

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof.Dr.İsmail BOZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca bütün bilgisini esirgemeyen ve göstermiş olduğu destekten dolayı değerli hocam Arş. Gör. G. Selda POZAN'a en içten dileklerle teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımda bana destek olan değerli arkadaşım Ajda BAYGIN'a ve tüm Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Haziran, 2006

Ayşe USLUOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iii
TABLO LİSTESİ	iv
SEMBOL LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. KATALİZÖRLER.....	3
2.1.1. KATALİZÖRÜN TANIMI	3
2.1.2. Katalizörlerin Genel Özellikleri.....	3
2.1.3. Katalizör Çeşitleri.....	4
2.1.3.1 Homojen Katalizörler	4
2.1.3.2 Heterojen Katalizörler	5
2.1.4. Katalizör Aktivitesi ve Seçimliliği.....	7
2.1.5. Katalizör Stabilesi (Deaktivasyonu).....	7
2.1.6. Reaksiyon ilerleticisi (Promoter).....	8
2.1.7. Destek Katalizörleri.....	9
2.1.8. Metaller.....	12
2.2. ALKANLARIN İZOMERİZASYON REAKSİYONU.....	16
2.2.1.n-Bütan İzomerizasyonu ile İzobütan Eldesi.....	17
2.3. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ.....	17
2.3.1.Çöktürme Yöntemi.....	17

2.3.2.Emdirme Yöntemi.....	19
3. MALZEME VE YÖNTEM	20
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	20
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	21
3.2.1.Katalizörlerin Hazırlanması.....	21
3.2.1.1. Zr/Metal 1:1 olacak şekilde katalizörlerin hazırlanması.....	21
3.2.3.Reaksiyon Ürünlerinin Analizi	25
3.2.3.1. Gaz Kromatografisi(GC).....	25
3.2.3.2 n-Bütan İzomerizasyonu.....	27
3.3.3. Sıcaklık Programlı Ağırlık Kaybı (TGA) Ölçümleri.....	29
3.3.4. Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR).....	30
3.3.5. NH ₃ -TPD (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon).....	31
4. BULGULAR	34
4.1 TPR SONUÇLARI.....	34
4.2 TGA SONUÇLARI.....	39
4.3 TPD SONUÇLARI.....	45
4.4. KATALİZÖRLERİN REAKSİYON SONUÇLARI	50
4.4.1 Aktivite.....	50
4.4.2 Seçimlilik.....	50
4.4.3 Dönüşüm.....	50
4.4.4 Verim.....	51
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	55
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Sıvı ve katı süperasitlerin asitlik kuvveti.....	15
Şekil 3.1	: Çöktürme yöntemine göre katalizörlerin hazırlanması.....	24
Şekil 3.2	: GC Cihazı Temel Elemanları.....	25
Şekil 3.3	: n-Bütan Dehidroizomerizasyonu deney düzeneğinin akış diyagramı	28
Şekil 3.4	: Chembet 3000 Gaz Akış Şematik Gösterimi	32
Şekil 3.5	: Chembet 3000 cihazı görünümü.....	33
Şekil 4.1	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.1Pt$ (A-0.1) katalizörünün TPR Profili	34
Şekil 4.2	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-1Al_2O_3-0.1Pt$ (A-1.1) katalizörünün TPR Profili.....	34
Şekil 4.3	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.5Al_2O_3-0.1Pt$ (A-5.1) katalizörünün TPR Profili.....	35
Şekil 4.4	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.1Al_2O_3-0.1Pt$ (A-7.1) katalizörünün TPR Profili.....	35
Şekil 4.5	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-1MnO-0.1Pt$ (A-4.1) katalizörünün TPR Profili	36
Şekil 4.6	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.5MnO-0.1Pt$ (A-6.1) katalizörünün TPR Profili.....	36
Şekil 4.7	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.1MnO-0.1Pt$ (A-8.1) katalizörünün TPR Profili	37
Şekil 4.8	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.1Pt$ (A-0.1) katalizörünün TGA Grafiği.....	39
Şekil 4.9	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-1Al_2O_3-0.1Pt$ (A-1.1) katalizörünün TGA Grafiği	39
Şekil 4.10	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.5Al_2O_3-0.1Pt$ (A-5.1) katalizörünün TGA Grafiği	40
Şekil 4.11	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.1Al_2O_3-0.1Pt$ (A-7.1) katalizörünün TGA Grafiği	40
Şekil 4.12	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-1MnO-0.1Pt$ (A-4.1) katalizörünün TGA Grafiği	41
Şekil 4.13	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.5MnO-0.1Pt$ (A-6.1) katalizörünün TGA Grafiği	41
Şekil 4.14	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.1MnO-0.1Pt$ (A-8.1) katalizörünün TGA Grafiği	42
Şekil 4.15	: TGA Analizi Asitlik Grafiği.....	43
Şekil 4.16	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.1Pt$ (A-0.1) katalizörünün TPD Profili	45
Şekil 4.17	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-1Al_2O_3-0.1Pt$ (A-1.1) katalizörünün TPD Profili.....	45
Şekil 4.18	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.5Al_2O_3-0.1Pt$ (A-5.1) katalizörünün TPD Profili.....	46
Şekil 4.19	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.1Al_2O_3-0.1Pt$ (A-7.1) katalizörünün TPD Profili.....	46
Şekil 4.20	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-1MnO-0.1Pt$ (A-4.1) katalizörünün TPD Profili	47
Şekil 4.21	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.5MnO-0.1Pt$ (A-6.1) katalizörünün TPD Profili.....	47
Şekil 4.22	: $SO_4^{2-}/ZrO_2-0.1MnO-0.1Pt$ (A-8.1) katalizörünün TPD Profili	48
Şekil 4.23	: NH_3 -TPD Yöntemine Göre Asitlik Grafiği.....	49
Şekil 4.24	: n-Bütanın izomerizasyon reaksiyon hızı ve zaman grafiği.....	51
Şekil 4.25	: Katalizörlere ait izobütan verimliliği-Zaman grafiği	52
Şekil 4.26	: Katalizörlerin Seçimlilik-Zaman Grafiği.....	53
Şekil 4.27	: Katalizörlerin, n-Bütanın izomerizasyon reaksiyonu sonucu dönüşüm ve Verim Sonuçları.....	53
Şekil 5.1	: Kaynak [26] göre; katalizörlerin n-bütan izomerizasyon reaksiyonundaki dönüşüm/seçimlilik ve zaman grafiği.....	57
Şekil 5.2	: Katalizörlerin, kuvvetli asitlik ve n-bütan izomerizasyonundaki etkinliklerinin Grafiği.....	58

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Özellikleri	6
Tablo 2.2	: Promotörler ve işlevleri	9
Tablo 2.3	: Önemli Katalizör Destekleri.....	10
Tablo 2.4	: Katalizör desteği seçimindeki önemli parametre	11
Tablo 2.5	: Metallerin Kimyasal Reaksiyonlardaki aktiviteleri.....	13
Tablo 2.6	: Asit-Baz Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	14
Tablo 3.1	: Çöktürme yöntemine göre hazırlanan katalizörlerin kodları ve kullanılan miktarları	22
Tablo 3.2	: Çöktürme yöntemine göre hazırlanan katalizörlerin öngörülen formülleri ve hazırlama şartları.....	23
Tablo 3.2	: Gaz Kromatografisi Programı.....	26
Tablo 4.1	: TGA yöntemine göre katalizörlerin asitlik değerlendirilmesi.....	43
Tablo 4.2	: NH ₃ -TPD yöntemine göre katalizörlerin asitlik değerlendirilmesi.....	49
Tablo 4.3	: n-Bütan dehidroizomerizasyon reaksiyonu sonucu katalizörlere ait izobütan seçiciliği, dönüşüm, verimlilik ve etkinlik değerleri.....	54

ÖZET

KATI ASİT KATALİZÖRLERİN YÜZEY ASİTLİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmada çöktürme yöntemine göre, Sülfate Zirkon- Platin (SZ-Pt) yapısına metal eklenerek hazırlanan SZ-Pt-metal (Metal: Alüminyum ve Mangan) yapılı katalizörlerin, asitlik özellikleri ve n-bütan izomerizasyon reaksiyonu incelendi.

Katı asit katalizörlerin asit kuvveti ve dağılımı n- butil amin adsorpsiyonu –TGA (Termogravimetrik Analiz), NH₃-TPD (Sıcaklık Programlı Desorbsiyon) yöntemleri ile analiz edildi. Katalizörlere ait metal oksit yapılar, TPR (Sıcaklık Programlı İndirgeme) yöntemi ile analiz edildi.

Reaksiyonlar diferansiyel sabit yatak mikro reaktörde 250°C'de atmosferik basınç altında gerçekleştirildi. Denemelerde 65 mg. katalizör kullanıldı. Reaksiyonlarda gaz bileşimi %10n-Bütan, %20 H₂ olacak şekilde gerçekleştirildi. Besleme ve ürün akımları, gaz kromatografisinde (GC-6890) analiz edildi.

Bu çalışmada, SZ – Pt yapısına eklenen metallerin, asitlik kuvveti ve dağılımı üzerindeki etkisi ve n-bütanın izomerizasyon reaksiyonu ile izo-bütana dönüşümündeki seçicilik-aktivite-etkinlik özellikleri incelendi.

SUMMARY

DETERMINATION OF SURFACE ACIDIC PROPERTIES OF SOLID ACIDIC CATALYSTS

In this study, the acidic properties of sulphated zirconia (SZ) prepared by co-precipitation method were examined. In addition, the effects of promoter metals i.e, aluminium and manganese, plus platinum were also studied by temperature programmed techniques and n-butane isomerization reaction.

The acidic properties of the catalysts and acid sites' distribution were analyzed by n-butyl amine desorption (thermogravimetric TGA) and ammonia desorption NH₃-TPD (Temperature Programmed Desorption) techniques. For the determination of catalysts's oxide structure, temperature programmed reduction is also utilized.

The isomerization reactions are carried out in the differential fixed bed micro reactor at atmospheric pressure and 250°C. In the experiments, after reduction n-butane 10% and H₂ 20% mixture were passed over 65 mg. catalysts. Inlet and outlet flows are analyze by an online gas chromatograph. (GC-6890).

By using these methods, the acidity and acid sites' distribution properties of SZ-Pt-Metals; the selectivity- activity properties in n-butane conversion to ISO-butane reaction are elucidated and discussed.

1- GİRİŞ

Günümüzde petrokimya sanayiinde ve kimya endüstrisinde kullanılan katalizörlerin büyük kısmını, katı asit katalizörler oluşturmaktadır. H_2SO_4 , HF gibi sıvı mineral asitlerin çevreyi tehdit edici özellikleri, korozif olmaları, rejenerasyonlarının zor ve daha maliyetli olmaları nedeniyle günümüzde katı asit katalizörlere olan ilgi artmıştır. Ancak sülfate zirkon gibi katı katalizörler reaksiyonda korozyona yol açmıyor, kolay ayrılabilir ve atık asit problemi içermemesi nedeniyle çevre açısından birçok avantaja sahiptirler. Ayrıca basit bir karbon yakma işlemi sonrası yeniden kullanılabilirlikleri vardır.

Koegh [1] çalışmalarında etkinleştirilmiş SZ katalizörün %100 H_2SO_4 varlığında katalitik etkinlikte ölçülebilir bir azalma sergileyecek miktarda su adsorpladığını görmüştür. %100 H_2SO_4 kendisi çok kuvvetli bir su çekici (dehydrating) madde olduğu için, bu su yarışına dayanarak SZ'nin daha kuvvetli asit olduğunu ima etmiştir. SZ hazırlama ve aktivite etme şartlarına bağlı olarak, süper asit davranışı gösterdiği rapor edilmiştir. SZ yüksek bir etkinlik gösterse de yüksek sıcaklıkta kok oluşumu ile deaktive olur. Pt, Ni, Fe, Mn. vb. gibi çeşitli geçiş metalleriyle modifiye edilmek koşuluyla bu sorun büyük ölçüde aşılmıştır [2].

Katı katalizörlerin kullanıldığı belli başlı reaksiyonlar; izomerizasyon, hidroliz, alkilasyon, hidrasyon, katalitik reforming, polimerizasyon, dehidrasyon, disproporsiyonlaşmadır. Katı asit katalizörlerde asitlik; Lewis ve Brönsted asit sitelerinden kaynaklanan asitliğin toplamı olarak, toplam asitlik şeklinde açıklanır. Ayrıca bazı asitliği yüksek olan katalizörler için, süper asitlik özelliğinden bahsedilir. Katı asit katalizörlerde yüzey asitlik özelliklerinin belirlenmesinde amaç; Lewis-Brönsted asit sitelerinin miktarını, varolan asit sitelerinin dağılımını ve asit sitelerinin kuvvetliliğini test etmektir.

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda, katı asit katalizörlerde asitlik tayininde, mikrokaleorimetrik, n- butil amin adsorpsiyonu (Termogravimetrik TGA), UV, NMR, NH₃-TPD (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon), Piridin adsorpsiyonu (Infrared Spektroskopisi), Döterobenzen isotopik dönüşümü gibi belli bazı yöntemler kullanılmaktadır. [3]

Bu bölümü takiben yer alan genel kısımlar bölümünde tez konusu ile bağlantılı olarak katalizörler, katı asit katalizörler, izomerizasyon, hakkında bilgi verilmiştir. Malzeme ve Yöntem Bölümünde SZ-Metal katalizörlerin hazırlanması, tezde kullanılan analiz yöntemleri ve cihazlar hakkında bilgi verilmiştir. Bulgular Bölümünde tez kapsamında gerçekleştirilen denemeler açıklanmıştır. Tartışma ve Sonuç Bölümünde ise sonuçlar sunularak, elde edilen bulguların değerlendirilmesi yapılmıştır.

Bu tez kapsamında SZ (Sülfate Zirkon), SZ-Pt-Al, SZ-Pt-Mn katalizörleri çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu çalışmada bazı katı asit katalizörlerin, asidik özelliklerinin ve kuvvetlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır ve katalizörlerin asitlik kuvvetleri - dağılımı analiz edilmiştir. Asitlik kuvvetleri ve dağılımları; n-butil amin kullanılarak, TGA (termogravimetrik analiz) yöntemi, NH₃-TPD (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon) yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Ayrıca katalizörlere ait metal oksit yapılarının tespiti açısından (Temperatür Programlı İndirgenme) TPR analizi yapılmıştır. Farklı asidik özelliklere sahip olan hazırladığımız bu katalizörler, n-bütan izomerizasyon reaksiyonlarında test edildi.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 KATALİZÖRLER

2.1.1 Katalizörün Tanımı

Katalizör, kimyevi bir reaksiyonun hızını arttıran veya yavaşlatan maddeler. Katalizör terimi, 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk defa kullanıldı. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım ettiğini kabul etti. Bazı araştırmacılara göre katalizör, bir proseste reaksiyon hızını arttıran, denge üzerinde olumlu ya da olumsuz hiçbir etkisi bulunmayan maddedir. Bu tanım kimyasal olarak başvurulmuş en temel tanımdır. Buna göre reaksiyon, katalizörlerin yapısındaki aktif merkezlerle reaktanların kompleks oluşturması yoluyla gerçekleşir ve oluşan ürünler desorbe olur. Ardından orijinal aktif merkezler tekrar eski haline döner ve reaksiyon devam eder. [4]

2.1.2 Katalizörlerin Genel Özellikleri

Katalizörler;

- ✓ Kimyasal reaksiyonda değişmeden kalırlar, harcanmazlar. (Bu ideal bir durumdur, pratik kullanımda aktivitesi düşer ve katalizör deaktive olur.)
- ✓ Termodinamik açıdan dengeyi değiştirmezler. Ancak dengeye varmayı hızlandırır ya da yavaşlatırlar.
- ✓ Reaksiyonu başlatmazlar. Termodinamik bakımdan mümkün olup başlamış bir reaksiyonun yönünün ya da seçimliliğini etkileyebilirler.

2.1.3 Katalizör Çeşitleri

Reaksiyon hızını arttıran katalizörlere pozitif katalizörler denir. Örneğin; haber yönteminde azotla hidrojenin amonyak meydana getirmelerinde demir tozları pozitif katalizör olarak rol oynar. Reaksiyon hızını azaltan katalizörlere negatif katalizörler denir. Negatif katalizörler, zincirleme reaksiyonlardaki bir basamağa etki ederek bunu takip eden basamakları durdururlar. Katalizör, reaksiyon ortamındaki maddelerden biriyle birleşerek reaksiyonun ilerlemesine engel olur. Örneğin; Kauçuğun bozulmaması ve ömrünün uzatılması için kullanılan antioksidanlar negatif katalizör olarak rol oynar. [1]

Katalizörler, katı, sıvı, gaz halinde bulunabilir. Eğer ilave edildiği sistemle homojen bir faz oluşturuyorsa homojen katalizör, ayrı faz oluşturursa heterojen katalizör adını alır. Heterojen katalizörlerle ilgili bilinen ilk endüstriyel proses 1875 yıllarında SO_2 'nin SO_3 'e Pt üzerinden yükseltgenmesidir. [4]

2.1.3.1 Homojen Katalizörler

Bu tip katalizörler katıldığı sistemle tek bir faz oluşturur. Bu tür katalizörler, gaz ve sıvı sistemlere özgüdür.

Reaksiyon hızı, aktivasyon enerjisinin değerine ve moleküllerin yönelim biçimine bağlıdır. O halde iyi bir katalizörün hiç olmazsa bu iki faktörden birini etkilemesi gerekir. Katalizör birçok reaksiyonda aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir kompleks üzerinden yeni bir reaksiyon mekanizması sağlar ve böylece verilen bir sıcaklıkta reaksiyonun daha hızlı olarak meydana gelmesine yardım eder.

Homojen sistemlerde katalizörün rolü, daha düşük aktivasyon enerjili bir ara bileşik oluşturmaktadır. Bu ara bileşik reaksiyona girer ve katalizörle birlikte reaksiyon ürünlerini verir.

2.1.3.2 Heterojen Katalizörler

Katalizör katıldığı sistemden farklı fazda bulunmaktadır. İlk zamanlarda katalitik etkinin katı yüzeyinde reaksiyon verecek moleküllerin adsorplanmalarıyla yerel konsantrasyon artışına yol açıldığı ve reaksiyona daha yatkın bir duruma getirildikleri düşünülmüştür. Oysa katalizörün sadece bazı noktaları aktiftir. Katalizör üzerindeki sınırlı sayıda olan ve reaksiyonun gerçekleştiği bu noktalara aktif merkez denir. Katalizörün yüzey alanı ne kadar büyükse o kadar fazla sayıda aktif merkez içerebilir.

Aktif merkezlerin özellikleri şöyle açıklanabilir. Katı yüzeylerinin hemen hiçbiri ideal olarak düzgün olmadığından, yüzeydeki atomların alanı adsorpsiyon için sorumludur ve reaksiyon için her yer aynı etkiyi göstermez. Düz bir yüzeyde bir atom kendi benzeri atomlarla 180°C'lik bir açı ile temastadır. Fakat tepedeki bir atom ya da köşedeki bir atom diğer atomlarla paylaşılan elektrostatik çekimin çok küçük bir kısmına sahip olur. Böylece bunlardan açık kalan alan daha büyük olacaktır.

Bir reaksiyonun olabilmesi için iki molekülün,

1. Çarpışmaları
2. Uygun bir yönelim göstermeleri
3. Aktivasyon enerjisi duvarını aşabilmeleri için yeter bir enerjiye sahip olmaları gerekir.

O halde yukarıdaki koşulların sağlanmasına elverişli her durum reaksiyonun gerçekleşme olanağını arttırmış olacaktır.

- Heterojen katalizörler üzerinden yürüyen mekanizma şu esaslara dayanmaktadır:
- Katı yüzeyinde reaktanların adsorplanmasıyla yerel bir konsantrasyon artışının olması ve bunun da reaksiyon hızını arttırması,
- Reaktan moleküllerinin katı yüzeyinde adsorplanmaları sırasında reaksiyonun oluşumuna elverişli bir biçimde yönelmelerinin sağlanması ve bunun da reaksiyonu kolaylaştırması,
- Adsorpsiyon sonucunda, reaksiyona giren moleküllerin bağlarının zayıflaması, hatta kopması ve böylece başka moleküllerle reaksiyona girmelerinin kolaylaşması,

○ Katalizörün kimyasal adsorpsiyon sonucu bir ara ürün vererek reaksiyonu kolaylaştırması,

İyi bir katalizör,

- ✓ Yeterince aktif olmalı,
- ✓ Yüksek seçiciliğe sahip olmalı,
- ✓ Kolay deaktive olmamalı,
- ✓ Ekonomik olmalı,
- ✓ Kolay depolanabilmeli.

Tablo 2.1 Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Özellikleri [3]

KATALİZÖR ÖZELLİKLERİ	HOMOJEN KATALİZÖRLER	HETEROJEN KATALİZÖRLER
Aktif merkez	Bütün metal atomları	Sadece yüzeydeki atomlarında
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Düşük
Difüzyon Problemi	Pratikte yoktur.	Bazen
Reaksiyon Ortamı	50-200°C	Birçok reaksiyonda, > 250°C
Uygulanabilirlikleri	Sınırlı	Geniş
Aktivite Kaybı	Zehirlenme,	Zehirlenme, meta kristallerin sinterlenmesi
Şekil Stokiometrisi	Tanımlanabilir	Tanımsız.
Değişiklik Olasılıkları	Yüksek	Düşük
Sıcaklık Dayanımları	Düşük	Yüksek
Katalizör Ayırımı	Bazen zordur. (Kimyasal bozunma, ekstraksiyon)	Filtrasyon,
Katalizör Geri Kazanımı	Mümkün	Kolay
Fiyat	Yüksek	Düşük

2.1.4 Katalizör Aktivitesi ve Seçimliliği

Bir katalizörün seçimliliği, söz konusu reaksiyonda istenen bir ya da daha fazla ürün açısından reaksiyonun hızlandırılmasıyla ölçülebilir. Kimya endüstrisinde çok önemlidir, çünkü aynı reaktanlardan, farklı katalizörler kullanılarak tamamen farklı ürünler elde edilebilir.

Katalizör aktivitesi ve seçimliliğini etkileyen değişkenler:

1. Katalizörün kimyasal yapısı,
2. Komponentlerin kompozisyonu ve dağılımı,
3. Katalizörün fiziksel yapısı,
4. Ağ yapısı,
5. Gözenek büyüklüğü,
6. Gözenek hacmi,
7. Proses değişkenleri (sıcaklık, dönüşüm)
8. Hidrojen/Oksijen oranı ve suyun varlığı.

Eğer bir reaksiyonda, birden fazla ürün elde ediliyorsa, seçimlilik genelde aktiviteden daha önemlidir. Aktivite, çoğunlukla sıcaklığın yükseltilmesiyle artırılabilir. Fakat sıcaklığın çok arttırılması katalizörün ömrünü kısaltır ya da istenmeyen reaksiyonlar (katalitik ya da termal ya da her ikisi) meydana gelebilir. Yüksek sıcaklık, eğer reaksiyon ekzotermik ve termodinamik kontrollü ise, maksimum dönüşüm elde edilmesini önler.



Reaksiyonunda eğer B istenen ürünse, ortalama bir sıcaklık optimumdur ve düşük dönüşümde maximum seçimlilik görülür. Eğer istenen ürün C ise, sıcaklık artışı, reaksiyonun tamamlanmasına yardımcı olur.

Katalizör seçimliliği; istenilen reaksiyon hızının maksimum olduğu, buna karşılık istenmeyen reaksiyon hızının minimum olduğu durumda söz konusudur.

2.1.5 Katalizör Stabilitesi (Deaktivasyonu)

Katalizörlerin, kimyasal, sıcaklık ve mekanik dayanımı, endüstriyel reaktörde yaşam zamanına göre belirlenir.

Katalizörler aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı aktivitelerini ya da seçimliliklerini kaybederler.

- Zehirlenme
- Kirlenme
- Göç ya da sinterlenme nedeniyle aktif alanların indirgenmesi
- Aktif merkezlerin kaybı

Katalizör zehiri, besleme akımında mevcut olan ve katalizör aktivitesini azaltan safsızlıktır. Katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerde adsorblanarak, reaktanların katalizörle temasının kesilmesine neden olurlar.

Hidrojenasyon reaksiyonu, kükürt bileşikleriyle zehirlenmiş mestlik katalizör üzerinden gerçekleştiğinde, kükürdün H_2 ile reaksiyonu sonucu H_2S oluşumu ile desorpsiyon artar. Eğer reaksiyon ürünü katalizörün aktif merkezlerinde kuvvetle adsorblanırsa, reaksiyon kendi kendini inhibe eder.

Taşıyıcılı metal katalizörlerin aktivitesi ya da seçimliliği, katalizörün metal safsızlıkla alaşım oluşturması ya da taşıyıcı ile reaksiyona girmesiyle azalır. Örneğin, Nikel/Alümina katalizörü nikel alüminata dönüşebilir.

Ayrıca kimyasal bir işlem vasıtasıyla (karıştırılmalı bir sistemde, fiziksel öğütme ile) taşıyıcının yavaş yavaş çözünürleştirilmesi nedeniyle katalizör bozulur.

Katalizörlerde özelliklerinin önem sırası;

Seçimlilik > Stabilite > Aktivite

[3]

2.1.6. Reaksiyon İlerleticisi (Promoter)

Reaksiyon ilerleticileri, katalitik aktiviteleri olmayan ama katalizörün aktivitesini arttıran maddelerdir. [3-5] Promoterler, endüstriyel katalizörlerin aktivite, seçicilik ve stabilitesini, katalizör ömrünü etkilerler. Dört tip reaksiyon ilerleticisi bulunmaktadır.

1. Yapı Reaksiyon İlerleticileri :

Katalizörün yüzeyini etkileyerek, bazı olası reaksiyonların sayısını azaltıp, istenilen reaksiyonun oluşmasını etkin kılan, seçiciliği arttıran reaksiyon ilerleticileridir.

2. Elektronik Reaksiyon İlerleticileri :

Aktif faz içerisinde disperse olurlar ve aktif fazın elektronik yapısını etkilerler.

3. Stabilitayı Sağlayan Reaksiyon İlerleticileri :

Katalizör partiküllerinin büyümesini yavaşlatırlar. Katalizörün, sinterlenme ile aktif yüzey alan kaybını önler ve termal dayanıklılığını arttırlar.

4. Katalizör Zehiri Dayanımlı Reaksiyon İlerleticileri :

Aktif fazı, başlangıç maddelerinde ya da yan reaksiyonlarda oluşan safsızlıklar ile zehirlenmesinden korurlar.

Tablo 2.2 : Promotörler ve işlevleri [3]

KULLANILAN KATALİZÖR	PROMOTERLER	FONKSİYONU
Al ₂ O ₃	SiO ₂ , ZrO ₂ , P	Isıl dayanımı artırır.
	K ₂ O	Aktif merkezler üzerinde kok oluşumunu engeller.
	HCl	Asitliği artırır.
	MgO	Aktif komponentlerin sinterleşmesini yavaşlatır.
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Pt	CO oksidasyonunu artırır.
Pt/Al ₂ O ₃	Re	Hidrojenaliz aktivitesini ve sinterleşmeyi düşürür.
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Ni, Co	C-S ve C-N bağlarının hidrojenalizini hızlandırır.
	P, B	MoO ₃ dispersiyonunu artırır.
Ni/Seramik destek	K	Koklaşmayı geciktirme
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	ZnO	Bakırın sinterleşmesini geciktirir.
Fe ₃ O ₄	K ₂ O	Elektron verici
	Al ₂ O ₃	Yapı düzenleyici
Ag	Alkali metaller	Seçimliliği artırır, oksidasyonu stabilize eder.

Katalizör bir ya da daha fazla reaksiyon ileticisi içerebilir. Aktif komponent içerisinde, reaksiyon ileticisinin yüzdesi %75'e ulaşabilir.

2.1.7. Destek Katalizörleri

Heterojen katalizörlerin en geniş grubunu oluştururlar ve özellikle rafineri teknolojisi ve kimya endüstrisinde ekonomik önemleri çok büyüktür. Metaller, katalizörlerin katalitik aktif maddeleri olarak kullanılmaktadır, yüzeyi gözenekli olan ve inert katı olan bu metalleri içeren katalizörler, destekli katalizörlerdir. Destekli katalizörlerin şekli, granül, pellet, halka ve ekstrude edilmiş şekillerde olabilir. Örnek olarak, alüminyum oksitler, silika jel, MgO, TiO₂, ZrO₂, alüminasilikatlar, zeolitler, aktif karbon ve seramikleri verebiliriz. [3]

Tablo 2.3. : Önemli Katalizör Destekleri [3]

DESTEK	SPEŞİFİK YÜZEY ALANI	UYGULAMA ALANLARI
	[m ² /g]	
γ -Al ₂ O ₃	160-250	Kraking Reaksiyonları
α -Al ₂ O ₃	5-10	Asetilenin seçimli hidrojenasyon ve oksidasyonu
Alüminasilikatlar	180-1600	Kraking Reaksiyonları, dehidrojenasyon, İzomerisasyon
Silika jel	200-800	NO _x indirgenmesi
TiO ₂	40-200	o-ksilenin, ftalitik anhidride oksidasyonu
Aktif Karbon	600-1800	Asetilenin vinilasyonu ve seçimli hidrojenasyon
Seramik	0.5-1	Seçimli oksidasyon

Destek katalizörlerinin en önemli fonksiyonu, aktif komponentin yüzey alanını arttırmaktır. Katalitik aktivite, yüzey alanının artması ile artar fakat aradaki ilişki lineer değildir. Çünkü reaksiyon hızı, katalizörün yüzey alanı yapısına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Seçimlilik, birçok reaksiyonda katalizör yüzey alanının artmasıyla azalır.

Genel bir kural olarak, hidrojen aktivasyonu için (hidrojenasyon, hidrodesülfirizasyon, hidredenitrojenasyon) katalizörleri geniş bir destek yüzey alanına ihtiyaç duyarken, seçimli oksidasyon katalizörleri düşük destek yüzey alanına ihtiyaç duyarlar.

Katalizör destekleri, reaksiyon hızı ve yönünü etkilediği için seçimi çok önemlidir. Reaksiyon sisteminin yapısı, katalizör desteğinin seçimini belirler.

Kesikli sıvı faz reaksiyonlarında genellikle toz halindeki destek kullanılırken, gaz ve sürekli sıvı faz reaksiyonlarında pellet ya da granül halindeki destekler kullanılır.

Katalizör desteğinin seçiminde, önemli fiziksel ve kimyasal parametreler bulunmaktadır.

Tablo 2.4 : Katalizör desteği seçimindeki önemli parametreler [3]

FİZİKSEL	KİMYASAL
Spesifik yüzey alanı (aktif komponentlerin dağılım ve aktivitesi)	Spesifik aktivite
Gözeneklilik (Kütle ve Isı Transferi)	
Parça büyüklüğü ve şekli (Difüzyon)	Seçimlilik, çift fonksiyonlu katalizörler
Mekanik Dayanım (Aşınma ve Dayanıklılık)	
Termal Dayanım (Katalizör ömrü ve rejenerasyon)	Katalizör deaktivasyonu (zehirlenme ve sinterleşmeye dayanım.)
Yığın yoğunluğu (Br. Reaktör hacmi/aktif komponent kısmı)	
Aşırı aktif fazların seyreltilmesi (Isı gelişimi)	Reaktan yada çözücüler ile reaksiyona girmeme
Ayrılabilirlik (Toz katalizörün süzülmesi)	

Katalizör desteğinin gözenek yapısı, aktif komponentin üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Dolayısıyla desteğin yüzey alanı metal konsantrasyonunu limitler.

Katalizör desteği seçimi, reaksiyon şartları ile sınırlandırılmıştır. Destek, reaksiyon şartlarında kararlı olmalı, çözücü ve başlangıç maddesi ile reaksiyon vermemelidir. Destek katalizörleri düşük ve yüksek oranda metal içerebilirler. (%0.3 Pt/Al₂O₃, %15 Pt/Al₂O₃, %70 Pt/Al₂O₃ vb.)

Destekli metal katalizörlerde, destek metalin yüksek dispersiyonunu sağlarken, değişik kimyasal ve fiziksel etkilere bağlı olarak metal ile destek arasındaki ilişkiyi sağlar.

Bu etkiler,

- Elektronik etki
- Adhezyon Kuvvetleri (Van Der Waals kuvvetleri)
- Metal yüzeyi üzerinde indirgenmiş destek türlerinin oluşumu
- Sınır tabakasında yeni fazların oluşumu

2.1.8. Metaller

Geçiş metallerinin katalitik reaksiyondaki en önemli fonksiyonu, diatomik molekülleri atomize ederek reaktanlara ve ara ürünlere atom temin edilmesini sağlamaktır. H₂, O₂, N₂, CO diatomik moleküllerdir. H, O, N,C atomlarının metal yüzeyine bağlanma dayanımı, hem atomizasyon için hem de serbest kalan atomların diğer moleküllerle reaksiyonu için gerekli termodinamik itici kuvveti sağlar. Bu adım metalin yüzeyinde çoklu atomların oluşturduğu moleküllerin disosiyatif adsorpsiyonu izler. [6-7]

Tablo 2.5. Metallerin kimyasal adsorpsiyon özelliklerine göre sınıflandırılması [3]

METAL GRUPLARI		GAZLAR						
		O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+
B ₁	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B ₂	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
B ₃	Mn, Cu	+	+	+	+	+/-	-	-
C	Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
D	Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

(+) kuvvetli kimyasal adsorpsiyonu, (-) kimyasal adsorpsiyonun olmadığını, (+/-) zayıf kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. A; periyodik cetvelin 4-8 grupları arasındaki metalleri, B₁; periyodik cetvelin 9-10 gruplarındaki metalleri, B₂; periyodik cetvelin 9-10 gruplarındaki diğer metalleri, B₃; ilk geçiş elementi grubundan Cu ve Mn'ı, C,D,E, diğer geçiş metallerini içermektedir.

Metallerin elektronik yapıları, katalitik aktiviteleri açısından önemli bir parametredir. Geçiş metalleri kısmen dolu olan d orbitaline sahiptirler ve iyi katalizörlerdir. Bu d orbitali, gazların metal yüzeyine kovalent bağlanmasını sağlarlar (kimyasal adsorpsiyon). Geçiş elementleri bir veya daha fazla çiftleşmemiş elektrona sahiptirler. Zayıf kimyasal adsorpsiyonu sağlayan esas grup elementleri yalnız s ve p elektronlarına sahiptirler. Çiftleşmemiş d elektronları kimyasal adsorbe olmuş molekülleri zayıf durumda tutarlar ve bu durumdan daha kuvvetli duruma da transfer edebilirler.[8]

○ Hidrokarbonların polimerisasyon reaksiyonlarıdır.

Bu reaksiyonlar homolitik proseslerdir, kimyasal bağlar katalizör yardımıyla kırılır. Reaksiyon partnerleri arasındaki elektron transferi ile radikallerin oluşumu sağlar.



Tablo 2.6 : Metallerin Kimyasal Reaksiyonlardaki aktiviteleri [3]

KİMYASAL REAKSİYON	KATALİTİK AKTİVİTE
OLEFİNLERİN HİDROJENASYONU	Rh>Ru>Pd>Pt>Ir=Ni>Co>Fe>Re>=Cu
ETİLENİN HİDROJENASYONU	Rh,Ru>Pd>Pt>Ni>Co, Ir>Fe>Cu
HİDROJENALİZ	Ru>=Ni>Co>=Fe>Pd>Pt
ASETİLENİN HİDROJENASYONU	Pd>Pt>Ni,Rh>Fe,Cu,Co, Ir,Ru>Os
AROMATİKLERİN HİDROJENASYONU	Pt>Rh>Ru>Ni>>Pd>Co>Fe
DEHİDROJENASYON	Rh>Pt>Pd>Ni>Co>=Fe
ALKENLERİN İZOMERİZASYONU	Fe ⁰ >Ni=Rh>Pd>Ni>Co>>=Fe
HİDRASYON	Pt>Rh>Pd>=Ni>=W>=Fe

Metallerin katalitik aktivitelerinde önemli bir diğer faktör de elektron etkisidir. Katalizörlerde elektronik faktörün temeli, metalin ya da katının elektronik yapısıyla adsorblanmış ürünlerin reaktivite ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiye dayanmaktadır.

Bu elektronik yapıya göre katalizörleri iki grupta sınıflandırabiliriz. [3-9]

- a. Redoks Katalizörleri
- b. Asit-Baz Katalizörleri

2.1.8.1. Redoks Katalizörleri

Bu grup katalizörler, elektriksel iletkenlik gösteren katılardan oluşmaktadır, hareketli elektrona sahiptirler. (metaller ve yarı iletkenler)

Redoks mekanizmasında oluşan reaksiyona örnekler;

- Alkenler, aromatikler ve diğer çifte bağlı bileşiklerin hidrojenasyonu.
- CO ve CO₂'in metana hidrojenasyonu,
- Amonyak sentezi
- Sentez gazında hidrokarbonların ve alkollerin sentezi,
- Hidrokarbonların oksidasyonu, NH₃, SO₂ vs.,

- Organik bileşiklerin dehidrojenasyonu,
- Formik asidin dekompozisyonu,
- Hidrokarbonların polimerisasyon reaksiyonlarıdır.

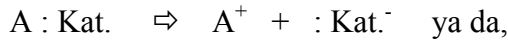
Bu reaksiyonlar homolitik proseslerdir, kimyasal bağlar katalizör yardımıyla kırılır. Reaksiyon partnerleri arasındaki elektron transferi ile radikallerin oluşumu sağlanır.



Tipik redoks katalizörleri, metaller ve yarı iletkenlerdir.

2.1.8.2. Asit-Baz Katalizörler

Bu tip katalizörler izolator gibi davranırlar, hareketli elektron taşımazlar. İzolator özelliği artan sıcaklıkla azalır.

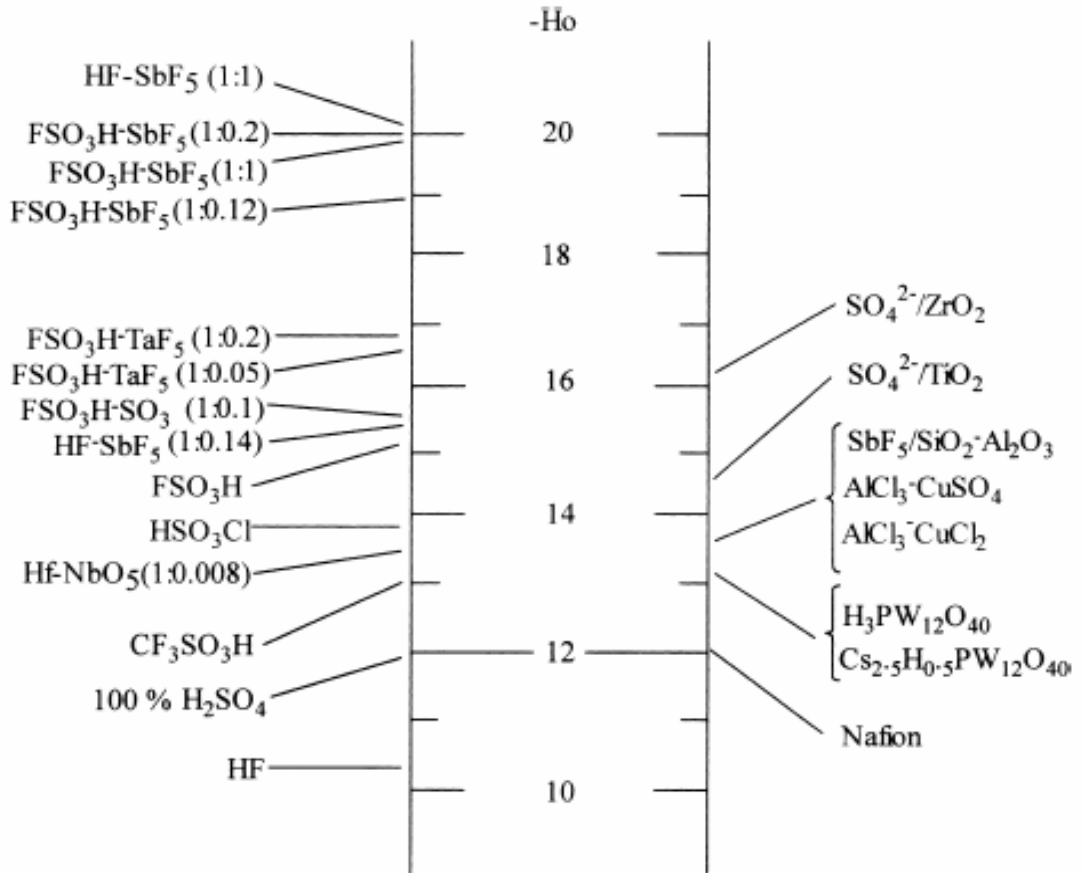


Asit-Baz katalizörlerin kullanıldığı belli başlı reaksiyonlar,

- Hidroliz,
- Hidrasyon ve dehidrasyon,
- Polimerisasyon,
- Kraking reaksiyonları,
- Alkilasyon,
- İzomerisasyon,
- Disproporsiyonlaşma reaksiyonlarıdır.

Tablo 2.6 : Asit-Baz Katalizörlerin Sınıflandırılması [3]

KATI ASİT KATALİZÖRLERİ	KATI BAZ KATALİZÖRLERİ
Oksitler, Al_2O_3 , SiO_2 , TeO_2	Oksitler, hidroksitler, alkali amidler, alkali metaller
Karışık oksitler $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, MgO/SiO_2 , $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	
Mineral asitler [H_3PO_4 , H_2SO_4]	Anyon Değiştiriciler
Katyon değiştiriciler	
Sülfatlar, Tungstatlar, Ağır metal fosfatları	Zayıf asitlerin alkali-alkali metal tuzları [karbid, amid]
Mineral asitler [H_3PO_4 , H_2SO_4], oksijen içeren mineral asit tuzları	
Trivalent halidler [AlCl_3]	
Zeolitler	Süper bazlar, Na emdirilmiş MgO
Süper asitler [ZrO_2 , TiO_2 , H_2SO_4 ile işlem görmüş]	



Şekil 2.1 : Sıvı ve katı süper asitlerin asitlik kuvveti. [2]

Sülfürik asit, alüminyum klorür ve florür asidi vb. mineral asitler, genellikle homojen reaksiyonu proseslerinde kullanılırlar. Sıvı mineral asitlerin çevreyi tehdit edici özellikleri, korozif olmaları, rejenerasyonlarının zor ve daha maliyetli olmaları nedeniyle günümüzde katı asit katalizörlere olan ilgi artmıştır. Bu nedenle kullanımı daha kolay ve çevreyle dost olan heterojen katı asit katalizörler bunların yerini almaya başlamıştır. Katı asitler üzerinden sentezlenen organik maddelerin oldukça iyi seçimliliğe sahip olduğu görülmüştür. Sadece asit kuvvetinin değil, tipinin (Brönsted ve Lewis) de etkinlik ve seçimlilik üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Bunlar arasında sülfatlanmış zirkonyum oksit bir çok uygulama bulmuş ve endüstriyel önem taşıyan bir çok reaksiyon için ümit vermiştir [2]. Sülfate zirkon katalizörler korozyona neden olmaması, kolay ayrılabilme özelliğinin olması, atık asit problemi oluşturmaması, basit bir karbon yakma işlemi sonrası yeniden kullanılabilme gibi özellikleri nedeniyle çevre ve kullanım açısından birçok avantaja sahiptirler. Ayrıca. SZ yüksek etkinliğe sahip olmasının yanı sıra sıvı asit katalizör kullanılanlara kıyasla çok basit bir süreç içerir [10].

Genel olarak, metal oksitler tek başına ya da diğer etkin bileşenlerle bir arada, bir çok endüstriyel oksidasyon, indirgeme ve asit-baz katalizli reaksiyon için kullanılmıştır. Zirkonyum oksit yüzeyinin katalitik etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Zirkonyum oksit, ya da Zirkonya, sülfat iyonu gibi bir anyonla modifiye edildiği zaman daha üstün katalitik etkinlik sergileyen ve bir çok reaksiyonu katalizleyebilecek kuvvetli asidik ya da süperasidik katalizöre dönüşür. Hidrokarbon izomerizasyonu, metanolun hidrokarbonlara dönüşümü, alkilasyon, açılasyon, esterleşme, esterifikasyon, kondenzasyon, nitrasyon, siklizasyon gibi bir çok asit katalizör gerektiren reaksiyonda kullanılmıştır. Corma [11] düşük sıcaklıklardaki izomerizasyon ve alkilasyon reaksiyonlarında SZ'nin zeolitlerden daha aktif olduğunu açıklamıştır. Bu nedenle SZ ve modifiye SZ önemli bir katalizör sınıfını oluşturmaktadır ve katalitik aktivitesinin ve stabilitesinin geliştirmek için bu konuda kapsamlı araştırmalar devam etmektedir. [2].

Uzunca bir süre SZ katalizör için 'süper asit' teriminin kullanılıp kullanılmayacağı üzerinde durulmuştur. Umansky SZ'nin %100 H₂SO₄ 'den daha kuvvetli bir asitliğe sahip olmadığından süper asit sınıfına girmediğini öne sürmüştür [2]. Bununla beraber

sahip olmadığından süperasit sınıfına girmediğini öne sürmüştür [2]. Bununla beraber SZ'nın düşük sıcaklıklarda dahi n-bütan izomerizasyonunu katalizlediği bilinmektedir. Gerçek şudur ki, bu izomerizasyon kuvvetli bir asit katalizör gerektirir. Koegh çalışmalarında [1] etkinleştirilmiş Sz katalizörün %100 H₂SO₄ varlığında katalitik etkinlikte ölçülebilir bir azalma sergileyecek miktarda su adsorpladığını görmüştür. %100 H₂SO₄ kendisi çok kuvvetli bir su çekici (dehydrating) madde olduğu için, bu su yarışına dayanarak SZ'nın daha kuvvetli asit olduğunu ima etmiştir. S-ZrO₂ hazırlama ve aktivite etme şartlarına bağlı olarak katı süper asit davranışı gösterdiği rapor edilmiştir. SZ yüksek bir etkinlik gösterse de yüksek sıcaklıkta kok oluşumu ile deaktive olur. Bu istenilmeyen oluşumu engellemek ve en aza indirmek için, SZ katalizörlerine çeşitli geçiş elementleri (Pt, Pd, Ir, Fe, Mn, Ni vb.) modifiye edilerek katalitik aktiviteleri artırılmıştır. [2-12-13]

2.2. ALKANLARIN İZOMERİZASYON REAKSİYONU

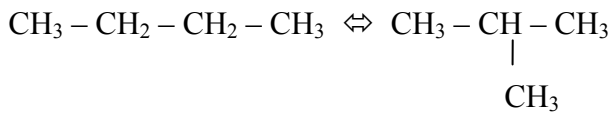
Aynı molekül formülüne sahip olmalarına karşın, moleküldeki atomların farklı şekilde düzenlenmesine izomeri, oluşan farklı maddelere izomer bileşikler denir. İzomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı olabilir. İzomerizasyon reaksiyonları asit katalizli reaksiyonlardır. Bu nedenle izomerizasyon reaksiyonlarında genellikle asit destekli katalizörler kullanılmaktadır. Fakat, asidite hem seçiciliği hem de dehidrojenasyon katalizörünün ömrünü azaltır.

SZ katalizörler, alkan izomerizasyonunda önceden belirtildiği gibi, düşük sıcaklıklarda bile zeolit katalizörlerden daha yüksek etkinlik göstermiş ve bunun sonucu olarak yeni nesil izomerizasyon katalizörleri çalışmalarının temelini oluşturmuştur. SZ katalizörleri, zeolit ile katalizlenen reaksiyon sıcaklığının yaklaşık 80°C altında, oda sıcaklığında bile yüksek etkinlik gösterdiği kanıtlanmıştır. Reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi sonucu zeolit ile elde edilen izomerattan daha yüksek oktan özelliği elde edilir. Bunun yanı sıra, basit bir oksidasyon işlemi ile tamamen rejenere edilebilir. Yüksek etkinlik sayesinde kapasitenin ve izomerat oktan sayısının arttırılabilecek olması ve işletme biriminde çok az bir değişiklik gerektirmesi zeolit kullanılan izomerizasyon birimlerinin SZ katalizör ile yenilenmesini cazip hale getirecektir [14].

Alkanların farklı reaksiyonları sonucu elde edilen alkenlerden özellikle izobüten petrokimya endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. İzobüten n-bütanın direkt dehidroizomerizasyonu ile üretilebildiği gibi dehidrojenasyonu ile de üretilebilmektedir.

2.2.1. N-BÜTAN İZOMERİZASYONU İLE İZOBÜTAN ELDESİ

Düşük molekül ağırlıklı alkanların izomerizasyonu yıllardır ticari olarak uygulanmaktadır. n-Bütan isomerizasyonunda ;



reaksiyonu oldukça ekzotermik olduğu için izobütanın denge konsantrasyonu, sıcaklığın artmasıyla azalır.

2.3. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Başlıca katalizör hazırlama yöntemleri [6-15-16]

- a. Çöktürme
 - b. Emdirme
- yöntemleridir.

2.3.1.ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ

Bu yöntemin temel prensibi; iki ya da ikiden fazla çözeltinin karıştırılarak, çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Takiben filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri yapılır.

Metal tuzu olarak sülfat tercih edilmez. Çünkü indirgenerek katalizör zehri olur. Yüksek su çözünürlüğü, kullanılabilirliği ve ucuzluğu nedeniyle metal nitrat tuzları tercih edilir.

Sülfatlar ve klorürler genellikle suda çözünür fakat anyonlar yıkama ile uzaklaştırılmak zorundadır. Tercih edilen baz genelde katyon kalıntısı bırakmaması nedeniyle amonyum hidroksittir. Fakat bazı metallerle kompleks yapabilir. Bu metaller çözüldükten uzak tutulmalıdır.

Çökelti çok fazla kristalden oluşmuşsa, kristallerin büyüklükleri, bütün taşıyıcı metal katalizörlerin partikül büyüklükleri üzerinde etkili olabilir. Sonuç olarak ince kristaller, taşıyıcı metal katalizörlerin yüksek yüzey alanı olmasını sağlar. Fakat kristallerin çok ince olması filtrasyonu zorlaştırabilir. Bazı kristallerin büyüklükleri çeşitli tekniklerle kontrol edilebilir. Çok bileşenli katalizörlerde, beraber çöktürme yapılırsa kristaller çok küçük olabilir. Ayrıca kristal büyüklükleri, sıcaklık ve karıştırmadan etkilenir.

Olgunlaşma, çökeltiye izin verilen bir periyottur. Bu olgunlaşma tekrar kristalizasyona izin verir ve tekrar kristalizasyonda küçük, amorf partiküller erirken, kristalin partiküller büyür, gelişir. Jelatinimsi çökelti daha kristalin ve süzülebilir bir katı haline gelebilir.

Silisik asit ve metal hidroksitlerin alüminyum, demir, titanyum formları jelleşmiş kolloidlerdir. Bu bileşiklerin filtrasyonu ve yıkanması son derece zordur. Bazı jeller elektrotlarla koagüle edilebilir, fakat elektrolit safsızlığının uzaklaştırılması için prosesin yıkanması koloidal çözelti içinde tekrar disperse olmasına neden olabilir.

Sonuç olarak silisik asit jeli ile sulandırılmış HCl ya da alüminyum hidroksit jeli ile sulu amonyum nitrat ile yıkanarak iyonik çevre muhafaza edilebilir ve koagüle form oluşur. Katkılar ısıtılarak uzaklaştırılabilir. Jellerden iyonik safsızlıkların yıkama ile uzaklaştırılması zordur.

Önemli bir problemde, taşıyıcı ile reaktanlar arasındaki reaksiyon olasılığıdır. Reaktanların asidik çözeltisi, bazik taşıyıcılarla reaksiyona girebilir.

Bu yöntemin sağladığı avantajlardan biri, final katalizöründe aktif merkezlerin dağılımının düzgün olmasıdır. Ayrıca gözenek büyüklüğü ve gözenek büyüklüğü dağılımının kontrolü açısından da oldukça elverişli bir yöntemdir. Final katalizörünün

fiziksel ve kimyasal yapısı çöktürme pH'ına karşı hassastır. Dolayısıyla çöktürme işlemi devamlı karıştırılmalı bir sistemde ve pH kontrolü ile yapılmalıdır.

2.3.2. Emdirme Yöntemi

Katalizör hazırlamada kullanılan kolay bir yöntemdir. Temel prensibi, poroz yapıda taşıyıcının uygun konsantrasyonda çözeltiye daldırılarak yüklenmesidir. Daha sonra taşıyıcı kurutulur, aktif hale getirilir. Emdirme prosesinde çöktürme prosesine nazaran daha az ekipmana ihtiyaç vardır. Filtrasyon, şekillendirme ve yıkama prosesleri elimine edilmiştir.

İki çeşit emdirme yöntemi vardır.

- a. Yaş Emdirme
- b. Kuru Emdirme

Bu yöntemle hazırlanan katalizörlerin başında, taşıyıcılı değerli metal katalizörler gelir. Değerli metal içeriği %1 ya da daha azdır. Ekonomik açıdan değerli katalizörlerdir.

Taşıyıcı çözeltiye daldırıldığında bunun üzerine bir miktar çözelti intibak eder ve gözenekler içinde alıkonarak gözenek yüzeyinde absorblanır. Eğer iki ya da daha fazla bileşik varsa, bunlar taşıyıcı yüzeyinde çözelti içersinden farklı oranlarda adsorblanır ve çözelti konsantrasyonları da devam eden etkileşim ile değişir.

Metal ya da metal oksit bazlı taşıyıcılar kullanılır. Metal olarak tercih edilenler kobalt ve nikeldir. Metal oksit olarak tercih edilenlerde alümina ve silikadır. Sulu çözeltilerde kolaylıkla ıslanır.

Emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizörler çöktürme ile hazırlanmış katalizörlere göre yüzey alanlarının daha geniş olması ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır. Üretim şartlarına bağlı olarak aktif komponentin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Sonuç olarak katalizör üzerinde düzenli olmayan bir dağılım oluştururlar.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

ZrOCl₂.8H₂O (Merck)

Al(NO₃)₃.9H₂O (Merck)

Ni(NO₃)₂.6H₂O (Merck)

Cu(NO₃)₂.3H₂O (Lachema)

Mn(NO₃)₂.4H₂O (Lachema)

H₂PtCl₆.6 H₂O (%40 Pt içeren , sentez saflıkta ,Merck)

Sülfürik Asit (%96'lık,Merck)

NH₃ (%25'lik ,Merck)

Destile su

Gaz Tüpleri: Aktivite testleri için %99.9 N₂, %99.9 n-Bütan,%10.3 H₂ kullanılmıştır. Ayrıca reaktörden çıkan gazların analizi için GC cihazının tüpleri; yüksek saflıkta H₂, Kuru hava ve Helyum gazlarıdır. TPR-TPD analizleri için %10 H₂ ve %99,9 N₂ gazı gereklidir.

3.2. DENEYSELYÖNTEMLER

3.2.1.Katalizörlerin Hazırlanması:

İlk aşamada sadece $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ve $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ - metal nitratları Zr/Metal oranları 1:1 - 1:0.5 - 1:0.1 (molce) olacak şekilde 7 adet katalizör hazırlanmıştır (Tablo 3.1’de kullanılan miktarlar gösterilmektedir). Sülfürik asit ile sülfate edildikten sonra bu hazırlanan katalizörlere Pt emdirilmiştir.

3.2.2. Zr/Metal 1:1 olacak şekilde katalizörlerin hazırlanması

Hesaplanan miktarlarda $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ve $M(NO_3) \cdot xH_2O$ (M=Al, Mn) tartıldı. Birinci erlene sadece $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ikinci erlene $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, üçüncü erlene $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ karışımlarının destile su ile çözeltileri hazırlandı. İyice çözüldükten sonra, çözeltileri karıştırarak sulu amonyak çözeltisi ile pH=9-10 oluncaya kadar damla damla eklendi. Oluşan çökelti süzüldü ve destile su ile yıkandı. Yıkanan karışık hidroksit $110^\circ C$ ‘de 24 saat kurutmaya alındı. Kurutulan örnekler 1N H_2SO_4 ’ e (hidroksitin gramı başına 15ml olacak şekilde) daldırıldı ve oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırıldı. Sülfate $M(OH)-Zr(OH)_4$ yıkanmadan süzüldü ve 48 saat $80^\circ C$ de kurutuldu.

Bundan sonra katalizörlere %1 ‘lik olacak şekilde H_2PtCl_6 sulu çözeltisi ile Pt emdirilmiştir. Katalizörler $110^\circ C$ ‘de 24 saat kurutmaya alınmıştır.

Kalsinasyon işlemi $650^\circ C$ ’de 3 saat kuru hava akımı altında yapılmıştır [17].

Tablo 3.1 Çöktürme yöntemine göre hazırlanan katalizörlerin kodları ve kullanılan miktarları

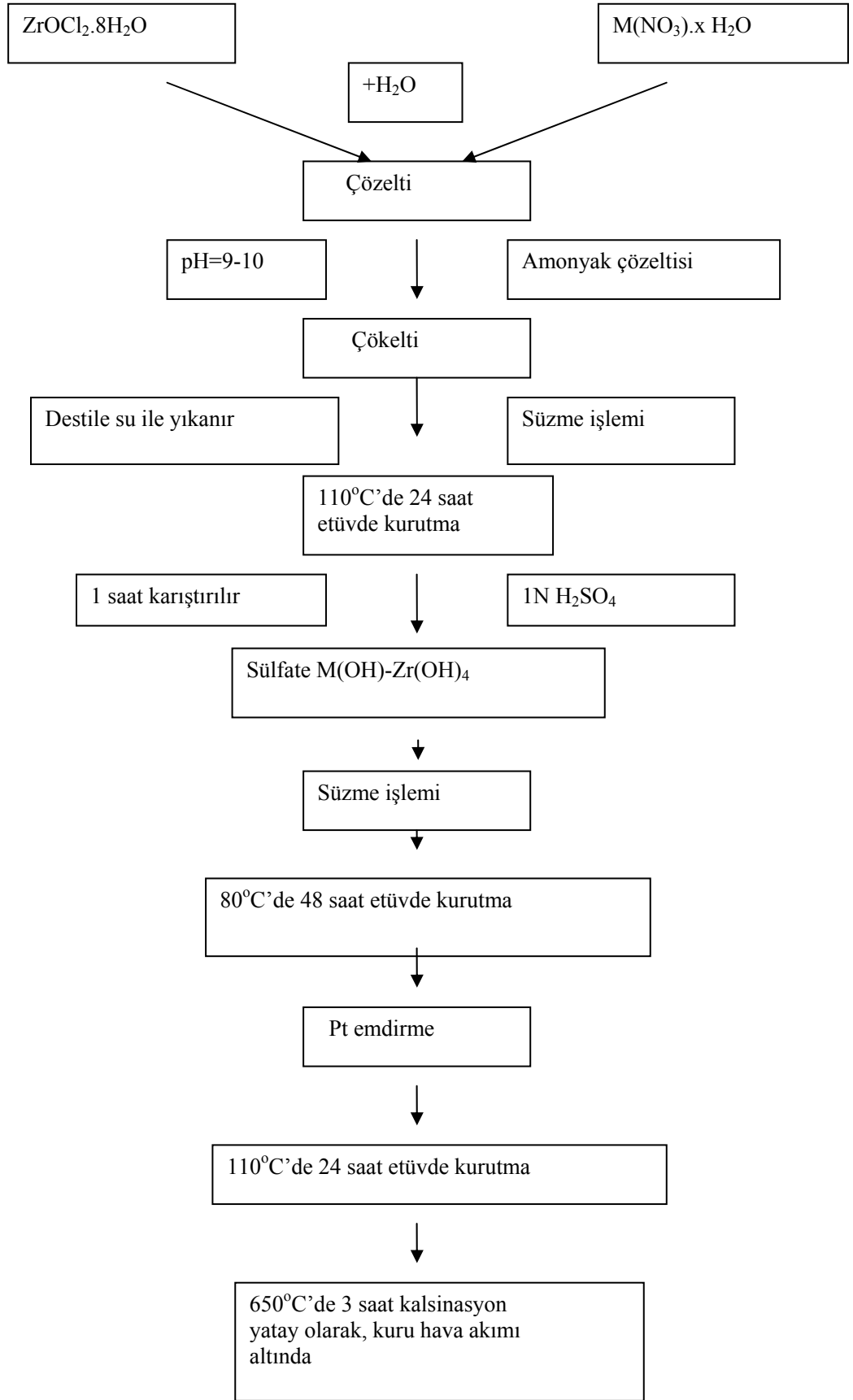
Katalizör kodu	ZrOCl₂.8H₂O (g)	M(NO₃).xH₂O (g)	H₂SO₄ (ml)	H₂PtCl₆ (mg)
A 0.1	3,171	-	10,03	5
A 1.1	2,006	4,666	11,1	5
A 4.1	2,351	1,832	11,17	5
A 5.1	2,006	2,333	8,72	5
A 6.1	2,352	0,916	9,3	5
A 7.1	2,006	0,466	6,82	5
A 8.1	2,352	0,183	7,82	5

M=Metal

H₂PtCl₆(%40)=200mg katalizör için %1 Pt olacak şekilde hesaplanmıştır.

Tablo 3.2. Çöktürme yöntemine göre hazırlanan katalizörlerin öngörülen formülleri ve hazırlama şartları

Katalizör	Formül	Kullanılan Maddeler	Hazırlama Yöntemi
A-0.1	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - %1Pt	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ %40 H_2PtCl_6	1N. H_2SO_4 ile sülfatlama 80°C'de 48 saat kurutma 600°C'de 3 saat kalsinasyon
A-1.1	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -%1Pt	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ %40 H_2PtCl_6	1N. H_2SO_4 ile sülfatlama 80°C'de 48 saat kurutma 600°C'de 3 saat kalsinasyon
A-4.1	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - MnO -%1Pt	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ %40 H_2PtCl_6	1N. H_2SO_4 ile sülfatlama 80°C'de 48 saat kurutma 600°C'de 3 saat kalsinasyon
A-5.1	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - 0,5 Al_2O_3 -%1Pt	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ %40 H_2PtCl_6	1N. H_2SO_4 ile sülfatlama 80°C'de 48 saat kurutma 600°C'de 3 saat kalsinasyon
A-6.1	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - 0,5 MnO -%1Pt	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ %40 H_2PtCl_6	1N. H_2SO_4 ile sülfatlama 80°C'de 48 saat kurutma 600°C'de 3 saat kalsinasyon
A-7.1	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - 0,1 Al_2O_3 -%1Pt	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ %40 H_2PtCl_6	1N. H_2SO_4 ile sülfatlama 80°C'de 48 saat kurutma 600°C'de 3 saat kalsinasyon
A-8.1	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - 0,1 MnO -%1Pt	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ %40 H_2PtCl_6	1N. H_2SO_4 ile sülfatlama 80°C'de 48 saat kurutma 600°C'de 3 saat kalsinasyon



Şekil 3.1.Çöktürme yöntemine göre katalizörlerin hazırlanması

3.2.3.Reaksiyon Ürünlerinin Analizi

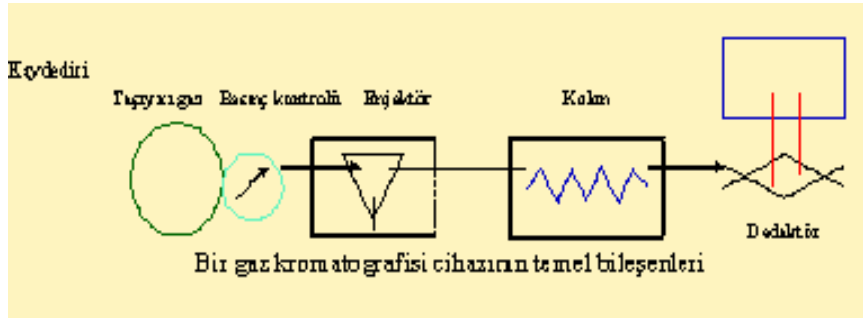
3.2.3.1. Gaz Kromatografisi(GC)

n-Bütanın isomerizasyon reaksiyonu ile elde edilen gaz ürünlerinin, bileşim analizleri HP 6890 Plus model gaz kromatografisi ile tayin edilmiştir.

Kromatografi, ayrılacak olan komponentlerin iki faz arasında dağıldığı fiziksel bir ayırma metodudur. Bu fazlardan bir tanesi geniş yüzeyli sabit bir yatak, diğeri sabit bir yatak boyunca süzülerek geçen bir gaz veya sıvıdır.

Gaz kromatografisi, kimya alanında gazların ve uçucu maddelerin analizleri ve ayrılmasında uygun bir metod olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bir gaz kromatografinin temel elemanları taşıyıcı gaz, taşıyıcı gaz akış kontrol sistemi, numune giriş sistemi, detektör, t sıcaklık kontrol sistemi ve kromatografik kolondur.



Şekil 3.2 : GC Cihazı Temel Elemanları

Taşıyıcı Gaz: Kolon şartlarında, herhangi bir reaksiyona girmeyen ve bileşenleri sürükleyen inere bir gazdır. Taşıyıcı gaz olarak, detektör cinsine göre N_2 , H_2 , He gazları kullanılır. Her kolonun çalışılan numunenin tipine, kolonun tipine, genişlik ve uzunluğuna bağlı olarak optimum bir gaz akış hızı vardır.

Dedektörler: Kullanılan gaz kromatografi cihazlarında detektör olarak genellikle, ısı iletkenliği seli kullanır. Bu dedektör, saf taşıyıcı gaz ile numune bileşenlerini ihtiva eden taşıyıcı gaz arasındaki ısı iletkenliği farkını ölçer. Bundan dolayı, eşit miktarlardaki numunelerde taşıyıcı gaz ve numune bileşenleri arasındaki ısı iletkenliği farkı en fazla olduğu zaman, en büyük sinyal elde edilir.

Kromatografik kolonla elde edilen ayrılmayı bir buhar dedektörü takip eder. Gazlar, kolondan dedektör sele gelip, egzozdan çıkarlar. Dedektörden çıkış sinyali, kromatogramı çizen kaydediciye iletilir. Kromatogram, ayrılmış olan numune bileşenlerine karşılık gelen bir seri pikten ibarettir. Bir detektörde arzu edilen karakteristik özellikler; stabilite, hassasiyet, hızlı, lineer ve aynı derecede tekrarlanabilen respons.

Sıcaklığın Etkisi ve Kontrolü: Gaz kromatografisinde istenen, numune bileşenlerin kolon boyunca buhar fazda ilerlemesidir. Bundan dolayı, kaynama noktası en yüksek olan bileşenin taşıyıcı gaz içinde hızlı bir şekilde buharlaşmasına imkan vermek için kolon sıcaklığı, yeterli derecede yüksek olmalıdır. Eğer kolon sıcaklığı, uygun buhar baskısını oluşturmak için çok düşükse, numune kolondan geçerken çok yavaş hareket edecek, bu da analiz zamanının uzamasına ve düşük hassasiyete sebep olacaktır. Eğer kolon sıcaklığı, çok yüksek olursa numune bileşenlerinin buhar baskısı da çok yüksek olacak, bileşenler arasında uygun bir ayrılma olmayacaktır.

Sabit bir kolon sıcaklığında, bir bileşiğin alıkonma ya da çıkış zamanı bir bileşenin tanınmasını sağlayan temel özelliktir.

Kromatografik Kolon: Gaz kromatografisinin geniş bir uygulama alanı olması (gaz analizlerine, buharlaşabilen sıvılara ve buharlaşabilen katılara) nedeniyle, farklı türdeki numuneleri analiz etmek için, değişik kolonlara ihtiyaç vardır. Belirlenmiş bir numune ile çalışırken; kolon boyutlarını, kolon sıcaklığını, kolondan geçen taşıyıcı gazın akış hızını, numune miktarını, kolon dolgusunu ve kolon tertibini uygun şekilde seçerek uygun bir kolon ya da kolon kombinasyonu geliştirmek mümkündür.

Tablo 3.3 Gaz Kromatografisi Programı

Dedektör	FID
$T_{\text{dedektör}}$	250°C
$T_{\text{fırın}}$	35°C
Yanma Gazı	Kuru hava (3,5 bar)
Taşıyıcı Gaz	Helyum(1,5 bar)
Ayrıma Kolonu	HP-Innowax (polyetilen glikol)19091N-213

Uzunluk	30m
Numune miktarı	100 mikrolitre autosampling vanası ile
Split oranı	1/10

Analiz sonrası FID dedektöründe gazların çıkış sırası (C1), (C2, C2=), (C3=), (C3), (i-C4), NC4), (1-Büten /T-2 Büten), (Cis-2-Büten), (i-C5), (NC5) şeklindedir.

Kromatografi cihazının çıktıları, HP Chemstation programı ile entegre edildi ve bilgisayardan okunmuştur.

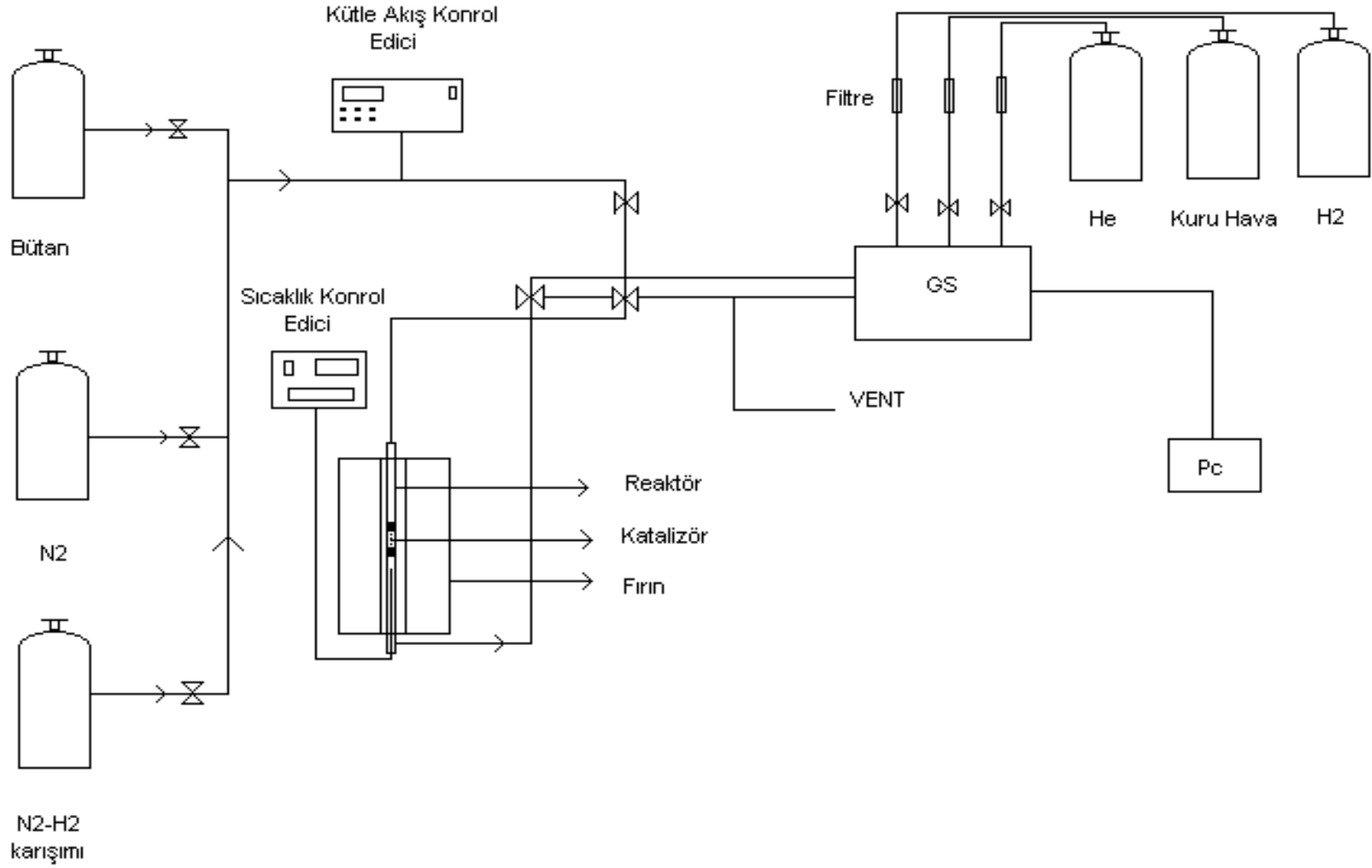
3.2.3.2 *n*-Bütan İzomerizasyonu

Katalizörlerin katalitik etkilerinin test edilmesi, diferansiyel sabit yataklı katalitik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör olarak 10mm çapında, 50 cm yüksekliğinde paslanmaz çelik bir boru kullanılmıştır. Reaktör 45 cm yüksekliğinde ve 10cm iç çapa sahip bir fırın içerisinde yerleştirilmiştir. Reaksiyonlarda 65mg katalizör kullanılmıştır. Her denemede, reaktöre yerleştirilen katalizörün uçuşmasını engellemek amacıyla katalizörün alt ve üst tarafı cam elyafı ve kuartz ile kapatılmıştır. Sıcaklık kontrolü PID (Proporsiyonel+Integral+Diferansiyel) kontrol edici ile kontrol edilmiştir.

Reaksiyon öncesi katalizör 450°C’de hava akımı altında kurutulup sonra reaktöre yerleştirilmiştir. 250°C’de 1 saat boyunca 8 ml/dak. ‘lık H₂ gazı altında nemden arındırılmış ve aktive edilmiştir. Reaksiyon 250 °C sıcaklıkta ve 1 atm basınç altında gerçekleştirilmiştir. Reaktöre dakikada 4 ml n-bütan gazı ve 8ml N₂/H₂ (%10.3 H₂) gaz karışımı beslenmiştir. İlk 10 dakikada bir örnek ve daha sonra da her 30 dakikada bir örnek alınmıştır. Alınan örnekler gaz kromatografisinde nicel olarak analiz edilmiştir.

WHSV (Weight Hourly Space Velocity): Belirli bir zamanda gram katalizör başına reaksiyona giren reaktan miktarının ölçüsüdür.

Reaksiyon sisteminde kullanılan n-bütan miktarı 4ml/dak.’dır ve kullanılan katalizör miktarı 0,65 mg ’dır. Reaksiyonda WHSV değeri 10saat⁻¹ olarak hesap edilmiştir.



Şekil3.3. n-Bütan Dehidroizomerizasyonu deney düzeneğinin akış diyagramı

3.3.3. SICAKLIK PROGRAMLI AĞIRLIK KAYBI (TGA) ÖLÇÜMLERİ

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları (TA) denir.

Termal analiz metodlarından en çok kullanılan,

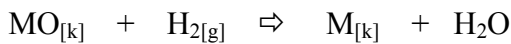
- Termogravimetik Analiz (TGA)
- Diferensiyel Tarama Kalorimetrisi (DTA)
- Diferensiyel Termal Analiz (DTA)
- Termometrik Titrasyonlar

yöntemleridir. Biz çalışmalarımızda, termogravimetrik analiz metodunu kullandık. Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur. Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin koyuluğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir. Sistemdeki fırın 25-1600°C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir. Örneğin, oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inere geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda baslar ve biter.

Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlama, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir. Katı asit katalizörlerin asit sitelerinin tayininde, daha önceden yapılan çalışmalarda, asitlik ölçümü için n-butil amin kullanılarak, TGA (termogravimetrik analiz) yöntemi kullanılmıştır. Analizi yapılacak olan katalizörler yaklaşık 10 mg. olacak şekilde tartıldı. İçerisinde n-butil amin çözeltisi bulunan bir desikatöre, tartılan katalizörler yerleştirildi. Oda sıcaklığında, 2 gün boyunca katalizörlerin, n-butil amini adsorblaması sağlandı. Analizler, Shimadzu marka TG-50A cihazında yapıldı. Cihazda katalizörlerin, N₂ gazı akışı altında, 10°C/dk ısıtma hızında 25-1000°C sıcaklık aralığında termal bozunmaları incelenmiştir. Bu ağırlık kaybından yola çıkarak asitlik miktar tayini yapılmıştır. [18]

3.4. SICAKLIK PROGRAMLI İNDİRGEME (TPR)

Sıcaklık programlı indirgeme yönteminde, bir inert gaz içerisinde seyreltilmiş olan H₂ gazı, örnek oksit üzerinden belirli bir akış hızında geçirilir. Başlangıç sıcaklığı, maddenin en düşük indirgeme sıcaklığının altında olmalıdır. Sıcaklık daha sonra sabit bir hız ile yükseltilir. Analizi yapılan örnek indirgenmeye başladığında taşıyıcı gaz içerisindeki H₂'i tüketmeye başlar. İndirgenmede kullanılan gazın (H₂) tüketiminden kaynaklanan değişim, gazın termal iletkenliğindeki değişim olarak termal iletkenlik dedektörü (TCD) tarafından okunur ve elektrik sinyali olarak kaydedilir. İndirgenme tamamlandığında H₂ tüketimi durduğu için herhangi bir iletkenlik farkı oluşmaz ve TCD çıktısı ilk haline döner. İndirgenme süresince birden fazla indirgenme piki gözlemlenebilir. Bu piklerin her birinin bir başka oksite karşılık geldiği düşünülür. Genel indirgeme reaksiyonu aşağıda belirtildiği gibidir.



İndirgeme, oksitlerin tek başına ya da bir destek üzerinde olmasına göre farklıdır. Destek üzerindeki katalizörler, genellikle destek maddesi ile bir etkileşime girerler. Destek maddesi ile etkileşim aktivitesi ne kadar yüksekse indirgeme sıcaklığı da o kadar değişim gösterir. [19]

Denemeler, Quantachrome ChemBet 3000 akış tipli bir cihazda, programlanabilen bir kontrol edici ile sıcaklık kontrolünün yapıldığı bir fırından oluşan bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Analizi yapılacak örnekler, vakum etüvünde 110-120°C sıcaklığında 2 saat kurutulmuştur. Örnek kullanılan U tüpüne 0.033 g. tartıldı. H₂ gaz akışında (60 ml/dak), 10°C/dak ısıtma hızıyla 25°C- 700°C aralığında metal oksit yapılarındaki indirgenmeleri incelendi.

3.5. NH₃-TPD (SICAKLIK PROGRAMLI DESORPSİYON)

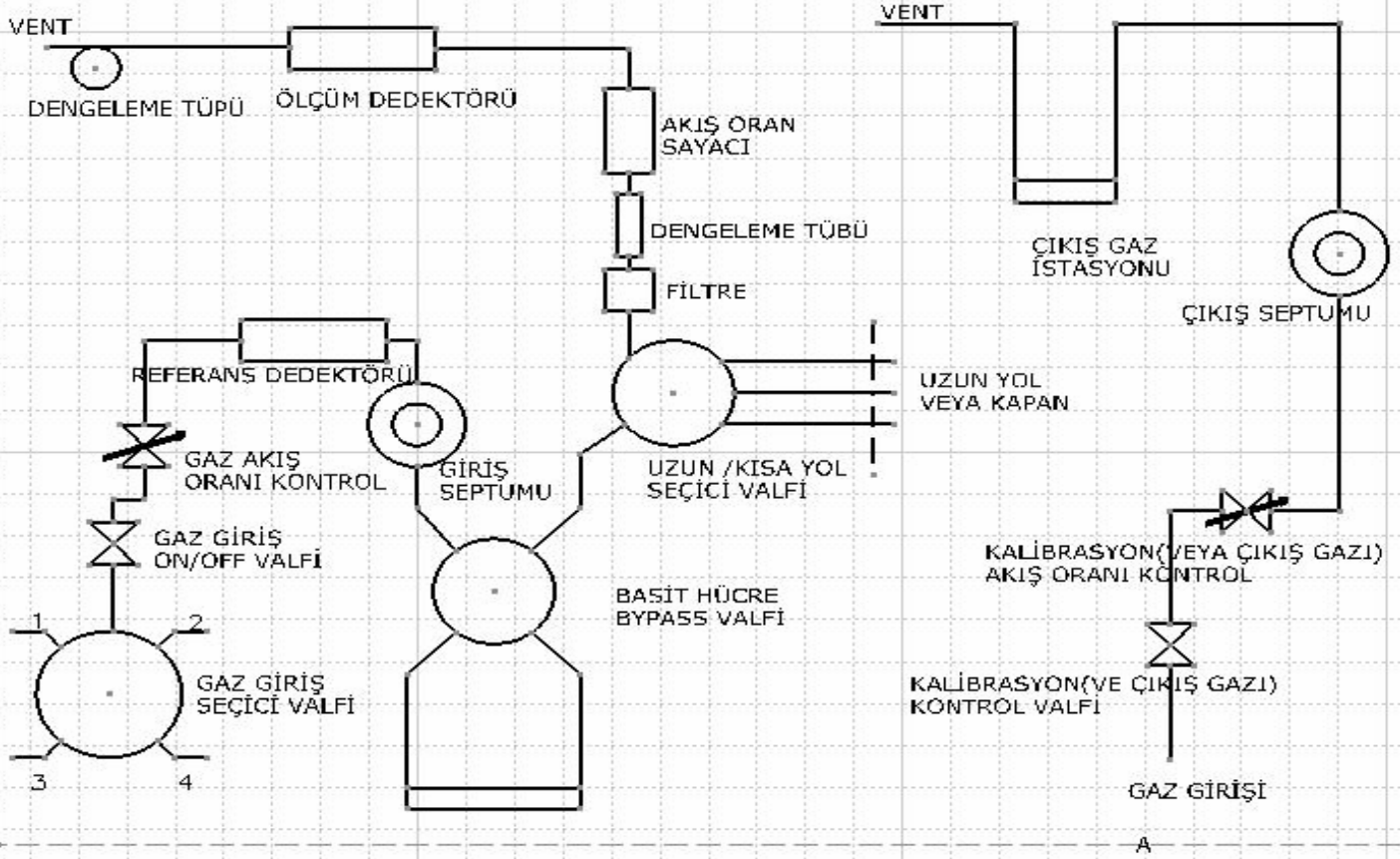
Bu yöntem ilk olarak, 1963 yıllarında Amenomiya ve Cvetanovic tarafından tanımlanmıştır. [20] Asit katalizörler, kimya endüstrisinde çok önemli bir paya sahiptirler. Bu nedenle asit katalizörlerin, asit sitelerinin tipi (Lewis, Brönsted), kuvveti, dağılımlarının belirlenmesi çok önemlidir. [21] Yüzey asitliğin hesaplanması, asit sitelerin amonyak ya da piridin gibi temel moleküller ile titre edilmesiyle yapılır.

Katalizör ilk olarak amonyak ile doyurulur. TPD yöntemi uygulanmadan önce örneğe degas işlemi yapılır. Bunun amacı, katalizöre fiziksel olarak adsorblanmış olan safsızlıkların uzaklaştırılması için yapılır. Bu işlem genellikle suyunda uzaklaştırılması için yaklaşık 100°C sıcaklıkta bir saat kadar yapılır. Taşıyıcı inert gaz ile fiziksel olarak adsorbe olmuş safsızlıklar örnekten uzaklaştırılır. Daha sonra cihazda TPD işlemi yapılır.

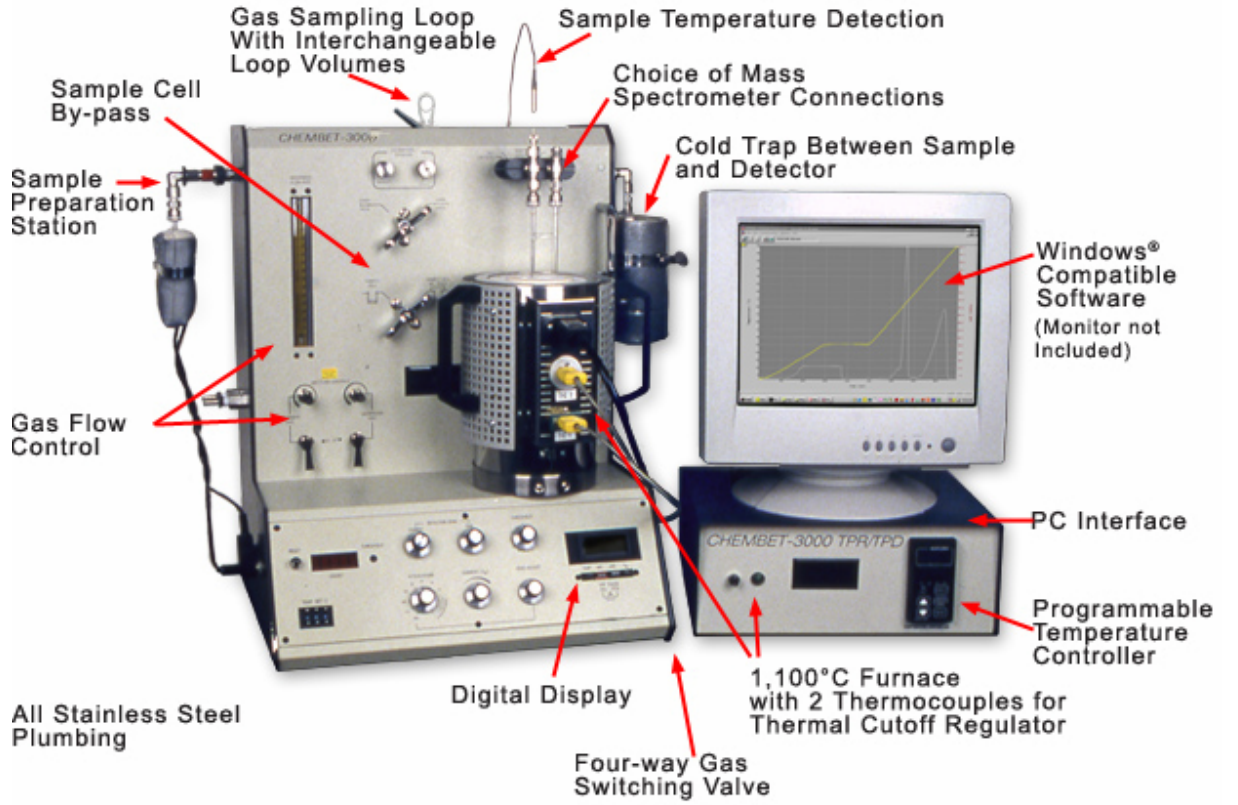
Artan termal enerji ile adsorbsiyon enerjisi oluşur. Katalizör yüzeyinden desorbe olan molekül, taşıyıcı gaz ile termal iletkenlik detektörüne taşınır, burada sayılır.[19] NH₃-TPD metodunda, asitlik ve asitlik dağılımının sayısal değerinin bulunması zordur. Bazı araştırmacılar, tek NH₃-TPD eğrisinden asitlik kuvveti dağılımı hakkında bilgi edinme metodları önermişlerdir. [22-23-24-25] Bazı araştırmacılar denemelerinde NH₃-TPD eğrisinde dijital deconvolution metodu kullanmışlardır. Bu yöntem ile katalizörün asit kuvvet dağılımını hesaplamak mümkündür. [24]

Analizi yapılacak örnekler, vakum etüvünde 110-120°C sıcaklığında 2 saat kurutulmuştur. Örnekler, 80°C'de amonyak ile doyurulmuştur. Örnek, kullanılan U tüpüne 0.033 g. tartıldı. Chembet cihazında, N₂ gaz akışında (60 ml/dak), 110°C'de 2 saat degas işlemi yapılarak, fiziksel olarak adsorblanan safsızlıklar örnekten uzaklaştırıldı. Daha sonra, N₂ gaz akışında (60 ml/dak), 10°C/dak ısıtma hızıyla 25°C-700°C aralığında pik alanları analiz edildi. Bu yöntemden elde edilen NH₃-TPD eğrisine, dijital deconvolution metodu uygulanarak asitlik kuvveti ve dağılımının hesabı yapıldı.

CHEMBET 3000 GAZ AKIŞ ŞEMATİK GÖSTERİMİ



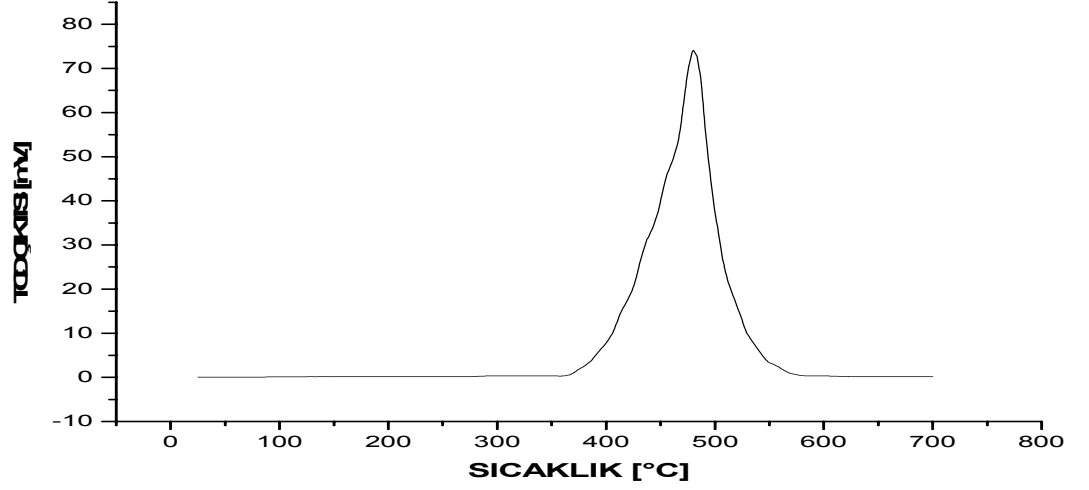
Şekil 3.4 Chembet 3000 Gaz Akış Şematik Gösterimi



Şekil 3.5 : Chembet 3000 cihazı görünümü

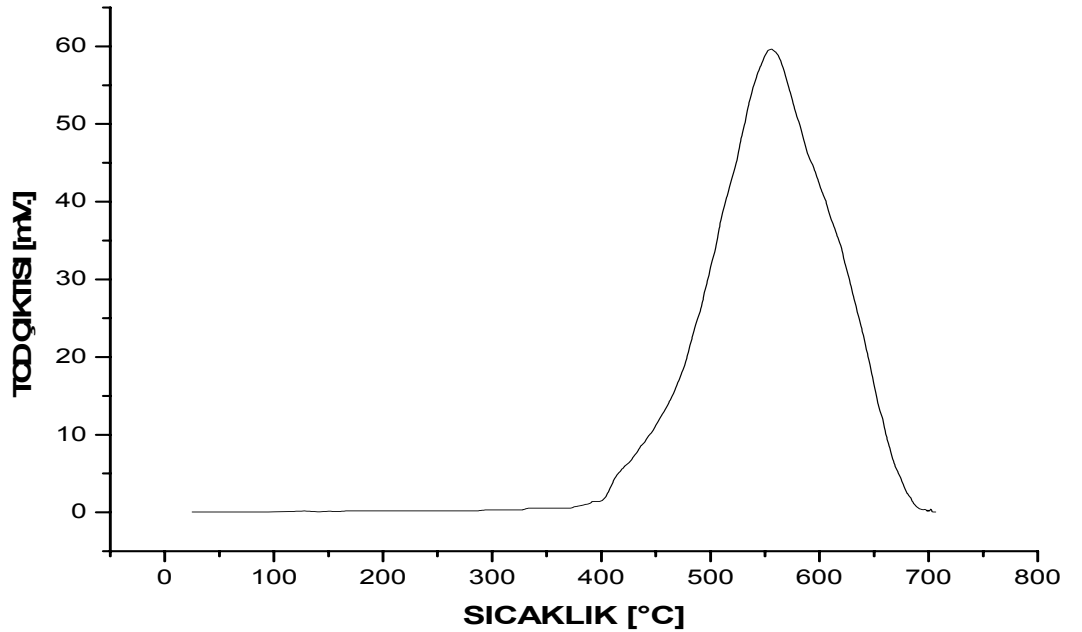
4 . BULGULAR

4.1 TPR SONUÇLARI



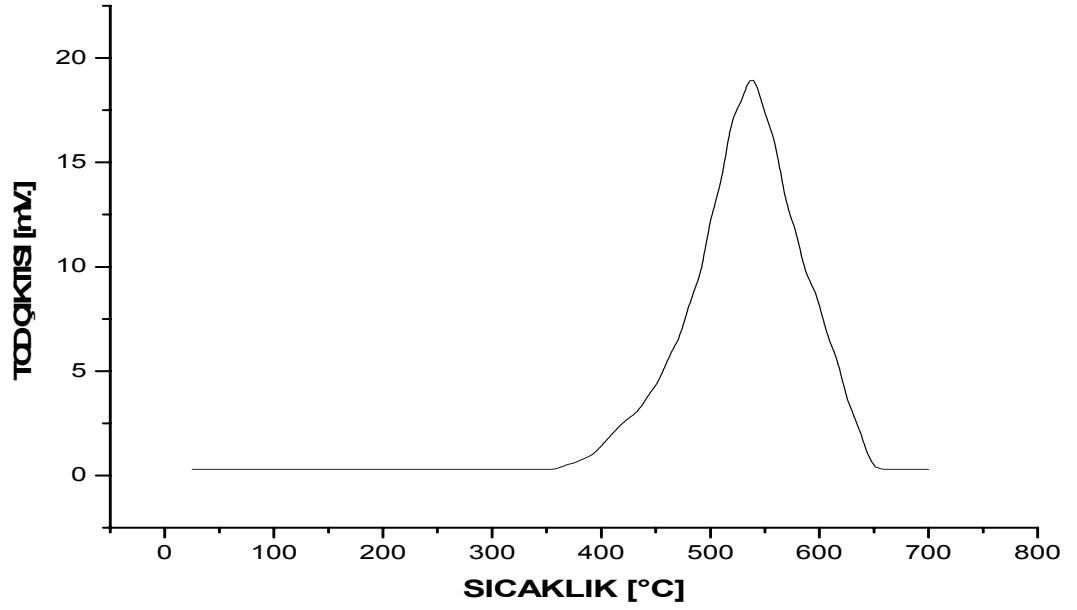
Şekil 4.1. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-0.1) katalizörünün TPR Profili

A-0.1 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}\%1\text{Pt}$) katalizörü, 480°C’de büyük bir indirgeme piki vermiştir.



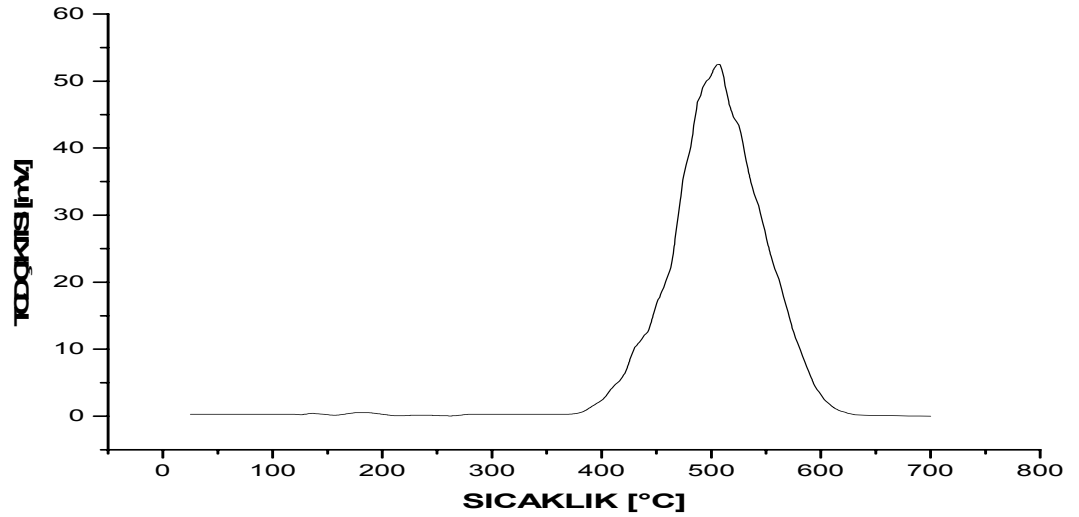
Şekil 4.2. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-1.1) katalizörünün TPR Profili

A-1.1 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$) katalizörü, 556° C’de büyük bir indirgeme piki vermiştir.



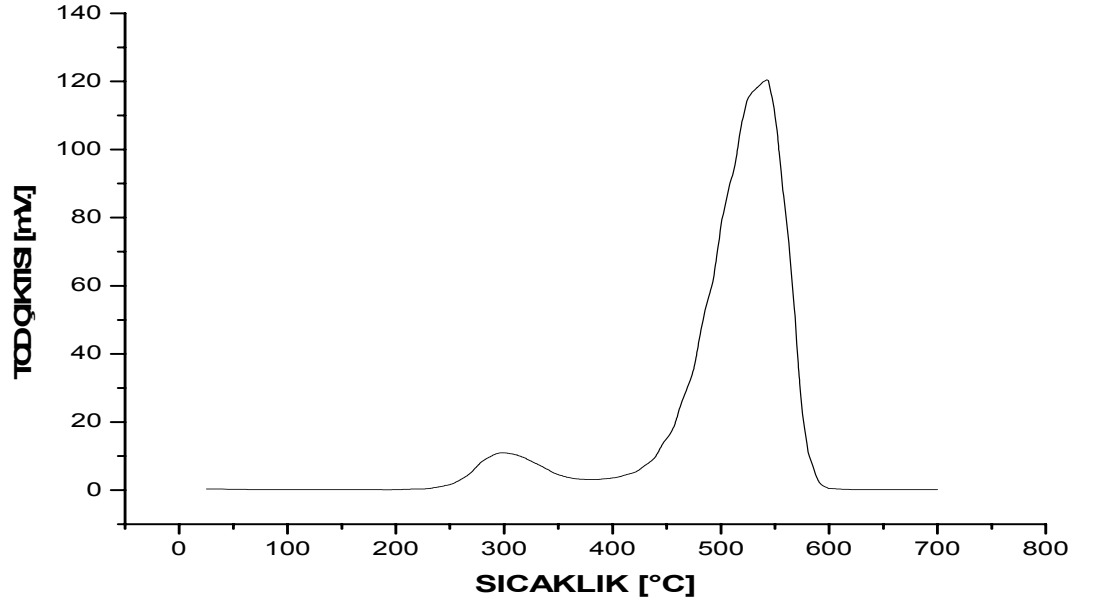
Şekil 4.3. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-5.1) katalizörünün TPR Profili

A-5.1 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$) katalizörü, 539°C’de büyük bir indirgeme piki vermiştir.



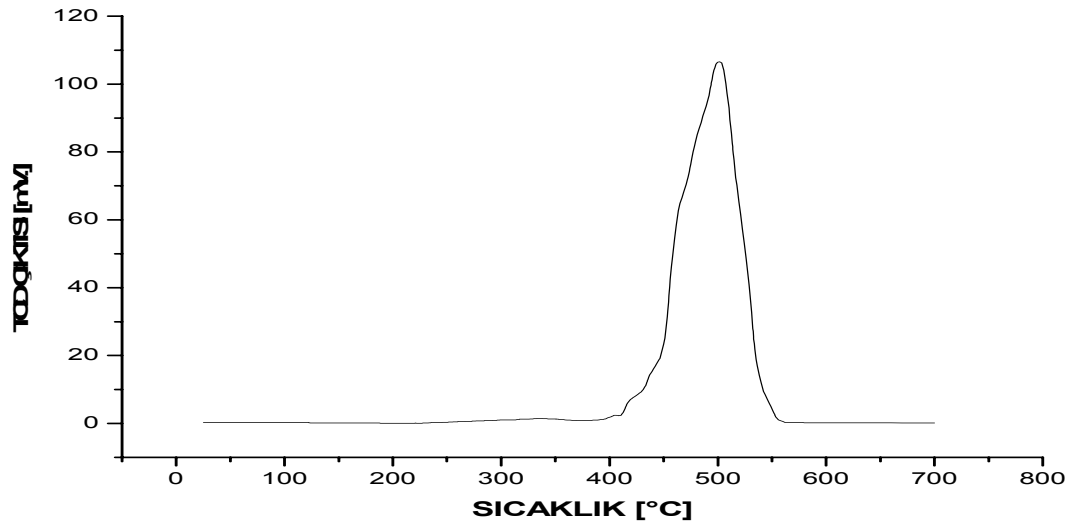
Şekil 4.4. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-7.1) katalizörünün TPR Profili

A-7.1 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$) katalizörü, 507°C’de büyük bir indirgeme piki vermiştir.



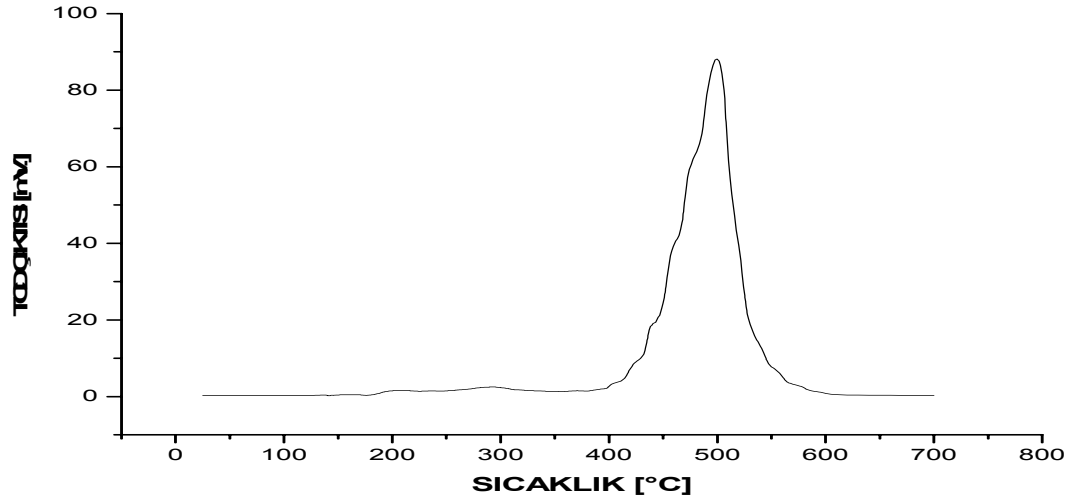
Şekil 4.5. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-1MnO-}\%1\text{Pt}$ (A-4.1) katalizörünün TPR Profili A-4.1

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-1MnO-}\%1\text{Pt}$ katalizörü, 298°C’de küçük bir indirgeme piki, 542°C’de büyük bir indirgeme piki vermiştir.



Şekil 4.6. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-0.5MnO-}\%1\text{Pt}$ (A-6.1) katalizörünün TPR Profili

A-6.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-0.5MnO-}\%1\text{Pt}$ katalizörü, 502°C’de büyük bir indirgeme piki vermiştir.



Şekil 4.7. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.1\text{MnO-}\%1\text{Pt}$ (A-8.1) katalizörünün TPR Profili

A-8.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.1\text{MnO-}\%1\text{Pt}$ katalizörü, 294°C 'de çok küçük bir pik vermiş, 500°C 'de büyük bir indirgeme piki vermiştir.

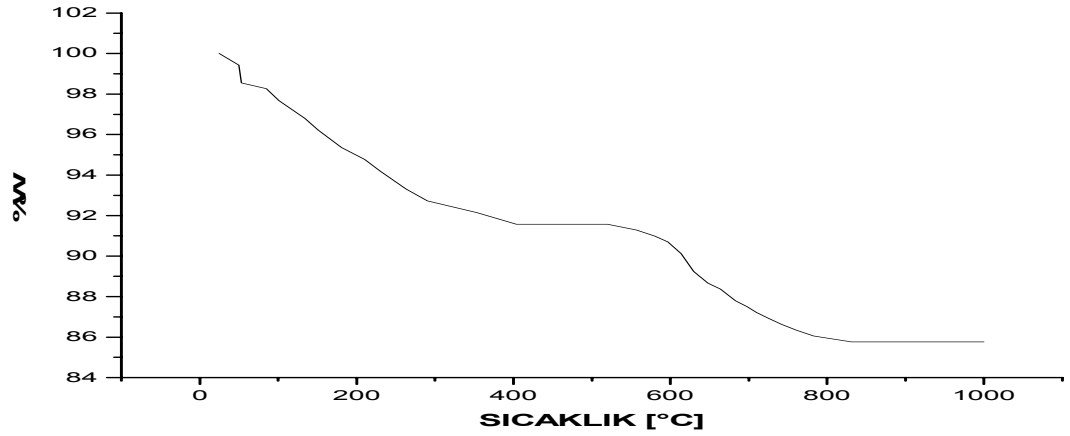
Abu ve arkadaşlarına yaptığı bir çalışmaya göre [26] SZ-Al katalizörünün TPR profilinde 730°C merkezinde bir büyük pik vardır ve yüzeydeki sülfat gruplarının indirgenmesinin göstergesidir. [27] Bu sonuçta sülfat grupları, platinlenmemiş SZ-Al katalizöründe hidrojen atmosferinde 730°C 'ye kadar kararlıdır. Gao ve arkadaşları [28] Pt indirgeme pikinin genelde yaklaşık 180°C 'lerde olduğunu raporlamıştır. Abu ve arkadaşlarını çalışmalarında SZ-Pt-Al- Pt:1% ve Pt-2% yüklemelerinde iki pik görmüştür.

Hattori ve arkadaşları [26] SZ-Pt katalizörü için Pt- SO_4^{2-} eşit indirgenmesini birleştirmişlerdir. Onlar SZ üzerindeki Pt'nin zor indirgendiğinin sonucuna varmışlardır. SZ-Al üzerindeki Pt'nin de zor indirgendiğini işaret etmişlerdir. Abu ve arkadaşlarına göre yüksek sıcaklık ve hidrojen varlığında (katalizörün güçlü zehirlenmesinde) yüzeydeki SO_4^{2-} sülfüre ya da H_2S 'e indirgenebilir ve aktif siteler üzerinde adsorblanabilir. Bazı araştırmacılara göre [20] Pt-SZ katalizöründe SO_4^{2-} 'ün sülfür ve H_2S 'e indirgenmesinin daha düşük sıcaklıklarda $300\text{-}400^\circ\text{C}$ 'lerde olduğunu açıklamışlardır. Hattori ve arkadaşları [26] SZ-Pt üzerindeki Pt'nin oksidasyon durumunda metalik özelliklerinin olmadığını açıklamışlardır. Abu ve arkadaşları ikinci piki SZ-Al-Pt katalizörüne farklı oranlarda, %0.5 Pt - %1 Pt - %2 Pt yüklenmesinde

indirgeme sıcaklığının sırasıyla 600°C – 550°C – 510°C olduğunu açıklamışlardır. Gao ve arkadaşları [22] sülfat iyonlarının H₂S formuna ve Pt 'nin eşit indirgenmesini bu pikle uyuşturduğunu açıklamışlardır. Araştırmacılara göre Pt yokluğunda, SZ-Al katalizörü SO₂'ye indirgenirken 671°C'de güçlü bir pik vermektedir. Bununla birlikte Pt yokluğunda SZ-Al katalizörünün SO₂'ye indirgenmesi 671°C'de oluşurken, Pt varlığında SZ-Al-Pt katalizörünün H₂S'e formuna indirgenmesinin 510°C'lerde olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu, Pt varlığında SZ-AL-Pt katalizöründe sülfat iyonlarının H₂S formuna indirgemesinin yatkın olduğunu işaret etmektedir.

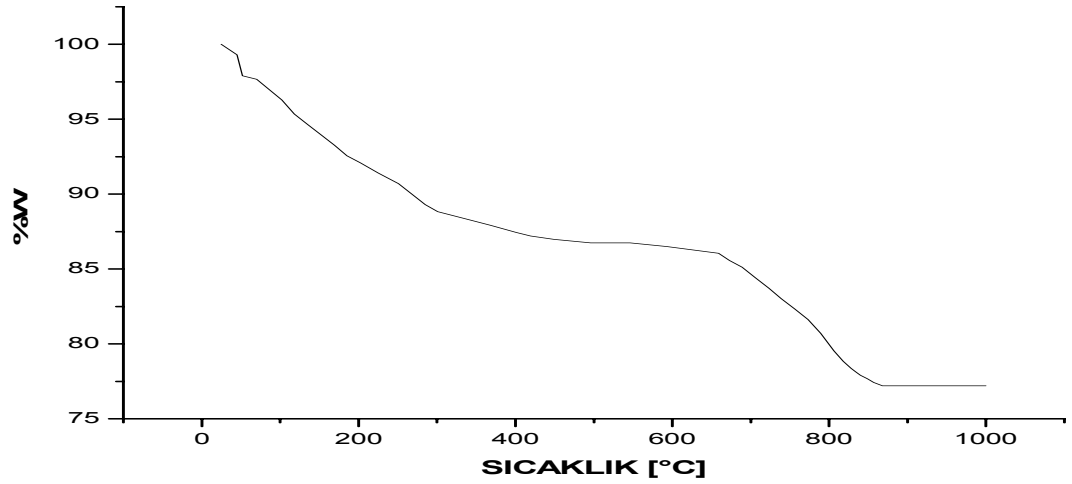
SZ-Al-Pt katalizörler ile yapılan bu çalışmada da Gao ve arkadaşlarının [22] açıklamalarına uygun Pt ve sülfat iyonlarının H₂S'e eşit indirgenmesini belirten büyük bir pik gözlemlenmiştir. SZ-Pt (A-0.1) katalizöründe, 480°C merkezli bir indirgenme gözlemlenirken, katalizör yapısına değişik oranlarda Al eklendiğinde (%0.1 Al - %0.5 Al - % 1 Al) indirgeme sıcaklık merkezlerinde sırasıyla 507°C – 539°C – 556°C bir artış gözlemlenmektedir. Bu oluşan pikler Abu ve arkadaşlarının çalışmasıyla uyuşmuştur. Katalizör içerisindeki Pt yüzdesinin artmasıyla indirgeme sıcaklığı azalmıştır. Diğer bir açıklama ile de SZ-Pt yapısına Al eklenmesi, indirgeme sıcaklığını arttırmıştır. Katalizör içerisindeki Al yüzdesi arttıkça, indirgenme sıcaklığı artmıştır. SZ-Pt yapısına Mn eklenmesi ile H₂-TPR eğrisi değişmiş, 290°C sıcaklıklarında küçük, 500°C civarında büyük bir pik gözlemlenmiştir. SZ-1Mn-Pt (A-4.1) katalizöründe 298°C'de ve SZ-0.1Mn-Pt (A-8.1) katalizörlerinde 294°C'de küçük bir pik gözlemlenirken SZ-0.5Mn-Pt (A-6.1) katalizöründe 340°C'de çok çok küçük bir pik gözlemlenmiştir. Bazı araştırmacılara göre 200-400°C arasında oluşan bu pikin disperse olmuş MNO_x (1.5<x<2) fazının (200-325°C arasında) ve disperse olmuş Mn₂O₃'ün (indirgeme yaklaşık 350°C'de) indirgenmesine ait bir özellik olduğunu açıklamışlardır. [29] SZ-Pt (A-0.1) katalizöründe, 480°C merkezli bir indirgenme gözlemlenirken, katalizör yapısına değişik oranlarda Mn eklendiğinde (%0.1 Mn - %0.5 Mn - % 1 Mn) indirgeme sıcaklık merkezlerinde sırasıyla 500°C – 502°C – 542°C bir artış gözlemlenmektedir. Katalizör içerisindeki Pt yüzdesinin artmasıyla indirgeme sıcaklığı azalmıştır. Diğer bir açıklama ile de SZ-Pt yapısına Mn eklenmesi, indirgeme sıcaklığını arttırmıştır. Katalizör içerisindeki Mn yüzdesi arttıkça, indirgenme sıcaklığı artmıştır. Ancak SZ-Pt yapısına Al eklenmesi sırasında oluşan artış kadar yüksek değildir.

4.2 TGA SONUÇLARI



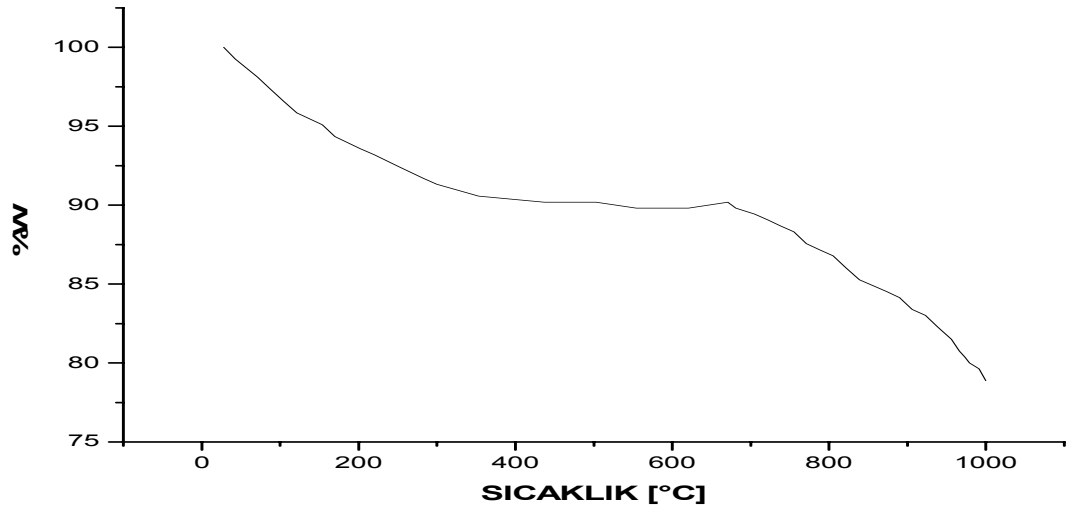
Şekil 4.8 .SO₄²⁻/ZrO₂-%1Pt (A-0.1) katalizörünün TGA Grafiği

Grafiği incelediğimizde, 90°C'ye kadar katalizöre fiziksel olarak bağlanmış n-butil amin den kaynaklanan hızlı bir ağırlık kaybı oluşturmuş, sonra 300°C'ye kadar daha az hızlı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. 300-600°C arasında çok az bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. 600°C'den başlayarak yine çok hızlı bir ağırlık kaybı gözlemlenmektedir.



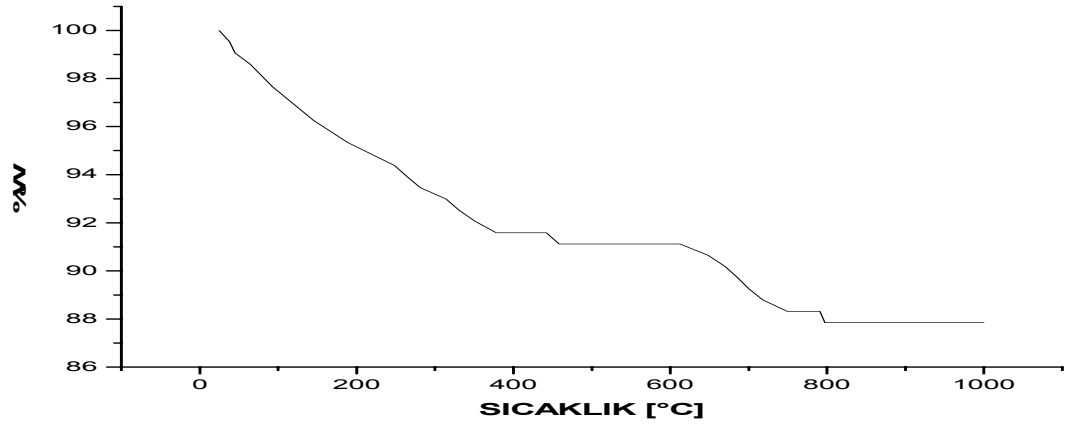
Şekil 4.9. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-1.1) katalizörünün TGA Grafiği

Grafiği incelediğimizde, 90°C 'ye kadar katalizöre fiziksel olarak bağlanmış n-butil aminden kaynaklanan hızlı bir ağırlık kaybı oluşmuş, sonra 300°C 'ye kadar daha az hızlı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. $300\text{-}600^\circ\text{C}$ arasında çok az, 600°C 'den başlayıp 850°C 'de sabitlenen hızlı ve çok ağırlık kaybı gözlemlenmektedir.



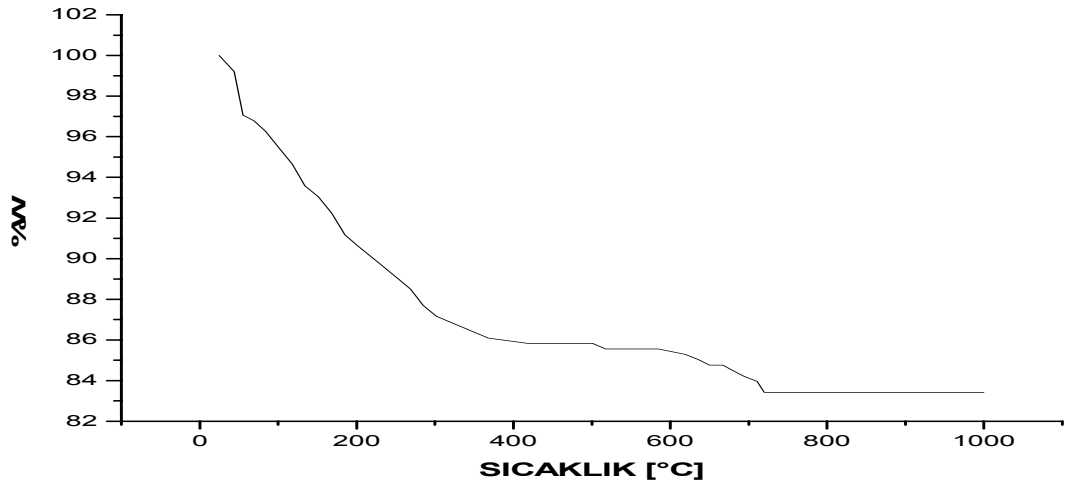
Şekil 4.10. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-5.1) katalizörünün TGA Grafiği

Grafiği incelediğimizde, yine 90°C 'ye kadar hızlı bir ağırlık kaybı gözlemlendi. Sonra 300°C 'ye düşük bir hızda ağırlık kaybı oluşurken, $300\text{-}600^\circ\text{C}$ ağırlık kaybı gözlenmemektedir. 650°C 'den başlayarak yine hızlı ve çok ağırlık kaybı gözlemlenmektedir.



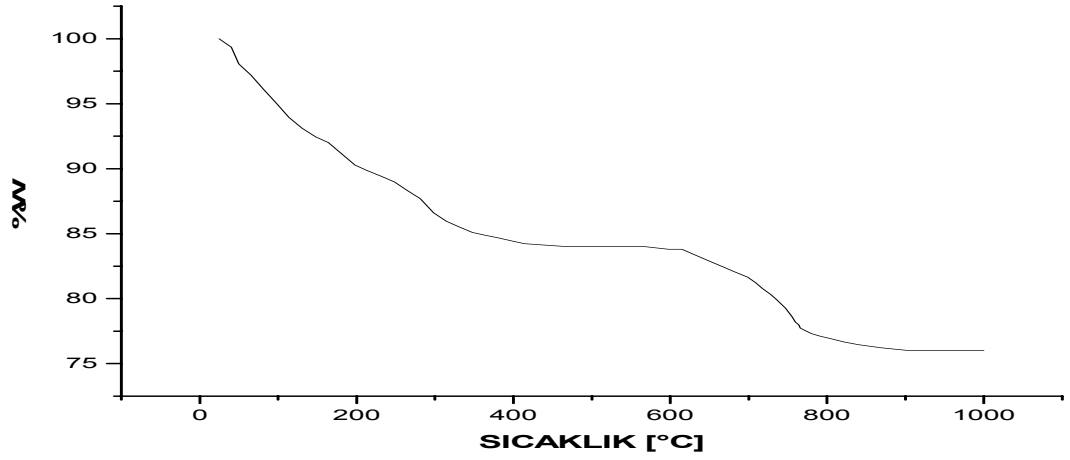
Şekil 4.11. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-7.1) katalizörünün TGA Grafiği

Grafiği incelediğimizde, 380°C'ye kadar hızlı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. 380-600°C arasında çok az bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. 600°C'den başlayarak yine çok hızlı bir ağırlık kaybı gözlemlenmektedir. 800°C'de sabitlenmiştir. Ancak diğer katalizörlere göre ağırlık kaybı en az olan katalizördür.



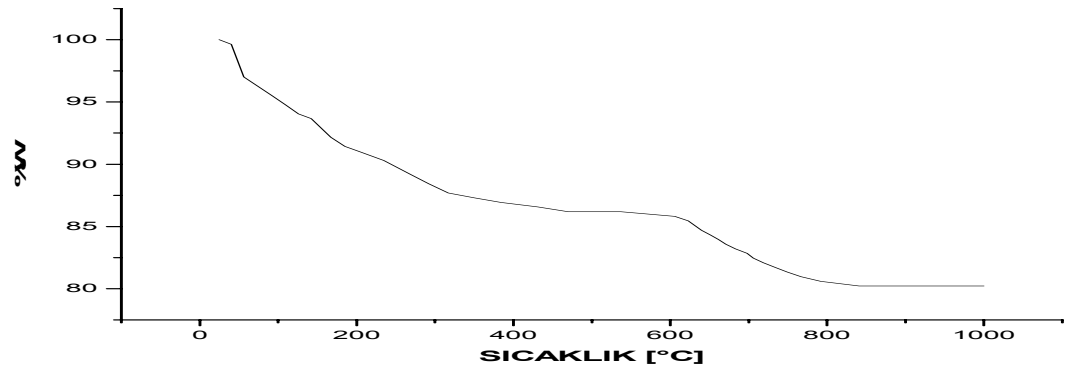
Şekil 4.12. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}1\text{MnO}\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-4.1) katalizörünün TGA Grafiği

Grafiği incelediğimizde, 90°C'ye kadar katalizöre fiziksel olarak bağlanmış n-butil aminden kaynaklanan hızlı bir ağırlık kaybı oluşmuş, sonra 300°C'ye kadar sabit bir hızda ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. 300-600°C arasında çok az bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. 600°C'den başlayıp, 710°C'lerde sabitlenen az bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{MnO-}\%1\text{Pt}$ (A-6.1) katalizörünün TGA Grafiği

Grafiği incelediğimizde, 300°C'ye kadar hızlı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. 300-600°C arasında çok az bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. 600°C'den başlayarak yine çok hızlı ve çok ağırlık kaybı gözlemlenmektedir.

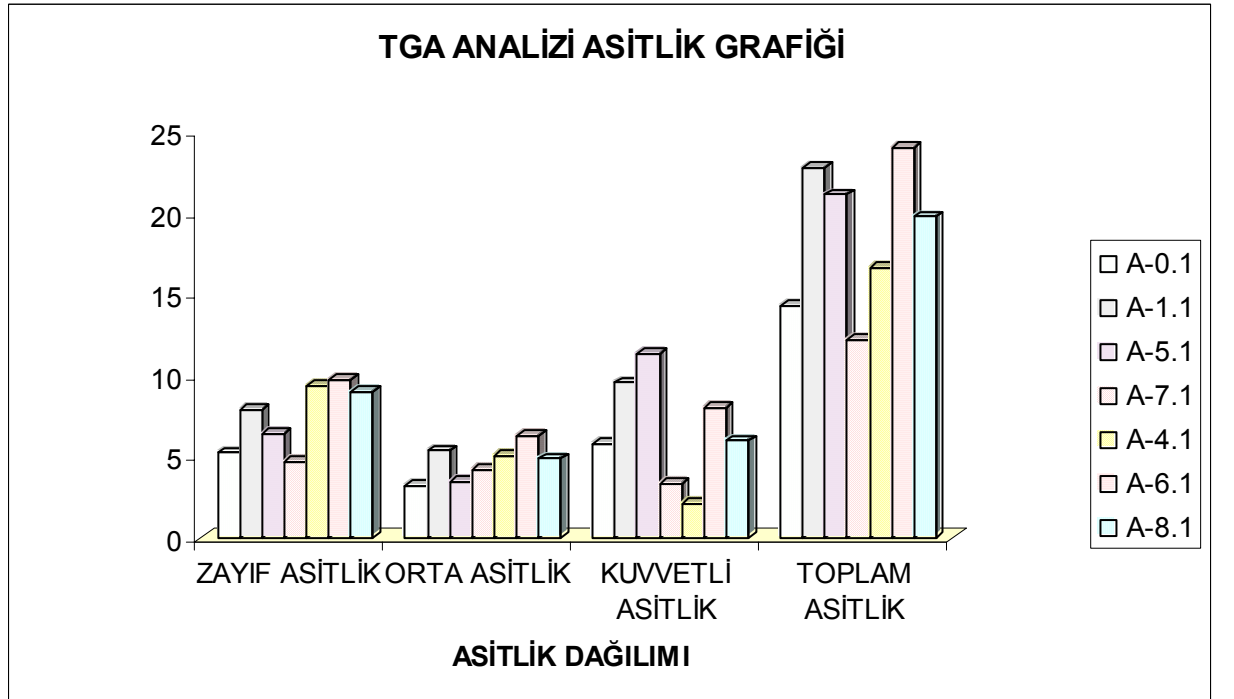


Şekil 4.14. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.1\text{MnO-}\%1\text{Pt}$ (A-8.1) katalizörünün TGA Grafiği

Grafiği incelediğimizde, 90°C'ye kadar katalizöre fiziksel olarak bağlanmış n-butil aminden kaynaklanan hızlı bir ağırlık kaybı oluşmuş, sonra 300°C'ye kadar sabit bir hızda ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. 300-600°C arasında çok az bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. 600°C'den başlayıp, 850°C'lerde sabitlenen az bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir.

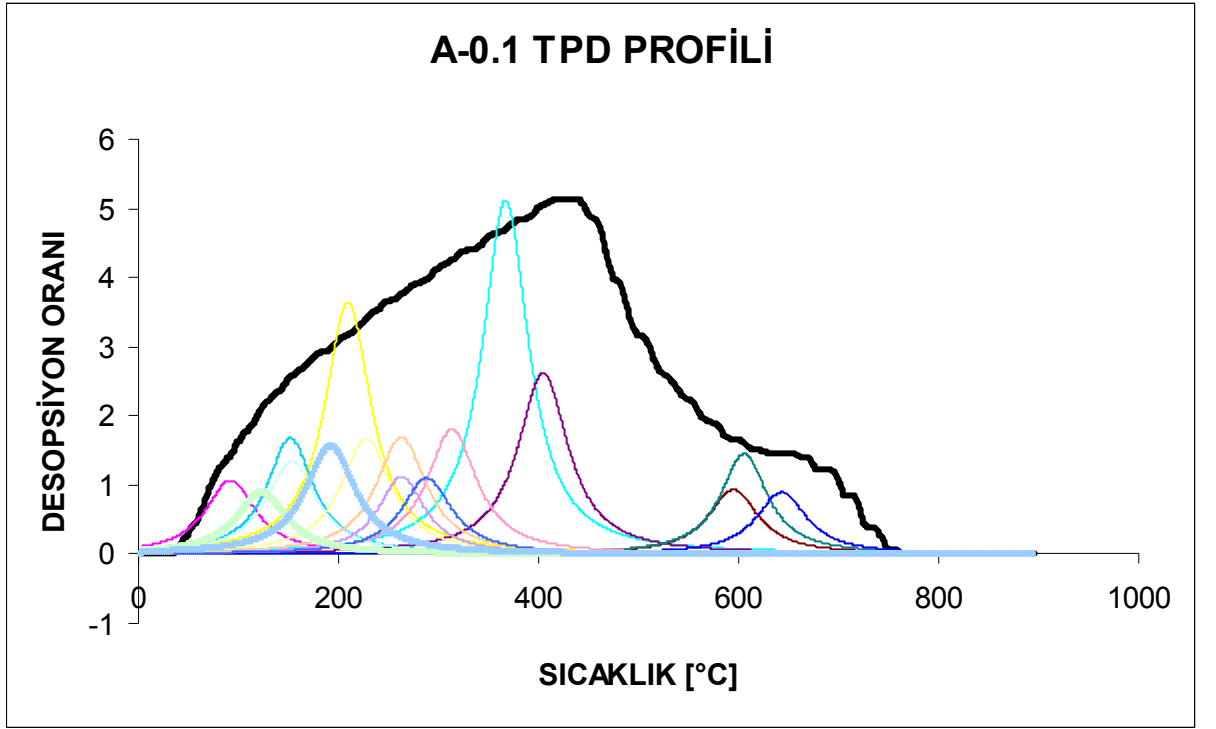
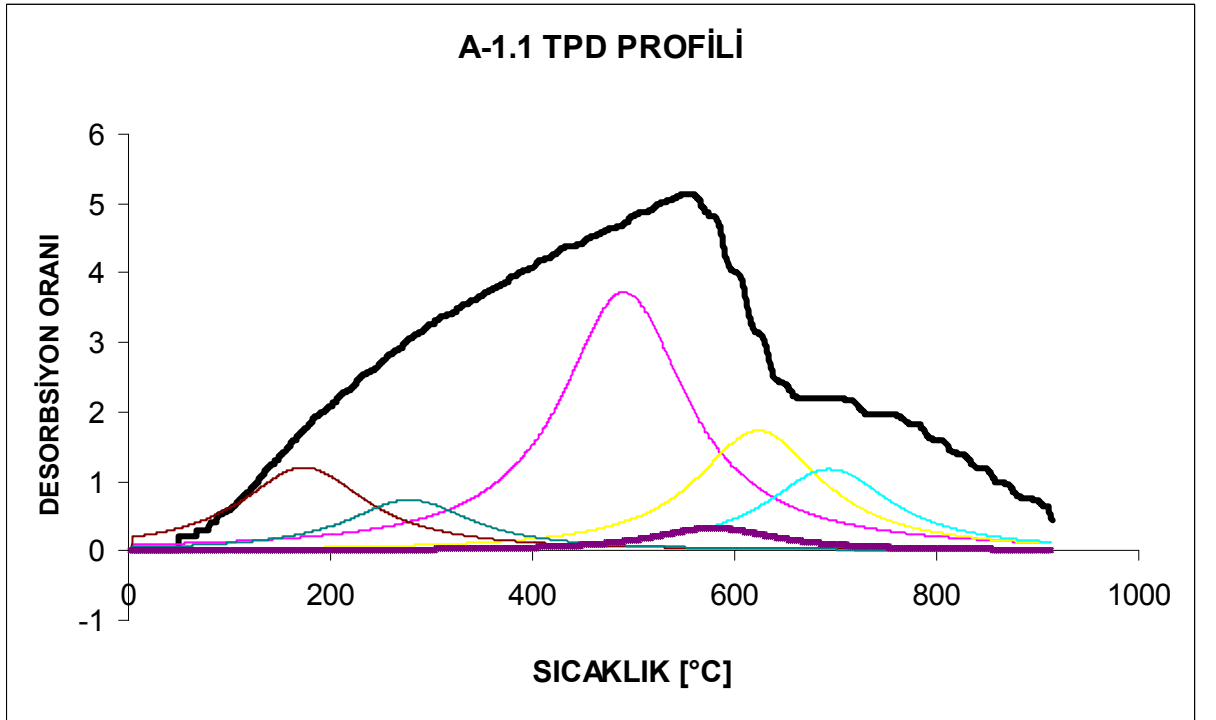
Tablo. 4.1 TGA yöntemine göre katalizörlerin asitlik değerlendirilmesi.

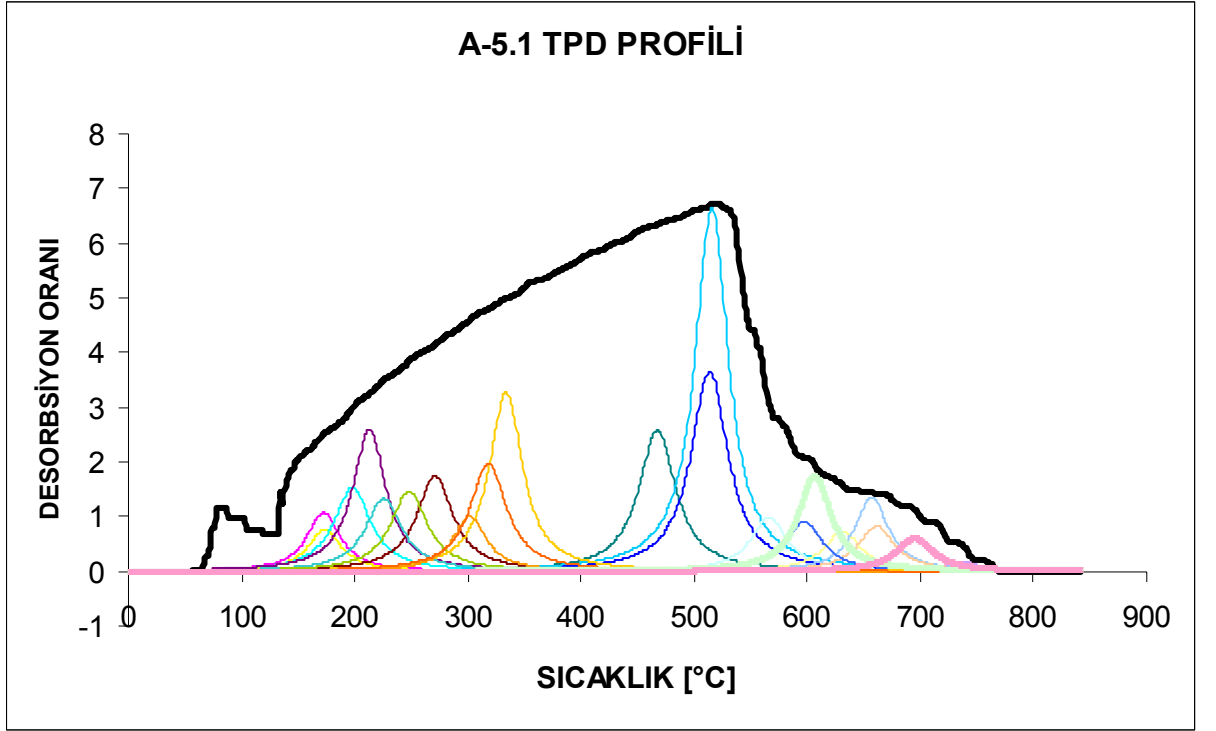
ASİTLİK \ KATALİZÖR	KATALİZÖR							
	A-0.1	A-1.1	A-5.1	A-7.1	A-4.1	A-6.1	A-8.1	
ZAYIF ASİTLİK	5	8	6	5	9	10	9	
ORTA ASİTLİK	3	5	3	4	5	6	5	
KUVVETLİ ASİTLİK	6	10	11	3	2	8	6	
TOPLAM ASİTLİK	14	23	21	12	17	24	20	



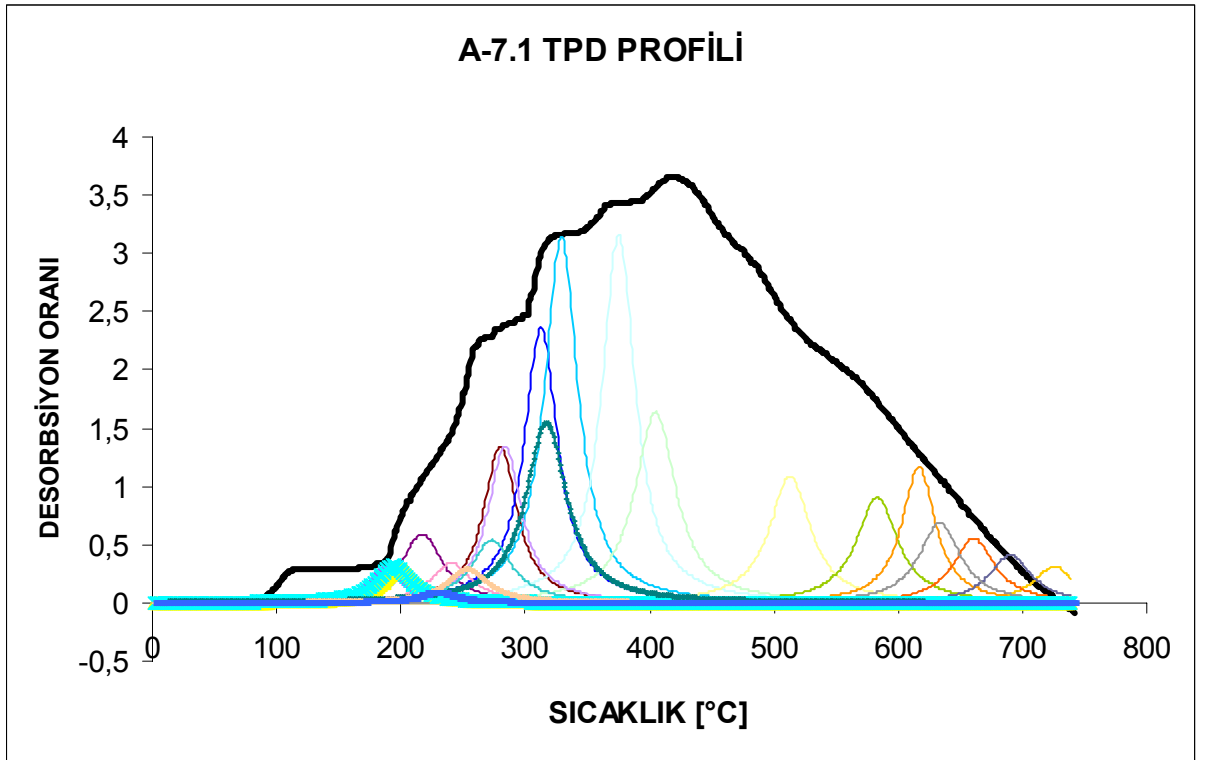
Şekil 4.15. TGA Analizi Asitlik Grafliği

4.3 TPD SONUÇLARI

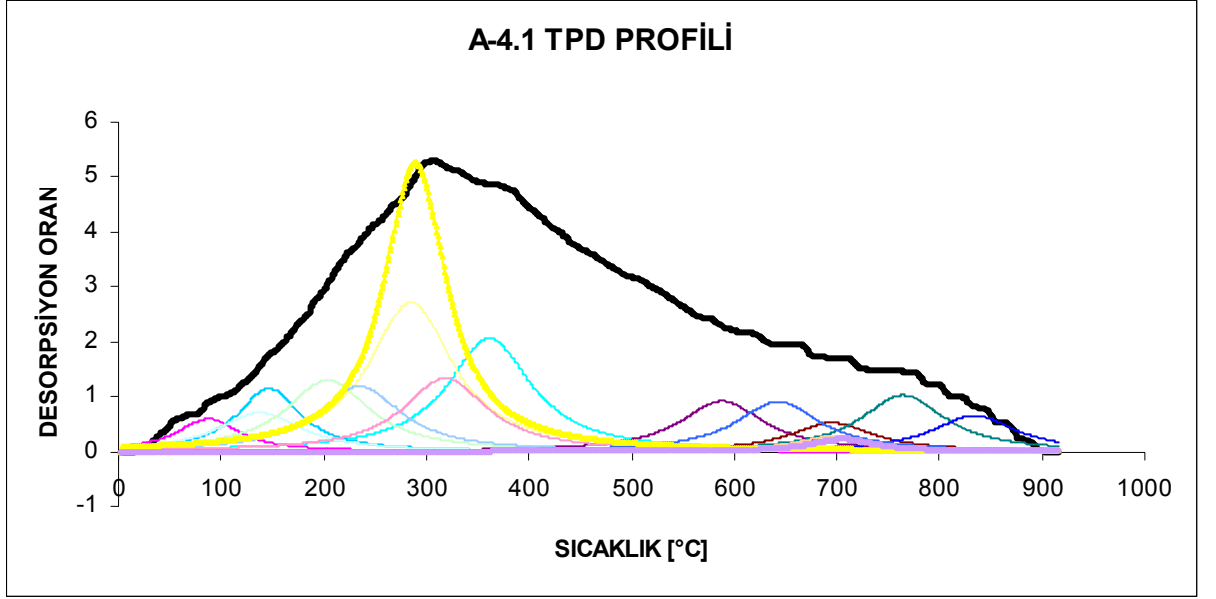
Şekil 4.16. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-0.1) katalizörünün TPD ProfiliŞekil 4.17. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-1.1) katalizörünün TPD Profili



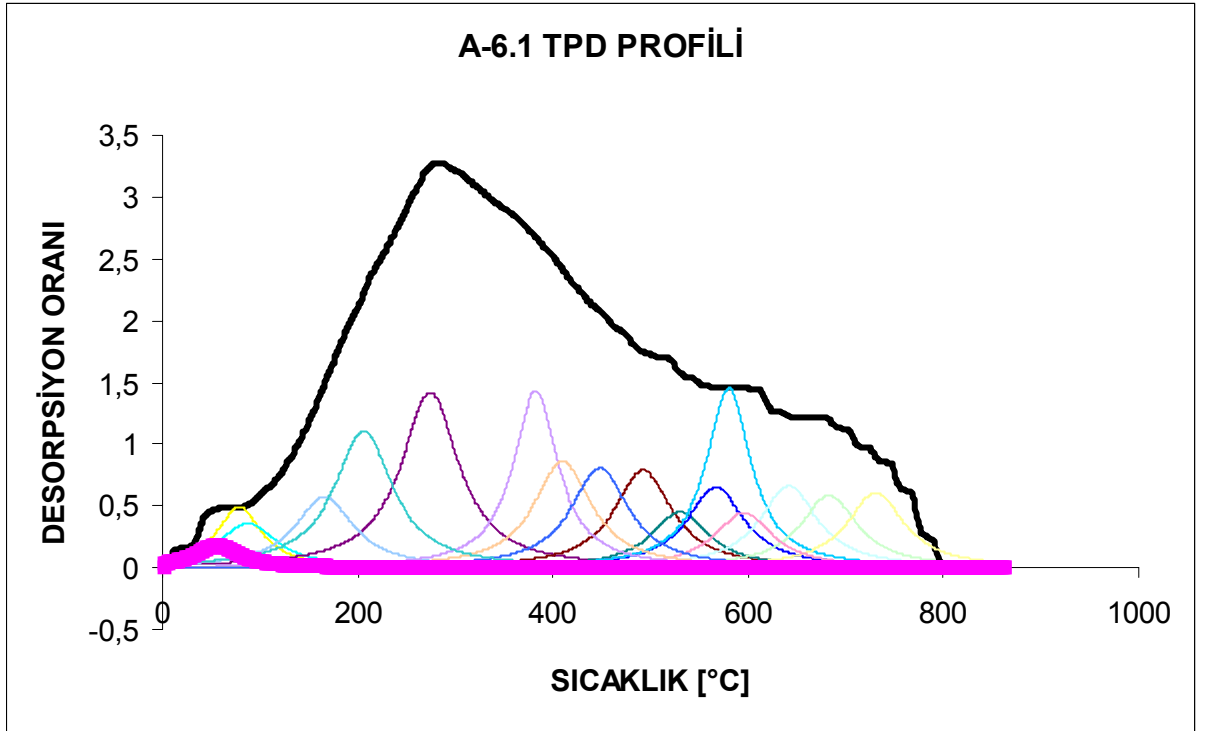
Şekil 4.18. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-5.1) katalizörünün TPD Profili



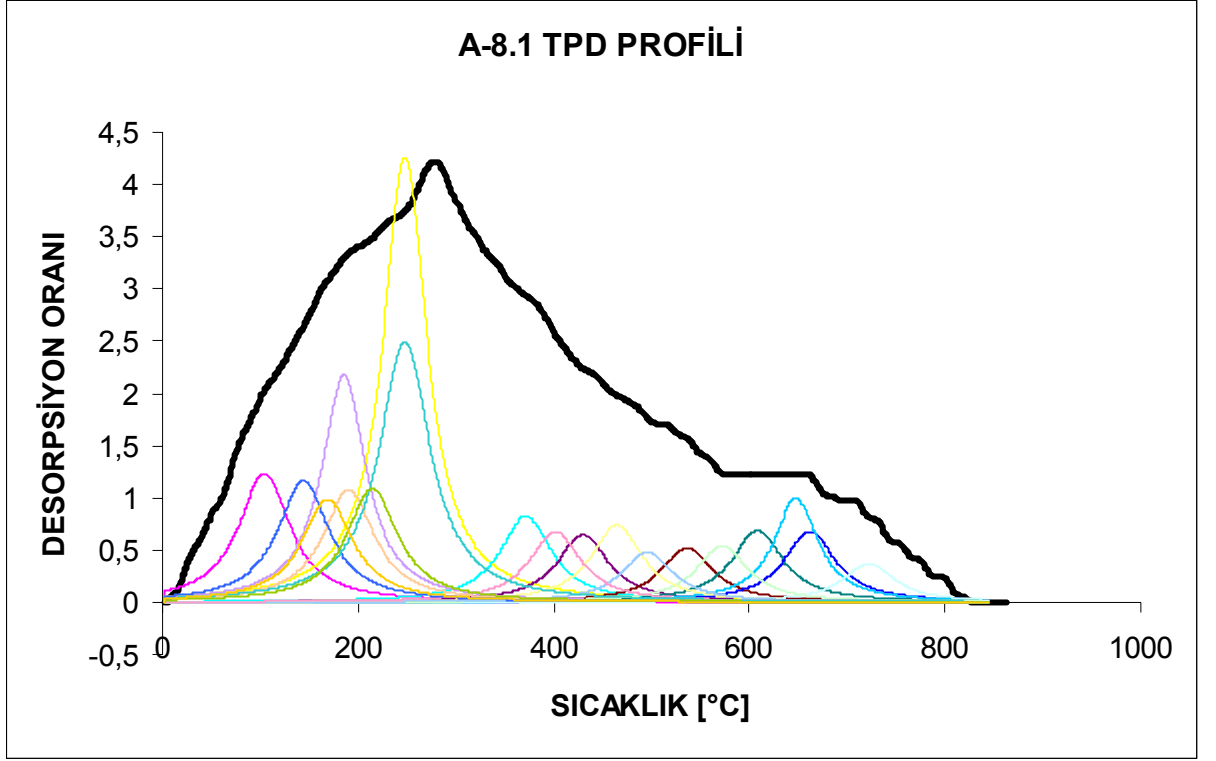
Şekil 4.19. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\%1\text{Pt}$ (A-7.1) katalizörünün TPD Profili



Şekil 4.20. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-1MnO-}\%1\text{Pt}$ (A-4.1) katalizörünün TPD Profili



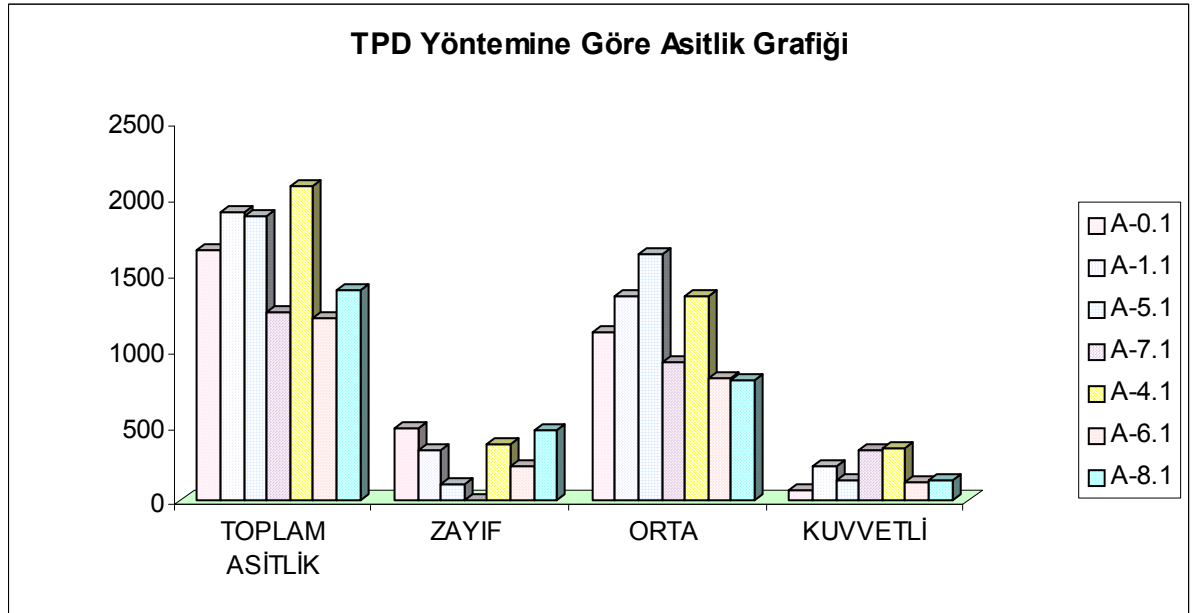
Şekil 4.21. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-1MnO-}\%1\text{Pt}$ (A-6.1) katalizörünün TPD Profili



Şekil 4.22. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}0.1\text{MnO-}\%1\text{Pt}$ (A-8.1) katalizörünün TPD Profili

Tablo. 4.2. NH₃-TPD yöntemine göre katalizörlerin asitlik değerlendirilmesi

ASİTLİK \ KATALİZÖR	KATALİZÖR							
	A-0.1	A-1.1	A-5.1	A-7.1	A-4.1	A-6.1	A-8.1	
TOPLAM ASİTLİK	1650	1900	1873	1248	2069	1205	1393	
ZAYIF	475	339	104	5	375	226	461	
ORTA	1110	1350	1631	915	1352	808	799	
KUVVETLİ	65	226	138	328	342	121	133	

Şekil 4.23. NH₃-TPD Yöntemine Göre Asitlik Grafiği

NH₃-TPD yöntemine göre yapılan analizde, SZ-Pt yapısına metal (Al ve Mn) 1:1 ve 1:0.5 (molce) eklenmeleri toplam asitliği, özellikle orta ve kuvvetli asitlik değerini arttırmıştır. SZ-Pt yapısına, 1:0.1 oranındaki metal (Al, Mn) ilavesi dahi kuvvetli asitlik değerini arttırmıştır.

4.4. KATALİZÖRLERİN REAKSİYON SONUÇLARI

Katalitik aktivite denemeleri çöktürme yöntemine göre hazırlanmış SZ-Pt-Al ve SZ-Pt-Mn katalizörleri ile 250°C 'de n-Bütan gaz fazı reaksiyonunda test edilmiştir. Bu bölümde kullanılan bazı kavramlar;

4.4.1 Aktivite

Katalizör varlığında yapılan bir ya da birçok reaksiyonun ne kadar hızlı gerçekleştiğinin bir ölçüsüdür. Sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarına bağlı olarak reaksiyon hızlarının ölçülmesi esasına dayanır. Reaksiyon hızı, A reaktanının N_A değişimine bağlı olarak hesaplanır. Katalizör aktivitesi için reaksiyon hızı, hız sabiti ve aktivasyon enerjisi önemli parametrelerdir. Katalizör aktivitesini takip etmenin pratik uygulamaları; sabit reaksiyon şartlarında dönüşümü,

STY'i [Space – time yield ($\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) = İstenen ürün miktarı/Katalizör hacmi x zaman] ve sabit dönüşümde SV'i [Space Velocity ($\text{m}^3\text{kg}^{-1}\text{s}^{-1}$) = $V_0/m_{\text{katalizör}}$] elde etmektir.

4.4.2 Seçimlilik

İstenilen ürünün, A reaktanının dönüşen miktarına oranı olarak ifade edilir. Kullanılan katalizöre bağlı olarak tamamen farklı reaksiyonlar ve ürünler meydana gelir.

$$\text{Seçimlilik} = A_{\text{izobüten}} / (A_0 - A_1) \times 100$$

$A_{\text{izobüten}}$ İstenilen ürünün miktarı

A_0 A komponentinin başlangıçtaki miktarı

A_1 A komponentinin belli bir zaman sonundaki miktarı

4.4.3 Dönüşüm

Başlangıç maddesinin ne kadarının reaksiyona girdiğini gösterir. Formülünü,

$$\text{Dönüşüm} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100$$

şeklinde gösterirsek;

A_0 A komponentinin başlangıçtaki miktarı

A_1 ... A komponentinin belli bir zaman sonundaki miktarı

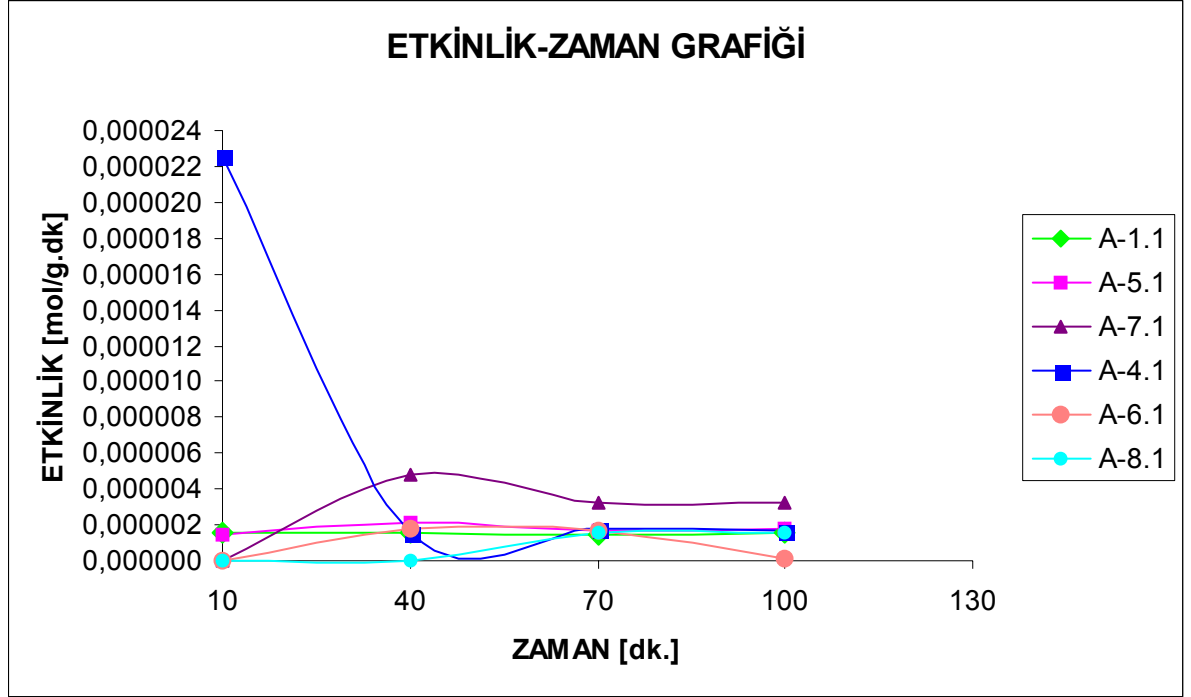
4.4.4 Verim

İstenilen ürünün, reaksiyon sonucu oluşan bütün ürünlere oranı olarak verilir.

$$\text{Verim} = A_{\text{izobüten}}/A_0 \times 100$$

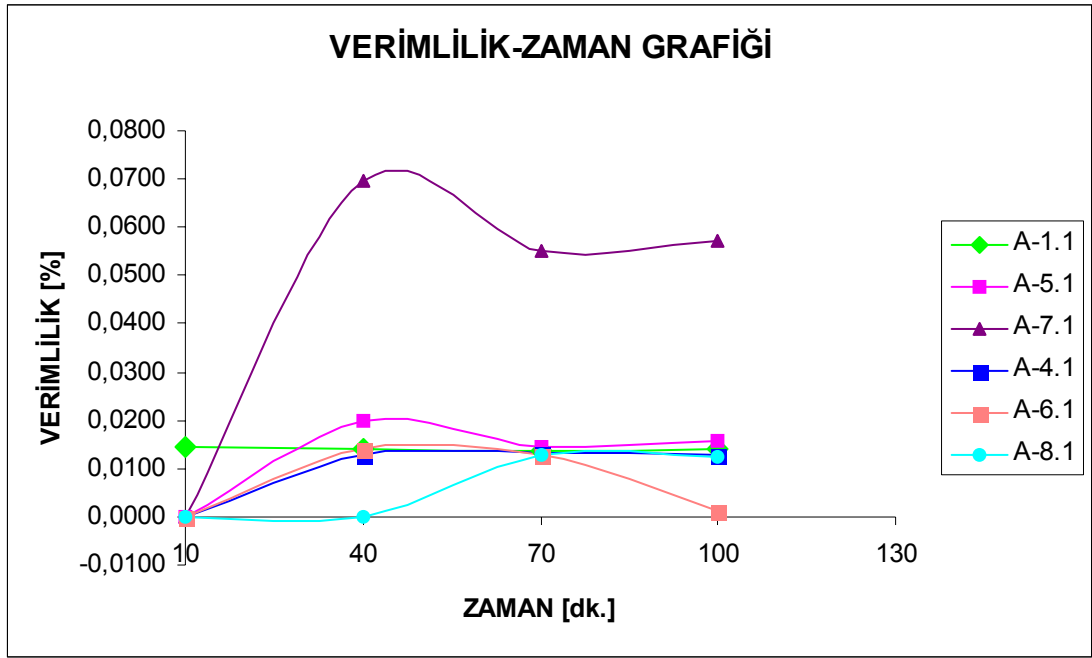
$A_{\text{izobüten}}$...İstenilen ürün miktarı

A_0A komponentinin başlangıçtaki miktarı



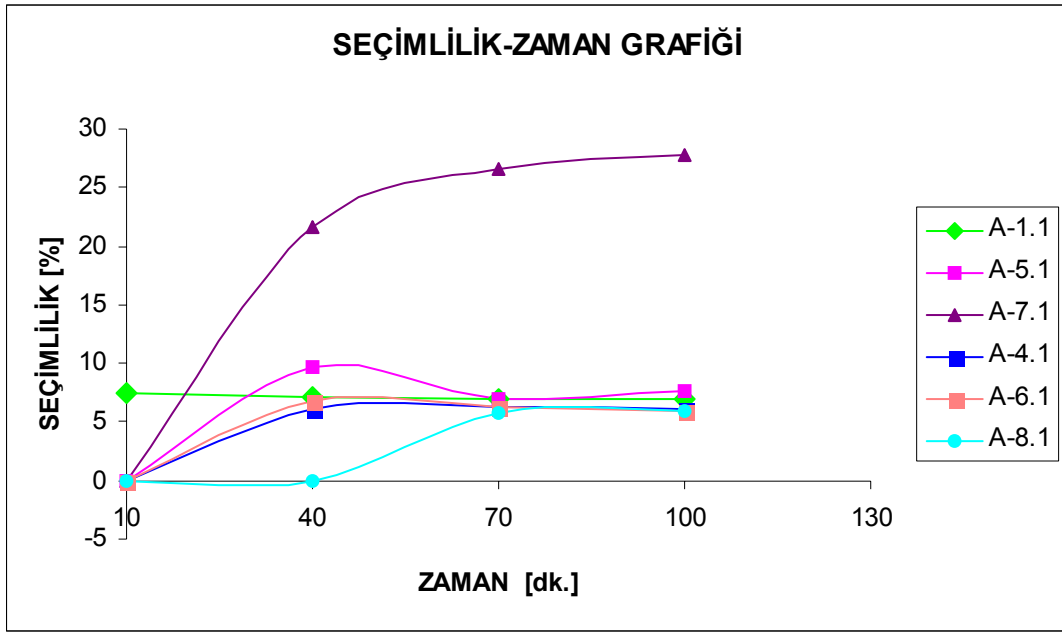
Şekil 4.24. n-Bütanın izomerizasyon reaksiyon hızı ve zaman grafiği
(Sıcaklık 250°C, basınç 1atm., %10 n-bütan-%20 H₂)

n-Bütan izomerizasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin, reaksiyon hızı-zaman grafiği Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Bu grafikte gözlenen en yüksek aktiviteyi SZ-Pt-0.1Al (A-7.1) katalizörü göstermiştir. Reaksiyonun 10. dk. sında en yüksek etkinliği SZ-Pt-1Mn (A-4.1) katalizörü göstermiştir ama zamanla orta seviyeye düşmüştür. Onu takiben de SZ-Pt-0.5Al (A-5.1) katalizörü iyi etkinlik göstermiştir. Reaksiyonun 70. dakikasında SZ-Pt (A-1.1), SZ-Pt-0.5Mn (A-6.1), SZ-Pt-0.1Mn (A-8.1) katalizörleri yaklaşık aynı etkinliği göstermişlerdir.



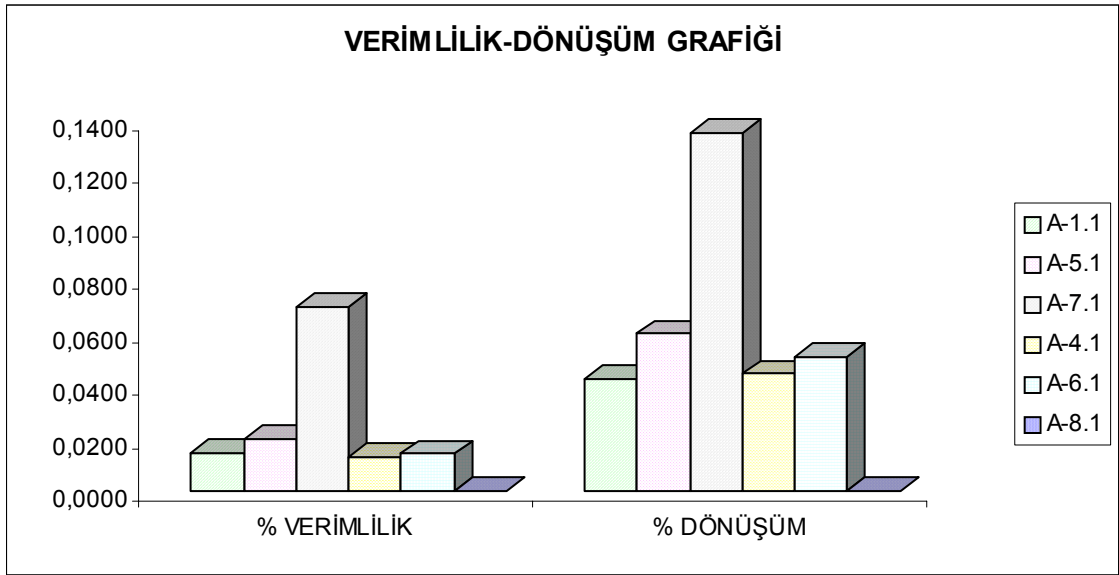
Şekil 4.25. Katalizörlere ait izobütan verimliliği-Zaman grafiği
(Sıcaklık 250°C, basınç 1atm., %10 n-bütan-%20 H₂)

Reaksiyon sonucu katalizörlere ait verimlilik-zaman grafiği Şekil 4.25’de gösterilmektedir. Grafiği incelediğimizde, en iyi izobütan verimliliğini, Pt’li SZ-Pt-0.1Al (A-7.1) katalizörünün gösterdiği gözlenmiştir. Daha sonra Pt’li SZ-Pt-0.5Al (A-5.1) katalizörü en iyi verimi vermiştir. Reaksiyonun 10. dakikasında SZ-Pt-1Al (A-1.1) katalizörü haricinde hiçbir katalizör verimlilik göstermemiştir. SZ-Pt-0.1Mn (A-8.1) katalizörü haricindeki katalizörler, reaksiyonun 40. dakikasında en iyi verimlerini göstermişlerdir.



Şekil 4.26 . Katalizörlerin Seçimlilik-Zaman Grafiği

Reaksiyon sonucu katalizörlere ait seçimlilik-zaman grafiği Şekil 4.26'da gösterilmektedir. Şekli incelediğimizde en iyi izobütan seçimliliğini, SZ-Pt-0.1Al (A-7.1) katalizörünün gösterdiği gözlenmiştir. Daha sonra SZ-Pt-0.5Al (A-5.1) katalizörü ikinci en iyi seçimliliği göstermiştir Reaksiyonun 10. dakikasında SZ-Pt-1Al (A-1.1) katalizörü haricinde hiçbir katalizör, izobütana karşı seçimlilik göstermemiştir. SZ-Pt-0.1Mn (A-8.1) katalizörü haricindeki katalizörler, reaksiyonun 40. dakikasında en iyi izobütan seçimliliklerini göstermişlerdir.



Şekil 4.27. Katalizörlerin, n-Bütanın izomerizasyon reaksiyonu sonucu dönüşüm ve verim sonuçları grafiği (Veriler reaksiyonun 40. dakikasında alınan değerlerdir.)

Katalizörlerin verimlilik-dönüşüm grafiği Şekil 4.27’de verilmiştir. Katalizörlerin seçimliliği arttıkça, dönüşümünde arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.3. n-Bütan izomerizasyon reaksiyonu sonucu katalizörlere ait izobütan seçimliliği, dönüşüm, verimlilik ve etkinlik değerleri

(Reaksiyonun ilk 40. dakikasında alınan örneklerin verileri)

KATALİZÖR ADI	% SEÇİMLİLİK	% DÖNÜŞÜM	% VERİMLİLİK	ETKİNLİK [mol/g.dk]
A-1.1	7,1	0,042	0,014	0,0000015
A-5.1	9,6	0,059	0,020	0,0000021
A-7.1	21,6	0,136	0,070	0,0000048
A-4.1	6,1	0,044	0,013	0,0000016
A-6.1	6,7	0,051	0,014	0,0000018
A-8.1	0	0	0	0

Katalitik aktiviteleri incelenen katalizörlerin izobütan seçimliliği, dönüşüm, seçimlilik ve etkinlik değerleri Tablo 4.3’da gösterilmiştir. SZ-Pt-0.1Al (A-7.1) katalizörü en iyi seçimlilik, en iyi dönüşüm, en iyi verimlilik ve en iyi etkinliği göstermiştir. Sonra SZ-Pt-0.5Al (A-5.1) katalizörü ikinci en iyi sonucu vermiştir. 3. olarak en iyi sonucu SZ-Pt-0.5Mn (A-6.1) katalizörü göstermiştir. SZ-Pt-1Al (A-0.1) katalizörü, SZ-Pt-1Mn (A-4.1) katalizöründen izobütana daha yüksek seçimlilik göstermesine karşılık, dönüşüm verim ve etkinliği yaklaşık olarak SZ-Pt-1Mn (A-4.1) katalizörü ile aynı değerleri vermiştir. Reaksiyonun 40. dakikasında SZ-Pt-0.1Mn (A-8.1) katalizörü hiçbir aktivite göstermemiştir. Reaksiyonun 70. dakikasındaki değerlerinde bile, diğer katalizörlerden daha düşük aktivite göstermiştir. n-bütan izomerizasyon verilerinde SZ-Pt (A-0.1) yapısındaki katalizörün sonuçları verilmemiştir. Çünkü bu katalizörün n-bütan izomerizasyonunda etkin davranmamış ve izobütan oluşmamıştır. Bu nedenle, SZ-Pt yapısına (Al, Mn) gibi promoter metal eklenmesinin çok önemli olduğunun sonucuna ulaştık.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında SZ-Pt, SZ-Pt-Al, SZ-Pt-Mn yapısında çöktürme yöntemine göre hazırlanan katalizörlerin, asidik özellik ve kuvvetlerinin belirlenmesi amaçlanarak, katalizörlerin asitlik kuvvetleri - dağılımının analizi yapılmıştır. Asitlik kuvvetleri ve dağılımları; n-butil amin desorbe edilerek TGA (termogravimetrik analiz) ve NH₃-TPD (Sıcaklık Programlı Desorbsiyon) yöntemleri kullanılarak analiz yapıldı. Asitlik kuvvetinin ve dağılımının n-bütan izomerizasyon reaksiyonundaki etkisi incelendi. Ayrıca katalizörlere ait metal oksit yapılarının analizi için (Temperatür Programlı İndirgenme) TPR yöntemi kullanılmıştır.

Katalizörlerin TPR profilleri incelendiğinde SZ-Pt yapısına Al eklenmesi ile indirgenme sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir. SZ-Pt yapısına Mn eklenmesi ile TPR profilini değiştirmiştir. 300°C sıcaklıklarında küçük, 500°C sıcaklık civarında büyük olan iki pik gözlemlenmiştir.

Katalizörlere, n-butil amin adsorbe edilerek yapılan TGA (Termogravimetrik analiz) metodu ile asitlik tayininde, 25-300°C ve 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda net bir biçimde ağırlık kayıpları gözlemlenmektedir. Literatürde bizim yaptığımız çalışmaya örnek olarak, Yuan ve arkadaşları da [30] n-butil amin TGA yöntemini kullanarak asitlik tayini yapmışlardır.

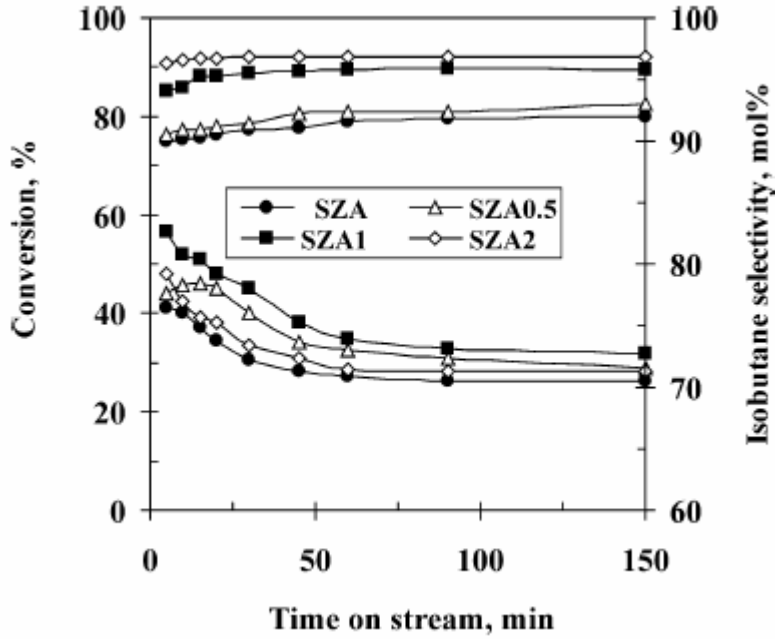
Goodwin ve arkadaşları [31] yaptığı çalışmada, SZ ve SZ yapısına farklı oranlarda Al₂O₃ eklenmesi ile katalizörler hazırlanmış ve bu katalizörlerin n-bütan izomerizasyonundaki etkinliklerini incelemişlerdir. SZ yapısına belli bir miktarda Al₂O₃ eklenmesi katalizörün, n-bütan izomerizasyonundaki stabilitesini arttırdığını raporlamışlardır. Ancak, SZ yapısına ağırlıkça %6 ve üzerinde Al₂O₃ ilavesi ile hazırlanan katalizörler n-bütan izomerizasyonunda aktivite göstermediğini raporlamışlardır. Goodwin ve arkadaşlarının hazırlamış oldukları bu katalizörlerin SZ,

SZ-A1 (% 0.6 wt. Al₂O₃), SZ-A3 (% 2,2 wt. Al₂O₃), SZ-A5 (% 3.7 wt. Al₂O₃) n-bütan izomerizasyon reaksiyonunda incelediklerinde, yüksek ve birbirlerine yakın değerlerde seçimlilik göstermelerine rağmen en iyi stabiliteyi SZ-A3 katalizörü verdiğini tespit edip, bu çalışmalarında SZ ve SZ-A3 katalizörünün etkinliklerinin karşılaştırılmasına ağırlık vermişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada, SZ-A3 yapısındaki katalizörün BET yüzey alanının, SZ-A1 ve SZ-A5 yapısındaki katalizörlerin yüzey alanlarına benzerlik göstermesine karşın daha yüksek sülfür içeriğinin olduğu tespit etmişler ve bu nedenle iç aktivitenin arttığı düşünmüşlerdir. Katalizöre eklenen Al₂O₃ miktarının belli bir miktardan sonra artışı ZrO₂'nin kristal yapısını değiştirdiğini, amorf yapıyı arttırdığını gözlemlemişlerdir. ZrO₂'nin küçük boyutta olması ve tetragonal fazlı yapısı katalizörün stabilitesi açısından önemli bir kriter olduğunu düşünmüşlerdir. Yapmış oldukları bu çalışma sonucunda n-bütan izomerizasyon reaksiyonunda SZ yapılı katalizörlerin aktivitesinin; katalizörün yüzey alanı, kristal yapısı, sülfür içeriği ve asitlik özelliklerinin etkili olduğu raporlanmıştır. SZ yapısına belli oranda Al₂O₃ eklenmesi ile n-bütan izomerizasyonunda etkili olan bu özelliklerin olumlu olarak arttığı gözlemlenmiştir.

Yang ve arkadaşlarının [32] yapmış olduğu bu çalışmada; hazırlamış oldukları süper asidik özelliğindeki katalizörlerin asitliğinin artmasıyla, n-bütan izomerizasyonunda dönüşüm ve seçimliliğin de arttığını gözlemlemişlerdir. Daha önceden yapılan çalışmalarda, n-bütan izomerizasyonunun kuvvetli süper asidik sitelerde iki farklı mekanizma (monomoleküler ve bimoleküler) üzerinden gerçekleştiği raporlanmıştır. Kuvvetli süper asidik siteler içeren katalizörlerde, n-bütan izomerizasyonu monomoleküler mekanizma üzerinden ilerleyip ve bu yapıdaki katalizörlerin reaksiyonda izo-bütana karşı yüksek seçimliliği olduğunu gözlemlemişlerdir.. Zayıf asidik siteler içeren katalizörlerin de, n-bütan izomerizasyon reaksiyonunun bimoleküler mekanizma üzerinden ilerleyip, reaksiyonda izo-bütana karşı düşük seçimlilik gösterdiği açıklanmıştır.

Fornes [11] SZ yapılı katalizörlerin NH₃-TPD eğrilerini incelemiş ve 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda görülen asit sitelerinin miktarının artmasıyla, katalizörün n-bütan izomerizasyon reaksiyonundaki aktivitesinin arttığını raporlamıştır.

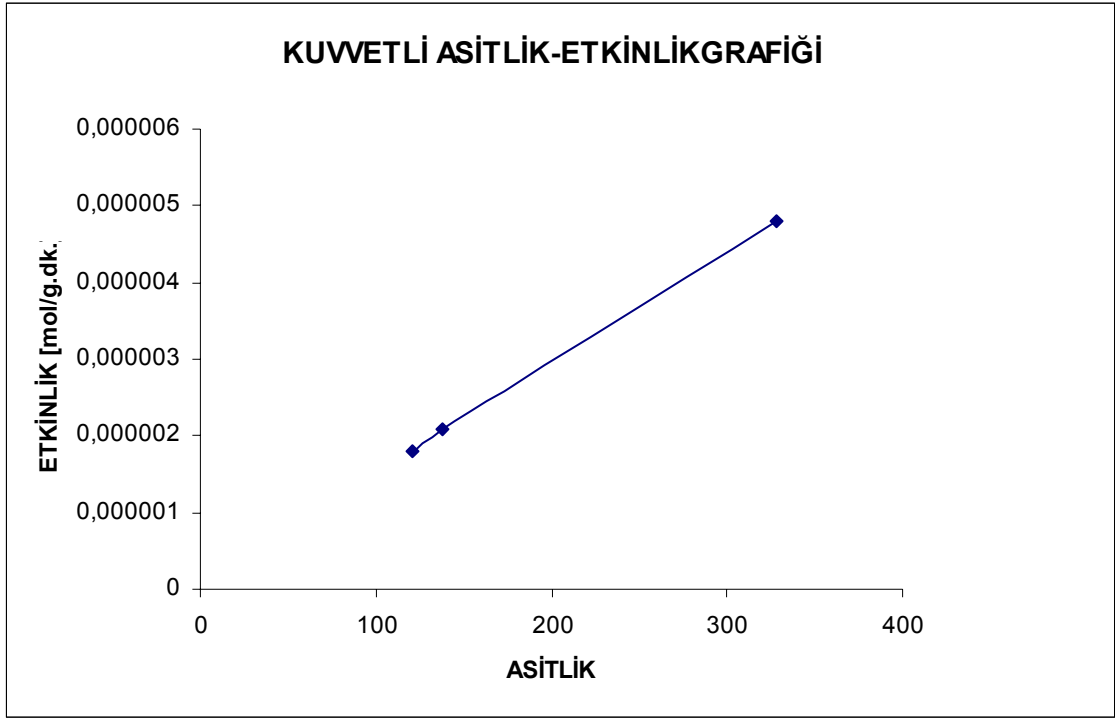
Abu ve arkadaşlarının [26] yaptıkları bu çalışmada, SZ yapısına Al ve farklı oranlarda Pt metali eklenmesi ile hazırlanmış oldukları bu katalizörlerin yapısını ve n-bütan izomerizasyon reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmişlerdir. SZ yapısına Al metali eklendiğinde NH_3 -TPD eğrisinde kuvvetli asidik sitelerin arttığı gözlemlenmiştir. SZ yapısına Al metali ile birlikte Pt metalinin eklenmesi de kuvvetli asidik sitelerin miktarını arttırdığını ve aynı zamanda bu katalizörlerin n-bütan izomerizasyon reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. SZ-Al yapısına %1 Pt ekleyerek hazırladıkları katalizör, n-bütan izomerizasyon reaksiyonunda en yüksek aktiviteyi göstermiştir.



Şekil 5.1. Kaynak [26] göre; SZ-Al / SZ-Al-%0.5 Pt / SZ-Al-%1 Pt / SZ-Al-%2 Pt yapıları için katalizörlerin n-bütan izomerizasyon reaksiyonundaki dönüşüm/seçimlilik ve zaman grafiği.

Bizim yaptığımız çalışmada, Abu ve arkadaşlarının [26] çalışmasında elde edilen yüksek dönüşüm ve izo-bütan seçimliliği değerleri elde edilememiştir.

NH₃-TPD yöntemine göre yapmış olduğumuz analizde, SZ-Pt yapısına metal (Al ve Mn) 1:1 ve 1:0.5 (molce) eklenmeleri ile toplam asitliğin, özellikle orta ve kuvvetli asitlik değerlerini arttırdığını gözlemledik. SZ-Pt yapısına, 1:0.1 oranındaki promoter metal (Al, Mn) ilavesi, özellikle kuvvetli asitlik değerini arttırmıştır.



Şekil 5.2 Katalizörlerin, kuvvetli asitlik ve n-bütan izomerizasyonundaki etkinliklerinin grafiği

SZ-Pt yapısındaki katalizörünün (A-0.1) kuvvetli asitliği çok düşüktür. Bu nedenle, bu katalizörün n-bütan izomerizasyon reaksiyonunda etkinliğini gözlemleyemedik. SZ-Pt yapısına (Al, Mn) gibi promoter metal ilave edilmesi ile katalizörlerin kuvvetli asitliği arttığı gözlemlenmiştir. Katalizör asitliğinin artışı, n-bütan izomerizasyon reaksiyonundaki etkinlik-seçimlilik-verimlilik özelliklerini arttırmıştır. Sonuç olarak n-bütan izomerizasyon reaksiyonlarında kullanılan SZ-Pt yapıları katalizöre, (Al, Mn) gibi promoter metal ilave edilmesinin etkinlik açısından çok önemli olduğunu analiz ettik.

KAYNAKLAR

- [1] KEOGH, R.A., SRINIVASAN, R., DAVIS, B.H., 1995, Pt-SO₄²⁻/ZrO₂ Catalysts, The Impact of Water on Their Activity for Hydrocarbon Conversion, *Journal of Catalysis*, 151, 292.
- [2] YADAV, G.D., NAIR, J.J., 1999, Mic. and Mes. Mat., "Sulfated Zirconia and Its Modified Versions as Promising Catalysts for Industrial Processes" 33, 1-48
- [3] HAGEN, J., 1999, *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH., Weinheim, 3-527-29528-3.
- [4] SATTERFIELD, C.N., 1993, *Heterogenous Catalysis in Industrial Practise*, Second Edition
- [5] ZAERA, F., 2002, Selectivity in hydrocarbon catalytic reforming a surface chemistry perspective, *Applied Catalysis A: General*, 5969, 1-17
- [6] SATTERFIELD, C.N., 1991, *Heterogenous Catalysis in Industrial Practise*, McGraw-Hill Inc., New York, 0-07-112801-8
- [7] CAMPBELL, I.M., 1988, *Catalysis at surfaces*, Chapman and Hall Ltd., London, 0-412-28970-9
- [8] DEROUNE, E.G., LEMOS, F., CORMA, A., RIBERIO, R.R., 1999, *Combinatorial Catalysis and High Throughput Catalyst Design and Testing*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 0-7923-6626-1.
- [9] HEGEDUS, L.L., 1987, *Catalyst Design Progress and Perspectives*, John Wiley & Sons Inc., New York, 0-471-85138-8.
- [10] FURUTA, S., MATSUSHITA, K., *Technical Data for Sulfated Zirconia Pellet*, Japan Energy Corporation, Petroleum Refining Research and Technology Center.

- [11] A. CORMA, V. FORNES, M.I. JUAN-RAJ:ADELL, J.M. L. NIETO, 1994, Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalysts *Appl. Catal. A*: 116 - 151.
- [12] C.Y. HSU, C.R. HEIMBUCH, C.T. ARMES, B.C. GATES, J. 1992, Synthesis of novel polyaniline colloids using chemically grafted poly(*N*-vinylpyrrolidone)-based stabilizers *Soc. Chem. Commun.* 1645.
- [13] T. HOSOI, S. KITADA, T. SHIMIZU, T. IMAI, S. NOJIMA, SHOKOABI 32 (2) (1990) 117 see CA 113:211111b.
- [14] CLEVELAND, M.J., GOSLING, C.D., UTLEY, J., ELSTEIN, J.E., 1999, *NPRA*, Annual Meeting, Make Light Paraffin Isomerization Units Work for You.
- [15] FOLEY, H.C., 1994, Catalyst Preparation of Catalytic Materials, *Chem. Rev.*, 95, 477-510
- [16] SCHWARZ, J.A., 1995, Methods of Preparation of Catalytic Materials, *Chem.Rev.*, 95,477-510
- [17] HUA, S., SOMMER, J., 2001, Hydroisomerization of n-Butane Over Sulfated Zirconia Catalysts Promoted by Alumina, *Applied Catalysis*, 227, 279-286
- [18] DIANE R. MILBURN, KAZUHITO SAITO, ROBERT A. KOEGH, BURTRON H. DAVIS, 2001, Sulfated zirconia: attempt to use n-butylamine to measure acidity, *Applied Catalysis A: General* 215, 191-197
- [19] WEEB, P.A., ORR, C., 1197, *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 0-9656783-0-X
- [20] AMENOMIYA, Y. And CVETANOVIC, R.J., 1969, Study of metal catalysts by temperature programmed desorption : I. Chemisorption of ethylene on silica-supported platinum, *Journal of Catalysis*, 67, 144

- [21] RICHARDSON, J.T., 1992, *Principles of Catalysts Development*, Plenum Pres, New York, p. 166
- [22] HASHIMATO, K., MASUDA, T., AND MORI, T., y. MURAKMI, A., LIJIMA AND J.W. WORD, 1986, New developments in Zeolits Science and Technology, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28-503
- [23] F. LEMOS, C. COSTA, J.M. LOPES, C. PINHEIRO, X. WANG AND RAMOA RIBEIRO 2000, *Combinatorial Catalysis and Throughput Catalyst Design and Testing*, Kluwer Academic Publishers. Modellig Complex Kinetic Systems, Part 2: 205-238
- [24] F. LEMOS, C. COSTA, J.M. LOPES, F. RAMOA RIBEIRO 1999, Activity-acidity relationship in zeolit Y Part3. Application of Brønsted type equations. *Journal of Molecular Cat. A: Chemical* 144 233-238
- [25] F. LEMOS, C. COSTA, J.M. LOPES, F. RAMOA RIBEIRO 1999, Activity-acidity relationship in zeolit Y Part1. Transformation of light olefins. *Journal of Molecular Cat. A: Chemical* 144 207-220
- [26] I.I. ABU, D.D. DAS, H.K. MISHRA, and A.K. DALAI. 2003, Studies on platinum-promoted sulfated zirconia alumina: effects of pretreatment environment and carrier gas on n-butane isomerization and benzene alkylation activities *Journal of Colloid and Interface Science* 267 382–390
- [27] C.H. LIN, C.Y. HSU, J. 1992, *Chem. Soc. Chem. Commun.* 1479.

- [28] Z. GAO, Y. XIA, W. HUA, C. MIAO, 1998, Determination of trace europium based on new fluorimetric system of europium(III) with thenoyltrifluoroacetone and *N,N'*-dinaphthyl-*N,N'*-diphenyl-3,6-dioxaoctanediamide, *Top. Catal.* 6 101.
- [29] NING LI, AIGIN WANG, ZHIMIN LIU, XIAODONG WANG, MINGYUAN ZHENG, YANGIANG HUANG, TAO ZHANG, 2006, On the catalytic nature Mn/Sulfated zirconia for selective reduction of NO with methane, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 292-29
- [30] Y. SUN, L. YUAN, SHENGIAN M., Y. HAN, L. ZHAO, W. WANG, C. CHEN, F. XIAO. 2004, Improved catalytic activity and stability of mesostructured sulfated zirconia by Al promoter, *Applied Catalysis A: General* 268 17–24
- [31] S. Y. KIM, N. LOHITHAM, J. G. GOODWIN Jr., ROLINDA, F. PINNA, P. CANTON, 2006, The effect of Al₂O₃-promotion of sulfated zirconia on n-butane isomerization: An isotopic transient kinetic analysis, *Catalysis Communications* 7, 209–213
- [32] T.S., YANG, T.,H., CHANG, C.H., LIN, C.T., YEH, 2000, Mechanisms of n-butane isomerization over superacidic sulfated metal oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 159, 397–402

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Adapazarı'nda doğmuşum. 1993 yılında Sakarya Ozanlar Lisesinden birincilikle mezun olduktan sonra, aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandım. 1998 yılında bu bölümden mezun oldum ve İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında yüksek lisans öğrenimime başladım. May 2000-Aralık 2005 döneminde Aydın Örne San. Ve Tic. A.Ş.'de Ar-Ge ve Kalite Kontrol Yöneticiliği yaptım. Ocak 2006 tarihinden bu yana iş nedeniyle ara vermiş olduğum yüksek lisans programına devam etmekteyim.