



**İZOBÜTAN DEHİDROJENASYONUNUN MEMBRAN REAKTÖRDE
İNCELENMESİ**

Ayşe Dilay ERDALI

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2020

Ayşe Dilay ERDALİ tarafından hazırlanan “İZOBÜTAN DEHİDROJENASYONUNUN MEMBRAN 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. Meltem DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Başkan: Doç. Dr. Suna ERTUNÇ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

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

Üye: Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 03/07/2020

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.

Ayşe Dilay ERDALI
03/07/2020

İZOBÜTAN DEHİDROJENASYONUNUN MEMBRAN REAKTÖRDE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ayşe Dilay ERDALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2020

ÖZET

İzobüten, benzinin oktan sayısını artıran ve emisyonları azaltan katkı maddelerinin (ETBE, MTBE) ve bütül kauçuk üretimi için önemli bir hammadde. İzobüten üretiminde yaygınca kullanılan izobütan dehidrojenasyonu, denge sınırlaması olan endotermik bir reaksiyondur. Yürütülen çalışmada, emdirme tekniği ile alumina destekli krom temelli katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları DR-UV-vis, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyonu, XRD ve SEM-EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Krom temelli katalizörlerde yüksek oranda monokromat bulunmasının reaksiyon performansını olumlu yönde etkilediği bilinmektedir. Tuz çözeltisi ve alumina desteğin temas süresinin üç farklı değerinde 24, 48, 72 saatlik karıştırma sürelerinde katalizörler (kütlece %6 Cr) hazırlanmıştır. En fazla monokromat miktarı 48 saatlik karıştırma süresinde hazırlanan katalizörde gözlenmiştir. Metal konsantrasyonunun kromat türlerinin dağılımına etkisini incelemek amacıyla yapısında kütlece %6, %8, ve %10 Cr içeren katalizörler sentezlenmiştir. Krom konsantrasyonu %8'in üzerine çıktığında monokromat miktarlarında azalma gözlenmiştir. Reaksiyon çalışmaları, yapısında en fazla monokromat bulunan 48 saat'lik karıştırma süresinde hazırlanan ve kütlece %8 Cr içeren katalizör ile yürütülmüştür. Katalitik testler membran reaktör sisteminde, atmosferik basınçta ve saf izobütan beslemesiyle gerçekleştirilmiştir. Reaktör sıcaklığının izobütan dönüşümü ve seçicilik değerlerine etkisi 550°C ve 600°C'de araştırılmıştır (boş kolon hızı, WHSV:0,3saat⁻¹). Her iki reaktör sıcaklığında dönüşüm değerleri arasında belirgin bir fark gözlenmezken (%90 civarında) izobüten seçicilik değerleri 600°C'de daha yüksek belirlenmiştir. 600°C'de iki farklı boş kolon hızında (WHSV:0,3 saat⁻¹ ve WHSV:0,5 saat⁻¹) reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür. İzobütan dönüşüm değerlerinin birbirine yakın olmasına rağmen, WHSV değerinin 0,3 saat⁻¹ olduğu çalışmada daha yüksek izobüten seçicilik değerleri belirlenmiştir. WHSV değerinin 0,3saat⁻¹ olduğu çalışmada yaklaşık 3 kat fazla karbon oluşumu gözlenmiştir. Yüksek karbon oluşumuna rağmen, reaksiyon sonrası katalizör yapısında monokromatlar daha fazla korunmuştur. Reaksiyon sonrası katalizörlerin ortalama gözenek çapının (37Å) değişmediği, yüzey alanı değerinin karbon birikiminin en fazla olduğu katalizörde %44 azaldığı gösterilmiştir. Yürütülen tüm reaksiyon çalışmalarında izobütanın parçalanma reaksiyonunun önem kazanan yan reaksiyon olduğu gösterilmiştir. Reaktör çıkışında metan gözlenmemesi metanın parçalanarak karbon oluşumu ile açıklanmıştır. Çalışma sonuçları, reaktör ortamından hidrojen uzaklaştırılmasıyla denge sınırlamasının aşılabileceğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : İzobütan dehidrojenasyonu, CrOx/alumina, katalizör, membran reaktör
Sayfa Adedi : 100
Danışman : Prof. Dr. Meltem DOĞAN

INVESTIGATION OF ISOBUTANE DEHYDROGENATION IN MEMBRANE REACTOR

(M. Sc. Thesis)

Ayşe Dilay ERDALI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2020

ABSTRACT

Isobutene is an important raw material for the production of butyl rubber and additives (ETBE, MTBE) which increase the octane number of gasoline and reduce the emissions. Isobutane dehydrogenation, commonly used in the production of isobutene, is an endothermic reaction with equilibrium limitation. In this study, chromium-based catalysts supported with alumina were prepared with the impregnation technique. Characterization studies of catalysts were carried out by DR-UV-vis, N₂ adsorption/desorption, XRD and SEM-EDS analysis. It is known that high amount of monochromate in chromium-based catalysts positively affect reaction performance. Catalysts (6% Cr by mass) were prepared at three different contact time of salt solution and alumina support namely 24, 48, and 72 hours mixing time. The highest amount of monochromate was observed in the catalyst prepared at 48 hours mixing time. In order to investigate the effect of metal concentration on the distribution of chromate species, catalysts containing 6%, 8%, and 10% Cr by mass were synthesized. When the chromium concentration increased above 8%, a decrease in monochromate amounts was observed. Reaction studies were carried out with the catalyst prepared in 48 hours of mixing time and containing 8% Cr (w/w) which was the highest amount of monochromate in the structure. Catalytic tests were carried out in the membrane reactor system, at atmospheric pressure and with pure isobutane feed. The effect of reactor temperature on isobutane conversion and selectivity values were investigated at 550°C and 600°C (weight hourly space velocity, WHSV: 0.3 hour⁻¹). While no significant difference was observed between the conversion values at both reactor temperatures (around 90%) isobutene selectivity values were determined higher at 600°C. Reaction studies were carried out at two different weight hourly space velocities (WHSV: 0.3 hour⁻¹ and WHSV: 0.5 hour⁻¹) at 600°C. Although the isobutane conversion values were observed close to each other, higher isobutene selectivity values were determined at WHSV of 0.3 hour⁻¹. Approximately 3 times more carbon deposition was observed in the study where the WHSV value was 0.3 hours⁻¹. Despite the high carbon deposition, monochromates in the catalyst structure were protected more after the reaction. It was shown that the average pore diameter (37Å) of the catalysts did not change after the reaction and the surface area decreased 44% for catalyst with the highest carbon deposition. Isobutane cracking reaction was shown to be an important side reaction in all reaction studies. The absence of methane at the reactor exit is explained by the decomposition of methane to carbon. The results of the study showed that equilibrium limitation can be overcome by removing hydrogen from the reactor medium.

Science Code : 91209

Key Words : Isobutane dehydrogenation, CrOx/alumina, catalyst, membrane reactor

Page Number : 100

Supervisor : Prof. Dr. Meltem DOĞAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince tüm bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, beni yönlendiren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli tez danışmanı hocam Prof. Dr. Meltem DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Hayatımda olduğu gibi yüksek lisansım süresince de maddi ve manevi desteklerini hep hissettiğim, beni büyüten, kendimi güvende hissetmemi sağlayan canım aileme; babam Şahin ERDALI'ya ve annem Gül ERDALI'ya ve ablalarım Dilara YORULMAZ ve Gözde ÖZYAPAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını Sultan DERELİ'ye ve Dilek YANAR'a Kimya Mühendisliği alanında yetişmemde büyük katkıları olan tüm Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, çalışanlarına ve araştırma görevlisi hocalarıma ve tez çalışmalarımda bilgi paylaşımlarında bulunduğumuz ve çalışmalara destek olan laboratuvar görevlilerine çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. ÇALIŞMA KONUSU VE KAPSAMI.....	3
2.1. Membran.....	3
2.2. Membran Reaktörler.....	5
2.3. İzobütan Dehidrojenasyonu.....	10
2.4. İzobütan Dehidrojenasyonunda Kullanılan Ticari Prosesler.....	11
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	17
3.1. Dehidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler.....	17
3.2. CrO _x Katalizörlerin İzobütan Dehidrojenasyonunda Kullanımı.....	20
3.3. Membran Reaktörler ve Reaksiyon Uygulamaları.....	23
3.4. İzobütan Dehidrojenasyonunun Membran Reaktörde İncelenmesi.....	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
4.1. CrO _x /Alumina Katalizörlerin Sentezi.....	31
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	36

	Sayfa
4.3. Katalitik Test Çalışmaları.....	38
5. TARTIŞMA.....	45
5.1. Karakterizasyon Çalışmaları.....	45
5.1.1. Alumina desteğe ait karakterizasyon çalışmaları.....	45
5.1.2. Katalizördeki kromat türlerine karıştırma süresi etkisinin incelendiği karakterizasyon çalışmaları.....	47
5.1.3. Katalizördeki kromat türlerine metal konsantrasyonu etkisinin incelendiği karakterizasyon çalışmaları.....	51
5.1.4. Reaksiyon öncesi katalizörlere ait karakterizasyon çalışmaları.....	53
5.1.5. Reaksiyon sonrası katalizörlere ait karakterizasyon çalışmaları.....	58
5.2. Membran Reaktörde Katalitik Test Çalışmaları.....	67
5.2.1. Reaktör Sıcaklığının Dönüşüm ve Seçiciliğe Etkisi.....	67
5.2.2. Farklı boş kolon hızı (WHSV) değerlerinin dönüşüm ve seçiciliğe etkisi.....	71
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	77
KAYNAKLAR.....	77
EKLER.....	83
EK-1. Emdirme yöntemiyle katalizör sentezinde kullanılan çözelti hesaplamaları.....	84
EK-2. Gaz Kromatografisi için kalibrasyon faktörleri hesaplamaları.....	85
EK-3. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin ve gözenek çap dağılımı eğrilerin verileri.....	87
EK-4. Digimizer verileri.....	95
EK-5. İzobütan dönüşüm ve bileşenlerin seçicilik değerlerinin hesaplanması.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Reaktif ayırma işlemlerinde membranlar üzerine yapılan çalışmalar.....	6
Çizelge 2.2. İzobütanın dehidrojenasyonu sırasında oluşan ana reaksiyon ve oluşması muhtemel yan reaksiyonlar.....	11
Çizelge 2.3. Ticari dehidrojenasyon prosesleri.....	16
Çizelge 3.1. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan Pd alaşımlı membranlar ve farklı reaktör konfigürasyonları.....	24
Çizelge 3.2. Pd alaşımlı membranların hidrojen geçirgenlikleri.....	25
Çizelge 4.1. Ticari olarak temin edilen aluminanın fiziksel özellikleri.....	32
Çizelge 4.2. Ticari olarak temin edilen aluminanın kimyasal bileşimi.....	32
Çizelge 4.3. Karıştırma süresinin katalizör yapısına etkisinin incelendiği deney setinin çalışma koşulları.....	35
Çizelge 4.4. Metal miktarının katalizör yapısına etkisinin incelendiği deneylere ait çalışma koşulları.....	36
Çizelge 4.5. GC cihazı çalışma şartları.....	44
Çizelge 5.1. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin ortalama gözenek çapları ve Tek Nokta BET yüzey alanları.....	61

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Membran Sınıflandırması.....	4
Şekil 2.2. Simetrik- asimetrik membranların kesit görüntüleri.....	5
Şekil 4.1. CrO _x /alumina Sentez Basamakları	32
Şekil 4.2. Katalitik test düzeneğinin şematik gösterimi	39
Şekil 5.1. Alumina desteğin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	46
Şekil 5.2. Alumina desteğin gözenek çap dağılım eğrisi	47
Şekil 5.3. Farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan katalizörlerin DR-UV-vis analizleri (Kütlece %6 Cr)	50
Şekil 5.4. Farklı metal konsantrasyonlarında hazırlanan katalizörlerin DR-UV-vis analizleri (Karıştırma süresi=48 saat).....	52
Şekil 5.5. Reaksiyon öncesi katalizöre ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr)	53
Şekil 5.6. Reaksiyon öncesi katalizörün gözenek çap dağılım eğrisi (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr)	54
Şekil 5.7. Alumina desteğin ve reaksiyon öncesi katalizörün gözenek çap dağılım eğrileri (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr).....	54
Şekil 5.8. Reaksiyon öncesi katalizörün XRD kırınım deseni (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr) (α -Cr ₂ O ₃ : ↓, α -Al ₂ O ₃ : Δ).....	55
Şekil 5.9. Reaksiyon öncesi katalizöre ait EDS spektrumları (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr).....	58
Şekil 5.10. Reaksiyon sonrası katalizörlerin DR-UV-vis analiz sonuçları	59
Şekil 5.11. Reaksiyon sonrası katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (T=600°C).....	60
Şekil 5.12. Reaksiyon sonrası katalizörlerin gözenek çap dağılım eğrileri (T=600°C)	61
Şekil 5.13. Reaksiyon sonrası 600-03RS katalizörünün XRD kırınım deseni (WHSV=0,3 saat ⁻¹) (C:★, α -Cr ₂ O ₃ : ↓, α -Al ₂ O ₃ : Δ).....	63

Şekil	Sayfa
Şekil 5.14. Reaksiyon sonrası 600-03RS katalizörünün XRD kırınım deseni (WHSV=0,5 saat ⁻¹) (C:★, α -Cr ₂ O ₃ :↓, α -Al ₂ O ₃ : Δ).....	63
Şekil 5.15. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin XRD kırınım desenleri (C:★).....	64
Şekil 5.16. Reaksiyon sonrası katalizöre ait EDS spektrumları (600-03RS).....	66
Şekil 5.17. Reaksiyon sonrası katalizöre ait EDS spektrumları (600-05RS).....	66
Şekil 5.18. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen izobütan dönüşüm değerleri (WHSV=0,3 saat ⁻¹ , kütlece %8 Cr).....	67
Şekil 5.19. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen izobüten seçicilik değerleri (WHSV=0,3 saat ⁻¹ , kütlece %8 Cr).....	68
Şekil 5.20. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen propan seçicilik değerleri (WHSV=0,3 saat ⁻¹ , kütlece %8 Cr).....	69
Şekil 5.21. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen propen seçicilik değerleri (WHSV=0,3 saat ⁻¹ , kütlece %8 Cr).....	70
Şekil 5.22. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen metan seçicilik değerleri (WHSV=0,3 saat ⁻¹ , kütlece %8 Cr).....	70
Şekil 5.23. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen izobütan dönüşüm değerleri (T=600° C, kütlece %8 Cr)	71
Şekil 5.24. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen izobüten dönüşüm değerleri (T=600° C, kütlece %8 Cr)	72
Şekil 5.25. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen propan dönüşüm değerleri (T=600° C, kütlece %8 Cr)	73
Şekil 5.24. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen propen dönüşüm değerleri (T=600° C, kütlece %8 Cr)	73
Şekil 5.26. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen metan dönüşüm değerleri (T=600° C, kütlece %8 Cr)	74

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Membranlarda seçici taşınma.....	3
Resim 2.2. Membran reaktör kavramı ve bileşenleri.....	6
Resim 2.3. Membran reaktör uygulamasına örnek.....	7
Resim 2.4. Membran reaktör örnekleri.....	8
Resim 2.5. UOP Oleflex proses akış diyagramı.....	12
Resim 2.6. STAR prosesi akış diyagramı.....	13
Resim 2.7. CATOFIN prosesi akış diyagramı.....	15
Resim 4.1. Destek olarak kullanılan alumina.....	31
Resim 4.2. Emdirme işleminin gerçekleştirildiği karıştırma düzeneği.....	33
Resim 4.3. Emdirme işleminden sonra saat camında kurutulan numune (Karıştırma süresi=24 saat, kütlece %6 Cr).....	34
Resim 4.4. Kalsinasyon için kullanılan tüp fırın.....	34
Resim 4.5. Kalsinasyon işlemi sonrası katalizör numunesi(Karıştırma süresi=24 saat, kütlece %6 Cr).....	35
Resim 4.6. Katalitik test düzeneğinin fotoğrafı.....	40
Resim 4.7. Membran reaktörün şematik gösterimi ve fotoğrafı.....	41
Resim 4.8. Membran reaktörün üst kesit görünümü.....	43
Resim 4.9. Gaz kromatografi sistemi.....	43
Resim 5.1. Kalsinasyon öncesi numune (Kütlece %6 Cr, karıştırma süresi=48 saat)	48
Resim 5.2. Kalsine edilmiş numune (Kütlece %6 Cr, karıştırma süresi=48 saat).....	48
Resim 5.3. Farklı karıştırma sürelerinde sentezlenen katalizörlerin fotoğrafı (Kütlece %6 Cr, (a) 24 saat, (b) 48 saat, (c) 72 saat).....	49

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.4. Farklı metal konsantrasyonlarında sentezlenen katalizörlerin fotoğrafı (Karıştırma süresi=48 saat, (a) kütlece %6 Cr, (b) kütlece %8 Cr, (c) kütlece %10 Cr).....	51
Resim 5.5. Alumina desteğin ve hazırlanan katalizörün reaksiyon öncesi SEM fotoğrafı (x5000) (a) alumina destek, (b) reaksiyon öncesi katalizör (Karıştırma süresi= 48 saat, kütlece %8 Cr).....	56
Resim 5.6. Reaksiyon öncesi katalizörde krom metalinin dağılımı (x10000, SEM-EDS) (Karıştırma süresi= 48 saat, kütlece %8 Cr).....	57
Resim 5.7. Reaksiyon sonrası katalizörlerin fotoğrafları (a) 600-03RS, (b) 600-05RS	62
Resim 5.8. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin SEM fotoğrafları (x5000) (a) Reaksiyon öncesi, (b) 600-03RS, (c) 600-05RS.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

m³

Metreküp

cm³

Santimetreküp

kg

Kilogram

g

Gram

sa⁻¹

1/saat

Kısaltmalar

Açıklamalar

CMR

Katalitik Membran Reaktör

CNMR

Katalitik Olmayan Membran Reaktör

ETBE

Etil Tersiyer Bütil Eter

IBDH

İzobütan Dehidrojenasyonu

MTBE

Metil Tersiyer Bütil Eter

MR

Membran Reaktör

MBR

Membran Biyoreaktör

MPSS

Mikrogözenekli Paslanmaz Çelik

WHSV

Boş Kolon Hızı

1. GİRİŞ

İzobütan dehidrojenasyonu ürünü olan izobüten, endüstride yaygın kullanıma sahip bir hidrokarbondur. Kullanım açısından çok yönlü olan izobüten; kauçuklar, plastikler ve ilaçlar için hammadde olarak kullanılabilir. Benzinin oktan sayısını artıran ve emisyonları azaltan katkı maddelerinin (ETBE, MTBE) üretimi için de önemli bir hammaddedir. Yapılan araştırmalar izobütene talebin giderek artacağını göstermektedir (Coker, 2007:10). İzobüten, rafinerilerde üretilmesine rağmen, proses çok düşük verime sahiptir. İzobütan dehidrojenasyonu, izobüten üretimini verimli hale getirmek için giderek önem kazanmaktadır. İzobütan dehidrojenasyonu, denge sınırlaması olan endotermik bir reaksiyondur. Dolayısıyla yüksek dönüşümler için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken kok oluşumuna elverişli olduğundan katalizörün sıklıkla rejenere edilmesi gereklidir. Dolayısıyla, reaksiyonun yürütüldüğü sistemlerde reaktör donanımları ve katalizör destek malzemesinin yüksek sıcaklıklara dayanımı beklenmekte, bu da maliyeti arttırmaktadır. İzobüten üretiminde kullanılan CATOFIN, Oleflex, STAR gibi ticari proseslerde katalizör ömrü kısa olduğundan izobütan dehidrojenasyonu için katalizör geliştirme çalışmaları yürütülmektedir.

Krom oksit katalizörler dehidrojenasyon proseslerinde yaygınca endüstride kullanılmaktadır. Günümüzde de Cr temelli katalizörler ile ilgili de birçok çalışma yürütülmektedir (Fang ve ark., 2015). Endüstride izobüten ihtiyacı artarken modifiye edilmiş Cr temelli katalizörlerin kullanımı da devam etmektedir. Alumina destek de bu çalışmalarda yer alan katalizörlerde en yaygın kullanılan malzemelerden biridir. Son yıllardaki araştırmalar, reaktör ortamından ürün hidrojenin uzaklaştırılmasıyla denge sınırlamasının aşılaraq düşük sıcaklıklarda da istenen dönüşüm değerlerine ulaşılabileceğini göstermiştir. Dehidrojenasyonun gerçekleştiği teknolojiler üzerine çalışmalar artmakta, membran reaktörlerde gerçekleşen reaksiyonların verimi gelecek vadetmektedir. H₂ seçiciliğine sahip membranların kullanıldığı reaktörlerin denge sınırlamasını aşmaya yardımcı olduğu gözlemlenmektedir (Dangwal, Liu, Gaikwad, Han ve Kim, 2019). Paladyum bazlı membran reaktörler de gelecek vadeden membran reaktör çalışmaları arasında yer almaktadır.

Yürütülen çalışmada, izobütan dehidrojenasyonunda yüksek aktivite ve yüksek izobüten seçiciliği gösteren Cr temelli katalizörlerin emdirme yöntemiyle hazırlanması amaçlanmıştır. Katalizör destek malzemesi olarak ticari olarak temin edilen alumina kullanılmıştır. Emdirme yönteminin uygulanmasında karıştırma süresinin ve metal konsantrasyonunun katalizör yapısına etkileri araştırılmıştır. DR-UV-vis, XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, SEM/EDS analizleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları ile katalizörün yapısal özellikleri belirlenmiştir ve yapıdaki krom oksit türlerinin tespitine yönelik analizler gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda seçilen katalizörlerle katalitik testler yürütülmüştür. Ticari olarak temin edilen Pd-alışımli membran tüp reaktör katalitik testlerde kullanılmıştır. İzobütan dehidrojenasyonunda reaksiyon uygulamaları farklı sıcaklıklarda ve farklı boş kolon hızı (WHSV) değerlerinde yürütülmüştür.

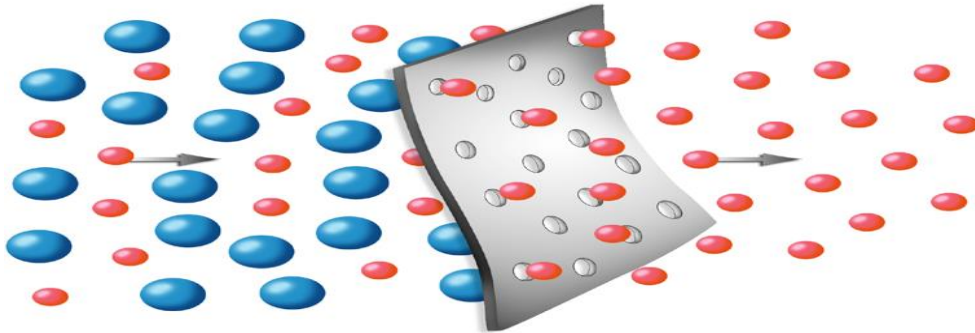
2. ÇALIŞMA KONUSU VE KAPSAMI

Bu bölümde membranlar, membran reaktörler ve membran reaktörlerin kullanım alanları hakkında bilgiler verilmiştir. İzobütan dehidrojenasyonu reaksiyonu ile ilgili bilgiler sunulmuş, izobütan dehidrojenasyonunda kullanılan ticari proseslerden bahsedilmiştir.

2.1. Membran

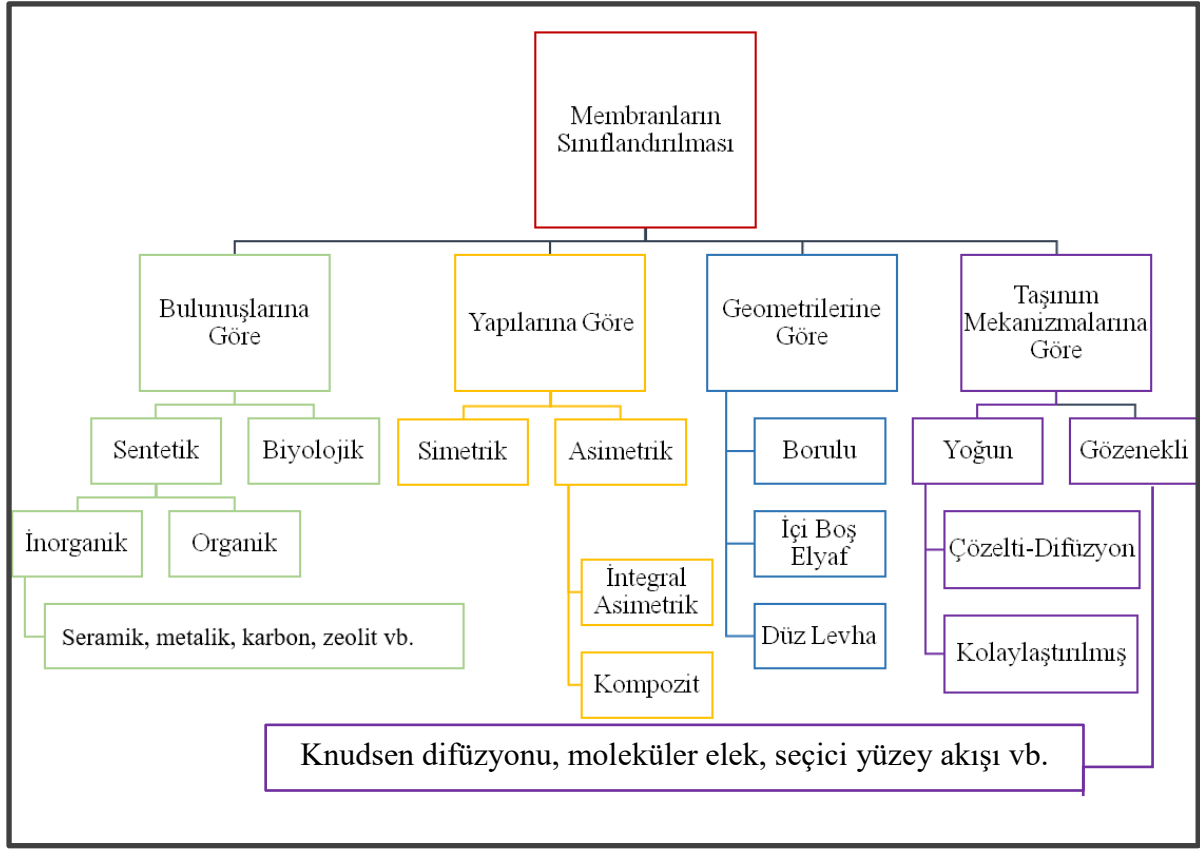
Membran, temel olarak iki fazı ayıran ve çeşitli kimyasalların seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan/kısıtlayan bir tabaka olarak tanımlanmaktadır. Membran bir karışımdaki bir bileşenin membrana serbestçe nüfuz etmesine izin verirken, diğer bileşenlerin geçirgenliğini engelleyebilmektedir. Membran teknolojisi, endüstride birçok farklı alanda kendine yer bulmaktadır. Ayrıca polimer kimyası, elektrokimya, kimya mühendisliği, çevre mühendisliği ve malzeme mühendisliği bilim dallarının araştırmalarında da aktif olarak çalışılmaktadır.

Faz dengesi ilişkili olarak yürüyen çoğu kimya mühendisliği ayırma işleminden farklı olarak, membran ayırma prosesleri öncelikle kütle aktarımının kısmi oranlarına dayanmaktadır. Taşınım, bir çözelti difüzyon mekanizması (sıvı faz ayırma işlemlerinde) veya adsorpsiyon difüzyon mekanizması (buhar/gaz ayırma işlemlerinde) ile gerçekleşmektedir. Membranlarda taşınım Fick (difüzyon) ve Henry (çözünürlük) yasalarına dayanmaktadır. Taşınım, elektriksel potansiyel, konsantrasyon, basınç veya sıcaklık farkından meydana gelmektedir. Membranlarda taşınmaya örnek Resim 2.1.'de yer almaktadır.



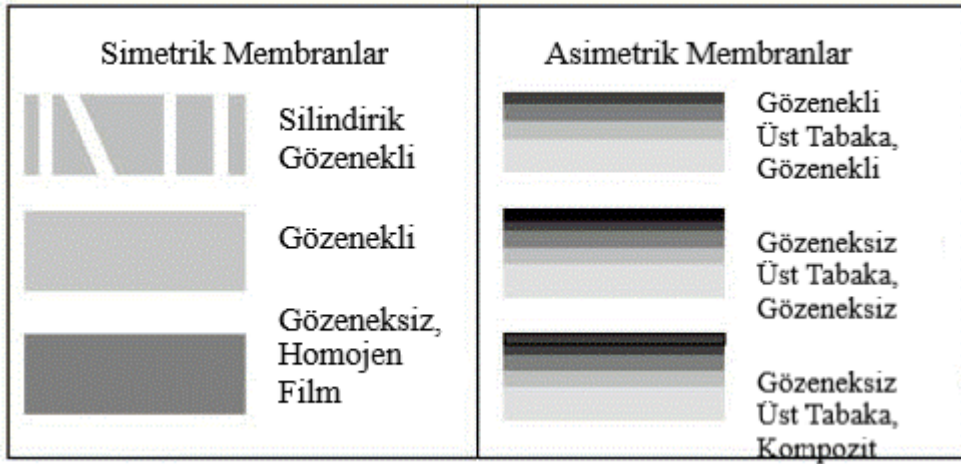
Resim 2.1. Membranlarda seçici taşınma

Günümüzde membranlar farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Şekil 2.1.'de membranların sınıflandırılmasına yer verilmiştir.



Şekil 2.1. Membran Sınıflandırması (Dai, Ansaloni ve Deng, 2016)

Membranlar doğada bulunma durumlarına göre sentetik ve biyolojik olarak ayrılırken, sentetik membranlar yapıldıkları malzemeye göre ise organik ve inorganik olarak sınıflandırılmaktadır. İnorganik membranlar seramik, metalik, zeolit yapıda olabilmektedir. Membranlar simetrik ve asimetrik olarak da sınıflandırılmaktadırlar. Bu iki membran tipi arasındaki fark asimetrik membranlarda gözenek boyutlarının membranda farklı olmasıdır. Membranda farklı tabakadaki gözenekler farklı boyutta olabilir. Ayrıca üst tabakanın tamamen gözeneksiz olması veya farklı malzemeden yapılmış olması da mümkündür. Eğer membranda farklı malzeme kullanılmışsa membran kompozit membran olarak adlandırılmaktadır. Simetrik membranlarda gözenekler sünger yapıda olabildiği gibi uzun kanallar formunda da olabilirken tamamen gözeneksiz de olabilmektedir. Şekil 2.2.'de simetrik ve asimetrik membranların kesit görüntüleri yer almaktadır.

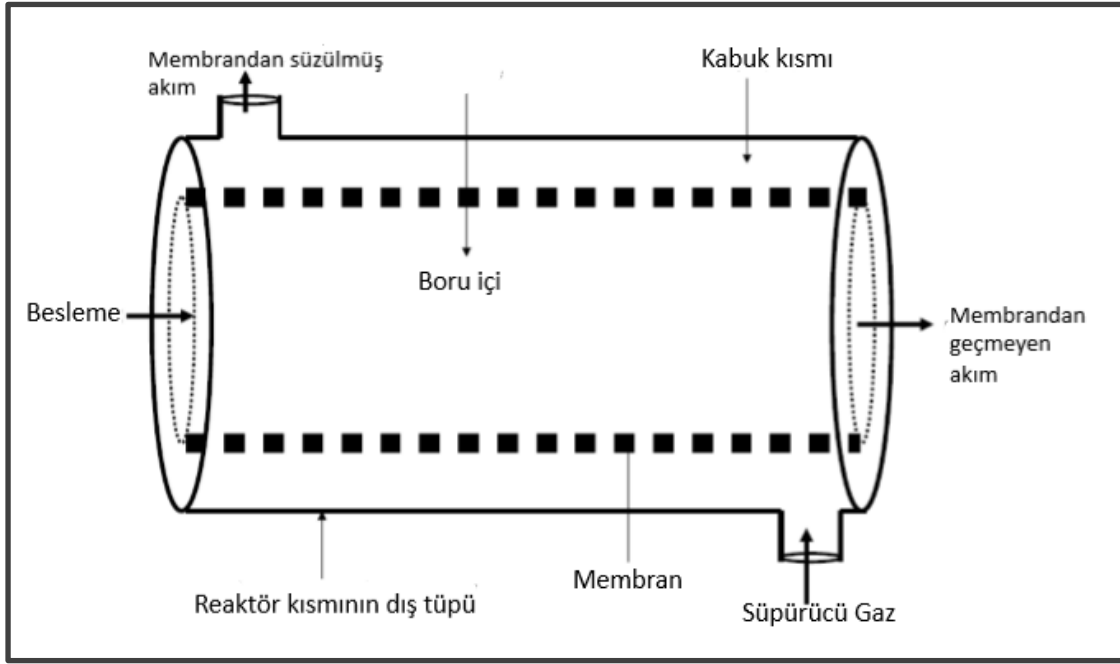


Şekil 2.2. Simetrik- asimetrik membranların kesit görüntüleri

Geometrilerine göre membranlar düz levha, boru, içi boş elyaf şeklinde olabilmektedir. Taşınım mekanizmalarına göre gözenekli ve yoğun membranlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Gözenekli membranlarda taşınım Knudsen difüzyonuyla sağlanırken, yoğun membranlar difüzyon, kolaylaştırılmış olarak sınıflandırılmaktadır.

2.2. Membran Reaktörler

Membran reaktörler, aynı anda reaksiyon ve membran bazlı ayrımı gerçekleştirebilen bir cihazdır (Saracco, Neomagus, Versteeg, ve Swaaij, 1999). Bir membran yukarıdaki başlıklarda da yer verildiği üzere , homojen veya heterojen, simetrik veya asimetrik, yapıda katı veya sıvı olabilir; pozitif veya negatif yük taşıyabilir veya nötr veya bipolar olabilir. Reaksiyon ve membran temelli ayırma kavramını birleştiren membran reaktörü kavramı, Resim 2.2.'de gösterilmektedir.



Resim 2.2. Membran reaktör kavramı ve bileşenleri (Daramola, Aransiola ve Ojumu, 2012)

Membran reaktörler (MR) ürünlerin ayrılması, derişiklendirilmesi ve saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya engellemek, ya da dengeyi istenen yöne çevirmek için bünyesinde membran bulunduran sistemlerdir (Cassano, Figoli, Tagarelli, Sindona ve Drioli, 2006). Literatürde membran reaktörler üzerine yürütölmüş birçok çalışma bulunmaktadır. Çizelge 2.1.'de yürütölen çalışmalarda kullanılan membran sistemlerine ve reaksiyonlarına yer verilmiştir.

Çizelge 2.1. Reaktif ayırma işlemlerinde membranlar üzerine yapılan çalışmalara (Daramola ve diğlerleri, 2012)

<i>Membran Sistemi</i>	<i>Reaksiyon</i>	<i>Referans</i>
Pd Alaşımli Membran Reaktörü	Hidrokarbonların dehidrojenasyonu	(Pfefferle, 1966)
Pd-Rh Membran	Sikloheksandiolün pirokatekol dehidrojenasyonu	(Sarylova, Mischenko, Gryaznov ve Smirnov, 1977)
Pd-Ru-Ni Alaşım Membran	İzopropanolün dehidrojenerasyonu	(Mikahlenko, Khrapova ve Gryaznov, 1978)
Pt/Al ₂ O ₃ -Pd Membran	Sikloheksan- benzen dehidrojenasyonu	(Itoh, 1987)

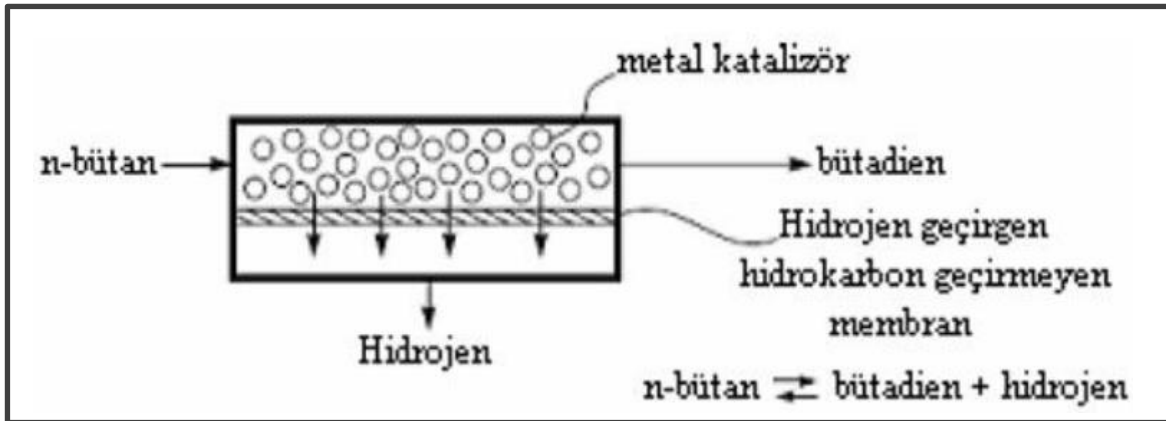
Kullanılan membranlar türlerine göre katalitik/katalitik olmayan, polimerik/inorganik, iyonik/iyonik olmayan olabilir ve farklı fiziksel/kimyasal özelliklere sahiptir. Membran reaktörlerin; biyokimya, kimya, çevre ve petrokimya alanlarını kapsayan geniş bir uygulama alanı mevcuttur. MR'lerin klasik reaktörlerle karşılaştırıldığında en dikkat çekici özelliği

reaksiyon ve ayırmanın aynı anda gerçekleştirilmesidir. Denge sınırlaması bulunan reaksiyonlarda membran aracılığıyla dönüşümü arttırabilir.

Membran reaktör, bir reaksiyon ortamındaki reaktant ya da ürünün seçici olarak derişimini etkilemek üzere bir membranın ayırma fonksiyonundan yararlanan sistemdir (Matsuda, Koike, Kubo ve Kikuchi, 1997). Reaktör performansını arttırmak için değıştirilebilecek bazı parametreler:

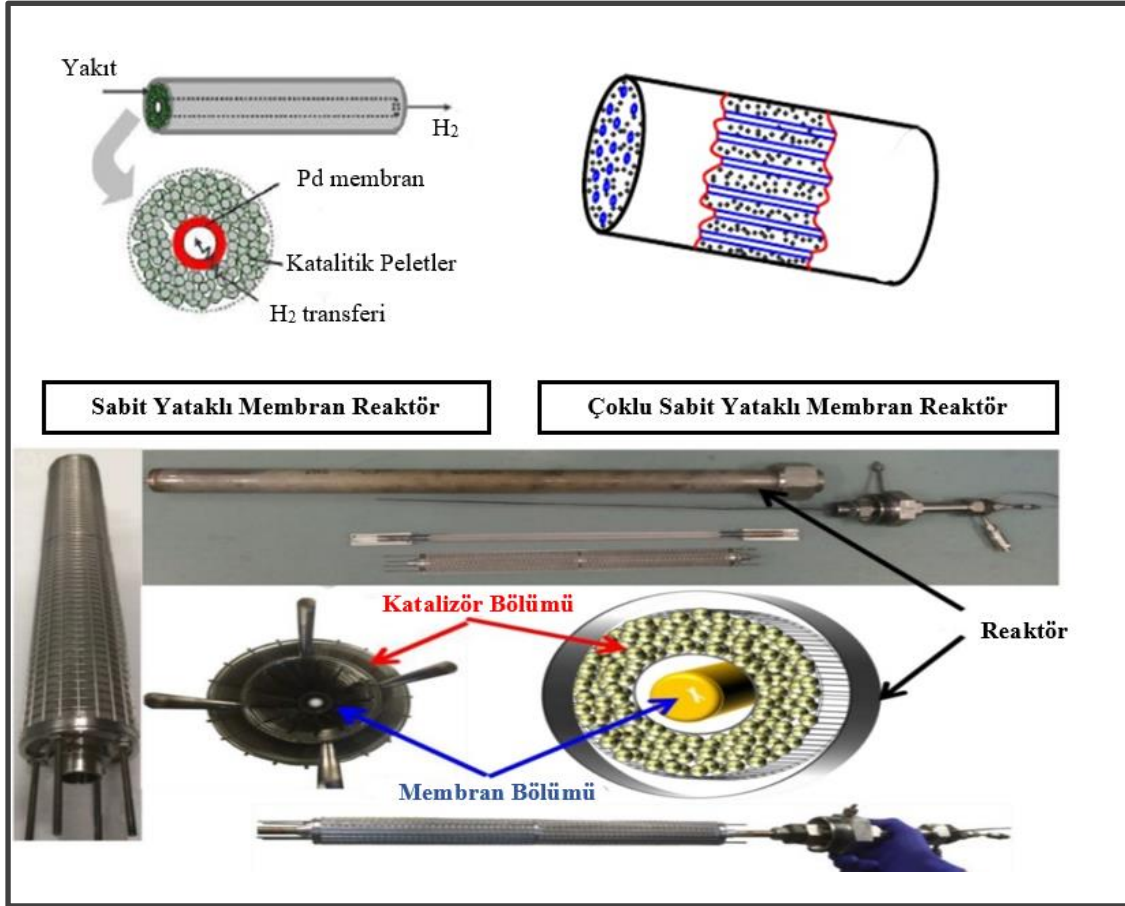
- Katalizörün reaktördeki ya da membrandaki yerleşimi,
- membran gözenekliliğı ve seçiciliğı,
- sıcaklık,
- membran alanı,
- ayırma tabakasının kalınlığıdır.

Reaktörler kullanılan membranlara göre katalitik ve katalitik olmayan olarak sınıflandırılabilirler. Katalitik olarak aktif olan membran reaktörler, hem ayırmada hem de reaksiyon gerçekleşmesinde rol oynamaktadır. Katalitik membran reaktörde, membran bileşenlerinden en az birisine karşı seçici geçirgendir ve katalitik olarak aktiftir. Katalitik ve seçici geçirgen olmayan reaktörde, membran katalizör olarak görev görür ancak herhangi bir bileşene karşı seçici değildir. Dolgu yataklı ya da akışkan yataklı katalitik membran reaktörde, seçici geçirgen ve katalitik olarak aktif olan membran dolgu yatak ya da akışkan yatak katalizör partikülleri ile çevrilidir. Resim 2.3.'te izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonu için kullanılan membran reaktör uygulamasına verilmiş bir örnek yer almaktadır.



Resim 2.3. Membran reaktör uygulamasına örnek

İnert olan katalitik olmayan membran reaktörlerde katalizör ve membran ayrılmıştır. Membran sadece ayırma işleminde rol oynamaktadır, aynı zamanda reaktant ve ürünler arasında bariyer olarak görev yapmaktadır. Membran reaktörler, kullanılan membran türüne göre organik membran reaktör ve inorganik membran reaktör olarak da sınıflandırılabilir. Resim 2.4.'te bazı membran örneklerine yer verilmiştir.



Resim 2.4. Membran reaktör örnekleri

Ayırma işlemlerinde kullanılan paladyum bazlı membranlarla ilgili sınırlamaların üstesinden gelmek için, gözenekli metallerin kullanılması önerilmiştir. Bakır, indiyum, rutenyum, itriyum ve alaşımlar kurşun gibi gözenekli metaller içeren modifiye Pd bazlı membranların üretimi üzerine çalışmalar yayınlanmıştır. Metal alaşımlarının varlığının, membran geçirgenliğini ve membranların korozyon direncini arttırdığı belirlenmiştir (Liang ve Hughes, 2005). Organik membranlar, katalitik membranlar için destek olarak kullanıldığında, 100–300°C'nin üzerinde bozulmalar tespit edilmiştir. Organik membranlarla ilgili sınırlamalardan dolayı, zeolit temele dayanan inorganik membranlar, katalitik membranların kullanımını için geliştirilmektedir.

Membran biyoreaktör (MBR) ise biyolojik reaktörler ile membran teknolojisinin birleştirilmiş şeklidir. Biyolojik arıtmadan sonra, çöktürme havuzu yerine ultrafiltrasyon (UF) veya mikrofiltrasyon (MF) membranları kullanılarak, ayırma işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Membran biyoreaktör (MBR) ile azot giderimi de yapılabilir. Konvansiyonel arıtım metotlarının bir takım dezavantajlarını ortadan kaldıran bu sistemler geleceğin ileri arıtım teknolojileri arasında önemli bir yere sahiptir. MBR arıtım prosesi konvansiyonel biyolojik arıtım prosesleri ile karşılaştırıldığında düşük biyolojik parçalanabilirliğe sahip olan atıklar için yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimliliğine sahiptir. Ayrıca MBR sistemleri konvansiyonel sistemlerden çok daha az yer kaplarlar. Özellikle MBR tekniğinin kullanıldığı durumlarda yüksek arıtım verimliliğinin yanı sıra biyolojik arıtmada çökeltme havuzuna gerek kalmadığı gibi havalandırma havuzu da konvansiyonel yöntemde olması gerekenin üçte biri kadar büyüklükte tasarlanabilir, böylece toplam yerleşim ve inşaat alanında % 70'in üzerinde tasarruf sağlanır. Biyolojik reaktör negatif basınçta çalışan daldırma tip membran filtre veya pozitif basınçta çalışan filtreler olarak uygulanabilen teknik ile biyolojik arıtmadaki atık su 0,2 mikron büyüklüğünde gözenekleri olan filtre dokusundan geçirilir. Atık suda bu büyüklüğün üzerinde bulunan tüm katı maddeler tutulurken hemen hemen hiç katı madde ve mikroorganizma içermeyen atık su geri kazanılır. Membran filtre dokusu üzerinde biriken atıklar, arıtılmış atık suyla yapılan periyodik ters yıkama ve kimyasal temizleme süreçleriyle fiziksel ve kimyasal olarak filtreden sökülür. Bu atıklar tekrar biyolojik arıtma sürecine alınır. MBR Kullanım alanları ise şu şekildedir:

- Gri su (Binalarda WC lavaboları ve duşlardan gelen sular) arıtma sistemleri
- Evsel ve endüstriyel atık suların ileri arıtımı
- Yüksek kirlilik içeren suların arıtımı
- Özellikle su havzalarına deşarj sınırlamalarının söz konusu olduğu durumlar
- Atık sulardan sulama suyu elde edilmesi ve geri kazanım projeleri
- Geleneksel yöntemler için yerleşim alanının yetersiz kaldığı projeler
- Kapasite artışlarında atık su arıtma tesisinin yetersiz kaldığı projeler
- Yüksek su tüketimi olan proseslerde atık suyun geri kazanımı.

2.3. İzobütan Dehidrojenasyonu

Sentetik reçine, plastikler, MTBE, ETBE gibi ürünlerin üretiminde alkanların dehidrojenasyonu ile elde edilen alkenler kullanılmaktadır. Alkanlardan dehidrojenasyonla alken eldesi uygun sıcaklıklarda metal oksit katalizörleri aracılığıyla yapılmaktadır. Alkanların dehidrojenasyonunda temel problemler kok oluşumu ile katalizör deaktivasyonunun olması ve düşük karbonlu hidrokarbonlara kriting reaksiyonu ile reaksiyon seçiciliğinin düşmesidir. Dehidrojenasyon reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur. Basıncın artması reaksiyonu olumsuz etkilemektedir. Alkanların dehidrojenasyonu reaksiyonunun genel gösterimi şu şekildedir:



Alkanların dehidrojenasyonunu genellikle iki tür katalizör türüyle yürütülmektedir:

- a) Pt temelli katalizörler
- b) Cr temelli katalizörler

İzobütan ve propanın katalitik dehidrojenasyonu, izobütilen ve propilen üretimi için önemli reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar endotermik olarak gerçekleşmektedir. Reaksiyonlarda denge sınırlaması bulunmaktadır. C2-C5 parafinler için 800-1000K sıcaklık aralığında %50 civarında denge dönüşümünü elde edilebilmektedir. Denge mekanizmasına sahip reaksiyonda girenlerin mol sayısının ve ürünlerin mol sayısından fazla olduğu durumlarda yüksek basınç değerleri reaksiyonu ters olarak etkilemektedir.

Yüksek sıcaklık ve yüksek alıkonma sürelerinde termal parçalanma ve koklaşma gibi yan reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Farsi, Jahanmiri ve Rahimpour, 2012). Yan reaksiyonlardan hidrojenasyon reaksiyonunun olma olasılığının daha yüksek olduğu gösterilmiştir (Liang ve diğerleri, 2005). Bu reaksiyon, yan reaksiyonlara bağlı düşük izobüten seçiciliği, yüksek sıcaklık operasyonlarından dolayı yüksek enerji tüketimi yönleri ile dezavantajlara sahiptir (Ding, Qin, Wang G.F. ve Wang J.G., 2008). Endotermik ve denge reaksiyonu olan izobütan dehidrojenasyonuna ait reaksiyonlar Çizelge 2.2.'de yer almaktadır.

Çizelge 2.2. İzobütanın dehidrojenasyonu sırasında oluşan ana reaksiyon ve oluşması muhtemel yan reaksiyonlar

<i>Ana Reaksiyon</i>	<i>Reaksiyon Entalpisi</i>
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$	$\Delta H = 117 \text{ kJ/mol}$
<i>Yan Reaksiyonlar</i>	<i>Reaksiyon Entalpisi</i>
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 \rightleftharpoons i\text{-C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_4$	$\Delta H = 79 \text{ kJ/mol}$
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons i\text{-C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	$\Delta H = -45 \text{ kJ/mol}$

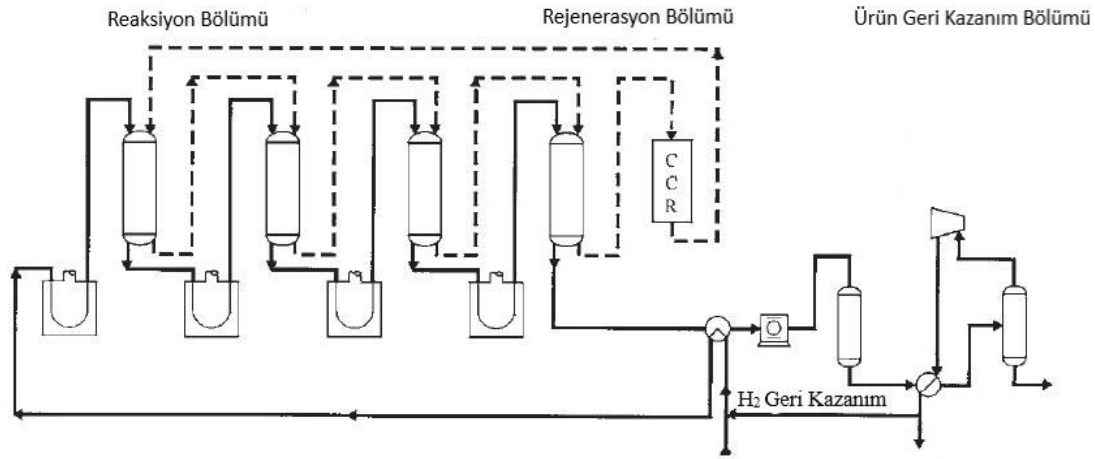
Dehidrojenasyon reaksiyonlarında ortamdaki hidrojenin uzaklaştırılması ile denge sınırlamasının aşılmasında membran reaktör kullanımı son yıllarda dikkat çekmektedir. Membran reaktörde CrO_x / MCM-41 katalizörü kullanılarak yapılan kinetik testlerde %100'e yakın izobüten seçiciliği elde edilmiştir (Kılıçarslan ve Doğan, 2014).

2.4. İzobütan Dehidrojenasyonunda Kullanılan Ticari Prosesler

Bu bölümde izobütan dehidrojenasyonu ile izobüten üretiminde yaygın olarak kullanılan ticari prosesler hakkında bilgi verilmiştir. İzobütan dehidrojenasyonunda yaygın olarak kullanılan UOP OLEFLEX Prosesi, STAR Prosesi ve CATOFIN Prosesi hakkında bilgiler bu bölümde sunulmuştur.

UOP OLEFLEX prosesi

UOP Oleflex prosesi, izobütandan dehidrojenasyon ile izobütenin elde edildiği prosestir. Proses bütan veya bütan karışımlarından izo, normal veya karışık bütanların katalitik dehidrojenasyonu için kullanılabilir. Tüm dünyada kullanımı yaygın olan proses, MTBE, ETBE gibi bileşenlerin üretimi için kullanılır. Proses temel olarak reaksiyon, katalizör rejenerasyonu, ürün geri kazanım bölümlerinden oluşmaktadır. Resim 2.5.'te Oleflex prosese ait örnek bir akış diyagramı yer almaktadır.



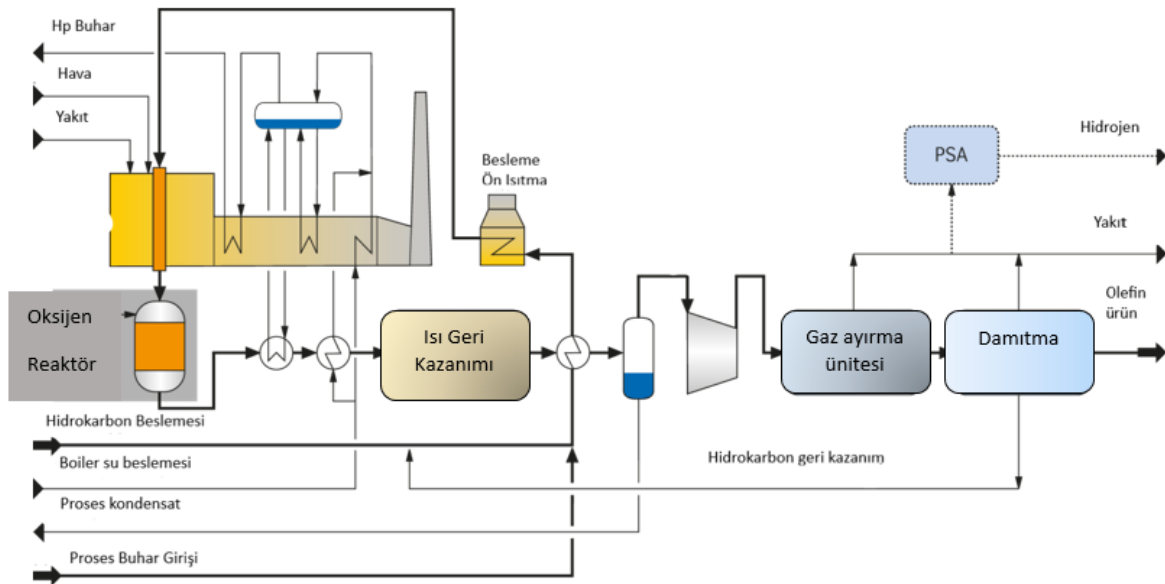
Resim 2.5. UOP Oleflex proses akış diyagramı (Bhasin, McGain, Vora, Imai ve Pujado, 2001)

Hidrokarbon beslemesi geri kazanımdan elde edilen hidrojen zengin gaz akımıyla karıştırılır ve reaktörün giriş sıcaklığına kadar ısıtılır. Reaktör bölümü birkaç radyal-akışlı reaktörden ve reaktörler arası ısı değiştiricilerden oluşmaktadır. Reaksiyon endotermik olduğundan optimum dönüşümü sağlamak amacıyla ısıtıcılar kullanılır. Resim 2.5'te gösterilen akış diyagramı genellikle propan beslemeli proses akışında kullanılır. İzobütan, izopentan beslemelerinde ya da karışımlarda genellikle üç radyal akışlı reaktör kullanılmaktadır. Ürün geri kazanımı kısmında, son reaktörün alt kısmından alınan akım soğutulup, sıkıştırılır ve kriyojenik ayırma sistemine gönderilir. Burada kurutucu katalizör rejenerasyonunda meydana gelmiş olan suyu ve hidrojen sülfürü uzaklaştırmak amacıyla kullanılır. Seperatörden de geçen hidrojen gazı sisteme geri beslenir. Katalizör rejenerasyon bölümü (CCR-Continues Catalyst Regenerator) ise nemi uzaklaştırmak, koku uzaklaştırmak, platin dağılımını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Reaksiyon ve rejenerasyon arasında katalizör çevrimi sağlanarak prosesin sürekliliği sağlanmaktadır. Katalizör olarak Zn ve Cu' nun güçlendiricili (promoter) Pt/Al₂O₃ kullanılmaktadır. Atmosferik basınca yakın çalışma basıncı olan proste, reaksiyon 600-630°C aralığında gerçekleşmektedir. Son yıllarda Oleflex prosesi için alumina destekli Cr katalizör üzerine de çalışılmaktadır.

STAR

Aktif buhar reformu (Steam Active Reforming-STAR) ticari dehidrojenasyon proseslerinden biridir. Genellikle C₂-C₄ için kullanılırken, yüksek buhar hızlarında

izotermal şartlarda yürütülmektedir. Reaksiyon bölümü, besleme ön ısıtması ve buhar üretimi için yüksek verimli ısı geri kazanım sistemi içeren harici olarak ısıtılmış bir STAR reformer içermektedir. Proses şartları dahilinde, reaksiyon bölümü dönüşüm oranlarını artırmak için oksijenin eklendiği bir reaktör kullanılabilmektedir. Katalizör olarak, Sn, Ca gibi çeşitli güçlendiriciler bulunduran alumina destekli platin kullanılmaktadır. Ticari uygulamalarda katalizör ömrü 7 yıla kadar çıkabilmektedir (Jensen ve arkadaşları, 2000, Sanfilippo ve arkadaşları, 2006, Uhde STAR Process 2013). Katalizör aktivasyonu için ek bir kimyasala gerek yoktur; yapılan rejenerasyon işlemi sadece buhar ve hava varlığında gerçekleşir. Ürün geri kazanım bölümünde PSA (Pressure Swing Adsorption) gibi saflaştırma teknikleri kullanılmaktadır. Reaksiyon, reaktiflerin kısmi basıncını azaltan buhar varlığında gerçekleşir. Endüstriyel dehidrojenasyon proseslerinde reaktör basıncı genellikle atmosferik basıncın biraz üstünde ya da vakum koşullarında gerçekleşirken, STAR prosesinde atmosferik basıncın oldukça üstündedir. Prosesin çalışma basıncı reaktör atık suundaki ısıyı verimli bir şekilde kullanmaya ve ham gaz kompresörünü daha yüksek emme basıncıyla tasarlamaya yetecek bir basınç düşüşüne olanak tanımaktadır. Bu sayede proseste yatırım ve işletme maliyetinden tasarruf edilebilmektedir. Reaktör tipi olarak sabit yataklı reaktörler kullanılmaktadır. STAR prosesi yaklaşık 510°C - 580°C sıcaklık aralığında ve 3,5 atm'de yürütülür. Proses akış diyagramı Resim 2.6.'da yer almaktadır.

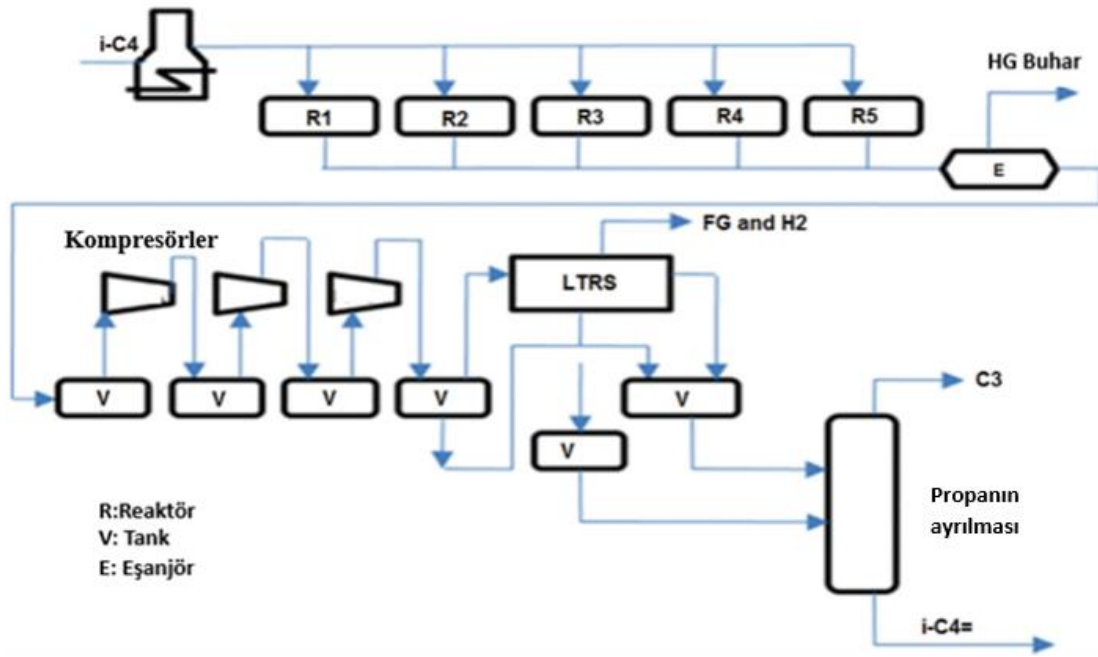


Resim 2.6. STAR prosesi akış diyagramı (Zimmermann, 2013)

CATOFIN

Yakıt ya da petrokimyasal bileşiklerin elde edilmesinde kullanılan CATOFIN prosesinde ham madde olarak propan, izobütan, izopentan gibi bileşiklerden kullanılmaktadır. CB & I-ABB Lummus tarafından lisanslanmış CATOFIN prosesinde dehidrojenasyon gaz-faz reaksiyonu 560-650°C’de sürekli çevrim sağlama adına birbirine paralel bağlanmış yatay adyabatik reaktörlerde gerçekleşmektedir (Nawaz, 2015). Reaksiyon vakum koşulları altında 0,3-0,5 bar basınç aralığında gerçekleşmektedir. Katalizör yatağı besleme girişinde akışın dağıtılması için inert malzemelerle kaplanmıştır. İnert malzemelerle seyreltilmiş katalizör yatağı, basınç düşüşünü etkilemeden bir enerji rezervuarı sağlamaktadır. Her reaktörde dehidrojenasyon, purging, rejenerasyon adımları gerçekleşmektedir. Yani belirli bir zamanda belirli sayıda reaktör dehidrojenasyon reaksiyonlarını gerçekleştirirken diğer reaktörler rejenerasyon ve purging aşamalarını gerçekleştirdiği için proseste süreklilik vardır. Katalizör olarak krom oksitle kaplanmış silindirik aktif alumina pelletleri kullanılmaktadır. Reaksiyon sırasında katalizör üzerinde oluşan kok birikintileri yakılarak katalizör rejenere edilir. Endotermik reaksiyon için gereken ısı, katalizörün rejenerasyonunda ortaya çıkan ısıdan sağlanır.

Bütilenler veya propilen üretiminde, parafinlerden alınan en yüksek verim, dönüşen maddenin kütlege %75-90’ı kadardır. İzobütan dehidrojenasyonu için proses akış diyagramı Resim 2.7’de yer almaktadır. Akış diyagramında katalitik reaksiyon bölümünü, kompresör bölümünü ve ürün geri kazanımı bölümünü bulunmaktadır.



Resim 2.7. CATOFIN prosesi akış diyagramı (Nawaz, 2015: 413-436)

Reaktörlerde dehidrojenasyon gerçekleştikten sonra rejenerasyon işlemi gerçekleşir. Reaksiyon sonrası üretilen izobüten karışımı soğutulur ve kademeli kompresörlere gönderilerek sıkıştırılır. Karışım daha sonra ayırma işlemlerine tabi tutulur. LTRS'de gaz karışımı soğutmak için birden fazla soğutucu bulunmaktadır. Karışım daha sonra ürün geri kazanımı için propan ayrıldığı sistemdesaflştırma aşamalarından geçer. Hidrojen ve C4'ten küçük hidrokarbonlar ve izobüten, reaksiyona girmeyen izobütan ayrılmış olur. Çizelge 2.3'te endüstriyel olarak yürütülen dehidrojenasyon proseslerinin özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 2.3. Ticari dehidrojenasyon prosesleri

<i>Proses adı</i>	<i>CATOFIN</i>	<i>Oleflex</i>	<i>STAR</i>
<i>Lisans Sahibi/Geliştiren</i>	CB&I-ABB Lummus	UOP LLC (Honeywell)	Krupp-Uhde
<i>Reaktör Tipi</i>	Sabit yataklı, adyabatik reaktör	Akışkan yataklı, adyabatik reaktör	Sabit yataklı oksidatif, adyabatik Reaktör
<i>Katalizör</i>	CrO _x /Al ₂ O ₃	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	Pt-Sn/ZnAl ₂ O ₃ /CaAl ₂ O ₃
<i>Katalizör Ömrü</i>	2-3 yıl	1-3 yıl	7 yıla kadar
<i>Sıcaklık(°C)</i>	565-650	600-630	510-580
<i>Basınç(bar)</i>	0,3-0,5	2-3	5-6
<i>Seçicilik(%)</i>	C3: 80–88, C4: 89–93	C3: 89–91, C4: 91–93	C3: ~89

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İzobüten, benzinde oktan sayısını arttıran metil tersiyer butil eter (MTBE) ve etil tersiyer bütıl eter (ETBE) üretiminde kullanılan bir ara üründür. İzobüten üretiminde izobütanın katalitik dehidrojenasyonu yaygın olarak kullanılan bir reaksiyondur. İzobütan dehidrojenasyonunda genellikle Pt ve Cr temelli katalizörler kullanılırken, farklı katalizörler ile de çalışmalar yürütülmektedir. Bu bölümde dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizör türlerine ve katalizörlerle yürütülen çalışmalara yer verilmiştir. Çeşitli katalizörler varlığında ilerleyen izobütanın dehidrojenasyonu, endotermik ve denge sınırlamalı bir reaksiyondur. Denge reaksiyonlarında dönüşümü arttırmak amacıyla reaksiyon ürünlerinden biri ya da daha fazlası reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaktadır. İzobütan dehidrojenasyonunda da hidrojenin ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon denge sınırlamasının aşıldığı gözlemlenmektedir. Hidrojeni reaksiyon ortamından uzaklaştırılmak amacıyla membranlar kullanılmaktadır. Bu bölümde ayrıca izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonunda yürütülen reaksiyon çalışmalarına ve membran reaktör uygulamalarına ayrıntılı olarak yer verilmiştir. Literatürde incelenen çalışmalar; dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörler, izobütan dehidrojenasyonunda kullanılan CrO_x katalizörler, membran reaktörler ve reaksiyon uygulamaları, izobütan dehidrojenasyonunda kullanılan membran reaktörler ve uygulamaları olmak üzere dört başlık altında toplanmıştır.

3.1. Dehidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler

Günümüzde endüstrinin sürekli büyümesine bağlı olarak etilen ve propen gibi küçük moleküllü olefinlere talep de giderek artmaktadır. Artan talep nedeniyle bu olefinlerin üretim yöntemleri de oldukça dikkat çekmektedir. Propen, etilen gibi alkenlerin çeşitli üretim yöntemleri bulunmakla beraber alkanların katalitik dehidrojenasyonu ile de elde edilebilmektedirler. Endotermik olan dehidrojenasyon reaksiyonlarında sıcaklık değerlerinin yüksek olması reaksiyonu olumlu etkilemektedir. Bu nedenle dehidrojenasyon reaksiyonlarda seçicilik değerlerinin yüksek olması için genellikle yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçlarda çalışılmaktadır. Dolayısıyla kullanılan katalizörlerin deaktivasyona dayanıklı olarak geliştirilmesi gerekmektedir. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin sentezinde katalizör yapısına metal eklenmesinin katalizör aktivitesini arttırdığı gözlemlenmiştir. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında yaygın olarak Pt ve Cr bazlı

katalizörler kullanılmaktadır. Propan dehidrojenasyonu ile yürütülen ticari proseslerde Pt bazlı katalizörler kullanılmaktadır. Buna karşın, monometalik Pt katalizörler kok oluşumu nedeniyle hızlı deaktivasyona uğramaktadır. Katalizör yapısına ikinci bir metal türünün eklenmesiyle sentezlenen bimetalik katalizörlerin reaksiyonlarda kok oluşumunu azalttığı ve propen seçicilik değerlerini attırdığı bilinmektedir. Alkanların dehidrojenasyonunda Pt-Sn katalizörlerinin etkinliğini incelemek amacıyla yürütülen bir çalışmada, Pt bazlı katalizörlerde bazikliği arttıran magnezyum alüminyum oksiti ($Mg(Al)O_x$) destek malzeme olarak kullanılmıştır. Fiziksel karıştırma, hidrotermal, solvotermal gibi farklı yöntemlerle Pt-Sn katalizörler sentezlenmiştir. Çalışmada propan dönüşümü %27 değerine ulaşırken, propen seçiciliği değerinin %95'in üzerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Katalizörlerde yüksek asiditenin yan reaksiyonları arttırarak propen seçiciliğini düşürdüğü tespit edilmiştir. Katalizörde asit bölgelerinin oranı katalizördeki kok oluşumuyla da ilişkilendirilmiştir. $Mg(Al)O_x$ sentez yöntemlerinden biri olan solvotermal yöntemde $Mg(CH_3COCHCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ ile hazırlanmıştır. Tüm sentezlenen katalizörler arasında en düşük asit bölge yoğunluğuna ve en düşük kok oluşumuna sahip katalizör olarak solvotermal sentezlenen katalizör, tespit edilmiştir (Srisakwattanaa, Suriyeb, Praserthdama, Panpranota, 2019).

Literatürde yer alan başka bir çalışmada da propan dehidrojenasyonu reaksiyonu incelenmiştir. Bu çalışmada, Pt temelli farklı Ce içeriklerine sahip alumina destekli Ce katalizörler, sol-gel sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Ce'nin yapıya eklenmesi ile katalizörlerin asiditesi değişmiştir. Aynı zamanda metalik fazların yapısal özelliklerinin de yapıya Ce eklenmesiyle değiştiği gözlemlenmiştir. Uygun miktarda Ce (kütlece % 0,6)'un yapıya eklenmesiyle katalizörde metal ve destek etkileşiminin güçlendiği gözlemlenmiştir. Katalizörde Ce varlığıyla, katalizör yapısındaki aktif merkezlerde kok oluşumları büyük ölçüde bastırılmıştır. Sentezlenen katalizörler ile yürütülen reaksiyon çalışmalarında ise katalizörlerin performansları incelenmiştir. Reaksiyonda PtSnNa/ γ -alumina katalizörü ile PtSnNa/Ce(0,6)- γ -alumina katalizörleri karşılaştırılmıştır. Katalizöre Ce eklenmesiyle reaksiyonda propan dönüşümü değerinin daha yüksek olduğu ve katalizörün kararlılığının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Zhou S., Zhou Z., Shi, Zhang ve Sheng, 2015).

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında oldukça önemli olan katalizör desteğinin özellikleri ile ilgili çalışmalar literatürde yer almaktadır. Bir çalışmada, etanın oksidatif dehidrojenasyonunda Cr temelli katalizörlerde $\gamma-Al_2O_3$, ZrO_2 , CeO_2 ve $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ destek

malzemelerinin kullanımı araştırılmıştır. Emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerle karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Reaksiyon çalışmaları sonucunda γ -Al₂O₃ ve ZrO₂ destekli katalizörlerin etanın oksidatif dehidrojenasyonunda daha yüksek aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. yürütülen reaksiyonlarda gözlemlenmiştir (Bugrova, Dutova, Svetlichnyia, Corberánb, ve Mamontova, 2019). Yürütülen başka bir çalışmada, etanolden asetaldehit üretimi için oksidatif ve oksidatif olmayan dehidrojenasyon reaksiyonlarını incelemiştir. Reaksiyonları incelemek amacıyla farklı VO_x/SBA-15 katalizörleri sentezlenmiştir. İlk olarak, Zr ve La modifikasyonu ile sol-jel ve hidrotermal yöntemleri kullanılarak SBA-15 destekleri sentezlenmiştir. Daha sonra farklı SBA-15 destekleri üzerine VO_x türleri (kütlece % 2 V) eklenmiştir. Sentezlen katalizörlerle yürütülen karakterizasyon çalışmalarında etanolün hem oksidatif hem de oksidatif olmayan dehidrojenasyon reaksiyonlarında aktiflik gösteren monomerik VO_x türlerinin, V⁺⁴ türü olduğu gözlemlenmiştir. Yürütülen reaksiyon çalışmaları sonucunda tüm katalizörler arasında en yüksek katalitik aktiviteyi hidrotermal yöntemle sentezlenen SBA-15 desteğiyle hazırlanan katalizör göstermiştir. Bu katalizörler ile 400°C'de yürütülen oksidatif olmayan dehidrojenasyon reaksiyonunda % 80 etanol dönüşümü elde edilmiştir. Bu katalizörler varlığında daha düşük sıcaklıkta (300°C'de) yürütülen oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonunda ise etanol dönüşümü %98 olarak kaydedilmiştir. Bu katalizörler varlığında yüksek dönüşümlerin daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında (<400°C) elde edilebildiği gözlemlenmiştir (Autthanit, Praserthdam ve Jongsomjit, 2018). Etanın oksidatif dehidrojenasyonu ile ilgili bir çalışma da ise alumina destekli NiO katalizörler incelenmiştir. Sentezlenen Ni katalizörlere silika eklenmesiyle asiditelerinin etilen üretimini arttırmak için ayarlanabildiği gözlemlenmiştir. Kütlece %5 silika emdirilmiş alumina desteğin kullanıldığı Ni katalizörde düşük asiditenin etilen üretimi için kararlı bir yapı sergilediği tespit edilmiştir (Park, Canizales, Argyle, Woodfield ve Stowers, 2019).

Diğer bir çalışmada, propen elde etmek için daha ekonomik ve daha çevre dostu bir yol olan katalitik propan dehidrojenasyonu reaksiyonu için alumina destekli krom oksit katalizörler sentezlenmiştir. Çalışmada asiditenin reaksiyona etkileri araştırılmıştır. Destek malzeme alumina hidrotermal yöntemle çubuk şeklinde hazırlanmıştır. Sentezlenen aluminanın asiditesinin ticari olarak temin edilen aluminallardan daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Alumina destekli krom oksit katalizörlerle reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür. Reaksiyon çalışmalarında ticari alumina destek kullanılan katalizörlerde reaksiyonu sonucu kok oluşumu, %15,7 olarak tespit edilmiştir. Yürütülen çalışmada sentezlenen alumina destekli

katalizörlerin reaksiyon çalışmalarında kullanılması sonucunda ise kok oluşumu %3,6 olarak kaydedilmiştir (Gao, Lu, Hu, Li ve Lu, 2019).

Son yıllarda dehidrojenasyon reaksiyonlarında krom temelli katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni olarak düşük maliyet ve katalitik yönden yüksek performans sıralanabilir. Yürütülen bir çalışmada küçük moleküllü alkan dehidrojenasyonu reaksiyonları için mezo gözenekli $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri sentezlenmiştir. Çalışmada $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörler kütlece % 2-15 aralığında krom içerecek şekilde sentezlenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Reaksiyon çalışmaları sırasında krom miktarının artmasıyla katalizörlerin alkan dehidrojenasyonunda reaksiyon aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir (Shee ve Sayari, 2010). Krom katalizörlerin yapısına farklı metal türlerinin eklendiği çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Buna örnek olarak potasyum, krom katalizörlerin modifikasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında krom katalizörler yapısına eklenen potasyum miktarına bağlı olarak ürün seçiciliğini artırabilmekte veya azaltabilmektedir. Bir çalışmada krom katalizörlere emdirme yöntemiyle potasyum eklenmiştir. Katalizörlerin propan dehidrojenasyonu reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. Çalışma saf Al_2O_3 , $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}/\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}/\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleriyle yürütülmüştür. Yapılan çalışmada genellikle potasyum içeriği arttıkça, Cr^{+6} içeriğinin arttığı kaydedilmiştir. En yüksek propan dönüşümü $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöründe %84 olarak elde edilmiştir. Propen seçiciliğinin en yüksek değeri ise $\text{Cr}/\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöründe %90 civarında kaydedilmiştir (Liu, Bai, Wu, Han, Chai ve Yan, 2015).

3.2. CrO_x Katalizörlerin İzobütan Dehidrojenasyonunda Kullanımı

Krom temelli katalizörler dehidrojenasyon reaksiyonlarında katalitik yönden aktiflikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. MTBE ve ETBE üretiminde anahtar bileşenlerden biri olan izobüten, izobütan dehidrojenasyonu ile üretilmektedir. İzobüten, izobütan dehidrojenasyonu ile endüstriyel olarak $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak 900 K'de üretilmektedir. Endüstriyel olarak yürütülen reaksiyonda % 40-50 izobütan dönüşümü elde edilirken izobüten seçiciliği yaklaşık % 90'ın üzerindedir. Bu reaksiyonda kullanılan daha yüksek sıcaklıklar kok oluşumuna neden olduğundan, katalizörün sık sık rejenere edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle krom temelli katalizörler ile çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Yürütülen bir çalışmada, izobütan dehidrojenasyonu

reaksiyonu için $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü incelenmiş ve bazı önemli bilgiler kaydedilmiştir. Katalizörün deaktivasyonuna esas olarak katalizör yüzeyinde karbon birikmesi neden olmaktadır. Taze ve rejenere edilmiş katalizörlerde krom türleri Cr^{+6} ve Cr^{+3} olarak gözlemlenirken, reaksiyonda kullanılmış katalizörde kromun Cr^{+2} ve Cr^{+3} değerliklerinde olduğu gözlemlenmiştir. Kromun türleri Al^{+3} 'ün iç elektron dağılımını etkilediğinden reaksiyonda önemlidir. Katalizörde krom formu Cr^{+6} olduğunda, Al^{+3} ün bağlanma enerjisi daha yüksek değere kaymaktadır. Cr^{+3} hidorjen ile indirgenemezken ancak hidrokarbonlar ve CO ile Cr^{+2} 'ye indirgenebilmektedir. Çalışma sonucunda izobütan dehidrojenasyonu için reaksiyon sırasında aktif merkezler redoks Cr^{+2} ve Cr^{+3} olarak belirlenmiştir (Fang D., Zhao, Fang X., Yang, Ren ve Zhang, 2015).

Endüstride izobütan dehidrojenasyonu için genellikle alumina destekli krom oksit katalizörler kullanılmaktadır. $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri, düşük maliyeti, yüksek aktivitesi ve yüksek kararlılığı dehidrojenasyon alanında önemli araştırmalara konu olmuştur. Katalizör hazırlama, aktif bölgelerin yapısı dahil olmak üzere CrO_x katalizörlerinin farklı yönlerini araştıran çok sayıda literatür bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda katalizör yapısındaki krom türlerinin katalizörde kullanılan desteğin türüne ve katalizörün sentez yöntemine oldukça bağlı olduğu görülmüştür. Yürütülen bir çalışmada, reaksiyona girmemiş katalizörlerde beş kromat türü gözlemlenmiştir. Bu kromat türleri:

1. -mono, -di, -poli kromatlar,
2. Amorf yapı veya Cr_2O_3 kristalleri yüzeyindeki Cr^{+6} redoks krom ve kromatlar,
3. Cr_2O_3 kristal kümelerinin üzerindeki Cr^{+6} redoks krom ve kromatlar
4. Amorf Cr_2O_3 kümelerinin üzerindeki redoks özellik göstermeyen Cr^{+3}
5. Cr_2O_3 kristal kümelerinin üzerindeki redoks özellik göstermeyen Cr^{+3} olarak belirlenmiştir (Fridman, Xing ve Severance, 2016).

Yürüttükleri başka bir çalışmada ise, $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerinde belirlenen beş tür katalizör yapısında araştırılmıştır. Reaksiyona girmemiş katalizörde Cr_2O_3 üzerindeki redoks olmayan Cr^{3+} türü krom dehidrojenasyon aktivitesine katkısının olmadığı gösterilmiştir (Fridman ve Xing, 2017).

Literatürde yer alan başka bir çalışmada ise izobütan dehidrojenasyonu için $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri, gözenekli bir MIL101 (Gözenekli Krom Tereftalat) başlatıcı şeklinde

kullanılarak sentezlenmiştir. Krom katalizörlerinin aktifliği yapıdaki Cr^{6+} ve Cr^{3+} gibi Cr türlerinin varlığına bağlıdır. Cr türlerinin alumina desteğin ile güçlü bir etkileşimi bulunmaktadır ancak bu çalışmada sentezlenen $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri yürütülen katalitik testlerde çok daha yüksek izobüten seçiciliği ve daha iyi kararlılık göstermiştir (Zhao, Song ve Chou, 2012).

Cr temelli katalizörlerde alumina destek, yüksek sıcaklıklarda aktif bileşen üzerinde homojen dağılımı sağladığı ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu için kullanılmaktadır. Emdirme yöntemiyle katalizör hazırlanan bir çalışmada, Cu ve Zn ile modifiye edilmiş alumina destekli CrO_x katalizörleri emdirme tekniğiyle sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları XRD, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonu, DSC, Raman spektroskopisi, DR UV-vis, H_2 TPR analizleriyle yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen bilgiler doğrultusunda katalitik testler yürütülmüştür. Zn bileşiklerinin katalizör yapısına eklenmesinin katalitik aktiviteyi azalttığı gözlemlenmiştir. Cu bileşiklerinin katalizör yapısında kullanımı, daha yüksek miktarda redoks krom türünün oluşumunu kolaylaştırmaktadır. $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü testlerde en yüksek verimi gösterirken, Zn ile hazırlanan katalizörler bu verim değerine ulaşamamıştır (Salaeva, Salaev, Vodyankina ve diğerleri, 2019).

Oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonlarında geçiş metal oksitler katalizör yapısında tercih edilmektedir. Geçiş metal oksitleri arasında CrO_x , VO_x ve MoO_x yaygınca kullanılmaktadır. MgO , Al_2O_3 ve ZrO_2 gibi alkali malzemeler de destek olarak kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra CaO güçlü bazikliği ile destek için kullanılabilecek önemli bir malzeme olarak görülmektedir. Yürütülen bir çalışmada, izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonu için emdirme yöntemiyle mezogözenekli CaO destekli Cr-V temelli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerde farklı CrO_x (kütlece %0-4) ve VO_x (kütlece %10) içeriklerine yer verilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ve 540°C 'de katalitik testleri yürütülmüştür. Testlerde en yüksek seçicilik değerine (%79) kütlece %2 Cr ve %10 V içeren katalizör ile ulaşılmıştır (Deng, Zhang, Liu, Xia ve Dai, 2010). Literatürde yürütülen çalışmada, izobütan dehidrojenasyonu için krom temelli katalizörler sentezlenmiştir. Emdirme tekniği ile yürütülen sentez çalışmalarında ticari olarak temin edilen aktif karbon (AC) asitle muamele edilerek destek olarak kullanılmıştır. Metal tuz çözeltisi ve desteğin temas süresinin katalizör yapısı ve aktifliğine etkisinin incelenmiştir. Bu çalışmada Ca eklenmesinin katalizör yapısı ve aktifliğine etkileri de araştırılmıştır. Artan Ca/Cr oranı ile

monokromat miktarları azalmıştır (Doğan, Kılıçarslan ve Kırıcı, 2017). Başka bir çalışmada ise Cr/MCM-41 katalizörü hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerle (kütlece %3 Cr) izobütan dehidrojenasyonu için reaksiyon mekanizması model çalışmalarıyla geliştirilmiştir. Diferansiyel reaktörde sabit katalizör miktarında gerçekleştirilen reaksiyon hızı belirleme çalışmalarında başlangıçta verilen izobütan konsantrasyonu ve sıcaklık değişimlerinden yararlanılmıştır. Başlangıç hızların analizine dayanan basit modelin deneysel hız değerleri ile uyumu görülmüştür. Membran reaktörde geliştirilen model çalışmasında, 873 K'de yan reaksiyonların meydana gelmesiyle model sonuçları deneysel belirlenen dönüşüm değerlerinden düşük olarak belirlenmiştir. 823K'de ise yan reaksiyonların gözlenmediği, membranın sadece hidrojen ayırmada rol aldığı reaktör model sonucunun deneysel sonuç ile uyumunun çok iyi olduğu görülmüştür (Kılıçarslan, Doğan ve Doğu, 2016).

3.3. Membran Reaktörler ve Reaksiyon Uygulamaları

Membranlar ve membran reaktörlerin, hidrojen üretiminde önemli uygulama alanları bulunmaktadır. Membran reaktörler, katalitik reaksiyonları ve ayırma işlemlerini tek basamakta gerçekleştiren reaktörlerdir. Literatürde metan buhar reformu, ters su gazı reaksiyonu ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında katalitik membran reaktörlerinin kullanılmaktadır. Reaksiyon ve ayırma adımlarının bu kombinasyonu sayesinde kullanılan reaktör sayısının azaltılması ve kullanılan katalizör miktarında azalma gibi iyileştirmeler ile proseslerde yüksek verimlilik sağlamaktadır.

Pd alaşımlı membranlar, hidrojene bağımlı reaksiyonlarda hidrojen ayırmada çok yüksek potansiyel göstermektedir. Literatürde yürütülen bir çalışmada, saf hidrojen üretimi için paladyum bazlı membranların membran reaktörlerde kullanımını incelenmiştir. Ürün veriminin, seçiciliğinin artırılması ve reaksiyonların termodinamik sınırlamanın aşılmasında Pd bazlı membran reaktörlerinin üstünlüklerine yer verilmiştir. Denge sınırlaması olan dehidrojenasyon reaksiyonları da son yıllarda membran reaktör uygulamalarının yoğunlaştığı reaksiyonlardandır. Çizelge 3.1.'de farklı dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan membran reaktör sistemlerine yer verilmiştir (Rahimpour, Samimi, Babapoor, Tohidian ve Mohebi, 2017).

Çizelge 3.1. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan Pd alaşımlı membranlar ve farklı reaktör konfigürasyonları (Rahimpour ve diğerleri 2017)

<i>Membran Malzemesi</i>	<i>Membran Kalınlığı (μm)</i>	<i>Reaktör Tipi</i>	<i>Süpürücü Gaz</i>	<i>Besleme Akışı</i>	<i>Sıcaklık ($^{\circ}C$)</i>
Pd-Au	Değişken	Katalitik Membran Reaktör (CMR)	Azot	Propan ve n-bütan	Değişken
Pd	-	Membran Reaktör	-	Siklo hekzan, metil siklo hekzan	300
Pd-Ag	6	Akışkan Yataklı Membran Reaktör	Argon	Siklo hekzan	230
Pd-Ru	254	Membran Reaktör	Azot	İzobütan	500
Pd-Ru	254	Membran Reaktör	Azot	Propan	550
Pd-Ag	6	Akışkan Yataklı Membran Reaktör	-	Etan	Değişken
Pd-Ag	200	Membran Reaktör	-	Cis-3-hekzen-1-ol	170-230
Pd	10	Membran Reaktör	Azot	Etil benzen	650
Pd-Ag	6	Katalitik Membran Reaktör	Azot	Etanol	387
Pd	200	Membran Reaktör	-	Siklo hekzan, metil siklo hekzan	300

Çalışmada hidrojen geçirgenliğini arttırmak için paladyumun diğer metallerle, özellikle gümüşle alaşım halinde kullanılması önerilmiştir. Ayrıca paslanmaz çelik-paladyum membranı yüksek hidrojen geçirgenliği ve % 100 hidrojen seçiciliği nedeniyle reaksiyon bölümünden hidrojenin ayrılması için diğer metallere göre daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 3.2.'de çalışmada yer alan farklı membran alaşımlarının hidrojen geçirgenliği gibi özelliklerine yer verilmiştir (Rahimpour ve diğerleri 2017).

Çizelge 3.2. Pd alaşımlı membranların hidrojen geçirgenlikleri (Rahimpour ve diğerleri 2017)

<i>Membran Malzemesi</i>	<i>Membran Kalınlığı (μm)</i>	<i>Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)</i>	<i>Basınç Farkı (MPa)</i>	<i>H₂ Geçirgenliği (mol/s.m².Pa)</i>
Pd/TiO ₂	13	375	10,8	0,16
Pd/MPSS	5	400	0,1	0,155
Pd/Al ₂ O ₃	7-15	400	0,1	0,086-0,134
Pd-CeO ₂ /MPSS*	13	500	0,2	0,275
Pd/HF	3-4	430	0,1	0,136
Pd/MPSS*	10	480	0,1	0,089
Pd/MPSS*	19-20	500	0,101	0,015-0,030
Pd/PG	13	500	0,202	0,189
Pd-Ag/PG	21,6	400	0,202	0,067
Pd/Al ₂ O ₃	0,5-1	350-450	0,1	0,05-0,1
Pd-Ag/MPSS*	15	500	0,202	0,103
Pd-Cu/Al ₂ O ₃	3,5	350	0,1	0,056
Pd-Cu/Al ₂ O ₃	1,5	350	0,1	0,499
Pd-Ag	50	500	0,1	0,01
Pd/MPSS (Makro Gözenekli Paslanmaz Çelik)	6	550	0,1	0,300
Pd-Ag/MPSS	4	500	0,1	0,280
Pd/ZrO ₂ /PSS (Gözenekli Paslanmaz Çelik)	23	400	0,1	0,0734
Pd/YSZ/PSS	28	450	0,3-0,4	0,01-0,06
Pd/SiO ₂ /PSS	6	500	0,5	0,133
Pd/Fe ₂ O ₃ /PSS	22	450	0,1	0,0853
Pd/NaAZ/PSS	19	450	0,5	0,0790
Pd /PSS	10	400	0,2	0,176
Pd/Al ₂ O ₃	7	400	0,1	0,233

Başka bir çalışmada Pd bazlı membranların farklı reaktörlerde kullanımının avantajları araştırılmıştır. Ayrıca, hidrojen üretiminde farklı başlangıç maddelerin kullanıldığı reaktör sistemlerine de yer verilmiştir. Çalışma sonucunda hidrojen ayırmada en çok araştırılan ve

pazara en yakın olan membran Pd membranlar olarak belirlenmiştir. Pd yapısına başka metallerin katılmasıyla membran zehirlenmesinin azaldığı tespit edilmiştir (Gallucci, Fernandez, Corengia ve Annaland, 2013). Paladyum bazlı membranların hidrojenasyon veya dehidrojenasyon reaksiyonlarında hidrokarbonlar ile zehirlenmesini engellemek için yürütüldüğü bir çalışmada da membran yapısına titanyum silikalit (TS) eklenmiştir. Çalışmada TS nanoparçacıklarını tek tabaka halinde Pd membranına eşit olarak kaplamanın hala bir zorluk olduğu kaydedilmiştir. Farklı miktarlarda TS zeolit yüklemesi yapılan çeşitli Pd membranların benzenin hidroksilasyonu reaksiyonunda etkinliği ve kararlılığı araştırılmıştır. Pd membranlara eklenen TS nanoparçacıkları ile benzen dönüşümü ve fenol verimi önemli ölçüde artmıştır. Ayrıca TS zeolit ile kaplanan membranlar 110 saatlik uzun süreli katalitik testler sırasında (200°C, 100 kPa'da) iyi bir kararlılık göstermiştir. TS eklenmesi sadece reaksiyon verimliliğini arttırmak için iyi katalitik özellikler sağlamakla kalmamış aynı zamanda hidrokarbon moleküllerinin Pd membran yüzeyiyle temasını önlemiştir. Böylelikle Pd zarını korumak için de bir bariyer görevi görmüştür (Wanga, Zoua, Menga, Tanb, Wang ve Liu, 2018).

Literatürde başka bir çalışmada da etilbenzenden stiren eldesi için katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu incelenmiştir. Reaksiyon sisteminden hidrojeni uzaklaştırmak amacıyla laboratuvar ölçekli Pd membran reaktör sistemi kurulmuştur. Pd membran reaktörün performansı geleneksel sabit yataklı reaktör ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar membran reaktörün hidrojeni ayırarak etilbenzen dönüşümünü ve seçiciliği önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında, verimin membran reaktörde % 11,3 arttığı gözlemlenmiştir (Yu ve Xu, 2011).

Etanın dehidrojenasyonunun incelendiği başka bir çalışmada basınç, temas süresi ve geçirgenliğin seçiciliğe etkileri incelenmiştir. Etanın ($C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$) dehidrojenasyonu, geleneksel bir sabit yataklı reaktörde (PBR) ve iki farklı silika membranın kullanıldığı membran reaktörde (MR) kütlece % 5 Cr/ZSM-5 katalizörü varlığında çalışılmıştır. Reaksiyonda yüksek basıncın membran reaktör çalışmalarına etkisi araştırılmıştır.

Hidrojen üretilen reaksiyonlarda genellikle meydana gelen mol artışına bağlı olarak yüksek basınçla denge yönünün giren bileşenler tarafına kayması nedeniyle istenmemesine rağmen bazı durumlarda farklılık gözlemlendiği gösterilmiştir. Yürütülen reaksiyon çalışmaları

sonucunda basıncın yükselmesiyle etan dönüşümü ve etilen verimi azalmasına rağmen hidrojen oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni de artan basınçla oluşan basınç farkının artması ve geçirgenliğin artması ile açıklanmıştır (Ahn, Yun, Takagaki, Kikuchi ve Oyama, 2018).

Yürütülen bir çalışmada C2-C4 alkanlarının dehidrojenasyon prosesleri için geliştirilen membranlar ve membran uygulamaları araştırılmıştır. C2-C4 alkanlarının oksidatif ve oksidatif olmayan dehidrojenasyonu için geleneksel reaktör sistemleri ve katalitik membran reaktör sistemleri incelenmiştir. Oksidatif alkan dehidrojenasyonu reaksiyonlarında oksijen iyonu geçirgenliğine sahip gözenekli membran reaktörler kullanılabilir. Oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonları için silikon temelli seçici membranların oksijen geçirgenliği olması nedeniyle gelecek vaat ettiği kaydedilmiştir (Orehovaa, Kustovb, Kucherovb, Finashinab, Ermilovaa, ve Yaroslavtsev, 2012).

Literatürde membran reaktörlerin propan dehidrojenasyonunda kullanımını inceleyen çalışmalar da bulunmaktadır. Çalışmada, propan dehidrojenasyon membran reaktörünün tasarımını etkileyen ana faktör, koklaşmaya bağlı olarak katalizörün ve membranın deaktivasyonu olarak gözlemlenmiştir. Her ikisi de artan sıcaklık veya basınç ve hidrojen tükenmesi ile görünüşte hızlanırken membran reaktörde dönüşüm de aslında artmaktadır. Bu çalışmadan daha önceki çalışmalarda basıncın 5 bar'ın altında tutulması ve katalizör sıcaklığının 450-500°C civarında olması gerektiğini belirtirken, koklaşmayı önlemek için membran 200-250°C'de tutulmasının gerekli olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada membran reaktör için yeni bir entegre tasarım önerilmektedir. Reaktör sistemi üç tabakadan oluşmaktadır. Dış tabakada katalizörleri 450°C'de tutulurken, dış ve iç tabakayı ayıran izolasyonu sağlayan bir katmana süpürme gazı beslenmektedir. İç kısımdaki membran da 250°C'de tutulmaktadır (Sheintuch ve Nekhamkina, 2018).

3.4. İzobütan Dehidrojenasyonunun Membran Reaktörde İncelenmesi

İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonlarında genellikle dolgulu yatak reaktörleri kullanılmaktadır. Bu reaktörlerde denge sınırlaması bulunduğundan, izobütene daha verimli bir şekilde üretmeye yönelik reaksiyon çalışmaları önemli bir ihtiyaçtır. Reaktörlerde membran kullanımı izobütan dehidrojenasyonunda izobütan dönüşümü ve izobüten seçiciliğini arttırmaktadır. Ayrıca işletme maliyetini azaltmakta ve hidrojen üretilmesini

sağlamaktadır. Bu uygulamalara örnek olarak reaksiyonun ve saflaştırmanın birleştirildiği, izobütan dehidrojenasyonunda denge sınırlamasını aşmaya yönelik membran reaktörler kullanılmaktadır. Membran reaktörler izobütan dehidrojenasyonunda membran yüzeyden hidrojeni seçici olarak geçirerek, H_2 ve izobütene ayırmaktadır. Literatürde membran reaktör kullanımının olduğu çalışmalar mevcuttur. İzobütan dehidrojenasyonu reaksiyonlarında membran reaktörlerde özellikle modelleme ve optimizasyon çalışmalarının yoğun olarak bulunduğu görülmektedir. Bu çalışmalarda birçok parametrenin izobütan dehidrojenasyonuna etkileri değerlendirilebilmekte, reaksiyonlar için en uygun çalışma koşulları belirlenebilmektedir. Dangwal ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, membran reaktörde yürütülen izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonunu Pt/Al_2O_3 katalizörü varlığında incelemişlerdir. Çalışmada, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında MFI (mutinaite) zeolit membranların, izobütan dönüşümünü arttırdığı ve membran reaktör kullanımının yüksek $H_2/i-C_4H_{10}$ seçiciliğine neden olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmalarında boş kolon hızının, sıcaklığın ve süpürücü Ar gazının akış hızının reaksiyona etkileri incelenmiştir. Boş kolon hızı $0,8-2,7 \text{ sa}^{-1}$, sıcaklık $500-650^\circ\text{C}$ ve gaz akış hızı $0-40 \text{ cm}^3/\text{dk}$ değerlerinde deneyler yürütülmüştür. Parametrelerin izobütan dönüşümüne, izobüten seçiciliğine ve izobüten verimine etkileri incelenmiştir. Reaktörde sıcaklığın yükselmesiyle, membranda difüzyonun önem kazanarak hidrojen geçirgenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık 500°C 'den 650°C 'ye yükseldiğinde ise izobütan dönüşümü artmıştır. Membran reaktöründe izobütan dehidrojenasyonu incelendiğinde, geleneksel dolgu yataklı reaktörlere göre daha yüksek dönüşüm, seçicilik ve verim elde edilmiştir. MFI zeolit membran reaktörde $6,5 \text{ atm}$ basınçta, 600°C 'nin üstünde ve $20 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında %90'ın üzerinde izobütan dönüşümü gözlemlenmiştir (Dangwal ve diğerleri, 2019).

Literatürde yürütülen başka bir çalışmada, ticari olarak temin edilen krom temelli alumina destekli katalizörü izobütan dehidrojenasyon reaksiyonunda incelenmiştir. Çalışmada hem sabit yataklı reaktöre hem de yoğun bir silika membranının kullanıldığı membran reaktöre yer verilmiştir. Sıcaklık ve besleme karışımının reaktör performansları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reaksiyonda ilk 2-3 saatte katalizör aktivitesinde bir azalma gözlenmiştir. Çalışmada yer verilen tüm reaksiyon şartlarında membran reaktörde daha yüksek izobüten seçiciliği ve verim elde edilmiştir (Loannides, 1993). Başka bir çalışmada da $Cr_2O_3-Al_2O_3$ katalizörü varlığında gerçekleşen izobütan dehidrojenasyonu, DD3R zeolit türü membran reaktörde incelenmiştir. Denge reaksiyonu olan izobütan dehidrojenasyonunu inceledikleri çalışmada boş kolon hızına bağlı olarak verim incelenmiştir. Kullanılan membran reaktörde

yüksek hidrojen geçirgenliği elde edilmiştir. İzobüten verimi denge değerinin %50 fazlası olarak gözlemlenmiştir. Hidrojenin membran aracılığıyla uzaklaştırılmasının kok oluşumunu azalttığı görülmüştür. Yüzey/hacim oranının daha yüksek olduğu membran reaktör kullanımının performansı artıracağı düşünülmektedir (Bergh, Gücüyener, Gascon ve Kapteijn, 2011).

Pd bazlı membranların hidrojen üretimi ile ilişkili diğer reaksiyonlar için en iyi adaylardan olduğu belirtilmiştir (Farsi, Jahanmiri ve Rahimpour, 2013). Yürütülen bir çalışmada, hidrojen seçiciliği gösteren Pd/Ag bazlı membran reaktörlerin izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonu için modellemesi üzerine çalışılmıştır. Membran reaktörlerde çalışma koşulları optimize edilerek sonuçlar aynı katalizör varlığında reaksiyonun yürütüldüğü geleneksel reaktör sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Yürütülen çalışma sonucunda modellemeyle optimize edilmiş membran reaktörde, geleneksel reaktöre kıyasla izobütan dönüşümünün yaklaşık %10,1 oranında arttığı gösterilmiştir. İzobüten seçiciliğinin ise aynı katalizörde %93,4'e ulaştığı görülmektedir. Dolayısıyla optimize edilmiş membran reaktöründe izobüten seçiciliği geleneksel reaktörlere göre yaklaşık % 3.3 artmıştır. Ayrıca, yan reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan metanın membran reaktörde %17,5 azaldığı gözlemlenmiştir (Farsi, Jahanmiri ve Rahimpour, 2012). Başka bir çalışmada, Oleflex ticari prosesinde kullanılan akışkan yataklı reaktörlere reaksiyon bölgesinden hidrojeni uzaklaştırmak için Pd-Ag membran plakası yerleştirilmiştir. İzobütanın dehidrojenasyonunda, işlemde kraking, oligomerizasyon, izomerizasyon, alkilasyon ve koklaşma gibi yan reaksiyonların meydana gelmektedir. Yürütülen reaksiyon çalışmalarında yan reaksiyonların etkisini en aza indirmek için Oleflex prosesinde olduğu gibi Pt – Sn / Al₂O₃ katalizör olarak kullanılmaya devam edilmiştir. Proseste membran eklenmiş reaktörler bu çalışmada da heterojen olarak modellenmiştir. Reaktörlerde optimizasyon çalışmaları bir algoritma üzerinden yürütülmüştür. Elde edilen veriler tesisin mevcut verileriyle karşılaştırılmıştır. Membran reaktörlerin optimal konfigürasyonunda izobüten verimi geleneksel reaktör sistemine oranla yaklaşık % 3,7 arttırılmıştır (Farsi, Jahanmiri ve Rahimpour, 2014). Bir diğer çalışmada da izobütan dehidrojenasyonu akışkan yataklı membran reaktörlerde incelenmiştir. Çalışmada ELP tekniğiyle hidrojen için seçici bir Pd kompozit membran hazırlanmıştır. Membranın izobütan dehidrojenasyonu reaksiyonundaki performansı akışkan yataklı membran reaktör sisteminde araştırılmıştır. Reaktör sisteminde Pd membran kullanımıyla denge dönüşümünün 1,5 katına ulaşıldığı gözlemlenmiştir (Çetinyokuş, 2008).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının deneysel aşamaları iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümdeki çalışmalarda Cr temelli katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Katalizörde destek malzemesi olarak alumina kullanılmıştır. Alumina desteğin üzerine metal emdirme tekniğiyle yüklenmiştir. Emdirme tekniğinde karıştırma süresinin ve Cr konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. İkinci bölümdeki çalışmalarda ise sentezlenen katalizörleri Pd- alaşımlı membran reaktör sisteminde izobütan dehidrojenasyonu için test edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları DR UV-vis, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD, SEM-EDS. analizleri ile yürütülmüştür. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda katalitik testler için uygun katalizör seçilmiştir. Membran reaktörünün performansını incelemek amacıyla seçilen katalizörle, farklı reaktör sıcaklığı ve boş kolon hızı (WHSV) değerlerinde test çalışmaları yürütülmüştür. Yürütülen deneysel çalışmalara ait detaylı bilgiler aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.1. CrO_x/Alumina Katalizörlerin Sentezi

Katalizörde destek malzeme olarak BASF firmasının üretimi olan F-200 Alumina kullanılmıştır. Kullanılan alumina kürelerinin çapı 0,4 cm'dir. boyutlarındadır. Alumina üniform küresel yapısı ve yüksek kırılma kuvvetine sahip olması nedeniyle hidrokarbonların dehidrojenasyon reaksiyonları için oldukça elverişli bir destek malzemedir. Destek malzemenin fotoğrafı Resim 4.1'de; fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 4.1 ve 4.2.'de verilmiştir.



Resim 4.1. Destek olarak kullanılan alumina

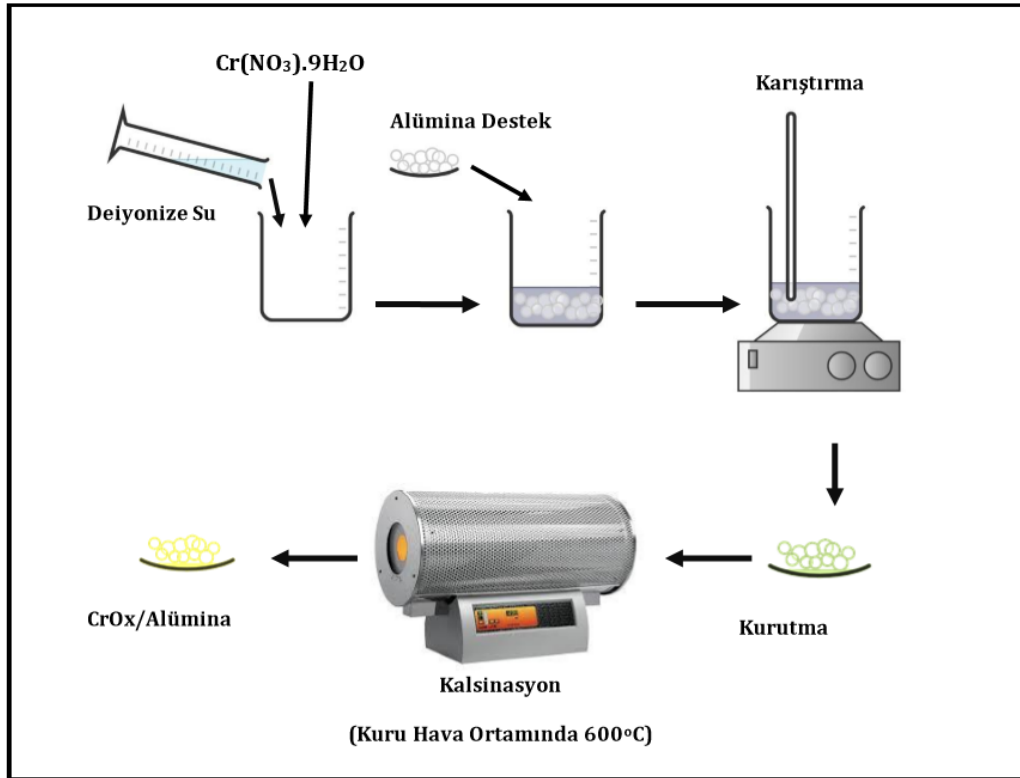
Çizelge 4.1. Ticari olarak temin edilen alüminanın fiziksel özellikleri

Çapı	1/8''(3,2 mm)
Yüzey Alanı, m ² /g	350
Toplam Gözenek Hacmi, cc/g	0,5
Yoğunluk, kg/m ³	769
Kırılma Mukavemeti, kg	14
Aşınma Kaybı, kütlece %	0,1

Çizelge 4.2. Ticari olarak temin edilen alüminanın kimyasal bileşimi

Bileşik	(Kütlece %)
Al ₂ O ₃	92,7
SiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	0,02
Na ₂ O	0,30
LOI (250-1100° C)	7,0

Sentez çalışmalarında Cr kaynağı olarak Merck firmasından temin edilen Cr(NO₃)₃.9H₂O tuzu kullanılmıştır. Çalışmalarda deiyonize su kullanılmıştır. Katalizör sentez çalışmalarına ait şematik gösterime Şekil 4.1.'de yer verilmiştir.

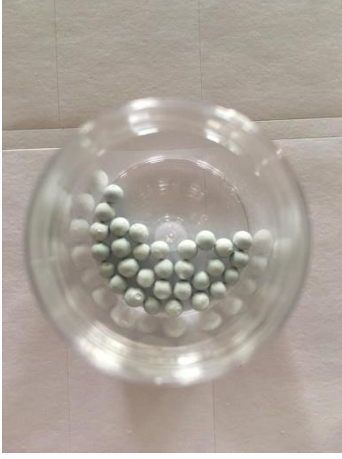
Şekil 4.1. CrO_x/alumina sentez basamakları

Katalizörlerde istenen miktarda krom olacak şekilde eklenmesi gereken metal tuzu miktarı hesaplanmıştır. Örnek hesaplamalar EK-1’de verilmiştir.

Belirlenen miktarda ve krom içeriğinde katalizör hazırlamak için metal tuzu tartılmış ve tartılan miktar 50 mL deiyonize su içerisinde çözünmüştür. Metal tuz çözeltisi ve alumina küreleri manyetik karıştırıcıda tüm deneyler boyunca 400 rpm’de karıştırılmıştır. 24 saatlik karıştırma süresinin parametre olarak incelendiği çalışmada, çözelti 23 saat süresince oda sıcaklığında Heidolph MR 3001 K manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından 1 saat boyunca 40°C’de karıştırılmış, daha sonra sıcaklık 60°C’ye yükseltilerek çözeltinin suyu uçurulmuştur. Nemli olan numune saat camına alınarak oda sıcaklığında kuruması için bırakılmıştır. Emdirme yönteminin uygulandığı karıştırma düzeneğine Resim 4.2.’de yer verilmiştir. Emdirme işleminden sonra numuneye ise Resim 4.3.’te yer verilmiştir.

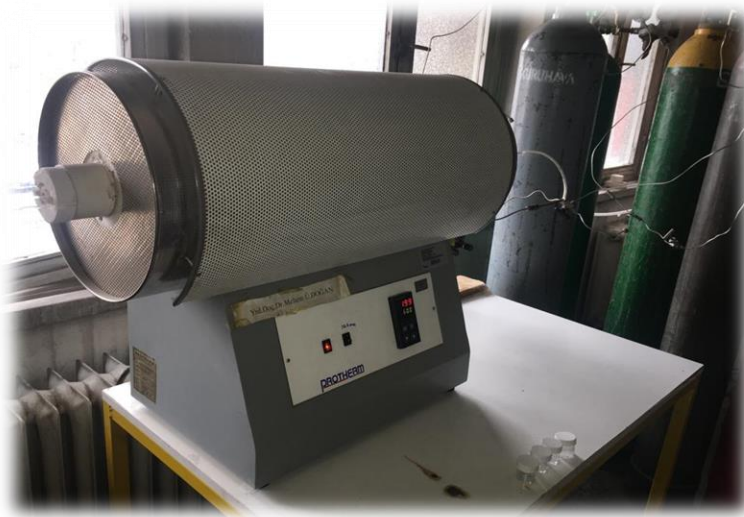


Resim 4.2. Emdirme işleminin gerçekleştirildiği karıştırma düzeneği



Resim 4.3. Emdirme işleminden sonra saat camında kurutulan numune (Karıştırma süresi=24 saat, kütlece %6 Cr)

Kalsinasyon işlemi için hazır olan numune kuvars cam tüp içerisine konulmuş ve Resim 4.4'teki fırın içerisinde kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kuru hava ortamında yapılan kalsinasyon işlemi 140 mL/dakika akış hızında yürütülmüştür. Tüp fırının sıcaklığı 600°C'ye ulaştıktan sonra gaz akışı 6 saat daha devam ettirilmiştir. Daha sonra sistem soğumaya bırakılmış ve katalizörler fırından alınmıştır. Resim 4.4. kalsinasyon fırınına ve Resim 4.5.'te 24 saat karıştırma süresinde hazırlanan kütlece %6 krom içeren kalsinasyon işlemi sonrası katalizör numunesine yer verilmiştir.



Resim 4.4. Kalsinasyon için kullanılan tüp fırın



Resim 4.5. Kalsinasyon işlemi sonrası katalizör numunesi (Karıştırma süresi=24 saat, kütlece %6 Cr)

Karıştırma Süresinin Katalizör Yapısına Etkisi

24 saatlik karıştırma süresinin yanı sıra, 48, 72 saatlik karıştırma sürelerinde de deneyler yürütülmüştür. Karıştırma süresinin katalizör yapısına etkisinin incelendiği çalışma koşulları Çizelge 4.3.'te görülmektedir. DR-UV-vis yöntemi ile yapıdaki kromat türleri incelenmiştir.

Çizelge 4.3. Karıştırma süresinin katalizör yapısına etkisinin incelendiği deney setinin çalışma koşulları

<i>Karıştırma Süresi(saat)</i>	<i>%Cr(kütlece)</i>	<i>Kalsinasyon Koşulları</i>
24	%6	Kuru hava, 600°C, 6 saat
48		
72		

Metal Miktarının Katalizör Yapısına Etkisi

Katalizör yapısındaki kromat türlerine metal miktarının etkisini incelemek amacıyla farklı krom konsantrasyonlarda (%6, %8, ve %10 (kütlece)) deneyler yürütülmüştür. Yüksek krom oranlarının reaksiyonda aktivitenin düşmesine neden olduğu literatürde belirtildiğinden kütlece krom yüzdesi 6-10 oranında çalışılmıştır. Deneylerde karıştırma süresi 48 saat olarak belirlenmiştir. Yapıdaki krom konsantrasyonunun katalizördeki kromat türlerine etkisi DR-UV-vis analizleri ile incelenmiştir. Bu parametrenin incelendiği deneye ait çalışma koşulları Çizelge 4.4.'te yer almaktadır.

Çizelge 4.4. Metal miktarının katalizör yapısına etkisinin incelendiği deneylere ait çalışma koşulları

<i>Karıştırma Süresi(saatt)</i>	<i>%Cr(kütlece)</i>	<i>Kalsinasyon Koşulları</i>
48	%6 %8 %10	Kuru hava, 600°C, 6 saat

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Destek olarak kullanılan alumina üzerinde ve sentezlenen katalizörlerde karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile desteğin ve katalizörlerin gözenek çap dağılım eğrileri oluşturulmuş ve yüzey alanları belirlenmiştir. DR UV-vis analizleri ile katalizör yapısında bulunan kromat türleri ve dağılımları incelenmiştir. XRD analizleri ile katalizör yapısındaki bileşiklerin türü belirlenmiştir. SEM-EDS analizleri ile ise destek yapısına yerleştirilen metalin atomik oranlarının belirlenmesinde EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) analizleri kullanılmıştır. SEM (Scanning Electron Microscope) fotoğrafları ile desteğin ve katalizörlerin morfolojik analizi yapılmıştır. Sentezlenen katalizörlerde kullanılan karakterizasyon yöntemleri ile ilgili bilgiler aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak sunulmuştur.

DR-UV-Vis Analizleri ile Katalizörlerin Yapısındaki Kromat Türlerinin Dağılımının İncelenmesi

DR-UV-vis analizi, özellikleri bilinen bir ışın demetinin bir numuneden geçtikten veya bir numune yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki ölçüme dayanır. Yansıyan ya da bir kısmı difüzlenen ışık, şiddetinin bir kısmını kaybetmekte bu da numunede absorplananın olduğunu göstermektedir. Yöntem ile bu sayede absorplanan ışın üzerinden numune hakkında bilgi edinilebilmektedir. DR-UV-vis spektroskopisi, görünür ve morötesi elektromanyetik spektrumda çalışan analiz tekniğidir. Genellikle D₂, W, H₂ ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Işık kaynağından gelen polikromatik (birçok dalga boyunda ışına sahip) ışıktan, monokromatör yardımı ile monokromatik ışık (tek bir dalgaboyunda olan ışık) elde edilir. UV ve görünür bölgede, monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır. Cihazın temel parçaları; toplama küresi, transfer optikleri ve dedektörden oluşmaktadır. Toplama küresinde toplanan ışınlar dedektöre

yönlendirilir. Numune ışın üzerine dik gelecek şekilde cihaza yerleştirilir. Cihazda yapılan absorpsiyon ölçümünün temeli, Kirchoff Eşitliği'ne bağlı olarak ($A + G = 1$) olarak tanımlanan absorpsiyon (A) ile geçirgenlik (G) arasındaki ilişkiye dayanmaktadır.

Analizi gerçekleştirmek için numune tablet haline getirilmiştir. Bunun için hazırlanan numune havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. %1'lik numune olacak şekilde 0,2 g KBr ile 0,002 g sentezlenen katalizörlerin toz hali havanda karıştırılmıştır. Karıştırılan tozlar 10 ton basınç altında preslenerek tabletler elde edilmiştir.

DR UV-vis analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Lambda 35 DR UV-vis Spektrofotometre'sinde 200-800 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Laboratuvardan alınan analiz sonuçları ile daha önce analizi yapılmış saf KBr'nin analiz değerlerinden çıkartılarak DR-UV-vis spektrumları çizilmiştir.

Azot adsorpsiyon / desorpsiyon analizi

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Quantochrome, Autosorb-1 model fizisorpsiyon cihazı ile destek malzemenin ve sentezlenen katalizörlerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, yüzey alanları ve gözenek çap dağılım eğrileri belirlenmiştir.

Cihazın çalışma prensibi değişik denge buhar basıncında katı yüzeyinden desorplanan veya katı yüzeyine adsorplanan gaz miktarının ölçülmesine dayanmaktadır. Cihaz verilerini, sabit miktarda bir taşıyıcı gaz kullanarak, kritik sıcaklığın altında bulunan katı adsorbent bulundugu numune hacminden dışarı ve içeri taşınması ile toplamaktadır. Cihazda kritik sıcaklığın altına ulaşabilmek için sıvı azot ve taşıyıcı gaz olarak da azot gazı kullanılarak analiz yapılmıştır. Tek Nokta BET tekniği ile yüzey alanını belirlenmiştir.

XRD Analizleri

ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde bulunan Rigaku Ultima IV X-Işını Difraktometresi cihazında Cu, K α radyasyonu (dalga boyu 1,5406Å) ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörün karakteristik piklerinin belirlenmesi için numunelerin 20-70° arasında difraksiyonları alınmıştır. XRD, maddenin kendisine özgü atomik dizilimlerine

bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırma esasına dayanmaktadır.

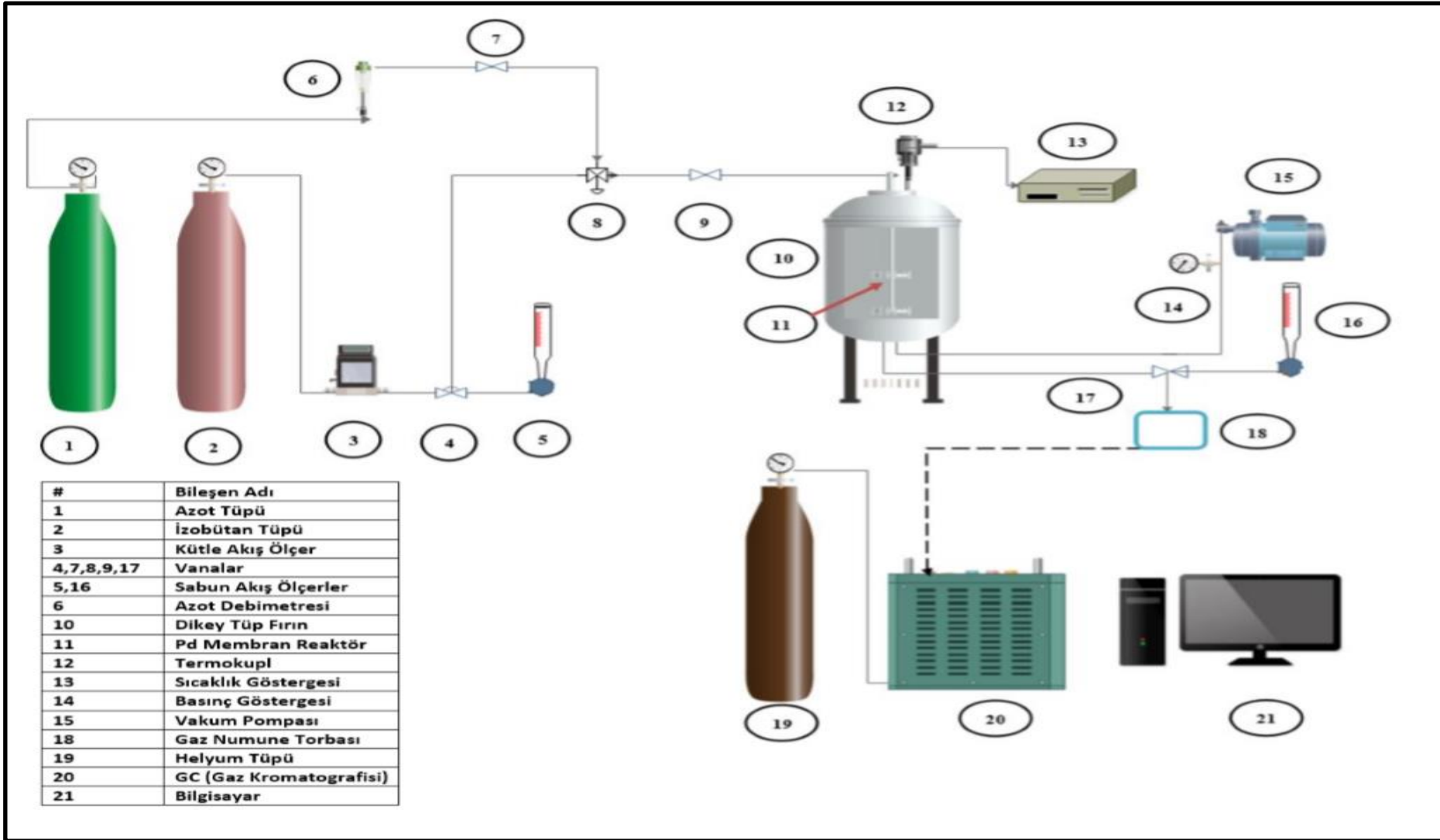
XRD, kristal yapılarında kristale özgü parmak izi hassaslığında veri toplayabilmektedir. Güvenli sonuçlar vermektedir. Bragg yasasına dayanan XRD analizleri tabakalar arası uzaklığı, ölçülen kırınım açısını göstermektedir. $d = \lambda / 2 \sin\theta$ denkliği ile analizde kullanılan ışığın dalga boyu bilindiğinden yansıma açısı ölçümüyle tabakalar arası uzaklık ve duvar kalınlığı hesaplanabilmektedir (Lensveld, 2003).

SEM/EDS Analizleri

SEM/EDS analizleri, ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümündeki FEI marka Nova NANOSEM 430 cihazında gerçekleştirilmiştir. Alumina destek yapısına yerleştirilen Cr metalinin atomik oranlarının belirlenmesinde EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) analizi kullanılmıştır. SEM analizi ile numunelerin fotoğrafları oluşturularak morfolojik analiz yapılmıştır. Görüntüleme çalışmaları 2000, 5000, 10000 büyütmelerde gerçekleştirilmiştir. SEM/EDS yöntemi ile numune üzerine elektron demeti gönderilmekte ve oluşan etkileşim sonucu geri saçılan birincil ve ikincil elektronların görüntüye çevrilmesi gerçekleştirilmektedir. Numunedeki atomlarla birincil ışınların etkileşimi yörünge geçişlerine ve sonuçta X-ışını emisyonu sebep olmaktadır. Açığa çıkan X-ışını, ana elementin enerji karakteristiğine sahip bulunmaktadır. Elementel analize izin veren enerjinin tespiti ve ölçümüdür. EDS numunede 1-2 mikronluk derinliğinde elementel bileşimin nicel olarak analizini vermektedir. Ayrıca numune yüzeyinde elementel dağılımı gösteren harita veya çizgi profillerinin oluşturulmasında X-ışınları kullanılmaktadır.

4.3. Katalitik Test Çalışmaları

Katalitik test çalışmaları sentezlen katalizörler ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği; izobütan ve azot tüpü, dikey tüp fırın, termoçift, sıcaklık göstergesi, 3 yollu vanalar, membran reaktör, vakum pompası, gösterge basınç ölçer, sabun akış ölçerler, kütle akış ölçerler ve gaz kromatografisi (SRI 8610C) kullanılarak kurulmuştur. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 4.2.'de, deney düzeneğinin fotoğrafı Resim 4.6.'da yer almaktadır.



Şekil 4.2. Katalitik test düzeneğinin şematik gösterimi

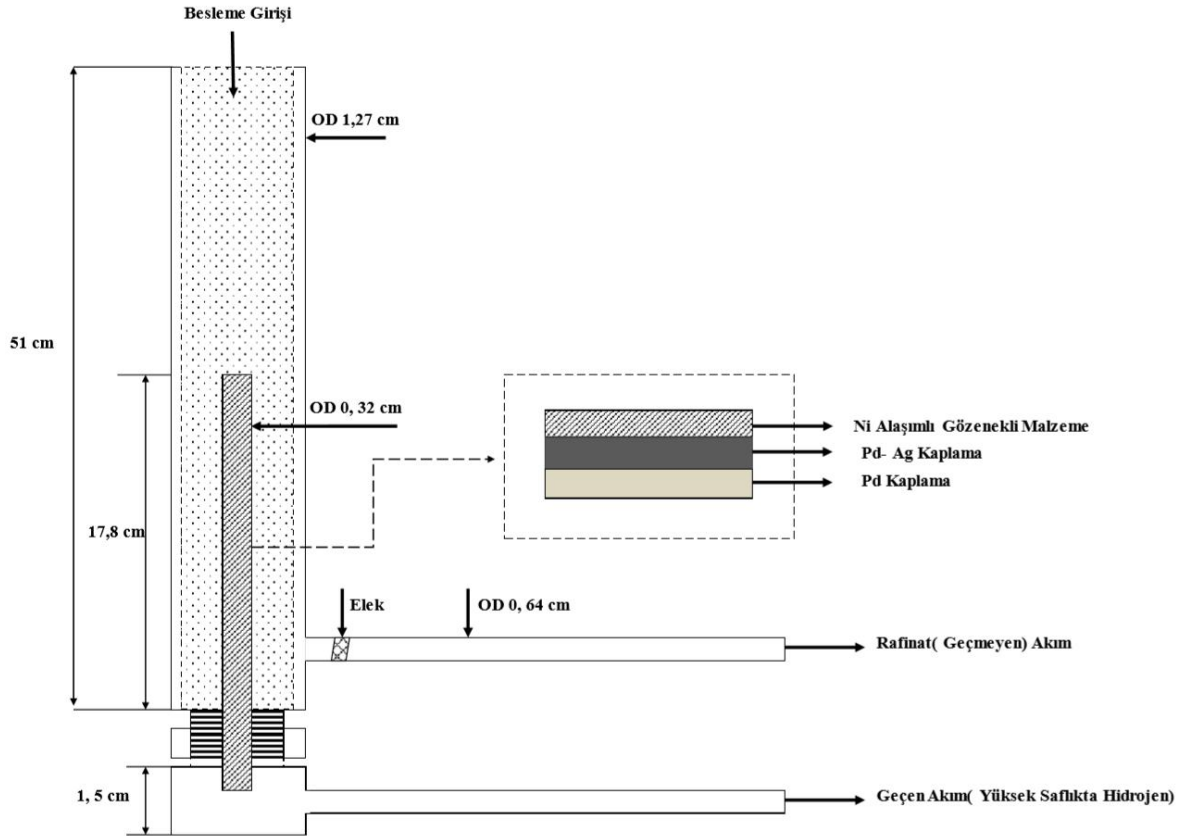


Resim 4.6. Katalitik test düzeneğinin fotoğrafı

Katalitik testler Pd alaşımlı membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör “REB Research & Consulting Hydrogen Separations and Membrane Reactors” firmasından temin edilmiştir. %100 hidrojen seçiciliğine sahip membran reaktör, 200-700°C yüksek sıcaklık dayanımına sahiptir. Üç tabakadan meydana gelen membranın:

- En alt tabakasında Ni alaşımlı gözenekli malzeme,
- İkinci tabakada Pd-Ag alaşımlı kaplama,
- En üst tabakada Pd bulunmaktadır.

Membran reaktörün şematik gösterimi Resim 4.7.’de yer almaktadır.

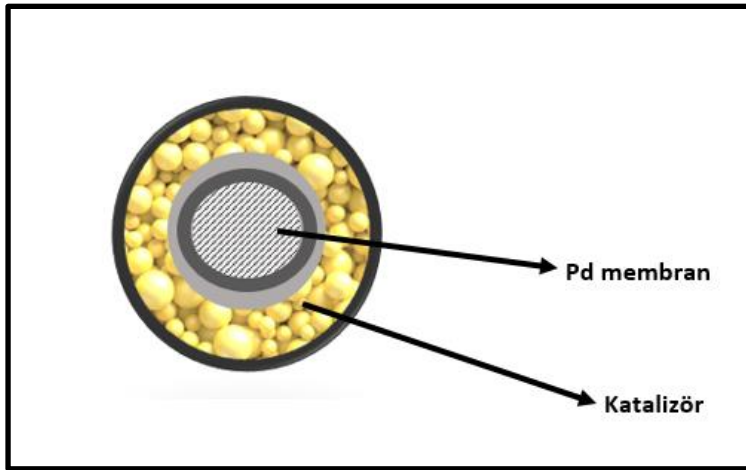


Resim 4.7. Membran reaktörün şematik gösterimi ve fotoğrafı

Membran, çelik bir tüp içinde bulunmaktadır. Reaktör bir besleme girişi, geçen akım (permeate) ve geçmeyen akım (retenate) çıkışlarından meydana gelmektedir. Membran tüpün alt bölümünden hidrojen akımı alınmaktadır. Katalizör anüler boşluğa yerleştirilmiş ve taşınımının engellenmesi için çıkışta elek bulunmaktadır. Membran reaktör ve termokupl, dikey tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. Vakum göstergesi ve vakum pompası, hidrojen çıkışına eklenmiştir. Numune alma çıkışına üç yollu vana ve sabun akış ölçer eklenmiştir.

Deney sisteminde çalışma sıcaklığına kadar sistemi ısıtmak ve deney bittikten sonra sistemi soğutmak amacıyla azot gazı kullanılmıştır. Deneylerde saf izobütan beslemesi kullanılmıştır. Gaz kromatografi (GC) cihazından reaksiyon ürünlerinden meydana gelen gaz karışımının analizinde yararlanılmıştır. Gaz numuneleri vakumlanmış torbalar ile sistemden alınmıştır.

Tüm testlerde 20 g katalizör membran reaktörün anüler boşluğuna yerleştirilmiştir. Membran reaktörün üst kesit görünümü Resim 4.8.'de yer almaktadır. Azot gazı çalışma sıcaklığına gelene kadar sistemden geçirilmiştir. Sistemde akış olup olmadığı sabun akış ölçerlerle ölçülmüştür. Deneyler sistemde basınç farkı $\Delta P=70$ kPa olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sistemden, 5., 10., 15., 30., 45., 60., 90., 105., 120. dakikalarında numune alınarak GC cihazında gaz karışımının analizleri yapılmıştır.



Resim 4.8. Membran reaktörün üst kesit görünümü

Membran reaktör sisteminde öncelikle sıcaklık parametresinin reaksiyona etkisi araştırılmıştır. 550, 600 ve 650°C sıcaklıklarda reaksiyon yürütülmüştür. Daha sonra sistemde boş kolon hızı (WHSV) etkisi incelenmiştir. WHSV değerleri 0,3 sa⁻¹ ve 0,5 sa⁻¹ olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. GC cihazının tüm deneyler boyunca çalışma şartları Çizelge 4.5.'te yer almaktadır.

Çizelge 4.5. GC cihazı çalışma şartları

Kolon		Silika Kolon	
Taşıyıcı Gaz		Helyum	
TCD Sıcaklığı (°C)		150	
Akış Hızı (mL/dk)		13	
Verilen Numune Miktarı (mL)		1	
Kolon Sıcaklığının Değişimi			
İlk Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Artış (°C)	Son Sıcaklık (°C)
50	3,2	60	80
80	6,5	60	200
200	8	60	220
220	5	0	50

Resim 4.9.'da gaz kromatografi sistemi yer almaktadır.



Resim 4.9. Gaz kromatografi sistemi

Aynı çalışma şartlarında tüm bileşenlerin yerleri kromatogramda ayrı ayrı tespit edilmiştir. (Bileşenler; izobütan, izobüten, hidrojen ve yan reaksiyonlar sonucu oluşması beklenen propan, propen, metan, karbonmonoksit, karbondisioksit) Kalibrasyon gazı analiz edilerek kalibrasyon faktörleri belirlenmiştir, belirlenen değerler EK-2’de sunulmuştur.

5. TARTIŞMA

Yürütülen çalışmada $\text{CrO}_x/\text{alumina}$ katalizörler emdirme tekniğiyle hazırlanmıştır. Katalizör sentezinde karıştırma süresinin ve metal konsantrasyonunun kromat türlerinin dağılımına etkisi araştırılmıştır. Dehidrojenasyon reaksiyonunda aktivitesi en yüksek kromat türü olan mono yapıların miktarı karakterizasyon çalışmalarıyla incelenmiştir. Yapıda bulunan, reaksiyon için inaktif olan Cr_2O_3 kristallerinin varlığı da araştırılmıştır. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin karakterizasyon sonuçları ve değerlendirmeleri ayrıntılı olarak bu bölümde sunulmuştur. Membran reaktörde gerçekleştirilen katalitik testlerde farklı sıcaklık ve farklı boş kolon hızı değerlerinde (WHSV) çalışılmıştır. Reaksiyon uygulamalarında izobütan dönüşüm değerleri, izobüten seçiciliği, yan reaksiyonların oluşumu incelenmiştir. Katalitik testlere ait sonuçlar da değerlendirmeleriyle birlikte bu bölümde sunulmuştur.

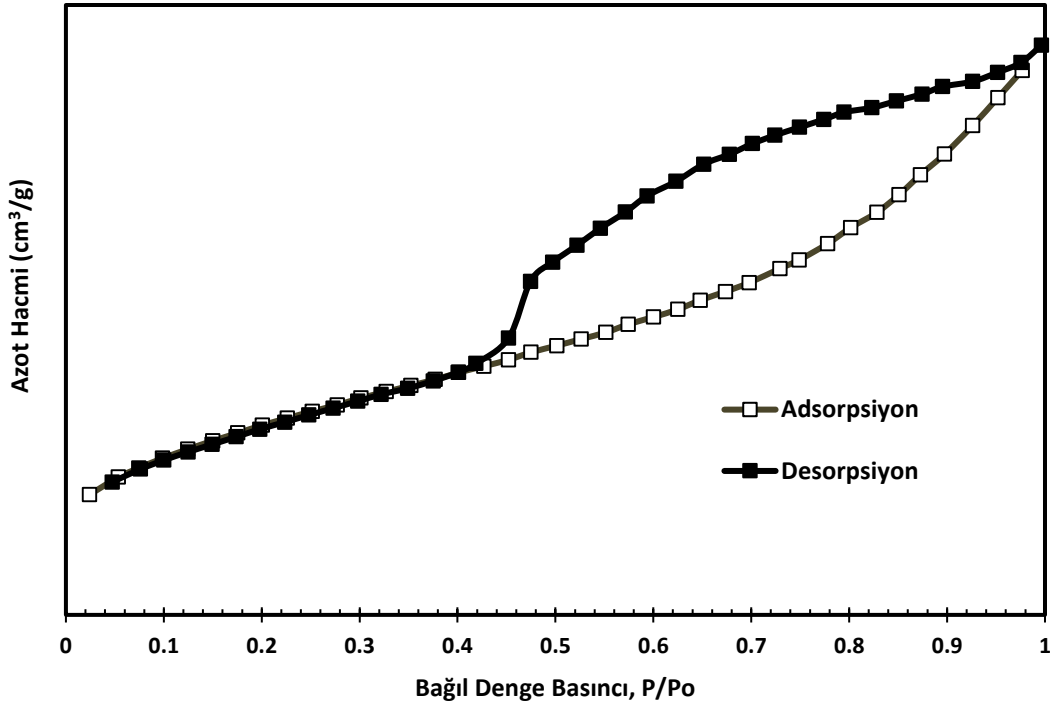
5.1. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmanın bu bölümünde katalizör sentezinde kullanılan destek malzeme aluminanın karakterizasyon çalışmalarına ait sonuçlara yer verilmiştir. Emdirme tekniğiyle hazırlanan $\text{CrO}_x/\text{alumina}$ katalizörlerde karıştırma süresi ve krom konsantrasyonunun katalizör yapısındaki kromat türlerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları DR-UV-vis, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonu, XRD ve SEM-EDS analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Farklı reaktör sıcaklıklarında ve farklı WHSV değerlerinde gerçekleştirilen katalitik testlerde kullanılan katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarına da bu bölümde yer verilmiştir.

5.1.1. Alumina desteğe ait karakterizasyon çalışmaları

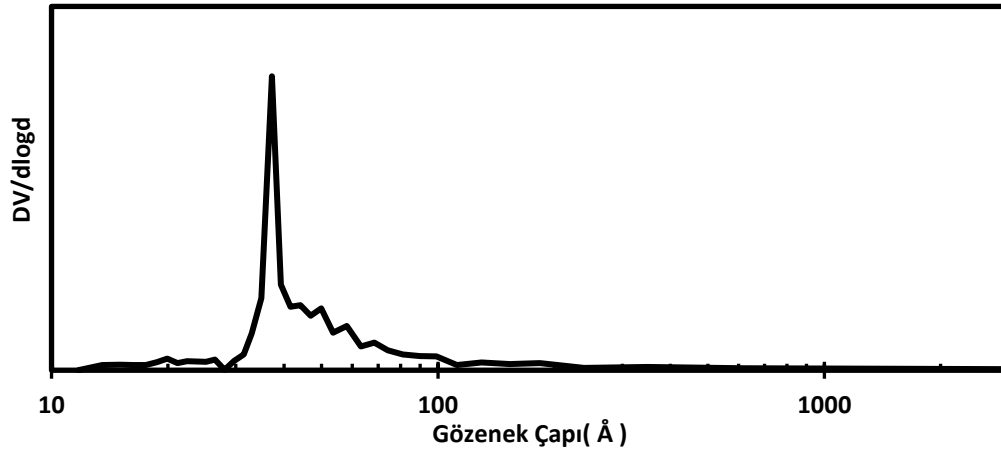
Sentez çalışmaları krom nitrat tuzuyla gerçekleştirilmiştir. Destek malzemesi olarak ticari temin edilmiş alumina kullanılmıştır. Katalizör sentezi öncesinde destek malzemenin yüzey alanı, gözenek çap dağılımını incelemek amacıyla N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen izoterm ve gözenek çap dağılımı eğrisi değerlendirmeleriyle bu bölümde sunulmuştur.

Bağıl denge basınç değerlerine (P/P_0) karşı adsorplanan/desorplanan azot hacminin (V , cm^3/g) çizilmesiyle azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi elde edilmektedir. Oluşan izotermelere bağlı olarak malzemelerin yüzey özellikleri belirlenmektedir. Alumina desteğe ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Alumina desteğin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 5.1.’de yer alan izotermin verileri EK-3’te yer almaktadır. Şekilde görülen izotermde histerisis gözlemlenmektedir. Histerisis adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermlerinin birbirinden farklı yollar izlemesinden dolayı oluşmaktadır. Görülen izoterm BDDT (Brunauer-Deming Deming-Teller) sınıflandırmalarına göre IV. tip adsorpsiyon izotermine uymaktadır. IV. tip izotermelerde adsorpsiyon çok tabakalı olarak gerçekleşmektedir (Zhou ve diğerleri, 2015). Mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi genellikle bu tip içerisinde yer almaktadır. Histerisis oluşumunun gözlemlenmesi yapıda mezogözeneklerin bulunduğu göstergesidir. Alumina desteğe ait BJH yöntemi ile belirlenen gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 5.2’de verilmiştir.

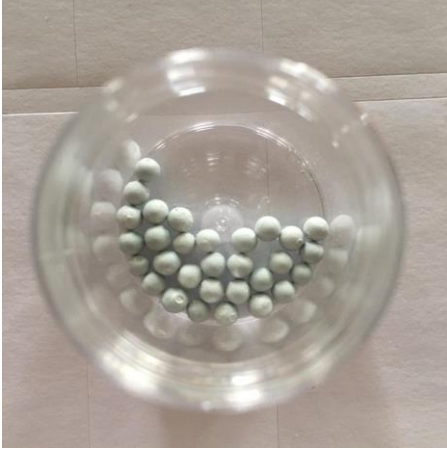


Şekil 5.2. Alumina desteğin gözenek çap dağılım eğrisi

Gözenek çapına karşı, diferansiyel gözenek hacmiyle ($DV/d\log d$) elde edilen eğri gözenek çap dağılım eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Şekil 5.2.'de yer alan gözenek çap dağılım eğrisinin verilerine EK-3'te yer verilmiştir. IUPAC'a göre 20 Å'dan küçük gözenekler mikrogözenekleri belirtirken; 20-500 Å aralığında olanlar mezogözenekleri ifade etmektedir. Şekil 5.2.'de yer alan gözenek çap dağılım eğrisinde ortalama gözenek çapının yaklaşık 38 Å olduğu görülmektedir. 30 Å ile 100 Å aralığında mezogözenek dağılımı gözlenirken, 10 Å ile 20 Å aralığında da az miktarda mikrogözeneklilik dağılımı tespit edilmiştir. Desteğin Tek Nokta BET yüzey alanı $324 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.

5.1.2. Katalizördeki kromat türlerine karıştırma süresi etkisinin incelendiği karakterizasyon çalışmaları

Bu çalışmada emdirme yöntemiyle hazırlanan numunelerde karıştırma süresinin etkisini incelemek amacıyla 3 farklı karıştırma süresinde katalizörler sentezlenmiştir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler karıştırma işlemi sonucu oda sıcaklığında kurumaya bırakıldığında numunelerin renkleri yeşil olarak gözlemlenmiştir. Kütlece %6 krom içeren 24, 48, 72 saat karıştırma sürelerinde sentezlenen katalizörler aynı koşullarda 600°C 'de kuru hava ortamında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrası katalizörlerin renginin sarı renge döndüğü gözlemlenmiştir. Renk değişimi kalsinasyon sonrası kromun yükseltgenmesiyle açıklanmıştır (Çetinyokuş ve diğerleri, 2014). Resim 5.1.'de kütlece %6 krom içeren 48 saat karıştırma süresinde hazırlanan numunelerin kalsinasyon işlemi öncesi rengi görülmektedir. Resim 5.2.'de ise aynı numunenin kalsinasyon işlemi sonrası rengi görülmektedir.



Resim 5.1. Kalsinasyon öncesi numune (Kütlece %6 Cr, karıştırma süresi=48 saat)

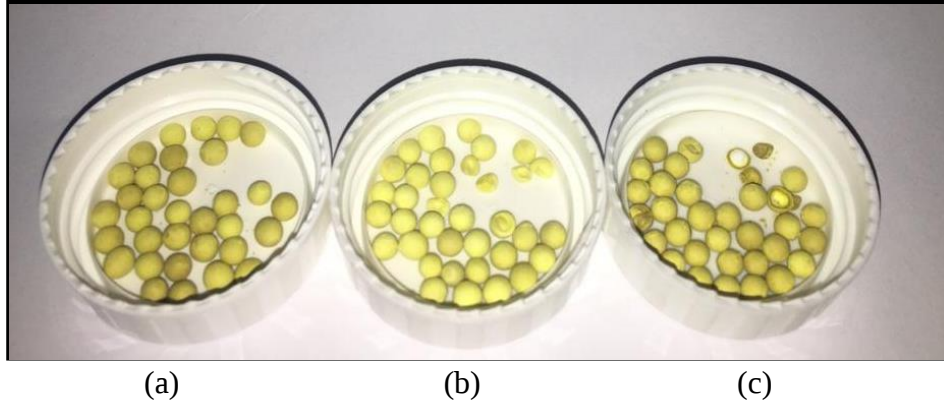


Resim 5.2. Kalsine edilmiş numune (Kütlece %6 Cr, karıştırma süresi=48 saat)

Yapılan bir çalışmada numunelerin bir kısmı kuru hava ortamında kalsine edilirken bir kısmı ise N_2 ortamında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. $600^\circ C$ 'de kuru hava ortamında gerçekleşen kalsinasyon işleminde, numune renkleri yeşilden sarıya dönmüştür. Ancak diğer numunelerde renk değişimi gözlemlenmemiştir. Bu nedenle kalsinasyon ortamının CrO_x /alumina katalizörlerde aktif krom türleri üzerinde önemli rol oynadığı gözlemlenmiştir (Fridman ve diğerleri, 2016). Numunenin yeşil renkten kalsinasyon sonrası sarı renge dönmesi, yapıda bulunan aktif krom türlerinin artışına (Cr^{+6}) işaret ettiği bilinmektedir.

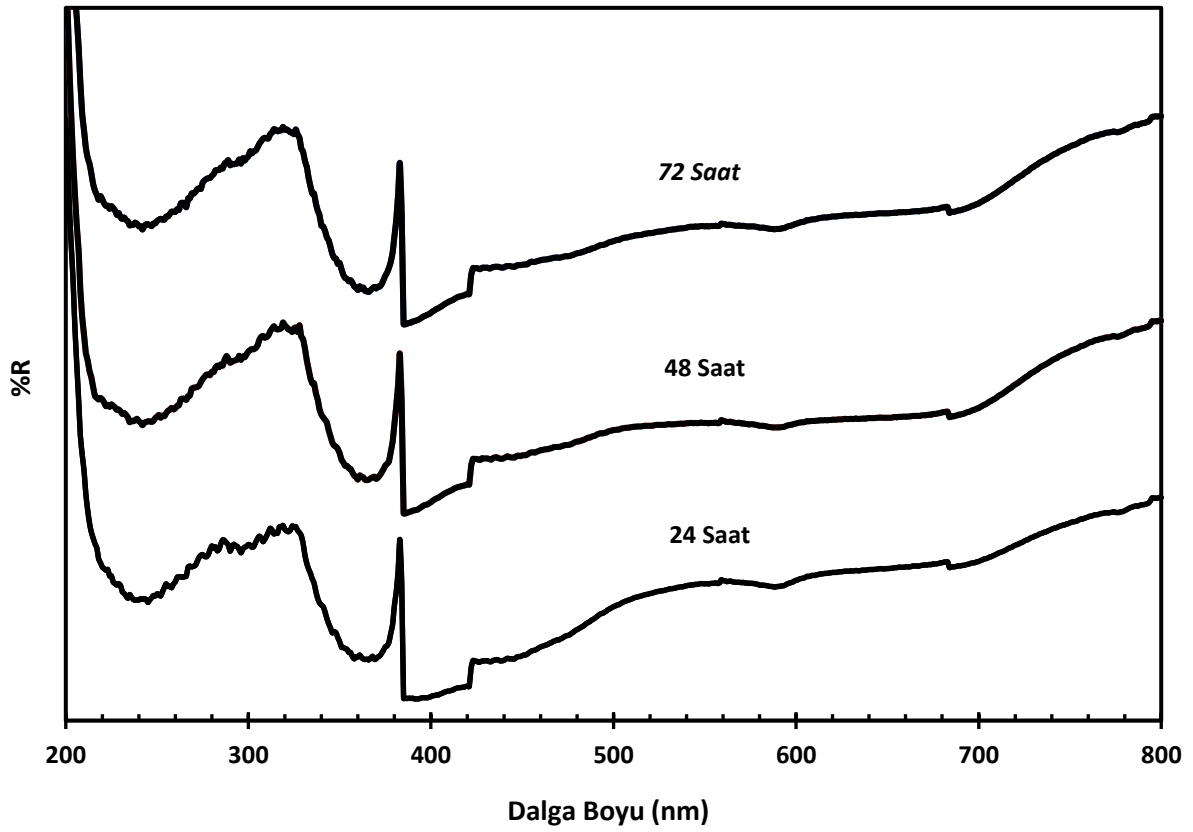
Bu çalışmada emdirme yöntemiyle hazırlanan kütlece %6 krom içeren 24, 48, 72 saat karıştırma sürelerinde sentezlenen katalizörlerde kromat türleri araştırılmıştır. Kalsinasyon sonrası tüm katalizörler sarı renge dönmüş ancak sarı renk belirginliklerinde gözle görülür

farklılıklar gözlenmektedir. Katalizördeki Cr^{+3} ve Cr^{+6} türlerinin varlığında katalizörde renk değişiminin sarı ile yeşil renk arasında olduğu bilinmektedir (Fridman ve diğerleri, 2016). 48 saat karıştırma süresinde sentezlenen katalizörde açık sarı renk gözlemlenmiştir. Farklı karıştırma sürelerinde sentezlenen katalizörlerin görüntüleri Resim 5.3.'te sunulmuştur.



Resim 5.3. Farklı karıştırma sürelerinde sentezlenen katalizörlerin fotoğrafı (Kütlece %6 Cr, (a) 24 saat, (b) 48 saat, (c) 72 saat)

Farklı karıştırma sürelerinde emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin karakterizyon çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyona girmemiş, kütlece %6 krom içeren katalizörlerin DR-UV-vis analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'te analiz sonuçları görülmektedir.

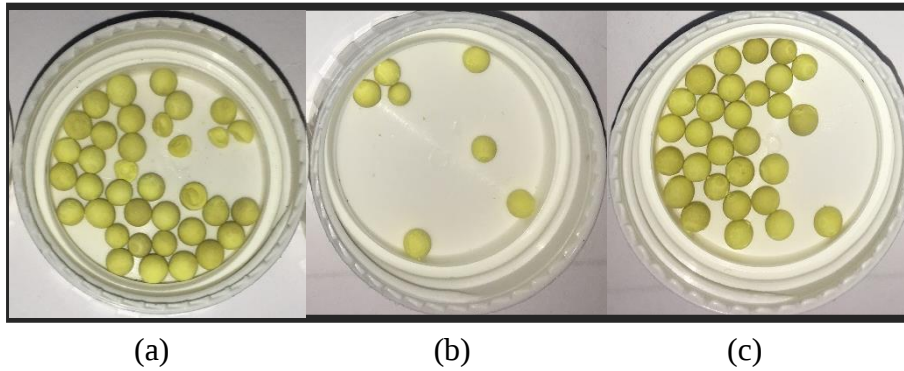


Şekil 5.3. Farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan katalizörlerin DR-UV-vis analizleri (Kütlece %6 Cr)

Krom oksitin DR-UV-vis spektrumunda 380 nm dalga boyundaki pikler, monokromatlar içindeki O-Cr(VI) bağlarının yük transferinden kaynaklanmaktadır ve karakteristiktir. 430-460 nm bandında görülen pikler ise yapıdaki polikromatlar içindeki O-Cr(VI) bağlarını göstermektedir (Zhao ve diğerleri, 2013). Şekil 5.3'ten elde edilen verilerle piklerin altında kalan alanların büyüklüğü Digimizer programı ile incelenmiştir. 380 nm'deki pikler arasında en yüksek alan değeri 48 saatlik karıştırma süresinde hazırlanmış katalizörde elde edilmiştir. 48 saatlik karıştırma süresinde hazırlanan katalizörde monokromat miktarı, 24 saat karıştırma süresinde hazırlanan katalizördeki monokromat miktarının yaklaşık 1,2 katı olarak tespit edilmiştir. Digimizer programından elde edilen alan verilerine EK-4'te yer verilmiştir. Dolayısıyla DR UV-vis analizleri sonuçları da katalizörlerde meydana gelen renk değişimlerine paralel olarak monokromat türlerinin 48 saatte hazırlanan katalizörlerde daha fazla olduğunu desteklemektedir.

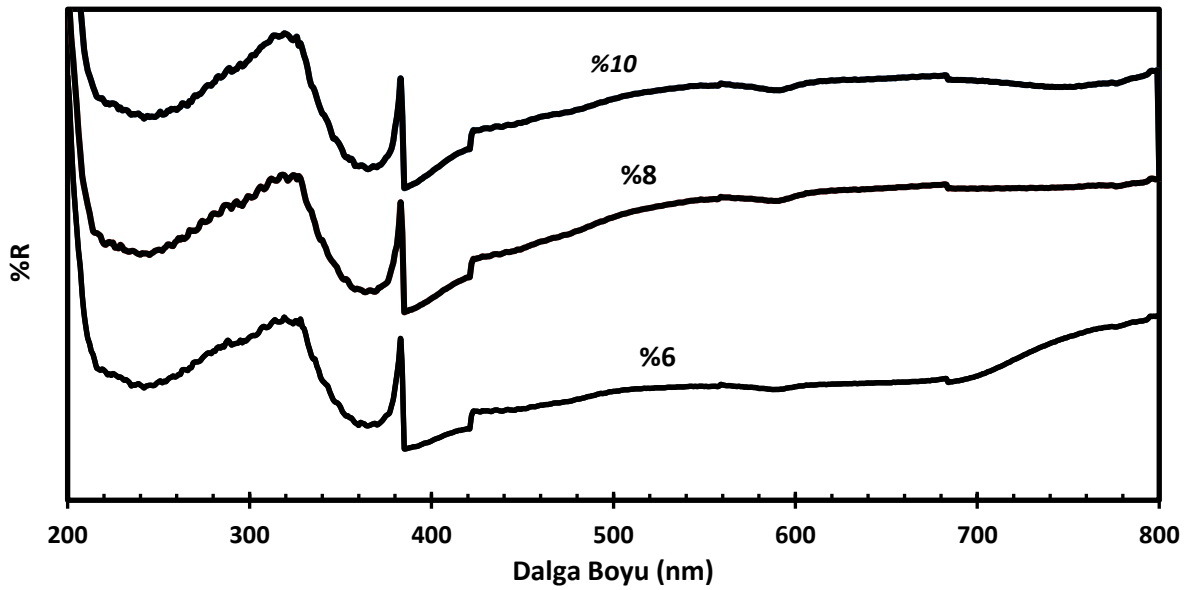
5.1.3. Katalizördeki kromat türlerine metal konsantrasyonu etkisinin incelendiği karakterizasyon çalışmaları

Çalışmada karıştırma süresi 48 saat olarak belirlendikten sonra metal konsantrasyonunun katalizör yapısındaki kromat türlerine etkisini incelemek amacıyla üç farklı metal konsantrasyonunda (Kütlece %6, %8 ve %10 Cr) çalışmalar yürütülmüştür. Yapıda bulunan monokromat miktarının artmasının izobütan dehidrojenasyon reaksiyonunun aktivitesini olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan krom oksit katalizörlerin aktivitesi doymamış redoks Cr^{+3} türlerinden kaynaklanmaktadır. Redoks Cr^{+3} türlerinin ise reaksiyon sırasında katalizörde başlangıçta bulunan Cr^{+6} formlarının indirgenmesi ile elde edildiği bilinmektedir [Kılıçarslan ve ark., 2014]. Sentezlenen farklı metal konsantrasyonundaki katalizörlerin hepsinde sarı renk gözlemlenmiştir. Ancak katalizörlerin sarı renk tonlarında belirgin bir farklılık kaydedilmemiştir. Krom konsantrasyonu, kütlece %6, %8 ve %10 olan 48 saat karıştırma süresinde hazırlanan katalizörlerin fotoğrafı Resim 5.4.'te yer almaktadır.



Resim 5.4. Farklı metal konsantrasyonlarında sentezlenen katalizörlerin fotoğrafı (Karıştırma süresi=48 saat, (a) kütlece %6 Cr, (b) kütlece %8 Cr, (c) kütlece %10 Cr)

48 saat karıştırma süresinde farklı krom konsantrasyonlarında hazırlanan reaksiyona girmemiş katalizörlerin DR-UV-vis analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.4'te analiz sonuçlarına yer verilmiştir.

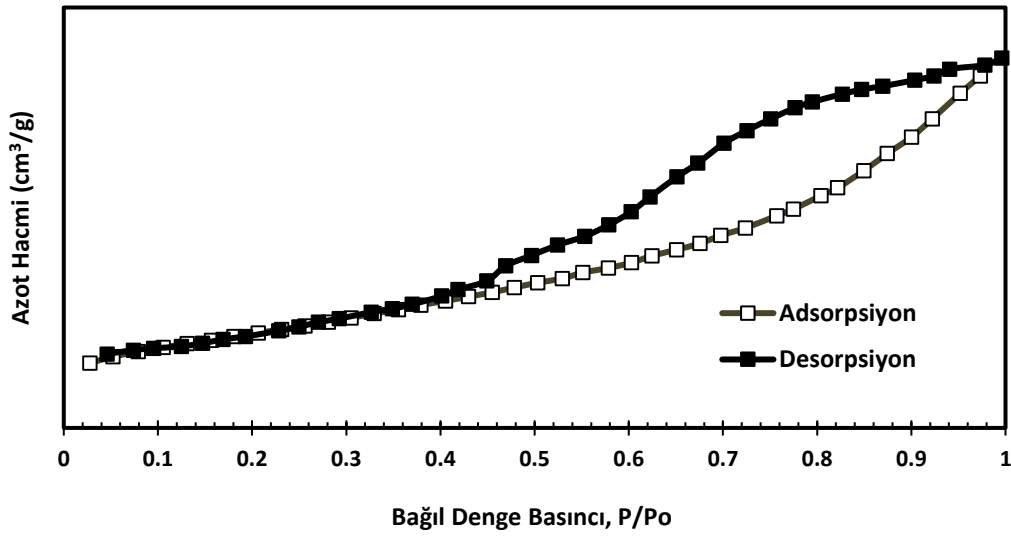


Şekil 5.4. Farklı metal konsantrasyonlarında hazırlanan katalizörlerin DR-UV-vis analizleri (Karıştırma süresi=48 saat)

DR-UV-vis analizleri ile farklı metal konsantrasyonunda sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Kalsinasyon sonrası, kütlece %6, %8 ve %10 krom içeren katalizörlerin kromatogramda verdiği pikler incelenmiştir. DR-UV-vis analizlerinde 320 nm bandında gözlemlenen pik dikromatlar içinde bulunan O-Cr(VI) bağlarından kaynaklı yük transferine dayanmaktadır (Kılıçarslan, Doğan ve Doğu, 2013). Monokromat yapısındaki O-Cr(VI) bağlarını ise 380 nm’de yer alan pikler göstermektedir. Polikromatlar içindeki O-Cr(VI) bağlarını ifade eden pikler 430nm’de yer almaktadır (Shee ve diğerleri, 2010). Tüm konsantrasyonlarda hazırlanan katalizörlerde monokromat piklerinin varlığı 380 nm’de görülmektedir. 320 nm bandında da dikromat pikleri yer almaktadır. Şekil 5.4’te 380 nm’de yer alan piklerin altında kalan alanların büyüklüğü Digimizer programı ile incelenmiştir. Kütlece %8 metal konsantrasyonuna sahip katalizörde monokromat miktarının, %6 ve %10 metal konsantrasyonuna sahip katalizörlerden fazla olduğu belirlenmiştir. En yüksek alan değerine sahip olan kütlece %8 krom içeren katalizörde monokromat miktarı, kütlece %6 krom içeren katalizördeki monokromat miktarından yaklaşık 1,2 kat, kütlece %10 krom içeren katalizörden 1,4 kat daha fazla olarak tespit edilmiştir. Alanlara dayalı verilere EK-4’te yer verilmiştir. Bu nedenle membran reaktörde yürütülen katalitik testlerde %8 metal konsantrasyonunda, 48 saat karıştırma süresinde sentezlenen katalizörler kullanılmıştır.

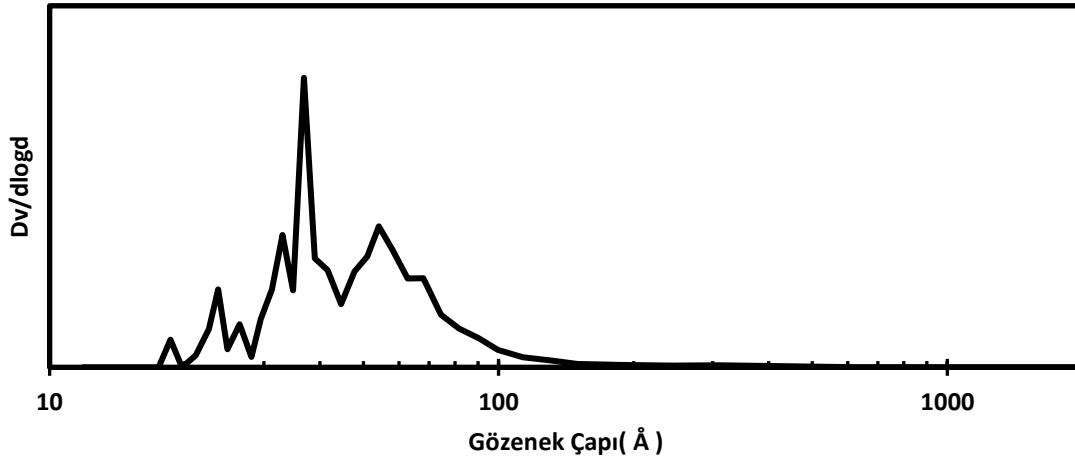
5.1.4. Reaksiyon öncesi katalizörlere ait karakterizasyon çalışmaları

Katalizörlerin sentezi sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla yapısında en fazla monokromat miktarı bulunan katalizör belirlenmiştir. Katalitik testlerde %8 metal konsantrasyonunda, 48 saat karıştırma süresinde sentezlenen katalizörün kullanılması kararlaştırılmıştır. Reaksiyon öncesi katalizörün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi oluşturulmuştur (Şekil 5.5).



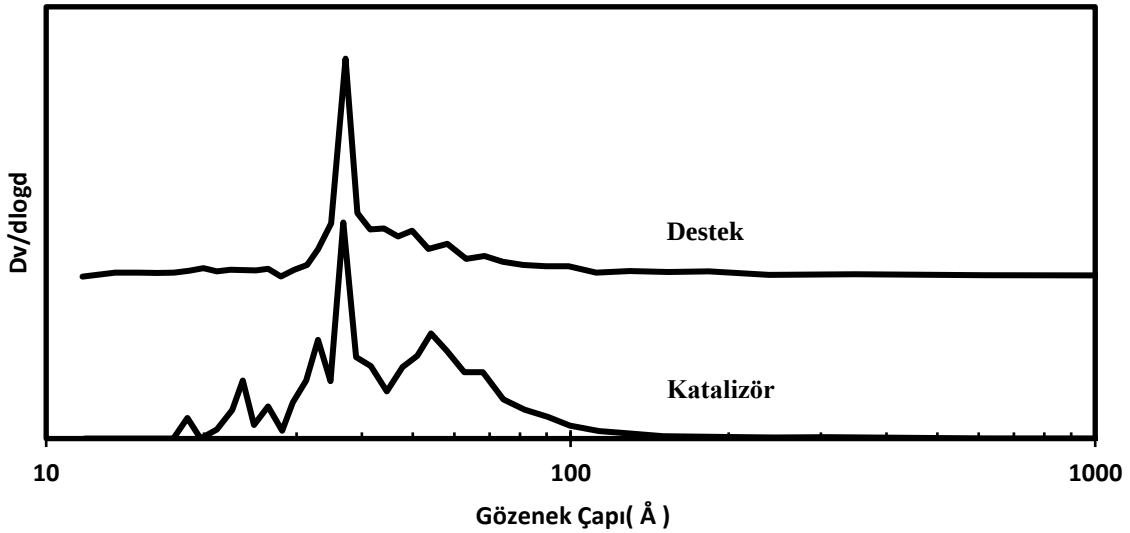
Şekil 5.5. Reaksiyon öncesi katalizöre ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr)

Şekil 5.5.'te histeresis oluşumu gözlemlenmiştir. İzotermin verileri EK-3'te yer almaktadır. Histeresis oluşumu katalizör yapısında mezogözeneklerin bulunduğu kanıtıdır. Şekil 5.6.'da ise kütlece %8 Cr içeren, 48 saat karıştırma süresinde hazırlanan katalizörün BJH yöntemi ile belirlenen gözenek çap dağılımı eğrisine yer verilmiştir.



Şekil 5.6. Reaksiyon öncesi katalizörün gözenek çap dağılım eğrisi (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr)

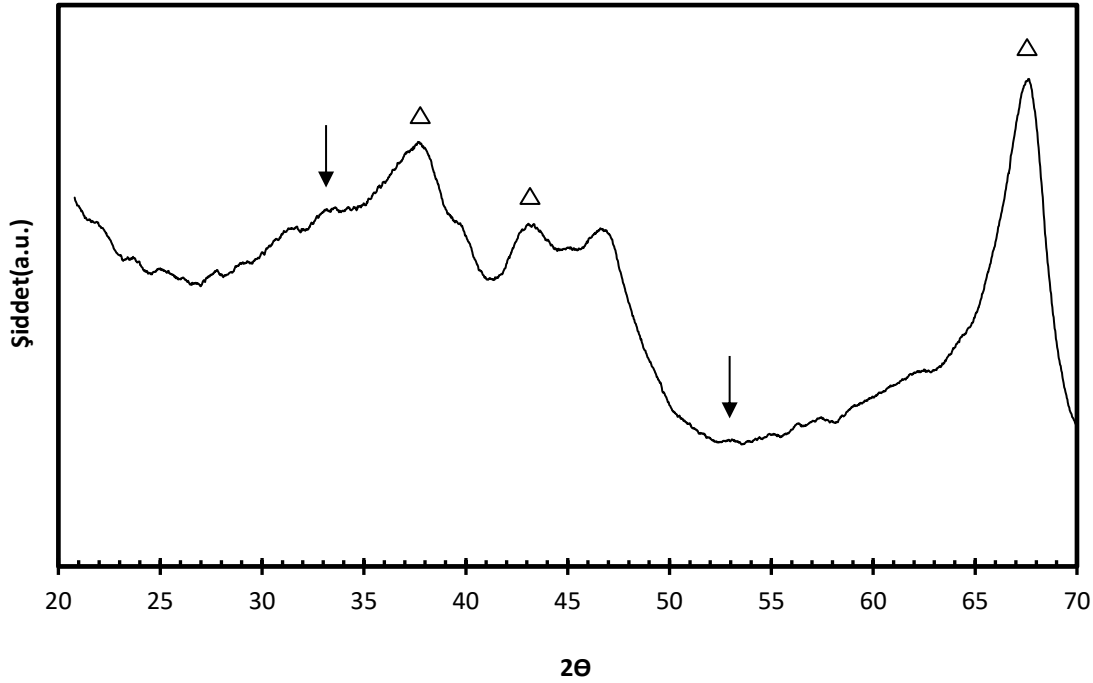
Şekil 5.6.'da yer alan katalizörün gözenek çap dağılımı eğrisinde ise 20-100 Å arasında bir mezogözenek dağılımı görülürken, 20 Å'dan küçük mikrogözeneklerin varlığı da görülmektedir. Reaksiyon öncesi katalizörde ortalama gözenek çapı 37 Å olarak tespit edilmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan alumina desteğin gözenek çap dağılım eğrisi ve hazırlanan katalizörün gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 5.7.'de birlikte verilmiştir.



Şekil 5.7. Alumina desteğin ve reaksiyon öncesi katalizörün gözenek çap dağılım eğrileri (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr)

Şekil 5.7.'de alumina desteğin ve sentezlenen katalizörün reaksiyon öncesi gözenek çap dağılım eğrilerinde mezogözeneklilik bölgesinde dağılım görülmektedir. 20 Å'dan küçük mikrogözeneklerin varlığı destekte daha az görülmektedir.

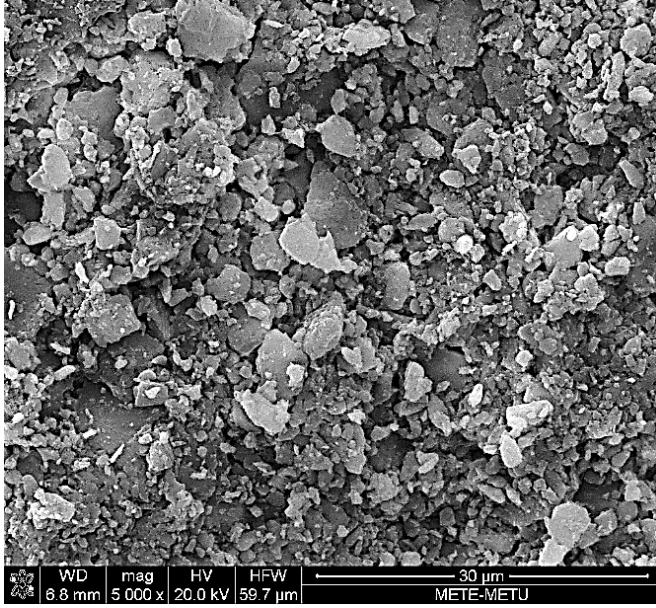
Reaksiyon öncesi katalizörün yapısındaki bileşenleri incelemek amacıyla XRD analizleri yürütülmüştür. Kütlece %8 Cr içeren, 48 saat karıştırma süresinde hazırlanan katalizörün XRD kırınım desenine Şekil 5.8.'de yer verilmiştir.



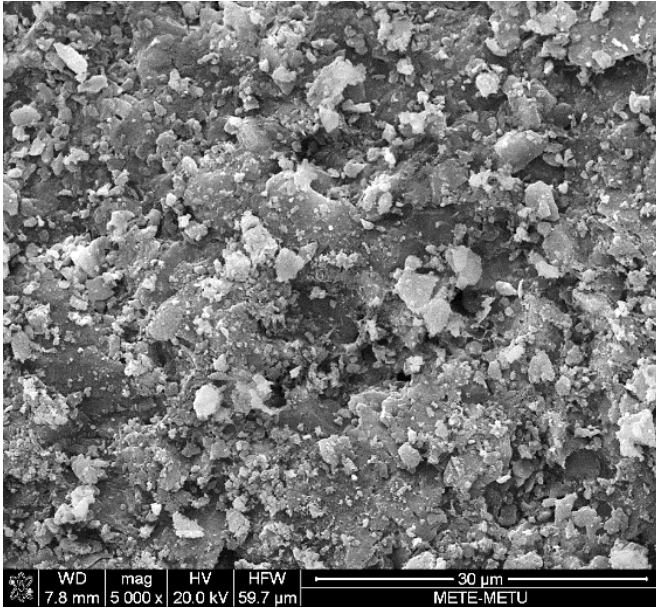
Şekil 5.8. Reaksiyon öncesi katalizörün XRD kırınım deseni (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr) (α -Cr₂O₃:↓, α -Al₂O₃:△)

XRD analizinde katalizörlerin yapısında bulunan krom oksit formlarından ancak α -Cr₂O₃ kristallerinin tespitinin mümkün olduğu bilinmektedir. α -Cr₂O₃ kristallerine ait en büyük karakteristik pikler $2\theta=32^\circ$, 52° 'de görülmektedir. Yapıda bulunan diğer krom oksit türleri çok küçük kristal yapıda olduklarından tespit edilememektedir (Kılıçarslan ve diğerleri, 2013). Alumina desteğe ait karakteristik pikler ise $2\theta=37^\circ$, 43° , ve 66° 'de görülmektedir (Cava ve diğerleri, 2005).

Kütlece %8 krom konsantrasyonunda 48 saat karıştırma süresinde 600°C 'de kuru hava ortamında kalsinasyon sonucu sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojisini araştırmak amacıyla SEM analizleri yürütülmüştür. Alumina desteğe ve reaksiyon öncesi katalizöre ait SEM fotoğrafları Resim 5.5' te verilmiştir.



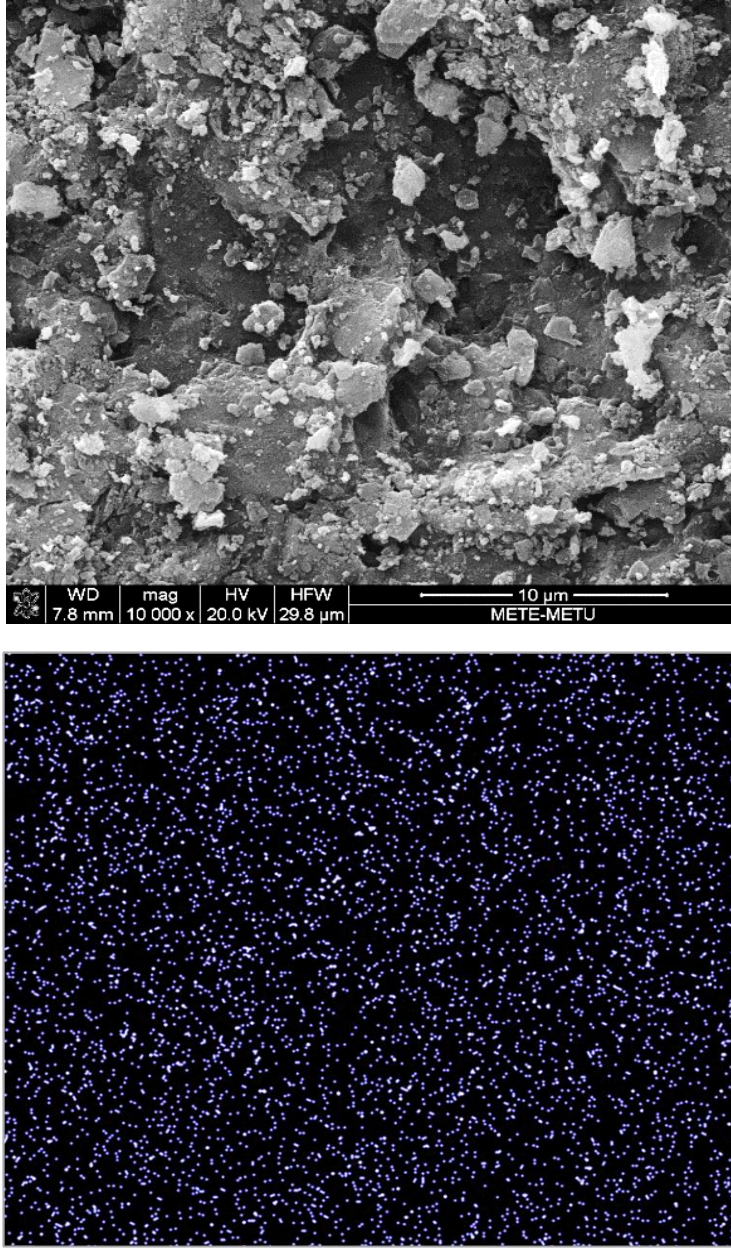
(a)



(b)

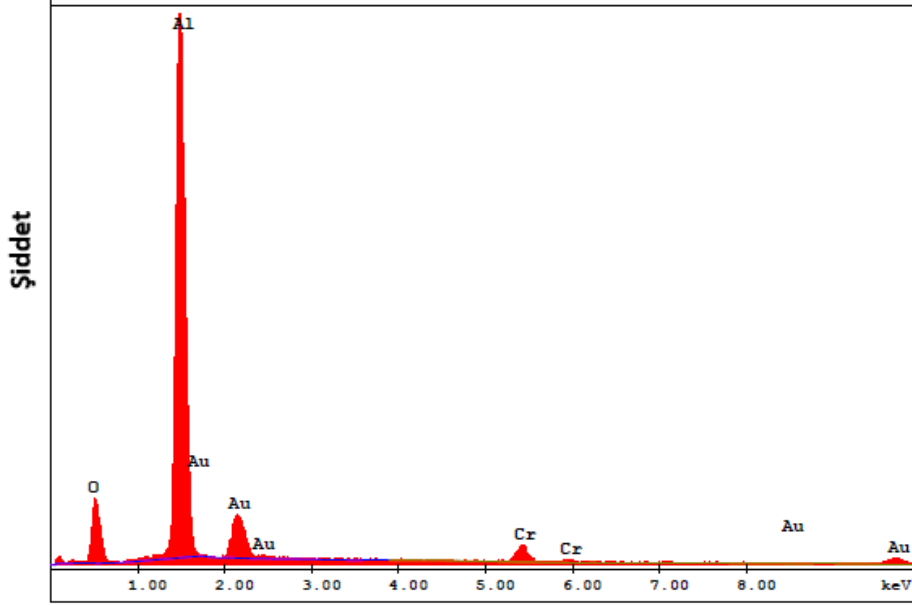
Resim 5.5. Alumina desteğin ve hazırlanan katalizörün reaksiyon öncesi SEM fotoğrafı (x5000) (a) alumina destek, (b) reaksiyon öncesi katalizör (Karıştırma süresi= 48 saat, kütlece %8 Cr)

Resim 5.5. incelendiğinde destek ve katalizör yüzey morfolojilerinde büyük bir farklılık görülmemektedir. Emdirme tekniğiyle sentezlenen katalizörde parlak bölgelerde CrO_x yapıları olduğu görülmektedir. Katalizör sentezi sonrası destek yapısının sıkılaştığı da görülmektedir. Reaksiyon öncesi katalizörde krom metalinin dağılımını incelemek amacıyla SEM/EDS analizleri ile haritalandırma çalışması yapılmıştır. Haritalandırma sonuçları Resim 5.6’ da görülmektedir.



Resim 5.6. Reaksiyon öncesi katalizörde krom metalinin dağılımı(x10000, SEM-EDS)
(Karıştırma süresi= 48 saat, kütlece %8 Cr)

Yapılan haritalandırma çalışmasında katalizörlerdeki krom dağılımının homojen olduğu görülmektedir. Haritalandırmada farklı büyüklükte noktaların tespit edilmesi kromat türlerinden kaynaklanmaktadır. Örneğin en küçük noktalarda monokromatlar bulunurken en büyüklerin inaktif Cr_2O_3 kristallerine ait olduğu düşünülmektedir. Hazırlanan katalizörün EDS spektrumu Şekil 5.9.'da yer almaktadır.



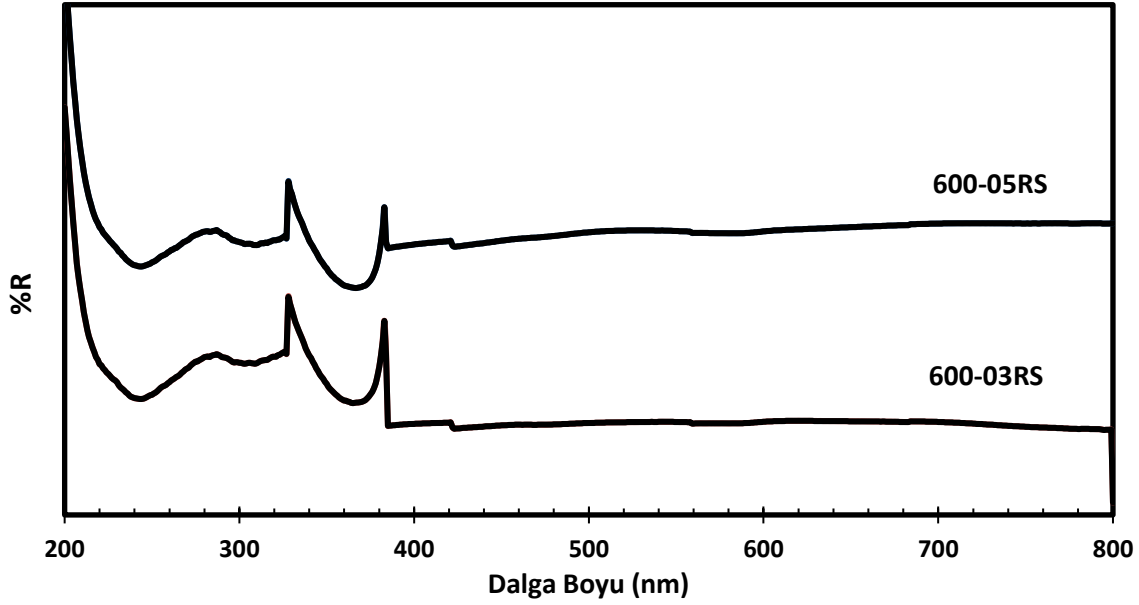
Şekil 5.9. Reaksiyon öncesi katalizöre ait EDS spektrumları (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr)

Şekil 5.9’da yer alan EDS spektrumunda katalizörlerin ana bileşenlerine ait krom ve alüminyum pikleri görülmektedir. Altın pikleri ise analizin yapılması için katalizörlerin kaplandığı malzemeyi ifade etmektedir. EDS analiz sonuçlarında reaksiyon öncesi katalizörde Cr/Al oranı (kütlece) 0,11 olarak hesaplanmıştır. Katalizör sentezi sırasında belirlenen miktarlara göre Cr/Al oranı ise yaklaşık 0,16 (kütlece) olarak belirlenmiştir. Analiz sonuçlarında belirlenen değerler ile sentez sırasında belirlenen kütlece oranların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Analiz ile belirlenen oranın az da olsa küçük görünmesi krom metalinin gözeneklerin içine yerleşerek analiz edilememiş olmasıyla açıklanabilir.

5.1.5. Reaksiyon sonrası katalizörlere ait karakterizasyon çalışmaları

Bu bölümde membran reaktörde yürütülen reaksiyon çalışmalarında kullanılan katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir. Reaksiyon çalışmalarında sıcaklık etkisi 550°C ve 600°C’de araştırılmıştır. Reaksiyonda dönüşüm ve seçicilik değerlerinin 600°C’de daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar yürütülen katalitik test çalışmalarında değerlendirmeleriyle beraber sunulmuştur. Belirlenen reaksiyon sıcaklığında iki farklı boş kolon hızında (WHSV=0,3 saat⁻¹ (600-03RS) ve WHSV=0,5 saat⁻¹ (600-05RS)) reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür. Bu bölümde her iki reaksiyon şartında yürütülen deneylerdeki katalizörlerin karakterizasyon çalışmasına ait sonuçlara yer

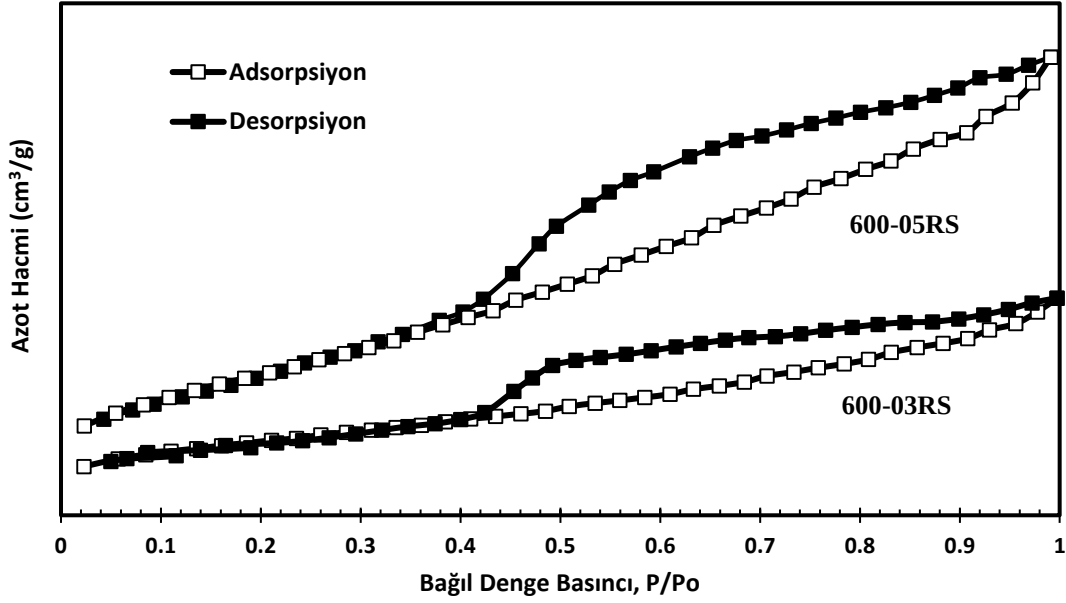
verilmiştir. DR-UV-vis analizlerinin sonuçları Şekil 5.10.'da yer almaktadır.



Şekil 5.10. Reaksiyon sonrası katalizörlerin DR-UV-vis analiz sonuçları

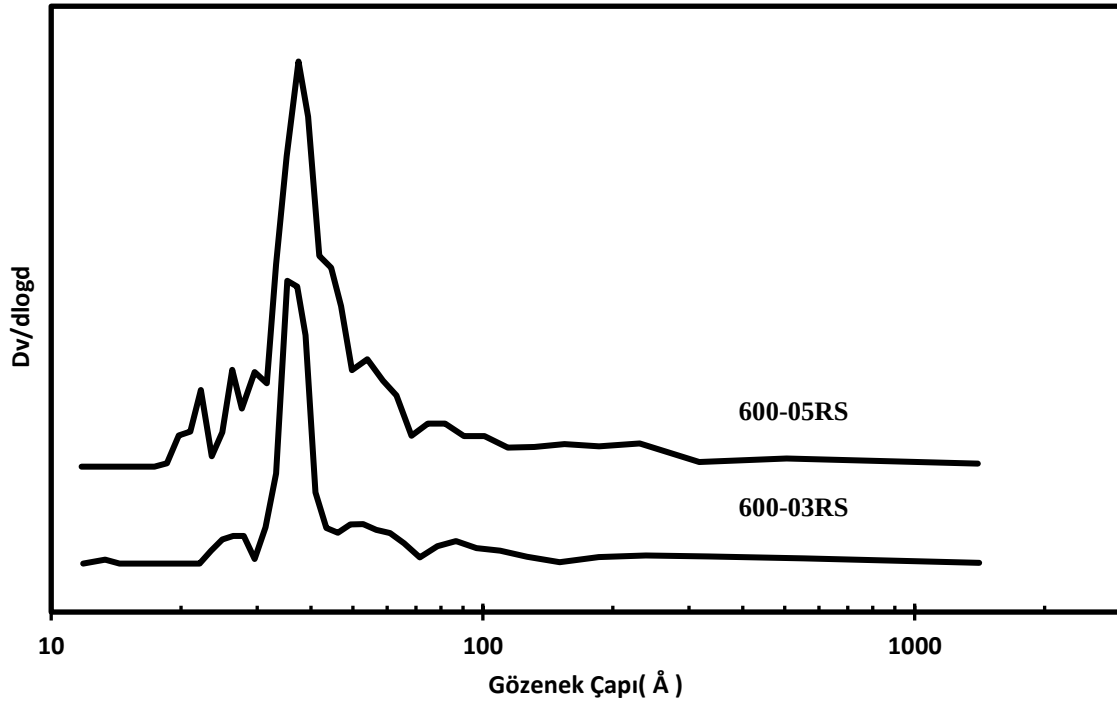
Literatürde yürütülen bir çalışma katalizör yapısında bulunan monokromatların izobütan dehidrojenasyon reaksiyonunun aktivitesini olumlu yönde etkilediğini göstermiştir (Kılıçarslan ve diğerleri, 2013). Dehidrojenasyon reaksiyonlarında krom oksit katalizörlerinin aktivitesi yapıda bulunan redoks Cr^{+3} türlerinden kaynaklanmaktadır. Cr^{+3} türleri katalizörün yapısında başlangıçta bulunan Cr^{+6} formlarının reaksiyon sırasında indirgenmesi ile elde edilmektedir. Şekil 5.10. incelendiğinde monokromat miktarı en fazla 600-03RS katalizöründe görülmektedir. Bu durum boş kolon hızının $0,3\text{saat}^{-1}$ olduğu deney şartlarında monokromat yapıların daha fazla korunduğunu göstermektedir. 380 nm'de piklerin altında kalan alanların büyüklüğü Digimizer programı ile incelenmiştir. 600-03RS katalizöründe 380 nm'de bulunan monokromat piklerinin altında kalan alan, 600-05RS katalizöründen 5,7 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Digimizer programından elde edilen alan verilerine EK-4'te yer verilmiştir.

600°C’de gerçekleştirilen reaksiyon sonrası katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri yürütülmüştür. Elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine Şekil 5.11.’de yer verilmiştir.



Şekil 5.11. Reaksiyon sonrası katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (T=600°C)

Reaksiyon öncesi katalizörde görülen histerisis yapı, reaksiyon sonrası katalizörlerde de görülmektedir. Reaksiyon sonrasında katalizörlerin mezogözenek ve mikrogözeneklerin bir arada yer aldığı durumu karakterize eden IV. tip adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir. Şekil 5.12’de reaksiyon sonrası katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri görülmektedir.



Şekil 5.12. Reaksiyon sonrası katalizörlerinin gözenek çap dağılım eğrileri (T=600°C)

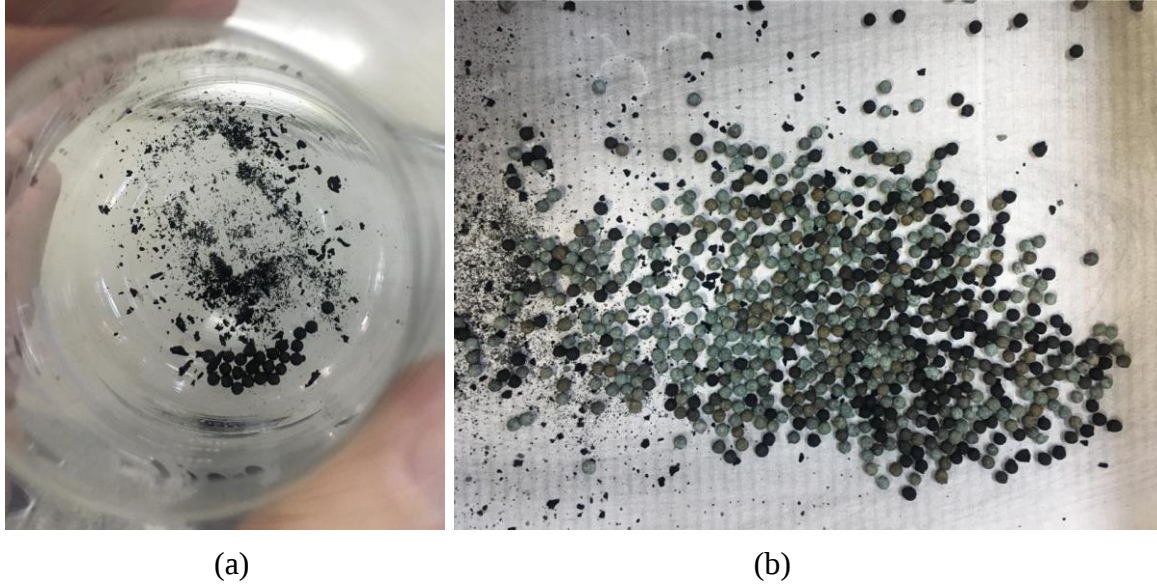
Şekil 5.12’den her iki katalizörde de 20-100 Å arasında bir mezogözenek dağılımı olduğu görülmektedir. 600-05RS numunesinde azda olsa mikrogözeneklilik gözlemlenmektedir. Reaksiyon sonrası 600-05RS katalizörlerinde daha geniş bir gözenek çap dağılım eğrisinin oluştuğu görülmektedir.

Fizisorpsiyon cihazından elde edilen veriler ile belirlenen reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası katalizörlerin ortalama gözenek çapları ve yüzey alanı değerleri Çizelge 5.1.’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin ortalama gözenek çapları ve Tek Nokta BET yüzey alanları

	<i>Ortalama Gözenek Çapı(Å)</i>	<i>Tek Nokta BET Yüzey Alanı(m²/g)</i>
<i>Reaksiyon Öncesi</i>	37	280
600-03RS	37	122
600-05RS	37	247

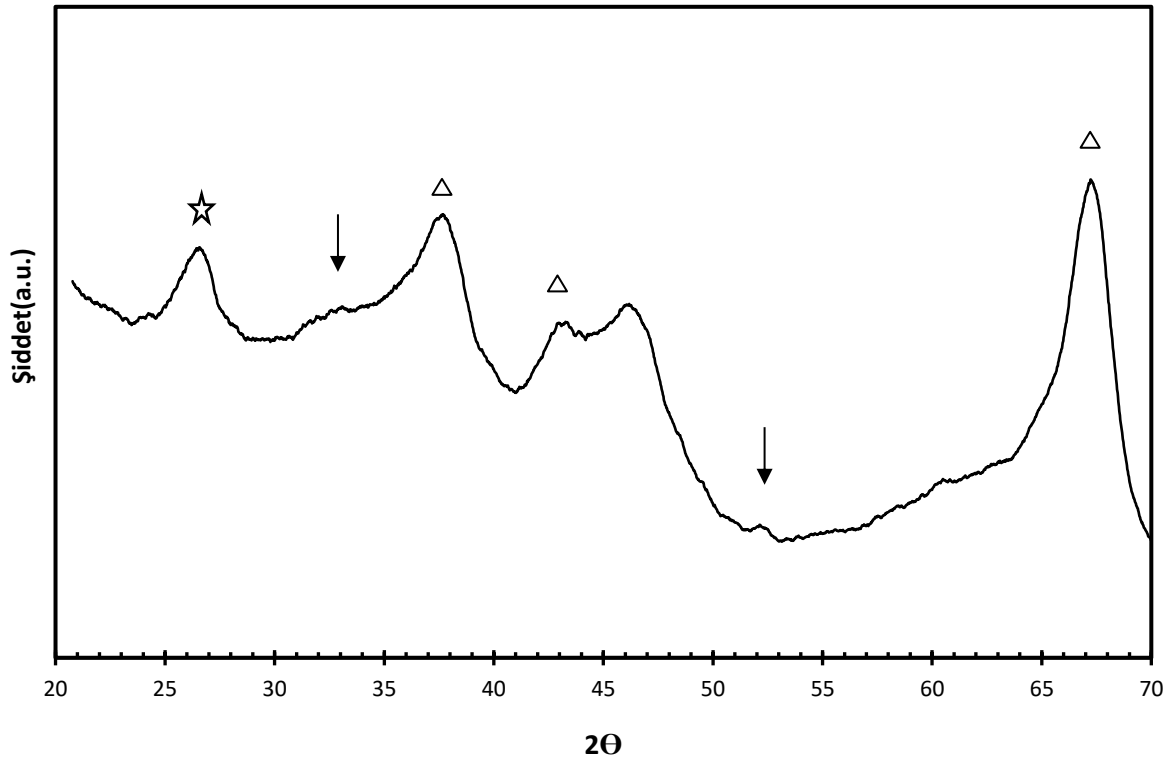
Çizelge 5.1.'te reaksiyon öncesinde ve sonrasında katalizörlerin ortalama gözenek çaplarının aynı kaldığı görülmektedir. Yüzey alanı değerleri reaksiyon öncesi ve 600-05RS katalizörlerinde yakinken, 600-03RS katalizöründe yüzey alanı reaksiyon öncesine göre yaklaşık %44 azalmıştır. Reaksiyon sonrası gözlemlenen renk 600-03RS katalizöründe karbon birikiminin fazla olduğunu düşündürmüştür. Reaksiyon sonrası membran reaktörden çıkarılan katalizörlerin fotoğraflarına Resim 5.7.'de yer verilmiştir.



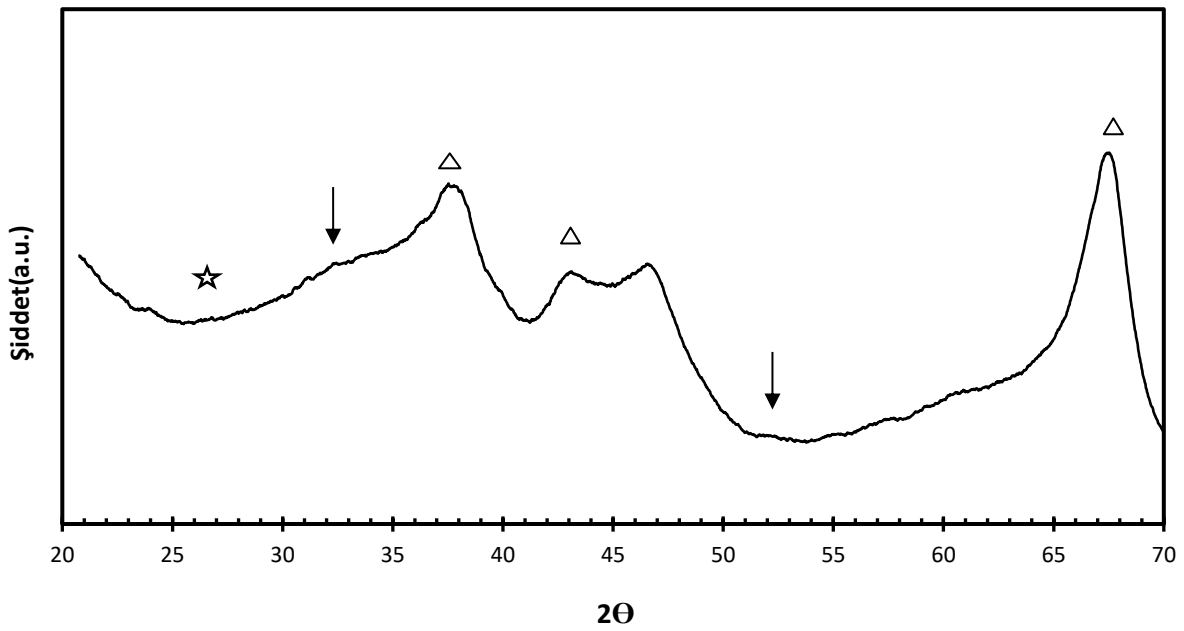
Resim 5.7. Reaksiyon sonrası katalizörlerin fotoğrafları (a) 600-03RS, (b) 600-05RS

Cr temelli katalizörlerde yüzeyde karbon birikiminin renk değişimine (siyahlaşmaya) neden olduğu bilinmektedir (Wegrzyniak ve diğerleri, 2017). 600-03RS katalizörü membran reaktörden çıkartıldığında katalizörün tamamında siyah renk gözlemlenmiştir. 600-05RS katalizöründe ise membran olmayan bölgeden çıkarılan katalizörler siyah iken diğer bölgedekilerin yeşil renkte olduğu tespit edilmiştir. Siyah rengin katalizör üzerinde karbon birikiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Boş kolon hızının $0,3 \text{ saat}^{-1}$ olduğu deneylerde katalizörde karbon birikiminin daha belirgin olduğu görülmektedir.

Reaksiyon sonrası katalizör yapısındaki bileşenlerin incelenmesi amacıyla XRD analizleri yürütülmüştür. XRD kırınım desenleri Şekil 5.13. ve Şekil 5.14.'te sırasıyla 600-03RS ve 600-05RS katalizörleri için verilmiştir.



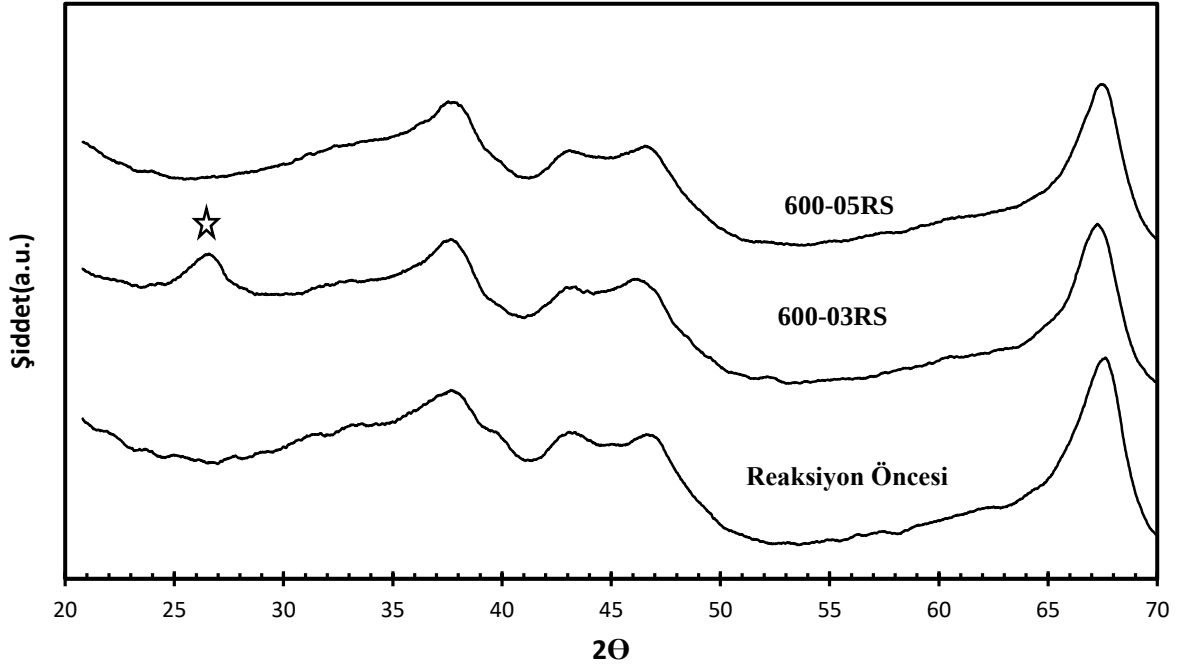
Şekil 5.13. Reaksiyon sonrası 600-03RS katalizörünün XRD kırınım deseni (WHSV=0,3 saat⁻¹) (C:☆, α -Cr₂O₃:↓, α -Al₂O₃:Δ)



Şekil 5.14. Reaksiyon sonrası 600-05RS katalizörünün XRD kırınım deseni (WHSV=0,5 saat⁻¹) (C:☆, α -Cr₂O₃:↓, α -Al₂O₃:Δ)

İnaktif α -Cr₂O₃ kristallerine ait karakteristik pikler $2\theta=32^\circ$, 52° 'de görülmektedir. Şekil 5.14 ve Şekil 5.15 karşılaştırıldığında 52° 'deki α -Cr₂O₃ ait pikin 600-03RS katalizöründe daha

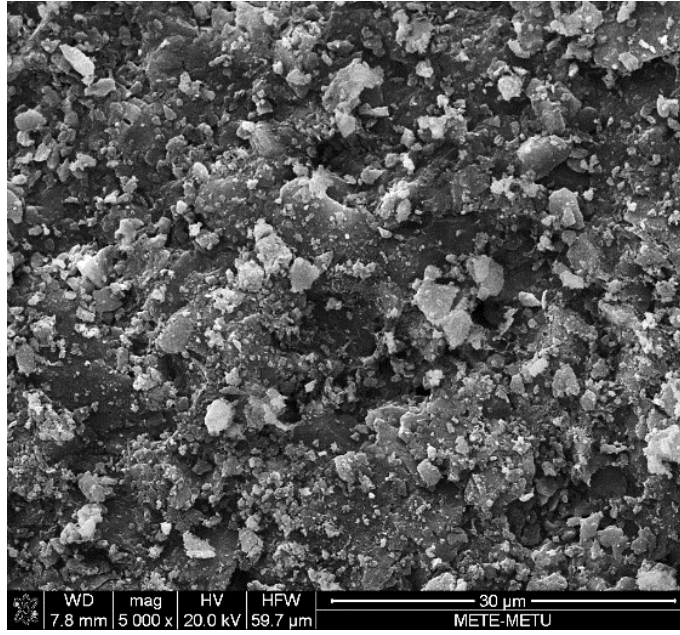
şiddetli olduğu görülmektedir. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin XRD kırınım desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.15.'te yer almaktadır.



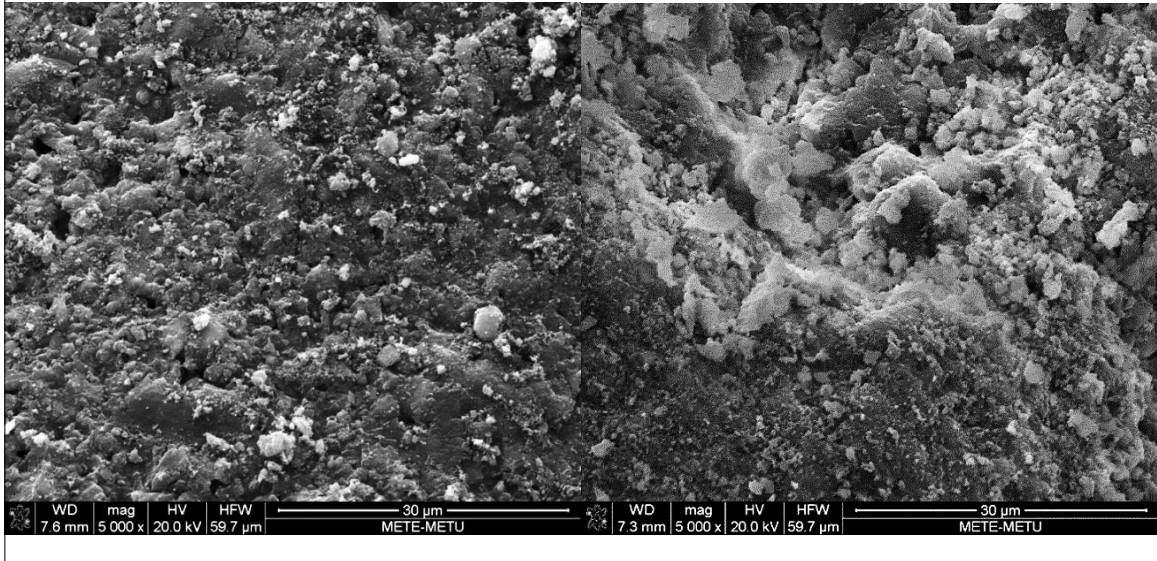
Şekil 5.15. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin XRD kırınım desenleri(C:☆)

Şekil 5.15'te, 600-03RS katalizöründe $2\theta=25,1^\circ$ 'de yer alan pik yapıda karbon birikiminin göstergesidir. Bu pik karbon için spesifik olarak tanımlanmaktadır (Kashiwaya, 2010). XRD kırınım desenlerine ait sonuçların, reaktörden çıkartılan katalizörlerin rengi ile ilgili yorumları desteklediği görülmektedir.

Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlere ait SEM görüntüleri Resim 5.8' de yer almaktadır.



(a)



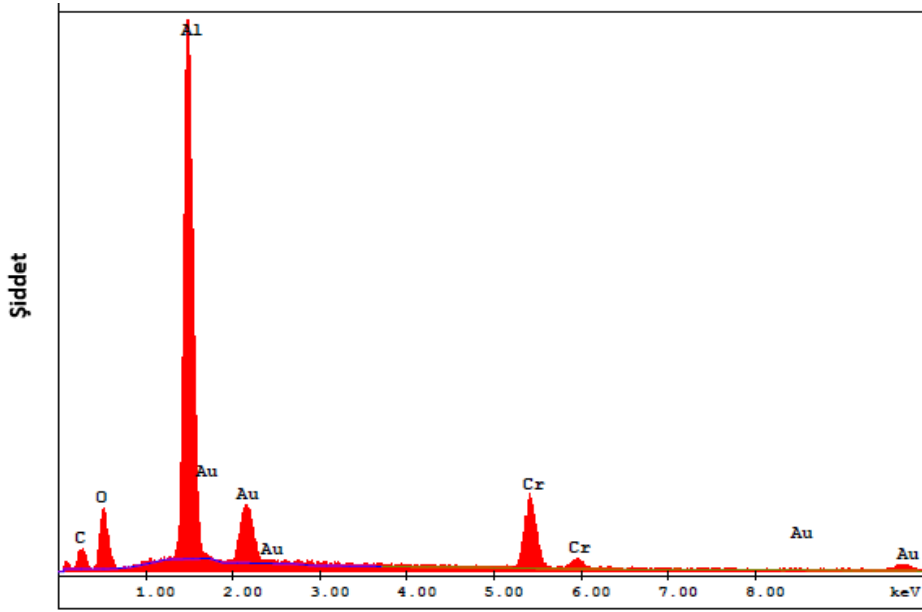
(b)

(c)

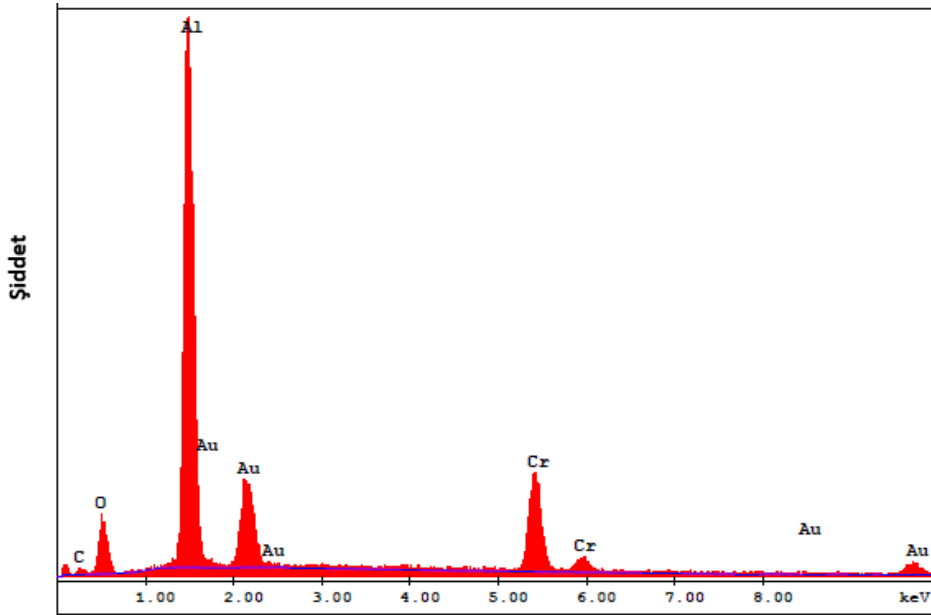
Resim 5.8. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin SEM fotoğrafları (x5000) (a) Reaksiyon öncesi, (b) 600-03RS, (c) 600-05RS

Resim 5.8. yer alan aynı ölçekte görüntülenen SEM fotoğrafları incelendiğinde, katalizörlerde alumina desteğin üzerinde parlak bölgelerde CrO_x yapıları olduğu görülmektedir. Reaksiyon sonrası 600-05RS katalizöründe parlak bölgeler daha belirgin gözlenirken, 600-03RS katalizöründe parlak bölgelerin belirginliği daha azdır. Reaksiyon sonrası 600-03RS katalizöründe karbon birikiminin gözenekleri ve metalleri kapadığı görülmektedir.

Sentezlenen katalizörlere ait EDS spektrumları Şekil 5.16. ve 5.17’de yer almaktadır.



Şekil 5.16. Reaksiyon sonrası katalizöre ait EDS spektrumları (600-03RS)



Şekil 5.17. Reaksiyon sonrası katalizöre ait EDS spektrumları (600-05RS)

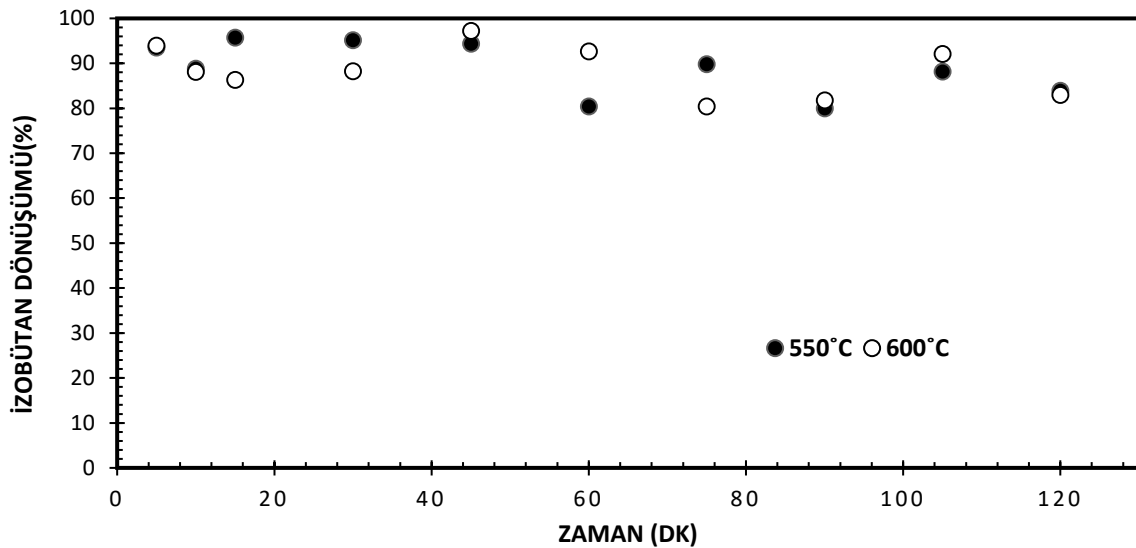
EDS spektrumlarında katalizörlerin ana bileşenlerine ait krom ve alüminyum pikleri görülmektedir. Altın pikleri ise analizin yapılması için katalizörlerin kaplandığı malzemeyi ifade etmektedir. Reaksiyon sonrası katalizörlerde karbon pikleri görülmektedir. 600-03RS katalizörlerinde karbon miktarının 600-05RS katalizöründe gözlenen miktardan yaklaşık üç kat fazla olduğu belirlenmiştir (EK-4.). EDS analizi sonuçları, XRD analiz sonuçlarıyla ve reaktör çıkışı gözlenen katalizör renkleriyle uyumludur.

5.2. Membran Reaktörde Katalitik Test Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin katalitik testleri membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. İzobütan dehidrojenasyonun incelendiği testlerde 20 g CrO_x/alumina katalizör kullanılırken, sisteme saf izobütan beslenmiştir. Testler 2 saat boyunca atmosferik basınçta yürütülmüştür. Seçilen reaktör sıcaklığında, iki farklı boş kolon hızında (WHSV=0,3 saat⁻¹ ve 0,5 saat⁻¹) reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaktör çıkışından alınan gaz numuneler gaz kromatografisi (GC) cihazında analiz edilmiştir. GC analizlerinden elde edilen sonuçlarla izobütan dönüşüm değerleri ve ürünlerin seçicilik değerlerinin belirlenmesi ile ilgili hesaplamalar EK 5.'te sunulmuştur. Aşağıdaki alt bölümlerde katalitik test çalışmasına ait sonuçlar değerlendirmeleriyle birlikte sunulmuştur.

5.2.1. Reaktör Sıcaklığının Dönüşüm ve Seçiciliğe Etkisi

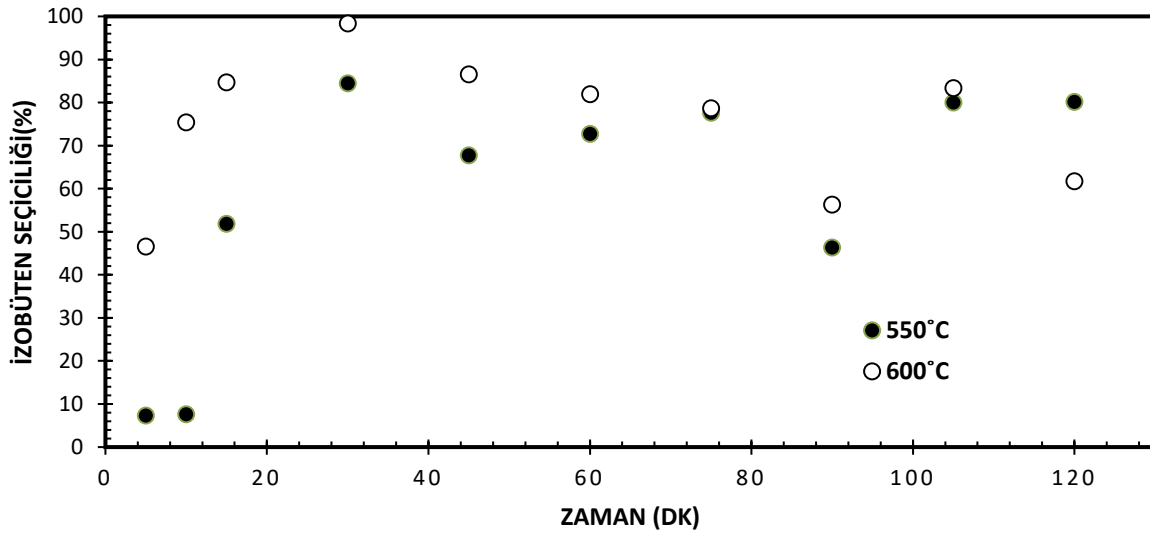
Katalitik testler Pd bazlı membran tüp içeren reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaktör sıcaklığının izobütan dönüşümü ve izobütan seçiciliğine etkisi incelenmiş ve sonuçlar değerlendirmeleriyle beraber bu bölümde sunulmuştur. Reaktör sıcaklığının parametre olarak incelendiği çalışmalarda besleme akımı olarak saf izobütan beslemesi (40 mL/dakika) kullanılmıştır. Katalitik testler, 550°C ve 600°C reaktör sıcaklıklarında 2 saat süresince devam ettirilmiştir. Şekil 5.18.'de reaksiyon süresince izobütan dönüşüm değerlerinin değişimi görülmektedir.



Şekil 5.18. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen izobütan dönüşüm değerleri (WHSV=0,3 saat⁻¹, kütlece %8 Cr)

İki farklı sıcaklıkta yürütülen deneylerde izobütan dönüşüm değerleri arasında belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. 550°C ve 600°C’de yürütülen testlerde izobütan dönüşümlerinin %90 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Membran reaktörlerde gerçekleştirilen izobütan dehidrojenasyonunda ortamdan H₂’nin uzaklaştırılarak denge sınırlamasının aşıldığı, böylelikle reaksiyonda daha yüksek dönüşümlere ulaşıldığı bilinmektedir. Membran reaktörlerde dönüşüm değerleri konvansiyonel reaktörlerden daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir (Dangwal ve diğerleri, 2019). 550°C ve 600°C’de saf izobütan beslemesi ile atmosferik basınçta belirlenen denge dönüşüm değerleri sırasıyla %53 ve %73 olarak belirlenmiştir (Çetinyokuş ve diğerleri, 2014). Görüldüğü gibi her iki reaktör sıcaklığında yürütülen çalışmada membran kullanımı ile denge sınırlaması aşılmıştır.

Şekil 5.19.’da farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen izobütan seçicilik değerleri verilmiştir.



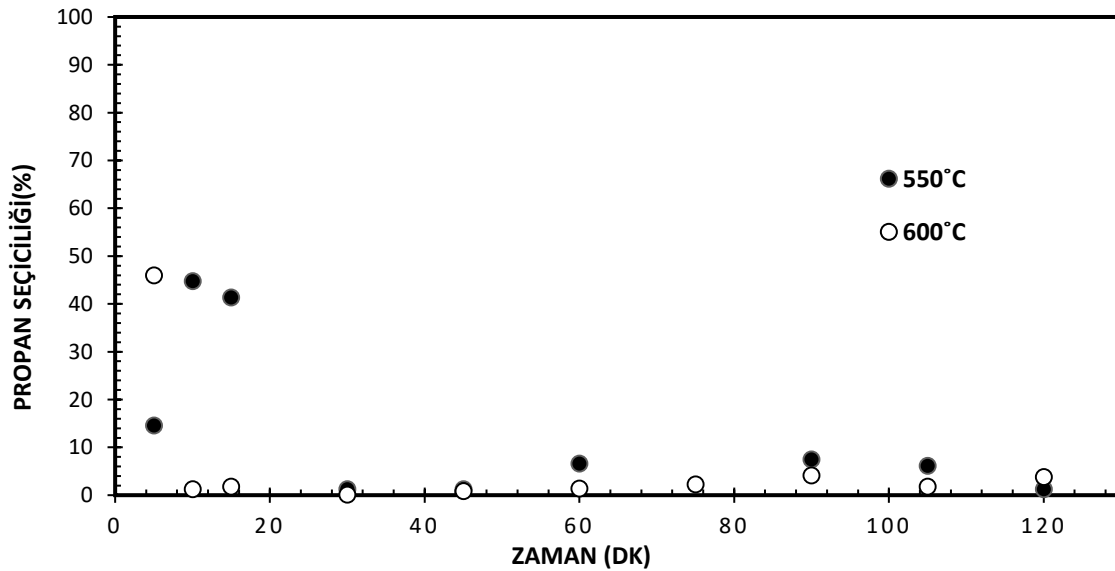
Şekil 5.19. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen izobütan seçicilik değerleri (WHSV=0,3 saat⁻¹, kütlece %8 Cr)

Şekil 5.19.’dan görüldüğü gibi izobütan seçicilik değerleri reaktör sıcaklığının 600°C olduğu reaksiyon uygulamasında, 550°C yürütülen çalışmaya göre daha yüksek görülmektedir. Her iki reaktör sıcaklığında ilk 30 dakika boyunca yükselen seçicilik değerleri bu dakikadan sonra azalma göstermektedir.

İzobütan dehidrojenasyonunda saf izobütan besleme akımı olarak kullanıldığında görülmesi muhtemel yan reaksiyonlar ana reaksiyonla birlikte aşağıda görülmektedir.

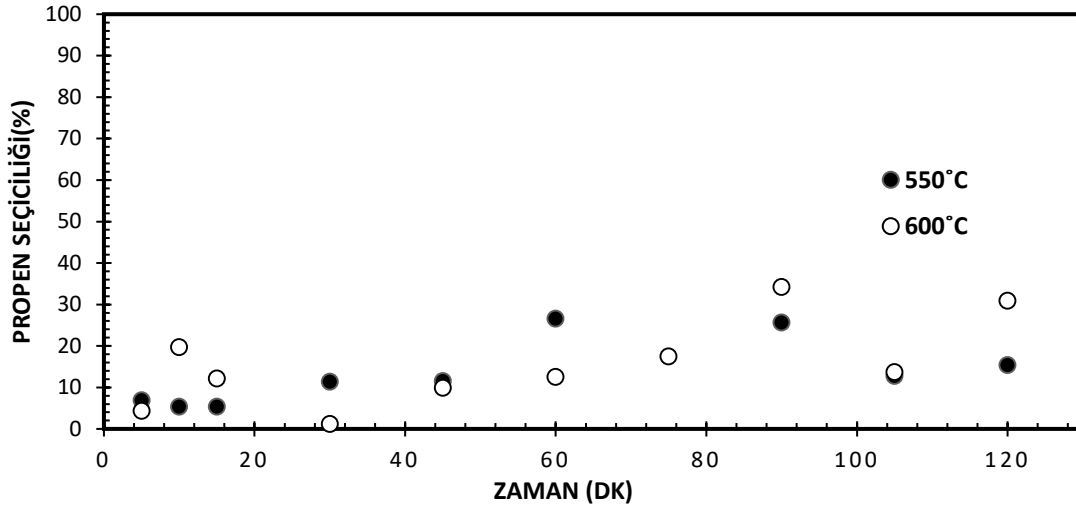
Ana Reaksiyon
$i-C_4H_{10} \rightleftharpoons i-C_4H_8 + H_2$
Yan Reaksiyonlar
$i-C_4H_{10} + H_2 \rightleftharpoons i-C_3H_8 + CH_4 \dots (1)$
$i-C_4H_{10} \rightleftharpoons i-C_3H_6 + CH_4 \dots (2)$

Literatürde yüksek reaktör sıcaklıklarında yan reaksiyonların oluştuğu gösterilmiştir. Yan reaksiyonlarda ağırlıklı olarak 1. ve 2. yan reaksiyonların ürünleri metan, propen ve propan gözlemlenmektedir (Wang ve diğerleri, 2014). Yürütülen çalışmada yan reaksiyonların oluşumunu incelemek amacıyla propen, propan, metan seçicilikleri incelenmiş ve sonuçları değerlendirilmiştir. Şekil 5.20.'de reaksiyon süresince propan seçicilik değerlerinin değişimi görülmektedir.



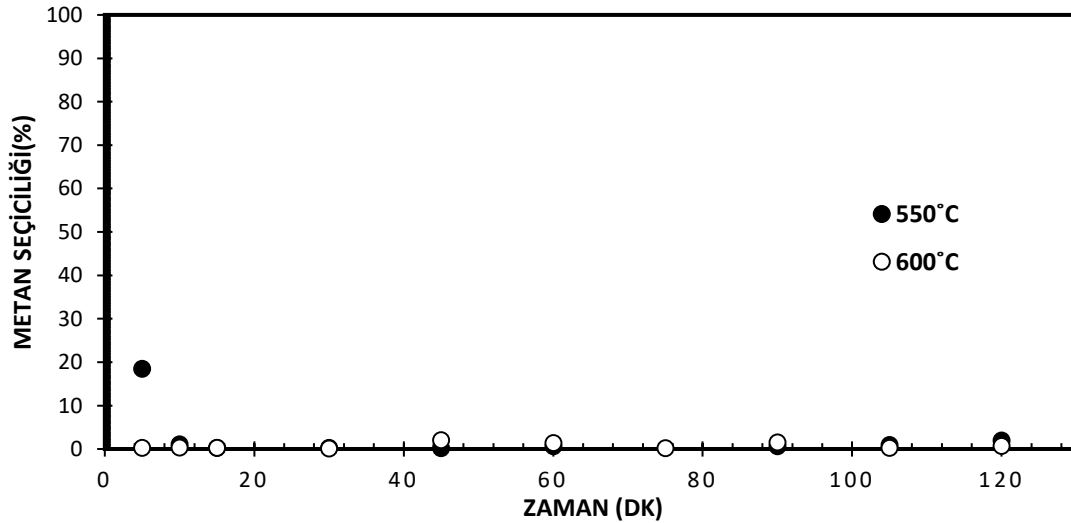
Şekil 5.20. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen propan seçicilik değerleri (WHSV=0,3 saat⁻¹, kütlece %8 Cr)

Şekil 5.20.'de, 600°C'de 1. yan reaksiyon ürünü propanın reaksiyon başlangıcında yüksek bir seçicilik (yaklaşık %45) gösterdiği, 5. dakikadan sonra ise seçicilik değerinin hızla düştüğü gözlemlenmektedir. 550°C'deki ise propan oluşumu yaklaşık 20. dakikadan sonra azalmaktadır. Reaksiyonun ilerleyen bölümlerinde her iki reaktör sıcaklığında da %8 değerini geçmeyen propan seçicilikleri gözlenmiştir. Propen seçiciliğinin reaksiyon boyunca değişimine Şekil 5.21.'de yer verilmiştir.



Şekil 5.21. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen propen seçicilik değerleri (WHSV=0,3 saat⁻¹, kütlece %8 Cr)

550°C ve 600°C'de yürütülen katalitik testlerde propen seçiciliğinin reaksiyonun ilerlemesi ile özellikle 80. dakikaya kadar arttığı görülmektedir. Reaksiyonun sonlarına doğru 600°C'de yürütülen deneyde artışın devam etmesine rağmen 550°C'deki uygulamada düşüş eğilimi görülmektedir. Şekil 5.21. her iki reaktör sıcaklığında da izobütanın parçalanma reaksiyonunun (2. yan reaksiyon) önemli ölçüde gerçekleştiğini göstermektedir. Reaksiyon süresince izlenen metan seçicilik değerleri Şekil 5.22.'de verilmiştir.



Şekil 5.22. Farklı reaktör sıcaklıklarında belirlenen metan seçicilik değerleri (WHSV=0,3 saat⁻¹, kütlece %8 Cr)

Literatürde yürütülen çalışmalarda 450°C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında C oluşum reaksiyonlarının da gerçekleşebileceği belirtilmiştir. Ortamda bulunan izobüten, propen ve

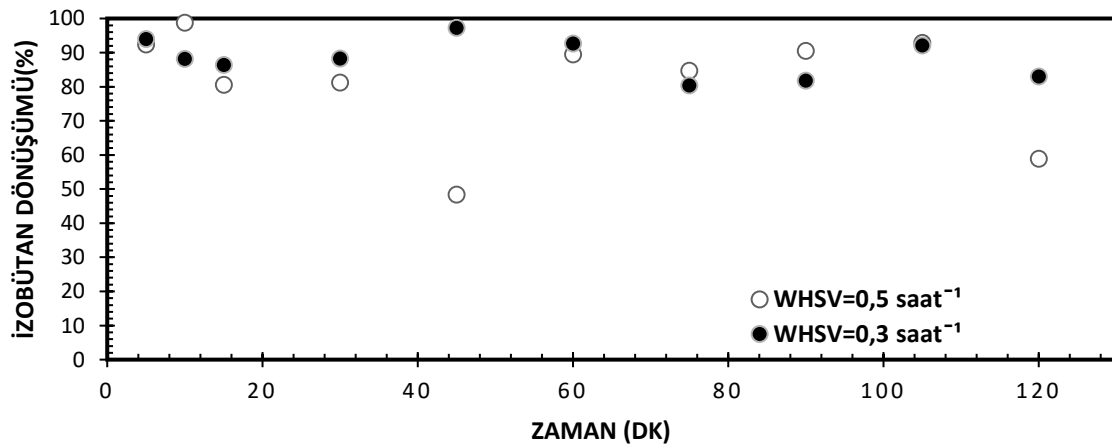
metanın parçalanmasıyla (3), (4) ve (5). reaksiyonlarının gözlenebileceği belirtilmektedir (Doğan, Çetinyokuş ve Kırıcı, 2017).

C Oluşum Reaksiyonları	
$i-C_4H_8 \rightleftharpoons 4C + 4H_2 \dots\dots\dots (3)$	
$i-C_3H_6 \rightleftharpoons 3C + 3H_2 \dots\dots\dots (4)$	
$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2 \dots\dots\dots (5)$	

Metan seçiciliğinin 550°C ve 600°C’de sıfıra yakın olduğu Şekil 5.23’te görülmektedir (550°C’deki çalışmada 5. dakikada belirlenen seçicilik dışında). Metan seçicilikleri incelendiğinde farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlarda metanın parçalanarak C oluşumuna neden olduğu görülmektedir. Karakterizasyon çalışmalarına ait sonuçlar da reaksiyon sonrası katalizörler üzerinde C oluşumunu desteklemektedir.

5.2.2. Farklı boş kolon hızı (WHSV) değerlerinin dönüşüm ve seçiciliğe etkisi

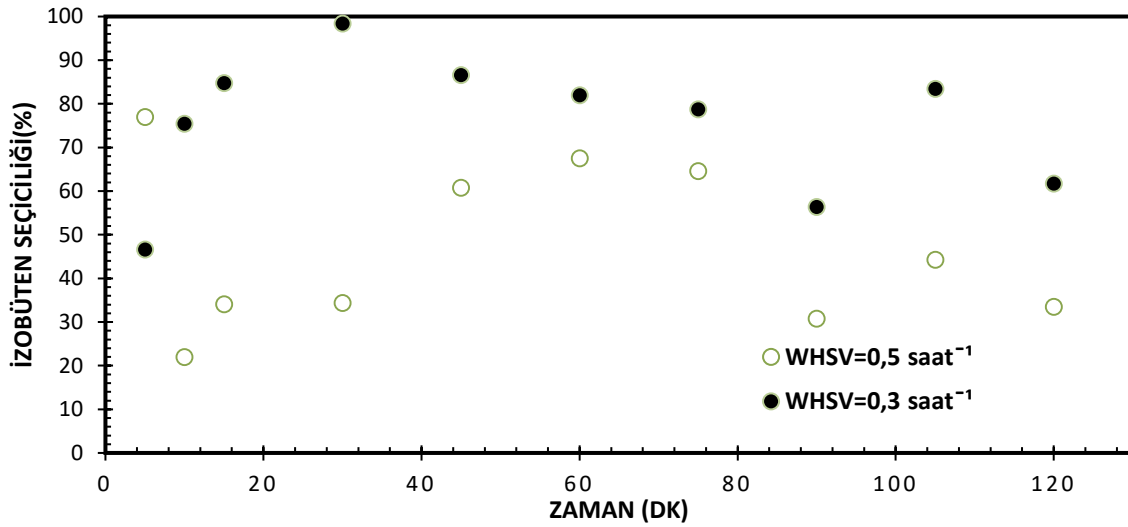
Farklı reaktör sıcaklıklarında yürütülen çalışmalarda en yüksek izobütan dönüşüm ve izobütan seçicilik değerleri 600°C’de gözlenmiştir. Reaktör sıcaklığı 600°C’de sabit tutulurken iki farklı WHSV (weight hourly space velocity) değerinde katalitik testler gerçekleştirilmiştir. Saf izobütan beslemesi 40 mL/dk (WHSV=0,3 saat⁻¹) ve 76 mL/dk (WHSV=0,5 saat⁻¹) olacak şekilde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. İki farklı boş kolon hızında yürütülen deneylerde reaksiyon süresince izobütan dönüşüm değerlerinin değişimi Şekil 5.23.’te verilmiştir.



Şekil 5.23. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen izobütan dönüşüm değerleri (T=600° C, kütlece %8 Cr)

Şekil 5.23.'te her iki boş kolon hızında yürütülen reaksiyonlar sonucu belirlenen dönüşüm değerlerinin birbirine yakın ve %90 civarında olduğu görülmektedir. Alıkonma süresi yüksek olan reaksiyon çalışmasında ($WHSV=0,3 \text{ saat}^{-1}$) dönüşümün az da olsa yüksek olduğu söylenebilir. Literatürde 600°C 'de, atmosferik basınçta ve saf izobütan beslemesi ile belirlenen denge dönüşümü %73'tür (Çetinyokuş, 2014). Şekil 5.24.'deki veriler incelendiğinde denge dönüşümünün aşıldığı gözlemlenmektedir.

Membran reaktörde farklı boş kolon hızlarında yürütülen reaksiyonda tespit edilen izobüten seçicilik değerleri Şekil 5.24.'te verilmiştir.

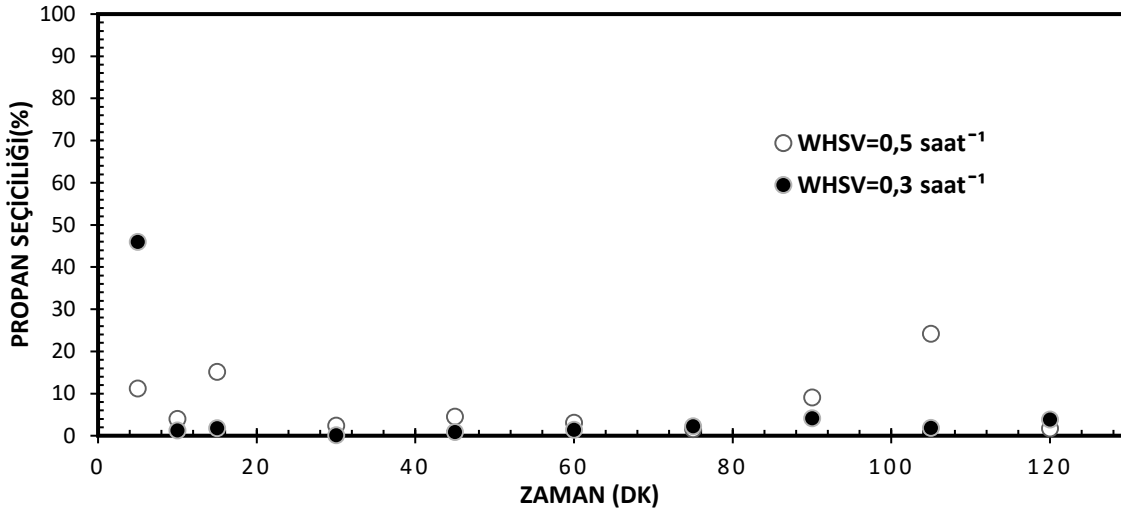


Şekil 5.24. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen izobüten seçicilik değerleri ($T=600^{\circ}\text{C}$, kütlece %8 Cr)

Farklı boş kolon hızlarına ait seçicilik değerleri incelendiğinde reaksiyonun başlangıcında değerler arasındaki farkın büyük olduğu 60. dakikadan sonra farkın azaldığı görülmektedir. Boş kolon hızının $0,3 \text{ saat}^{-1}$ olduğu deneye ait izobüten seçicilik değerleri daha yüksek belirlenmiştir. $WHSV=0,3 \text{ saat}^{-1}$ olarak belirlenen reaksiyonda 30. dakika civarında yaklaşık %100 olarak belirlenen seçicilik değerleri bu dakikadan sonra azalarak reaksiyon sonunda yaklaşık %60 değerine düşmüştür.

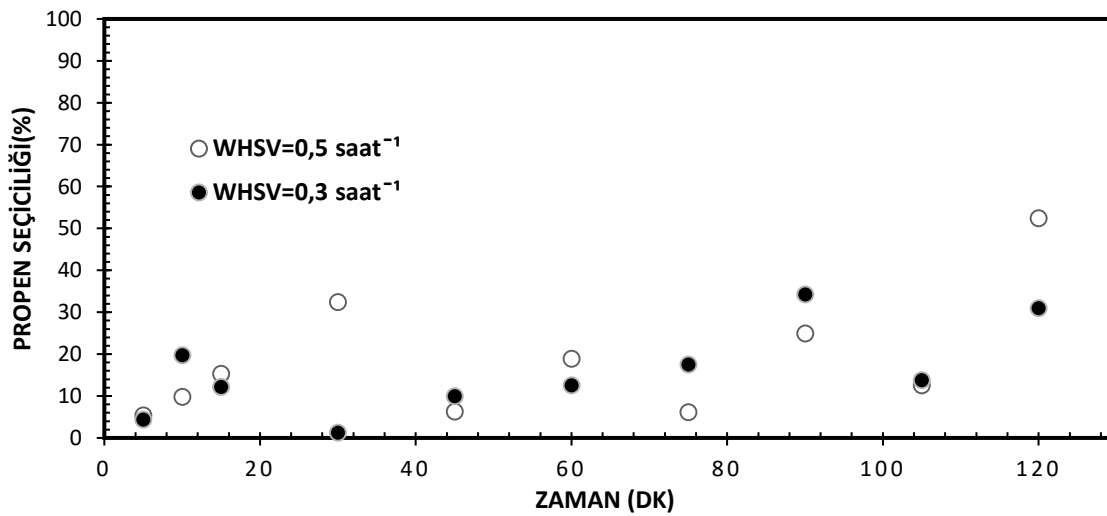
Dehidrojenasyon reaksiyonları, kraking, polimerizasyon ve kok oluşumu gibi yan reaksiyonların meydana gelmesi nedeniyle oldukça karmaşıktır (Zangeneh, Sahebdehfar ve Bahmani, 2013). İzobütan dehidrojenasyonunda yüksek besleme hızlarında ve yüksek sıcaklıklarda parçalanmaya bağlı olarak yan reaksiyonların arttığı gösterilmiştir (Farsi ve diğerleri, 2012). Yan reaksiyonların gerçekleşme durumunun incelenmesi için propen,

propan ve metan seçicilikleri incelenmiştir. Farklı boş kolon hızlarında reaksiyon süresince belirlenen propan seçicilik değerleri Şekil 5.25.'te verilmiştir.



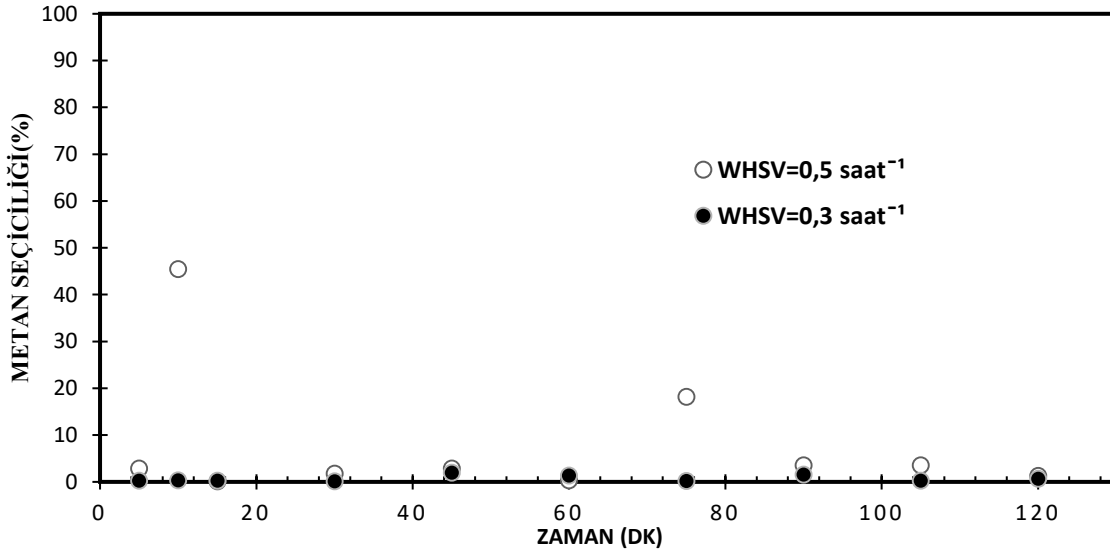
Şekil 5.25. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen propan seçicilik değerleri (T=600° C, kütlece %8 Cr)

Boş kolon hızı 0,3 saat⁻¹ olduğunda yürütülen deneylerde reaksiyon başlangıcında yüksek oranda belirlenen propan seçiciliği (yaklaşık %45) hızla düşerek %1-2 dolaylarına gerilemektedir. Bu durum 1. yan reaksiyonun (hidrojenasyon) 5. dakikadan sonra önemini yitirdiğini göstermektedir. Boş kolon hızının 0,5 saat⁻¹ olduğu çalışmada az da olsa yüksek seçicilik değerleri gözlenmiştir. Reaksiyon süresince propen seçiciliğinin değişimi Şekil 5.26.'da verilmiştir.



Şekil 5.26. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen propen seçicilik değerleri (T=600° C, kütlece %8 Cr)

Şekil 5.26. incelendiğinde reaksiyonun ilerleyişi ile propen seçiciliğinin arttığı görülmektedir. Artan propen seçicilikleri ise izobütanın parçalanma reaksiyonunun önem kazandığını (2. yan reaksiyon) göstermektedir. Şekil 5.27.'de farklı boş kolon hızlarında belirlenen metan seçicilik değerleri yer almaktadır.



Şekil 5.27. Farklı WHSV değerlerinde belirlenen belirlenen metan seçicilik değerleri (T=600° C, kütlece %8 Cr)

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerde deaktivasyonun önemli nedenlerinden birinin kok oluşumu olduğu bilinmektedir (Tiana, Liua, Roodb ve Yana, 2017). Endüstride izobütan dehidrojenasyonu genellikle yüksek sıcaklıkta 550-650°C aralığında gerçekleştirilmektedir. Bu sıcaklık değerlerinde reaksiyonun kontrol altında yürütülmesinin katalizör üzerindeki kok oluşumunu önlemede oldukça önemli olduğu belirtilmiştir (Araujo, Leite ve Ravagnani, 2016). Ayrıca reaktörde yüksek sıcaklıklarda olduğu gibi yüksek alıkonma sürelerinde de C oluşumu gibi yan reaksiyonların arttığı çalışmalarda yer almaktadır (Farsi ve diğerleri, 2012). Şekil 5.28'de düşük metan seçicilikleri görülmektedir. Metan parçalanarak C oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca dehidrojenasyon reaksiyonlarında reaksiyondan sonra katalizör renginin siyaha dönmesi katalizörde kok oluşumunu gösterdiği bilinmektedir (Wei ve diğerleri, 2016). Reaksiyon sonrası katalizörlerin renginin siyaha dönmesi ve karakterizasyon çalışmaları C oluşumunu desteklemektedir. Karakterizasyon çalışmaları, boş kolon hızının 0,5saat⁻¹ olduğunda daha az C birikiminin olduğunu göstermiştir. Metan seçicilikleri incelendiğinde bu çalışma koşulunda yürütülen deneyde 0,3saat⁻¹ koşullarına göre nispeten yüksek metan seçicilikleri belirlenmiştir.

C oluşum reaksiyonları incelendiğinde (3, 4, 5 nolu reaksiyonlar) ortamdan hidrojenin uzaklaştırılmasıyla reaksiyonların sola kayarak C oluşumunun azalacağı gör÷lmektedir. Yür÷t÷len çalışmada reaktörde alıkonuş süresinin artmasının da C oluşumunu arttırdığı gösterilmiştir. Aynı reaktör sıcaklığında düşük alıkonma süresinde özellikle membran bölgesinde C oluşumu gözlenmemiştir. Çalışma sonuçları, reaksiyon ortamından hidrojenin uzaklaştırılmasının izobütan hidrojenasyonu yan reaksiyonunun (1 nolu reaksiyon) oluşumunu engellediğini göstermiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yürütülen çalışmada, emdirme tekniği ile alumina destekli krom temelli katalizörler hazırlanmıştır. Krom temelli katalizörlerde yüksek oranda monokromat bulunmasının reaksiyon performansını olumlu yönde etkilediği bilinmektedir. Katalizör hazırlama şartlarının katalizörlerin yapısındaki monokromat türlerine etkisi incelenmiştir. Yapısında en fazla monokromat bulunan katalizör ile membran reaktörde katalitik testler yürütülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Karıştırma süresinin kromat türlerine etkisinin incelendiği deneylerde, en fazla monokromat miktarı 48 saatlik karıştırma süresinde hazırlanan katalizörde gözlenmiştir.
- Metal konsantrasyonunun kromat türlerinin dağılımına etkisini incelemek amacıyla yapısında kütlece %6, %8, ve %10 Cr içeren katalizörler sentezlenmiştir. Yapısında kütlece %8'in üzerinde krom konsantrasyonuna sahip katalizörlerde monokromat miktarlarında azalma gözlenmiştir.
- Katalitik testler, 48 saat'lik karıştırma süresinde hazırlanan ve kütlece %8 Cr içeren katalizör ile yürütülmüştür. Reaktör sıcaklığının izobütan dönüşümü ve seçicilik değerlerine etkisi 550°C ve 600°C'de araştırılmıştır (boş kolon hızı, WHSV:0,3saat⁻¹). Her iki reaktör sıcaklığında dönüşüm değerleri arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir (%90 civarında). İzobüten seçicilik değerleri ise 600°C'de daha yüksek belirlenmiştir.
- Reaksiyon çalışmalarında 600°C'de iki farklı boş kolon hızında (WHSV:0,3 saat⁻¹ ve WHSV:0,5 saat⁻¹) reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür. İzobütan dönüşüm değerleri birbirine yakın gözlenirken, WHSV değerinin 0,3 saat⁻¹ olduğu çalışmada daha yüksek izobüten seçicilik değerleri belirlenmiştir.
- WHSV değerinin 0,3saat⁻¹ olduğu çalışmada yüksek karbon oluşumu (WHSV değerinin 0,5saat⁻¹ olduğu çalışmaya göre yaklaşık 3 kat daha fazla) gözlenmiştir.
- Yüksek karbon oluşumuna rağmen, reaksiyon sonrası katalizör yapısında monokromatlar daha fazla korunmuştur.
- Ortalama gözenek çapının (37Å) reaksiyon sonrası katalizörlerde değişmediği, yüzey alanı değerinin ise karbon birikiminin en fazla olduğu katalizörde %44 azaldığı gösterilmiştir.
- Membran reaktör sisteminde yürütülen tüm reaksiyon çalışmalarında izobütanın parçalanma reaksiyonunun önem kazanan yan reaksiyon olduğu gösterilmiştir.

- Reaksiyon uygulamalarında reaktör çıkışında metan gözlenmemesi metanın parçalanarak karbon oluşumu ile açıklanmıştır.
- Çalışma sonuçları, reaktör ortamından hidrojen uzaklaştırılmasıyla denge sınırlamasının aşılabileceğini göstermiştir.

Çalışmaya öneri olarak; emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörün yapısına Ce, K gibi metallerin eklenmesinin katalizörde monokromat miktarına olumlu etkisinin olup olmadığının incelenmesi sunulabilir. Sentezlenen katalizörlerle yürütülen membran reaktör uygulamalarında, reaktörde membranın bulunmadığı bölgelerde daha yüksek karbon oluşumu gözlenmiştir. Katalizörlerde kok oluşumunu azaltmak için reaksiyon ortamı ve reaksiyon şartlarında iyileştirmeler önerilebilir. Önerilecek bir diğer husus ise çalışılan reaktör sisteminde basınç farkı, besleme bileşeni gibi parametrelerin de izobütan dönüşümü ve izobüten seçiciliğine etkisinin incelenmesidir.

KAYNAKLAR

- Ahn, S., Yun, G., Takagaki, A., Kikuchi, S., Oyama, T., (2018). Effects of pressure, contact time, permeance, and selectivity in membrane reactors: The case of the dehydrogenation of ethane. *Separation and Purification Technology*, 194, 197–206.
- Baker, R.W. (2004). *Membrane Technology and Applications*. (Second Edition). California: John Wiley & Sons. Membrane Technology on Research Inc. 15-16, 128-133, 303, 309-317.
- Bergh, J., Gücüyener, C., Gascon, J., Kapteijn, F., (2011). Isobutane dehydrogenation in a DD3R zeolite membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 368-377.
- Bhasin, M., McCain, J., Vora, B., Imai, T., Pujado, P., (2001). Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins, *Applied Catalysis A: General* 221, 397–419.
- Bugrova, T., Dutov, V., Svetlichnyi, V., Corberán, V., Mamontov, G., (2019). Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over CrO_x catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ and Ce_xZr_{1-x}O₂. *Catalysis Today*, 333, 71-80.
- Coker, A., (2007). *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants* (4. Baskı), Houston: Gulf Professional Publishing, Volume 1 , 10.
- Çetinyokuş, S. (2014). İzobütan dehidrojenasyonu için reaksiyon mekanizmasının araştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(2), 221-229.
- Çetinyokuş, S. (2014). *İzobütan Dehidrojenasyonu için MCM-41 Destekli Katalizörlerin Sentezi ve Membran Reaktör Uygulamaları*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 144-145.
- Çetinyokuş, S., Doğan, M., Doğu, T., (2014). İzobütan dehidrojenasyonu için Ca-Cr-MCM-41 katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29(3), 459-467.
- Çetinyokuş, S., Doğan, M., Doğu, T., (2016). İzobütan dehidrojenasyonu için hız ifadesinin geliştirilmesi ve membran reaktör modellemesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(3), 791-798.
- Dai, Z., Ansaloni, L., Deng, L., (2016). Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. *Green Energy & Environment* 1(2), 102-128.
- Dangwal, S., Liu, R., Gaikwad, S., Han, S., Kim, S., (2019). Zeolite membrane reactor for high-temperature isobutane dehydrogenation reaction: Experimental and modeling studies *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. 142, 107583.
- Daramola, M., Aransiola, E., Ojumu, T., (2012). Potential Applications of Zeolite Membranes in Reaction Coupling Separation Processes, *Materials*, 5(11), 2101-2136.

- Deng, J., Zhang, L., Liu, C., Xia, Y., Dai, H., (2011). Single-crystalline mesoporous CaO supported Cr-V binary oxides: highly active catalysts for the oxidative dehydrogenation of isobutane. *Catalysis Today*. 164, 347-352.
- Ding, J.F., Qin, Z.F., Li, X.K., Wang, G.F., Wang, J.G., (2008). Coupling dehydrogenation of isobutane in the presence of carbon dioxide over chromium oxide supported on active carbon. *Chinese Chemical Letters*. 19, 1059-1062.
- Doğan, M., Çetinyokuş, S., Kırıcı, E., (2017). İzobütan dehidrojenasyonunun CrO_x/AC katalizörler üzerinde incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(2), 455-467.
- Fang, D., Zhao, J., Li, W., Fang, W., Yang, X., Ren, W., Zhang, H., (2015). Investigation of the characteristics and deactivation of catalytic active center of $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for isobutane dehydrogenation. *Journal of Energy Chemistry*. 24, 101–107.
- Farsi, M., Jahanmiri, A., Rahimpour, M., (2012). Optimal operating condition of membrane reactors to enhance isobutene production, selectivity and hydrogen production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18, 1676–1682.
- Farsi, M., Jahanmiri, A., Rahimpour, M., (2014). Optimal conditions of isobutane dehydrogenation in radial flow moving bed hydrogen- permselective membrane reactors to enhance isobutene and hydrogen production. *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*. 75, 126–133.
- Farsi, M. (2015). Dynamic modelling, simulation and control of isobutane dehydrogenation in a commercial Oleflex process considering catalyst deactivation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 57, 18–25.
- Fernandez, E., Helmi, A., Medrano, J.A., Coenen, K., Arratibel, A., Melendez, J., Nooijer, N., Spallina, V., Viviente, J.L., Zuniga, J., Annaland, M., Tanaka, D.A., Galucci, F., (2017). Palladium based membranes and mebrane reactors for hydrogen production and purification: an overwiev of research activities at Tecalia and TU/e. *International Journal Of Hydrogen Energy*. 42, 13763-13776.
- Fridman, V.Z., Xing, R., Severence, M., (2016). Investigating the $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ dehydrogenation catalyst model: I. identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 523, 39-53.
- Fridman, V.Z., Xing, R., (2016). Investigating the $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Dehydrogenation Catalyst Model: II. Relative Activity of the Chromium Species on the Catalyst Surface. *Applied Catalysis A: General*. 530, 154-165.
- Gallucci, F., Fernandez, E., Corengia, P., Annaland, M., (2013). Recent advances on membranes and membrane reactor for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, 92, 40-66.

- Kılıçarslan, S. (2008). *Akışkan yataklı membran reaktörlerde izobütan dehidrojenasyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 64-99.
- Kırcı, E. (2017). *İzobütan dehidrojenasyonu için katalizör sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-35.
- Lensveld, D. (2003). *On the preparation and characterization of MCM supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts*. Universiteit Utrecht, Yüksek Lisans Tezi, Vlaardingen, 32-38.
- Liang, W., Hughes, R., (2005). The catalytic dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium/silver composite membrane reactor. *Catalysis Today*, 104, 238–243.
- Liu, D., Bai, P., Wu, P., Han, D., Chai, Y., Yan, Z., (2015). Surface chemistry and catalytic performance of chromia/alumina catalysts derived from different potassium impregnation sequences. *Applied Surface Science*, 351, 250-259.
- Matsuda, T., Koike, I., Kubo, N., Kikuchi, E., (1993). Dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium membrane reactor *Journal of Membrane Science*, 77 (2-3), 283.
- Nawaz, Z. (2015). Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review, *Reviews in Chemical Engineering* 31(5), 413–436.
- Orehova, N. V., Kustov, L. M., Kucherov, A. V., Finashina, E. D., Ermilova, M. M., Yaroslavtsev, A. B., (2012). Membrane catalytic systems for C2–C4 alkane conversion. *Nanotechnologies in Russia*, 7(11–12), 560–574.
- Rahimpour, M.R., Samimi, F., Babapoor, A., Tohidian, T., Mohebi, S., (2017). Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 121, 24-49.
- Salaeva, A., Salaev, M., Vodyankina, O.V., Mamontov, G.V., (2019). Synergistic effect of Cu and Zn modifiers on the activity of CrOx/Al₂O₃ catalysts in isobutane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 581, 82–90.
- Saracco, G., Neomagus, H. W., Versteeg, G. F., Swaaij, W. P. M., (1999). High temperature membrane reactors: potential and problems. *Chemical Engineering Science*. 54(3). 1997-2017.
- Shee, D., Sayari, A., (2010). Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 389. 155-164.
- Sheintuch, M., Nekhamkina, O., (2018). Architecture alternatives for propane dehydrogenation in a membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*. 347. 900-912.

- Srisakwattana, T., Suriye, K., Praserttham, P., Panpranot, J., (Baskıda) Preparation of aluminum magnesium oxide by different methods for use as PtSn catalyst supports in propane dehydrogenation. *Catalysis Today*.
- Wang, G., Wu, W., Zhu, X., Sun, Y., Li, C., Shun, H., (2014). Effect of calcination temperature on isobutane dehydrogenation over Mo/MgAl₂O₄ catalysts. *Catalysis Communications*. 56. 119–122.
- Wang, X., Zou, Y., Meng, B., Tan, X., Wang, S., Liu, S., (2018). Catalytic palladium membrane reactors for one-step benzene hydroxylation to phenol. *Journal of Membrane Science*. 563. 864–872.
- Yu, C., Xu, H., (2011). An efficient palladium membrane reactor to increase the yield of styrene in ethylbenzene dehydrogenation. *Seperation and Purification Technology*. 28. 249-252.
- Zhao, H., Song, H., Xu, L., Chou, L., (2013) Isobutane dehydrogenation over mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts synthesized from a metal-organic framework MIL-101. *Applied Catalysis A: General*. 456, 188–196.
- Zhao, H., Song, H., Chou, L., (2013) Synthesis and catalytic application in isobutane dehydrogenation of the mesoporous chromia/alumina catalysts based on a metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*. 181, 182–191.
- Zhou, S., Zhou, Y., Shi, J., Zhang, Y., Sheng, X., Zhang, Z., (2015) Synthesis of Ce-doped mesoporous γ -alumina with enhanced catalytic performance for propane dehydrogenation. *Journal of Materials Science*. 50, 3984–3993.
- Zimmermann, H. (2013). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Volume 12, 531-583.

EKLER

EK-1. Emdirme yöntemiyle katalizör sentezinde kullanılan çözelti hesaplamaları

Kütlece %6 Cr içeren $\text{CrO}_x/\text{alumina}$ numunesi:

Cr tuzu olarak $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ kullanılmıştır. Krom nitratın molekül ağırlığı =400,15 g/mol dür.

Hazırlanacak numune içerisinde kütlece %6 Cr bulunabilmesi için:

$$1 \text{ g alumina destek üzerinde } \frac{x}{x+1} = 0,06$$

$x = 0,064 \text{ g Cr}$ gerekmektedir.

400,15 g (1 mol) $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$; 52 g Cr içermektedir.

Buna göre 0,064 g krom için Cr tuzundan:

$$\frac{400,15 \cdot 0,064}{52} = 0,492 \text{ g tuz eklemek gerekmektedir.}$$

Hazırlanan tüm numuler bu hesaplamalar yapılarak hazırlanmıştır.

EK-2. Gaz Kromatografisi için kalibrasyon faktörleri hesaplamaları

Katalitik aktivite için test çalışma şartları:

- Besleme: Saf İzobütan
- Besleme Akış Hızı: 20 mL/ dk
- Reaksiyon Süresi: 120 dakika
- Reaksiyon Sıcaklığı: 600°C

Testin yürütüldüğü kalibrasyon gazının bileşimi ve GC’de ölçülen piklere ait alanlar Çizelge 2.1.’de yer almaktadır:

Çizelge 2.1. Kalibrasyon gazının bileşimi ve GC’de ölçülen piklere ait alanlar

<i>Bileşen</i>	<i>Gaz Bileşimi</i>	<i>% Alan</i>
C ₄ H ₁₀	%15	510
C ₄ H ₈	%15	259

Kalibrasyon faktörü (β): Reaksiyona giren izobütanın β faktörü $\beta_{\text{izobütan}}$ olarak adlandırılmıştır ve faktör 1.0 kabul edilerek hesap yapılmıştır. Kalibrasyon gazında izobüten ve izobütanın %15 olduğu göz önüne alınarak alınarak $n_{\text{izobütan}} / n_{\text{izobüten}} = 0,15/0,15 = 1,0$ olarak hesaplanmıştır.

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

$$\frac{510 * 1,0}{219 * \beta_{\text{izobüten}}} = 1,0$$

$$\beta_{\text{izobüten}} = 1,97$$

Reaksiyondaki diğer bileşenlere ait hesaplamalar aynı şekilde yürütülmüş ve bileşenlerin β faktörlerine Çizelge 2.2.’de yer verilmiştir.

EK-2. (Devamı) Gaz Kromatografisi için kalibrasyon faktörleri hesaplamaları

Çizelge 2.2. Reaksiyondaki diğer bileşenlere ait β faktörleri

β_{propan}	1,03
β_{propen}	1,10
$\beta_{hidrojen}$	0,33
β_{metan}	2,75
β_{CO_2}	2,65
β_{CO}	1,92

EK-3. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin ve gözenek çap dağılımı eğrilerin verileri

Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen alumina desteğe ait izoterm verileri ve gözenek çap dağılımı eğrisi verileri Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Alumina desteğin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri

P/Po	Hacim [cc/g] STP	P/Po	Hacim [cc/g] STP	P/Po	Hacim [cc/g] STP
2,41E-02	0,591111	6,98E-01	1,634126	6,23E-01	2,132599
5,37E-02	0,677691	7,29E-01	1,70366	5,94E-01	2,060876
7,45E-02	0,722787	7,49E-01	1,745722	5,71E-01	1,981114
9,88E-02	0,770275	7,78E-01	1,826414	5,46E-01	1,901855
1,24E-01	0,814926	8,02E-01	1,905188	5,22E-01	1,818596
1,50E-01	0,856296	8,28E-01	1,979843	4,97E-01	1,735188
1,76E-01	0,894898	8,51E-01	2,066719	4,75E-01	1,640858
2,01E-01	0,933052	8,73E-01	2,164836	4,52E-01	1,361253
2,26E-01	0,968052	8,97E-01	2,26616	4,19E-01	1,236744
2,52E-01	1,001574	9,26E-01	2,406951	4,01E-01	1,193022
2,77E-01	1,032883	9,52E-01	2,54404	3,75E-01	1,151025
3,01E-01	1,066981	9,77E-01	2,678089	3,49E-01	1,114111
3,27E-01	1,098108	9,97E-01	2,802379	3,22E-01	1,084469
3,52E-01	1,12837	9,75E-01	2,716469	2,98E-01	1,050799
3,77E-01	1,158225	9,52E-01	2,668701	2,73E-01	1,016991
4,01E-01	1,192281	9,26E-01	2,623589	2,48E-01	0,982849
4,27E-01	1,223623	8,96E-01	2,59862	2,24E-01	0,948062
4,52E-01	1,254623	8,75E-01	2,561953	1,98E-01	0,913454
4,75E-01	1,291657	8,48E-01	2,527796	1,74E-01	0,875756
5,01E-01	1,324281	8,23E-01	2,494843	1,49E-01	0,838744
5,26E-01	1,356914	7,95E-01	2,472306	1,25E-01	0,801546
5,52E-01	1,389605	7,74E-01	2,437173	1,00E-01	0,761164
5,74E-01	1,42937	7,49E-01	2,398271	7,60E-02	0,716858
6,00E-01	1,465312	7,24E-01	2,35933	4,75E-02	0,653685
6,25E-01	1,502738	7,01E-01	2,317975		
6,48E-01	1,547839	6,78E-01	2,26542		
6,74E-01	1,590318	6,51E-01	2,217068		

EK-3. (Devam) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin ve gözenek çap dağılımı eğrilerinin verileri

Çizelge 3.2. Alumina desteğin gözenek çap dağılımı verileri

Çap Å	Dv(log d) [cc/g]	Çap Å	Dv(log d) [cc/g]	Çap Å	Dv(log d) [cc/g]
11,73	9,78E-04	29,71	1,31E-01	68,46	3,81E-01
13,54	7,36E-02	31,44	2,17E-01	74,19	2,76E-01
15,03	7,61E-02	32,99	5,08E-01	81,13	2,16E-01
16,3	6,97E-02	34,95	9,90E-01	89,69	1,95E-01
17,53	7,37E-02	37,22	4,04E+00	99,07	1,92E-01
18,74	1,12E-01	39,21	1,18E+00	111,9	7,22E-02
19,94	1,58E-01	41,5	8,73E-01	129,69	1,06E-01
21,17	9,68E-02	44,04	8,95E-01	153,42	8,67E-02
22,45	1,26E-01	46,87	7,47E-01	183,52	9,69E-02
23,75	1,22E-01	49,87	8,52E-01	238,97	3,19E-02
25,11	1,16E-01	53,54	5,14E-01	348,61	4,62E-02
26,5	1,45E-01	58,16	6,10E-01	612,43	2,89E-02
28,02	5,01E-03	63,18	3,29E-01	3189,11	1,62E-02

EK-3. (Devam) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin ve gözenek çap dağılımı eğrilerinin verileri

Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen reaksiyon öncesi katalizöre ait(Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr) izoterm verileri ve gözenek çap dağılımı eğrisi verileri Çizelge 3.3. ve Çizelge 3.4.'te sunulmuştur.

Çizelge 3.3. Reaksiyon öncesi katalizörün (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri

P/Po	Hacim [cc/g] STP	P/Po	Hacim [cc/g] STP	P/Po	Hacim [cc/g] STP
2,80E-02	0,540676	6,98E-01	1,60292	6,23E-01	1,922795
5,24E-02	0,592983	7,24E-01	1,665156	6,03E-01	1,799678
7,92E-02	0,635361	7,57E-01	1,767027	5,79E-01	1,691251
1,06E-01	0,670747	7,75E-01	1,821833	5,53E-01	1,59636
1,31E-01	0,702109	8,04E-01	1,934254	5,24E-01	1,522622
1,57E-01	0,72949	8,22E-01	1,999545	4,97E-01	1,436489
1,81E-01	0,762086	8,50E-01	2,142929	4,69E-01	1,349272
2,07E-01	0,791601	8,75E-01	2,284203	4,49E-01	1,224165
2,31E-01	0,820967	9,00E-01	2,422237	4,19E-01	1,151829
2,56E-01	0,850422	9,22E-01	2,573806	4,02E-01	1,09868
2,81E-01	0,881912	9,52E-01	2,786451	3,70E-01	1,02919
3,05E-01	0,916574	9,73E-01	2,930718	3,49E-01	0,992824
3,30E-01	0,952065	9,96E-01	3,079254	3,27E-01	0,964394
3,55E-01	0,985875	9,78E-01	3,02102	2,93E-01	0,909896
3,80E-01	1,023729	9,41E-01	2,98752	2,70E-01	0,880333
4,05E-01	1,057301	9,24E-01	2,930629	2,50E-01	0,841376
4,30E-01	1,093308	9,04E-01	2,895964	2,28E-01	0,808376
4,55E-01	1,129045	8,70E-01	2,845393	1,93E-01	0,761499
4,78E-01	1,168998	8,47E-01	2,817762	1,69E-01	0,737941
5,03E-01	1,209006	8,27E-01	2,779722	1,48E-01	0,704594
5,30E-01	1,244813	7,95E-01	2,714526	1,25E-01	0,678752
5,51E-01	1,293352	7,77E-01	2,665799	9,55E-02	0,663313
5,79E-01	1,331934	7,51E-01	2,57378	7,41E-02	0,647717
6,03E-01	1,375907	7,26E-01	2,475764	4,63E-02	0,615985
6,25E-01	1,433344	7,01E-01	2,371249		
6,51E-01	1,484019	6,73E-01	2,204732		
6,76E-01	1,537307	6,51E-01	2,09021		

EK-3. (Devam) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin ve gözenek çap dağılımı eğrilerinin verileri

Çizelge 3.4. Reaksiyon öncesi katalizörün (Karıştırma süresi=48 saat, kütlece %8 Cr) gözenek çap dağılımı eğrisi verileri

Çap Å	Dv(log d) [cc/g]	Çap Å	Dv(log d) [cc/g]	Çap Å	Dv(log d) [cc/g]
11,85	0,00E+00	29,53	3,34E+02	68	6,15E+02
13,45	0,00E+00	31,29	5,38E+02	74,37	3,64E+02
14,86	0,00E+00	33	9,15E+02	81,59	2,70E+02
16,18	0,00E+00	34,83	5,33E+02	90,52	2,01E+02
17,48	0,00E+00	36,87	2,00E+03	99,69	1,20E+02
18,58	1,92E+02	38,97	7,54E+02	113,31	6,94E+01
19,7	0,00E+00	41,61	6,71E+02	130,63	4,69E+01
21,17	8,29E+01	44,6	4,36E+02	149,99	2,23E+01
22,62	2,65E+02	47,79	6,63E+02	188,83	1,65E+01
23,72	5,39E+02	50,99	7,67E+02	243,84	1,09E+01
24,89	1,25E+02	54,13	9,75E+02	307,8	1,35E+01
26,49	2,97E+02	58,09	8,11E+02	622,91	8,76E-01
28,17	7,24E+01	62,69	6,15E+02	2990,1	1,65E-01

EK-3. (Devam) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin ve gözenek çap dağılımı eğrilerinin verileri

Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen reaksiyon sonrası katalizörün (600_03RS) izoterm verileri ve gözenek çap dağılımı eğrisi verileri Çizelge 3.5. ve Çizelge 3.6.'da sunulmuştur.

Çizelge 3.5. Reaksiyon sonrası katalizörün (600_03RS) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri

P/Po	Hacim [cc/g] STP	P/Po	Hacim [cc/g] STP	P/Po	Hacim [cc/g] STP
2,30E-02	0,238363	7,07E-01	0,679972	6,16E-01	0,822462
5,73E-02	0,27563	7,34E-01	0,699589	5,91E-01	0,803719
8,49E-02	0,295982	7,58E-01	0,720305	5,66E-01	0,78579
1,10E-01	0,312851	7,84E-01	0,738757	5,40E-01	0,771031
1,36E-01	0,325986	8,09E-01	0,760865	5,15E-01	0,75603
1,61E-01	0,340113	8,31E-01	0,79515	4,92E-01	0,731174
1,86E-01	0,352913	8,57E-01	0,819363	4,72E-01	0,671301
2,11E-01	0,365546	8,83E-01	0,839471	4,53E-01	0,605604
2,36E-01	0,375867	9,08E-01	0,862938	4,24E-01	0,501343
2,60E-01	0,392211	9,30E-01	0,904448	4,00E-01	0,467712
2,86E-01	0,405196	9,56E-01	0,935837	3,74E-01	0,446835
3,11E-01	0,416723	9,78E-01	0,993157	3,47E-01	0,433905
3,35E-01	0,427902	9,97E-01	1,059996	3,21E-01	0,415557
3,61E-01	0,439712	9,72E-01	1,036989	2,95E-01	0,397045
3,85E-01	0,457201	9,49E-01	1,005295	2,68E-01	0,379122
4,10E-01	0,4708	9,24E-01	0,979401	2,42E-01	0,363763
4,35E-01	0,483003	8,99E-01	0,95885	2,16E-01	0,35284
4,60E-01	0,495302	8,73E-01	0,945001	1,65E-01	0,341698
4,85E-01	0,508879	8,45E-01	0,941827	1,90E-01	0,330455
5,09E-01	0,531485	8,18E-01	0,932227	1,39E-01	0,317946
5,35E-01	0,547685	7,92E-01	0,918176	8,67E-02	0,306864
5,60E-01	0,560784	7,66E-01	0,903518	1,15E-01	0,29026
5,85E-01	0,575769	7,41E-01	0,88602	6,58E-02	0,276177
6,10E-01	0,591062	7,15E-01	0,873043	4,97E-02	0,262818
6,33E-01	0,615572	6,89E-01	0,867501		
6,59E-01	0,631942	6,65E-01	0,855847		
6,84E-01	0,650562	6,40E-01	0,839281		

EK-3. (Devam) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin ve gözenek çap dağılımı eğrilerinin verileri

Çizelge 3.6. Reaksiyon sonrası katalizörün (600_03RS) gözenek çap dağılımı eğrisi verileri

Çap Å	Dv(log d) [cc/g]	Çap Å	Dv(log d) [cc/g]	Çap Å	Dv(log d) [cc/g]
11,86	0,00E+00	29,61	1,86E+01	65,7	8,35E+01
13,33	1,62E+01	31,38	1,49E+02	71,46	2,50E+01
14,39	0,00E+00	33,16	3,72E+02	78,46	7,11E+01
15,70	0,00E+00	35,20	1,17E+03	86,56	9,23E+01
17,04	0,00E+00	37,16	1,14E+03	96,66	6,34E+01
18,26	0,00E+00	38,85	9,43E+02	109,59	5,34E+01
19,50	0,00E+00	40,91	2,93E+02	126,62	2,88E+01
20,77	0,00E+00	43,35	1,48E+02	150,65	5,48E+00
22,08	0,00E+00	46,17	1,28E+02	185,5	2,74E+01
23,46	5,37E+01	49,32	1,62E+02	238,43	3,29E+01
24,89	9,93E+01	52,77	1,63E+02	332,47	2,90E+01
26,38	1,14E+02	56,59	1,39E+02	552,93	2,15E+01
27,94	1,14E+02	60,89	1,27E+02	3886,43	3,65E+00

EK-3. (Devam) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin ve gözenek çap dağılımı eğrilerinin verileri

Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen reaksiyon sonrası katalizörün (600_03RS) izoterm verileri ve gözenek çap dağılımı eğrisi verileri Çizelge 3.7. ve Çizelge 3.8.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.7. Reaksiyon sonrası katalizörün (600_05RS) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri

P/Po	Hacim [cc/g] STP	P/Po	Hacim [cc/g] STP	P/Po	Hacim [cc/g] STP
2,31E-02	0,435825	7,06E-01	1,500969	6,29E-01	1,750652
5,48E-02	0,499343	7,31E-01	1,545172	5,93E-01	1,677014
8,26E-02	0,539612	7,54E-01	1,602593	5,70E-01	1,635418
1,08E-01	0,576147	7,81E-01	1,644346	5,49E-01	1,57869
1,33E-01	0,609461	8,06E-01	1,689213	5,28E-01	1,514453
1,59E-01	0,640691	8,31E-01	1,730257	4,96E-01	1,411072
1,84E-01	0,668547	8,53E-01	1,788799	4,79E-01	1,325419
2,09E-01	0,696345	8,80E-01	1,835832	4,52E-01	1,180789
2,34E-01	0,725619	9,07E-01	1,868696	4,23E-01	1,055973
2,58E-01	0,759281	9,26E-01	1,947702	4,02E-01	0,993101
2,84E-01	0,789057	9,52E-01	2,013516	3,79E-01	0,951942
3,08E-01	0,819974	9,73E-01	2,111767	3,42E-01	0,883772
3,33E-01	0,852822	9,91E-01	2,237341	3,18E-01	0,847777
3,57E-01	0,893899	9,69E-01	2,197341	2,94E-01	0,804081
3,82E-01	0,930432	9,46E-01	2,153379	2,69E-01	0,772266
4,07E-01	0,966065	9,20E-01	2,136158	2,44E-01	0,744919
4,33E-01	0,999618	8,98E-01	2,087067	2,20E-01	0,703962
4,55E-01	1,050755	8,75E-01	2,050395	1,95E-01	0,669955
4,82E-01	1,090192	8,51E-01	2,016741	1,70E-01	0,635563
5,07E-01	1,128784	8,26E-01	1,990532	1,45E-01	0,606592
5,32E-01	1,169051	8,00E-01	1,968268	1,21E-01	0,578437
5,54E-01	1,226355	7,76E-01	1,939537	9,29E-02	0,542075
5,81E-01	1,271063	7,51E-01	1,913328	7,16E-02	0,468431
6,06E-01	1,31324	7,27E-01	1,881527	4,26E-02	0,513691
6,31E-01	1,354712	7,02E-01	1,851835		
6,54E-01	1,415686	6,76E-01	1,83024		
6,80E-01	1,461086	6,52E-01	1,792281		

EK-3. (Devam) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin ve gözenek çap dağılımı eğrilerinin verileri

Çizelge 3.8. Reaksiyon sonrası katalizörün (600_05RS) gözenek çap dağılımı eğrisi verileri

Çap Å	Dv(log d) [cc/g]	Çap Å	Dv(log d) [cc/g]	Çap Å	Dv(log d) [cc/g]
11,76	0,00E+00	29,59	3,90E+02	68,37	1,27E+02
13,26	0,00E+00	31,60	3,44E+02	74,59	1,78E+02
14,72	0,00E+00	33,18	8,35E+02	81,75	1,78E+02
16,02	0,00E+00	35,10	1,28E+03	90,34	1,26E+02
17,34	0,00E+00	37,39	1,67E+03	100,84	1,26E+02
18,54	1,42E+01	39,34	1,44E+03	114,23	7,83E+01
19,76	1,29E+02	41,77	8,70E+02	131,71	8,18E+01
20,99	1,45E+02	44,53	8,21E+02	154,52	9,34E+01
22,23	3,16E+02	46,95	6,62E+02	185,86	8,43E+01
23,53	4,24E+01	49,77	3,99E+02	230,8	9,53E+01
24,90	1,42E+02	54,01	4,44E+02	317,23	1,86E+01
26,26	4,00E+02	58,74	3,55E+02	505,55	3,41E+01
27,66	2,40E+02	63,1	2,94E+02	1400,84	1,22E+01

EK-4. Digimizer verileri

DR-UV-vis analizleri sonucu elde edilen grafiklerde yer alan 380 nm’de piklerin altında kalan alanlar Digimizer programı ile hesaplanmıştır. Farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan katalizörlerin (Kütlece %6 Cr) incelendiği deneylere ait ölçüm sonuçlarına Çizelge 4.1.’de yer verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan katalizörlere ait (Kütlece %6 Cr) Digimizer Verileri

<i>Katalizör(Kütlece %6 Cr)</i>	<i>Ölçülen Alan</i>
24 Saat Karıştırma Süresi	230
48 Saat Karıştırma Süresi	273
72 Saat Karıştırma Süresi	264

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan katalizörlerin (Karıştırma Süresi=48 saat) incelendiği deneylere ait ölçüm sonuçlarına Çizelge 4.2.’de yer verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan katalizörlere ait (Karıştırma Süresi=48 saat) Digimizer Verileri

<i>Katalizör(Karıştırma Süresi=48 saat)</i>	<i>Ölçülen Alan</i>
Kütlece %6 Cr	228
Kütlece %8 Cr	308
Kütlece %10 Cr	257

Katalitik testlerde boş kolon hızının etkisini incelemek amacıyla yürütülen çalışmalara ait DR UV-vis analiz sonuçlarında yer alan 380 nm’deki piklerin alanları Çizelge 4.3.’te yer almaktadır.

Çizelge 4.3. Farklı boş kolon hızlarında yürütülen katalitik testler sonrası katalizörlere ait Digimizer Verileri

<i>Katalizör(Karıştırma Süresi=48 saat, kütlece %6 Cr)</i>	<i>Ölçülen Alan</i>
WHSV=0,3saat ⁻¹	258
WHSV=0,5saat ⁻¹	45

EK-4. (Devam) Digimizer verileri

Reaksiyon sonrası katalizöre ait EDS spektrumlarında görülen karbon piklerinin Digimizer programında ölçülen verilerine Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. EDS spektrumlarında görülen karbon piklerinin Digimizer programında ölçülen verileri

<i>Katalizör(Karıştırma Süresi=48 saat, kütlece %6 Cr)</i>	<i>Ölçülen Uzunluk</i>
WHSV=0,3saat ⁻¹	10,8
WHSV=0,5saat ⁻¹	3,2

EK-5. İzobütan dönüşüm ve bileşenlerin seçicilik değerlerinin hesaplanması

48 saatte hazırlanan %8 Cr içeren katalizör ile 600 °C’de 40 mL/dk (WHSV=0,3 sa⁻¹) saf izobütan beslemesiyle gerçekleştirilen katalitik testte 45.dakika’da belirlenen alan değerleri Çizelge 5.1’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Reaksiyon bileşenleri ve alan değerleri

Ürünler	Alan
İzobütan	10,1
İzobüten	153,51
Propan	2,43
Propen	2,99
Metan	31,56
Karbondioksit	2,5
Metan	0,74

İzobütan ve diğer bileşenlerin reaksiyon sonrası akış hızları aşağıdaki denkliliklerle belirlenmiştir:

$$F_{İzobütan} (İzobütan Molar Akış Hızı) = Çıkış Akımındaki Alan_{İzobütan} * \beta_{İzobütan}$$

$$F_{İzobüten} (İzobüten Molar Akış Hızı) = Çıkış Akımındaki Alan_{İzobüten} * \beta_{İzobüten}$$

$$F_{Propan} (Propan Molar Akış Hızı) = Çıkış Akımındaki Alan_{Propan} * \beta_{Propan}$$

$$F_{Propen} (Propen Molar Akış Hızı) = Çıkış Akımındaki Alan_{Propen} * \beta_{Propen}$$

$$F_{Karbondioksit} (Karbondioksit Molar Akış Hızı) \\ = Çıkış Akımındaki Alan_{Karbondioksit} * \beta_{Karbondioksit}$$

$$F_{Karbonmonoksit} (Karbondioksit Molar Akış Hızı) \\ = Çıkış Akımındaki Alan_{Karbonmonoksit} * \beta_{Karbonmonoksit}$$

EK-5. (Devam) İzobütan dönüşüm ve bileşenlerin seçicilik değerlerinin hesaplanması

Başlangıçta bulunan izobütan gazının molar akış hızını belirlemek amacıyla karbon denkliği yapılmıştır. Hesaplamalarda katalizör üzerindeki karbon birikimi ihmal edilmiştir.

Başlangıçtaki izobütan gazının molar akış hızı (karbon denkliği):

$$F_{A0} = F_{\text{izobütan}} + F_{\text{izobüten}} + F_{\text{Propan}} + F_{\text{Propen}} + F_{\text{Karbon dioksit}} + F_{\text{Karbonmonoksit}}$$

$$F_{A0} = 10,1 + 153,51 + 2,43 + 2,99 + 31,56 + 2,5 + 0,74 = 359,58$$

İzobütanın izobütene dönüşümü(%)

$$= [(F_{A0} - F_A) / F_{A0}] * 100$$

$$= [(359,58 - 10,1) / 359,58] * 100$$

$$= \%97,19$$

48 saatte hazırlanan %8 Cr içeren katalizörle 600°C’de 40 mL/dk(WHSV=0,3 sa⁻¹) saf izobütan beslemesi ile yürütülen katalitik testte 45.dakika’da izobüten, propan, propen ve metan seçiciliği değerleri şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\frac{F_{\text{izobüten}}(\text{İzobüten Molar Akış Hızı})}{F_{A0}(\text{Başlangıçta İzobütan Molar Akış Hızı}) - F_{\text{izobütan}}(\text{İzobütan Molar Akış Hızı})} * 100$$

$$= \frac{302,41}{359,58 - 10,10} * 100 = \%86,53$$

$$\frac{F_{\text{Propan}}(\text{Propan Molar Akış Hızı})}{F_{A0}(\text{Başlangıçta İzobütan Molar Akış Hızı}) - F_{\text{izobütan}}(\text{İzobütan Molar Akış Hızı})} * 100$$

$$= \frac{3,07}{359,58 - 10,10} * 100 = \%0,88$$

EK-5. (Devam) İzobütan dönüşüm ve bileşenlerin seçicilik değerlerinin hesaplanması

$$\frac{F_{Propen}(\text{Propen Molar Akış Hızı})}{F_{A0}(\text{Başlangıçta İzobütan Molar Akış Hızı}) - F_{İzobütan}(\text{İzobütan Molar Akış Hızı})} * 100$$

$$= \frac{34,71}{359,58 - 10,10} * 100 = \%9,93$$

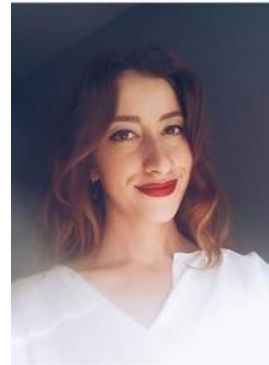
$$\frac{F_{Metan}(\text{Metan Molar Akış Hızı})}{F_{A0}(\text{Başlangıçta İzobütan Molar Akış Hızı}) - F_{İzobütan}(\text{İzobütan Molar Akış Hızı})} * 100$$

$$= \frac{6,87}{359,58 - 10,10} * 100 = \%1,96$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERDALI, Ayşe Dilay
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27.08.1992, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (538) 013 01 01
 e-mail : dilayerdali@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Halide Edip Lisesi	2011

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Yedic Mühendislik-ODTÜ Teknokent	Ar-Ge Mühendisi
2017-2018	Türk Henkel Kimya A.Ş.	Uzun Dönem Üretim Stajyeri

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Erdali, A., Doğan, M., (2019). İzobütan dehidrojenasyonu için CrO_x/alumina katalizörlerin sentezi, *1 Mayıs Uluslararası Sosyal Politikalar Ve Bilimsel Araştırmalar Kongresi*, 340-341.

Hobiler

Yoga, Halk Dansları, Resim



GAZİ GELECEKTİR..