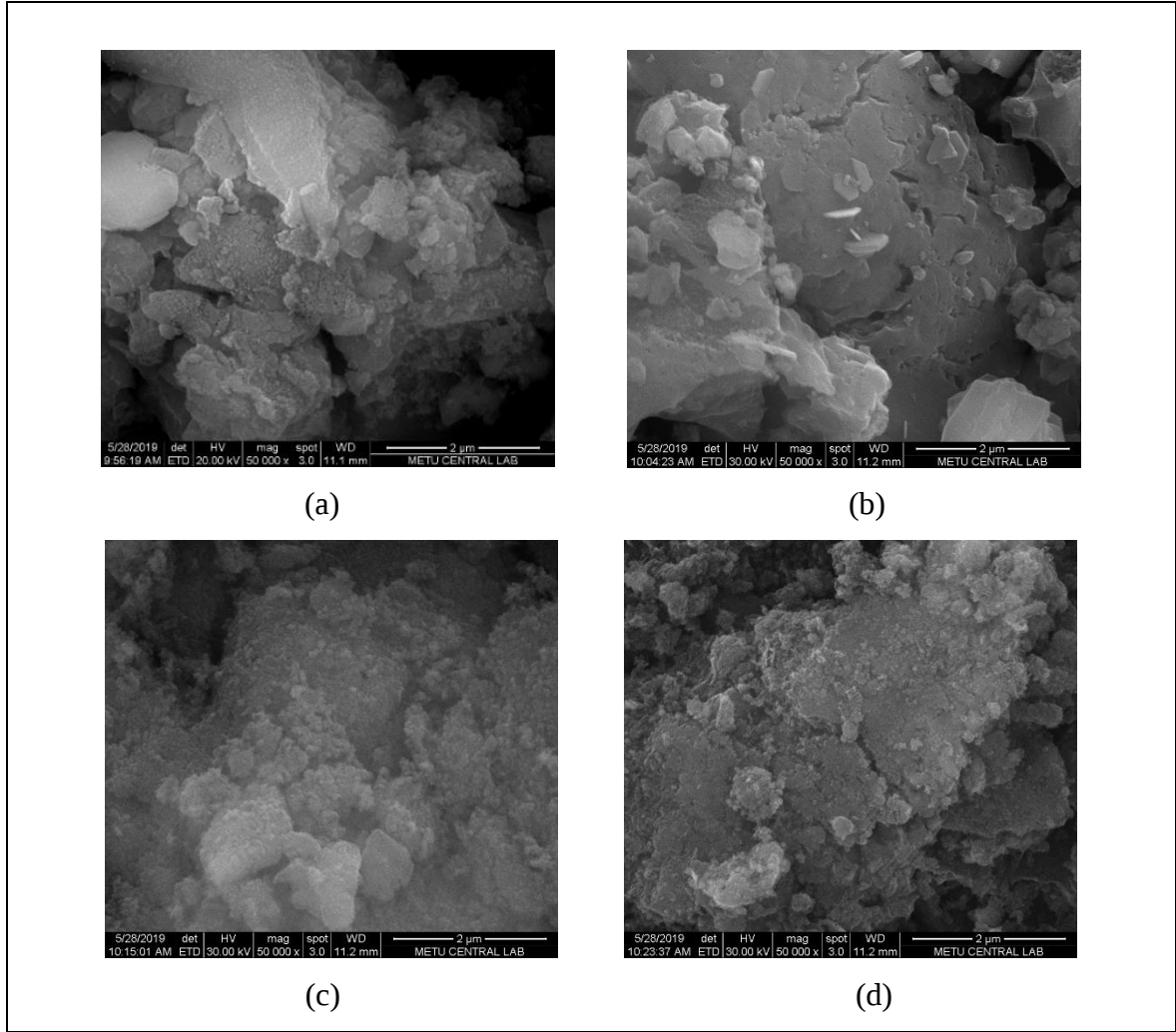
Krom ve molibden içerikli 10Zr-MA destekli katalizörlerin aktivite testleri konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 650°C sıcaklıkta ve mikrodalga ısıtmaları reaktör sisteminde 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin iki farklı reaktör sisteminde elde edilen etan dönüşümleri Şekil 4.36’da verilmiştir. 5Cr@10Zr-MA katalizörü varlığında 650°C’de konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde yapılan test sonucunda etan dönüşümü ilk dakikada %32,5 olarak elde edilirken, 450°C’de mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde etan dönüşümü %45,1’e ulaşmıştır. 5Mo@10Zr-MA katalizörü ile 650°C’de konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen deney sonucunda etan dönüşümü ilk dakikada %42,6 olarak elde edilirken, 450°C’de mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde etan dönüşümü %55,4’e ulaşmıştır. Bu sonuçlar, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerine göre daha verimli enerji kullanımı ile enerji tasarrufu sağlayan mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde çok daha düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm değerlerine ulaşılmasının mümkün olduğunu göstermiştir.



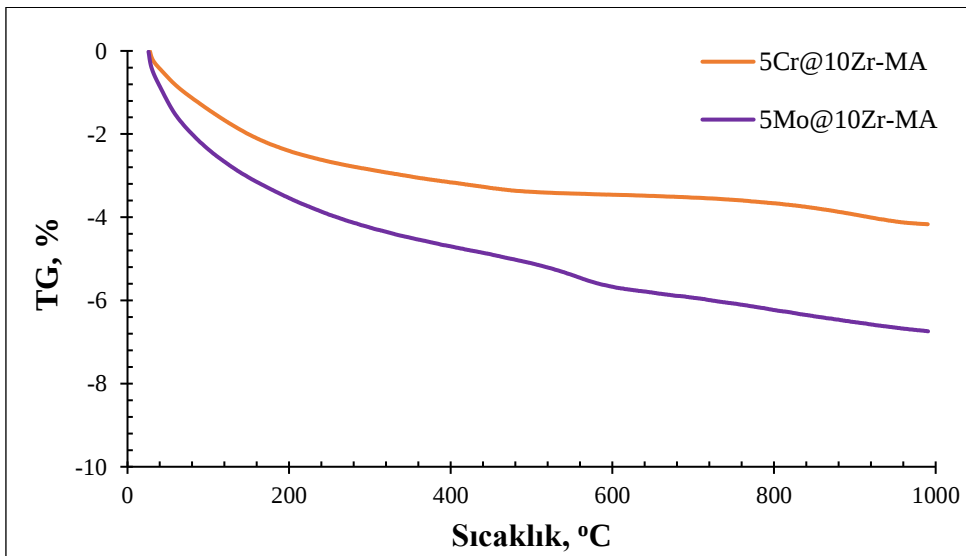
Şekil 4. 36. 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörleri varlığında konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde elde edilen etan dönüşümleri (Konvansiyonel sistem reaksiyon koşulları: 650°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2, mikrodalga sistem reaksiyon koşulları: 450°C, 18.000 ml/sa.g_{kat}, C₂H₆/Ar: 1/2)

4.2.3. Reaksiyon sonrası gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları

Konvansiyonel sistemde aktivite test çalışmaları gerçekleştirilen 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin aktivite testlerinden sonra kok oluşumunu tayin etmek amacıyla TG ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Resim 4.6'da verilen SEM görüntülerinde katalizörlerin yapısında değişim gözlenmemiştir. 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin TG analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.37'de verilmiştir. 200°C'ye kadar su kayıplarının görüldüğü göz önüne alınarak 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinde gerçekleşen kütle kayıpları sırasıyla %1,78 ve %3,21 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuca göre, 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörleri üzerinde sırasıyla yalnızca %1,78 ve %3,21 kok oluşumu olduğu görülmüştür. TG ve SEM analizleri sonucunda, oldukça düşük miktarda filament ve grafit karbon türlerinden farklı olarak bir karbon türünün oluştuğu düşünülmüştür.



Resim 4.6. 5Cr@10Zr-MA katalizörünün a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası, 5Mo@10Zr-MA katalizörünün c) reaksiyon öncesi d) reaksiyon sonrası 50.000 büyütmede SEM görüntüleri



Şekil 4.37. 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin TG analiz sonucu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, etan dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere mezogözenekli alümina (MA) ve zirkonyum-alümina (Zr-MA) destekli Cr veya Mo içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri ilk olarak, yalnızca katalizör yüzeyinin ısıtılması ile verimli enerji kullanımı sağlayan mikrodalga ısıtımali reaktör sisteminde düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu test çalışmalarında; destek malzemesinin, destek malzemesinin yapısındaki zirkonyum miktarının, katalizör yapısına krom ve molibden metallerinin ilavesinin, katalizör yapısındaki krom veya molibden miktarlarının ve reaksiyon sıcaklığının katalizör aktivitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Daha sonra, konvansiyonel ısıtımali reaktör sisteminde destek malzemesinin, katalizör yapısına krom ve molibden metallerinin ilavesinin aktivite üzerine etkisi incelenmiştir. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtımali reaktör sistemleri olmak üzeri iki farklı sistemde elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Son olarak, kok oluşumunun belirlenmesi amacıyla konvansiyonel sistemde aktivite test çalışması gerçekleştirilen katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM ve TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon ve aktivite test çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar özetlenmiştir:

- N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda, sentezlenen alümina ve zirkonyum içerikli alümina destekli Cr veya Mo içerikli katalizörlerin mezogözenekli yapıya sahip oldukları belirlenmiştir.
- XRD analizi sonucunda MA ve 10Zr-MA malzemelerinin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. MA destekli Cr içerikli katalizörlerde ise γ -Al₂O₃'ya ve zirkonyum-alümina malzemelerinde ise ZrO₂ ve α -Zr'a ait karakteristik pikler gözlenmiştir. 10Zr-MA destekli Cr ve Mo içerikli katalizör sentezlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği sonucuna ulaşılmıştır.
- Mezogözenekli alümina malzemesinde Lewis asiditesinin baskın olduğu görülmüştür. Zirkonyum ilavesi ile katalizörlerde Brönsted asit bölgelerinin güçlendiği, krom ve molibden ilavesi ile Lewis asiditesinin arttığı görülmüştür.
- EDS analizi sonucunda, 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin yapısına ilave edilmek istenilen metal miktarlarının katalizörlerin yapısına başarıyla yüklendiği görülmüştür.

- Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde, krom metal ilavesinin katalizör aktivitesini arttığı görülmüştür. Kütlece farklı oranlarda Cr içeren MA destekli katalizörlerden en yüksek etan dönüşümüne 5Cr@MA katalizörü ulaşmıştır.
- Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde, zirkonyum metal ilavesinin katalizör aktivitesini ve kararlılığı arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Katalizöre yüklenen zirkonyum miktarının aktivite üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür.
- Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde, molibden metal ilavesi katalizör aktivitesini arttırmıştır. Katalizör yapısındaki molibden miktarının artması ile etan dönüşümü artmıştır. En yüksek hidrojen ve etilen verimi, 25Mo@10Zr-MA katalizörü ile sırasıyla 0,64 ve 0,53 olarak elde edilmiştir.
- 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörlerinin mikrodalga ısıtılmalı reaksiyon sisteminde 450°C’de gerçekleştirilen test çalışmaları sonucunda ulaşılan etan dönüşümü, konvansiyonel ısıtılmalı reaksiyon sisteminde 650°C’de gerçekleştirilen test çalışmaları sonucunda ulaşılan etan dönüşümünden oldukça fazladır. Konvansiyonel ısıtılmalı sistemde 650°C sıcaklıkta 5Cr@10Zr-MA ve 5Mo@10Zr-MA katalizörleri ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda sırasıyla %33 ve %43 etan dönüşümü elde edilmiştir. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde 450°C sıcaklıkta ise aynı katalizörler ile gerçekleştirilen test çalışmaları sonucunda etan dönüşümü sırasıyla %45 ve %53 değerlerine ulaşmıştır.
- Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, Mo içerikli katalizörlerin Cr içerikli katalizörden daha yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür.
- Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörler varlığında konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde en yüksek etilen ve hidrojen seçicilikleri sırasıyla 1 ve 1,05 olarak bulunmuştur. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde en yüksek etilen ve hidrojen seçicilikleri ise sırasıyla 0,95 ve 0,98 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, yüksek lisans tezi kapsamında geliştirilen katalizörler mikrodalga ısıtılmalı reaksiyon sisteminde düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen etan dehidrojenasyon reaksiyonu ile hidrojen ve etilen üretiminde yüksek aktivite ve kararlılık göstermişlerdir.

Çalışmanın geliştirilmesine yönelik olarak, mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilecek reaksiyon çalışmalarında kullanılmak üzere geliştirilen katalizöre destek malzemesi olarak karbon esaslı malzemelerin seçilmesi önerilebilir. Hazırlanan katalizör

aynı zamanda mikrodalga reseptörü olarak kullanılarak mikrodalga enerjinin daha fazla absorplanabilmesi mümkün olabilir. Karbon esaslı malzemelerin yanı sıra, yüksek dielektrik katsayısına sahip metal içerikli katalizörler geliştirilerek mikrodalga enerjisinin absorblanması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

1. Internet: The Future of Hydrogen – Seizing today's opportunities (2019). URL: <https://www.iea.org/hydrogen2019/#>, Son Erişim Tarihi: 12.09.2019.
2. Chin, S.Y., Chin, Y. and Amiridis, M.D. (2006). Hydrogen production via the catalytic cracking of ethane over Ni/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 300, 8-13.
3. Shen, W., Wang, Y., Shi, X., Shah, N., Huggins, F., Bollineni, S., Seehra, M. and Huffman, G. (2007). Catalytic nonoxidative dehydrogenation of ethane over Fe–Ni and Ni catalysts supported on Mg(Al)O to produce hydrogen and easily purified carbon nanotubes. *Energy & Fuels*, 21, 3520-3529.
4. Avila, A.M., Yu, Z., Fazli, S., Sawada, J.A., Kuznicki, S.M. (2014). Hydrogen-selective natural mordenite in a membrane reactor for ethane dehydrogenation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 190, 301–308.
5. Dominguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J.J. and Menéndez, J.A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4792-4799.
6. Zhang, X., Rajagopalan, K., Hanwu, L., Ruan, R. and Sharma, B.K. (2017). An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: microwave irradiation. *Sustainable Energy&Fuels*, 1, 1664-1699.
7. Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N., Adhikari, S. 2005. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol a review. *Energy & Fuels*, 11, 2098–2106.
8. Dangwal, S., Liu, R. and Kim, S. J. (2017). High-temperature ethane dehydrogenation in microporous zeolite membrane reactor: Effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal*, 328, 862-872.
9. Hasany, M., Malakootikhah, M., Rahmanian, V. and Yaghmaei, S. (2015). Effect of hydrogen combustion reaction on the dehydrogenation of ethane in a fixed-bed catalytic membrane reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23, 1316-1325.
10. Ji, Z., Lv, H., Pan, X., Bao, X. (2018). Enhanced ethylene selectivity and stability of Mo/ZSM5 upon modification with phosphorus in ethane dehydrogenation. *Journal of Catalysis*, 361, 94-104.
11. Tsyganok, A., Harlick, P.J.E. and Sayari, A. (2007). Non-oxidative conversion of ethane to ethylene over transition metals supported on Mg–Al mixed oxide: Preliminary screening of catalytic activity and coking ability. *Catalysis Communications*, 8, 850–854.
12. Tsyganok, A., Green, R., Giorgi, J. and Sayari, A. (2007). Non-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over chromium catalysts prepared from layered double hydroxide precursors. *Catalysis Communications*, 8, 2186-2193.

13. Rovik, A.N., Klugaard, S.K., Dahl, S., Christensen, C.H. and Chorkendoff, I. (2009). Effect of alloying on carbon formation during ethane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 358, 269-278.
14. Rao, T.V.M., Zahidi, E.M. and Sayari, A. (2009). Ethane dehydrogenation over pore-expanded mesoporous silica supported chromium oxide: 1. Catalysts preparation and characterization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 301, 152-158.
15. Rao, T.M.W., Zahidi, E.M. and Sayari, A. (2009). Ethane dehydrogenation over pore-expanded mesoporous silica-supported chromium oxide: 2. Catalytic properties and nature of active sites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 301, 159-165.
16. Yang, H., Xu, L., Wang, O. and Lin, L. (2002). The catalytic dehydrogenation of C₂H₆ to C₂H₄ under non-oxidative conditions over the 6Cr/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Reaction Kinetics Catalyst Letters*, 76, 151-159.
17. Wu, J., Peng, P. and Bell, A.T. (2014). Effects of composition and metal particle size on ethane dehydrogenation over Pt_xSn_{100-x}/Mg(Al)O (70 ≤ x ≤ 100). *Journal of Catalysis*, 311, 161-168.
18. Wegener, E.C., Wu, Z., Tseng, H., Gallagher, J.R., Ren, Y., Diaz, R.E., Ribeiro, F.H. and Miller, J.T. (2018). Structure and reactivity of Pt–In intermetallic alloy nanoparticles: Highly selective catalysts for ethane dehydrogenation. *Catalysis Today*, 299, 146-153.
19. Heracleous, E. and Lemonidou, A.A. (2006). Reaction pathways of ethane oxidative and non-oxidative dehydrogenation on γ -Al₂O₃ studied by temperature-programmed reaction (TP-reaction). *Catalysis Today*, 112, 23-27.
20. Fathi, M., Bjorgum, E. and Rokstad, O.A. (2001). Conversion of ethane to ethylene and synthesis gas with cerium oxide. Promoting effect of Pt, Rh and Ru. *Catalysis Letters*, 72 (1-2), 25-31.
21. Wu, J., Sharada, S.M., Ho, C. Hauser, A.W., Head-Gordon, M. and Bell, A.T. (2015). Ethane and propane dehydrogenation over PtIr/Mg(Al)O. *Applied Catalysis A: General*, 506, 25-32.
22. Chen, H., Li, L. and Hu, J. (2018). Upgrading of stranded gas via non-oxidative conversion processes. *Catalysis Today*, 310, 94-97.
23. Galvita, V., Siddiqi, G., Sun, P. and Bell, A.T. (2010). Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts. *Journal of Catalysis*, 271, 209-219.
24. Leth, K. T., Rovik, A. K., Holm, M. S., Brorson, M., Jakobsen, H. J., Skibsted, J. and Christensen, C.H. (2008). Synthesis and characterization of conventional and mesoporous Ga-MFI for ethane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 348, 257-265.
25. Kim, D.K., Cha, Y.C., Lee, W.T. and Kim, J.H. (2001). Microwave dehydrogenation of ethane to ethylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7(6), 363-374.

26. Ng, S., Fairbridge, C., Mutyala, S., Liu, Y., Bélanger, J.M.R. and Paré, J.R.J. (2013). Microwave-assisted conversion ethane to ethylene. *Applied Petrochemical Research*, 3, 55-61.
27. Gunduz, S. and Dogu, T. (2015). Hydrogen by steam reforming of ethanol over Co–Mg incorporated novel mesoporous alumina catalysts in tubular and microwave reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169, 497-508.
28. Varisli, D., Korkusuz, C. and Dogu, T. (2017). Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 370-380.
29. Guler, M., Varışlı D. and Doğu T. (2017), Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 173-182.
30. Yuan, Q., Yin, A.X., Luo, C., Sun, L.D., Zhang, Y.W., Duan, W. T., Liu, H.C. and Yan, C.H. (2008). Facile synthesis for ordered mesoporous gamma-aluminas with high thermal stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3465–3472.
31. Hartmann, S., Sachse, A. and Galarneau, A. (2012). Challenges and strategies in the synthesis of mesoporous alumina powders and hierarchical alumina monoliths. *Materials*, 5, 336-349.
32. Karaman, B.P., Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2017). Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 26257-26269.
33. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Osojnic, I.G.C. and Pintar, A. (2015). Coke minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten-nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(8), 2290–2301.
34. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6561-6574.
35. Wang, X., Pan, D., Guo, He, M., Niu, P. and Li, R. (2013). Facile synthesis of highly ordered mesoporous alumina with high thermal and hydrothermal stability using zirconia as promoter. *Materials Letters*, 97, 27-30.
36. Gündüz, S. (2014). *Hydrogen production from ethanol over mesoporous alumina based catalysts and microwave reactor applications*. Master Thesis, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Ankara.
37. Santos, P., Santos, H. S. And Toledo, S.P. (2000). Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. *Materials Research*, 3(4), 104-114.
38. Korhonen, S.T., Airaksinen, S.M.K., Banares, M.A. and Krause, A.O.I. (2007). Isobutane dehydrogenation on zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 333, 30–41.

39. Zhang, Y., Chen, T., Zhang, G., Wang, G. and Zhang, H. (2018). Mesoporous Al-promoted sulfated zirconia as an efficient heterogeneous catalyst to synthesize isosorbide from sorbitol. *Applied Catalysis A: General*, 562, 258–266.
40. Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2019). Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid. *Catalysis Today*, 323, 191–199.
41. Eryıldırım, B. (2019). *Katalitik etan dehidrojenasyonu ile hidrojen ve etilen üretimi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
42. Damyanova, S., Centeno, M.A., Petrov, L., Grange, P. (2001). Fourier transform infrared spectroscopic study of surface acidity by pyridine adsorption on Mo/ZrO₂–SiO₂(Al₂O₃) catalysts. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 2495-2501.
43. Swanson, H.E. and Fuyat, R.K. (1953). Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, 2.
44. Swanson, H.E., Gilfrich, N.T. and Ugrinic, G.M. (1955). Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, 5.
45. Swanson, H.E., Fuyat, R.K. and Ugrinic, G.M. (1955). Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, 3.

EKLER

EK-1. Etan dönüşümü, ürün seçiciliği ve ürün veriminin belirlenmesi amacıyla yapılan örnek hesaplama

Etan dehidrojenasyon reaksiyonunda aktivite test çalışmaları gerçekleştirildikten sonra katalizörlerin aktiviteleri C_2H_6 dönüşümü, H_2 , C_2H_4 , C_2H_2 ve CH_4 ürünlerinin seçicilik ve verimleri hesaplanarak belirlenmiştir. 5Cr@MA katalizörü varlığında mikrodalga ısıtmalı reaksiyon sisteminde $450^\circ C$ sıcaklıkta, toplam akış hızı 30 ml/dk ve besleme oranı C_2H_6/Ar : 1/2 olacak şekilde gerçekleştirilen deneyin 180. dakikasına ait veriler Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. GC analiz verileri

Ürün	Gazların alıkonma süresi, dk	Kalibrasyon sabiti (β)	Alan
H_2	1,3	0,294	5814,4
CH_4	2,5	0,769	281,1
C_2H_4	6,0	1,000	1650,4
C_2H_2	6,1	0,468	0
C_2H_6	6,3	0,371	10915

180. dakikada alınan reaktör çıkışındaki ürünlerin molar akış hızları Eş. 1.1 ile hesaplanmış Çizelge 1.2 ‘de verilmiştir.

$$F_i = \beta_i \times (Alan)_i$$

(1.1)

Burada;

F_i : i bileşeninin molar akış hızı

β_i : i bileşeni için belirlenen kalibrasyon sabiti

$(Alan)_i$: i ürüne ait gaz kromatografi cihazından alınan alan değeri

EK-1. (devam) Etan dönüşümü, ürün seçiciliği ve ürün veriminin belirlemesi amacıyla yapılan örnek hesaplama

Çizelge 1.2. Ürünlerin molar akış hızları

Ürün	Kalibrasyon sabiti (β)	Alan	Molar akış hızı
H ₂	0,294	5814,4	1709,4
CH ₄	0,769	281,1	216,3
C ₂ H ₄	1,000	1650,4	1650,4
C ₂ H ₂	0,468	0	0
C ₂ H ₆	0,371	10915	4045,1

Karbon ve hidrojen denklemleri Eş. 1.2 ve Eş. 1.3 'te verilmiştir. Başlangıçtaki etan miktarı hidrojen denkliği (Eş. 1.3) kullanılarak belirlenmiştir. Karbon denkliği (Eş. 1.2) kullanılarak yapılan hesaplamalarda oluşabilecek kok miktarı (F_C) sıfır olarak kabul edilmiştir.

$$2F_{C_2H_6}^0 = 2F_{C_2H_6} + 2F_{C_2H_4} + 2F_{C_2H_2} + 2F_{CH_4} + F_C$$

(1.2)

$$6F_{C_2H_6}^0 = 6F_{C_2H_6} + 4F_{C_2H_4} + 2F_{C_2H_2} + 4F_{CH_4} + 2F_{H_2}$$

(1.3)

$$6F_{C_2H_6}^0 = 6(4045,1) + 4(1650,4) + 2(0) + 4(216,3) + 2(1709,4)$$

$$F_{C_2H_6}^0 = 5859,4$$

5Cr@MA katalizörü ile gerçekleştirilen deneyin 180. dakikasında etan dönüşümü, H₂, C₂H₄ ve CH₄ ürünlerinin seçicilik ve verimleri Eş. 1.4, Eş. 1.5 ve Eş. 1.6 'da verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

EK-1. (devam) Etan dönüşümü, ürün seçiciliği ve ürün veriminin belirlemesi amacıyla yapılan örnek hesaplama

Buna göre;

Etan dönüşümü

$$x_{C_2H_6} = \frac{(F_{C_2H_6}^0 - F_{C_2H_6})}{F_{C_2H_6}^0} \quad (1.4)$$

$$\% \text{ Etan dönüşümü: } \frac{(5859,4 - 4045,1)}{5859,4} \times 100 = \%31$$

Ürün seçicilikleri

$$S_i = \frac{F_i}{(F_{C_2H_6}^0 - F_{C_2H_6})} \quad (1.5)$$

$$\text{Hidrojen seçiciliği (etana göre): } S_{H_2} = \frac{1709,4}{5859,4 - 4045,1} = 0,94$$

$$\text{Etilen seçiciliği (etana göre): } S_{C_2H_4} = \frac{1650,4}{5859,4 - 4045,1} = 0,91$$

$$\text{Metan seçiciliği (etana göre): } S_{CH_4} = \frac{216,3}{5859,4 - 4045,1} = 0,12$$

Ürün verimleri

$$V_i = \frac{F_i}{F_{C_2H_6}^0} \quad (1.6)$$

$$\text{Hidrojen verimi: } V_{H_2} = \frac{1709,4}{5859,4} \times = 0,29$$

$$\text{Etilen verimi: } V_{C_2H_4} = \frac{1650,4}{5859,4} \times = 0,28$$

$$\text{Metan verimi: } V_{CH_4} = \frac{216,3}{5859,4} \times = 0,04$$

EK-2. Hekzagonal α -Zr'a ait X-ışını kırınım verisi [43]

Alpha-zirconium, Zr (hexagonal)						
ASTM cards						
Card number		New index lines	Radiation	Source		
Old	New					
II-1716	2556	2.81	Zinc, 1.43510.	Noethling and Tolkadorf [1] 1925.		
	2-0819	1.84				
	2-0821	2.60				
2941	3123	2.44	Molybdenum	Hanawalt, Rinn, and Frevel [2] 1938.		
	1-1150	2.78				
	1-1147	2.56				

Alpha-zirconium, Zr						
hkl	1925 Noethling and Tolkadorf Mo, 0.709 Å		1938 Hanawalt, Rinn, and Frevel Mo, 0.709 Å		1953 Swenson and Fuyat Cu, 1.5405 Å, 25°C	
	d	I	d	I	d	I
	<i>A</i>		<i>A</i>		<i>A</i>	
100	* 2.817	* 100	2.79	31	2.798	33
002	2.602	s	2.57	20	2.573	32
101	2.376	w	2.44	100	2.459	100
102	1.844	va	1.88	18	1.894	17
110	1.609	s	1.61	18	1.616	17
103	1.527	s	1.463	18	1.463	18
200	-----	-----	-----	-----	1.399	3
112	1.365	w	1.363	15	1.368	18
201	-----	-----	1.348	10	1.350	12
004	1.293	w	1.285	5	1.287	4
202	-----	-----	1.222	38	1.2296	4
104	-----	-----	1.182	38	1.1689	3
203	-----	-----	1.084	5	1.0842	4
210	1.058	w	-----	-----	1.0588	2
211	-----	-----	1.040	8	1.0360	6
114	-----	-----	1.005	3	1.0063	3
212	-----	-----	0.979	3	0.9783	2
105	-----	-----	-----	-----	.9660	4
204	-----	-----	-----	-----	.9474	2
300	-----	-----	-----	-----	.9327	3
213	-----	-----	0.900	3	.9003	5
302	-----	-----	.879	3	.8771	3
006	-----	-----	-----	-----	.8577	1
205	-----	-----	-----	-----	.8292	2
106	-----	-----	-----	-----	.8201	2
214	0.816	ma	-----	-----	-----	-----
220	-----	-----	-----	-----	-----	-----
-----	0.777	s	-----	-----	-----	-----

* This line is not found in the original data.

EK-2. (devam) Hekzagonal α -Zr 'a ait X-ışını kırınım verisi [43]

Çizelge 2.1. Hekzagonal α -Zr 'a ait 2Θ ve d (Å) verileri [43]

2Θ	d (Å)
32,0	2,798
34,9	2,573
36,5	2,459
48,0	1,894
57,0	1,616
63,6	1,463
66,9	1,399
68,6	1,368
69,6	1,35
73,6	1,287
77,7	1,2296
82,5	1,1689

* 2Θ değerleri Bragg Yasası'na göre hesaplanmıştır.

EK-3. (devam) Cr_2O_3 'e ait X-ışını kırınım verisi [44]

Çizelge 3.1. Cr_2O_3 'e ait 2θ ve d (Å) verileri [44]

2θ	d (Å)
24,5	3,633
33,6	2,666
36,2	2,48
39,8	2,264
41,5	2,176
44,2	2,048
50,2	1,816
54,9	1,672
58,4	1,579
63,4	1,465
65,1	1,4314
72,9	1,2961
76,8	1,2398
79,1	1,2101
82,1	1,1731
84,2	1,1488

* 2θ değerleri Bragg Yasası'na göre hesaplanmıştır.

EK-4. MoO₂'e ait X-ışını kırınım verisi [45]

MoO ₂				
CuK α_1 λ = 1.540598 Å; temp. 25 $\pm$ 1 °C Internal standard Si, a = 5.43088 Å				
d(Å)	I ^{rel} $\sigma = \pm 6$	hkl	$2\theta(^{\circ})$	
4.805	2	-1 0 1	18.45	
3.420M	100	0 1 1	26.03	
3.420M		-1 1 1	26.03	
2.813	4	1 0 1	31.78	
2.442	28	2 0 0	36.78	
2.437	32	1 1 1	36.86	
2.426	69	-2 1 1	37.03	
2.403	34	-2 0 2	37.40	
2.181	6	2 1 0	41.36	
2.171M	2	0 2 1	41.57	
2.171M		-1 2 1	41.57	
2.156	5	-2 1 2	41.87	
1.841	11	-3 0 1	49.48	
1.725	28	2 1 1	53.04	
1.723	34	2 2 0	53.11	
1.711	41	-3 1 2	53.52	
1.709	33	-2 2 2	53.58	
1.6976	22	-2 1 3	53.97	
1.6033	1	-3 0 3	57.43	
1.5443	7	3 1 0	59.84	
1.5360M	13	0 3 1	60.20	
1.5360M		-1 3 1	60.20	
1.5272	9	0 1 3	60.58	
1.4676	4	-3 2 1	63.32	
1.4057	4	2 0 2	66.46	
1.4019M	21	-2 3 1	66.66	
1.4019M		-4 0 2	66.66	
1.3845	5	-2 0 4	67.61	
1.3548	2	3 0 1	69.30	
1.3448M	1	0 3 2	69.89	
1.3448M		1 0 3	69.89	
1.3381	1	-3 2 3	70.29	
1.3033	5	-4 1 1	72.46	
1.2912	5	-4 1 3	73.25	
1.2829	1L	-3 1 4	73.80	
1.2219	7	4 0 0	78.16	
1.2175M	10	2 3 1	78.50	
1.2175M		2 2 2	78.50	
1.2146M	6	0 4 0	78.72	
1.2146M		1 3 2	78.72	
1.2076	7	-2 3 3	79.27	
1.2028M	4	-2 2 4	79.65	
1.2028M		-4 0 4	79.65	
1.1837	2	3 2 1	81.20	
1.1764	1	1 2 3	81.81	

EK-5. Molibdenin kristal boyutunu belirlemek için yapılan örnek hesaplama

25Mo@10Zr-MA katalizörünün yapısında bulunan molibdenin kristal boyutu Sherrer eşitliği (Eşitlik 3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$L = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Burada;

L : Kristal parçacık boyutu

λ : X-ışınlarının dalga boyu (1,5406 Å)

n : Kristal şekil faktörü (0,89 olarak kabul edilmiştir.)

β : XRD desenindeki metale ait en yüksek pikin yarısının genişliği (FWHM)

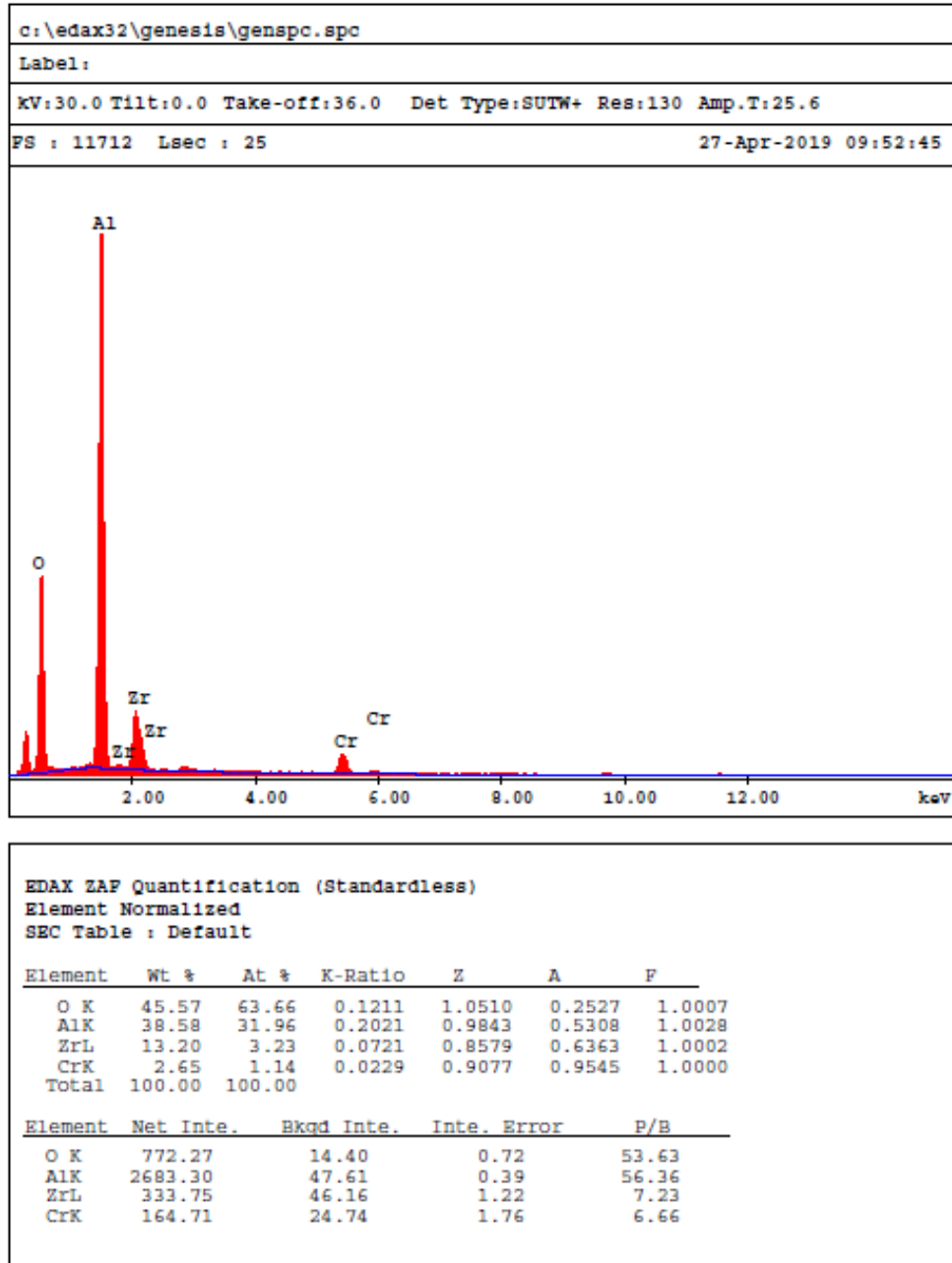
θ : Kırınım açısı

$$L = \frac{0,89 \times \left(\frac{1,5406}{10} \right)}{\left(1,25 \times \frac{3,14}{180} \right) \times \cos \left(\frac{40,67}{2} \times \frac{3,14}{180} \right)}$$

$$L = 6,7 \text{ nm}$$

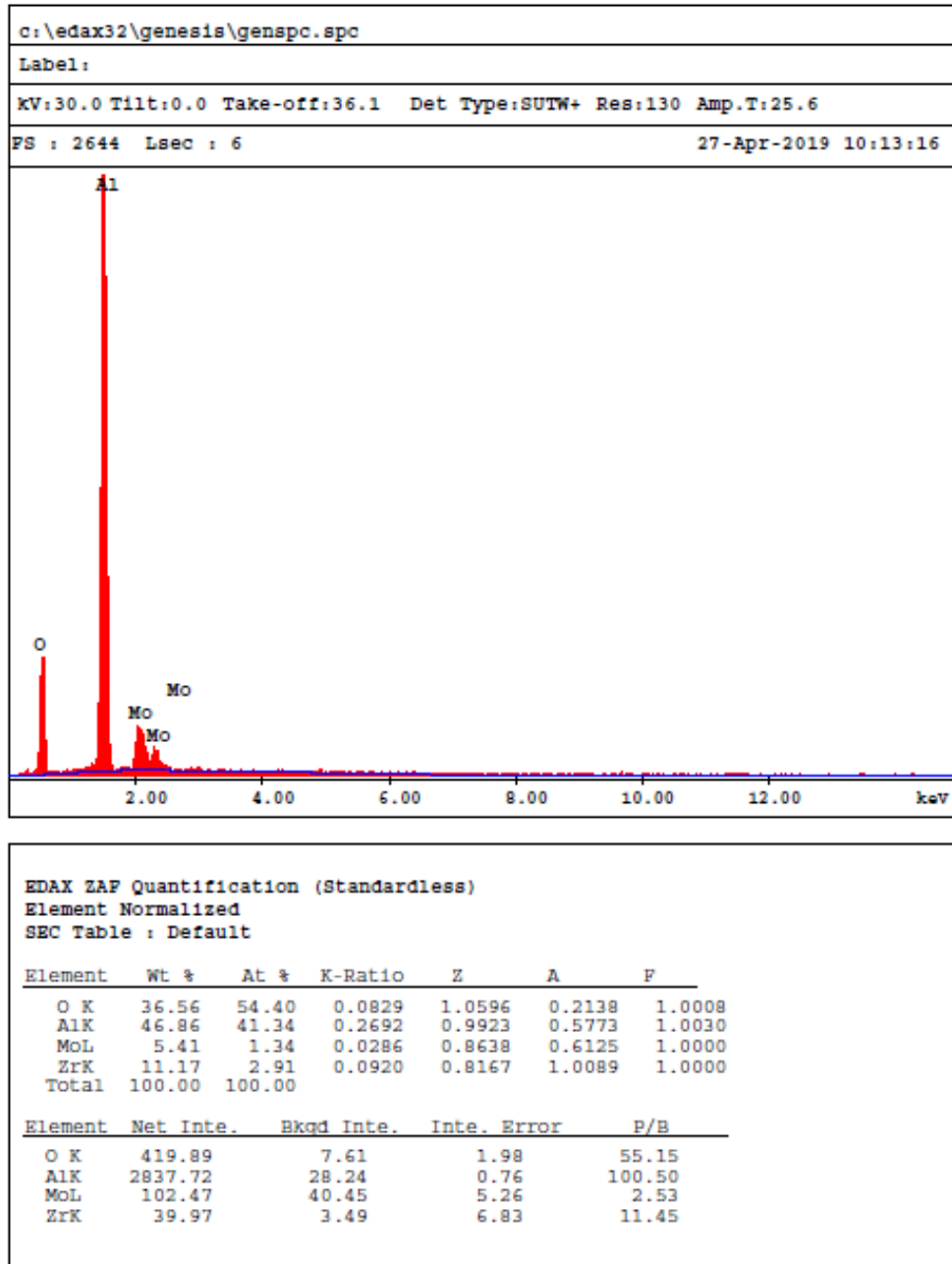
EK-6. Katalizörlere ait EDS Spektrumları

5Cr@10Zr-MA, 5Mo@10Zr-MA ve 25Mo@10Zr-MA katalizörlerinin bir noktadan alınan EDS spektrum verileri sırasıyla Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te verilmiştir.



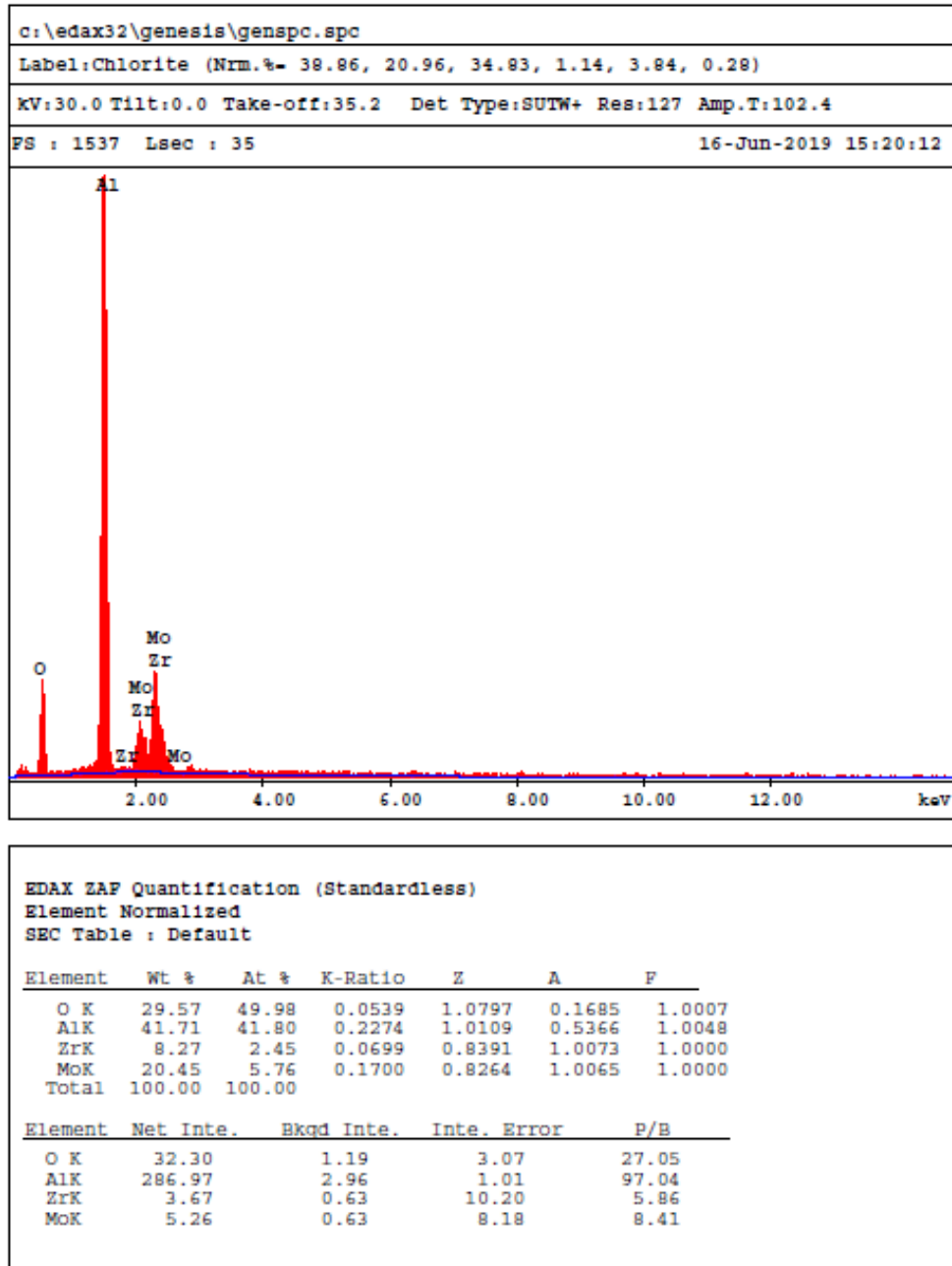
Şekil 6.1. 5Cr@10Zr-MA katalizörüne ait EDS spektrumları

EK-6. (devam) Katalizörlere ait EDS Spektrumları



Şekil 6.2. 5Mo@10Zr-MA katalizörüne ait EDS spektrumları

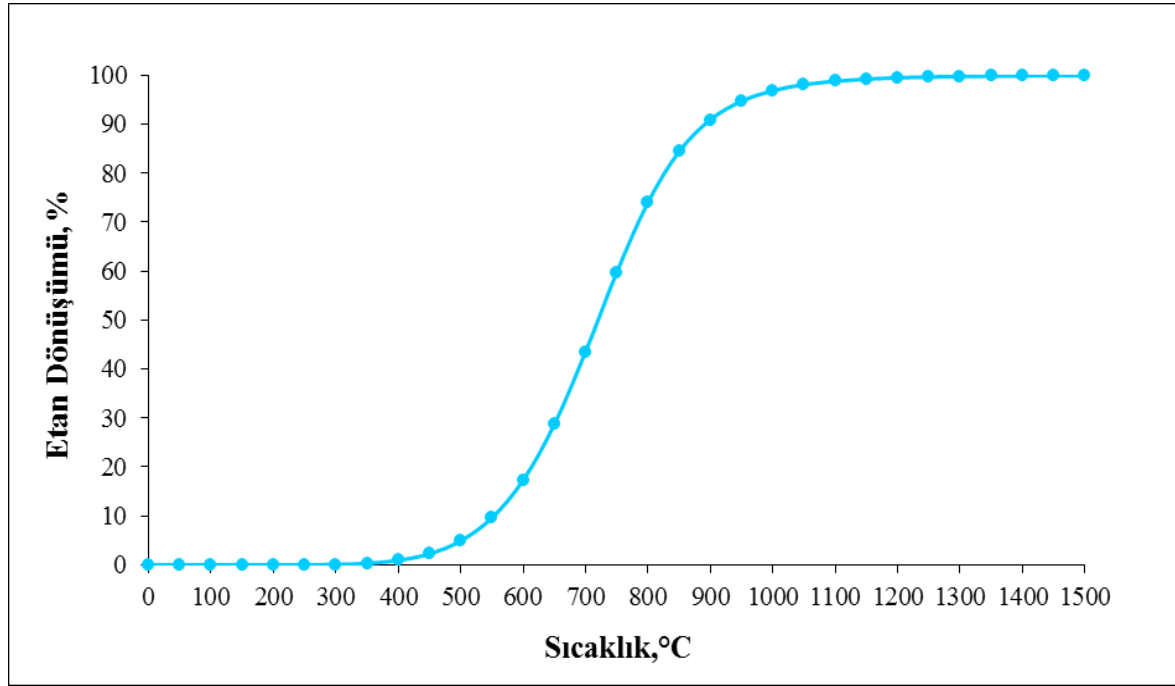
EK-6. (devam) Katalizörlere ait EDS Spektrumları



Şekil 6.3. 25Mo@10Zr-MA katalizörüne ait EDS spektrumları

EK-7. Termodinamik denge dönüşümü

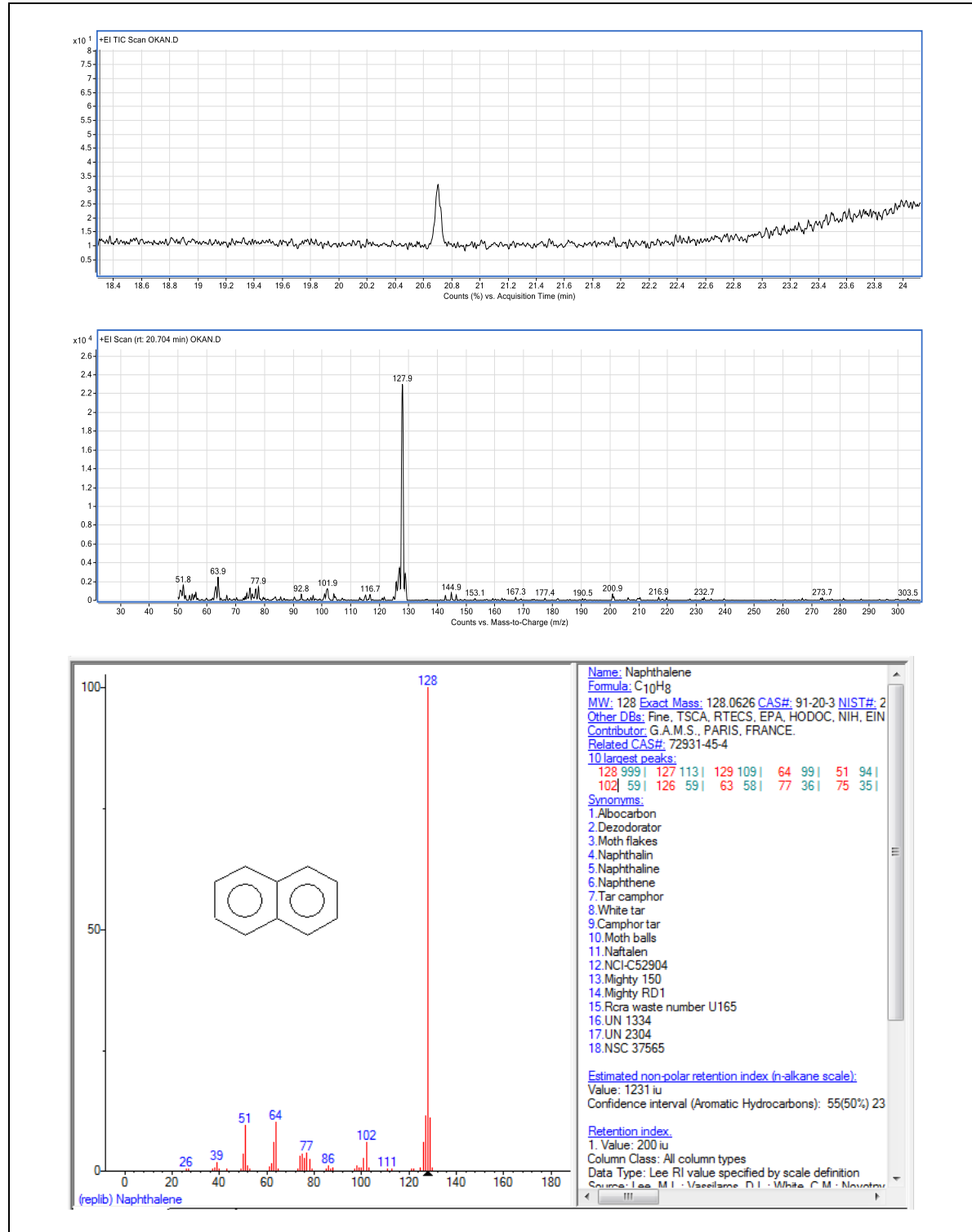
Etan dehidrojenasyon reaksiyonu ($\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$) için termodinamik denge dönüşümleri GASEQ Chemical Equilibrium Program kullanılarak elde edilmiştir. Basıncın 1 bar ve besleme oranının $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ar} = 1/2$ olduğu durumda farklı sıcaklıklar için denge dönüşümler hesaplanmış ve elde edilen etan denge dönüşüm eğrisi Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1. Etan dehidrojenasyon reaksiyonu için denge dönüşüm eğrisi (1 bar, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ar} = 1/2$)

EK-8. Reaksiyon sonucu oluşan naftalin ve türevlerinin GC-MS analiz sonuçları

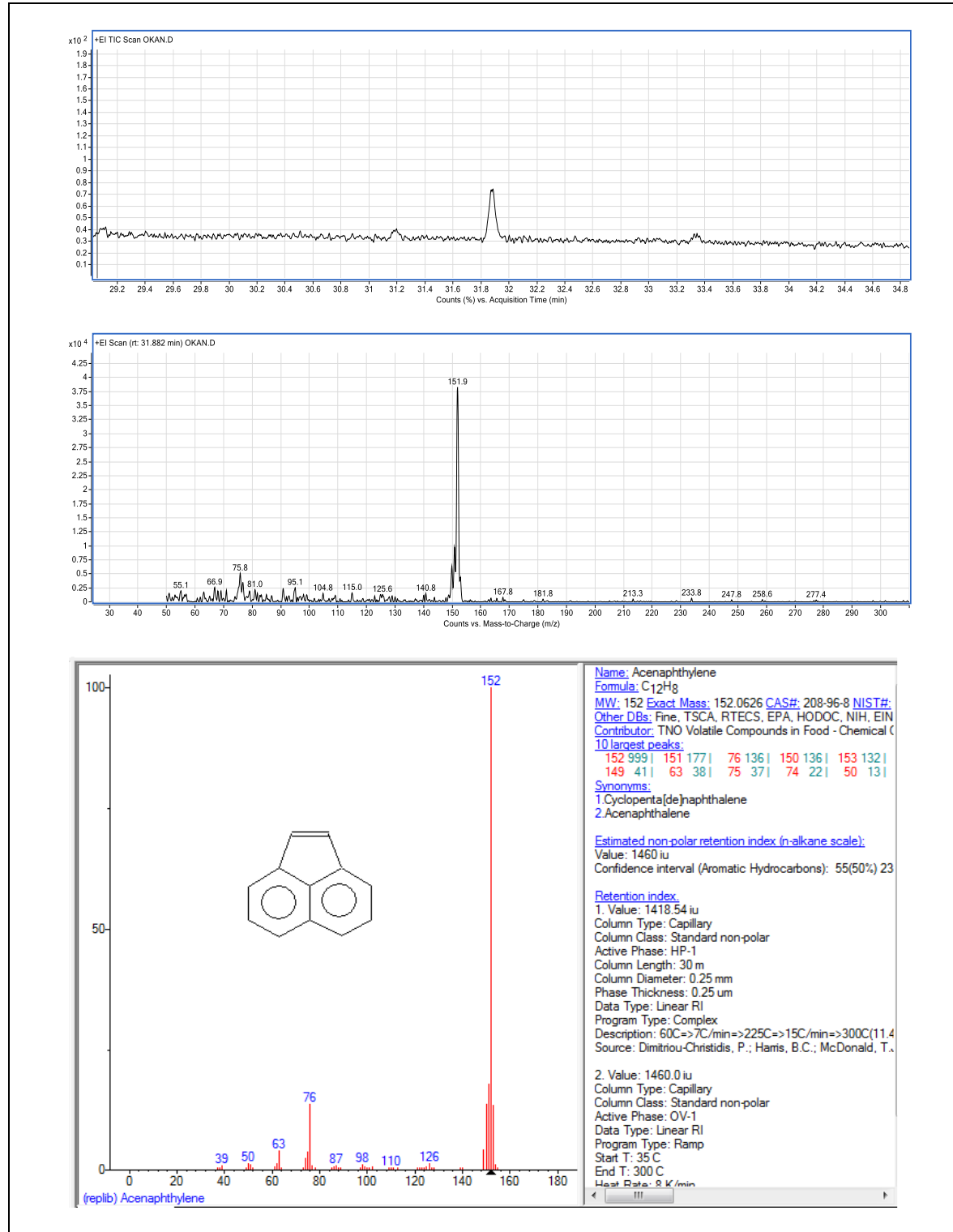
Reaksiyon sonucu oluşan naftaline ait GC-MS analiz sonucu Şekil 8.1’de verilmiştir.



Şekil 8.1. Naftalin GC-MS analiz sonucu

EK-8. (devam) Reaksiyon sonucu oluşan naftalin ve türevlerinin GC-MS analiz sonuçları

Reaksiyon sonucu oluşan asenaftaline ait GC-MS analiz sonucu Şekil 8.2’de verilmiştir.



Şekil 8.2. Asenaftalin GC-MS analiz sonucu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇİTLİ, Pınar
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03.05.1994, Beypazarı
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 554 266 7441
 e-mail : pcitli@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2017
Lise	75. Yıl Lisesi	2012

İş Deneyimi

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

Yabancı Dil

İngilizce, Fransızca

Yayınlar

1. Çitli, P., Arbag, H., Oktar, N. and Dogu, G. (2019). *Hydrogen production via ethane dehydrogenation in microwave heated reactor over mesoporous alumina supported chromium catalyst at low temperature*. The 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC), 20-23 June 2019, Edirne, Turkey.
2. Çitli, P., Eryıldırım, B., Karaman, B., Ekinci, E., Arbag, H., Dogu, G. ve Oktar, N. (2018-Halen). *Yüksek Teknoloji Mikro-dalga Reaktör ve Membran Reaktör Sistemleri Kullanılarak Etandan Hidrojen Üretimi*. Gazi Üniversitesi BAP 06/2018-13.

Hobiler

Doğa yürüyüşü ve kamp yapmak, gitar çalmak (amatör olarak), kitap okumak (özellikle dünya klasikleri)



GAZİ GELECEKTİR..