



Investigation of the effectiveness of Cr@MCM-41 catalysts in isobutane dehydrogenation

Saliha Çetinyokuş Kılıçarslan^{1*}, Meltem Doğan¹, Zuhal Erol²¹Department of Chemical Engineering, Gazi University, Ankara, 06570, Turkey²Republic of Turkey Ministry of Family, Labor and Social Services, Guidance and Inspection Department, Ankara, 06520, Turkey**Highlights:**

- Synthesis of Cr@MCM-41 catalysts for isobutane dehydrogenation
- Effect of Cr content on Cr@MCM-41 catalyst structure
- Catalytic testing of isobutane dehydrogenation on the selected catalyst

Keywords:

- isobutane dehydrogenation
- Cr@MCM-41 catalyst
- characterization

Article Info:

Research Article

Received: 23.01.2020

Accepted: 23.11.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.678990

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:

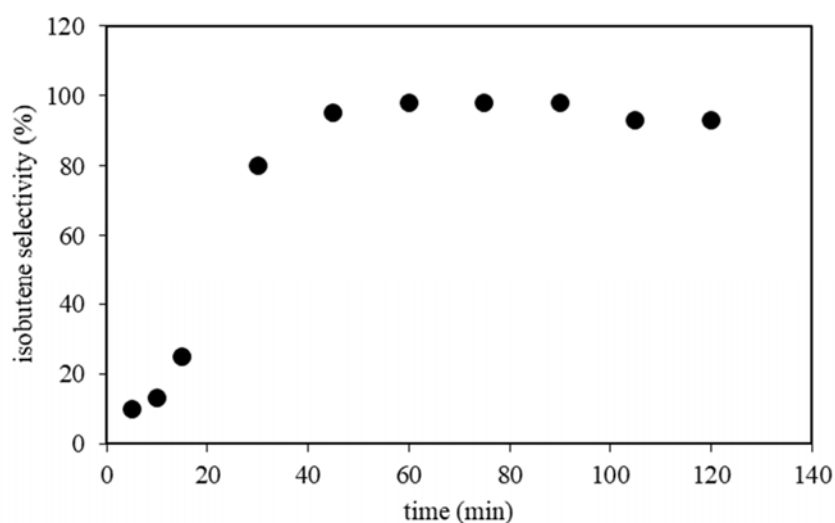
Author: Saliha Çetinyokuş

Kılıçarslan

e-mail:

salihakilicarslan@gazi.edu.tr

phone: +90 312 582 3502

Graphical/Tabular Abstract

Purpose: It was aimed to investigate the effects of Cr content on Cr@MCM-41 catalyst structure. Monochromates are known to be the most active chromate species for isobutane dehydrogenation. For this reason, Cr@MCM-41 catalysts were prepared by impregnation technique with different Cr content and chromate types and amounts in the catalyst structures were characterized.

Theory and Methods:

The impregnation technique was used in catalyst synthesis. Physisorption, XPS, DR-UV-vis, XRD, FTIR, SEM/EDS analyzes were used in the characterization of the synthesized catalysts. The selected catalyst was placed in a quartz tube and catalytic test was 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:

The most active monochromates for isobutane dehydrogenation were obtained at the highest rate on 4Cr @ MCM-41 catalyst and Cr metal homogeneously distributed in this catalyst structure. It was obtained high isobutane conversions up to 60 minutes and high isobutene selectivities after 40 minutes that at the end of the catalytic tests performed on 4Cr@MCM-41 catalyst.

Conclusion:

It was determined that monochromate structure was formed in all synthesized catalysts and $Cr^{+6} / Cr^{+6} + Cr^{+3}$ ratio decreased due to the increase of Cr_2O_3 crystal formation as Cr content increased. For xCr @ MCM-41 catalysts synthesized by impregnation, the 4%Cr content by mass can be said to be consistent with the aspect of high isobutene selectivity (%95), high isobutene conversions (%80) and the catalyst structure. In the catalytic tests performed on 4Cr @ MCM-41, it was determined that the catalyst was more active for the isobutane hydrogenation side reaction at the beginning of the reaction, and that the isobutane dehydrogenation product hydrogen was used in this reaction.



İzobütan dehidrojenasyonunda Cr@MCM-41 katalizörlerinin etkinliğinin incelenmesi

Saliha Çetinyokuş Kılıçarslan^{1*}, Meltem Doğan¹, Zuhul Erol²

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

²T.C. Aile, Çalışma ve Sosyal Hizmetler Bakanlığı, Rehberlik ve Teftiş Başkanlığı, 06520, Ankara, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- İzobütan dehidrojenasyonu için Cr@MCM-41 katalizörlerin sentezi
- Cr içeriğinin Cr@MCM-41 katalizör yapısına etkisi
- Seçilen katalizör üzerinde izobütan dehidrojenasyonu katalitik testi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 23.01.2020

Kabul: 23.11.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.678990

Anahtar Kelimeler:

İzobütan dehidrojenasyonu,
Cr@MCM-41,
karakterizasyon

ÖZET

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında Cr temelli katalizörler yaygınca kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Cr içeriğinin katalizör yapısına, kromat türleri ve miktarları üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Öncelikle katalizör desteği MCM-41 hidrotermal olarak sentezlenmiş, ardından farklı % kütle oranlarında xCr@MCM-41 (x:4,6,8,10) katalizörleri emdirme tekniği ile hazırlanmıştır. Reaksiyon için aktif monokromatlar en yüksek oranda 4Cr@MCM-41 katalizöründe tespit edilmiştir. Cr metalinin bu katalizör yapısında homojen dağıldığı gösterilmiştir. Uygun kristal boyutu, homojen metal dağılımı ve yüksek miktarda aktif monokromat içermesi yönleriyle seçilen 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde katalitik testler(600°C, atmosferik) gerçekleştirilmiştir. Katalitik testler sonucunda 60. dakikaya kadar yüksek izobütan dönüşümleri(%80), 40. dakika sonrası ise yüksek izobütan seçicilikleri(%95) elde edilmiştir. Gözlenen yüksek dönüşümler, destek yapısındaki suyun kullanılarak katalizördeki tetrahedral koordinasyonlu Cr(VI)O₄²⁻ yapıların oluşturduğu Cr(II)O₂²⁻ların aktif Cr(III)O₃³⁻ türlerine dönüşmesi ile açıklanmıştır. Reaksiyon sonrasında katalizörde sadece <kütlece % 0,1'lik karbon birikimi tespit edilmiş ve katalizör deaktivasyonun Cr form değişiminden kaynaklandığı gösterilmiştir. Cr⁺⁶'ların Cr⁺³'e dönüşümüne bağlı olarak, reaksiyon sonrasında kristalit boyutunun arttığı(%40) belirlenmiştir. Ayrıca bu form değişiminin katalizör yüzey asitliğinin özellikle Lewis asit sitelerinin azaltılmasını sağladığı böylece izobütan seçiciliğini arttırdığı ve kok oluşumunu engellendiği gösterilmiştir. Sentezlenen xCr@MCM-41 katalizörleri için kütlece %4 Cr içeriğinin, yüksek izobütan seçiciliği ve yüksek miktarda monokromat oluşumu açısından uygun bir oran olduğu görülmektedir.

Investigation of the effectiveness of Cr@MCM-41 catalysts in isobutane dehydrogenation

H I G H L I G H T S

- Synthesis of Cr@MCM-41 catalysts for isobutane dehydrogenation
- Effect of Cr content on Cr@MCM-41 catalyst structure
- Catalytic testing of isobutane dehydrogenation on the selected catalyst

Article Info

Research Article

Received: 23.01.2020

Accepted: 23.11.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.678990

Keywords:

Isobutane dehydrogenation,
Cr@MCM-41,
characterization

ABSTRACT

Cr-based catalysts are widely used in dehydrogenation reactions. In this study, it was aimed to investigate the effects of Cr content on catalyst structure, chromate type and amount. First, the catalyst support MCM-41 was synthesized hydrothermally, and then xCr@MCM-41 (x: 4,6,8,10) catalysts in different mass % ratios were prepared by the impregnation technique. The active monochromates for the reaction was obtained on 4Cr@MCM-41 catalyst at the highest amount. It was shown that Cr metal homogeneously distributed in this catalyst structure. Catalytic tests (600°C, atmospheric) were carried out on the 4Cr@ MCM-41 catalyst selected for its proper crystal size, homogeneous metal distribution and high amount of active monochromate content. As a result of the catalytic tests, high isobutane conversions (80%) were obtained up to the 60th minute and high isobutene selectivity (95%) after the 40th minute. The observed high conversions were explained by the transformation of Cr(II)O₂²⁻, formed by tetrahedrally coordinated Cr(VI)O₄²⁻ structures in the catalyst, into active Cr(III)O₃³⁻ species by using the water in the support structure. After the reaction, it was shown that only <0.1% carbon deposition was detected in the catalyst and the catalyst deactivation was caused by the Cr form change. It was determined that the crystallite size increased (40%) after the reaction, depending on the conversion of Cr⁺⁶ to Cr⁺³. It was also shown that this form change enabled the catalyst surface acidity to be reduced, especially Lewis acid sites, thus increasing isobutene selectivity and preventing coke formation. For xCr@MCM-41 catalysts synthesized by impregnation technique, a 4%Cr content by mass appears to be an appropriate ratio for high isobutene selectivity and high amount of monochromate formation.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda, ETBE (etil tert-butil eter) ve MTBE (metil tert-butil eter) gibi eterler benzinin oktan sayısını artırarak vuruntunun azaltılmasında yaygınca kullanılmaktadır. MTBE'in sudaki çözünürlüğünün fazla olması, zamanla toprağa ve yeraltı sularına karışarak toksik etki yaratması nedeniyle ETBE üretimi hız kazanmıştır. ETBE, izobüten ve etanolün ekzotermik ve tersinir reaksiyonuyla üretilmektedir. Günümüzde üretilen izobütenin büyük bir kısmı (yaklaşık %80'i) ETBE sentezinde kullanılmaktadır. İzobüten ayrıca bütül kauçuk, poli-izobüten, metil akrilat ve diğer kimyasalların üretiminde de hammadde olarak kullanılmaktadır. İzobütene olan ihtiyaç son yıllarda artış gösterirken üretim yöntemlerinden izobütan dehidrojenasyonu dikkat çekmektedir. İzobütan dehidrojenasyonu endotermik denge limitasyonlu bir reaksiyondur. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyon, katalizör deaktivasyonuna ve birçok yan reaksiyona neden olmaktadır. Belirtilen problemlerin aşılmasında katalizör seçimi büyük önem taşımaktadır. Dehidrojenasyon reaksiyonları çeşitli aktif bileşenlere (Pt, V, Cr, Ga, Fe) sahip katalizörler üzerinde yürümektedir [1-4]. Ancak bu metaller arasında Cr aktif bileşeni kok oluşumunu baskılaması ve ucuz olması ile dikkat çekmektedir.

Yürütülen araştırmalar, krom temelli katalizörde yapıdaki kromat türlerinin dehidrojenasyon reaksiyonlarının performansını önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Kromat türlerinin dağılımı, katalizör hazırlama yöntemi, sentez başlangıç maddeleri ve kullanılan desteğe göre farklılık göstermektedir. İzobütan dehidrojenasyonunun $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri üzerinde incelendiği çalışmalarda reaksiyon için en aktif formun Cr^{+6} ların indirgenmesi ile oluşan redoks Cr^{+3} ler olduğu gösterilmiştir [5, 6]. Propan dehidrojenasyonunda kullanılmak üzere hazırlanan $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerin yapısına Ni eklenmesinin Cr^{+6} ların oluşumunu artırdığı ve bunun sonucu olarak da aktivitenin olumlu etkilendiği gösterilmiştir [7]. Salaeva vd. tarafından yapılan çalışmada $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri Cu ve Zn ile modifiye edilmiştir. Zn eklenmesinin redoks kromlarının oluşumunu azalttığı, Cu eklenmesinin ise artırdığı tespit edilmiştir. Cu ve Zn birlikte eklendiğinde yarattıkları sinerjik etkiyle Cr^{+6} lar yapıda artmıştır [8]. Kim vd. tarafından alümina desteğin ZrO_2 ile modifiye edilmesinin yapıdaki Cr^{+6} ların artmasını sağladığı gösterilmiştir [9]. Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen daha az asidik alümina destekler kullanılarak hazırlanan $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörler üzerinde ticari alümina ile hazırlanan desteğe göre 4 kat az karbon birikimi gözlenmiştir [10]. Zhao vd. tarafından yapılan çalışmada $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerine potasyum ilavesinin Cr^{+6} miktarını artırarak izobüten seçiciliği ve katalizör kararlılığını güçlendirdiği gözlenmiştir [11]. Nemykina vd. tarafından krom türlerinin dağılımının katalizör yapısındaki krom konsantrasyonuna bağlı olduğu gösterilmiştir. Krom konsantrasyonu arttıkça reaksiyon için aktif olmayan krom

türlerinin de yapıda arttığı tespit edilmiştir [12]. Baronskiy vd. tarafından $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri üzerindeki aktif krom miktarlarının belirlenmesinde photoluminescence spektroskopisinin kullanıldığı yeni bir metot önerilmiştir. Yöntemin güvenilirliği yürütülen reaksiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlarla desteklenmiştir [13]. Li vd. sentezledikleri $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ katalizörlerinin etanol ile önışleme tabi tutulmasının yapıdaki aktif krom türlerinin reaksiyon süresince korunmasına yardımcı olduğunu göstermiştir [14]. Deng vd. tarafından Cr-V ikili oksit katalizörlerine CaO ilavesinin yapıda bulunan aktif krom türlerinde artışa sebep olduğu belirtilmiştir [15].

Mezogözenekli silisyum oksit yapılar (MCM-41, SBA-15 vb.) yüksek yüzey alanı, hidrokarbon girişine izin veren uygun gözenek yapısı ve boyutu ile dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan Cr temelli katalizör için iyi bir destek malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Asghari vd. hidrotermal ve emdirme yöntemiyle sentezledikleri $\text{CrO}_x/\text{MCM-41}$ katalizörlerini etanın oksidatif dehidrojenasyonunda test etmişlerdir. Kütlece %8'e kadar olan krom yüklemelerinde $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$ oranında artış gözlenmiştir [16]. Ajayi vd. metal içeriği kütlece %4 olan Cr-MCM-41, V-MCM-41 ve Cr-V-MCM-41 katalizörlerini n-bütan dehidrojenasyonunda test etmişler ve en iyi aktivite ve seçicilik Cr-V-MCM-41 katalizörlerde gözlenmiştir [17]. Araştırma grubumuzun yaptığı çalışmada, kütlece %3 Cr içeren $\text{CrO}_x/\text{MCM-41}$ katalizörleri hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş, en yüksek izobütan dönüşümleri silika kaynağı ile metal tuzunun sentez karışımına dönüşümlü ilavesi ile sentezlenen katalizör üzerinde belirlenmiştir. İzobütan dehidrojenasyonu için en aktif formun monokromatlar olduğu, katalizör deaktivasyonun ise kok temelli değil Cr(VI) O_4 yapısının Cr_2O_3 kristal fazına dönüşümünden kaynaklandığı gösterilmiştir [18]. Araştırma grubumuzun yaptığı diğer bir çalışmada $\text{CrO}_x/\text{MCM-41}$ katalizörlerine Ca ilavesinin hidrotermal yöntemle sentezlenen katalizör yapısında mono ve dikromat türlerinde artışa sebep olduğu gösterilmiştir [19]. Cheng vd. yaptığı çalışmada $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ katalizörleri sentezlenmiş ve silanol gruplarının katalitik aktiviteyi etkileyen önemli bir parametre olduğu gösterilmiştir. Kalsinasyon işlemi ile yüzeyde azalan silanol gruplarının H_2O_2 çözeltisiyle işlem yapılarak artırılmasıyla destek yüzeyinde CrO_x dağılımının iyileştiği ve bunun sonucu olarak da $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$ oranının arttığı gözlenmiştir [20]. Al-Awadi vd. yaptığı çalışmada MCM-41 destekler TiO_2 ile modifiye edilmiştir. Yapısında kütlece yaklaşık %2 oranında Ti bulunan destek ile hazırlanan katalizörde en yüksek Cr^{+6} oranı tespit edilmiştir [21].

Yürütülen çalışmada, hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan MCM-41 destekler kullanılarak emdirme tekniği ile Cr@MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizör yapısındaki Cr miktarının yapıdaki kromat türleri üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı krom konsantrasyonlarında katalizörler sentezlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları XRD, DR-UV-vis, XPS, SEM/EDS, FTIR, TGA ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon (fizisorpsiyon) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Yapısında aktif krom türlerini en fazla bulunduran, uygun kristal boyutu ve homojen metal dağılımına sahip katalizör ile katalitik test çalışmaları yürütülmüştür.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. MCM-41 Destek Malzemesinin Sentezi (Synthesis of MCM-41 Support Material)

MCM-41'in sentezinde yüzey aktif madde olarak C₁₉H₄₂BrN (N-setil-N,N,N-trimetil amonyum bromit), silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi (%27 kütlece SiO₂ + %8 kütlece Na₂O + %65 kütlece H₂O), çözücü olarak deiyonize su ve katalizör olarak sülfürik asit kullanılmıştır. Sentez çalışmaları, yüzey aktif madde/Si (mol/mol) oranı 0,5 olacak şekilde yürütülmüştür. Deiyonize su ve yüzey aktif madde berraklaşınca kadar karıştırılmıştır. Sodyum silikat çözeltisinin damla damla ilave edildiği karışım (pH=11) teflon-çelik bir otoklava alınmış ve 120°C'de 96 saat bekletilmiştir. Otoklavdan çıkarılan numune yıkandıktan sonra kurutulmuş ardından 600°C'de 6 saat kuru hava akışında kalsine edilmiştir. XRD analizlerinde MCM-41 yapısını gösteren karakteristik pikler gözlenmiştir. Yürütülen azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri ile destek malzemenin gözenek çap dağılım eğrisi oluşturulmuştur.

2.2. Cr@MCM-41 Katalizörlerinin Hazırlanması (Preparation of Cr@MCM-41 Catalysts)

Emdirme yöntemiyle farklı krom miktarlarına sahip xCr@MCM-41 (x:kütlesel oran %) katalizörleri hazırlanmıştır. Öncelikle sentez için gerekli olan krom nitrat (Cr(NO₃)₃.9H₂O) miktarı belirlenmiştir. Deiyonize su ile MCM-41 karıştırıldıktan sonra suda çözünmüş krom nitrat tuzu damla damla karışıma eklenmiştir. Karışımın sıcaklığı 60°C'ye yükseltilerek su buharlaştırılmış ardından 100°C

kurutulmuştur. 600°C'de 6 saat 135mL/min kuru hava akış hızında numune kalsine edilerek katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları fizisorpsiyon (Quantochrome, Autosorb-1), XRD (Rigaku Marka D/MAX 2200), DR-UV-vis (Perkin Elmer Lambda-35), XPS (SPECS), SEM/EDS (Jeol JSM-6400), FTIR(Perkin Elmer Spectrum One), TGA(Perkin Elmer Diamond DSC) cihazları ile yürütülmüştür.

2.3. Katalitik Test Çalışmaları (Catalytic Test Studies)

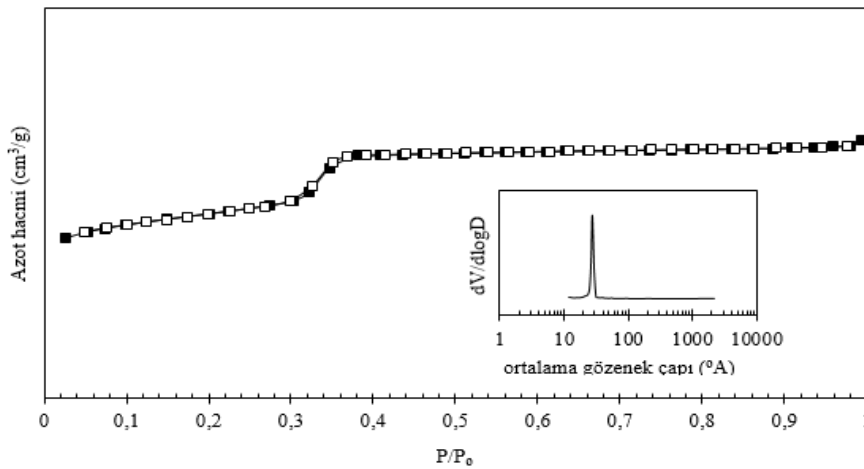
Katalitik testler, tüp fırın içine yerleştirilmiş kuvars cam reaktörde (L=1 m, D= 0,65 cm) yürütülmüştür. Katalitik testlerde 0,1 g katalizör besleme akışı yönünde kuvars cam reaktöre yerleştirilmiştir. Katalitik testler, 600°C sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Reaktör 600°C sıcaklığa ulaştığında saf izobütan beslemesi (20mL/min) sisteme gönderilmiştir. Belirlenen periyotlarda sistemden alınan gaz numuneleri gaz kromatografi cihazında (silika kolon, TCD dedektör) analiz edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies of Catalysts)

İzobütan dehidrojenasyonu için aktif, seçici ve kararlı Cr temelli katalizör sentezinde MCM-41 destek olarak kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen MCM-41 kullanılarak emdirme tekniği ile Cr@MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır. Sentezlenen MCM-41'in Tek Nokta BET yüzey alanı 1250 m²/g olarak belirlenmiştir. MCM-41'in N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1'den destek MCM-41'in Tip IV izotermine sahip olduğu ve mezogözeneklilik bölgesinde bir çap dağılımı gösterdiği görülmektedir. Ortalama gözenek çapı yaklaşık 20-30 Å aralığında belirlenmiştir.



Şekil 1. MCM-41'in N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılım eğrisi
(N₂ adsorption / desorption isotherm and pore diameter distribution curve of MCM-41)

Sentezlenen MCM-41 destek maddesi üzerinde $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak farklı kütle oranlarında (%4, %6, %8, %10) emdirme tekniği ile krom yüklenerek $x\text{Cr@MCM-41}$ (x:kütle oran %) katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin XRD kırınım desenleri Şekil 2’de verilmiştir.

Şekil 2’den sadece kütlece %4 Cr içeren 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde Cr_2O_3 kristal pikleri belirgin olarak gözlenmemiştir. Bu durum küçük kristalli CrO_x ’lerin yapıya iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Diğer katalizörlerde Cr_2O_3 rombohedral faz oluşumu belirlenmiştir (JCPDS no. 38-1479, $a = 4,9587 \text{ \AA}$, $c = 13,594 \text{ \AA}$). 2θ : 24,62; 33,8; 36,4; 41,8; 50,32; 55,16; 63,6 ve 65,32 değerlerindeki ana pikler sırasıyla (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) ve (300) olarak indekslidir [22-26]. Cr içeriği arttıkça Cr_2O_3 pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Katalizörlerdeki Cr_2O_3 kristal boyutu Scherrer denklemi (Eş. 1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d = K\lambda/\beta\text{Cos}\theta \quad (1)$$

Burada, K sabiti değeri 0,9-1 arasında kristal şekline göre değişmektedir. Hesaplamalarda kübik şekilde kristal için geçerli 0,9 değeri kullanılmıştır. λ , X-ışını dalga boyudur ($1,5406 \text{ \AA}$), β yarım maksimumdaki tam genişlik(radyan), θ ise Braggs açısıdır. Katalizörlere ait Cr_2O_3 fazının kristal boyutları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Katalizörlere ait Cr_2O_3 fazının kristal boyutları (Crystal sizes of the Cr_2O_3 phase of catalysts)

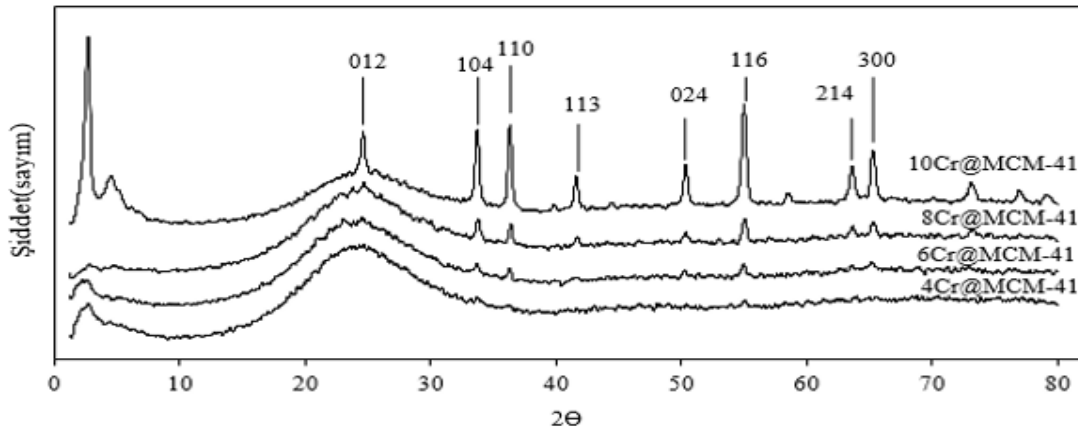
Katalizör	Cr_2O_3 kristal boyutu (nm)
4Cr@MCM-41	4,48
6Cr@MCM-41	5,61
8Cr@MCM-41	7,48
10Cr@MCM-41	11,25

Tablo 1’den Cr içeriği arttıkça Cr_2O_3 fazı kristal boyutu değerlerinin arttığı görülmektedir. Krom temelli katalizörlerdeki oksit formların dağılımı yüklenen metal miktarına, kullanılan destek malzemeye ve katalizör hazırlama yöntemine bağlı olarak farklılık göstermektedir [5-15]. Katalizör yapısındaki Cr^{+6} değerlikli oksitler düşük kristal boyutlarından dolayı XRD analizleri ile tespit edilememektedir. Buna karşın +3 değerlikli büyük kristal boyutlu Cr_2O_3 ’ler tespit edilebilmektedir. Büyük kristaller içinde bulunan kromların reaksiyon için aktif olmadığı literatürde gösterilmiştir [18]. Cr_2O_3 kristal boyutu en yüksek katalizör olan 10Cr@MCM-41 ’in reaksiyon uygulamaları için uygun olmadığı görülmektedir.

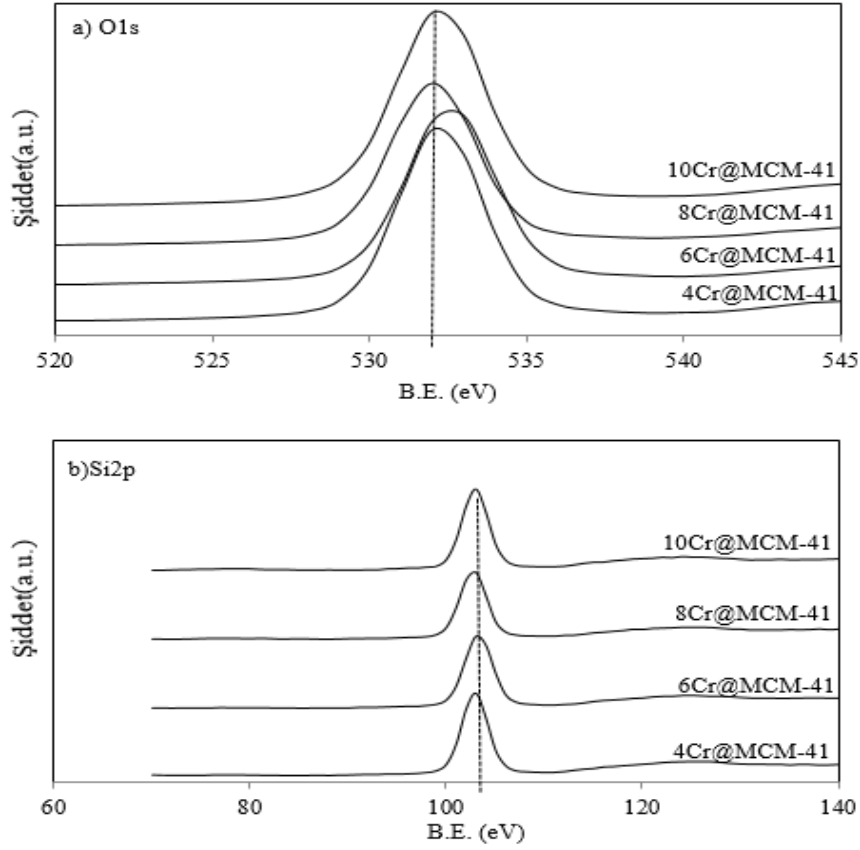
Sentezlenen katalizörlerin XPS analizleri ile belirlenen O1s, Si2p eğrileri Şekil 3’de verilmiştir. Şekil 3’de gözlenen O1s eğrilerindeki 532 eV’lık ve Si2p eğrilerindeki 103 eV’lık bağlanma enerjisi değerleri, sentezlenen tüm katalizörlerin yapısındaki SiO_2 varlığını desteklemiştir.

Kütlece %4 ve %10 Cr içeren katalizörlerin XPS analizleri ile belirlenen Cr2p eğrileri Şekil 4’de verilmiştir. Cr2p eğrilerinde Cr^{+6} ’ları karakterize eden pikler 589eV(2p1/2) ve 580eV(2p3/2) civarında, Cr^{+3} ’ler için ise 587eV(2p1/2) ve 576eV(2p3/2) beklenmektedir. 4Cr@MCM-41 katalizöründe 578eV civarında görülen dirsek oluşumunun Cr^{+5} varlığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir [27]. Kütlece %4 ve %10 krom içeren katalizörlerin Cr2p spektrumları karşılaştırıldığında yapısında kütlece %4 oranında krom bulunan katalizörde Cr^{+3} değerliğe ait 576eV pikinin olmadığı, 587eV bağlanma enerjilerindeki pik şiddetinin ise düşük olduğu görülmektedir. Yapıda krom konsantrasyonunun artması ile Cr^{+3} piklerinin şiddetlerinde artış oldukça dikkat çekicidir. 4Cr@MCM-41 katalizöründe 589eV de tespit edilen Cr^{+6} (2p1/2) piki, 10Cr@MCM-41 katalizöründe tespit edilmemiştir.

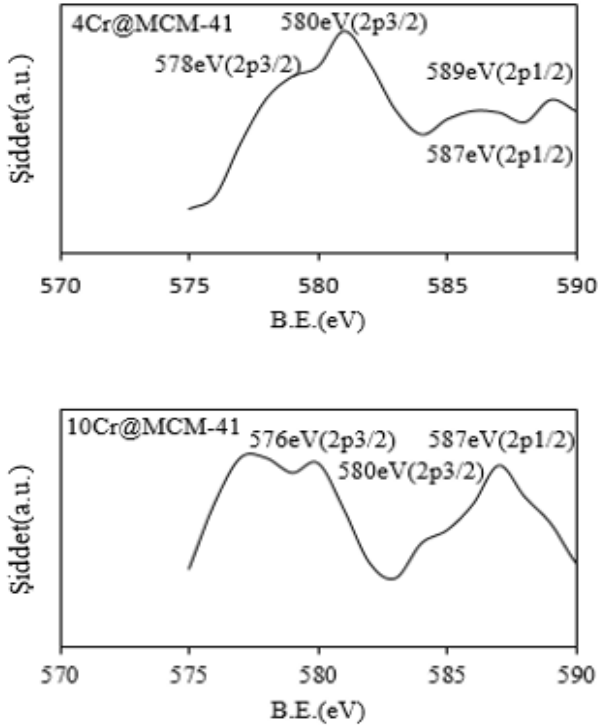
Şekil 4’de 576-580eV aralığında görülen pikin (Cr2p3/2) XPSpeak yazılımı kullanılarak dekonvolusyonu yapılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin Cr2p3/2 dekonvolusyon eğrileri Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 2. Sentezlenen katalizörlerin XRD kırınım desenleri (XRD diffraction patterns of synthesized catalysts)



Şekil 3. Sentezlenen katalizörlerin XPS eğrileri (a): O1s (b): Si2p (XPS curves of synthesized catalysts (a): O1s (b): Si2p)



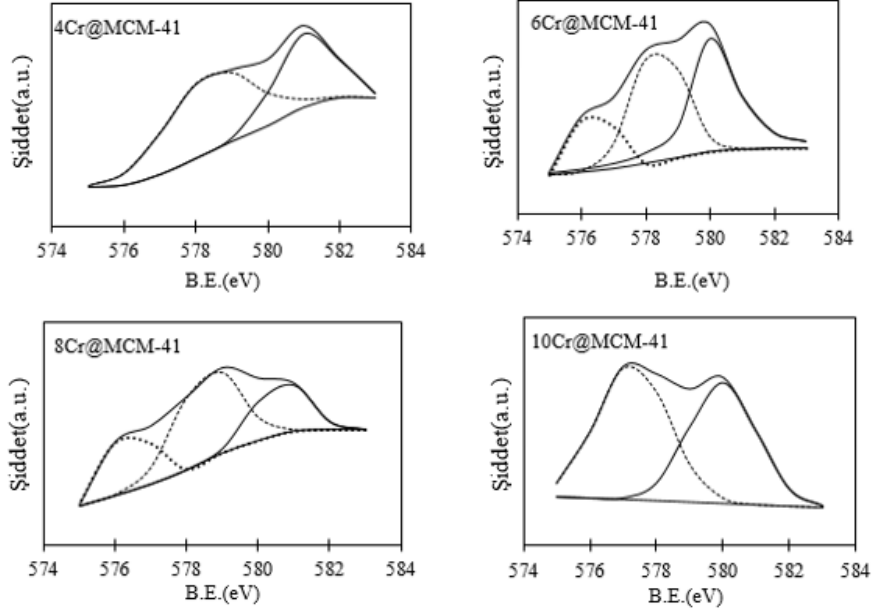
Şekil 4. Kütlece %4 ve %10 Cr içeren katalizörlerin Cr2p eğrileri (Cr2p curves of catalysts containing 4% and 10% Cr by mass)

Şekil 5’den 6Cr@MCM-41 ve 8Cr@MCM-41 katalizörlerinde +3, +5 ve +6 değerlikli kroma ait bağları gösteren pikler gözlenirken, 4Cr@MCM-41 katalizöründe +3, 10Cr@MCM-41 katalizöründe +5 değerlikli bağlara ait pikler gözlenmemiştir. İzobütan dehidrojenasyonu için inaktif Cr^{+3} miktarının en yüksek 10Cr@MCM-41 katalizöründe olduğu görülmektedir. Sentezlenen katalizörlerin dekonvolüsyon eğrilerinden belirlenen alanlar ile hesaplanan $Cr^{+6,+5}/(Cr^{+6,+5} + Cr^{+3})$, % değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Sentezlenen katalizörlere ait $Cr^{+6,+5}/(Cr^{+6,+5} + Cr^{+3})$, % değerleri ($Cr^{+6,+5}/(Cr^{+6,+5} + Cr^{+3})$, % values of synthesized catalysts)

Katalizör	$Cr^{+6,+5}/(Cr^{+6,+5} + Cr^{+3})$, %
4Cr@MCM-41	100
6Cr@MCM-41	82
8Cr@MCM-41	73
10Cr@MCM-41	46

Tablo 2’den, katalizörlerde Cr miktarı arttıkça toplam krom yapıları içindeki +5 ve +6 değerliliklerin toplamının azaldığı görülmektedir. Sentezlenen katalizörlerin DR-UV- vis eğrileri Şekil 6’da verilmiştir. Şekil 6’dan tüm katalizörlerde yaklaşık 320 nm’de dikromat içindeki O-Cr (VI) yük transferini ifaden pik [28, 29] ile 380 nm’de monokromatı simgeleyen pik oluşumları gözlenmiştir [29-32].



Şekil 5. Sentezlenen katalizörlerin Cr_{2p3/2} dekonvolusyon eğrileri (Cr_{2p3/2} deconvolution curves of synthesized catalysts)

Sentezlenen tüm katalizörlerde 430 nm civarında gözlenen pik ise polikromatları [29, 32, 33] göstermektedir. Katalizör yapısında monokromatların fazla bulunması dehidrojenasyon reaksiyonlarında aktifliği ve seçiciliği olumlu yönde etkilemektedir [18]. Şekil 6'da görülen piklerin alanları Digimizer programı ile hesaplanmıştır. 4Cr@MCM-41 katalizörünün en yüksek monokromat oranına sahip olduğu görülmüştür. 4Cr@MCM-41 katalizöründeki monokromat miktarı, 10Cr@MCM-41 katalizöründeki monokromat miktarından yaklaşık %15 daha fazla bulunmuştur. Sentezlenen katalizörlerin Tek Nokta BET yüzey alanı değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Sentezlenen katalizörlerin Tek Nokta BET yüzey alanı değerleri
(Single Point BET surface area values of synthesized catalysts)

Katalizör	Tek Nokta BET Yüzey Alanı (m ² /g)
MCM-41	1250
4Cr@MCM-41	48
6Cr@MCM-41	34
8Cr@MCM-41	33
10Cr@MCM-41	525

Tablo 3'den Cr içeriği arttıkça yüzey alanı değerlerinde ciddi azalma olduğu görülmüştür. Sadece 10Cr@MCM-41 katalizörünün yüzey alanı değerinin ciddi oranda azalmadığı tespit edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin düşük açılı XRD kırınım desenleri Şekil 7'de görülmektedir.

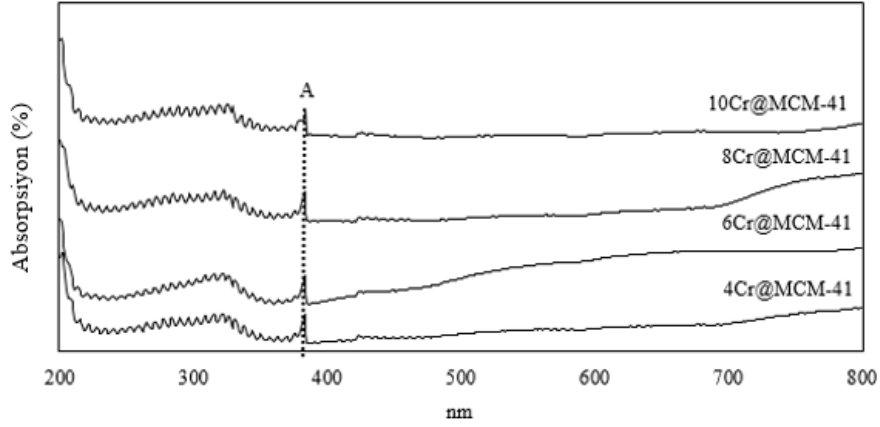
Şekil 7'den, hegzagonal MCM-41 yapısını karakterize eden piklerin ($2\theta: 2,52^\circ(100)$; $4,50^\circ(110)$) diğer katalizörlerde kaybolmasına rağmen 10Cr@MCM-41 katalizöründe korunduğu görülmüştür. Bu durum, kütlece %10 krom konsantrasyonunun altındaki yüklemelerde MCM-41'in

düzenli hegzagonal yapısının bozulduğunu göstermektedir. 10Cr@MCM-41 katalizörünün gözenek yapısına metal yerleştirilemediğinden MCM-41'in düzenli hegzagonal yapısının korunduğu ifade edilebilir. Yapısında kütlece %4 ve %10 krom içeren katalizörlerin ve destek MCM-41'in SEM fotoğrafları Şekil 8'de görülmektedir. Şekil 8 incelendiğinde yapısında kütlece %10 oranında krom bulunan katalizör yapısının, MCM-41 destek yapısına daha fazla benzediği görülmüştür. SEM fotoğrafları da XRD analizlerini desteklemiş, yüksek metal yüklemelerde destek yapısına metal yerleştirilemediğinden yüksek yüzey alanı değeri gözlenmiştir. Çalık (2008) tarafından yürütülen çalışmada da benzer sonuçlar tespit edilmiştir [34]. Katalizörlerin yüzeyinde XPS analizleri ile belirlenen atomik Cr/Si oranları Tablo 4'de verilmiştir. Tablo 4'de ayrıca sentez işlemi esnasında belirlenen oranlar da görülmektedir.

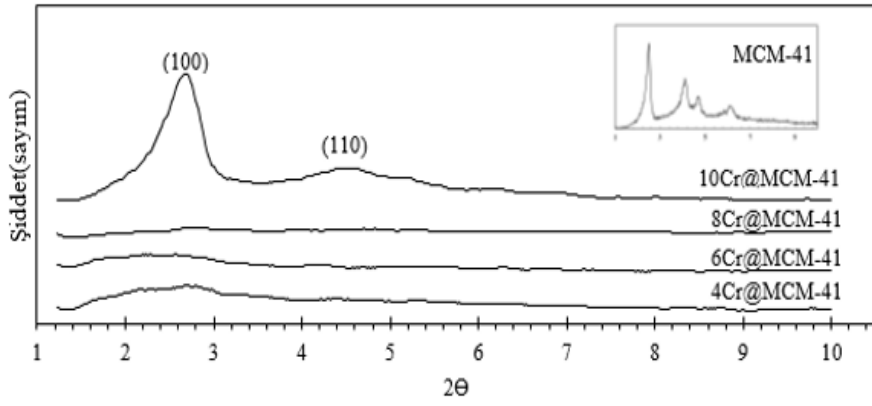
Tablo 4 incelendiğinde, sentezlenen katalizörlerde analiz ile belirlenen Cr/Si oranlarının, sentezde belirlenen değerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum kromun ağırlıklı olarak yüzeye yakın yerleştiğini düşündürmüştür. 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde analiz ve sentez oranları diğer katalizörlere göre daha yakın belirlenmiştir.

Tablo 4. Sentezlenen katalizör yüzeylerinde belirlenen atomik Cr/Si oranları (XPS Analizleri) (Atomic Cr/Si ratios determined on synthesized catalyst surfaces (XPS Analysis))

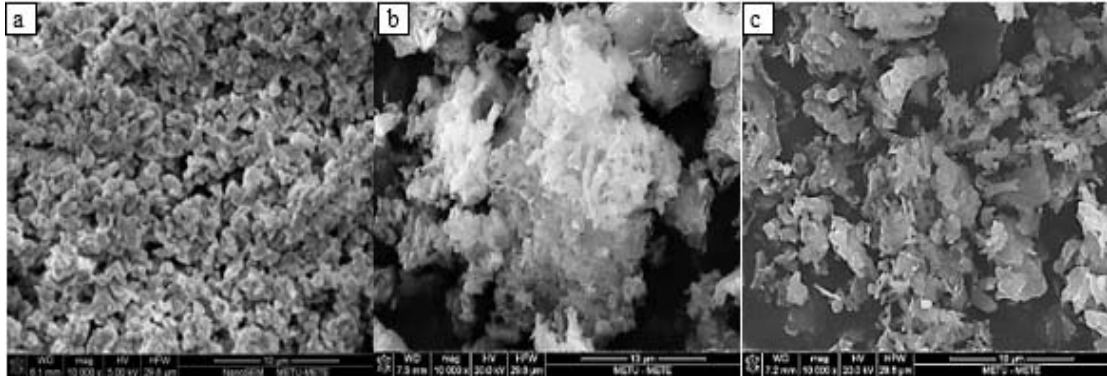
Katalizör	Analiz	Sentez
	Cr/Si	Cr/Si
4Cr@MCM-41	0,0195	0,006
6Cr@MCM-41	0,0419	0,009
8Cr@MCM-41	0,0389	0,011
10Cr@MCM-41	0,0584	0,014



Şekil 6. Sentezlenen katalizörlerin DR-UV- vis eğrileri (DR-UV-vis curves of synthesized catalysts)



Şekil 7. Sentezlenen katalizörlerin düşük açılı XRD kırınım desenleri (Low angle XRD diffraction patterns of synthesized catalysts)



Şekil 8. MCM-41 ve sentezlenen katalizörlerin SEM fotoğrafları (x10000) (a): MCM-41 (b):4Cr@MCM-41 (c): 10Cr@MCM-41

(SEM photographs of MCM-41 and synthesized catalysts) (x10000) (a): MCM-41 (b):4Cr@MCM-41 (c): 10Cr@MCM-41

Kütlece %4 ve %10 krom içeren katalizörlere ait Cr metali dağılım haritaları Şekil 9'da verilmiştir. Şekil 9 incelendiğinde yüksek krom konsantrasyonlarında metalin kümeleşerek destek yüzeyinde biriktiği görülmektedir. Bunun yanında EDS analizleriyle katalizörler üzerinde farklı noktalarda Cr metal konsantrasyonları ölçülmüştür.

4Cr@MCM-41 katalizöründe %Cr(kütlece) $6,59\pm 1,38$ arasında değişirken, 10Cr@MCM-41 katalizöründe %Cr(kütlece) $21,36\pm 15,66$ arasında değişmiştir. Bu durum 10Cr@MCM-41 katalizör yüzeyindeki metal dağılımının heterojenliğini göstermektedir.

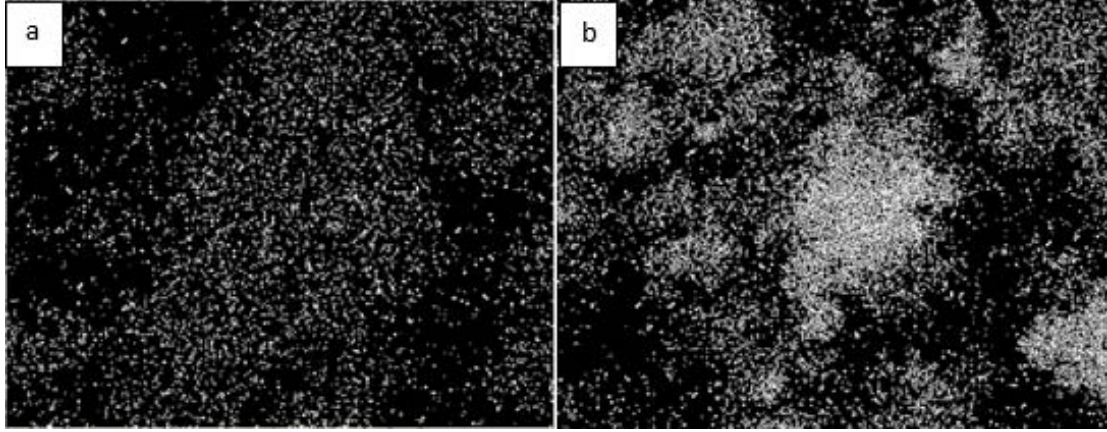
Yapısında kütlece %4 ve %10 krom içeren katalizörlerde Lewis, Lewis+Bronsted ve Bronsted asit merkezlerini belirlemek amacıyla katalizörler piridin ile muamele edilmiş ve FTIR spektrumları elde edilmiştir. Karşılaştırma amaçlı MCM-41 desteğin de piridin adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 10'da birlikte sunulmuştur.

MCM-41 desteğine krom metali eklendikçe 1444 cm^{-1} ve 1596 cm^{-1} dalga sayılarında hidrojen bağlı piridin adsorplandığı Lewis asit merkezlerinin oluştuğu ve artan metal yüklemesi ile bu merkezlerin sayısının arttığı görülmektedir. MCM-41 desteğinde 1491 cm^{-1} de Lewis ve Bronsted asit merkezlerine bağlanan piridine ait IR bandında çok zayıf bir pik görülürken, bu pik şiddetinin de metal yüklemesi ile arttığı görülmektedir. Katalizörlerde zayıf Lewis sitelerine (1575 cm^{-1}) ve Bronsted sitelerine (1546 cm^{-1}) bağlanan piridine ait küçük IR bandları görülmektedir. Güçlü Lewis asit siteleri için 1455 cm^{-1} dalga sayısında beklenen pikler ise gözlenmemiştir. Yüzey asitliği, dehidrojenasyon katalizörlerinin aktivitelelerini etkileyen

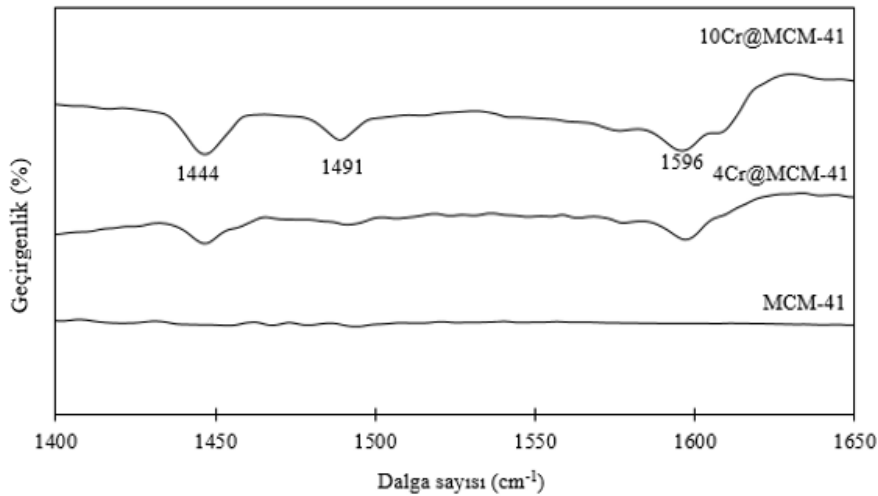
önemli parametrelerden biridir. Lewis asit siteleri destek üzerindeki -OH gruplarından kaynaklı iken, Bronsted asit siteleri metal-OH-destek bağları kaynaklıdır. MCM-41 gibi SiO_2 destek yapılar üzerinde -OH grupları yüzeye yapışık olarak bulunduğu Lewis asit bölgelerine az rastlanmaktadır. Beklenildiği gibi sentezlenen MCM-41 destekte Lewis asit merkezlerinin oldukça az olduğu görülmektedir (Şekil 10).

Krom temelli katalizörlerde krom yaygınca Cr^{+3} ve Cr^{+6} oksidasyon derecelerinde bulunmaktadır. Reaksiyona girmemiş katalizörde ağırlıklı olarak Cr^{+6} oksidasyon derecesine sahip kromatlar bulunmaktadır. Bu değerlikteki krom merkezlerinin asidik bölgeler oluşturduğu bilinmektedir [5]. FTIR spektrumlarında yapısında kütlece %10 krom bulunan katalizörde asit merkezlerin en fazla olduğu görülmektedir.

İzobütenin, izobütandan daha reaktif olduğu bilinmektedir. İzobütanın metal oksitler üzerinde reaksiyona girmesiyle izobüten oluşur. Oluşan izobüten asit merkezlerine



Şekil 9. Sentezlenen katalizörlerde krom metali için haritalandırma (SEM-EDS) (a): 4Cr@MCM-41 (b):10Cr@MCM-41 (Mapping for chromium metal in synthesized catalysts) (SEM-EDS) (a): 4Cr@MCM-41 (b):10Cr@MCM-41



Şekil 10. Piridin adsorplanmış reaksiyona girmemiş katalizörlerin FTIR sonuçları (FTIR results of pyridine adsorbed unreacted catalysts)

taşıdığı izomerleşme ve parçalanma reaksiyonları gerçekleşir. Katalizör deaktivasyonuna sebep olan kok, bu reaksiyon ürünlerinin parçalanması ile oluşmaktadır. Bu nedenle izobütene katalizör yüzeyine adsorplanması asit merkezlerine ulaşım olasılığını artıracığından istenen bir durum değildir. Bazı ortamda izobütene katalizör yüzeyine adsorplanmadığı ve bunun sonucu olarak da istenmeyen yan reaksiyonların oluşmadığı gösterilmiştir [2, 35]. Literatürde incelenen birçok çalışmada katalizör yüzey asitliğinin özellikle de Lewis asit sitelerinin azaltılmasının izobütene seçiciliğini arttırdığı ve kok oluşumunu engellendiği gösterilmiştir [2, 8, 36-38].

Yürütülen karakterizasyon çalışmaları sonucu katalitik testlerin 4Cr@MCM-41 katalizörü ile gerçekleştirilmesi kararlaştırılmıştır. 4Cr@MCM-41 katalizörüne ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılım eğrileri Şekil 11’de verilmiştir.

Şekil 11’den 4Cr@MCM-41 katalizörünün Tip IV izotermi sergilediği görülmektedir. Metal yüklenmeden önce mezogözeneklilik bölgesinde dar bir dağılım eğrisi (Şekil 1) gözlemlenirken, metal yüklenmesiyle dağılımın genişlediği görülmektedir.

3.2. Katalitik Test Çalışmaları (Catalytic Test Studies)

Karakterizasyon çalışmaları sonucu izobütene dehidrojenasyonu için aktif monokromatları yapısında en fazla bulunduran katalizör olarak 4Cr@MCM-41 belirlenmiştir. Ayrıca bu katalizörde krom oksitlerin katalizör yapısında iyi bir dağılım sergilediği ve reaksiyon için inaktif büyük kristalleri içermediği tespit edilmiştir. Bu nedenlerle, emdirme tekniği ile sentezlenen kütlece %4 Cr içeren katalizör üzerinde katalitik test çalışması yürütülmüştür. Katalitik testler, 600°C ve atmosferik basınçta 2 saat süresince gerçekleştirilmiştir. İzobütene dönüşümü (Eş. 2) ve izobütene seçiciliği (Eş. 3) aşağıdaki denklere göre belirlenmiştir.

$$\text{izobütan dönüşümü (\%)} = \frac{(i-C_4H_{10, \text{başlangıç}} - i-C_4H_{10, \text{olmuş}})}{(i-C_4H_{10, \text{başlangıç}})} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{izobütene seçiciliği (\%)} = \frac{(i-C_4H_8, \text{olmuş})}{(i-C_4H_{10, \text{başlangıç}} - i-C_4H_{10, \text{olmuş}})} \times 100 \quad (3)$$

4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde belirlenen izobütene dönüşüm değerleri Şekil 12’de, izobütene seçicilik değerleri ise Şekil 13’de verilmiştir.

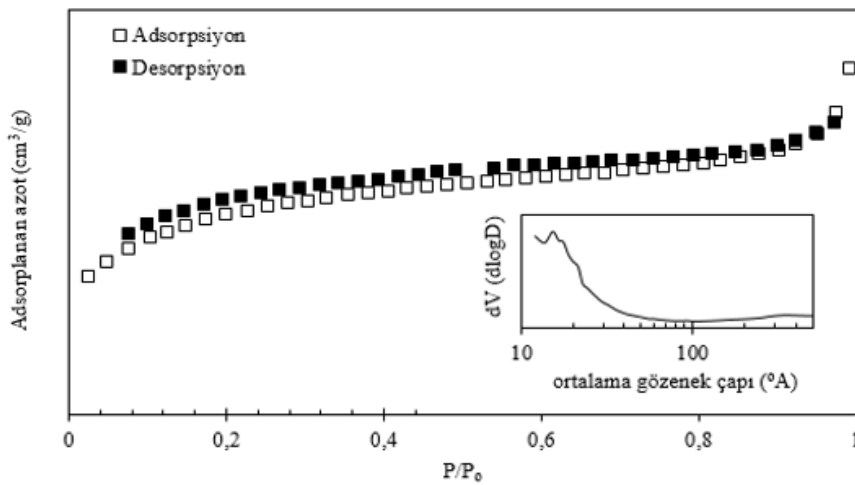
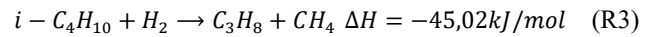
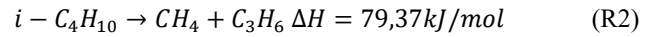
Şekil 12’den 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde 60. dakika’dan sonra dönüşüm değerlerinde ciddi düşüş tespit edilmiştir. İzobütene dönüşüm değeri reaksiyon sonunda %20’nin altına düşmüştür. Hazırlanan katalizörün katalitik test öncesi rengi kromun +6 değerlikli oksitlerini gösteren açık sarı iken reaksiyon sonrası renk yeşile dönmüştür. Yeşil rengin kromun +3 değerlikli oksitlerini gösterdiği bilinmektedir [18]. Şekil 13’den 4Cr@MCM-41 katalizöründe başlangıçta yaklaşık % 10-20 civarında olan izobütene seçiciliğinin reaksiyon süresince artış gösterdiği ve reaksiyon sonlarına doğru %95 civarında kaldığı görülmektedir. Reaksiyonda saf izobütene kullanıldığında ana reaksiyon yanında görülmesi muhtemel reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.

Ana reaksiyon:

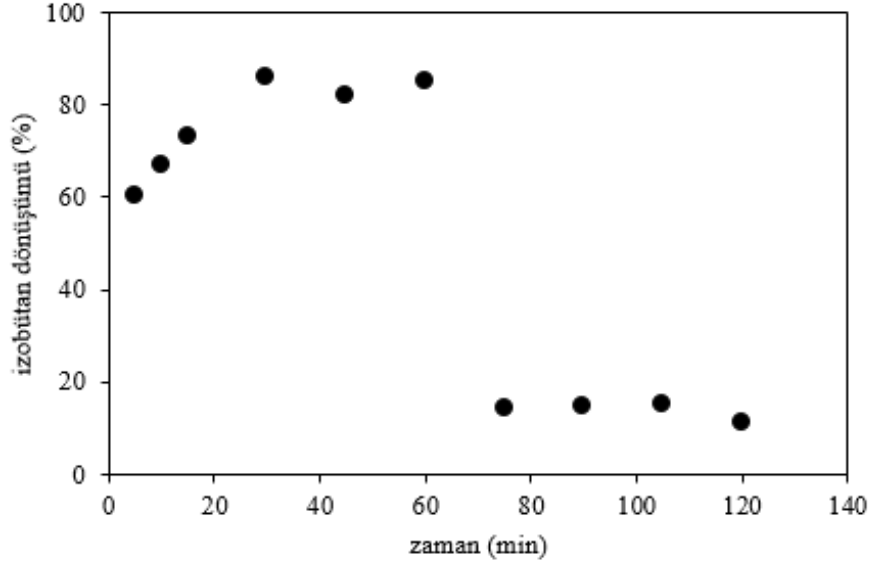


$$\Delta H = +117,08 \text{ kJ/mol}$$

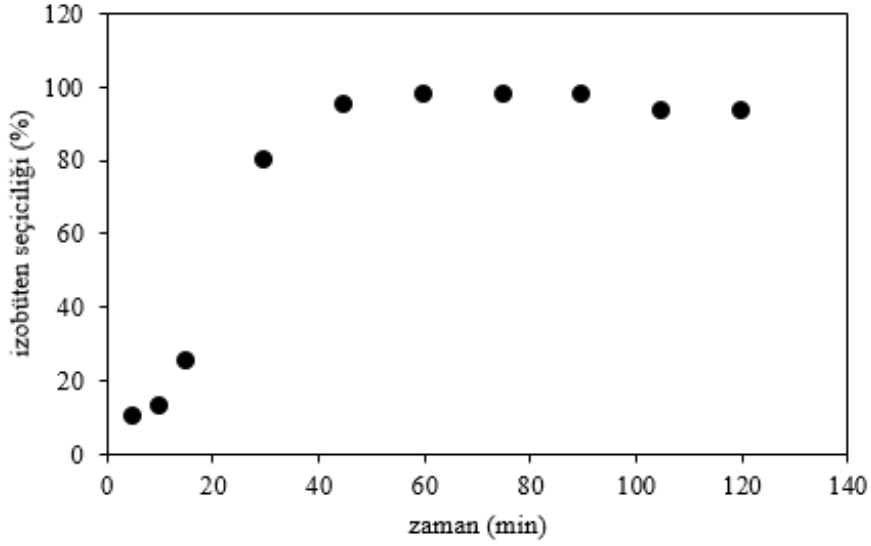
Yan reaksiyonlar:



Şekil 11. 4Cr@MCM-41 katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılım eğrisi (N₂ adsorption/desorption isotherm and pore diameter distribution curve of 4Cr @ MCM-41 catalyst)



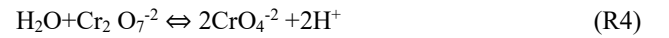
Şekil 12. 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde belirlenen izobütan dönüşüm değerleri (T=600°C, P=atmosferik)
(Isobutane conversion values determined on 4Cr @ MCM-41 catalyst (T = 600°C, P = atmospheric))



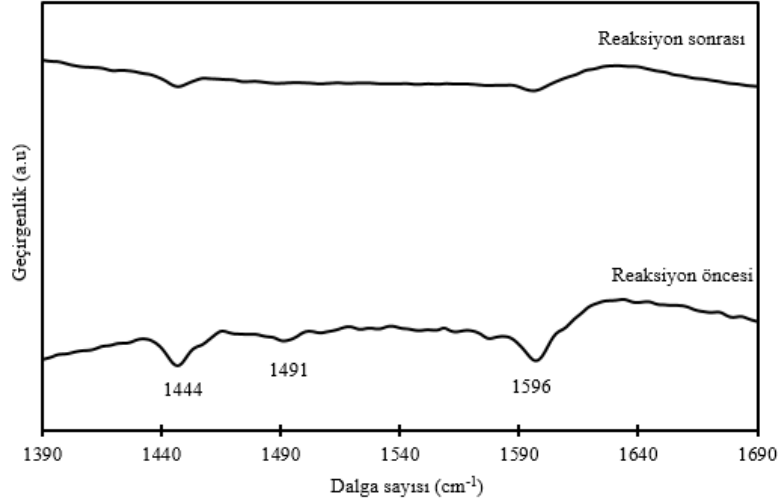
Şekil 13. 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde belirlenen izobütan seçicilik değerleri (T=600°C, P=atmosferik)
(Isobutene selectivity values determined on 4Cr @ MCM-41 catalyst (T = 600°C, P = atmospheric))

Reaksiyon süresince reaktör çıkışından alınan gaz numunelerinin izobütan, izobüten, propan ve metandan oluştuğu tespit edilmiştir. Propanın reaksiyon süresince gözlenmemesi birinci yan reaksiyonun (R2) gerçekleşmediğini göstermektedir. Gaz bileşiminde propan bulunması (%15-80) ikinci yan reaksiyonun (R3:izobütanın hidrojenasyonu) önemli ölçüde gerçekleştiğinin kanıtıdır. İzobütan seçicilik grafiğinden de anlaşılacağı gibi propan oluşumu reaksiyonun başlarında yüksek iken reaksiyon sonuna doğru azalmıştır. Hidrojenin ürün bileşiminde bulunmaması, bu bileşenin tamamının izobütan hidrojenasyonu yan reaksiyonu için harcadığını düşündürmektedir. 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde katalitik davranışı açıklamak için reaksiyon sonrası TGA,

FTIR ve XRD analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde 60 dakikaya kadar olan katalitik davranış katalizör yapısında aktif monokromat türlerinin artması ile açıklanabilir [18]. Dikromat türleri aşağıdaki reaksiyona(R4) göre MCM-41 yapısındaki suyu kullanarak reaksiyon için en aktif form olan monokromatları oluşturmaktadır.



Destekli krom katalizörlerinin dehidrojenasyon reaksiyonlarındaki aktivitesi koordinasyon açısından doymamış Cr^{+3} türlerinden kaynaklanmaktadır [39]. Bu doymamış Cr^{+3} türleri ise Cr^{+6} 'nın indirgenmesi ile elde



Şekil 14. Reaksiyon öncesi ve sonrası 4Cr@MCM-41 katalizörünün FTIR sonuçları
(FTIR results of 4Cr@MCM-41 catalyst before and after reaction)

edilmektedir [40]. Tetrahedral koordinasyonlu Cr(VI)O_4^{2-} kromat türü iki terminal bağlı oksijen atomunu kaybederek destekle zayıf bağlar yapan Cr(II)O_2^{2-} ve O_2 oluşturmaktadır. Ortamda su olduğunda, Cr(II)O_2^{2-} 'ler aktif Cr(III)O_3^{3-} türlerine dönüşmektedir. 60.dakika sonrası MCM-41 yapısında suyun tükenmesine bağlı olarak aktif monokromat oluşumunun durduğu ve aktivitenin bu nedenle hızla düştüğü söylenebilir.

Cr4@MCM-41 katalizörü üzerinde kok oluşumunun olup olmadığını tespiti için TGA analizlerinden yararlanılmıştır. Bu analiz, 25-900°C sıcaklık aralığında 1°C/dakika ısıtma hızında hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında katalizörde <kütlece % 0,1'lik karbon birikiminin olduğu belirlenmiştir. Katalizör yüzeyinde ciddi bir kok birikiminin olmaması katalizör deaktivasyonunda değerlik ve yapı değişiminin daha önemli olduğunu düşündürmüştür.

Üzerinde katalitik testlerin yürütüldüğü 4Cr@MCM-41 katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizleri yürütülmüştür. Reaksiyon sonrası 4Cr@MCM41 katalizöründe Cr_2O_3 kristal boyutu 6,23nm olarak hesaplanmıştır. Reaksiyona girmemiş katalizöre göre (Tablo 1) kristal boyutunda yaklaşık %40 oranında bir artış meydana gelmiştir. Kristal boyutunun reaksiyon sonrasında form değişimine bağlı olarak arttığı bilinmektedir. Reaksiyon sonrasında oktahedral koordinasyonlu Cr(III)O_6^{9-} kümelerinin birikimi ile Cr_2O_3 kristal fazının meydana geldiği düşünülmektedir. Oktahedral koordinasyondaki Cr(III)O_6^{9-} yapı elektron transfer özelliğine sahip olmadığından reaksiyon için aktif değildir [41]. Reaksiyon sonrası 4Cr@MCM-41 katalizörün asit merkezlerinin değişimini incelemek üzere katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası piridin adsorplandıktan sonra elde edilen FTIR spektrumları Şekil 14'de verilmiştir.

Reaksiyon sonrası 1444 cm^{-1} ve 1596 cm^{-1} dalga sayılarındaki Lewis sitelerine ait IR bandlarındaki (hidrojen

bağlı piridine ait) pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. 1491 cm^{-1} dalga sayısında Lewis+Bronsted asit merkezlerine bağlanan piridine ait pikin kaybolduğu görülmektedir. Reaksiyona girmemiş katalizörde ağırlıklı olarak Cr^{+6} oksidasyon derecesine sahip kromatlar bulunmaktadır. Reaksiyon ilerledikçe bu değerlikteki kromlar Cr^{+3} 'e indirgenmektedir. Cr^{+3} 'ler bazik bölgeler oluşturarak yüzey asitliğinin azalmasına neden olmaktadır [5]. Reaksiyon sonrası yüzey asitliğindeki azalma, yüzeyde azalan Cr^{+6} miktarı ile açıklanabilir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Emdirme tekniği kullanılarak farklı Cr kütle oranlarında xCr@MCM-41 katalizörleri sentezlenmiş ve krom konsantrasyonunun katalizör yapısı üzerine etkisi araştırılmıştır. Cr ilavesi ile destek MCM-41'in yüzey alanı değerinde önemli azalmalar görülmüştür (>%96). 10Cr@MCM-41 katalizöründe ise Cr'un destek gözeneklerine yerleşmemesi nedeni ile yüzey alanında daha az oranda (~%60) azalma tespit edilmiştir. Sentezlenen tüm katalizörlerde monokromat yapısının oluştuğu, Cr içeriği arttıkça Cr_2O_3 kristal oluşumlarının artmasına bağlı olarak $\text{Cr}^{+6,+5}/(\text{Cr}^{+6,+5} + \text{Cr}^{+3})$ oranının azaldığı belirlenmiştir. İzobütan dehidrojenasyonu için en aktif monokromatlar en yüksek oranda 4Cr@MCM-41 katalizörü üzerinde elde edilmiştir. Destek MCM-41'in gözenek çap dağılım eğrisiyle karşılaştırıldığında 4Cr@MCM-41 katalizöründe dağılımının mikrogözeneklilik bölgesine doğru genişlediği, Cr metalinin destek yüzeyinde homojen bir dağılım sergilediği gösterilmiştir. Seçilen 4Cr@MCM-41 üzerinde gerçekleştirilen katalitik testlerde, katalizörün reaksiyonun başında izobütan hidrojenasyonu yan reaksiyonu için daha aktif olduğu, izobütan dehidrojenasyonu ürünü hidrojenin de bu reaksiyonda kullanıldığı belirlenmiştir. Reaksiyonun başlangıcında artan dönüşüm değerleri, katalizör yapısındaki dikromatların destek yapısındaki suyu kullanarak reaksiyon için daha aktif monokromat türlerini oluşturması şeklinde

açıklanmıştır. Cr^{+6} oksidasyon derecesine sahip kromatlar reaksiyon ilerledikçe Cr^{+3} 'e indirgenmiş ve bu form değişimine bağlı olarak krom oksitin kristal boyutunun arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon sonrası oluşan Cr^{+3} 'lerin katalizörde bazik bölgeler oluşturmasıyla yüzey asitliğinin azaldığı gösterilmiştir. Katalizörlerde önemli bir kok birikimi gözlenmediğinden aktivitedeki azalışın sebepleri; monokromat oluşumunun durması, oktahedral yapıların oluşması ve yapıdaki Cr^{+6} ların azalmasıyla açıklanmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

06/2014-03 projesi ile çalışmalarımızı destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve fiziksel analizine yardımcı olduğu için Dr. Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu'ya teşekkür ediyoruz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Chen, M., Zhao H., Yang J., Zhao J., Chou L., The catalytic dehydrogenation of isobutane and the stability enhancement over Fe incorporated SBA-15, Microporous and Mesoporous Materials, 266, 117-125, 2018.
- Tian Y., Liu X., Rood M. J., Yan Z., Study of coke deposited on a $\text{VO}_x\text{-K}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in the non-oxidative dehydrogenation of isobutane, Applied Catalysis A: General, 545, 1-9, 2017.
- Dong A., Wang K., Zhu S. Yang G., Wan, X., Facile Preparation of $\text{PtSn-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst with large pore size and its improved catalytic performance for isobutane dehydrogenation, Fuel Processing Technology, 158, 218-225, 2017.
- Kraemer S., Rondinone A. J., Tsai Y., Schwartz V., Wu Z., Oxidative dehydrogenation of isobutane over vanadia catalysts supported by titania nanoshapes, Catalysis Today, 263, 84-90, 2016.
- Fridman V.Z, Xing R., Investigating the $\text{CrOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dehydrogenation catalyst model: II. Relative activity of the chromium species on the catalyst surface, Applied Catalysis A: General, 530, 154-165, 2017.
- Fridman V.Z, Xing R., Severance M., Investigating the $\text{CrOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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, 2016.
- Li P., Lang W., Xia K., Luan L. Guo Y., The promotion effects of Ni on the properties of Cr/Al catalysts for propane dehydrogenation reaction, Applied Catalysis A: General, 522, 172-179, 2016.
- Salaeva A.A., Salaev M.A., Vodyankina O. V., Mamontov G. V., Synergistic effect of Cu and Zn modifiers on the activity of $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in isobutane dehydrogenation, Applied Catalysis A: General, 581, 82-90, 2019.
- Kim T. H., Kang K. H., Baik M., Song J. H., Hong U.G., Park Choi W.C., Park Y., Song I.K., Dehydrogenation of propane to propylene eith lattice oxygen over $\text{CrOy}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Catalysts. Molecular Catalysis, 433, 1-7, 2017.
- Gao X., Lu W., Hu S., Li W., Lu A., Rod-shaped porous alumina-supported Cr_2O_3 catalyst with low acidity for propane dehydrogenation, Chinese Journal of Catalysis, 40 (2), 184-191, 2019.
- Zhao H., Song H., Miao Z., Chou L., Isobutane dehydrogenation over chromia alumina catalysts prepared from MIL-101: Insight into chromium species on activity and selectivity, Journal of Energy Chemistry, 23 (6),708-716, 2014.
- Nemykina E.I., Pakhomov N.A., Danilevich V.V., Rogov V.A., Zaikovskii V.I., Larina T.V., Molchanov V.V., Effect of chromium content on the properties of a microspherical alumina-chromium catalyst for isobutane dehydrogenation prepared with the use of a centrifugal thermal activation product of gibbsite, Kinetics and Catalysis, 51 (6), 898-906, 2010.
- Baronskiy M.G., Kostyukov A.I., Larina T.V., Snytnikov V.N., Zhuzhgov, A.V., Photoluminescence of surface chromium centers in the $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ system that is active in isobutane dehydrogenation, Materials Chemistry and Physics, 234, 403-410, 2019.
- Li L., Zhu W., Shi L., Liu Y., Liu H., Ni Y., Liu S., Zhou H., Liu Z., The effect of ethanol on the performance of CrOx/SiO_2 catalysts during propane dehydrogenation, Chinese Journal of Catalysis, 37 (3), 359-366, 2016.
- Deng J., Zhang L., Liu C., Xia Y., Dai H., Single-crystalline mesoporous CaO supported Cr-V binary oxides: Highly active catalysts for the oxidative dehydrogenation of isobutane, Catalysis Today, 164 (1), 347-352, 2011.
- Asghari E., Haghghi M., Rahmani F, CO_2 - Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Cr/MCM-41 nanocatalyst synthesized via hydrothermal/impregnation methods: Influence of chromium content on catalytic properties and performance, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 418-419, 115-124, 2016.
- Ajayi B.P., Jermy B.R., Ogunronbi K.E., Abussaud B.A., Al-Khattaf S., N-butane dehydrogenation over mono and bimetallic MCM-41 catalysts under oxygen free atmosphere, Catalysis Today, 204, 189-196, 2013.
- Kilicarslan S., Dogan M., Dogu, T., Cr Incorporated MCM-41 Type Catalysts for Isobutane Dehydrogenation and Deactivation Mechanism, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (10), 3674-3682, 2013.
- 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.
- Cheng Y., Zhou L., Xu J., Miao C., Gao Z., Chromium-based catalysts for ethane dehydrogenation: Effect of SBA-15 support, Microporous and Mesoporous Materials, 234, 370-376, 2016.
- Al-Awadi A. S., El-Toni A. M., Al-Zahrani S. M., Abasaed A. E., Al-Fatesh A., Role of TiO_2 nanoparticle modification of Cr/MCM41 catalyst to enhance Cr-support interaction for oxidative dehydrogenation of

- ethane with carbon dioxide, *Applied Catalysis A: General*, 584, 117114, 2019.
22. Sangwan P., Kumar H., Synthesis, Characterization, and antibacterial activities of chromium oxide nanoparticles against *klebsiella pneumoniae*, *Asian J Pharm Clin Res*, 10 (2), 206-209, 2017.
 23. Farzaneh F.F., Farzaneh M.N., Najafi M., Synthesis and characterization of Cr₂O₃ nanoparticles with triethanolamine in water under microwave irradiation, *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 22 (4), 329-333, 2011.
 24. Mohanapandian K., Krishnan A., Synthesis, structural, morphological and optical properties of Cu²⁺, *International Journal of Advanced Engineering Technology*, VII, II, 273-279, 2016.
 25. Latha K.P., Sundar S.M., Synthesis of chromium oxide nanoparticles at different pH and their structural and optical properties, 11 (1), 111-122, 2020.
 26. Mohammed G.H., Hassan T.B., Abdulhamied Z.T., Structural characterization of NiO/Cr₂O₃ composites and hydrothermal synthesis, properties gas sensing, *Journal of Al-Nahrain University*, 21 (1), 59-64, 2018.
 27. Fang Y., Liu B., Terano M., Photo-stability of surface chromate species on Phillips CrOx/SiO₂ catalysts isothermally calcined at various temperatures, probed by high resolution X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Catalysis A: General* 279, 131–138, 2005.
 28. Shee, D., Sayri, A., Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 389, 155–164, 2010.
 29. Mahendinan, C., Sangeetha, P., Vijayan, P., Sardhar Basha, S.J., Shanthi, K., Vapour phase oxidation of tatalin over Cr and Fe substituted MCM-41 molecular sieves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275, 84-90, 2007.
 30. Marques, F.C., Canela, M. C., Stumbo, A.M., Use of TiO₂/Cr-MCM-41 molecular sieve irradiated with visible light for the degradation of thiophene in the gas phase, *Catalysis Today*, 133–135, 594–599, 2008.
 31. Zhang, L., Zhao, Y., Dai, H., He, H., Au, C.T., A comparative investigation on the properties of Cr-SBA-15 and CrOx/SBA-15, *Catalysis Today*, 131, 42–54, 2008.
 32. Sun, B., Reddy, E.P., Smirniotis, P.G., Effect of Cr+6 concentration in Cr incorporated TiO₂-loaded MCM-41 catalysts for visible light photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 139-149, 2005.
 33. Takehira, K., Ohishi, Y., Shishido, T., Kawabata, T., Takaki, K., Zhang, Q., Wang, Y., Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO₂, *Journal of Catalysis*, 224, 404-416, 2004.
 34. Çalık, D., Tekstil atıksularında bulunan reaktif bir boyanın fotokatalitik oksidasyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
 35. Ogonowski J., Skrzyn'ska E., Deactivation of VMgOx catalysts by coke in the process of isobutane dehydrogenation with carbon dioxide, *Catal. Lett.*, 121, 234–240, 2008.
 36. Cheng M., Zhao H., Yang J., Zhao J., Yan L., Song H., Chou L., The catalytic dehydrogenation of isobutane and the stability enhancement over Fe incorporated SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 266, 117-125, 2018.
 37. Rodemerck U., Stoyanova M., Kondratenko E. V., Linke D., Influence of the kind of VOx structures in VOx/MCM-41 on activity, selectivity and stability in dehydrogenation of propane and isobutane, *Journal of Catalysis*, 352, 256–263, 2017.
 38. Natarajan P., Abbas Khan H., Yoon S., Jung K., One-pot synthesis of Pt–Sn bimetallic mesoporous alumina catalysts with worm-like pore structure for n-butane dehydrogenation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 63, 380–390, 2018.
 39. Puurunen, R.L., Airaksinen, S.M.K., Krause, A.O.I., Chromium(III) supported on aluminum-nitride-surfaced Al₂O₃: characteristics and dehydrogenation activity, *Journal of Catalysis*, 213, 281–290, 2003.
 40. Ohishi, Y., Kawabata, T., Shishido, T., Takaki, K., Zhang, Q., Wang, Y., Takehira, K., Dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ over Cr-MCM-41 catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 230, 49-58, 2005.
 41. Elzinga, E.J., Cirimo, A., Application of sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy to determine the speciation of chromium in Northern New Jersey marsh soils developed in Chromite Ore Processing Residue (COPR), *J Hazard Mater.*, 183(1-3), 145-54, 2010.