

**AKIŞKAN YATAKLI MEMBRAN REAKTÖRLERDE İZOBÜTAN  
DEHİDROJENASYONUNUN İNCELENMESİ**

**Saliha KILIÇARSLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2008  
ANKARA**

Saliha KILIÇARSLAN tarafından hazırlanan AKIŞKAN YATAKLI MEMBRAN REAKTÖRLERDE İZOBÜTAN DEHİDROJENASYONUNUN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Y.Doç. Dr. Meltem DOĞAN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Gülşen DOĞU

.....

Kimya Mühendisliği AD, G.Ü.

Y. Doç. Dr. Meltem DOĞAN

.....

Kimya Mühendisliği AD, G.Ü.

Prof. Dr. Timur DOĞU

.....

Kimya Mühendisliği AD, ODTÜ

Y. Doç. Dr. Nuray OKTAR

.....

Kimya Mühendisliği AD, G.Ü.

Y. Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ

.....

Kimya Mühendisliği AD, G.Ü.

Tarih 12/06/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Saliha KILIÇARSLAN

# **AKIŞKAN YATAKLI MEMBRAN REAKTÖRLERDE İZOBÜTAN DEHİDROJENASYONUNUN İNCELENMESİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Saliha KILIÇARSLAN**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Haziran 2008**

## **ÖZET**

Yürütülen çalışmada, hidrojen için seçici bir palladyum kompozit membran hazırlanması ve bu membran performansının akışkan yataklı membran reaktör sisteminde izobütan dehidrojenasyonu ile izobüten eldesi reaksiyonu için araştırılması amaçlanmıştır. Son yıllarda izobüten, oktan sayısını artıran katkı maddeleri metil tersiyer bütil eter (MTBE) ve etil tersiyer bütil eter (ETBE) kullanımının artması ile önem kazanmıştır.

ELP (electroless plating) tekniğiyle kaplama çalışmalarında, gözenekli cam tüpler destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Sentezlenen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  jeli vakum altında desteğe emdirilmiştir. Vakum uygulaması 1 saat sürdürülmüş sonrasında  $\text{Al}(\text{OH})_3$  yapısının  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşümün sağlanması için desteğe  $550^\circ\text{C}$ ' de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu yükleme işlemi iki kez gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde Al/Si oranı iki kez modifikasyondan sonra 5,65 (kütlece) olarak belirlenmiştir. Modifikasyonu yapılan destek sırasıyla asidik  $\text{SnCl}_2$ , asidik  $\text{PdCl}_2$  ve saf suya daldırılarak aktifleştirilmiştir. Kaplama banyosu sıcaklığı  $35^\circ\text{C}$ ' de, pH değeri 10-11 arasında tutularak aynı destek üzerinde altı kez kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Altıncı kaplama sonrası yüzey bileşimi % 98,46 Pd, % 1,36 Si, % 0,18 Al ve kaplama kalınlığı 130  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Modifikasyon ve kaplama işlemleri ile destek gözenek çap dağılımının nasıl değiştiği fizisorpsiyon ve civa porozimetresi verileri

kullanılarak belirlenmiştir. Altıncı kaplama sonrası ortalama çapı 7 nm olan gözeneklerin yapıda arttığı görülmüştür. İzobütanın dehidrojenasyonu sentezlenen membran tüpün içinde saf  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  katalizörü üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ortalama tane boyutu 84  $\mu\text{m}$  olan  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  katalizör kullanılarak minimum akışkanlaşma hızı ( $u_{mf}$ )  $17^\circ\text{C}$ 'de deneysel olarak 1,5 cm/s olarak bulunmuştur. Çalışmalar boş kolon hızı minimum akışkanlaşma hızının 1,7 katı olacak şekilde yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar reaktör sıcaklığı  $450^\circ\text{C}$ ' de tutularak ve membran tüplerin içi ve dışı arasında çok küçük bir basınç farkı (0,005 atm) yaratılarak gerçekleştirilmiştir. Akışkan yataklı membran reaktörde izobütanın izobütene dönüşüm oranının denge değerinin 1,5 katı olduğu belirlenmiştir.

**Bilim Kodu** : 912.1.080  
**Anahtar Kelimeler** : Pd membran , izobütan dehidrojenasyonu,  
ELP(electroless plating)  
**Sayfa Adedi** : 149  
**Tez Yöneticisi** : Y. Doç. Dr. Meltem DOĞAN

**INVESTIGATION ON ISO-BUTANE DEHYDROGENATION IN  
FLUIDIZED BED MEMBRANE REACTORS**

**(M. Sc. Thesis)**

**Saliha KILIÇARSLAN**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**June 2008**

**ABSTRACT**

The aim of the present study was to prepare a palladium composite membrane tube possessing exclusive selectivity to hydrogen and to investigate the performance of it in a fluidized bed membrane reactor where isobutene was formed by the dehydrogenation of isobutane. Isobutene has recently received considerable attention because of the increasing demand for methyl tertiary butyl ether (MTBE) and ethyl tertiary butyl ether (ETBE), as additives for gasoline to increase the octane number.

In the ELP (electroless plating) studies, porous glass tube was used as support. Synthesized  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gel was forced to the surface of the tube by applying vacuum. Vacuum application on the support took 1 hour and after that support was heated at  $550^\circ\text{C}$  to obtain the transformation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  structure to  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Loading of alumina on the support was performed two times. Al/Si ratio was 5.65 (by mass) after two modification processes. Activation was done by dipping the modified support into acidic  $\text{SnCl}_2$  solution,  $\text{PdCl}_2$  solution and pure water in sequence. Six plating studies were carried out on the same support at a bath temperature of  $35^\circ\text{C}$  and in a pH range of 10-11. Surface compositions on Al, Si, Pd basis after sixth plating step were %98.46 Pd, %1.36 Si, %0.18 Al and plating thickness of 130  $\mu\text{m}$  was determined. It was investigated how

modification with alumina and plating studies effected pore size distribution of the support by using physisorption and mercury porosimetry data. It was observed that pores having an average diameter of 7 nm increased after sixth plating step. Dehydrogenation reaction of isobutane was carried out on pure  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  catalyst placed in the synthesized membrane tube. The minimum fluidization velocity was determined experimentally as 1.5 cm/s at 17°C for the catalyst with mean diameter of 84  $\mu\text{m}$ . Experiments were carried out at superficial gas velocities of 1.7 times the minimum fluidization velocity. In the experimental runs, a small pressure difference (0.005 atm) between membrane tube inside and outside was created and reactor temperature was kept at 450°C. It was shown that isobutane conversion to isobutene obtained in fluidized bed membrane reactor was 1.5 times higher than the equilibrium value.

|              |                                                                        |
|--------------|------------------------------------------------------------------------|
| Science Code | : 912.1.080                                                            |
| Key Words    | : Pd membrane , isobutane dehydrogenation,<br>ELP(electroless plating) |
| Page Number  | : 149                                                                  |
| Adviser      | : Asist. Prof. Dr. Meltem DOĞAN                                        |

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan sayın hocam Y. Doç. Dr. Meltem DOĞAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşım Osman AFYON' a,

Desteklerini, bana olan güvenlerini her zaman yanımda hissettiğim aileme,

Tez çalışmalarına destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimine (BAP) teşekkür ederim.

**İÇİNDEKİLER**

|                                                                                                    | <b>Sayfa</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET                                                                                               | iv           |
| ABSTRACT                                                                                           | vi           |
| TEŞEKKÜR                                                                                           | viii         |
| İÇİNDEKİLER                                                                                        | ix           |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ                                                                               | xi           |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ                                                                                 | xiii         |
| RESİMLERİN LİSTESİ                                                                                 | xv           |
| SİMGELER VE KISALTMALAR                                                                            | xvii         |
| 1. GİRİŞ                                                                                           | 1            |
| 2. ÇALIŞMA KONUSU VE KAPSAMI                                                                       | 3            |
| 2.1. Membran                                                                                       | 3            |
| 2.2. Kompozit Membran Sentezinde Kullanılan Yöntemler                                              | 9            |
| 2.3. Membran Reaktörler                                                                            | 13           |
| 2.3.1. Akışkan yataklı membran reaktörler                                                          | 14           |
| 2.4. İzobütan Dehidrojenasyon Reaksiyonu                                                           | 17           |
| 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI                                                                           | 19           |
| 3.1. ELP Tekniği ile İlgili Çalışmalar                                                             | 19           |
| 3.2. İzobütan Dehidrojenasyonu ile İlgili Çalışmalar                                               | 28           |
| 3.3. Membran Reaktör ile İlgili Çalışmalar                                                         | 29           |
| 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR                                                                             | 39           |
| 4.1. Kompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu                                                  | 39           |
| 4.2. Akışkan Yataklı Reaktöre Ait Hidrodinamik Parametrelerin Belirlenmesi<br>ve Reaksiyon Sistemi | 53           |

|                                                                                                                                   | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4.3. Reaksiyon Uygulamaları                                                                                                       | 62           |
| 5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER                                                                                                      | 64           |
| 5.1. Sentezlenen Kompozit Membranın Karakterizasyon Çalışmaları                                                                   | 64           |
| 5.2. Akışkan Yataklı Reaktör Hidrodinamiğinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar                                                   | 92           |
| 5.3. Akışkan Yataklı Membran Reaktörde İzobütan Dehidrojenasyonunun İncelenmesi                                                   | 97           |
| 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER                                                                                                           | 99           |
| KAYNAKLAR                                                                                                                         | 101          |
| EKLER                                                                                                                             | 105          |
| Ek-1. Isıl işlem görmemiş ve iki kez ısıl işlem görmüş desteğin civa porozimetresi cihazı ile yapılan karakterizasyon çalışmaları | 106          |
| Ek-2. He piknometresinde katalizörün katı yoğunluğunun belirlenmesi ile ilgili Hesaplamalar                                       | 110          |
| Ek-3. Krom oksit katalizörüne ait fizisorpsiyon ve civa porozimetresi verileri                                                    | 113          |
| Ek-4. Reaktör sisteminin boyutlandırılmış gösterimi                                                                               | 116          |
| Ek-5. Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri                                            | 117          |
| Ek-6. Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan civa porozimetresi verileri                                              | 126          |
| Ek-7. Minimum akışkanlaşma hızının teorik olarak belirlenmesine ait örnek hesaplama                                               | 130          |
| Ek- 8. TDH değerlerinin belirlenmesi (I. Metot)                                                                                   | 134          |
| Ek- 9. İzobütanın izobütene dönüşüm oranı hesaplamaları                                                                           | 135          |
| Ek-10. Termodinamik analiz hesaplamaları                                                                                          | 143          |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                                          | 148          |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                            | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Akışkan yataklı membran reaktörlerde potansiyel çalışmalar [Deshmukh ve ark., 2007]                                                                   | 15    |
| Çizelge 3.1. Hidrazinli Pd-Ag kaplama banyosunun bileşimi [Cheng ve Yeung, 1999]                                                                                   | 20    |
| Çizelge 3.2. Hidrazin ve hipofosfitli kaplama banyosu bileşimi [Cheng ve Yeung, 2001]                                                                              | 21    |
| Çizelge 3.3. Hipofosfitli ve hidrazinli kaplama banyolarında elde edilen kaplamaların yüzey bileşimleri [Cheng ve Yeung, 2001]                                     | 22    |
| Çizelge 3.4. Kaplama banyosu bileşimleri (g/L) (a) Hipofosfitli ve (b) Co(II) Kompleksli [Altınışik ve ark., 2005]                                                 | 24    |
| Çizelge 3. 5. Hassaslaştırma ve aktivasyon çözeltilerinin bileşimleri [Volpe ve ark., 2006]                                                                        | 26    |
| Çizelge 3.6. Palladyum kaplama banyosu bileşimi [Volpe ve ark., 2006]                                                                                              | 26    |
| Çizelge 3.7. Hassaslaştırma ve aktifleştirme çözeltileri bileşimleri [Nair ve ark., 2007a]                                                                         | 27    |
| Çizelge 3.8. Pd, Ag, Pd/Ag kaplama banyosu bileşimleri [Nair ve ark., 2007a]                                                                                       | 27    |
| Çizelge 3.9. Kaplama banyosu bileşimi [Dittmeyer ve ark., 2001]                                                                                                    | 33    |
| Çizelge 3.10. Farklı Pd bazlı kompozit membranların H <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ayırma faktörünün karşılaştırılması [Dittmeyer ve ark., 2001] | 34    |
| Çizelge 4. 1. Gözenekli cam desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizi)                                                                                                  | 40    |
| Çizelge 4.2. Isıl işlem görmüş ve görmemiş desteklerin BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri                                                                | 41    |
| Çizelge 4. 3. Deneysel çalışmalarda kullanılan kaplama banyosu bileşimi                                                                                            | 48    |
| Çizelge 4.4. Kaplama sonrası kurutma süreleri ve sıcaklıkları                                                                                                      | 49    |
| Çizelge 4.5. Katalizöre ait elek analizi sonuçları                                                                                                                 | 56    |

| <b>Çizelge</b>                                                                                   | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 4.6. GC sistemindeki analizler için belirlenen uygun şartlar                             | 63           |
| Çizelge 5.1. Destek ve bir kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizleri)       | 67           |
| Çizelge 5.2. İki kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizleri)                 | 71           |
| Çizelge 5.3. Aktifleştirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizleri)                           | 73           |
| Çizelge 5.4. Birinci kaplama sonrası yüzey bileşimi (EDS analizleri)                             | 75           |
| Çizelge 5.5. İkinci kaplama sonrası yüzey bileşimi (EDS Analizleri)                              | 79           |
| Çizelge 5.6. Dördüncü kaplama sonrası yüzey bileşimi (EDS Analizleri)                            | 82           |
| Çizelge 5.7. Altıncı kaplama sonrası yüzey bileşimi (EDS Analizleri)                             | 86           |
| Çizelge 5.8. Kaplama basamaklarında belirlenen diferansiyel kütle kazanımları                    | 88           |
| Çizelge 5.9. Teorik olarak değişik sıcaklıklarda belirlenen $u_{mf}$ değerleri [Wen ve Yu, 1966] | 93           |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                      | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Membranlarda taşınım mekanizması<br>(a) gözenek içinde (b) membran materyali içinde [Baker, 2004]               | 3     |
| Şekil 2.2. Membranların sınıflandırılması                                                                                  | 5     |
| Şekil 2.3. Metal membranlarda gaz moleküllerinin taşınım mekanizması                                                       | 7     |
| Şekil 4.1. Isıl işlem görmüş ve görmemiş desteklerin gözenek çap dağılım eğrileri                                          | 41    |
| Şekil 4.2. 550°C’ de sentezlenen aluminanın XRD analiz sonuçları                                                           | 44    |
| Şekil 4.3. Desteğin alumina ile modifikasyonunda kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi                            | 45    |
| Şekil 4.4. Kaplama çalışmalarında kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi                                           | 50    |
| Şekil 4.5. Vakum altında yürütülen kaplama çalışmalarına ait deney düzeneğinin şematik gösterimi                           | 51    |
| Şekil 4.6. Isıl işlem görmüş ve görmemiş katalizöre ait XRD analizleri                                                     | 54    |
| Şekil 4.7. Reaksiyon sisteminde kullanılan katalizörün gözenek çap dağılım eğrisi                                          | 55    |
| Şekil 4.8. Boyut ölçme cihazı ile belirlenen tane boyut dağılım eğrisi                                                     | 55    |
| Şekil 4.9. Minimum akışkanlaşma hızının belirlendiği deney düzeneği şematik gösterimi                                      | 57    |
| Şekil 4.10. Reaksiyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneğinin şematik gösterimi                                       | 59    |
| Şekil 5.1. Gözenek çap dağılım eğrileri (a) Destek (b) İki kez Alumina ile modifiye edilmiş destek                         | 90    |
| Şekil 5.2. Gözenek çap dağılım eğrileri (a) İkinci kaplama sonrası (b)Dördüncü kaplama sonrası (c) Altıncı kaplama sonrası | 91    |

| <b>Şekil</b>                                                                                                                 | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 5.3. $\Delta P-u_0$ diyagramı [Daizo ve Octave, 1991]                                                                  | 94           |
| Şekil 5.4. Katalizör yatağı için ( $H/D=1$ ) basınç düşüşü değerlerinin boş kolon hızı ile değişimi ( $T=17^\circ\text{C}$ ) | 95           |
| Şekil 5.5. Teorik [Wen ve Yu, 1966] ve deneysel belirlenen minimum akışkanlaşma hızları                                      | 95           |
| Şekil 5.6. Serbest taşınım yüksekliği (TDH)[Daizo ve Octave,1991]                                                            | 96           |
| Şekil 5.7. Membran tüpün dışından gelen akımın kromatogramı (15.dk)                                                          | 98           |

## RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim                                                                                          | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Resim 4.1. Desteğin alumina ile modifikasyonunda kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı        | 45    |
| Resim 4.2. 30 dakikalık vakum işleminden sonra desteğin görünümü                               | 46    |
| Resim 4.3. Aktifleştirme işlemi fotoğrafı                                                      | 47    |
| Resim 4.4. Aktifleştirilmiş desteğin fotoğrafı                                                 | 48    |
| Resim 4.5. Kaplama çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneğinin fotoğrafı                      | 50    |
| Resim 4.6. Vakum altında yürütülen kaplama çalışmalarına ait deney düzeneğinin fotoğrafı       | 51    |
| Resim 4.7. Kompozit yapının görünümü (a) ikinci kaplama sonrası<br>(b) altıncı kaplama sonrası | 52    |
| Resim 4.8. Deneysel çalışmalarda kullanılan krom oksit katalizörü                              | 53    |
| Resim 4.9. Reaksiyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneğinin fotoğrafı                    | 58    |
| Resim 5.1. Desteğin yüzey SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X500                                     | 65    |
| Resim 5.2. Bir kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey fotoğrafları (a)X100<br>(b)X200           | 66    |
| Resim 5.3. Bir kez alumina emdirilmiş desteğin kesit fotoğrafları (a)X35<br>(b)X200            | 68    |
| Resim 5.4. Bir kez alumina emdirilmiş destek kesitinde Al ve Si spektrumları                   | 69    |
| Resim 5.5. İki kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey SEM fotoğrafları<br>(a)X100 (b)X200       | 70    |
| Resim 5.6. İki kez alumina emdirilmiş desteğin kesit SEM fotoğrafları (a)X35<br>(b)X200        | 71    |
| Resim 5.7. İki kez alumina emdirilmiş destek kesitinde Si ve Al spektrumları                   | 72    |
| Resim 5.8. Aktifleştirilmiş desteğin yüzey SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X500                    | 72    |

| <b>Resim</b>                                                                                                | <b>Sayfa</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Resim 5.9. Aktifleştirilmiş destek yüzeyinde Pd ve Al metallerinin dağılımını gösteren haritalandırma (EDS) | 73           |
| Resim 5.10. Birinci kaplama sonrası yüzey SEM fotoğrafları (a)X100 (b) X200 (c) X500                        | 74           |
| Resim 5.11. Birinci kaplama sonrası kesitin SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X200                                | 76           |
| Resim 5.12. Birinci kaplama sonrası kesitte Al, Si ve Pd spektrumları                                       | 77           |
| Resim 5.13. Birinci kaplama sonrası kesitte Pd metalinin dağılımını gösteren haritalandırma                 | 77           |
| Resim 5.14. İkinci kaplamadan sonra yüzeyin SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X200 (c)X500                        | 78           |
| Resim 5.15. İkinci kaplama sonrası kesitin SEM fotoğrafları (a) X100 (b) X200                               | 80           |
| Resim 5.16. İkinci kaplama sonrası kesitte Si ve Pd spektrumları                                            | 80           |
| Resim 5.17. Dördüncü kaplama sonrası yüzey SEM fotoğrafları (a) X100 (b) X200 (c)X1000                      | 81           |
| Resim 5.18. Dördüncü kaplama sonrası kesitin SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X200                               | 83           |
| Resim 5.19. Dördüncü kaplama sonrası kesitte Pd ve Si spektrumları                                          | 84           |
| Resim 5.20. Altıncı kaplama sonrası yüzey SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X200 (c) X1000                        | 84           |
| Resim 5.21. Altıncı kaplama sonrası kesitin SEM fotoğrafları (a)X50 (b) X200                                | 86           |
| Resim 5.22. Altıncı kaplama sonrası kesitte Pd ve Si spektrumları                                           | 86           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

| Simge                   | Açıklama                                                      |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------|
| $A_t$                   | kolon kesit alanı, $\text{cm}^2$                              |
| $\Delta p$              | basınç düşüşü                                                 |
| $\Delta G_{\text{ads}}$ | adsorbsiyon süresince gözenek üzerindeki molar serbest enerji |
| $\Delta G_{\text{des}}$ | desorbsiyon süresince gözenek üzerindeki molar serbest enerji |
| $u_0$                   | boş kolon hızı, $\text{cm/s}$                                 |
| $u_{\text{mf}}$         | minumum akışkanlaşma hızı, $\text{cm/s}$                      |
| $TDH$                   | serbest taşınım yüksekliği, $\text{cm}$                       |
| $W$                     | katalizör ağırlık kuvveti, $\text{N/m}^2$                     |
| $\rho_g$                | gaz yoğunluğu, $\text{g/cm}^3$                                |
| $d_v$                   | partikül çapı, $\text{cm}$                                    |
| $\rho_s$                | katalizör katı yoğunluğu, $\text{g/cm}^3$                     |
| $g$                     | yer çekimi ivmesi, $\text{cm/s}^2$                            |
| $\mu$                   | gaz karışımı viskozitesi, $\text{g/cm.s}$                     |
| $P$                     | basınç, $\text{atm}$                                          |
| $M$                     | molekül kütlesi, $\text{g}$                                   |
| $M_A$                   | molekül ağırlığı, $\text{g/mol}$                              |
| $R$                     | ideal gaz sabiti, $\text{L.atm/mol.K}$                        |
| $T$                     | sıcaklık, $\text{K}$                                          |
| $v$                     | hacimsel akış hızı, $\text{ml/dk}$                            |
| $F_T$                   | molar akış hızı, $\text{mol/dk}$                              |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                                   |
|--------------------|---------------------------------------------------|
| <b>CMR</b>         | katalitik membran reaktör                         |
| <b>CNMR</b>        | katalitik olmayan membran reaktör                 |
| <b>CVD</b>         | chemical vapor deposition                         |
| <b>CVI</b>         | chemical vapor infiltration                       |
| <b>EDS</b>         | energy dispersive spectroscopy                    |
| <b>ELP</b>         | electroless plating                               |
| <b>ETBE</b>        | etil tetra bütıl eter                             |
| <b>GC</b>          | gaz kromatografisi                                |
| <b>IUPAC</b>       | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| <b>MTBE</b>        | metil tetra bütıl eter                            |
| <b>SEM</b>         | scanning electron microscopy                      |

## 1. GİRİŞ

MTBE ve ETBE benzinin oktan sayısını artırmak için kullanılan katkı maddeleridir. İzobüten, bu katkı maddelerinin üretim proseslerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. İzobütanın dehidrojenasyonu reaksiyonu ile izobüten üretilmektedir. Denge limitasyonu olan bu reaksiyon ile ilgili yüksek dönüşüm değerleri elde edilmesine yönelik çalışmalar yürütülmektedir. Özellikle reaksiyon ürünü olan hidrojenin ortamdan uzaklaştırılarak yüksek dönüşüm değerlerine ulaşılması amaçlanmaktadır. Bu amaç için iki faz arasında seçici tabaka olarak adlandırılan "membranlar" kullanılmaktadır. Herhangi bir karışımdaki bileşenlerden biri, diğerlerine göre bu tabakadan daha hızlı taşınmaktadır. Membranlar, yapıldıkları malzemelere göre organik ve inorganik membranlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Organik membranlarda en yüksek çalışma sıcaklığı 300°C civarında iken, inorganik membranlar ile 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışmak dahi mümkün olmaktadır. Bu membranlar çok ağır kimyasal şartlarda kullanılabilir. İnorganik membran grubundan metalik membranlar yüksek seçicilikleri ile tanımlanırlar. Ancak bu membranların geçirgenliği oldukça düşüktür. Membranlarda yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik istenen özelliklerdir. Her iki özelliğin aynı membranda yüksek olma güçlüğünden dolayı kompozit membranlar geliştirilmiştir. Kompozit membranlar iki veya daha fazla tabakadan oluşmaktadır. Genellikle karışım ile temas eden seçici tabaka en üsttedir. Alt tabakalar daha büyük gözenek çapına sahiptir ve gaz taşınımına direnç oluşturmaz. Kompozit membranların geliştirilmesinde temel gaz akışına olan toplam direnci azaltmaktır. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan kompozit membranlar palladyum ve palladyum alaşımlı membranlardır. Kompozit membranların hazırlanmasında kullanılan başlıca teknikler; anodik oksidasyon, CVD (chemical vapor deposition), sol-jel, elektrolitik kaplama ve ELP (electroless plating)'dir. Palladyum kompozit membranların sentezinde sıkça kullanılan ELP kaplama tekniği, metalik tuz komplekslerinin destek yüzeyinde otokatalitik bir reaksiyonla indirgenmesi prensibine dayanmaktadır. Yüzeye yüklenen metaller ileriki reaksiyonlar için katalizör görevi görür. ELP tekniğinin avantajları şu şekilde sıralanabilir; her türlü yapı ve şekildeki desteğe uygulanabilmesi, kolay ve ucuz kaplama yapılabilmesidir. Bu gibi özelliklerinden

dolayı en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu teknikte kaplama işleminden önce yüzeye uygulanan ön işlemlerin önemi büyüktür. Destek önce temizlenmekte ve sonrasında aktifleştirilmektedir. Temizleme, destek üzerindeki organik kirliliklerin giderilmesi açısından, aktifleştirme basamağı ise otokatalitik reaksiyonu başlatmak için önemlidir. Geleneksel aktifleştirme işlemi üç basamaktan oluşmaktadır. Bu işlem desteğin sırasıyla asidik kalay klorür, asidik palladyum klorür çözeltilerine ve saf suya daldırılmasına dayanır. Hidrojen atomuyla bağ yapan fosfor, karbon, bor ve azot bileşikleri ELP tekniğinde indirgen olarak kullanılabilir. Formaldehit, dimetil amin boron, bor hidrit, hipofosfit ve hidrazin bu indirgenlere örnektir. Kaplama banyosunun bileşimi, banyo sıcaklığı ve pH kaplama yapısını etkileyen önemli parametrelerdir.

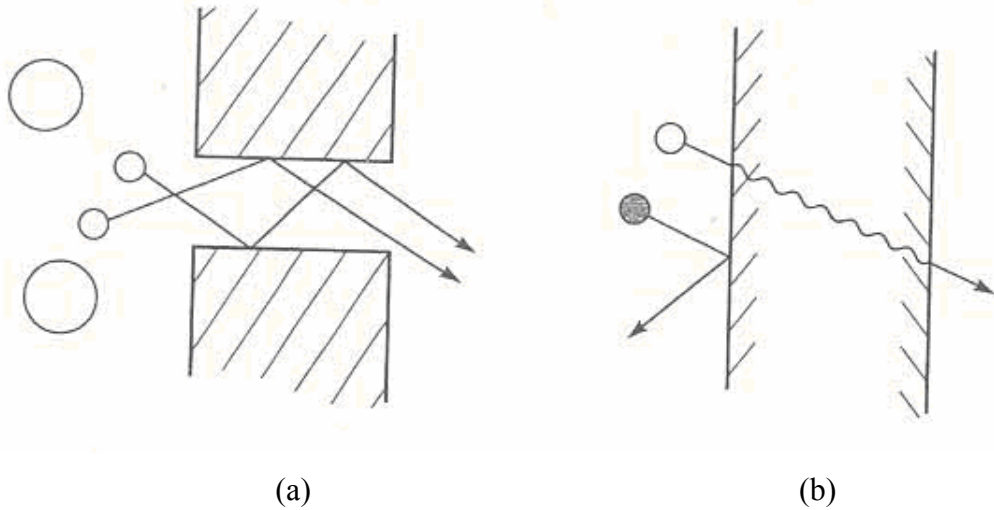
Yürütülen bu çalışmada ELP tekniği uygulanarak sentezlenen kompozit membran ile oluşturulan akışkan yataklı reaktör sisteminde izobütan dehidrojenasyon reaksiyonunun etkinliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, kompozit membran sentezinde kullanılacak desteğin, sentezlenen kompozit membran tüpün ve reaksiyon sisteminde kullanılacak katalizörün karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kaplama çalışmalarından önce ticari olarak sağlanan gözenekli cam desteğe alumina emdirilerek gözenek yapısı modifiye edilmiş ve bu destek üzerinde kaplama çalışmaları yürütülmüştür. Dördüncü kaplama basamağından sonra gözenek yapısı modifiye edilmiş destek üzerinde yürütülen kaplama basamaklarında vakum etkisi yaratılarak, kaplama çözeltisi tüp yüzeyine doğru zorlanmıştır. Hazırlanan membranın karakterizasyon çalışmaları SEM/EDS, civa porozimetresi ve fizisorpsiyon cihazları kullanılarak yürütülmüştür. Akışkan yataklı reaktör ve akışkan yataklı membran reaktör sistemlerinde izobütanın izobütene dönüşüm oranı araştırılmıştır.

## 2. ÇALIŞMA KONUSU VE KAPSAMI

Bu bölümde membranlar, kompozit membranlar, kompozit membran hazırlama teknikleri hakkında bilgi verilmiştir. İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonu açıklanmış, akışkan yataklı membran reaktör sistemlerinden bahsedilmiştir.

### 2.1. Membran

Membran iki faz arasındaki seçici tabakadır. Membranların en önemli özelliği, farklı moleküllerin geçirgenlik hızını kontrol etme yeteneğidir. Membranlarda taşınım iki fazdaki konsantrasyon, sıcaklık, basınç ve elektriksel potansiyel farklarından kaynaklanabilir. Şekil 2.1' de gaz moleküllerinin geçirgenlik mekanizmasını tanımlayan iki farklı durum görülmektedir. Gözenekten akış durumunda gaz molekülü küçük gözenek boyunca itici kuvvet etkisinde ilerlemektedir (Şekil 2.1a). Şekil 2.1b' de ise gaz molekülü gözeneksiz membran(metal membran) içinde çözünmekte ve sonra membran aşağısına doğru konsantrasyon değişimi ile taşınmaktadır [Baker, 2004].



Şekil 2.1. Membranlarda taşınım mekanizması

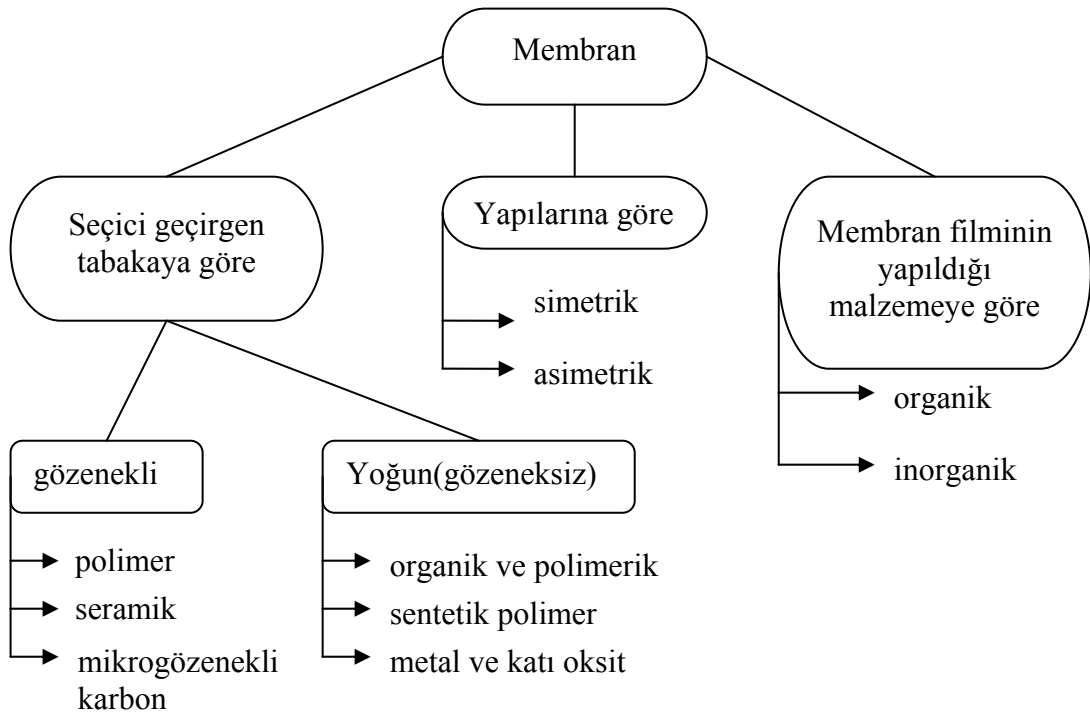
(a) gözenek içinde (b) membran materyali içinde [Baker, 2004]

Membran geçirgenliği, membran kalınlığı ve itici güce bağlı olarak birim membran alanından geçen gaz miktarı olarak tanımlanmaktadır ( $\text{mol(veya m}^3\text{)}/\text{m}^2\cdot\text{Pa.s}$ ).

Membran gözenekleri oldukça genişse (0,1-10  $\mu\text{m}$ ) gazlar konvektif akış ile membrandan geçmekte ve ayırma meydana gelmemektedir. Gözenekler 0,1  $\mu\text{m}$ ' den daha küçükse, gözenek çapı gaz moleküllerinin serbest yolu' dan küçük ya da eşittir. Bu gözenekler boyunca difüzyon Knudsen difüzyonudur. Herhangi bir gazın transfer hızı gazın molekül ağırlığının karekökü ile ters orantılıdır. Bu ilişki difüzyonun Graham kanunu olarak isimlendirilmektedir. Membran gözenekleri oldukça küçükse (5-20Å mertebesi) gazlar moleküler elek mekanizması ile ayrılmaktadır [Baker, 2004].

Membranlar farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Seçici-geçirgen tabakaya göre gözenekli ve yoğun membranlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Gözenekli membranlar ise polimerik (poliakrilonitril, polipropilen), seramik (alumina, silika, titanyum, zirkonyum, zeolit) ve mikrogözenekli karbon olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Yoğun membranlar organik ve polimerik, sentetik polimer, metal ve katı oksit gruplarına ayrılmaktadır. Membranlar, yapıldıkları malzemeye göre ise organik ve inorganik olarak sınıflandırılmaktadır.

Başka bir sınıflandırmada membranlar simetrik ve asimetrik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çoğu zaman ince seçici-geçirgen tabaka tek başına mekanik dayanıma sahip olamamaktadır. Bu durumlarda membran tabakası gözenekli destek üzerinde oluşturulmakta ve sonuçta asimetrik membran oluşumu sağlanmaktadır. Bahsedilen sınıflandırmalar Şekil 2.2' de görülmektedir [Marcano ve Tsotsis, 2002].



Şekil 2.2. Membranların sınıflandırılması

Organik ve polimerik membranlar gaz ve buhar karışımını içeren moleküler ölçekli ayırmalarda kullanılmaktadır [Marcano ve Tsotsis, 2002]. Polimerik membranlar, ekonomik akıları başarmak için oldukça ince seçici membran tabakasına ihtiyaç duymaktadır. Tipik membran kalınlıkları  $0,5\mu\text{m}$ ' den azdır. Bu membranlar suda çöktürme ile üretilmekte ve gaz ayırmada kullanılmadan önce su membrandan uzaklaştırılmaktadır [Baker, 2004].

Mikrogözenekli karbon membranlar, kırılgandır ve büyük ölçekli üretimi zordur [Baker, 2004].

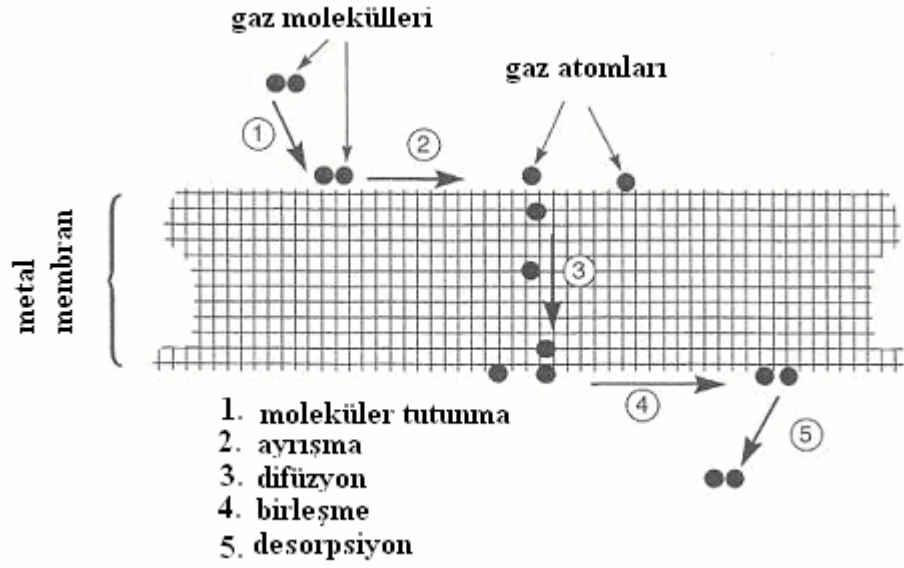
Seramik membranlar, kimyasal olarak inert olması ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olmaları özellikleri ile avantajlara sahiptir. Bu özellik, seramik membranları özellikle yiyecek, biyoteknoloji ve ilaç uygulamalarında kullanışlı yapmaktadır. Seramik membranların gözenek çapları mikro ve ultra filtrasyon için  $0,01-10\mu\text{m}$  aralığındadır [Baker, 2004]. Seramik ve zeolit membranların tamamı çok tabakalı kompozit

membranlardır. İnce seçici seramik veya zeolit tabakanın mikrogözenekli seramik destek üzerine birikmesi ile oluşmaktadır. Seramik membranlar sol-jel; zeolit membranlar ise direk kristalizasyon teknikleri ile hazırlanabilmektedir [Baker, 2004].

Katı oksit membranlar oksijen ve hidrojen ayırma proseslerinde kullanılmaktadır. Bu membranlar modifiye zirkonyum ve iyonik iletken malzemelerden oluşmaktadır.

Metal membranlar, platinyum, palladyum veya gümüş ve bu metallerden en az birini içeren farklı alaşımlardan yapılmaktadır. Bu membranlar özellikle hidrojen (Pd, Pt ve bunların alaşımları) veya oksijen (Ag) ayırma proseslerinde kullanılmaktadır. Zirkonyum, valadyum gibi metaller hidrojene karşı palladyumdan daha geçirgendir. Bu metallerin ince tabakaları gerekli termal ve mekanik dayanımı artırmaktadır. Fakat bu alternatif metaller hidrojen gazı ayrılması için teorik olarak beklenenden daha az transfer hızına sahip olduğundan kullanılmamaktadır. Yüzey gerilimi, sıkı oksit ince tabaka varlığı adsorpsiyonu engellemektedir [Brown ve Buxbaum, 1988]. Metallerin yüzey gerilimi ince palladyum tabakasının bu metal yüzeylere kaplanmasıyla azaltılabilmektedir. Bu kompozit membranlarda palladyum, moleküllerin yüzeydeki hidrojen ayrışmasını ve birleşme reaksiyonlarını katalizlemekte, böylece hidrojen atomu adsorpsiyonunda transfer engelini azaltılmış olmaktadır [Sawartzki Ledoux, 1971].

Metal membranlar oldukça seçicidir, örneğin  $H_2$  için çok geçirgen olan membran diğer tüm gazlara karşı geçirgen değildir. Membran seçiciliği, farklı moleküllerin ayrı ayrı geçirgenliklerinin oranı olarak tanımlanmaktadır. Metal membrandan gaz geçirgenliğinin Şekil 2.3' de görülen prosesi takip ettiğine inanılmaktadır.



Şekil 2.3. Metal membranlarda gaz moleküllerinin taşınım mekanizması  
[Baker, 2004]

Gaz karışımındaki moleküller membran yüzeyinde tutunur, burada atomlarına ayrışır. Her tek atom metal kafesine  $e^-$  kaybeder ve kafesten iyon olarak difüzlenir [Baker, 2004]. Membranın geçirgen kısmından atom diğer yüzeye çıkar ve gaz molekülü oluşturmak için tekrar birleşir, desorblanma ile geçiş prosesi tamamlanır. Bu mekanizma ile yalnızca istenilen gaz membrandan transfer olmakta, diğer tüm gazlar dışarıda kalmaktadır. Her metal her gaz bileşenini bu mekanizma ile yapısından geçirmemektedir. Örneğin hidrojen Pd, Pt, Nb metali; oksijen sadece Ag metali içinde taşınmaktadır. Hidrojen için yüksek sıcaklıklarda ( $>300^\circ\text{C}$ ) yüzey tutunma ve ayrışma prosesleri hızlıdır ve hız kontrollü basamak, metal kafesinden H-atomunun difüzyonudur [Baker, 2004].

Gaz ayırma işlemlerinde ve reaktörlerde membran kullanımı hızlı bir gelişme göstermektedir. Membran çoğunlukla ayırma proseslerinde istenilen yönde kütle transferini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Özellikle denge reaksiyonlarında denge dönüşümünü artırmak için bir veya birden fazla reaksiyon ürününün membran duvarlarından uzaklaştırılması önemlidir. Sürekli bir ayırma sağlaması, aynı anda reaksiyon ve ayırma işleminin yürütülebilmesi, enerji gereksiniminin oldukça düşük olması, istenilen boyutta ve konfigürasyonda elde edilmesi, ayırma işlemi şartlarının

istenildiği ölçüde ayarlanması, herhangi bir ek maddeye ihtiyaç olmaması yönleriyle ayırma işlemlerinde membran kullanımı avantajlıdır. Diğer yandan membran kullanım ömrünün bazı hallerde düşük olması, yüksek seçicilik ve geçirgenliğin aynı membranda görülmemesi ve membran kırılışı membran teknolojisinin dezavantajlarıdır.

Son yıllarda membran reaktörler hidrokarbonların katalitik dehidrojenasyonu için ilgi çekmektedir [Höllein ve ark., 2001]. Özellikle, Pd ve Pd kompozit membranların uygulama alanları hidrojen ayırma ve saflaştırma prosesleri üzerine yoğunlaşmıştır. Pd ve Pd alaşımları, hidrojen seçici filmler için en yaygın kullanılan metallerdir. Pd membranlar mekanik sağlamlılıklarını korumak için belli bir duvar kalınlığına sahip olmalıdır. Ayrıca, hidrojene karşı yüksek seçiciliğe sahip bu membranlar yeterince ince yapılabildiklerinde hidrojen için uygun akış sağlayabilmektedir [Liang ve Hughes 2005, Nair ve Harold 2007, Pan ve ark., 2003]. Yüksek seçici-geçirgenlik ve mekanik dayanıklılık için gözenekli metal veya seramik üzerine çok ince seçici filmler kaplanması ile kompozit membran hazırlanması önerilmektedir [Liang ve Hughes, 2005].

Pd kompozit metal membranlar, ince Pd tabakası veya alaşımının, yüksek mekanik dayanıma ve düşük maliyete sahip niobyum, vanadyum veya tantalum gibi geçirgen refrakter metaller üzerine kaplanmasıyla oluşmaktadır. Bu membranlarda yüksek sıcaklıklarda zamanla hidrojen akısı azalış göstermektedir. Bunun nedeni, metal katman ve metal metal arasındaki difüzyondur. Bu problemin çözümü için, destek ve kaplanan metal arasında difüzyon bariyeri olarak alumina gibi termal kararlı oksit katmanlar kullanılmaktadır. Pd kompozit membranlar ayrıca gözenekli “Vycor” cam, gözenekli seramik veya gözenekli metallerin destek olarak kullanımı ile de elde edilmektedir [Dittmeyer ve ark., 2001].

Pd membranların 300°C’ den düşük sıcaklıklarda ve 2MPa’ dan düşük basınçlarda kullanımında  $\alpha$ -fazı (hidrojence fakir)dan  $\beta$ -fazına (hidrojence zengin) geçiş olmaktadır. Özellikle gümüşlü Pd alaşımları, bu kritik sıcaklığı düşürmekte ve hidrojen geçirgenliğini artırmaktadır [Dittmeyer ve ark. 2001; Gua ve ark. 2003].

Pd/Ag membrana benzer olarak Pd/Y veya Pd/Ce gibi diğer alaşımlı membranlar da yüksek hidrojen geçirgenliği ve iyi mekanik kararlılık göstermektedir [Dittmeyer ve ark., 2001]. Pd-Ag/seramik kompozit membranlar saf palladyum membranların kırılganlık problemini gidermek üzere önerilmiştir [Gua ve ark., 2003].

Kalın Pd membranlar, düşük geçirgenlik değerleri yanında ekonomik açıdan çok pahalıdır. Bu durumlarda, Pd kaplama kalınlığının düşürülmesi zorunlu hale gelmektedir. Yukarıda bahsedilen kompozit metal ve gözenekli membranlar bu problemin üstesinden gelinmesinde önem kazanmaktadır [Dittmeyer ve ark., 2001, Nair ve ark., 2007].

## **2.2. Kompozit Membran Sentezinde Kullanılan Yöntemler**

İki veya daha fazla tabakanın birleşmesi ile oluşan yapılar kompozit membran olarak adlandırılır. Kompozit membran sentezinin temel amacı gaz akışına olan toplam direnci azaltmaktır. Alt tabaka, taşınım direnci oluşturmeyen daha büyük gözenek çapına sahip iken karışım ile temas halindeki seçici tabaka en üstte yer almaktadır. Kompozit membranlar ile yüksek seçicilik ve geçirgenlik, mekanik dayanıklılık gibi özelliklerin membranlara kazandırılması sağlanabilmektedir. Kompozit membran sentezinde kullanılan başlıca yöntemler anodik oksidasyon, CVD, sol-jel, püskürtmeli piroliz, elektrolitik kaplama ve ELP' dir.

### Anodik oksidasyon

Destek maddesinin okzalik asit ya da sülfürik asit çözeltisi içerisine daldırılması ile destek üzerinde metal oksit tabakası oluşturularak kompozit membran sentezi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem destek maddesi kullanımını gerektirir ve genellikle destek maddesi olarak metal malzemeler kullanılmaktadır. Sentezlenen kompozit membran silindirik, düz ve bükümlülük faktörü 1 olan gözenek yapısına sahiptir. Suya ve sıcaklığa oldukça dayanıklı olan bu membranlarda çoğunlukla Knudsen difüzyon mekanizması geçerlidir.

### CVD (Chemical vapor deposition)

Zıt yönlü olarak iki reaktant gazın gözenekli destek üzerine gönderilerek, reaksiyon sonucunda oluşan katı ürünün destek gözenekleri içerisine yerleşmesi sonucu kompozit membran sentezlenmektedir. Bu yöntemde, reaktant gaz olarak ZrR, YR, SiR, su buharı, oksijen kullanılmakta, reaksiyon ürünleri ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> gibi oksitler olmaktadır. Bu sentez işlemi 600-800°C arasında yürütülmektedir. Gözenekli malzeme üzerine gönderilen reaktant akımları paralel yönde ise yöntem CVI (Chemical vapor infiltration) olarak adlandırılmaktadır. Yöntemin dezavantajı destek malzemesinin homojen gözenek dağılımına sahip olmamasıdır. Çünkü oluşan katı ürünün oluşum hızı büyük gözeneklerde yüksek, küçük gözeneklerde yavaş olarak gerçekleşmektedir. Desteğin ön aktifleştirilmesi ile reaksiyon hızının küçük gözeneklerde de artırılması böylece homojen yapıda membran eldesi sağlanabilmektedir.

### Sol-jel

İnorganik ya da organik tuz çözeltisinin hidroliz (su katma) ve polimerleşme (benzer yapılar arası kümeleşme) reaksiyonlarının ard arda gerçekleştirilmesi ile kompozit membran sentezlenmektedir. Yöntemde önce çözelti oluşturulmakta, sonra jel amaca uygun olarak soğutma, jelleme, çöktürme, film şekline getirme gibi değişik işlem basamakları uygulanılarak elde edilmektedir. Sentez, süper kritik şartlarda, yüksek sıcaklık ve basınçta yürütülmektedir. Bu yöntem, seramik ve cam malzeme sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Membranın dayanımı çözelti eldesinden sonra uygulanan işleme göre değişmektedir. Bu yöntemde sentezlenen membranın gözenekliliği arttıkça kırılma dayanımı artışı göstermektedir.

### Püskürtmeli Piroliz

Metal tuzlarının sıcak bir akım içerisine püskürtülmesi ile kompozit membran sentezi gerçekleştirilmektedir. Bu teknik özel cihazlara ihtiyaç duymaktadır. Yöntemde kullanılan “nozzle” çapına bağlı olarak membran yapısı değişim göstermektedir.

### Elektrolitik Kaplama

Elektrik akımı etkisi ile yüzeyde genellikle metal birikimi oluşturulmasıyla kompozit membran sentezlenmektedir. Elektrolit çözelti, anot, katot ve doğru akım kaynağı bu kaplama tekniğinin elemanlarıdır. Elektrolitik çözelti içerisindeki pozitif yüklü metal tuz iyonları, negatif yüklü katota ulaştığında katot, bu pozitif yüklü iyonları metalik forma indirgeyecek elektronları sağlamaktadır. Membranın son hali, elektrolitik çözelti konsantrasyonu, doğru akım kaynağı şiddeti, kaplama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

### ELP ( Electroless plating)

ELP tekniği ilk kez 1835’ te Von Liebig tarafından, gümüş tuzlarının indirgen aldehitlerce indirgenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu proseste en önemli problem yüksek saflıkta kimyasallara ihtiyaç duyulmasıdır. Yüksek saflıkta kimyasallar kullanılmadığı takdirde, kaplamanın otokatalitik aktivitesi sağlanamamaktadır. Bugün uygulanan ELP tekniği, Brenner ve Riddel’in 1944 yılında hipofosfiti indirgen olarak kullandığı Ni kaplama ile başlamıştır. Onların bu çalışması, patentlenen ticari ELP nikel çözeltilerin kullanılmasına izin vermiştir. Bu çözeltiler, metal kaplama için oldukça yararlı olmasına rağmen birçok plastikler üzerinde kullanılamamıştır. Bunun nedeni banyo sıcaklığının 90-100°C’de olmasıdır. İlk kez 1966 yılında ELP nikel çözeltileri, plastikler üzerinde geniş bir kullanım imkanını bulmuştur. Bu işlem, oda sıcaklığında çözeltinin otokatalitik reaksiyon ile kaplamasına karşı yüksek kararlılık koşullarında gerçekleştirilmiştir. ELP çözeltileri metal tuzu, indirgen, pH düzenleyici, kompleks yapıcı ve stabilizör görevi gören kimyasalları içerir. Metal tuz ve indirgen periyodik aralıklarla, tükendiği için yenilenmelidir. ELP kaplama tekniğinin mekanizması, metalik tuz kompleksinin destek yüzeyinde otokatalitik indirgenmesine dayanır. Yüzey üzerine kaplanan metal ileriki reaksiyonlar için katalizör görevi görür. Aktifleşme basamağı bu reaksiyonu başlatmak için gereklidir. Geleneksel aktifleşme işlemi iki basamaktan oluşur. Bu işlem asidik kalay klorür ve asidik palladyum klorür çözeltilerine daldırmayı kapsar. Hidrojen atomuyla bağ yapan fosfor, karbon, bor ve azot gibi bileşikler ELP

kaplamada indirgen olarak kullanılır. Formaldehit, dimetil amin boron, bor hidrit, hipofosfit ve hidrazin bu indirgenlere örnektir [Othmer, 1957].

ELP tekniğı ve elektrolitik kaplama yöntemleri arasında paralellikler mevcuttur. ELP tekniğinde, indirgenme için gerekli elektronlar çözeltide bulunan kimyasal bir indirgenle; elektrolitik kaplama da ise bu elektronlar dışardan pil, jeneratör gibi bir kaynaktan sağlanmaktadır [Othmer, 1957].

Termal kaplama, CVD ve elektrolitik kaplama gibi birçok kaplama tekniğı başarıyla yürütülmesine rağmen; ELP tekniğı, yoğun metal yüzeyi elde etmede en kolay ve ucuz yöntemdir.

ELP tekniğinin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Her hangi bir şekle ve yapıdaki malzeme üzerine kaplama kolaylığı,
- Biriken film tabakasının sağlamlılığı,
- Basit ekipmanlara ihtiyaç duymasıdır.

ELP tekniğinin dezavantajları ise;

- Düşük kaplama hızı,
- Metal kayıpları,
- Safsızlıkların sebep olduğu kaplama hatalarıdır.

Yüksek kaplama hızı için daha yüksek sıcaklıklarda kaplama işlemi gerçekleştirilmekte ancak sıcaklık artıka banyo kararlılığının korunması zorlaşmaktadır. ELP sentez yönteminde en çok kullanılan kompleks maddesi ve stabilizör EDTA' dır [Hanna ve ark., 2003]. Daha düşük sıcaklıklar ve yeterli metal tuzu temini ile büyük tanecik gelişiminin ve film düzensizliklerinin ELP kaplama süresince azaldığı görülmüştür [Nair ve ark., 2007].

### 2.3. Membran Reaktörler

IUPAC tanımlamasına göre membran reaktör membran destekli ayırma prosesini kimyasal reaksiyon basamağı ile tek bir üniteye birleştiren araçtır. Bu birleşmeyi sağlamak için çeşitli konfigürasyonlar vardır. Reaksiyon uygulamalarında membranlar iki farklı amaç için kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi reaksiyon ortamından ürünlerden birinin uzaklaştırılması ile denge limitasyonunun aşılması; ikincisi ise kontrollü reaktant beslemesi ile istenmeyen yan ürünlerin oluşmasının engellenmesidir.

Membran reaktörler, CMR (katalitik membran reaktör) ve CNMR(katalitik olmayan membran reaktör) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Her iki reaktör tipi de sabit yatak ve akışkan yatak şartlarında çalıştırılabilmektedir [Marcano ve Tsotsis, 2002]. CNMR' lerde membran yalnızca ayırma fonksiyonuna sahiptir. Reaksiyon membranın iç veya dış kısmına katalizör tanelerinin yerleştirilmesi ile sağlanmaktadır. CMR konfigürasyonunda membran aynı anda ayırma ve reaksiyon fonksiyonuna sahiptir. Bu konfigürasyonda, katalitik membran kullanılmaktadır. Katalitik membranın potansiyel deaktivasyonu ve buna bağlı rejenerasyon gereksinimi, teknik açıdan ilgiyi azaltmaktadır. Bu olumsuzluğu gidermek için, PBMR(packed bed membrane reactor) içinde kendiliğinden katalitik aktif veya ek katalitik fonksiyona sahip membran kullanılabilmektedir. Bu membran PBCMR(packed bed catalytic membrane reactor)' dir. Proses sıcaklığını daha iyi kontrol edebilmek için bazı araştırmacılar dolgu yatağın akışkan yatak ile yer değiştirmesini önermektedir. CNMR konfigürasyonunda membran tipik olarak seçici geçirgen değildir. Bunlar yalnızca çok iyi tanımlanmış reaktif arayüzey sağlamak için kullanılmaktadır.

Membran reaktörlerde membranın fonksiyonu bir veya birden fazla ürün uzaklaştırılması olduğunda reaktif membran ekstraktörler olarak adlandırılmaktadır. Bu reaktörler, katalitik dehidrojenasyon reaksiyon uygulamalarında denge veriminin artırılmasında kullanılmaktadır. Biyoreaksiyonu engelleyen ürünlerden birinin membrandan taşındığı biyoteknoloji uygulamalarında reaktif membran ekstraktörler

kullanılmaktadır. Membranlar ayrıca yalnızca reaktantlardan birinin dağılımına yardımcı olabilmektedir. Bu tür membranlar sıralı ve paralel reaksiyonlarda uygulanmaktadır. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonları bu uygulama için en uygun örnektir. Oksidant ilavesinin membranda kontrolü reaksiyon hücresinde kısmi basıncı düşürerek genellikle daha yüksek ara oksidant ürünlerinin eldesini sağlamaktadır. Bu membranlar ayrıca, kısmi oksidasyon gibi oldukça ekzotermik termal hızlı reaksiyonlarda; farklı reaktif fazlar arasındaki etkileşiminin geliştirilmesinde kullanılmaktadır [Marcano ve Tsotsis, 2002].

Membran reaktörlerde taşınım olayı, membranın iki tarafı arasındaki kısmi basınç farkı ile gerçekleşmektedir. Bu basınç farkı (itici kuvvet) iki farklı şekilde oluşturulmaktadır:

1. Geçirgen bölgede inert süpürücü gaz kullanımı (azot, helyum)
2. Geçen hidrojeni tüketecek reaktif süpürücü gaz kullanımıdır [Dittmeyer ve ark., 2001].

### **2.3.1. Akışkan yataklı membran reaktörler**

Reaktör boyunca meydana gelen basınç düşüşü ve meydana gelen sıcaklık farkları sabit yataklı membran reaktörlerin dezavantajlarından. Bu dezavantajların üstesinden gelmede akışkan yataklı membran reaktörler tercih edilmektedir. Akışkan yataklı membran reaktörlerde mükemmel bir sıcaklık dağılımı oluşmaktadır. Bu özellik, güvenli ve verimli reaktör uygulamalarına olanak sağlamaktadır.

Akışkan yataklı membran reaktörlerin avantajları şöyle sıralanabilir;

- İhmal edilebilir basınç düşüşü, kütle ve ısı transfer limitasyonlarının olmaması
- Reaktör içinde homojen bir sıcaklık dağılımıdır

Akışkan yataklı membran reaktörlerin dezavantajları ise,

- Reaktör kurulumunda membran yerleştirilmesindeki güçlükler
- Reaktör parçaları ve katalizör aşınmasıdır [Deshmukh ve ark., 2007].

Akışkan yataklı membran reaktörler için potansiyel çalışmalar Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Akışkan yataklı membran reaktörlerde potansiyel çalışmalar  
[Deshmukh ve ark., 2007]

| Reaksiyon Tipi                             | Referans                                                                                          |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Etil benzen dehidrojenasyonu               | Abdalla ve Elnashaie,1995                                                                         |
| Metan buhar dönüşümü                       | Abba ve ark.(2003), Adris ve ark.(1991), Adris ve Grace(1997), Chen ve ark. (2003a, 2003b, 2003c) |
| Metanın kısmi oksidasyonu                  | Mleczko ve ark.(1996), Ostrowski ve ark. (1998a, 1998b,1999)                                      |
| Etanın etene kısmi oksidasyonu             | Ahchieva ve ark. (2005)                                                                           |
| Propanın propilene kısmi oksidasyonu       | Alonso ve ark. (2005)                                                                             |
| Bütanın maleik anhidrite kısmi oksidasyonu | Alonso ve ark. (2001)                                                                             |
| Metanolün formaldehite kısmi oksidasyonu   | Deshmukh ve ark. (2005 a, 2005b, 2005c)                                                           |

Membran reaktörlerin uygulaması üzerine en geniş araştırma, seçici olarak ürünlerden birinin uzaklaştırılmasıyla termodinamik denge limitasyonunun aşılmaya çalışılmasıdır. Özellikle dehidrojenasyon reaksiyonları için, seçici-geçirgen membranlar önem kazanmaktadır. Çoğu dehidrojenasyon reaksiyonlarının endotermik denge reaksiyonu olması nedeniyle, yüksek sıcaklıklar yüksek denge dönüşümü sağlayabilmek için gerekmektedir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda ürün seçiciliği istenmeyen yan reaksiyonlara bağlı olarak azalmakta veya karbon birikimlerinin oluşumuna bağlı katalizör deaktivasyonuna neden olmaktadır. Membran reaktörlerin kullanımıyla, daha yüksek dönüşümler düşük sıcaklıklarda elde edilmekte, bunun yanında yan reaksiyonlar kadar katalizör koklaşması da engellenebilmektedir.

Hidrojene karşı oldukça seçici olan Pd ve Pd alaşımlı membranlar özellikle dehidrojenasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Pd alaşımlı membranlar kirlenmeye karşı son derece hassastır. CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> ve çoğu diğer bileşikler, bu membranların geçirgenliğini, aktivitesini ve karalılığını etkilemektedir. Kok oluşumu genellikle yüksek sıcaklıklarda çok sayıda endotermik yan reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir. Reaksiyon bölgesinde H<sub>2</sub> azalışı membrandan bu gazın geçişine bağlı olarak dehidrojenasyon reaksiyonları boyunca kok oluşumunu arttırmaktadır.

Akışkan yataklı membranlarda koklaşmayı önleme yöntemleri aşağıda verilmiştir:

- Reaktant karışımına bir ek bileşenin eklenmesiyle biriken karbon maddelerinin uzaklaştırılması,
- Katalizörün sürekli rejenerasyonu (akışkan yataklı reaktörler içinde sirkülasyon gibi)
- Koklaşmaya karşı daha az duyarlı yeni sınıf katalizörlerin hazırlanması. Oksijen ve buhar, koklaşmayı azaltmak için kullanılmaktadır. Ancak, oksijen, dehidrojene olacak reaktantlarla doğrudan reaksiyona girmekte ve istenmeyen yeni ürün oluşumuna neden olmaktadır. Buhar ise membran ömrünü kısaltmaktadır. Yeni katalizör gelişimi üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Örneğin, izo-bütan dehidrojenasyonu için Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü içerisine Cu ilavesinin Pd membran reaktörde, katalitik aktivitede çok az azalmaya rağmen neredeyse kok oluşumunu engellediği gözlenmiştir [Deshmukh ve ark., 2007].

Akışkan yataklarda, katalizörün mekanik ömrü, büyük ölçüde ihtiyaç duyulan sirkülasyon akış hızına bağlıdır. Düşük basınç düşüşü akışkan yataklarda, reaktör içinin atmosferik basıncın biraz daha üzerinde tutulmasına izin vermektedir. Sabit yatak ise daha yüksek kesite veya reaktantların kısmi basıncını düşük tutmak için seyreltmeye ihtiyaç duymaktadır [Miracca ve Piovesan, 1999].

Akışkan yataklı membran reaktör sistemleri herhangi bir akışkanlaştırma rejiminde işletilmektedir. Ancak çalışmaların çoğunun kabarcık rejiminde yürütüldüğü görülmüştür [Deshmukh ve ark., 2007]. Günümüzde, akışkan yatak teknolojisine dayanan endüstriyel prosesler mevcuttur. Bunlara akrilonitril ve vinil klorür sentezi son zamanlarda da etilen ve propilen polimerizasyonu örnek olarak sayılabilmektedir [Miracca ve Piovesan, 1999].

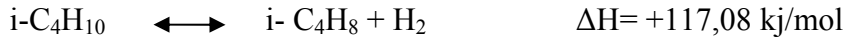
#### 2.4. İzobütan Dehidrojenasyon Reaksiyonu

İzobüten, oktan sayısını artıran MTBE ve ETBE' in üretimi için bir hammaddedir. Bunun yanında, plastik ve birçok ürünün ham maddesi olarak kullanılmaktadır [Casanave ve ark., 1999]. MTBE ve ETBE üretiminde, gazolinin kalitesine bağlı çevresel kısıtlar ve bir hammadde olan izobüten için talep artışı nedenleri ile petrolün katalitik parçalanması ve buhar parçalama birimlerince üretilen izobütenin bir hammadde olarak kullanımı uygun bulunmamaktadır. Bu yüzden, saf izobütanın izobütene üretimi önemli bir rol oynamaktadır.

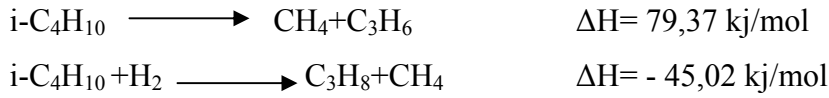
Dehidrojenasyon reaksiyonunun genel gösterimi aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyon güçlü endotermiktir ve ulaşılabilir dönüşüm termodinamik denge ile sınırlandırılmıştır. %50 civarındaki denge dönüşümü başarmak için ihtiyaç duyulan sıcaklık C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> parafinler için 800-1000K aralığındadır ve bu sıcaklık molekül ağırlığı azaldıkça artmaktadır. Etan dehidrojenasyonu en yüksek sıcaklıklara gereksinim duymaktadır. Reaksiyon stokiyometrisinden yüksek basınçların reaksiyonu ters olarak etkilediği gözlenmektedir. Yüksek sıcaklık operasyonuna rağmen dehidrojenasyon reaksiyonları yavaştır. Ayrıca, izomerleşme, termal parçalanma ve koklaşma gibi yan reaksiyonlar termodinamik ve kinetik olarak temel olan reaksiyondan önce gerçekleşmektedir [Miracca ve Piovesan, 1999]. İzobütan dehidrojenasyonu,



Ana yan reaksiyonlar,



izobütan ayrışması ve hidrojenasyon reaksiyonlarıdır. Bu yan reaksiyonlardan hidrojenasyon reaksiyonunun olma olasılığı daha yüksektir [Liang ve Hughes, 2005].

Termodinamik denge limitasyonlarına bağlı izobütan dehidrojenasyonunun denge dönüşümü çok düşüktür. Bu dönüşümü artırmak için katalizörlerin koklaşmaya bağlı hızlı deaktivasyonunun olduğu 450°C' den büyük operasyon sıcaklıklarında çalışılması gerekmektedir. Katalizör yüzeyinde engellenemez kok oluşumu, katalitik aktivitede sürekli azalma ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle sıklıkla katalizör rejenerasyonu ve kompleks proses tasarımı zorunlu hale gelmektedir [Gua ve ark., 2000; Casanave ve ark., 1999; Ciavarella ve ark., 2001; Miracca ve Piovesan, 1999].

Membran reaktörler, dehidrojenasyon katalizörü ve hidrojen geçirimli membran bileşiminden oluşmakta ve reaksiyon ürünü hidrojenin membrandan seçimli ekstraksiyonu ile geleneksel reaktörlerden daha yüksek verim sağlamaktadır. Geleneksel proseslerle karşılaştırıldığında aynı izobütan verimi daha düşük sıcaklıklarda elde edilmekte bu da ekonomik yönden ve katalizör kararlılığı açısından daha uygun bulunmaktadır [Casanave ve ark., 1999].

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alumina ve Pt/alumina katalizörlerinin izobütan dehidrojenasyonunda iyi bir performans gösterdiği belirtilmiştir [Miracca ve Piovesan, 1999]. Yüksek sıcaklıklarda izobütanın izobütene dehidrojenasyonu için Pt-destekli maddeler yüksek seçicilik göstermektedir [Cortright ve ark., 2000]. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bu reaksiyonda kullanılan diğer katalizörlerdendir.

### 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatür araştırması üç ana başlık altında yapılmıştır. Birinci bölümde, membran hazırlamasında kullanılan ELP tekniği ile ilgili yapılan çalışmalar; ikinci bölümde izobütan dehidrojenasyonu, son bölümde ise membran reaktörler ile ilgili çalışmalara ait bilgiler derlenmiştir.

#### 3.1. ELP Tekniği ile İlgili Çalışmalar

Shu ve arkadaşları (1993) Pd ve Ag metallerinin gözenekli paslanmaz çelik üzerinde birlikte kaplanmasını incelemişlerdir. Pd ve Ag' ün belli bir kalınlığa kadar bağımsız olarak birikim gösterdiği, bu metallerin birlikte birikiminin ise Ag birikiminin öncelikliliği nedeniyle engellendiği gözlenmiştir. Pd' un ön birikimi ile desteğin etkin aktifleşmesin ardından, Pd ve Ag' ün birlikte birikimi sağlanabilmiştir. XRD ve EDX analizlerinden birlikte biriken Pd ve Ag' ün ayrı fazlarda olduğu, biriken materyal içerisinde amorf palladyumun zengin fazının da olduğu belirlenmiştir [Shu ve ark., 1993].

Shu ve arkadaşları (1994) Pd tuz konsantrasyonunun elde edilen Pd membran morfolojilerine etkilerini incelemiştir. Karakterizasyon çalışmalarında, SEM ve XRD analizleri kullanılmıştır. Seyreltik banyoda elde edilen kaplamada yaklaşık 420 nm çapa sahip Pd taneleri olduğu belirlenmiştir. Derişik banyoda ise yaklaşık 11 nm tanecik çapına sahip Pd taneleri gözlenmiştir. Hazırlanan membranlardan küçük taneli yapıya sahip olanın seçici geçirgen özellik gösterdiği belirlenmiştir [Shu ve ark., 1994].

Cheng ve Yeung (1999) çalışmalarında, Pd ve Ag içeren hidrazin banyosunda ELP kaplama kinetiğini incelemiştir. Film kalınlığı, kaplama hızı ve kaplama parametrelerine bağlı olarak bileşen profilinin tahmini için matematiksel model geliştirilmiştir. Araştırmacıların kullandığı banyo bileşimi Çizelge 3.1' de verilmiştir. Kaplama çalışmaları sabit banyo sıcaklığında (328K) yürütülmüştür.

Çizelge 3.1. Hidrazinli Pd-Ag kaplama banyosunun bileşimi  
[Cheng ve Yeung, 1999]

|                                           |            |
|-------------------------------------------|------------|
| $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ | 0,35-15 g  |
| $\text{AgNO}_3$                           | 0,03-0,8 g |
| $\text{NH}_4\text{OH}$ (16M)              | 200 ml     |
| $\text{N}_2\text{H}_4$ (1M)               | 2,5-40 ml  |
| EDTA                                      | 60 g       |

Ag nedeniyle Pd kaplamasının engellendiği ve kaplamanın sadece Ag yokluğunda gerçekleşebildiği belirlenmiştir. Gümüşün palladyum kaplama hızının yanında kaplamanın mikroskopik yapısını da etkilediği gözlenmiştir. Homojen görünümlü bir tabaka yerine karbonit benzeri kümelerin hakim olduğu bir yapı elde edilmiştir. SEM analiziyle 60 dakika sonunda 0,7  $\mu\text{m}$  tanecik çapına sahip yoğun bir ince tabakanın oluştuğu belirlenmiştir [Cheng ve Yeung, 1999].

Lantasov ve arkadaşları (2000) çalışmalarında, ELP tekniğini kullanarak yeni bir bakır kaplama banyosu geliştirmiştir. Banyo bileşiminin, sıcaklığın ve aktifleşme işleminin, kaplama hızı ve kaplama morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır. Banyoda, bakır kaynağı olarak bakır sülfat, kompleksleyici olarak tartarat, indirgen olarak formaldehit ve çözeltinin pH kontrolü için tetrametilamonyum hidroksit (TMAH) kullanılmıştır. Kaplama çalışmaları 20-50<sup>0</sup>C sıcaklıkta pH= 12-13 aralığında yürütülmüştür. Bu kaplama banyosunun iyi bir kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, kaplama hızı artış göstermiştir. Kaplama hızı, sıcaklığın oda sıcaklığından 52<sup>0</sup>C'ye yükseltilmesiyle 13 nm/dk'dan 100 nm/dk' ya kadar yükselebilmektedir. ELP bakır kaplama kalınlığı yaklaşık 0,1 $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir [Lantasov ve ark., 2000].

Höllein ve arkadaşları (2001), Pd kompozit membranları yüksek hızlı oksit-yakıt püskürtme (HVOF) ve ELP ile hazırlamışlardır. Özellikle etil benzenin stirene katalitik dehidrojenasyonu için metal kompozit membran sentezi amaçlanmıştır. ELP ile 3  $\mu\text{m}$ 'den büyük, HVOF ile 50  $\mu\text{m}$ ' den büyük Pd kaplama kalınlığına sahip

membranlar sentezlenmiştir. Membranlar, her iki hazırlama metodu için iyi hidrojen geçirgenliği ve seçiciliği göstermiştir. İkili  $H_2-N_2$  karışımı saf gazlar yerine kullanıldığında  $H_2$  geçirgenliğinin azaldığı belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar ELP ile hazırlanan membran için ayırma özelliğinin Pd tabakasının kalınlılığına bağlı olduğunu göstermiştir. Pd tabakalı membranların azot geçirgenliği  $7 \mu m'$  ye eşit veya küçükken  $400^\circ C'$  nin üzerinde hidrojen varlığında önemli artış göstermiştir. Buna karşın,  $7 \mu m'$  den daha kalın Pd tabakasına sahip membranlar yüksek sıcaklıklarda kararlı kalabilmiştir [Höllein ve ark., 2001].

Cheng ve Yeung (2001) çalışmasında, kaplama kimyasının palladyum kaplaması üzerine etkisini, hidrazin ve hipofosfitin indirgen olarak kullanıldığı kaplama banyolarında incelemiştir. Çalışmaların yürütüldüğü pH değeri 10' da sabitlenmiş kaplama banyosu bileşimi Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Hidrazin ve hipofosfitli kaplama banyosu bileşimi  
[Cheng ve Yeung, 2001]

| Pd kaplama banyosu bileşimi | Hidrazinli kaplama banyosu              | Hipofosfitli kaplama banyosu          |
|-----------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| Palladyum metal tuzu        | 3,6 g $PdCl_2$                          | 2,0g $PdCl_2$                         |
| Kompleks maddesi            | 76 g $Na_2EDTA$<br>650 ml $NH_4OH(16M)$ | 30 g $NH_4Cl$<br>150 ml $NH_4OH(16M)$ |
| İndirgen                    | 10 ml $N_2H_4$ (1M)                     | 12 g $Na_2H_2PO_2$                    |
| Sıcaklık                    | 318K                                    | 318K                                  |

Bu kaplama banyolarında elde edilen kaplamaların yüzey bileşimleri Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Hipofosfitli ve hidrazinli kaplama banyolarında elde edilen kaplamaların yüzey bileşimleri [Cheng ve Yeung, 2001]

| Pd/ Gözenekli Cam Membran | Pd   | C    | O    | Sn  |
|---------------------------|------|------|------|-----|
| Hidrazinli Banyo          | 44,7 | 22,7 | 32,3 | 0,3 |
| Hipofosfitli Banyo        | 41,3 | 25,4 | 33,1 | 0,2 |

Hidrazinli kaplama banyolarının, hidrazinin kısa sürede bozunmasından dolayı düşük kaplama verimi gösterdiği; hipofosfitli kaplama banyosunda ise kaplama süresince sabit bir kaplama hızı nedeniyle kaplama veriminin daha iyi değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Hipofosfitli kaplama banyosunda sentezlenen palladyum kaplamanın, homojen ve yüksek parlaklığa sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak, H<sub>2</sub> gazı çıkışı nedeniyle kaplama yapısında bir takım çatlakların meydana geldiği belirlenmiştir. Kimyasal indirgenlerden H<sub>2</sub> gazı oluşturanlar, Pd membranların ELP tekniğiyle kaplanması için uygun görülmemiştir [Cheng ve Yeung, 2001].

Pan ve arkadaşları (2003), H<sub>2</sub> ayırmada etkin Pd/seramik halka fiberler sentezlemişlerdir. ELP tekniği ile 2-3 µm kalınlığında Pd tabaka oluşumu sağlanmıştır. H<sub>2</sub> geçirgenliği 350-450°C’ de 7-10 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h bar olarak bulunmuştur. Membran basıncıyla ilişkili olarak, H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> geçirgenliklerinin lineer bir davranışa sahip olduğu gösterilmiştir. Ara katmanın gözenek boyut dağılımı 5,7 nm olarak belirlenmiştir. İnce yoğun Pd membranların makro gözenekli α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halka fiberleri üzerine başarılı bir şekilde birikimi ile yüksek ayırma oranı sağlanabileceği gösterilmiştir. Sentezlenen Pd-seramik halka fiber membranının yüksek H<sub>2</sub> geçirgenliği ve seçiciliğe sahip olduğu, H<sub>2</sub> atmosferinde iyi dayanıklılık gösterdiği belirlenmiştir [Pan ve ark., 2003].

Hanna ve arkadaşları (2003) tarafından, tartarat ve etilen diamin terraasit (EDTA) banyolarında ELP bakır kaplama çalışmaları yürütülmüştür. Sıcaklık, pH, banyo etkileri ve kimyasallarının (pridin, tiyoüre, sitozin, 2MBT, BT), kaplama hızı, banyo kararlılığı ve kaplama morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır. Banyoya eklenen tüm kimyasalların, yalnız ELP bakır banyosunun kararlılığını sağlamayıp, kaplama

hızını da artırdığı gözlenmiştir. 30°C’ de tartarat banyosunda kaplama hızı 1,1 mg/cm<sup>2</sup>saat’ den 1,8 mg/cm<sup>2</sup>saat’ e; 50°C’ de EDTA banyosunda ise 5,4 mg/cm<sup>2</sup>saat’ den 10,5 mg/cm<sup>2</sup>saat’ e yükselmiştir. 50°C’ nin üstünde tartarat banyosunun bozunması hızlanmış, EDTA banyosu 70°C’ ye kadar kararlı kalabilmiştir. EDTA banyosunun tartarat banyosundan daha kararlı olduğu gösterilmiştir. Tartarat banyosunda 5-6 µm, EDTA banyosunda 3-4 µm kalınlığa sahip kaplamalar elde edilmiştir [Hanna ve ark., 2003].

Rahimi ve Irajizad (2005) tarafından yürütülen çalışmada, palladyum tuz konsantrasyonu, ELP çözelti sıcaklığı ve kaplama süresinin palladyum kaplaması üzerine etkileri incelenmiştir. DeneySEL çalışmalar, 25-45°C’ lik banyo sıcaklığında kaplama süresinin 5-20 dakika aralığında değiştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. 50-110 nm tane çapına sahip palladyum tanelerinin yüzeyde birikimi sağlanmıştır. PdCl<sub>2</sub> konsantrasyonunun kaplama çözeltisi içerisinde artırılması çekirdeklenme yerine palladyum taneciklerinin büyümesine neden olmuştur. Kaplama süresinin artması ve kaplama çözeltisinin ısıtılması da PdCl<sub>2</sub> konsantrasyonun artmasıyla gözlenen etki ile benzerlik göstermiştir [Rahimi ve Irajizad, 2005].

Altınışık ve arkadaşları (2005) çalışmalarında, gözenekli cam tabletler üzerine palladyum kaplamıştır. İndirgen olarak kaplama çalışmalarında hipofosfit ve kompleks Co(II) kullanılmıştır. Kaplama çözeltilerinin bileşimleri Çizelge 3.4’ de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Kaplama Banyosu Bileşimleri (g/L) (a) Hipofosfitli ve (b) Co(II) Kompleksli [Altınışik ve ark., 2005]

| Bileşen                                         |      |
|-------------------------------------------------|------|
| (a)                                             |      |
| PdCl <sub>2</sub>                               | 2,0  |
| NH <sub>4</sub> Cl                              | 30,0 |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>                | 12,0 |
| (b)                                             |      |
| PdCl <sub>2</sub>                               | 2,0  |
| NH <sub>4</sub> Cl                              | 30,0 |
| CoSO <sub>4</sub>                               | 2,5  |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 37,5 |

Her iki kaplama banyosunda da sıcaklık 45°C ve pH 10-11 aralığında sabit tutulmuştur. Amonyak çözeltisi pH kontrolü için kullanılmıştır. Homojen konsantrasyonu sağlamak ve yüzeyden hidrojen gazını uzaklaştırmak için hipofosfitli kaplama banyosu çözeltiden sürekli olarak helyum gazı geçirilmiştir. Hipofosfitli kaplama banyosunda sentezlenen kaplamaya ait Pd tabakasında bazı kırılmaların varlığı görülmüştür. Yoğun Pd tabakasının kalınlığı 15 µm olarak ölçülmüştür. Bu kaplama banyosundan helyum gazı geçirildiğinde kaplama yüzeyinin daha homojen bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Kompleks Co(II)' li kaplama banyosunda sentezlenen kaplamanın başarısız olduğu belirlenmiştir. Hidrojen gazının hipofosfitli banyoda sentezlenen membran yüzeyinden geçirgenlik hızı, sıcaklık artıkça hafif bir azalış göstermiştir. Hidrojenin azot gazına göre geçirgenlik hızı oranı 7 civarında bulunmuştur [Altınışik ve ark., 2005].

Winowlin ve arkadaşları (2005) tarafından yürütülen çalışmada, stabilizör konsantrasyonu ve Ni-P kaplama banyosu sıcaklığı gibi proses parametrelerinin kaplama verimi üzerine etkileri incelenmiştir. ELP kaplama çalışmaları, nikel kaynağı olarak nikel klorür, indirgen olarak sodyum hipofosfit, kompleks maddesi olarak amonyum klorürün kullanıldığı kaplama banyosunda yürütülmüştür. pH 8-10

aralığında sabit tutulmuştur. Çalışmanın birinci bölümünde, banyo sıcaklığı 85°C' de sabit tutularak bu banyoya değişik miktarlarda stabilizör eklenmiştir. İkinci bölümünde ise, stabilizör miktarı 25 g/L' de sabit tutulmuş ve kaplama banyosu sıcaklığının kaplama üzerine etkisinin belirlenmesi için 83-89°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Stabilizör katkısının amorf yapının oluşumunu artırdığı gözlenmiştir. Kaplama verimi 87°C' ye kadar kademeli 89°C' de ise keskin bir artış göstermiştir. Bu artışın banyoda kimyasal bozunmaya yol açtığı belirlenmiştir. Fosfor içeriği arttıkça kaplamanın kristal boyutunda azalma gözlenmiştir [Winowlin ve ark., 2005].

Sun ve arkadaşları (2006) tarafından  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halka fiberler üzerine ultra ince Pd membran hazırlanmıştır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halka fiberlerin morfolojisi; iç ve dış koagülantlar ve kalsinasyon sıcaklığı mekanik dayanımı artırmak için Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halka fiberin yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde değiştirilmiştir. Bükülme testi ve SEM sonuçları; boşluksuz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halka fiberin 1500°C' de kalsine edilmesinin, yalnızca yüksek bükülme dayanımını sağlamayıp homojen yapıda bir yüzey eldesi verdiğini gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda alumina halka fiberin iyi bir destek olduğu gösterilmiştir. Sentezlenen bu membranın, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> karışımından H<sub>2</sub>' nin ayrılmasında yüksek seçicilik ve geçirgenlik gösterdiği belirlenmiştir. 450°C 1 bar' lık basınç farkında bu membran 10-19 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> saat H<sub>2</sub> akısı, 340-3115 seçicilik (H<sub>2</sub> /N<sub>2</sub>) gösterdiği belirlenmiştir [Sun ve ark., 2006].

Volpe ve arkadaşlarının (2006) yürüttüğü çalışmada, anodik alumina membran üzerine palladyumun ELP tekniğiyle kaplanması için yeni bir banyo çözeltisi önerilmiştir. Amorf alumina membran üzerine palladyum kaplamasında uygun şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Palladyumun homojen kaplanması ve anodik aluminaya minimum zarar için, pH' ın 8,4 değerinin altında ve kaplama süresinin 30 dakikadan az olması gerektiği belirlenmiştir. Bu çalışmada, membran yüzeyi önce alkali çözeltisinde sonra saf suda bekletilmiş, daha sonra izopropil alkol ile durulanmış ve tekrar saf su içerisinde bekletilerek dört basamakta temizlenmiştir. Hassaslaştırma-aktivasyon basamağı ile palladyum kaplaması için katalitik olarak membran aktif hale getirilmiştir. Hassaslaştırma basamağında membran, SnCl<sub>2</sub> / HCl sulu çözeltisi

içerisine; aktifleşme basamağında  $\text{PdCl}_2$ +/ HCl sulu çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Hassaslaştırma ve aktivasyon çözeltileri banyo bileşimi Çizelge 3.5 ' de verilmiştir.

Çizelge 3. 5. Hassaslaştırma ve aktivasyon çözeltilerinin bileşimleri  
[Volpe ve ark., 2006]

| Hasaslaştırma çözeltisi(1L)                     | Aktivasyon çözeltisi (1 L)                                              |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1 g | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ,<br>(1,5ml %10' luk çözelti) |
| 1 ml % 37' lik HCl                              | 1 ml % 37' lik HCl                                                      |

Hassaslaştırma için taze  $\text{SnCl}_2$  çözeltisi kullanılmış, bu işlem oda sıcaklığında 10 kez tekrar edilmiştir. Palladyum kaplama banyosu bileşimi Çizelge 3.6' da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Palladyum kaplama banyosu bileşimi [Volpe ve ark., 2006]

|                                                 |              |
|-------------------------------------------------|--------------|
| $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (%10) | 25ml/L       |
| $\text{Na}_2\text{EDTA}$                        | 70g/L        |
| $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ (%25)           | 20ml/L       |
| $\text{NaHCO}_3$                                | 2,6g/L       |
| $\text{N}_2\text{H}_4$ (1M)                     | 17,8ml /L    |
| Sıcaklık                                        | 333 K (60°C) |

pH' ın 8,2 olduğu kaplama banyosunda hidrazin indirgen olarak kullanılmıştır. Kplama banyosunun 1 saat süresince kararlı kaldığı gözlenmiştir. Amorf alumina, ELP kaplama işlemi boyunca gözenek duvarlarının çözünmesi sonucu zarar görmüştür. Bu zararın, güçlü bir şekilde kaplama süresine bağlı olduğu belirlenmiş, kaplama banyosunda 30 dakikadan sonra büyük miktarda membran çözünmesi meydana gelmiştir. 30 dakika sonra 5-6  $\mu\text{m}$  kalınlığında palladyum tabakası kaplanmıştır. Palladyum metali gözenek açıklığını dolduramadan membran üzerinde birikim göstermiştir [Volpe ve ark., 2006].

Nair ve arkadaşları (2007) tarafından  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halka fiberleri ELP ile Pd ve Pd/Ag kaplanmıştır. Hassalaştırma / aktifleştirme bileşenleri Çizelge 3.7’ de, kaplama çalışmalarının yürütüldüğü banyo bileşenleri, Çizelge 3.8’ de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Hassalaştırma ve aktifleştirme çözeltileri bileşimleri  
[Nair ve ark., 2007a]

| Sentezleme Çözeltisi |         | Aktivasyon Çözeltisi |          |
|----------------------|---------|----------------------|----------|
| SnCl <sub>2</sub>    | 1,2 g/L | PdCl <sub>2</sub>    | 0,1 gr/L |
| HCl                  | 0,2 N   | HCl                  | 0,2 N    |

Çizelge 3.8. Pd, Ag, Pd/Ag kaplama banyosu bileşimleri[Nair ve ark., 2007a]

| ELP banyo kompozisyonu              | Pd banyosu | Saf Ag banyosu | Ag/Pd banyosu |
|-------------------------------------|------------|----------------|---------------|
| PdCl <sub>2</sub>                   | 5 g/L      | -              | 0,5 g/L       |
| AgNO <sub>3</sub>                   | -          | 2,97 g/L       | 5 g/L         |
| NH <sub>4</sub> OH (29,5 ağırlık %) | 600 mL/L   | 514 mL/L       | 650 mL/L      |
| EDTA.2Na                            | 40 g/L     | 40 g/L         | 36 g/L        |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (1M)  | 10 mL/L    | 6 mL/L         | 6 mL/L        |

Sentezlenen Pd (13 $\mu$ m/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Pd (12ağırlık %)/Ag (11 $\mu$ m)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd (5 $\mu$ m)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranların ayırma faktörleri, 1000-10000 olarak belirlenmiştir. Pd membranlar için seçici geçirgenliğin 300 saat sonunda 100’ e düştüğü, Pd/Ag alaşımlı membranın yüksek seçici geçirgenlik gösterdiği bulunmuştur. En iyi geçirgenlik performansının düşük sıcaklıkta sentezlenen ELP ile başarıldığı gösterilmiştir. Ara tabaka olarak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ‘nın kullanımının; seçici geçirgenlik kaybolmaksızın daha yüksek akı, daha ince membran sentezi ve küçük gözenek boyutu sağladığı belirlenmiştir [Nair ve ark., 2007].

Nair ve Harold (2007) yüksek sıcaklıklı H<sub>2</sub> ayırma operasyonlarında kullanılacak yeni tip Pd membranlar geliştirilmiştir. Pd kapsüllenmiş ve nanogözenekli halka fiber membranların sentezi ve geçirgenlik çalışmalarını yürütmüşlerdir. Geleneksel Pd membran (M-C), Pd kapsüllenmiş membran (M-E), Pd kapsüllenmiş “nano” membran( M-EN), Pd nano gözenekli membran (M-N1/M-N2) olmak üzere 5 farklı membran sentezlenmiştir. Sentez çalışmaları böhmite çözelti ile film kaplama ve

ELP kaplama ile  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halkalı fiberleri üzerinde yürütülmüştür. H<sub>2</sub> geçirgenlik performansının M-E ve M-EN membranda en iyi sonucu verdiği gösterilmiştir. ME ve M-N<sub>2</sub> membranların ise daha düşük H<sub>2</sub> akıları verdiği daha yüksek ideal ayırma faktörleri gösterdiği belirlenmiştir. Alumina katmanının nanogözenekleri içinde Pd varlığının yüksek sıcaklık operasyonları boyunca Pd dayanımını artırdığı belirlenmiştir. Yaşlandırılmamış kapsüllenmiş membranlar 3000-8000 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ayırma faktörü, 370°C’ de 4x10<sup>5</sup>Pa basınç değişiminde 0,4mol/m<sup>2</sup>s H<sub>2</sub> akısı ile iyi performans göstermiştir. Yaşlanmış Pd nanogözenekli membranlar ise düşük başlangıç akısı ve seçici geçirgenlik göstermiş, ancak 200 saate kadar üstün performans sergileyebilmiştir [Nair ve Harold, 2007].

### 3.2. İzobütan Dehidrojenasyonu ile İlgili Çalışmalar

Cortright ve arkadaşları (1995), çalışmalarında izobütan dehidrojenasyonunu incelemişlerdir. L-zeolit potasyum formunun Sn ve Pt ile desteklenmesi ile katalizör hazırlamışlardır. Hazırlanan bu katalizörlerin izobütan dehidrojenasyonu için yüksek aktivite ve seçicilik gösterdiği; 673-773K’de deaktivasyona karşı dirençli olduğu belirlemiştir. Fazla miktarda potasyumun Pt/Sn/K-L katalizörüne ilavesinin dehidrojenasyon aktivitesi ve seçiciliğini artırdığı gösterilmiştir. Pt/Sn/K-L içindeki Sn ve K’nın, Pt örneklerinin gözenek boyutunu küçültmesine bağlı olarak izobütanın izomerizasyon ve hidroliz reaksiyonlarına sebep olduğu belirlenmiştir [Cortright ve ark., 1995].

Cortright ve arkadaşları (2000) izobütanın seçici dehidrojenasyonunu Pt/Sn katalizörleri üzerinde incelemişlerdir. K-L-zeolit içinde Sn ve Pt ilavesi ile izobütan dehidrojenasyonu için yüksek aktiflik ve seçicilik gösteren katalizörler hazırlanmıştır. Pt/Sn/K-L-zeolit katalizörlerin deaktivasyona karşı yüksek dayanıklılık sergilediği gösterilmiştir. Pt/Sn/SiO<sub>2</sub>’ ye potasyum ilavesinin izobütan dehidrojenasyonu için seçiciliği artırdığı, Pt örneklerinin yüzeyinin azaltılmasıyla izomerizasyon, hidroliz, kok oluşum reaksiyonlarının önlenildiği gösterilmiştir. Yüksek dönüşüme sahip kinetik verisi, 873K’ de 0,33 atm izobütan basıncı; 0,67atm H<sub>2</sub> basıncı, 13,2h<sup>-1</sup> WHSV ve 1:2 Pt/Sn/K-L-zeolit katalizör ile belirlenmiştir. Bu

reaksiyon koşullarında izobüten denge dönüşümü %58 olarak bulunmuştur [Cortright ve ark., 2000].

Castillo ve arkadaşları (2003) H-mordenit ve B-zeolit üzerinde izobüten dönüşüm analizleri ve reaksiyon kinetik çalışmaları yürütmüşlerdir. Beslemeye izobüten ilavesi ile kararlı katalizör performansı başarılmıştır. USV üzerinden izobüten dönüşümünü tanımlayan ön çalışma yapılmış, kinetik model geliştirilmiştir. İzobüten dönüşümünde katalizör performansının öncelikli olarak kompozit aktivasyon enerjileri ile kontrol edildiği belirlenmiştir [Castillo ve ark., 2003].

Albero ve arkadaşları (2005), krotonaldehit hidrojenasyonu ve izobüten dehidrojenasyonunda Pt/aktif karbon üzerine Zn eklenmesinin etkilerini incelemişlerdir. Katalizörler TPR ve X-ray fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. İki metalli katalizörün, 2-bütenal hidrojenasyonunda başlangıç aktivitesinin daha yüksek olduğu gösterilmiştir. Çinko varlığı ile izobüten dehidrojenasyonu için katalitik davranışta gelişme gösterilmiş; bu iki metalli katalizörün tek metalik halinden daha aktif olduğu ve %100 izobüten seçiciliği verdiği belirlenmiştir [Albero ve ark., 2005].

### 3.3. Membran Reaktör ile İlgili Çalışmalar

Ioannides ve Gavalos (1993), geleneksel reaktör ve membran reaktörde ticari alumina katalizörü üzerinde izobüten dehidrojenasyonunu incelemişlerdir. Gözenekli “Vycor” destek üzerine kimyasal buhar birikimi ile sentezlenen  $0,3\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{min}\cdot\text{atm}$  geçirgenlik; 80-300 hidrojen/hidrokarbona geçirgenlik oranına sahip yoğun silika membran, reaktör sisteminde kullanılmıştır. Reaktör sıcaklığı ve besleme bileşimi değiştirilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Katalizör aktivitesinin büyük miktarlarda kaybı akım içerisinde ilk 2 ve 3 saatte gözlenmiştir. Bu deaktivasyonun sıcaklık ve olefin içeriğinden oluştuğu, hidrojen ile engellenebildiği belirlenmiştir. Bütün sıcaklık ve boşluk hızlarında membran reaktörde izobüten verimi ve seçiciliğinin geleneksel reaktörden daha yüksek olduğu belirlenmiş, her iki reaktörden elde edilen verim arasındaki fark boşluk hızının artışı ile artmıştır.

Operasyonun birkaç günü süresince membran kararlı seçicilik ve geçirgenlik sergileyebilmiştir [Ioannides ve Gavalos, 1993].

Matsuda ve arkadaşları (1993), izobütanın izobütene dehidrojenasyonunu incelemiştir. Ticari akış reaktörü içinde  $Al_2O_3$  destekli Pt katalizörün krom-alumina katalizöründen daha yüksek aktiflik gösterdiği belirlenmiştir. Membran reaktörde ise izobüten veriminin Pt katalizörde, krom alumina katalizörden daha düşük olduğu gösterilmiştir. Her iki katalizörün izobüten veriminin ticari reaktör içinde denge değerinden daha yüksek bulunduğu, ancak membran reaktör içinde platin katalizörün daha hızlı bozunduğu gözlenmiştir. İstenmeyen yan reaksiyonların (hidroliz ve hidroizomerizasyon), membran reaktörden üretilen hidrojenin uzaklaştırılmasına bağlı olarak önlendiği ve sonuçta izobütenin yüksek seçiciliğe ulaştığı belirlenmiştir. Pt/ $Al_2O_3$  katalizörüne kalay ilavesinin, kok oluşumunun engellenmesine bağlı olarak membran reaktörde izobüten verimini artırdığı gözlenmiştir [Matsuda ve ark., 1993].

Casanave ve arkadaşları (1995) tarafından yürütülen çalışmada, izobütan dehidrojenasyonu, mezogözenekli alumina membran ve mikrogözenekli zeolit membranın kullanıldığı reaktörlerde çalışılmıştır. Geleneksel reaktörlere kıyasla izobüten verimi, her iki membranın bulunduğu reaktörlerde de daha yüksek değerlerde bulunmuştur. Bu yüksek değer, reaktant, ürün ve süpürücü gazın mezogözenekli membran içinde tam karışmasına; mikrogözenekli membranda ise hidrojenin sürekli uzaklaştırılmasına bağlanmıştır [Casanave ve ark., 1995].

Gokhale ve arkadaşları (1995) tarafından yürütülen çalışmada bütan dehidrojenasyonu için katalitik membran reaktörün analizi yapılmıştır. Bileşen kütle denkliği ve mekanik enerji denkliğinden oluşan matematiksel model 1,5 atm 723K' de izotermal dolgulu yatak katalitik membran reaktörde aynı akışta bütan dehidrojenasyonu için formüle ve simüle edilmiştir. 4 nm gözenek çapına sahip y-alumina membran simülasyon için kullanılmıştır. Mekanik enerji denkliğinde eksenel basınç değişikliği dikkate alınmış ve reaktör içindeki akımdan bu denklik etkilenmiştir. Ancak, düşük reaksiyon hızına bağlı olarak hesaplanan dönüşüm üzerinde önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Bütan dönüşümü denge

dönüşümünden yüksek bulunmuştur. 0,1 saniyeden daha düşük boşluk hızlarında, geçirgenliğin bütan dönüşümünü azalttığı gösterilmiştir [Gokhale ve ark., 1995b].

Sheintuch ve Dessau (1996), Pd/Ru tüp membran reaktörde izobütan ve propan dehidrojenasyonunu araştırmışlardır. Reaksiyon çalışmalarında Pt katalizör kullanılmıştır. Katalizör aktivitesinin hidrojen akımı; hidrojen kullanılmadığında ise düşük besleme hızları ile sınırlandırılabilirdiği gösterilmiştir. Verimdeki kazanımlar, 500°C’ de izobüten için %76 (denge verimi %32); 550°C’de propen için %70 (denge verimi %23) olarak belirlenmiştir. Yüksek basınç altında (18 psia bütan için; 100 psia propan için) atmosferik şartlardaki dönüşümlerle benzer bulunmuştur [Sheintuch ve Dessau, 1996].

Casanave ve arkadaşları (1999), izobütan dehidrojenasyonu Pt-In katalizörünün kullanıldığı dolgulu yataklı membran reaktörde çalışmıştır. Aynı yönlü ve zıt yönlü iki süpürücü akışında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Ayırma deneyleri 773K’de reaksiyon ile aynı sıcaklıkta çalışılmış, ihmal edilebilir (1,0-1,4atm) basınç farkı gözlenmiştir. Ayırma faktörünün, aynı yönlü akım içindekinden zıt yönlü akım içinde daha yüksek olduğu, buna rağmen reaksiyon veriminin bu iki süpürücü akışında da yaklaşık aynı olduğu belirlenmiştir. Reaktör operasyonu teorik model üzerinden tanımlanmıştır. Aynı yönlü süpürücü akışındaki model ve deneysel çalışmalar arasında iyi bir uyum belirlenmiştir. Zıt akış operasyonunda ise, izobütan verimi için modelce tahmin edilen değerler katalizörün bölgesel deaktivasyonuna neden olan hidrojen uzaklaştırmasına bağlı veya denge değerlerinden uzakta çalışmanın kinetik elverişsizliği nedeniyle biraz daha yüksek olarak belirlenmiştir [Casanave ve ark., 1999].

Quicker ve arkadaşları (2000), asimetrik seramik ve gözenekli paslanmaz çelik tüpler üzerine hidrojen seçici-geçirgen kompozit membranların hazırlanması için farklı yöntemler test etmişlerdir. ELP, elektrolitik kaplama, kimyasal ve fiziksel buhar birikimi, yüksek hızlı oksit-yakıt püskürtme teknikleri incelenmiştir. Seramik desteklerin kaplanmasında ELP uygun bulunmuştur. Kompozit paslanmaz çelik membranların hazırlanmasında ise yüksek hızlı oksit-yakıt püskürtme ve elektrolitik

ile ELP ‘ yi birleştiren metodlar kullanılmıştır. Başarılı olarak kaplanan membranlar laboratuvar ölçekli membran reaktörlerde hidrojen uzaklaştırma için etil benzenin stirene; propanın propene dehidrojenasyonunda kullanılmıştır. Her iki durumda da hidrojen uzaklaştırılması olefin veriminde geleneksel dolgulu yatak reaktör operasyonlarına kıyasla önemli bir artış sağlamıştır. Pd-seramik membran kullanımı ile stiren veriminde %15’ in üzerinde bir artış belirlenmiştir. Aynı membranda propen verimindeki artış %18’e yakın bulunmuştur. Paslanmaz çelik membran kullanımı propen verimini daha da artırmıştır. Ancak, seramik membranlara kıyasla hidrojen yanında Pd-çelik membrandan belirli miktarlarda diğer bileşenlerin geçtiği ve bunun toplam gaz akışının %20’ si olduğu belirlenmiştir [Quicker ve ark., 2000].

Weyten ve arkadaşları (2000) katalitik membran reaktörde dehidrojenasyon reaksiyonları üzerine çalışmışlardır. Deneyler propan dönüşümünün (500°C) denge dönüşümünün yaklaşık iki kat yüksek olduğunu göstermiştir. Bu değer, oldukça düşük propan besleme akımları için önemli bulunmuştur ( $\leq 16,5 \mu\text{mol/s}$ ). Yüksek propan beslemesinde,  $\text{H}_2$ ’ nin membrandan yeterince hızlı uzaklaşmadığı ve dönüşümün yine termodinamik denge ile sınırlandırıldığı gözlenmiştir. CVI-silika membran ve Pd/Ag (7,5  $\mu\text{m}$ ) membranın kullanıldığı  $\text{H}_2$  seçici membranda karşılaştırma yapılmıştır. Pd/Ag membran reaktör performansı daha iyi bulunmuştur. Metan üretiminin ticari piston akışlı reaktörde reaksiyonun propen seçiciliğini sınırladığı; katalitik membran reaktörde ise bu sınırlamanın daha az olduğu belirlenmiştir. Özetle, membran reaktörde seçiciliğin piston akışlı reaktörden aynı şartlar altında daha yüksek olduğu gösterilmiştir [Weyten ve ark., 2000].

Ciavarella ve arkadaşları (2001), izobütan dehidrojenasyonunu bimetalik PtIn /zeolit sabit yatak katalizörü ve mikrogözenekli MFI alumina tübüler membranın birleşimiyle membran reaktörde incelenmiştir. Membran reaktör performansı besleme, süpürücü akış hızı ve süpürücü yönünün bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Paslanmaz çelik hücre içindeki membran tüp katalizörle doldurulmuştur. Reaktör beslemesi izobütan, hidrojen ve azotun farklı oranlarıyla yapılmıştır. 730K’ de süpürücü akış hızına bağlı basınç farkının 10-170 kPa, besleme bileşiminin  $\text{iC}_4\text{H}_{10}:\text{H}_2:\text{N}_2=20:20:60$  olduğu deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Hidrojen zıt

süpürücü akışında %100' e varan bir geçirgenlik göstermiş, izobüten seçiciliği yüksek olarak (%90) belirlenmiştir. PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün PtIn/MFI' dan daha az kararlı olduğu belirlenmiş, asit sitelerinin alumina üzerinde varlığının parçalanma reaksiyonlarına yol açtığı tahmin edilmiştir. İzobüten verimi geleneksel reaktörde belirlenenden 4 kata kadar daha yüksek bulunmuştur. Membran reaktörün performansının aynı yönlü süpürücü akışında ayırmanın seçiciliği ve membran ile, zıt yönlü süpürücü akışında ise katalizör aktivitesi ile kontrol edildiği belirlenmiştir [Ciavarella ve ark., 2001].

Dittmeyer ve arkadaşları (2001), Pd destekli membranlara dayanan hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonları için membran reaktörler üzerinde çalışmalarını yürütmüşlerdir. Bu makalede, her ikisi de Pd desteklenmesine dayanan iki farklı reaktörde seçici-geçirgen membran maddesi, membran dehidrojenasyon katalizörü olarak kullanılmıştır. Destek olarak asimetrik sinterlenmiş gözenekli paslanmaz çelik tüp seçilmiştir. Kaplama banyosu bileşimi Çizelge 3.9' da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Kaplama banyosu bileşimi [Dittmeyer ve ark., 2001]

| Konsantrasyon                                          | Pd-banyo | Ag-banyo |
|--------------------------------------------------------|----------|----------|
| PdCl <sub>2</sub> (g/L)                                | 5        | 0.5      |
| Ag NO <sub>3</sub> (g/L)                               | -        | 5        |
| Na <sub>2</sub> EDTA.2H <sub>2</sub> O (g/L)           | 70       | 35       |
| NH <sub>4</sub> OH(%28) (ml/L)                         | 500      | 500      |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O (ml/L) | 10       | 5        |
| pH                                                     | 10       | 10       |
| Sıcaklık (°C)                                          | 60       | 50       |

Farklı Pd kompozitlerin geçirgenlik performanslarının karşılaştırılması Çizelge 3.10' da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Farklı Pd bazlı kompozit membranların H<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ayırma faktörünün karşılaştırılması [Dittmeyer ve ark., 2001]

| Membran                                | Hazırlama Metodu | Kalınlık(μm) | Sıcaklık(K) | İtici Güç(H <sub>2</sub> )(kPa) | H <sub>2</sub> akışı(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h ) | Ayırma faktörü H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> |
|----------------------------------------|------------------|--------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Pd-Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SD               | 0,35         | 523         | 100                             | 1.2-2.3                                                 | 5,7                                           |
| Pd/TiO <sub>2</sub>                    | ELP-UV           | 0,3-0,4      | 773         | 45                              | 22,9                                                    | 1140                                          |
| Pd-Ni/SS                               | VED              | 0.8          | 623-823     | 65                              | 11,2-106,1                                              | 300-4700                                      |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | ELP-SG           | 1.0          | 723         | 100                             | 87                                                      | 23                                            |
| Pd-Ru-In/SS                            | SD               | 1.5          | 645         | 100                             | 4                                                       | sonsuz                                        |
| Pd-Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SP               | 1,5-2,0      | 773         | 100                             | 5,64                                                    | 24                                            |
| Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | CVD              | 0,5-5        | 573         | 100                             | 0,81-1,62                                               | 200-300                                       |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | CVD              | 4.4          | 573-873     | 100                             | >8,1                                                    | <1000                                         |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | CVD              | ~5           | 673         | 199                             | 29.8                                                    | 240                                           |
| Pd-Ag/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | ELP              | 5,8          | 673         | 194                             | 38,2                                                    | sonsuz                                        |
| Pd/SS                                  | ELP              | 6            | 673         | 100                             | 4,7                                                     | -                                             |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | ELP/O            | 10           | 740         | 170                             | 24,1                                                    | 970                                           |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | ELP/O            | 10           | 753         | 100                             | 7,2                                                     | 1000                                          |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | ELP              | 11,4         | 823         | 689                             | 57,3                                                    | 650                                           |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | ELP              | 13           | 673,773     | 200                             | 11,9,15,2                                               | sonsuz                                        |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | ELP              | 7-15         | 673         | 100                             | 7.0,10,8                                                | 100-1000                                      |
| Pd/SS                                  | ELP              | 5            | 673         | 100                             | 12,5                                                    | 100-200                                       |
| Pd/SS                                  | ELP              | 19-28        | 623         | 100                             | 2-4                                                     | 5000' e kadar                                 |

Ayırma faktörleri daha yüksek sıcaklıklarda artmıştır. Yaklaşık 6 μm' den daha ince tabakalar, 500°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ayırma faktöründe önemli azalış, 6 μm' den daha kalın tabakalar ise 650°C' ye kadar iyi sıcaklık kararlılığı göstermiştir. Membran reaktör performansı reaktant ve süpürücü gaz akış hızına güçlü olarak bağlı bulunmuştur. 500°C' deki izobütan dehidrojenasyonu ve atmosferik basınçta yüksek besleme ve süpürücü gaz akış hızında Pd-Ru membran reaktörde dönüşümde orta derecede bir artış olduğu ve katalizör aktivitesinin değişmediği belirlenmiştir. Düşük reaktant akış hızı (1 ml/dk) ve 230ml/dk orta süpürücü gaz akışında %81,2 maksimum izobütan dönüşümüne ulaşılmıştır. Yüksek hidrojen konsantrasyonunda reaksiyon hızı yavaşlamış, çok düşük hidrojen konsantrasyonlarında ise deaktivasyon hızlanmıştır. Verim zamanla Pd-Ag membran reaktörde Pd-Ru membran reaktörden

daha hızlı azalış göstermiştir. 550°C ve atmosferik basınçta %47,5 propen verimine ulaşılırken aynı koşullar altında Pd-Ru membran reaktörde %70 verim sağlanmıştır. Her iki izobütan ve propan dehidrojenasyonlarında yüksek basınçlarda çalışılmasının (22 ve 788kPa) denge dönüşümünü bastırdığı ve membran boyunca hidrojen akısında artışa yol açtığı belirlenmiştir [Dittmeyer ve ark., 2001].

Illgen ve arkadaşları (2001), dehidrojenasyonu oksit gözenekli membranın kullanıldığı reaktör sistemlerinde incelemişlerdir. MFI' nın zeolit membran tübüler  $\alpha$ -alumina desteği üzerine zeolit tabakasının kristalizasyonu ile hazırlanmıştır. 510°C' de bu membranın, hidrojen için izobütan/izobüten karışımında 70 ayırma faktörü, 1 m<sup>3</sup>/STP)/m<sup>2</sup>bar hidrojen geçirgenliği belirlenmiştir. Reaktör sisteminde saf izobütan beslemesi kullanılmıştır. Membran destekli izobütan dehidrojenasyonunda izobütan dönüşümü yaklaşık 2 kat artmıştır. Deneysel analizler, dönüşümün 2/3' nün süpürücü gazla seyreltmeye bağlı; 1/3' nün ise hidrojen uzaklaşmasına bağlı olarak arttığını göstermiştir. Membran destekli dehidrojenasyon, hidrojen uzaklaştırmanın olmadığı dolgulu yatak membran reaktörden daha yüksek izobütan dönüşümü sağlamıştır. İzobüten seçiciliği membran reaktör şartları altında % 96, geleneksel reaktörde % 90 olarak belirlenmiştir. İzobütan dönüşümü aynı yönlü ve zıt yönlü süpürücü akışlarında da yaklaşık olarak aynı bulunmuştur [Illgen ve ark., 2001].

Guo ve arkadaşları (2003), Pd-Ag seramik kompozit membranın hazırlanması, karakterizasyonu ve izobütanın katalitik dehidrojenasyonu üzerine çalışmalarını yürütmüşlerdir.  $\alpha$ -alumina destek üzerine ince Pd filmi kaplanmış sonra Pd filmi üzerine Ag kaplanarak Pd-Ag (8,6µm) seramik kompozit membran hazırlanmıştır. %23,1 Ag içeriğine sahip bu membranın yüksek H<sub>2</sub> geçirgenliği gösterdiği, hidrojenin azota veya argona olan ayırma faktörünün sonsuza yakın olduğu belirlenmiştir. Membran reaktör içinde izobütanın katalitik dehidrojenasyonu üzerine, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, besleme gazının boşluk hızı, purge gazın akış hızı; besleme gazı içinde azotun izobütana molar oranı, izobütanın dönüşümü araştırılmıştır. İzobütan dönüşümü (denge % 18,8) krom-alumina katalizörü üzerinden membran reaktörde %50,5; sabit-yataklı reaktörde %15,5 olarak bulunmuştur. Membran reaktörün reaksiyon bölgesi içinde H<sub>2</sub>' nin belirli miktar ve

basınçta sabit tutulmasıyla, katalizör deaktivasyon hızının azaldığı belirlenmiştir [Guo ve ark., 2003].

Sznejer ve Sheintuch (2004), moleküler tepsili karbon membran reaktörde izobütanın dehidrojenasyon reaksiyonunu krom alumina katalizörü üzerinden test etmişlerdir. Karbon membran gözenekleri 6-8  $\text{\AA}$  değerine sahip bulunmuştur. Süpürücü gaz azotun zıt yönlü akışı ve membranda itici güç olarak vakum uygulanması olmak üzere iki tip operasyonda çalışılmıştır. Zıt yönlü akış operasyonunda dönüşüm diğer konumdan daha yüksek bulunmuştur. 500°C’ deki maksimum dönüşüm %85 olarak belirlenmiş ve bu duruma azot taşınımı ve seyreltmenin etkili olduğu bulunmuştur. Vakum altında elde edilen dönüşümler 500°C’ de %40 olarak belirlenmiştir. Hidrojenin izobütene oranının geçirgenliği 100’ den büyük olarak bulunmuştur. Daha yüksek dönüşümlere besleme akış hızının azalmasıyla ulaşılmıştır [Sznejer ve Sheintuch, 2004].

Abashar (2004), çalışmasında katalitik akışkan yataklı membran reaktörde metanın buhar ve kuru reforming eşlenmesini incelemiştir. Buhar ve karbondioksitin dönüşümünün simülasyonu için akışkan yatak membran reaktörde detaylı bir model çalışması gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon eşlemini için iyi-karışmış katalizör kullanılmıştır. Reaksiyon ve membran eşlenmesinin birleştirilmiş etkisi metanın tüm dönüşümünü başarmak ve denge dönüşüm sınırları üstesinden gelmek için heyecan verici yararlar sağlamıştır. Sonuçlar, metanın tam dönüşümünün düşük sıcaklıkta mümkün olduğunu göstermiştir. Reaktör performansını değerlendirmede etkin reaktör uzunluğu kriteri kullanılmış ve optimum koşullar çıkışta incelenmiştir. Optimum koşullar üzerine bazı anahtar parametrelerin etkisi ve sıcaklık, basınç, buhar karbon oranı membran kalınlığı incelenmiştir. Hidrojen geçirgenlik akısı membran kalınlığı ile ters orantılıdır, yüksek akılar düşük maliyet ile mümkündür. Oldukça yüksek basınçlarda çalışmak geçirgenlik itici gücünü artırmaktadır. Aynı süpürücü gaz akış yönünün zıt yönlü akış operasyonundan daha iyi olduğu bulunmuştur. Membran ve yardımcı reaksiyon ( $\text{CO}_2$  dönüşüm reaksiyonu) nun birleştirilmiş etkisi metanın tam dönüşümü için zorunlu bulunmuştur [Abashar, 2004].

Liang ve Hughes (2005), yürüttükleri çalışmada izobütanın izobütene dehidrojenasyonunu deneysel olarak membran reaktörler ve sabit yataklı reaktörlerde incelemişlerdir. Membran reaktör Pd/ Ag paslanmaz çelik (% 20Ag, 10  $\mu\text{m}$ ) membran ile hazırlanmıştır. Bu membran basınç değişimine bağlı 1200' den 1500' e kadar  $\text{H}_2 / \text{N}_2$  seçicilik ve 0,8/1,0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sPa}$  hidrojen geçirgenliği vermiştir. Sabit yataklı reaktör ise membran tüple aynı boyutta gözeneksiz paslanmaz çelikten hazırlanmıştır. Besleme akımı %80 izobütan ve %20 hidrojen karışımından oluşturulmuştur. İlk deneyler sabit yataklı reaktörün reaktör tüpü içine ticari Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün yerleştirilmesi ile yapılmış ve izobütan dönüşümlerinin 450-520  $^{\circ}\text{C}$  aralığında başarısız olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü sonraki deneylerde kullanılmıştır. Katalizör aktivitesi sabit yatakta tespit edilmiş ve ani aktivite düşüklüğü gözlenmiştir. 6 saatlik periyot üzerinden %5' den daha az izobütan dönüşümü elde edilmiştir. Hızlı aktivite düşüklüğünden sakınmak için izobütan beslemesine %20 hidrojen ilavesi yapılmıştır. Hidrojen ilavesi ile çok yavaş bir azalış gözlenmesine rağmen daha kararlı bir katalizör aktivitesi sağlanmıştır. 2-3 saat kadar katalizör aktivitesi sabit kalabilmiştir. 485 $^{\circ}\text{C}$ ' de sabit yataklı reaktör için 100ml/dakika süpürücüde %15, 1000ml/dakika süpürücüde ise %20 izobütan verimi bulunmuştur. Membran reaktörde ise 100ml/dakika süpürücüde %22, 1000ml/dakika süpürücüde %29 verim değerlerine ulaşılmıştır. Deneysel çalışmalar membran reaktörde az yan ürünle sabit yataklı reaktörden daha yüksek izobütan verimi ve seçiciliği elde edildiğini göstermiştir. Ayrıca bu makale çalışmasında, reaktör sistemlerine uygun modeller geliştirilmiştir. Deneysel sonuçlar model sonuçları ile karşılaştırıldığında simülasyonların sabit yataklı deneylerle iyi uyum gösterdiği, membran reaktörlerde ise ürün tahmininde bulunulabildiği belirlenmiştir [Liang ve Hughes, 2005].

Ahchieva ve arkadaşları (2005), akışkan yatak membran reaktörde etanın oksidatif dehidrojenasyonunu incelemişlerdir.  $\gamma$ -alumina destekli vanadyum oksit katalizörü kullanılarak etanın katalitik oksidatif dehidrojenasyonunda pilot ölçekli akışkan yatak membran reaktör(FLBMR) performansı geleneksel akışkan yatak reaktör(FLBR) ile karşılaştırılmıştır. FLBMR içinde bölünmüş oksidatif beslemenin etilen seçiciliğini önemli bir şekilde artırdığı belirlenmiştir. Membran üzerinde

oksidatif dozlamamanın yüksek sıcaklık ve uzun etki zamanı sağladığı gösterilmiştir. Sınırlı oksidant varlığında FLBMR ve PBMR benzer performans göstermiştir. Maksimum etilen verimi FLBMR’de %37, PBMR’ de %35 olarak bulunmuştur. Metal membran daha iyi sıcaklık kararlılığı ve mekanik güce sahip olduğu için seramik membran yerine tercih edilmiştir. Minimum akışkanlaşma hızı 500°C’ de 0,48m/s olarak bulunmuştur. Akışkan yatağın izotermal şartlar altında olduğu gözlenmiştir. FLBMR performansı FLBR’ den yaklaşık 1,6 kez daha yüksek olarak belirlenmiştir. Çalışılan tüm O<sub>2</sub>/ HC oranlarında dönüşüm ve sıcaklık oluşumu FLBR’ de FLBMR’ den daha yüksek bulunmuştur [Ahchieva ve ark., 2005].

Chen ve arkadaşları (2007) metanın buhar dönüşümünü Pd-Ag membranların kullanıldığı kabarcıklı akışkan yatak membran reaktörde incelemişlerdir. Reaktör 500-600°C sıcaklık ve 1500-2600 kPa basınç aralığında çalıştırılmıştır. Hidrojen geçirgenlik akıları ATR katalizörünün kullanıldığı operasyonda 4,8-12Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>saat; SMR katalizörününkinde ise 9-18 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>saat olarak bulunmuştur. ATR katalizörünün SMR katalizöründen daha iyi performans sağladığı belirlenmiştir. Akışkan yatakta deneysel çalışmalar, etkinlik faktörü ile akının çarpılması gerektiğini belirlemiş, toplu etkinlik faktörü SMR katalizörü için 0,34-0,78 aralığında ATR katalizörü için 0,34-0,93 aralığında bulunmuştur. Membrandaki H<sub>2</sub> akısının artması ile metan dönüşümünün arttığı gösterilmiştir [Chen ve ark., 2007].

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, reaktör sisteminde kullanılacak membranın sentezi, karakterizasyonu ve reaktör uygulamalarından oluşmaktadır. Pd kompozit membran sentezi, ELP tekniği kullanılarak gözenekli cam destek üzerinde yürütülmüştür. Ticari olarak sağlanan gözenekli cam desteğin gözenek yapısı alumina ile modifiye edildikten sonra kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş destek üzerinde yürütülen çalışmaların son iki basamağında vakum yaratılarak kaplama çalışmaları tekrarlanmıştır. Tekrarlanan kaplama basamakları ile kaplama kalınlığının, yüzey bileşiminin, kaplama yapısının nasıl değiştiği yürütülen SEM/EDS analizleri ile incelenmiştir. Desteğin gözenek çap dağılımının modifikasyon/kaplama çalışmalarından nasıl etkilendiği civa porozimetresi ve fizisorpsiyon cihazlarında yürütülen analizler ile araştırılmıştır.

Deneysel çalışmaların ikinci kısmında ise, sentezlenen bu membran kullanılarak oluşturulan akışkan yataklı reaktör sisteminde izobütan dehidrojenasyon reaksiyonu krom oksit katalizörü üzerinde çalışılmıştır.

##### 4.1. Kompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu

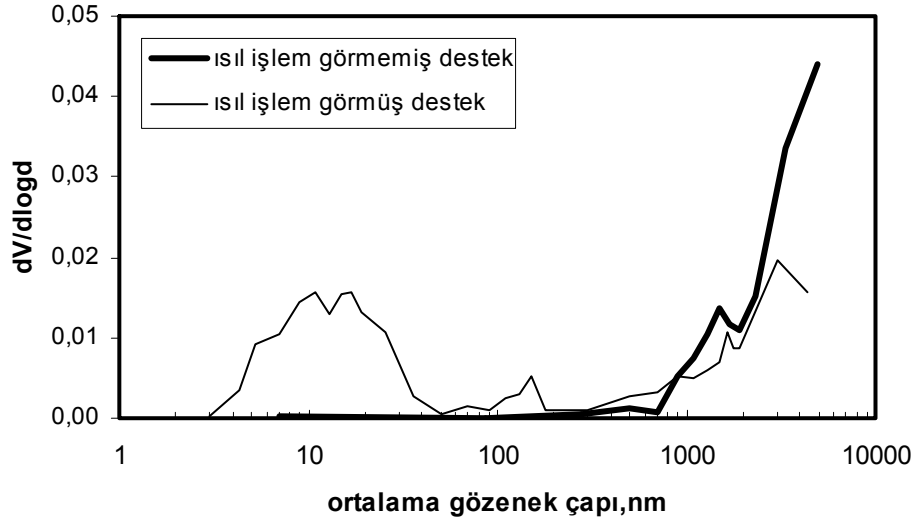
Deneysel çalışmalarda, gözenekli cam kullanılmıştır. Robu Glasfilter firmasından 10 cm uzunluğunda 1,4cm dış çapa ve 2mm et kalınlığına sahip cam tüpler temin edilmiştir. Cam desteğin EDS analizi ile belirlenmiş yüzey bileşimi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Gözenekli cam desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizi)

| Bileşen | Mol (%) | Kütle(%) |
|---------|---------|----------|
| O       | 83,01   | 72,61    |
| Si      | 12,14   | 18,65    |
| Al      | 0,72    | 1,07     |
| Na      | 3,32    | 4,17     |
| Mg      | 0,09    | 0,13     |
| Ca      | 0,02    | 0,03     |
| Fe      | 0,00    | 0,00     |
| Cl      | 0,04    | 0,08     |
| Zr      | 0,66    | 3,26     |

Destek, termal kararlılığı sağlamak üzere 550°C’ de 10 saat süre ile iki kez ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işleminden sonra desteklerin gözenekliliğini ve gözenek çap dağılımını belirlemek için civa porozimetresinde (QuantaChrome Autoscan 60000) karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Civa porozimetresi, tepkimeye girmeyen, ıslatımsız bir sıvının yeterli basınç uygulanmadıkça malzemenin gözeneklerine giremeyeceği fiziksel prensibine göre çalışmaktadır. Cihaz, düşük basınç ve yüksek basınç bölümlerinden oluşmaktadır. Düşük basınç bölümü numune hacminin doğru bir şekilde ölçülmesinde kullanılmaktadır. Yüksek basınç bölümünde ise uygulanan basınç ile civa gözeneklere doldurulmaktadır. Kullanılan cihaz ile makro ve mezogözeneklilik bölgelerindeki çap dağılımını belirlemek mümkün olmuştur.

Civa porozimetresinde ısıtılma işlemi görmüş ve ısıtılma işlemi görmemiş destek ile iki ayrı analiz yürütülmüştür. Her iki destek için civa porozimetresi verileri kullanılarak elde edilen gözenek çap dağılım eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekildeki eğrilerin oluşturulması ile ilgili detaylı hesaplamalar Ek-1’de sunulmuştur.



Şekil 4.1. Isıl işlem görmüş ve görmemiş desteklerin gözenek çap dağılım eğrileri

Isıl işlem görmüş ve görmemiş desteklerin sorptometre cihazı (QuantaChrome Monosorp) kullanılarak tek nokta BET (Brunauer, Emmett and Teller) yüzey alanları belirlenmiştir. Cihaz %30 N<sub>2</sub> + %70 He içeren gaz karışımı ile çalışmaktadır. Sıvı azot ortamında gaz akımındaki azot numune gözenek duvarlarına adsorplanmakta daha sonra adsorplanan N<sub>2</sub> moleküllerinin desorpsiyonu yapılmaktadır. Sorptometre cihazında desorplanan molekül sayısı belirlendikten sonra bir molekülün izdüşüm alanından yararlanılarak numune yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g) hesaplanabilmektedir. Desteklere ait BET yüzey alanları civa porozimetresinde belirlenen gözeneklilik değerleri ile birlikte Çizelge 4.2’ de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Isıl işlem görmüş ve görmemiş desteklerin BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri

| Destek              | BET yüzey Alanı, m <sup>2</sup> /g<br>(Sorptometre) | Gözeneklilik<br>(Civa porozimetresi) |
|---------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Isıl işlem görmemiş | 0,47                                                | 0,29                                 |
| Isıl işlem görmüş   | 3,07                                                | 0,64                                 |

Şekil 4.1 ve Çizelge 4.2 birlikte incelendiğinde ısıtıl işlem gören desteğin işlem sırasında gözeneklerinin açıldığı ve bunun sonucu olarak gözenek çap dağılımının küçük gözenek çaplarına doğru kaydığı görülmektedir. Gözeneklerin açılması sonucu ısıtıl işlem görmüş numunenin yüzey alanı da daha yüksek belirlenmiş, gözeneklilik değeri 0,64'e yükselmiştir.

Gözenekli destek üzerinde yürütülen kaplama çalışmalarındaki başlıca basamaklar;

- Temizleme,
- Desteğin alumina ile modifikasyonu,
- Aktifleştirme,
- Kaplama olarak sıralanabilir.

#### Desteğin Temizlenmesi

ELP tekniğinde temizleme işlemi, destek üzerinde bulunabilecek organik kirleticilerin giderilmesi için gerekmektedir. Literatür araştırmamızda çok farklı temizleme yöntemlerinin olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada ısıtıl işlem görmüş desteğe aşağıda işlem basamakları görülen temizleme işlemi uygulanmıştır:

- Destekler, 0,1N'lik NaOH çözeltisinde 30 dakika kaynatılmıştır.
- Destekler, 0,1N'lik HCl çözeltisinde 30 dakika kaynatılmıştır.
- Destekler, 250 ml saf su içerisinde 30 dakika kaynatılmıştır.
- Destekler, 110<sup>0</sup>C sıcaklıkta 48 saat kurutulmuştur.

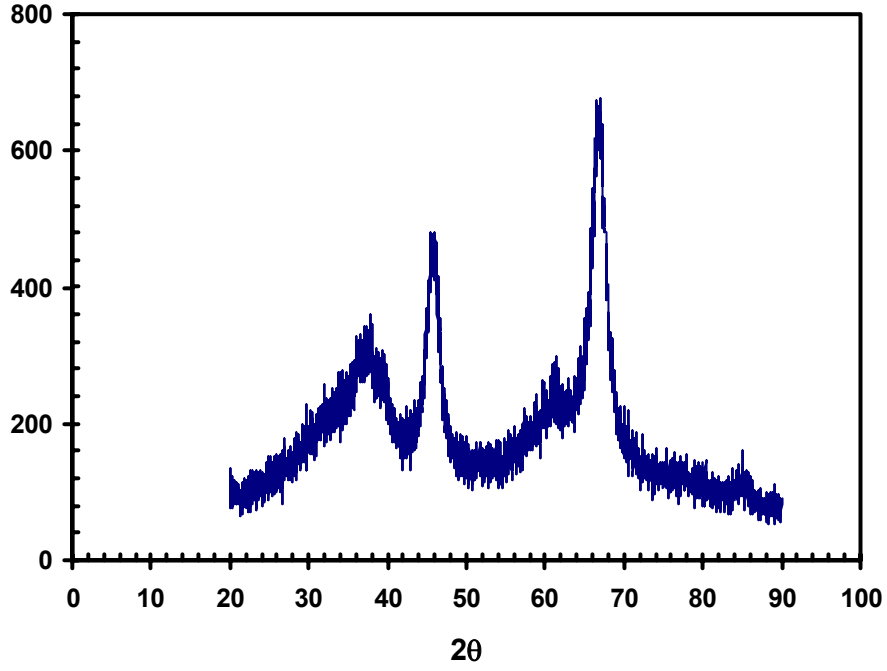
#### Desteğin Gözenek Yapısının Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ile Modifikasyonu

Cam desteğin kaplanacak yüzeyinde gözenek çaplarını küçültmek amacıyla temizleme işleminden sonra alumina ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Desteğin alumina ile modifiye edilmesinde öncelikle alüminyum nitrat ile üre arasındaki reaksiyon ile alüminyum hidroksit Al(OH)<sub>3</sub> jeli oluşumu sağlanmıştır. Vakum altında jel desteğe emdirilmiş ve 550<sup>0</sup>C' de kalsine edilmiştir.

Bu çalışmada 550°C’ de kalsine edilen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  jelinin hangi formda olduğunu belirlemek üzere aşağıdaki şekilde alumina tozları elde edilmiştir:

- 100 ml 0,4 M’lık alüminyum nitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisi hazırlanmıştır.
- 650 ml 1 M’lık üre  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  çözeltisi hazırlanmıştır.
- Hazırlanan çözeltiler birleştirilerek 90°C’de etüvde 20 saat bekletilmiştir. Bu işlem sonunda berrak kısım ve beyaz çökeltiden (jel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ) oluşan ikili bir karışım elde edilmiştir. Berrak kısım mümkün olduğunca jelden uzaklaştırılmış, jel etüvde 120°C’de 24 saat kurutulmuştur.
- Daha sonra kurutulan jel 550°C’ de 10 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Böylece alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yapısı elde edilmiştir.

Elde edilen alüminanın XRD analizleri toz haline getirildikten sonra yapılmıştır. XRD maddenin kendisine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları veya elektronları karakteristik bir düzen içerisinde kırma esasına dayanır. XRD kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmekte ve güvenilir sonuçlar vermektedir. Sentezlenen alüminaya ait XRD analiz sonuçları Şekil 4.2’ de verilmiştir.



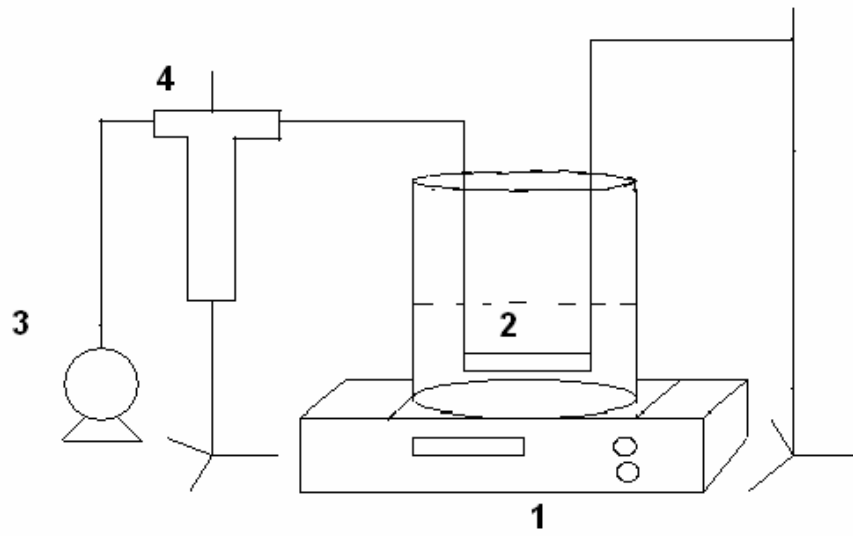
Şekil 4.2. 550°C’ de sentezlenen alüminanın XRD analiz sonuçları

Literatürde  $\gamma$  -alüminanın karakteristik piklerine ait  $2\theta$  açılarının  $35,9^\circ$ ,  $45,9^\circ$  ve  $66^\circ$  olduğu belirtilmektedir [KFUPM Research Institute, 2003]. Şekil 4.2 incelendiğinde  $\gamma$ -alüminanın karakteristik pikleri, sentezlenen numunede görülmektedir.

550°C’ de kalsine edilen alüminanın “ $\gamma$ ” formunda olduğu belirlendikten sonra, yukarıda verilen sentez yöntemine göre 90°C’de 20 saat bekletilme işlemi sonucunda oluşan ikili karışımın berrak kısmından bir miktar çözelti uzaklaştırılmıştır. Kalan karışımın 90°C sıcaklıkta kalması bir ısıtıcı-karıştırıcı ile sağlanmıştır. Destek jelin içine daldırılmış ve desteğin bir tarafına bağlanan hortum yardımı ile desteğe vakum işlemi uygulanmıştır. Desteğin alumina ile modifikasyonunda kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı Resim 4.1’de şematik gösterimi ise Şekil 4.3’de verilmiştir.



Resim 4.1. Desteğin alumina ile modifikasyonunda kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı



1. Isıtıcı 2. Destek 3. Vakum Pompası 4. T-boru

Şekil 4.3. Desteğin alumina ile modifikasyonunda kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi

Vakum pompasına sıvı kaçmasını engellemek amacı ile destekten çıkan hortum ile pompa arasına bir T boru yerleştirilmiştir. Bu boruda sıvı biriktikçe vakum işlemi durdurulmuş ve biriken sıvı atık kabına boşaltılmıştır.

Vakum işlemi toplam 1 saat uygulanmıştır. 30 dakikalık vakum işleminden sonra desteğin görünümü Resim 4.2’ de verilmiştir. Destek 30. dakikada saf su ile iyice temizlendikten sonra vakum işlemine devam edilmiştir.



Resim 4.2. 30 dakikalık vakum işleminden sonra desteğin görünümü

1 saat sonunda yine destek saf su ile temizlenmiş ve 120°C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan destek 550°C’de 10 saat ısıtma işlemine tabi tutularak  $\text{Al}(\text{OH})_3$  yapısının  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ’e dönüşmesi sağlanmıştır. Aynı vakum hızında destek üzerine alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yüklenmesi bir kez daha tekrarlanmıştır.

#### Desteğin Aktifleştirilmesi

ELP kaplama tekniğinin mekanizması, metalik tuz kompleksinin destek yüzeyinde otokatalitik bir reaksiyonla indirgenmesi prensibine dayanmaktadır. Yüzey üzerine yüklenen metal ileri reaksiyonlar için katalizör olarak görev görmektedir. Aktifleşme basamağı bu reaksiyon zincirini başlatmak için gereklidir. Desteğin alumina ile modifikasyonu işleminden sonra desteğe aşağıda işlem basamakları görülen aktifleştirme işlemi uygulanmıştır:

- 0,2N’lik HCl çözeltisinin 1L’ si içerisinde 0,15 g  $\text{PdCl}_2$  ve 2,0 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  olacak şekilde iki farklı çözelti hazırlanmıştır.
- Öncelikle destekler,  $\text{SnCl}_2$  çözeltisinde 10 dakika bekletilmiştir.
- Sonra destekler,  $\text{PdCl}_2$  çözeltisinde 10 dakika bekletilmiştir.

- En son olarak destekler saf su içerisinde 10 dakika bekletilmiştir.

Aktifleştirme işlemi Resim 4.3' de gösterilmiştir.



Asidik  $\text{SnCl}_2$   
Çözeltisi

Asidik  $\text{PdCl}_2$   
Çözeltisi

Saf Su

Resim 4.3. Aktifleştirme işlemi fotoğrafı

Aktifleşme işlemi 10 kez tekrar edilmiştir. Her bir aktifleştirme basamağında kullanılan çözeltiler yenilenmiştir. Aktifleştirme işleminden önce aktifleştirme çözeltisinin tüpün iç yüzeyi ile temasını önlemek üzere tüpün iki ucu ince bir teflon tıkaç ile kapatılmıştır. Aktifleştirme çözeltilerinin hacmi  $1\text{mm}^2$ 'lik yüzeye 0,167 ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Aktifleştirilen destekler,  $120^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 48 saat kurutulmuştur. Aktifleştirme işleminden sonra desteğin fotoğrafı Resim 4.4' de verilmiştir.



Resim 4.4. Aktifleştirilmiş desteğin fotoğrafı

### Kaplama İşlemi

Aktifleştirme işleminden sonra, destek üzerinde altı kaplama basamağı gerçekleştirilmiştir. Her bir kaplama işlemi iki saat sürdürülmüştür. İlk iki ve son iki kaplamada  $1\text{mm}^2$ 'lik yüzeye 0,20 ml banyo hacmi; üçüncü ve dördüncü kaplamalarda  $1\text{mm}^2$  lik yüzeye 0,11 ml banyo hacmi olacak şekilde kaplama banyosu hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan kaplama banyosu bileşimi Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4. 3. Deneysel çalışmalarda kullanılan kaplama banyosu bileşimi

| Bileşenler                    | Miktar   |
|-------------------------------|----------|
| $\text{PdCl}_2$               | 3,7 g/L  |
| $\text{Na}_2\text{EDTA}$      | 7,8 g/L  |
| $\text{NH}_4\text{OH}$ (15M ) | 650 ml/L |
| $\text{N}_2\text{H}_4$ (1M)   | 15 ml/L  |

Kaplama çalışmaları  $35^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve pH aralığının 10-11 olduğu durumda yürütülmüştür. Tüm kaplama çalışmaları belirtilen banyo bileşiminde, aynı sıcaklık ve pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle  $\text{PdCl}_2$ 'ün  $\text{NH}_4\text{OH}$  içerisinde tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ve saf su belirtilen miktarlarda eklenmiştir. İstenilen sıcaklığa bir ısıtıcı yardımıyla ulaşıldıktan sonra, aktifleştirilmiş destek, iki ucu teflon tıkaçlarla kapatılarak bu kaplama banyosuna daldırılmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi yığın faz oluşumunu engellemek için

hidrazin miktarının tamamı başlangıçta kaplama banyosuna ilave edilmemiştir. Birinci ve ikinci kaplamalarda toplam hidrazin miktarının % 66,7'si başlangıçta; 20-35 dakika arasında % 29,6'sı, 40. dakikada ise % 3,7'si banyoya ilave edilmiştir. Son dört kaplamada ise hidrazin miktarının % 33'ü başlangıçta, % 33'ü 15.dakikada, % 17'si 30.dakikada ve kalan % 17'lik kısımda 60.dakikada eklenerek kaplama çalışmaları yürütülmüştür. Kaplama banyosunun pH değeri  $\text{NH}_4\text{OH}$  ilavesi ile yaklaşık 10-11 arasında tutulmuştur. Kaplama işleminden sonra kompozit yapılar belirlenen periyotta farklı sıcaklıklarda kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma süreleri ve sıcaklıkları Çizelge 4.4' de verilmiştir.

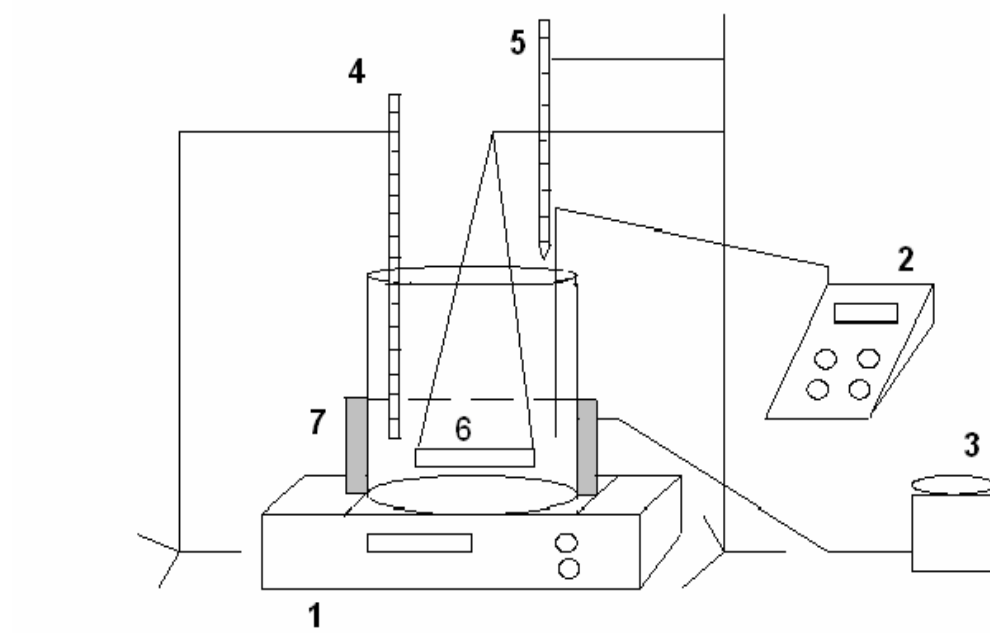
Çizelge 4.4. Kaplama sonrası kurutma süreleri ve sıcaklıkları

| Kaplama No | 1.gün | 2.gün | 3.gün | 4.gün | 5.gün | 6.gün | 7.gün | 8.gün |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1          | 70°C  | 100°C | 120°C | 120°C | 120°C | 120°C | 120°C | 120°C |
| 2          | 70°C  | 100°C | 120°C | 120°C | 120°C | 120°C | 120°C | -     |
| 3          | 120°C | 120°C | 120°C | 120°C | -     | -     | -     | -     |
| 4          | 120°C | 120°C | 120°C | 120°C | -     | -     | -     | -     |
| 5          | 120°C | 120°C | 120°C | 120°C | -     | -     | -     | -     |
| 6          | 120°C | 120°C | 120°C | 120°C | -     | -     | -     | -     |

Kaplama çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneğinin fotoğrafı Resim 4.5' de, şematik gösterimi de Şekil 4.4'de verilmiştir. Bu düzenek esas olarak cam bir kap, çalkalayıcı, pH metre, varyak, termometre, büret ve ısıtıcı bantlardan oluşmaktadır.



Resim 4.5. Kaplama çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneğinin fotoğrafı



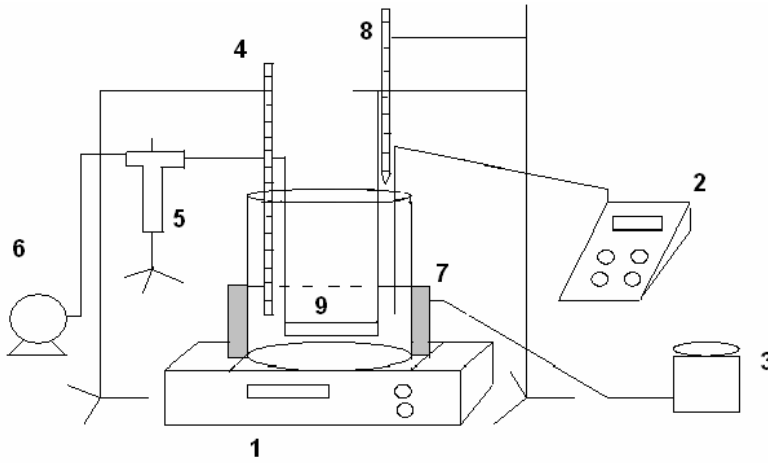
1. Çalkalayıcı 2. pH metre 3. Varyak 4. Termometre 5. Büret 6. Destek  
7. Isıtıcı Bantlar

Şekil 4.4. Kaplama çalışmalarında kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi

İlk dört kaplama için yukarıda görülen deney düzeneği kullanılmıştır (Şekil 4.4). Son iki kaplama çalışması bir vakum pompası yardımıyla tüp içine vakum uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait deney düzeneğinin fotoğrafı ve şematik gösterimi sırasıyla Resim 4.6 ve Şekil 4.5’de verilmiştir.



Resim 4.6. Vakum altında yürütülen kaplama çalışmalarına ait deney düzeneğinin fotoğrafı



1. Çalkalayıcı 2. pH metre 3. Varyak 4. Termometre 5. T-boru 6. Vakum Pompası  
7. Isıtıcı Bantlar 8. Büret 9. Destek

Şekil 4.5. Vakum altında yürütülen kaplama çalışmalarına ait deney düzeneğinin şematik gösterimi

Vakum altında yürütülen kaplama çalışmalarında deneyin başlamasından yaklaşık 1 saat sonra yığın faz oluşumu gözlenmiştir. Vakum altında yürütülen işlem sırasında sisteme yerleştirilen T borusunda azda olsa sıvı birikimi gözlenmiştir. Banyodaki bileşenlerden birinin özellikle indirgenin bu sıvıda yer alması ile bozulan bileşimden dolayı yığın faz oluştuğu düşünülmektedir.

Her bir kaplama işleminden sonra kaplanan Pd miktarını belirlemek üzere kompozit yapıların kütleleri 5 dijital bir hassas terazide tartılarak kaydedilmiştir.

İlk kaplamalarda rengi siyaha yakın gri olan kaplama, son kaplamadan sonra metalik gri (Resim 4.7) rengini almıştır.



(a)



(b)

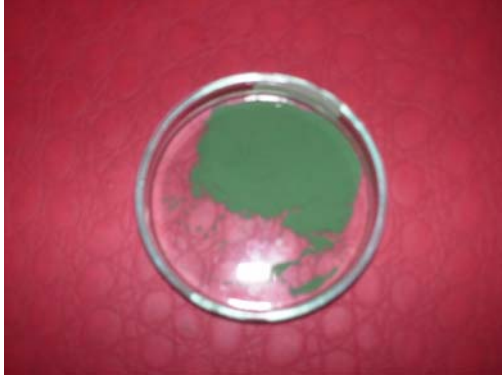
Resim 4.7. Kompozit yapının görünümü (a) ikinci kaplama sonrası  
(b) altıncı kaplama sonrası

Sentezlenen kompozit membranın alumina ile modifikasyon ve tekrarlanan kaplama basamaklarından sonra yapısında, kaplama kalınlığında, yüzey bileşimindeki değişimler SEM/EDS analizi ile belirlenmiştir. SEM/EDS tekniği, numune üzerine elektron demeti gönderilerek oluşan etkileşim sonucu geri saçılan elektronlar ve numune yüzeyinden yayılan ikincil elektronların görüntüye çevrilmesi prensibine dayanmaktadır. Yürütülen analizlerde Jeol marka JSM-6360 LV model SEM/EDS cihazı kullanılmıştır. Bu kompozit membranın gözenek çap dağılımındaki değişimler ise civa porozimetresi ve fizisorpsiyon cihazları ile yürütülen analizlerle belirlenmiştir. Fizisorpsiyon cihazının (Quantochrome, Autosorb-1) çalışma prensibi değişik denge buhar basıncında katı yüzeyinden desorplanan veya katı yüzeyine

adsorplanan gaz miktarının ölçülmesine dayanmaktadır. Deneysel veriler, belirli miktardaki gazın, kritik sıcaklığın altındaki bir sıcaklıkta bulunan katı adsorbentin bulunduğu numune hacminden dışarı ve içeri taşınmasıyla belirlenir. Adsorpsiyon veya desorpsiyon, denge sağlanana kadar örnek hücre içindeki basıncın değişimi ile sağlanır. Denge basıncında adsorplanan veya desorplanan gaz miktarı, sisteme giren ve uzaklaşan gaz miktarı arasındaki farktan ve adsorbentin etrafındaki boşluğun dolması için gerekli miktardan hesaplanır. Bu cihaz, azotun adsorplama veya desorplama hacimlerini 0,001-1,0 bağıl basınç aralığında ölçmektedir. Kripton ve mikrogözenek opsiyonları eklendiğinde, bağıl basınç alt sınırı  $10^{-6}$ 'ya kadar düşürülebilmektedir.

#### **4.2. Akışkan Yataklı Reaktöre Ait Hidrodinamik Parametrelerin Belirlenmesi ve Reaksiyon Sistemi**

Literatür araştırmaları doğrultusunda izobütanın dehidrojenasyon reaksiyonunda saf krom oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) katalizörünün kullanılması kararlaştırılmıştır (Resim 4.8).

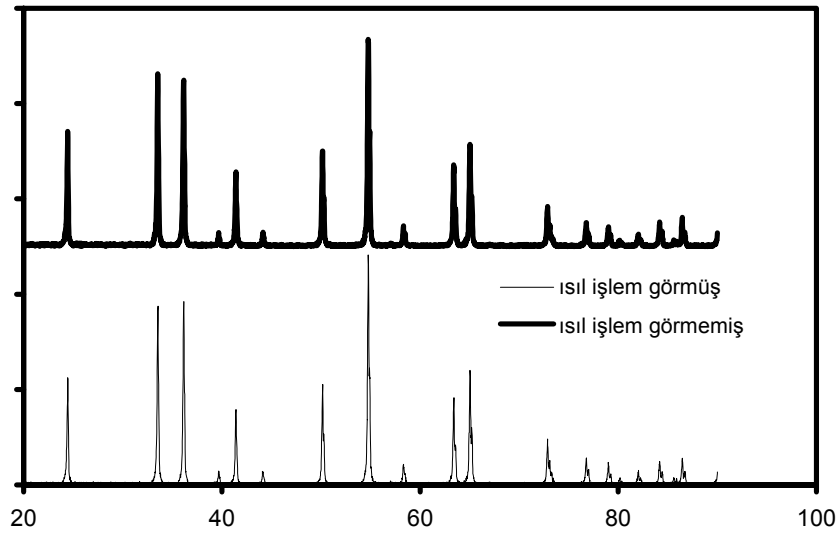


Resim 4.8. Deneysel çalışmalarda kullanılan krom oksit katalizörü

Katalizör Alfa Aesar (Johnson Matthey Company) firmasından temin edilmiştir. Katalizörün katı yoğunluğu He piknometresinde (Micromeritics) belirlenmiştir. He piknometrisi, Arşimet'in akışkan taşması prensibini ve Boyle Kanunu'nu kullanarak gerçek katı yoğunluğu belirlemede kullanılan bir cihazdır. Bu cihazda, düzenli ya da düzensiz şekle sahip toz ya da parça halindeki katı maddelerin analizleri

yapılabilmektedir. He piknometresinden katalizörün katı yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$  olarak hesaplanmıştır. Katı yoğunluğun belirlenmesi ile ilgili detaylı hesaplamalar Ek-2’de verilmiştir.

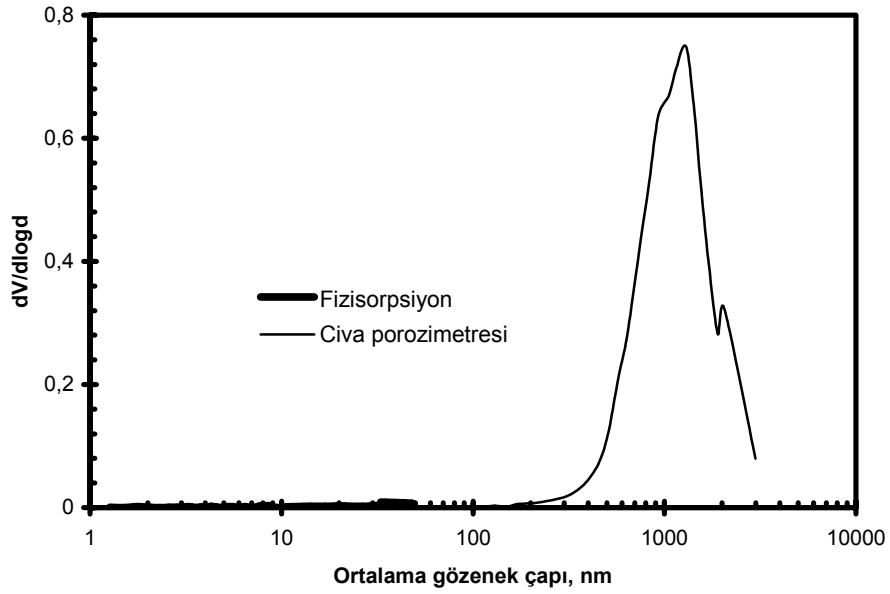
Katalizörde yüksek sıcaklıklarda bozunmanın oluşup oluşmadığı XRD analizleri ile araştırılmıştır.  $550^\circ\text{C}$ ’de 5 saat uygulanan ısıt işlem öncesi ve sonrası XRD analiz sonuçları Şekil 4.6’ da verilmiştir.



Şekil 4.6. Isıl işlem görmüş ve görmemiş katalizöre ait XRD analizleri

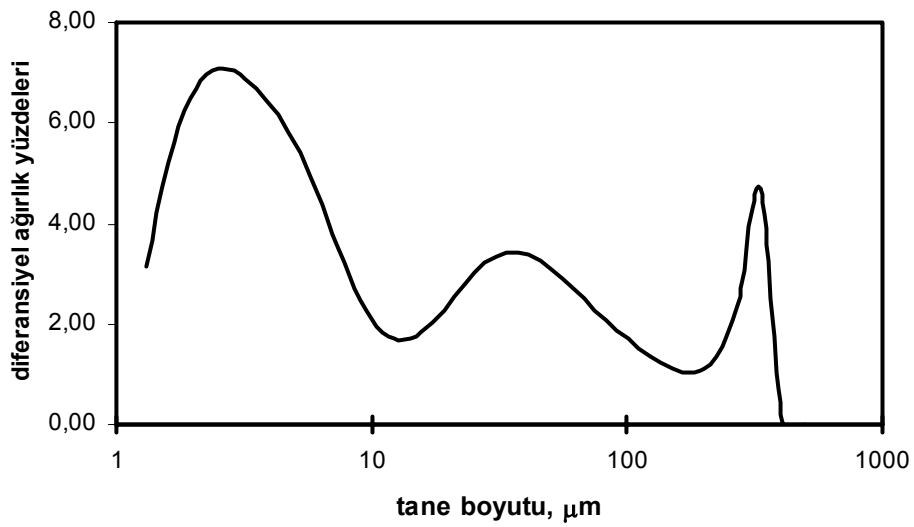
Şekil 4.6’ dan görüldüğü gibi ısıt işlem sonrası yapıda bir değişim olmamıştır.

Reaksiyon sisteminde kullanılacak katalizörün fizisorpsiyon ve civa porozimetresi verileri kullanılarak belirlenen gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 4.7’ de görülmektedir (Ek-3).



Şekil 4.7. Reaksiyon sisteminde kullanılan katalizörün gözenek çap dağılım eğrisi

Şekil 4.7' den katalizörün ortalama gözenek çapı yaklaşık 1000 nm olarak görülmektedir. Katalizörün tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer marka bir boyut ölçme cihazı ile belirlenmiştir. Bu cihaz verilerinden belirlenen dağılım eğrisi Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Boyut ölçme cihazı ile belirlenen tane boyut dağılım eğrisi

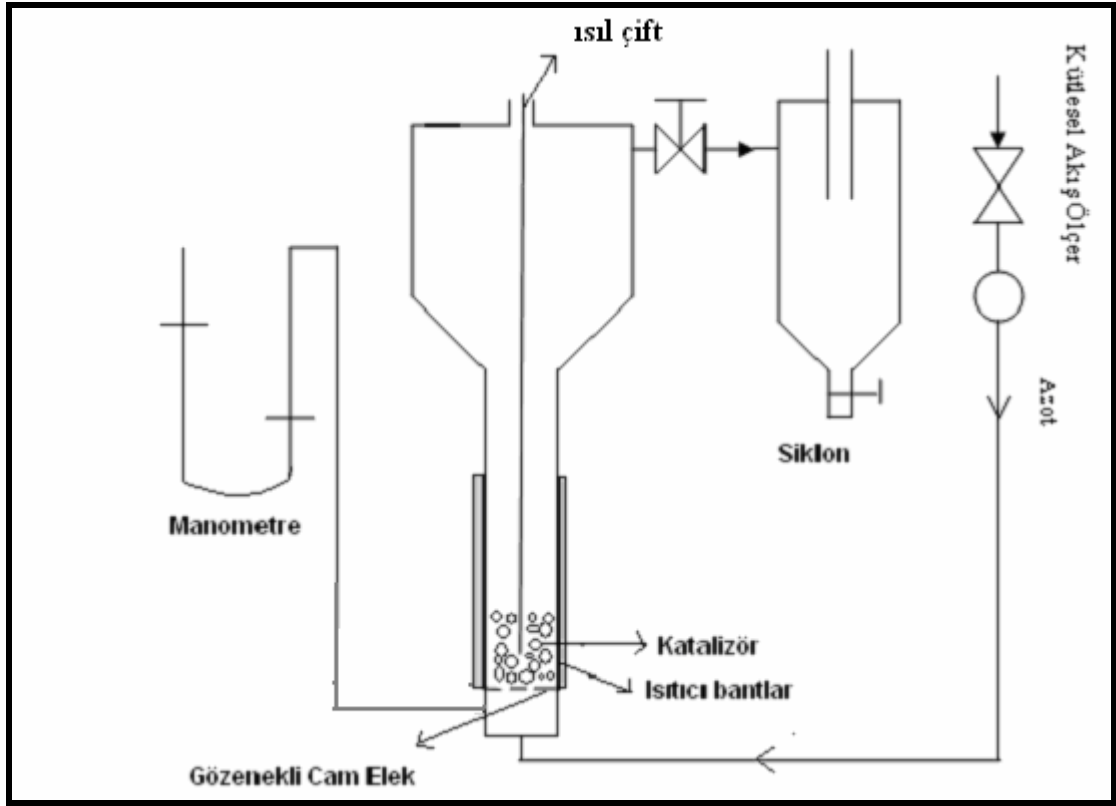
Şekil 4.8'den görüldüğü gibi tane boyut dağılımı çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Şekil 4.8' de boyut dağılımı görülen numune 10  $\mu\text{m}$  üzerindeki katalizörleri ayırabilmek üzere elek analizine tabi tutulmuştur. Elek analizi sonuçları Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Katalizöre ait elek analizi sonuçları

| Tane çap aralığı ( $\mu\text{m}$ ) | Diferansiyel kütle yüzdesi |
|------------------------------------|----------------------------|
| 150-105                            | 10,20                      |
| 105-63                             | 66,96                      |
| 63-44                              | 22,17                      |
| 44-37                              | 0,67                       |

105  $\mu\text{m}$ 'den geçip 63  $\mu\text{m}$ 'de kalan katalizör taneleri ile deneysel çalışmaların yürütülmesi kararlaştırılmıştır ( $dp_{\text{ort}} = 84 \mu\text{m}$ ).

Minimum akışkanlaşma hızının ( $u_{\text{mf}}$ ) belirlenmesine yönelik çalışmalar, membran tüple aynı çapta bir cam boruda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda gaz dağıtıcı olarak gözenekli cam kullanılmıştır. Minimum akışkanlaşma hızının belirlenmesine yönelik deneysel çalışmaların yürütüldüğü deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 4.9' de verilmiştir.



Şekil 4.9. Minimum akışkanlaşma hızının belirlendiği deney düzeneği şematik gösterimi

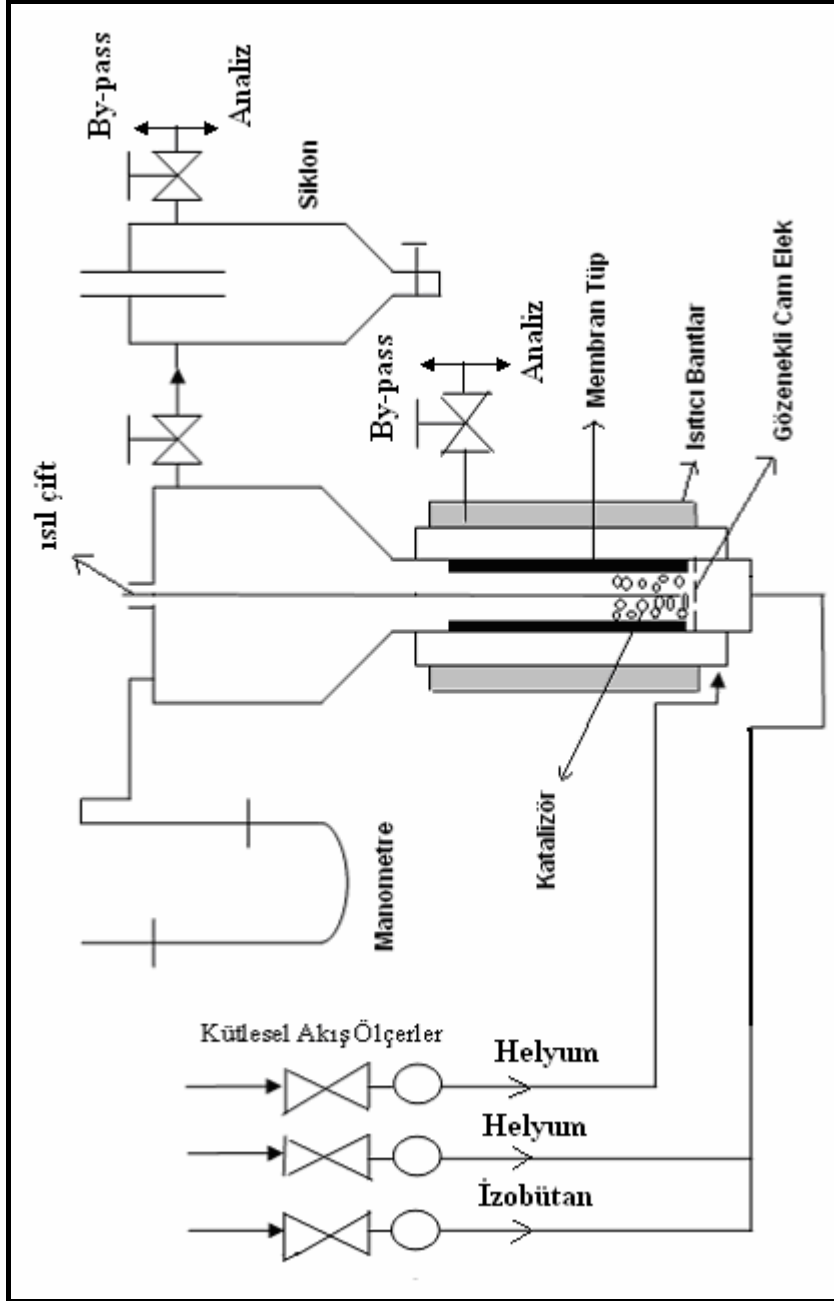
Deneysel çalışmalar, hacimsel akış hızı bir kütleli akış ölçer ile kontrol edilen azot gazı ile yürütülmüştür. Öncelikle, sisteme katalizör yerleştirmeden artan ve azalan akış hızlarında, manometrede oluşan basınç farkı belirlenmiştir. Aynı azot akış hızlarında bir de katalizör yerleştirilerek oluşan basınç farkı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yatak sıcaklığının  $17^{\circ}\text{C}$  ve  $300^{\circ}\text{C}$  olduğu iki durum için deneysel minimum akışkanlaşma hızı belirlenmiştir.

Yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen minimum akışkanlaşma hızından reaksiyon uygulamalarında kullanılacak akış hızı değeri her bir çalışma sıcaklığı için belirlenmiştir (minimum akışkanlaşma hızının 1,7 katı alınarak).  $17^{\circ}\text{C}$ 'deki boş kolon hızı temel alınarak TDH (serbest taşınım yüksekliği) değeri yaklaşık 6,6 cm olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu yüksekliğin 3,6 katı alınarak belli bir bölgeden sonra genişleyen reaktör tasarlanmıştır. Çalışılan tane boyutundaki

katalizörleri tutmaya uygun bir siklon da tasarlanmıştır. Tasarımı yapılan sistem parçaları ve tüm bağlantı elemanları, kütleli akış ölçerler kullanılarak reaksiyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneği kurulmuştur. Resim 4.9’da deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 4.10’ da deney düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir.



Resim 4.9. Reaksiyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneğinin fotoğrafı



Sekil 4.10. Reaksiyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeniğinin sematik

Hazırlanan membran tüplerin deney sistemine yerleştirilebilmesi için cam bir boru kaynatılmıştır. Kaynatılan cam boruda uygun bağlantı için düzenlemeler yapıp sisteme yerleştirilmiştir. Membran reaktörün avantajlarını belirleyebilmek amacı ile membran tüp ile aynı boyutlarda düz cam(pyrex) bir reaktör de hazırlanmıştır. %60 izobütan %40 Helyumdan oluşan 32 ml/dk'lık akış hızına sahip besleme kullanılmıştır. Bu besleme akış hızı minimum akışkanlaşma hızının 1,7 katı alınarak belirlenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, membran tüpün dışına membrandan geçen gazı toplamak amacı ile bir cam fanus yaptırılmıştır. Cam fanusta helyum gazı (62 ml/dk) sürükleyici gaz olarak kullanılmıştır. Sistemde gözenekli cam gaz dağıtıcı olarak kullanılmıştır. Reaktör atmosferik basıncın az üzerinde çalıştırılmıştır. Basınç reaktör çıkışına yerleştirilen bir vana ile yaratılmıştır. Siklon çıkışına ve can fanus çıkışına yerleştirilen üç yollu vanalar ile numune alınacağı zaman akışın numune alma şişesine diğer zamanlarda da by-pass hattına gitmesi sağlanmıştır. Reaksiyon çalışmaları 450°C' de gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklık reaktör etrafına sarılan ısıtıcı bantlar ile sağlanmıştır. Reaktör sisteminin boyutlandırılmış bir gösterimi Ek-4'de verilmiştir.

Reaktör uygulamalarında yatak görüntü oranı (hareketsiz yatak yüksekliği/kolon çapı, H/D) önemli bir parametredir. Yatak çapına oranla düşük yatak yüksekliklerinde reaktörde iyi bir sıcaklık kontrolünün sağlanamadığı ve gazın kısa süreli sirkülasyonunun dönüşüm değerini düşürdüğü belirtilmektedir. Yatak çapına göre yüksek yatak boylarında da reaktant gaz dönüşümünün olumsuz etkilendiği gösterilmiştir. Güvenli bir değer olarak minimum oranın "1" alınması önerilmektedir [Daizo ve Octave, 1991]. Bu çalışmada da H/D oranı "1" olarak seçilmiştir.

### 4.3. Reaksiyon Uygulamaları

İzobütan dehidrojenasyonu sentezlenen membranın kullanıldığı akışkan yataklı membran reaktör sisteminde incelenmiştir. Katalizör membran tüpün içine yerleştirilmiş ve akışkanlaştırılmıştır. Reaktöre reaktant izobütan bir taşıyıcı gaz (helyum) ile sisteme gönderilmiştir. 450°C sıcaklık atmosferik basıncın az üzerindeki basınçta sistem çalıştırılmıştır. Tüp şeklindeki membran tüpün dışından da aynı taşıyıcı gaz (helyum) geçirilerek reaktör ortamından uzaklaştırılan hidrojen içeren akım bu şekilde süpürülmüştür. Reaktör çıkışı ve membran tüpün dışından gelen gaz akımlarının analizleri bir gaz kromatografi cihazında yapılmıştır. Membranın etkinliğini belirlemek amacıyla hazırlanan membran ile aynı boyutta cam bir tüple hazırlanan reaktör sisteminde aynı şartlar ve besleme bileşiminde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. İzobütanın izobütene dönüşüm oranı her iki konfigürasyon için karşılaştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan gaz kromatografi (GC) silika kolonu kapsamaktadır. Silika kolon kullanımı ile inorganik gaz bileşenler( $H_2$ ) ve organik gazların(izobütan,izobüten) ayrılması sağlanmıştır. Reaktör sisteminde iki noktadan (membran tüplerin içinden gelen akım ve membran tüplerden geçen akımlar) eş zamanlı analiz yapılması gerektiğinden, gaz numune toplama şişelerinde numunenin biriktirilmesi ile analizler yapılmıştır. Sistemde gaz numunelerinin enjeksiyon ile beslenmesine uygun düzenlemeler yapılmıştır. Yürütülen ön çalışmalar sonucu silika kolonda Çizelge 4.6' da görülen çalışma şartlarında izobütan, izobüten ve hidrojenin ayrılabilirdiği görülmüştür.

Çizelge 4.6. GC sistemindeki analizler için belirlenen uygun şartlar

|                             |                |            |                   |
|-----------------------------|----------------|------------|-------------------|
| Kolon                       | Silika         |            |                   |
| Taşıyıcı Gaz                | Helyum         |            |                   |
| TCD Sıcaklığı (°C)          | 150            |            |                   |
| Akış Hızı (ml/dk)           | 10             |            |                   |
| Deney Süresi (dk)           | 25,7           |            |                   |
| Kolon Sıcaklığının Değişimi |                |            |                   |
| İlk Sıcaklık (°C)           | Bekleme Süresi | Artış (°C) | Son Sıcaklık (°C) |
| 50                          | 3,2            | 60         | 80                |
| 80                          | 6,5            | 60         | 200               |
| 200                         | 8              | 60         | 220               |
| 220                         | 5              | 0          | 0                 |

Çizelge 4.6’da belirtilen şartlarda farklı gaz bileşimleri ile deneyler yürütülerek kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

## 5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

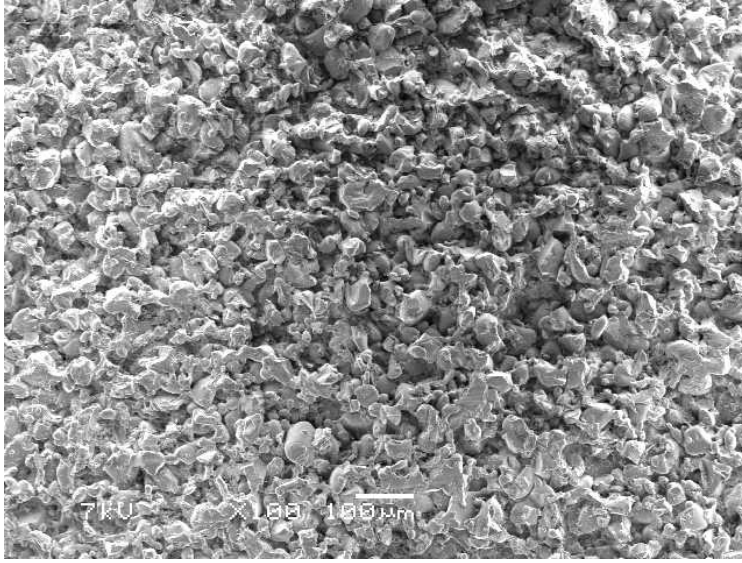
Sentez çalışmalarında uygulanan işlemlerden sonra yüzey morfolojisinin nasıl değiştiği SEM analizleri ile incelenmiştir. Yüzey bileşimi ise SEM cihazına bağlı çalışan bir EDS sistemi ile analiz edilmiştir. Deneysel çalışmalar boyunca uygulanan işlemlerin destek malzemesinin gözenek yapısını nasıl etkilediği civa porozimetresi ve fizisorpsiyon cihazlarında yürütülen analizler ile incelenmiştir. Kaplama işlemleri sonucunda belirlenen kütle ölçümleri ile de birim alan başına yüklenen palladyum miktarları belirlenmiştir. Hazırlanan membran tüp ile oluşturulan akışkan yataklı reaktör sisteminde deneysel çalışmalara başlamadan hidrodinamik parametrelerin belirlenmesi üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalara ait sonuçlar tartışmaları ile birlikte aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

### 5.1. Sentezlenen Kompozit Membranın Karakterizasyon Çalışmaları

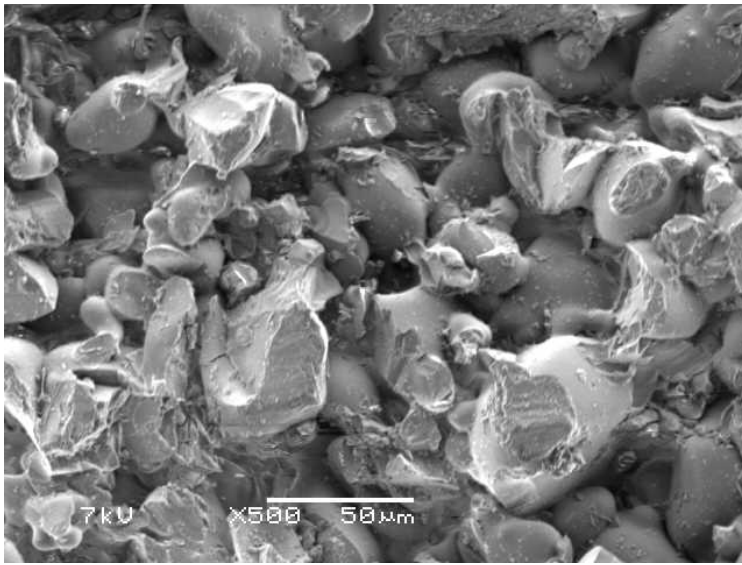
#### SEM-EDS analizleri

Sentez çalışmaları sonucu elde edilen kompozit yapının yüzey morfolojisi ve yüzey bileşimlerinin belirlenmesinde SEM/EDS analizi kullanılmıştır. Destek bor (B) içermektedir. Ancak cihazda B belirlenemediğinden tüm bileşimler B'suz düşünülmüştür.

Kaplama çalışmalarında kullanılan desteğin (iki kez ısıtıl işlem görmüş) yüzey SEM fotoğrafları Resim5.1'de verilmiştir.



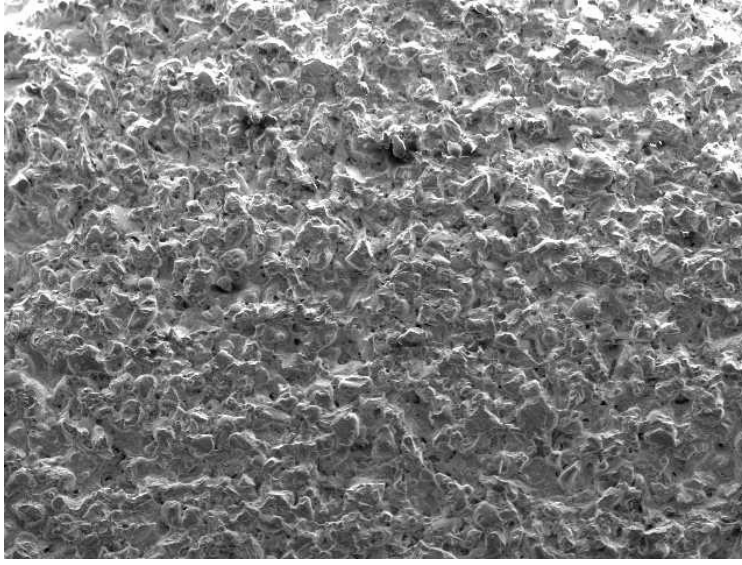
(a)



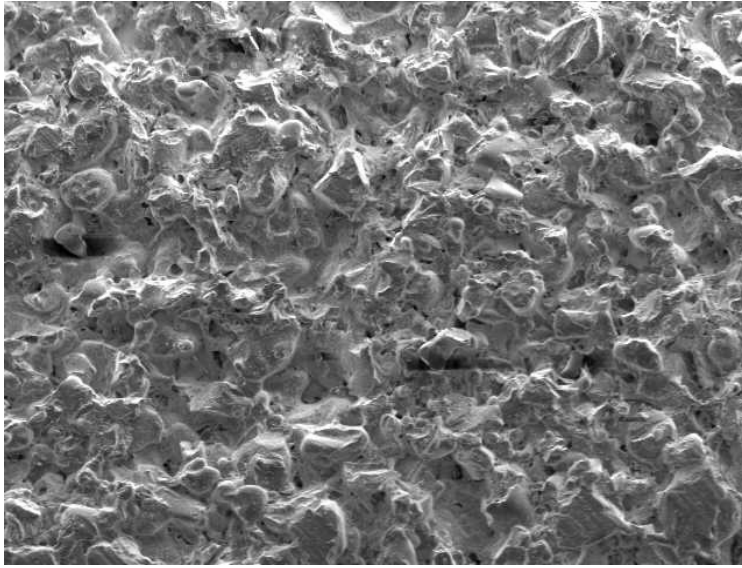
(b)

Resim 5.1. Desteğin yüzey SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X500

Aluminyum nitrat ve üre reaksiyonu ile oluşan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  jelinin vakum altında destek gözeneklerine dolması sağlanmıştır. 1 saatlik vakum uygulama işlemi (bir kez emdirme) ardından  $550^\circ\text{C}$ 'de ısıtılma işlemi tabi tutulmuş desteğin yüzey fotoğrafları Resim 5.2' de verilmiştir.



(a)



(b)

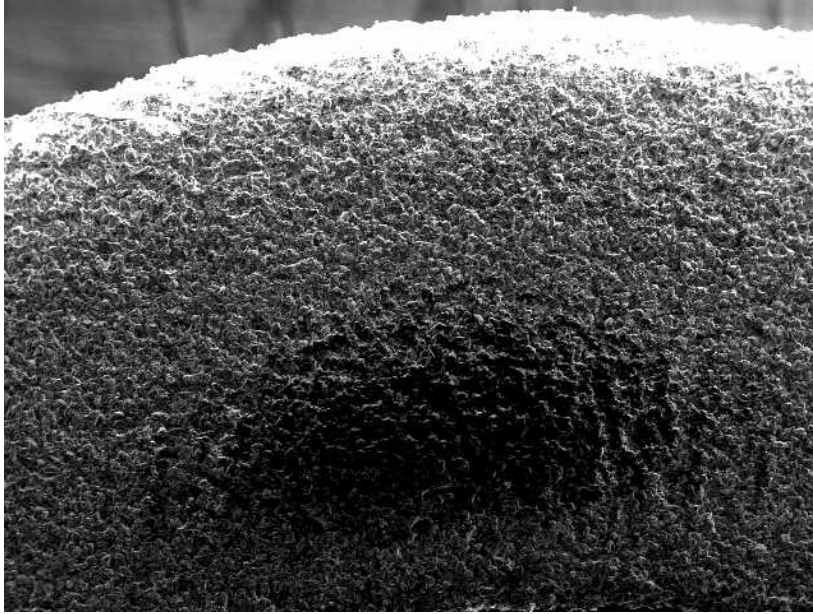
Resim 5.2. Bir kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey fotoğrafları (a)X100  
(b)X200

Resim 5.1 ve Resim 5.2'deki fotoğraflar karşılaştırıldığında yüzey morfolojisinde alumina ile kaplanma sonucu meydana gelen değişim görülmektedir. Destek ve bir kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey bileşimi Çizelge 5.1' de verilmiştir.

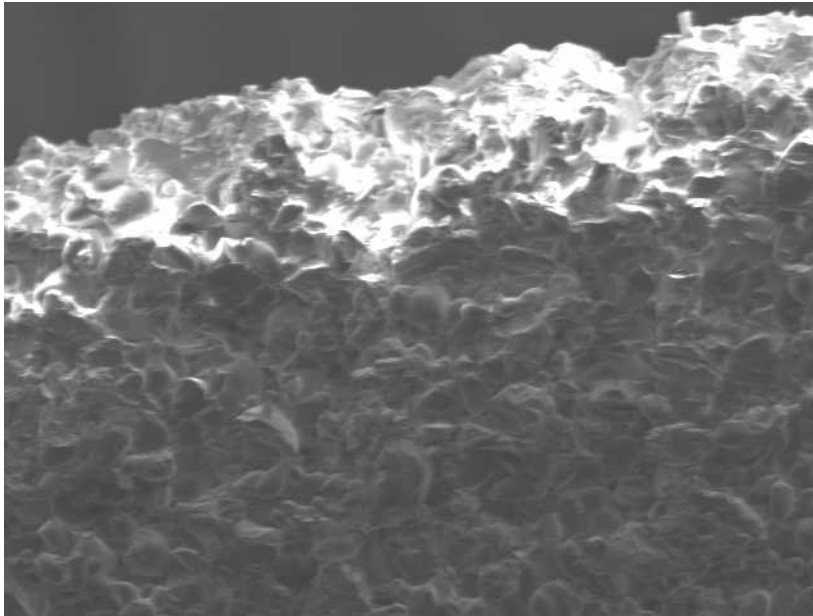
Çizelge 5.1. Destek ve bir kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizleri)

|         | Bir kez alumina emdirilmiş destek |           | Destek  |           |
|---------|-----------------------------------|-----------|---------|-----------|
| Bileşen | Mol (%)                           | Kütle (%) | Mol (%) | Kütle (%) |
| O       | 83,39                             | 74,00     | 83,01   | 72,61     |
| Si      | 9,08                              | 14,15     | 12,14   | 18,65     |
| Al      | 4,80                              | 7,18      | 0,72    | 1,07      |
| Na      | 2,12                              | 2,70      | 3,32    | 4,17      |
| Mg      | 0,18                              | 0,24      | 0,09    | 0,13      |
| Ca      | 0,07                              | 0,16      | 0,02    | 0,03      |
| Fe      | 0,00                              | 0,00      | 0,00    | 0,00      |
| Cl      | 0,09                              | 0,18      | 0,04    | 0,08      |
| Zr      | 0,27                              | 1,39      | 0,66    | 3,26      |

Bir kez alumina emdirilmiş yapı yüzeyinde kütlece Al/Si oranının 0,51, bu oranın modifikasyondan önce 0,057 olduğu Çizelge 5.1’den görülmektedir. Bir kez alumina emdirilmiş desteğin kesit fotoğrafları Resim 5.3’de verilmiştir.



(a)

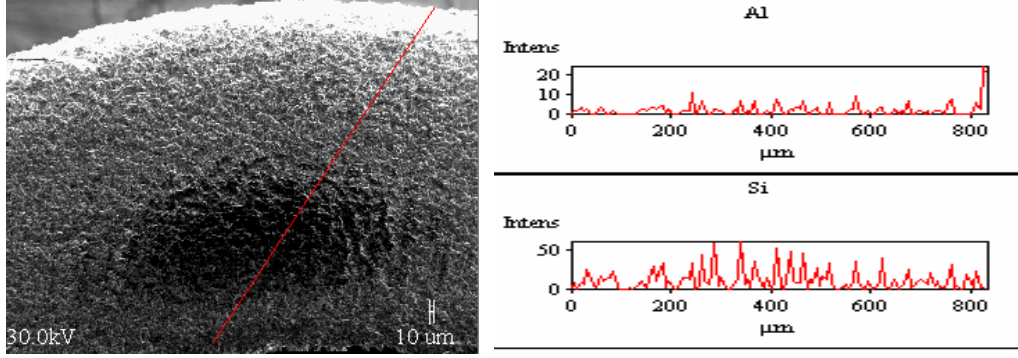


(b)

Resim 5.3. Bir kez alumina emdirilmiş desteğin kesit fotoğrafları (a)X35  
(b)X200

Kesit fotoğrafları incelendiğinde alumina yüklenmesi ile desteğin üst kısımlarında önemli bir yapısal değişim görülmektedir. SEM fotoğraflarından değişimin olduğu bölge kalınlığı yaklaşık 50  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.

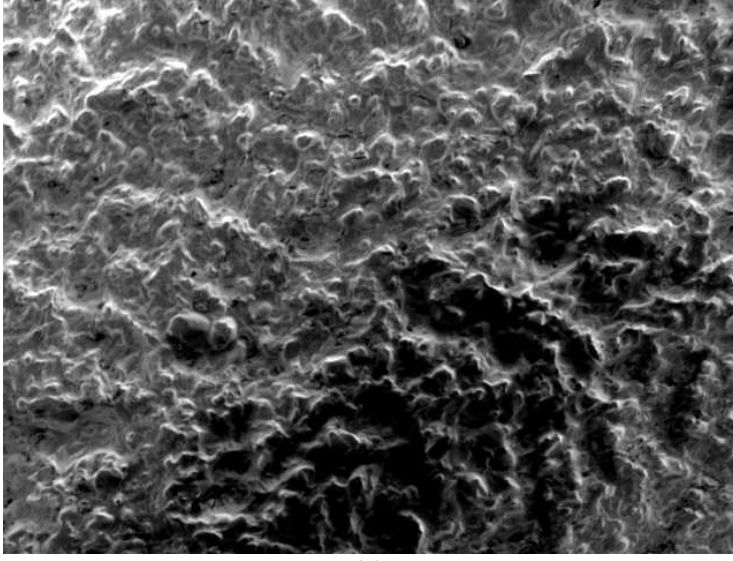
Resim 5.4' de belirtilen çizgi boyunca (kesitte) Al ve Si dağılımını gösteren spektrumlar görülmektedir.



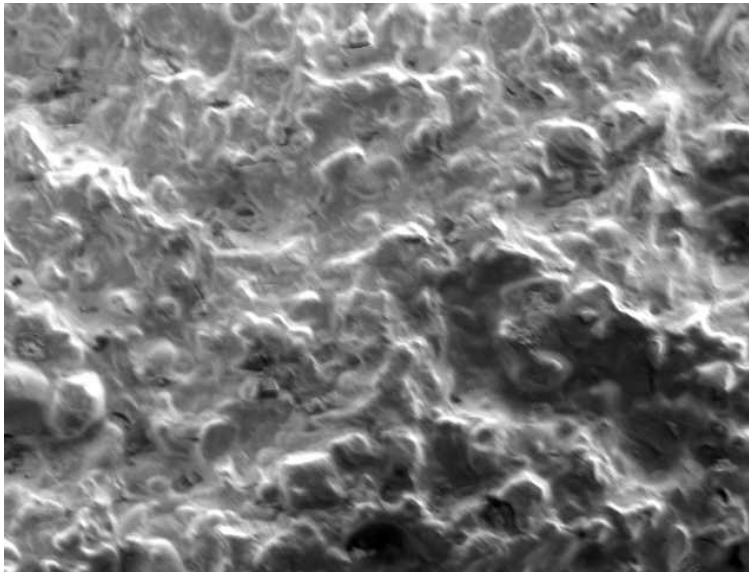
Resim 5.4. Bir kez alumina emdirilmiş destek kesitinde Al ve Si spektrumları

Resim 5.4'den alüminyumun destek yüzeyine yakın kısımda daha yüksek pikler verildiği görülmektedir. Yüzeyde sadece Al pikleri görülürken yüzeyin hemen altında Al ve Si pikleri beraber görülmektedir.

Bir saat vakum uygulama ve kalsinasyon işleminden sonra elde edilen yapıya, aynı vakum hızında bir kez daha alumina emdirilmiştir. İki kez alumina emdirilmiş yapıya ait yüzey SEM fotoğrafları Resim 5.5' de verilmiştir.



(a)



(b)

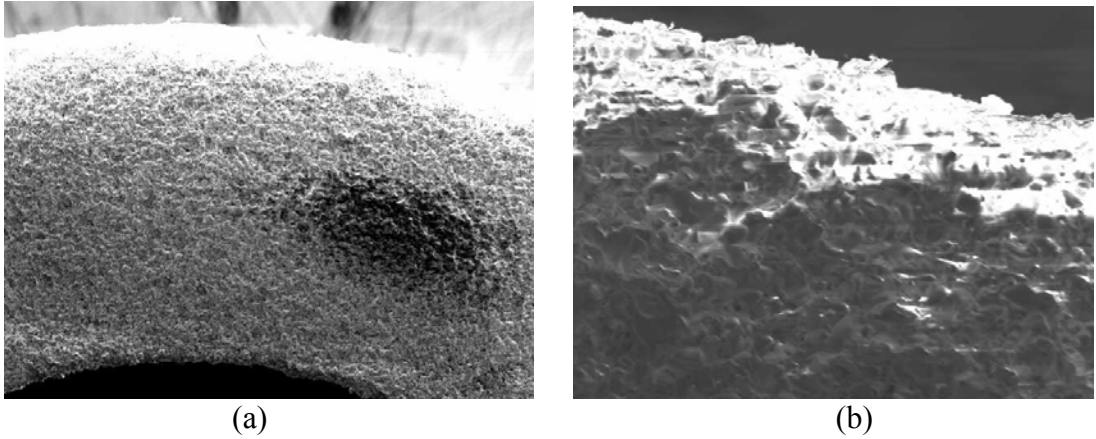
Resim 5.5. İki kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey SEM fotoğrafları  
(a)X100 (b)X200

Bir kez alumina emdirilmiş yüzey fotoğrafı ile Resim 5.5 karşılaştırıldığında yüzeyin daha da sıkılaştığı görülmektedir. İki kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey bileşimi Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2. İki kez alumina emdirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizleri)

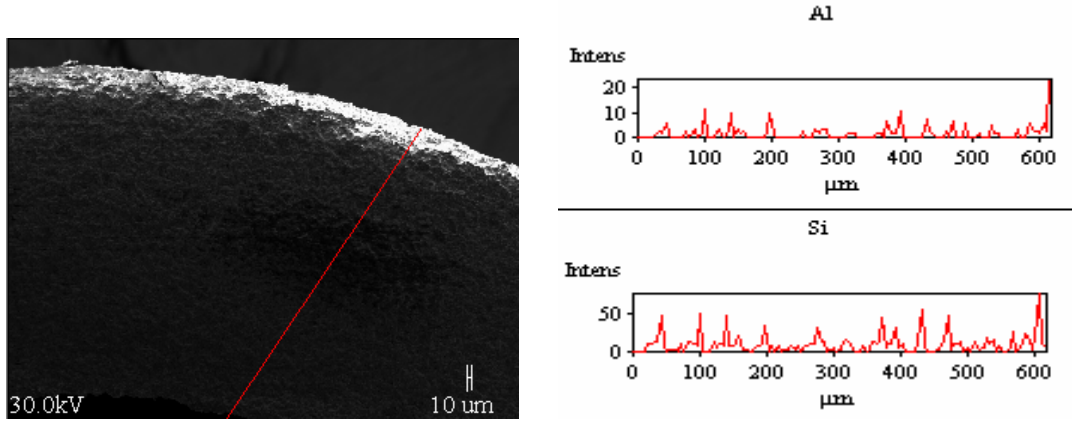
| Bileşen | Mol (%) | Kütle (%) |
|---------|---------|-----------|
| O       | 83,60   | 74,62     |
| Si      | 2,13    | 3,33      |
| Al      | 12,50   | 18,83     |
| Na      | 1,35    | 1,73      |
| Mg      | 0,07    | 0,09      |
| Ca      | 0,01    | 0,03      |
| Fe      | 0,00    | 0,00      |
| Cl      | 0,12    | 0,23      |
| Zr      | 0,22    | 1,14      |

Çizelge 5.2’den iki kez alumina emdirilmiş yapı yüzeyinde kütlece Al/Si oranı 5,65 olarak bulunmuştur. Yüzeydeki Al/Si oranının bir kez alumina emdirilmiş desteğe göre 10 kattan fazla arttığı görülmektedir. İki kez alumina emdirilmiş desteğin kesit fotoğrafları Resim 5.6’da gösterilmiştir.



Resim 5.6. İki kez alumina emdirilmiş desteğin kesit SEM fotoğrafları (a)X35  
(b)X200

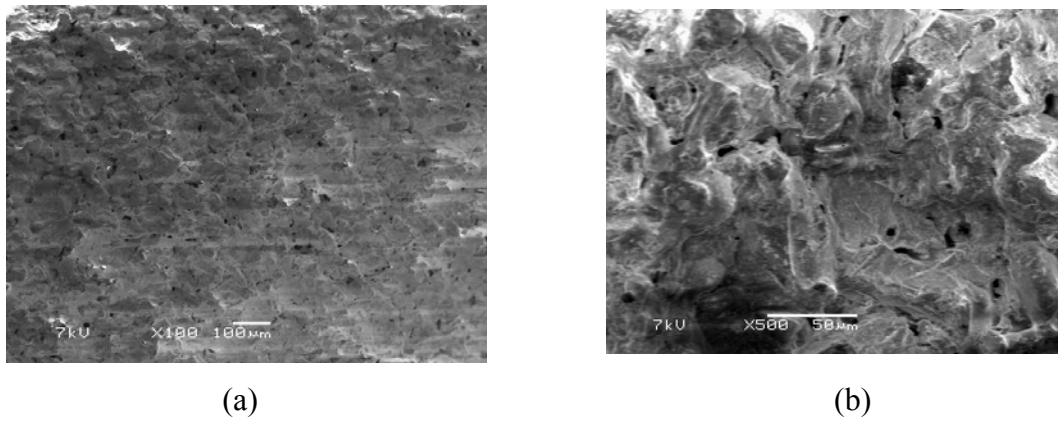
Resim 5.6’ dan alumina ile modifikasyon sonucu yapı değişiminin olduğu bölge yaklaşık 50  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Yapı değişiminin olduğu kalınlık bir kez alumina emdirilmiş destekte de 50  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. EDS analizlerinden elde edilen Al ve Si dağılımını gösteren spektrumlar Resim 5.7’ de verilmiştir.



Resim 5.7. İki kez alumina emdirilmiş destek kesitinde Si ve Al spektrumları

Resim 5.7, SEM fotoğraflarını doğrular nitelikte alüminanın ikinci emdirmeye de desteğin yüzeyinden diplerine kadar inmediğini, yüzeydeki tabakanın daha sıkılaştığını göstermektedir.

Destek gözenek yapısı modifiye edildikten sonra aktifleştirilmiştir. Gözenek yapısı modifiye edilen aktifleştirilmiş desteğin yüzey SEM fotoğrafları Resim 5.8’ de verilmiştir.



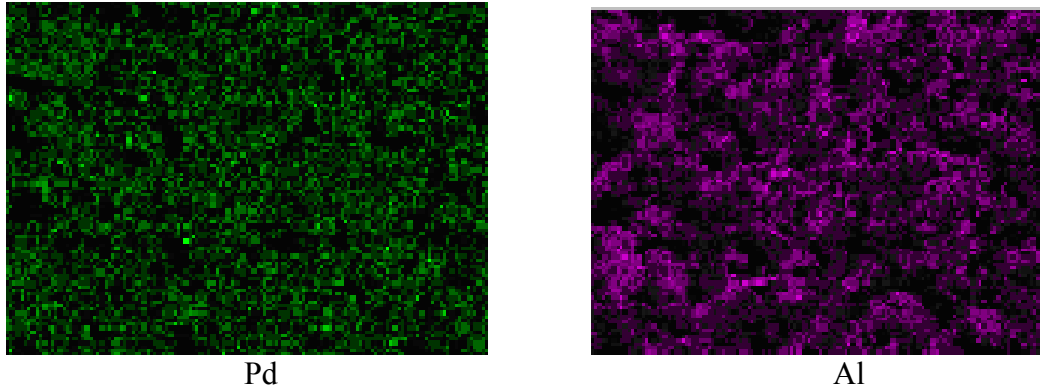
Resim 5.8. Aktifleştirilmiş desteğin yüzey SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X500

Aktifleştirilmiş desteğin EDS analizleri ile belirlenen yüzey bileşimi Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Aktifleştirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizleri)

| Bileşen | Mol (%) | Kütle (%) |
|---------|---------|-----------|
| O       | 80,38   | 66,45     |
| Si      | 5,96    | 8,64      |
| Al      | 9,04    | 12,60     |
| Na      | 1,89    | 2,25      |
| Mg      | 0,34    | 0,43      |
| Ca      | 0,43    | 0,88      |
| Fe      | 0,00    | 0,00      |
| Cl      | 0,48    | 0,90      |
| Zr      | 0,35    | 1,65      |
| Pd      | 1,13    | 6,20      |

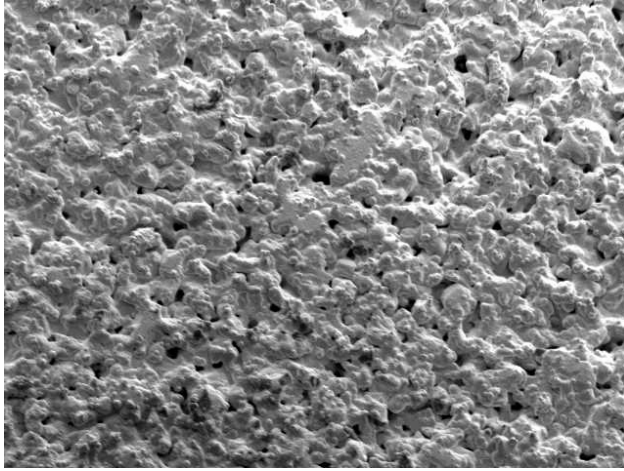
Gözenek yapısı modifiye edilen aktifleştirilmiş desteğin yüzeyinde Pd ve Al metallerinin dağılımı EDS cihazında haritalandırma yapılarak belirlenmiştir. Elde edilen haritalandırma sonuçları Resim 5.9’da görülmektedir.



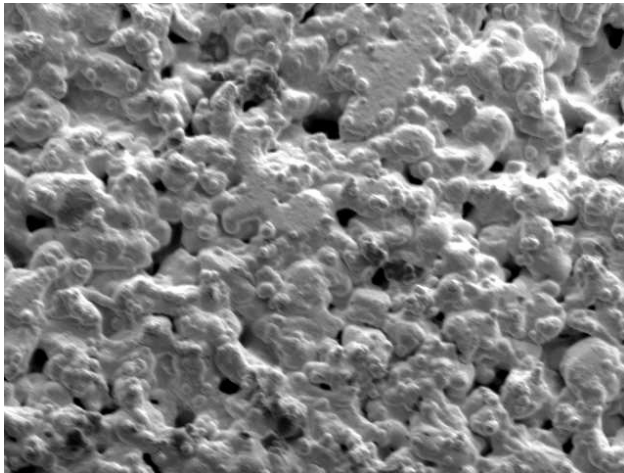
Resim 5.9. Aktifleştirilmiş destek yüzeyinde Pd ve Al metallerinin dağılımını gösteren haritalandırma (EDS)

Resim 5.9’dan Pd metalinin yüzeyde homojen dağıldığı görülmektedir. Kaplama yöntemi olarak seçilen ELP tekniği daha önceden de vurgulandığı gibi otokatalitik bir reaksiyona göre yürümektedir. Aktifleştirme basamağında ne kadar homojen bir dağılım sağlanırsa bundan sonraki basamaklarda reaksiyon bu taneler etrafında gerçekleşeceğinden daha sıkı ve ince bir kaplama gerçekleştirmek mümkün olmaktadır.

Aktifleştirme basamağından sonra daha önce belirtilen banyo bileşimi ve şartlarında hazırlanan kaplama banyosunda 2 saat süresince kaplama çalışması gerçekleştirilmiştir. Birinci kaplama sonrası oluşan kompozit yapının yüzey fotoğrafları Resim 5.10’da verilmiştir.

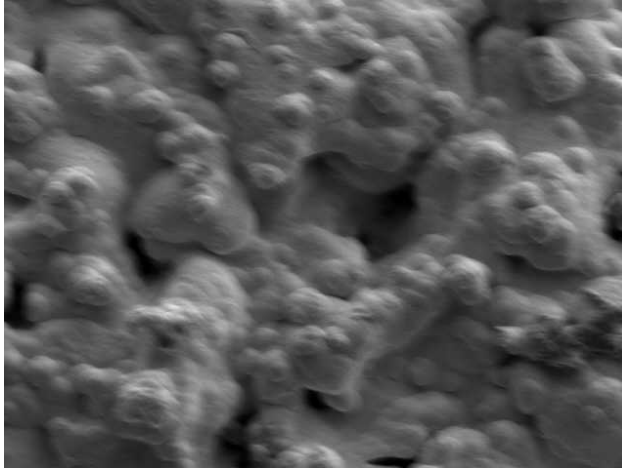


(a)



(b)

Resim 5.10. Birinci kaplama sonrası yüzey SEM fotoğrafları (a)X100 (b) X200  
(c) X500



(c)

Resim 5.10. (Devam) Birinci kaplama sonrası yüzey SEM fotoğrafları (a)X100  
(b) X200 (c) X500

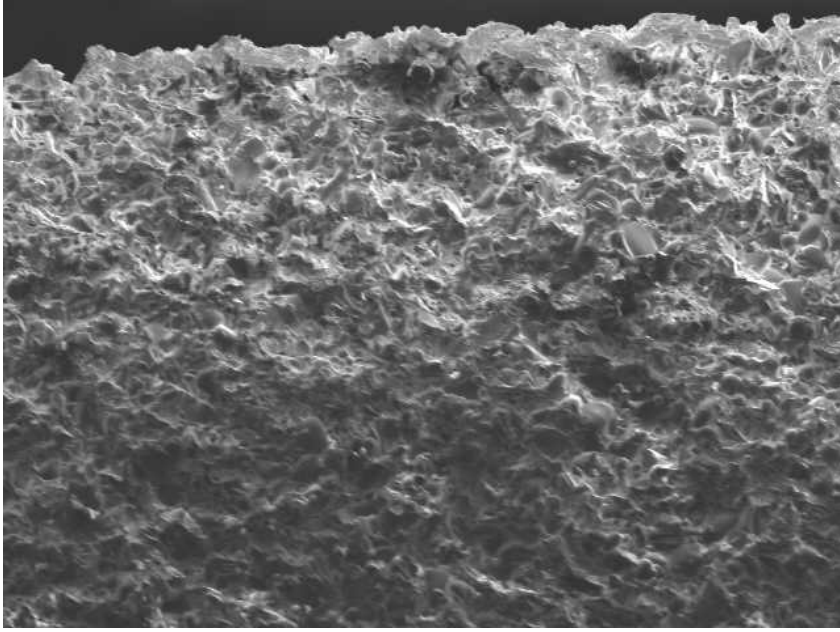
Birinci kaplama sonrası kompozit yapının yüzey bileşimi Çizelge 5.4’ de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Birinci kaplama sonrası yüzey bileşimi (EDS analizleri)

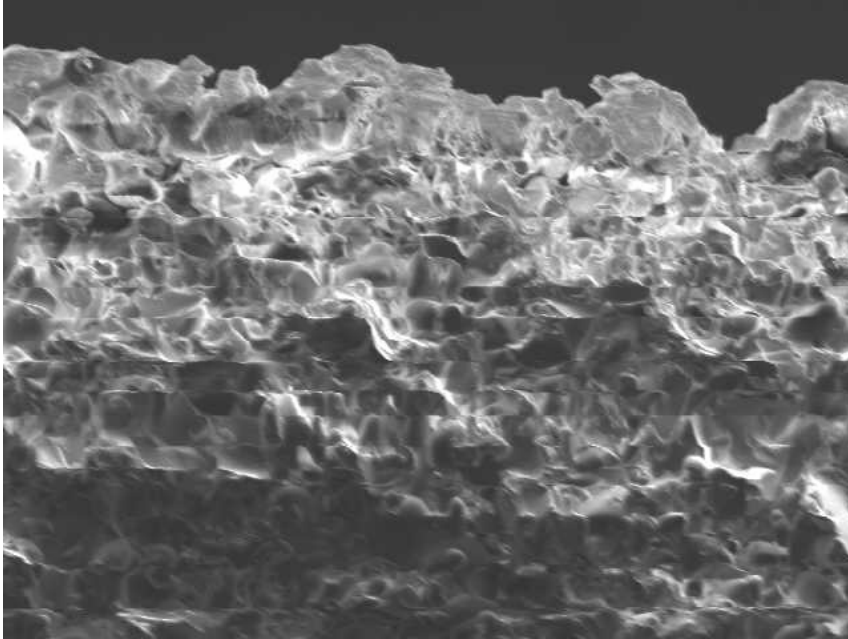
| Bileşen | Mol(%) | Kütle(%) |
|---------|--------|----------|
| O       | 0,00   | 0,00     |
| Si      | 4,73   | 1,35     |
| Al      | 0,61   | 0,17     |
| Na      | 3,19   | 0,74     |
| Mg      | 0,43   | 0,11     |
| Ca      | 0,00   | 0,00     |
| Fe      | 0,26   | 0,15     |
| Cl      | 0,00   | 0,00     |
| Zr      | 2,67   | 2,46     |
| Pd      | 88,11  | 95,02    |

Pd, Si ve Al dışındaki bileşenler çıkarılıp yüzey bileşimi tekrar hesaplandığında % 98,43 Pd, % 1,39 Si, % 0,18 Al olarak bulunmuştur. Bu sonuç SEM fotoğraflarını doğrular nitelikte birinci kaplama olmasına rağmen yüzeyde önemli bir Pd birikimi olduğunu göstermektedir.

Birinci kaplama sonrası kesit SEM fotoğrafları Resim 5.11’de verilmiştir.



(a)

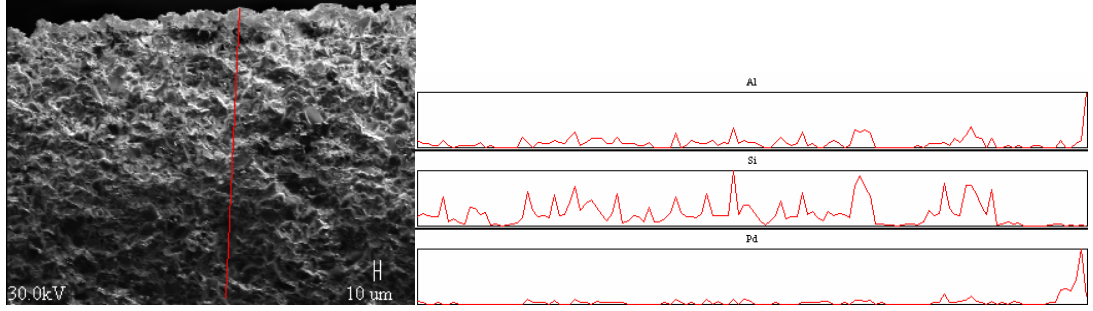


(b)

Resim 5.11. Birinci kaplama sonrası kesitin SEM fotoğrafları (a)X100  
(b)X200

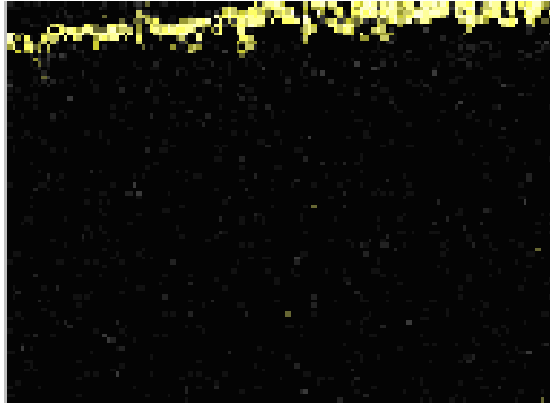
Kesit fotoğrafından kompozit yapının üç farklı tabakaya sahip olduğu gözlenmektedir. İlk tabakanın Pd'ca zengin, ikinci tabakanın aluminaca zengin olduğu ve en alt tabakanın ise desteği gösterdiği düşünülmektedir.

Resim 5.12’de belirtilen çizgi boyunca Al, Si ve Pd elementlerine ait spektrumlar verilmiştir.



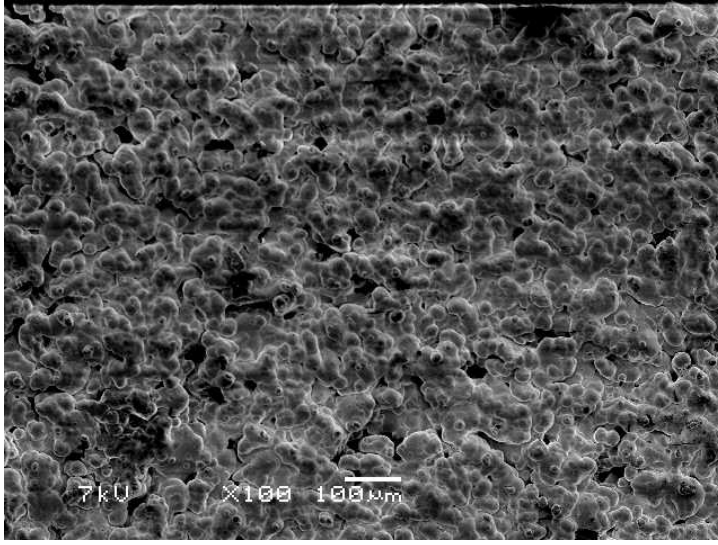
Resim 5.12. Birinci kaplama sonrası kesitte Al, Si ve Pd spektrumları

Resim 5.12’den sıkı tabaka içinde Al olduğu, yani sıkı tabakanın saf Pd olmayıp Al içerdiği gözlenmektedir. Birinci kaplama sonrası kalınlık SEM fotoğrafından 35 µm olarak belirlenmiştir. Birinci kaplama sonucunda elde edilen kompozit yapının kesitinde Pd metalinin dağılımı gösteren haritalandırma sonucu Resim 5.13’de gösterilmiştir.

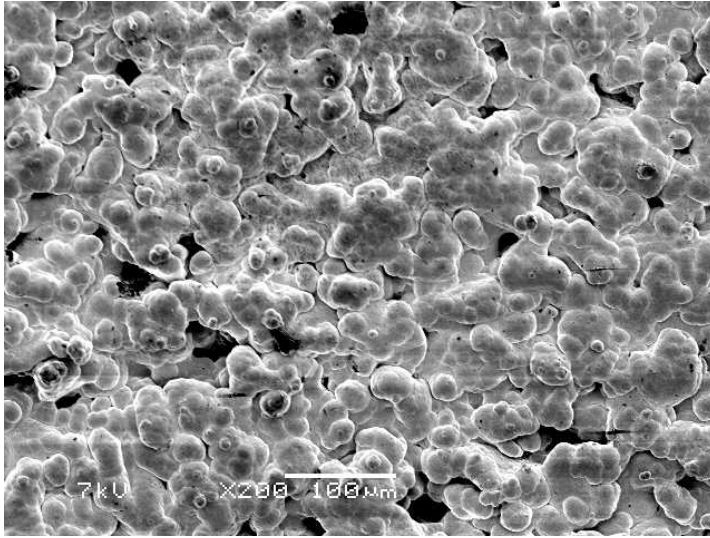


Resim 5.13. Birinci kaplama sonrası kesitte Pd metalinin dağılımını gösteren haritalandırma

Birinci kaplama işlemi sonucu elde edilen kaplama üzerinde aynı şatlarda ikinci kez kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci kaplama sonrası yüzeyin SEM fotoğrafları Resim 5.14’de verilmiştir.

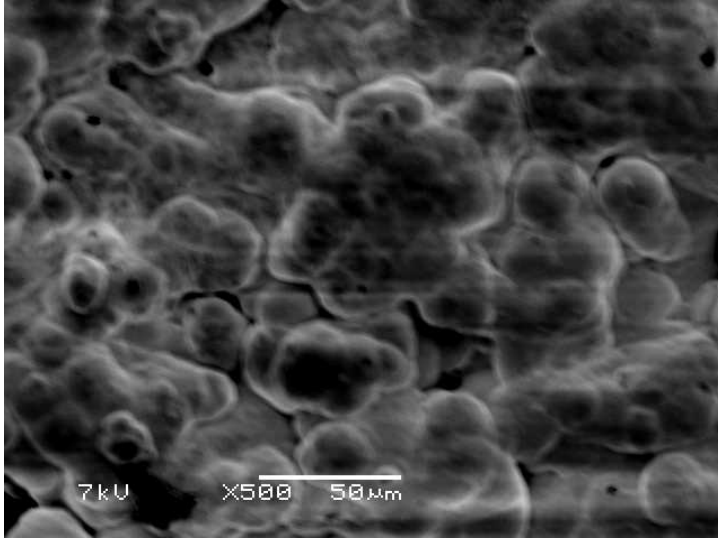


(a)



(b)

Resim 5.14. İkinci kaplamadan sonra yüzeyinin SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X200 (c)X500



(c)

Resim 5.14. (Devam) İkinci kaplamadan sonra yüzeyinin SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X200 (c)X500

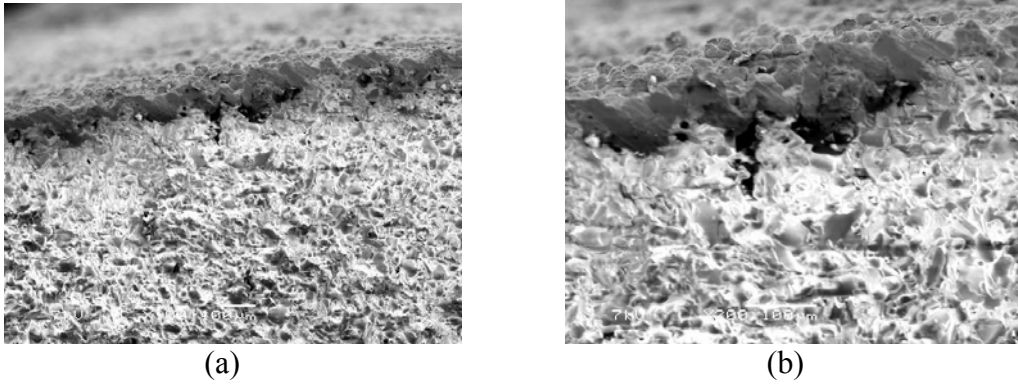
İlk kaplamaya ait yüzey SEM fotoğraflarının görüldüğü Resim 5.11 ile Resim 5.14 de yer alan aynı büyütmelerdeki fotoğraflar karşılaştırıldığında yapının daha sıkılaştığı görülebilmektedir. İkinci kaplama sonrası yüzeyin bileşimi Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. İkinci kaplama sonrası yüzey bileşimi (EDS Analizleri)

| Bileşen | Mol (%) | Kütle (%) |
|---------|---------|-----------|
| O       | 0,00    | 0,00      |
| Si      | 2,45    | 0,74      |
| Al      | 1,23    | 0,36      |
| Na      | 10,36   | 2,55      |
| Mg      | 0,66    | 0,17      |
| Ca      | 0,12    | 0,05      |
| Fe      | 0,10    | 0,06      |
| Cl      | 0,00    | 0,00      |
| Zr      | 5,21    | 5,09      |
| Pd      | 79,87   | 90,98     |

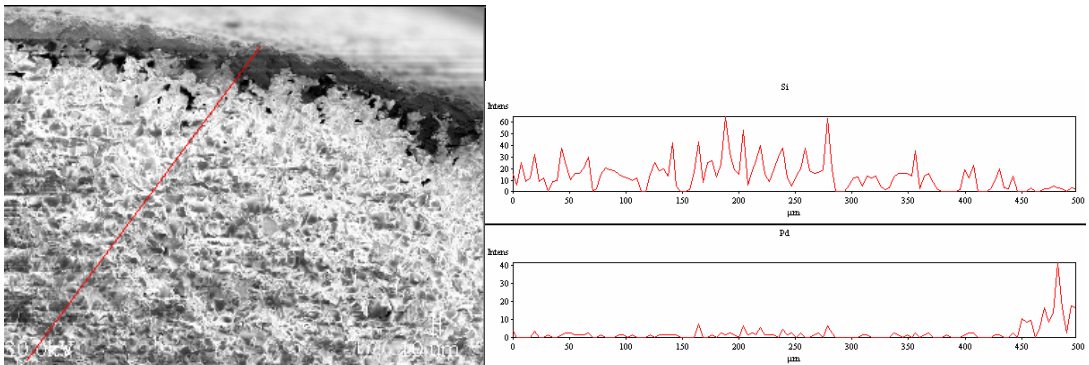
Pd, Si ve Al dışındaki bileşenler çıkarılıp yüzey bileşimi hesaplandığında % 98,81 Pd, % 0,80 Si, % 0,39 Al olarak bulunmuştur.

İkinci kaplama sonrası kesite ait SEM fotoğrafları Resim 5.15’de gösterilmiştir.



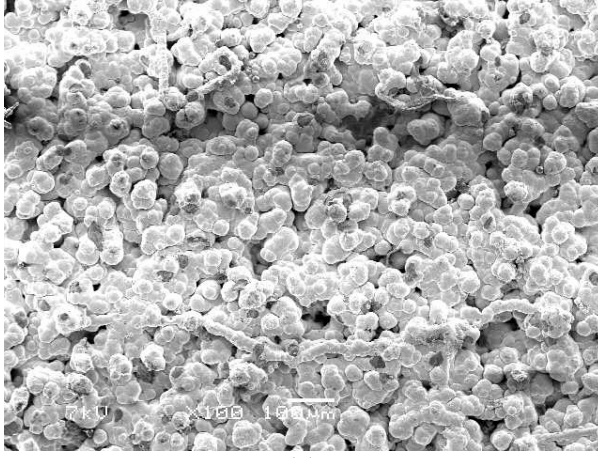
Resim 5.15. İkinci kaplama sonrası kesitin SEM fotoğrafları (a) X100 (b) X200

Bu şekilden ikinci kaplama sonrası film tabaka kalınlığı yaklaşık 60  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Resim 5.16’da görülen çizgi boyunca kesitte Pd ve Si spektrumları gösterilmiştir.

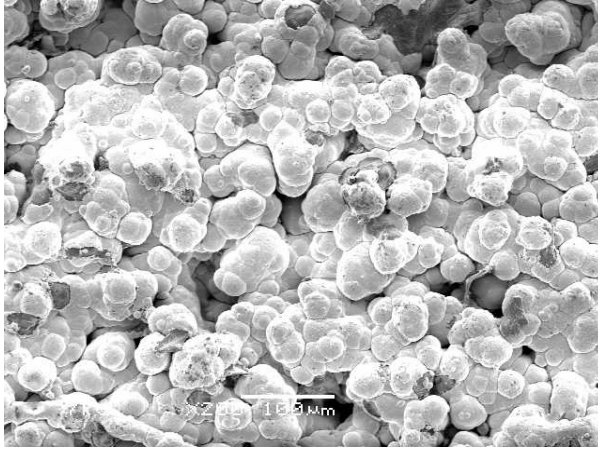


Resim 5.16. İkinci kaplama sonrası kesitte Si ve Pd spektrumları

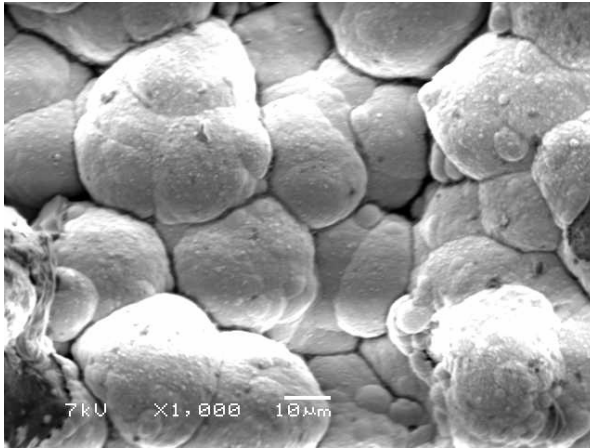
Üçüncü ve dördüncü kaplamalar diğer kaplamalarla aynı kompozisyon ve şartlarda gerçekleştirilmiş; ancak bu kaplamalarda banyo yükleme miktarı 0,11  $\text{ml}/\text{mm}^2$  olarak düşük tutulmuştur (Bu değer ilk iki kaplamada 0,20  $\text{ml}/\text{mm}^2$ ’dir). Dördüncü kaplama sonrası kompozit yapının yüzey SEM fotoğrafları Resim 5.17’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

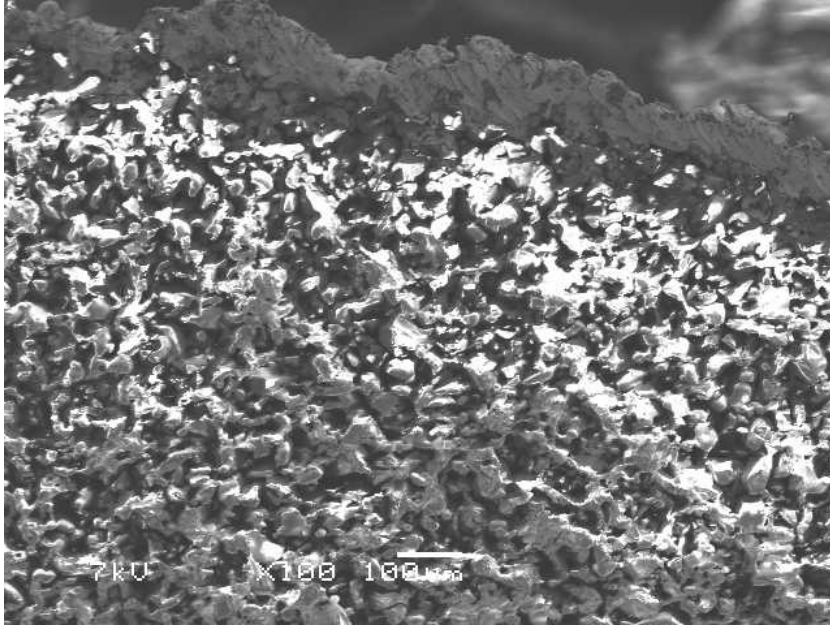
Resim 5.17. Dördüncü kaplama sonrası yüzey SEM fotoğrafları (a) X100 (b) X200 (c) X1000

İkinci kaplama sonrasında yüzeyin sıkı bir palladyum tabakası ile örtüldüğü görülmüştü. Resim 5.17'den bu tabaka üzerine yüklenen yeni bir tabakanın oluşmaya başladığı sonucu çıkarılmıştır. Dördüncü kaplama sonrası yüzeyin bileşimi Çizelge 5.6' da verilmiştir.

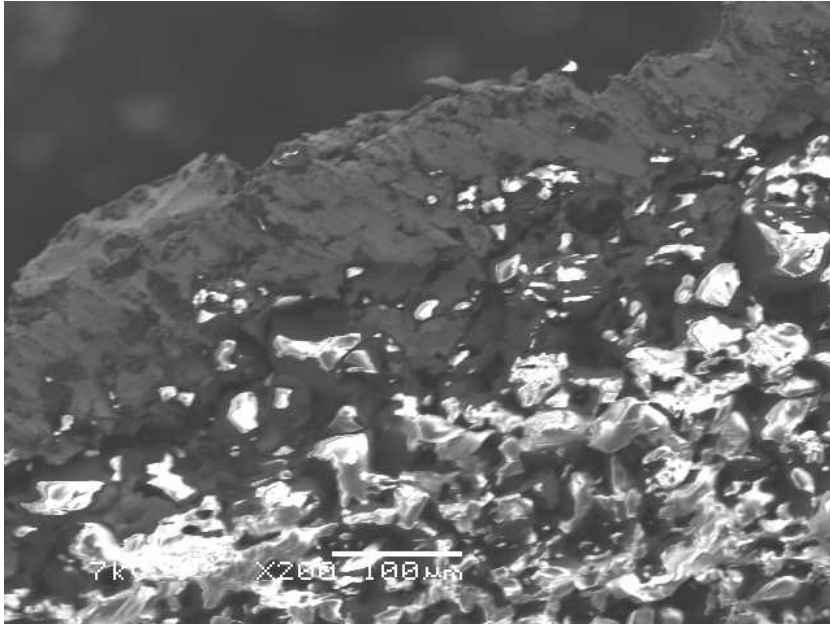
Çizelge 5.6. Dördüncü kaplama sonrası yüzey bileşimi (EDS Analizleri)

| Bileşen | Mol(%) | Kütle(%) |
|---------|--------|----------|
| O       | 11,00  | 2,31     |
| Si      | 3,62   | 1,33     |
| Al      | 1,25   | 0,44     |
| Na      | 17,72  | 5,35     |
| Mg      | 0,93   | 0,29     |
| Ca      | 0,16   | 0,08     |
| Fe      | 0,10   | 0,09     |
| Cl      | 0,00   | 0,00     |
| Zr      | 5,30   | 6,35     |
| Pd      | 59,92  | 83,76    |

Pd, Si ve Al dışındaki bileşenler çıkarılıp yüzey bileşimi hesaplandığında %97,93 Pd, %1,56 Si, % 0,51 Al olarak bulunmuştur. Dördüncü kaplama sonrası kesit SEM fotoğrafları Resim 5.18'de gösterilmiştir.



(a)

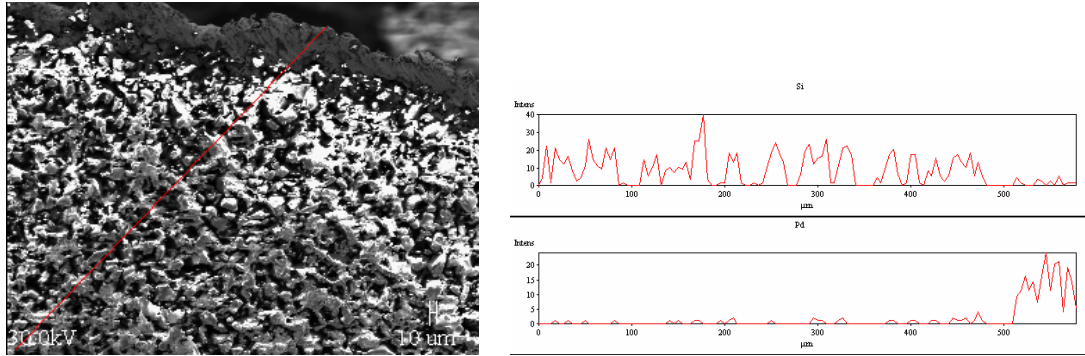


(b)

Resim 5.18. Dördüncü kaplama sonrası kesitinin SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X200

Dördüncü kaplama sonrası destek üzerindeki sıkı tabaka kalınlığı SEM fotoğraflarından yaklaşık 100 $\mu$ m olarak belirlenmiştir. Resim 5.18'den ayrıca kaplamanın desteğe bağımlılığının da çok iyi olduğu görülmektedir. Dördüncü

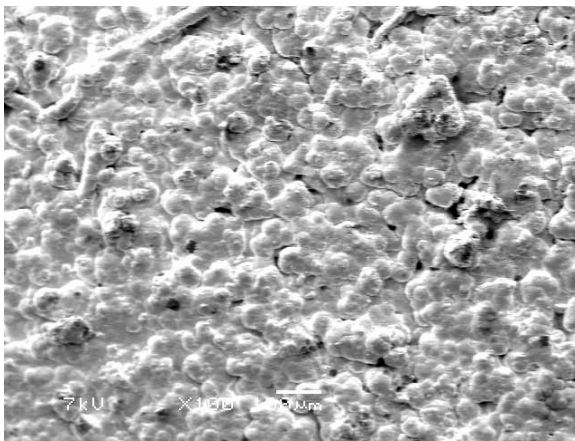
kaplama sonrası kesitte Pd ve Si elementleri için elde edilen spektrumlar Resim 5.19’da gösterilmiştir.



Resim 5.19. Dördüncü kaplama sonrası kesitte Pd ve Si spektrumları

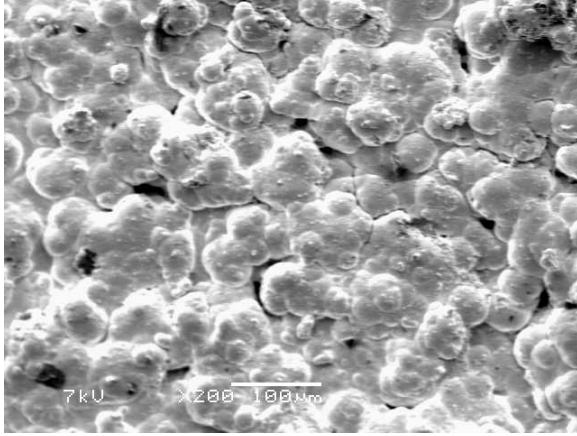
Dördüncü kaplama sonrası Pd’ un yoğun pikler verdiği bölgede Si piklerinin şiddetlerinin azaldığı görülmektedir.

Beşinci ve altıncı kaplamalar (yükleme miktarı  $0,20 \text{ ml/mm}^2$ ’ ye yükseltilmiş) vakum altında gerçekleştirilmiştir. Altıncı kaplama sonrası kompozit yapının yüzey fotoğrafları Resim 5.20’de verilmiştir.

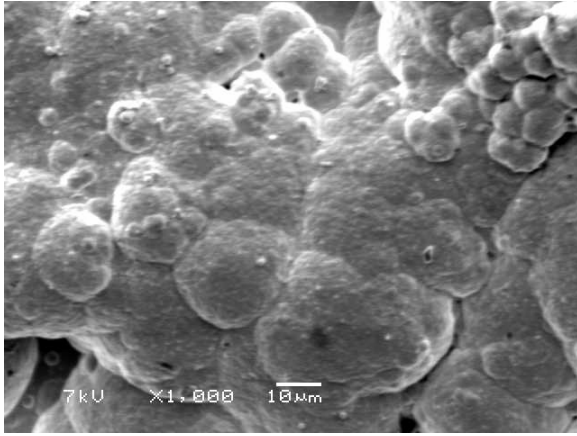


(a)

Resim 5.20. Altıncı kaplama sonrası yüzey SEM fotoğrafları (a)X100 (b)X200 (c) X1000



(b)



(c)

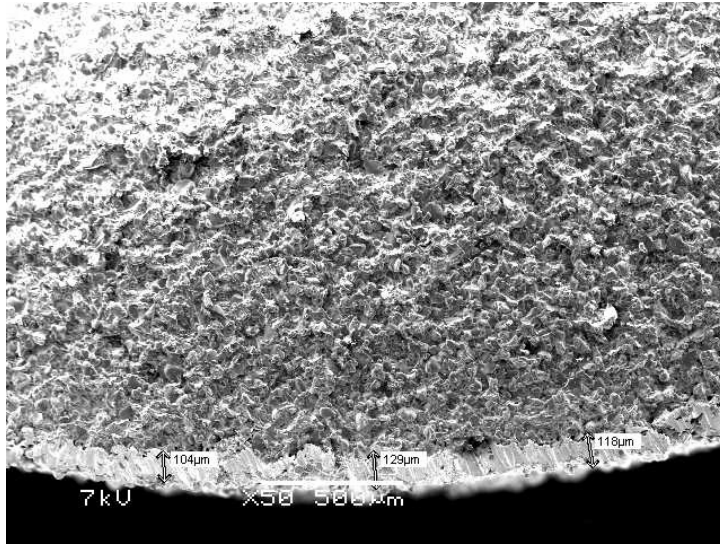
Resim 5.20. (Devam) Altıncı kaplama sonrası yüzey SEM fotoğrafları (a)X100  
(b)X200 (c) X1000

Dördüncü kaplamada görülen tanelerin bu kaplamada birleştiği, tamamen birbirine kaynadığı görülmektedir. Altıncı kaplama sonrası EDS analizleri ile belirlenen yüzey bileşimi Çizelge 5.7 'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Altıncı kaplama sonrası yüzey bileşimi (EDS Analizleri)

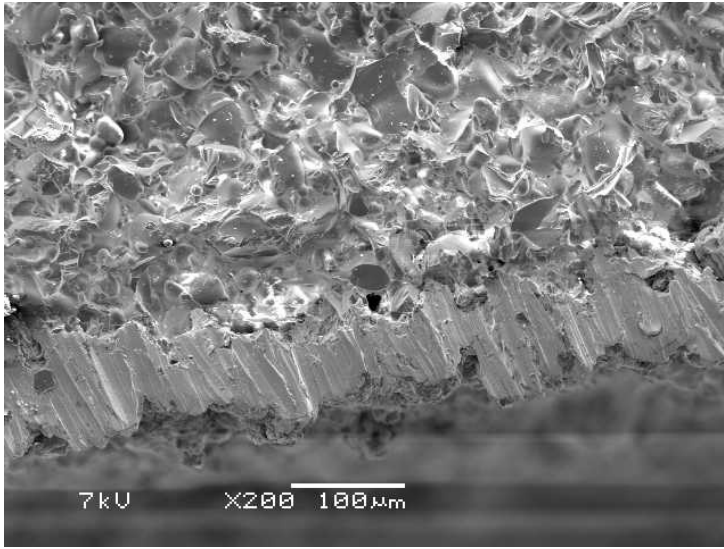
| Bileşen | Mol(%) | Kütle(%) |
|---------|--------|----------|
| O       | 0,00   | 0,00     |
| Si      | 4,10   | 1,22     |
| Al      | 0,57   | 0,17     |
| Na      | 7,66   | 1,88     |
| Mg      | 0,84   | 0,22     |
| Ca      | 0,97   | 0,42     |
| Fe      | 0,39   | 0,23     |
| Cl      | 0,00   | 0,00     |
| Zr      | 6,84   | 6,65     |
| Pd      | 78,63  | 89,21    |

Pd, Si ve Al dışındaki bileşenler çıkarılıp yüzey bileşimleri hesaplandığında % 98,47 Pd, % 1,35 Si, % 0,18 Al olarak bulunmuştur. Altıncı kaplama sonrası kesitin SEM fotoğrafları Resim 5.21’ de verilmiştir.



(a)

Resim 5.21. Altıncı kaplama sonrası kesitin SEM fotoğrafları (a)X50  
(b) X200

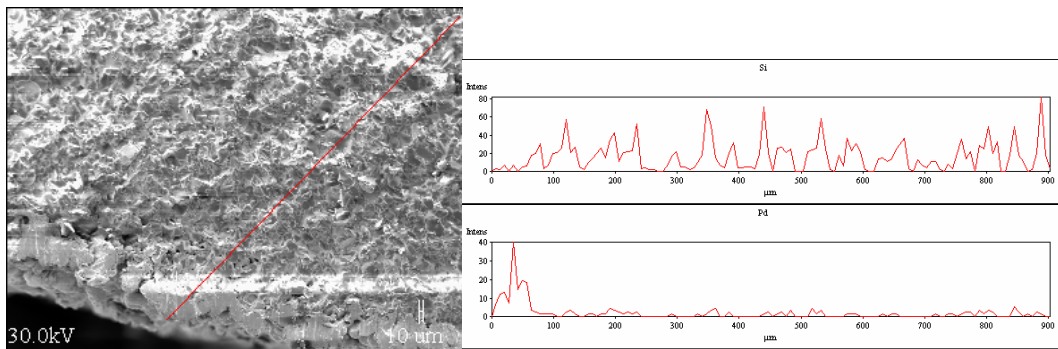


(b)

Resim 5.21. (Devam)Altıncı kaplama sonrası kesitin SEM fotoğrafları (a)X50  
(b) X200

Resim 5.21'den altıncı kaplama sonrası kaplama kalınlığının yaklaşık 130  $\mu\text{m}$  olduğu belirlenmiştir.

Altıncı kaplama kesitinde Pd ve Si elementlerine ait spektrumlar çizilen hat boyunca Resim 5.22'de gösterilmiştir.



Resim 5.22. Altıncı kaplama sonrası kesitte Pd ve Si spektrumları

Resim 5.22'den SEM fotoğraflarını doğrular nitelikte Pd kaplamanın yüzeyden 100 $\mu\text{m}$  derinliğe kadar yoğun olduğu görülmektedir. Yüzeyden diptere inildikçe Pd pikleri yanında Si pikleri de görülürken yüzeyde sadece Pd pikleri görülmektedir.

### Kütle kazanımına dayanan analizler

Her bir kaplama basamağından sonra kompozit yapıların 5 dijital hasas bir terazide kütle ölçümü yapılmıştır. Her bir kaplamada biriken Pd kütlesi aşağıdaki diferansiyel kütle kazanımı eşitliğine göre belirlenmiştir.

$$\text{Diferansiyel Kütle Kazanımı} = (WG_i - WG_{(i-1)})/A$$

$WG_i$  : i. Kaplama basamağı için destek+kaplanmış Pd kütlesi

$WG_{(i-1)}$  : (i-1). Kaplama basamağı için destek+kaplanmış Pd kütlesi

$A$  : Yüzey alanı

Kaplamalara ait diferansiyel kütle kazanım değerleri Çizelge 5.8' de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Kaplama basamaklarında belirlenen diferansiyel kütle kazanımları

| Kaplama No | Diferansiyel Kütle Kazanımı<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) |
|------------|------------------------------------------------------|
| 1          | 10,33                                                |
| 2          | 9,41                                                 |
| 3          | 7,84                                                 |
| 4          | 8,12                                                 |
| 5          | 8,00                                                 |
| 6          | 4,39                                                 |

Çizelge 5.8' den diferansiyel kütle kazanımının en yüksek değerinin ilk kaplamada, en düşük değerinin de son kaplamada olduğu görülmektedir. ELP tekniğinde, destek üzerinde membran tabakasının oluşumu tek bir kaplama basamağı ile başılamamaktadır. Aynı destek üzerinde birden fazla kaplama işleminin yürütülmesi gerekmektedir. Diferansiyel kütle kazanımı, yeni kaplama banyolarında tekrar edilen kaplama çalışmalarında yüklenen Pd miktarını göstermektedir. ELP tekniği uygulamalarında, kaplama işlemlerinde kullanılan Pd tuzlarının maliyeti önemli bir problemdir. Bu kaplama çalışmalarını daha ekonomik yapabilmek için düşük diferansiyel kütle kazanım değerine sahip kaplama basamakların operasyon

şartlarında (kaplama banyosu bileşimi, sıcaklık) bazı modifikasyonlar yapılarak iyileştirmeler yapılabilir.

#### Uygulanan işlemler ile destek gözenek çap dağılımının değişimi

Şekil 5.1a ve Şekil 5.1b’de sırasıyla destek ve iki kez alumina emdirilerek modifiye edilmiş destek için gözenek çap dağılım eğrileri görülmektedir. Gözenek çap dağılım eğrilerinin oluşturulmasında fizisorpsiyon ve civa porozimetresi sonuçları birlikte değerlendirilmiştir (Bu bölümdeki tüm grafiklerde ince çizgi fizisorpsiyon verilerini, kalın çizgi civa porozimetresi verilerini göstermektedir). IUPAC sınıflandırmasına göre gözenek çap aralığının 2nm ve 50nm arasında olduğu bölge mezogözeneklilik, 50nm üzeri ise makrogözeneklilik bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Mezogözeneklilik bölgesindeki dağılım için fizisorpsiyon cihazı verileri ile BJH yöntemine göre oluşturulan veriler kullanılmıştır. Yürütülen fizisorpsiyon analizlerinde histerisisler olduğu gözlenmiştir. Bu histerisisler her iki ucu açık silindirik gözeneklerin yapıda olduğunu göstermektedir (Tip-A). Adsorpsiyon süresince gözenek içerisinde molar serbest enerji değişimi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

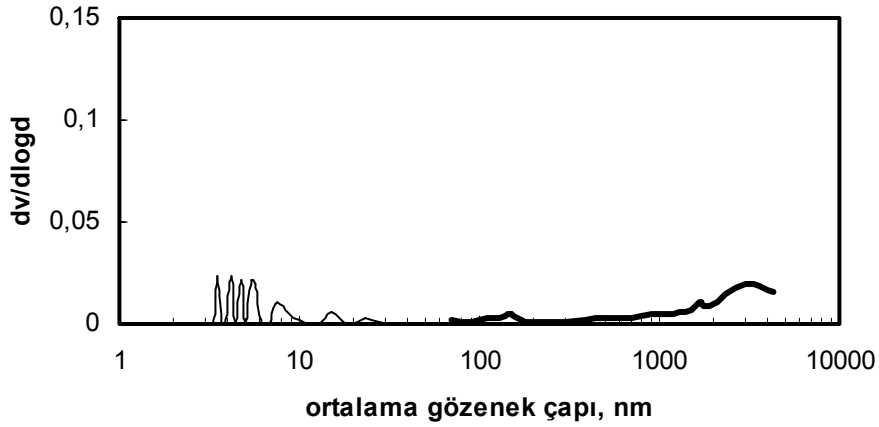
$$\Delta G_{ads}=RT(\ln P_{ads}-\ln P_0)$$

Adsorbantın desorpsiyon işlemi ile serbest enerji değişimi ise,

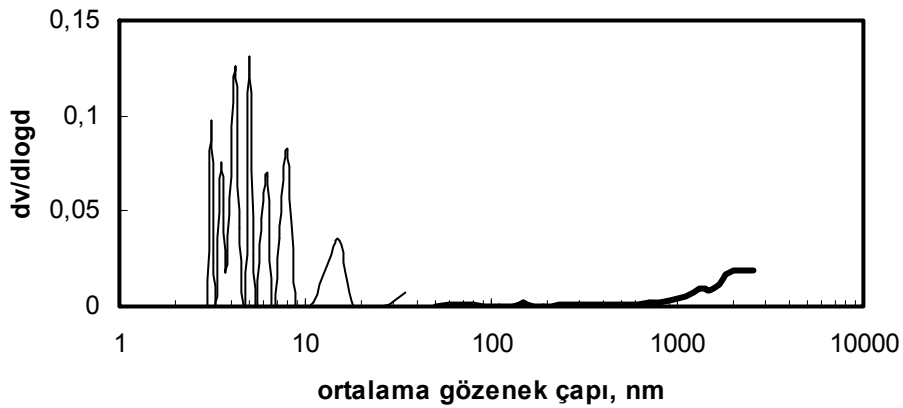
$$\Delta G_{des}=RT(\ln P_{des}-\ln P_0) \text{ şeklindedir.}$$

$P_{des} < P_{ads}$  olduğu için  $\Delta G_{des} < \Delta G_{ads}$  olacaktır. Bağıl basıncın desorpsiyon değeri daha kararlı adsorbant şartlarını sağladığından desorpsiyon izotermi güvenli olarak gözenek boyut analizleri için kullanılabilir [Lowell ve Shields, 1991]. Bu nedenle fizisorpsiyon analizleriyle gözenek çap dağılım eğrisi belirlenirken desorpsiyon verilerinden yararlanılmıştır (Ek-5). Makrogözeneklilik içinde ise civa porozimetresi verilerinden yararlanılmıştır (Ek-6). Şekil 5.1 ve Şekil 5.2

incelendiğinde mezogözeneklilik ve makrogözeneklilik için farklı cihazlarda yürütülen analizlerin birbiri ile uyumu görülmektedir.



(a)

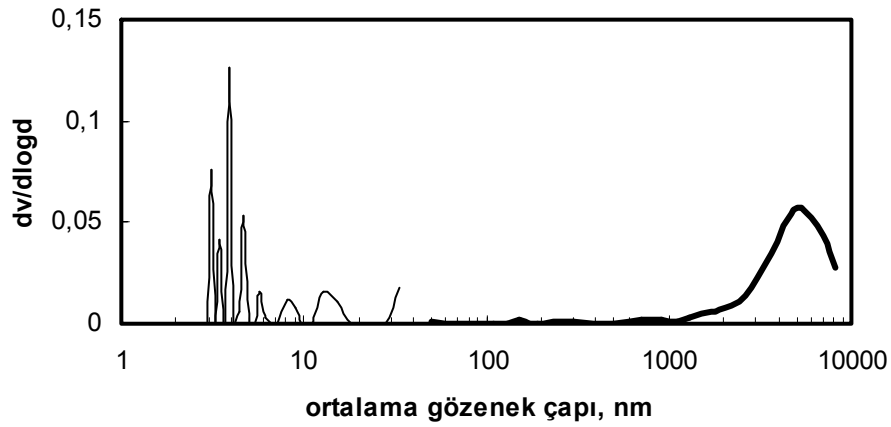


(b)

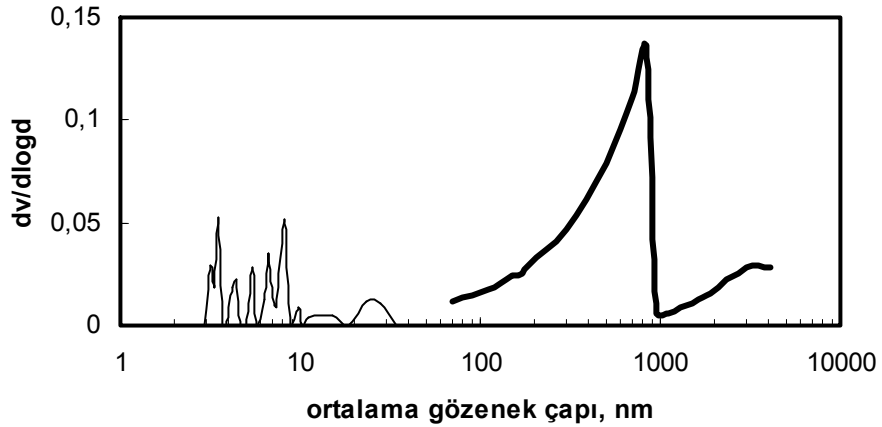
Şekil 5.1. Gözenek çap dağılım eğrileri (a) Destek (b) İki kez Alumina ile modifiye edilmiş destek

Şekil 5.1 incelendiğinde gözenek çap aralığının 3-10nm arasında görülen dağılım pik şiddetlerinin modifikasyon işleminden sonra arttığı görülmektedir. Bu sonuç modifikasyondan sonra büyük gözeneklerin bir kısmının küçülerek bu çap aralığında gözenekler oluşturduğunu göstermektedir. Modifikasyon işleminden sonra, 10nm-20nm arasında görülen dağılım eğrisinin genişlediği, destekte 400nm civarında

görülen dağılım eğrisinin uç kısımlarındaki bölgenin modifikasyondan sonra kapandığı görülmektedir. Şekil 5.2’ de alumina ile modifikasyonu yapılmış destek üzerinde yürütülen ikinci, dördüncü ve altıncı kaplama sonrası gözenek çap dağılım eğrileri görülmektedir.

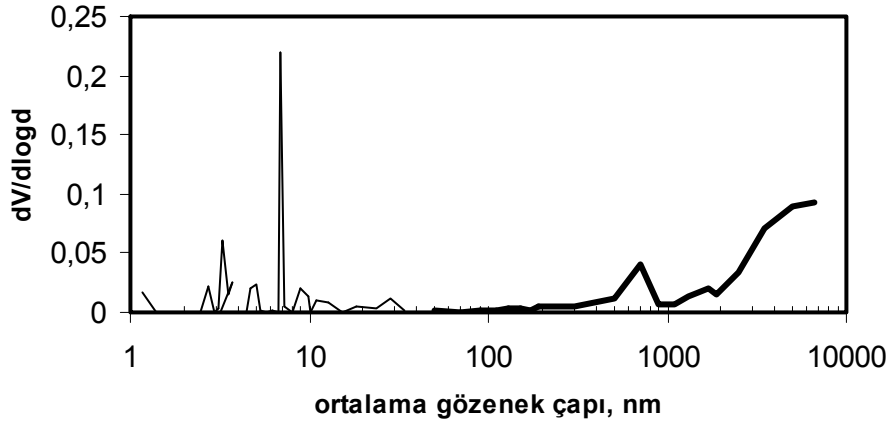


(a)



(b)

Şekil 5.2. Gözenek çap dağılım eğrileri (a) İkinci kaplama sonrası  
(b) Dördüncü kaplama sonrası (c) Altıncı kaplama sonrası



(c)

Şekil 5.2. (Devam) Gözenek çap dağılım eğrileri (a) İkinci kaplama sonrası (b)Dördüncü kaplama sonrası (c) Altıncı kaplama sonrası

Şekil 5.2a'da 100-1000nm arasında gözenek çapı görülmemektedir. İkinci kaplama sonrası 4nm gözenek çap boyutuna sahip tanelerin değişmediği, diğerlerinin 3-20nm aralığında azaldığı gözlenmektedir. Dördüncü kaplama sonrası (Şekil 5.2b), mezogözeneklilik bölgesinde keskin bir azalış gözlenmekte ve 50-1000nm aralığında yeni bir dağılım eğrisinin oluştuğu görülmektedir. Altıncı kaplama sonrası (Şekil 5.2c) dördüncü kaplama sonrası oluşan eğrinin daralıp şiddetinin düştüğü ve 100-1000 nm aralığında bir dağılım eğrisinin oluştuğu görülmektedir. 3-10 nm arasında yan yana görülen piklerin altıncı kaplama sonrası azaldığı özellikle 7 nm ortalama çapa sahip gözeneklerin yapıda fazlalaştığı belirlenmiştir.

## 5.2. Akışkan Yataklı Reaktör Hidrodinamiğinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar

Akışkanlaşma yukarı taşınan gazın yarattığı kuvvet ile sürüklenen taneciklerin ağırlık kuvvetinin birbirine eşit olduğu durumda meydana gelir. Akışkanlaşmada minimum akışkanlaşma hızı en önemli hidrodinamik parametredir. Yürütülen çalışmaların bir kısmında minimum akışkanlaşma hızı değişik yatak sıcaklıklarında (17°C, 300°C) deneysel olarak belirlenmiştir. Teorik olarak Wen ve Yu tarafından küçük partiküller

için minimum akışkanlaşma hızı aşağıdaki korelasyon ile önerilmiştir (cgs birim sisteminde) [Wen ve Yu, 1966].

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{1650 \mu}$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} < 1000$$

Yürütülen deneysel çalışmalar yanında yukarıda verilen korelasyon da kullanılarak minimum akışkanlaşma hızı belirlenmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi belirtilen korelasyonun kullanılabilmesi için Archimedes (Ar) sayısının 1000'den küçük olması gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan katalizör özelliklerine göre Ar sayısı @17°C 155 olarak belirlenmiştir. Teorik olarak, değişik sıcaklıklarda belirlenen  $u_{mf}$  değerleri Çizelge 5.9' da görülmektedir. Hesaplama detayları Ek-8' de verilmiştir.

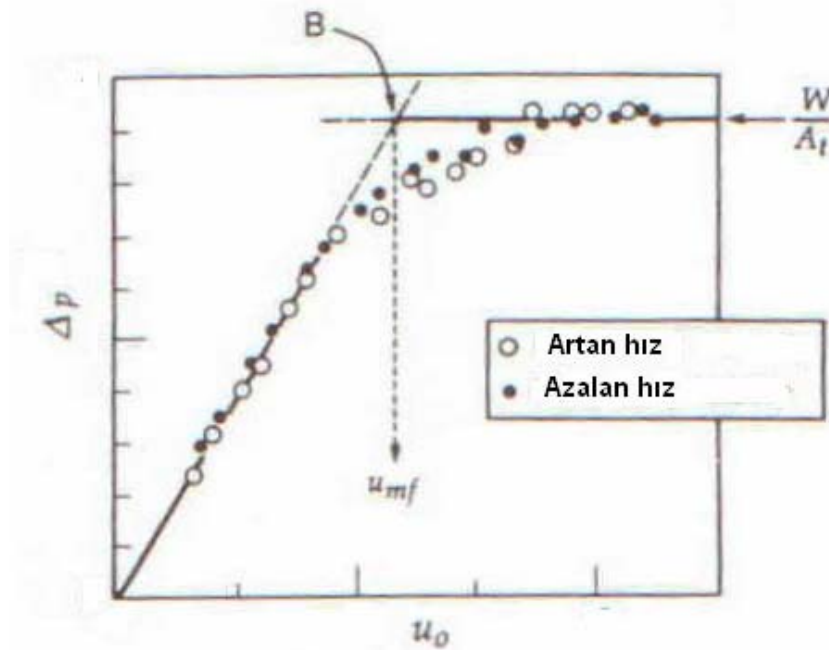
Çizelge 5.9. Teorik olarak değişik sıcaklıklarda belirlenen  $u_{mf}$  değerleri [Wen ve Yu, 1966]

| Sıcaklık (°C) | Minumum akışkanlaşma hızı<br>$u_{mf}$ (cm/s) |
|---------------|----------------------------------------------|
| 17            | 1,58                                         |
| 150           | 1,16                                         |
| 250           | 0,99                                         |
| 300           | 0,92                                         |
| 350           | 0,86                                         |
| 450           | 0,79                                         |

Minimum akışkanlaşma hızının sıcaklığa bağımlılığı akışkanın yoğunluğu ve viskozitesinin sıcaklığa bağımlılığından kaynaklanmaktadır. Knowlton (1990), sıcaklık ve basıncın hidrodinamik parametrelere etkisini incelemiştir. Sistem basıncının  $Ar < 1000$  olduğu durum için minimum akışkanlaşma hızını etkilemediğini göstermiştir. Çalışma şartlarımızda Ar sayısının 1000'den küçük olduğu tespit

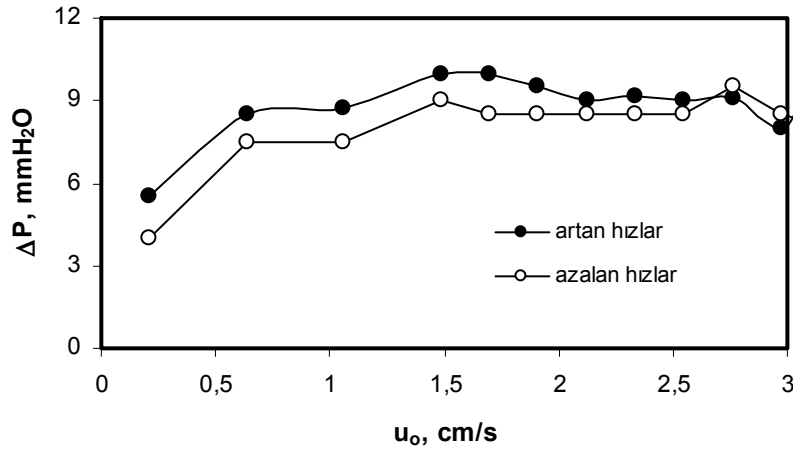
edildiğinden minimum akışkanlaşma hızı değerleri atmosferik basınçta yürütülmüştür. Reaktör çalışma basıncının 0,005 atm üzerinde tutulmuştur. Ancak incelenen literatür çalışmalarından atmosferik basınçta belirlenen minimum akışkanlaşma hızının basınç altındaki sistem içinde kullanılmasının hata getirmeyeceği görülmüştür.

Minimum akışkanlaşma hızını belirlemede deneysel gözlemler yetersiz olduğunda genellikle  $\Delta P-u_0$  diyagramları kullanılmaktadır [Daizo ve Octave, 1991] (Şekil 5.3).



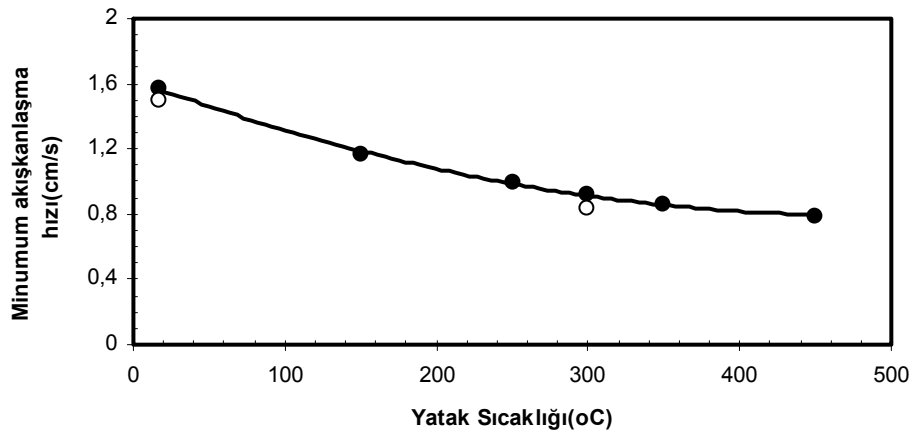
Şekil 5.3.  $\Delta P-u_0$  diyagramı [Daizo ve Octave, 1991]

Sabit yatak bölgesinde basınç düşüşü gaz hızı ile orantılıdır. Akış hızı arttıkça bir maksimum basınç düşüşüne ulaşılır, bu yatağın statik basıncından (katalizör ağırlık kuvveti ( $W$ ) / kolon kesit alanı ( $A_t$ )) yüksektir. Gaz hızında daha da artış, basınç düşüşünün yatağın statik basıncına düşmesini ve sabit kalmasını sağlamaktadır. Genel olarak minimum akışkanlaşma hızı sabit yatak bölgesindeki lineer doğru ve  $W/A_t$ 'yi simgeleyen yatay çizgi arasında kalmaktadır (Şekil 5.3). Bu esaslar göz önüne alınarak iki farklı sıcaklıkta deneysel olarak minimum akışkanlaşma hızı belirlenmiştir. 17°C'de yürütülen deneysel çalışmalar sonucu oluşturulan  $\Delta P-u_0$  diyagramı Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.4. Katalizör yatağı için ( $H/D=1$ ) basınç düşüşü değerlerinin boş kolon hızı ile değişimi ( $T=17^\circ\text{C}$ )

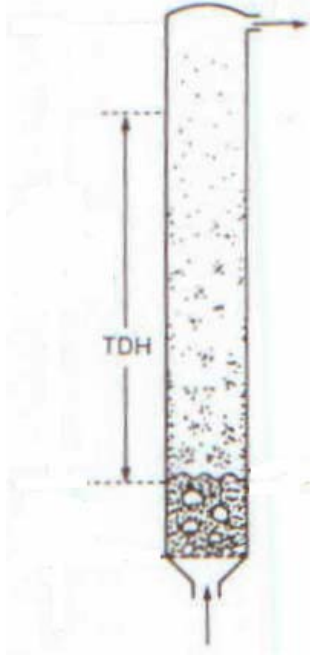
Şekil 5.4' den  $17^\circ\text{C}$ 'deki minimum akışkanlaşma hızının  $1,50 \text{ cm/s}$  olduğu görülmektedir. Teorik değer olarak da  $1,58 \text{ cm/s}$  belirlenmişti. Şekil 5.5' de teorik belirlenen minimum akışkanlaşma hızları ve deneysel belirlenenler birlikte görülmektedir.



Şekil 5.5. Teorik [Wen ve Yu, 1966] ve deneysel belirlenen minimum akışkanlaşma hızları

Akışkan yataklı reaktörlerin tasarımında ikinci önemli parametre serbest taşınım yüksekliğidir (TDH). TDH, hareketli yatak yüzeyinden itibaren katı konsantrasyonunun en düşük olduğu bölgeye kadar olan mesafe olarak

adlandırılabilir. TDH üzerinde tutulan reaktör uzunluklarında katı taşınımı beklenmemektedir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. Serbest taşınım yüksekliği (TDH)[Daizo ve Octave,1991]

Küçük tanecikli akışkan yataklarda, TDH belirlenmesinde iki metot önerilmektedir. Her iki metodun da küçük tanecikler için iyi sonuç verdiği gösterilmiştir [Daizo ve Octave,1991]. Belirtilen kaynakta vurgulanan iki metot aşağıda verilmiştir.

*I. Metot:* Zenz ve Weil (1958) tarafından 20-150  $\mu\text{m}$  tane boyutlarındaki katalizörler için geliştirilmiştir. Bu metotta kolon çapına (dt) karşılık TDH/dt değerleri değişik boş kolon hızlarında ( $u_o$ ) elde edilerek grafik oluşturulmuştur (Ek-8). Elde edilen bu grafik yardımı ile TDH değerleri belirlenmektedir [Zenz ve Weil, 1958].

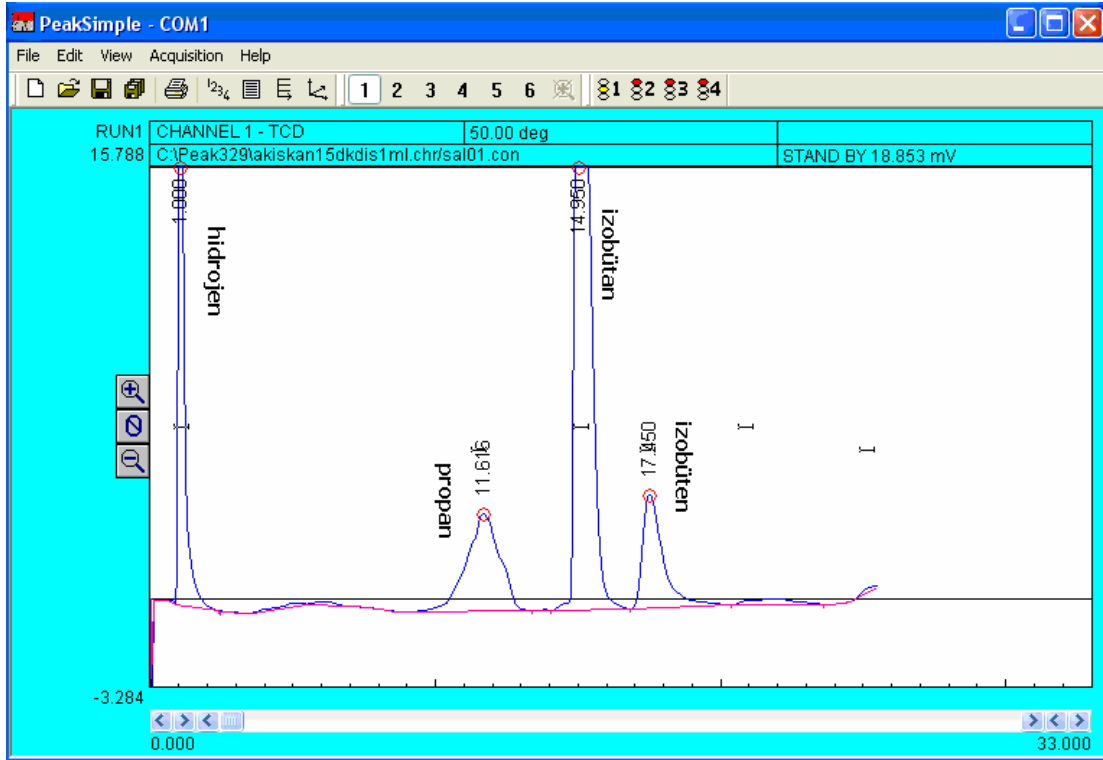
*II. Metot:* Fournal ve ark. tarafından boş kolon hızı  $u_o$  ve TDH arasında aşağıdaki bağıntı önerilmiştir [Fournal ve ark., 1973].

$$\frac{u_o^2}{g(TDH)} = 10^{-3}$$

Yürüttüğümüz çalışmalarda II. metoda göre ve en yüksek boş kolon hızı için TDH değeri 6,6 cm olarak belirlenmiştir. Belirlenen TDH değerinin 3,6 katı olacak şekilde reaktörün boyutu membran tüpe eklenen parçalar ile sağlanmıştır.

### **5.3. Akışkan Yataklı Membran Reaktörde İzobütan Dehidrojenasyonunun İncelenmesi**

İzobütan dehidrojenasyon reaksiyonu, sentezlenen membran kullanılarak hazırlanan akışkan yataklı membran reaktör sisteminde incelenmiştir. %60 izobütan, %40 Helyum gazlarından oluşan besleme sisteme verilmiş, 450°C’ de krom oksit katalizörü üzerinde reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür. Membrandan hidrojenin uzaklaşmasını kolaylaştırmak için sistemde 0,005atm’ lik bir basınç farkı yaratılmıştır. Membran tüpten uzaklaşan gazların taşınmasında ise, besleme akımına paralel helyum süpürücü gaz olarak kullanılmıştır. Bu reaktör sisteminde, membran tüp içinden gelen ve membran tüpten geçen gazların GC ile eş zamanlı olarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Membranın etkinliğini belirlemek için aynı besleme bileşiminde ve şartlar altında, sentezlenen membranla aynı boyutta cam tüple oluşturulan akışkan yataklı reaktör sisteminde izobütan dehidrojenasyonu incelenmiştir. Reaksiyon çalışmaları 60 dakika süresince devam ettirilmiş, 15.dk’ dan sonra katalizör deaktivasyonunun meydana geldiği belirlenmiştir. Ürün akımlarının izobütan, izobüten, propan ve hidrojen gaz bileşenlerinden oluştuğu GC analizleri ile gözlenmiştir. Ayrıca membran tüpten geçen gaz analizlerinde de bu bileşenlerin yer aldığı belirlenmiş, membranın yalnızca hidrojen değil diğer gazları da geçirdiği gözlenmiştir. Ürün akımında propanın görülmesi bir yan reaksiyon olan izobütanın hidrojenasyon reaksiyonunun meydana geldiğini göstermiştir. Akışkan yataklı membran reaktör sisteminde 15.dk’ da membran tüpün dışından gelen akıma ait kromatogram örneği Şekil 5.7 ‘ de verilmiştir.



Şekil 5.7. Membran tüpün dışından gelen akımın kromatogramı (15.dk)

GC analizleri 1 ml' lik numune enjeksiyonları ile gerçekleştirilmiştir. Her bir gaz bileşen miktarına (ml) karşılık birim alan değerlerinin yer aldığı kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak ilgili gaz bileşenlerinin miktarları belirlendikten sonra 1 ml'lik numune hacminden geriye kalanı ile ürün akımı içindeki helyum miktarı belirlenmiştir. İzobütanın izobütene dönüşümü her iki reaktör konfigürasyonu için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplamalar Ek-9' da sunulmuştur.

Hesaplamalar sonucunda akışkan yataklı membran reaktörde izobütanın izobütene dönüşüm oranı %40 olarak bulunmuştur. Akışkan yataklı reaktör sistemin de ise bu oran %21,5 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon için denge dönüşümü değeri %24 olarak bulunmuştur (Ek-10). Sentezlenen membran ile oluşturulan reaktör sisteminde hidrojen uzaklaştırılması ile denge dönüşümü değerinin 1,5 katı dönüşüm değeri elde edilmiştir.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yürütülen çalışmada, gözenekli cam destekler Pd tabakası ile kaplanmış, hazırlanan kompozit membran ile oluşturulan reaktör sisteminde izobütanın dehidrojenasyon reaksiyonu incelenmiştir. Tez çalışması ile ulaşılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Ticari olarak sağlanan desteğin alumina ile iki kez modifikasyonundan sonra destek yüzeyinde Al/Si oranı (kütlece) 5,65 olarak belirlenmiştir.
2. Modifikasyonu yapılan destek ile yürütülen kaplama çalışmalarında ikinci kaplama basamağından sonra membran yapısının istenen özelliği kazandığı görülmüştür. Membran yüzeyinde az da olsa görülen boşlukları gidermek üzere dört kaplama basamağı daha gerçekleştirilmiştir. Altıncı kaplama basamağından sonra yüzey bileşimi % 98,46 Pd, % 1,36 Si ve %0,18 Al olarak belirlenmiştir. SEM analizleri ile kaplama kalınlığı yaklaşık 130 µm olarak bulunmuştur.
3. Modifikasyon işleminden sonra destekte 3-10 nm çap aralığında bulunan gözeneklerin arttığı civa porozimetresi ve fizisorpsiyon cihazları ile yapılan analizlerle gösterilmiştir. Dördüncü kaplama sonrası mezogözeneklilik bölgesinde bulunan gözenek sayısında önemli bir azalış gözlenmiş ve 50-1000 nm aralığında yeni bir dağılım eğrisi oluşmuştur. Altıncı kaplama sonrası ise dördüncü kaplama sonrası oluşan eğrinin daralıp şiddetinin azaldığı görülmüştür. 3-10 nm arasında yan yana görülen piklerin sayısının altıncı kaplama sonrası düştüğü özellikle 7 nm ortalama çapa sahip gözeneklerin yapıda fazlalaştığı belirlenmiştir.
4. Hazırlanan membran tüple oluşturulan reaktör sisteminde 450°C' de ve atmosferik basıncın az üzerinde krom oksit katalizörü üzerinde %60 izobütan ve %40 helyum karışımı ile reaksiyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun başlamasından itibaren 5-15. dakikalar arasında toplanan numunelerde benzer ürün bileşimleri tespit edilirken 15. dakikadan sonra katalizörün deaktivasyonunun başladığı görülmüştür. 15. dakikadaki gaz numunelerinin analizi ile izobütanın izobütene dönüşüm oranı yaklaşık % 40 olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon sisteminde membran kullanımının

etkinliğini gösterebilmek için bir de membran tüple aynı boyutlarda cam tüp kullanılarak reaktör sistemi kurulmuş ve dönüşüm oranı % 21,5 olarak hesaplanmıştır. Yapılan termodinamik analizle de denge dönüşüm oranı % 24 olarak tespit edilmiştir. Reaktör sisteminde membran kullanımı ile denge dönüşümüm 1,5 katına ulaşıldığı gösterilmiştir.

Yürütülen çalışmada alumina ile modifikasyon işleminin ikinci kaplamada dahi istenilen membran özelliklerine ulaşılabilmeyi sağladığı görülmüştür. Ancak, reaksiyon uygulamalarında hidrojen yanında reaktant ve diğer ürünlerin membrandan taşındığı belirlenmiştir. Sadece hidrojen için seçici-geçirgen membran sentezinin, alumina ile modifikasyon işleminin fazlalaştırılması ile başarılabileceği düşünülmektedir. Çalışılan reaktör sisteminde sürükleyici gaz hızı ve yönü, membranın iki yüzü arasındaki basınç farkı, besleme bileşimi gibi parametrelerin izobütan dönüşümüne etkisini de incelemek mümkündür.

## KAYNAKLAR

Abashar M.E.E.,” Coupling of steam and dry reforming of methane in catalytic fluidized bed membrane reactors “, ***International Journal of Hydrogen Energy*** , 29: 799-808 (2004).

Ahchieva D., Peglow M., Heinrich S., Mört L., Wolff T., Klose f.,”Oxidative dehydrogenation of ethane in fluidized bed membrane reactor”, ***Applied Catalysis A: General***, 296:176-185 (2005).

Altinisik O., Dogan M., Dogu G., "Preparation and Characterization of Palladium-Plated Porous Glass for Hydrogen Enrichment", ***Catalysis Today*** 105:641-646 (2005).

Baker, R.W., “Membrane Technology and Applications”, 2<sup>nd</sup> ed., ***John Wiley & Sons***, Membrane technology on Research Inc., California, 15,16,128-133, 303, 309-317(2004).

Casanave D., Ciavarella P., Fiaty K., Dalmon J-A.,” Zeolite membrane reactor for isobutane dehydrogenation: Experimental results and theoretical modelling”, ***Chemical Engineering Science***, 54: 2807-2815(1999).

Casanave D., Giroir-Fendler A., Sanchez J., Loutaty R., Dalmon J.A.,” Control of transport properties with a microporous membrane reactor to enhance yields in dehydrogenation reactions”, ***Catalysis Today***, 25(3-4): 309-314 (1995).

Castillo M.A.S., Agarwal N., Bartsch A., Cortright R.D., Madon R.J., Dumesic J.A.,” Reaction kinetics studies and analyses of isobutane conversion over H-mordenite and  $\beta$ -zeolite”, ***Journal of Catalysis***, 218: 88-103 (2003).

Chen Z., Grace J.R., Lim C.J., Li A.,” Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized –bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts”, ***International Journal Of Hydrogen Energy***, 32(13): 2359-2366 (2007).

Cheng Y.S., Yeung K.L., "Palladium- Silver Composite Membranes by Electroless Plating Technique", ***Journal of Membran Science***, 158: 127-141 (1999).

Cheng Y.S., Yeung K.L., "Effects of Electroless Plating Chemistry on the Palladium Membranes", ***Journal of Membran Science***, 182: 195-203 (2000).

Ciavarella P., Casanave D., Moueddeb H., Miachon S., Fiaty K., Dalmon J-A.,” Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor influence of the operating conditions on the performance”, ***Catalysis Today***, 67:177-184(2001).

Cortright R.D., Dumesic J.A.” l-zeolit-supported platinum And tin catalysts for isobutane dehydrogenation”, ***Applied Catalysis A:General***, 129(1):101-115(1995).

Cortright, Randy D., Hill, Josephine M., Dumesic, James A.,” Selective dehydrogenation of isobutane over supported Pt/Sn catalysts”, **Catalysis Today**, 55:213-223 (2000).

Daizo K., Octave L., Fludization Engineering, 2<sup>nd</sup> ed., **Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering**, 68-70, 71, 72, 80-83, 173, 174, 432 (1991).

Deshmukh S.A.R.K., Heinrich S., Mörl L. ., van Sint Annaland M, Kuipers J.A.M.,” Membrane assisted fluidized bed reactors: Potentials and hurdles”, **Chemical Engineering Science**, 62: 416-436 (2007).

Dittmeyer R., Höllein V., Daub K.,” Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 173:135-184 (2001).

Felder, R.M., Rousseau,”Elementary principles of chemical processing”, 3rd ed., **John Wiley & Sons**, 635-637 (1999).

Fournol A.B., Bergougnou M.A., Baker C.G.J., Can J., **Chem. Eng.**, 51: 401(1973).

Geankoplis C.J., Transport Processes and Unit Operations, 2<sup>nd</sup> ed., **Allyn ve Bacon Inc.**, 814, 815 (1993).

Gokhale Y.V., Noble R.D., Falconer J.L.,” Analysis of a membrane enclosed catalytic reactor for butane dehydrogenation”, **Journal of Membrane Science**, 77 (2-3):197-206 (1995).

Guo, Y., Lu, G., Wang Y., Wang R.,” Preparation and characterization of Pd-Ag/ceramic composite membrane and application to enhancement of catalytic dehydrogenation of isobutane”, **Separation and Purification**, 32:271-279 (2003).

Hanna F., Hamid Z.A. ve Aal A.A., " Controlling Factors Affecting The Stability and Rate of Electroless Copper Plating", **Material Letters**, 58: 104-109 ( 2003).

Höllein V., Thornton M., Quicker P., Dittmeyer R.,” Preparation and characterization of palladium composite membranes for hydrogen removal in hydrocarbon dehydrogenation membrane reactors”, **Catalysis Today**, 67:33-42 (2001).

Illgen U., Schafer R., Noack M., Kölsch P., Künle A., Caro J.,” membrane supported catalytic dehydrogenation of iso-butane using an MFI zeolite membrane reactor”, **Catalysis Communications**, 2:339-345 (2001).

Ioannides T., Gavlas G.R.,” Catalytic isobutane dehydrogenation in a dense silica membrane reactor”, **Applied Catalysis A: General**, 96 (1): 106 (1993).

Internet: KFUPM Research Institute Annual Symposium,”The 13<sup>th</sup> Symposium”  
<http://www.kfupm.edu.sa/catsymp/Symp13th/13Proceedings.htm>(2003).

Lantasov Y., Palmans R. ve Maex K., "New Plating Bath for Electroless Copper Deposition on Sputtered Barrier Layers", *Microelectronic Engineering*, 50: 441-447 (2000).

Liang W., Hughes R., "The catalytic dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium/silver composite membrane reactor", *Catalysis Today*, 104:238-243 (2005).

Lowell S., Shields J.E., "Powder Surface Area and Porosity", 3<sup>rd</sup> ed. , *Chapmann&Hall*, London, 55-58 (1991).

Matsuda T., Koike I., Kubo N., Kikuchi E., "Dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium membrane reactor", *Applied Catalysis A: General*, 96 (1) :3-13(1993).

Miracca I., Piovesan L., "Light paraffins dehydrogenation in a fluidized bed reactor", *Catalysis Today*, 52: 2359-269 (1999).

Nair, Balamurali K.R., Choi J., Harold Michael P., "Electroless plating and permeation features of Pd and Pd/Ag hollow fiber composite membranes", *Journal of Membrane Science*, 288:67-84 (2007).

Nair , Balamurali K.R., Harold , Michael P., "Pd encapsulated and nanopore hollow fiber membranes: Synthesis and permeation studies", *Journal of Membrane Science*, 290:182-195 (2007).

Othmer K. , "Encyclopedia of Chemical Technology", 3<sup>rd</sup> ed. Vol. 8, *John Wiley & Sons*, New York, 738-749 (1957).

Pan X.L., Stroh N., Brunner H., Xiong G.X., Sheng S.S., "Pd/ceramic hollow fiber for Hydrogen separation", *Separation and Purification Technology*, 32: 265-270 (2003).

Quicker P., Höllein V., Dittmeyer R., "Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors", *Catalysis Today*, 56:21-34 (2000).

Rahimi F., Zad A.I., "Effective Factors on Pd Growth on Porous Silicon by Electroless – Plating Resonance to Hydrogen", *Sensors and Actuators B* , (2005).

Richardson, T.J., "Principles of Catalysts Development" , Fundamental and Applied Catalysis , *Plenum Press*, 157-171 (1989).

Shancez-Castillo, Marco A., Agarwal N., Bartsch A., Cortright , Randy D., Madon, Rostam J., Dumestic J.A., "Reaction kinetics studies and analyses of isobutane conversion over H-mordenite and  $\beta$ -zeolit", *Journal of Catalysis*, 218: 88-103 (2003).

Shu J., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S., "Morphological study of hydrogen permeable Pd membranes", *Thin Solid Films*, 252(1): 26-31(1994)

Shu J., Grandjean B.P.A., Ghali E., Kaliaguine S., "Simultaneous decomposition of Pd and Ag on porous stainless steel by electroless plating", *Journal of Membrane Science*, 77(2-3): 181-195(1993).

Silvestre-Albero, J. , Serrano-Ruiz, J.C., Sepulveda-Escribano, A., Rodriguez-Reinoso, F., "Modification of the catalytic behaviour of platinum by zinc in crotonaldehyde hydrogenation and iso-butane dehydrogenation", *Applied Catalysis A:General*, 292:244-251(2005).

Steintuch M., Dessau R.M., "Observation , modelling and optimization of yield, selectivity and activity during dehydrogenation of isobutane and propane in a Pd membrane reactor", *Chemical Engineering Science*, 51(4):535-547(1996)

Sun G.B., Hidajat K., Kawi S., "Ultra thin Pd membrane on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow fiber by electroless plating: High permeance and selectivity", *Journal of Membrane Science*, 284:110-119 (2006).

Sznejder G., Sheintuch M., "Application of a carbon membrane reactor for dehydrogenation reactions", *Chemical Engineering Science*, 59:2013-2021(2004).

Volpe M., Inguanta R., Piazza S., Sunseri C., "Optimized Bath for Electroless Deposition of Palladium on Amorphous Alumina Membranes", *Surface & Coating Technology*, 200: 5800-5806 (2006).

Wen, C.Y., Yu Y.H., *AIChE J.*, 12: 610 (1966).

Weyten, H., Luyten, J., Keizer, K., Willems L., Leysen R., "Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor", *Catalysis Today*, 56:3-11 (2000).

Winowlin J.T., Ramammooorthy J.B. ve Nair P.K., "A Study on Influence of Process Parameters on Efficiency and Crystallinity of Electroless Ni-P Deposits", *Journal of Materials Processing Technology*, 169: 308-315 (2005).

Zenz F.A., Weil N.A., *AIChE J.*, 4: 472 (1958).

**EKLER**

Ek-1. Isıl işlem görmemiş ve iki kez ısıtılmış destegin civa porozimetresi cihazı ile yapılan karakterizasyon çalışmaları

A) Isıl İşlem Görmemiş Destegin Civa Porozimetresi Deneyi Verileri:

Kullanılan penetrometre hacmi : 3.8863 cc

Numune ağırlığı : 0,2894 g

Numune + hücre : 36,7080 g

Oda sıcaklığı : 26°C

Civa yoğunluğu: 13,5315 g/cc

Civa + numune + hücre : 87,3912 g

Mciva : 87,3912 – 36,7080 = 50,6832 g

Vciva : 50,6832 / 13,5315 = 3,7455 cm<sup>3</sup>

Vnumune : 3,8863 – 3,7455 = 0,1407 cm<sup>3</sup>

V göz: 0,0422 cc/g x 0,2894g = 0,0407 cm<sup>3</sup>

V<sub>kati</sub>: 0,1407 – 0,0407 = 0.1 cm<sup>3</sup>

$\rho_{kat1} = 0,2894 / 0,1 = 2,894 \text{ g/cc}$

$\rho_{bulk} = 0,2894 / 0,1407 = 2,0568 \text{ g/c}$

$\epsilon = (2,894 - 2,0568) / 2,894 = 0,2892$

Ek-1. (Devam) Isıl işlem görmemiş ve iki kez ısıt işlem görmüş desteğin civa porozimetresi cihazı ile yapılan karakterizasyon çalışmaları

Çizelge1.1. Isıl işlem görmemiş desteğin civa porozimetresi deneyi verileri

| R*       | $\Delta V$ | $(\Delta V / \Delta \log r)$ |
|----------|------------|------------------------------|
| 2481,405 | 0,0075     | 0,043943474                  |
| 1666,64  | 0,0059     | 0,033502049                  |
| 1166,64  | 0,0019     | 0,015209568                  |
| 950      | 0,0005     | 0,010927173                  |
| 850      | 0,0006     | 0,011729627                  |
| 750      | 0,0008     | 0,013795019                  |
| 650      | 0,0007     | 0,010456065                  |
| 550      | 0,0006     | 0,007577552                  |
| 450      | 0,0005     | 0,005159426                  |
| 350      | 0,0001     | 0,000800392                  |
| 250      | 0,0002     | 0,001135775                  |
| 140      | 0,0002     | 0,000502588                  |
| 43       | 0,0001     | 8,88937E-05                  |
| 3,5      | 0,0001     | 0,00012851                   |
| 0,5      | 0          | 0                            |

B) İki Kere Isıl İşlem Görmüş Desteğin Civa Porozimetresi Deneyi Verileri:

Kullanılan penetrometre hacmi : 3,8863 cc

Numune ağırlığı : 0,3589 g

Numune + hücre : 36,7028 g

Oda sıcaklığı : 27°C

Civa yoğunluğu: 13,5291 g/cc

Civa + numune + hücre : 86,8924 g

Ek-1. (Devam) Isıl işlem görmemiş ve iki kez ısıl işlem görmüş desteğin civa porozimetresi cihazı ile yapılan karakterizasyon çalışmaları

$$m_{\text{civa}} : 86,8924 - 36,7028 = 50,1896 \text{ g}$$

$$V_{\text{civa}} : 50,1896 / 13,5291 = 3,7097 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{numune}} : 3,8863 - 3,7097 = 0,1766 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{göz}} : 0,0404 \text{ cc/g} \times 0,3589 \text{ g} = 0,1125 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{katı}} : 0,176 - 0,112 = 0,064 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{katı}} = 0,3589 / 0,064 = 5,6078 \text{ g/cc}$$

$$\rho_{\text{bulk}} = 0,3589 / 0,1766 = 2,032 \text{ g/cc}$$

$$\varepsilon = (5,6078 - 2,032) / 5,6078 = 0,6376$$

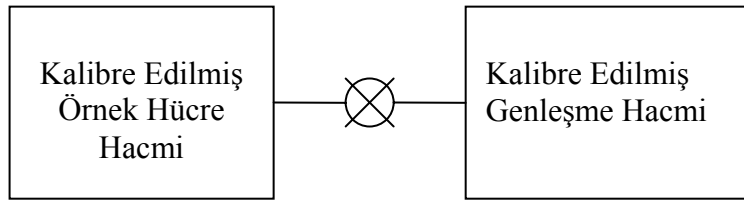
Ek-1. (Devam) Isıl işlem görmemiş ve iki kez ısıl işlem görmüş desteğin civa porozimetresi cihazı ile yapılan karakterizasyon çalışmaları

Çizelge 1.2. İki kere ısıl işlem görmüş desteğin civa porozimetresi deneyi verileri

| $r^*$ | $\Delta V$ | $(\Delta V / \Delta \log r)$ |
|-------|------------|------------------------------|
| 2159  | 0,001      | 0,015604656                  |
| 1500  | 0,0059     | 0,019599376                  |
| 950   | 0,0004     | 0,008741738                  |
| 877   | 0,0002     | 0,008586094                  |
| 827   | 0,0003     | 0,010768496                  |
| 750   | 0,0004     | 0,006897509                  |
| 650   | 0,0004     | 0,005974894                  |
| 550   | 0,0004     | 0,005051701                  |
| 450   | 0,0005     | 0,005159426                  |
| 350   | 0,0004     | 0,003201569                  |
| 250   | 0,0005     | 0,002839437                  |
| 150   | 0,0003     | 0,000996578                  |
| 90    | 0,0001     | 0,001031885                  |
| 75    | 0,0003     | 0,005173132                  |
| 65    | 0,0002     | 0,002987447                  |
| 55    | 0,0002     | 0,002525851                  |
| 45    | 0,0001     | 0,001031885                  |
| 35    | 0,0002     | 0,001600785                  |
| 25    | 0,0001     | 0,000567887                  |
| 18    | 0,0003     | 0,00283123                   |
| 13    | 0,0021     | 0,010765422                  |
| 9,5   | 0,0006     | 0,013112607                  |
| 8,5   | 0,0008     | 0,015639502                  |
| 7,5   | 0,0009     | 0,015519396                  |
| 6,5   | 0,0009     | 0,013020135                  |
| 5,5   | 0,0012     | 0,01558354                   |
| 4,5   | 0,0014     | 0,014446392                  |
| 3,5   | 0,0013     | 0,0104051                    |
| 2,5   | 0,0011     | 0,00922924                   |
| 2     | 0,0002     | 0,003514639                  |
| 1,5   | 0,0001     | 0,000332193                  |

Ek-2. He piknometresinde katalizörün katı yoğunluğunun belirlenmesi ile ilgili hesaplamalar

Örnek numune odası ile genişleme odası şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Örnek numune odası ile genişleme odası

$V_{CELL}$  ve  $V_{EXP}$ ' in ortam sıcaklığı ve basıncında olduğu farz edilir ( $P_m, T_m$ ) ve aradaki vana kapatılır.  $V_{CELL}$  daha sonra yüksek bir basınca ( $P_1$ ) tabi tutulur. Örnek hücreye dayanan madde denkliği yapılırsa ,

$$P_1(V_{CELL} - V_{SAMP}) = n_c R T_m n_c = \text{Örnek hücre içindeki gazın mol sayısı}$$

$R$ =Gaz sabiti

$T_m$ =Ortam sıcaklığı

Hücre hacmi Eş.1 yardımıyla hesaplanabilir.

$$V_{CELL} = \frac{V_b(P_{1,b} - P_{2,b})}{(P_{1,b} - P_{2,b}) - \frac{P_{2,b}}{P_{2,boş}}(P_{1,boş} - P_{2,boş})} \dots\dots\dots(1)$$

He Piknometresi için alınan veriler Eş.1' de yerine konulursa,

Ek-2. (Devam) He piknometresinde katalizörün katı yoğunluğunun belirlenmesi ile ilgili hesaplamalar

$$V_{CELL} = \frac{2,4250 * (19,939 - 9,591)}{(19,939 - 9,591) - \frac{9,591}{11,281} (19,790 - 11,281)}$$

$V_{CELL}=8,0592\text{cm}^3$  olarak hesaplanır.

Genleşme hacmi Eş.2' den hesaplanabilir.

$$V_{EXP} = V_{CELL} * \frac{(P_{1,boş} - P_{2,boş})}{P_{2,boş}} \dots\dots\dots(2)$$

He piknomeresinde deneysel veriler Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. He piknometresine ait deneysel veriler

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| Hücre Hacmi, $\text{cm}^3$          | 8,0592 |
| Genleşme odası hacmi, $\text{cm}^3$ | 6,0789 |
| Numune Hacmi, $\text{cm}^3$         | 0,1259 |

Çizelge 2.1' deki veriler ve hücre hacmi yerine yazıldığında ,

$$V_{EXP} = 8,0592 * \frac{(19,790 - 11,281)}{11,281}$$

$V_{EXP}=6,0789\text{cm}^3$  olarak hesaplanır.

Numune hacmi Eş.3' teki denklemden hesaplanabilir.

$$V_{NUMUNE} = V_{CELL} - \frac{V_{EXP}}{\frac{P_{1, NUMUNE}}{P_{2, NUMUNE}} - 1} \dots\dots\dots(3)$$

Ek-2. (Devam) He piknometresinde katalizörün katı yoğunluğunun belirlenmesi ile ilgili hesaplamalar

Hücre hacmi ve genleşme odası hacimleri ile Çizelge 2.1' deki veriler yardımıyla,

$$V_{NUMUNE} = 8,0592 - \frac{6,0789}{\frac{19,775}{11,196} - 1}$$

$V_{NUMUNE}=0,1259\text{cm}^3$  olarak hesaplanır.

Hesaplanan numune hacmi Eş. 4' de yazılırsa,

$$d_{Kati} = \frac{m}{V_{NUMUNE}} \dots\dots\dots(4)$$

$$d_{Kati} = \frac{0,6306}{0,1259}$$

$d_{Kati}= 5,00\text{g/cm}^3$  olarak katı yoğunluğu hesaplanır.

## Ek-3. Krom oksit katalizörüne ait fizisorpsiyon ve civa porozimetresi verileri

- Fizisorpsiyon verileri

02/06/2008

Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.52

File name: C:\QCdata\PhysData\KROM-1\_0.raw

Sample ID: krom-1 Description: krom-1-ısılsiz islemsiz

Comments:

Operator: Sample weight: 0.3934 g

Analysis gas: X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05

Adsorbate (DRP): Nitrogen (\*) Bath Temp.: 77.35

Outgas Temp: -1.0 °C Outgas Time: -1.0 hrs Analysis Time: 400.0 min

P/Po tolerance: 0 Equil. time: 3 End of run: 04/10/2007 02:40

Station #: 1 PC sw. version: 1.52 TempComp: On

## Isotherm

| P/Po       | Volume<br>[cc/g] STP | P/Po       | Volume<br>[cc/g] STP | P/Po       | Volume<br>[cc/g] STP |
|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|
| 5.0233e-02 | 0.3454               | 7.7700e-01 | 0.8797               | 7.7323e-01 | 0.8799               |
| 7.7938e-02 | 0.3738               | 8.0205e-01 | 0.9238               | 7.4842e-01 | 0.8131               |
| 1.0292e-01 | 0.3988               | 8.2743e-01 | 0.9714               | 7.2328e-01 | 0.7614               |
| 1.5271e-01 | 0.4305               | 8.5178e-01 | 1.0333               | 6.9779e-01 | 0.7511               |
| 2.0251e-01 | 0.4830               | 8.7645e-01 | 1.1272               | 6.7310e-01 | 0.7152               |
| 2.5251e-01 | 0.5150               | 9.0142e-01 | 1.2330               | 6.4785e-01 | 0.7081               |
| 3.0248e-01 | 0.5441               | 9.2590e-01 | 1.3807               | 6.2290e-01 | 0.6786               |
| 3.2783e-01 | 0.5595               | 9.3704e-01 | 1.4874               | 5.9784e-01 | 0.6505               |
| 3.5288e-01 | 0.5759               | 9.4681e-01 | 1.5881               | 5.7306e-01 | 0.6402               |
| 4.0249e-01 | 0.6080               | 9.5605e-01 | 1.7811               | 5.4738e-01 | 0.6196               |
| 4.2740e-01 | 0.6321               | 9.6542e-01 | 2.0201               | 5.2266e-01 | 0.5912               |
| 4.5273e-01 | 0.6477               | 9.7602e-01 | 2.5317               | 4.9774e-01 | 0.5844               |
| 4.7809e-01 | 0.6441               | 9.8516e-01 | 3.5326               | 4.7258e-01 | 0.5656               |
| 5.0285e-01 | 0.6736               | 9.9447e-01 | 8.0286               | 4.4780e-01 | 0.5652               |
| 5.2766e-01 | 0.6653               | 9.8585e-01 | 3.9730               | 4.2220e-01 | 0.5489               |
| 5.5237e-01 | 0.7059               | 9.7595e-01 | 2.6267               | 3.9747e-01 | 0.5298               |
| 5.7759e-01 | 0.7291               | 9.4932e-01 | 1.6774               | 3.7247e-01 | 0.5165               |
| 6.0266e-01 | 0.7314               | 9.3458e-01 | 1.4817               | 3.4745e-01 | 0.5033               |
| 6.2754e-01 | 0.7574               | 9.2348e-01 | 1.3663               | 2.9710e-01 | 0.4793               |
| 6.5258e-01 | 0.7857               | 8.9954e-01 | 1.2111               | 2.4719e-01 | 0.4586               |
| 6.7787e-01 | 0.7725               | 8.7400e-01 | 1.0942               | 1.9698e-01 | 0.4330               |

Ek-3. (Devam) Krom oksit katalizörüne ait fizisorpsiyon ve civa porozimetresi verileri

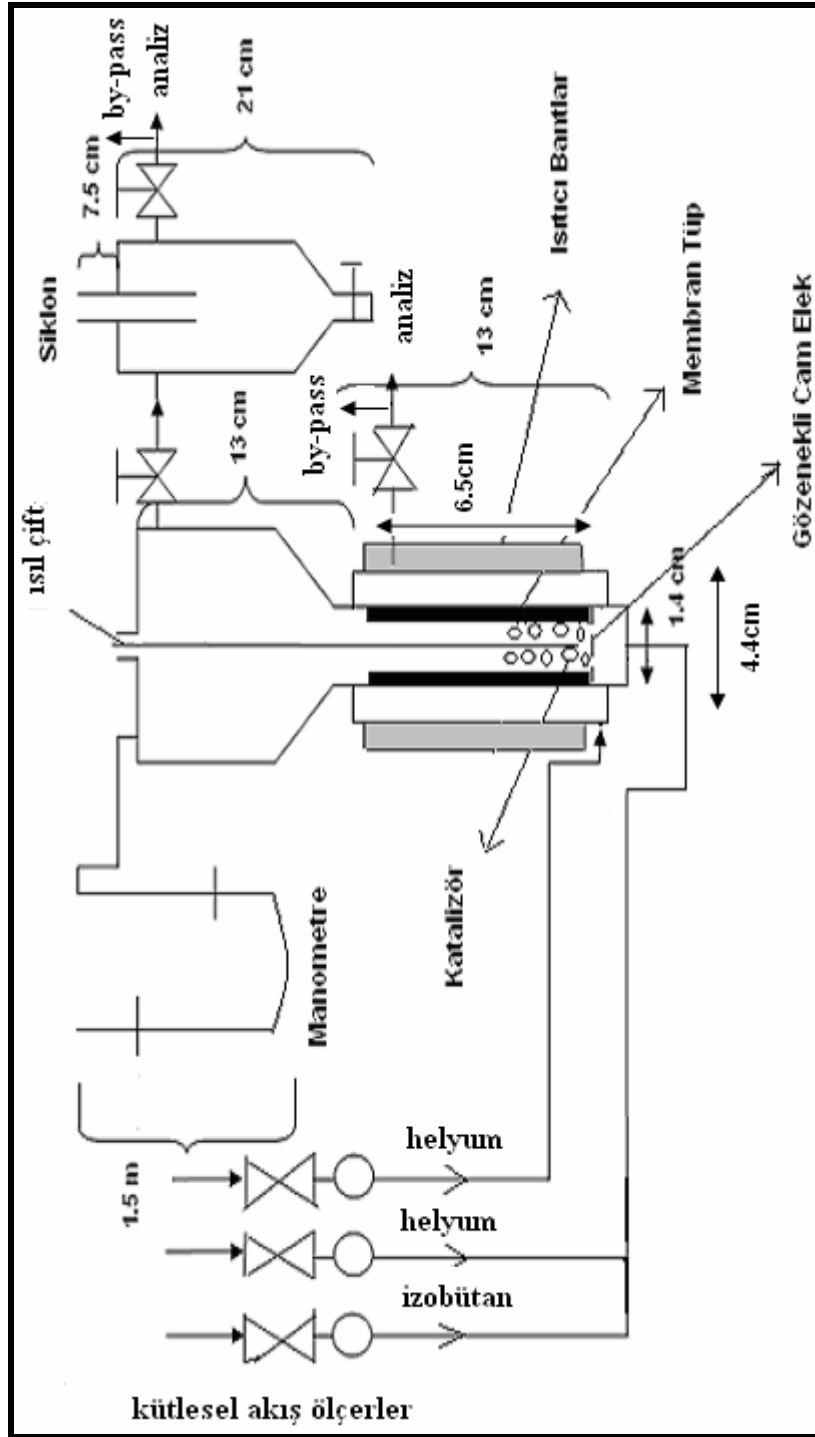
|            |        |            |        |            |        |
|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| 7.0226e-01 | 0.8026 | 8.4882e-01 | 1.0037 | 1.4699e-01 | 0.3933 |
| 7.2742e-01 | 0.8205 | 8.2373e-01 | 0.9440 | 9.6997e-02 | 0.3698 |
| 7.5243e-01 | 0.8325 | 7.9840e-01 | 0.8995 | 4.3191e-02 | 0.3273 |

Ek-3. (Devam)Krom oksit katalizörüne ait fizisorpsiyon ve civa porozimetresi verileri

- Civa porozimetresi verileri

| d (nm)  | $\Delta V$ | $\Delta V / \Delta \log d$ |
|---------|------------|----------------------------|
| 1939,29 | 0,0214     | 0,07978                    |
| 1045,7  | 0,0063     | 0,32462                    |
| 1000    | 0,0129     | 0,28192                    |
| 900     | 0,0204     | 0,39881                    |
| 800     | 0,0213     | 0,54014                    |
| 730,56  | 0,012      | 0,64663                    |
| 700     | 0,0501     | 0,74836                    |
| 600     | 0,0255     | 0,71426                    |
| 552,65  | 0,0291     | 0,66927                    |
| 500     | 0,0406     | 0,63779                    |
| 431,83  | 0,0176     | 0,52928                    |
| 400     | 0,0291     | 0,41811                    |
| 340,77  | 0,0156     | 0,28189                    |
| 300     | 0,0078     | 0,21181                    |
| 275,61  | 0,0097     | 0,11250                    |
| 225,98  | 0,003      | 0,05656                    |
| 200     | 0,0043     | 0,02168                    |
| 126,68  | 0,0009     | 0,00876                    |
| 100     | 0,0003     | 0,00656                    |
| 90      | 0,0003     | 0,00586                    |
| 80      | 1E-04      | 0,00172                    |
| 70      | 0,0002     | 0,00299                    |
| 60      | 0,0001     | 0,00126                    |
| 50      | 1E-04      | 0,00103                    |
| 40      | 0,0002     | 0,00160                    |
| 30      | 1E-04      | 0,00057                    |
| 20      | 0,0004     | 0,00133                    |
| 10      | 0,0008     | 0,01748                    |
| 9       | 0,0008     | 0,01564                    |
| 8       | 0,0012     | 0,02069                    |
| 7       | 0,0008     | 0,01673                    |
| 6,27    | 0,0005     | 0,02616                    |
| 6       | 0,0016     | 0,02021                    |
| 5       | 0,0012     | 0,01238                    |
| 4       | 0,002      | 0,01601                    |
| 3       | 0,0014     | 0,03556                    |
| 2,74    | 1E-04      | 0,00023                    |
| 1       |            |                            |

Ek- 4. Reaktör sisteminin boyutlandırılmış gösterimi



Sekil 4.1. Reaktör sisteminin boyutlandırılmış gösterimi

Ek-5. Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri

- İki kez ısıtıl işlem görmüş desteğe ait fizisorpsiyon verileri

08/09/2007

Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.52

File name: C:\QCdata\PhysData\DESTEK01.raw  
Sample ID: DESTEK Description: 2 Kez Isıl işlem gormus destek  
Comments:  
Operator: Sample weight: 0.2227 g  
Analysis gas: X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
Adsorbate (DRP): Nitrogen (\*) Bath Temp.: 77.35  
Outgas Temp: -1.0 °C Outgas Time: -1.0 hrs Analysis Time: 369.2 min  
P/Po tolerance: 0 Equil. time: 3 End of run: 07/24/2007 23:27  
Station #: 1 PC sw. version: 1.52 TempComp: On

Isotherm

| P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |
| 5.1290e-02 | 0.1864     | 7.7543e-01 | 2.1069     | 7.7230e-01 | 2.0854     |
| 7.8580e-02 | 0.0955     | 8.0293e-01 | 1.8373     | 7.4755e-01 | 1.9831     |
| 1.0147e-01 | 0.3442     | 8.2594e-01 | 2.0755     | 7.2243e-01 | 1.8391     |
| 1.5316e-01 | 0.2800     | 8.5170e-01 | 2.0973     | 6.9741e-01 | 1.6897     |
| 2.0277e-01 | 0.2840     | 8.7479e-01 | 2.3217     | 6.7268e-01 | 1.6758     |
| 2.5132e-01 | 0.5260     | 9.0122e-01 | 2.2627     | 6.4605e-01 | 1.8686     |
| 3.0132e-01 | 0.7136     | 9.2570e-01 | 2.4858     | 6.2308e-01 | 1.6584     |
| 3.2713e-01 | 0.7937     | 9.3648e-01 | 2.4505     | 5.9875e-01 | 1.4248     |
| 3.5250e-01 | 0.7971     | 9.4754e-01 | 2.3039     | 5.7188e-01 | 1.5242     |
| 4.0075e-01 | 0.9782     | 9.5776e-01 | 2.1819     | 5.4801e-01 | 1.3211     |
| 4.2628e-01 | 1.1618     | 9.6557e-01 | 2.4203     | 5.2162e-01 | 1.3913     |
| 4.5206e-01 | 1.0991     | 9.7659e-01 | 2.5246     | 4.9831e-01 | 1.1947     |
| 4.7799e-01 | 1.0236     | 9.8689e-01 | 2.6097     | 4.7210e-01 | 1.2348     |
| 5.0118e-01 | 1.1855     | 9.9704e-01 | 2.5175     | 4.4698e-01 | 1.2415     |
| 5.2654e-01 | 1.2718     | 9.8134e-01 | 2.5366     | 4.2312e-01 | 1.0579     |
| 5.5191e-01 | 1.2838     | 9.7250e-01 | 2.4381     | 3.9673e-01 | 1.1017     |
| 5.7637e-01 | 1.4202     | 9.4923e-01 | 2.2043     | 3.7126e-01 | 1.1945     |
| 6.0105e-01 | 1.6086     | 9.3036e-01 | 2.3596     | 3.4671e-01 | 1.1732     |
| 6.2747e-01 | 1.5471     | 9.2154e-01 | 2.3311     | 2.9846e-01 | 0.9366     |

Ek-5. (Devam)Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri

- İki kez ısıtıl işlem görmüş desteğe ait fizisorpsiyon verileri

|            |        |            |        |            |        |
|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| 6.5068e-01 | 1.7746 | 8.9881e-01 | 2.1638 | 2.4749e-01 | 0.8765 |
| 6.7610e-01 | 1.8284 | 8.7104e-01 | 2.2510 | 1.9817e-01 | 0.6448 |
| 7.0192e-01 | 1.8682 | 8.4767e-01 | 2.0712 | 1.4703e-01 | 0.6209 |
| 7.2680e-01 | 1.8517 | 8.2182e-01 | 2.1188 | 9.6431e-02 | 0.3680 |
| 7.5107e-01 | 1.9409 | 7.9737e-01 | 2.1356 | 4.6220e-02 | 0.1664 |

Ek-5. (Devam)Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri

- İki kez alumina emdirilmiş yapıya ait fizisorpsiyon verileri

Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.52

File name: C:\QCdata\PhysData\ALUMINA.raw  
Sample ID: ALUMINA Description: 2 Kez Alumina emdirilmiş bos destek  
Comments:  
Operator: MELTEM Sample weight: 0.1334 g  
Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
Adsbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30  
Outgas Temp: 300.0 °C Outgas Time: 6.0 hrs Analysis Time: 749.5 min  
P/Po tolerance: 8 Equil. time: 3 End of run: 07/26/2007 01:44  
Station #: 1 PC sw. version: 1.52 TempComp: On

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

| Diameter | Pore Vol  | Pore Surf Area      | Dv(d)     | Ds(d)                 | Dv(log d) | Ds(log d)           |
|----------|-----------|---------------------|-----------|-----------------------|-----------|---------------------|
| Å        | [cc/g]    | [m <sup>2</sup> /g] | [cc/Å/g]  | [m <sup>2</sup> /Å/g] | [cc/g]    | [m <sup>2</sup> /g] |
| 29.57    | 0.000E+00 | 0.000E+00           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 31.21    | 2.174E-03 | 2.786E+00           | 1.401E-03 | 1.795E+00             | 1.007E-01 | 1.290E+02           |
| 32.99    | 2.174E-03 | 2.786E+00           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 34.95    | 4.054E-03 | 4.938E+00           | 9.749E-04 | 1.116E+00             | 7.843E-02 | 8.977E+01           |
| 36.99    | 4.588E-03 | 5.516E+00           | 2.483E-04 | 2.685E-01             | 2.114E-02 | 2.286E+01           |
| 39.27    | 5.975E-03 | 6.928E+00           | 5.735E-04 | 5.842E-01             | 5.185E-02 | 5.281E+01           |
| 41.64    | 9.128E-03 | 9.957E+00           | 1.354E-03 | 1.300E+00             | 1.298E-01 | 1.246E+02           |
| 44.04    | 1.020E-02 | 1.093E+01           | 4.377E-04 | 3.976E-01             | 4.437E-02 | 4.030E+01           |
| 47.03    | 1.020E-02 | 1.093E+01           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 50.26    | 1.358E-02 | 1.362E+01           | 1.161E-03 | 9.240E-01             | 1.343E-01 | 1.069E+02           |
| 53.78    | 1.358E-02 | 1.362E+01           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 57.99    | 1.518E-02 | 1.472E+01           | 3.715E-04 | 2.563E-01             | 4.958E-02 | 3.420E+01           |
| 62.21    | 1.728E-02 | 1.608E+01           | 5.058E-04 | 3.252E-01             | 7.242E-02 | 4.656E+01           |
| 66.46    | 1.728E-02 | 1.608E+01           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 68.52    | 1.728E-02 | 1.608E+01           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 72.84    | 1.936E-02 | 1.721E+01           | 2.347E-04 | 1.289E-01             | 3.932E-02 | 2.159E+01           |

Ek-5. (Devam) Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri

- İkinci kaplama sonrası kompozit yapıya ait fizisorpsiyon verileri

Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.52

File name: C:\QCdata\PhysData\KAPLAMAS01.raw  
Sample ID: KAPLAMAS Description: saliha 2 kez pd kaplanmış destek  
Comments:  
Operator: Sample weight: 0.1139 g  
Analysis gas: X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
Adsorbate (DRP): Nitrogen (\*) Bath Temp.: 77.35  
Outgas Temp: -1.0 °C Outgas Time: -1.0 hrs Analysis Time: 786.0 min  
P/Po tolerance: 8 Equil. time: 3 End of run: 07/27/2007 00:39  
Station #: 1 PC sw. version: 1.52 TempComp: On

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

| Diameter<br>Å | Pore Vol<br>[cc/g] | Pore Surf Area<br>[m <sup>2</sup> /g] | Dv(d)<br>[cc/Å/g] | Ds(d)<br>[m <sup>2</sup> /Å/g] | Dv(log d)<br>[cc/g] | Ds(log d)<br>[m <sup>2</sup> /g] |
|---------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| 11.46         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 14.08         | 5.068E-04          | 1.440E+00                             | 1.618E-04         | 4.598E-01                      | 5.222E-03           | 1.484E+01                        |
| 16.81         | 1.502E-03          | 3.808E+00                             | 4.252E-04         | 1.012E+00                      | 1.643E-02           | 3.910E+01                        |
| 19.23         | 1.502E-03          | 3.808E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 21.75         | 2.198E-03          | 5.089E+00                             | 2.764E-04         | 5.085E-01                      | 1.383E-02           | 2.543E+01                        |
| 24.39         | 2.198E-03          | 5.089E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 27.17         | 3.538E-03          | 7.062E+00                             | 4.784E-04         | 7.043E-01                      | 2.990E-02           | 4.402E+01                        |
| 29.47         | 3.538E-03          | 7.062E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 31.16         | 5.199E-03          | 9.194E+00                             | 1.060E-03         | 1.361E+00                      | 7.605E-02           | 9.764E+01                        |
| 32.91         | 5.199E-03          | 9.194E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 34.79         | 6.149E-03          | 1.029E+01                             | 5.146E-04         | 5.916E-01                      | 4.122E-02           | 4.739E+01                        |
| 36.90         | 6.149E-03          | 1.029E+01                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 39.10         | 8.988E-03          | 1.319E+01                             | 1.400E-03         | 1.433E+00                      | 1.260E-01           | 1.290E+02                        |
| 41.42         | 8.988E-03          | 1.319E+01                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 44.09         | 9.157E-03          | 1.334E+01                             | 6.238E-05         | 5.660E-02                      | 6.330E-03           | 5.743E+00                        |
| 46.83         | 1.053E-02          | 1.451E+01                             | 4.907E-04         | 4.191E-01                      | 5.290E-02           | 4.518E+01                        |
| 49.99         | 1.053E-02          | 1.451E+01                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |

Ek-5. (Devam) Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri

- İkinci kaplama sonrası kompozit yapıya ait fizisorpsiyon verileri

|         |           |           |           |           |           |           |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 53.65   | 1.053E-02 | 1.451E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 57.57   | 1.100E-02 | 1.485E+01 | 1.185E-04 | 8.234E-02 | 1.570E-02 | 1.091E+01 |
| 62.01   | 1.112E-02 | 1.492E+01 | 2.308E-05 | 1.489E-02 | 3.294E-03 | 2.125E+00 |
| 66.24   | 1.112E-02 | 1.492E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 67.81   | 1.112E-02 | 1.492E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 72.09   | 1.112E-02 | 1.492E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 80.68   | 1.164E-02 | 1.518E+01 | 6.412E-05 | 3.179E-02 | 1.190E-02 | 5.900E+00 |
| 88.89   | 1.195E-02 | 1.532E+01 | 3.765E-05 | 1.694E-02 | 7.701E-03 | 3.465E+00 |
| 97.08   | 1.195E-02 | 1.532E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 100.75  | 1.195E-02 | 1.532E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 110.25  | 1.196E-02 | 1.532E+01 | 6.835E-07 | 2.480E-04 | 1.731E-04 | 6.279E-02 |
| 129.23  | 1.293E-02 | 1.562E+01 | 5.329E-05 | 1.649E-02 | 1.583E-02 | 4.900E+00 |
| 150.90  | 1.372E-02 | 1.583E+01 | 3.156E-05 | 8.364E-03 | 1.094E-02 | 2.900E+00 |
| 182.20  | 1.372E-02 | 1.583E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 231.35  | 1.372E-02 | 1.583E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 276.91  | 1.372E-02 | 1.583E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 330.55  | 1.557E-02 | 1.605E+01 | 2.393E-05 | 2.896E-03 | 1.813E-02 | 2.194E+00 |
| 541.50  | 1.557E-02 | 1.605E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 880.80  | 1.631E-02 | 1.609E+01 | 2.225E-06 | 1.011E-04 | 4.458E-03 | 2.025E-01 |
| 3147.45 | 2.515E-02 | 1.620E+01 | 2.105E-06 | 2.675E-05 | 1.263E-02 | 1.605E-01 |

Ek-5. (Devam)Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri

- Dördüncü kaplama sonrası kompozit yapıya ait fizisorpsiyon verileri

Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.52

File name: C:\QCDATA\PHYSDATA\KAPLAS4.raw

Sample ID: KAPLAMAS4 Description: 4 Kaplama sonrası salih numune

Comments:

Operator: MELTEM Sample weight: 0.0946 g

Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05

Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30

Outgas Temp: 300.0 °C Outgas Time: 6.0 hrs Analysis Time: 705.6 min

P/Po tolerance: 8 Equil. time: 3 End of run: 08/09/2007 03:47

Station #: 1 PC sw. version: 1.52 TempComp: On

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

| Diameter<br>Å | Pore Vol<br>[cc/g] | Pore Surf Area<br>[m <sup>2</sup> /g] | Dv(d)<br>[cc/Å/g] | Ds(d)<br>[m <sup>2</sup> /Å/g] | Dv(log d)<br>[cc/g] | Ds(log d)<br>[m <sup>2</sup> /g] |
|---------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| 29.59         | 5.428E-06          | 7.337E-03                             | 3.394E-06         | 4.588E-03                      | 2.312E-04           | 3.125E-01                        |
| 31.23         | 6.957E-04          | 8.916E-01                             | 4.126E-04         | 5.285E-01                      | 2.966E-02           | 3.799E+01                        |
| 33.00         | 1.181E-03          | 1.479E+00                             | 2.581E-04         | 3.128E-01                      | 1.961E-02           | 2.377E+01                        |
| 34.87         | 2.407E-03          | 2.886E+00                             | 6.592E-04         | 7.561E-01                      | 5.292E-02           | 6.070E+01                        |
| 36.88         | 2.407E-03          | 2.886E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 39.11         | 2.407E-03          | 2.886E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 41.56         | 2.900E-03          | 3.361E+00                             | 1.897E-04         | 1.826E-01                      | 1.814E-02           | 1.746E+01                        |
| 44.18         | 3.479E-03          | 3.884E+00                             | 2.185E-04         | 1.979E-01                      | 2.223E-02           | 2.012E+01                        |
| 47.00         | 3.479E-03          | 3.884E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 50.27         | 3.479E-03          | 3.884E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 53.81         | 4.295E-03          | 4.491E+00                             | 2.303E-04         | 1.712E-01                      | 2.853E-02           | 2.121E+01                        |
| 57.66         | 4.295E-03          | 4.491E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 62.52         | 4.779E-03          | 4.801E+00                             | 8.696E-05         | 5.564E-02                      | 1.251E-02           | 8.004E+00                        |
| 66.97         | 5.531E-03          | 5.250E+00                             | 2.262E-04         | 1.351E-01                      | 3.487E-02           | 2.083E+01                        |
| 68.33         | 5.616E-03          | 5.300E+00                             | 1.459E-04         | 8.539E-02                      | 2.295E-02           | 1.344E+01                        |
| 72.74         | 6.149E-03          | 5.593E+00                             | 5.677E-05         | 3.122E-02                      | 9.495E-03           | 5.222E+00                        |
| 80.77         | 8.001E-03          | 6.510E+00                             | 2.770E-04         | 1.372E-01                      | 5.149E-02           | 2.550E+01                        |
| 88.90         | 8.001E-03          | 6.510E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 97.65         | 8.294E-03          | 6.630E+00                             | 3.692E-05         | 1.512E-02                      | 8.296E-03           | 3.398E+00                        |
| 101.30        | 8.294E-03          | 6.630E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 110.40        | 8.591E-03          | 6.738E+00                             | 1.575E-05         | 5.706E-03                      | 3.994E-03           | 1.447E+00                        |
| 129.12        | 8.901E-03          | 6.834E+00                             | 1.670E-05         | 5.173E-03                      | 4.956E-03           | 1.535E+00                        |

Ek-5. (Devam) Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri

- Dördüncü kaplama sonrası kompozit yapıya ait fizisorpsiyon verileri

|         |           |           |           |           |           |           |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 151.37  | 9.234E-03 | 6.922E+00 | 1.285E-05 | 3.394E-03 | 4.466E-03 | 1.180E+00 |
| 186.02  | 9.234E-03 | 6.922E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 235.53  | 1.048E-02 | 7.134E+00 | 2.243E-05 | 3.810E-03 | 1.211E-02 | 2.056E+00 |
| 281.02  | 1.105E-02 | 7.214E+00 | 1.591E-05 | 2.265E-03 | 1.028E-02 | 1.463E+00 |
| 343.81  | 1.105E-02 | 7.214E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 548.77  | 1.128E-02 | 7.231E+00 | 7.207E-07 | 5.253E-05 | 8.843E-04 | 6.446E-02 |
| 944.40  | 1.202E-02 | 7.262E+00 | 1.581E-06 | 6.696E-05 | 3.365E-03 | 1.425E-01 |
| 4504.80 | 1.249E-02 | 7.266E+00 | 7.120E-08 | 6.322E-07 | 5.761E-04 | 5.116E-03 |

Ek-5. (Devam)Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri

- Altıncı kaplama sonrası kompozit yapıya ait fizisorpsiyon verileri

Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.52

File name: C:\QCdata\PhysData\KAPLAMAS2.raw

Sample ID: KAPLAMAS2 Description: 5 ve 6. kaplamalar sonunda salih numune

Comments:

Operator: MELTEM Sample weight: 0.09782 g  
Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30  
Outgas Temp: 300.0 °C Outgas Time: 6.0 hrs Analysis Time: 699.5 min  
P/Po tolerance: 8 Equil. time: 3 End of run: 08/03/2007 00:22  
Station #: 1 PC sw. version: 1.52 TempComp: On

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

| Diameter<br>Å | Pore Vol<br>[cc/g] | Pore Surf Area<br>[m <sup>2</sup> /g] | Dv(d)<br>[cc/Å/g] | Ds(d)<br>[m <sup>2</sup> /Å/g] | Dv(log d)<br>[cc/g] | Ds(log d)<br>[m <sup>2</sup> /g] |
|---------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| 11.64         | 1.267E-03          | 4.355E+00                             | 6.586E-04         | 2.263E+00                      | 1.761E-02           | 6.052E+01                        |
| 14.15         | 1.267E-03          | 4.355E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 16.86         | 1.267E-03          | 4.355E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 19.24         | 1.267E-03          | 4.355E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 21.79         | 1.267E-03          | 4.355E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 24.45         | 1.267E-03          | 4.355E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 27.27         | 2.328E-03          | 5.910E+00                             | 3.534E-04         | 5.184E-01                      | 2.216E-02           | 3.252E+01                        |
| 29.54         | 2.328E-03          | 5.910E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 31.12         | 2.407E-03          | 6.013E+00                             | 4.881E-05         | 6.273E-02                      | 3.497E-03           | 4.494E+00                        |
| 32.95         | 4.027E-03          | 7.979E+00                             | 8.030E-04         | 9.749E-01                      | 6.091E-02           | 7.394E+01                        |
| 34.89         | 4.368E-03          | 8.370E+00                             | 1.825E-04         | 2.092E-01                      | 1.466E-02           | 1.680E+01                        |
| 36.92         | 5.011E-03          | 9.066E+00                             | 2.950E-04         | 3.196E-01                      | 2.507E-02           | 2.716E+01                        |
| 39.13         | 5.011E-03          | 9.066E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 41.54         | 5.011E-03          | 9.066E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 44.18         | 5.011E-03          | 9.066E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 47.01         | 5.569E-03          | 9.541E+00                             | 1.870E-04         | 1.591E-01                      | 2.024E-02           | 1.722E+01                        |
| 50.18         | 6.234E-03          | 1.007E+01                             | 1.986E-04         | 1.583E-01                      | 2.293E-02           | 1.828E+01                        |
| 53.64         | 6.274E-03          | 1.010E+01                             | 1.135E-05         | 8.465E-03                      | 1.402E-03           | 1.045E+00                        |
| 57.70         | 6.274E-03          | 1.010E+01                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 62.26         | 6.302E-03          | 1.012E+01                             | 5.985E-06         | 3.845E-03                      | 8.577E-04           | 5.510E-01                        |
| 66.48         | 6.302E-03          | 1.012E+01                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |

Ek-5. (Devam)Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan fizisorpsiyon cihazı verileri

- Altıncı kaplama sonrası kompozit yapıya ait fizisorpsiyon verileri

|         |           |           |           |           |           |           |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 68.18   | 6.926E-03 | 1.049E+01 | 1.401E-03 | 8.217E-01 | 2.199E-01 | 1.290E+02 |
| 72.30   | 7.165E-03 | 1.062E+01 | 2.747E-05 | 1.519E-02 | 4.567E-03 | 2.527E+00 |
| 80.56   | 7.165E-03 | 1.062E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 89.04   | 8.043E-03 | 1.101E+01 | 9.622E-05 | 4.323E-02 | 1.971E-02 | 8.855E+00 |
| 97.47   | 8.527E-03 | 1.121E+01 | 6.249E-05 | 2.565E-02 | 1.402E-02 | 5.753E+00 |
| 101.04  | 8.527E-03 | 1.121E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 110.55  | 9.301E-03 | 1.149E+01 | 3.942E-05 | 1.427E-02 | 1.001E-02 | 3.622E+00 |
| 129.28  | 9.787E-03 | 1.164E+01 | 2.725E-05 | 8.430E-03 | 8.097E-03 | 2.505E+00 |
| 151.65  | 9.787E-03 | 1.164E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 184.35  | 1.019E-02 | 1.173E+01 | 1.057E-05 | 2.294E-03 | 4.472E-03 | 9.704E-01 |
| 234.44  | 1.058E-02 | 1.180E+01 | 6.267E-06 | 1.069E-03 | 3.363E-03 | 5.738E-01 |
| 283.19  | 1.127E-02 | 1.189E+01 | 1.920E-05 | 2.712E-03 | 1.250E-02 | 1.766E+00 |
| 338.48  | 1.145E-02 | 1.191E+01 | 2.480E-06 | 2.931E-04 | 1.925E-03 | 2.275E-01 |
| 558.09  | 1.145E-02 | 1.191E+01 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| 971.69  | 1.184E-02 | 1.193E+01 | 8.303E-07 | 3.418E-05 | 1.822E-03 | 7.501E-02 |
| 2791.48 | 1.280E-02 | 1.194E+01 | 3.040E-07 | 4.356E-06 | 1.721E-03 | 2.466E-02 |

Ek-6. Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan civa porozimetresi verileri

- İki kez alumina emdirilmiş yapıya ait civa porizimetresi verileri

| d(nm)   | $\Delta V$ | $(\Delta V / \Delta \log d)$ |
|---------|------------|------------------------------|
| 3183,92 | 0,0039     | 0,019313418                  |
| 2000    | 0,0008     | 0,017483476                  |
| 1800    | 0,0006     | 0,011729627                  |
| 1600    | 0,0005     | 0,008621887                  |
| 1400    | 0,0006     | 0,008962342                  |
| 1200    | 0,0004     | 0,005051701                  |
| 1000    | 0,0003     | 0,003095655                  |
| 800     | 0,0003     | 0,002401177                  |
| 600     | 0,0002     | 0,001135775                  |
| 400     | 0,0003     | 0,000996578                  |
| 200     | 0          | 0                            |
| 180     | 0          | 0                            |
| 160     | 1E-04      | 0,001724377                  |
| 140     | 0          | 0                            |
| 120     | 0          | 0                            |
| 100     | 0          | 0                            |
| 80      | 0,0001     | 0,000800392                  |
| 60      | 0          | 0                            |
| 40      | 0,0033     | 0,013475563                  |
| 22,76   | 0,0013     | 0,023155462                  |
| 20      | 0,0012     | 0,026225214                  |
| 18      | 0,0011     | 0,021504316                  |
| 16      | 0,0017     | 0,029314415                  |
| 14      | 0,0021     | 0,031368196                  |
| 12      | 0,0037     | 0,046728237                  |
| 10      | 0,0017     | 0,044614122                  |
| 9,16    |            |                              |

Ek-6. (Devam)Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan civa porozimetresi verileri

- İkinci kaplama sonrası kompozit yapıya ait civa porozimetresi verileri

| d (nm)  | $\Delta V$ | $(\Delta V / \Delta \log d)$ |
|---------|------------|------------------------------|
| 8204,7  | 0,0003     | 0,027340534                  |
| 8000    | 0,0054     | 0,043221183                  |
| 6000    | 0,0101     | 0,057356623                  |
| 4000    | 0,003      | 0,034909175                  |
| 3281,88 | 0,0029     | 0,013482559                  |
| 2000    | 0,0003     | 0,006556304                  |
| 1800    | 0,0003     | 0,005864813                  |
| 1600    | 0,0003     | 0,005173132                  |
| 1400    | 0,0002     | 0,002987447                  |
| 1200    | 1E-04      | 0,001262925                  |
| 1000    | 0,0002     | 0,00206377                   |
| 800     | 0,0002     | 0,001600785                  |
| 600     | 0          | 0                            |
| 400     | 0,0004     | 0,001328771                  |
| 200     | 0          | 0                            |
| 180     | 0          | 0                            |
| 160     | 0,0001     | 0,001724377                  |
| 140     | 0          | 0                            |
| 120     | 0          | 0                            |
| 100     | 0          | 0                            |
| 80      | 0          | 0                            |
| 60      | 1E-04      | 0,000567887                  |
| 40      | 0          | 0                            |
| 20      | 0,0019     | 0,041523256                  |
| 18      | 0,0016     | 0,031279005                  |
| 16      | 0,0023     | 0,063514554                  |
| 14,72   | 0,0013     | 0,059688405                  |
| 14      | 0,0037     | 0,055267773                  |
| 12      | 0,0053     | 0,066935042                  |
| 10      | 0,0012     | 0,075362843                  |
| 9,64    | 0,0065     | 0,080259748                  |
| 8       | 0,0044     | 0,06122992                   |
| 6,78    |            |                              |

Ek-6. (Devam) Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan civa porozimetresi verileri

- Dördüncü kaplama sonrası kompozit yapıya ait civa porozimetresi verileri

| d (nm)  | $\Delta V$ | $(\Delta V / \Delta \log d)$ |
|---------|------------|------------------------------|
| 4266,44 | 0,0008     | 0,028566                     |
| 4000    | 0,0086     | 0,028569                     |
| 2000    | 0,0007     | 0,015298                     |
| 1800    | 0,0007     | 0,013685                     |
| 1600    | 0,0006     | 0,010346                     |
| 1400    | 0,0006     | 0,008962                     |
| 1200    | 0,0005     | 0,006315                     |
| 1000    | 0,0003     | 0,005663                     |
| 885,16  | 0,0059     | 0,134299                     |
| 800     | 0,0139     | 0,111255                     |
| 600     | 0,0139     | 0,078936                     |
| 400     | 0,014      | 0,046507                     |
| 200     | 0,0014     | 0,030596                     |
| 180     | 0,0013     | 0,025414                     |
| 160     | 0,0014     | 0,024141                     |
| 140     | 0,0014     | 0,020912                     |
| 120     | 0,0014     | 0,017681                     |
| 100     | 0,0014     | 0,014446                     |
| 80      | 0,0014     | 0,011205                     |
| 60      |            |                              |

Ek-6. (Devam) Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan civa porozimetresi verileri

- Altıncı kaplama sonrası kompozit yapıya ait civa porizimetresi verileri

| d (nm)  | $\Delta V$ | $(\Delta V / \Delta \log d)$ |
|---------|------------|------------------------------|
| 7355,94 | 0,0082     | 0,092669055                  |
| 6000    | 0,0158     | 0,089726203                  |
| 4000    | 0,0089     | 0,071611335                  |
| 3004,54 | 0,0059     | 0,03338086                   |
| 2000    | 0,0007     | 0,015298042                  |
| 1800    | 0,001      | 0,019549378                  |
| 1600    | 0,001      | 0,017243774                  |
| 1400    | 0,0009     | 0,013443512                  |
| 1200    | 0,0006     | 0,007577552                  |
| 1000    | 0,0007     | 0,007223196                  |
| 800     | 0,005      | 0,040019614                  |
| 600     | 0,0021     | 0,011925635                  |
| 400     | 0,0016     | 0,005315085                  |
| 200     | 0,0002     | 0,004370869                  |
| 180     | 1E-04      | 0,001954938                  |
| 160     | 0,0002     | 0,003448755                  |
| 140     | 0,0002     | 0,002987447                  |
| 120     | 1E-04      | 0,001262925                  |
| 100     | 0,0002     | 0,00206377                   |
| 80      | 1E-04      | 0,000800392                  |
| 60      | 0,0002     | 0,001135775                  |
| 40      | 0,0002     | 0,000664386                  |
| 20      | 0          | 0                            |
| 18      | 0          | 0                            |
| 16      | 0          | 0                            |
| 14      | 0          | 0                            |
| 12,16   |            |                              |

Ek-7. Minimum akışkanlaşma hızının teorik olarak belirlenmesine ait örnek hesaplama

Deneysel çalışmalarda saf azot gazı kullanılmıştır.

Azot gazının molekül ağırlığı( $N_2$ ):28 g/mol

Farklı sıcaklıklardaki yoğunluklar reaktör sistemi 0,91atm gibi düşük bir basınçta çalıştırılacağı için ideal gaz denklemi kullanılarak hesaplanılmıştır.

*Yoğunluk hesabı @17°C*

$$PV=nRT$$

$$PV = \frac{M}{M_A} RT$$

$$PM_A = \frac{M}{V} RT$$

$$\rho_g = \frac{PM_A}{RT}$$

$$\rho_g = \frac{0,91atmx34g / mol}{0.082L.atm / mol.Kx290K}$$

$$\rho_g = 1,07g/lt = 1,07 \times 10^{-3} g/cm^3$$

Değişik sıcaklıklar için hesaplanan yoğunluk değerleri Çizelge 7.1' de verilmiştir.

Ek-7. (Devam) Minimum akışkanlaşma hızının teorik olarak belirlenmesine ait örnek hesaplama

Çizelge 7.1. Farklı sıcaklıklarda besleme gazı karışımının yoğunluk değerleri

| Sıcaklık( $^{\circ}\text{C}$ ) | Yoğunluk( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) |
|--------------------------------|------------------------------------|
| 17                             | 0,001071                           |
| 150                            | 0,000734                           |
| 250                            | 0,000594                           |
| 300                            | 0,000542                           |
| 350                            | 0,000499                           |
| 450                            | 0,00043                            |

Değişik sıcaklıklar için azot gazının viskosite değerleri Çizelge 7.2' de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Azot gazının farklı sıcaklıklardaki viskosite değerleri  
[Geankoplis, 1993]

| T( $^{\circ}\text{C}$ ) | N <sub>2</sub> viskositesi(cp) |
|-------------------------|--------------------------------|
| 17                      | 0,017                          |
| 150                     | 0,023                          |
| 250                     | 0,027                          |
| 300                     | 0,029                          |
| 350                     | 0,031                          |
| 450                     | 0,034                          |

$$1\text{cp}=10^{-2}\text{g}/\text{cm.s}$$

Ek-7. (Devam) Minimum akışkanlaşma hızının teorik olarak belirlenmesine ait örnek hesaplama

$$\mu = 0,017 \times 10^{-2} \text{ g/cm.s}$$

“Archimedes” sayısı

$$Ar = d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g / \mu^2$$

$\rho_g$ : gaz yoğunluğu, g/cm<sup>3</sup>

$d_v$ : partikül çapı, cm

$\rho_s$ : katalizör katı yoğunluğu, g/cm<sup>3</sup>

$g$ : yer çekimi ivmesi, cm/s<sup>2</sup>

$\mu$ : gaz karışımı viskozitesi, g/cm.s

$$d_p = 84 \mu\text{m} = 84 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$d_v = 1,13 d_p = 1,13 \times 84 \times 10^{-4} = 94,92 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\rho_s = 5 \text{ g/cm}^3$$

$$Ar = (1,07 \times 10^{-3}) (94,92 \times 10^{-4})^3 (5 - 1,07 \times 10^{-3}) (981) / (0,00017)^2$$

$$Ar = 155 < 10^3$$

Küçük partiküller için minimum akışkanlaşma hızını belirlemede sıklıkla kullanılan korelasyon Wen ve Yu tarafından (1966) verilmiştir.

$$U_{mf} = d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g / 1650 \mu, \quad Ar < 10^3$$

Yukarıdaki eşitlik kullanılarak,

$$U_{mf} = (94,92 \times 10^{-4})^2 (5 - 2,14 \times 10^{-3}) (981) / 1650 (0,000152)$$

$$U_{mf} = 1,58 \text{ cm/s}$$

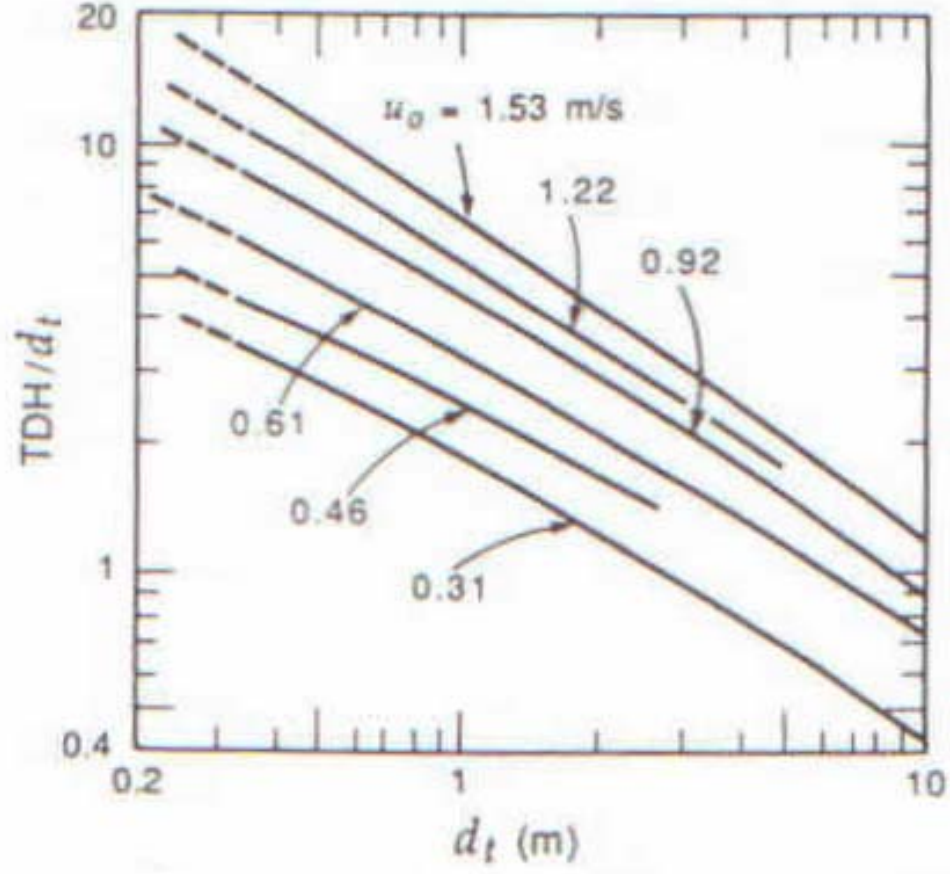
Farklı sıcaklıklar için hesaplanan minimum akışkanlaşma hızları Çizelge 7.3’ de verilmiştir.

Ek-7. (Devam) Minimum akışkanlaşma hızının teorik olarak belirlenmesine ait örnek hesaplama

Çizelge 7.3. Farklı sıcaklıklarda minimum akışkanlaşma hızları

| Sıcaklık(°C) | Minimum akışkanlaşma hızı, $u_{mf}$ (cm/s) |
|--------------|--------------------------------------------|
| 17           | 1,58                                       |
| 150          | 1,16                                       |
| 250          | 0,99                                       |
| 300          | 0,92                                       |
| 350          | 0,86                                       |
| 450          | 0,79                                       |

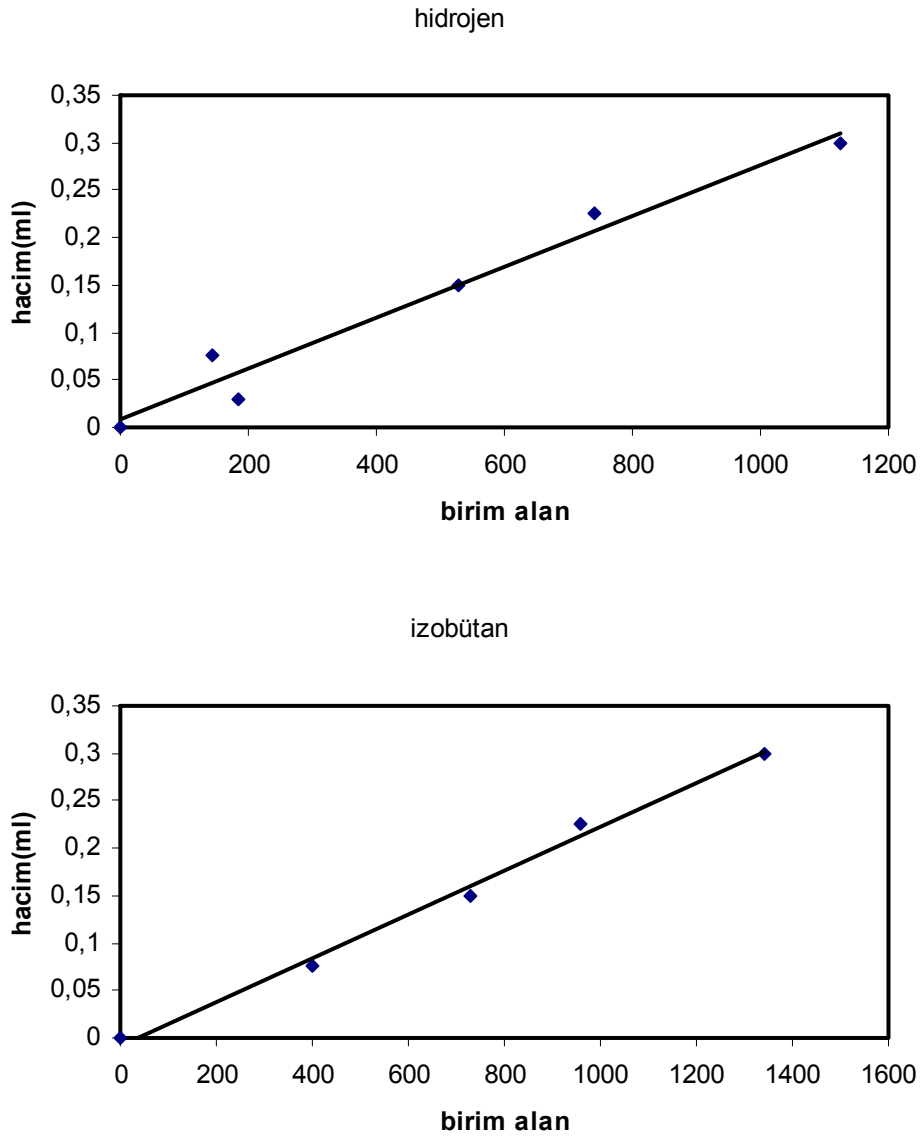
Ek- 8. TDH değerlerinin belirlenmesi (I. Metot)



I. Metot: Zenz ve Weil (1966)

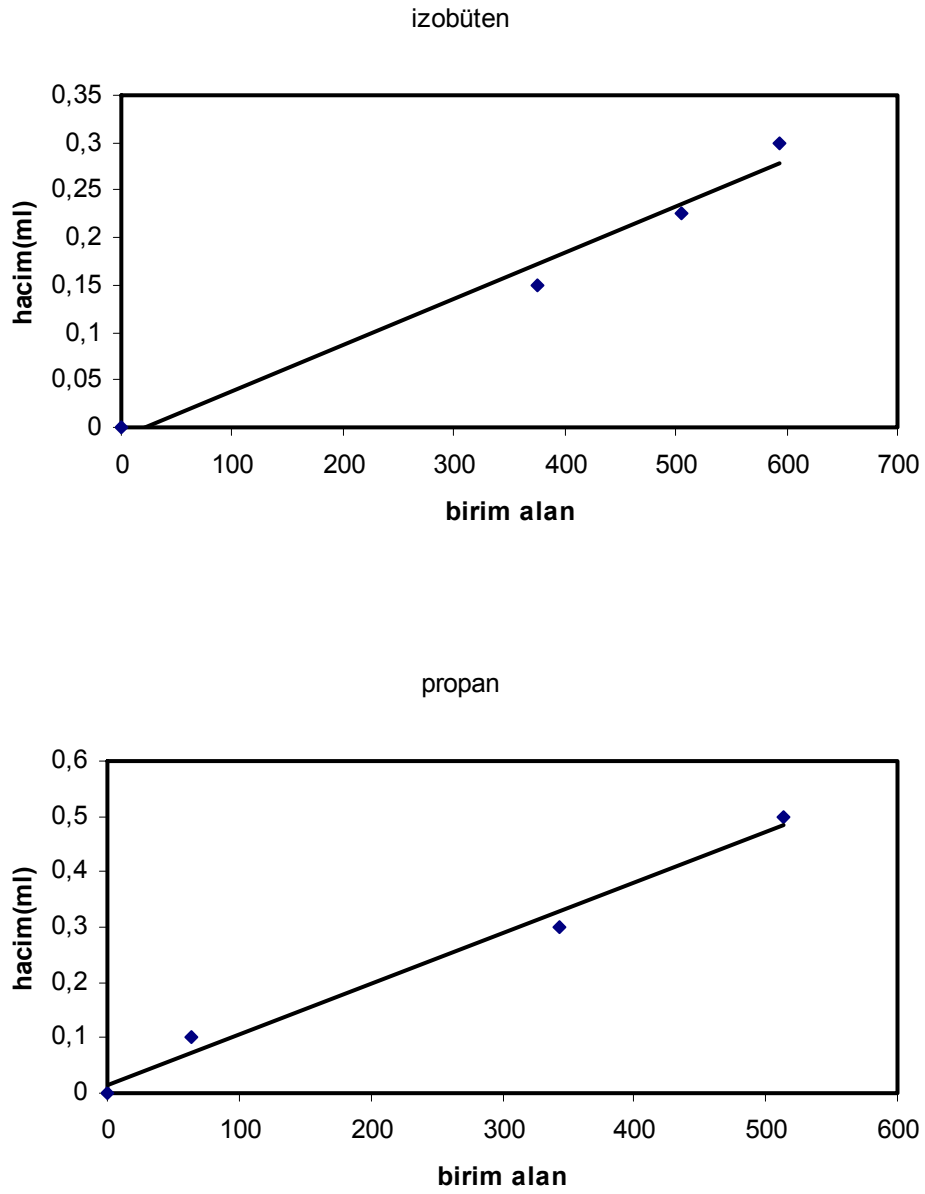
Ek- 9. İzobütanın izobütene dönüşüm oranı hesaplamaları

Ürün akımı içinde gözlenen bileşenlere ait kalibrasyon grafikleri Şekil 9.1’ de verilmiştir.



Şekil 9.1. Kalibrasyon grafikleri

Ek- 9. (Devam) İzobütanın izobütene dönüşüm oranı hesaplamaları



Şekil 9.1.(Devam) Kalibrasyon grafikleri

Ek- 9. (Devam)İzobütanın izobütene dönüşüm oranı hesaplamaları

Tüm ürün analizleri 20°C’ de yapılmıştır. Basınç,

$P = 690\text{mmHg} + 4\text{mmHg} = 694\text{mmHg} = 0,91\text{atm}$ ’ dir. Gazların yoğunlukları ideal gaz denklemi ile belirlenmiştir.

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{M}{M_A} \cdot RT$$

$$\rho_{\text{gaz}} = \frac{P \cdot M_A}{RT}$$

P = Basınç

M = Molekül kütlesi

$M_A$  = Molekül ağırlığı

R = İdeal gaz sabiti

T = Sıcaklık

$\rho_{\text{gaz}}$  =Gaz yoğunluğu

İzobütan yoğunluğu,

$$\rho_{\text{izobütan}} = \frac{0,91\text{atm} \times 58\text{g} / \text{mol}}{0,082\text{atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K} \times 293\text{K}} = 2,197 \times 10^{-3} \text{g/ml}$$

bileşenlerin molekül ağırlıkları ve hesaplanan yoğunluk değerleri Çizelge 9.1’ de verilmiştir.

## Ek- 9. (Devam)İzobütanın izobütene dönüşüm oranı hesaplamaları

Çizelge 9.1. Gaz bileşenlerinin yoğunluk ve molekül ağırlıkları(T=20°C)

| Bileşen  | Yoğunluk, $\rho$ (g/ml) | Molekül ağırlığı, $M_A$ (g/mol) |
|----------|-------------------------|---------------------------------|
| İzobütan | $2,197 \times 10^{-3}$  | 58                              |
| İzobüten | $2,121 \times 10^{-3}$  | 56                              |
| Hidrojen | $0,076 \times 10^{-3}$  | 2                               |
| Propan   | $1,166 \times 10^{-3}$  | 44                              |
| Helyum   | $0,152 \times 10^{-3}$  | 4                               |

Akışkan yataklı reaktörde izobütanın dönüşüm oranı

Helyum besleme akış hızı = 12 ml/dk

İzobütan besleme akış hızı = 20 ml/dk= $0,758 \times 10^{-3}$  mol/dk

t = 15. dk

Toplam çıkış akış hızı =0,8ml/s

Kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak, ilgili bileşenlerin miktarları ve % hacim değerleri Çizelge 9.2’ de verilmiştir.

Çizelge 9.2. Akışkan yataklı reaktör siteminde bileşen miktarları

| Bileşen  | Hacim miktarı | % hacim |
|----------|---------------|---------|
| İzobütan | 0,57          | 57      |
| İzobüten | 0,003         | 0,3     |
| Propan   | 0,018         | 1,8     |
| Hidrojen | 0,09          | 9       |
| Helyum   | 0,319         | 37,5    |

$$\begin{aligned} \text{Ortalama molekül ağırlığı} &= (0,57 \times 58) + (0,003 \times 56) + (0,018 \times 44) + (0,09 \times 2) + (0,319 \times 4) \\ &= 35,476 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Ek- 9. (Devam)İzobütanın izobütene dönüşüm oranı hesaplamaları

$$\begin{aligned}\text{Ortalama gaz yoğunluğu} &= [(0,57 \times 2,197) + (0,003 \times 2,121) + (0,018 \times 1,166) + \\ &\quad (0,09 \times 0,076) + (0,319 \times 0,152)] \times 10^{-3} \\ &= 1,335 \times 10^{-3} \text{ g/ml}\end{aligned}$$

$$F_T = v \cdot \rho \cdot \frac{1}{M_A}$$

$v$  = Hacimsel akış hızı

$\rho$  = Ortalama gaz yoğunluğu

$M_A$  = Ortalama molekül ağırlığı

$F_T$  = Molar akış hızı

$$F_T = 48 \text{ ml / dk} \times 1,335 \times 10^{-3} \text{ g / ml} \times \frac{1}{35,476 \text{ g / mol}}$$

$$= 1,806 \times 10^{-3} \text{ mol/dk}$$

$$\begin{aligned}\text{Ürün akımı içindeki hidrojen miktarı} &= 1,806 \times 10^{-3} \times 0,09 \\ &= 0,163 \times 10^{-3} \text{ mol/dk}\end{aligned}$$

İzobütanın izobütene dönüşüm oranı = oluşan hidrojenin molar akış hızı /  
başlangıç izobütan molar akış hızı

$$X_A = \frac{F_B}{F_{A0}}$$

$$X_A = \frac{0,163 \times 10^{-3} \text{ mol / dk}}{0,758 \times 10^{-3} \text{ mol / dk}} = 0,215, \% 21,5$$

Ek- 9. (Devam) İzobütanın izobütene dönüşüm oranı hesaplamaları

Akışkan yataklı membran reaktörde izobütanın izobütene dönüşüm oranı hesaplamaları

İzobütan besleme akış hızı=20 ml/dk

Helyum besleme akış hızı =12 ml/dk

Süpürücü gaz(helyum) akış hızı= 62 ml/dk

t=15.dk

Membran tüpün içinden çıkan gaz akış hızı =5,52 ml/dk

Membran tüpün dışından çıkan gaz akış hızı =79,8ml/dk

Membran tüpün içinden ve dışından çıkan akımların miktarları ve % hacim değerleri Çizelge 9.3' de verilmiştir.

Çizelge 9.3. Akışkan yataklı membranın içinden ve dışından gelen akımların miktarları

| Bileşen  | Membran tüpün içinden çıkan akım |        | Membran tüpün dışından çıkan akım |        |
|----------|----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
|          | ml                               | %hacim | ml                                | %hacim |
| İzobütan | 0,04                             | 4      | 0,26                              | 26     |
| İzobüten | 0,08                             | 8      | 0,095                             | 9,5    |
| Propan   | 0,14                             | 14     | 0,28                              | 28     |
| Hidrojen | 0,48                             | 48     | 0,08                              | 8      |
| Helyum   | 0,26                             | 26     | 0,285                             | 28,5   |

Ek- 9. (Devam)İzobütanın izobütene dönüşüm oranları hesaplamaları

*Membran tüpün içinden çıkan akım için;*

$$\begin{aligned}\text{Ortalama molekül ağırlığı} &= (0,04 \times 58) + (0,08 \times 56) + (0,14 \times 44) + (0,48 \times 2) + (0,26 \times 4) \\ &= 14,96 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Ortalama yoğunluk} &= [(0,04 \times 2,197) + (0,08 \times 2,121) + (0,14 \times 1,166) + (0,48 \times 0,076) + \\ &\quad (0,26 \times 0,152)] \times 10^{-3} \text{ g/ml} \\ &= 0,497 \times 10^{-3} \text{ g/ml}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Membran tüpün içinden çıkan akım} &= 5,52 \text{ ml/dk} \times 0,497 \times 10^{-3} \text{ g/ml} \times \frac{1}{14,96 \text{ g/mol}} \\ &= 0,183 \times 10^{-3} \text{ mol/dk}\end{aligned}$$

*Membran tüpün dışından çıkan akım için;*

$$\begin{aligned}\text{Ortalama molekül ağırlığı} &= (0,26 \times 58) + (0,095 \times 56) + (0,28 \times 44) + (0,08 \times 2) + (0,285 \times 4) \\ &= 34,02 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Ortalama yoğunluk} &= [(0,26 \times 2,197) + (0,095 \times 2,121) + (0,28 \times 1,166) + (0,08 \times 0,076) + \\ &\quad (0,285 \times 0,152)] \times 10^{-3} \text{ g/ml} \\ &= 1,149 \times 10^{-3} \text{ g/ml}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Membran tüpün dışından çıkan akım} &= 79,8 \text{ ml/dk} \times 1,149 \times 10^{-3} \text{ g/ml} \times \frac{1}{34,02 \text{ g/mol}} \\ &= 2,695 \times 10^{-3} \text{ mol/dk}\end{aligned}$$

## Ek- 9. (Devam) İzobütanın izobütene dönüşüm oranları hesaplamaları

$$\begin{aligned}\text{Ürün akımı içindeki toplam hidrojen akış hızı} &= (\text{hidrojen})_{\text{iç}} + (\text{hidrojen})_{\text{dış}} \\ &= (0,48 \times 0,183 \times 10^{-3}) + \\ &\quad (0,08 \times 2,695 \times 10^{-3})\end{aligned}$$

$$= 0,304 \times 10^{-3} \text{ mol/dk}$$

$$\begin{aligned}\text{İzobütanın izobütene dönüşümü} &= \text{oluşan hidrojenin molar akış hızı} / \\ &\quad \text{başlangıç izobütan molar akış hızı}\end{aligned}$$

$$X_A = \frac{F_B}{F_{A0}}$$

$$X_A = \frac{0,304 \times 10^{-3} \text{ mol / dk}}{0,758 \times 10^{-3} \text{ mol / dk}} = 0,40$$

### Ek-10. Termodinamik analiz hesaplamaları

İzobütan dehidrojenasyonu termodinamik denge reaksiyonudur. Bu reaksiyonun termodinamik analizi için entalpi değerleri ve Gibbs serbest enerjileri Çizelge 10.1’ de verilmiştir.

Çizelge 10.1. Bileşenlere ait entalpi ve Gibbs serbest enerji değerleri (298K,1atm)

| Bileşen                                      | $\Delta H^0$ (kj/mol) | $\Delta G$ (kj/mol) |
|----------------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| İzo-bütan(i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ) | -134,18               | -20,76              |
| İzo-büten (i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) | -17,1                 | 58,08               |
| Hidrojen (H <sub>2</sub> )                   | 0                     | 0                   |

Bu reaksiyon bileşenlerine ait spesifik ısı kapasitesi değerleri Çizelge 10.2’ de verilmiştir.

Çizelge 10.2. Bileşenlere ait spesifik ısı kapasitesi değerleri [Felder,1999]

| Bileşen                                      | $a \times 10^3$ | $b \times 10^5$ | $c \times 10^8$ | $d \times 10^{12}$ |
|----------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| İzo-bütan(i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ) | -7,9            | 41,57           | -22,99          | 49,9               |
| İzo-büten (i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) | -1,02           | 36,19           | -21,41          | 50,50              |
| Hidrojen (H <sub>2</sub> )                   | 29,08           | -0,1913         | 0,4             | -0,87              |

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3, \text{ kj/mol.K}$$

İzo-bütan dehidrojenasyonu aşağıdaki denkleme göre gerçekleşmektedir.



reaksiyonun serbest enerji değişimi

$$\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} = (\Delta G^{\circ}_{i\text{-büten}} + \Delta G^{\circ}_{\text{hidrojen}}) - (\Delta G^{\circ}_{i\text{-bütan}})$$

Ek-10. (Devam)Termodinamik analiz hesaplamaları

$$\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} = (58,08 \text{ kJ/mol} + 0 \text{ kJ/mol}) - (-20,76 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} = 78,84 \text{ kJ/mol}$$

reaksiyonun 298K' deki denge sabiti,

$$-RT \ln K_{298} = \Delta G^{\circ}_{\text{rxn}}$$

$$\ln K_{298} = \frac{-78,84 \text{ kJ/mol}}{8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol.K} \times 298 \text{ K}}$$

$$\ln K_{298} = -31,82$$

reaksiyonun entalpi değişimi,

$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = (\Delta H_{\text{i-büten}} + \Delta H_{\text{hidrojen}}) - (\Delta H_{\text{i-bütan}})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = (17,1 \text{ kJ/mol} + 0 \text{ kJ/mol}) - (-134,18 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = 117,08 \text{ kJ/mol}$$

reaksiyonun spesifik ısı değişimi,

$$\Delta c_p = (c_{p \text{ i-büten}} + c_{p \text{ hidrojen}}) - (c_{p \text{ i-bütan}})$$

$$\Delta c_p = [(-1,02 \times 10^{-3} + 36,19 \times 10^{-5} T - 21,41 \times 10^{-8} T^2 + 50,5 \times 10^{-12} T^3) + (29,08 \times 10^{-3} - 0,1913 \times 10^{-5} T + 0,4 \times 10^{-8} T^2 - 0,87 \times 10^{-12} T^3)] - (-7,9 \times 10^{-3} + 41,57 \times 10^{-5} T - 22,99 \times 10^{-8} T^2 + 49,9 \times 10^{-12} T^3)$$

$$\Delta c_p = 35,96 \times 10^{-3} - 5,57 \times 10^{-5} T + 1,98 \times 10^{-8} T^2 - 0,27 \times 10^{-12} T^3$$

sıcaklığa bağlı entalpi değişimi,

## Ek-10. (Devam) Termodinamik analiz hesaplamaları

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

$$\int_{298}^T 35,96 \times 10^{-3} - 2,785 \times 10^{-5} T + 0,66 \times 10^{-8} T^2 - 0,0675 \times 10^{-12} T^3 dT$$

$$= 108,66 + 35,36 \times 10^{-3} T - 2,785 \times 10^{-5} T^2 + 0,66 \times 10^{-8} T^3 - 0,0675 \times 10^{-12} T^4$$

Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi,

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta H_T}{RT^2} dT$$

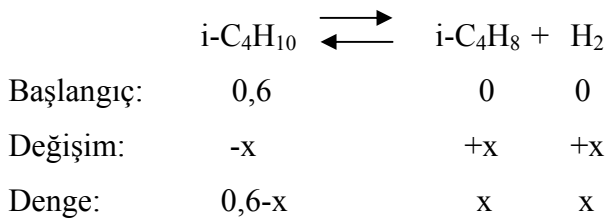
$$\ln K_T = -31,82$$

$$+ \int_{298}^T \frac{(108,66 + 35,96 \times 10^{-3} T - 2,785 \times 10^{-5} T^2 + 0,66 \times 10^{-8} T^3 - 0,0675 \times 10^{-12} T^4)}{8,314 \times 10^{-3} T^2} dT$$

$$\ln K_T = -11,61 - 13069,5 T^{-1} + 4,33 \ln T - 0,0033 T + 3,97 \times 10^{-7} T^2 - 2,71 \times 10^{-12} T^3$$

Farklı sıcaklıklarda denge sabiti değerleri belirlenerek, denge dönüşümü hesaplamalarına geçilmiştir.

Besleme bileşiminin %60 izobütan, %40 helyum ‘ dan oluştuğu dikkate alınarak,



$$\text{Dengedeki toplam mol sayısı} = 0,6 - x + x + x + 0,4$$

$$= 1 + x$$

Ek-10. (Devam) Termodinamik analiz hesaplamaları

$$K = \frac{\frac{x}{1+x} \cdot \frac{x}{1+x}}{\frac{0,6-x}{1+x}}$$

$$(K+1)x^2 + 0,4Kx - 0,6K = 0$$

$$@723K \quad K = 0,034$$

$$x = 0,147$$

İzobütanın izobütene denge dönüşümü ( $X_{Ae}$ ),

$$X_{Ae} = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}$$

$F_{A0}$  = İzobütanın başlangıç mol sayısı

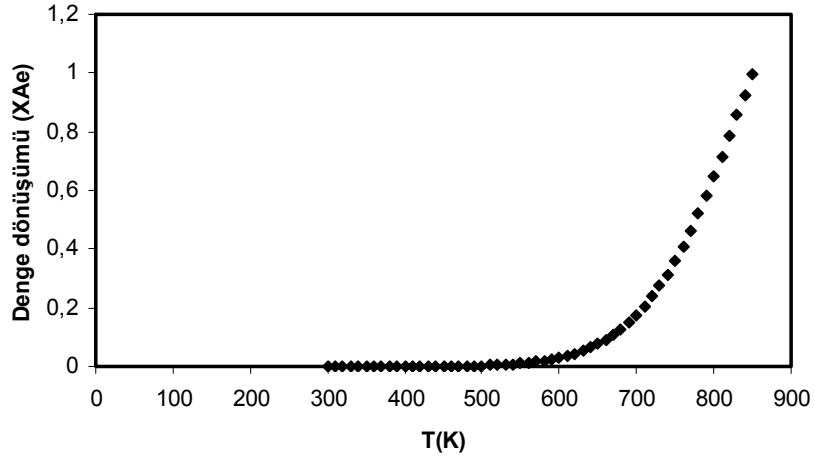
$F_A$  = İzobütanın dengedeki mol sayısı

$$X_{Ae} = \frac{0,6 - (0,6 - x)}{0,6} = \frac{x}{0,6}$$

$$X_{Ae} = \frac{0,147}{0,6} = 0,24 \quad @723K$$

Farklı sıcaklıklar için hesaplanan dönüşüm değerleri Şekil 10.1' de grafiğe geçirilmiştir.

Ek-10. (Devam) Termodinamik analiz hesaplamaları



Şekil 10.1. İzobütanın denge dönüşümü değerlerinin sıcaklıkla değişimi

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KILIÇARSLAN, Saliha  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 07.02.1983 Ankara  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (312) 232 35 88/4518  
 Faks : 0 (312) 232 32 26  
 e-mail : salihakilicarslan@gazi.edu.tr

### Eğitim

| Derece                   | Eğitim Birimi                                                           | Mezuniyet tarihi |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans            | Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. AD                                        | 2008             |
| Lisans                   | Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh.                                           | 2006             |
| İngilizce Hazırlık Okulu | Gazi Üniversitesi Yabancı Diller Öğretimi Uygulama ve Araştırma Merkezi | 2002             |
| Lise                     | Sokullu Mehmet Paşa Lisesi(YDA)                                         | 2001             |

### İş Deneyimi

| Yıl               | Yer                                                                              | Görev               |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Aralık 2006-      | Gazi Üniversitesi<br>Fen Bilimleri Enstitüsü,<br>Kazaların Çev. ve Tek. Araş. AD | Araştırma Görevlisi |
| Eylül-Aralık 2006 | Gazi Üniversitesi<br>Mühendislik-Mimarlık Fakültesi<br>Kimya Mühendisliği Bölümü | Öğrenci Asistanlık  |

### Yabancı Dil

İngilizce

***Uluslar arası kongre bildiri kitaplarında basılan özetler***

1. Kilicarslan S., Doğan M., “Study of Pd Dispersion in Pd-composite Membranes by Surface Mapping Method” ***Somer Symposium Series Past, Present, Future Chemical Engineer “Innovation “***, Ankara, Türkiye, 74(2007)
2. Kilicarslan Saliha, Dogan Meltem,”Effect of bed temperature on the synthesis of Pd-Ag composite membranes”, ***EMCC-5(5th Chemical Engineering Conference for Collaborative Reseach in Eastern Mediterranean Countries***, Italy, 208-211(2008)

***Uluslararası yayınlar***

1. Dogan M., Kilicarslan S., “ Effects of process parameters on the synthesis of palladium membranes”, ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B***, baskıda (2008)

**Hobiler**

Müzik, tiyatro, sinema, kitap