



Investigation of isobutane dehydrogenation over CrOx/AC catalysts

Meltem Doğan¹, Saliha Çetinyokuş Kılıçarslan^{2*}, Emre Kırıcı³

¹ Department of Chemical Engineering, Gazi University, Ankara, 06570, Turkey

² Department of Chemistry and Chemical Process Technologies, Gazi University, Ankara, 06374, Turkey

³ Tax Audit Board, The Ministry of Finance, Ankara, 06030, Turkey

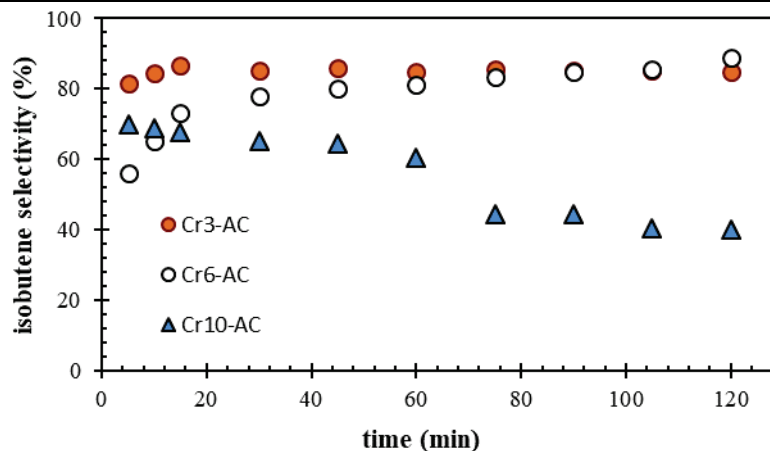
Highlights:

- Synthesis of CrOx /AC catalysts for isobutane dehydrogenation
- Effect of Ca/Cr ratio on structure of CrOx/AC
- Effects of calcination temperature and medium on structure of CrOx/AC catalyst

Keywords:

- isobutane dehydrogenation
- CrOx/AC
- characterization

Graphical/Tabular Abstract



Article Info:

Received: 25.10.2016

Accepted: 04.04.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416354

Acknowledgement:

We would like to thank the Gazi University Scientific Research Projects Unit, which supports our work with the project 06/2014-03 and thank Dr. Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu for helping in physisorption analysis.

Correspondence:

Author: Saliha Çetinyokuş Kılıçarslan

e-mail:

salihakilicarslan@gazi.edu.tr

phone: +90 312 354 84

01/1044

Purpose: It was aimed to prepare chromium-based catalysts with high activity and selectivity for isobutane dehydrogenation. Monochromate amount in the structure of chromium-based catalysts was identified as the main factor affecting the activity and selectivity. For this reason, it was attempted to determine the catalyst preparation conditions required to obtain high amount of monochromate form.

Theory and Methods:

The impregnation method was used in catalyst preparation studies. The effects of mixing time, chromium content, calcium addition and calcination conditions on the structure and activity of the prepared catalysts were investigated. Physisorption, XPS, DR-UV-vis, XRD analyzes were used in the characterization studies of the synthesized catalysts. The catalysts were placed in a quartz tube and catalytic tests were carried out under fixed bed reactor conditions. The isobutane dehydrogenation reaction was carried out at 600°C and at atmospheric pressure for two hours. Samples from the reactor outlet were analyzed by gas chromatography.

Results:




It was determined that AC support itself had activity for propene formation reaction as well as isobutane dehydrogenation. The highest amount of monochromate was observed in the structure of the catalyst prepared at mixing time of 24 hours. It was found that the chromium remained mostly in inactive Cr₂O₃ crystals, when the amount of chromium was increased to 22%. It was predicted that selectivity reduced because of the occurrence of side reactions on the catalysts containing high amount of chromium. As the Ca/Cr ratio was increased, the amount of monochromate decreased. The amount of monochromate formed increased when the calcination was performed in CO₂ medium and at high temperatures.

Conclusion:

Monochromate structures were observed in all of the synthesized catalysts. Higher isobutene selectivity values were obtained for catalysts with high amount of monochromate in the structure. At low mixing times, very low amount of monochromate has been determined. When the amount of metal increased above 6%, there was a decrease in monochromate amounts, resulting in a decrease in isobutene selectivity. By covering the active centers of the added calcium, very low isobutane conversion values were obtained in the catalysts. It has been shown that the calcination temperature must be high in order to have a high amount of monochromate in the structure.



İzobütan dehidrojenasyonunun CrO_x/AC katalizörler üzerinde incelenmesi

Meltem Doğan¹ , Saliha Çetinyokuş Kılıçarslan^{2*} , Emre Kırıcı³ 

¹ Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570 Ankara, Türkiye

² Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri, 06374 Ankara, Türkiye

³ Maliye Bakanlığı, Vergi Denetim Kurulu Başkanlığı, 06030 Ankara, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- İzobütan dehidrojenasyonu için CrO_x/AC katalizörlerin sentezi
- Ca/Cr oranının CrO_x/AC katalizörlerinin yapısı üzerine etkisi
- CrO_x/AC katalizörler yapısına kalsinasyon sıcaklığı ve ortamının etkisi

Makale Bilgileri

Geliş: 25.10.2016

Kabul: 04.04.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416354

Anahtar Kelimeler:

İzobütan dehidrojenasyonu,
 CrO_x/AC ,
karakterizasyon

ÖZET

Çalışmada, izobütan dehidrojenasyonu için yüksek aktivite ve seçicilikte krom temelli katalizörlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Krom temelli katalizörlerde yapıda bulunan monokromat miktarı aktivite ve seçiciliği etkileyen ana faktör olarak belirlenmiştir. Ticari aktif karbon (AC) destek izobütan dehidrojenasyonu yanında propen oluşum reaksiyonu için de aktivite göstermiştir. Deneysel çalışmaların ilk kısmı metal tuz çözeltisi ve desteğin temas süresinin dört farklı değerinde 4, 24, 48, 72 saatlik karıştırma sürelerinde yürütülmüştür. En fazla monokromat miktarı 24 saatlik karıştırma süresinde hazırlanan katalizör yapısında gözlenmiştir. Katalitik testlerde de en yüksek seçicilik değeri aynı karıştırma süresinde hazırlanan katalizör ile elde edilmiştir. Katalizör yapısında metal miktarı (kütlece) %3'den %6'ya yükseltildiğinde monokromat miktarı artmış ancak %6'dan yüksek konsantrasyonlarda monokromat miktarı düşmüştür. Krom miktarı %22'ye yükseltildiğinde kromun çoğunlukla aktif olmayan Cr_2O_3 kristalleri içinde kaldığı tespit edilmiştir. Yüksek oranda krom içeren katalizörler üzerinde yan reaksiyonların gerçekleşmesi ile seçiciliğin düştüğü belirlenmiştir. Bu çalışmada Ca eklenmesinin katalizör yapısı ve aktifliğine etkileri de incelenmiştir. Ca/Cr oranı arttıkça monokromat miktarları azalmıştır. Kalsiyum içeren katalizörler ile yürütülen çalışmalarda çok düşük izobütan dönüşümü ve izobütan seçicilik değerleri gözlenmiştir. Kalsinasyon basamağı CO_2 ortamında ve yüksek sıcaklıkta yapıldığında, oluşan monokromat miktarları artmıştır. Sentez şartlarının monokromat miktarını nasıl etkilediğinin gösterildiği çalışmamızın krom temelli katalizör hazırlama çalışmaları ile ilgili literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Investigation of isobutane dehydrogenation over CrO_x/AC catalysts

H I G H L I G H T S

- Synthesis of CrO_x/AC catalysts for isobutane dehydrogenation
- Effect of Ca/Cr ratio on structure of CrO_x/AC
- Effects of calcination temperature and medium on structure of CrO_x/AC catalyst

Article Info

Received: 25.10.2016

Accepted: 04.04.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416354

Keywords:

Isobutane dehydrogenation,
 CrO_x/AC ,
characterization

ABSTRACT

In the study, it was aimed to prepare chromium-based catalysts with high activity and selectivity for isobutane dehydrogenation. Monochromate amount in the structure of chromium-based catalysts was identified as the main factor affecting the activity and selectivity. The commercial activated carbon (AC) support showed activity for propene formation reaction as well as isobutane dehydrogenation. First part of the experimental studies were carried out at four different contact times of metal salt solution and support namely, 4, 24, 48, 72 hours of mixing times. The highest amount of monochromate was observed in the structure of the catalyst prepared at mixing time of 24 hours. The highest selectivity value in the catalytic tests was also obtained with the catalyst prepared at the same mixing time. When the amount of metal in the catalyst structure was increased from 3% to 6% (by mass), the amount of monochromate increased but, the amount of monochromate decreased at concentrations higher than 6%. It was found that the chromium remained mostly in inactive Cr_2O_3 crystals, when the amount of chromium was increased to 22%. It was predicted that selectivity reduced because of the occurrence of side reactions on the catalysts containing high amount of chromium. In this study the effect of Ca addition on the structure and activity of catalyst was also investigated. As the Ca/Cr ratio was increased, the amount of monochromate decreased. Very low isobutane conversion and isobutene selectivity values were observed in the studies carried out with calcium containing catalysts. The amount of monochromate formed increased when the calcination was performed in CO_2 medium and at high temperatures. Our study, which showed how the synthesis conditions affect the amount of monochromate, is thought to provide important contributions to the literature on chromium-based catalyst preparation studies

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: salihakilcarslan@gazi.edu.tr / Tel: +90 312 354 8401/1044

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İzobüten, poli-izobüten, bütül kauçuk, metil tersiyer bütül eter (MTBE), etil tersiyer bütül eter (ETBE) gibi kimyasalların üretiminde kullanılan önemli bir hammadde. Günümüzde kullanılan izobütenin üçte ikisi izobütan dehidrojenasyonundan üretilmektedir. Endotermik izobütan dehidrojenasyonunda yüksek dönüşümler yüksek reaktör sıcaklıklarında elde edilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalışılması sonucu ise karbon birikimine bağlı hızlı katalizör deaktivasyonu, yan ürünlerin oluşumuna bağlı düşük izobüten seçiciliği ve yüksek enerji tüketimi gibi problemler meydana gelmektedir. İzobüten eldesinde aktivite ve seçiciliği yüksek katalizörlerin geliştirilmesi çalışmalarının literatürde önemli bir yer tuttuğu görülmektedir [1-3].

İzobütan dehidrojenasyonunda kullanılan katalizörler incelendiğinde Cr temelli katalizörler dikkat çekmektedir. Çetinyokuş [4] tarafından yürütülen çalışmada Cr/MCM-41 katalizörünün bimoleküler yüzey reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Kılıçarslan vd. [5] tarafından izobütan dehidrojenasyonu Cr/MCM-41 üzerinden Pd membran reaktörde incelenmiş, 823K' demodel ve deneysel sonuçların uyumu gösterilmiştir. Kılıçarslan vd. [6] tarafından yürütülen çalışmada CrO_x /MCM-41 katalizörler üzerinde %100 izobüten seçiciliği elde edilmiştir. CrO_x /MCM-41 katalizörleri ile Pd membran reaktörde izobütan dehidrojenasyonu incelendiğinde ise yan reaksiyon oluşuma bağlı olarak seçicilik değerleri düşmüştür. Membran yapısında bulunan Pd metalinin yan reaksiyonların oluşumu yönünde aktivite gösterdiği belirlenmiştir [7]. Cr temelli katalizörlerde sentez sonunda katalizör yapısında Cr(VI) formlarının olması durumunda aktifliğin yüksek olduğu belirlenmiştir. Cr(VI) formları katalizör yapısında mono-, di- ve poli-kromatlar içinde bulunabilir. Bu kromat türleri içinde reaksiyon için en aktif formun monokromatlar olduğu gösterilmiştir [3,6]. Cr temelli katalizörlerin hazırlanmasında kromat türlerinin dağılımına destek yapısının önemli etkileri olduğu belirtilmektedir [8]. Aktif karbon (AC), yüksek yüzey alanı ve elverişli gözenek dağılımı (mikro ve mezogözenek) ile katalizör desteği olarak dikkat çekmektedir [9, 10, 11]. Ding vd. [12] tarafından CrO_x /AC katalizörleri sentezlenmiş ve bu katalizörler üzerinde izobütan dehidrojenasyonu incelenmiştir. Ortamda CO_2 bulunmasının izobütan dönüşümünü ve izobüten seçiciliğini artırdığı, katalizör üzerinde karbon birikimini azalttığı ve katalizörün aktif fazının korunmasına yardımcı olduğu gösterilmiştir. Aynı araştırma grubu tarafından yürütülen diğer bir çalışmada NiO/AC katalizörleri üzerinde izobütanın dehidrojenasyonu incelenmiştir [13]. Ortamdaki CO_2 'nin NiO türlerinin korunmasına yardımcı olduğu ve oluşan hidrojenin uzaklaştırılmasıyla kok oluşumunun azaldığı gösterilmiştir. Aktif karbon üzerine metal yüklenerek hazırlanan katalizörler diğer alkan dehidrojenasyonlarında da kullanılmıştır. Hong vd. [14], tarafından aktif karbon destekler üzerinde Fe-, Mn-, Mo-, W-, Cr- temelli katalizörler hazırlanmış ve etanın etilene dehidrojenasyonunda test edilmiştir. Katalizörler arasında en

iyi performans Cr- temelli katalizör üzerinde elde edilmiştir. Bu katalizör üzerinde 823-923K sıcaklık aralığında C_2H_4 seçiciliği %70-90 civarında belirlenmiştir. Wegrzyniak vd. [15] tarafından mezogözenekli karbon yapılar sentezlenmiş ve bu yapılar destek olarak kullanılarak CrO_x /AC katalizörleri hazırlanmıştır. Yapısında %1-40 arasında krom bulunan katalizörler propan dehidrojenasyonunda test edilmiştir. Katalizörler %20 krom içeriğine kadar yüksek aktivite göstermiştir. Yüksek krom içeriğindeki katalizör yapısında reaksiyon için aktif olmayan Cr(III) türlerinin olduğu gösterilmiştir. Aktif karbonun metal yüklenmesi dışında çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra da reaksiyon uygulamalarında katalizör olarak kullanıldığı görülmüştür. Diaz vd. [16] tarafından aktif karbon oksijen ve hidrojen ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen aktif karbon yükseltgen ortamda izobütanın dehidrojenasyonunda test edilmiştir. Karbonil gruplarının reaksiyon için aktif siteler olduğu, izobüten veriminin bu grupların düşük konsantrasyonunda azaldığı gösterilmiştir. Gniot vd. [17] tarafından H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$, HNO_3 , CH_3COOOH , NH_3 ve H_2 ile modifiye edilen aktif karbonlar izobütanın dehidrojenasyonunda kullanılmıştır. Tüm katalizörlerde mikrogözenekliliğin baskın olduğu, karbonil grupların ise reaksiyon için aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Modifiye edilen aktif karbonun izobütan dehidrojenasyonu dışında katalizör olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. Xu vd. [18] tarafından CH_4 reforming reaksiyonunda HNO_3 ve $NaNO_3$ ile modifiye edilen aktif karbon katalizörler kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıkta katalizörler üzerine benzer aktivite değerleri gözlemlenirken düşük sıcaklıkta farklı aktivite değerleri belirlenmiştir. $NaNO_3$ 'ün mezogözenek ve yüzey oksijenli grupların oluşumu, biriken karbonun indirgenmesi üzerinde etkili olduğu gösterilmiştir. Hidroksil gruplarının reaksiyon için önemli bir role sahip olduğu gösterilmiştir.

Yukarıda özetlenen literatüre göre yükseltgen ortamında izobütan dehidrojenasyonunun (oksidatif) CrO_x /AC katalizörler üzerinde incelendiği bir çalışmanın mevcut olduğu, ancak direkt izobütan dehidrojenasyon reaksiyonlarında CrO_x /AC katalizörlerinin kullanımının bulunmadığı görülmektedir. Krom temelli katalizörler ekonomik olmalı ve reaksiyon için yüksek seçicilik göstermeli sebebiyle izobütan dehidrojenasyonunda yaygınca kullanılmaktadır. Monokromat türleri katalizör yapısında istenen formdur. Yürüttüğümüz çalışmada monokromat yapılarını katalizör yapısında arttıracak sentez şartlarının belirlenmesi, böylelikle bu konudaki literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır. Aktif karbonun destek olarak kullanımının krom temelli katalizördeki monokromat oluşumuna etkisinin belirlenmesi de çalışmada amaçlanmıştır. Yürütülen çalışmada ticari olarak temin edilen aktif karbon 2M'lık HCl çözeltisi ile muamele edildikten sonra katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Emdirme tekniği ile hazırlanan CrO_x /AC katalizörlerin yapısının ve izobütan dehidrojenasyonundaki aktivitelerinin hazırlama şartlarından nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Metal kaynağı olarak kullanılan $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ tuz çözeltisinin

destek ile temas süresi, metal miktarı, yapıya alkali eklenmesi ve kalsinasyon şartları bu çalışmada parametre olarak incelenmiştir. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında ürün olefinlerin yüzeyden desorplanmalarının hızlı olmasının olefin seçiciliğine olumlu etkileri olduğu literatürde belirtilmektedir. Yüzey asitliğini etkileyerek desorplanma hızının artırılmasında alkali kullanımı önerilmektedir. Bu konudaki çalışmalar incelendiğinde Li, Ca, K, Na'un kullanılabilirliği görülmüştür. Ancak, Jin vd. [19] yaptığı çalışmada belirtilen alkalilerin tümünün dehidrojenasyon reaksiyonlarındaki etkisi incelenmiş ve olefin seçiciliği en yüksek katalizörün kalsiyumlu olan olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD, DR-UV-vis ve XPS analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Katalizörler üzerinde sabit yatak reaktör şartlarında saf izobütan beslemesi ile 600°C'de ve atmosferik basınçta katalitik testler gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonucu izobütan dönüşüm ve izobütan seçicilik değerleri belirlenmiştir. Yürütülen çalışmada metal tuz çözeltisi ile desteğin temas süresinin katalizör yapısına, aktifliğine ve seçiciliğe önemli etkisi olduğu gösterilmiştir. Katalizör yapısında metal konsantrasyonunun artması ile yapıda bulunan krom oksit türlerinin aktif olmayan türlere dönüştüğü gösterilmiştir. Yapıya kalsiyum eklenmesinin katalizör yapısında monokromat oluşumuna ve katalizör aktifliğine olumlu etkisi görülmemiştir. Katalizör hazırlanmasında kalsinasyon işleminin karbon dioksit ortamında yapılmasının uygunluğu da çalışma sonuçlarına dayalı olarak belirtilmiştir.

2. DENEYSEL METOD (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. CrO_x/AC Katalizörlerin Sentezi

(Synthesis of CrO_x/AC Catalysts)

Yürütülen çalışmada katalizör desteği olarak Riedel firmasından temin edilen aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon kırıldıktan sonra bir elek setinden geçirilmiştir. 1000µm'lik gözenek çapına sahip elekten geçen 710 µm'lik gözenek çaplı elekten kalan numuneler (ortalama tane boyutu 855µm) deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Destek malzemesi gözeneklerinde bulunabilecek kül atıklarının temizlenmesi amacıyla asitle yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. 2M'lık HCl çözeltisi ve aktif karbon 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Süzgeç kağıdına alınan aktif karbon, süzüntü pH değeri saf suyun pH değerine ulaşıncaya kadar yıkanmıştır. Yıkanan aktif karbon önce oda sıcaklığında ardından 24 saat 120°C'de etüvde

kurutulmuştur. Katalizör hazırlama çalışmalarında emdirme yöntemi kullanılmıştır. Cr(NO₃)₃.9H₂O tuzu krom kaynağı olarak belirlenmiştir. Cr(NO₃)₃.9H₂O tuzu 50 ml deiyonize su içinde çözünmüş belirlenen temas süresinin 1 saat öncesine kadar oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Sıcaklık 40°C'ye yükseltilerek 1 saat daha karıştırma yapılmıştır. Daha sonra sıcaklık 60°C'ye çıkarılarak suyun buharlaştırılması sağlanmıştır. Çamur kıvamına gelen numune saat camına alınarak oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Numune kuvars tüp içinde tüp fırına yerleştirilmiş ve istenen kalsinasyon sıcaklığına gelinceye kadar N₂ gazı geçirilmiştir. Sistem istenen sıcaklığa geldikten sonra 1 saat daha azot gazı geçirilmiş sonrasında yükseltgen gaz (akış hızı: 135mL/min, CO₂ veya kuru hava) numuneye gönderilmiştir. 1 saat'lik yükseltgen gaz geçişinden sonra fırın kapatılmış tekrar azot gazı gönderilerek soğuma sağlanmıştır. Yürütülen çalışmada hazırlanan CrO_x/AC katalizörlerin yapısına ve aktifliğine çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla dört farklı deney seti yürütülmüştür. Set 1 'de karıştırma süresi, Set 2'de krom miktarı parametre olarak incelenmiştir. Set 3'de krom miktarı sabit tutularak farklı Ca/Cr oranlarında sentez gerçekleştirilmiştir. Yüksek Ca oranlarının aktif krom merkezlerini kapayarak aktivitenin düşmesine neden olduğu literatürde belirtildiğinden [20] yalnız iki Ca/Cr (0,35; 1) oranında çalışılmıştır. Kalsiyum yükleme çalışmalarında Ca(NO₃)₂.4H₂O tuzu, Cr(NO₃)₃.9H₂O tuzu ile birlikte deiyonize su içinde çözünerek destek üzerine yükleme gerçekleştirilmiştir. Set 4'de kalsinasyon şartlarının katalizör yapısı ve aktifliğine etkileri araştırılmıştır. Deney setlerine ait çalışma şartları Tablo 1'de görülmektedir.

2.2. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Sentezlenen katalizörlerin gözenek çap dağılımlarının belirlenmesinde fizisorpsiyon cihazında (Quantochrome, Autosorb-1) elde edilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri kullanılmıştır. Tek Nokta BET tekniği ile yüzey alanının belirlenmesinde sorptometre cihazı (Quantochrome, Autosorb-6B) kullanılmıştır. Katalizör yapısındaki krom metalinin kimyasal çevresi ve yükseltgenme durumu XPS (SPECS) analizleri ile araştırılmıştır. Katalizör yapısında bulunan kromat türleri DR-UV-vis (RSA-PE-20) analizleri ile belirlenmiştir.

Yürütülen çalışmada katalizörlerin yapısında aktif olmayan Cr₂O₃ kristallerinin olup olmadığının araştırılmasında XRD cihazı (Rigaku D/MAX 2200) verilerinden yararlanılmıştır.

Tablo 1. Katalizör sentezindeki deney setlerine ait çalışma şartları (Operating conditions of the experimental sets in catalyst synthesis)

Set #	Karıştırma süresi, saat	%Cr (kütlece)	Ca/Cr oranı (kütlece)	Kalsinasyon şartları
1	4, 24, 48, 72	%6	0	600°C, 1saat, CO ₂
2	24	%3, %6, %10, %22	0	600°C, 1saat, CO ₂
3	24	%6	0,35 ve 1	600°C, 1saat, CO ₂
4	24	%6	0	600°C, 1saat, CO ₂ 300°C, 1saat, kuru hava 100°C, 1saat, kuru hava

2.3. Katalitik Testler (Catalytic Tests)

Sentezlenen katalizörler kuvars bir tüp içine yerleştirilerek sabit yataklı reaktör şartlarında katalitik testler yürütülmüştür. Tüm testlerde 0,1 g katalizör kullanılmıştır. İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonu 600°C’de ve atmosferik basınçta iki saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörün çalışma sıcaklığına gelmesi esnasında katalizör üzerinden azot gazı geçirilmiştir. Reaktöre saf izobütan 20 mL/min’lık akış hızında beslenerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaktör çıkışından belirli zaman aralıkları ile toplanan gaz numuneler silika kolonun bulunduğu gaz kromatografisi (SRI 8610C) cihazında analiz edilmiştir. Analiz sonuçları yardımıyla aşağıdaki eşitliklerden (Eş. 1 ve Eş. 2) izobütan dönüşümü ve izobüten seçicilik değerleri belirlenmiştir.

izobütan dönüşümü(%)

$$= \frac{(i-C_4H_{10}, \text{başlangıç} - i-C_4H_{10}, \text{oluşan})}{(i-C_4H_{10}, \text{başlangıç})} \times 100 \quad (1)$$

izobüten seçiciliği(%)

$$= \frac{(i-C_4H_8, \text{oluşan})}{(i-C_4H_{10}, \text{başlangıç} - i-C_4H_{10}, \text{oluşan})} \times 100 \quad (2)$$

3. HESAPLAMALI METOD (COMPUTATIONAL METHOD)

Bu bölümde azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri kullanılarak gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan DFT-Monte Carlo yöntemi ile ilgili bilgi verilip kabullerimiz belirtilmiştir.

Mezogözellilik ve mikrogözeneklik bölgelerindeki analizlerde yaygın olarak kullanılan BJH (Barrett-Joyner-Halenda), HK (Horvath-Kawazoe), SF (Saito and Foley) gibi modellerde adsorplanan fazın yoğunluğunun sabit kaldığını varsayılmaktadır. DFT-Monte Carlo modelinde ise gaz-katı, gaz-gaz ve gaz-sıvı etkileşimlerinin ve gözenek geometrisinin dikkate alınmasıyla gerçek yoğunluk profillerinin elde edilmesi mümkün olabilmektedir. Bu nedenle DFT-Monte Carlo metodunun gözenek hacmi, yüzey alanı ve gözenek çap dağılımının belirlenmesinde doğru tahmin verdiği bilinmektedir [21]. DFT-Monte Carlo metodunun temel prensibi, gözenekleri karakterize eden bir şekil belirlenmesi ve belirlenen şekle uygun parametre ve etkileşimlerin göz önüne alınarak izoterm oluşturulmasına dayanmaktadır. Oluşturulan izoterm, deneysel izoterm verileriyle karşılaştırılarak en iyi uyumu sağlayan izoterm seçilmekte ve bu izoterm üzerinden gözenek dağılım eğrisi oluşturulmaktadır. DFT-Monte Carlo yönteminde yoğunluk profilleri serbest enerji fonksiyonunun minimize edilmesi ile elde edilmektedir. Dengedeki sistemler minimum serbest enerjiye sahiptir. Bu kavram termodinamik olarak Grand potansiyel enerji olarak bilinmekte ve aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır [20].

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int dr p(r)(\mu - V_{\text{ext}}(r)) \quad (3)$$

Eş. 3’de $\rho(r)$: r koordinatı boyunca denge yoğunluğu, F : $\rho(r)$ ’nin fonksiyonu olan Helmholtz serbest enerjisidir. $V_{\text{ext}}(r)$: duvar tarafından yaratılan potansiyel, μ : kimyasal potansiyel’ dir. DFT-Monte Carlo yöntemine göre gözenek çapının bulunması “Genelleştirilmiş Adsorpsiyon İzoterm” (GAI) denkleminin sayısal çözülmesi ile elde edilmektedir. GAI denklemi aşağıdaki şekilde (Eş. 4) ifade edilmektedir [22].

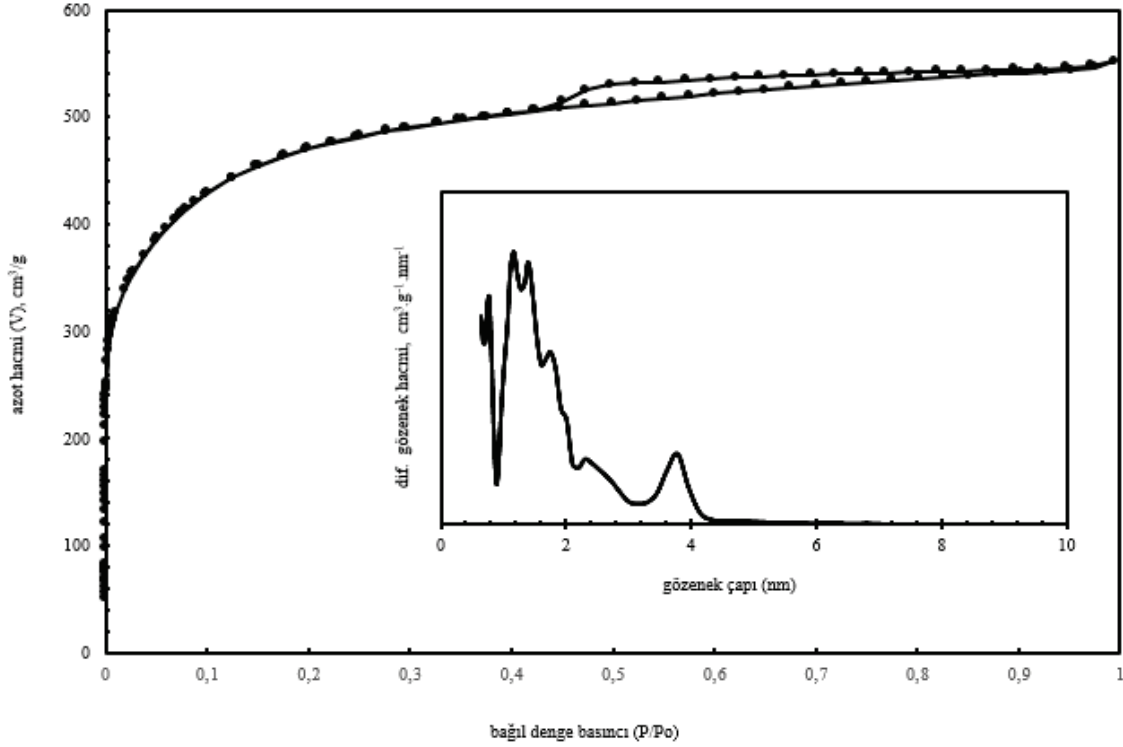
$$N(P/P_0) = \int_{W_{\text{min}}}^{W_{\text{max}}} N(P/P_0, W) f(W) dW \quad (4)$$

Eş. 4’ de $N(P/P_0)$: deneysel adsorpsiyon verisi, W : gözenek genişliği, $N(P/P_0, W)$: W genişliği için tek gözenek izotermi, $f(W)$: gözenek dağılım fonksiyonu’ dur. DFT-Monte Carlo yönteminin uygulanmasında 77K’de elde edilen azot adsorpsiyon verileri kullanılarak ($P/P_0=0-0,99$) gözenek çap dağılım eğrisi oluşturulmuştur. Quantachrome-Autosorb-1 cihazında dağılım eğrisinin oluşturulmasındaki hesaplamalarda ASiQwin versiyon 1.54 yazılımı kullanılmaktadır. Yöntemin uygulanmasında gözenek şekli büyük önem taşımaktadır. Kullanılan yazılımda gözenek şekli olarak düz-silindir seçeneği seçilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

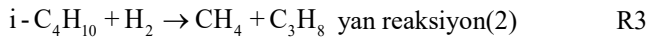
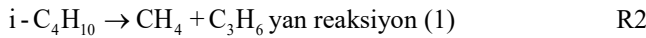
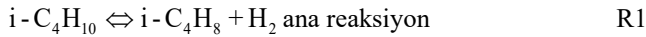
4.1. Destek Malzemesinin Karakterizasyonu ve Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi (Characterization and Investigation of Catalytic Activity of Support Material)

Yürütülen çalışmada, Riedel firmasından temin edilen aktif karbon (tane boyutu=855 μm) katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Aktif karbon, metal yükleme çalışmalarında kullanılmadan önce yapısında bulunabilecek kül atıklarının giderilmesi amacıyla 2M HCl çözeltisi ile muamele edilmiştir. Tek nokta BET yüzey alanı analizlerinden asitle muamele edilmemiş desteğin yüzey alanı 1278 m^2/g olarak belirlenmiştir. Asitle muamele işleminden sonra yüzey alanının 1345 m^2/g ’a yükseldiği görülmüştür. Bu sonuç asitle yıkama işleminin desteğin gözeneklerinin açılmasına yardımcı olduğunu göstermiştir. Asitle muamele edilmiş desteğin azot adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi ve gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 1’de görülmektedir. Şekil 1’ de görülen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi bağıl denge basıncına (P/P_0) karşı adsorplanan/desorplanan azot hacmi (V , cm^3/g) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir. P_0 adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını ifade etmektedir. Gözenek çap dağılım eğrisi ise gözenek çapına (nm) karşı diferansiyel gözenek hacminin grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir. Şekil 1’deki izotermde desteğin yapısında ağırlıklı olarak mikrogözeneklerin bulunduğu görülmüştür. Histerisis oluşumunun görülmesi mikrogözenekler yanında mezogözeneklerin de yapıda bulunduğunun kanıtıdır. DFT-Monte Carlo yöntemine göre hazırlanan gözenek çap dağılım eğrisinde 2nm’den küçük çaplarda önemli miktarda mikrogözenek dağılımı gözlenirken, 3-4 nm aralığında küçük bir mezogözeneklilik dağılımı tespit edilmiştir. Asitle muamele edilmiş desteğin



Şekil 1. Asitle muamele edilmiş desteğin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılım eğrisi
(Adsorption/desorption isotherms and pore diameter distribution curve of the acid-treated support)

reaksiyon için ne kadar aktif olduğunun belirlenmesi amacıyla katalitik testler yürütülmüştür. Katalitik testler sonucu yaklaşık %13 izobütan dönüşümü belirlenirken, izobütan seçicilik değerlerinin ise yaklaşık %20 civarında olduğu tespit edilmiştir. Reaktör beslemesi saf izobütan olduğunda beklenen reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.



R1 izobütan dehidrojenasyonunu, R2 izobütan ayrışmasını, R3 izobütan hidrojenasyonunu ifade etmektedir. Reaktör çıkış akışının (120. min.) bileşimi incelendiğinde izobütan,

izobütan ve hidrojen dışında metan (molce %1) ve oldukça fazla propen (molce %10) olduğu tespit edilmiştir. Desteğin ana reaksiyona karşı gösterdiği aktivite yanında yan reaksiyonlardan propen (R2) oluşum reaksiyonuna da yüksek aktivite gösterdiği görülmektedir.

4.2. Metal Tuz Çözeltisi ve Desteğin Temas Süresinin Katalizör Yapısı ve Aktifliğine Etkisi (Effect of Contact Time of Metal Salt Solution and Support on Structure and Activity of Catalyst)

Metal tuzu ve desteğin temas süresinin katalizör yapısı ve aktifliğine etkilerini araştırmak üzere dört farklı karıştırma süresinde kütlece %3 krom içeren katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin DR-UV-vis analizleri Şekil 2'de

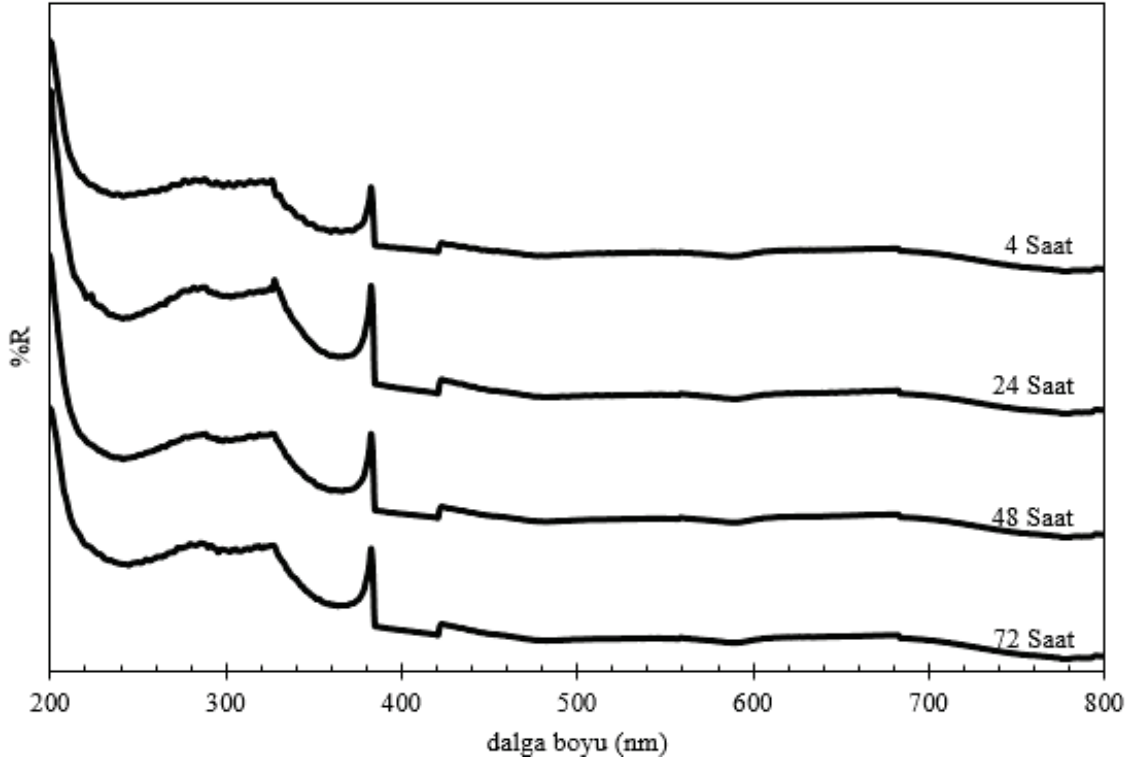
görülmektedir. DR-UV-vis analizlerinde 320nm'de gözlenen pikler dikromatlar içerisindeki O-Cr(VI) yük transferini göstermektedir. 380nm deki pikler ise monokromat yapısı içindeki O-Cr(VI) bağlarını göstermektedir. 430nm de gözlemlenen pikler polikromatlar içindeki O-Cr(VI) bağlarını ifade etmektedir [23, 24]. Şekil 2 incelendiğinde monokromat yapısının en fazla 24 saatlik karıştırma süresinde sentezlenen katalizörde olduğu görülmektedir. Monokromat piklerine ait şiddet (yansıyan/reflekte olan yüzde) değeri ile bu pike ait taban doğrusu (base line) şiddet değeri arasındaki farklar ($\Delta\%R$) hesaplanmıştır. 24, 48 ve 72 saatlik karıştırma süreleri için belirlenen $\Delta\%R$ değerleri sırasıyla 17,80; 11,86 ve 11,83'dür. Bu değerler yardımıyla 24 saatlik karıştırma süresinde sentezlenen katalizördeki monokromat miktarının 48 ve 72 saatlik karıştırma sürelerinde sentezlenen katalizörlerdekinden yaklaşık 1,5 kat fazla olduğu belirlenmiştir. Monokromatların katalizör yapısında fazla bulunmasının katalizör aktifliğine ve izobütan seçiciliği üzerine olumlu etkileri literatürde belirtilmiştir. $Cr(VI)O_4$ yapısındaki monokromatlar tetrahedral koordinat yapısına sahiptir. Bu koordinat yapısı 1s-3d elektron transferini sağlayabilmektedir. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında hidrokarbonun alkil grubunun katalizörün kromuna bağlanması, ayrılacak hidrojenin de oksijene tutunması elektron transferi sayesinde gerçekleşmektedir. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında krom temelli katalizörlerin deaktivasyonu esas olarak tetrahedral yapının elektron transfer yeteneğine sahip olmayan oktohedral yapıya ($Cr(III)O_6$) dönüşümü ile gerçekleşmektedir. [2, 6]. Yapısında en az (4 saat'lik) ve en fazla (24 saat'lik)

monokromat bulunan katalizörler ile yürütülen katalitik testlere ait sonuçlar Şekil 3 ve Şekil 4’de görülmektedir. 4 ve 24 saatlik temas sürelerinde hazırlanan katalizörler üzerinde izobütan dönüşüm değerleri birbirinden çok farklı gözlenmez iken izobütan seçiciliğinin yapısında monokromat miktarı fazla olan katalizörde daha yüksek olduğu görülmektedir.

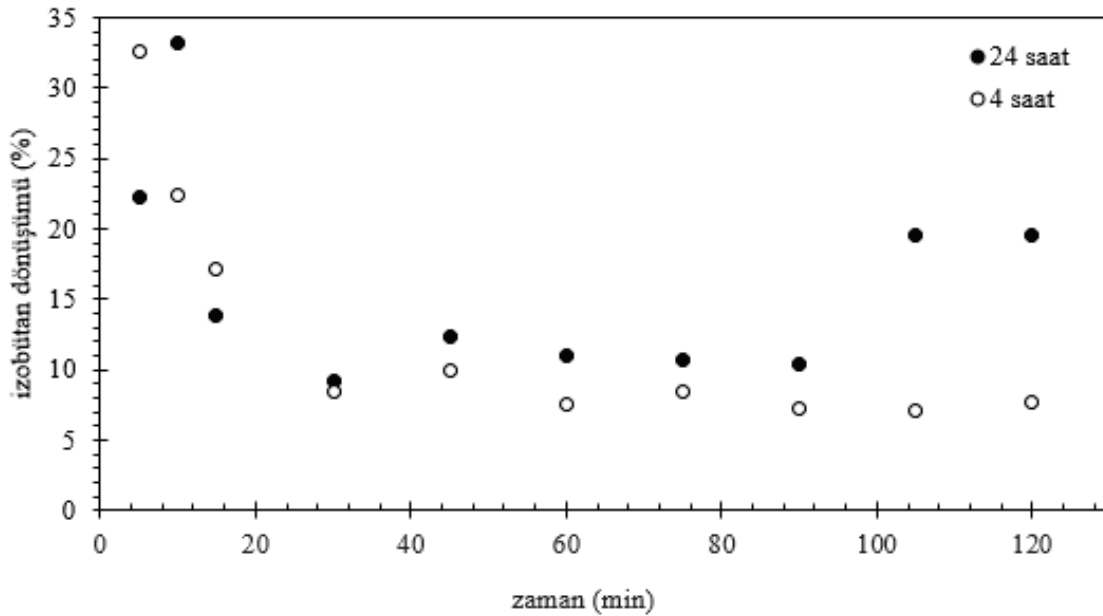
4.3. Metal Konsantrasyonunun Katalizör Yapısı ve Aktifliğine Etkisi

(Effect of Metal Concentration on Structure and Activity of Catalyst)

Metal konsantrasyonunun katalizör yapısındaki kromat türlerine ve katalizör aktivitesine etkilerinin belirlenmesi amacıyla farklı metal konsantrasyonlarında katalizörler



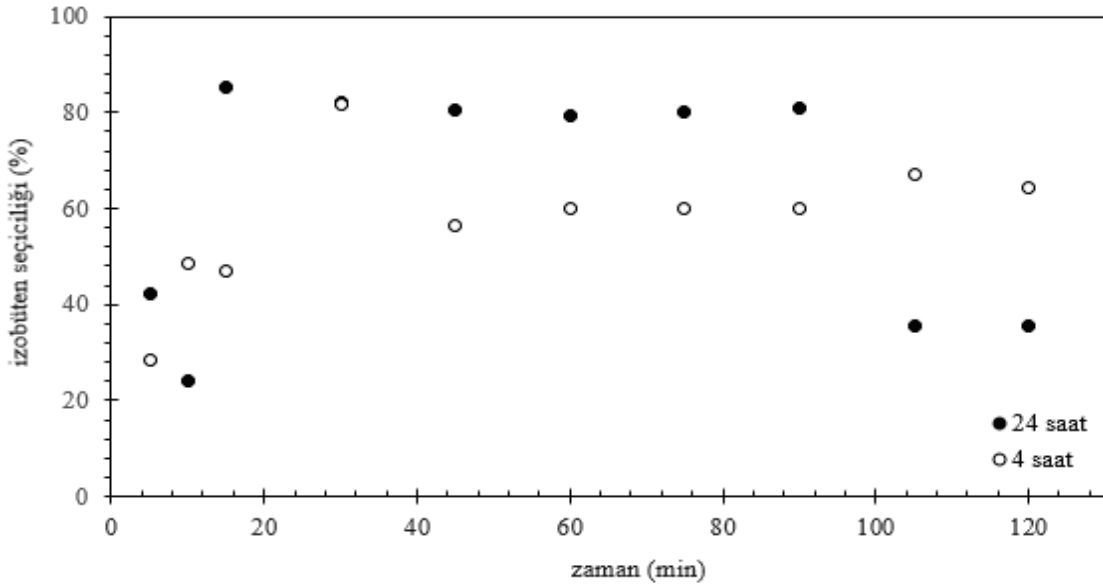
Şekil 2. Farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan katalizörlerin DR-UV-vis spektrumları (kütlece %3 krom)
(DR-UV-vis spectrums of the catalysts prepared at different mixing times (3% chromium by mass))



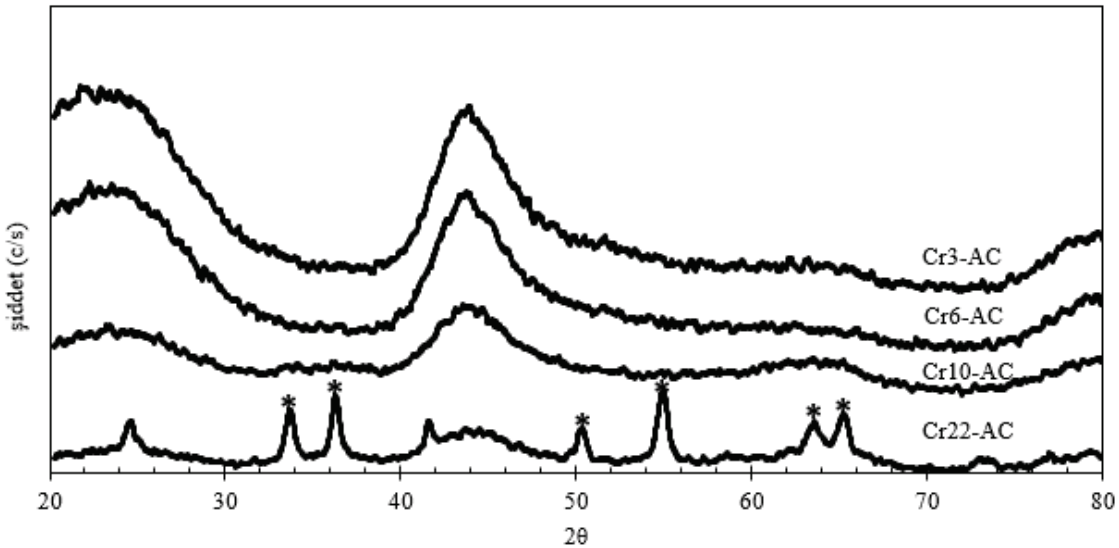
Şekil 3. Farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan katalizörlerin izobütan dönüşüm değerleri
(Isobutane conversion values of the catalysts prepared at different mixing times)

hazırlanmıştır. Bu çalışmalarda metal tuz çözeltisi ile desteğin temas süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Yapısında kütlece %3(Cr3-AC) , %6 (Cr6-AC), %10 (Cr10-AC) ve %22 (Cr22-AC) krom bulunan katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlere ait XRD spektrumları Şekil 5’de verilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde Cr22-AC katalizöründe reaksiyon için aktif olmayan Cr₂O₃ kristal yapılarını gösteren karakteristik piklerin ($2\theta=33,6; 36,2; 50,1; 54,9; 63,3; 65,4$) katalizör yapısında olduğu görülmektedir [25].24,6 ve 41,5’de görülen pikler ise karbona aittir [10]. Farklı miktarlarda krom içeren katalizörlerin DR-UV-vis analiz sonuçları Şekil 6’da verilmiştir. Şekil 6’ dan 380nm’deki monokromat piklerine ait şiddet (yansıyan/reflekte olan yüzde) değeri ile bu pike ait taban doğrusu (base line) şiddet değeri arasındaki farklar ($\Delta\%R$)

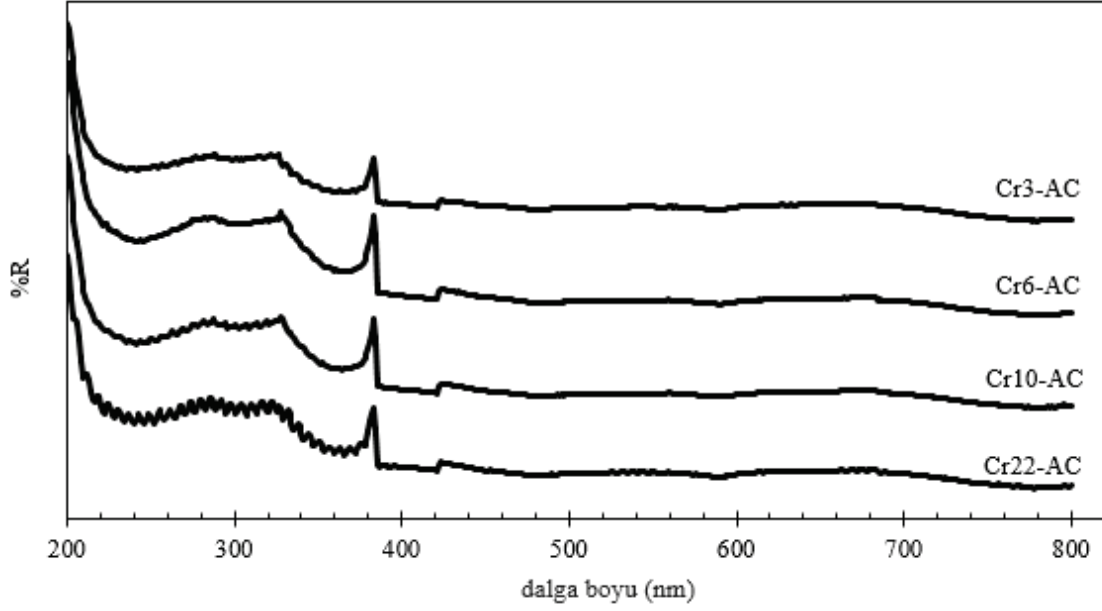
hesaplanmıştır. $\Delta\%R$ değerleri krom miktarı %3 ve %6 olan katalizör için sırasıyla 12,2 ve 24,4 olarak belirlenmiştir. Bu değerler krom miktarının %3’den %6’ya artırıldığında yapıdaki monokromat miktarlarının da yaklaşık iki kat arttığını göstermektedir. Ancak %6’lık krom miktarın üzerinde monokromat miktarlarında azalmalar meydana geldiği görülmektedir. XRD ve DR-UV-vis analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde çalışmanın ilerleyen bölümlerinde Cr22-AC katalizörünün kullanılmaması kararlaştırılmıştır. Farklı krom miktarlarına sahip katalizörlerin XPS analizleri ile oluşturulan Cr2p eğrileri Şekil 7’de görülmektedir. Şekil 7’de 577eV civarındaki pik yapıdaki Cr⁺⁶(2p_{3/2})’yü 586eV’deki pikin ise Cr⁺³(2p_{1/2})’ü gösterdiği bilinmektedir [26]. Pik alanları kullanılarak toplam Cr⁺⁶ ve Cr⁺³ değerlikli yapıların içindeki



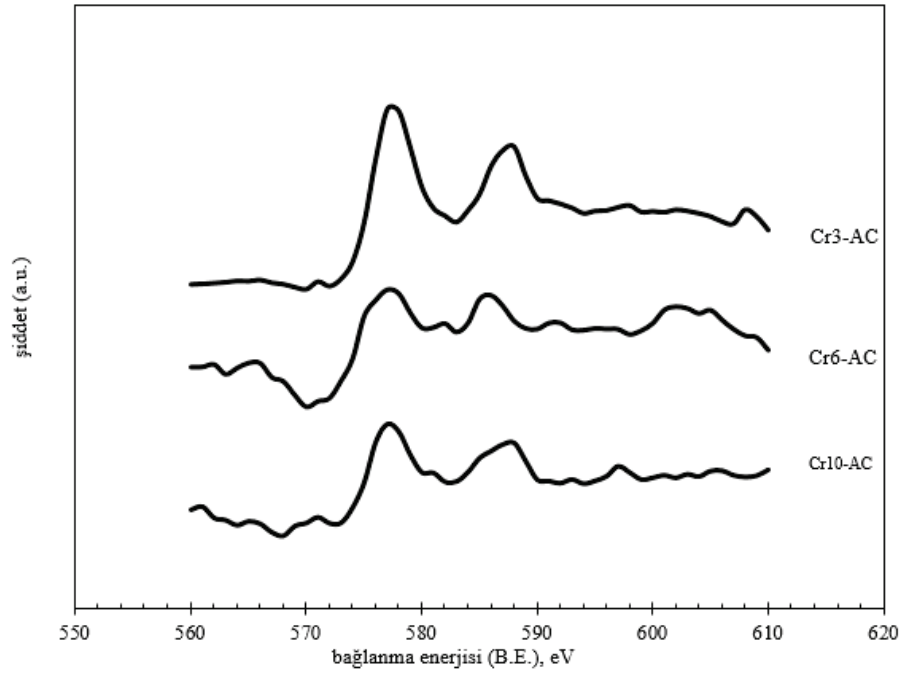
Şekil 4. Farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan katalizörlerin izobüten seçicilik değerleri (Isobutene selectivity values of the catalysts prepared at different mixing times)



Şekil 5. Farklı miktarlarda krom içeren katalizörlerin XRD spektrumları (XRD spectrums of the catalysts containing different amount of chromium)



Şekil 6. Farklı miktarlarda krom içeren katalizörlerin DR-UV-vis spektrumları
(DR-UV- vis spectrums of the catalysts containing different amount of chromium)



Şekil 7. Farklı miktarlarda krom içeren katalizörlerin Cr2p eğrileri (Cr2p curves of the catalysts containing different amount of chromium)

Cr^{+6} yüzdeleri Cr3-AC ve Cr6-AC katalizörleri için yaklaşık aynı belirlenirken (%80) bu değer Cr10-AC katalizöründe yaklaşık %70'e düştüğü tespit edilmiştir. XPS spektrumunda 577eV ve 586eV'da görülen piklerin yanı sıra, farklı bağlanma enerjilerinde de pikler görülmüştür. Bunların yapıda bulunan Cr^{+2} ya da Cr^{+5} formlarına ait olabileceği düşünülmektedir. Cr^{+6} değerlikli desteksiz oksitlerinde $\text{Cr2p}_{3/2}$ eğrisinde Cr^{+6} 'ları gösteren pikler 576 eV'da görülmektedir. Destekli katalizörlerde ise bu piklerde sağa kaymalar gözlenmektedir [27]. Şekil 7'de görülen omuz

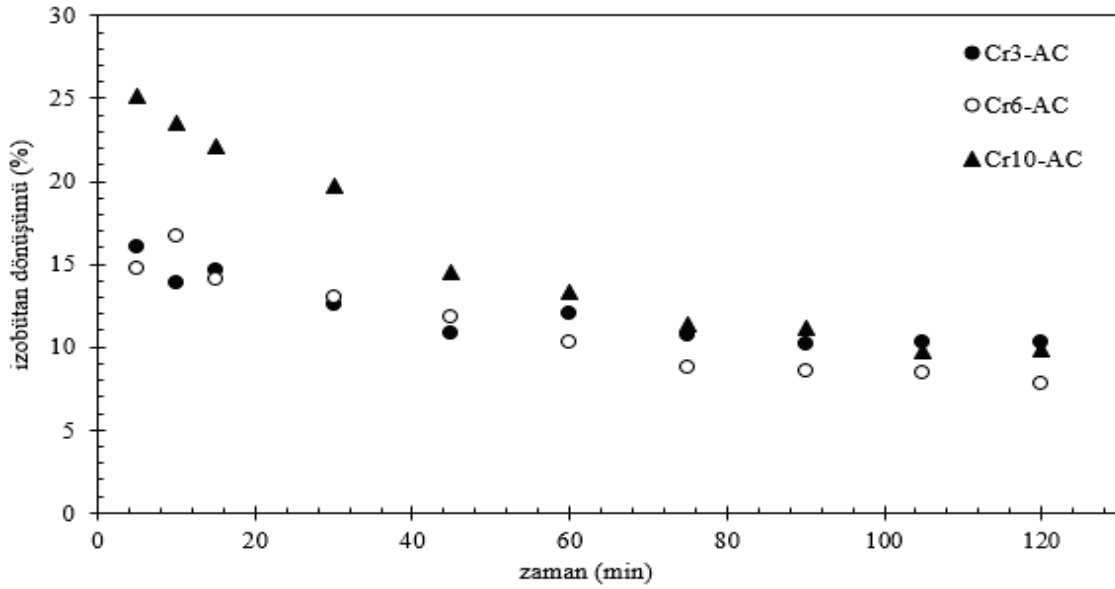
oluşumunun yapıda bulunan su içinde Cr^{+6} değerlikli oksitlerin çözünmesi ile açıklanmaktadır[27]. Cr^{+6} değerlikli oksitlerin analizden hemen önce de nem tutabileceği belirtilmektedir. Krom temelli katalizörlerde yapıda bulunan hidroksil grupları ile Cr^{+6} formları temasta olduğunda XPS analizi sırasında indirgenmenin(photo-reduction) meydana gelebileceği belirtilmektedir. İndirgenmenin engellenmesi için XPS analizi yapılacak numuneler üzerine ışın gönderme süresinin 12 dakikadan fazla olmaması gerektiği belirtilmiştir [27]. 586eV'daki pikte görülen kaymanın da

analiz sırasındaki indirgenmeden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. XPS analizleri ile yüzeyde belirlenen Cr/AC oranları sentez sırasında belirlenen oranlarla birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 2’de verilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde Cr6-AC katalizöründe sentezde belirlenen oranın analiz sonucu belirlenen orana yakın olduğu görülmektedir. Bu durum krom metalinin Cr6-AC katalizöründe dağılımının diğer iki katalizörden daha iyi olduğunu göstermektedir. Diğer katalizörlerde kromun üst üste kümeleşmesi sonucuanalizlerde daha düşük oranlar belirlenmiştir. Farklı metal konsantrasyonuna sahip katalizörler ile yürütülen katalitik test çalışmaları sonucu belirlenen izobütan dönüştürme değerleri ve izobütan

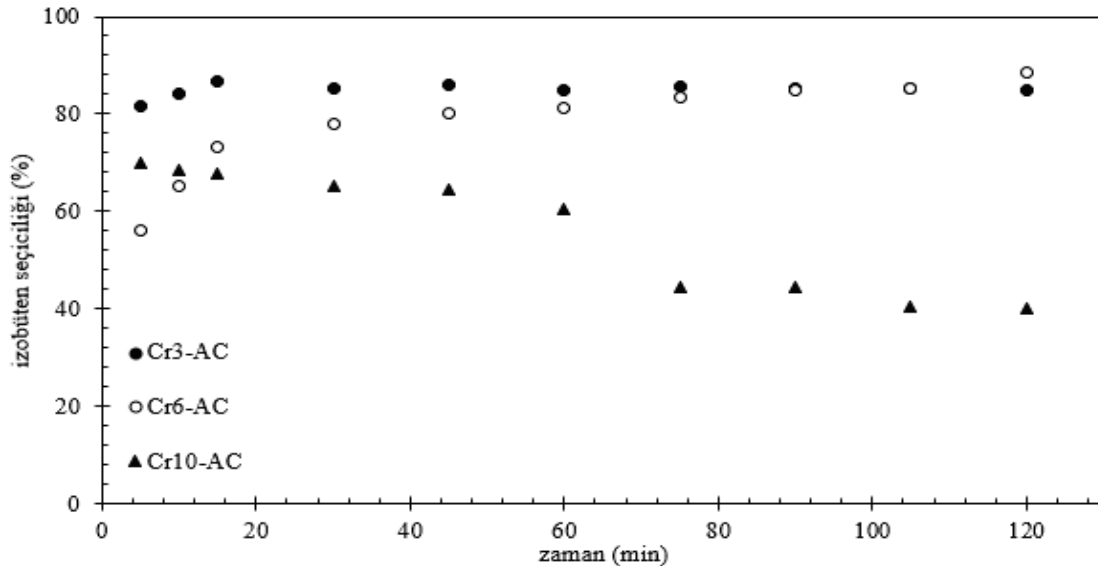
seçiciliğini gösteren grafikler Şekil 8 ve Şekil 9’da verilmiştir.

Tablo 2. Farklı miktarlarda krom içeren katalizör yüzeylerinde XPS analizleri ile belirlenen Cr/AC oranları (mol/mol)
(Cr/AC ratios (mole/mole) determined by XPS analysis on the surfaces of catalysts containing different amounts of chromium)

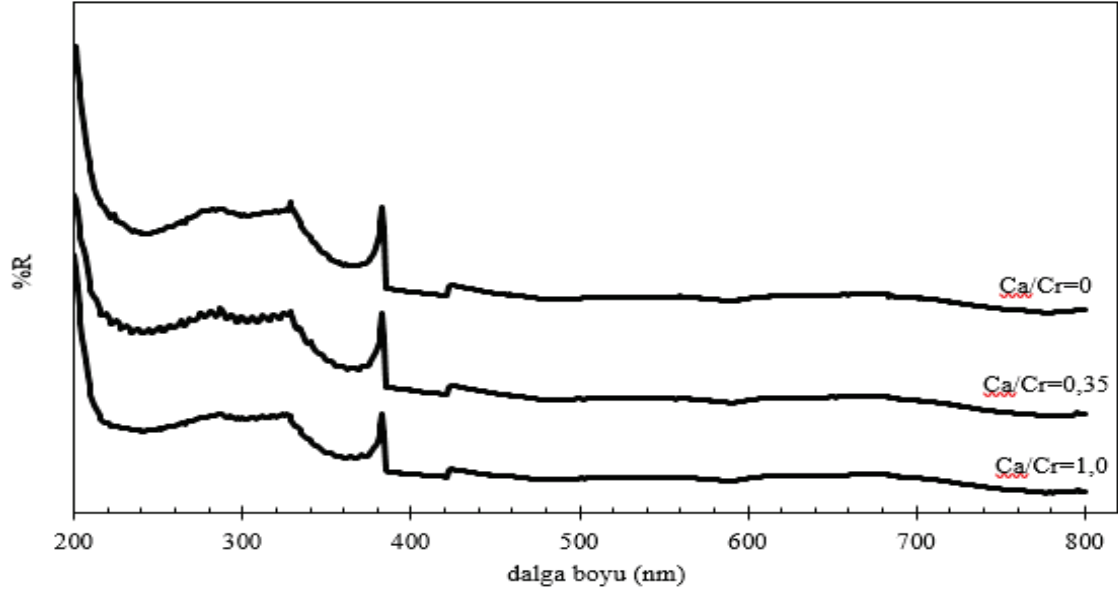
Katalizör	Cr/AC	
	Sentez	Analiz
Cr3-AC	0,0072	0,0046
Cr6-AC	0,0150	0,0147
Cr-10AC	0,0256	0,0142



Şekil 8. Farklı miktarlarda krom içeren katalizörlerin izobütan dönüştürme değerleri
(Isobutane conversion values of the catalysts containing different amount of chromium)



Şekil 9. Farklı miktarlarda krom içeren katalizörlerin izobütan seçicilik değerleri
(Isobutene selectivity values of the catalysts containing different amount of chromium)



Şekil 10. Farklı Ca/Cr oranlarına sahip katalizörlerin DR-UV-vis spektrumları (kütlece %6 krom)
(DR-UV-vis spectrums of the catalysts with different Ca/Cr ratios (6% chromium by mass))

Şekil 8 incelendiğinde reaksiyon başlangıcında en yüksek izobütan dönüşüm değerleri yapısında kütlece %10 krom içeren katalizörde görülmektedir. İlerleyen deney sürelerinde izobütan dönüşüm değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Şekil 9'da verilen izobütan seçicilik değerleri incelendiğinde ise en yüksek izobütan dönüşüm değerlerinin gözlemlendiği katalizörde en düşük seçicilik değerleri tespit edilmiştir. Cr6-AC ve Cr10-AC katalizörlerine ait katalitik test çalışmalarında reaktör çıkış akışındaki bileşim (120. min.) karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Cr10-AC katalizörü ile yürütülen çalışmadaki propen miktarının Cr6-AC katalizör ile yürütülen çalışmadakinden 8 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yüksek metal konsantrasyonlarında azalan monokromat yapısıyla birlikte yan reaksiyonların daha fazla gerçekleştiğini göstermiştir. Literatürdeki çalışmalarda reaktör sıcaklığın 450°C'yi aşması durumunda ortamda bulunan izobütan, propen ve metanın parçalanması ile C oluşum reaksiyonlarının (R4) görülebileceği belirtilmektedir [28, 29].



Reaksiyon sıcaklığımız (600°C) göz önüne alındığında C oluşumunun gerçekleşme ihtimalinin yüksek olduğu görülmektedir. Cr6-AC katalizörünün reaksiyon öncesi Tek Nokta BET yüzey alanı 1302 m²/g olarak belirlenmiştir. Reaksiyondan sonra ölçülen yüzey alanının ise 1122 m²/g değerine düştüğü görülmüştür. R4 reaksiyonları ile oluşan karbon birikiminin yüzey alanında düşüşe neden olduğu düşünülmektedir

4.4. Kalsiyum Eklennesinin Katalizör Yapısı ve Aktifliğine Etkisi (Effect of Calcium Addition on Structure and Activity of Catalyst)

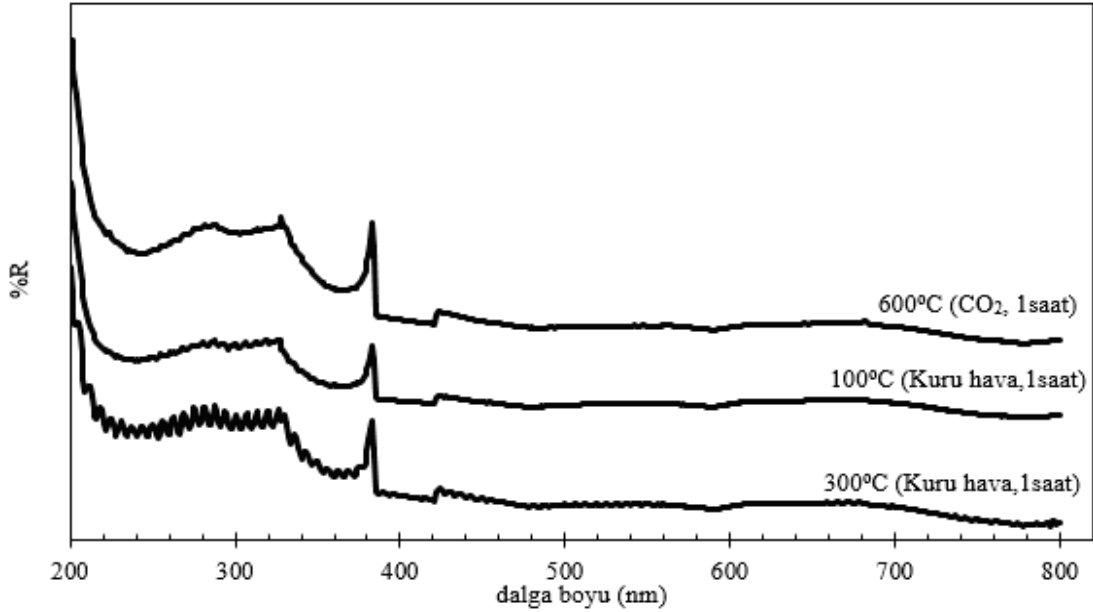
Yapılan literatür araştırmalarında katalizör yapısına alkali metal eklenmesinin yapıdaki monokromat miktarını arttırılabileceği belirtilmektedir [25, 30]. Kütlece %6 krom içeren katalizörün hazırlanması sırasında kalsiyumun nitrat tuzu (Ca(NO₃)₂·4H₂O) kullanılarak yapıya kalsiyum yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Yapıdaki krom yüzdesi sabit tutularak Ca/Cr oranı (kütle/kütle) 0,35 ve 1 olacak şekilde iki farklı katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin DR-UV-vis analiz sonuçları yapısında kalsiyum içermeyen katalizör ile birlikte Şekil 10'da verilmiştir. DR-UV-vis spektrumları incelendiğinde Ca oranının artması ile yapıda bulunan monokromatların azaldığı tespit edilmiştir. Aktif karbonun mikrogözeneklerine kalsiyumun giremediği gözenekleri tıkayarak kromun kümeleşmesine neden olduğu düşünülmektedir. Bu kümeleşme yapısında -di ve - polikromatların oluşumunu artırırken monokromat miktarlarında düşüşe sebep olmaktadır. Ca/Cr oranı 0,35 olan katalizör ile katalitik test çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmalarda oldukça düşük izobütan dönüşümü (%5) ve izobütan seçicilik değerleri (yaklaşık %20) elde edilmiştir. MCM-41 destek üzerine emdirme tekniği ile krom yüklenen çalışmalarda monokromat oluşumu gözlenmemiştir. Ancak yapıya krom yanında kalsiyum eklendiğinde monokromat oluşumu gözlenmiştir [30]. Bu çalışmada aktif karbon destek üzerinde emdirme tekniği kullanılarak yapılan sentezlerde kalsiyum kullanılmadan dahi monokromat oluşumu gözlenmiştir.

4.5. Kalsinasyon Şartlarının Katalizör Yapısına Etkisi (Effect of Calcination Conditions on Structure of Catalyst)

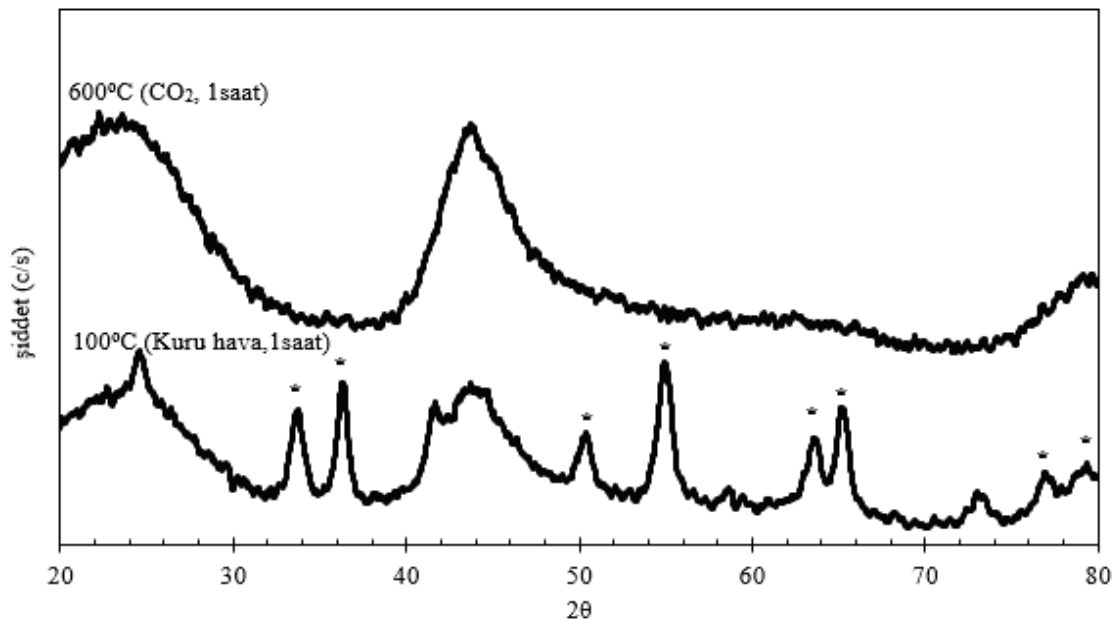
Bu bölüme kadar incelenen çalışmalarda kalsinasyon basamağı 600°C'de ve CO₂ yükseltgen ortamında (1 saat süre ile) gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon basamağının hava ortamında gerçekleştirilmesinin katalizör yapısına etkisinin

belirlenmesi amacıyla işlem 100°C ve 300°C'lerde (1 saat süreyle) kuru hava ile gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun yanma ihtimali göz önüne alınarak daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Farklı kalsinasyon ortamlarında hazırlanan katalizörlerin (kütlece %6 krom içeren) DR-UV-vis analiz sonuçları Şekil 11'de verilmiştir. Şekil 11'den kuru hava ile kalsinasyon işleminde sıcaklık artışının yapıdaki monokromatların artışına neden olduğu görülmektedir. 300°C'deki kalsinasyon işleminde yanmaya bağlı katalizör kaybı gözlenmiştir. Katalizörler içinde en yüksek monokromat miktarı CO₂ ortamındaki kalsinasyon

işleminde elde edilen katalizörde tespit edilmiştir. Kalsinasyon işleminde kuru hava kullanıldığında yüksek sıcaklıklarda işlemin gerçekleştirilemeyeceği görülmektedir. Düşük sıcaklıklardaki kalsinasyon işlemine de yapıda düşük oranda monokromat oluşumu gözlenmiştir. 100°C'de kuru hava ortamında kalsinasyon işlemine tabi tutularak elde edilen katalizör ve 600°C'de CO₂ ortamında hazırlanan katalizörlerin XRD analiz sonuçları Şekil 12'de görülmektedir. DR-UV-vis analizleri kuru hava ortamındaki kalsinasyon ile elde edilen numunelerde monokromat miktarının az olduğunu göstermişti. Şekil 12'den 100°C'de



Şekil 11. Farklı kalsinasyon şartlarında sentezlenen katalizörlerin DR-UV-vis spektrumları (kütlece %6 krom)
(DR-UV-vis spectrums of the catalysts synthesized under different calcination conditions (6% chromium by mass))



Şekil 12. Farklı kalsinasyon şartlarında sentezlenen katalizörlerin XRD spektrumları (kütlece %6 krom içeren)
(XRD spectrums of the catalysts synthesized under different calcination conditions (6% chromium by mass))

kuru hava ortamında kalsine edilen numunede reaksiyon için aktif olmayan Cr₂O₃ kristal piklerinin ($2\theta = 33,48^\circ; 36,12^\circ; 50,20^\circ; 54,84^\circ; 63,52^\circ; 64,88^\circ; 76,70^\circ; 79,76^\circ$) çok şiddetli görünmesi yapıya yüklenen kromun önemli ölçüde Cr₂O₃ kristalleri içinde kaldığını göstermektedir. DR-UV-vis analizleri ve XRD analizleri birlikte değerlendirildiğinde yapıda monokromat miktarının düşük olması ve yapısında aktif olmayan Cr₂O₃ kristalleri bulundurmasından dolayı hava ortamında kalsinasyon işlemine tabi tutulan katalizör ile katalitik testler yürütülmemiştir.

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

İzobütan dehidrojenasyonunda CrO_x katalizörleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentezlenen katalizör yapısında reaksiyon öncesinde krom metalinin +6 değerlikte (özellikle monokromat içinde) olması istenmektedir. Reaksiyonun ilerleyişinde +6 değerlikli kromların +3'e indirgenmesi ile oluşan redoks kromlarının reaksiyon için aktif olduğu bilinmektedir. Yürütülen çalışmada asitle muamele edilmiş aktif karbon destek olarak kullanılarak emdirme tekniği ile CrO_x/AC katalizörleri hazırlanmıştır. Sentezlenen tüm katalizörlerde monokromat ve dikromat yapıları gözlenmiştir. Yapısında fazla oranda monokromat bulunduran katalizörlerde yüksek izobütan seçicilik değerleri elde edilmiştir. Metal tuz çözeltisi ve desteğin temas süresinin monokromat miktarları üzerindeki etkisi çalışmada gösterilmiştir. Düşük temas sürelerinde oldukça düşük oranda monokromat belirlenmiştir. Metal miktarı %6'nın üzerine çıktığında monokromat miktarlarında azalmalar görülmüş, buna bağlı olarak izobütan seçiciliği de azalmıştır. Katalizör yapısına kalsiyum eklenmesinin olumlu etkileri aktif karbon destek üzerinde görülmemiştir. Eklenen kalsiyumun aktif merkezleri kapamasıyla katalizörlerde oldukça düşük izobütan dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Sentez çalışmalarında monokromat miktarının yüksek olması için kalsinasyon sıcaklığının yüksek olması gerektiği gösterilmiştir. Kuru hava ortamında 300°C' de dahi yanmaya bağlı kütle kayıpları gözlemlendiğinden yüksek sıcaklıklara çıkılamamıştır. Çalışma sonuçları yüksek oranda monokromat yapısı için kalsinasyon işleminin CO₂ ortamında ve yüksek sıcaklıkta yapılması gerekliliğini göstermiştir.

Krom temelli katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan diğer destekler ile karşılaştırıldığında en yüksek monokromat oluşumunun aktif karbon destek üzerinde olduğu görülmüştür. Çalışma sonuçlarımız, uygun sentez şartlarının belirlenmesi durumunda katalizör yapısındaki monokromat miktarının artırılabilceğini de göstermektedir. İzobütan dehidrojenasyonunda kullanılacak aktif karbon destekli katalizörlerin hazırlanmasında metal tuz çözeltisi ve desteğin temas süresinin 24 saatten düşük olmaması ve yapıdaki kromun kütlece %6'nın üzerine çıkmaması gerekmektedir. Kalsinasyon işleminin 600°C'de karbondioksit ortamında yapılması da yapıdaki aktif kromat türlerinin oluşmasında önemli bir etki olarak görülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Çalışmamızı 06/2014-03 nolu proje ile destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve Fizisörpsiyon Analizlerinde yardımcı olan Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU' ya teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M., Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides, *Chem. Rev.*, 114, 10613–10653, 2014.
2. Rashidi M., Nikazar M., Rahmani M., Mohamadghasemi Z., Kinetic Modeling of Simultaneous Dehydrogenation of Propane and Isobutane on Pt-Sn-K/Al₂O₃ Catalyst, *Chemical Engineering Research and Design*, 95, 239–247, 2015.
3. Fang D., Zhao J., Liu S., Zhang L., Ren W., Zhang H., Relationship between Cr-Al Interaction and the Performance of Cr-Al₂O₃ Catalysts for Isobutane Dehydrogenation, *Modern Research in Catalysis*, 4, 50-58, 2015.
4. Çetinyokuş S., Reaction Mechanism Research for Isobutane Dehydrogenation, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (2), 221-229, 2016.
5. Kılıçarslan Çetinyokuş S., Doğan M., Doğu T., Derivation of Reaction Rate Expression for Isobutane Dehydrogenation and Membrane Reactor Modelling, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3), 791-798, 2016.
6. Kılıçarslan S., Dogan M., Dogu T., Cr Incorporated MCM-41 Type Catalysts for Isobutane Dehydrogenation and Deactivation Mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 3674–3682, 2013.
7. Cetinyokus Kılıçarslan S., Dogan M., Dogu T., Contribution of Pd Membrane to Dehydrogenation of Isobutane Over a New Mesoporous Cr/MCM-41, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 14 (3), 727–736, 2016.
8. Zhang D., Li X., Qin B., Li X., Guo X., Lai C., Fabrication of Chromium (III) Oxide (Cr₂O₃) Coating by Electrophoretic Deposition, *Journal of The American Ceramic Society*, 97, 11, 3413-3417, 2014.
9. Wang L., Zhang Y., Lou Y., Guo Y., Lu G., Guo Y., Pd Catalyst Supported on Activated Carbon Honeycomb Monolith for CO Oxidation and the Application in Air Purification of Vehicular Tunnel, *Fuel Processing Technology*, 122, 23–29, 2014.
10. Trawczynski J., Gheek P., Okal J., Zawadzki M., Ilan Gomez M.J., Reduction of Nitrate on Active Carbon Supported Pd-Cu Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 409–410, 39–47, 2011.
11. Fan Q.Y., Xiu G.J., Hao C.Y., Chao S.M., Qiang Y.H., The Influence of Mn Species on the SO₂ Removal of Mn-based Activated Carbon Catalysts, *Applied Surface Science*, 282, 425–431, 2013.
12. Ding J.F., Qin Z.F., Li X.K., Wang G.F., Wang J.G., Coupling Dehydrogenation of Isobutane in the Presence of Carbon Dioxide over Chromium Oxide Supported on

- Active Carbon, Chinese Chemical Letters 19, 1059–1062, 2008.
13. Ding J., Qin Z., Li X., Wang G., Wang J., Catalytic Dehydrogenation of Isobutane in the Presence of Carbon Dioxide over Nickel Supported on Active Carbon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 315, 221–225, 2010.
 14. Hong Y., Liwu L., Qingxi W., Longy X.U., Sujuan X.I.E., Shenglin L.I.U., Oxidative Dehydrogenation of Ethane with Carbon Dioxide to Ethylene over Cr-loaded Active Carbon Catalyst, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 87-92, 2001.
 15. Wegrzyniak A., Jarczewski S., Wach A., Hedrzak E., Kuśtrowski P., Michorczyk P., Catalytic Behaviour of Chromium Oxide Supported on CMK-3 Carbonreplica in the Dehydrogenation Propane to Propene, *Applied Catalysis A: General*, 508, 1–9, 2015.
 16. Diaz V.J.J., Sua´rez L.M.C., Figueiredo J.L., Oxidative Dehydrogenation of Isobutane over Activated Carbon Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 311, 51–57, 2006.
 17. Gniot I., Kirszensztejn P., Kozłowski M., Oxidative Dehydrogenation of Isobutane Using Modified Activated Carbons as Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 362, 67–74, 2009.
 18. Xu L., Liu Y., Li Y., Lin Z., Ma X., Zhang Y., Argyle M.D., Fan M., Catalytic CH₄ Reforming with CO₂ over Activated Carbon Based Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 469, 387–397, 2014.
 19. Jin M., Lu P., Yu G.X., Cheng Z.M., Chen L.F., Wang J.A., Effect of Additives Doping on Catalytic Properties of Mg₃(VO₄)₂ Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexane, *Catalysis Today*, 212, 142-148, 2013.
 20. Cetinyokus Kilicarslan S., Dogan M., Dogu T., Synthesis and Characterization of Ca-Cr-MCM-41 Catalysts for Isobutane Dehydrogenation, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (3), 459-467, 2014.
 21. Başoğlu Turgut F., Tombul F., Pore Structure Characterization of Al-, Cr-pillared and Cr Incorporated Al-pillared Clays by DFT and DR analysis, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27(3), 631-640, 2012.
 22. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
 23. Shee, D., Sayri, A., Light Alkane Dehydrogenation Over Mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃, *Catalysts. Appl. Catal. A*, 389, 155, 2010.
 24. Mahendinan C., Sangeetha, P., Vijayan, P., Sardhar Basha S.J., Shanthi, K., Vapor Phase Oxidation of Tatalin over Cr and Fe Substituted MCM-41 Molecular Sieves, *J. Mol. Catal A: Chem.*, 275, 84, 2007.
 25. Neri G., Pistone A., De Rossi S., Rombi E., Milone C., Galvagno S., Ca-doped Chromium Oxide Catalysts Supported on Alumina for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane, *Applied Catalysis A: General*, 260, 75–86, 2004.
 26. Zhang L., Zhao Y., Dai H., He H., Au C. T., Comparative Investigation on The Properties of Cr-SBA-15 and CrO_x/SBA-15, *Catalysis Today*, 131, 42, 2008.
 27. Gaspar A.B., Perez C.A.C., Dieguez L.C., Characterization of Cr/SiO₂ Catalysts and Ethylene Polymerization by XPS, *Applied Surface Science*, 252, 939-949, 2005.
 28. Zhang Y., Zhou Y., Wan L., Xue M., Duan Y., Liu X., Effect of Magnesium Addition on Catalytic Performance of PtSnK/γ-Al₂O₃ Catalyst for Isobutane Dehydrogenation, *School Fuel Processing Technology*, 92, 1632–1638, 2011.
 29. Al-Fatish A.S.A., Ibrahim A.A., Fakeeha A.H., Soliman M.A., Siddiqui M.R.H., Abasaeed A.E., Coke Formation During CO₂ Reforming of CH₄ over Alumina-supported Nickel Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 364, 150–155, 2009.
 30. Maldonado F., Rivera R., Stashans A., Structure, Electronic and Magnetic Properties of Ca-doped Chromium Oxide Studied by the DFT Method, *Physica B*, 407, 1262–1267, 2012.

