



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS

**PROPAN DEHİDROJENASYONU KATALİZÖRLERİNİN
HAZIRLANMASI VE İNCELENMESİ**

Kübra DAYIOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarım Programı

Danışman

Doç. Dr. Serkan Naci KOÇ

Şubat, 2015


İSTANBUL

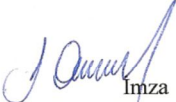
Bu çalışma 02/02/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarım programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Tez Jürisi:


İmza
Doç. Dr. Serkan Naci KOÇ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


İmza
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


İmza
Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


İmza
Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


İmza
Yard. Doç. Dr. Aliye ARABACI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 41626 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimi İstanbul Üniversitesi bünyesinde tamamlamama olanak sağlayan, yol gösteren saygı değer Hocam Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK'a sonsuz teşekkürü borç bilirim . Bilgisi ve tecrübeleri ile çalışmalarına ışık tutan Danışman Hocam Doç. Dr. Serkan Naci KOÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi birikimlerini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocalarım Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e , Doç. Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER'e ve Yard. Doç. Dr. Tuba Gürkaynak ALTINÇEKİÇ'e, yardımını, fedakarlığını hiçbir zaman esirgemeyen, hoşgörü ve sabırla çalışmalarımı yürütmeme destek olan Araş. Gör. Hasan ÖZDEMİR'e, ve Araş. Gör. Vedat SARIBOĞA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ; yardımlarını, manevi desteklerini, benden esirgemeyen özverili arkadaşlarım Öznur YOLAÇAN, Meral HACIOĞLU, Büşra ÇALIŞ, Dilara YILMAZ, Zehra ÖZCAN, Emel ENGİNTEPE'ye ve her umutsuzluğa kapıldığımda bana umut aşıl原因an , beni cesaretlendiren Muharrem ÇİFTÇİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Bugüne gelmemde büyük katkısı olan bana her zaman inanan ilk öğretmenim babama, dualarını üzerimden hiç eksik etmeyen anneme ve ağabeyime bana sağladıkları maddi ve manevi destekten dolayı teşekkür ederim.

Şubat, 2015

Kübra DAYIOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xii
1.GİRİŞ	1
1.1. PROPİLENİN DÜNYADAKİ YERİ	2
1.2. PROPİLEN ÜRETİM TEKNOLOJİSİ.....	2
2. GENEL KISIMLAR.....	5
2. 1. KATALİZÖRÜN TANIMI.....	5
2.2. KATALİZÖRLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	8
2.2.1. İletken Olan Metaller ve Yarı İletkenler.....	8
2.2.2. Yalıtkan Olan Katalizörler	10
2.2. 3. Homojen Katalizörler	11
2.2.3.1. <i>Asidik katalizörler</i>	11
2.2.3.2. <i>Bazik katalizörler</i>	11
2.2.4. Heterojen Katalizörler	11
2.2.5. Enzimatik Katalizörler.....	12
2.3. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	12
2.3.1 Çöktürme Metodu	12
2.3.2. Emdirme Metodu.....	13
2.4. KONU, KAPSAM VE LİTERATÜR ÖZETİ.....	14
2.4.1. Seçimli Oksidasyon Reaksiyonu ve Katalizör	14
2.4.1.1. <i>Seçimli Oksidasyon Reaksiyonu</i>	18
2.4.1.2. <i>Katalizörlerin Asit/Baz Özellikleri</i>	19
2.4.2. Propanın Seçimli Oksidasyon (PSO) Ürünleri	20

2.4.2.1. Propilen Üretimi.....	21
2.4.3. Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonu (POD)	24
2.4.4. Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonunda Kullanılan Katalizörler	27
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	32
3.1. MALZEME.....	32
3.2. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI.....	33
3.2.1. Çöktürme Yöntemiyle MgAl ₂ O ₄ Destek Maddesinin Hazırlanması.....	33
3.2.2. Emdirme Yöntemiyle % 5 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması....	34
3.2.3. Emdirme Yöntemiyle % 10 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması..	35
3.2.4. Emdirme Yöntemiyle % 15 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması..	37
3.2.5. Emdirme Yöntemiyle % 20 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması..	37
3.2.6. Emdirme Yöntemiyle % 5 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	38
3.2.7. Emdirme Yöntemiyle % 10 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması ..	39
3.2.8. Emdirme Yöntemiyle % 15 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması ..	39
3.2.9. Emdirme Yöntemiyle % 20 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması ...	40
3.2.10. Emdirme Yöntemiyle %5 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	40
3.2.11. Emdirme Yöntemiyle %10 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	42
3.2.12. Emdirme Yöntemiyle %15 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	42
3.2.13. Emdirme Yöntemiyle %20'lik MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	43
3.2.14. Emdirme Yöntemiyle %5 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	44
3.2.15. Emdirme Yöntemiyle %10 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	45
3.2.16. Emdirme Yöntemiyle %15 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	46
3.2.17. Emdirme Yöntemiyle %20'lik V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	47
3.2.18. Emdirme Yöntemiyle La ₂ Mo ₂ O ₉ Katalizörünün Hazırlanması	48
3.2.19. Emdirme Yöntemiyle %15'lik Ni _x La _{2-x} Mo ₂ O ₉ Katalizörünün Hazırlanması	49
3.2.20. Emdirme Yöntemiyle %15'lik Cu _x La _{2-x} Mo ₂ O ₉ Katalizörünün Hazırlanması	51
3.2.21. Emdirme Yöntemiyle %15'lik Mg _x La _{2-x} Mo ₂ O ₉ Katalizörünün Hazırlanması	53

3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER.....	55
3.3.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri.....	55
3.3.2. Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Ölçümleri	55
3.3.3. Amonyagın (NH ₃) Sıcaklık Programlamalı Desorpsiyon (TPD) Ölçümleri .	56
3.3.4. BET Yüzey Alanı Ölçümü.....	56
3.3.5. TGA Ölçümü.....	57
3.3.6. Aktivite, Seçimlilik Ölçümleri.....	58
3.3.6. Dönüşüm ve Seçimlilik Hesabı.....	60
4. BULGULAR.....	63
4.1. KATALİZÖRLERİN KALSİNASYON SONRASI X-IŞINI KIRINIM (XRD) SONUÇLARI.....	63
4.1.1. MgAl ₂ O ₄ Desteğine Ait XRD Sonuçları	63
4.1.2. %15 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları	63
4.1.3. %15 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları.....	64
4.1.4. La ₂ Mo ₂ O ₉ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları	65
4.1.5. NiLa ₂ Mo ₂ O ₉ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları	65
4.1.6. MgLa ₂ Mo ₂ O ₉ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları.....	66
4.1.7. CuLa ₂ Mo ₂ O ₉ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları.....	67
4.2. SICAKLIK PROGRAMLAMALI İNDİRGEME (TPR) SONUÇLARI	67
4.3. NH ₃ -TPD SONUÇLARI.....	75
4.4. BET YÜZEY ALANI SONUÇLARI.....	81
4.5. TGA SONUÇLARI	82
4.6. KATALİTİK AKTİVİTE, SEÇİMLİLİK SONUÇLARI.....	85
4.6.1. Sıcaklık Etkisi	85
4.6.2. Besleme Etkisi.....	105
5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	110
5.1.MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ VE V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ KATALİZÖRLERİNİN ANALİZ SONUÇLARI.....	111
5.2. La ₂ Mo ₂ O ₉ VE Cu-Ni-Mg-La ₂ Mo ₂ O ₉ KATALİZÖRLERİNİN ANALİZ SONUÇLARI.....	113
KAYNAKLAR.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	118

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Katalizle etkinleşme enerjilerindeki düşme.....	6
Şekil 2.2: İletken, yalıtkan ve yarı iletkene bant enerji seviyeleri	8
Şekil 2.3: n-Tipi ve p-Tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri.....	9
Şekil 2.4: Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar.	10
Şekil 2.5:Seçimli oksidasyon döngüsü.....	18
Şekil 2.6: Oksidasyon reaksiyonu mekanizması.....	18
Şekil 2.7: Propanın seçimli oksidasyonu ile oluşabilecek sinai ürünler.....	21
Şekil 2.8: Propilenin kullanım alanları.....	22
Şekil 2.9: FCC Prosesi ile propilen üretimi	23
Şekil 2.10: Propanın dehidrojenasyonu ile propilen üretimi.....	24
Şekil 2.11:V/MgAl ₂ katalizörünün XRD deseni.....	29
Şekil 2.12: Vanadyum yüzey yoğunluğu ile aktivite ilişkisi.....	30
Şekil 2.13: V/MgAl ₂ katalizörünün yüzey alanı ile dönüşüm seçimlilik ilişkisi.....	31
Şekil 3.1: Kurutulmuş MgAl ₂ O ₄ örnekleri.....	34
Şekil 3.2: Katalizör hazırlama yöntemi.....	36
Şekil 3.3: Mikroreaktör- MS sistemi.....	56
Şekil 3.4: BET Cihazı	57
Şekil 3.5: TGA Cihazı	57
Şekil 3.6: GC Sistemi.....	58
Şekil 3.7: GC Gösterimi.....	59
Şekil 4.1: MgAl ₂ O ₄ desteğinin XRD deseni.....	63
Şekil 4.2: %15 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ katalizörüne ait XRD deseni.....	64
Şekil 4.3: %15 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ katalizörüne ait XRD deseni.....	64

Şekil 4.4: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait XRD deseni.....	65
Şekil 4.5: $\text{NiLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait XRD deseni.....	66
Şekil 4.6: $\text{MgLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait XRD deseni.....	66
Şekil 4.7: $\text{CuLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait XRD deseni.....	67
Şekil 4.8: %10 $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün TPR sonucu.....	69
Şekil 4.9: %10 MoO_3 %3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün TPR sonucu.....	70
Şekil 4.10: %20 $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün TPR sonucu.....	71
Şekil 4.11: %20 MoO_3 %3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün TPR sonucu.....	71
Şekil 4.12: %10 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün TPR sonucu.....	72
Şekil 4.13: %10 V_2O_5 %3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün TPR sonucu.....	73
Şekil 4.14: %20 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün TPR sonucu.....	74
Şekil 4.15: %20 V_2O_5 %3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün TPR sonucu.....	74
Şekil 4.16: %10 $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün NH_3 -TPD sonucu.....	76
Şekil 4.17: %10 MoO_3 %3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün NH_3 -TPD sonucu.....	76
Şekil 4.18: %20 $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün NH_3 -TPD sonucu.....	77
Şekil 4.19: %20 MoO_3 %3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün NH_3 -TPD sonucu.....	78
Şekil 4.20: %10 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün NH_3 -TPD sonucu.....	78
Şekil 4.21: %10 V_2O_5 %3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün NH_3 -TPD sonucu.....	79
Şekil 4.22: %20 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün NH_3 -TPD sonucu.....	80
Şekil 4.23: %20 V_2O_5 %3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün NH_3 -TPD sonucu.....	80
Şekil 4.24: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait TGA sonucu.....	82
Şekil 4.25: $\text{MgLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait TGA sonucu.....	83
Şekil 4.26: $\text{NiLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait TGA sonucu.....	84
Şekil 4.27: $\text{CuLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait TGA sonucu.....	85
Şekil 4.28: %5 $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	87
Şekil 4.29: %10 $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	88
Şekil 4.30: %15 $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	88
Şekil 4.31: %20 $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	89

Şekil 4.32: %5 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	91
Şekil 4.33: %10 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	92
Şekil 4.34: %15 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	92
Şekil 4.35: %20 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	93
Şekil 4.36: %5 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	95
Şekil 4.37: %10 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	96
Şekil 4.38: %15 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	96
Şekil 4.39: %20 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	97
Şekil 4.40: %5 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	99
Şekil 4.41: %10 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	100
Şekil 4.42: %15 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	100
Şekil 4.43: %20 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	101
Şekil 4.44: La ₂ Mo ₂ O ₉ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	103
Şekil 4.45: NiLa ₂ Mo ₂ O ₉ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	104
Şekil 4.46: MgLa ₂ Mo ₂ O ₉ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	104
Şekil 4.47: CuLa ₂ Mo ₂ O ₉ katalizörüne sıcaklık etkisi.....	105
Şekil 4.48: % 5 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ katalizörlerine farklı besleme oranları etkisi.....	107
Şekil 4.49: % 5 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ katalizörlerine farklı oranlarda besleme miktarları etkisi.....	109

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Seçimli oksidasyon reaksiyonları ile ilgili çalışmalar.....	15
Tablo 2.2: Hidrokarbonların seçimli oksidasyonu ve katalizörleri.....	17
Tablo 2.3: Propanın bağ enerjileri.....	26
Tablo 2.4: V/MgAl ₂ ve V/Al ₂ O ₃ katalizörleri için yüzey alanı, yüzey yoğunluğu ve UV spektrometresi adsorpsiyon enerjisi.....	28
Tablo 4.1: Katalizörlere ait indirgeme sıcaklıkları tespiti sonuçları.....	69
Tablo 4.2: Katalizörlere ait desorpsiyon sıcaklıkları tespiti sonuçları.....	75
Tablo 4.3: Katalizörlere ait yüzey alanı sonuçları.....	81
Tablo 4.4: MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ katalizörlerinin dönüşüm seçimlilik verim sonuçları.....	86
Tablo 4.5: MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörlerinin dönüşüm seçimlilik verim sonuçları.....	90
Tablo 4.6: V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ katalizörlerinin dönüşüm seçimlilik verim sonuçları.....	94
Tablo 4.7: V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄ katalizörlerinin dönüşüm seçimlilik verim sonuçları.....	98
Tablo 4.8: La ₂ Mo ₂ O ₉ katalizörlerinin katalitik aktivite sonuçları.....	102
Tablo 4.9: % 5 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ katalizörlerine farklı oranlarda besleme miktarları etkisi.....	106
Tablo 4.10: % 5 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ katalizörlerine farklı oranlarda besleme miktarları etkisi...	108

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

g	: Gram
m	: Metre
mm	: Milimetre
M_A	: Molekül Ağırlığı

Kısaltmalar **Açıklama**

POD	: Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonu
PSO	: Propanın Seçimli Oksidasyonu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

PROPAN DEHİDROJENASYONU KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE İNCELENMESİ

Kübra DAYIOĞLU

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Serkan Naci KOÇ

Bu çalışmada propanın doğrudan ve oksidatif dehidrojenasyonu ile propilen üretimi katalizörü geliştirilmesi amaçlanmıştır. Gerek ülkemiz gerekse dünya petrokimya sanayinin en önemli sürükleyici güçleri etilen ve propilendir. Dünyada propilen halen en çok nafta krakingi ve akışkan yatak katalitik kraking (FCC) proseslerinde yan ürün olarak üretilmektedir. Bu proseslerde propilen etilenin yanında ikincil ürün olduğundan artan talebi karşılayabilmek için, propanın doğrudan dehidrojenasyonu ile propilen üretimi önem kazanmıştır. Fakat propanın doğrudan dehidrojenasyonunda, termodinamik sınırlama, endotermik olduğundan yüksek ısı gereksinimi ve katalizörde koklaşma gibi zorluklar prosesi karmaşık kılmaktadır. Bu nedenle propan dehidrojenasyonunda mevcut problemleri gidermek adına alternatif olarak oksidatif dehidrojenasyon ve seçimli hidrojen yakma çalışmaları son yıllarda artış göstermiştir. Oksidatif ve seçimli hidrojen yakma prosesleri ile dehidrojenasyonda termodinamik olarak %100 dönüşüm mümkündür ve reaksiyon ekzotermik olduğundan proses için gereken ısının bir kısmı seçimli oksidasyon ile oluşan ısıdan sağlanmaktadır. Bu şekilde

uygun katalizör varlığında, enerji maliyeti düşük, katalizörde koklaşma problemi olmayan, daha düşük sıcaklıklarda, daha basit reaktör sistemi ile propilen üretilmektedir.

Propanın oksidatif dehidrojenasyonu çalışmaları, başlıca vanadyum ve molibden katalizörleri olmak üzere redoks katalizörler üzerinde yoğunlaşmıştır. Oksidatif dehidrojenasyonun ticarileşmesi için aşılması gereken en büyük engel propilen verimini düşüren CO ve CO₂'e yanma reaksiyonlarıdır. Seçimliliği propilen yönünde arttırıcı akademik çalışmalar; yeni katalizör bileşimlerinin tasarlanması, katalizörün yapısal özelliklerinin aydınlatılması, seçimlilik, mekanizma ve kinetik sınırlama ile ilişkisinin anlaşılması üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu tez kapsamında; ürün propilenin ileri yanma reaksiyonlarına uğramadan katalizör yüzeyinden ve reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasını kolaylaştıracak iyileştirmeler üzerinde durulmuştur.

Bu amaçla emdirme metodu kullanılarak, ağırlıkça farklı yüzdelerde (%5-10-15-20) MoO₃/MgAl₂O₄, V₂O₅/MgAl₂O₄, MoO₃-%3 K₂O/MgAl₂O₄, V₂O₅-%3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörleri ve Cu-Mg-Ni-La₂Mo₂O₉ katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizörlerin XRD, TPR, NH₃-TPD, BET karakterizasyonları yapılmış ve propanın oksidatif dehidrojenasyonu GC cihazı kullanılarak incelenmiştir. Katalitik reaksiyonlar 450-500-550 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. C₃H₈/O₂=1/1 oranında beslenerek propanın dönüşümü ve propilen seçimliliği hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak; sıcaklık sabit tutularak C₃H₈/O₂=1,5/1 ve C₃H₈/O₂=2/1 oranlarında besleme yapılmış, propan dönüşümü ve propilen seçimliliği incelenmiştir. Hazırlanan katalizörler içerisinde en yüksek dönüşüm ve seçimliliği %5 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörü vermiştir.

Şubat 2015, 131 Sayfa.

Anahtar kelimeler: Katalizör, propan, dehidrojenasyon

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATION AND INVESTIGATION OF PROPANE DEHYDROGENATION CATALYSTS

Kübra DAYIOĞLU

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ

In this study suitable catalyst design for oxidative dehydrogenation of propane to propylene is aimed. Currently propylene is produced in naphtha cracking and FCC processes as a by-product. Since it is a by-product besides ethylene in those processes, propylene production by direct dehydrogenation of propane has been gained great importance to meet world propylene demand. However low equilibrium conversion by thermodynamic restrictions, high energy demand and catalyst coking make this production a complex process. Therefore oxidative dehydrogenation of propane studies has increased in recent years as an alternative route to overcome direct dehydrogenation problems. In this process, 100% conversion is thermodynamically possible, and a part of process heat can be supplied by selective oxidation due to reaction exothermicity. By this way propylene can be produced with low energy costs in low temperatures and simpler reactors without catalyst coking problem.

Oxidative dehydrogenation studies focused mainly on redox catalysts such as vanadium and molybdenum oxides. The main drawback in commercialization of oxidative dehydrogenation is the combustion of hydrocarbon to CO and CO₂ which decreases

propylene yield. Academic studies which trying to increase propylene selectivity mainly focus on new catalysts design, identification of their structures and to understand their relationships with reaction mechanism, selectivity and kinetic restrictions.

In the lighth of this information, $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, MoO_3 -%3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, V_2O_5 -%3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ catalysts and Cu-Mg-Ni impregnated $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ catalyst were prepared different of percentage by weight (%5-10-15-20) using impregnated method. Catalysts were characterized XRD, TPR, TPD, BET measurements. Catalytic reactions were carried out at three different temperatures, 450-500-550 °C. The effects of the $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ molar ratio in the feed propylene selectivity and on propane conversion were also investigated. In addition, the effects of the different $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ molar ratio in the feed propylene selectivity and on propane conversion were also investigated at constant temperature. Among the prepared catalysts %5 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ gave the highest conversion and selectivity values.

February 2015, 131 Pages

Keywords: catalyst, propane, dehydrogenation

1.GİRİŞ

Petrokimya sanayi, dünyada petrokimyasallara olan talep artışı ile birlikte son yıllarda daha da önem kazanmıştır. Günümüze kadar belirli gelişmiş ülkelerin faaliyet gösterdiği ve sanayinin birçok alanına altyapı hizmeti veren petrokimya süreçleri, kimya sektörüne katma değeri yüksek hammadde sağlamaktadır. Petrokimya endüstrisinin sürükleyici etmenlerinden biri ucuz hammadde teminidir. Bu kapsamda özellikle doksanlı yıllardan sonra hem sanayi hem de üniversitelerde, alken talebinin artmasına bağlı olarak, daha ucuz olan alkanların (metan, etan, propan) doğrudan oksijenli ürünlere, azotlu ürünlere ve oksidatif dehidrojenasyon ile alkenlere dönüştürülmesi çalışmaları başlamıştır[1,2]. Dünyanın değişen ekonomik, teknolojik ve doğal kaynaklar dengesine bağlı olarak petrokimya sektörü özellikle Ortadoğu ve Uzakdoğu bölgelerine kayma göstermektedir. Ülkemiz, komşu ülkelerin petrol ve doğalgaz kaynaklarının dünya piyasalarına açılması konusunda önemli bir konuma gelmiştir. Bu açılımın sadece taşıyıcı ülke olarak kalmayıp, ülkemizde yeni kurulacak petrol rafinasyonu ve petrokimya kompleksleri şeklinde büyümesi kaçınılmazdır. Petrokimya süreçleri birbirini destekleyen bir karakter gösterdiği için, gerek Tübitak 2023 Vizyon Kimya raporunda gerekse DPT 9. Kalkınma planında da vurgulandığı gibi gelişen ekonomi karşısında ülkemizdeki yüksek kimyasal ithalatının önüne geçmek ve ekonomik girdisi çok yüksek olan petrokimyasalların üretimi için modern petrokimya kompleks yatırımları son derece gereklidir. Bu gereksinim gereği; hammadde, enerji ve işgücü verimi yüksek, yenilikçi süreç ve ürün teknolojileri yaratarak, bilimsel gelişmeleri teknolojiye, üretime ve yüksek katma değerli ürünlere dönüştürmek; ihracatı ve doğrudan sermaye yatırımlarıyla, küreselleşen dünya kimya sanayinin önde gelenleri içinde olmak amaçlanmaktadır[3,4].

Petrokimya sanayinin hammadde kaynaklarına yakınlığının dışında, en önemli unsuru olan üretimin optimizasyonu ve çevreye duyarlı yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesi katalizör bilimi ile doğrudan ilişkilidir. Oksijenli ve azotlu ürünlerin $C_2 - C_4$ parafinlerinden tek basamaklı prosesle elde edilebilmelerinden dolayı, $C_2- C_4$ seçimli oksidasyonunu son derece önemli kılmaktadır. Seçimli oksidasyon konusundaki

çalışmalar ; katalizör açısından önemli olan seçicilik ve bağlı olduğu düşünülen katalizörün kimyasal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi hususunda katkılar sağlamıştır. Bu amaçla bu tez petrokimya sanayinde çok önemli bir hammadde olan propilenin katalitik oksidatif dehidrojenasyonu ile üretimi konusunu kapsamaktadır.

1.1. PROPİLENİN DÜNYADAKİ YERİ

Propilen, dünyada petrokimya sanayinin son yıllarda hızlı gelişmesine bağlı olarak, dünyadaki talebi en çok artan ana maddelerden birisi haline gelmiştir. Propilen ticari olarak başlıca; polipropilen, akrilonitril, propilen oksit, kümen, akrilik asit, 2-etil hekzanol, butanoller üretiminde kullanılmaktadır. Aşağıda açıklanan sebeplerden ötürü dünya propilen üretiminde önemli sıkıntılar olmasına rağmen 2004 yılında propilen talebi % 6.5 artmış özellikle polipropilene olan ihtiyaca bağlı olarak daha da artmaktadır. Örneğin ülkemizde halen 144 bin ton/yıl polipropilen üretimi mevcuttur. Fakat ülkemizde bu ürüne olan talep, 2008 yılında 1 milyon 103 bin ton/yıl olmuş, 2013 yılında da 1 milyon 793 bin ton/yıla ulaşmıştır. Benzer bir durum akrilonitril için de söz konusudur zira ülkemiz dünyanın en yüksek kapasiteli akrilik elyaf üreticileri arasındadır. Petkim’de 2013 yılı akrilonitril üretimi 125 bin ton/yıl olarak hedeflenirken talebin 519 bin ton/yıl olması öngörülmektedir[5]. Yüzey örtü sanayinin çok önemli bir girdisi olan ve yeni teknolojilerle propilen veya doğrudan propandan üretilen akrilik asit ve türevleri ise hala üretilmemektedir. Bu durum sadece ülkemiz açısından bile propilene olan ihtiyacın ne denli fazla olduğunu göstermektedir. Ülkemiz açısından bu talebin karşılanamamasının başlıca nedeni gerek dünya gerekse ülkemizdeki propilen arzındaki sıkıntılardır.

1.2. PROPİLEN ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Dünyada propilen halen en çok nafta kralingi ve akışkan yatak katalitik kralinginde (FCC) yan ürün olarak üretilmektedir ve etilene göre oranı düşük kalmaktadır. Ülkemizde Petkim’de üretilmekte ve Petkim’deki nafta kralingi tesisindeki üretim oranı 100 birim etilene 40 birim propilen şeklindedir. Akışkan yatak katalitik kraling tesislerinde propilen üretimi için optimizasyon çabaları olmasına rağmen dünyada %10 iyileştirmenin üzerine çıkılamamaktadır. Bu proseslerde propilen ikincil ürün

olduğundan dolayı artan talebe rağmen dünyaya yeterli ve düzenli bir arz ile sunulamamaktadır. Bu nedenle DPT 9. Kalkınma Planında da belirtildiği gibi propilenin artık doğrudan ana ürün olan proseslerle üretilmeye başlanması gerekmektedir. Yukarıda belirtilen iki ana prosese başlıca alternatif, propanın doğrudan dehidrojenasyonudur. Bu proses başlıca 4 firma tarafından (STAR, CATOFIN, OLEFLEX, FBD prosesleri) isimleriyle geliştirilmiştir. Dünyada 1990 yılında sadece bir adet propan dehidrojenasyon tesisi varken bu sayı 2004 yılında 20'ye çıkmış, 2010 yılında da 35 adeti bulmuştur.

Propanın doğrudan endotermik dehidrojenasyonu prensibine göre çalışan mevcut bu teknolojiler termodinamik sınırlama dolayısıyla endotermik prosesin düşük denge dönüşümü, yüksek ısı gereksinimi ve katalizörde koklaşma gibi zorluklar içermektedir. Bu durum hem çok geçişli hem de çok reaktörlü sisteme dayanmakta ayrıca katalizörde kaçınılmaz olan koklaşmanın önüne geçebilmek için proses karmaşıklaşmaktadır. Ne var ki dünyada propilen ihtiyacının özellikle 2000'li yıllardan itibaren hızlı artışına bağlı olarak bu teknolojiler bütün dezavantajlarına rağmen son yıllarda sayılarını hızla arttırmaktadır. Fakat yeni bir gelişme olarak Uhde GmbH lisanslı STAR prosesi "Oxydehydrogenation" adı altında iyileştirilmiş ve seçimli oksidatif dehidrojenasyon olmasa bile çift yataklı reaktörün ikinci yatağında selektif yakma ile denge verimi arttırılmaya çalışılmıştır[6]. Bütün bu veriler ışığında; dünya propilen talebinin hızla artmasıyla birlikte propilenin artık birincil kaynaktan yani propanın doğrudan dehidrojenasyonu ile üretilmesi yoluna girildiği söylenebilmektedir. Bu prosesin içerdiği zorlukların ortadan kaldırılmasıyla propilen üretimi ve tüketiminde çok daha fazla artış olması kaçınılmazdır.

Propandan propilen üretimi konusunda endotermik dehidrojenasyonun getirdiği problemleri ortadan kaldırmak için akademik alanda önemli katalizör grupları tarafından propanın oksidatif dehidrojenasyonu çalışmaları yürütülmektedir. Ticari üretim sınırlarında çalışabilecek katalizör geliştirilmesiyle ekzotermik proses sayesinde enerji maliyeti düşük, katalizörde koklaşma problemi olmayan daha basit proseslerle propilen üretimi mümkün olacaktır. Bu kapsamda propanın oksidatif dehidrojenasyonu için yeni katalizör geliştirilmesi, sabit yatak katalitik mikroreaktör testlerinin yapılması,

propilen seçimliliğini etkileyen faktörlerin karakterizasyon teknikleriyle aydınlatılması amaçlanmaktadır.

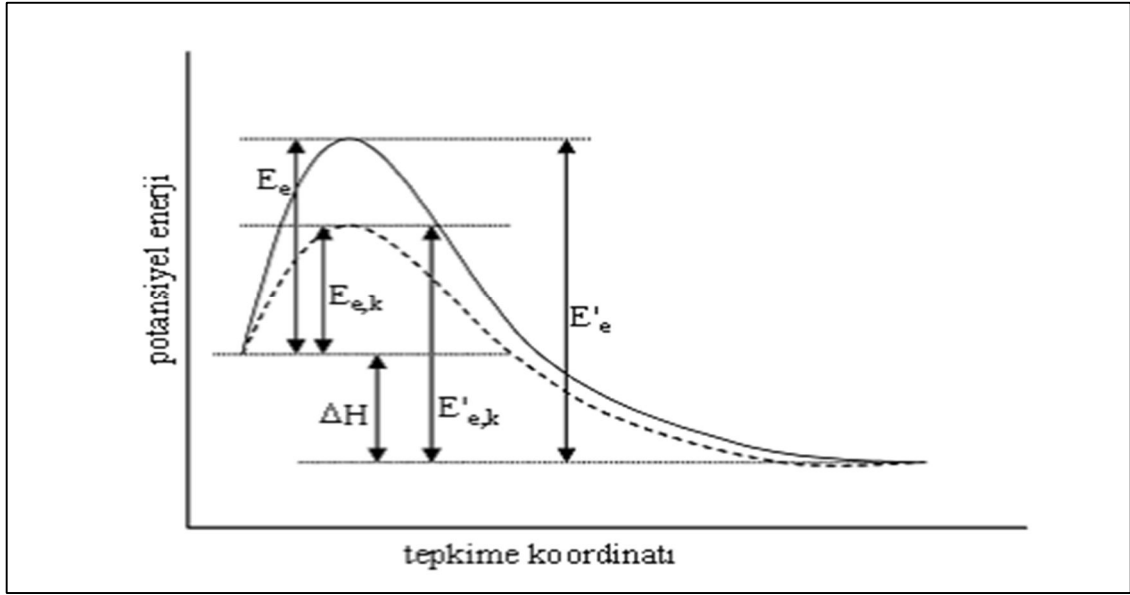
2. GENEL KISIMLAR

2. 1. KATALİZÖRÜN TANIMI

Kimyasal bir reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşüren, kimyasal bir tepkimenin hızını arttıran fakat tepkime sırasında tepkimeye girmeyen, tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilen ve çoğu zaman fiziksel yapısı değiştiği halde kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmeyen maddeler “Katalizör” adını alır[7].

Katalizörler genel olarak kimyasal reaksiyonlara katıldıkları halde, proses sonunda yine değişmeden kalırlar. Bir katalizörün kimyasal reaksiyondaki rolü aktivasyon enerjisini düşürmektir. Ayrıca katalizör oluşan kimyasal reaksiyonun mekanizmasını da değiştirdiğinden reaksiyon hızını artırır. Katalizörün rolü reaktanlarla bir ara ürün oluşturmak ve daha sonra kendisi eski haline dönerken bu arada üründen son ürünün oluşmasını sağlamaktır.

Şekil 2.1’de bu durum şematik olarak gösterilmiştir. Şeklin incelenmesinden iki sonuca varılabilir. Birincisi, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler için ΔH tepkime entalpisi aynıdır. İkincisi, ileri ve geri yürüyen tepkimelerin sırayla E_e ve E_g şeklinde simgelenen etkinleşme enerjileri katalizle aynı ölçüde azalır. Öyleyse, katalizin her iki yöndeki tepkimeyi de aynı ölçüde etkilediğini sonucuna varılabilir. Eğer, bir katalizör ileriye yürüyen tepkimenin hızını iki kez yükseltiyorsa, geriye yürüyen tepkimenin hızını da iki kez yükseltir[8].



Şekil 2.1: Katalizle etkinleşme enerjilerindeki düşme.

Katalizörler zamanla inaktif hale geçmelerine rağmen işlemin oluşabilmesi için geçen süre reaksiyon hızına göre çok etkilidir. Bu yüzden katalizör kullanmak daha ekonomik hale gelir. Çok düşük miktardaki katalizör büyük miktardaki reaktanın ürüne dönüşmesini sağlar. Lakin küçük katalizör miktarının büyük dönüşüm sağlaması katalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerinde etkili olduğunu gösterir. Aslında zincirleme bir reaksiyon söz konusu değilse reaksiyon hızı doğrudan katalizör konsantrasyonu ile orantılıdır.

Homojen katalitik reaksiyonlarda da reaksiyon hızı doğrudan doğruya katalizör konsantrasyonuna bağlıdır. Reversible (tersinir) reaksiyonlarda denge bileşimleri katalizör varlığına veya katalizörün cinsine bağlı değildir. Buradan da katalizörlerin yalnızca reaksiyon hızı üzerinde etkili olduğu anlaşılır. Katalizörlerin diğer önemli bir özelliği de reaksiyonun seçiciliği üzerindeki etkileridir. Aynı anda bir çok paralel reaksiyon meydana geliyorsa uygun bir katalizör istenilen bir reaksiyon hızını artırarak verimin artmasını sağlar.

Aktif Bileşenler: Temel kimyasal tepkimeleri gerçekleştiren, katalizörün aktivitesini arttırmak için ortama katılan maddelerdir. Aktif bileşen seçimi katalizör tasarımının en önemli adımıdır[8].

Taşıyıcılar: Aktif metal miktarını azaltmak, katalizörde istenilen ısı, mekaniksel ve fiziksel özellikler sağlamak ve katalizörün işlevine kimyasal olarak destekleme görevlerine sahiptir. En iyi bilinen taşıyıcılar metal oksitlerdir. Katalizörler için kullanılan taşıyıcılar yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır. Bu özellik, zehirlenmeye karşı duyarlılığı azaltma ve yerel ısıyı önleyerek sinterlenmenin önüne geçme gibi katalizörlere bir takım özellikler katmaktadır Bunların en yaygın kullanılanları Al_2O_3 , SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, aktiflenmiş karbon ve çift atomlu killerdir[9].

Promotörler: Katalizörde istenen aktivite, seçimlilik ve kararlılığı iyileştirmek için çoğunlukla küçük miktarlarda üçüncü bir bileşen olarak eklenirler. Genellikle bunlar istenmeyen aktiviteyi ortadan kaldırmak ve koklaşma hızını azaltmak için eklenir[8].

Zehirlenme: Besleme akımındaki safsızlıkların ve tepkime ürünlerinin aktif merkezler üzerinde tersinmez bir şekilde tutunmasıyla meydana gelir. Bu durum reaksiyonun hızını azaltırken zamanla reaksiyonun durmasına neden olur[8].

Sinterlenme: Katalizör yüzey alanları, kullanımları sırasında azalmaktadır. Bu olay yüksek sıcaklıkta daha hızlı olmakta ve sinterlenme olarak bilinmektedir[9].

İnhibitörler: Aktivite, kararlılık ve seçimlilikte azalma sağlamak için katılırlar. Bu etki destekleyicilerde olduğunun tam tersidir[9].

Aktivite: Bir katalizörün performansı, aktivite, seçimlilik, ve kararlılığıyla ortaya konulabilir. Genel olarak aktivite, belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, hacim ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılır. Aktivite, reaksiyon için gerekli olan yüzey alana, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belirli koşulları yoktur. Her bir katalizör için ayrı denemeler sonucu ortaya konulur[9].

Seçimlilik: Katalizörün aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en az düzeyde vermesi olayıdır[8].

Kararlılık: Endüstriyel reaktörlerde, katalizörün kimyasal, termal ve mekaniksel kararlılığı, dekompozisyon, koklaşma (ince toz ve karbon birikintilerinin aktif merkezlerde birikmesi olayı) ve zehirlenme gibi çeşitli faktörlerden etkilenir.

Katalizör için seçicilik, kararlılık ve aktivite faktörleri göz önüne alındığında (seçicilik > kararlılık > aktivite) sıralaması tercih edilir[8].

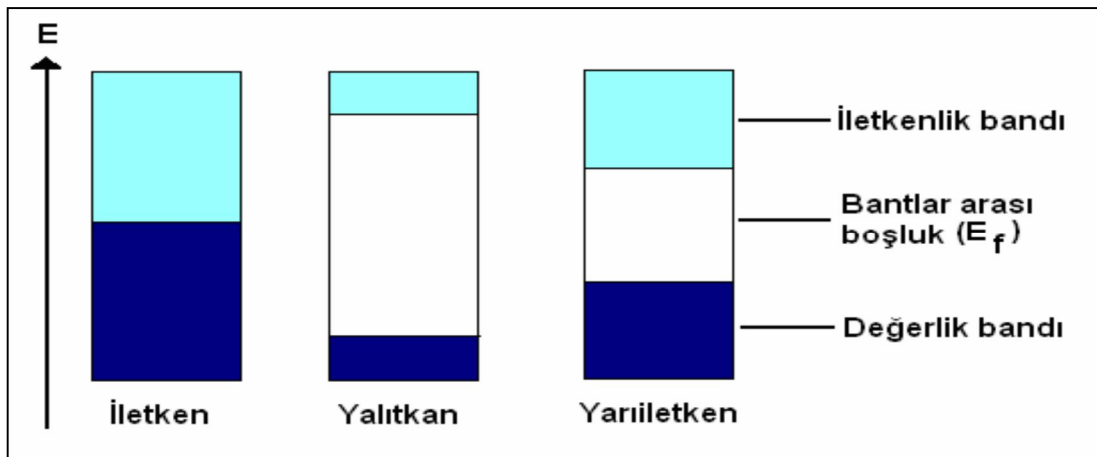
Aktif Merkez: Bir katalizörün bütün yüzeyi aktif değildir. Tepkime ancak belli merkezler tarafından katalizlenir. Bu merkezler aktif merkezler olarak bilinir. Yüzey düzensizliği, kristal köşeleri ve yüzeydeki çatlaklar nedeniyle var olan kararsız atomlar bu aktif merkezlerin oluşumuna yol açar. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa, katalizörde o kadar etkin olur[8].

2.2. KATALİZÖRLERİN SINIFLANDIRILMASI

2.2.1. İletken Olan Metaller ve Yarı İletkenler

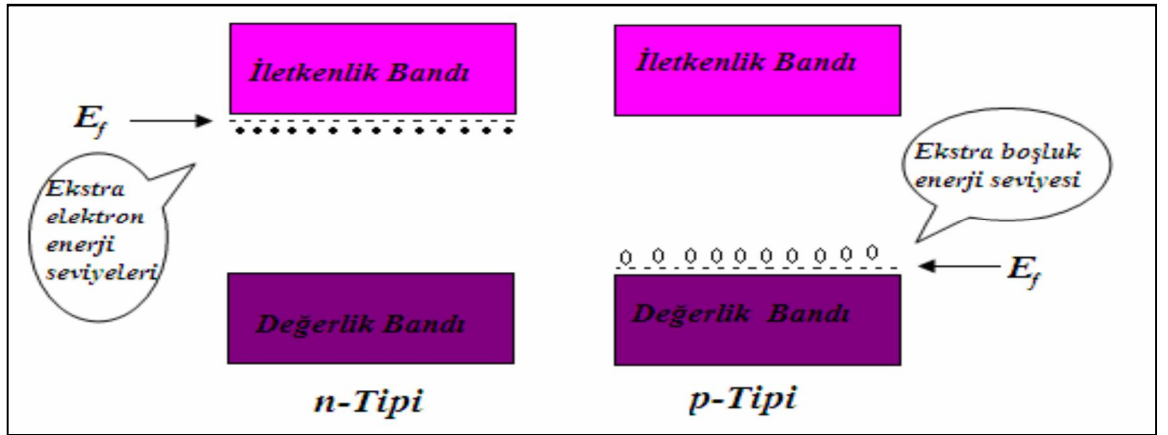
Bu sınıfa giren maddelerin ortak özellikleri vardır. Kütle içinde oynak elektronların bulunmasından doğan özelliklerdir. Bu özelliklere örnek olarak elektrik iletkenliği, görünür alan ışık adsorpsiyonu, termo iyonik ve fotoelektrik emisyon sayılabilir. Yarı iletken maddelerin iletkenlikleri soğukta düşük olup, sıcakla beraber artar. Ayrıca çok düşük miktarlardaki safsızlıklar dahi iletkenliklerini büyük ölçüde etkiler. Bu gruba giren maddelerin katalitik özellikleri birbirine yakındır. Bu grubun katalizörleri hidrojenasyon oksidasyon, redüksiyon reaksiyonlarında kullanılır.

Katalizör olarak kullanılan metallerin çoğu geçiş elementleridir. Fe, Co, Ni, Pd, Ag, Mn, Cu, Mo bu grubun en çok kullanılan katalizörleridir.



Şekil 2.2: İletken, yalıtkan ve yarı iletkene bant enerji seviyeleri.

Şekil 2.2’de gösterilen E_f , bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir. İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır[10].

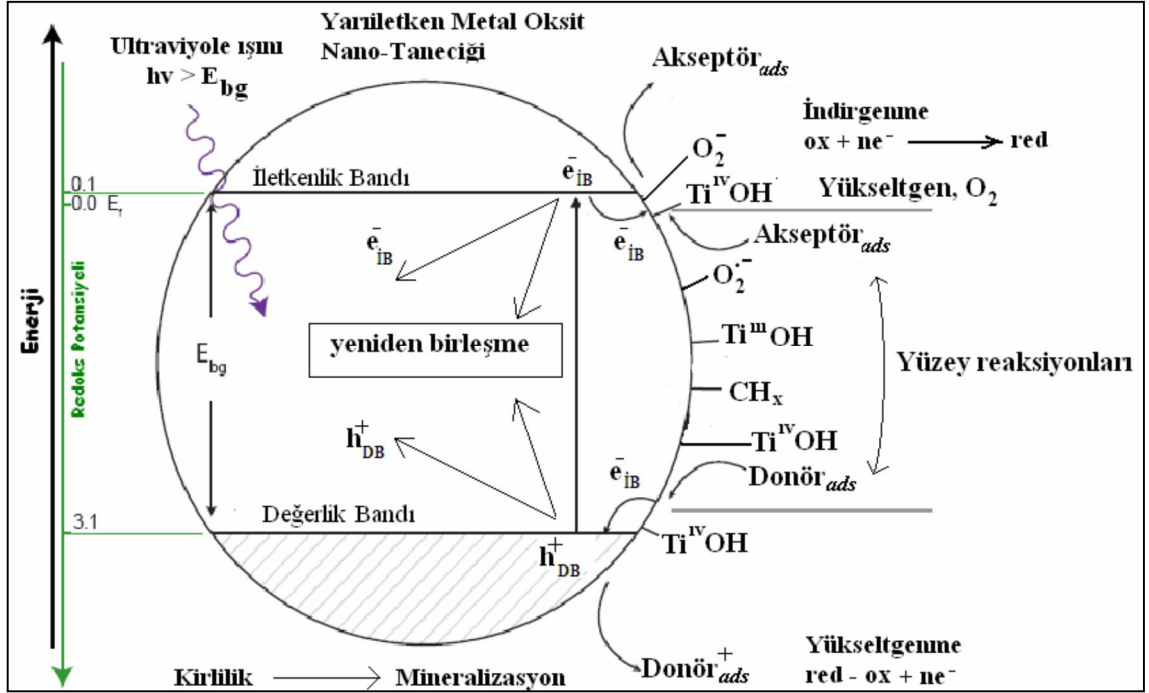


Şekil 2.3: n-Tipi ve p-Tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri.

Bu tip yarı iletkenler için E_f olarak tanımlanan enerji seviyesi,

$$E_f = E_i + k_b T \ln \frac{N_d}{n_i} \quad (2.1)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır. Bu denklemdeki E_f enerji seviyesini, E_i başlangıç enerjisini, k_b Boltzman sabitini, T sıcaklığı (K), N_d elektron vericilerin derişimini ve n_i taşıyıcıların başlangıç yoğunluğunu ifade etmektedir. Bunun gibi, n-tipi yarı iletkenler için, enerji seviyesi iletkenlik bandına doğru hafifçe yükselir.



Şekil 2.4: Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar.

Yarı iletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektronun değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını yeniden doldurması gibi (elektron-boşluk çiftleşmesi) reaksiyonlar Şekil 2.4’de gösterilmiştir. Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev alır. Ancak redoks reaksiyonları dışında, e_{iB}^- ve h_{DB}^+ birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine de neden olabilir. Bu reaksiyon sonucu katalizörün aktivitesi düşer. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir[11].

2.2.2. Yalıtkan Olan Katalizörler

Bu gruba ait katalizörler amorf veya mikro kristal halinde bulunurlar. Katalitik etkileri Brønsted veya Lewis tipi asitlik gösteren aktif noktaların katalizör yüzeyinde bulunması ile açıklanır. Avantajları yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıya sahip olmalarıdır. Metal

veya yarı metal oksitlerin karışımlarından veya kompleks bileşimlerinden oluşurlar. Bu grubun katalizörleri hidrasyon, dehidrasyon, izomerizasyon, kriting, alkilasyon, polimerizasyon gibi reaksiyon tiplerinde kullanılırlar. SiO_2 , Al_2O_3 , alüminasilikatlar bu sınıfın en önemli en çok kullanılan örnekleridir[12].

2.2.3. Homojen Katalizörler

Homojen katalizörler reaktif ve ürünler ile aynı fazdadır. Bu sebeple her an katalizör ve reaktif molekülleri birbirleri ile çarpışabilmektedir. Katalizörden dolayı reaksiyonu sınırlayıcı bir etkenin varlığı söz konusu değildir. Asidik ve alkali olmak üzere ikiye ayrılırlar:

2.2.3.1. Asidik katalizörler

Asit katalizörlere örnek olarak sülfürik, fosforik, hidroklorik ve organik sülfonik asitler verilebilir. Asit katalizör kullanılan reaksiyonlarda sabun oluşumu engellenebilmektedir. Baz katalizöre göre tepkime hızı yaklaşık 4000 kat kadar yavaştır. Asit katalizörlü tepkimelerde reaksiyon ısısı yüksek olmak zorundadır. Kullanılan alkol miktarı da asit katalizörde daha fazla olmaktadır. Homojen asit katalizörler uzun süreli kullanımlarda, sistemlerde korozyona neden olabilirler.

2.2.3.2. Bazik katalizörler

Bazik katalizör olarak NaOH, KOH, karbonatlar ve alkoksitler (sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum bütoksit gibi) kullanılır. Alkali katalizörlü transesterleşme, asit katalizörlü olanlara göre daha avantajlı olduğundan ticari olarak en çok kullanılan yöntemdir.

2.2.4. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler reaktif ve ürünlerle farklı fazda olabilir ve genellikle katıdır. Bu faz farklılığı reaksiyon hızını sınırlandırmaktadır. Reaksiyon katalizörün yüzeyinde gerçekleştiğinden, birim kütledeki yüzeyi artırmak için katalizörlerin küçük boyutlara getirilmesi daha uygundur. Heterojen katalizörler olarak zeolit, asitliği artırılmış kaolinit, sülfatlanmış SnO_2 gibi katı asitler kullanıldığı gibi bazik katı oksit ve hidroksitler de kullanılmaktadır. Heterojen katalizörlerde yüksek ürün dönüşümü elde etmek mümkündür ve çevre dostu bu katalizörler rejenere edilebilirler.

2.2.5. Enzimatik Katalizörler

Enzimatik katalizör olarak genellikle yağları yağ asidine parçalayan “Lipaz” enzimi kullanılmaktadır. Lipazların varlığında reaksiyonda yüksek dönüşümler elde edilebilir ve bu katalizörlerin üründen ayırma işlemi de kolaydır. Katalizör olarak kullanılan pek çok enzim üniform halde olmaması ve doğal katalizörlere göre daha pahalı olmaları nedeniyle ticari proseslerde tercih edilmemektedir[13].

2.3. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Katalizörün aktivitesi, kimyasal bileşimine bağlılığı yanı sıra katalizörün kristal yapısı, gözenek yapısı gibi birçok fiziksel-mekanik özelliklerine de bağlıdır. Katalizörün içeriğindeki eser miktardaki maddeler, katalizörün istenen ve tekrarlanabilir özelliklerde üretilmesi; üretim metodunun doğru seçilmesiyle ilişkilidir.

Katalizörün aktivitesi büyük ölçüde hazırlanışıyla ilişkili olduğu için katalizör hazırlanmadaki işlemlerin standardizasyonu oldukça önemlidir. Bu nedenle çeşitli üretim metotları geliştirilmiştir. En çok kullanılan hazırlama yöntemleri;

- Çöktürme
- Emdirme (İmregenasyon)

olarak gösterilebilir. Bunların dışında yaygın olarak kullanılan; yüksek sıcaklıkta kızdırma, indirgen atmosferde indirgeme, mekanik olarak karıştırma, yükseltgen atmosferde oksidasyon, polimerizasyon, hidrotermal sentezler, sol-jel prosesi, alev hidrolizi gibi metotlara literatürde rastlamak mümkündür.

2.3.1 Çöktürme Metodu

Çöktürme, diğer katalizör hazırlama metotlarına göre daha fazla bir zaman gerektirmesine rağmen genellikle yüksek bir aktivite sağladığı için tercih edilen bir yöntemdir. Aktif katalizör madde çözülemez bir materyal olarak çökeltilir. Kristal büyüklüğü ve nihai ürünün aktivitesi çökeltme koşullarına bağlıdır. Başlangıç maddelerinin saf olması gerekir. Bu metodun aşamaları;

- Başlangıç maddelerinin suda çözünmesi
- Çöktürme
- Süzme
- Çökeltinin yıkanması
- Kurutma
- Kızdırma
- Öğütme
- Şekil verme

şeklinde sıralanabilir. Katalizör özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır;

- Reaktanın cinsi
- Çözeltinin miktarı
- Çözeltinin konsantrasyonu
- Sıcaklık
- Karıştırma hızı
- Ortamın pH değeri, iyonik kuvveti

2.3.2. Emdirme Metodu

En yaygın ve hazırlanışı kolay olan yöntemlerden biridir. Bu metotta aktif komponent emdirmeyele gözenekli taşıyıcı üzerine çöktürülür. Metal tuzları uygun bir çözücü içerisinde çözündürülür. Çözülmüş metal tuzlarının destek üzerine belirli bir sıcaklıkta karıştırılarak yüklenmesini içeren ıslak emdirme yöntemidir. Bu yöntemde, aktif madde süspansiyon halinde ise taşıyıcı üzerine çöktürülür. Emdirme sürekli veya kesikli olabilir. Sürekli metotla daha homojen bir yapıya ulaşmak mümkündür[12]. Bu metodun aşamaları;

- Taşıyıcının hazırlanması
- Taşıyıcının katalizör çözeltisi içinde teması (emdirme)
- Çözelti fazlalığının uzaklaştırılması

- Kurutma
- Kalsinasyon ve aktivasyon basamağı

Şeklinde sıralanabilir. Katalizör özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır;

- pH
- Çözücünün yapısı
- Çözünen maddelerin yapısı ve konsantrasyonu
- Sıcaklık

2.4. KONU, KAPSAM VE LİTERATÜR ÖZETİ

2.4.1. Seçimli Oksidasyon Reaksiyonu ve Katalizör

Katalizörün hangi özelliklerinin reaksiyonu istenilen yöne çevirdiği ve daha kararlı yapı olan CO_x 'lerin ($CO-CO_2$) yerine hidrokarbonların oluşturduğu seçimli oksidasyon katalizörlerinin gelmesi önemli bir etkidir. Seçimli oksidasyonda kullanılan katalizörler genellikle redoks tipidir. Vanadyum, molibden, antimon, uranyum, tungsten gibi redoks elementlerinden yararlanır. Bu çalışmalarda, istenilen üründe hangi tip oksijenin etkili olduğu, seçilen reaksiyon şartlarının uygunluğu ve bu şartların meydana getireceği farklı reaksiyon mekanizmaları önemli konulardır. Reaksiyon hızını ilk adım olan C- H bağının kırılması belirler ve seçimlilik CO/CO_2 yan reaksiyonuna bağlıdır. Son 30 yılda bu alanda yapılan çalışmalar Tablo 2.1 de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Seçimli oksidasyon reaksiyonları ile ilgili çalışmalar[14].

Oksit Yapısı	Katalizörün	Yapısal duyarlılık <ul style="list-style-type: none"> ➤ Kristal faz farklılığının aktivite ve seçiciliği etkilemesi
Katalitik İlgisi	Oksidasyon	Çok fazlı oksit sistemlerdeki sinerji <ul style="list-style-type: none"> ➤ Kristal benzerliği arayüzey iyon ve elektron transferini hızlandırmaktadır. ➤ Aktif fazın taşıyıcı oksitin üzerinde yani yüzeyde büyüme ile oluşması, katalizörün kararlılığını iyileştirmektedir. ➤ Oksijen verici fazdan alıcı faza transfer edilmesi yeni aktif merkezler meydana getirmektedir. ➤ Aktif fazın tek tabakalı yayılması katalizörün özelliklerini düzenlemektedir.
Aktif Merkezler ve Üniteler		Katalizörün polifonksiyonel özelliği <ul style="list-style-type: none"> ➤ Hidrokarbon aktivasyonu ve oksijen adsorpsiyon fazlarının farklı merkezlerde gerçekleşmesi ➤ Redoks ve asit/ baz merkezlerinin varlığı ➤ Adsorplanmış hidrokarbonun tipi yanma ve seçimli oksidasyon ürünü oluşumunda önemlidir.
Katalitik Dinamiği	Sistemlerin	Katalizör yüzeyinin reaktan karışımı ile dinamik etkileşimi <ul style="list-style-type: none"> ➤ Hidrokarbon/hava karışımına maruz kalan katalizörün modifikasyonu ➤ Katalizörün kısmi indirgenmesi ➤ Katalizörde noktasal kusurların olması ➤ Katalitik mekanizmanın yorumlanmasında kuantum kimyasının kullanımı

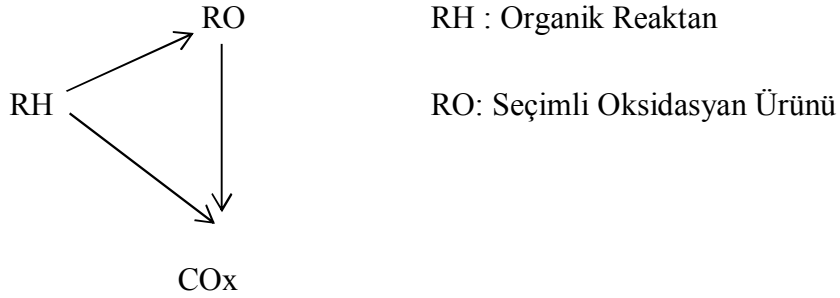
Yapılan ilk çalışmalarla, etilbenzen VMgO katalizörü etkisiyle stirene dönüştürülmüştür. Bu çalışma C₃-C₄ alkanlarının oksidatif dehidrojenasyon ile alkenlere dönüştürülmesi çalışmalarında yol gösterici olmuştur. Tablo 2.2 'de son yıllarda seçimli oksidatif reaksiyonlarında kullanılan katalizörler verilmiştir. Özellikle metal molibdatlar, uranyum, demir antimontlar, bizmut demir, nikel, kobalt, magnezyum ve mangan içeren bileşenler kullanılmıştır. Genellikle alkali ya da toprak alkali metallerin oksitlerini içeren katalizörler içerirler[15].

Tablo 2.2: Hidrokarbonların seçimli oksidasyonu ve katalizörleri[14].

Reaksiyon	Katalizör
Karbon Sayısının Değişmediği Reaksiyonlar	
Alkenler → Doymamış aldehitler Doymamış asitler Nitriller Organik asitler	
Propilen → Akrolein Akrilik asit Akrilonitril	BiMoPO CoMoTeO, BiMoPO + VMoO BiFeCo(NiMg)MoO
Bütenler → Bütadien	BiMoO
Etilen → Etilen oksit	AgO
Propan → Propilen Akrolein Akrilik asit	VMgO, Ni(Co)MoO MoVNbSbO MoVNbSbO
Butan → Maleik anhidrit	VPO
İ- Butan → Metakrilik asit	Cs(PMoVO)
Alkil Aromatikler → Aldehitler, Anhidritler, Asitler	
Toluen → Benzaldehit , Benzoik asit	VTiO
o- Ksilen → Ftalik anhidrit	VTiO
Karbon İskeletinin Kısmen Parçalandığı Reaksiyonlar	
Alkenler → Doymus aldehitler, Asitler	V ₂ O ₅
Propilen → Asetaldehit	V ₂ O ₅
Benzen → Maleik Anhidrit	VMoO
Naftalin → Ftalik Anhidrit	VKO

2.4.1.1. Seçimli Oksidasyon Reaksiyonu

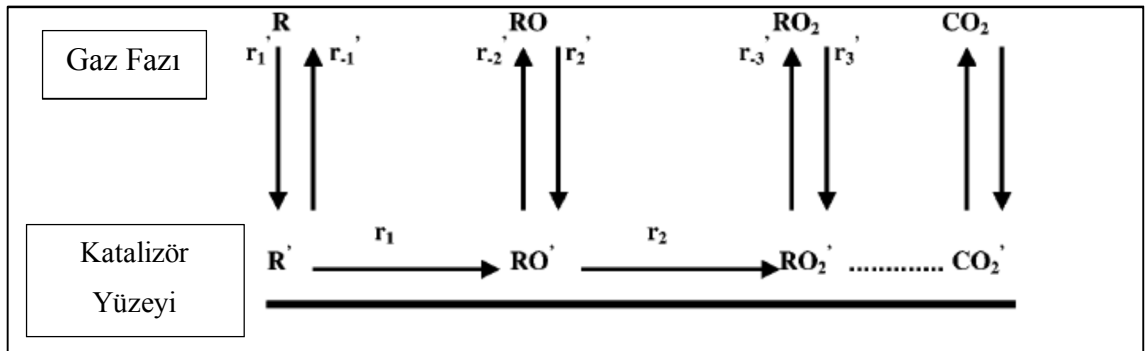
Birçok seçimli oksidasyon reaksiyonu organik reaktanın, seçimli oksidasyon ürününe ve COx'e dönüşümü döngüsünden ibarettir.



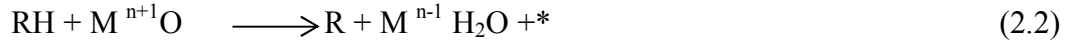
Şekil 2.5: Seçimli oksidasyon döngüsü.

Alkanların oksidatif reaksiyonu ile alkenlere dönüştürülmesinde, oluşan alken alkandan daha reaktif olur. Bu sebeple yanma reaksiyonunda, oksijen katılması reaksiyonlarına nazaran daha düşük sıcaklıkta çalışılabilmektedir. Bu durum alken seçimliliğinin düşük olmasına yol açmaktadır.

Oksidasyon reaksiyonlarında adsorplanmış hidrokarbon ve yüzeydeki şebekeye katılmış oksijenin etkileşimi ile oluşan reaksiyon redoks ve Mars van Krevelen mekanizması olarak adlandırılır. Şebeke oksijenin adsorplanmış hidrokarbona katılması ve oluşan anyon boşluğunun gaz fazdan adsorplanan oksijen ile tamamlanması iki adımdan oluşur.



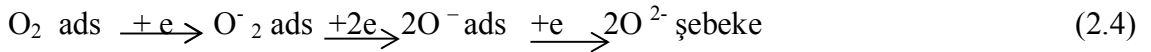
Şekil 2.6: Oksidasyon reaksiyonu mekanizması[14].



Redoks mekanizmasında kararlı haldeki reaksiyon hızı, oksijensiz ortamda katalizörden oksijen koparılma hızına eşittir. Tek bileşenli geçiş oksitleri için 350-400 °C'lerde redoks tepkimesi gerçekleşirken, çoklu metal oksit sistemlerinde metal-oksijen bağı enerjisine göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Katalizörlerin bileşimine göre hidrokarbonun yüzeyden oksijen koparması reaksiyonunda, bazı durumlarda yalnızca en son yüzeydeki oksijenler koparılırken, bazı katalizörlerde oksijen transferi olduğundan daha alt tabakadaki oksijenler koparılabilir[14].

İndirgenmiş katyonunun tekrar gaz fazdan oksijen adsorplaması ile yükseltgenmesi sonucu katalizör yüzeyi eski haline gelir. Bu olay redoks döngüsünün işleyişini ifade eder. Şebeke oksijenin hidrokarbona katılması ve ya alkandan hidrojen koparılması reaksiyonları genellikle 450 °C'de ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleşir. Bunun sebebi ise oksit içerisinde şebeke oksijeni sıcaklık artışı ile daha hareketli hale gelmesidir.

İndirgenmiş katalizörünün tekrar gaz fazından oksijen adsorplayarak şebeke oksijeni oluşturması reaksiyonu aşağıdaki gösterilmiştir[16].



Reaksiyon sürecinin hızlanması için katalizördeki elektron yoğunluğunun yüksek, yüzey potansiyelinin düşük olması gerekir.

2.4.1.2. Katalizörlerin Asit/Baz Özellikleri

Oksit katalizörlerin asit- baz özellikleri brönsted ve lewis merkezleri ile açıklanır. Asitlik bazlık eletrofilik ve nükleofilik özellikten kaynaklanır ve yapıdaki oksijenden dolayı elektron alan ve katyon elektronegativitesinden dolayı elektron veren merkezler tarafından oluşturulur. Asidik merkezlerin miktarı genellikle amonyak ve piridin gibi bazların adsorpsiyonu ile belirlenir. Bazik merkezler ise SO₂ ve CO₂ gibi asidik gazlar ile belirlenir.

Seçimli oksidasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında katalizörün asit/ baz özellikleri katalitik aktive üzerindeki etkisi günümüzde hala çalışma konusudur. Kuantum kimyasına göre yapılan açıklamada reaktan molekülünden metal katyonun d orbitaline elektron transferi bağın kuvvetli olmasına ve H (hidrojen) koparılmasına sebep olmaktadır[14].

Asit baz özellikleri reaksiyon ürünlerinin katalizör yüzeyinde tutunması ya da desorpsiyonunu etkilemektedir. Genel olarak alken ve dienler alkanlara göre daha bazik moleküller olmasından dolayı kuvvetli asidik yüzeylerde tutunurlar ya da yüzeyin bazik olması ile kolayca desorplanırlar. Örneğin, V_2O_5/TiO_2 katalizörüne alkali metal ilavesi asit merkezleri bloke ederek asiditeyi azaltmaktadır ve propan oksidatif dehidrojenasyonu reaksiyonunda propilen seçimliliğini yükseltmektedir. Lakin bu durum geliştirilmemelidir. Co ve Ni molibdatlar asidik katalizörler olmalarına rağmen propan oksidatif dehidrojenasyonunda oldukça yüksek seçimlilik göstermektedir[17,18].

2.4.2. Propanın Seçimli Oksidasyon (PSO) Ürünleri

Propanın seçimli oksidasyonu reaksiyonunun arzu edilen ürün yönündeki seçimliliği, propilenin seçimli oksidasyonunda göre daha düşüktür. Fakat bununla birlikte bütanın V-P-O katalizöründe maleik anhidrite olan seçimliliğinin bütadiene göre daha yüksek oluşu, propanın seçimli oksidasyonu konusunda araştırmalara ihtiyaç olduğunun göstergesidir[15,18].

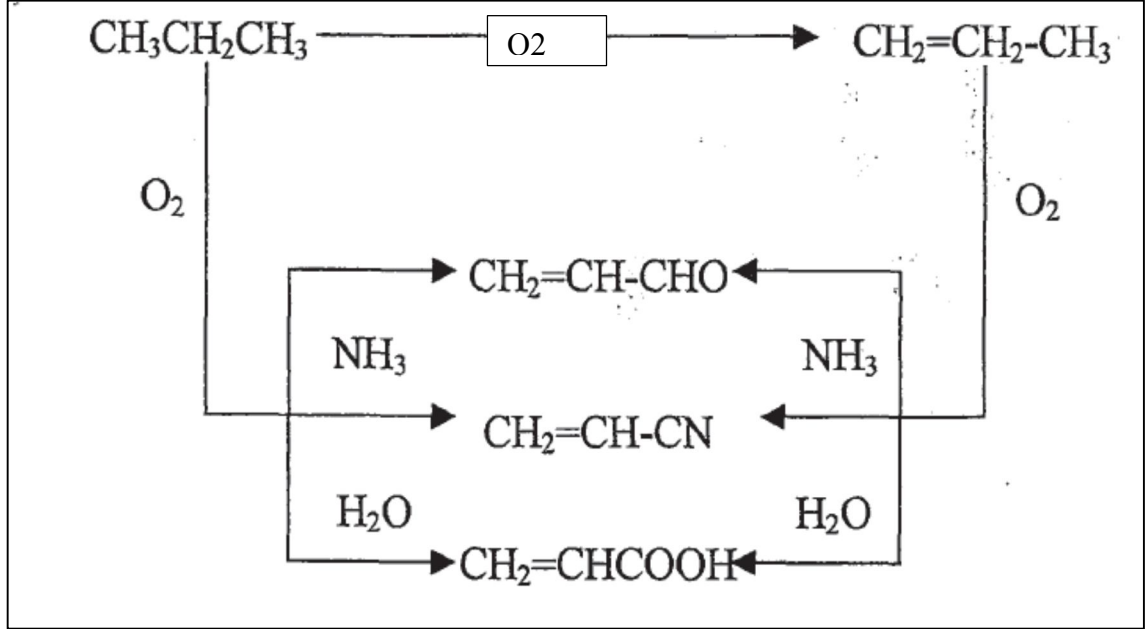
Propanın oksijenli ürünlere dönüştürülmesi ele alındığında iki önemli sıkıntı ortaya çıkmaktadır. Oluşan kısmi oksidasyon ürün parafinden daha reaktif olur ve parafin aktivasyonu için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Bu sıkıntılar reaksiyon ürününün reaksiyon şartlarındaki kararlılığını etkilemektedir. Bu sebeple kısa zincirli parafinlerin kısmi oksidasyonu için geliştirilmek istenen katalizör; reaksiyon sıcaklığında parafini aktive ederken ürünün mümkün olduğunca ileri oksidasyonlara uğramadan yüzeyden ayrılmasını sağlayabilmelidir[15].

Genel reaksiyon;



olarak ifade edilebilir.

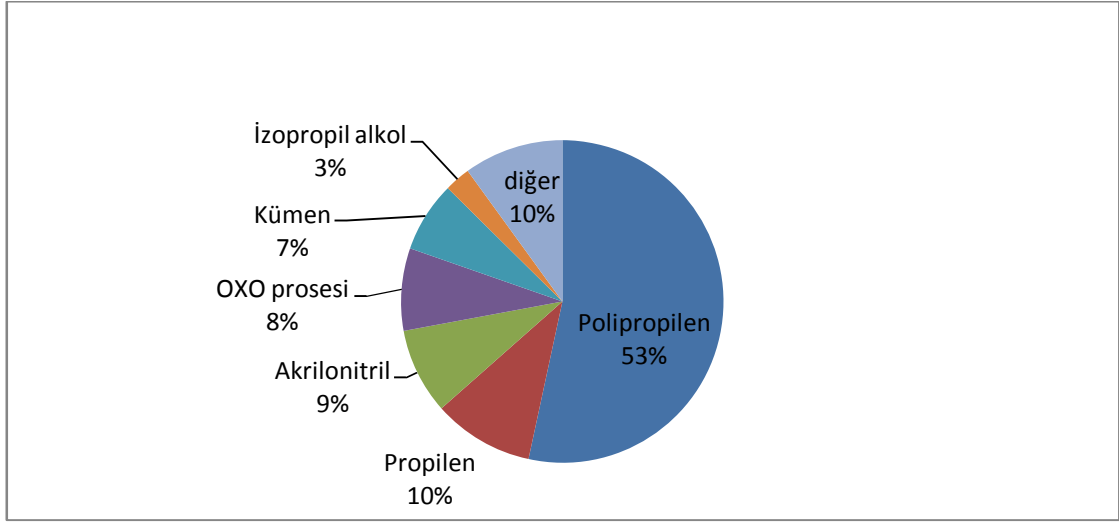
Propanın seçimli oksidasyonu ile elde edilebilecek en önemli sinai ürünler şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7: Propanın seçimli oksidasyonu ile oluşabilecek sinai ürünler[15].

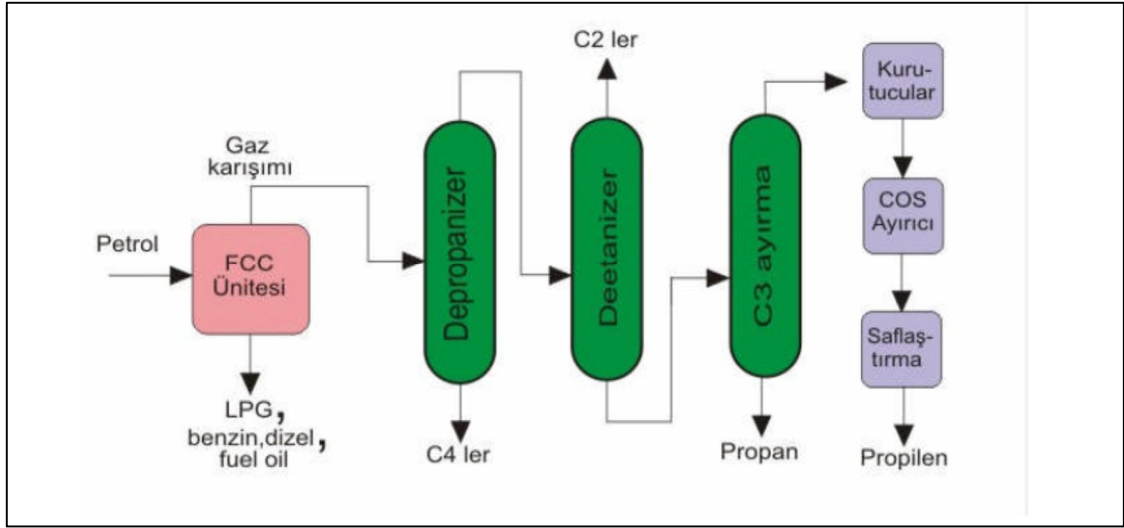
2.4.2.1. Propilen Üretimi

Propilen, petrokimya sanayinde polipropilen ve akrilonitril grubu gibi birçok ürün için hammadde olabilen önemli bir olefindir[19]. Dünya propilen ihtiyacı 1990-2000 yılları arasında yıllık yaklaşık %4,5’lik bir artış göstermiştir. 2000’li yıllardan itibaren dünyada talebi hızla artan propilenin, uygun katalizör ortamında propanın katalitik oksidatif dehidrojenasyonu ile üretilmesi amaçlanmaktadır. Şekil 2.8’de propilenin kullanım alanları gösterilmektedir.



Şekil 2.8 : Propilenin kullanım alanları[15].

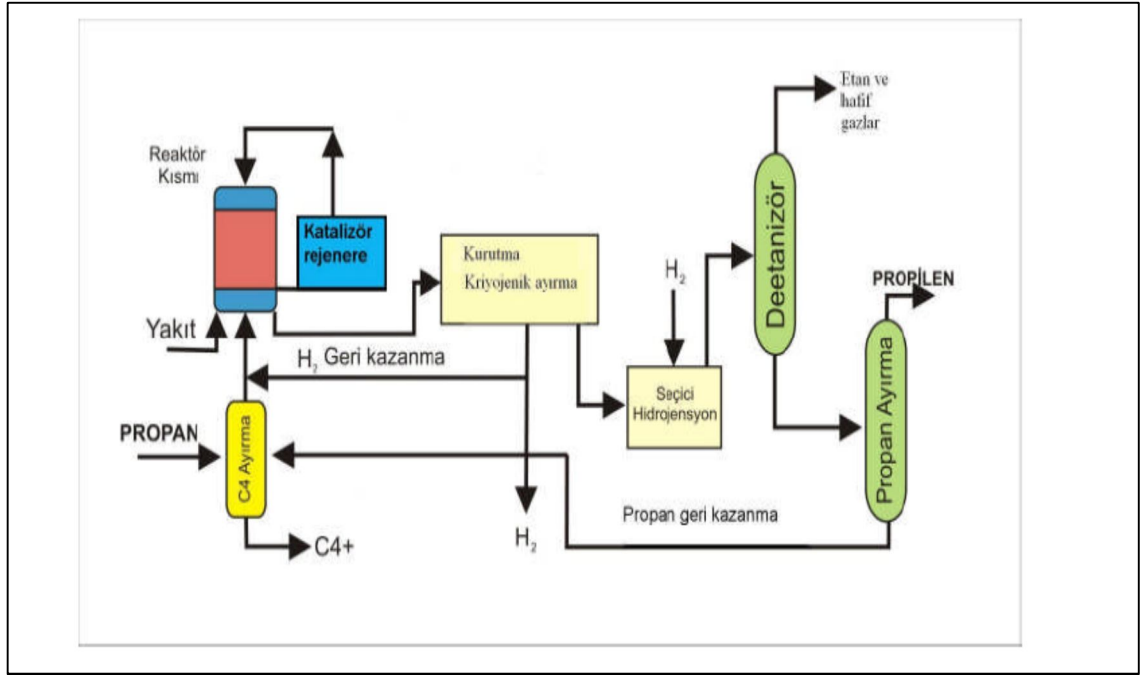
Propilen kraking yöntemiyle elde edilebilir. Petrolün rafinasyonunda benzin üretim amaçlı fluid katalitik kraking (FCC)  nitesinde elde edilen ürünlerin ağırlıkla % 4–7 oranındaki bileşenini propilen oluşturur. Bu yöntem karışımında bulunan propilenin, propilen kazanma ünitesine gönderilerek saf olarak eldesini içerir. Proseste ilk olarak FCC  nitesinden alınan gaz karışımı depropaniz r kolonuna gönderilir. Burada karışımında bulunan C₄ ve daha büyük hidrokarbonlar ayrılarak kolonun altından alınırken C₃ ve daha düşük karbonlu hidrokarbonları içeren karışım deetaniz r kolonuna gönderilir. Deetaniz r kolonunda C₂'ler karışımından ayrılıp kulenin üstünden ilgili ünitelere gönderilirken C₃'ler kulenin altından alınıp üçüncü bir ayırma kolonunda, karışımındaki propan ayrılarak kulenin altından alınır. Propilen ise kulenin üst kısmından kurutucu ünitelere gönderilip kurutulur. Kurutulmuş propen, COS  nitesine alınır. Bu  nite ise karışımında bulunan karbon, oksijen ve kükürt bileşiklerinin giderildiği ünitedir. Buradan son saflaştırma işlemine geçirilir ve uygun saflıkta propilen elde edilir[20].



Şekil 2.9: FCC Prosesi ile propilen üretimi[20].

Propilen FCC prosesi dışında, metanal-propilen prosesi, metatesis prosesi ile elde edilebilir. Bu yöntemlerin büyük bir kısmında, propilenin proses yan ürünü olarak elde edilir veya düşük propilen verimi gözlemlenir. Bunun dışında, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen üretim tekniklerinden dolayı yüksek enerji ihtiyacının olması ve kok oluşumu gibi dezavantajlara sahiptirler[21,22].

Fakat endüstriyel propanın dehidrojenasyonu için Oleflex, Catofin, STAR prosesleri mevcuttur[23]. Oleflex prosesi ticari olarak en yaygın prosestir ve çoklu reaksiyon sistemi ile çalışabilmektedir. Reaksiyon çıkış gazları kriyojenik ayırmadan sonra tekrar reaktöre beslenmektedir. Reaksiyon endotermiktir ve proseste denge dönüşümü sınırlaması nedeniyle geri döngü yüksek oranda gerçekleşmektedir. Proses için gerekli olan yüksek sıcaklıkta kraking ve diğer alkenlerin oluşumu için yan reaksiyonlar ortaya çıkmasından dolayı katalizör temas süresi kısa tutulmalıdır.



Şekil 2.10: Propanın dehidrojenasyonu ile propilen üretimi[20].

Oksidatif dehidrojenasyon propilen üretiminde önemli bir alternatiftir. Koklaşma ve denge problemi olmamasının yanı sıra reaksiyon ekzotermik olduğundan dolayı, reaksiyon sıcaklığının elde edilebilmektedir[24]. Reaksiyon ısının bir kısmı parafinden koparılan hidrojenin yakılmasıyla elde edilir. Doğrudan dehidrojenasyonda koklaşma problemi ile karşılandığı da belirtilmelidir[15].

2.4.3. Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonu (POD)

Katalitik seçici oksidasyon reaksiyonu olan propanın oksidatif dehidrojenasyonu (POD) ile propilen üretimi, araştırmacıların son yıllarda ilgisini çekmektedir. POD çalışmaları ilk defa 1988 yılında H.H. Kung ve arkadaşları tarafından V-Mg-O katalizörleri ile başlamıştır[15]. Birçok redoks katalizör çalışılmış, başlıca vanadyum oksit ve molibden oksit katalizörleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmayı oluşturan oksidatif dehidrojenasyon, oksidasyon üzerinden yürüdüğü için propilen seçimliliği yani propanın bir kısmının CO ve CO₂'e dönüşümü problemi içermektedir. Seçimliliği propilen yönünde artırıcı çalışmalar; yeni katalizör bileşimlerinin tasarlanması, katalizörün yapısal özelliklerinin aydınlatılması, seçimlilik, mekanizma ve kinetik sınırlama ile ilişkisinin anlaşılması üzerinde yoğunlaşmıştır.

Günümüzde propilen üretimi için uygulanan propanın doğrudan dehidrojenasyonu endotermiktir, denge dönüşümü ile sınırlıdır ve katalizörde koklaşma problemi vardır. Oksidatif dehidrojenasyonda ise termodinamik olarak %100 dönüşüm mümkündür ve proses ekzotermik olduğundan propanın aktivasyonu için gereken ısının bir kısmı da seçimli oksidasyon ile oluşan ısıdan sağlanmaktadır. Propanın oksidatif dehidrojenasyonu proseslerinde 600 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışabilmektedir [25]. Bu şekilde uygun katalizör varlığında, daha düşük sıcaklıklarda ve daha basit reaktör sistemi ile yüksek propan dönüşümü ve propilen verimi elde edilebilecek ve aynı zamanda endotermik dehidrojenasyonun doğurduğu yüksek ısı gereksinimi, katalizör rejenerasyonu için gereken daha kompleks proses ve yüksek maliyet de ortadan kaldırılacaktır.

Ekzotermik olan POD reaksiyonu, termodinamik olarak avantajlı ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Oksidasyon reaksiyonu sırasında paralel veya ardışık yanma reaksiyonları ile istenmeyen ürünler, CO ve CO₂, oluşabilmekte ve propilen verimi azalmaktadır[26].

POD reaksiyonu;



Paralel yanma reaksiyonları;



Ardışık yanma reaksiyonları;



POD reaksiyonunda ana ürün propilen olup, CO_x yan reaksiyonunun propilen yanması ile oluştuğu ortaya konulmuştur. Bunun temel nedeni de propilenin propandan daha

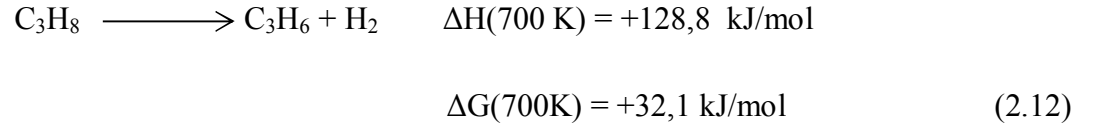
reaktif oluşudur. Tablo 2.3’de propanın bağ enerjileri gösterilmektedir. Propanın bir adet ikincil C-H bağı içermesi ve birincil C-H bağından daha zayıf olması daha reaktif olduğunun kanıtıdır.

Tablo 2.3: Propanın bağ enerjileri.

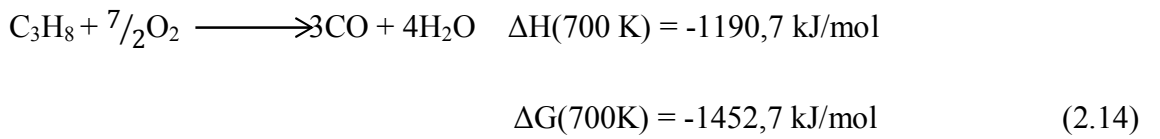
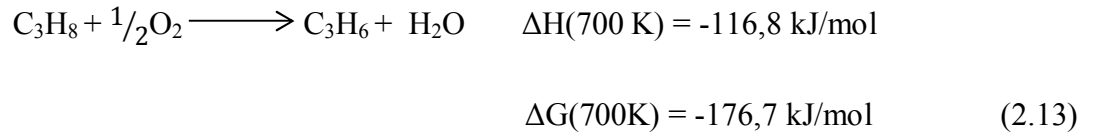
Bağ Tipi	Enerji (kJ/mol)
C-C	376
Birincil C-H	420
İkincil C-H	401
Üçüncül C-H	390
Alilik C-H	361
Vinilik C-H	445

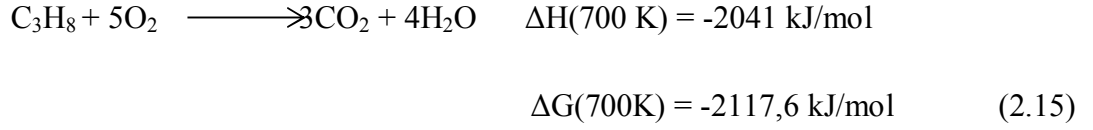
Propanın doğrudan ve oksidatif dehidrojenasyonu reaksiyonları şöyledir;

Doğrudan dehidrojenasyon;



Oksidatif dehidrojenasyon;





2.4.4. Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonunda Kullanılan Katalizörler

Propanın oksidatif dehidrojenasyonunda özellikle redoks tipi katalizörler tercih edilmektedir. Seçici ve aktif bir katalizör yardımıyla propanın oksidatif dehidrojenasyonu ile propilen üretiminin verimi artırılması mümkündür.

Literatürde propanın oksidatif dehidrojenasyonu ile yapılan çalışmalarda oksitleyici ve kolay indirgenme-yükseltgenme özelliklerinden dolayı yoğun olarak Cr, V ve Mo metalleri katalizör aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu metaller ile hazırlanan katalizörlerde genel olarak seçici oksidasyon reaksiyonlarında dönüşüm yüksek değerlerde iken, seçicilik düşük olmaktadır. Buna ek olarak literatürde katalizör özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla alkali metallerin (K, Li vb) kullanıldığı belirtilmektedir. Alkali metallerin kullanımı ile propilen seçiciliğinin yükseldiği ve aktifliğin azaldığı gözlemlenmiştir[26].

Oksidatif dehidrojenasyon katalizörlerinde önemli olan katalitik aktif site-destek etkileşimi, aktif redoks sitelerin ve katalizör destek malzemesinin yapısal özelliklerine son derece bağlı olan ürün propilenin katalizör yüzeyinden ve reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasını kolaylaştıracak iyileştirmeler üzerinde durulmuştur.

H. Kung ve arkadaşları[27] Mg- V- O katalizörü ile çalışmışlar hem magnezyum orto-vanadatın ($\text{Mg}_3\text{V}_3\text{O}_8$) hem de piro- vanadatın ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) POD reaksiyonunda aktif olduğunu ortaya koymuşlardır. Fakat karşı sav olarak Volta ve arkadaşları[28] piro-vanadatın POD için seçimli olduğu lakin orto- vanadatın daha çok CO_x oluşumuna neden olduğunu savunmuşlardır. Bunun sebebini de piro-vanadatta Mg- V- O bağının, orto-vanadattaki çoğunlukla olan V-O -V bağlarından daha zor indirgenmesi, yani bazik magnezyumun oksijeni kararlı kılması ve dolayısıyla CO_x yönündeki reaksiyonu azaltması ile açıklamışlardır[29]. B. Delmon[30] ise katalizör hazırlama metodunun katalizör performansında etkili olduğunu ileri sürmüştür. Viparelli ve arkadaşları[26], yaptıkları propanın oksidatif dehidrojenasyon çalışmasında V ve Nb arasındaki

etkileşimin yüzey asitliğini modifiye ederek aktif merkezlerin oluşumuna sebep olduğu rapor etmişlerdir.

Mg-V-O katalizörünün dışında monolayer tipi V_2O_5 esaslı katalizörler üzerinde de yoğun olarak çalışılmıştır. V_2O_5 esaslı katalizörlerin aktif sistemini oluşturduğu belirtilen VO_x ünitelerinin Al_2O_3 üzerinde iyi bir şekilde yayıldığı ve bu sebeple Al_2O_3 destekli katalizörlerin daha seçimli olduğu belirtilmiştir. Bunun temel nedeni de aktif merkezleri oluşturan brönsted asit merkezlerinin izole VO_x ünitelerinde oluştuğu belirtmiştir. Sonuç olarak ; katalitik aktivitenin geliştirilmesinde metal seçimi kadar destek madde kullanımı da araştırmacıların ilgisini çekmektedir[31,32]. Tablo 2.4’de ise vanadyum yüklenmiş $MgAl_2$ ile Al_2O_3 arasındaki farklılıklar gösterilmiştir.

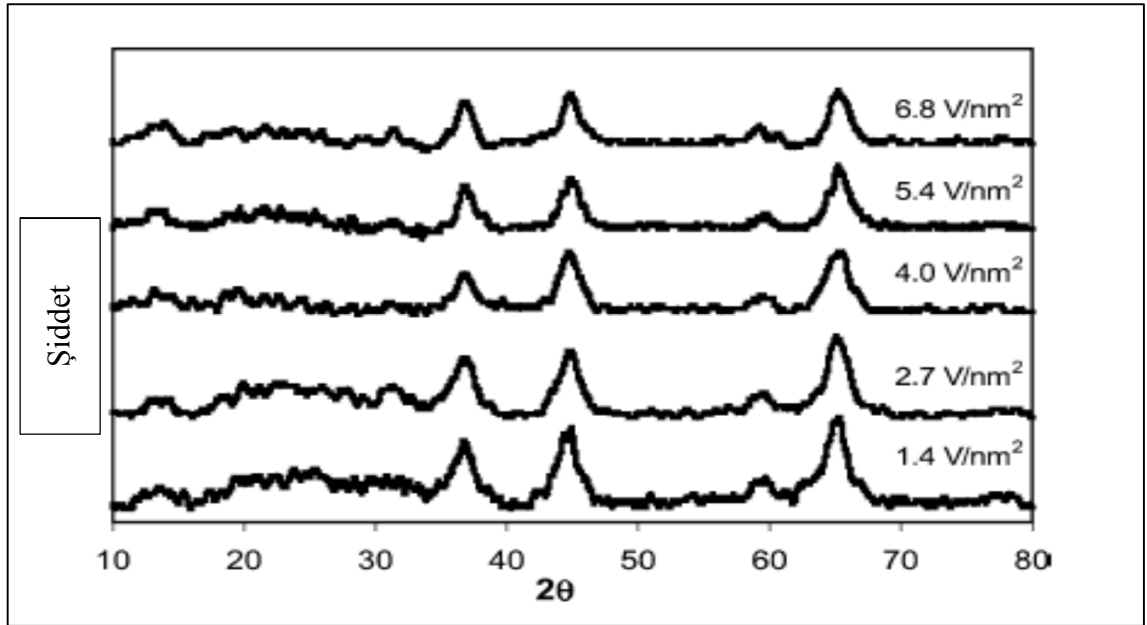
Tablo 2.4 : V/ $MgAl_2$ ve V/ Al_2O_3 katalizörleri için yüzey alanı, yüzey yoğunluğu ve UV spektrometresi adsorpsiyon enerjisi[37].

Örnek	V_2O_5 'in Nominal Yüzde Ağırlığı	Yüzey Alanı (m^2/g)	Görünür Yüzey Yoğunluğu (VO_x/nm^2)	Adsorplanan enerji seviyesi (eV)
5V/ $MgAl$	5	245	1,4	2,89
10V/ $MgAl$	10	243	2,7	2,91
15V/ $MgAl$	15	240	4,0	2,92
20V/ $MgAl$	20	238	5,4	2,88
25V/ $MgAl$	25	234	6,8	2,82
2V/ Al_2O_3	2	95	1,4	2,73
5V/ Al_2O_3	5	93	3,6	2,68
10V/ Al_2O_3	10	83	8,0	2,29
15V/ Al_2O_3	15	80	12,5	2,09

Yasmeen ve arkadaşları[33] molibden oksitin TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 destek metal oksitleri üzerinde POD reaksiyonunda incelenmiş ve MoO_3/Al_2O_3 ve MoO_3/TiO_2 katalizöründe teorik monolayer kapasitesinin üzerinde Mo ilavesi ile seçimliliğin yüksek olduğunu, düşük Mo ilavesinin destek metal oksitinin yüzeyini tamamen kaplamadığını ve bu nedenle seçimliliği düşürdüğünü ileri sürmüşlerdir. Diğer taraftan Graselli[34] Ni-

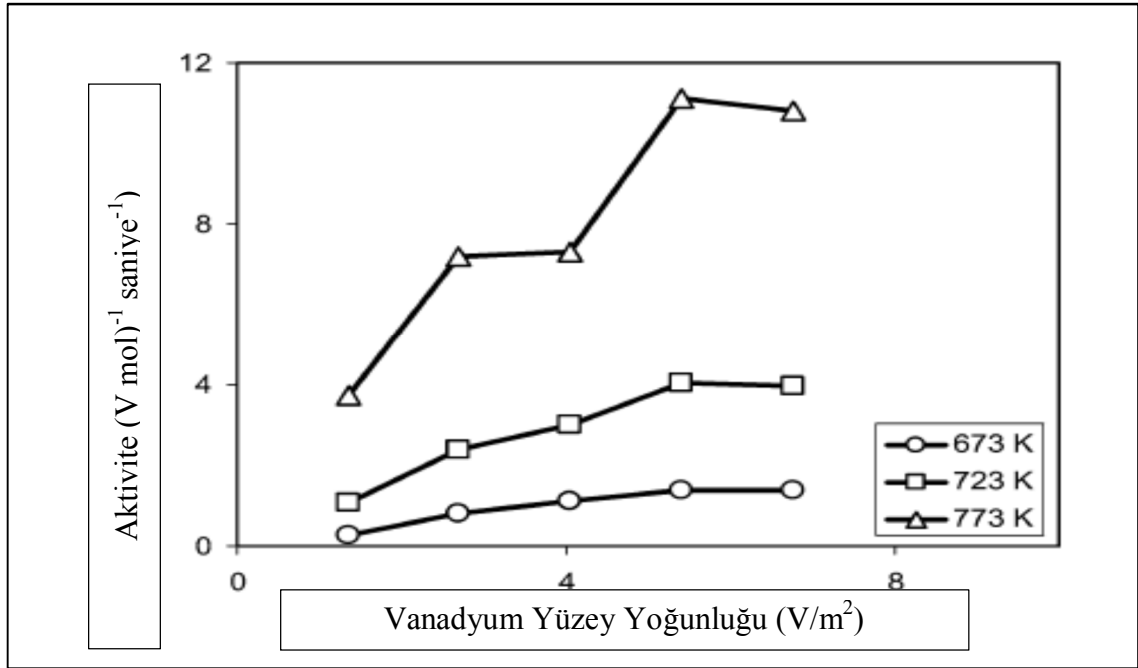
Mo-O katalizörde yüzey alan artışının katalitik aktiviteyi arttırdığını söylemektedir. Bununla birlikte Cavani ve arkadaşları[35] molibden oksit katkılı katalizörlerin aktivitelerinin vanadyum temelli olanlara göre daha düşük olduğunu vurgulamışlardır. Her Mo atomu için propanın dehidrojenasyon oranları, molibden yüzey yoğunluğu ile artış göstermektedir ve maksimum seviyeye $4,5 \text{ Mo/nm}^2$ 'de varmaktadır . Bu davranış Mo yüzey boşluklarında reaktivitenin artışını simgelemektedir[35].

Wang ve arkadaşları[36] destek maddesi olarak MgAl_2O_4 kullanmış ve üzerine MoO_3 yüklemesi yapmışlardır. Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile mikroyapı, asidik özellik ve redox davranışı değişim göstermiş ve dolayısıyla kalsinasyon sıcaklığı ile dönüşüm ve seçimlilik arasında bir ilişki olduğunu vurgulamışlardır. Bell ve arkadaşları[37] destek maddesi MgAl_2O_4 kullanarak vanadyum yüklemesi yaptıklarında, katalizörde vanadyum yüzey yoğunluğundaki artış, her V atomu için propanın oksidatif dehidrojenasyon başlangıç oranında artışa takamül etmiştir ve bu artış $6 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$ 'ye ulaşmıştır. Vanadyum yüzey yoğunluğundaki artış ile propilen seçimliliği artış göstermiş ve %95 V/ MgAl_2 düzeyine çıkmıştır. Şekil 2.11'de 823 K'de kalsine edilmiş V/ MgAl_2 katalizörünün XRD deseni gösterilmiştir.



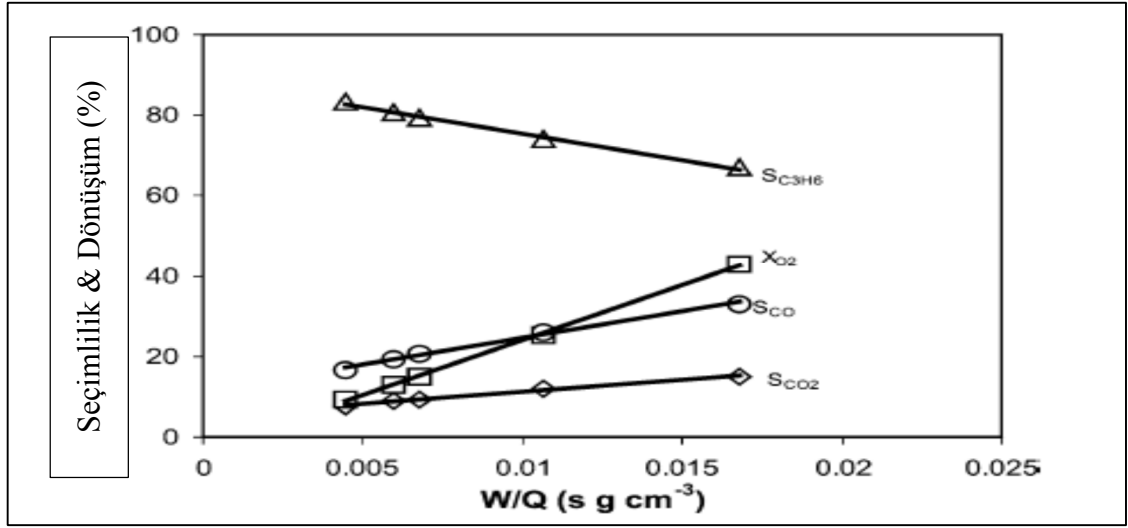
Şekil 2.11: V/ MgAl_2 katalizörünün XRD Deseni[37].

Şekil 2.12’de V/MgAl₂ katalizörü için her bir V atomunun yüzey yoğunluğu ile aktivitesi arasındaki bağıntı gösterilmiştir. Vanadyumun yüzey alanındaki artış ile aktivitesi artmaktadır ve 6 V/nm² ye ulaşmaktadır. Bu ilişki V/Al₂O₃ katalizörü için de benzerdir fakat 6 V/nm²’yi geçen değerlerde bu durum farklılaşmaktadır. Bu durum 6 V/nm²’yi geçen değerlerde vanadyum atomlarının katalitik inaktiviye uğraması ile açıklanabilir[37].



Şekil 2.12: Vanadyum yüzey yoğunluğu ile aktivite ilişkisi[37].

Şekil 2.13’te ağırlıkça %25 V/MgAl₂ katalizörünün propanın oksidatif dehidrojenasyonu için oksijen dönüşümü ve ürün seçimliliği gösterilmiştir. Bu çalışma; 773 K’de, 1 atm basınçta, C₃H₈/He/O₂= 25/200/9 besleme koşullarında, toplam akış hızı 20-220 cm³/dk, 0,025 g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Propen dönüşümünün artışı ile propen seçimliliği azalmaktadır. Propan dönüşümdeki artış ile CO ve CO₂ seçimliliği artmaktadır[37].



Şekil 2.13: V/MgAl₂ katalizörünün yüzey alanı ile dönüşüm seçimlilik ilişkisi[37].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

Amonyum heptamolibdat	Merck
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Fluka
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck
Üre	Sigma Aldrich
NH_4VO_3	Analar
Oxolik asit	Merck
KNO_3	Merck
Kuru hava (%99,99)	Linde
Azot (%99,99)	Linde
Argon (%99,99)	Linde
Hidrojen (%99,99)	Linde
Oksijen (%99,99)	Linde
Propan (%99,99)	Linde

3.2. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

Katalizörler emdirme (impregnation) yöntemi kullanılarak hazırlanmışlardır. Hazırlanan bütün katalizörlerde öncelikle destek maddeleri sentezlenmiştir. Destek maddesi üzerine nihai ürünler ağırlıkça % 5-10-15-20 olacak şekilde hesaplamalar yapılarak emdirme yapılmıştır. Aşağıda “%” ile belirtilen miktarlar ağırlıkçadır. Kalsinasyon işlemleri statik hava altında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Çöktürme Yöntemiyle $MgAl_2O_4$ Destek Maddesinin Hazırlanması

$MgAl_2O_4$ (magnezyum alüminat) destek, laboratuvar ortamında birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bunun için stokiometrik oranda $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ($Mg/Al=1/2$ molar oranında olacak şekilde) hesaplama yapılmıştır.

$$M_A(MgAl_2O_4)=142,275 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (3.1)$$

$$n = \frac{1 \text{ g}}{142,275 \text{ g/mol}} = 7,0286 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (3.2)$$

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $7,0286 \cdot 10^{-3}$ mol kullanılarak 1,8022 gram,

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0,01405 mol kullanılarak 5,2706 gram,

$$n_{(Üre)} = (7,0286 \cdot 10^{-3} \times 5/3) + (0,01405 \times 5/2) = 0,04684 \text{ mol kullanılarak} \quad (3.3)$$

$$m_{(Üre)} = 0,04684 \text{ mol} \times 60,056 \text{ g/mol} = 2,813 \text{ gram tartılmıştır.} \quad (3.4)$$

$MgAl_2O_4$ ağızlı kapalı kaplarda sentezlendiği için tek seferde maksimum 5 gram sentez yapılabilmektedir. Her bir kaptaki nihai ürün 1 gram olacak şekilde tartım alınmıştır. 1,8022 gram $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 5,2706 gram $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve 2,813 gram üre bir kaba tartılmıştır. Üzerine 5 ml saf su ilave edilerek, karıştırıcı da oda sıcaklığında homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra örnekler, $250^\circ C$ ’de 2 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler, $5^\circ C/dk$ hızla $800^\circ C$ ’ye çıkılarak 10 saat boyunca kalsine edilmiştir.



Şekil 3.1: Kurutulmuş $MgAl_2O_4$ örnekleri.

3.2.2. Emdirme Yöntemiyle % 5 $MoO_3/MgAl_2O_4$ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=5 gram

0,25 gram MoO_3 + 4,75 gram $MgAl_2O_4$

0,25 gram MoO_3 \longrightarrow $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ 'dan hazırlanmıştır.

$M_A(MoO_3)=143,94$ g/mol

$M_A((NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O)=1235,86$ g/mol

$$n MoO_3 = \frac{0,25 \text{ g}}{143,94 \text{ g/mol}} = 1,736.10^{-3} \text{ mol} \quad (3.5)$$

$$n (NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O = \frac{1,736.10^{-3}}{7} \times 1235,86 \text{ g/mol} = 0,3066 \text{ g} \quad (3.6)$$

Yukarıda yapılan hesaplamalar sonucu, 0,3066 gram $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ 'da 0,25 gram MoO_3 olduğu tespit edilmiştir.

0,3066 g amonyum hepta molibdat tartılıp 100 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözüldürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 5'lik çözelti elde etmek için, üzerine 4,75 g $MgAl_2O_4$ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. $70^\circ C$ ' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, $120^\circ C$ 'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur.

Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.3. Emdirme Yöntemiyle % 10 MoO₃/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

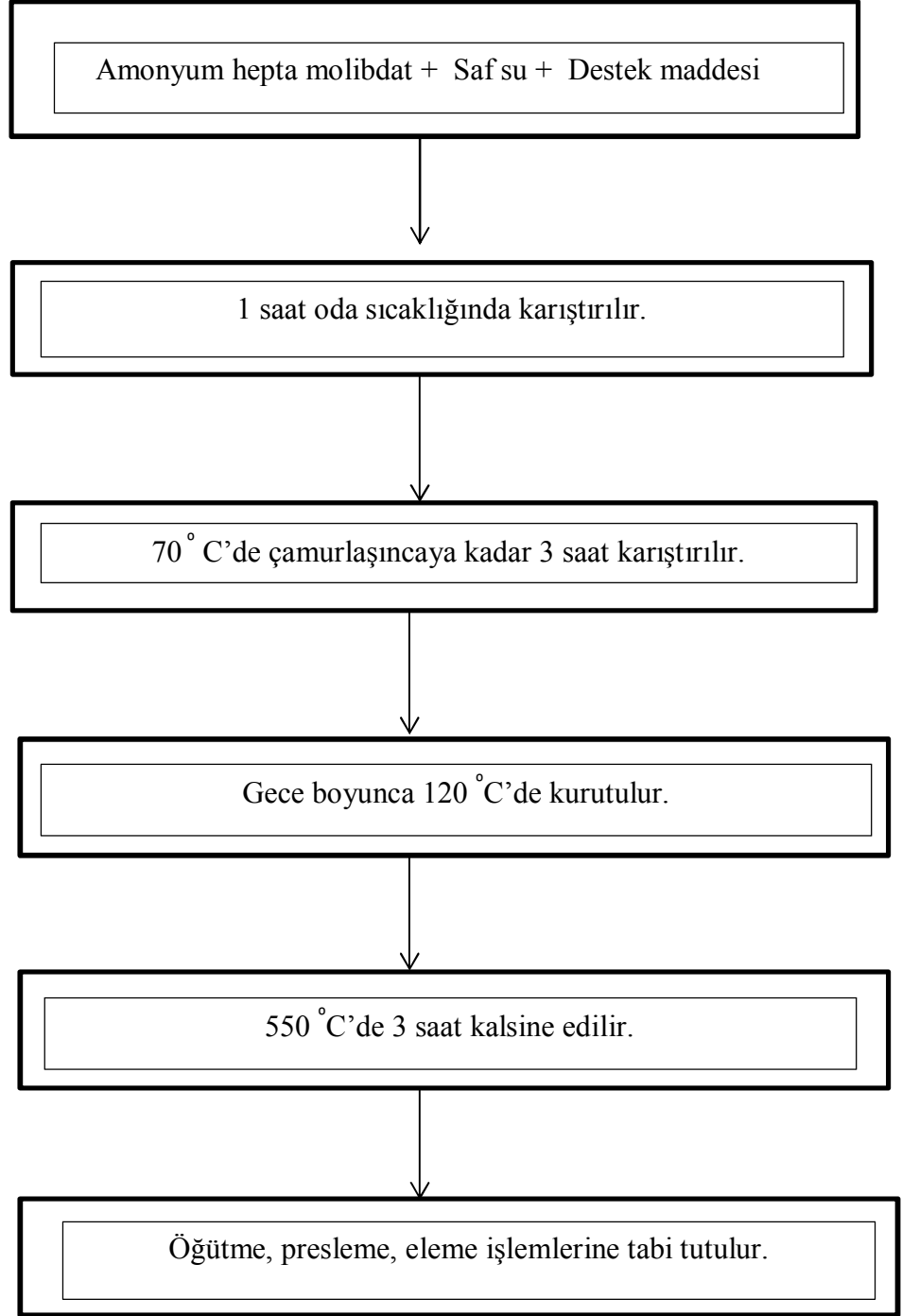
Toplam katalizör miktarı=5 gram

0,5 gram MoO₃ + 4,5 gram MgAl₂O₄

0,5 gram MoO₃ → (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O'dan hazırlanmıştır.

3.5 ve 3.6 numaralı denklemler doğrultusunda, katalizörün %10 MoO₃ içermesi için 0,6182 gram (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O'a ihtiyaç duyulduğuna kanaat getirilmiştir.

0,6182 g amonyum hepta molibdat tartılıp 100 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözüldürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 10'luk çözelti elde etmek için, üzerine 4,5 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.



Şekil 3.2: Katalizör Hazırlama Yöntemi.

3.2.4. Emdirme Yöntemiyle % 15 MoO₃/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=5 gram

0,75 gram MoO₃ + 4,25 gram MgAl₂O₄

0,75 gram MoO₃ → (NH₄)₆Mo₇O₂₄. 4H₂O'dan hazırlanmıştır.

3.5 ve 3.6 numaralı denklemler doğrultusunda, katalizörün %15 MoO₃ içermesi için 0,9199 gram (NH₄)₆Mo₇O₂₄. 4H₂O tartılması gerekmektedir.

0,9199 g amonyum hepta molibdat tartılıp 100 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözündürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 15'lik çözelti elde etmek için, üzerine 4,25 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.5. Emdirme Yöntemiyle % 20 MoO₃/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0,6 gram MoO₃ + 2,4 gram MgAl₂O₄

0,6 gram MoO₃ → (NH₄)₆Mo₇O₂₄. 4H₂O'dan hazırlanmıştır.

3.5 ve 3.6 numaralı denklemler doğrultusunda, katalizörün %20 MoO₃ içermesi için 0,735 gram (NH₄)₆Mo₇O₂₄. 4H₂O tartılması gerekmektedir.

0,735 g amonyum hepta molibdat tartılıp 100 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözündürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 20'lik çözelti elde etmek için, üzerine 2,4 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 70 °C' de ısıtıcı (hot plate)

açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C’de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C’ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.6. Emdirme Yöntemiyle % 5 V₂O₅/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=5 gram

0,25 gram V₂O₅ + 4,75 gram MgAl₂O₄

0,25 gram V₂O₅ → NH₄VO₃ + oksalik asitten hazırlanmıştır.

M_A (NH₄VO₃)=116,98 g/mol

M_A (V₂O₅)=181,879 g/mol

M_A (C₂H₂O₄)=90,03 g/mol

$$n = \frac{0,25 \text{ g}}{181,879 \text{ /mol}} = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (3.7)$$

$$m(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 2 \times 1,37 \cdot 10^{-3} \times 116,98 \text{ g/mol} = 0,320 \text{ g} \quad (3.8)$$

$$m(\text{Oxalic asit}) = 4 \times 1,37 \cdot 10^{-3} \times 90,03 \text{ g/mol} = 0,493 \text{ g} \quad (3.9)$$

0,320 g amonyum metavanadat ve 0,493 g oksalik asit tartılıp 150 ml’lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 50 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözüldürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 5’lik çözelti elde etmek için, üzerine 4,75 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 60 °C’ de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 6 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C’de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C’ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.7. Emdirme Yöntemiyle % 10 V₂O₅/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=5 gram

0,5 gram V₂O₅ + 4,5 gram MgAl₂O₄

0,5 gram V₂O₅ → NH₄VO₃ + oksalik asitten hazırlanmıştır.

3.7, 3.8, 3.9 numaralı denklemler doğrultusunda, %10'luk V₂O₅ için hesaplama yinelenmiştir.

0,643 g amonyum metavanadat ve 0,989 g oksalik asit tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 50 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözündürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 10'lik çözelti elde etmek için, üzerine 4,5 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 60 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 6 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.8. Emdirme Yöntemiyle % 15 V₂O₅/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=5 gram

0,75 gram V₂O₅ + 4,25 gram MgAl₂O₄

0,75 gram V₂O₅ → NH₄VO₃ + oksalik asitten hazırlanmıştır.

3.7, 3.8, 3.9 numaralı denklemler doğrultusunda, %15'lik V₂O₅ için hesaplama yinelenmiştir.

0,964 g amonyum metavanadat ve 1,484 g oksalik asit tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 50 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözündürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 15'lik çözelti elde etmek için, üzerine 4,25 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 60 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 6 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece

boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.9. Emdirme Yöntemiyle % 20 V₂O₅/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0,6 gram V₂O₅ + 2,4 gram MgAl₂O₄

0,6 gram V₂O₅ → NH₄VO₃ + oksalik asitten hazırlanmıştır.

3.7, 3.8, 3.9 numaralı denklemler doğrultusunda, % 20'lik V₂O₅ için hesaplama yinelenmiştir.

0,771 g amonyum metavanadat ve 1,184 g oksalik asit tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 50 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözüldürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 15'lik çözelti elde etmek için, üzerine 2,4 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 60 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 6 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.10. Emdirme Yöntemiyle %5 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0,15 gram MoO₃ + 0,09 gram K₂O + 2,76 gram MgAl₂O₄

0,15 gram MoO₃ → (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O'dan hazırlanmıştır.

0,09 gram K₂O → K₃O'dan hazırlanmıştır.

$$M_A (\text{MoO}_3) = 143,94 \text{ g/mol}$$

$$M_A (\text{K}_2\text{O}) = 94,203 \text{ g/mol}$$

$$M_A ((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 1235,86$$

$$M_A (\text{KNO}_3) = 101,11 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{MoO}_3) = \frac{0,15 \text{ g}}{143,94 \text{ g/mol}} = 1,042 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (3.10)$$

$$m(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \frac{1,042 \cdot 10^{-3}}{7} \text{ mol Mo} \times 1235,86 \text{ g/mol} = 0,1839 \text{ g} \quad (3.11)$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = \frac{0,09 \text{ g}}{94,203 \text{ g/mol}} = 9,553 \cdot 10^{-4} \text{ mol K}_2\text{O} \quad (3.12)$$

$$m(\text{KNO}_3) = 2 \times 9,553 \cdot 10^{-4} \times 101,11 \text{ g/mol} = 0,1931 \text{ g} \quad (3.13)$$

0,1839 g amonyum hepta molibdat tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözümlenmiştir. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 5'lik çözelti elde etmek için, üzerine 2,76 g MgAl_2O_4 destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 70°C ' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120°C 'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, ertesi gün etüvden alınıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiştir. Çözelti içerisine 0,1931 g KNO_3 ilave edilip çözümlenmeye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, 70°C ' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamurlaşan çözelti, 120°C 'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 550°C 'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.11. Emdirme Yöntemiyle %10 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0,3 gram MoO₃ + 0,09 gram K₂O + 2,61 gram MgAl₂O₄

0,3 gram MoO₃ \longrightarrow (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O'dan hazırlanmıştır.

0,09 gram K₂O \longrightarrow K₃O'dan hazırlanmıştır.

Yukarıdaki denklemler doğrultusunda, hesaplamalar çözelti %10'luk MoO₃ içerecek şekilde yinelenmiştir.

0,3679 g amonyum hepta molibdat tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözüldürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 10'luk çözelti elde etmek için, üzerine 2,61 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, ertesi gün etüvden alınıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiştir. Çözelti içerisine 0,1931 g KNO₃ ilave edilip çözülmünceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamurlaşan çözelti, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.12. Emdirme Yöntemiyle %15 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0,45 gram MoO₃ + 0,09 gram K₂O + 2,46 gram MgAl₂O₄

0,45 gram MoO₃ \longrightarrow (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O'dan hazırlanmıştır.

0,09 gram K₂O \longrightarrow K₃O'dan hazırlanmıştır.

Yukarıdaki denklemler doğrultusunda, hesaplamalar çözelti %15'lik MoO₃ içerecek şekilde yinelenmiştir.

0,5519 g amonyum hepta molibdat tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözündürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 10'luk çözelti elde etmek için, üzerine 2,46 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, ertesi gün etüvden alınıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiştir. Çözelti içerisine 0,1931 g KNO₃ ilave edilip çözülünceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamurlaşan çözelti, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.13. Emdirme Yöntemiyle %20'lik MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0,6 gram MoO₃ + 0,09 gram K₂O + 2,31 gram MgAl₂O₄

0,6 gram MoO₃ → (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O'dan hazırlanmıştır.

0,09 gram K₂O → K₃O'dan hazırlanmıştır.

Yukarıdaki denklemler doğrultusunda, hesaplamalar çözelti %10'luk MoO₃ içerecek şekilde yinelenmiştir.

0,735 g amonyum hepta molibdat tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözündürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 20'lik çözelti elde etmek için, üzerine 2,31 g MgAl₂O₄ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir.

Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, ertesi gün etüvden alınıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiştir. Çözelti içerisine 0,1931 g KNO₃ ilave edilip çözülmeye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamurlaşan çözelti, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.14. Emdirme Yöntemiyle %5 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0, 15 gram V₂O₅ + 0,09 K₂O + 2,76 gram MgAl₂O₄

0,15 gram V₂O₅ → NH₄VO₃ + oksalik asitten hazırlanmıştır.

0,09 gram K₂O → K₃O'dan hazırlanmıştır.

M_A (NH₄VO₃)=116,98 g/mol

M_A (V₂O₅)=181,879 g/ mol

M_A (C₂H₂O₄)=90,03 g/ mol

$$n = \frac{0,15 \text{ g}}{181,879 \text{ g/mol}} = 8,247 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (3.14)$$

$$m(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 2 \times 8,247 \cdot 10^{-4} \times 116,98 \text{ g/mol} = 0,192 \text{ g} \quad (3.15)$$

$$m(\text{Oxalic asit}) = 4 \times 8,247 \cdot 10^{-4} \times 90,03 \text{ g/mol} = 0,296 \text{ g} \quad (3.16)$$

$$n_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{0,09 \text{ g}}{94,203 \text{ g/mol}} = 9,553 \cdot 10^{-4} \text{ mol K}_2\text{O} \quad (3.17)$$

$$m(\text{KNO}_3) = 2 \times 9,553 \cdot 10^{-4} \times 101,11 \text{ g/mol} = 0,1931 \text{ g} \quad (3.18)$$

0,192 g amonyum metavanadat ve 0,296 g oksalik asit tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözündürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 5'lik çözelti elde etmek için, üzerine 2,76 g $MgAl_2O_4$ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 60 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, ertesi gün etüvden alınıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiştir. Çözelti içerisine 0,1931 g KNO_3 ilave edilip çözülmüştür. Daha sonra, 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamurlaşan çözelti, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.15. Emdirme Yöntemiyle %10 V_2O_5 %3 $K_2O/MgAl_2O_4$ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0, 3 gram V_2O_5 + 0,09 K_2O + 2,61 gram $MgAl_2O_4$

0,3 gram V_2O_5 \longrightarrow NH_4VO_3 + oksalik asitten hazırlanmıştır.

0,09 gram K_2O \longrightarrow K_3O 'dan hazırlanmıştır.

Yukarıdaki hesaplara göre, çözelti %10'luk V_2O_5 içerecek şekilde tekrar hesap yapılmıştır.

0,385 g amonyum metavanadat ve 0,593 g oksalik asit tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözündürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 10'luk çözelti elde etmek için, üzerine 2,61 g $MgAl_2O_4$ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 60 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece

boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, Kurutulmuş örnek, ertesi gün etüvden alınıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiştir. Çözelti içerisine 0,1931 g KNO_3 ilave edilip çözülünceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, 70°C ' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşınca kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamurlaşan çözelti, 120°C 'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 550°C 'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.16. Emdirme Yöntemiyle %15 V_2O_5 %3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0,45 gram V_2O_5 + 0,09 K_2O + 2,46 gram MgAl_2O_4

0,45 gram V_2O_5 \longrightarrow NH_4VO_3 + oksalik asitten hazırlanmıştır.

0,09 gram K_2O \longrightarrow K_3O 'dan hazırlanmıştır.

Yukarıdaki 3.14, 3.15, 3.16, 3.17 ve 3.18 denklemleri doğrultusunda, çözelti %15'lik V_2O_5 içerecek şekilde tekrar hesap yapılmıştır.

0,578 g amonyum metavanadat ve 0,890 g oksalik asit tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözüldürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 10'luk çözelti elde etmek için, üzerine 2,46 g MgAl_2O_4 destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 60°C ' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşınca kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120°C 'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, Kurutulmuş örnek, ertesi gün etüvden alınıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiştir. Çözelti içerisine 0,1931 g KNO_3 ilave edilip çözülünceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, 70°C ' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşınca kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamurlaşan çözelti, 120°C 'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 550°C 'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir.

Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.17. Emdirme Yöntemiyle %20'lik V_2O_5 %3 $K_2O/MgAl_2O_4$ Katalizörünün Hazırlanması

Toplam katalizör miktarı=3 gram

0,6 gram V_2O_5 + 0,09 K_2O + 2,31 gram $MgAl_2O_4$

0,6 gram V_2O_5 \longrightarrow NH_4VO_3 + oksalik asitten hazırlanmıştır.

0,09 gram K_2O \longrightarrow K_3O 'dan hazırlanmıştır.

Yukarıdaki 3.14, 3.15, 3.16, 3.17 ve 3.18 denklemleri doğrultusunda, çözelti %20'lik V_2O_5 içerecek şekilde tekrar hesap yapılmıştır.

0,771 g amonyum metavanadat ve 1,184 g oksalik asit tartılıp 150 ml'lik bir behere koyulmuştur. Üzerine 25 ml saf su eklenerek 10 dakika süreye çözüldürülmüştür. Hesaplamalar sonucu ağırlıkça % 20'lik çözelti elde etmek için, üzerine 2,31 g $MgAl_2O_4$ destek maddesi katılmıştır. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 60 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Örnek, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, Kurutulmuş örnek, ertesi gün etüvden alınıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiştir. Çözelti içerisine 0,1931 g KNO_3 ilave edilip çözülmeye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, 70 °C' de ısıtıcı (hot plate) açılarak çamurlaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamurlaşan çözelti, 120 °C'de kurutma fırınında gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, 5 °C/dk hızla 550 °C'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.18. Emdirme Yöntemiyle $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Katalizörünün Hazırlanması

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sitrat-nitrat prosesi ile hazırlanır.

Toplam katalizör miktarı = 5 gram

5 gram $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ \longrightarrow Lantan tuzu + amonyum hepta molibdat + sitrik asit monohidrattan hazırlanmıştır.

$$M_A (\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9) = 613,68 \text{ g/mol}$$

$$M_A (\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 433,011 \text{ g/mol}$$

$$M_A (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1235,86 \text{ g/mol}$$

$$M_A (\text{sitrik asit monohidrat}) = 210,138 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (3.19)$$

$$n = \frac{5 \text{ g}}{613,68 \text{ g/mol}} = 8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol } \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \quad (3.20)$$

$8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol } \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ içerisinde;

$$8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 0,0162 \text{ mol Lantan tuzu}, \quad (3.21)$$

$$8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 0,0162 \text{ mol Molibdat barındırır}. \quad (3.22)$$

1:1 oranında $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ içermesi istenmektedir. Bu yüzden molibden tuzunun gramına geçiş yapılmıştır.

$$0,0162 = \frac{m}{433,011 \text{ g/mol}} \quad m = 7,014 \text{ g } \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad (3.23)$$

$$m(\text{Amonyum hepta molibdat}) = \frac{0,0162}{7} \text{ mol Mo} \times 1235,86 \text{ g/mol} = 2,860 \text{ g} \quad (3.24)$$

C/ N=0,3 olacak şekilde sitrik asit monohidrat ilavesi yapılmıştır.

$$n(\text{NO}_3) = 3 \times 0,0162 \text{ mol} = 0,0486 \text{ mol} \quad (3.25)$$

$$n(\text{sitrat}) = 0,486 \text{ mol} \times 0,3 = 0,1458 \text{ mol} \quad (3.26)$$

$$m(\text{sitrik asit monohidrat}) = 0,1458 \times 210,138 = 3,06 \text{ g} \quad (3.27)$$

Yukarıdaki hesaplamalar doğrultusunda, 150 ml'lik bir behere 7,014 gram lantan tuzu tartılmıştır. Üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş ve karıştırıcı da karıştırılarak çözüldürülmüştür. Başka bir behere, 2,860 gram amonyum hepta molibdat tartılıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş, karıştırılarak çözüldürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Başka bir behere ise, 3,06 gram sitrik asit monohidrat tartılmış üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş ve çözüldürülmüştür. Lantan tuzu karışımı ve amonyum hepta molibdat karışımı 30 dakika boyunca karıştırılmış homojen çözelti elde edildikten sonra, tek bir beherde birleştirilmişlerdir. Bu yeni çözelti 10 dakika boyunca beraber karıştırılmıştır. Bu sırada karışmaya devam eden sitrik asit monohidrat çözeltisi, yeni çözeltinin üzerine ilave edilmiştir. La-Mo-sitrik asit monohidrat çözeltisi 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, çözelti çamurlaşmaya kadar yaklaşık 6 saat boyunca 70 °C'de karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Çamurlaşan çözelti 1,5 saat boyunca 250 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş çözelti, 5 °C/dk hızla 750 °C'ye çıkılarak 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.19. Emdirme Yöntemiyle %15'lik $\text{Ni}_x\text{La}_{2-x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ Katalizörünün Hazırlanması

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sitrat-nitrat prosesi ile hazırlanır.

Toplam katalizör miktarı=5 gram

5 gram $\text{Ni}_x\text{La}_{2-x}\text{Mo}_2\text{O}_9 \longrightarrow$ Lantan tuzu+ nikel nitrat tuzu + amonyum hepta molibdat + sitrik asit monohidrattan hazırlanmıştır.

$M_A (\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9) = 613,68 \text{ g/mol}$

$$M_A (\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 433,011 \text{ g/mol}$$

$$M_A ((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 1235,86 \text{ g/mol}$$

$$M_A (\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 290,79 \text{ g/mol}$$

$$M_A (\text{sitrik asit monohidrat}) = 210,138 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (3.23)$$

$$n = \frac{5 \text{ g}}{613,68 \text{ g/mol}} = 8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \quad (3.24)$$

8,147.10⁻³ mol La₂Mo₂O₉ içerisinde;

$$8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 0,0162 \text{ mol Lantan tuzu}, \quad (3.25)$$

$$8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 0,0162 \text{ mol Molibdat barındırır}. \quad (3.26)$$

1:1 oranında La(NO₃)₃·6H₂O içermesi istenmektedir. Lakin Lantan miktarı azaltılıp, %15'lik nikel yüklemesi yapılacağı için Lantan tuzunun molüne geçiş yapılmıştır. Buradan da; Lantan tuzunun gramı hesaplanmıştır.

$$n(\text{Lantan}) = 0,0162 \times 0,85 = 0,01377 \text{ mol} \quad (3.27)$$

$$m(\text{Lantan}) = 0,01377 \text{ mol} \times 433,011 \text{ g/mol} = 5,96 \text{ g} \quad (3.28)$$

$$n(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0162 \times 0,15 = 2,43 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (3.29)$$

$$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 2,43 \cdot 10^{-3} \times 290,79 = 0,7066 \text{ g} \quad (3.30)$$

1:1 oranında La(NO₃)₃·6H₂O:(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O içermesi istenmektedir. Bu yüzden, molibden tuzunun gramına geçiş yapılmıştır.

$$m = \frac{0,0162}{7} \text{ mol Mo} \times 1235,86 \text{ g/mol} = 2,860 \text{ g Molibdat} \quad (3.31)$$

$$n(\text{NO}_3) = (3 \times 0,01377) + (2 \times 2,43 \cdot 10^{-3}) = 0,04617 \text{ mol} \quad (3.32)$$

$$n(\text{sitrat})=0,04617 \times 0,3=0,013851 \text{ mol} \quad (3.33)$$

$$m(\text{Sitrik asit monohidrat})= 0,013851 \times 210,138=2,91 \text{ g} \quad (3.34)$$

Yukarıdaki hesaplamalar doğrultusunda, 150 ml'lik bir behere 5,96 gram lantan tuzu ve 0,7066 gram nikel nitrat tuzu tartılmıştır. Üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş ve karıştırıcı da karıştırılarak çözündürülmüştür. Başka bir behere, 2,860 gram amonyum hepta molibdat tartılıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş, karıştırılarak çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Başka bir behere ise, 2,91 gram sitrik asit monohidrat tartılmış üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş ve çözündürülmüştür. Lantan tuzu karışımı ve amonyum hepta molibdat karışımı 30 dakika boyunca karıştırılmış homojen çözelti elde edildikten sonra, tek bir beherde birleştirilmişlerdir. Bu yeni çözelti 10 dakika boyunca beraber karıştırılmıştır. Bu sırada karışmaya devam eden sitrik asit monohidrat çözeltisi, yeni çözeltinin üzerine ilave edilmiştir. La-Mo-sitrik asit monohidrat çözeltisi 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, çözelti çamurlaşmaya kadar yaklaşık 6 saat boyunca 70 °C'de karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Çamurlaşan çözelti 1,5 saat boyunca 250 °C' de kurutulmuştur. Kurutulmuş çözelti, 5 °C/dk hızla 750 °C'ye çıkılarak 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.20. Emdirme Yöntemiyle %15'lik $\text{Cu}_x\text{La}_{2-x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ Katalizörünün Hazırlanması

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sitrat-nitrat prosesi ile hazırlanır.

Toplam katalizör miktarı=5 gram

5 gram $\text{Cu}_x\text{La}_{2-x}\text{Mo}_2\text{O}_9 \longrightarrow$ Lantan tuzu+ bakır nitrat tuzu + amonyum hepta molibdat + sitrik asit monohidrattan hazırlanmıştır.

$$M_A (\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9)=613,68 \text{ g/mol}$$

$$M_A (\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=433,011 \text{ g/mol}$$

$$M_A ((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})=1235,86 \text{ g/mol}$$

$$M_A (\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})=241,60 \text{ g/mol}$$

M_A (sitrik asit monohidrat)=210,138 g/ mol

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (3.35)$$

$$n = \frac{5 \text{ g}}{613,68 \text{ g/mol}} = 8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \quad (3.36)$$

$8,147 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ içerisinde;

$$8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 0,0162 \text{ mol Lantan tuzu}, \quad (3.37)$$

$$8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 0,0162 \text{ mol Molibdat barındırır}. \quad (3.38)$$

1:1 oranında $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içermesi istenmektedir. Lakin Lantan miktarı azaltılıp, %15'lik bakır yüklemesi yapılacağı için Lantan tuzunun molüne geçiş yapılmıştır. Buradan da; Lantan tuzunun gramı hesaplanmıştır.

$$n(\text{Lantan}) = 0,0162 \times 0,85 = 0,01377 \text{ mol} \quad (3.39)$$

$$m(\text{Lantan}) = 0,01377 \text{ mol} \times 433,011 \text{ g/mol} = 5,96 \text{ g} \quad (3.40)$$

$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0,0162 \times 0,15 = 2,43 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (3.41)$$

$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 2,43 \times 10^{-3} \times 241,60 = 0,5870 \text{ g Cu tuzu} \quad (3.42)$$

1: 1 oranında $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ içermesi istenmektedir. Bu yüzden, molibden tuzunun gramına geçiş yapılmıştır.

$$m((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,0162}{7} \text{ mol Mo} \times 1235,86 \text{ g/mol} = 2,860 \text{ g} \quad (3.43)$$

$$n(\text{NO}_3) = (3 \times 0,01377) + (2 \times 2,43 \times 10^{-3}) = 0,04617 \text{ mol} \quad (3.44)$$

$$n(\text{sitrat}) = 0,04617 \times 0,3 = 0,013851 \text{ mol} \quad (3.45)$$

$$m(\text{Sitrik asit monohidrat}) = 0,013851 \times 210,138 = 2,91 \text{ g} \quad (3.46)$$

Yukarıdaki hesaplamalar doğrultusunda, 150 ml'lik bir behere 5,96 gram lantan tuzu ve 0,5870 gram bakır nitrat tuzu tartılmıştır. Üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş ve karıştırıcı da karıştırılarak çözündürülmüştür. Başka bir behere, 2,860 gram amonyum

hepta molibdat tartılıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş, karıştırılarak çözdürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Başka bir behere ise; 2,91 gram sitrik asit monohidrat tartılmış üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş ve çözdürülmüştür. Lantan tuzu karışımı ve amonyum hepta molibdat karışımı 30 dakika boyunca karıştırılmış homojen çözelti elde edildikten sonra, tek bir beherde birleştirilmişlerdir. Bu yeni çözelti 10 dakika boyunca beraber karıştırılmıştır. Bu sırada karışmaya devam eden sitrik asit monohidrat çözeltisi, yeni çözeltinin üzerine ilave edilmiştir. La-Mo-sitrik asit monohidrat çözeltisi 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, çözelti çamurlaşmaya kadar yaklaşık 6 saat boyunca 70 °C'de karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Çamurlaşan çözelti 1,5 saat boyunca 250 °C' de kurutulmuştur. Kurutulmuş çözelti, 5 °C/dk hızla 750 °C'ye çıkılarak 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.2.21. Emdirme Yöntemiyle %15'lik $Mg_xLa_{2-x}Mo_2O_9$ Katalizörünün Hazırlanması

$La_2Mo_2O_9$ sitrat-nitrat prosesi ile hazırlanır.

Toplam katalizör miktarı=5 gram

5 gram $Mg_xLa_{2-x}Mo_2O_9$ \longrightarrow Lantan tuzu+ magnezyum nitrat tuzu + amonyum hepta molibdat + sitrik asit monohidrattan hazırlanmıştır.

$$M_A (La_2Mo_2O_9)=613,68 \text{ g/mol}$$

$$M_A (La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)=433,011 \text{ g/mol}$$

$$M_A ((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)=1235,86 \text{ g/mol}$$

$$M_A (Mg(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)= 256,41 \text{ g/mol}$$

$$M_A (\text{sitrik asit monohidrat})=210,138 \text{ g/ mol}$$

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (3.47)$$

$$n = \frac{5 \text{ g}}{613,68 \text{ g/mol}} = 8,147 \cdot 10^{-3} \text{ mol } La_2Mo_2O_9 \quad (3.48)$$

$8,147.10^{-3}$ mol $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ içerisinde;

$$8,147.10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 0,0162 \text{ mol Lantan tuzu,} \quad (3.49)$$

$$8,147.10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 0,0162 \text{ mol Molibdat barındırır.} \quad (3.50)$$

1:1 oranında $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$ içermesi istenmektedir. Lakin Lantan miktarı azaltılıp, %15'lik magnezyum yüklemesi yapılacağı için Lantan tuzunun molüne geçiş yapılmıştır. Buradan da; Lantan tuzunun gramı hesaplanmıştır.

$$n(\text{Lantan}) = 0,0162 \times 0,85 = 0,01377 \text{ mol} \quad (3.51)$$

$$m(\text{Lantan}) = 0,01377 \text{ mol} \times 433,011 \text{ g/mol} = 5,96 \text{ g} \quad (3.52)$$

$$n(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2.3\text{H}_2\text{O}) = 0,0162 \times 0,15 = 2,43.10^{-3} \text{ mol} \quad (3.53)$$

$$m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2.3\text{H}_2\text{O}) = 2,43.10^{-3} \times 256,41 \text{ g/mol} = 0,6230 \text{ g} \quad (3.54)$$

1: 1 oranında $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}:(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4\text{H}_2\text{O}$ içermesi istenmektedir. Bu yüzden, molibden tuzunun gramına geçiş yapılmıştır.

$$m((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,0162}{7} \text{ mol Mo} \times 1235,86 \text{ g/mol} = 2,860 \text{ g} \quad (3.55)$$

$$n(\text{NO}_3) = (3 \times 0,01377) + (2 \times 2,43 \times 10^{-3}) = 0,04617 \text{ mol} \quad (3.56)$$

$$n(\text{sitrat}) = 0,04617 \times 0,3 = 0,013851 \text{ mol} \quad (3.57)$$

$$m(\text{Sitrik asit monohidrat}) = 0,013851 \times 210,138 = 2,91 \text{ g} \quad (3.58)$$

Yukarıdaki hesaplamalar doğrultusunda, 150 ml'lik bir behere 5,96 gram lantan tuzu ve 0,6230 gram magnezyum nitrat tuzu tartılmıştır. Üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş ve karıştırıcı da karıştırılarak çözündürülmüştür. Başka bir behere, 2,860 gram amonyum hepta molibdat tartılıp üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş, karıştırılarak çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Başka bir behere ise; 2,91 gram sitrik asit monohidrat tartılmış üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş ve çözündürülmüştür. Lantan tuzu karışımı ve amonyum hepta molibdat karışımı 30 dakika boyunca karıştırılmış homojen çözelti elde edildikten sonra, tek bir beherde birleştirilmiştir. Bu yeni çözelti 10 dakika boyunca beraber karıştırılmıştır. Bu sırada karışmaya devam eden sitrik asit

monohidrat çözeltisi, yeni çözeltinin üzerine ilave edilmiştir. La-Mo-sitrik asit monohidrat çözeltisi 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, çözelti çamurlaşmaya kadar yaklaşık 6 saat boyunca 70 °C'de karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Çamurlaşan çözelti 1,5 saat boyunca 250 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş çözelti, 5 °C/dk hızla 750 °C'ye çıkılarak 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmiştir.

3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri

Hazırlanan katalizörlerin kristalinitesinin araştırılması için İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda bulunan XRD cihazı kullanılmıştır. 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu/K_α ışını altında, 2θ 10-90° arasında çekim yapılmıştır.

3.3.2. Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) Ölçümleri

TPR yöntemi ile katalizörlerdeki metal oksitlerin hangi sıcaklıklarda indirgendiği incelenmiştir. TPR denemeleri için; laboratuvarımızda mevcut olan içinde yatak sıcaklığı ölçülebilen sabit yatak kuvars mikro reaktör bulunan Hiden marka "CATLAB" mikroreaktör sistemini kullanılmıştır. Denemelerde; 200±5 mg kadar katalizör, sabit yataklı kuvars mikro reaktöre yerleştirilerek, 20 ml/dk hızla, %5 H₂/N₂ (20 ml/dk) karışımı ile 20 °C/dk hızla 900 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Tüketilen H₂ miktarı mikroreaktör sistemine bağlı Hiden marka QIC-20 MS (Kütle spektrometresi) cihazı ile analiz edilmiştir. Oluşan su, 150 °C'de tutulan kuvars kapiler örnekleme girişi sayesinde yoğunlaşmadan MS cihazına gönderilmiştir. Analiz esnasında suyun fraksiyonlaşması sebebiyle oluşan H₂'nin yapılan ölçümlerde ihmal edilebilir seviyede olduğu tespit edilmiştir.



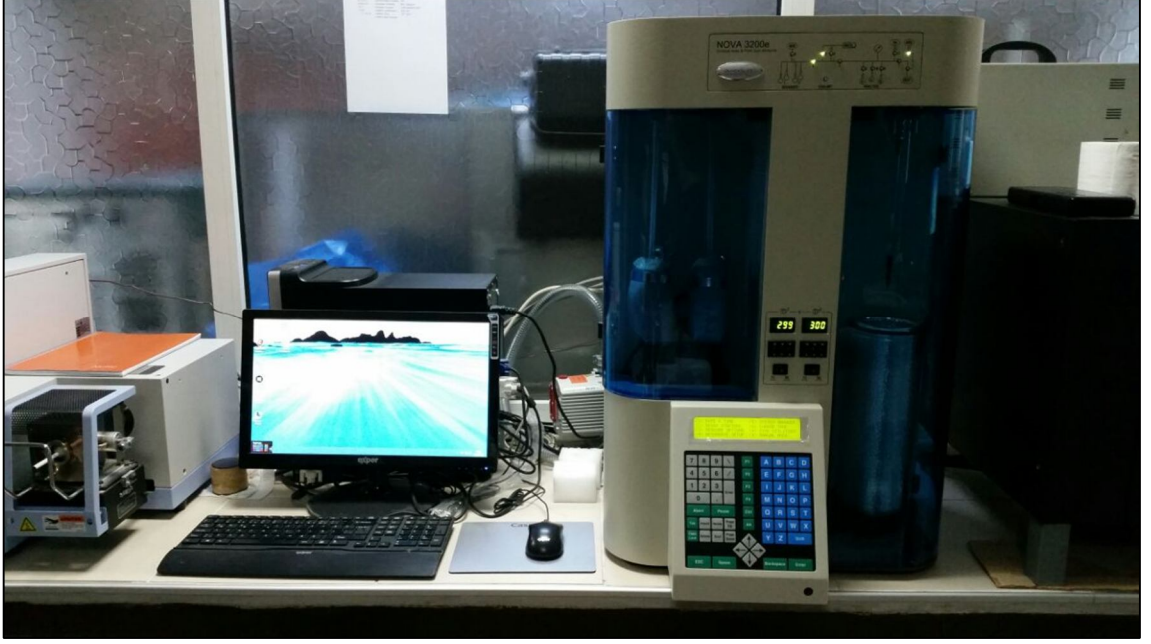
Şekil 3.3: Mikroreaktör-MS Sistemi.

3.3.3. Amonyanın (NH₃) Sıcaklık Programlamalı Desorpsiyon (TPD) Ölçümleri

NH₃-TPD yöntemi ile heterojen katalizörlerin asiditesi incelenmektedir. TPD denemeleri için; laboratuvarımızda mevcut olan içinde yatak sıcaklığı ölçülebilen sabit yatak kuvars mikro reaktör bulunan Hiden marka “CATLAB” mikroreaktör sistemini kullanılmıştır. Denemelerde; 200±5 mg kadar katalizör, sabit yataklı kuvars mikro reaktöre yerleştirilerek , 60 ml/dk azot akımı altında 300 °C’de 30 dk temizlenmiştir. Daha sonra sıcaklık 40 °C’ye indirilip, 45 ml azot 5 ml amonyak akımı 1 saat boyunca katalizör üzerinden geçirilmiştir. Azot akımı 90 ml/ dk’ya çıkartılarak 1 saat boyunca katalizör üzerinden geçirilip, 20 °C/dk hızla ile 800 °C’ye çıkılarak sonuçlar elde edilmiştir.

3.3.4. BET Yüzey Alanı Ölçümü

Katalizörlerin yüzey alanlarının ölçümü için çok noktalı Brunnauer- Emmet- Teller (BET) metodu uygulanmıştır. Ölçümler Quantachrome Autosorb 1C cihazında 300 °C’da 3 saat süre ile 10⁻⁶ Torr’a kadar vakum uygulanarak yapılmıştır. Bu şekilde katalizör yüzeyinde fiziksel olarak adsorplanan safsızlıkların uzaklaştırılması amaçlanmıştır.



Şekil 3.4: BET Cihazı.

3.3.5. TGA Ölçümü

Katalizörlerin termal özellikleri; termogravimetrik (TG) ve farklı termal analizleri (DTA), laboratuvarımızda mevcut olan Exstar 6000 marka termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için, katalizörlerden yaklaşık 8-15 mg aralığında kullanılmış, kuru hava ortamında $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ile $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkılmış ve termal davranışları incelenmiştir.



Şekil 3.5: TGA Cihazı.

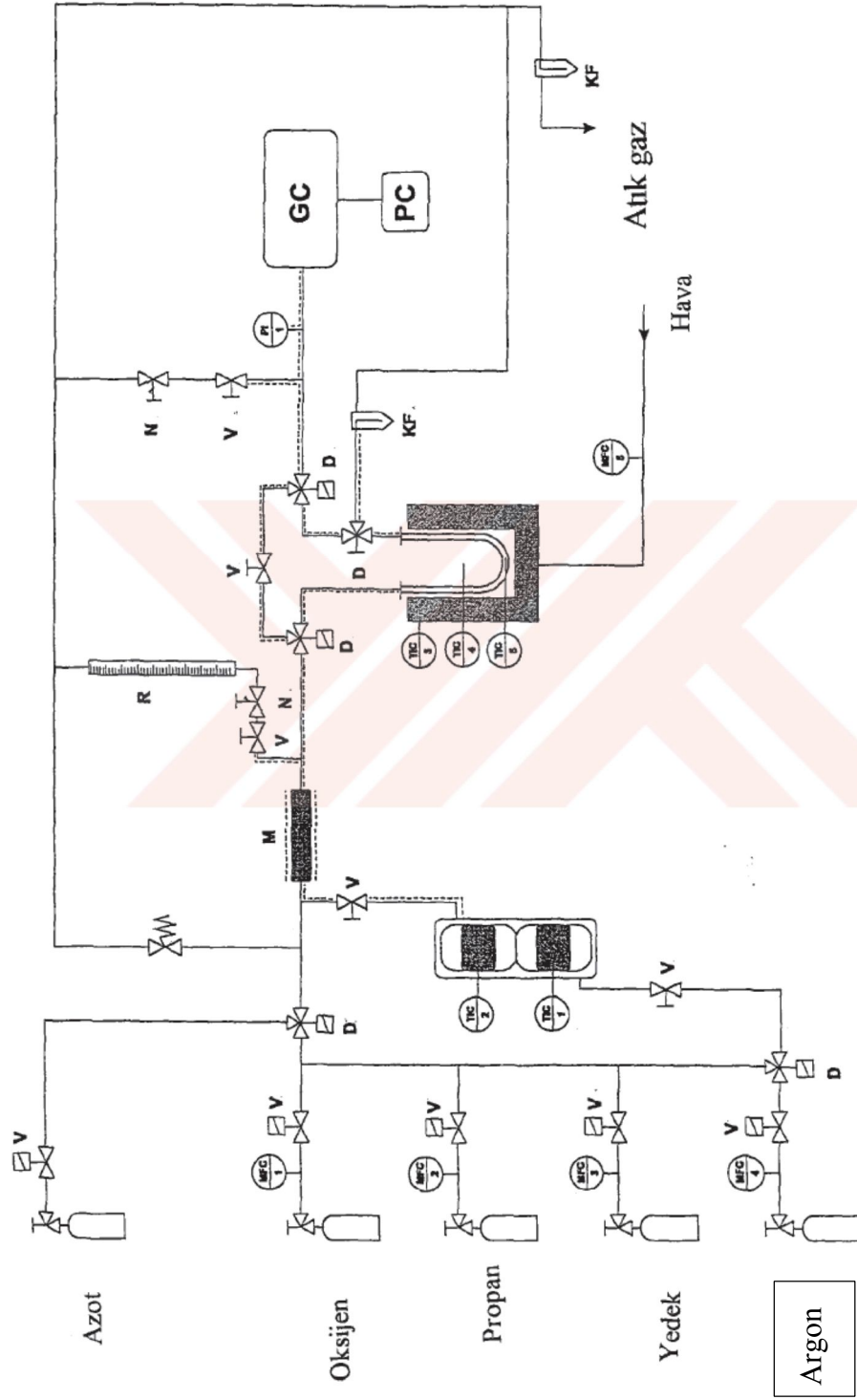
3.3.6. Aktivite, Seçimlilik Ölçümleri

Katalizörlerin aktivite ve seçimlilik tayini gaz kromatografisi (GC) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6: GC sistemi.

Aktivite ve seçimlilik ölçümleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir; 0.25-0.35 mm boyutları arasına getirilmiş katalizörden 200 ± 5 mg tartılmış ; toplam hacim $0,5 \text{ cm}^3$ olacak şekilde kuvars parçacıkla seyreltilmiş ve mikroreaktör sistemine yükleme yapılmıştır. Sistemde; $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa $20 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ hızla çıkılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk boyunca 60 ml/dk akışlı N_2 gazı ile süpürülme yapılmıştır. Bu süre sonunda, sisteme ayrı bir hat üzerinden propan ve oksijen gazları beslemesi yapılmış, besleme miktarları ölçülmüştür. Daha sonra azot, oksijen ve propan gazları reaksiyon üzerine gönderilmiştir. $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2=1/1$ oranında ve toplam gaz besleme hızı 75 ml/dk olacak şekilde $450-500-550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de analizler yapılmıştır. Çıkış gazlarının analizi GC ile sağlanmıştır. $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ oranı sabit tutularak, 3 farklı sıcaklıkta reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak sabit sıcaklıkta, toplam gaz besleme hızı 75 ml/dk olacak şekilde $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2=1/1, 1,5/1, 2/1$ oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir ve en yüksek propan dönüşümü, propilen seçimliliği ve en yüksek verime ulaşmak hedeflenmiştir.



GC: Gaz kromatografisi, PC: Bilgisayar, M: Karıştırma hücresi, KF: Soğuk kapan, N: İğne vana, V: Manyetik vana, D: Üç yollu vana, MFC: Kütleli akış kontrol edici, TIC: Sıcaklık ölçer, PI: Basınç ölçer, R: Rotametre

Şekil 3.7: GC Gösterimi[15].

3.3.6. Dönüşüm ve Seçimlilik Hesabı

Kütle akış kontrol edicileri standart sıcaklık ve basınca (STP) göre yani 0 °C'ye ve 1 atm'ye göre kalibre edilmiştir. Yapılan hesaplar her zaman STP'ye göre verilmiştir. Çünkü gazların mol sayısı sıcaklık ve basınca göre değiştiğinden belirli bir referans alınmak zorundadır[38].

Sisteme beslenen propan gazının akış hızı; aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Hedeflenen Propan} = 2,39 \times \text{Gerçek Akış} - 1,867 \quad (3.59)$$

Azot reaksiyona girmediğinden azot mol sayısı değişmemektedir. Bu özellik kullanılarak diğer komponentlerin mol sayıları aşağıdaki formül ile bulunmuştur;

$$n_{i(STP)} = \frac{A_i \times n_{N_2(STP)}}{A_{N_2} \times R_{rf}} \quad (3.60)$$

A_i : i komponentine ait GC ile ölçülen pik alanı

A_{N_2} : N_2 'ye ait GC ile ölçülen pik alanı

R_{rf} : i komponentinin N_2 'ye göre faktörü

$n_{N_2(STP)}$: N_2 'nin STP'deki mol sayısı (mol/dk)

Gaz kromatografisinde istenilen maddenin hacimsel kısmı belirlenebilmektedir. Bu hacimsel kısım, kısmi hacimsel akımın toplam hacimsel akıma oranı olarak belirlenir.

$$\varphi_i = \frac{V_i(T,P \text{ toplam})}{V \text{ toplam}(T,P \text{ toplam})} \quad (3.61)$$

V : Hacim

T : Sıcaklık

P : Basınç

Propan dönüşümü (%);

$$X_{C_3H_8} = \frac{n_{C_3H_8(g)} - n_{C_3H_8(c)}}{n_{C_3H_8(g)}} \times 100 \quad (3.62)$$

O_2 dönüşümü (%);

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2(g)} - n_{O_2(\zeta)}}{n_{O_2(g)}} \times 100 \quad (3.63)$$

Seçimlilik ise ;

$$S_i = \frac{n_i}{n_{Toplam}} \quad (3.64)$$

Formülü ile hesaplanmıştır.

n_i : A_i çıkış komponentine ait mol sayısını ifade eder.

Bu durumda seçimliliğinin toplamının her zaman %100 olması beklenir.

C_3H_6 seçimliliği (%);

$$S_{C_3H_6} = \frac{3 n_{C_3H_6 (STP)}}{3 n_{C_3H_6 (STP)} + 2 n_{C_2H_6 (STP)} + 2 n_{C_2H_4 (STP)} + n_{CH_4 (STP)} + n_{CO (STP)} + n_{CO_2 (STP)}} \times 100 \quad (3.65)$$

CO seçimliliği (%);

$$S_{CO} = \frac{n_{CO (STP)}}{2 n_{C_2H_6 (STP)} + 2 n_{C_2H_4 (STP)} + n_{CH_4 (STP)} + 3 n_{C_3H_6 (STP)} + n_{CO (STP)} + n_{CO_2 (STP)}} \times 100 \quad (3.66)$$

formülleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu formüllerde;

$n_{C_3H_8 (g)}$: Reaksiyona giren C_3H_8 'in mol sayısı

$n_{C_3H_8 (\zeta)}$: Reaksiyondan çıkan C_3H_8 'in mol sayısı

$n_{O_2 (g)}$: Reaksiyondan çıkan O_2 'nin mol sayısı

$n_{O_2 (\zeta)}$: Reaksiyondan çıkan O_2 'nin mol sayısı

$n_{CO (STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan CO'nun mol sayısı

$n_{CO_2 (STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan CO_2 'nin mol sayısı

$n_{CH_4 (STP)}$: Reaksiyona girmeden çıkan CH_4 'ün mol sayısı

$n_{C_3H_6 (STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan C_3H_6 'nin mol sayısı

$n_{C_2H_6 (STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan C_2H_6 'nin mol sayısı

$n_{C_2H_4 (STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan C_2H_4 'ün mol sayısı

Verim ise; 3.67 formülü ile hesaplanmıştır.

$$V_i = X_{C_3H_8} \cdot S_i \quad (3.67)$$

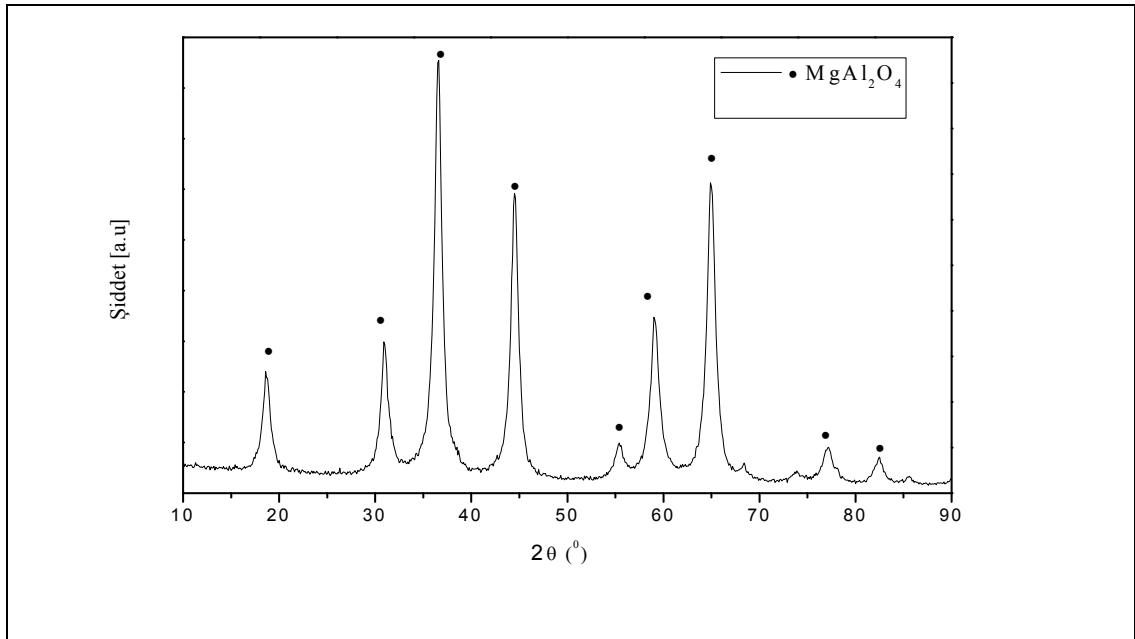
4. BULGULAR

4.1. KATALİZÖRLERİN KALSİNASYON SONRASI X-IŞINI KIRINIM (XRD) SONUÇLARI

Bu yöntemle katalizörlerde bulunan fazların tespit edilmesi amaçlanmıştır.

4.1.1. $MgAl_2O_4$ Desteğine Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.1’de emdirme yöntemiyle $800\text{ }^{\circ}C$ ’de 10 saat kalsine edilerek hazırlanmış $MgAl_2O_4$ desteğine ait X-ışını kırınım deseni görülmektedir.

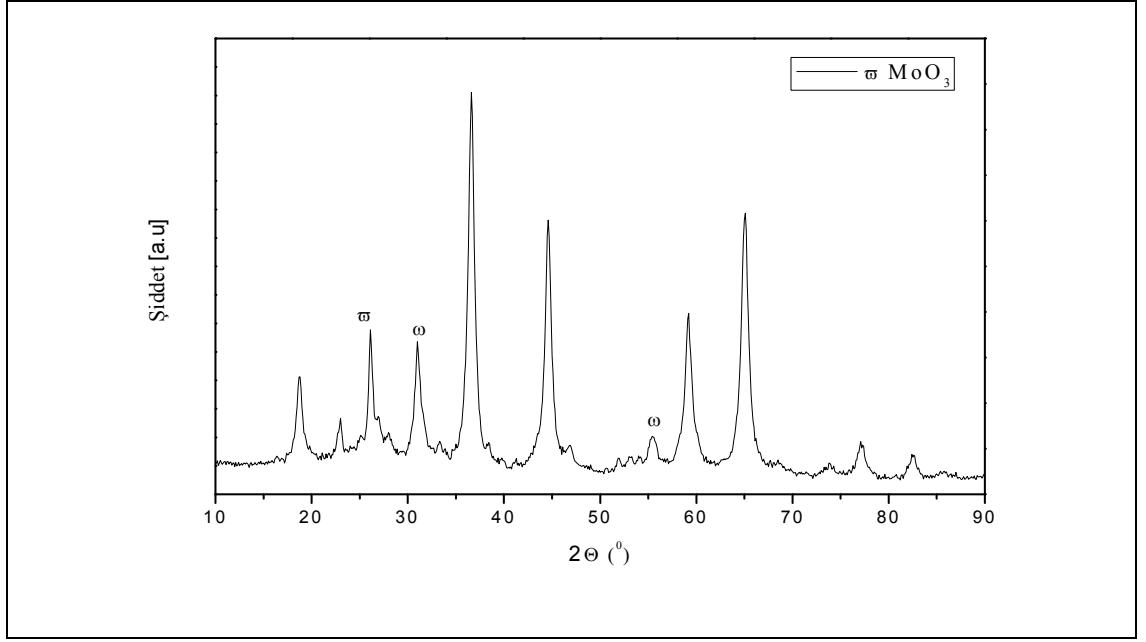


Şekil 4.1: $MgAl_2O_4$ Desteğinin XRD Deseni.

$MgAl_2O_4$ fazı varlığı $36,9, 44,9, 65,3$ (JCPDS 21-1152) $^{\circ}$ ’lerde tespit edilmiştir[37].

4.1.2. %15 MoO_3 / $MgAl_2O_4$ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.2 ‘de emdirme yöntemiyle $550\text{ }^{\circ}C$ ’de 3 saat kalsine edilerek hazırlanmış %15 $MoO_3/MgAl_2O_4$ katalizörüne ait X- ışını kırınım deseni görülmektedir.

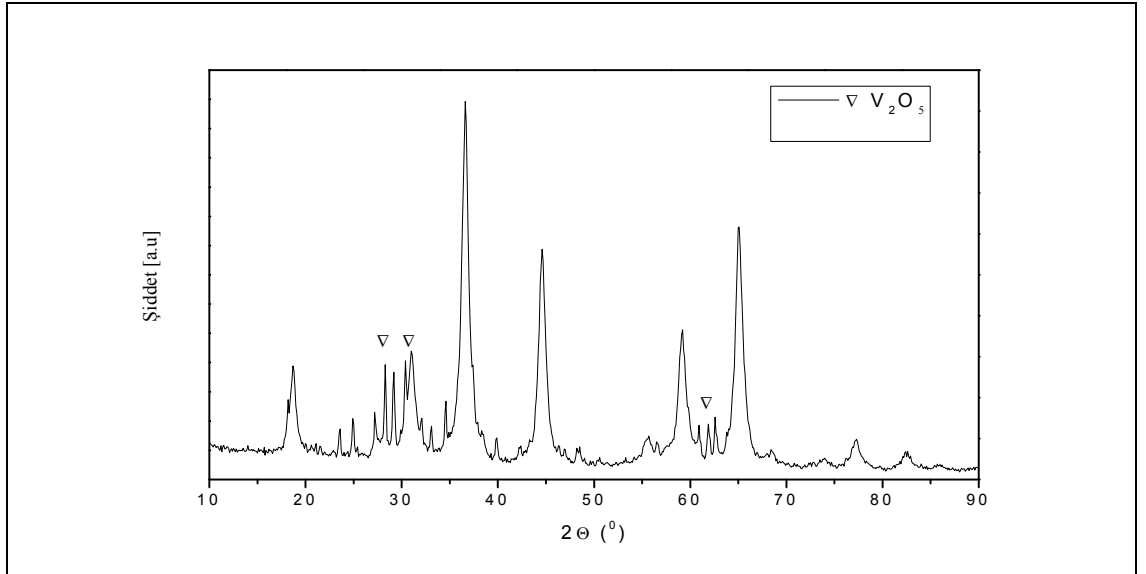


Şekil 4.2: %15 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörünün XRD Deseni.

Yapıda; MgAl₂O₄ fazının yanı sıra MoO₃ fazının da var olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.3. %15 V₂O₅/ MgAl₂O₄ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.3 'de emdirme yöntemiyle 550 °C'de 3 saat kalsine edilerek hazırlanmış %15 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörüne ait X- ışını kırınım deseni görülmektedir.

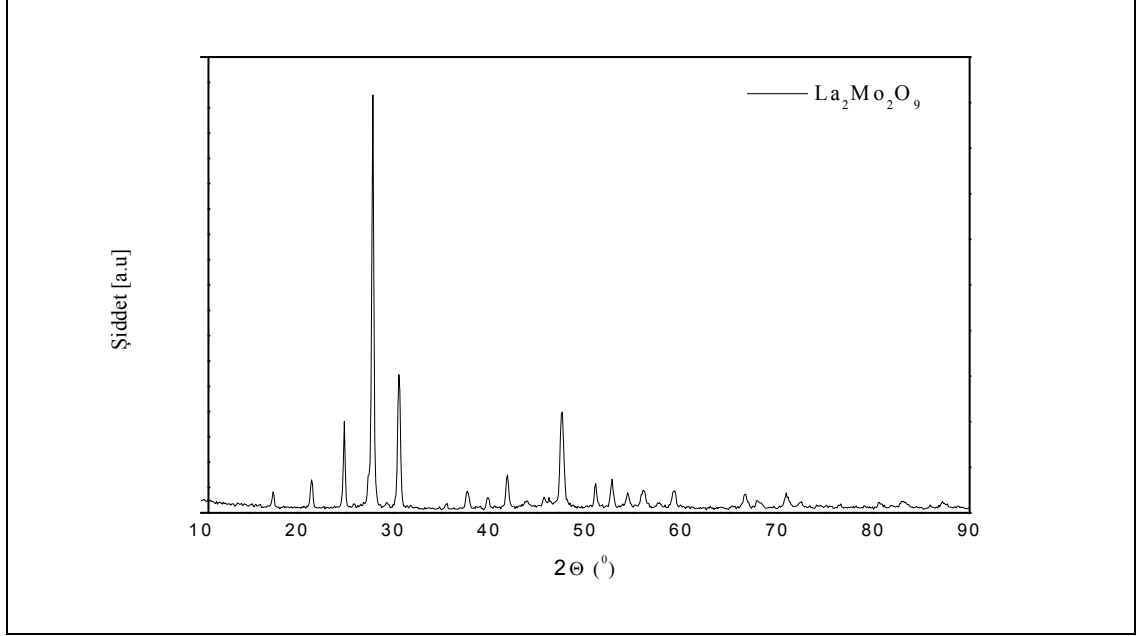


Şekil 4.3: %15 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörünün XRD Deseni.

MgAl₂O₄ fazına ek olarak ve V₂O₅ fazı varlığı tespit edilmiştir[39].

4.1.4. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.4 'de emdirme yöntemiyle $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat kalsine edilerek hazırlanmış $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait X- ışını kırınım deseni görülmektedir.

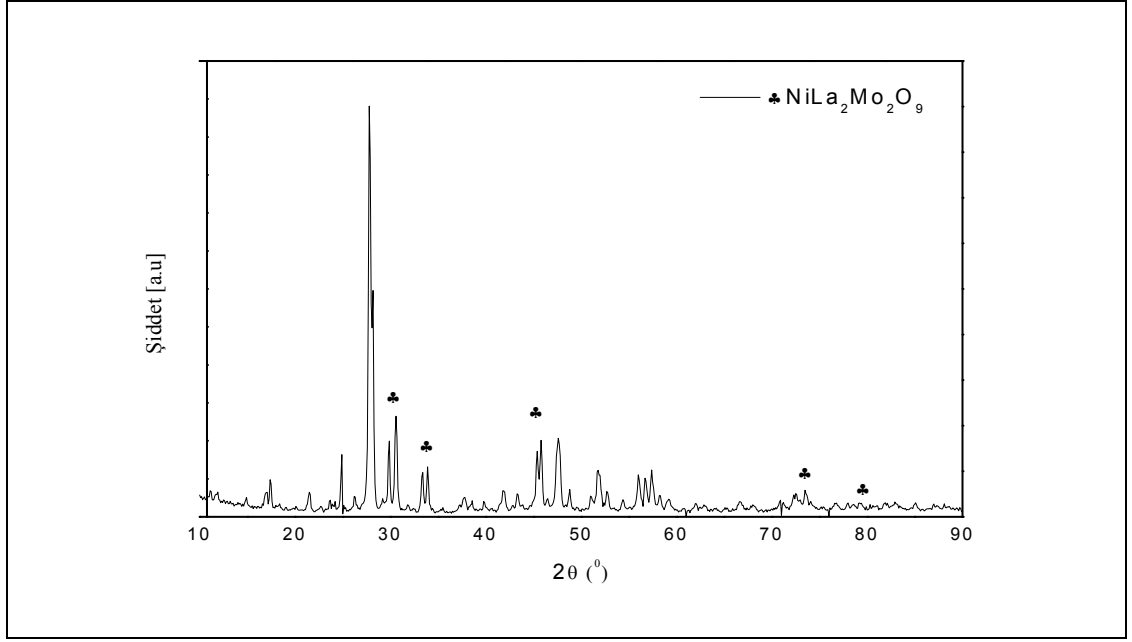


Şekil 4.4: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörünün XRD Deseni.

Elde edilen $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait pikler literatür ile karşılaştırılmış, yapıda $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fazı tespit edilmiştir[40,41]. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fazı $27,6, 47,6\text{ }^\circ$ 'lerde (JCPDS 28-509) doğrulanmıştır[42].

4.1.5. $\text{NiLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.5 'de emdirme yöntemiyle $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat kalsine edilerek hazırlanmış $\text{NiLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait X- ışını kırınım deseni görülmektedir.

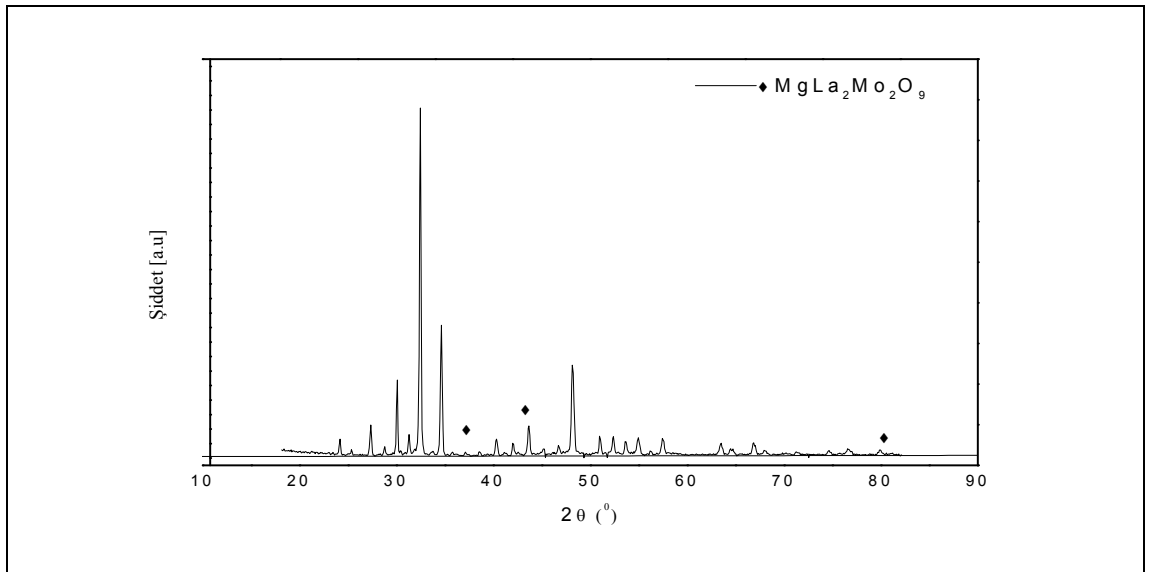


Şekil 4.5: NiLa₂Mo₂O₉ katalizörünün XRD Deseni.

NiLa₂Mo₂O₉ katalizöründe; La₂Mo₂O₉ yapısına ek olarak NiO fazı tespit edilmiştir. NiLa₂Mo₂O₉ yapısının var olduğu düşünülmektedir.

4.1.6. MgLa₂Mo₂O₉ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.6'da emdirme yöntemiyle 750 °C'de 5 saat kalsine edilerek hazırlanmış MgLa₂Mo₂O₉ katalizörüne ait X- ışını kırınım deseni görülmektedir.

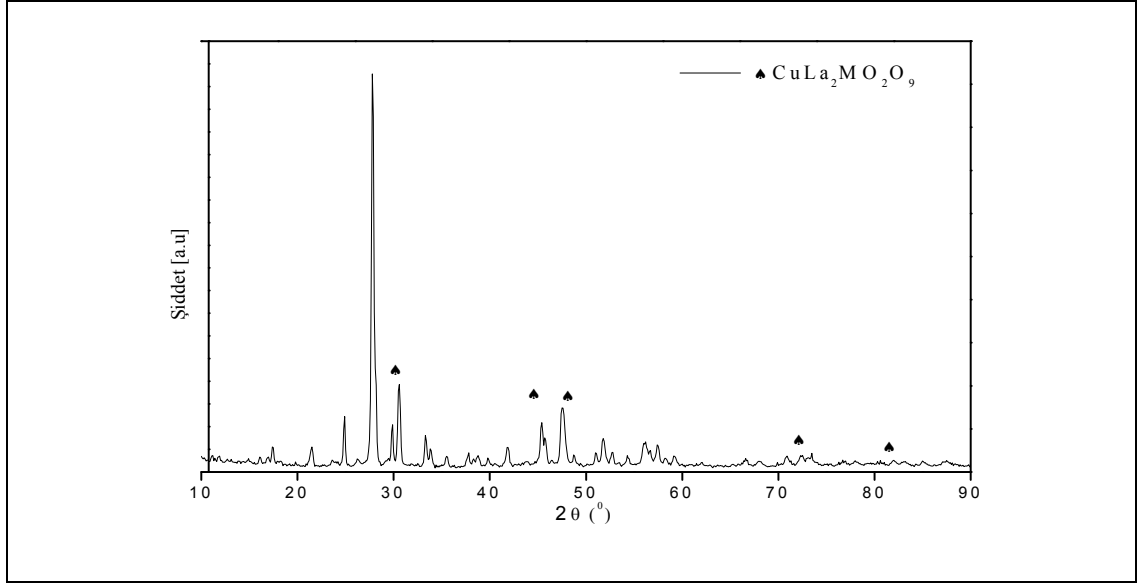


Şekil 4.6: MgLa₂Mo₂O₉ katalizörünün XRD Deseni.

MgLa₂Mo₂O₉ katalizörünün XRD deseninde; La₂Mo₂O₉ yapısına ek olarak MgO fazı tespit edilmiştir. Yapıda, MgLa₂Mo₂O₉ olacağı düşünülmektedir.

4.1.7. CuLa₂Mo₂O₉ Katalizörüne Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.7 'de emdirme yöntemiyle 750 °C'de 5 saat kalsine edilerek hazırlanmış CuLa₂Mo₂O₉ katalizörüne ait X- ışını kırınım deseni görülmektedir.

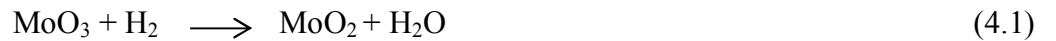


Şekil 4.7: CuLa₂Mo₂O₉ katalizörünün XRD Deseni.

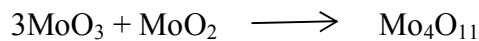
CuLa₂Mo₂O₉ katalizörünün XRD deseninde; La₂Mo₂O₉ yapısına ek olarak CuO fazı tespit edilmiştir. Yapıda, CuLa₂Mo₂O₉ olacağı düşünülmektedir.

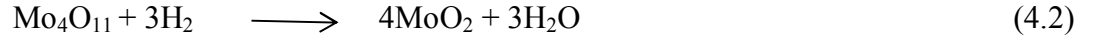
4.2. SICAKLIK PROGRAMLAMALI İNDİRGEME (TPR) SONUÇLARI

MoO₃'ün tek başına indirgenmesi reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Bu reaksiyonda Mo⁺⁶ indirgenerek Mo⁺⁴ oluşmaktadır. MoO₃'ün hidrojen akımında ya da oksijenin az olduğu atmosferde yukarıdaki reaksiyonun doğrudan gerçekleşmediği ve özellikle 425 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda indirgemenin ara reaksiyon üzerinde yürüdüğü ileri sürülmektedir[15].





J.J Batto ve arkadaşları[43] tek başına MoO_3 'ün indirgenmesinde,



tepesinin 600-800 °C'de ve



tepesinin 840-910 °C'ler arasında olduğunu fakat herhangi bir destek oksiti üzerinde hazırlanmış MoO_3 'ün bu tepelerden daha düşük sıcaklıklarda olabileceğini savunmuşlardır.

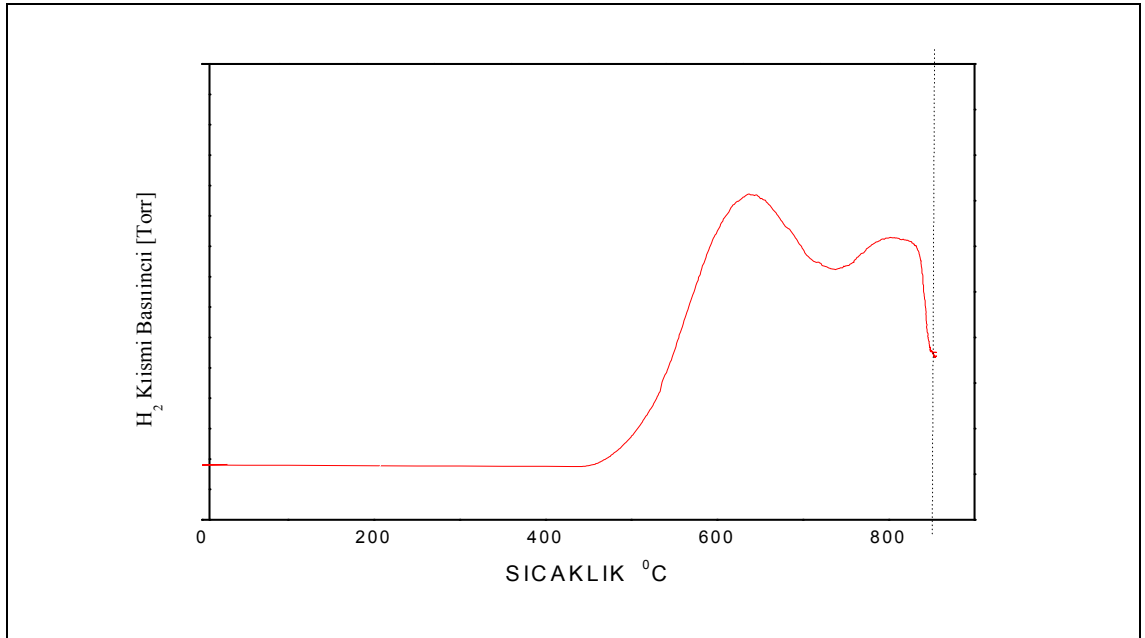
Vanadyum yapısında

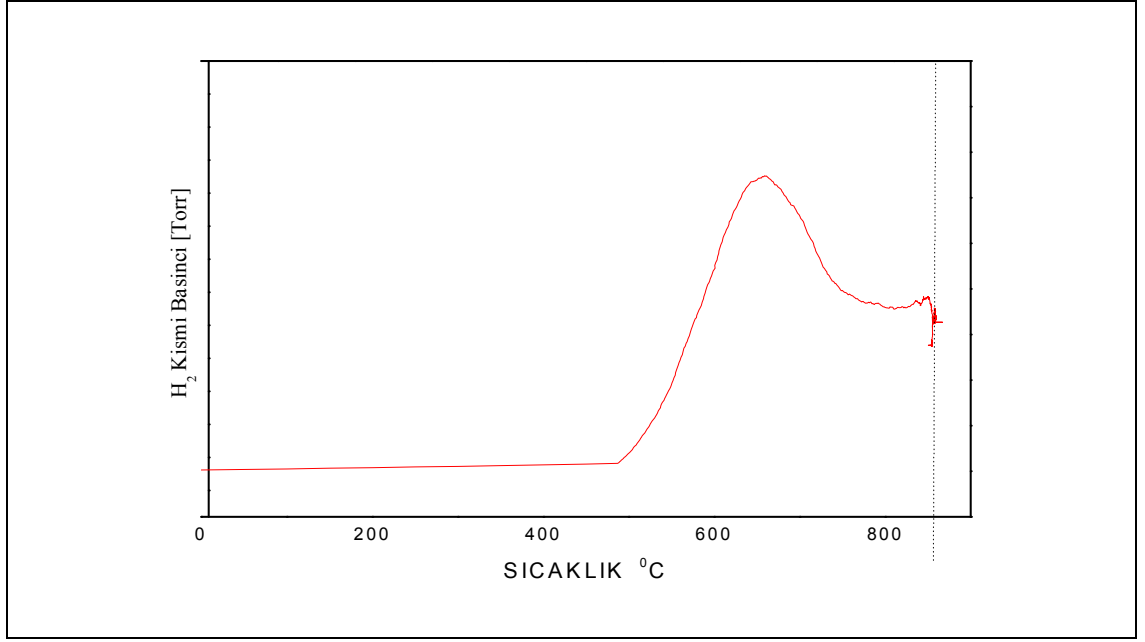


İndirgemesi olmaktadır. Vanadyum içeren yapıda 690- 720 °C'lerde indirgeme görülmektedir. Vanadyum atomunun başlangıç indirgeme sıcaklığı molibden yapısına göre daha düşüktür($\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ (748 K) < V_2O_5 (773 K) < MoO_3 (848 K))[44].

Tablo 4.1:Katalizörlere ait indirgeme sıcaklıkları tespiti sonuçları.

KATALİZÖR	MAKSİMUM İNDİRGEME SICAKLIKLARI (° C)
%10 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄	639,805
%10 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	655, 850
%20 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄	655, 830
%20 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	680,820
%10 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄	587,830
%10 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	610, 803
%20 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄	675
%20 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	840

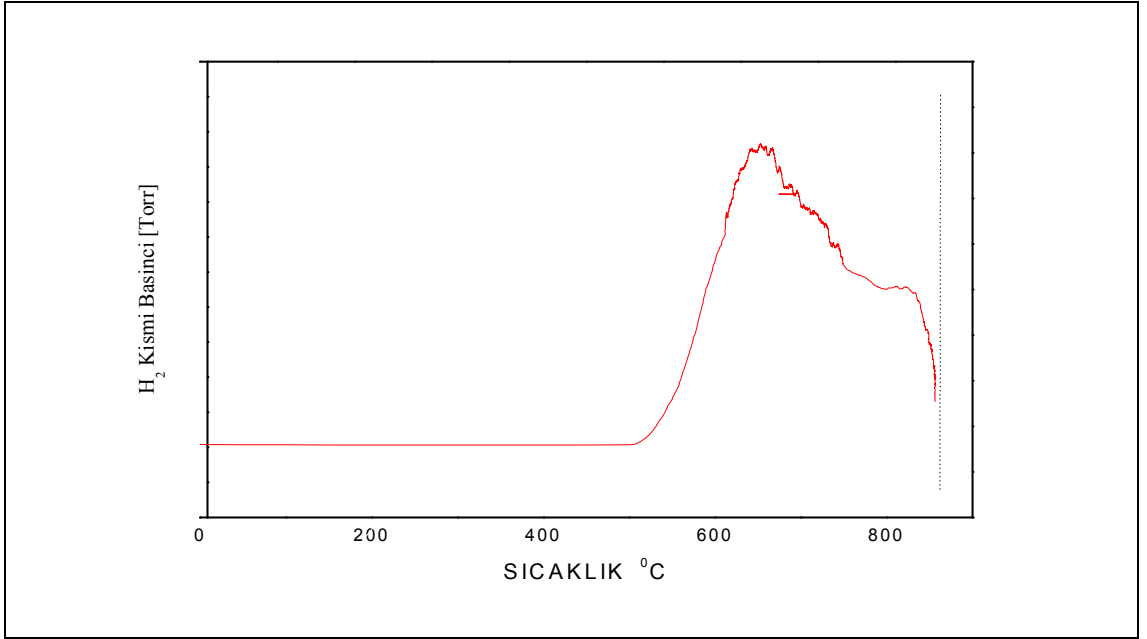
**Şekil 4.8:** % 10 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörünün TPR sonucu.



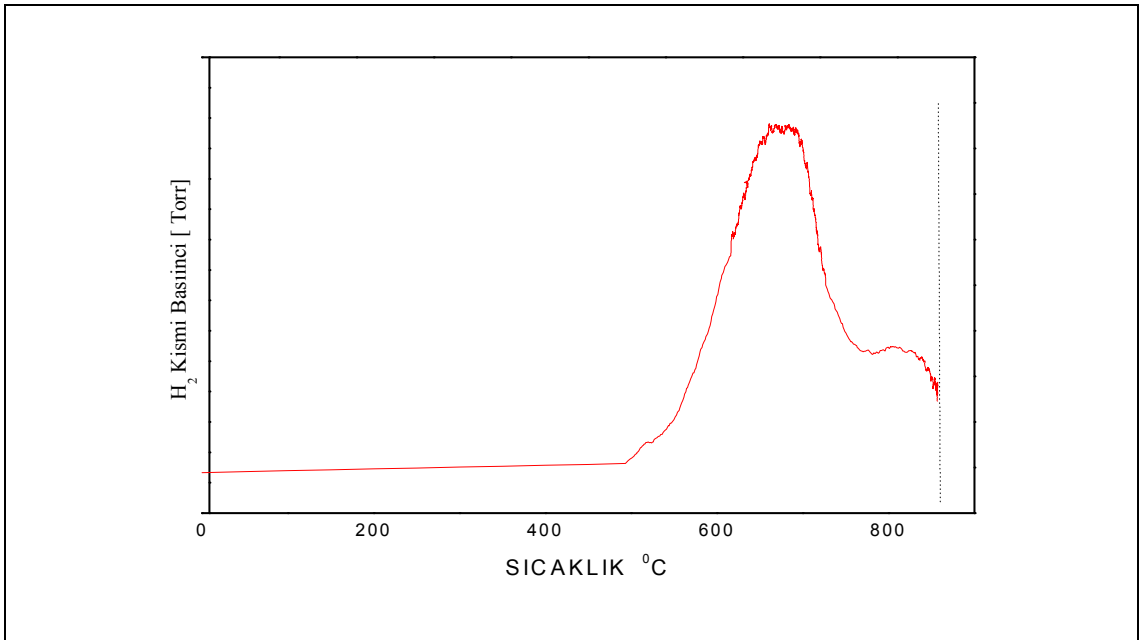
Şekil 4.9: % 10 MoO₃ %3 K₂O /MgAl₂O₄ katalizörünün TPR sonucu.

Şekil 4.8’de de görüldüğü gibi; %10 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörü, 450 °C ile 850 °C arasında pik vermiştir. İlk maksimum pik 639 °C’de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 805 °C’ de görülmüştür.

Şekil 4.9 ‘da MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörüne promotor olarak potasyum ilave edildiği durumda TPR sonuçları görülmektedir. 480 °C ile 855 °C arasında pik gözlemlenmiştir. İlk maksimum pik 655 °C’de görülmüş , ikinci maksimum pik ise 850 °C’de görülmektedir.



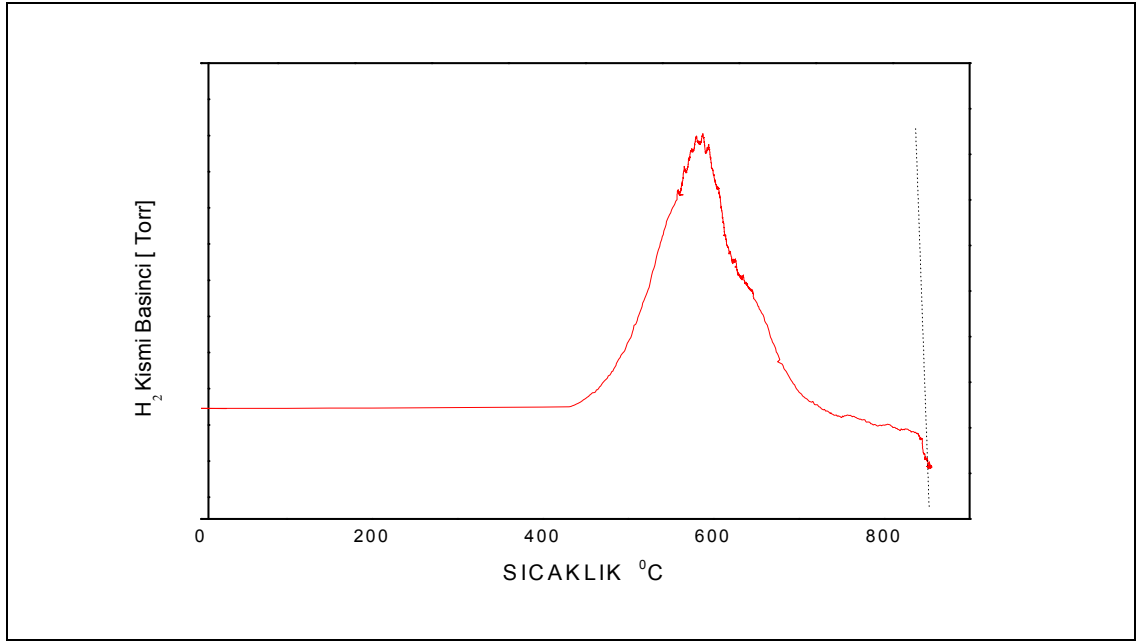
Şekil 4.10: % 20 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörünün TPR sonucu.



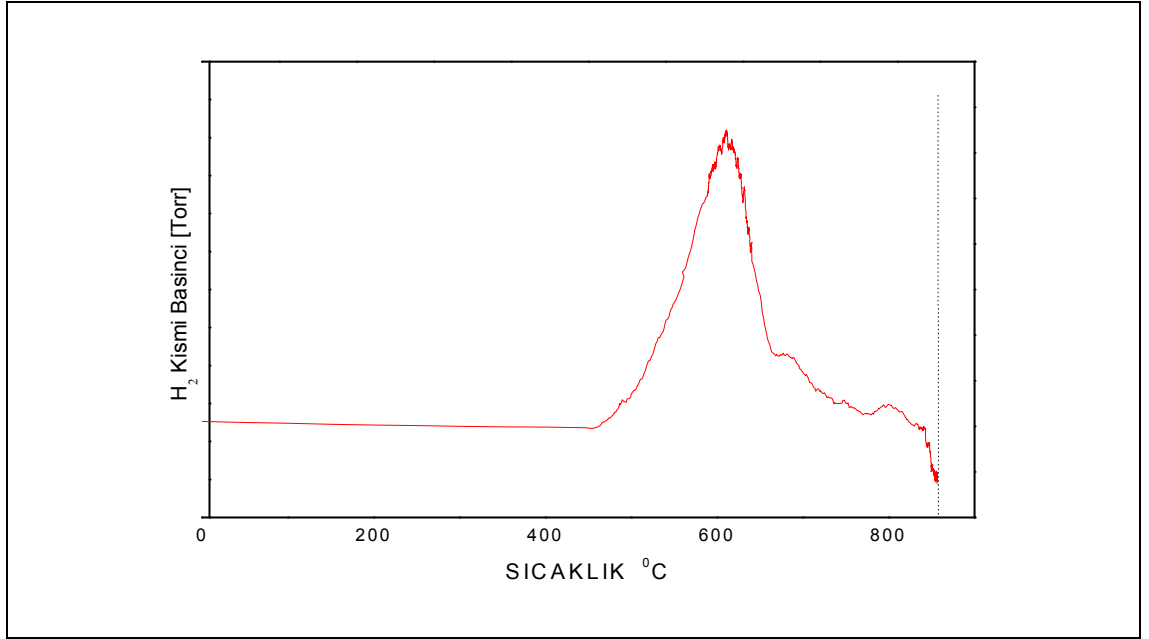
Şekil 4.11: % 20 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün TPR sonucu.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi; %20 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörü, 450 °C ile 850 °C arasında pik vermiştir. İlk maksimum pik 655 °C'de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 830 °C'de görülmüştür.

Şekil 4.11 'de MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörüne promotor olarak potasyum ilave edildiği durumda TPR sonuçları görülmektedir. 490 °C ile 865 °C arasında pik gözlemlenmiştir. İlk maksimum pik 680 °C'de görülmüş , ikinci maksimum pik ise 820 °C'de görülmektedir.



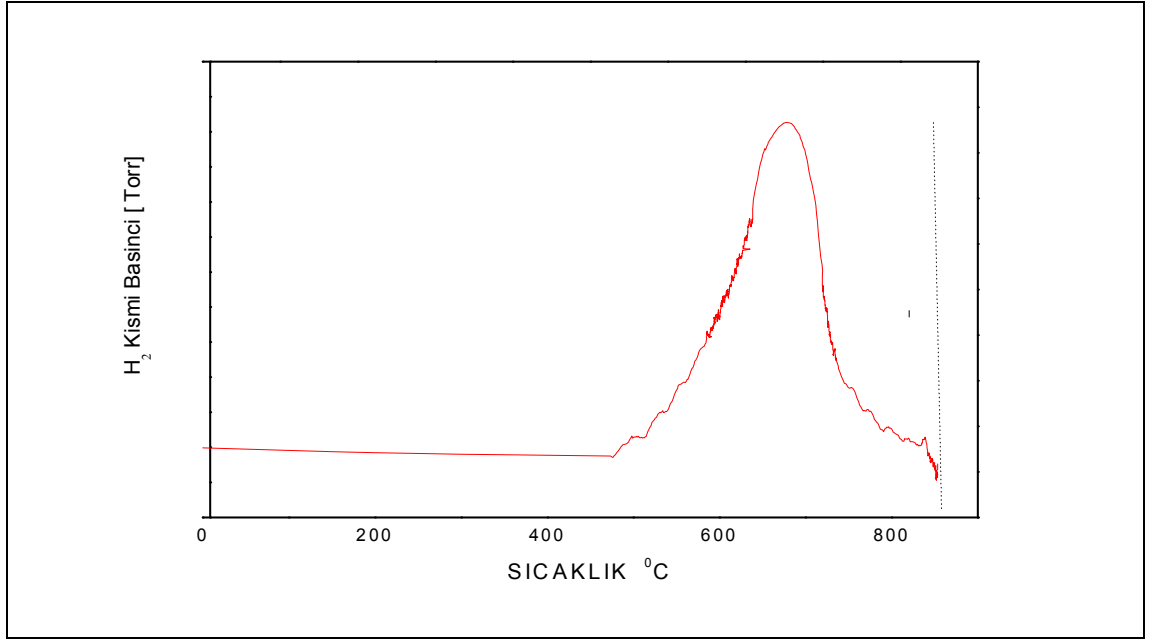
Şekil 4.12: % 10 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörünün TPR sonucu.



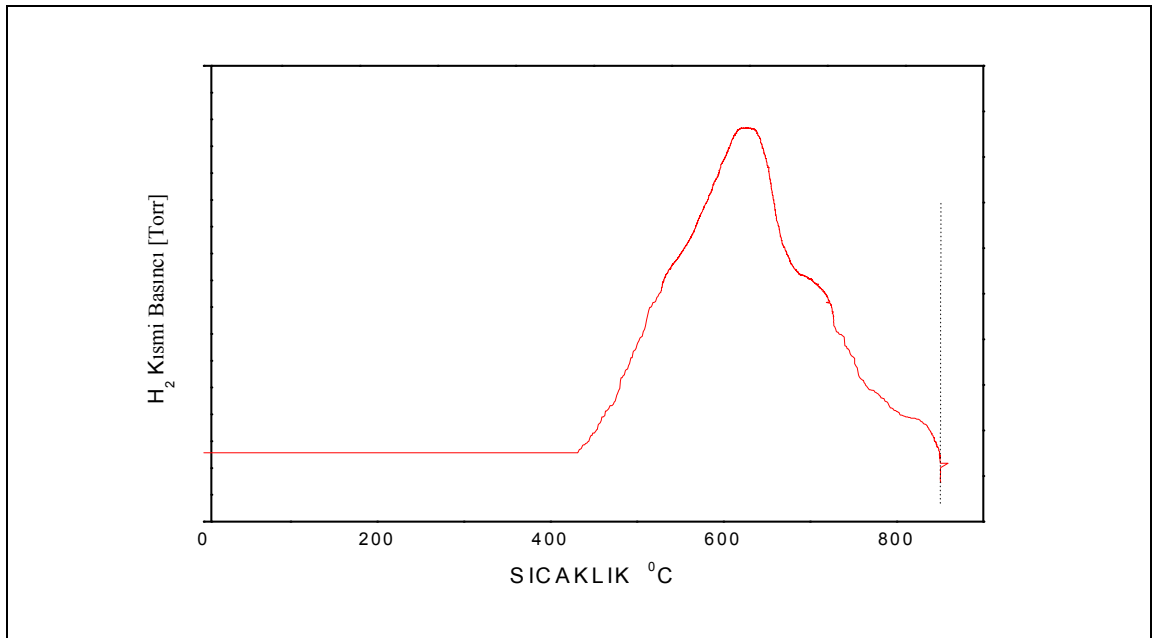
Şekil 4.13: % 10 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün TPR sonucu.

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi; %10 V₂O₅ MgAl₂O₄ katalizörü, 450 °C ile 850 °C arasında pik vermiştir. İlk maksimum pik 587 °C’de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 830 °C’ de görülmüştür.

Şekil 4.13 ‘de V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörüne promotor olarak potasyum ilave edildiği durumda TPR sonuçları görülmektedir. 450 °C ile 860 °C arasında pik gözlemlenmiştir. İlk maksimum pik 610 °C’de görülmüş , ikinci maksimum pik ise 803 °C’de görülmektedir.



Şekil 4.14: % 20 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörünün TPR sonucu.



Şekil 4.15: % 20 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün TPR sonucu.

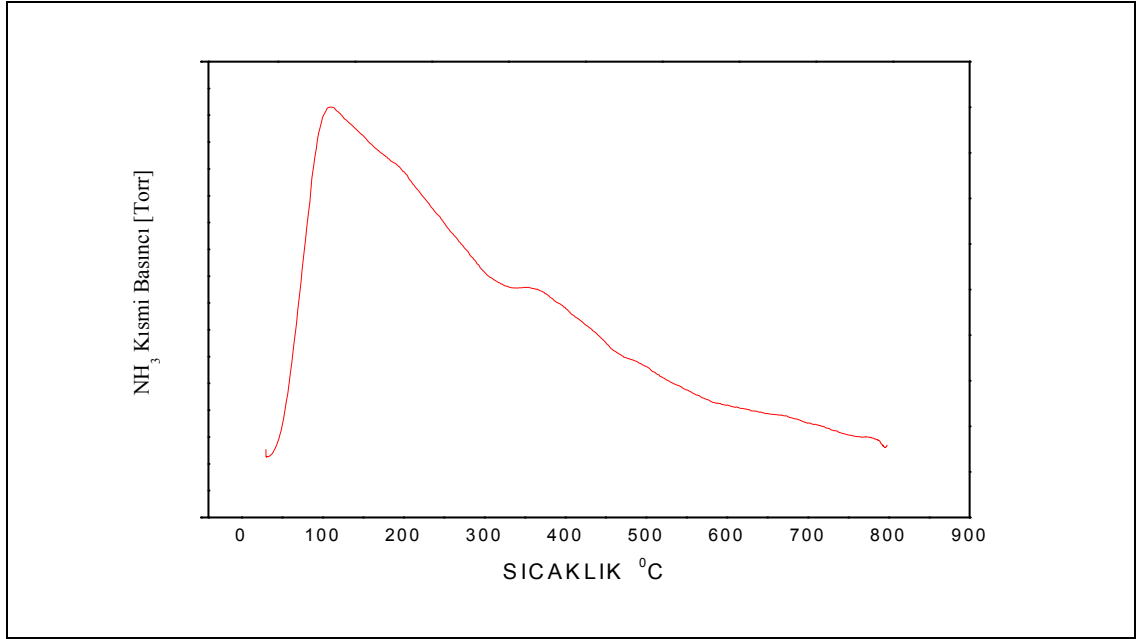
Şekil 4.14'de görüldüğü gibi; %20 V₂O₅ /MgAl₂O₄ katalizörü, 450 °C ile 850 °C arasında pik vermiştir. İlk maksimum pik 675 °C'de görülmüştür.

Şekil 4.15 'de V₂O₅ /MgAl₂O₄ katalizörüne promotor olarak potasyum ilave edildiği durumda TPR sonuçları görülmektedir. 410 °C ile 850 °C arasında pik gözlemlenmiştir. İlk maksimum pik 640 °C'de görülmüştür.

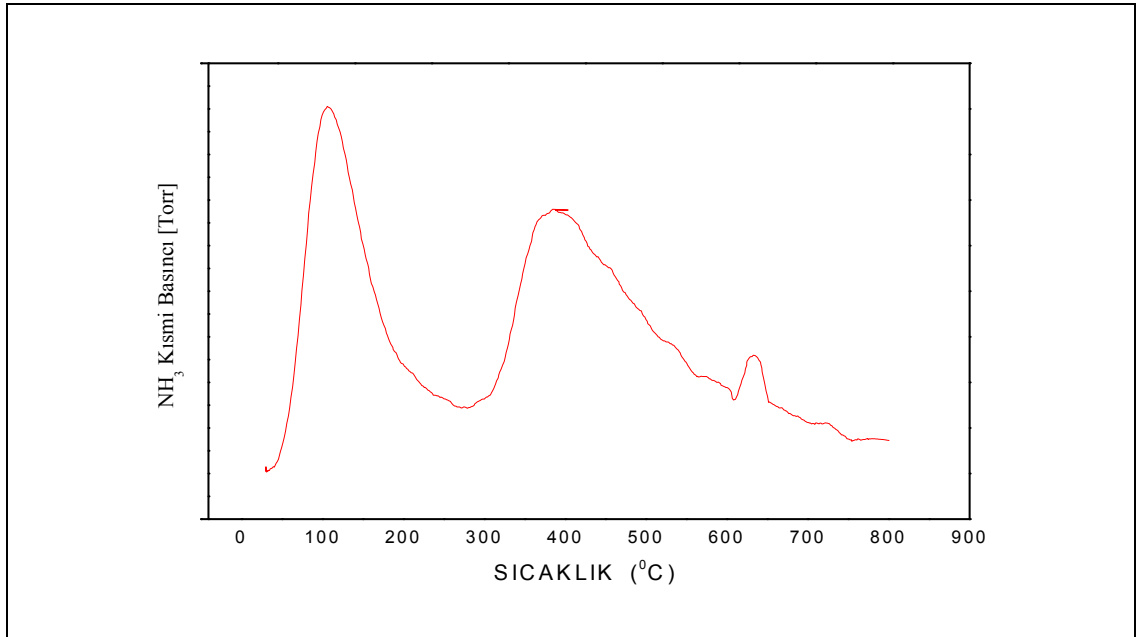
4.3. NH₃-TPD SONUÇLARI

Tablo 4.2: Katalizörlere ait desorpsiyon sıcaklıkları tespiti sonuçları.

KATALİZÖR	MAKSİMUM DESORPSİYON SICAKLIKLARI (° C)
%10 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄	110, 370
%10 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	110, 390, 630
%20 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄	130, 385
%20 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	110, 395, 650
%10 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄	120, 370
%10 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	100, 370, 550
%20 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄	100
%20 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	110, 400



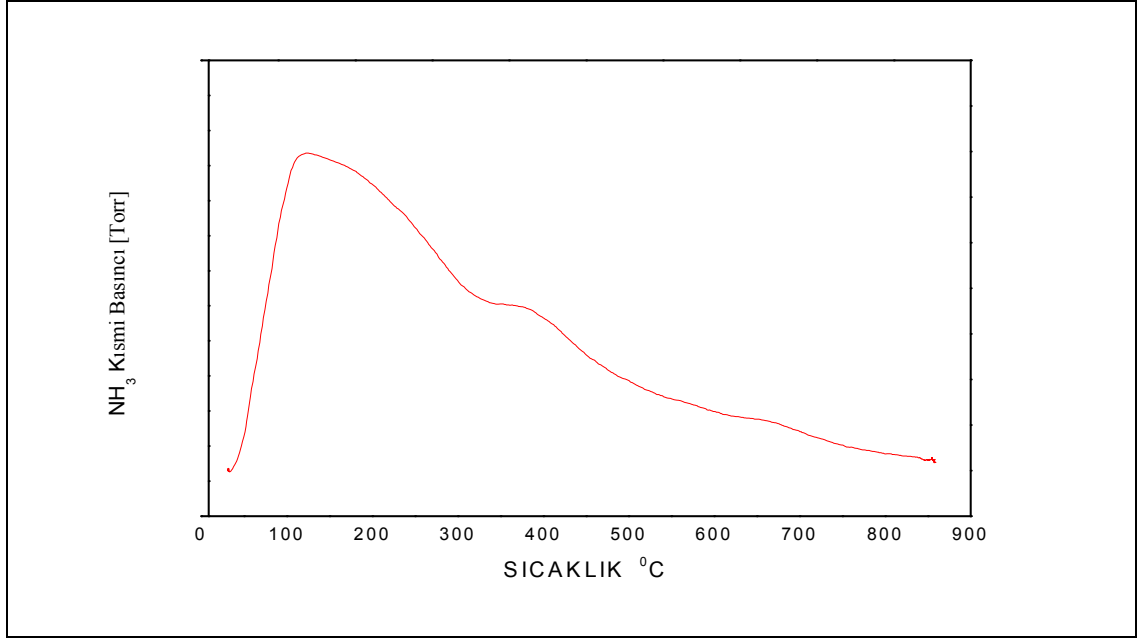
Şekil 4.16: %10 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörünün NH₃-TPD sonucu.



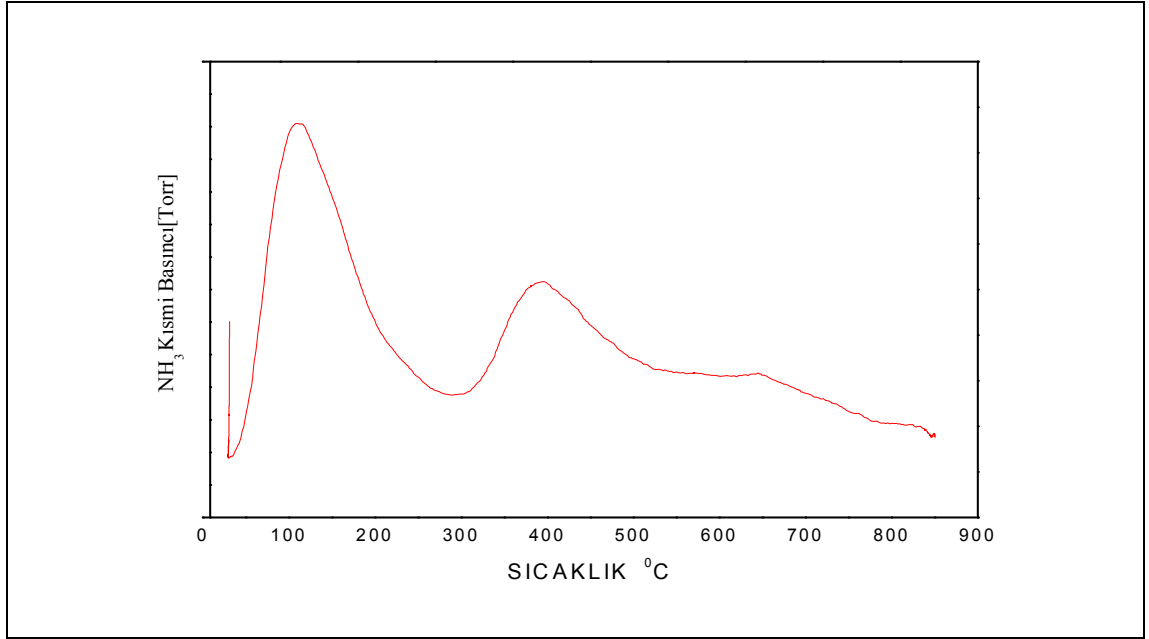
Şekil 4.17: %10 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün NH₃-TPD sonucu.

Şekil 4.16'de görüldüğü gibi; %10 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörünün, ilk maksimum piki 110 °C'de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 370°C' de görülmüştür.

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi; %10 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün, ilk maksimum piki 110 °C’de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 390°C’ de görülmüştür. Üçüncü maksimum pik ise 630 °C’de görülmüştür.



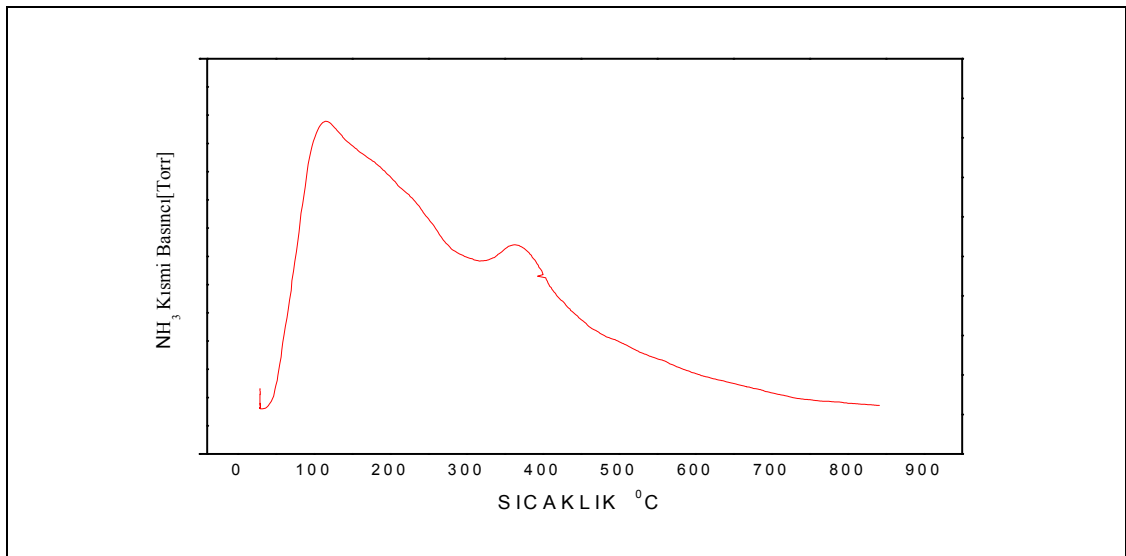
Şekil 4.18: %20 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörünün NH₃-TPD sonucu.



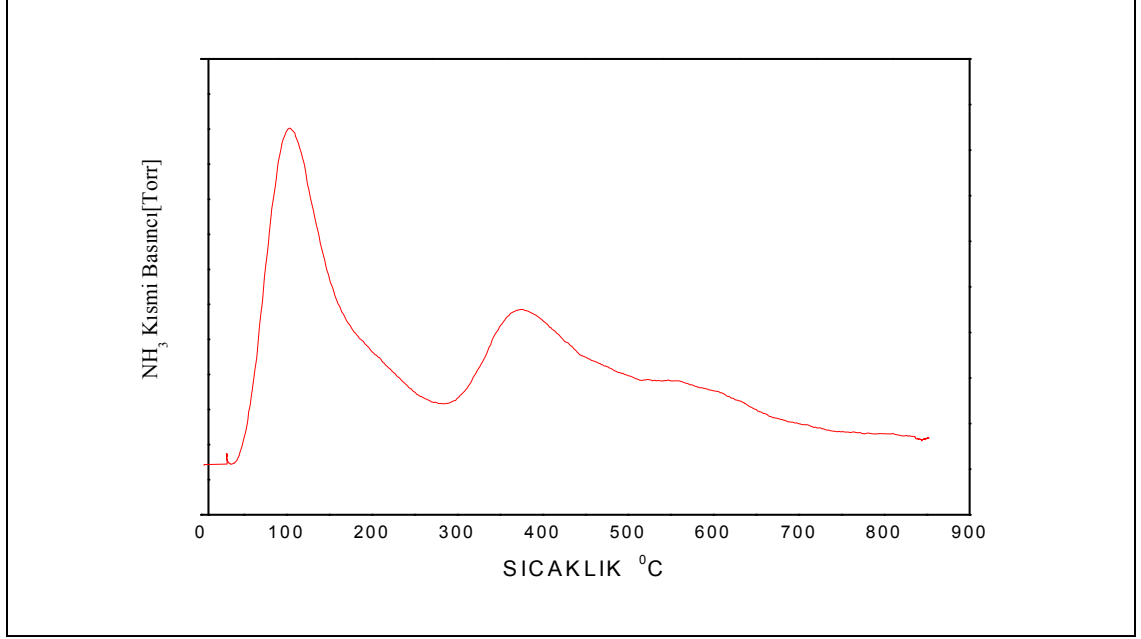
Şekil 4.19: %20 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün NH₃-TPD sonucu.

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi; %20 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörünün, ilk maksimum piki 130 °C’de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 385°C’ de görülmüştür.

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi; %20 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün, ilk maksimum piki 110 °C’de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 395 °C’ de görülmüştür. Üçüncü pik ise 650 °C’ de görülmüştür.



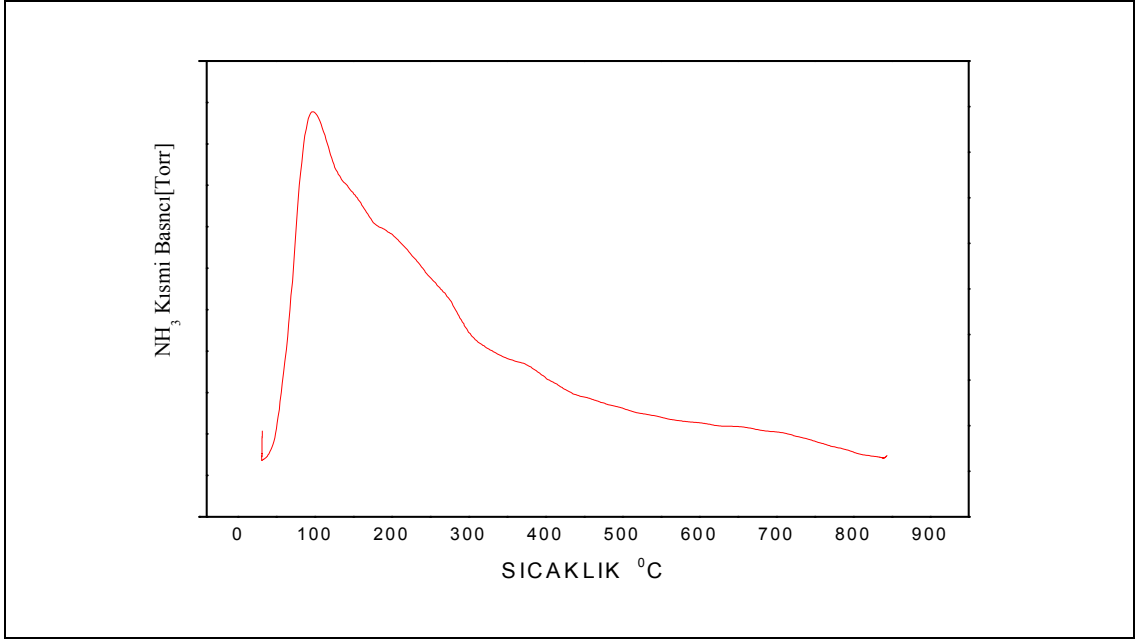
Şekil 4.20: %10 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörünün NH₃-TPD sonucu.



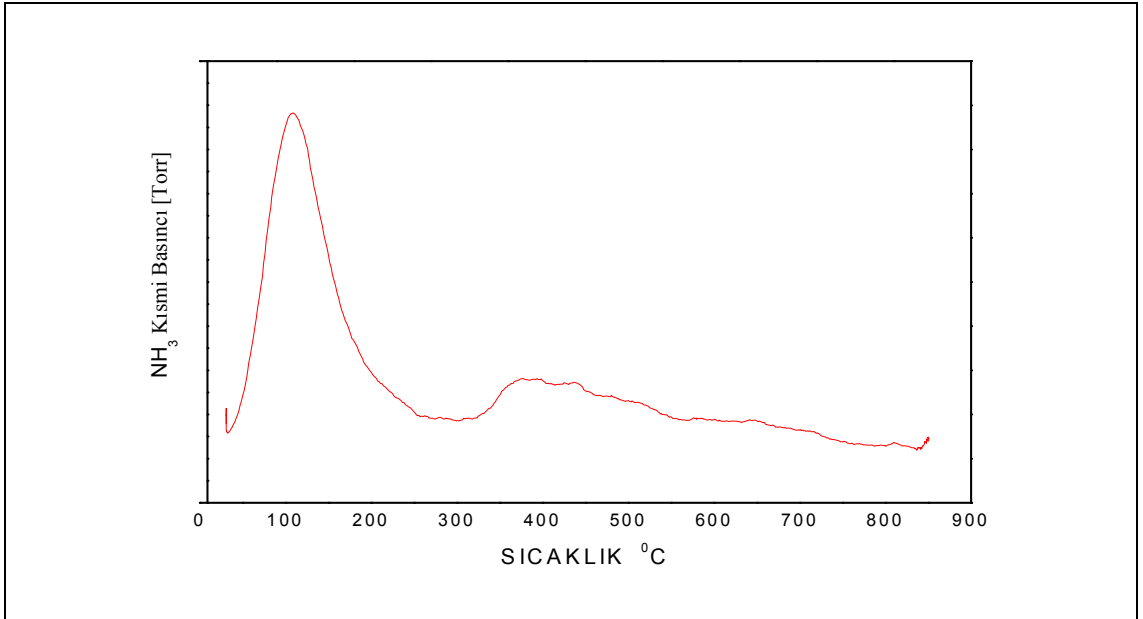
Şekil 4.21: %10 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün NH₃-TPD sonucu.

Şekil 4.20’de görüldüğü gibi; %10 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörünün, ilk maksimum piki 120 °C’de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 370 °C’ de görülmüştür.

Şekil 4.21’da görüldüğü gibi; %10 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün, ilk maksimum pik 100 °C’de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 370 °C’ de görülmüştür. Üçüncü pik ise 550 °C’ de görülmüştür.



Şekil 4.22: %20 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörünün NH₃-TPD sonucu.



Şekil 4.23: %20 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün NH₃-TPD sonucu.

Şekil 4.22'de görüldüğü gibi; %20 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörünün, ilk maksimum piki 100 °C'de görülmüştür.

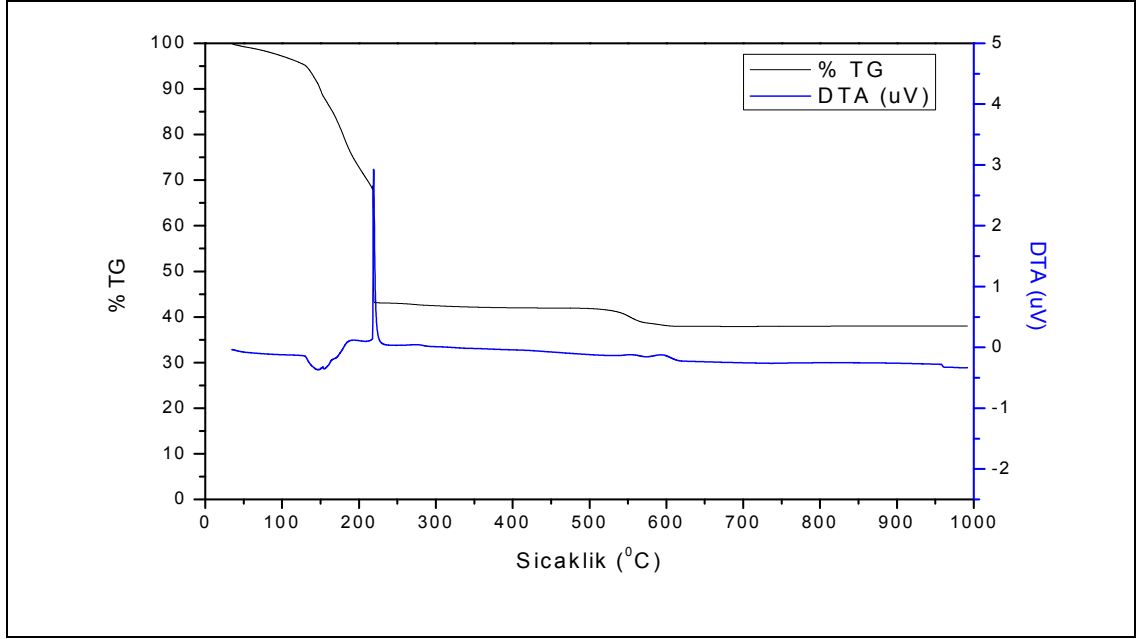
Şekil 4.23’de görüldüğü gibi; %20 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ katalizörünün, ilk maksimum piki 110 °C’de görülmüştür. İkinci maksimum pik ise 400 °C’ de görülmüştür.

4.4. BET YÜZEY ALANI SONUÇLARI

Tablo 4.3:Katalizörlere ait yüzey alanı sonuçları.

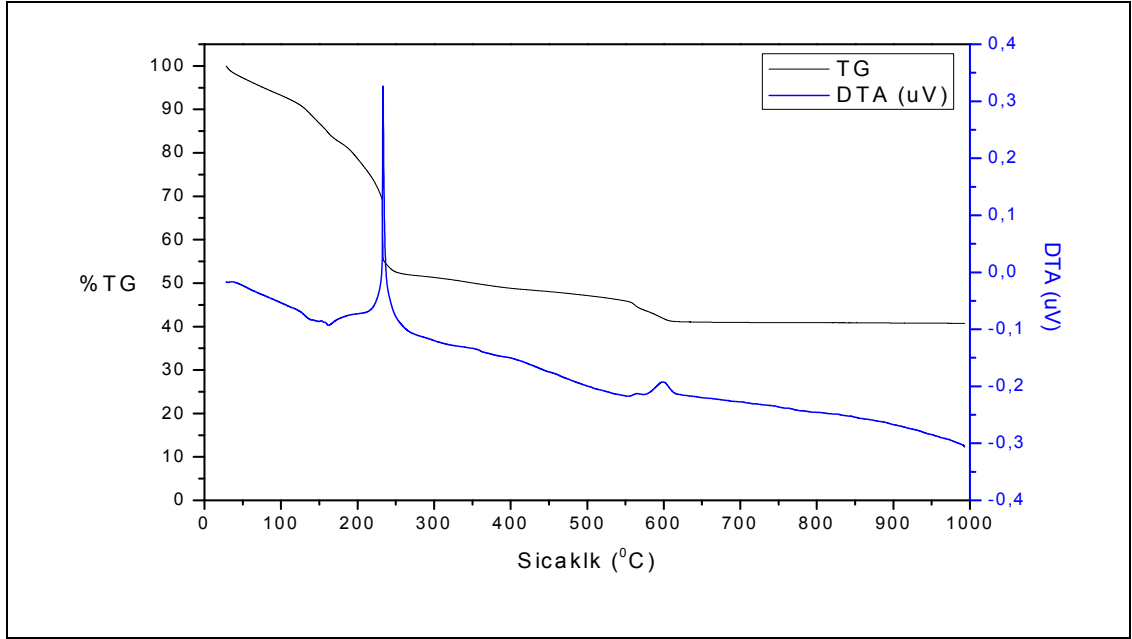
KATALİZÖR	YÜZEY ALANLARI (m ² /g)
MgAl ₂ O ₄	63,0
%10 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄	58,6
%10 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	56,1
%20 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄	38,3
%20 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	35,7
%10 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄	77,5
%10 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	57,7
%20 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄	66,1
%20 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	32,1

4.5. TGA SONUÇLARI



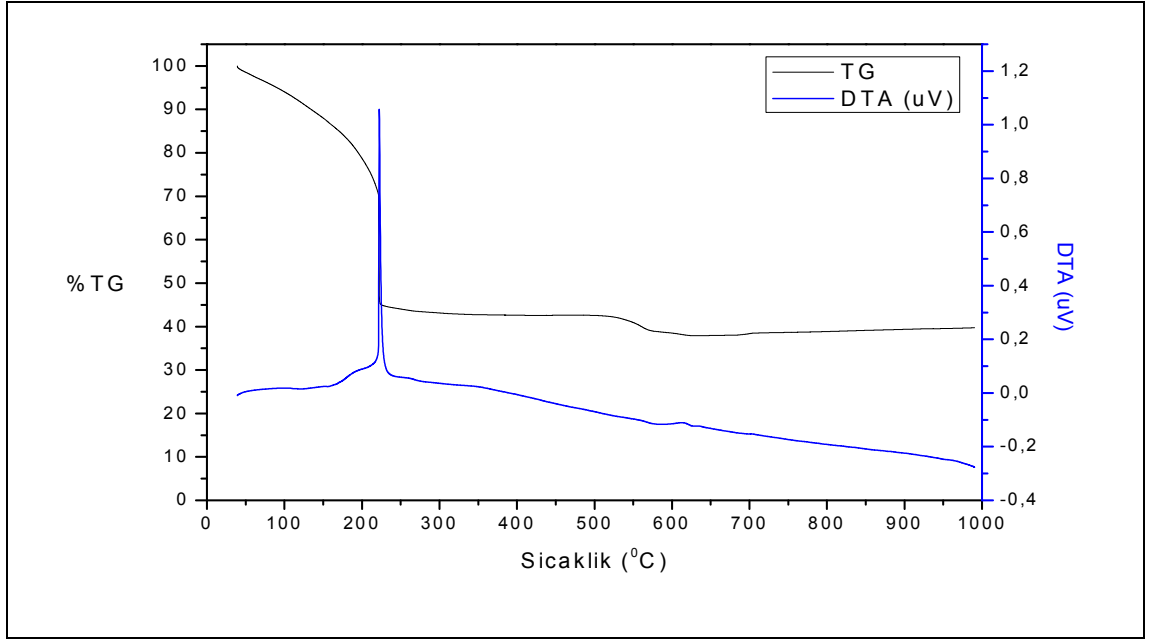
Şekil 4.24: La₂Mo₂O₉ katalizörüne ait TGA sonucu.

Şekil 4.25'te içerisindeki sitrat miktarı C/N=0,3 olacak şekilde hazırlanmış La₂Mo₂O₉ örneğinin 225 °C'de yaklaşık % 60 ağırlık kaybına maruz kaldığı tespit edilmiştir. Yapıda 200 °C'lerde başlayıp 580 °C'lere kadar yanma reaksiyonu gerçekleştiği yapıdaki sitrat- nitratin uzaklaştığı ekzotermik pik olarak tespit edilmiştir. 580 °C'lerden sonra ise yapının α → β faza geçtiği varsayılmaktadır [42,45].



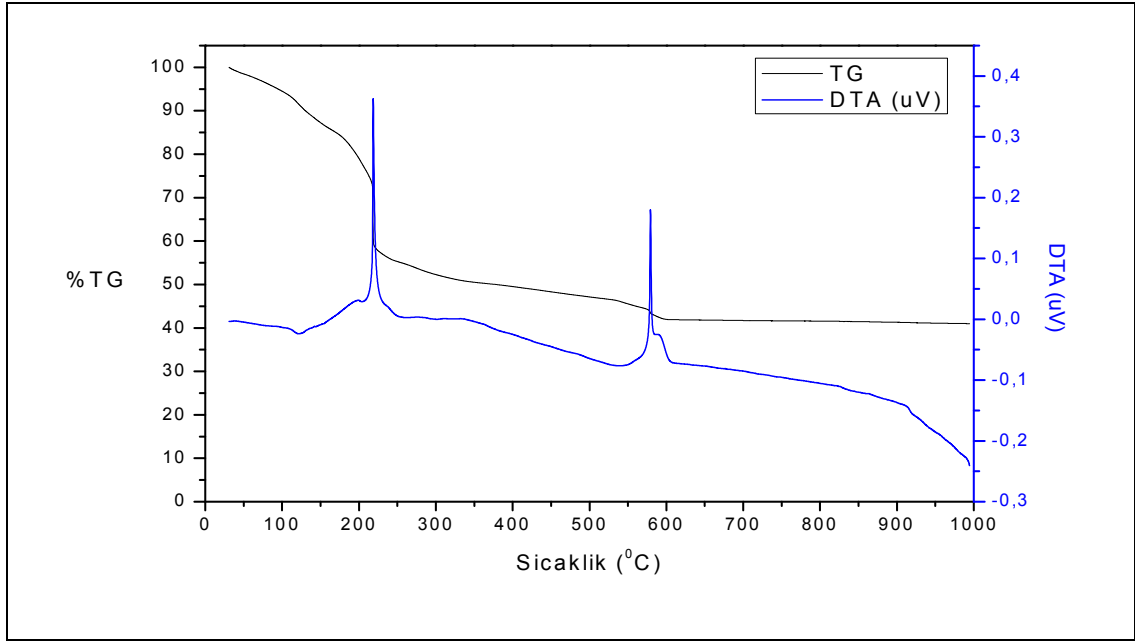
Şekil 4.25: MgLa₂Mo₂O₉ katalizörüne ait TGA sonucu.

Şekil 4.26'da içerisindeki sitrat miktarı C/N=0,3 olacak şekilde hazırlanmış MgLa₂Mo₂O₉ örneğinin 230 °C'de yaklaşık % 45 ağırlık kaybına maruz kaldığı tespit edilmiştir. Yapıda 230 °C'lerde başlayıp 565 °C'lere kadar yanma reaksiyonu gerçekleştiği yapıdaki sitrat- nitratın uzaklaştığı ekzotermik pik olarak tespit edilmiştir. 600 °C ise ikinci ekzotermik pike rastlanmaktadır. 600 °C'lerden sonra ise yapının α fazdan β fazına geçtiği varsayılmaktadır.



Şekil 4.26: NiLa₂Mo₂O₉ katalizörüne ait TGA sonucu.

Şekil 4.27'de içerisindeki sitrat miktarı C/N=0,3 olacak şekilde hazırlanmış NiLa₂Mo₂O₉ örneğinin 225 °C'de yaklaşık % 55 ağırlık kaybına maruz kaldığı tespit edilmiştir. Yapıda 220 °C'lerde başlayıp 590 °C'lere kadar yanma reaksiyonu gerçekleştiği yapıdaki sitrat- nitratın uzaklaştığı ekzotermik pik olarak tespit edilmiştir. 620 °C ise ikinci ekzotermik pike rastlanmaktadır. 620 °C'lerden sonra ise yapının α fazdan β fazına geçtiği varsayılmaktadır.



Şekil 4.27: $\text{Cu}_2\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörüne ait TGA sonucu

Şekil 4.28’de içerisindeki sitrat miktarı $\text{C/N}=0,3$ olacak şekilde hazırlanmış $\text{CuLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ örneğinin $220\text{ }^\circ\text{C}$ ’de yaklaşık % 40 ağırlık kaybına maruz kaldığı tespit edilmiştir. Yapıda $220\text{ }^\circ\text{C}$ ’lerde başlayıp $550\text{ }^\circ\text{C}$ ’lere kadar yanma reaksiyonu gerçekleştiği yapıdaki sitrat- nitratin uzaklaştığı ekzotermik pik olarak tespit edilmiştir. $580\text{ }^\circ\text{C}$ ise ikinci ekzotermik pike rastlanmaktadır. $580\text{ }^\circ\text{C}$ ’lerden sonra ise yapının α fazdan β fazına geçtiği varsayılmaktadır.

4.6. KATALİTİK AKTİVİTE, SEÇİMLİLİK SONUÇLARI

Katalizörlerin aktivite ve seçimlilik sonuçları tablolar halinde sunulmuştur. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerde aynı destek üzerine ağırlıkça farklı yüzdelerde maddelerin yüklenmesi etkisi ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Tablolarda dönüşüm, seçimlilik ve verim değerleri birlikte verilmiştir.

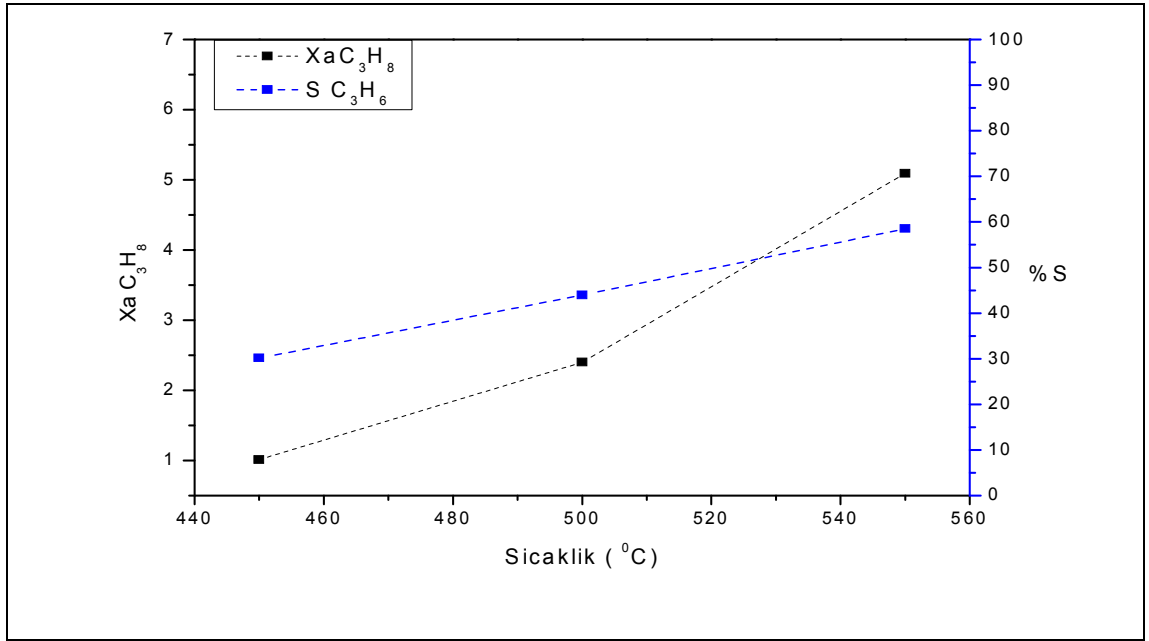
4.6.1. Sıcaklık Etkisi

Katalitik aktiviteler her bir katalizör için 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon koşulları $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2=1/1$ oranında toplama besleme hızı 75 ml/dk olacak şekilde 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir.

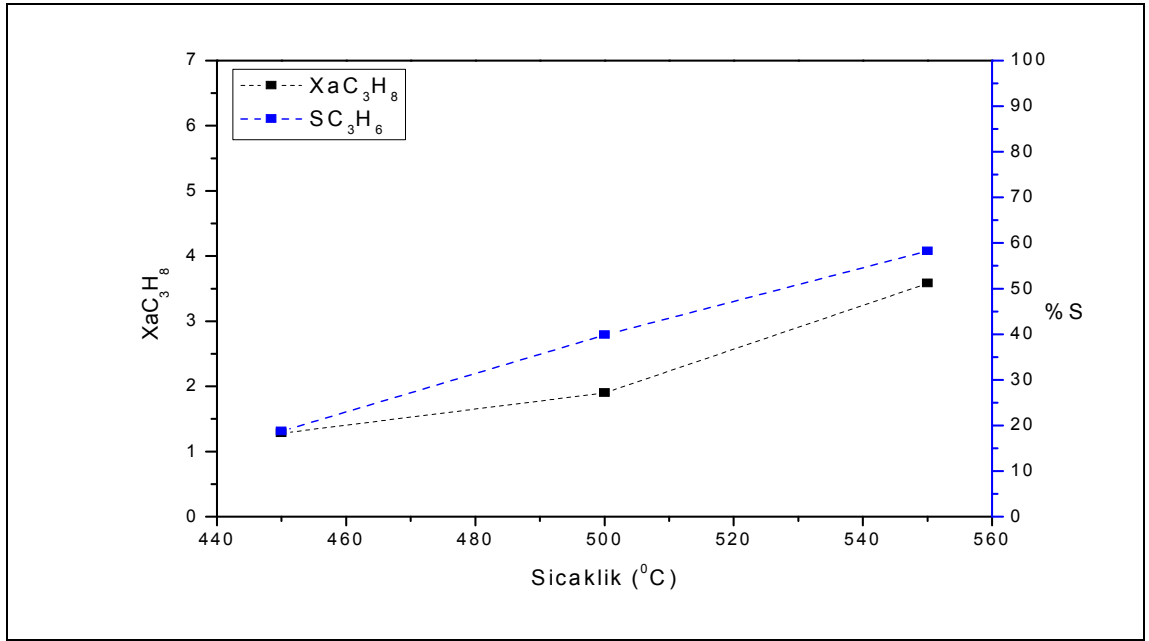
Tablo 4.4: MoO₃/MgAl₂O₄ Katalizörlerinin Dönüşüm Seçimlilik Verim Sonuçları.

Dönüşüm (%X)				Seçimlilik (% S)						Verim (%Y)
Katalizör	T(°C)	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	C ₃ H ₆
%5 MoO ₃ / MgAl ₂ O ₄	450	1	1,2	30,1	8,7	0	15,3	45,8	0	0,30
	500	2,4	4,2	43,9	3,7	1,6	6,5	25,3	19,0	1,05
	550	5,1	10,3	58,5	1,7	3,0	3,2	10,2	23,3	2,98
%10 MoO ₃ / MgAl ₂ O ₄	450	1,2	2,0	18,7	6,9	0	12,0	29,8	32,7	0,22
	500	1,9	3,6	39,9	4,7	0	8,0	13,5	34,0	0,76
	550	3,6	5,3	58,2	2,5	1,9	4,4	20,2	12,8	2,09
%15 MoO ₃ / MgAl ₂ O ₄	450	1,2	-0,02	15,9	7,0	0	11,7	25,3	40,0	0,19
	500	1,9	0,4	32,7	4,5	0	7,5	31,2	24,0	0,62
	550	2,8	2,7	60,9	3,0	1,1	5,2	18,2	11,6	1,70
%20 MoO ₃ / MgAl ₂ O ₄	450	1,4	0,3	20,2	5,8	0	9,0	35,7	29,3	0,28
	500	2,0	1,6	44,5	4,2	0	6,5	23,0	21,8	0,89
	550	3,7	4,5	65,2	2,4	1,4	4,0	17,4	9,7	2,41

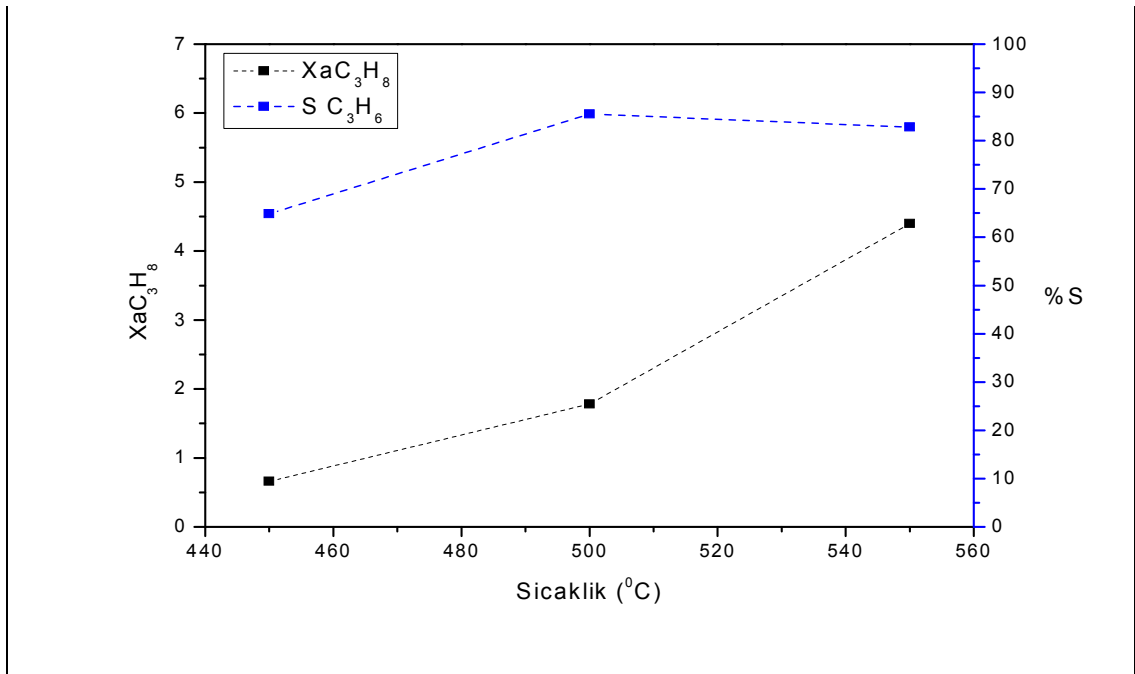
Tablo 4.4 'de $MgAl_2O_4$ destek maddesi üzerine %5-10-15-20 oranlarında MoO_3 yüklemesi yapılmış katalizörlerin 450-500-550 °C'de katalitik aktiviteleri gösterilmiştir. Her bir katalizörün; propan(C_3H_8) , oksijen(O_2) dönüşümleri, propilen(C_3H_6) , etan(C_2H_6), etilen(C_2H_4), metan (CH_4), karbondioksit(CO_2), karbonmonoksit(CO) seçimliliği ve verimleri incelenmiştir. Tabloda da görüldüğü üzere; %5 $MoO_3/MgAl_2O_4$ katalizörünün propan dönüşümü 450 °C'de 1,0 iken, 550 °C'de 5,1 değerine ulaşmıştır. Aynı şekilde diğer katalizörlerde de sıcaklığın artması ile dönüşümde artma gözlemlenmiştir. Paralel şekilde O_2 dönüşü ile sıcaklık arasında benzer ilişki görülmüştür. Her bir katalizörde; sıcaklık artışı ile propilen seçimliliği artarken, metan seçimliliği azalmıştır. Propilen verimi sıcaklık artışı ile artmış, %5 $MoO_3/MgAl_2O_4$ katalizöründe 550 °C'de en yüksek değerlere ulaşmıştır.



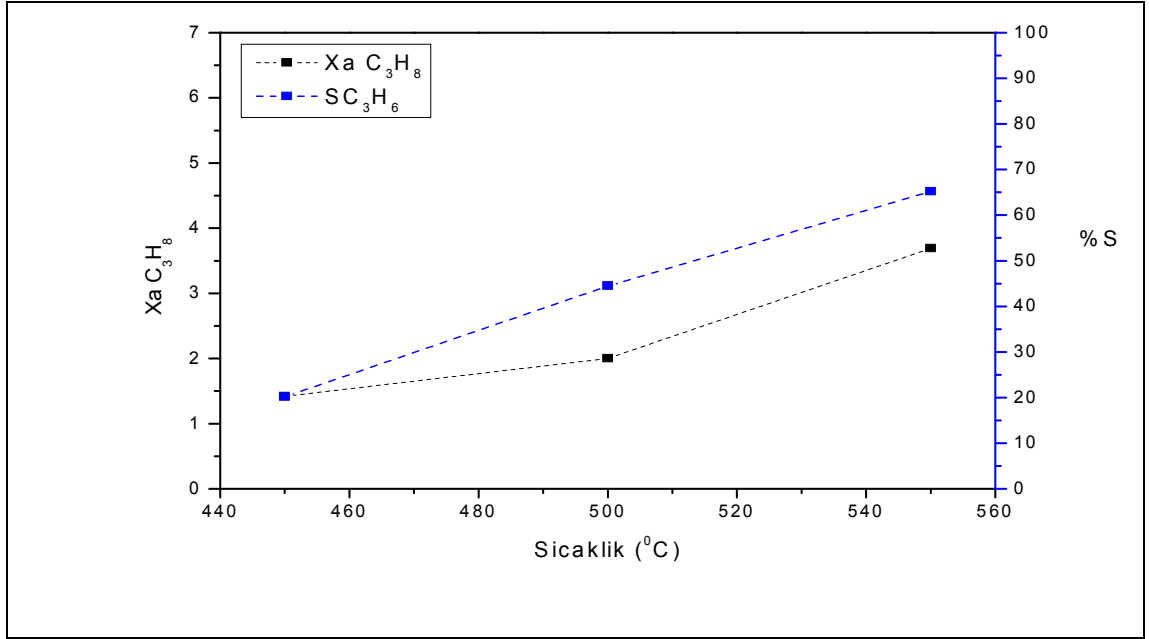
Şekil 4.28: %5 $MoO_3/MgAl_2O_4$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.29: %10 MoO₃/MgAl₂O₄ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.30: %15 MoO₃/MgAl₂O₄ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.

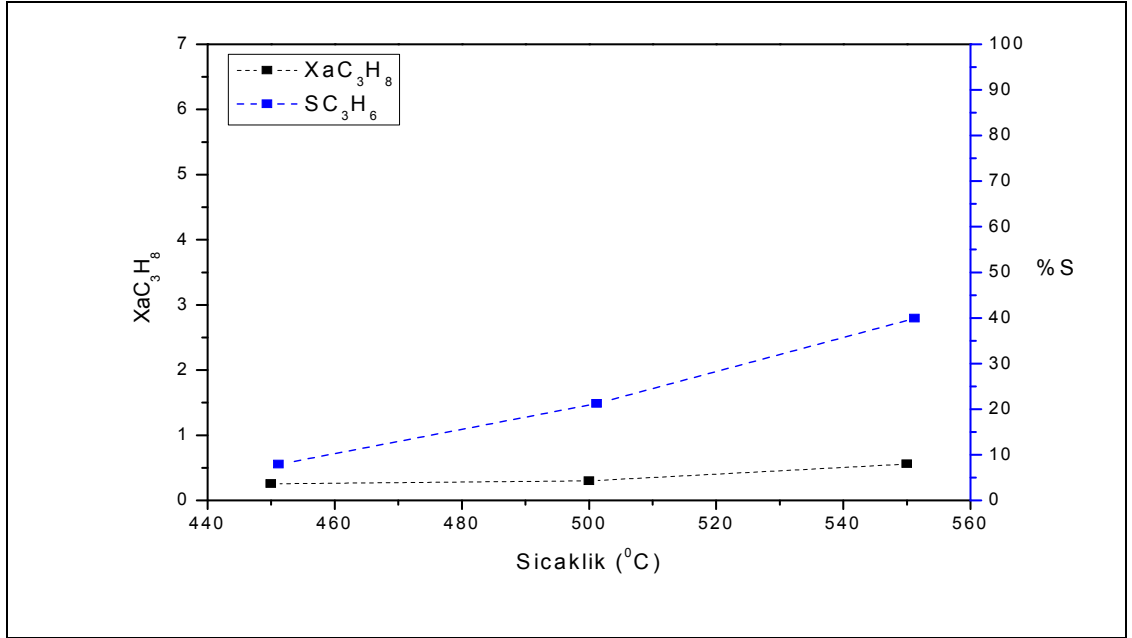


Şekil 4.31: %20 $MoO_3/MgAl_2O_4$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.

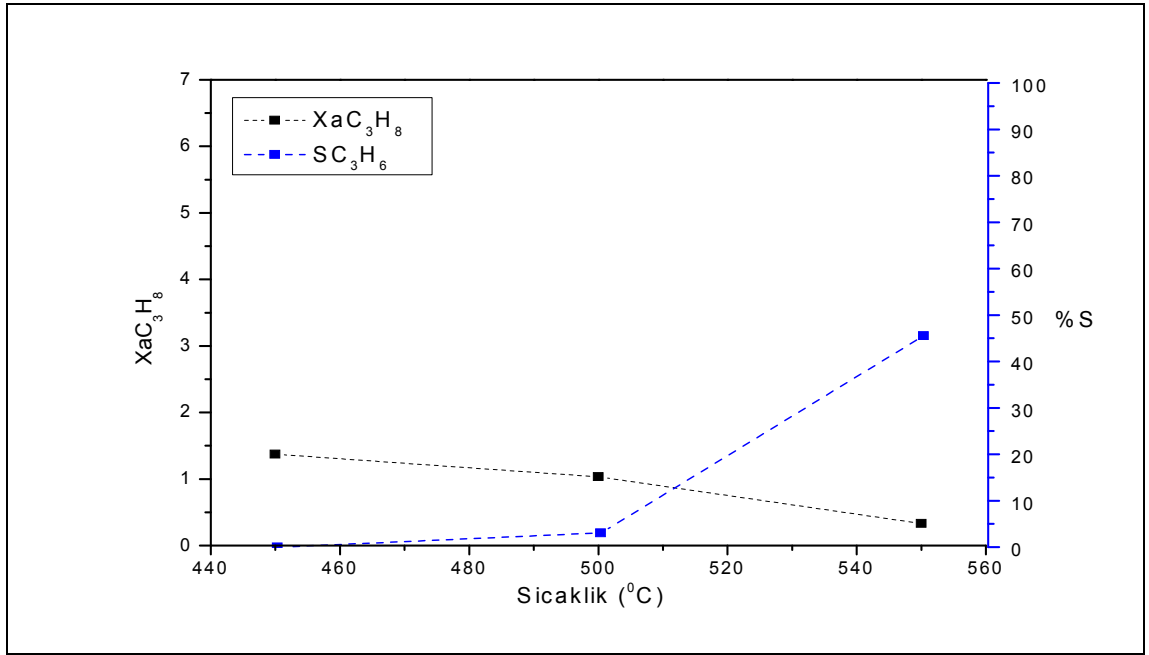
Katalizör	Dönüşüm (% X)			Seçimlilik (% S)						Verim(%Y)
	T(°C)	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	C ₃ H ₆
%5 MoO ₃ %3 K ₂ O /MgAl ₂ O ₄	450	0,6	-0,2	7,9	33,9	0	58,2	0	0	0,04
	500	0,3	0,8	21,2	29,2	0	49,6	0	0	0,06
	550	0,6	3,1	39,9	15,3	17,4	27,3	0	0	0,24
%10 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	450	1,4	-0,2	0	9,9	0	19,8	27,9	42,4	0
	500	1,0	0,6	3,1	8,4	0	14,4	0	74,0	0,03
	550	0,3	0,7	45,5	17,9	9,9	26,7	0	0	0,14
%15 MoO ₃ %3 K ₂ O/MgAl ₂ O ₄	450	1,6	-1,0	1,0	5,3	0	9,0	25,1	59,6	0,01
	500	0,6	-0,1	9,8	14,0	0	23,8	0	52,4	0,06
	550	1,2	0,1	16,9	7,2	3,0	13,1	25,2	34,5	0,20
%20 MoO ₃ %3 K ₂ O /MgAl ₂ O ₄	450	1,0	-2,7	2,4	8,3	0	12,3	28,7	48,3	0,02
	500	1,2	-2,6	6,6	7,1	0	10,7	32,3	43,4	0,08
	550	1,6	-0,8	17,7	5,7	2,6	9,7	35,3	29,1	0,28

Tablo 4.5: MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörlerinin Dönüşüm Seçimlilik Verim Sonuçları.

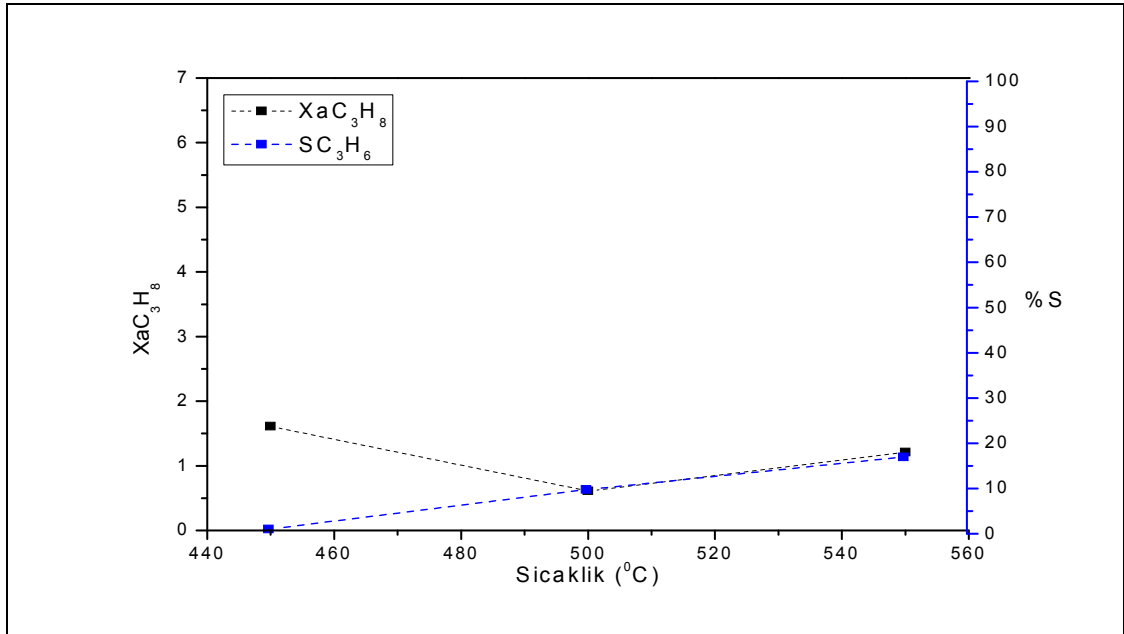
Tablo 4.5'de $MgAl_2O_4$ destek maddesi üzerine %5-10-15-20 oranlarında MoO_3 yüklemesi yapılmış ve promotor olarak % K_2O maddesinin kullanıldığı katalizörlerin 450-500-550 °C'de katalitik aktiviteleri gösterilmiştir. Her bir katalizörün; propan (C_3H_8), oksijen(O_2) dönüşümleri, propilen(C_3H_6), etan(C_2H_6), etilen(C_2H_4), metan (CH_4), karbondioksit(CO_2), karbonmonoksit(CO) seçimliliği ve verimleri incelenmiştir. Tabloda görüldüğü üzere; sıcaklık artışı ile % 5 ve % 20'lik katalizörlerde dönüşüm artarken, % 10 ve 15'lik katalizörlerde azalma gözlemlenmiştir. Oksijen dönüşümlerinde ise negatif değerlere rastlanmıştır. %5 MoO_3 %3 K_2O katalizörünün CO ve CO_2 seçimlilikleri sıfır olmuştur. En yüksek verime % 20 MoO_3 %3 $K_2O/MgAl_2O_4$ katalizöründe ulaşılabilmektedir.



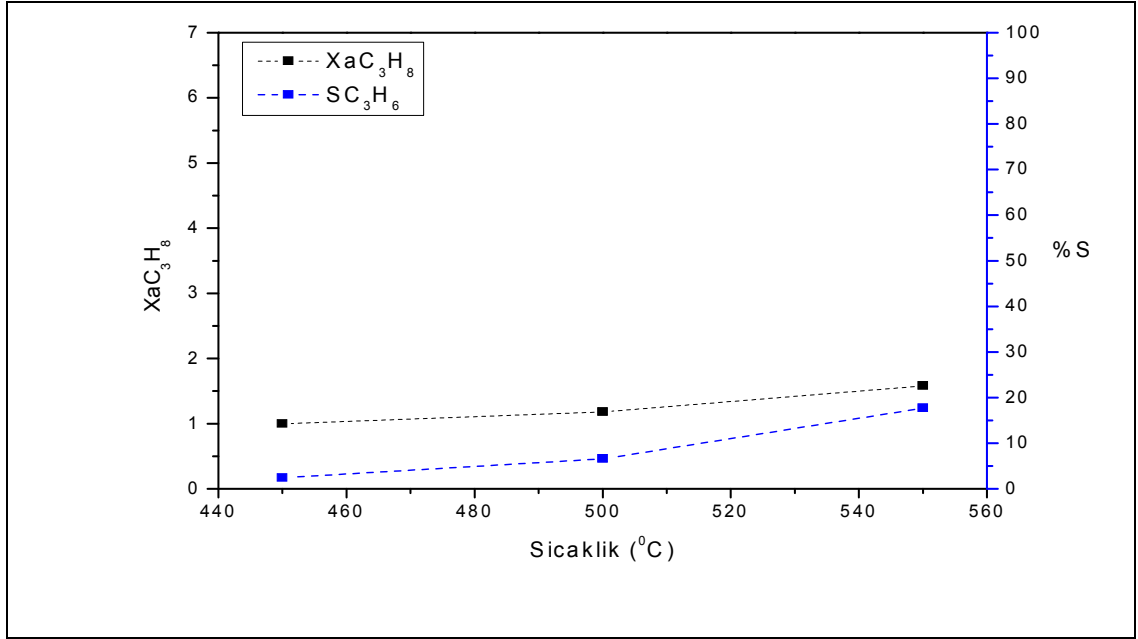
Şekil 4.32: %5 MoO_3 %3 $K_2O/MgAl_2O_4$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.33: %10 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.34: %15 MoO₃ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.

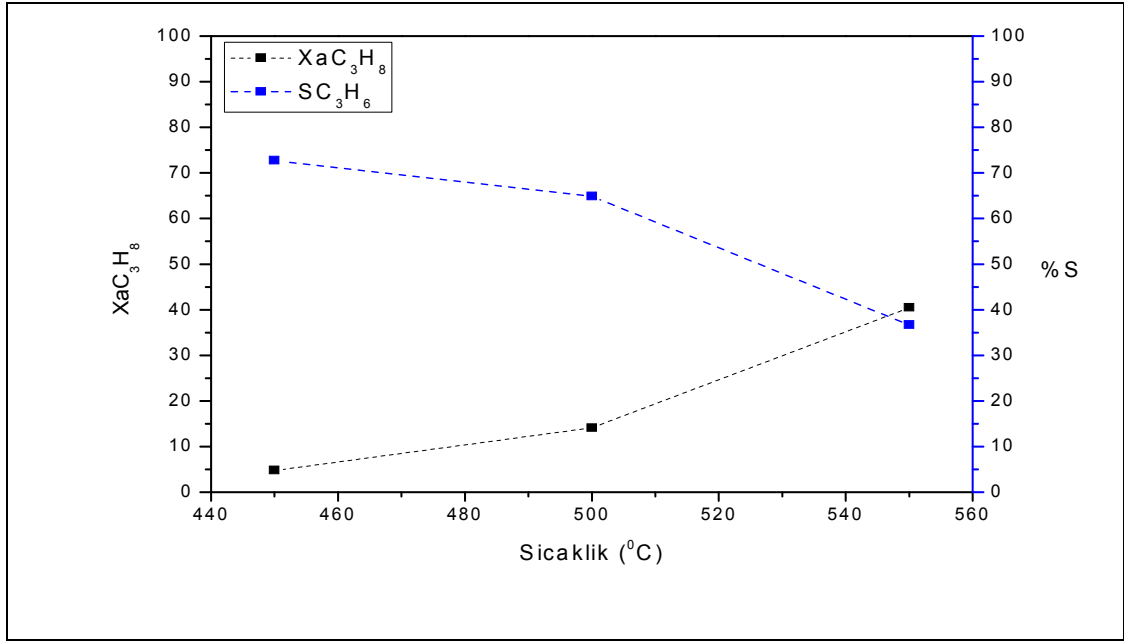


Şekil 4.35: %20 MoO_3 %3 $K_2O/MgAl_2O_4$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.

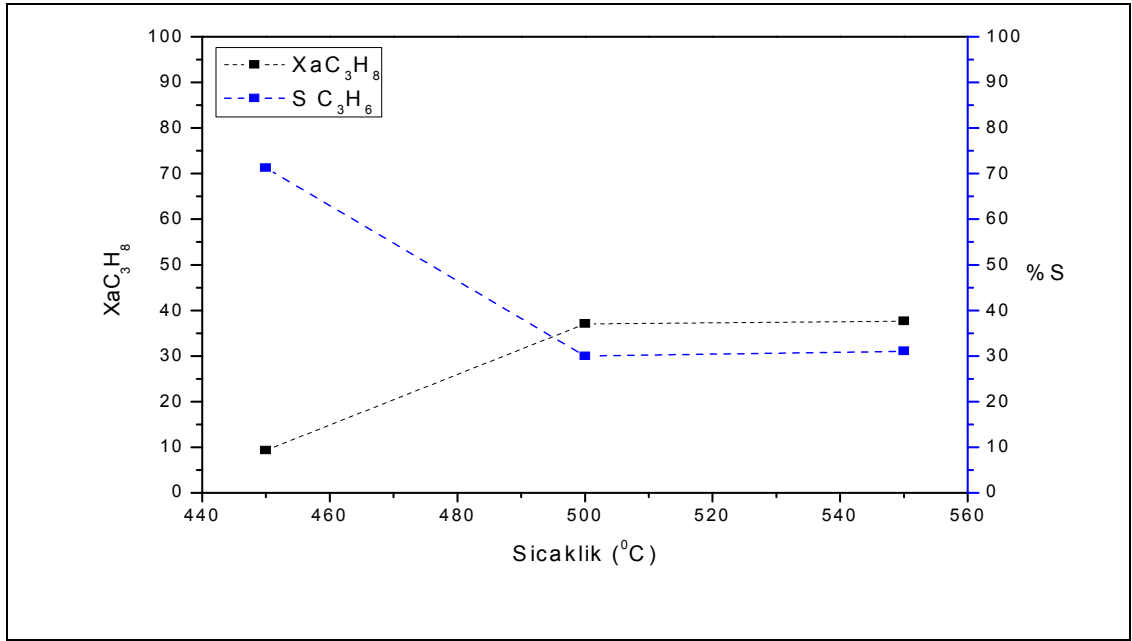
Katalizör	Dönüşüm (% X)			Seçimlilik (%S)						Verim (%Y)
	T (°C)	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	C ₃ H ₆
% 5 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄	450	4,7	3,2	72,7	1,3	0	2,0	6,2	17,8	3,4
	500	14,1	29,1	64,9	0,6	0,3	1,1	12,8	20,3	9,1
	550	40,5	100	36,7	0,20	0,6	0,5	34,2	27,8	14,9
%10 V ₂ O ₅ / MgAl ₂ O ₄	450	9,3	19,9	71,2	1,0	0	1,8	9,0	17,1	6,6
	500	37,1	100	30,0	0,2	0,2	0,5	38,0	31,1	11,1
	550	37,6	100	31,1	0,2	0,3	0,5	36,3	31,6	11,7
%15 V ₂ O ₅ / MgAl ₂ O ₄	450	25,0	53,3	30,4	0,5	0,1	0,9	43,2	24,9	7,6
	500	32,8	89,4	28,1	0,1	0,2	0,2	37,9	33,6	9,2
	550	37,5	100	28,2	0,2	0,4	0,5	36,8	33,9	10,6
%20 V ₂ O ₅ / MgAl ₂ O ₄	450	9,4	19,3	62,6	0,9	0	1,3	13,4	21,9	5,9
	500	36,1	98,4	24,7	0,2	0,2	0,3	41,5	33,0	8,9
	550	38,5	100	26,9	0,2	0,5	0,4	38,5	33,5	10,4

Tablo 4.6: V₂O₅/MgAl₂O₄ Katalizörlerinin Dönüşüm Seçimlilik Verim Sonuçları.

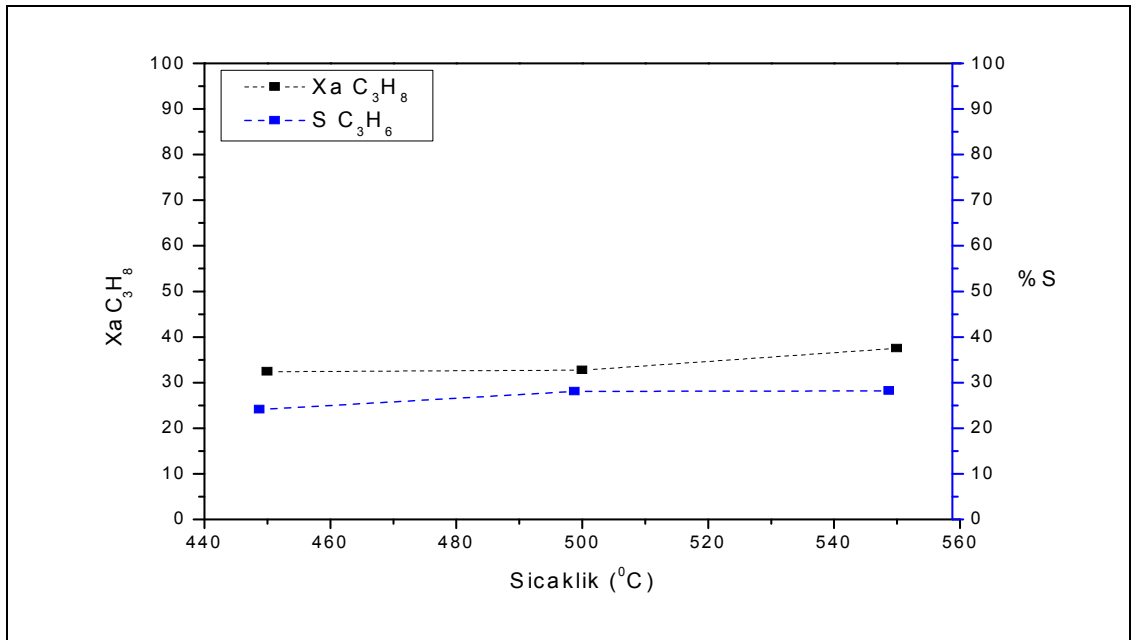
Tablo 4.6'da $MgAl_2O_4$ destek maddesi üzerine %5-10-15-20 oranlarında V_2O_5 yüklemesi yapılmış katalizörlerin 450-500-550 °C'de katalitik aktiviteleri gösterilmiştir. Her bir katalizörün; propan(C_3H_8), oksijen(O_2) dönüşümleri, propilen(C_3H_6), etan(C_2H_6), etilen(C_2H_4), metan(CH_4), karbondioksit(CO_2), karbonmonoksit(CO) seçimliliği ve verimleri incelenmiştir. Tabloda görüldüğü üzere; %5'lik V_2O_5 katalizöründe en yüksek dönüşüm 550 °C'de görülmüştür. Oksijen dönüşümlerinde 550 °C'de hepsinde %100 dönüşüm elde edilmiştir. Bu durum oksijenin tamamen tükendiğinin göstergesidir. Seçimlilik açısından incelendiğinde ise en yüksek seçimliliğe %5'lik $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizöründe 550 °C'de ulaşılmıştır. %15 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizöründe 450 °C'de CO_2 seçimliliği % 43,2 değerine ulaşmıştır. En yüksek verim ise %5 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizörünün 550 °C'deki katalitik aktivite denemesinde görülmüştür.



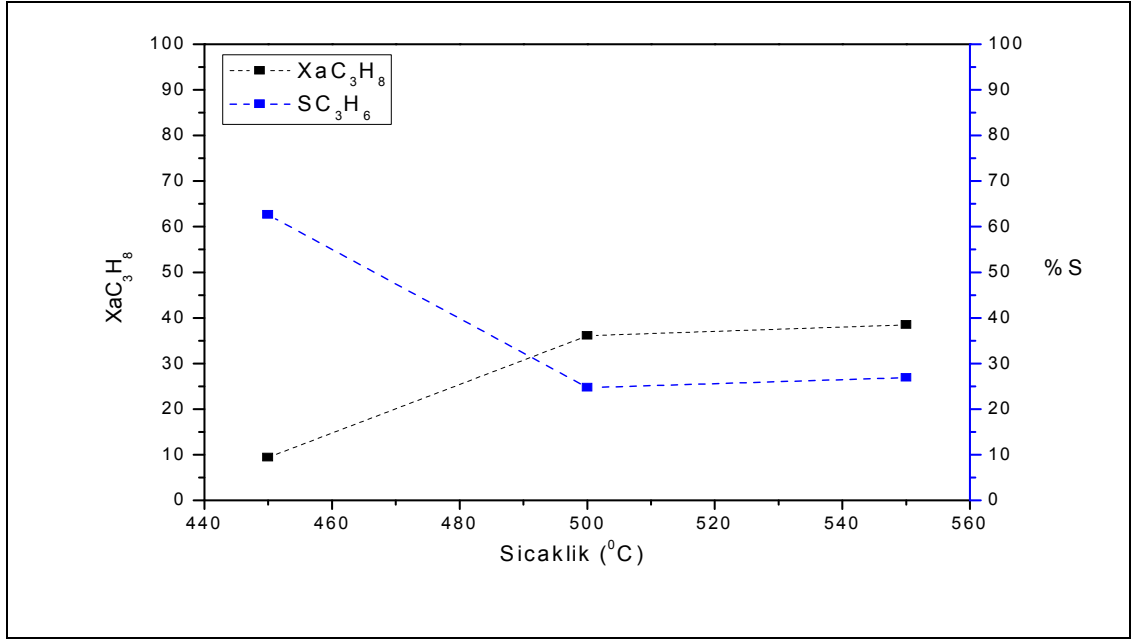
Şekil 4.36: %5 $V_2O_5 / MgAl_2O_4$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.37: %10 V₂O₅/MgAl₂O₄ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.38: %15 V₂O₅/MgAl₂O₄ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.

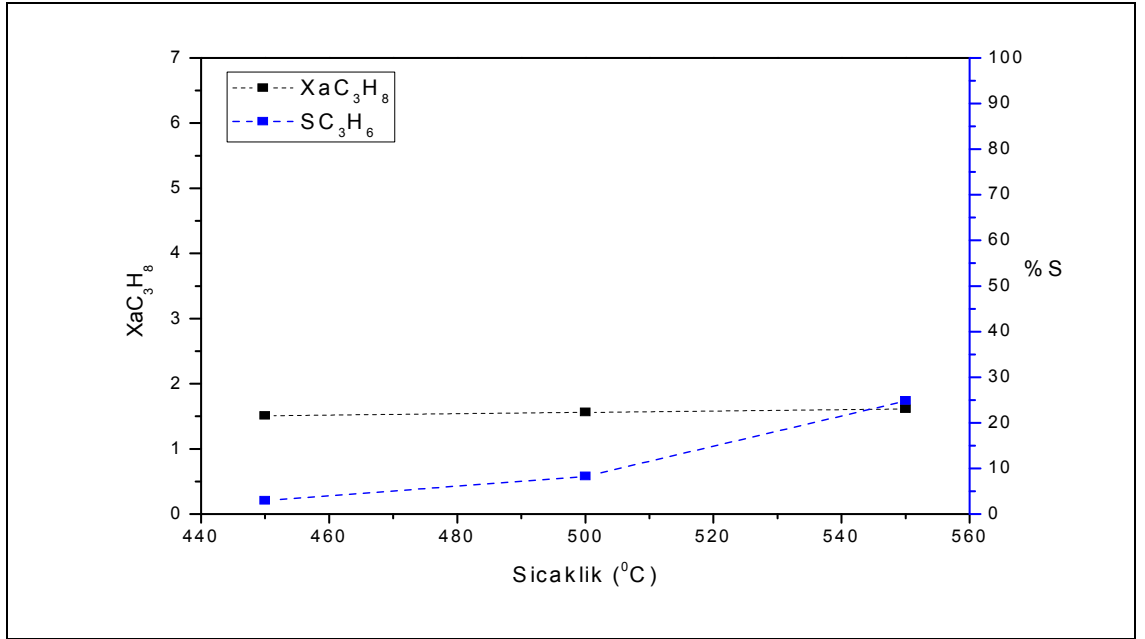


Şekil 4.39: %20 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.

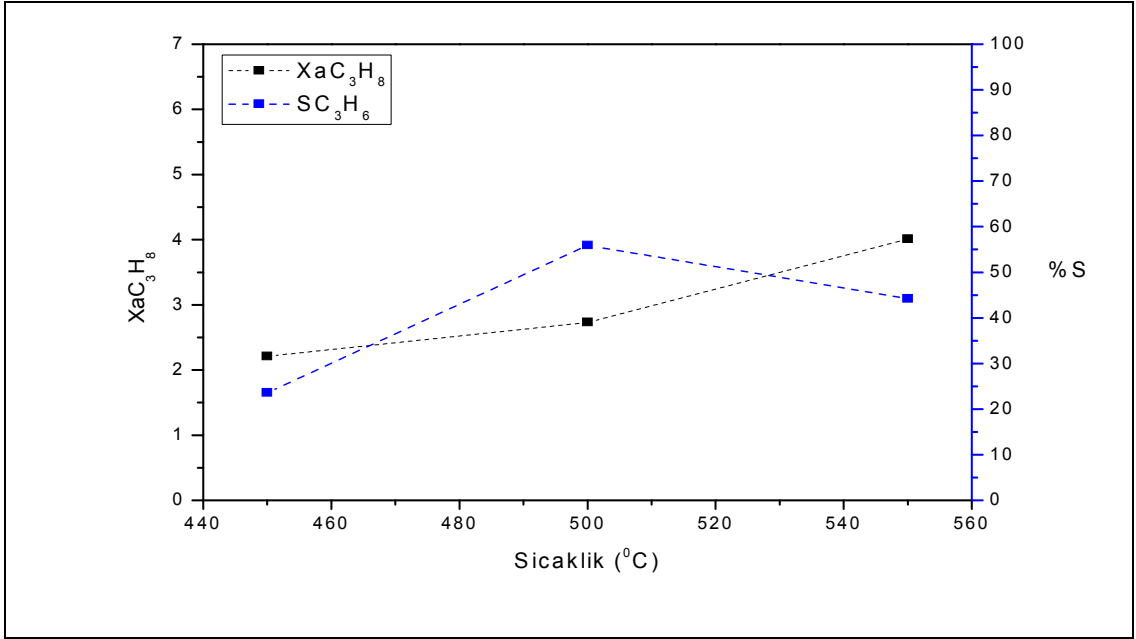
Tablo 4.7: V₂O₅ %3 K₂O /MgAl₂O₄ Katalizörlerinin Dönüşüm Seçimlilik Verim Sonuçları.

Katalizör	Dönüşüm (% X)			Seçimlilik (%S)						Verim (%Y)
	T (°C)	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	C ₃ H ₆
% 5 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O /MgAl ₂ O ₄	450	1,5	69,2	2,9	5,6	0	15,0	29,3	52,7	0,04
	500	1,6	69,2	8,3	5,4	0	9,0	24,8	52,5	0,13
	550	1,6	8,3	24,8	5,1	4,8	8,5	35,7	20,9	0,40
%10 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O /MgAl ₂ O ₄	450	2,2	4,9	23,7	3,9	0	6,6	19,5	46,3	0,52
	500	2,7	9,0	55,9	3,2	0	5,5	19,8	15,5	1,51
	550	4,0	15,2	44,2	2,1	1,2	3,0	31,9	17,7	1,77
%15 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O /MgAl ₂ O ₄	450	1,3	0,9	13,4	6,5	0	10,9	27,3	41,9	0,17
	500	1,6	2,8	35,0	5,5	0	9,2	23,1	27,2	0,56
	550	3,6	7,3	48,0	2,3	1,0	4,1	15,2	29,4	1,73
%20 V ₂ O ₅ %3 K ₂ O /MgAl ₂ O ₄	450	1,0	0,5	17,4	8,4	0	12,5	28,8	33,4	0,17
	500	2,2	1,5	27,7	4,1	0	5,6	19,0	43,8	0,61
	550	3,4	5,5	53,1	2,4	0,8	3,6	24,5	15,5	1,80

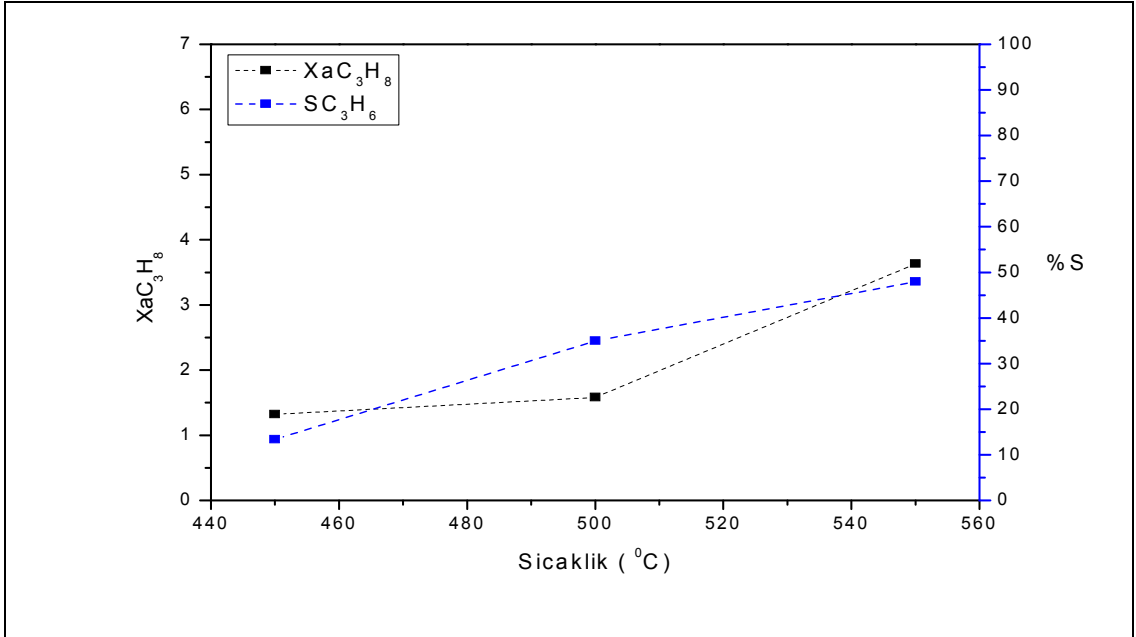
Tablo 4.7'da $MgAl_2O_4$ destek maddesi üzerine %5-10-15-20 oranlarında V_2O_5 yüklemesi yapılmış ve promotor olarak % K_2O maddesinin kullanıldığı katalizörlerin 450- 500-550 $^{\circ}C$ 'de katalitik aktiviteleri gösterilmiştir. Her bir katalizörün; propan (C_3H_8), oksijen(O_2) dönüşümleri, propilen(C_3H_6), etan(C_2H_6), etilen(C_2H_4), metan (CH_4), karbondioksit(CO_2) karbonmonoksit(CO) seçimliliği ve verimleri incelenmiştir. Tablo 4.4'de görüldüğü üzere; en yüksek propan dönüşümü %10 V_2O_5 % 3 K_2O / $MgAl_2O_4$ katalizöründe elde edilmiştir. Buna karşın oksijen dönüşümü en yüksek değere %5 V_2O_5 % 3 K_2O / $MgAl_2O_4$ katalizöründe gözlemlenmiştir. Benzer şekilde propilen seçimliliği maksimum değerine %10 V_2O_5 % 3 K_2O / $MgAl_2O_4$ katalizöründe ulaşmıştır. Tablo verim bakımından incelendiğinde ise en yüksek verime %20 V_2O_5 % 3 K_2O / $MgAl_2O_4$ katalizörü sahip olmuştur.



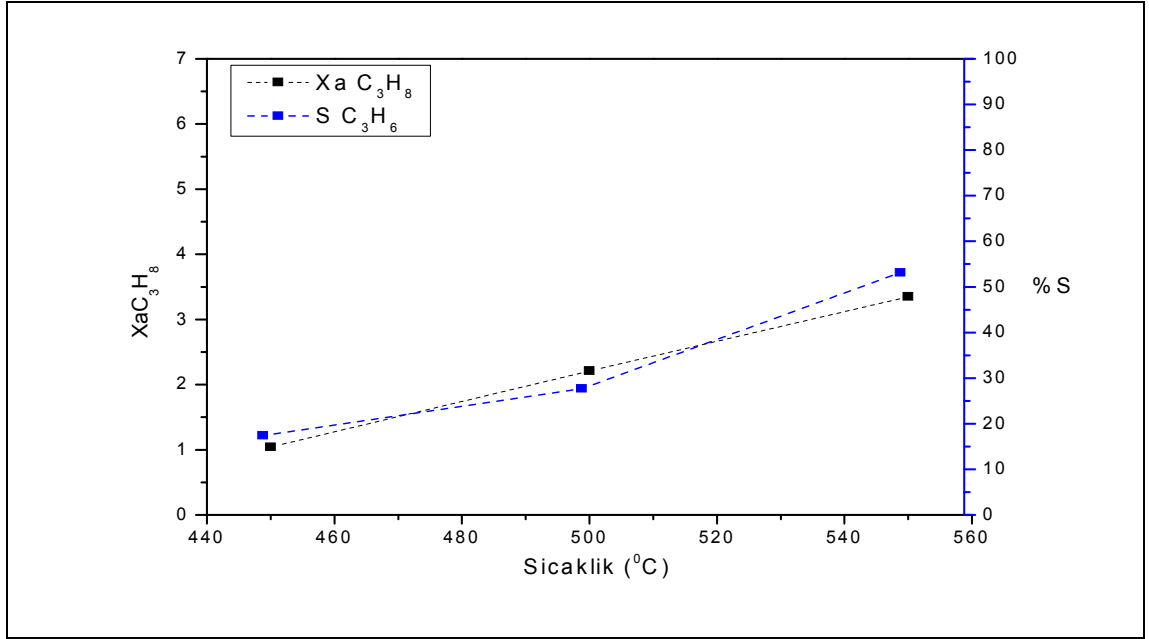
Şekil 4.40: %5 V_2O_5 %3 K_2O / $MgAl_2O_4$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.41: %10 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.42: %15 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.

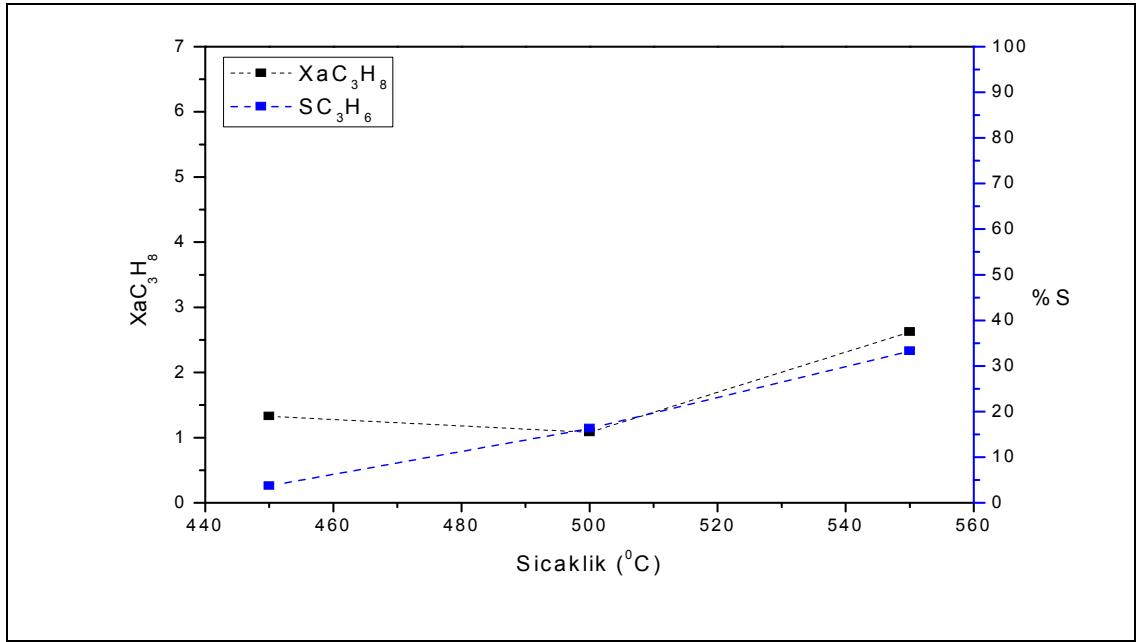


Şekil 4.43: %20 V₂O₅ %3 K₂O/MgAl₂O₄ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.

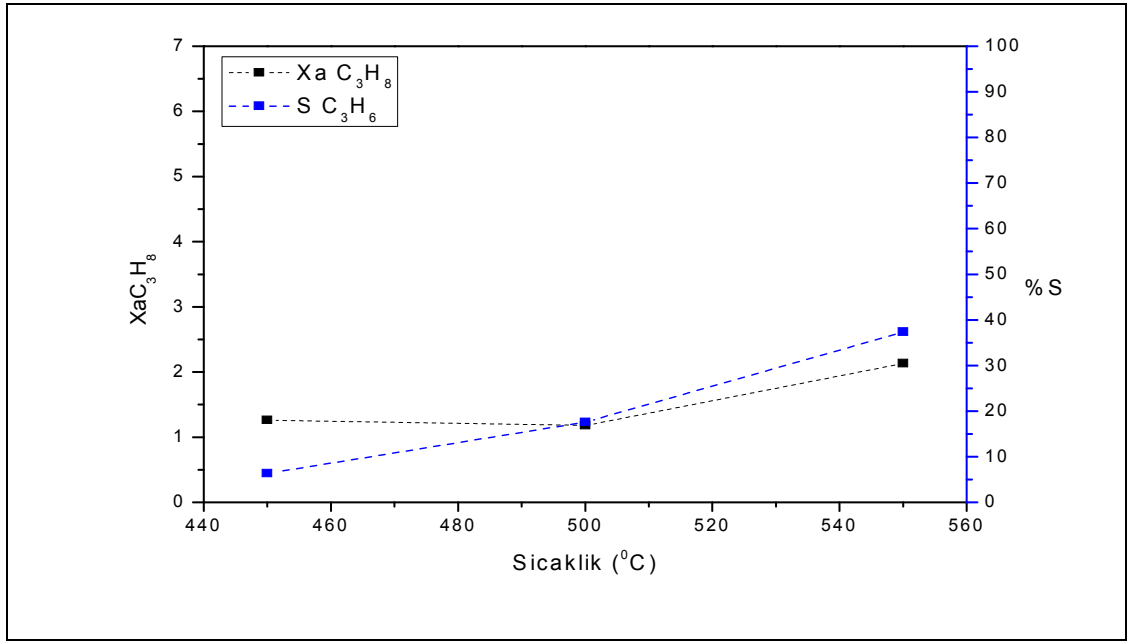
Tablo 4.8: Lantan Molibdatlı katalizörlerin katalitik aktivite dönüşüm seçimlilik verim sonuçları.

Katalizör	Dönüşüm (% X)			Seçimlilik (%S)						Verim (%Y)
	T (°C)	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	C ₃ H ₆
La ₂ Mo ₂ O ₉	450	1,3	3,4	3,7	6,0	0	9,7	43,7	36,9	0,05
	500	1,1	4,2	16,3	8,7	1,4	14,8	20,7	38,2	0,18
	550	2,6	3,3	33,2	3,1	6,0	6,6	22,2	28,8	0,86
NiLa ₂ Mo ₂ O ₉	450	1,3	0,6	6,4	7,6	0	12,4	35,8	37,8	0,08
	500	1,2	1,3	17,6	7,3	1,3	12,0	27,3	34,6	0,21
	550	2,1	2,2	37,3	4,0	5,9	8,0	12,7	32,0	0,78
MgLa ₂ Mo ₂ O ₉	450	1,2	0,5	4,7	7,7	0	13,4	24,2	50,1	0,06
	500	1,1	0,8	13,8	8,1	0	13,3	21,0	43,7	0,15
	550	1,6	1,1	35,1	3,9	5,4	6,3	19,5	29,8	0,56
CuLa ₂ Mo ₂ O ₉	450	1,4	4,5	17,0	5,1	0	7,8	50,0	20,1	0,24
	500	2,6	9,7	22,6	4,0	1,0	7,1	49,6	15,7	0,58
	550	6,3	16,9	18,1	1,4	1,8	2,8	71,7	4,3	1,14

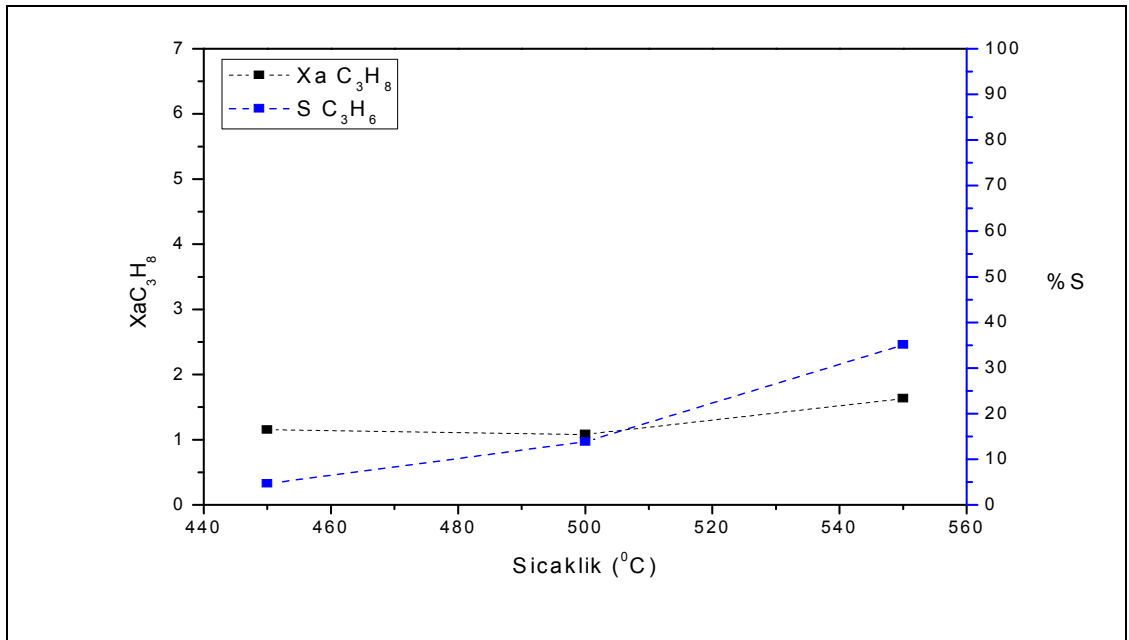
Tablo 4.8'de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörü ve % 15 Ni-Cu-Mg yüklemesi yapılmış Lamox katalizörlerinin 450-500-550 °C'de katalitik aktiviteleri gösterilmiştir. Her bir katalizörün; propan(C_3H_8) , oksijen(O_2) dönüşümleri, propilen(C_3H_6) , etan(C_2H_6), etilen(C_2H_4), metan(CH_4), karbondioksit(CO_2), karbonmonoksit(CO) seçimliliği ve verimleri incelenmiştir. Tabloda görüldüğü üzere; en yüksek propan dönüşümü $\text{NiLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizöründe 550 °C'de elde edilmiştir. Oksijen dönüşümü incelendiğinde ise, 550 °C'de $\text{CuLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizörünün % 16,9 değerine ulaştığı görülmektedir. Propine seçimliliğine bakıldığında, propan dönüşümüne paralel olarak en yüksek değere $\text{NiLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizöründe 550 °C'de ulaşıldığı görülmektedir. Etilen seçimliliğinde $\text{MgLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizöründe 450 °C ve 500 °C'de sıfır değerleri elde edilmiştir. Genel olarak verimler çok düşük olmakla beraber, en yüksek verim 550 °C'de Lamox katalizöründe elde edilmiştir.



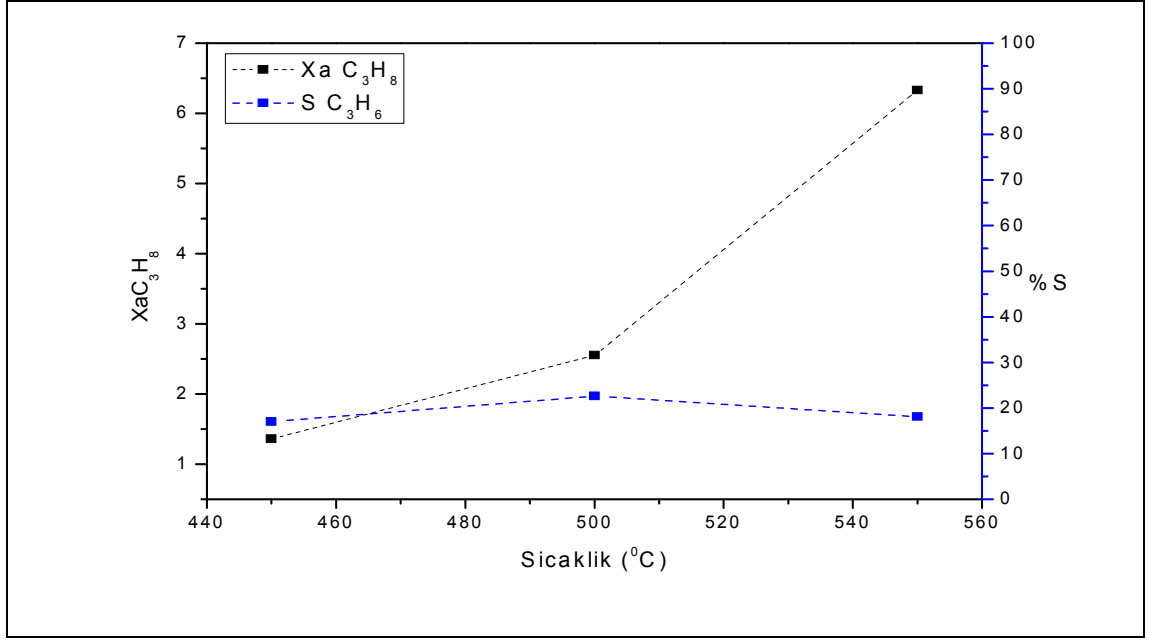
Şekil 4.44: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.45: $NiLa_2Mo_2O_9$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.46: $MgLa_2Mo_2O_9$ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.



Şekil 4.47: CuLa₂Mo₂O₉ Katalizörüne Sıcaklık Etkisi.

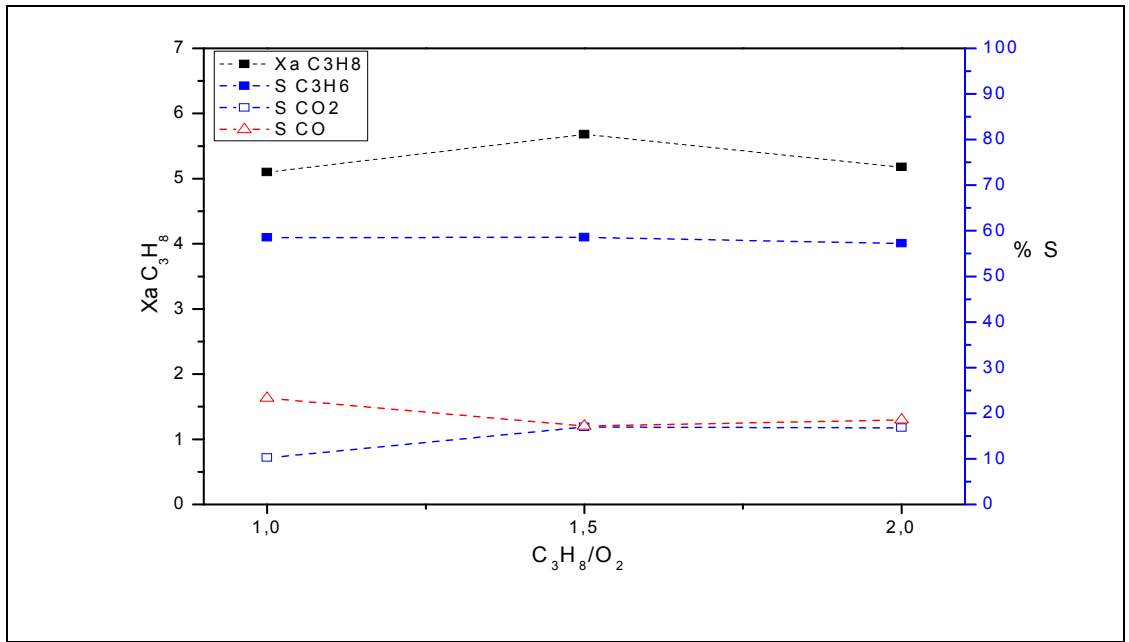
4.6.2. Besleme Etkisi

Katalitik aktiviteye besleme etkisini test etmek amacıyla her bir katalizör için en yüksek verim ve sıcaklık değeri tespit edilmiştir. Reaksiyonlarda ağırlıkça % 5 MoO₃/MgAl₂O₄ ve %5 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörleri kullanılmıştır. Reaksiyon 550 °C'de gerçekleştirilip, reaksiyon koşulları C₃H₈/O₂=1/1, C₃H₈/O₂=1,5/1 ve C₃H₈/O₂=2/1 oranlarında, 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir.

Katalizör	Dönüşüm (% X)			Seçimlilik (% S)						Verim (%Y)
	T (°C)	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	C ₃ H ₆
%5 MoO ₃ /MgAl ₂ O ₄ C ₃ H ₈ /O ₂ =1/1	550	5,1	10,3	58,5	1,7	3,0	3,2	10,2	23,3	2,98
%5 MoO ₃ / MgAl ₂ O ₄ C ₃ H ₈ / O ₂ =1,5/1	550	5,7	19,3	58,6	1,5	3,4	2,3	17,0	17,2	3,34
%5 MoO ₃ / MgAl ₂ O ₄ C ₃ H ₈ / O ₂ =2/1	550	5,2	21,7	57,2	1,6	3,2	2,7	16,8	18,6	2,97

Tablo 4.9: % 5 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörüne farklı besleme miktarlarını etkisi.

Tablo 4.9'da % 5 MoO₃/MgAl₂O₄ katalizörüne farklı besleme miktarları etkisi incelenmiştir. Katalizörün; sabit sıcaklıkta propan(C₃H₈) , oksijen(O₂) dönüşümleri, propilen(C₃H₆), etan(C₂H₆), etilen(C₂H₄), metan(CH₄), karbondioksit(CO₂), karbonmonoksit(CO) seçimliliği ve verimleri incelenmiştir. Tabloda görüldüğü üzere; C₃H₈/O₂=1,5/1 oranında; C₃H₈ dönüşümü, C₃H₆, CO₂ seçimliliği artmış bunlara paralel olarak verim artmıştır. C₃H₈/O₂=2/1 oranında tutulduğu zaman C₃H₈/O₂=1/1 oranına göre; C₃H₈, O₂ dönüşümü artış göstermesine rağmen , seçimlilikler ve verim değeri azalmıştır.

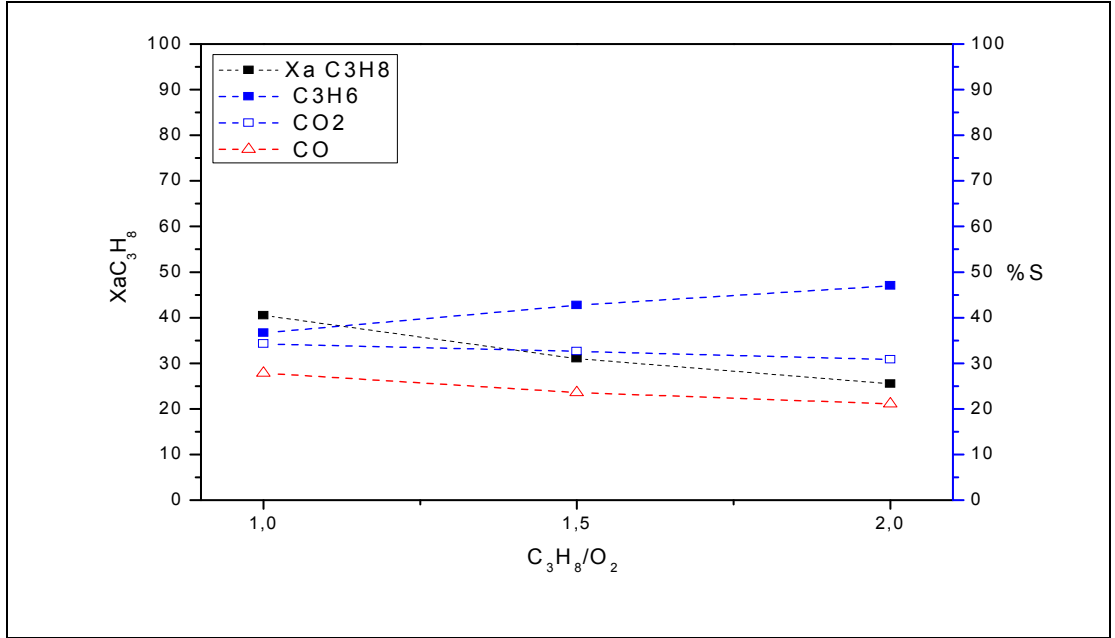


Şekil 4.48:%5 MoO₃/MgAl₂O₄ Katalizörüne Farklı Besleme Oranları Etkisi

Tablo 4.10: % 5 V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörüne farklı besleme miktarları etkisi.

Dönüşüm (% X)				Seçimlilik (%S)						Verim (%Y)
Katalizör	T (°C)	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	C ₃ H ₆
%5 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ C ₃ H ₈ / O ₂ =1/1	550	40,5	100	36,7	0,2	0,6	0,5	34,2	27,8	14,86
%5 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ C ₃ H ₈ / O ₂ =1,5/1	550	31,1	100	42,7	0,2	0,5	0,4	32,6	23,6	13,28
%5 V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ C ₃ H ₈ / O ₂ =2/1	550	25,50	100	46,9	0,3	0,4	0,4	30,8	21,1	11,95

Tablo 4.10 'da % 5 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizörüne farklı besleme miktarları etkisi incelenmiştir. Katalizörün; sabit sıcaklıkta propan(C_3H_8) , oksijen(O_2) dönüşümleri, propilen(C_3H_6), etan(C_2H_6), etilen(C_2H_4), metan(CH_4), karbondioksit(CO_2), karbonmonoksit(CO) seçimliliği ve verimleri incelenmiştir. Tabloda görüldüğü üzere; $C_3H_8/O_2=1/1$ oranında; C_3H_8 dönüşümü, C_2H_4 , CO , CO_2 seçimlilikleri ve verim maksimum değerlerdedir. $C_3H_8/O_2=1,5/1$ oranında; C_3H_8 dönüşümü, CO , CO_2 seçimliliği ve verim azalma gösterirken, C_3H_6 seçimliliği artış göstermiştir. $C_3H_8/O_2=2/1$ oranında tutulduğu zaman ise C_3H_8 dönüşümü, CO , CO_2 seçimliliği ve verim azalırken C_3H_6 seçimliliği artmıştır.



Şekil 4.49: %5 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ Katalizörüne Farklı Besleme Oranları Etkisi.

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Propilen petrokimya sanayinde polipropilen ve akrilonitril grubu gibi birçok ürün için hammadde olabilen önemli bir olefindir. Propilen, buhar kraking ve direkt propanın dehidrojenasyonu yöntemleri ile elde edilebilir. Bu yöntemlerin büyük bir kısmı, propilenin proses yan ürünü olarak elde edilmesi veya düşük propilen verimi, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen üretim tekniklerinden dolayı yüksek enerji ihtiyacının olması, kok oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir. Katalitik seçici oksidasyon reaksiyonu olan propanın oksidatif dehidrojenasyonu (POD) ile propilen üretimi, araştırmacıların son yıllarda ilgisini çekmektedir. Ekzotermik olan POD reaksiyonu termodinamik olarak avantajlı ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Ancak, oksidasyon reaksiyonu sırasında istenmeyen ürünler, CO ve CO₂, oluşabilmekte ve propilen verimi azalmaktadır[25]. Bu amaçla uygun katalizörler sentezlenmiş, propan dönüşümü, propilen seçimliliği ve verimin yüksek değerlerde tutulması hedeflenmiştir.

Hazırlanan katalizörlerde MgAl₂O₄ destek maddesi sabit tutulmuş, destek üzerine farklı yüzdelerde MoO₃, V₂O₅ ve potasyum ilavesi yapılmış ve yapının farklılaşmasının propanın oksidatif dehidrojenasyonu üzerine etkisi test edilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonunda; fazların belirlenmesi için XRD, indirgenme davranışlarının incelenmesi için TPR, yüzey asiditesinin incelenmesi için NH₃-TPD ve yüzey alanı tespiti için BET yöntemleri kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon performansları el yapımı bir reaktör sistemine bağlı GC vasıtası ile incelenmiştir.

Bunlara ek olarak; La₂Mo₂O₉ katalizörü sentezlenmiş, bu katalizör üzerine belli oranda Ni-Cu-Mg yüklemesi yapılmıştır, yapıya Ni-Cu-Mg yüklemesinin propanın oksidatif dehidrojenasyonu üzerine etkisi analiz edilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonunda; fazların belirlenmesi için XRD, yapıdaki ağırlık kaybının tespiti için TGA yöntemleri kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon performansları yukarıda bahsedilen sistemdeki gibi yapılmıştır.

5.1. MoO₃/MgAl₂O₄ VE V₂O₅/MgAl₂O₄ KATALİZÖRLERİNİN ANALİZ SONUÇLARI

Şekil 4.1, 4.2, 4.3'de görüldüğü üzere XRD sonuçları katalizörlerin başarıyla sentezlendiğini ortaya koymaktadır. Literatür ile karşılaştırma yapıldığında, MgAl₂O₄ destek maddesinin başarıyla sentezlendiği görülmektedir. Bu destek maddesi üzerine yapılan MoO₃ ve V₂O₅ yüklemesinin elde edilen piklerde açıkça görülmesi, yapıda MoO₃ kristal yapısının ve V₂O₅ kristal yapısının elde edildiğinin kanıtıdır. Bu durum ise; MoO₃/MgAl₂O₄ ve V₂O₅/MgAl₂O₄ katalizörlerinin başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir.

TPR sonuçlarına bakıldığında ise, literatürde Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴ indirgemesinin 600-800° C'lerde ve Mo⁺⁴ → Mo⁰ tepkimesinin ise 840-910 °C'lerde gerçekleştiği belirtilmiştir. Tablo 4.1'de görüldüğü üzere sentezlenen katalizörlerin indirgeme sıcaklıkları literatüre paralel sıcaklıklardadır. Bu durum sentezlenen katalizörlerde Mo⁺⁶ fazından Mo⁰ fazına geçişin başarıyla sağlandığının ve MoO₃ fazının varlığının göstergesidir. Literatürde V⁺⁵ → V⁺³ indirgemesinin 690-720 °C'lerde gerçekleştiği belirtilmiştir. Tablo 4.1'e bakıldığında benzer sıcaklık aralığında indirgeme gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum sentezlenen katalizörlerde V⁺⁵ fazından V⁺³ fazına başarıyla geçildiğinin göstergesidir. Genel olarak TPR sonuçlarında; molibden esaslı katalizörler ile vanadyum esaslı katalizörlerin indirgeme sıcaklıkları kıyaslandığında vanadyumların daha düşük olduğu görülür. Ancak %10'luk katalizörlerden vanadyumlu olanların indirgeme sıcaklığı düşükken, % 20'lik vanadyumlu katalizörlerde daha yüksek sıcaklıklar elde edilmiş ve tek pike rastlanmıştır. Bu durum muhtemelen yüksek oranda V₂O₅ yüklemesiyle amorf yapılarla kıyasla kristal V₂O₅ yapılarının arttığını göstermektedir. Potasyum ilave edilmiş katalizörlerde ise birinci indirgeme tepeleri daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu sonuç beklenen bir sonuçtur. Alkali potasyum V₂O₅ siteleriyle etkileşeceği için indirgenebilirliklerini azaltmıştır.

Yüzey asiditesi analizlerinde; hem MoO₃ katkılı hem de V₂O₅ katkılı katalizörlerde zayıf ve kuvvetli asitlik piklerinin içiçe girmiştir. Potasyum ilavesiyle zayıf ve kuvvetli asitlik piklerinin ayrıştığı gözlemlenmiştir. Ayrıca NH₃ desorpsiyonu düşük

sıcaklıklarda daha keskin pik vermiştir. Potasyum ilavesi MoO_3 veya V_2O_5 stokiometrik miktarından az olduğu için potasyum asit siteleri kısmen bloke etmiş ve düşük sıcaklıkta daha kolay desorpsiyona neden olmuştur.

$\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörlerinin yüzey alanları testleri BET cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarımızda sentezlenen destek maddesi MgAl_2O_4 'ün yüzey alanı $63,0 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur. Test edilen katalizörler içerisinde en büyük yüzey alana sahip katalizör $77,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ile %10 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ olmuştur. Fakat bu katalizöre potasyum ilavesi ile yüzey alanı $57,7 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine düşmüştür. Tek destekte çok düşük olan yüzey alanının V_2O_5 ilavesiyle artmasının muhtemel sebebi V_2O_5 'in kendi morfolojisinde oluşabilecek küçük gözeneklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde diğer katalizörlerde de yapıya potasyum katılması ile birlikte yüzey alanında düşüş gözlemlenmiştir. Potasyum ilavesinin gözenekleri kısmen tıkama eğilimi olduğundan bu beklenen bir sonuç olmuştur.

Katalizörlerin katalitik aktiviteleri incelenirken sıcaklık etkisi ve besleme etkisi incelenmiştir. Her bir katalizörün propan dönüşümü, propilen seçimliliği ve verimi incelenmiştir. MoO_3 esaslı katalizörlerde molibden oranının artışı propan dönüşümünü çok fazla etkilememiştir fakat potasyum ilavesiyle dönüşümde azalma meydana gelmiştir. Benzer durum V_2O_5 esaslı katalizörlerde görülmüştür. Fakat MoO_3 ve V_2O_5 esaslı katalizörlerde propan dönüşümü daha yüksek olmuştur. Ayrıca MoO_3 katalizörlerde CH_4 seçimliliği V_2O_5 'e kıyasla daha yüksek olmuştur. Bu durum MoO_3 katalizörlerin propilenin dışında krakingle CH_4 oluşturma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Potasyum ilavesiyle her iki tip katalizörde propilen seçimliliğinin azalması kısmen metan ve karbon dioksit seçimliliğinin artışı muhtemelen yüzeyde oluşan potasyum molibdat yapılarının seçimliliği azalttığını göstermektedir.

Katalizörlerin katalitik aktiviteleri üzerine sıcaklık etkisi incelenmek üzere, toplam besleme hızı değişmeyecek şekilde $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2=1/1$ oranında $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de en yüksek propan dönüşümüne %15 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizöründe, en yüksek propilen seçimliliğine % 5 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizöründe, en yüksek verime ise % 15 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizöründe ulaşılmıştır. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de en yüksek propan dönüşümü % 10 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$

katalizöründe, en yüksek propilen seçimlilik % 5 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizöründe ve en yüksek verim % 10 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizöründe elde edilmiştir. 550 °C'de en yüksek propan dönüşümüne % 5 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizöründe, en yüksek propilen seçimliliğine % 20 $MoO_3/MgAl_2O_4$ katalizöründe, en yüksek verime ise % 5 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizöründe ulaşılmıştır. Sonuçlar; aynı sıcaklıkta en yüksek dönüşüm ile en yüksek verim değerlerine aynı katalizörde ulaşıldığını göstermektedir. Ek olarak; $MoO_3/MgAl_2O_4$ ve MoO_3 %3 $K_2O/MgAl_2O_4$ katalizörlerinin genel olarak 550 °C'de diğer sıcaklıklara oranla en yüksek dönüşüm, seçimlilik ve verim değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, $MoO_3/MgAl_2O_4$ katalizörlerinin yüksek sıcaklıkta daha iyi katalitik aktivite performansı gösterdiğinin kanıtıdır.

Katalizörlerin katalitik aktiviteleri üzerine besleme oranı etkisi incelenmek üzere, % 5 $MoO_3/MgAl_2O_4$ ve %5 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizörlerinde, toplam besleme hızı değişmeyecek şekilde $C_3H_8/O_2=1/1$, 1,5/1, 2/1 oranlarında 550 °C sabit sıcaklıkta çalışıldığında; en yüksek propan dönüşümüne %5 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizöründe $C_3H_8/O_2=1/1$ beslemesinde, en yüksek propilen seçimliliğine % 5 $MoO_3/MgAl_2O_4$ katalizöründe $C_3H_8/O_2=1,5/1$ beslemesinde, en yüksek verime %5 $V_2O_5/MgAl_2O_4$ katalizöründe $C_3H_8/O_2=1/1$ beslemesinde ulaşılmıştır. Tablo 4.9, 4.10 incelendiğinde, katalizörlerin dönüşüm, seçimlilik ve verim değerlerinin $C_3H_8/O_2=1/1$ beslemesine göre, $C_3H_8/O_2=1,5/1$ beslemesinde arttığı fakat $C_3H_8/O_2=2/1$ oranındaki beslemede azaldığı görülmektedir. Bu durum; $C_3H_8/O_2=2/1$ oranındaki beslemede, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksijen miktarının yetersiz kalması ile açıklanabilir.

5.2. $La_2Mo_2O_9$ VE Cu-Ni- $MgLa_2Mo_2O_9$ KATALİZÖRLERİNİN ANALİZ SONUÇLARI

Şekil 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'de katalizörlerin XRD sonuçları görüldüğü üzere, katalizörler başarıyla sentezlenmiştir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, $La_2Mo_2O_9$ katalizörü başarıyla sentezlenmiştir. $La_2Mo_2O_9$ katalizörü üzerine Ni, Mg, Cu yüklemeleri yapılmış ve elde edilen piklerden $CuLa_2Mo_2O_9$, $NiLa_2Mo_2O_9$ ve $MgLa_2Mo_2O_9$ yapılarının elde edildiği düşünülmektedir.

Şekil 4.24, 4.25, 4.26, 4.27’de katalizörlerin termal davranışları incelendiğinde, ekzotermik piklere rastlanmıştır ve yapıda α fazdan β fazına geçiş başarıyla sağlanmıştır.

Bu kısımda tek başına $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ve Cu-Ni- Mg ilaveli $\text{La}_2\text{MO}_2\text{O}_9$ sentezlenmeye çalışılmış, oksijen iletken $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ yapısının katalitik aktivitesi ve Cu, Ni, Mg ilave edilerek karışık iletkenlik kazandırılan katalizörlerde katalitik aktivite incelenmiştir. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizöründe sıcaklığın artışı ile propilen seçimliliğinde artış gözlemlenmiştir. Propan dönüşümünün düşük olmasına rağmen bu artış sıcaklığın artışı ile propilen desorpsiyonunun arttığı ve ileri yanmaya gitmediğinin göstergesidir. Cu, Ni ve Mg ilavesiyle sadece Cu ilavesi durumunda propan dönüşümünün kısmen arttığı gözlemlenmiştir.

Katalizörlerin katalitik aktiviteleri üzerine sıcaklık etkisi incelenmek üzere, toplam besleme hızı değişmeyecek şekilde $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2=1/1$ oranında 450 °C ve 500 °C’de en yüksek propan dönüşümüne, en yüksek propilen seçimliliğine, en yüksek verime $\text{CuLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizöründe ulaşılmıştır. 550 °C’de en yüksek propan dönüşümü $\text{CuLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizöründe, en yüksek propilen seçimliliği $\text{NiLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizöründe, en yüksek verim ise $\text{CuLa}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ katalizöründe elde edilmiştir.

Son olarak; hazırlanan bütün katalizörlerin katalitik aktiviteleri incelendiğinde; en yüksek propan dönüşümüne % 40,5 değeri ile 550 °C’de %5 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizöründe, en yüksek propilen seçimliliğine % 72,7 değeri ile 450 °C’de %5 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizöründe, en yüksek verime ise yine 550 °C’de %5 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizöründe ulaşılmıştır. Yapılan çalışmalar içerisinde propanın dehidrojenasyonu için en uygun katalizörün %5 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörü olduğu kanısına varılabilir. Katalizörlere alkali ilavesinin yüzey alanı ve katalitik aktiviteyi arttırması beklenirken literatürün aksine azaltma eğiliminde olması, seçilen MgAl_2O_4 destek maddesinin etkisi ve yüzeydeki gözenekliliğin kısmen azalmasının bir göstergesidir.

KAYNAKLAR

- [1]. Khodakov A., Yang J., Su S., Iglesia E., Bell A.T., 1998, Structure and properties of vanadium oxide–zirconia catalysts for propane oxidative dehydrogenation, *Journal of catalysis*, 177, 343–351.
- [2]. Bettahar M.M., Kostentın G., Savary L. Lavelley L.C., 1996, On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts, *Applied catalysis a: general*, 145, 1-48.
- [3]. Devlet Planlama Teşkilatı, 9. Kalkınma planı, Kimya sanayi özeli ihtisas komisyonu raporu (Petrokimya), 2008, Ankara.
- [4]. Vizyon 2023, Teknoloji öngörü projesi, Kimya paneli raporu, Temmuz 2003, TÜBİTAK, Ankara.
- [5]. http://www.petkim.com.tr/UserFiles/file/Basin/PetkimYasamDergisi/petkim_yasam_dergisi4.pdf, [20 Kasım 2014].
- [6]. <http://www.uhde.eu/competence/technologies/gas>.
- [7]. Marchetti J.M, Miguel V.U, Errazu A.F.,2007, Possible methods for biodiesel production, *Renewable and sustainable energy reviews*, 11, 1300-1311.
- [8]. Şenol, N., 2010, Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [9]. Koç, S.N., 1997, Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10]. M. A. Fox, and M. T Dulay, 1993, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical reviews*, 93, 341-357.
- [11]. Sayılkan F., 2007, *Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi Ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Katalizörler Ve Türkiye Sanayisinde Katalizör Kullanımlarının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [12]. Gültekin S., 2005, *Katalizörler Ve Türkiye Sanayisinde Katalizör Kullanımlarının Araştırılması*, Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.
- [13]. Cengiz T., 2010, *Bazı Nano Boyutlu Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Bu Katalizör Sisteminde Transesterleşme Tepkimesinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14]. Sweierkosz B. G.,2000, Thirty years in selective oxidation on oxides: what have we learned?, *Topics in catalysis*,11/12, 23–42.

- [15]. Koç S. N., 2002, *Propan'ın Seçimli Oksidatif Dehidrogenasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [16]. Grazybowska B. , Mekks P., Grabowski R. Wcislo K. Barbaux Y., Gengembre L., 1994, *Studies in surface science and catalysis*, 82, 151.
- [17]. Bond G.C, Brükman, 1981, *Faraday discussions of the chemical society*,72, 235.
- [18]. Albonetti S., Caaavanı F., Trifiro F. 1996, *Catalysis review*, 38,413.
- [19].Pektim Petrokimya Holding A.Ş., 2006, “2006 faaliyet raporu” http://www.petkim.com.tr/Petkim/pdf/yillik_rapor/PETKIMYILLIKRAPOR2006.pdf.
- [20]. Megep, 2009, *Kimya Teknolojisi Propilen Türevleri Ve Prosesleri*, Ankara.
- [21]. Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G. ve Seaborg, G.T.,1982, Encyclopedia of chemical technology 3rd ed. ,*John Wiley and Sons Inc.*, New York, 228-246.
- [22]. Devlet Planlama Teşkilatı, 2001, *Sekizinci beş yıllık kalkınma planı petrokimya sanayi özel ihtisas komisyonu raporu*, DPT: 2563. ÖİK: 579, Ankara, 98-124.
- [23]. Pirngruber G.B, 1999, Doktora Tezi, Twente Üniversitesi.
- [24]. S. N. Koç, G. Gurdag, S. Geissler, M. Muhler, 2004 , Effect of nickel, lanthanum, and yttrium addition to magnesium molybdate catalyst on the catalytic activity for oxidative dehydrogenation of propane, *Industrial engineering chemistry research*, 43, 2376-2381.
- [25]. Leon M. A. D., Sontos C. D. L., Latronica L., Cesia A. M, Volzone C., Costiglioni J., Sergio M., 2014, Catalytic activite at low temperature in oxidative dehydrogenation of propane with Cr- Al pillared clay, *Chemical engineering journal*, unprinted edition
- [26]. Yaşyerli S. , Aktaş Ö., 2012, Propanın oksidatif dehidrojenasyonu için doğrudan sentez ve emdirme yöntemleriyle hazırlanmış mcf destekli V-Mo-Nb katalizörleri, *Journal of the faculty of engineering and architecture of gazi university*, 49-58.
- [27]. Patel D., Anderson P. J., Kung H. H., 1990, *Journal of catalysis*, 125,132.
- [28]. Hen D. S., Soenen V., Volta J. C., 1990, *Journal of catalysis*, 123,417.
- [29]. Swierkosz B. G, 1997, *Applied catalysis a: general*, 157,409.
- [30]. Delmon B., Froment G. F, 1996, *Catalysis review*, 38,69.
- [31]. Martha G., Arena F., Couccia S., Frusteri F., Parmaliana A.,2000, *Catalysis today*, 63,19.
- [32]. Kung H. H., Kung M. C., 1997, *Applied catalysis a: general*,157, 105.

- [33]. Meunier F. C., Yasmeeen A., Ross J. R. H., 1997, *Catalysis today*, 37,33.
- [34]. Stern D. L., Graselli R. K., 1997, Propane oxydehydrogenation over molybdate-based catalysts, *Journal of catalysis*, 167, 550-559.
- [35]. Cavani F., Ballarini N., Cericola A., 2007, Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: how far from commercial implementation?, *Catalysis today*, 113,131.
- [36]. Wang G., Wu W., Zhu X., Sun Y., Li C., Shan H., 2014, Effect of calcination temperature on isobutane dehydrogenation over Mo/ MgAl₂O₄ catalysts, *Catalysis communications*, 56, 119,122.
- [37]. Evans O. R., Bell A. T., Tilley T. D., 2004, Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia- based catalysts supported on high-surface-area mesoporous MgAl₂O₄, *Journal of catalysis*, 292, 300.
- [38]. Özdemir H., 2009, *Metanın Kısmi Oksidasyon Reaksiyonu İçin Nikel Esaslı Katalizörlerin Sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [39]. Bell A.T., Pak C., Tilley T.D., 2002, Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia–magnesia catalysts prepared by thermolysis of ov(otbu) in the presence of nanocrystalline MgO, *Journal of catalysis*, 206, 49-59.
- [40]. Khaled A., Pireaux J.J., Khelili S., 2012, Synthesis and characterization of Ca and Ba doped LAMOX materials and surface study by X-ray photoelectron spectroscopy, *Acta chimica slovenica*, 59, 766–778.
- [41]. Lopez D.M., Vazquez C. V., Ruiz- Morales J.C., Rodriguez A., Irvine J.T.S., Nunez P., 2005, Synthesis, sinterability and ionic conductivity of nanocrystalline La₂Mo₂O₉ powders, *Solid state ionics*, 1807, 1816
- [42]. Basu S., Devi P.S., Maiti H.S., Lee Y., Hanson J.C., 2006, Lanthanum molybdenum oxide: low- temperature synthesis and characterization, *Journals materials research society*, 21, 1133-1140.
- [43]. Batto J.L, Vasallo M.B , 1996, *Thermochimica Acta*, 279, 205
- [44]. Dai H., Bell A.T., Iglesia E., 2004, Effect of molybdena on catalytic properties of vanadia domains supported on alumina for oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of catalysis*, 491,499
- [45]. Basu S., Devi P.S., Maiti H.S., Bandyopadhyay N.R., 2013, Synthesis, thermal and electrical analysis of alkaline earth doped lanthanum molybdate, *Solid state ionics*, 231,87-93.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Kübra Dayıoğlu
Uyruğu	T.C
Doğum tarihi, Yeri	1989, İstanbul
Telefon	0505 589 65 56
E-mail	kubradayioglu@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Proses ve Reaktör Tasarım	2012
Lisans	Beykent Üniversitesi/ Mühendislik Mimarlık Fakültesi / Kimya Mühendisliği	2007
Lise	Fahreddin Kerim Gökay Anadolu Lisesi	2003