ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2-METİLNAFTALİNİN METİLLENMESİNE METAL YÜKLÜ ZEOLİT KATALİZÖRLERİN ETKİSİ

Ümit Serdar EROL

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2016

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Ümit Serdar EROL tarafından hazırlanan **"2-Metilnaftalinin Metillenmesine Metal Yüklü Zeolit Katalizörlerin Etkisi"** adlı tez çalışması 22/11/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ
Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD

Üye : Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD

Üye : Prof. Dr. Yahya SUYADAL
Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim Demir
Enstitü Müdürü V.

Bu tez,

EROL ailesine atfedilmiştir.

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yaralandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

22.11.2016

Ümit Serdar EROL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

2-METİLNAFTALİNİN METİLLENMESİNE METAL YÜKLÜ ZEOLİT KATALİZÖRLERİN ETKİSİ

Ümit Serdar EROL

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Polietilen naftalat (PEN), polietilen teraftalat (PET) yerine kullanılabilen ve PET'ten çok daha iyi özellikleri olan yeni bir polimerdir. PEN çok iyi özelliklere sahip olmasına rağmen monomerlerinden bir olan 2,6-Naftalindikarboksilat (2,6-NDC) üretiminde kullanılan 2,6-Dimetilnaftalin (2,6-DMN)'in üretiminin pahalı olmasından dolayı ticari boyutta PET ile rekabet edememektedir. PEN'in yaygın kullanımı için 2,6-DMN'in daha ekonomik üretimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Bu tez kapsamında, 2,6-DMN'i yüksek seçimlilikte üretmek amacıyla, 2-MN (2-Metilnaftalin)'in metanol ile metilasyonu çalışılmıştır. Metilasyon tepkimelerinde katalizör olarak Fe, Ni ve Pd yüklenmiş MCM-41, ZSM-5 ve Beta zeolitler kullanılmıştır. Deneyler atmosfer basıncında sürekli işletilen bir sabit yatak reaktör sisteminde üç farklı boşluk hızı (WHSV, 1 st^{-1}, 2 st^{-1} ve 3 st^{-1}) ve üç farklı sıcaklık (350°C, 400°C ve 450°C)'ta gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS ile analiz edilmiştir ve 2-MN dönüşümü, 2,6-DMN verimi, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ve 2,6-DMN seçimliliği hesaplanmıştır. Hazırlanan katalizörler SEM ile analiz edilmiştir.

Sonuçlar hazırlanan bütün katalizörler için 2-MN dönüşümünün WHSV'nin artmasıyla azalırken sıcaklığın artmasıyla arttığını göstermiştir. 2-MN dönüşümü MCM-41 kullanılarak hazırlanan katalizörlerde % 17-58, ZSM-5 kullanılarak hazırlanan katalizörlerde % 15-61 ve Beta zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörlerde ise % 16-59 arasındadır. Zeolit katalizörlere metal yüklenmesiyle 2-MN dönüşümü artmıştır. % 2,6-DMN verimi MCM-41 ile hazırlanan katalizörlerde ortalama % 0.66, ZSM-5 ile hazırlanan katalizörlerde ortalama % 0.87 ve Beta zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörlerde ise ortalama % 0.82'dir. 2,6-DMN/2,7-DMN oranları 1.0 ve üzerinde bulunmuştur. % 2,6-DMN seçimliliği MCM-41 destekli katalizörlerde % 3-9 arasında, ZSM-5 destekli katalizörde % 3-12 arasında ve Beta zeolit destekli katalizörlerde ise % 3-11 arasında bulunmuştur.

Kasım 2016, 153 sayfa

Anahtar Kelimeler: polietilen naftalat, 2,6-dimetilnaftalin, 2-metilnaftalin, metilasyon, zeolit katalizörler, MCM-41, ZSM-5, Beta zeolit.

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF METAL DOPED ZEOLITE CATALYST ON METHYLATION OF 2-METHYLNAPHTHALENE

Ümit Serdar EROL

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Polyethylenenaphthalate (PEN) is a new polymer which can replace polyethyleneterephthalate (PET) and has superior qualities than PET. Despite having superior qualities PEN can not compete with PET due to the high costs of production of 2,6-Dimethlynaphthalene (2,6-DMN) which is used in the production of one of it's monomers 2,6-Naphtalenedicarboxylate (2,6-NDC). For common usage of PEN studies have been made upon more economical production of 2,6-DMN.

In this thesis, for the purpose of producing 2,6-DMN in high selectivity, methylation of 2-MN (2-Methylnaphthalene) with methanol was studied. In the methylation reactions Fe, Ni and Pd doped MCM-41, ZSM-5 and Beta zeolites were used as catalysts. Experiments were performed in a continously operated fixed bed reactor system under atmospheric pressure at three different weight hourly space velocities (WHSV, 1 h^{-1}, 2 h^{-1} and 3 h^{-1}) and three different temperatures (350°C, 400°C and 450°C). Liquid products which were obtained after the experiments were analyzed with GC-MS and converison of 2-MN, 2,6-DMN yield, ratio of 2,6-DMN/2,7-DMN and selectivity of 2,6-DMN were calculated. Prepared catalysts were analyzed with SEM.

Results showed that for all the prepared catalysts conversion of 2-MN increased with the increase of temperature while it decreased with the increase of WHSV. Conversion of 2-MN is between 17-58% in the catalysts prepared by using MCM-41, 15-61% in the catalysts prepared by using ZSM-5 and 16-59% in the catalysts prepared by using Beta zeolite. Conversion of 2-MN increased with impregnation of metal to the zeolite catalysts. 2,6-DMN% yield is average 0.66% in the catalysts prepared with MCM-41, 0.87% in the catalysts prepared with ZSM-5 and 0.82% in the catalysts prepared by using Beta zeolite. Ratio of 2,6-DMN/2,7-DMN was found 1.0 and higher. Selectivity of 2,6-DMN% is found approximately 3-9% in the MCM-41 supported catalysts, 3-12% in the ZSM-5 supported catalysts and 3-11% in the Beta zeolite supported catalysts.

November 2016, 153 pages

Key Words: polyethylenenaphthalate, 2,6-dimethylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, methylation, zeolite catalysts, MCM-41, ZSM-5, Beta zeolite.

TEŞEKKÜR

Araştırılan konuyu tez çalışması olarak öneren, geniş bilgi ve deneyimiyle çalışmalarıma katkıda bulunan danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarıma destek veren Sayın Yrd. Doç. Dr. Emir H. ŞİMŞEK'e (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sürecinde yardımlarını esirgemeyen annem Zehra EROL, babam Tunay EROL, ablam Meral KUŞCU ve eniştem Turgut KUŞCU ve moral kaynağım olan yeğenlerim Atilla Kağan KUŞCU ve Elif Ece KUŞCU'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı 112M297 kodlu proje kapsamında maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

Ümit Serdar EROL

Ankara, Kasım 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK……..... i

ÖZET…… ii

ABSTRACT…….. iii

TEŞEKKÜR……..... iv

SİMGELER DİZİNİ…… viii

ŞEKİLLER DİZİNİ……..……... ix

ÇİZELGELER DİZİNİ……...….... xv

1. GİRİŞ……... 1

2. KURAMSAL TEMELLER……... 3

2.1 Polietilen Teraftalat ve Polietilen Naftalat……...….... 3

2.2 Naftalin ve Türevleri……..…... 5

2.3 Dimetil Naftalinlerin Sentezlenme Yolları……...….... 6

2.3.1 Metilasyon yöntemi……..….... 7

2.3.2 Transalkilasyon yöntemi……... 7

2.3.3 Disproporsiyon yöntemi……..…... 8

2.3.4 İzomerizasyon yöntemi……... 8

2.3.5 Alkenilasyon yöntemi……..…... 9

2.4 Katalizörler……..... 10

2.4.1 Zeolitlerin genel özellikleri……..... 10

2.4.2 Zeolitlerin sınıflandırılması……... 15

2.4.2.1 MCM-41 zeolit……..…... 17

2.4.2.2 ZSM-5 zeolit……..…... 17

2.4.2.3 Beta zeolit……..…... 18

2.4.2.4 X, Y ve A zeolitler……..... 19

2.4.2.5 ZSM-12 zeolit……... 20

2.4.3 Zeolit ktalizörlerin hazırlanması ve modifiye edilmesi……... 21

2.4.3.1 Toz zeolitlerin pelletlenerek hazırlanması……..…... 21

2.4.3.2 Zeolitlere metal yüklenerek modifiye edilmesi……..…... 21

2.4.3.3 Zeolitlerin katyon değişimi ile modifiye edilmesi……..…... 22

2.5 Kaynak Araştırması……...…... 23

3. MATERYAL VE YÖNTEM……...…... 32

3.1 Materyal……..…... 32

3.2 Deney Sistemi……..…... 33

3.3 Yöntem…….…... 34

3.3.1 Zeolitlerde katyon değişimi…….…... 34

3.3.2 Toz zeolitlerin pelletlenmesi……...…... 35

3.3.3 Zeolitlere metal yüklenmesi……... 36

3.3.4 Deneyin yapılışı……... 39

3.3.5 Katalizörlerin SEM analizi…….……... 39

3.3.6 Sıvı ürünlerin analizi……..…... 40

3.3.7 Kok tayini…….…... 41

3.4 Boşluk Hızı, Dönüşüm, Seçimlilik, Verim ve Kok Miktarı Tanımlaması…... 42

3.5 Sistemde Gerçekleşen Tepkimeler ve Stokiyometrik Tablo……...…... 44

4. ARAŞTIRMA BULGULARI……..…... 46

4.1 Katalizörlerin SEM Analizi Sonuçları…...……...…... 46

4.2 Katalizörlerin Testleri……... 56

4.2.1 MCM-41 zeolitlerin testleri…….…... 58

4.2.1.1 Kütlece % 2-MN dönüşümleri…….…... 60

4.2.1.2 % 2,6-DMN verimi……...…... 64

4.2.1.3 2,6-DMN/2,7-DMN oranları……... 69

4.2.1.4 % 2,6-DMN seçimliliği…….…... 72

4.2.2 ZSM-5 zeolitlerin testleri……... 77

4.2.2.1 Kütlece % 2-MN dönüşümleri…….…... 78

4.2.2.2 % 2,6-DMN verimi……...…... 82

4.2.2.3 2,6-DMN/2,7-DMN oranları……... 87

4.2.2.4 % 2,6-DMN seçimliliği……..... 90

4.2.3 Beta zeolitlerin testleri…….…... 94

4.2.3.1 Kütlece % 2-MN dönüşümleri…….…... 96

4.2.3.2 % 2,6-DMN verimi……...…... 100

4.2.3.3 2,6-DMN/2,7-DMN oranları……... 104

4.2.3.4 % 2,6-DMN seçimliliği…….…... 107

4.3 Katalizörlerin Kok Tayini……..…... 111

5. TARTIŞMA VE SONUÇ…….…... 112

5.1 Değerlendirme…….…... 112

5.2 Öneriler……... 115

KAYNAKLAR……..…... 116

EK 1 GC-MS Pikleri…….…... 120

ÖZGEÇMİŞ……..…... 152

SİMGELER DİZİNİ

Al	Alüminyum
Å	Angström
β	Beta
Fe	Demir
γ	Gama
Ni	Nikel
O	Oksijen
Pd	Paladyum
^{o}C	Santigrat
Si	Silisyum
st	Saat
%	Yüzde
Zr	Zirkonyum

Kısaltmalar

1-MN	1-Metilnaftalin
2-MN	2-Metilnaftalin
2,3-DMN	2,3-Dimetilnaftalin
2,6-DMN	2,6-Dimetilnaftalin
2,7-DMN	2,7-Dimetilnaftalin
2,6-NDC	2,6-Naftalindikarboksilat
F	Molar Akış Hızı
DMN	Dimetilnaftalin
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
NA	Naftalin
PEN	Polietilen naftalat
PET	Polietilen teraftalat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TMN	Trimetilnaftalin
WHSV	Boşluk Hızı
x	Dönüşüm

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 PET'in yapısı……..... 3
Şekil 2.2 PEN'in yapısı…….....4
Şekil 2.3 PEN'in üretim basamakları……....4
Şekil 2.4 PEN ve PET'in değişik özellikleri…….....5
Şekil 2.5 NA ve bazı türevleri…….....6
Şekil 2.6 NA'in metanol ile metilasyonuyla 2,6-DMN sentezlenme tepkimesi….....7
Şekil 2.7 2-MN'in metanol ile metilasyonuyla 2,6-DMN sentezlenme tepkimesi…...7
Şekil 2.8 2-MN ve mezitilenin transalkilasyon tepkimesiyle 2,6-DMN sentezlenmesi……...……..... 8
Şekil 2.9 2-MN'in disproporsiyonu ile 2,6-DMN sentezlenme tepkimesi……... 8
Şekil 2.10 1,3-dimetil naftalinin 2,6-DMN'e izomerleşme tepkimesi…….....8
Şekil 2.11 Alkenilasyon yöntemi basamakları…….....9
Şekil 2.12 Zeolitlerin moleküler elek özellikleri……...11
Şekil 2.13 Bir zeolit pelletine taneciklerin adsorplanması……....12
Şekil 2.14 Gözenek boyutuna göre zeolit sınıfları……....14
Şekil 2.15 Gözenek geometrilerine göre M41S sınıfı malzemeler……..…..... 17
Şekil 2.16 ZSM-5 katalizörün yapısı……..... 18
Şekil 2.17 Beta zeolitin yapısı……...19
Şekil 2.18 Zeolit X ve Y'nin yapıları……....19
Şekil 2.19 Zeolit A'nın yapısı……..... 20
Şekil 2.20 ZSM-12'nin yapısı…….....20
Şekil 3.1 Sabit yatak reaktör sistemi…….....33
Şekil 3.2 Deney sistemi akış şeması…….....34
Şekil 3.3 Katyon değişimi işlemi kalsinasyon sıcaklık programı…….....35
Şekil 3.4 Pelletleme işleminde uygulanan kalsinasyon sıcaklık programı……... 36
Şekil 3.5 Toz halde ve pelletlenmiş ZSM-5 katalizör örnekleri……..... 36
Şekil 3.6 Katyon değişimi, pelletleme ve metal yükleme işlemleri akış şeması……..... 38
Şekil 3.7 Katalizör karakterizasyonu yapılan SEM…….. 39
Şekil 3.8 Sıvı ürün analizlerinin yapıldığı GC-MS……...40
Şekil 3.9 GC kolon sıcaklık programı……...40
Şekil 3.10 Kok tayininde yakma sıcaklık programı…….....41
Şekil 3.11 Sistemde gerçekleşen tepkimeler……..…...44
Şekil 4.1 MCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……..…..46
Şekil 4.2 5FEMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……....47
Şekil 4.3 10FEMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi…….….47

Şekil 4.4 5NIMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……..…48
Şekil 4.5 10NIMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……...…48
Şekil 4.6 01PDMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……..49
Şekil 4.7 03PDMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi…….....49
Şekil 4.8 ZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……..... 50
Şekil 4.9 5FEZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……....50
Şekil 4.10 10FEZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi…….…...51
Şekil 4.11 5NIZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi…….. 51
Şekil 4.12 10NIZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi…….….... 52
Şekil 4.13 01PDZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……...… 52
Şekil 4.14 03PDZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……... 53
Şekil 4.15 BETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……..…… 53
Şekil 4.16 5FEBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……...….54
Şekil 4.17 10FEBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……..54
Şekil 4.18 5NIBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi……..…..55
Şekil 4.19 10NIBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi…….....55
Şekil 4.20 01PDBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi…….....56
Şekil 4.21 03PDBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi…….....56
Şekil 4.22 Beslemenin GC analizi ile elde edilen kromatogram…….. 57
Şekil 4.23 Standart maddeleri içeren karışımın GC analiz sonucu ve
yakınlaşmış hali……..……58
Şekil 4.24 10FEMCM41 ile katalizör testi sonucu elde edilen kromatogram…….. 59
Şekil 4.25 MCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi…… 60
Şekil 4.26 5FEMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi…….....….61
Şekil 4.27 10FEMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...……...……61
Şekil 4.28 5NIMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi…….....….62
Şekil 4.29 10NIMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...…..63
Şekil 4.30 01PDMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……..…… 63
Şekil 4.31 03PDMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi…….....64
Şekil 4.32 MCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...……...65
Şekil 4.33 5FEMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……..……....65

Şekil 4.34 10FEMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..……..…..66
Şekil 4.35 5NIMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..……....66
Şekil 4.36 10NIMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..……....67
Şekil 4.37 01PDMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV İle değişimi……..……....68
Şekil 4.38 03PDMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..……....68
Şekil 4.39 MCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi…… 69
Şekil 4.40 5FEMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....70
Şekil 4.41 10FEMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....70
Şekil 4.42 5NIMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi……...71
Şekil 4.43 10NIMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi……...…….....71
Şekil 4.44 01PDMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi……...……....72
Şekil 4.45 03PDMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..……..…..72
Şekil 4.46 MCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....73
Şekil 4.47 5FEMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....73
Şekil 4.48 10FEMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..…...74
Şekil 4.49 5NIMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV İle değişimi……..……..…..75
Şekil 4.50 10NIMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..…...75
Şekil 4.51 01PDMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..…..76
Şekil 4.52 03PDMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……....76
Şekil 4.53 10FEZSM5 ile katalizör testi sonucu elde edilen kromatogram……..…..... 77

Şekil 4.54 ZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....79
Şekil 4.55 5FEZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……..….79
Şekil 4.56 10FEZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi…….….. 80
Şekil 4.57 5NIZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……..……80
Şekil 4.58 10NIZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...…… 81
Şekil 4.59 01PDZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……... 82
Şekil 4.60 03PDZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……... 82
Şekil 4.61 ZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....83
Şekil 4.62 5FEZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……..……83
Şekil 4.63 10FEZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...…… 84
Şekil 4.64 5NIZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……..……85
Şekil 4.65 10NIZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...… 85
Şekil 4.66 01PDZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV
ile değişimi…….....86
Şekil 4.67 03PDZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...… 86
Şekil 4.68 ZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....87
Şekil 4.69 5FEZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...… 87
Şekil 4.70 10FEZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...…… 88
Şekil 4.71 5NIZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...…… 88
Şekil 4.72 10NIZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...…… 89
Şekil 4.73 01PDZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...… 89
Şekil 4.74 03PDZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV
ile değişimi……...… 90

Şekil 4.75 ZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..…91
Şekil 4.76 5FEZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……...91
Şekil 4.77 10FEZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..….92
Şekil 4.78 5NIZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……...92
Şekil 4.79 10NIZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……...93
Şekil 4.80 01PDZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……...93
Şekil 4.81 03PDZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……...94
Şekil 4.82 10FEBETA ile katalizör testi sonucu elde edilen kromatogram…… 95
Şekil 4.83 BETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi……96
Şekil 4.84 5FEBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..97
Şekil 4.85 10FEBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..97
Şekil 4.86 5NIBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..98
Şekil 4.87 10NIBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....98
Şekil 4.88 01PDBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....99
Şekil 4.89 03PDBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....99
Şekil 4.90 BETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……100
Şekil 4.91 5FEBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……101
Şekil 4.92 10FEBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……101
Şekil 4.93 5NIBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....102
Şekil 4.94 10NIBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..102
Şekil 4.95 01PDBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..103

Şekil 4.96 03PDBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….103
Şekil 4.97 BETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi…..... 104
Şekil 4.98 5FEBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....104
Şekil 4.99 10FEBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....105
Şekil 4.100 5NIBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....105
Şekil 4.101 10NIBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....106
Şekil 4.102 01PDBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi……106
Şekil 4.103 03PDBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..... 107
Şekil 4.104 BETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……..... 108
Şekil 4.105 5FEBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi…….....108
Şekil 4.106 10FEBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……109
Şekil 4.107 5NIBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……109
Şekil 4.108 10NIBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……110
Şekil 4.109 01PDBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……110
Şekil 4.110 03PDBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi……111

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Zeolitlerin kafes kodları……..... 16
Çizelge 2.2 Matsuda vd. (1990)'nin yılında yaptıkları çalışmanın sonuçları……..... 24
Çizelge 2.3 Park vd.(2002)'nin yılında yaptıkları çalışmanın sonuçları…….....25
Çizelge 3.1 Besleme akımını oluşturan bileşenlerin özellikleri…….....32
Çizelge 3.2 Zeolit katalizörlerin özellikleri…….....32
Çizelge 3.3 Kullanılan metal tuzları ve özellikleri…….....33
Çizelge 3.4 Test edilen katalizörlerin kodları ve tanımları……..... 37
Çizelge 3.5 Stokiyometrik tablo…….....45
Çizelge 4.1 10FEMCM41 katalizör testi sonucu ürün tanımlaması…….....59
Çizelge 4.2 10FEZSM5 katalizör testi sonucu ürün tanımlaması……..... 78
Çizelge 4.3 10FEBETA katalizör testi sonucu ürün tanımlaması…….....95
Çizelge 4.4 Test edilen katalizörler ve % Kok oranları…….....111

1. GİRİŞ

Yapay polimerlerin ticari ölçekte üretilmesinden önce insanlar giyinme ihtiyaçlarını karşılamak için yün, pamuk ve keten gibi doğal malzemeleri kullanırken günlük hayatta kullandıkları eşya yapımında ise çelik, cam, odun ve taş gibi maddeleri kullanmışlardır (Saçak 2010).

Özellikle II. Dünya Savaşı'nın başlamasıyla insanlar tarafından üretilen sentetik ürün çeşitliliğinde artış gözlenmiştir. Bu durumun nedeni, savaş sırasında polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak plastik, lif ve elastomer gibi polimer yapılı malzemelerin sentetik olarak üretilmesi ve insanların kullanımına sunulmasıdır. İnsanların yaşamını kolaylaştıran bu polimerlere, kurşungeçirmez yelek yapımında kullanılan kevlar ve nomex karışımı ve yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilen ve optik özellikleri camdan daha iyi olan polimetilmetakrilat örnek olarak gösterilebilir (Saçak 2010).

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri genellikle yeterli, kolay şekil verilebilen, çeşitli amaçlarda kullanılabilen, kimyasal olarak inert ve korozyona dayanıklı olmaları sebebiyle yalnızca kimya mühendislerinin değil makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendislerinin de ilgisini çekmektedir. Mühendislik dalları yanı sıra tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji alanları için de polimerler büyük önem taşımaktadır (Saçak 2010).

Birçok sektörde kullanılan bu polimerlerden bazıları ticari boyutta üretilebilirken bazıları ise henüz ticari boyutta üretilememektedir. Kapı ve pencere profilleri üretiminde ve sağlık sektöründe kullanılan polivinilklorür, izolasyon malzemesi olarak ve otomobil parçası üretiminde kullanılan polistiren, yiyecek ve içecek kabı üretiminde kullanılan polietilenteraftalat (PET), otomotiv sanayisinden tekstil ve yiyecek paketlenmesine kadar çok geniş bir kullanım alanı olan polipropilen, mutfak eşyaları üretimi ve ambalaj filmi olarak kullanılan polietilen, koruyucu kask ve oyuncak yapımında kullanılan akrilonitrilbutadienstiren ve başta yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme üretiminde olmak üzere laboratuvar cihazları, kimyasal maddelere dayanıklı

boru ve elektrik gerilimlerine dayanıklı kablo yalıtkanı üretiminde kullanılan politetrafloretilen günlük hayatta sıklıkla kullandığımız ticari boyutta üretilebilen polimerlere örnek olarak gösterilebilir (Saçak 2007). Diğer taraftan polietilennaftalat (PEN) ise günümüzde ticari boyutta üretimi yapılamayan ve günlük hayatta sıklıkla kullanamadığımız bir polimerdir.

Yeni bir polimer olan PEN camsı geçiş sıcaklığı PET'ten daha yüksek bir polyesterdir. Bu polimer sıcak haliyle kaplara doldurulması gereken gıda maddeleri ve diğer sıvıları muhafaza etmek amacıyla plastik şişe ya da kap yapımında kullanılabilir (Saçak 2010).

PEN, PET'ten camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olması yanında yüksek oksijen geçirme direnci, yüksek radyasyon direnci, yüksek gerilme dayanımı ve yüksek ısıl dayanım gibi özellikleri bakımından da PET'ten daha iyi sonuçlar vermektedir (Tsutsui vd. 2004, Zhang vd. 2014).

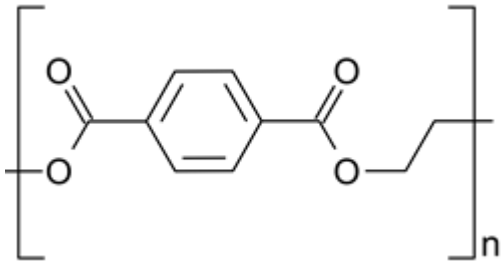
PEN'in kullanımının yaygınlaşamama sebebi üretim maliyetinin yüksek olmasıdır. Üretim maliyetini artıran en önemli sebep ise PEN'in monomerlerinden birisi olan 2,6-naftalindikarboksilat (2,6-NDC) üretiminde kullanılan 2,6-dimetilnaftalinin (2,6-DMN) sentezinde alkali metaller içeren değişik katalizörler kullanılması ve sentez tepkimelerinin değişik saflaştırma basamakları gerektirmesidir. 2,6-DMN BP-Amocco şirketi tarafından üretilmektedir. Butadien ve o-ksilen kullanılan dört basamaklı bu yöntem yukarıda belirtildiği gibi farklı katalizörler ve ayırma işlemleri gerektirmektedir (Lillwitz 2001). Daha az reaksiyon basamağı içeren basit bir yöntem geliştirmek amacıyla naftalin (NA) veya 2-metilnaftalin (2-MN) moleküler elek katalizörler kullanarak doğrudan metillenebilmektedir. Ancak bu yöntemde reaksiyon ürünlerinde 2,6-DMN dışında 2,3-dimetil naftalin (2,3-DMN) ve 2,7-dimetil naftalin (2,7-DMN) gibi on değişik izomeri de bulunmaktadır. Moleküler elek katalizörler üzerinde doğrudan metilasyon yönteminde en önemli sorun yüksek 2,6-DMN seçimliliği ve yüksek 2-MN ya da NA dönüşümü veren bir katalizör geliştirmektir (Zhao vd. 2010).

2. KURAMSAL TEMELLER

Bu bölümde PET ve PEN, NA ve türevleri, dimetilnaftalinlerin (DMN) sentezlenme yolları ve katalizörler ele alınmıştır.

2.1 Polietilen Teraftalat ve Polietilen Naftalat

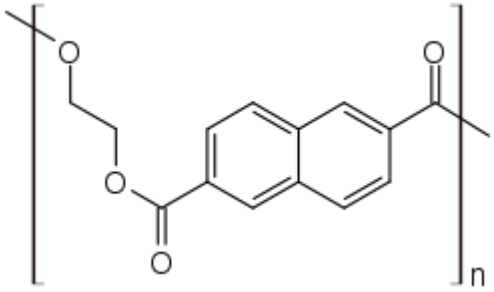
Polyester sınıfı polimerlerden olan PET şekil 2.1'de görülen zincir yapısındadır. Dünyada üretilen teknik fiberlerin büyük kısmını PET oluşturmaktadır (Lechat vd. 2011). PET, etilen glikolün teraftalik asit ya da dimetil teraftalat ile polikondensasyon tepkimesi sonucu sentezlenir. Etilen glikol ve teraftalik asitin tepkimesi ile sentezlenen PET dacron olarak adlandırılmıştır. Etilen glikolün dimetil teraftalat ile tepkimesi sonucu sentezlenen PET ise terylene olarak adlandırılmıştır. Dacron ve terylene temelde aynı kimyasal yapıdadır. Ayrıca PET teraftaloil klorür ve etilen glikolün tepkimesi ile de sentezlenebilir ancak teraftaloil klorür teraftalik asitten daha pahalı ve zararlı bir maddedir (Saçak 2010).



Şekil 2.1 PET'in yapısı

PET gibi polyester sınıfı polimerlerden olan PEN'in kimyasal yapısı şekil 2.2'de görülmektedir. PEN'in monomerlerinden biri PET'te olduğu gibi etilen glikoldür. Ancak PEN etilen glikolün 2,6-NDC ile tepkimesinden sentezlenir. 2,6-NDC ise 2,6-DMN'nin oksidasyonu ile üretilen 2,6-naftalin dikarboksilikasitin metanol ile esterleşme tepkimesi ile sentezlenir (Şekil 2.3). Oksidasyon aşamasında karbon atomu kaybı olmadığı için 2,6-DMN, 2,6-dietil naftalin ve 2,6-diisopropil naftalin yerine tercih

edilmektedir. Ancak 2,6-DMN'nin yüksek maliyeti ve düşük elde edilebilirliği PEN'in büyük ölçekte üretimini ve ticarileşmesini sınırlandırmaktadır (Millini vd. 2003).

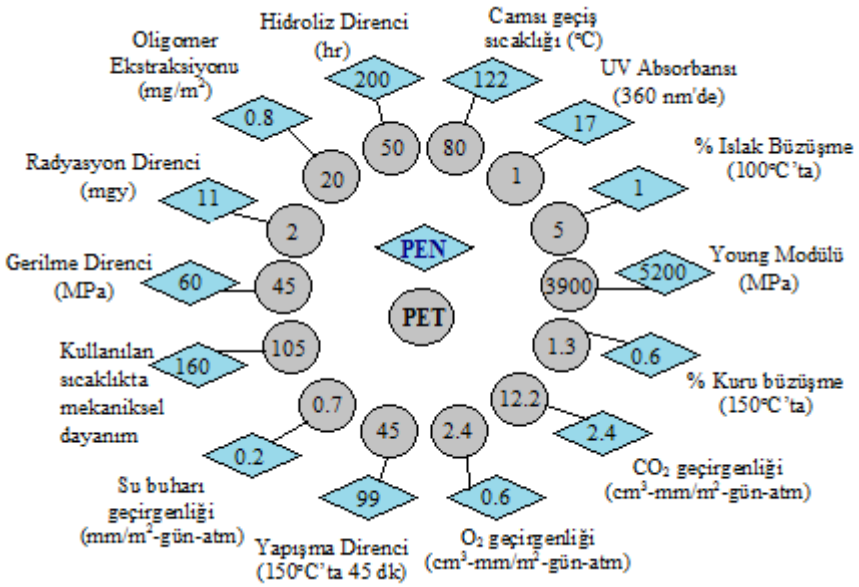


Şekil 2.2 PEN'in yapısı



Şekil 2.3 PEN'in üretim basamakları

Her ikisi de polyester sınıfından olan PET ve PEN fiziksel ve kimyasal olarak farklı özelliklere sahip iki polimerdir. Örneğin PEN'in PET'ten çok daha katı bir moleküler yapısı vardır. Ayrıca PEN çok iyi termal ve elektrik özelliklere, kimyasal dirence ve gaz bariyer özelliklerine sahiptir (Chen ve Kotek 2008). PET ve PEN'in özelliklerinin farklılıkları şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4 PEN ve PET'in değişik özellikleri (Chen ve Kotek 2008)

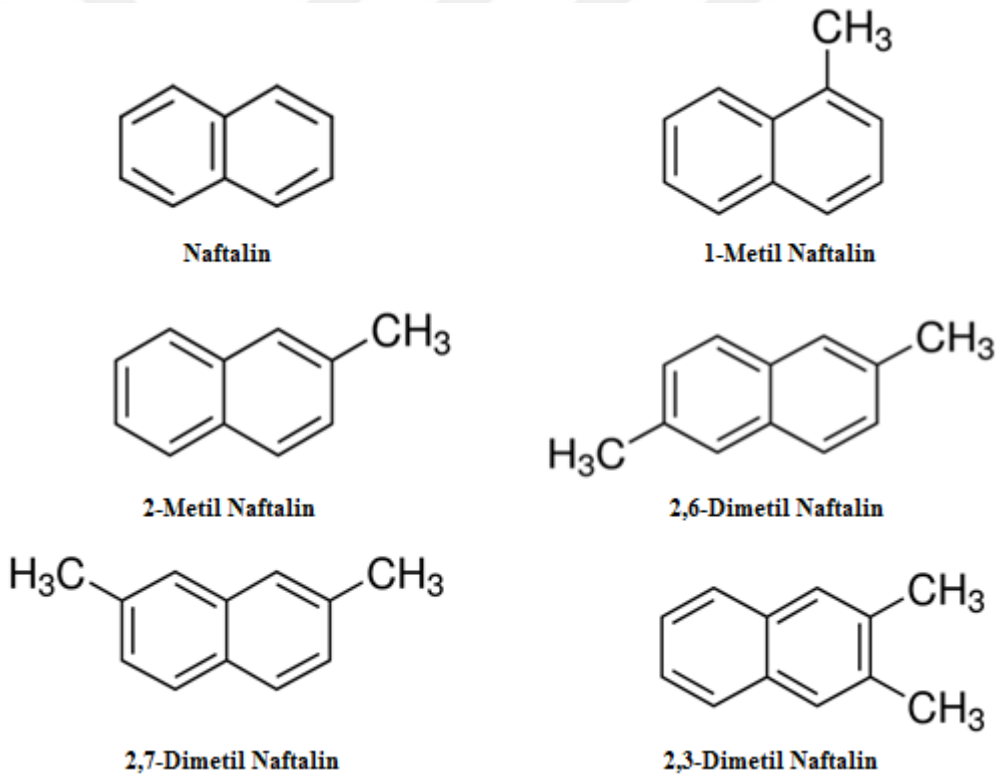
2.2 Naftalin ve Türevleri

Molekül formülü $C_{10}H_8$ olan NA aromatik bir hidrokarbondur. Beyaz kristal görünümlü bu bileşik süblimleşmektedir. Suda ve soğuk alkolde çözünmezken sıcak alkolde ve eterde çözünür. Erime sıcaklığı 80.1°C kaynama sıcaklığı ise 218°C'tır (Perry 1984). Naftalin güvelere karşı güve tozu olarak kullanılmaktadır. Yaklaşık %5 oranla taş kömürü katranında en çok bulunan bileşiklerden biridir ve damıtılarak elde edilmektedir. NA sentezlenmesinde ise benzenin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı Haworth yöntemi uygulanmaktadır (Tüzün 2006). NA'e alkil grupları bağlanarak monoalkil naftalinler, dialkil naftalinler ve trialkil naftalinler sentezlenebilmektedir.

Monoalkil naftalinler arasında, 1-metilnaftalin (1-MN) NA yapısının birinci karbon atomuna; β-metil naftalin olarak da bilinen 2-MN ise NA yapısının ikinci karbon atomuna metil grubunun bağlanmasıyla oluşmaktadır ve 11 karbon atomuyla 10 hidrojen atomu ($C_{11}H_{10}$) içermektedir. 2-MN'in erime sıcaklığı 34.6°C kaynama sıcaklığı ise 241°C'tır. Renksiz olan 2-MN alkol, eter ve benzende çözünür (Perry 1984). 2-MN'nin oksidasyonu yoluyla K3 vitamini sentezlenmektedir (Anunziata 2004). Ayrıca 2-MN, PEN üretiminde kullanılan 2,6-DMN sentezlenmesi için de

kullanılan bir bileşiktir (Pu ve Inui 1996, Jin vd. 2006, Song vd. 2007, Zhang vd. 2007, Jin vd. 2008, Liang vd. 2010, Zhang vd. 2010, Guang vd. 2011).

Dialkilnaftalin olan 2,6-DMN, DMN'nin on izomeri arasında PEN üretimi için büyük önem taşımaktadır. 2,6-DMN'in oksidasyonu ile 2,6-naftalindikarboksilik asit üretilir. 2,6-naftalindikarboksilik asitin metanolle esterleşme tepkimesiyle 2,6-NDC elde edilir. 2,6-NDC ise PEN'in monomerlerinden biridir. 2,6-DMN, 2-MN'nin metilasyonu dışında NA'in de metilasyonu ile sentezlenmektedir (Park vd. 2002, Li vd. 2011, Zhang vd. 2014). 2,6-DMN 12 karbon ve 12 hidrojen atomundan oluşmaktadır. NA, 1-MN, 2-MN, 2,6-DMN, 2,7-DMN ve 2,3-DMN'in yapıları şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.5 NA ve bazı türevleri

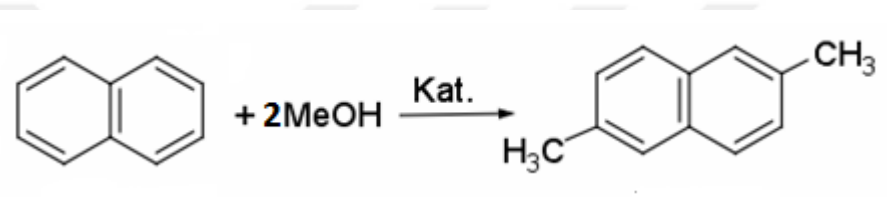
2.3 Dimetil Naftalinlerin Sentezlenme Yolları

DMN'in sentezlenmesi için kullanılan yöntemler; NA ve 2-MN'in metanol ile metilasyonu, 2-MN ile mezitilenin transalkilasyonu, 2-MN'in disproporsiyonu, DMN'in

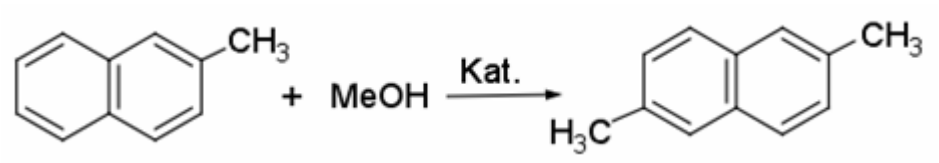
izomerizasyonu ve o-ksilen ile butadienin kullanıldığı alkenilasyon yöntemi olmak üzere beş tanedir (Matsuda vd. 1990).

2.3.1 Metilasyon yöntemi

Metilasyon tepkimeleri bir hidrojen atomu ile bir metil grubunun yer değiştirmesidir. Metilasyon tepkimeleriyle 2,6-DMN sentezlenmesinde iki değişik yol izlenebilir (Wu vd. 2007). Bunlardan birincisi NA'in metanol ile metilasyonudur (Şekil 2.6). Diğeri ise şekil 2.7'de görülen 2-MN'in metanol ile metilasyonudur.



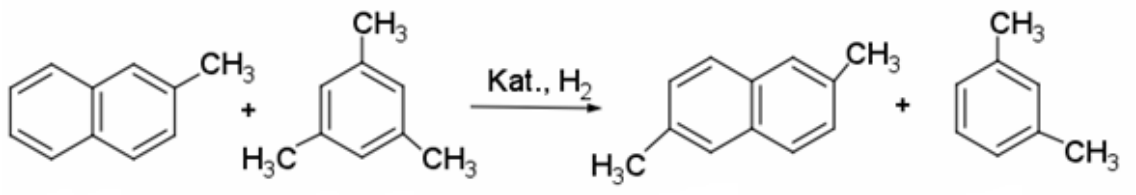
Şekil 2.6 NA'in metanol ile metilasyonuyla 2,6-DMN sentezlenme tepkimesi



Şekil 2.7 2-MN'in metanol ile metilasyonuyla 2,6-DMN sentezlenme tepkimesi

2.3.2 Transalkilasyon yöntemi

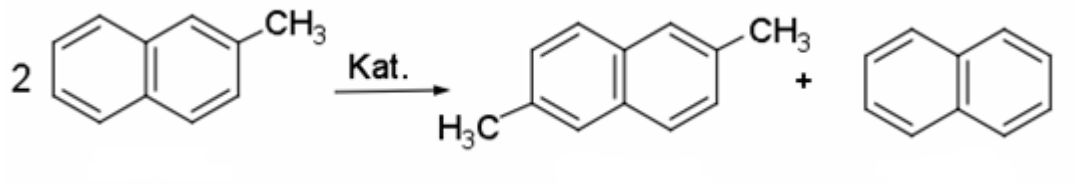
Transalkilasyon tepkimeleri alkil grupları bulunan iki farklı aromatik bileşiğin birbirleri arasında sahip oldukları alkil gruplarını değiştirmesidir. Şekil 2.8'de 2-MN ile mezitilen arasında gerçekleşen transalkilasyon tepkimesiyle 2,6-DMN üretimi gösterilmiştir. Tepkime sonunda yan ürün olarak ksilen oluşmuştur.



Şekil 2.8 2-MN ve mezitilenin transalkilasyon tepkimesiyle 2,6-DMN sentezlenmesi

2.3.3 Disproporsiyon yöntemi

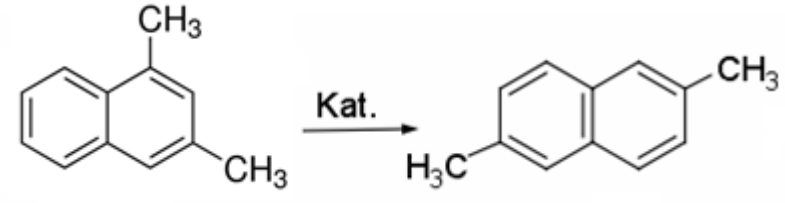
Disproporsiyon tepkimesi bir alkil aromatik bileşiğin iki molekülünün birbirleri arasında alkil gruplarını değiştirmesidir. Yan ürün olarak NA'in oluştuğu 2-MN'in disproporsiyonu ile 2,6-DMN sentezlenme tepkimesi şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9 2-MN'in disproporsiyonu ile 2,6-DMN sentezlenme tepkimesi

2.3.4 İzomerizasyon yöntemi

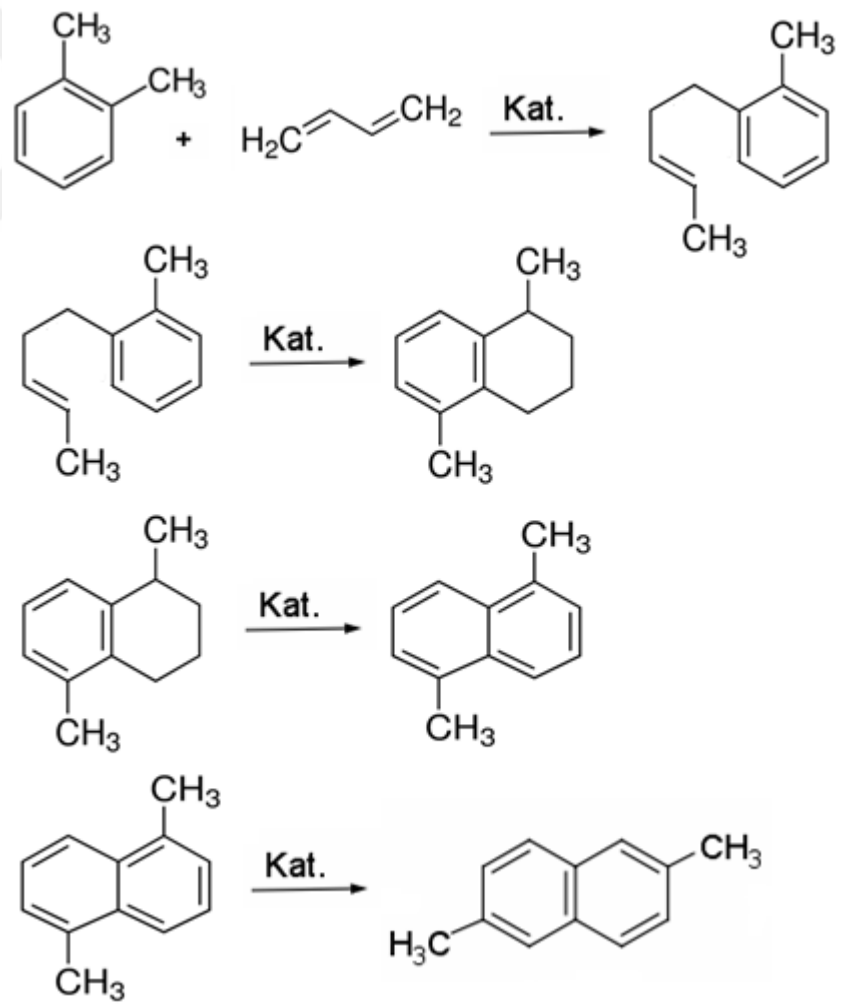
İzomerizasyon bir organik bileşiğin izomeri olan bir başka bileşiğe dönüşmesidir. On tane izomeri olan DMN'ler için de bu tepkime gerçekleşmektedir. Bu on izomerden ikisi olan 1,3-dimetil naftalinin 2,6-DMN'e izomerleşme tepkimesi buna örnek olarak gösterilebilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 1,3-dimetil naftalinin 2,6-DMN'e izomerleşme tepkimesi

2.3.5 Alkenilasyon yöntemi

Alkenilasyon yöntemi diğer yöntemlerden farklı olarak değişik katalizörlerin kullanıldığı dört basamaklı bir yöntemdir. Bu yöntemin ilk basamağında o-ksilen ile butadien Na-K karışımı katalizörlüğünde karıştırmalı tank reaktörde tepkimeye sokulur ve 5-o-tolil 2-penten sentezlenir. İkinci basamakta 5-o-tolil 2-penten zeolit katalizörler üzerinde halkalı yapıdaki 1,5-dimetiltetraline dönüşür. Üçüncü basamakta 1,5-dimetiltetralinin dehidrojenasyonu ile 1,5-dimetilnaftalin sentezlenir. Dördüncü ve son basamakta ise 1,5-dimetilnaftalinin izomerleşmesi ile 2,6-DMN elde edilir (Lillwitz 2001). Şekil 2.11'de alkenilasyon yönteminin dört basamağında gerçekleşen tepkimeler sırasıyla görülmektedir.



Şekil 2.11 Alkenilasyon yöntemi basamakları

2.4 Katalizörler

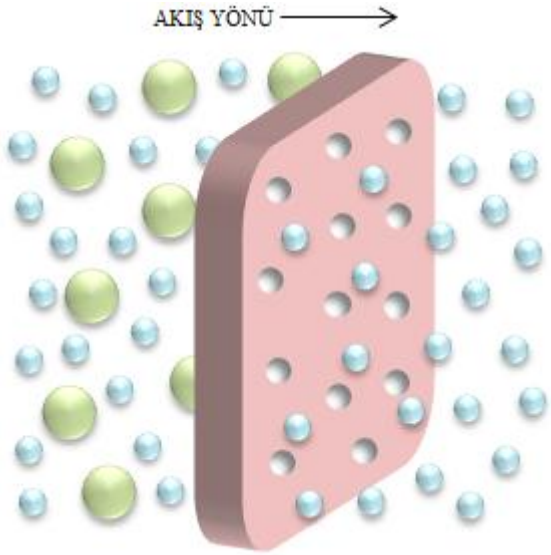
2,6-DMN sentezlenmesi yöntemlerinin tamamında Al_2O_3 ve Na-K karışımı gibi değişik katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörler arasında zeolit katalizörler ön plana çıkmaktadır.

2.4.1 Zeolitlerin genel özellikleri

İsveçli minerolog Rredrick Cronstedt ilk zeolit minerali 1756 yılında İsveç'in Lappmark bölgesinde keşfetmiştir. Bu mineraller, ısıtıldığında bileşiminde bulunan suyu çıkarırken köpürdükleri için Cronstedt tarafından Yunanca 'kaynayan taş' anlamına gelen 'zeolit' olarak adlandırılmıştır. Bu keşfin üzerinden çok geçmeden yerbilimciler volkanik kayaların kovuklarında değişik türde zeolit kristalleri bulmuşlardır. Yapılan araştırmalar sonucunda 35 çeşit zeolit mineraline rastlanmıştır ancak bu minerallerin öneminin ve ne işe yaradıklarının anlaşılması zaman alacaktır (Alp 2005).

Eichron 1858 yılında zeolit minerallerinde iyon değişiminin tersinir olabileceğini ortaya koymuştur. 1862 yılında St Claire Deville hidrotermal sentez yoluyla bir zeolitin sentezlenebileceğini bulmuştur. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff ısıtılarak suyu uzaklaştırılmış zeolitlere küçük organik moleküllerin adsorplandığını ancak büyük moleküllerin ise zeolit katalizörlerin içine giremediklerini bulmuşlardır. 1950 yılına kadar zeolitlerin değişik özellikleri hakkında yayınlar İngiltere'de Borner'in ve Japonya'da Sameshima'nın laboratuvarlarında yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Bu bilim insanları daha çok çabazit ve mordenit türü zeolitler üzerine araştırmalar yapmıştır ancak bu zeolitler o yıllarda ender bulunmaları için bu zeolitlerin sentezlenmesi düşüncesini doğurmuştur.

Zeolitler molekülleri boyutlarına göre ayırabilme özelliklerinden dolayı 1982 yılında McBain tarafından 'molekül elekleri' olarak adlandırılmıştır (Alp 2005). Şekil 2.12'de zeolitlerin moleküler elek özellikleri temsili olarak görülmektedir.



Şekil 2.12 Zeolitlerin moleküler elek özellikleri

Zeolitler doğal olarak oluşabildikleri gibi sentetik olarak üretilen zeolitler de mevcuttur (Fogler 2006). Doğada bulunan zeolitlerin en önemlileri analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, mordenit ve filipsittir. Doğal zeolitler yataklarının oluşumu ve ortamlarına göre altı gruba ayrılmıştır (Gülen vd. 2012):

1) Kapalı havza göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile tepkimesi ile oluşan yataklar.

2) Kapalı veya açık havzalı göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile tepkimesi ile oluşan yataklar.

3) Kıyıda veya denizin derin kısımlarında volkanik malzemenin birikip deniz suyu ile tepkime vermesi ile oluşan yataklar.

4) Düşük ısılı gömülme metamorfizması sonucunda Al-Si'lu sedimanter veya volkanik malzemelerden oluşan zeolit yataklar.

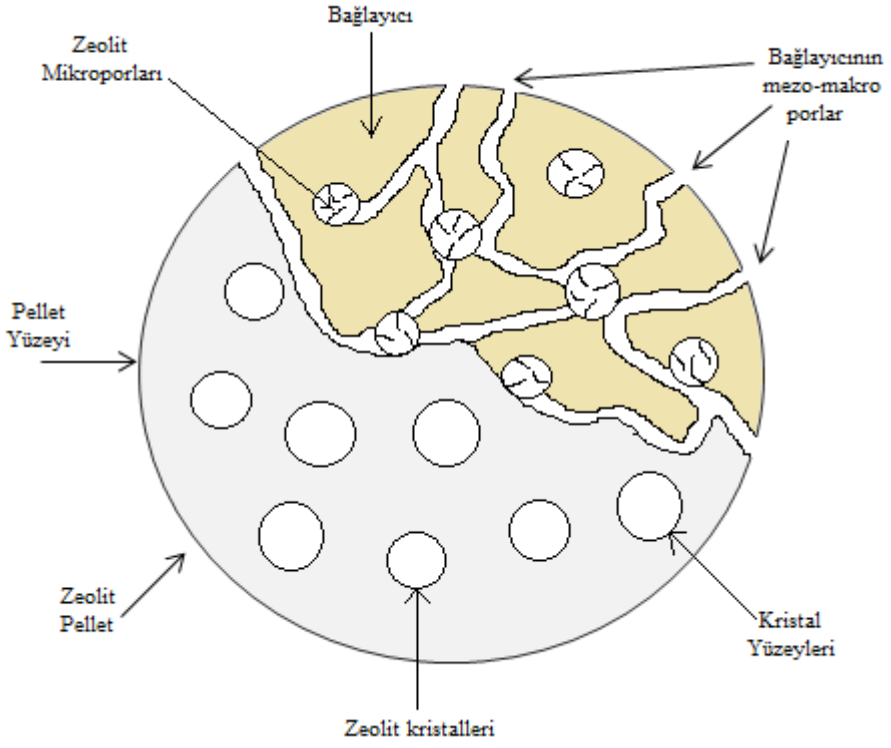
5) Hidrotermal veya sıcak kaynak sularının Al-Si'lu malzemeye etkisi sonucu bu malzemenin bozulması ile oluşan yataklar.

6) Genellikle 2. zaman tortulları arasında görülen kökeninin volkanik olup olmadığı anlaşılamayan deniz ve göl ortamlarında oluşan zeolit yatakları.

Zeolitler alkali ve toprak alkali grubu elementlerinin (IA ve IIA grubu) kristal yapıya sahip hidratize alüminyum silikatlarıdır. Endüstride katalizör, adsorbant ve iyon

değiştirici olarak kullanılan zeolitlerin yapılarındaki Si/Al oranlarındaki farklılıklara, katyon cinsi ve miktarındaki farklılıklara rağmen genel formülü (M^{+}, M^{+2})$O.Al_2O_3.9SiO_2.nH_2O$ şeklindedir. Bu genel formülde M^{+} alkali bir katyondur ve çoğunlukla Na^{+} veya K^{+} atomu nadir olarak Li^{+} atomudur. M^{+2} ise toprak alkali katyonudur ve çoğunlukla Mg^{+2}, Ca^{+2} ve Fe^{+2} nadiren Ba^{+2} ve Sr^{+2} atomudur (Gülen vd. 2012). Zeolitlerin yoğunlukları genellikle 1.9 – 2.3 g/cm^3 arasındadır ve bu yoğunluk değeri yapılarında bulunan katyona bağlı olarak değişmektedir.

Doğal zeolitler büyük rezervlerde bulunurlar ve işlenmeleri ucuz ve kolaydır. Ancak istenilen saflıkta olmamaları ve gözeneklerinin uygun boyutlarda olamamasından dolayı sentetik zeolitler tercih edilmektedir. Ticari boyutta kullanılan sentetik zeolitlere ise Linde tipi A, Linde tipi X ve Y, silikalit-1 ve ZSM-5 örnek olarak gösterilebilir (Sherman 1999). Şekil 2.13'te görüldüğü gibi zeolitler değişik maddeleri seçici olarak adsorplamaktadır.



Şekil 2.13 Bir zeolit pelletine taneciklerin adsorplanması (Auerbach vd. 2003)

Adsorbant olarak kullanılan zeolitlerin yüzey seçiciliği Si/Al oranı değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Alüminyum oranı yüksek olan zeolitler polar molekülleri adsorplamaktadır. Hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe geçiş de Si/Al oranına bağlıdır. Zeolitin yapısında bulunan Si miktarının artması hidrofobik karakterin artmasını sağlamaktadır (Şener 2013). Ayrıca alüminyum oranı zeolitin asitlere ve sıcaklığa karşı dayanımı üzerinde etkilidir. Zeolitin alüminyum içeriği ile asitlere ve sıcaklığa karşı dayanımı ters orantılı olarak değişmektedir. Alüminyum oranı düşük olan zeolitlerin asitlere ve sıcaklığa dayanımı yüksektir. Bu durumun sebebi zeolitin yapısında bulunan alüminyumun su buharına, suya ve asitlere karşı zayıf olmasıdır (Bilgin 2003). Zeolit katalizörlerin kırılma indislerinin düşük olması sebebiyle renkleri beyaz, sarı, kahverengi ve demir hidroksit kirliliğine bağlı olarak kırmızı olmaktadır.

Zeolitler katalizör olarak kullanılmaları için birçok değişik özelliğe sahiptir (Corbin vd. 1990). Zeolitlerin seçicilik, aktiflik ve kararlılık gibi özelliklerinin değiştirilebilmesi, özelliklerini uzun süre koruyabilmeleri, yenilenebilmeleri ve sıcaklık gibi dış etkilere karşı dayanıklı olmaları onların katalizör olarak kullanılmalarını sağlamaktadır. Doğal ve sentetik zeolitler hiçbir değişiklik yapılmadan doğrudan kullanılabildikleri gibi birtakım ön işlemden geçirilerek de katalizör olarak kullanılabilir. Zeolit yapılarında katalitik etkinlik gösteren yerler katyonların bulunduğu bölümlerdir. Alkilasyon, disproporsiyon ve transalkilasyon başta olmak üzere zeolitler birçok değişik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır (Alp 2005).

Zeolitlerin diğer bir özelliği iyon değiştirmedir. Bir çözeltide çözünmeyen katı faz ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon transferine iyon değiştirme denilir. Bu transfer işlemene aşağıdaki yer değiştirme reaksiyonu örnek olarak gösterilebilir:

$$M^{-}A^{+} + B^{+} \Leftrightarrow M^{-}B^{+} + A^{+}$$

Katı Çözelti Katı Çözelti

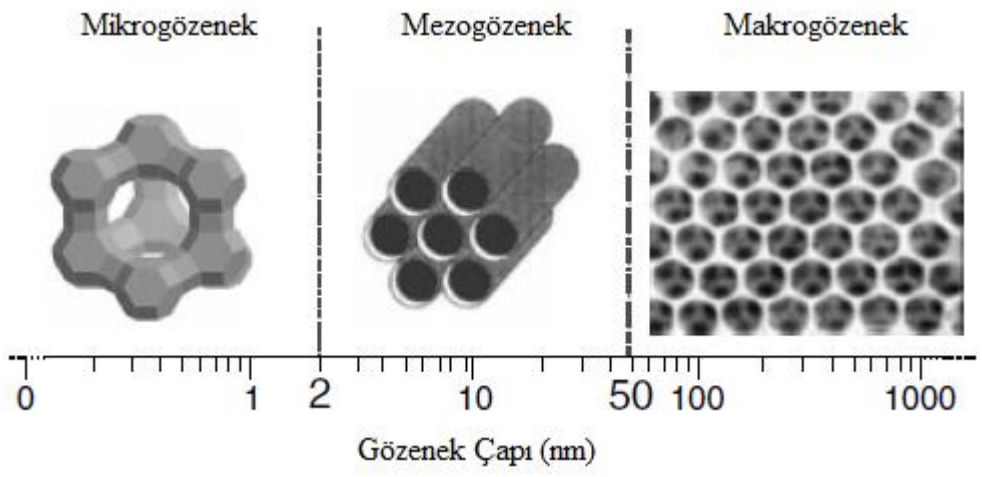
Bu iyon değiştirme tepkimesinde, M^- kristal yapıda sabit olup çözünmeyen anyondur. A^+ yer değiştirebilen katyondur. İçerisinde B^+ katyonları bulunan bir çözelti M^-A^+ iyon değiştiricisine konulursa yukarıdaki tepkime gerçekleşir.

Katyonlarda olduğu gibi anyonlar da yer değiştirme tepkimesine girebilirler. İçerisinde B^- anyonları bulunan bir çözelti M^+A^- iyon değiştiricisine konulursa A- ile B- iyonları arasında aşağıdaki yer değiştirme tepkimesi gerçekleşir (Bekkum vd. 1991):

$$M^+A^- + B^- \Leftrightarrow M^+B^- + A^-$$

Katı Çözelti Katı Çözelti

Zeolitler gözenek boyutlarına göre üç gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.14). Bu gruplardan birincisi mikrogözenek olup gözenek boyutu 20 Å'un altında olan zeolitler bu gruba dahildir. Mezogözenek olarak adlandırılan ikinci gruba giren zeolitlerin gözenek boyutları 20-500 Å arasındadır. Gözenek boyutu 500 Å'dan büyük olan zeolitleri içine alan üçüncü grubun adı ise makrogözenektir. Mikrogözenek zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri çok yüksektir ve bu amaçla endüstride tercih edilmektedir. Düşük kısmi basınçlarda ve yüksek sıcaklıklarda da diğer adsorbantlara göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin olması sebebiyle zeolitler tercih edilmektedir (Şener 2013).



Şekil 2.14 Gözenek boyutuna göre zeolit sınıfları (Wang vd. 2006)

Zeolitlerin iyon değiştirme, adsorpsiyon yapabilme, moleküler elek yapısı, silis içermeleri, bazılarının açık renkli olması ve hafif olmaları gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri onların çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarını sağlamıştır. Endüstri için önemli bir hammadde haline gelen zeolitlerin kullanım alanları yaygın olarak kullanıldıkları dört alan olan kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlar olarak beş başlık altında ele alınabilir (Anonim 2001). Zeolitler ayrıca katalizör olarak da kullanılmaktadır.

2.4.2 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitlerin sınıflandırılması kafes yapılarına göre ve ikincil yapı birimlerine olarak iki şekilde yapılmaktadır.

Zeolitlerin yapısal sınıflandırılması kafes yapılarına göre üç harfli kodlar kullanılarak yapılmaktadır. Klinoptilolit ve höylanditin kafes yapıları aynıdır ve kafes kodu bu iki zeolit için HEU'dur. Höylandit daha önce adlandırıldığından kodlamada da höylandite öncelik verilmiştir. Natrolit, mezolit, skolesit ve gonardit aynı kafes yapısına sahiptir ve kodları NAT'tır. Bu grupta ilk adlandırılan zeolit natrolit olduğu için grup kodu da NAT şeklinde olmuştur (www.mta.gov.tr 2016). Çizelge 2.1'de zeolitlerin kafes kodları görülmektedir. Bu üç harfli kodlardan tire işareti ile başlayanlar tamamlanmamış kafes yapılarını belirtmektedir.

Zeolitlerin sınıflandırılması için kullanılan diğer yöntemde ikincil yapı birimleri olarak adlandırılan bir kavram temel alınmaktadır. Zeolitlerin birincil yapı birimi dörtyüzlüdür ve ikincil yapı birimleri ise dörtyüzlünün geometrik olarak düzenlenmiş durumudur. Silikatlarda dörtyüzlüler halkalar, zincirler, levhalar veya kafesler şeklinde dizilmiş olabilirler. Bu yüzden silikat mineralojisinde her bir ikincil yapı birimi dikkate alınmaktadır. Ancak bu şekilde bir basitleştirme silikat minerallerin ikincil yapı biriminde dikkat edilmeyen çokyüzlü birimlerin bulunması sebebiyle uygun değildir (Baerlocher vd. 2007).

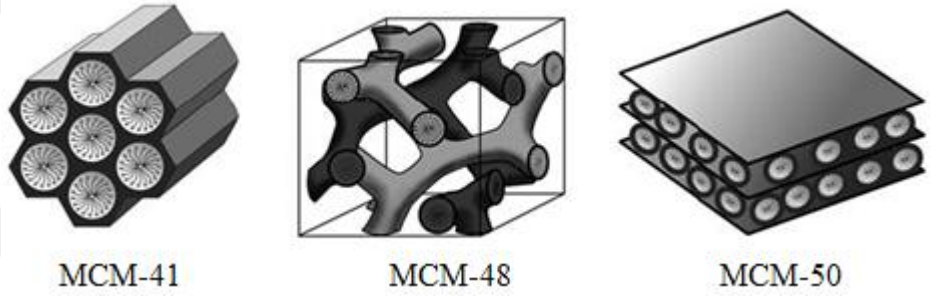
Çizelge 2.1 Zeolitlerin kafes kodları (Baerlocher vd. 2007)

Katalizör Kodu									
ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO
AFR	AFS	AFT	AFX	AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST
ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AWO	AWW	BCT	BEA
BEC	BIK	BOG	BPH	BRE	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF
CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT
DOH	DON	EAB	EDI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETR
EUO	EZT	FAR	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON
GOO	HEU	IFR	IHW	IMF	ISV	ITE	ITH	ITW	IWR
IWV	IWW	JBW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV
LTA	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI
MFS	MON	MOR	MOZ	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW
MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	NSI	OBW	OFF	OSI
OSO	OWE	-PAR	PAU	PHI	PON	RHO	-RON	RRO	RSN
RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE
SBS	SBT	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SGT	SIV
SOD	SOS	SSY	STF	STI	STT	SZR	TER	THO	TOL
TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOZ	USI	UTL	VET	VFI
VNI	VSV	WEI	-WEN	YUG	ZON				

Bilinen birçok zeolit türü arasında MCM-41 kafes yapısı bakımından bu sınıflardan herhangi birine dahil değilken, ZSM-5 MFI sınıfına, Beta zeolit BEA sınıfına, X zeolit, Y zeolit ve A zeolitler FAU sınıfına ve ZSM-12 ise MTW sınıfına dahildir. Bu zeoltiler kafes yapılarının yanında birbirlerinden alümina ve silis içerikleri ve gözenek boyutları bakımından da farklılık göstermektedir.

2.4.2.1 MCM-41 zeolit

Silika temelli ve mezopor bir malzeme olan MCM-41, M41S ailesine dahil olup 1992 yılında geliştirilmiştir. MCM-41 tip zeolit katalizörün ismi, Mobil Composition of Matter No:41 sözcüklerinin ilk harflerinin alınmasıyla oluşturulmuştur. M41S sınıfı malzemeler gözenek geometrilerine göre üç değişik yapıda malzeme içermektedir. Bu üç tür hekzagonal yapıda MCM-41, kübik yapıda MCM-48 ve tabakalı yapıda MCM-50'dir (Şekil 2.15). M41S ailesi içinde 1000 m^2/g'dan fazla yüzey alanı ve sentezlenme yöntemine ve sentezlemede kullanılan maddelere bağlı olarak 1.5 ve 10 nm arasında değiştirilebilen gözenek boyutu gibi özelliklere sahip olan MCM-41 birçok değişik alanda çalışan araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Guthrie 2012).



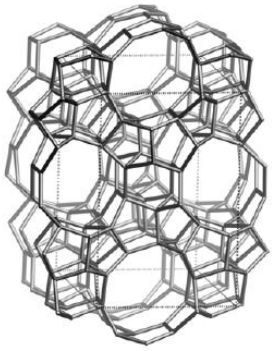
Şekil 2.15 Gözenek geometrilerine göre M41S sınıfı malzemeler (Alothman 2012)

İlk defa sentezlenmesinden bu yana yirmi yıllık süre içerisinde literatürde MCM-41 için birçok değişik uygulama geliştirilmiştir. Bu uygulama alanları katalizör, ayırma prosesleri, kompozit malzemeler, adsorbantlar ve ilaç taşıyıcılardır. Ancak bu işlemlerde MCM-41 malzemede gözenek boyutunun değiştirilmesi, hidrotermal sentezde katyonik gruplar eklenmesi ve sentez sonrası yöntemlerle malzemenin yüzeyine ve gözeneklerine fonksiyonel gruplar, metaller ve metal oksitler eklenmesi gibi modifikasyonlar yapılması gerekmektedir.

2.4.2.2 ZSM-5 zeolit

ZSM-5 tip zeolit katalizör ilk defa 1972 yılında geliştirilmiştir. Şekil 2.16'da yapısı görülen bu katalizör yaklaşık olarak 6 Å boyutunda gözeneklerden ve on üyeli halkalı

kanallardan oluşmaktadır ve pentasil ailesi zeolitlere dahildir. ZSM-5 tip zeolit katalizörün ismi Zeolite Socony Mobil-5 kelimelerinin ilk harflerinin alınmasıyla oluşturulmuştur.

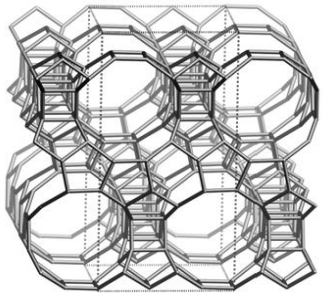


Şekil 2.16 ZSM-5 katalizörün yapısı (Baerlocher vd. 2007)

MFI tipte olan ZSM-5 yüksek oranda silika içeren bir zeolit türüdür. Bu katalizör için Si/Al oranı 10 ile sonsuz arasında değişmektedir. MFI tipi zeolitlerin ısıl, kimyasal ve mekanik dayanıklılıkları yüksektir ve bunlar azot ve hidrojen gibi gazlar ve hafif hidrokarbonların boyutuna yakın boyutta gözenelere sahip oldukları için katalizör ve membran uygulamalarda kullanılır. MFI tipi zeolitler hidrofobiktir ve içerisinde hiç alümina bulunmayan silikat-1 ve yapısında alümina bulunan ZSM-5 bu tip zeolitlerdir. MFI tip zeolitler silikat-1 ve ZSM-5'in yaygın olarak kullanılmasının sebebi bu zeolitler üzerine geçmiş yıllarda çok sayıda çalışma yapılmış olmasıdır (Weitkamp 2000, Çulfaz 2005).

2.4.2.3 Beta zeolit

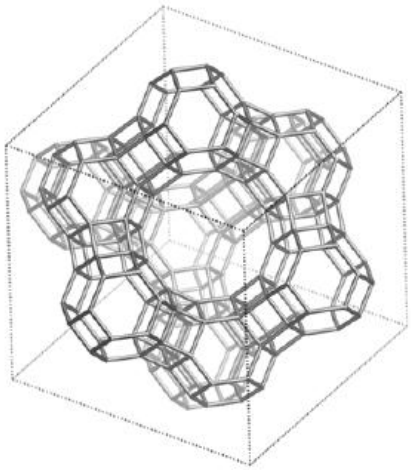
ZSM-5 gibi yüksek oranda silika içeren ve sentetik bir zeolit tipi olan Beta tip zeolit büyük gözenekli alüminasilikattır. Beta zeolit yüksek Si/Al oranı ve asitlere karşı yüksek direncinden dolayı değişik hidrokarbon dönüşümü tepkimelerinde faujasit tipi zeolitlere tercih edilmektedir. Ayrıca yüksek Si/Al oranı Beta zeoliti hidrofobik yapar ve yüksek sıcaklıklarda bile kararlı olmasını sağlar. Beta zeolit şekil 2.17'de görüldüğü gibi 12 halkalı gözeneklerden meydana gelmektedir. Beta zeolitin kanal sisteminin gözenek boyutları 5.6×5.6 Å ve 7.7×6.6 Å'dur (Tamer 2006).



Şekil 2.17 Beta zeolitin yapısı (Baerlocher vd. 2007)

2.4.2.4 X, Y ve A zeolitler

X, Y ve A tip zeolitlerde silikon-oksijen ve alüminyum-oksijen tetrahedronları karmaşık yapılı kubooktahedron birimleri oluştur. Bu birimlerin birleşmesi X, Y ve A tipinde zeolitleri oluştur. Bu zeolitler arasındaki fark gözeneklerindeki halka sayılarıdır. Zeolit X ve Y on iki üyeli halkalardan oluşurken zeolit A ise sekiz üyeli halkalardan oluşmaktadır. Bu zeolitlerin kimyasal yapılarındaki fark ise Si/Al oranlarındaki farklardan kaynaklanmaktadır. Zeolit A için Si/Al oranı 0.95-1.05 arasında değişir. Diğer taraftan bu oran zeolit X ve Y için ise 1-3 aralığında değişiklik göstermektedir. (Masoudian vd. 2013). Şekil 2.18'de zeolit X ve Y'nin şekil 2.19'da ise zeolit A'nın yapıları görülmektedir.



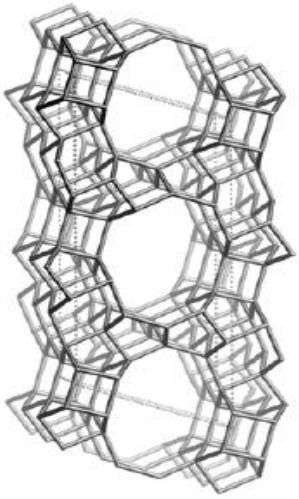
Şekil 2.18 Zeolit X ve Y'nin yapıları (Baerlocher vd. 2007)



Şekil 2.19 Zeolit A'nın yapısı (Baerlocher vd. 2007)

2.4.2.5 ZSM-12

MTW sınıfı bir zeolit olan ZSM-12 de yüksek oranda silika içeren, 5.7×6.1 Å boyutunda gözeneklere sahip ve on iki halkalı tek boyutlu kanal sistemi olan bir zeolittir. Gözenek boyutunun ZSM-5'ten biraz daha büyük olması büyük moleküllerin dönüşüm reaksiyonları için ZSM-12 tip zeoliti uygun kılmaktadır. Ayrıca ZSM-12 tip zeolitin deaktivasyon direnci çok daha yüksektir. Ancak tek boyutlu gözenek yapısı bu zeolitte kütle aktarımını kısıtlamaktadır ve bu durum ZSM-12 zeolit katalizörün aktivitesini etkilemektedir (Wei ve Smirniotis 2006). Şekil 2.20'de ZSM-12'nin kafes yapısı görülmektedir.



Şekil 2.20 ZSM-12'nin yapısı (Baerlocher vd. 2007)

2.4.3 Zeolit katalizörlerin hazırlanması ve modifiye edilmesi

Zeolit katalizörler asit özelliklerinin değiştirilmesi ve yüzey alanlarının artırılması gibi amaçlarla modifiye edilerek kullanılabilmektedir. Bu modifikasyon işlemleri toz haldeki katalizörün pelletlenmesi, zeolit katalizöre çeşitli metal atomları ve metal oksitlerin aktarılması ve zeolit katalizörlerde katyon değişimi işlemleridir.

2.4.3.1 Toz zeolitlerin pelletlenerek hazırlanması

Toz haldeki zeolit katalizörler tekrar tekrar kullanılabilmeleri ve reaktörden ürünle beraber sürüklenip çıkmamaları için pellet haline getirilerek kullanılmaktadır. Bu işlem belirli oranlarda toz zeolit katalizör ve bağlayıcı maddenin karıştırılmasıyla yapılmaktadır. Zeolit-bağlayıcı karışımı viskoz bir hamur kıvamı alıncaya kadar karıştırılır, bir şırınga ile makarna şekli verilir ve kurutulur. Daha sonra pelletlenir ve kalsine edilir (Güleç 2015, Niftaliyeva 2015).

2.4.3.2 Zeolitlere metal yüklenerek modifiye edilmesi

Zeolit katalizörlere değişik metal atomları ve metal oksitler aktarılarak katalitik aktiviteleri daha yüksek olan modifiye katalizörler hazırlanmaktadır. Bu aktarılan metallere Fe, Ni, Pd ve Cu metal oksitlere ise PdO, SrO, Fe_2O_3 ve MoO_3 örnek olarak gösterilebilir. Bu metal ve metal oksitler tek başlarına aktarılabildikleri gibi ikili kombinasyonları şeklinde de kullanılmaktadır. Zeolit katalizörün bu şekilde modifiye edilmesinde iki değişik yöntem kullanılmaktadır. Bunlar çöktürme ve emdirme yöntemleridir. Çöktürme yöntemiyle metal aktarılmasında ilk olarak istenilen yüklemeyi yapmaya yetecek kadar metalin okzalat, nitrat veya sülfat tuzunu içeren bir çözelti hazırlanır. Hazırlanan çözelti zeolit katalizör ile etkileşime sokulur. Daha sonra çökelmeyi sağlayacak NaOH, KOH, NH_4OH veya $NaHCO_3$ gibi bir alkali çözelti metal tuzu çözeltisine ilave edilir. Bu işlemde yalnızca katalizörün yüzeyine metal aktarımı gerçekleşmesi sebebiyle hızlı çekirdekleşmeden kaçınılmalıdır. Homojen bir çöktürme işlemi için geleneksel alkali çözeltileri yerine üre kullanmak gerekmektedir. Çöktürme

yöntemi yükleme miktarı %10-20'nin üzerinde olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Bu miktarın altındaki yüklemeler için genellikle emdirme yöntemi kullanılmaktadır. İkinci yöntem olan emdirme yöntemi üç temel basamak içermektedir. Birinci basamak metal atomu aktarılacak olan zeolitin belirli bir süre için emdirme çözeltisine temas ettirilmesidir. İkinci basamak çözücü olarak kullanılan sıvının kurutulmasıdır. Üçüncü basamak ise katalizörün kalsinasyon, indirgenme veya başka bir uygun yolla aktifleştirilmesidir. Burada çözeltinin toplam miktarına bağlı olarak temas yöntemi iki değişik yolla gerçekleştirilmektedir. Birincisi çözeltinin gerekenden fazlası hazırlanarak yapılmaktadır. Zeolit katalizör bu çözeltiye batırılır, yeteri kadar bekletilir ve çıkarılıp kurutulur. Bu yöntemin dezavantajı emdirme çözeltisinin bileşiminin bozulmasıdır. İkincisinde ise çözelti tekrar tekrar uygulanmaktadır. Toplam gözenek hacmine veya bu hacmin biraz daha azına karşılık gelen miktarda uygun derişimde çözelti katalizöre temas ettirilir. Katalizör temas esnasında dönen bir silindirde tutulur. Bu yöntemin dezavantajı metal atomlarının düzensiz dağılımıdır. Her iki yöntem için de en önemli değişken sıcaklıktır. Çünkü sıcaklık hem metal tuzlarının çözünürlüğünü hem de çözeltinin viskozitesini etkilemektedir (Perego ve Villa 1997).

2.4.3.3 Zeolitlerin katyon değişimi ile modifiye edilmesi

Kullanılan zeolit katalizörlerin büyük bir kısmı Na katyonunun proton ile yer değiştirmesini gerektiren H formunda asit katalizörlerdir. Ancak bazı katalizörler, özellikle en önemli katalitik zeolit olan Y zeolit genellikle Na formunda sentezlenir ve bu katalizörün H formuna dönüştürülmesi gerekmektedir. Zeolit katalizörlerin yapılarında aktif asit merkezler oluşturmak için kullanılan yol iyon değiştirmedir. Zeolitlerin iyon değişimi; kararlılık, seçicilik, adsorpsiyon, katalitik aktivite ve iyon değişim kapasitesi gibi bazı özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Bir zeolitin iyon değişim kapasitesi; bir gram zeolitte bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğeri olarak tanımlanmaktadır (Kaduk ve Faber 1995, Alp 2005).

Zeoliterde iyon değişimi zeoliti H formuna dönüştürmek için kullanılan ilk yol olmakla beraber iyon değişimi faujasitler gibi asitlere karşı kararlı olmayan zeolitleri dönüştürme işleminde doğrudan uygulanamamaktadır. Bu durumda dolaylı olarak iyon değişimi

yapılmaktadır. Dolaylı iyon değişiminde, amonyum değişimi gerçekleştirilir ve bunu NH_4^+ katyonunu amonyak ve protona bozmak için kalsinasyon işlemi takip eder. Bu yöntemle yüksek kristal yapıda H formunda faujasitler hazırlanmaktadır. Katyon değişimi yöntemiyle zeolit katalizörlerin yalnızca asit özellikleri değiştirilmemekte ayrıca zeolit katalizörlerin gözenek boyutları da değiştirilmekte ve moleküler elek özelliği de değiştirilmektedir (Kaduk ve Faber 1995, Alp 2005).

2.5 Kaynak Araştırması

Bu bölümde farklı zeolit katalizörlerin farklı metallerle modifiye edilmesi, NA ve 2-MN'in metilasyonu ile DMN'lerin sentezlenmesi ve metilasyon dışında transalkilasyon ve disproporsiyon tepkimeleriyle DMN'lerin sentezlenmesi üzerine yapılmış çalışmalar literatür çalışmaları ele alınmıştır.

Matsuda vd. (1990) yılında, katalizör olarak HY, HM, HZSM5 ve silika-alümina kullanarak metilnaftalinlerin disproporsiyonunu araştırmışlardır. Disproporsiyon tepkimelerinden önce katalizör 1 saat süreyle 540°C sıcaklıkta azot akışında tutulmuştur ve 300°C sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Tepkime sonucunda elde edilen ürünlerin analizi alev iyonizasyon dedektörlü gaz kromatografi ile yapılmıştır. Sonuçlar HY'nin en fazla disproporsiyon aktivitesini gösterdiğini ancak ürünlerde DMN'lerin izomerlerini karışık halde verdiğini ortaya koymuştur. HM ve HZSM5'in disproporsiyon aktivitelerinin HY'den daha az olduğu görülmüştür. Ancak HZSM5 katalizör üzerinde disproporsiyon termodinamik olarak ulaşılabilir seviyenin üzerinde 2,6-DMN ve 2,7-DMN karışımı vermiştir. 2-MN'in disproporsiyonunda HZSM5'in deaktivasyona karşı kararlı olduğu ancak 1-MN kullanıldığında bu katalizörün deaktif olduğu gözlemlenmiştir. İzomerizasyon aktivitesi ise her iki reaktant için de yavaş yavaş azalmıştır. 2-MN'in HZSM5 katalizörün iç kısımlarındaki asit konumlara girip buradaki kanallarda disproporsiyon olduğu 1-MN'in ise yalnızca katalizör yüzeyinde disproporsiyon olduğu önerilmektedir. Yapılan çalışma sonucunda her katalizör için ulaşılan % 2-MN dönüşümleri, üründeki % 2,6-DMN oranı ve üründeki % 2,7-DMN oranları çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Matsuda vd.(1990)'nin yılında yaptıkları çalışmanın sonuçları

Katalizör	HY	HM	HZSM5	Silika-alümina
%2-MN Dönüşümü	58.4	29.8	18.5	17.7
Üründe %2,6-DMN	18.0	29.9	23.4	16.1
Üründe %2,7-DMN	18.0	17.2	24.9	13.5

Pu ve Inui (1996) yılında yaptıkları çalışmada, orta ve büyük boyutta gözeneklere sahip zeolit katalizörler üzerinde metilnaftalinin metillenmesiyle 2,6-DMN sentezlenmesi konusunu araştırmışlardır. ZSM-5, Fe-MFI, Zn-MFI ve metalsiz MFI katalizörler test edilmiştir. 6 mm iç çapında borusal reaktöre 0.5 g katalizör doldurulmuş ve 30 dakika süreyle 500°C sıcaklıkta azot akışıyla ön ısıtma yapılmıştır. Besleme akımı kütlece 1:1:0.25 oranında sırasıyla 2-MN, çözücü ve metanol içermektedir. Çözücü olarak 1-MN, mesitilen ve tetralin kullanılmıştır ve ürün analizi GC-MS ile yapılmıştır. Metilnaftalinin metillenmesinde daha zayıf asidik özellikte olan Fe-MFI, Zn-MFI ve metalsiz MFI ZSM-5'e göre daha az aktivite ancak daha yüksek 2,6-DMN seçimliliği göstermişlerdir. Diğer taraftan bu katalizörler ZSM-5'ten daha çabuk deaktif olmuşlardır. 2,6-DMN seçimliliğindeki artış, güçlü asit konumlarında 2,6-DMN'in 1,6-dimetilnaftaline izomerizasyonun önlenmesine bağlanmıştır. ZSM-12, Beta ve Y zeolit gibi büyük gözenek boyutlu zeolitler de metilnaftalinin metillenmesinde kullanılmıştır. Bu büyük gözenek boyutlu zeolitlerle orta gözenek boyutlu zeolitlere göre şekil seçimliliği düşmüştür ancak 2,6-DMN verimliliği artış göstermiştir. Kullanılan bütün zeolitlerde on tane izomeri içinde 2,6-DMN derişimi termodinamik denge derişiminden yüksek bulunmuştur. Kullanılan bütün büyük gözenek boyutlu zeolitler arasında Beta zeolit en yüksek metilleme aktivitesini, en yüksek 2,6-DMN verimini ve en uzun katalizör ömrünü göstermiştir. Bu durum Beta zeolitin güçlü asidik özelliği ve üç boyutlu on iki oksijen üyeli halka yapısına bağlanmıştır. Ayrıca Beta zeolit üzerinde katalizör deaktivasyonuna yol açan kok birikimi çözücü olarak tetralin kullanılmasıyla önlenmiştir. %2-MN dönüşümü, ZSM-5 için % 5, Fe-MFI için % 2.9, Zn-MFI için % 2.0 ve metalsiz MFI için % 1.6 olarak hesaplanmıştır. Üründe on tane izomeri içinde 2,6-DMN yüzdeleri ZSM-5, Fe-MFI, Zn-MFI ve metalsiz MFI için sırasıyla % 27.8, % 48.1, % 46.3 ve % 49.0 olarak bulunmuştur. 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının ZSM-5

için 1.01, Fe-MFI için 1.48, Zn-MFI için 1.61 ve metalsiz MFI için 1.62 olduğu görülmüştür.

Lillwitz (2001) yılında PEN'in monomerlerinden biri olan 2,6-naftalindikarboksilat üretimi konusunu çalışmıştır. Bu makalesinde 2,6-DMN üretim yollarını ele almıştır. O-ksilen ve butadienden başlayan çok basamaklı bir işlem olan alkenilasyon yoluyla 2,6-DMN sentezlenmesi mekanizması açıklanmıştır. PEN'in PET'e karşı üretim ekonomisi karşılaştırılmış ve PEN'in polimer uygulamalarına değinilmiştir.

Park vd. (2002)'nin yılında yaptıkları çalışmada beta, mordernit, ZSM-12 ve MCM-22 zeolit katalizörler kullanılarak NA'in metanol ile metillenmesi konusu araştırılmıştır. Katalitik testler sabit yatak mikroreaktörde atmosfer basıncında yapılmıştır. Molar olarak 1:3:10 oranında sırasıyla NA, metanol ve 1,2,4-trimetilbenzenden oluşan besleme karışımı 0.5 g katalizör yerleştirilen reaktöre beslenerek 350°C sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerden önce katalizör dört saat süreyle 450°C sıcaklıkta N_2 akışıyla işlemden geçirilmiştir. Ürünler gaz kromatograf ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarında elde edilen % NA dönüşümü, üründeki toplam DMN yüzdesi ve DMN'in arasında 2,6-DMN ile 2,7-DMN toplam yüzdesi test edilen dört katalizör için çizelge 2.3'te görülmektedir.

Çizelge 2.3 Park vd. (2002)'nin yılında yaptıkları çalışmanın sonuçları

Katalizör	**Mordernit**	**ZSM-12**	**Beta**	**MCM-22**
%NA Dönüşümü	42.5	51.9	99.0	11.6
Üründe toplam %DMN	30.8	31.9	17.0	15.8
DMN arasında %2,6-DMN+2,7-DMN	42.8	55.4	34.5	16.0

Millini vd. (2003) yılında, 2,6-DMN sentezlenmesi için şekil seçici zeolit katalizörlerin seçilmesi konusunda çalışma yapmışladır. Bu çalışmada katalizör olarak orta gözenek boyutlu MFI ve EUO büyük gözenek boyutlu BEA, MOR, MAZ, FAU, LTL, OFF ve MTW değerlendirilmiştir. Sonuçlar büyük gözenek boyutlu katalizörler arasında MTW'nin NA'nin alkillenmesiyle 2,6-DMN sentezi için en önemli aday olduğunu

göstermiştir. Çözücü olarak 1,2,4-trimetilbenzenin kullanıldığı katalitik testlerde MTW en yüksek 2,6-DMN seçimliliğini vermiştir. Ayrıca bu katalizör için diğer zeolitlerde elde edilen yaklaşık 1 olan 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 2.0-2.6 arasında bulunmuştur.

Anunziata vd. (2004) yılında Ti içeren mezogözenekli malzemeler üzerinde K3 vitamini sentezlenmesi konusunda araştırma yapmışlardır. Değişik yöntemlerle hazırlanmış Ti-MCM-41 katalizör kullanılarak 2-MN'in H_2O_2 ile seçici oksidasyonuyla K3 vitamini sentezlenmiştir. Asetonitrilin çözücü ve kütlece % 30'luk H_2O_2'nin oksidant olarak kullanıldığı 2-MN'in oksidasyon tepkimeleri 150 ml hacminde kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ürünler süzüldükten sonra HPLC ile analiz edilmiştir. Katalizörün Ti koordinasyon sayısı ve yapısal karakteristikleri ile katalitik aktivite arasındaki ilişki araştırılmıştır. 2-MN'in oksidasyonunu etkileyen katalizör miktarı, hidrojen peroksit/substrat oranı, tepkime sıcaklığı ve çözücü özellikleri gibi parametreler değerlendirilmiştir. 2-MN'in K3 vitaminine seçici oksidasyonunu optimize etmek için yüzey yanıt yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin kullanılması bu işlemde yukarıda belirtilen parametrelerin etkilerinin daha iyi anlaşılmasını, işletme maliyetlerinin azaltılmasını ve verimlilik ve etkinliğin başarılmasını sağlamıştır. Deney sonuçları K3 vitaminin seçimliliğinin dönüşümle orantılı olarak arttığını ortaya koymuştur. Başlangıç H_2O_2 miktarı 3 ml'den 10 ml'ye kadar artırıldığında 2-MN'in dönüşümü de neredeyse doğrusal olarak orantılı bir şekilde artmıştır. Sıcaklık etkisini araştırmak için 100^oC ile 150^oC arasında yapılan deneyler sonucu en düşük sıcaklık olan 100^oC'ta 2-MN'in % 25 dolayında dönüştüğü görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla 2-MN dönüşümü ve K3 vitamini seçimliliği artmıştır. 150^oC sıcaklıkta K3 vitamini verimi % 40.5'e ulaşmıştır. Asetonitril, aseton, metanol ve etanol çözücü etkisini değerlendirmek için çözücü olarak kullanılmıştır. Çözücü olarak asetonitril kullanıldığında daha iyi K3 vitamini verimliliğinin elde edildiği gözlemlenmiştir. Metanol çözücü olarak kullanıldığında ise en düşük K3 vitamini verimine ulaşılmıştır.

Tsutsui vd. (2004)'nin yılında yaptıkları araştırmada metilnaftalinin şekil seçici metillenmesinde dönüşümün ve seçimliliğin artırılmasına çalışılmıştır. Si/Al oranı 25 olan 1.6 mm çapında 3-5 mm uzunluğunda HZSM-5 pelletleri üzerinden 2-MN, mezitilen ve metanolden oluşan besleme akımı geçirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak azot

kullanılmıştır. Deney sonuçları, düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon ve bundan sonra sıcaklığın bir miktar yükseltilip ısıtılması şeklinde uygulanan yatışkın olmayan tepkime yönteminin dönüşümü çok etkili bir biçimde artırdığını ortaya koymuştur. LTAF olarak kısaltılan bu yöntem şekil seçiciliği kaybetmeden dönüşümü % 70'in üzerine çıkmasını mümkün kılmıştır. Geleneksel yatışkın koşul tepkime yönteminde, şekil seçiciliği için gerekli olan naftalin halkasının HZSM-5 gözeneklerinden difüzyonunun sınırlanması sebebiyle dönüşüm % 10-20 seviyelerinde kalmaktadır. Ayrıca LTAF yöntemiyle yatışkın koşul tepkimeleri için gerekenden daha düşük bir sıcaklık aralığında metilleme sağlanmakta ve yan tepkime olarak metanolün dönüşümü etkili bir şekilde önlenmektedir. 503 K sıcaklıkta yatışkın koşulda yapılan deney sonucunda üründe %3, 573 K sıcaklıkta yatışkın koşulda % 12 ve 503 K'de adsorpsiyon ve 573 K'de tepkimenin yapıldığı LTAF yönteminde ise % 40'a yakın oranlarda DMN'lerin bulunduğu görülmüştür. LTAF yöntemiyle yapılan deneylerde birim katalizör hacmi başına besleme miktarı artırılarak yapılan deneylerde besleme miktarının artışıyla 2-MN'nin dönüşümünün yaklaşık % 80'den % 20'ye düştüğü görülmüştür.

Jin vd. (2006) yılında, Zr/(Al)ZSM-5 katalizörü üzerinde 2-MN'in metanol ile metillenmesi yoluyla 2,6-DMN sentezlenmesi konusunu araştırmışlardır. Zr/(Al)ZSM-5 katalizörü, ZSM-5 yapısında bulunan Al'un Zr ile kısmen değiştirilmesiyle hazırlanmıştır. Metilleme tepkimeleri 10 mm iç çapında sabit yatak reaktörde atmosfer basıncında yapılmıştır. Tepkime öncesinde katalizör 500°C sıcaklıkta 2 saat süreyle 10 ml/dakika akış hızında azot gazı ile aktive edilmiştir. Ürünler FID dedektörü olan bir gaz kromatogram ile analiz edilmiştir. Sonuçlar metal yüklü katalizörün modifiye edilmemiş katalizörden daha yüksek 2,6-DMN seçimliliği, daha yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ve daha az izomerizasyon verdiğini ortaya koymuştur. Zr yüklü katalizör ile yaklaşık olarak %10 2-MN dönüşümüne, % 56 2,6-DMN seçimliliğine ve 3 2,6-DMN/2,7-DMN oranına ulaşılmıştır. Katalitik performanstaki artış, Zr'nin kısmi yüklenmesiyle asit gücünün zayıflamasına ve gözenek boyutunun artmasına bağlanmaktadır. 2-MN dönüşümü katalizör bileşimindeki Zr/Al oranı kademeli olarak 0'dan 1'e çıkarıldığında % 20'den % 5 değerine düşmüştür. DMN'lerin üründeki yüzdesi ise Zr/Al oranı ile orantılı olarak artış göstermiştir. DMN'ler arasında 2,6-DMN

yüzdesi ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranları aynı şekilde katalizör yapısında Zr miktarının artışıyla artmıştır.

Zhang vd. (2007)'nin yılında yaptıkları çalışmada NH_4F ve SrO ile modifiye edilmiş HZSM-5 katalizör üzerinde 2-MN'in metanol ile metillenmesiyle 2,6-DMN sentezlenmesi araştırılmıştır. Sabit yatak reaktöre 0.3 g katalizör pelleti yüklemesi yapıldıktan sonra 450^oC sıcaklıkta 1 saat süreyle azot akışıyla aktivasyon yapılmıştır ve sıcaklık test sıcaklığı olan 360^oC değerine düşürülmüştür. Azotun ayrıca 20 ml/dakika akış hızında taşıyıcı gaz olarak kullanıldığı tepkimelerde besleme karışımı molar olarak 1:5:5 oranında sırasıyla 2-MN, metanol ve mezitilenden oluşmaktadır. Sonuçlar asitlikteki düşüşten dolayı NH_4F ile modifiye edilmiş HZSM-5'in modifiye edilmemiş HZSM-5'ten daha iyi katalitik performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Ancak NH_4F ile modifiye edilmiş HZSM-5'e SrO de yüklenince katalitik aktivite düşüş göstermiştir. % 2,6-DMN seçimliliği NH_4F ile modifiye edilmiş katalizör için % 57.5, SrO ile modifiye edilmiş katalizör için % 54.6 ve her ikisi ile de modifiye edilmiş katalizör için ise % 61.3 olarak hesaplanmıştır. 2,6-DMN/2,7-DMN oranları NH4F ile modifiye edilmiş katalizör, SrO ile modifiye edilmiş katalizör ve her ikisi ile de modifiye edilmiş katalizör içini sırayla 1.7, 1.7 ve 2.0 olarak bulunmuştur.

Jin vd. (2008) yılında yapmış oldukları çalışmada, mezogözenekli ZSM-5 katalizör üzerinde 2-MN'in metillenmesi ile 2,6-DMN sentezlenmişlerdir. Mezogözenekli ZSM-5, ZSM-5'in NaOH ile işlemden geçirilmesiyle hazırlanmıştır. Katalizörde mezogözenek oluşumu desilikasyondan ileri gelmiştir. 2-MN, metanol ve mezitilenin molar olarak 1:5:3 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan besleme akımı önceden 500^oC sıcaklıkta 2 saat süreyle azot ortamında tutularak aktifleştirilmiş katalizörün bulunduğu 10 mm iç çapında sabit yatak reaktöre beslenmiştir. 400^oC sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen ürün alev iyonizasyon dedektörü bulunan gaz kromatogram ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçları katalitik aktivitenin ve kullanma süresinin NaOH ile işlemden geçirme süresi ile orantılı olarak arttığını ortaya koymuştur. Mezogözenekli ZSM-5 Zr ile modifiye edildiğinde daha yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı, seçimlilik ve 2,6-DMN verimi elde edilmiştir. NaOH ile işlemden geçirilmeyen katalizör 10.25 saat sonunda 2-MN'in dönüşümünü %17.9'dan

% 5.3'e düşürerek en kararsız katalizör olarak belirlenmiştir. Ayrıca alkalin ile işlemden geçirme kararlılığı artırırken 2-MN dönüşümünü de artırmıştır ve deaktivasyonu da geciktirmiştir. Diğer bir testte sekiz saat süreyle alkalinle işlem görmüş (AT8), işlem gördükten sonra Zr yüklenmiş (AT8Zr1) ve alkalin ile işlemden geçtikten sonra daha yüksek oranda Zr yüklenmiş (AT8Zr2) katalizörler denenmiştir. Sonuçlar 2,6-DMN seçimliliğini yaklaşık % 40 ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranını ise 2'den yüksek bir değerle işlemden geçtikten sonra yüksek oranda Zr yüklemesi yapılan (AT8Zr2) katalizörün verdiğini göstermiştir. Yine yaklaşık % 40 2,6-DMN seçimliliği ve 2'ye yakın 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ile Zr bakımından daha zayıf olan katalizör (AT8Zr1) denenen üç katalizör arasında en iyi ikinci sonuçları vermiştir. Metal yüklemesi yapılmayan katalizörle ise % 20 dolaylarında 2,6-DMN seçimliliği ve yaklaşık 1 2,6-DMN/2,7-DMN oranı elde edilmiştir. Bu deneylerin sonucunda alkalin ile işlemden geçen katalizöre yüklenen Zr miktarı ile katalitik aktivitenin orantılı olduğu anlaşılmıştır.

Guang vd. (2011) yılında, metilleme ve disproporsiyon dışında 2,6-DMN sentezlenmesi için diğer bir yol olan transalkilasyon yöntemini denemiştir. Bu çalışmanın diğerlerinden bir farkı da katalizör olarak zeolit katalizör değil de asit iyonik sıvıların kullanılmasıdır. 1-alkil-3-metilimidazolyum alüminyum klorür ($[C_n mim]Cl\text{-}AlCl_3$) iyonik sıvıları katalizörlüğünde 2-MN ve 1,2,4,5-tetrametilbenzen (TeMB) arasında transalkilasyon tepkimesiyle yüksek seçimlilikte 2,6-DMN sentezlenmesi başarılmıştır. Organik katyon olarak alkil gruplarının etkisi, iyonik sıvıların asidik kuvvetleri ve tepkime koşullarının katalitik performansa etkileri araştırılmıştır. $[C_4mim]Cl\text{-}AlCl_3$ ILs[$x(AlCl_3)$=% 71] en yüksek aktivite ve 2,6-DMN seçimliliği sergilemiştir. 2,6-DMN seçimliliği ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranı sırasıyla % 68.2 ve 3.7 değerlerine ulaşmıştır. UV analizi sonuçları tepkime sonuçları üzerinde çok önemli etkisi olan TeMB'nin protonlanma derecesinin iyonik sıvının asitliğine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. TeMB'nin yüksek protonlanma derecesinin transalkilasyon dönüşümünü artırmak için avantaj olduğu anlaşılmıştır.

Li vd. (2011) yılında yaptıkları çalışmada, alkalin ile işlemden geçmiş ZSM-12 zeolit katalizörlüğünde yüksek seçimlilikte 2,6-DMN sentezlenmesini araştırmışlardır. Değişik kimyasallar kullanılarak sentezlenen ZSM-12 zeolitler alkalin ortamda

desilikasyon işlemiyle modifiye edilmişlerdir. Alkalinle işlem öncesinde ve sonrasında katalizörler XRD, XRF, azot fiziksel adsorpsiyonu, katı hal NMR, sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu (NH_3-TPD) ve adsorplanan piridin FTIR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Katalizör testleri 350^oC sıcaklık ve 4 MPa basınç koşullarında işletilen sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tepkime öncesi katalizörler 70 ml/dakika hızda azot akışı altında 500^oC sıcaklıkta bir saat süreyle aktifleştirilmiştir ve sıcaklık 350^oC değerine düşürülmüştür. Besleme akımı molar olarak 1:2:8 oranında sırasıyla NA, metanol ve 1,2,4-trimetilbenzen içermektedir. Tepkime ürünleri kapiler kolonlu gaz kromatograf ile analiz edilmiştir. Desilikasyonun; katalizör yapısına, asitliği ve naftalinin metillenmesinde katalitik aktiviteye etkileri belirlenmiştir. Sonuçlar alkalin ile işlemden geçirmenin ZSM-12 zeolitin asitliğini ayarlayabildiğini ayrıca mezogözenek üretimini sağladığını ortaya koymuştur. Alkalinle işlem sonrası katalitik performansın, NA dönüşümünün, 2,6-DMN seçimliliğinin ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının arttığı belirlenmiştir. Metiltrietilamonyum bromür kullanılarak sentezlenen katalizör HZ-M, bu katalizörün işlemden geçmiş hali HZ-M-AT, tetraetilamonyum bromür kullanılarak sentezlenen katalizör HZ-T ve son olarak HZ-T'nin işlemden geçmiş hali HZ-T-AT olarak etiketlenmiştir. % NA dönüşümleri HZ-M, HZ-M-AT, HZ-T ve HZ-T-AT için sırasıyla 17.9, 22.66, 43.28 ve 54.64 olarak DMN'lerin % toplam seçimliliği 13.20, 17.02, 28.65 ve 34.08 olarak 2,6-DMN/2,7-DMN oranları 0.88, 1.17, 1.85 ve 2.00 olarak hesaplanmıştır.

Zhang vd. (2014) yılında modifiye edilmiş zeolitlerle 2,6-DMN üretimi için NA'nin metanol ile metillenmesi üzerine araştırma yapmışlardır. Katalizör olarak kütlece % 0.1 oranında PdO içeren ve satın alma yoluyla temin edilen HZSM-5, Hβ, HUSY ve SAPO-11 kullanılmıştır. Metal oksit yüklemesi $Pd(NO_3)_2$ bileşiğinin zeolit katalizörlere emdirilmesiyle yapılmıştır. Katalizörler azot akışı ile aktifleştirildikten sonra 350^oC sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Besleme akımının bileşimi molar olarak oranları sırasıyla 3.5:1:5 olan 1,2,4-trimetilbenzen:NA:metanol şeklindedir. Ürün analizi kapiler kolona sahip bir gaz kromatograf ile yapılmıştır. Deneyler sonucunda SAPO-11 kullanılan dört katalizör arasında özel gözenek yapısı dolayısıyla en iyi katalitik özellikleri sergilemiştir. 2,6-DMN seçimliliği SAPO-11 için % 28 olarak en yüksek değere ulaşmıştır. 2,6-DMN seçimliliğinde katalizörler SAPO-11>ZSM-5>β>USY

şeklinde sıralanmıştır. 2,6-DMN/2,7-DMN oranında da SAPO-11 en iyi sonucu vermiştir. Bu değer SAPO-11 için yaklaşık olarak 1.5 bulunmuşken diğer üç katalizör için de 1 dolaylarında bulunmuştur. NA dönüşümleri değerlendirildiğinde ise katalizörlerin tümü için sabit bir değer elde edilemediği görülmüştür. Katalizörlerin kararlılıkları değiştiği için zamanla dönüşüm değerlerinde önemli değişiklikler olmuştur. Ancak kararlılık bakımından da diğer kriterler de olduğu gibi SAPO-11 en iyi katalizör olarak göze çarpmaktadır. SAPO-11'in dokuz saat süreyle gerçekleştirilen deneylerde NA dönüşümü % 60 dolaylarında az bir dalgalanma göstermiştir. Katalizörlerin asitlik kuvvet sıralaması HUSY>HZSM-5>Hβ>SAPO-11 şeklinde olmuştur. Bu sonuç gözlemlenen seçimlilik ile doğrudan uyumlu değildir ancak SAPO-11'in en düşük asit özellikteyken en yüksek 2,6-DMN seçimliliği vermesi başta olmak üzere en iyi katalitik özellikleri göstermesi asitliğin dominant bir faktör olmasa da metilleme tepkimelerinde önemli bir sınırlayıcı etken olduğunu ortaya koymaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller, katalizör testlerinin yapıldığı deney sistemi, deneysel yöntemler ve hesaplama tanımları ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

3.1 Materyal

2-MN'in metillenmesine zeolit katalizörlere metal emdirmenin etkisinin araştırıldığı tez kapsamında metilasyon işleminde kullanılan besleme karışımı 2-MN, metanol ve mezitilenden oluşmaktadır. Beslemeyi oluşturan bileşenlerin özellikleri çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Besleme akımını oluşturan bileşenlerin özellikleri*

Bileşik	**Firma**	**Saflık**	**Molekül Kütlesi (g/mol)**	**Yoğunluk (25^oC, g/cm^3)**	**Erime Noktası (^oC)**	**Kaynama Noktası (^oC)**
Metanol	SIGMA-ALDRICH	≥%99.7	32.04	0.7900	-97	64.6
Mezitilen	SIGMA-ALDRICH	≥%98	120.19	0.8675	-44.8	164.7
2-MN	ALDRICH (Chemistry)	≥%97	142.19	1.0100	36	242

* Perry, J. H. and Green, D. 1984. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Ed. McGraw-Hill, New York.

Katalizör olarak kullanılan MCM-41, ZSM-5 ve Beta zeolitlerin özellikleri ve temin edildikleri ABD firmaları çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Zeolit katalizörlerin özellikleri

Zeolit	**Firma**	**Yüzey Alanı (m^2/g)**	**SiO_2/Al_2O_3 oranı**	**İyon Durumu**
MCM-41	ACS	900	Saf SiO_2	-
ZSM-5 (CBV28014)	ZEOLYST	400	280	Amonyum
Beta (CP814C)	ZEOLYST	710	38	Amonyum

Zeolitlere metal yükleme işleminde Ni, Fe ve Pd metallerinin nitrat tuzları kullanılmıştır. Bu bileşiklerin özellikleri çizelge 3.3'te görülmektedir.

Çizelge 3.3 Kullanılan metal tuzları ve özellikleri*

Bileşik	**Firma**	**Molekül Kütlesi (g/mol)**	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Erime Noktası (^oC)**
$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	ACROS ORGANICS	290.80	2.050	56
$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	SIGMA-ALDRICH	404.00	1.168	47
$Pd(NO_3)_2.2H_2O$	SIGMA-ALDRICH	266.46	1.118	100^oC üzerinde bozunur

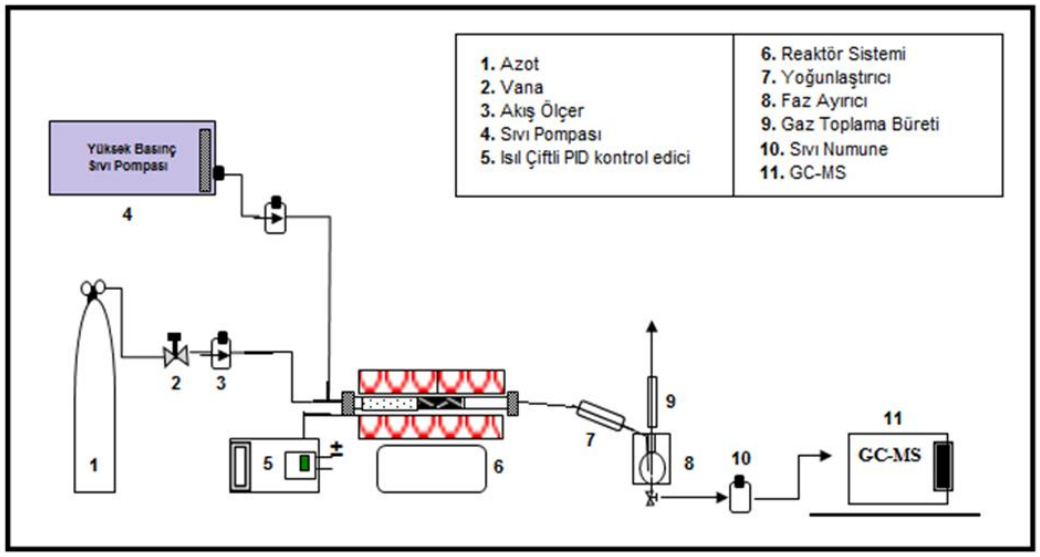
* Perry, J. H. and Green, D. 1984. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Ed. McGraw-Hill, New York.

3.2 Deney Sistemi

Katalizör testleri sürekli akışta çalıştırılan katalitik sabit yatak reaktör sisteminde yapılmıştır (Şekil 3.1). Şekil 3.2'de akış şemasında görüldüğü gibi sistem; taşıyıcı ve katalizör aktifleştirici olarak kullanılan azot gazı tüpü, ALICAT marka gaz akış ölçer, besleme akımını reaktöre besleyen sıvı kromatograf pompası (ISCO Model 2350), ısıl çiftli PID kontrol edici, 39 cm boyunda ve 1 cm iç çapında reaktör, reaktör çıkışında yüksek sıcaklıkta gaz fazdaki ürünü yoğunlaştırmak için etilen glikol ile çalışan sirkülatör yoğunlaştırıcı ve yoğunlaşan ürünlerin toplandığı hazneden oluşmaktadır.



Şekil 3.1 Sabit yatak reaktör sistemi



Şekil 3.2 Deney sistemi akış şeması

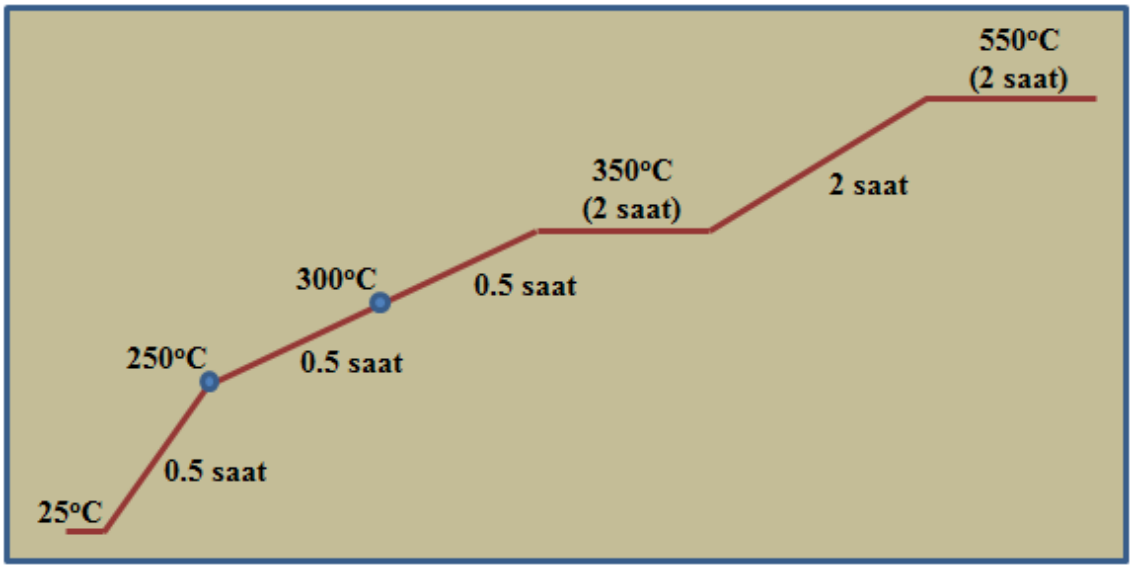
3.3 Yöntem

Deneysel yöntemde sırasıyla gerekli ise katyon değişimi, pelletleme, metal yükleme, katalizör testi ve karakterizasyonu, ürün analizi ve kok tayini işlemleri yapılmıştır.

3.3.1 Zeolitlerde katyon değişimi

Katyon değişimi işlemi MCM-41 katalizör için örnek olarak anlatılmıştır. 24.993 g toz MCM-41 katalizörü tartılmış ve 120°C sıcaklıkta 4 saat süreyle kurutulmuştur. Daha sonra 19.891 g NH_4Cl 1 litre (974 g) saf suda çözülmüş ve kütlece % 2'lik çözeltisi hazırlanmıştır. Katyon değişimi işlemi her biri 2 saat olmak üzere 4 kademede gerçekleştirilmiştir. Bütün kademelerde ilk önce katalizör pelletleri üzerine 250 ml NH_4Cl çözeltisi eklenmiş ve 90°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sabit karıştırma halinde ısıtılmıştır. Bu süre sonunda işlem durdurulmuş ve karışım su banyosunda 35°C sıcaklığa soğutulmuştur. Daha sonra iki faz halinde NH_4Cl ve katalizör ayrılmıştır. Katalizör üzerine 250 ml NH_4Cl çözeltisi eklenerek 2. kademeye geçilmiştir. Bu şekilde 2., 3. ve 4. kademeler gerçekleştirilmiştir. 4. kademe sonunda katalizör saf su ile Cl^- iyonlarından kurtulmak amacıyla yıkanmıştır. Cl^- iyonu kalıp kalmadığının anlaşılması için (%1 w/v) $AgNO_3$ çözeltisi ile test yapılmış olup çözelti damlatıldığında bulanma

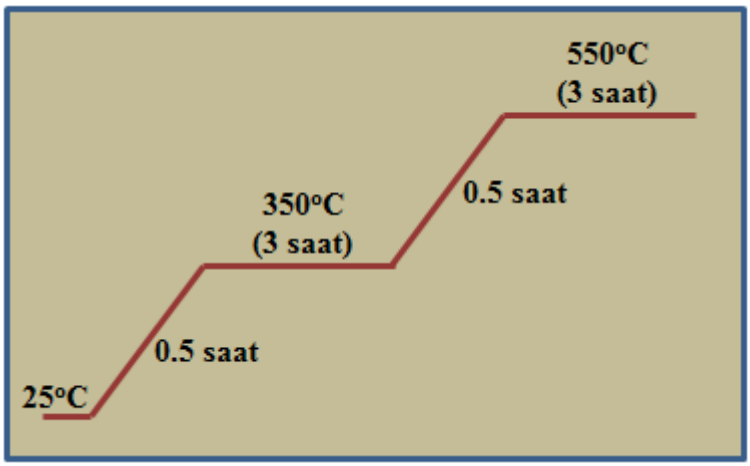
olmayınca yıkama işlemi durdurulmuştur. Yıkanan katalizör 120°C'da 4 saat süreyle kurutulmuştur. Son olarak şekil 3.3'te görülen koşullarda kalsine edilmiştir.



Şekil 3.3 Katyon değişimi işlemi kalsinasyon sıcaklık programı

3.3.2 Toz zeolit katalizörlerin pelletlenmesi

Katalizör pelletlenmesi işlemi için toz ZSM-5 katalizör örnek olarak anlatılmıştır. Toz haldeki ZSM-5 katalizörü pellet haline getirmek için γ-Al_2O_3 bağlayıcı olarak katalizöre belirli oranda katılmıştır. Bu işlem için γ-Al_2O_3'dan 3.008 g tartılarak bağlama özelliğinin iyi olması için mümkün olduğu kadar ince öğütülmüş ve üzerine kütlece 5 katı (15.017 g) toz ZSM-5 katalizör eklenmiştir. Karışıma saf su ilave edilerek hamur kıvamı alıncaya kadar karıştırılmıştır. Bu viskoz karışım bir şırınga yardımıyla makarna çubuğu şekline getirilmiş ve kurutulduktan sonra pelletlenmiştir. Kurutma bir gün oda koşullarında açık havada bekletme ve 120°C sıcaklıkta 4 saat süreyle etüvde ısıtma şeklinde yapılmıştır. Kuru hale getirilmiş katalizör şekil 3.4'te görülen sıcaklık programı ile kalsine edilmiştir. Toz halde olan ve pelletlenmiş ZSM-5 katalizörün resmi şekil 3.5'te görülmektedir. Diğer toz haldeki zeolitlerin pelletlenme işlemlerinde de aynı yol izlenmiştir.



Şekil 3.4 Pelletleme işleminde uygulanan kalsinasyon sıcaklık programı



Şekil 3.5 Toz halde ve pelletlenmiş ZSM-5 katalizör örnekleri

3.3.3 Zeolitlere metal yüklenmesi

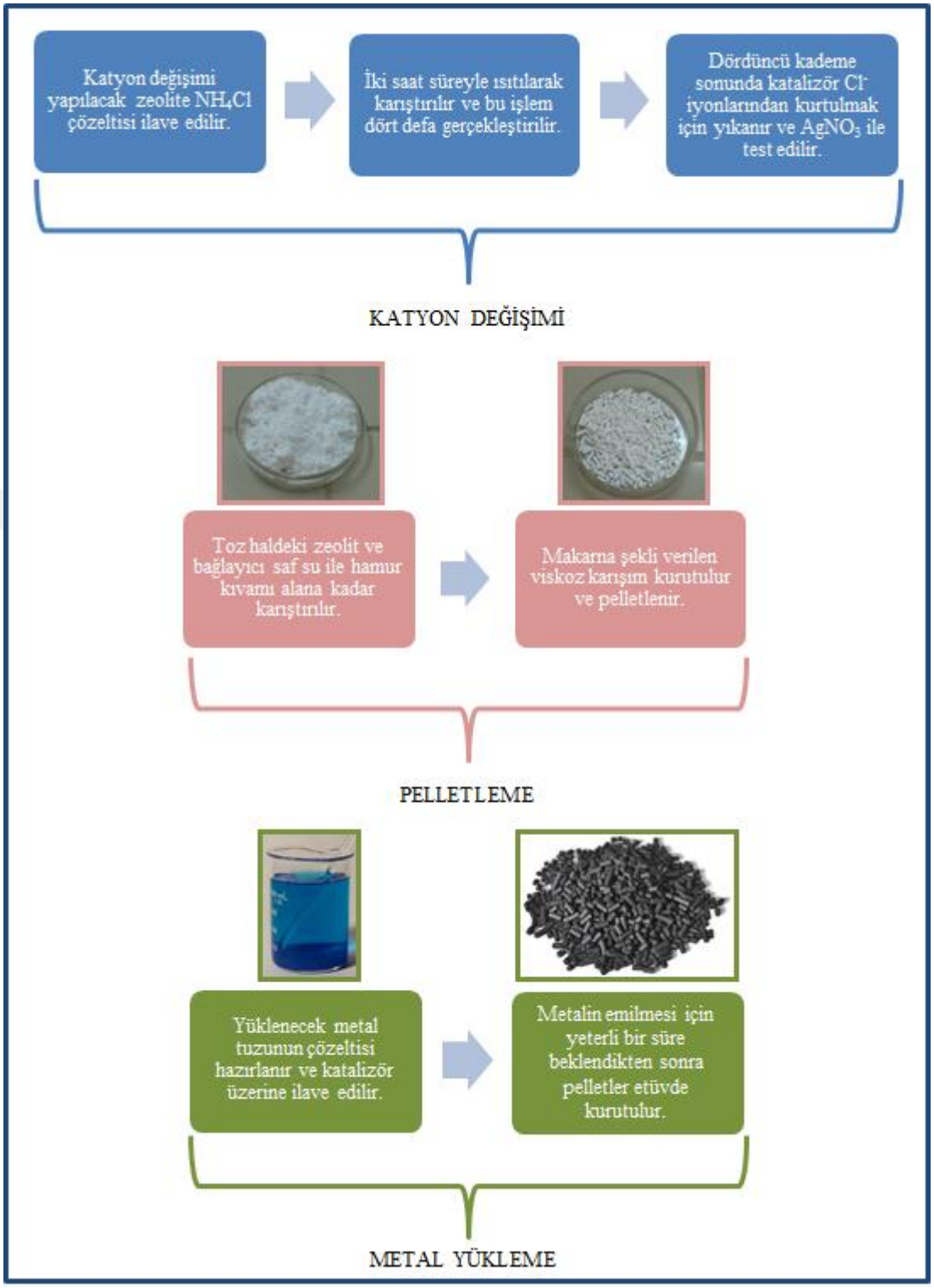
Zeolitlere metal yükleme işlemi emdirme metoduyla yapılmıştır ve burada Beta zeolite kütlece % 10 Ni içerecek şekilde metal yüklenmesi işlemi örnek olarak anlatılmıştır. Kütlece 5:1 oranında Beta zeolit:γ-Al_2O_3 içeren pelletlerden 3.887 g tartılmıştır. Bir beherde 2.141 g $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ bileşiği 7.4 ml saf suda çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti üzerine katalizör pelletleri ilave edilmiştir. Karışım 20 saat süreyle emdirme işlemine bırakılmıştır. 20 saat sonunda 4 saat süreyle 120^oC sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur ve toz zeolitlerin pelletlenmesi işlemiyle aynı koşullarda kalsinasyon

yapılmıştır. Diğer zeolit pelletlerine de metal yüklenmesi aynı yöntemle yapılmıştır ve hazırlanan bütün zeolitler etiketlenmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Test edilen katalizörlerin kodları ve tanımları

Zeolit	Katalizör Kodu	Katalizör Tanımı
MCM-41	MCM41	Metal yüklemesi yapılmayan MCM-41 zeolit
	5FEMCM41	Kütlece % 5 oranında Fe içeren MCM-41 zeolit
	10FEMCM41	Kütlece % 10 oranında Fe içeren MCM-41 zeolit
	5NIMCM41	Kütlece % 5 oranında Ni içeren MCM-41 zeolit
	10NIMCM41	Kütlece % 10 oranında Ni içeren MCM-41 zeolit
	01PDMCM41	Kütlece % 0.1 oranında Pd içeren MCM-41 zeolit
	03PDMCM41	Kütlece % 0.3 oranında Pd içeren MCM-41 zeolit
ZSM-5	ZSM5	Metal yüklemesi yapılmayan ZSM-5 zeolit
	5FEZSM5	Kütlece % 5 oranında Fe içeren ZSM-5 zeolit
	10FEZSM5	Kütlece % 10 oranında Fe içeren ZSM-5 zeolit
	5NIZSM5	Kütlece % 5 oranında Ni içeren ZSM-5 zeolit
	10NIZSM5	Kütlece % 10 oranında Ni içeren ZSM-5 zeolit
	01PDZSM5	Kütlece % 0.1 oranında Pd içeren ZSM-5 zeolit
	03PDZSM5	Kütlece % 0.3 oranında Pd içeren ZSM-5 zeolit
Beta	BETA	Metal yüklemesi yapılmayan Beta zeolit
	5FEBETA	Kütlece % 5 oranında Fe içeren Beta zeolit
	10FEBETA	Kütlece % 10 oranında Fe içeren Beta zeolit
	5NIBETA	Kütlece % 5 oranında Ni içeren Beta zeolit
	10NIBETA	Kütlece % 10 oranında Ni içeren Beta zeolit
	01PDBETA	Kütlece % 0.1 oranında Pd içeren Beta zeolit
	03PDBETA	Kütlece % 0.3 oranında Pd içeren Beta zeolit

Zeolit katalizörlerin eğer gerekli ise katyon değişimi işleminden başlayarak, toz haldeki zeolit pelletlenerek hazırlanması ve son olarak ise emdirme yöntemiyle metal yüklenerek modifiye edilmelerinin özetlendiği genel bir akış şeması şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6 Katyon değişimi, pelletleme ve metal yükleme işlemleri akış şeması

3.3.4 Deneyin yapılışı

Deneysel çalışmalarda reaktörün ortasına 2 cm^3 hacminde katalizör yerleştirilmiştir ve 500^oC sıcaklıkta yarım saat süreyle akış hızı gaz akış ölçerle 1.5 ml/dk'ya ayarlanan azot ile aktifleştirilmiştir. Bu süre sonunda sıcaklık tepkimenin gerçekleştirileceği değere düşürülmüştür ve sıvı kromatografi pompasıyla molar bileşim oranı 1:5:5 olan sırasıyla 2-MN, metanol ve mezitilenden oluşan besleme akımı reaktöre beslenmiştir. 350^oC, 400^oC ve 450^oC sıcaklık değerlerinde ve 0.033 ml/dk, 0.067 ml/dk ve 0.1 ml/dk besleme hızlarında metilleme tepkimeleri yapılmıştır. Reaktör çıkışında yüksek sıcaklıktaki ürün -10^oC sıcaklıkta çalışan yoğunlaştırıcı ile yoğunlaştırılmıştır. Birer saat aralıklarla dört adet numune alınmıştır ve ürün analizleri GC-MS ile yapılmıştır.

3.3.5 Katalizörlerin SEM analizi

Katalizör karakterizasyonu şekil 3.7'de görülen ZEISS EVO 40 marka SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu cihazın elektron kaynağı tungsten filament olup gerilim aralığı 500 V – 30 kV arasındadır. Bu cihazda bulunan dedektör tipleri ise SE (Secondary Electron), BSE (Back Scattered Electron), EDX (Energy Dispersive X-ray) ve VPSE (Variable Pressure Secondary Electron)'dir.



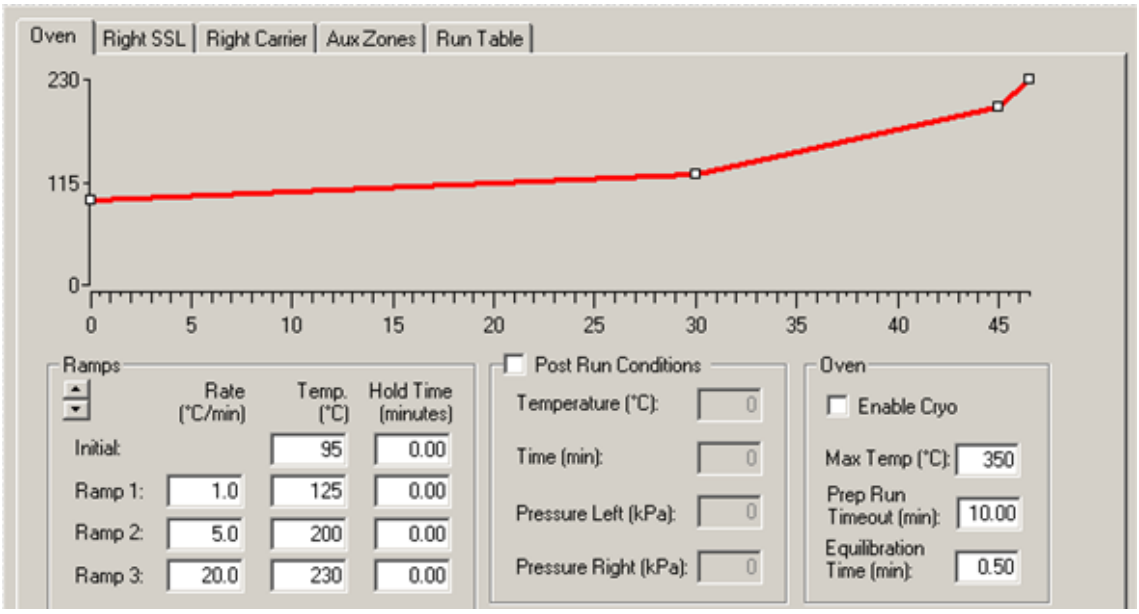
Şekil 3.7 Katalizör karakterizasyonu yapılan SEM

3.3.6 Sıvı ürünlerin analizi

Sıvı ürünlerin analizi şekil 3.8'de görülen ThermoFinnigan marka GC-MS cihazında yapılmıştır. Cihazda MS detektör, Zebron marka (ZB-1MS), 60 metre uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında, 0.25 film kalınlığında ve -60°C – 370°C sıcaklık aralığında çalışabilen kapiler kolon kullanılmıştır. Kolon sıcaklık programı şekil 3.9'da verilmiştir.



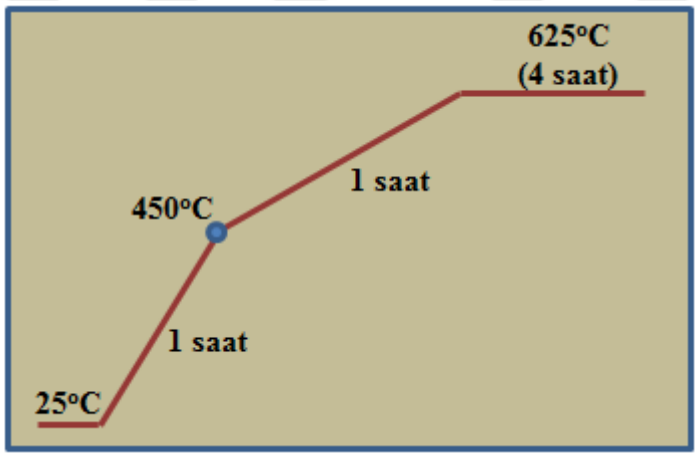
Şekil 3.8 Sıvı ürün analizlerinin yapıldığı GC-MS



Şekil 3.9 GC kolon sıcaklık programı

3.3.7 Kok tayini

Katalizör koklaşması 5FEZSM5 için örnek olarak anlatılmıştır. Kok tayini yapılacak, deneylerde kullanılmış katalizörden 0.511 g tartılarak sabit tartıma getirilmiş bir porselen krozeye alınmıştır. Katalizörün kokunu yakma işleminden önce deneysel çalışma sırasında katalizör üzerinde biriktiği düşünülen girdilerin/ürünlerin ve nemin uzaklaştırılması için katalizör 6 saat süreyle 200°C sıcaklıkta kurutulmuştur. 6 saat sonunda katalizör bir desikatöre alınmış ve yarım saat süreyle soğutulduktan sonra ikinci tartım yapılmıştır. Daha sonra katalizör yine 200°C sıcaklıkta 2 saat süreyle kurutulmuş ve bu süre sonunda yarım saat soğutulduktan sonra üçüncü tartım yapılmıştır. Katalizör sabit tartıma gelene dek 2 saat süreyle 200°C sıcaklıkta kurutma, soğutma ve tartım işlemleri devam etmiştir. Katalizör sabit tartıma geldikten sonra tartılan kütle (0.496 g) m1 olarak etiketlenmiştir. Sabit tartıma gelmiş katalizör numunesinin yüzeyinde bulunan koku yakmak için katalizör şekil 3.10'da görülen sıcaklık programında yakılmıştır.



Şekil 3.10 Kok tayininde yakma sıcaklık programı

Yakma işleminden sonra katalizör bir saat süreyle desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Yakılan katalizör numunesi sabit tartıma gelene dek 2 saat süreyle 200°C kurutma, desikatörde soğutma ve tartım işlemleri yapılmıştır. Sabit tartıma gelen katalizör kütlesi (0.472 g) m2 olarak etiketlenmiştir ve koklaşma hesaplanmıştır.

3.4 Boşluk Hızı, Dönüşüm, Seçimlilik, Verim ve Kok Miktarı Tanımlaması

Bu kısımda 2-MN'in metilasyonu tepkimelerinde uygulanan WHSV ile besleme akış hızının, sıvı ürün analizlerinden hesaplanan 2-MN dönüşümü, 2,6-DMN seçimliliği, 2,6-DMN verimi, 2,6-DMN/2,7-DMN oranları ve % kok miktarının hesaplama yöntemleri anlatılmıştır.

Besleme hızı: Tez çalışmasında WHSV 1, 2 ve 3 st^{-1} kabul edilerek eşitlik 3.1 yardımıyla 2 cm^3 katalizör hacmi için besleme hızları hesaplanmıştır ve WHSV değerleri için hesaplanan besleme hızları aşağıda gösterilmiştir. Bu hesaplamalarda $Q_{besleme}$, besleme hızını, $V_{katalizör}$ ise katalizör hacmini göstermektedir.

$$WHSV = \frac{Q_{Besleme}}{V_{katalizör}} \tag{3.1}$$

WHSV=1 st^{-1} (WHSV1) için; $Q_{Besleme} = 1st^{-1} \times 2cm^3 \times \frac{1st}{60dk} = 0.033\frac{ml}{dk}$

WHSV=2 st^{-1} (WHSV2) için; $Q_{Besleme} = 2st^{-1} \times 2cm^3 \times \frac{1st}{60dk} = 0.067\frac{ml}{dk}$

WHSV=3 st^{-1} (WHSV3) için; $Q_{Besleme} = 3st^{-1} \times 2cm^3 \times \frac{1st}{60dk} = 0.100\frac{ml}{dk}$

%2-MN dönüşümü: GC-MS analizleri sonucunda elde edilen kromatogramların altında kalan alanlar 0.98 olan dedektör cevap faktörü kullanılarak üründeki kütlece %2-MN değerlerine geçilmiştir. Besleme içerisinde bulunan kütlece %2-MN değeri de kullanılarak eşitlik 3.2 yardımıyla %2-MN dönüşümleri hesaplanmıştır.

$$\%2-MN = \frac{M_{2-MN0} - M_{2-MN}}{M_{2-MN0}} \times 100 \tag{3.2}$$

Bu eşitlikte $M_{2\text{-}MN0}$, besleme akımındaki kütlece % 2-MN değeridir. $M_{2\text{-}MN}$ ise sıvı üründe bulunan kütlece % 2-MN değeridir.

% 2,6-DMN verimi: Ürün piklerinde bulunan 2,6-DMN pik alanı ve dedektör cevap faktörü kullanılarak % 2,6-DMN verim değerlerine geçilmiştir.

% 2,6-DMN seçimliliği: % 2,6-DMN seçimliliği tepkime sonucunda oluşan ürünler içerisindeki 2,6-DMN oranı olarak tanımlanmıştır. Seçimlilik değerleri eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%S_{2,6-DMN} = \frac{M_{2,6-DMN}}{M_{1-MN+DMN+TMN}} \times 100 \qquad (3.3)$$

Bu eşitlikte $M_{2,6\text{-}DMN}$ üründe bulunan kütlece % 2,6-DMN değerine, $M_{1\text{-}MN+DMN+TMN}$ ise tepkime sonucu oluşan ürünler olan 1-MN, DMN ve TMN'lerin üründeki toplam kütlece yüzdesini temsil etmektedir.

2,6-DMN/2,7-DMN oranı: Bu oranlar önceden hesaplanan %2,6-DMN verimlerinin 2,7-DMN verimlerine oranlanmasıyla hesaplanmıştır. 2,7-DMN verimleri hesaplanırken 2,6-DMN için uygulanan aynı hesaplama yolu kullanılmıştır.

% Kok miktarı: Test edilen katalizörlerin % kok miktarları eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

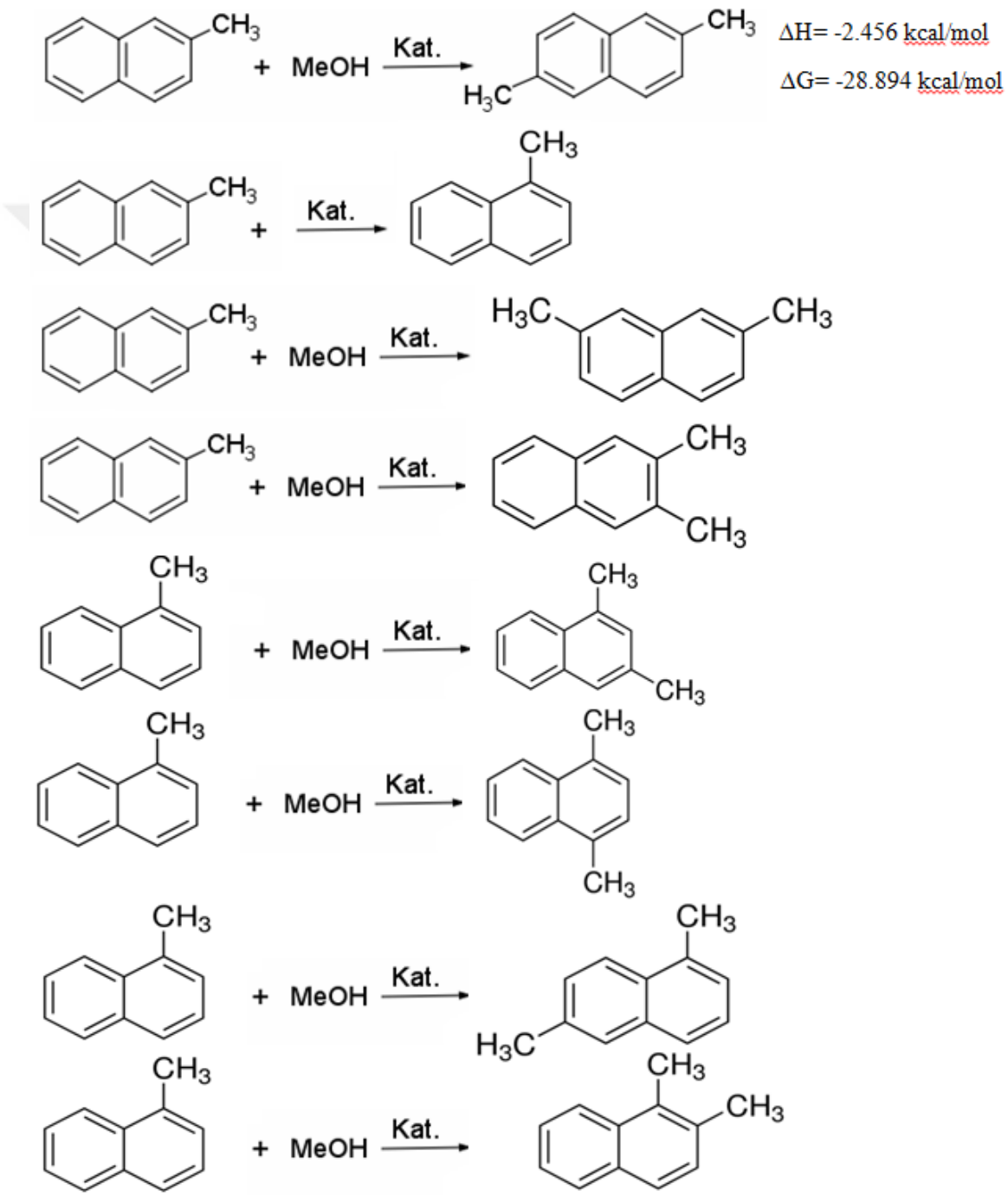
$$\%\ \text{Kok miktarı} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100$$

m_1= sabit tartıma gelmiş katalizörün kütlesi (g)

m_2= yakma işleminden sonra sabit tartıma gelmiş katalizörün kütlesi (g)

3.5 Sistemde Gerçekleşen Tepkimeler ve Stokiyometrik Tablo

Şekil 3.11'de sistemde gerçekleşen tepkimeler görülmektedir. Çizelge 3.5'teki stokiyometrik tabloda ise beslemede bulunan bileşiklerin, 2,6-DMN ve 2,7-DMN'in reaktöre giren, reaktörden çıkan ve dönüşen miktarları verilmiştir.



Şekil 3.11 Sistemde gerçekleşen tepkimeler

Çizelge 3.5 Stokiyometrik tablo

İndis	**Bileşik**	**Giriş akış hızı (mol/st)**	**Çıkış akış hızı (mol/st)**	**Dönüşen (mol/st)**
A	2-MN	F_{A0}	$F_A=F_{A0}-F_{A0}X_{A1}-F_{A0}X_{A2}$	$F_{A0}X_{A1}+F_{A0}X_{A2}$
B	Metanol	F_{B0}	$F_B=F_{B0}-F_{A0}X_{A1}-F_{A0}X_{A2}$	$F_{A0}X_{A1}+F_{A0}X_{A2}$
C	Mezitilen	F_{C0}	F_{C0}	-
Ü	2,6-DMN	-	$F_{A0}X_{A1}$	-
S	2,7-DMN	-	$F_{A0}X_{A2}$	-

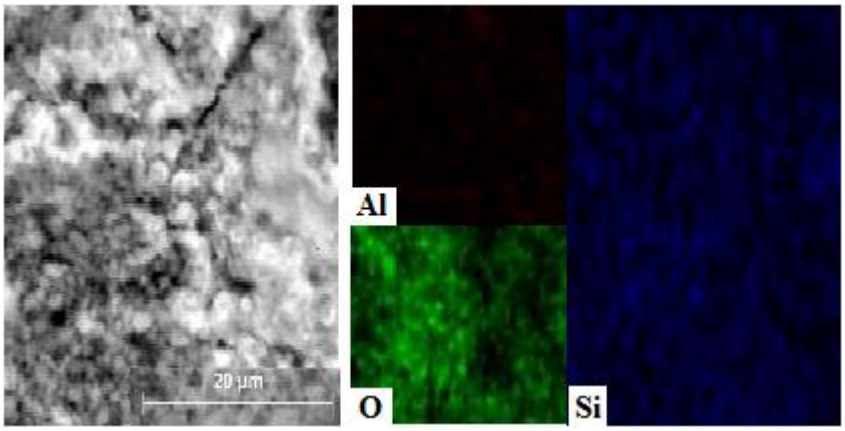
Çizelge 3.5'te X_{A1} 2-MN'in metillenerek 2,6-DMN oluşum tepkimesinde 2-MN dönüşümüdür. X_{A2} ise 2-MN'in metillenerek 2,7-DMN oluşum tepkimesinde 2-MN dönüşümüdür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon sonuçları, katalizör testleri sonuçları ve katalizör koklaşma sonuçları ele alınmıştır. Katalizör karakterizasyonları SEM ile yapılmıştır. Bu analizlerde SEM görüntülerinin yanı sıra nokta haritalama analiz sonuçları da verilmiştir. Hazırlanan katalizörler ile yapılan katalizör testleri sonucunda ulaşılan % 2-MN dönüşümleri, % 2,6-DMN verimleri, 2,6-DMN seçimlilik değerleri ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranları hesaplanmıştır. Katalizör testlerinden sonra katalizörlerde koklaşma değerleri hesaplanmıştır.

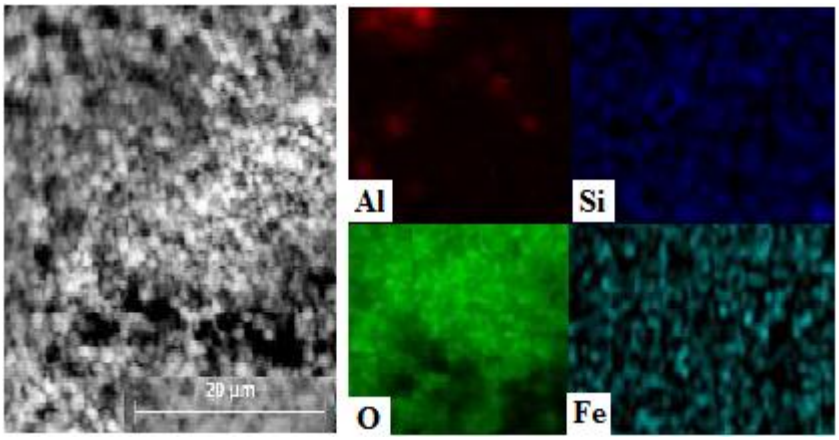
4.1 Katalizörlerin SEM Analizi Sonuçları

Şekil 4.1'de MCM41'in SEM görüntüsü ve katalizörün bileşiminde bulunan Al, O ve Si atomlarının nokta haritalama analizleri görülmektedir. Noktalama analizinde görülen O ve Si elementleri toz haldeki katalizörün yapısında bulunurken Al elementi γ-Al_2O_3 bağlayıcı kullanılarak yapılan pelletleme işlemi sonrası MCM41 yapısına katılmıştır.



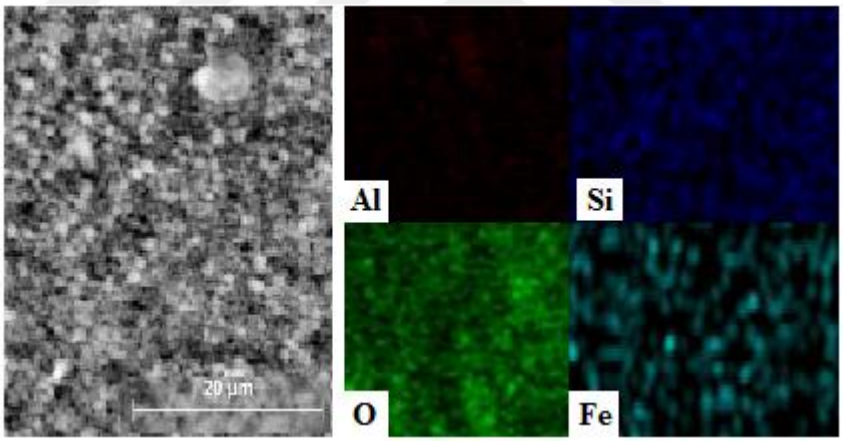
Şekil 4.1 MCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

5FEMCM41'in SEM analiz sonuçları ve yapısında bulunan Al, O, Si ve Fe atomlarının nokta haritalama analizleri şekil 4.2'de verilmiştir. Bu katalizörün yapısına Fe atomları emdirme yöntemiyle yüklendikten sonra dahil olmuştur.



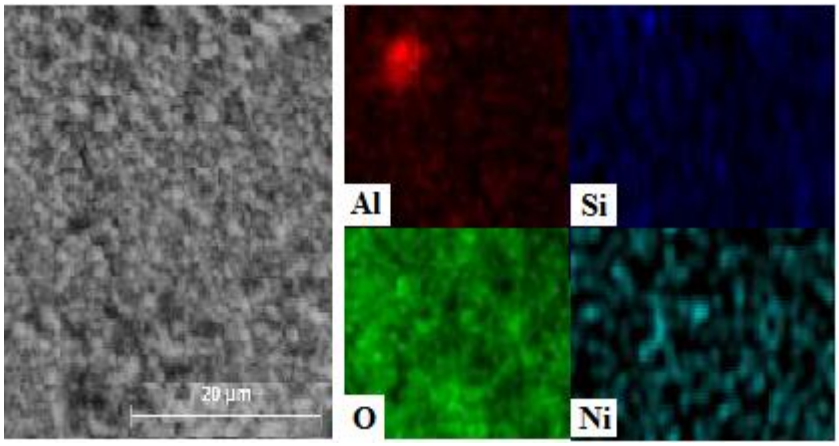
Şekil 4.2 5FEMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

Şekil 4.3'te 10FEMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri gösterilmiştir. Bu katalizörün yapısına da 5FEMCM41'de olduğu gibi Fe atomları emdirme yöntemiyle yüklenmesiyle katılmıştır.

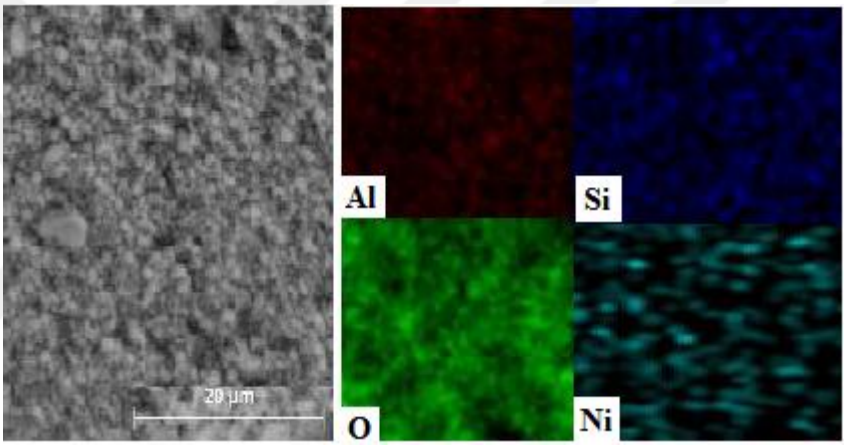


Şekil 4.3 10FEMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

Yüklenecek ikinci metal olan Ni'in iki değişik kütle kesrinde hazırlanan örnekleri olan 5NIMCM41'in şekil 4.4'te ve 10NIMCM41'in ise şekil 4.5'te SEM görüntüleri ve nokta haritalama analizleri gösterilmiştir. Bu sonuçlardan bağlayıcının katalizöre pelletleme işleminde homojen olarak karıştırıldığı ve metal atomlarının katalizöre homojen bir şekilde yüklendiği anlaşılmaktadır.

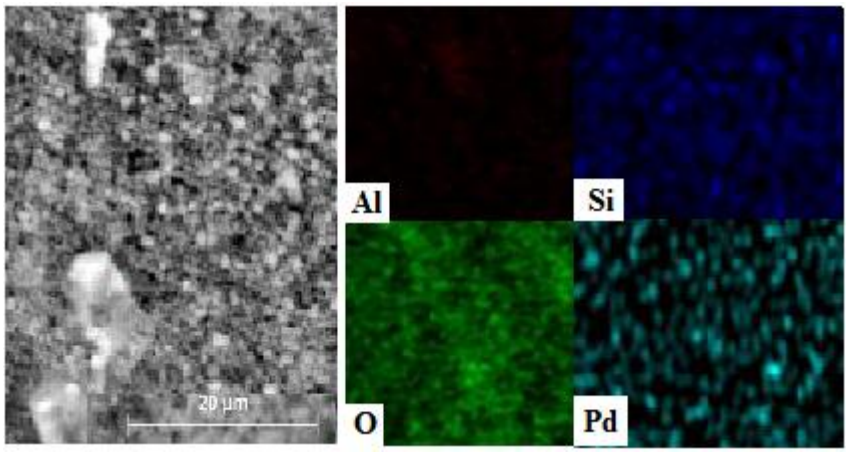


Şekil 4.4 5NIMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

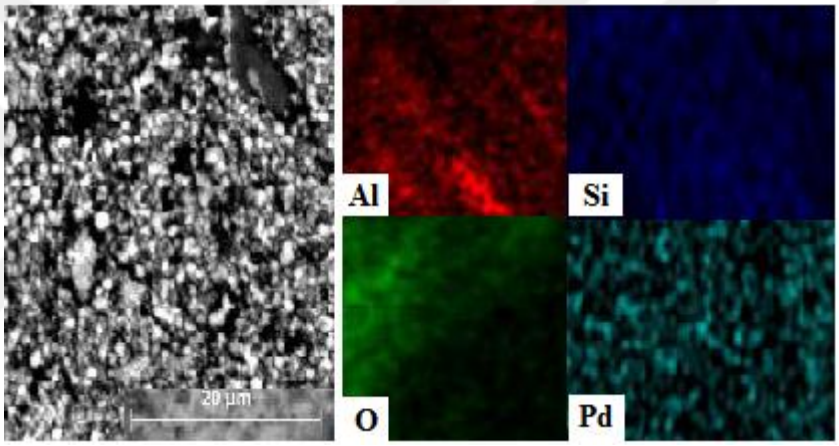


Şekil 4.5 10NIMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

Şekil 4.6'da 01PDMCM41'in SEM analiz sonuçları ve katalizörün yapısında bulunan Al, O, Si ve Pd elementlerinin nokta haritalama analizleri görülmektedir. Şekil 4.7'de ise 03PDMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri verilmiştir. Bu iki katalizör için de Al elementi diğer MCM-41 zeolit kullanılarak hazırlanan pelletlerde olduğu gibi bağlayıcıdan gelmektedir. Pd atomları ise metal yüklendikten sonra katalizörlerin yapısına katılmıştır. Si ve O elementleri ise MCM-41 zeolitin yapısında bulunmaktadır. Sonuçlar 03PDMCM41'de bulunan Al atomlarının yer yer topaklandığını ortaya koymuştur.

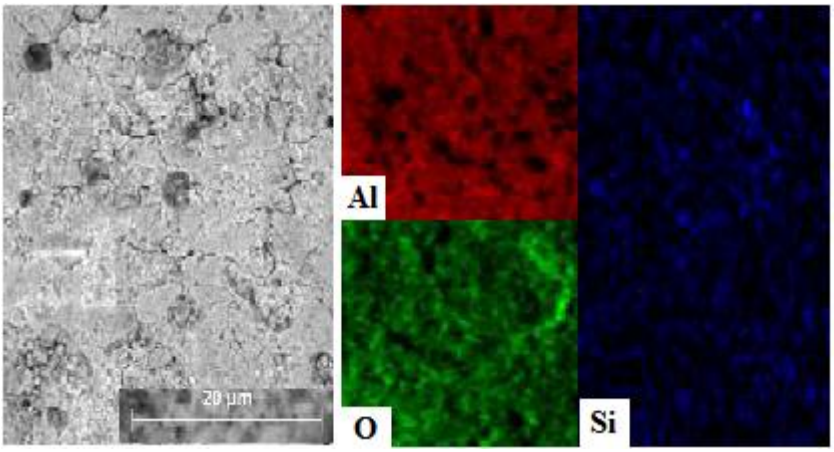


Şekil 4.6 01PDMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi



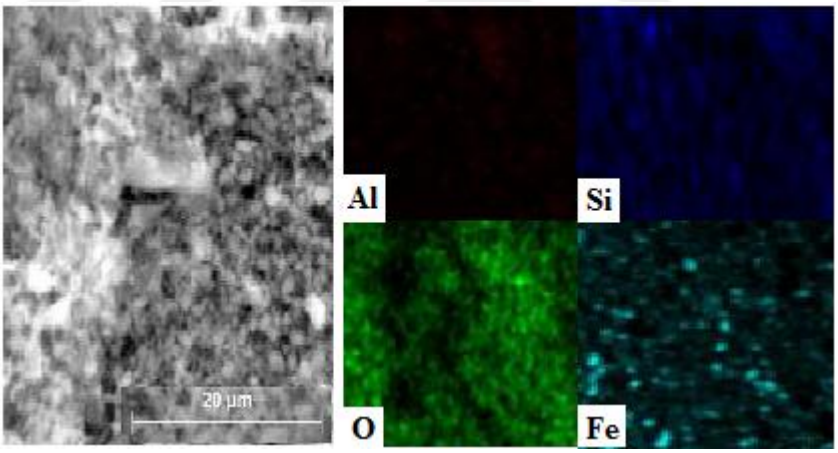
Şekil 4.7 03PDMCM41'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

ZSM5'in SEM analiz görüntüsü ve Al, O ve Si elementlerinin nokta haritalama analizleri şekil 4.8'de görülmektedir. MCM-41 zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aksine bu katalizörün yapısında bulunan Al elementi yalnızca bağlayıcı olarak kullanılan γ-Al_2O_3'ten gelmemektedir. Bu katalizörün yapısında pelletleme işleminden önce de belirli oranda Al elementi bulunmaktadır. Nokta haritalama analizlerinde görülen Al elementi hem zeolitin kendisinden hem de bağlayıcıdan gelen atomları temsil etmektedir. Si ve O elementleri ise zeolitin yapısında bulunmaktadır ve sonuçlar bu üç elementinde homojen olarak dağıldığını ortaya koymuştur.



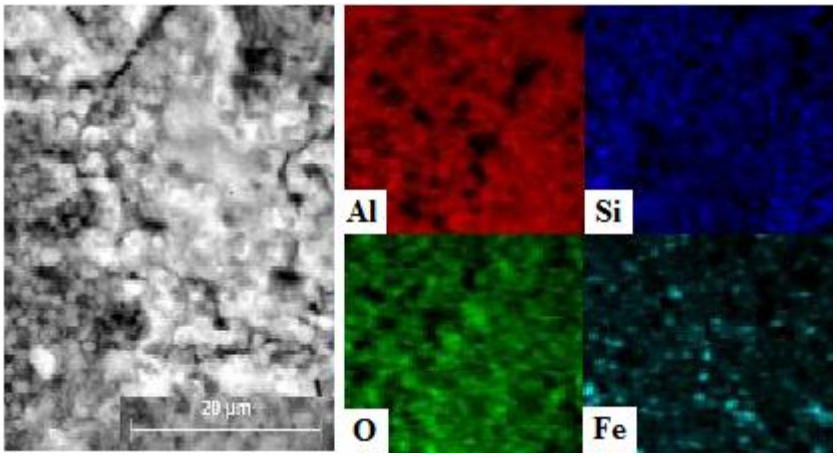
Şekil 4.8 ZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

Şekil 4.9'da 5FEZSM5'in SEM görüntüsü ve Al, O, Si ve Fe atomlarının nokta haritalama analizi sonuçları görülmektedir. Sonuçlar O atomlarında topaklanmalar olduğunu göstermiştir.



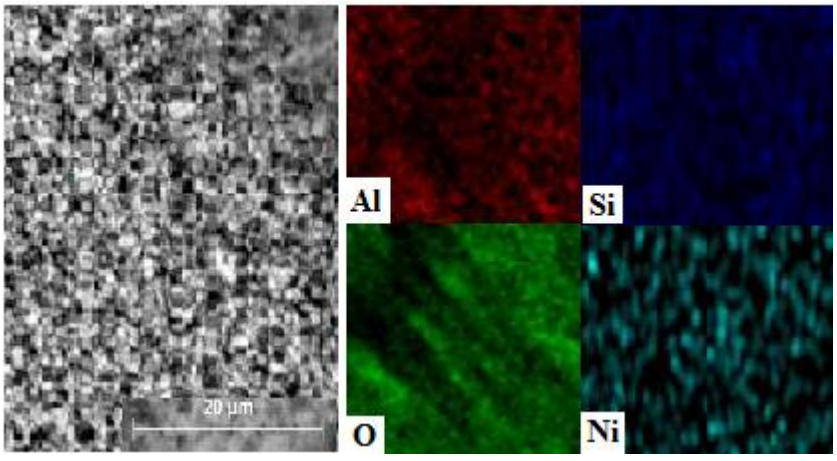
Şekil 4.9 5FEZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

ZSM-5 zeolite ikinci kütle kesrinde Fe yüklenerek hazırlanan katalizör olan 10FEZSM5'in SEM görüntüsü şekil 4.10'da verilmiştir. Aynı şekilde bulunan nokta haritalama analizleri Al, O, Si ve Fe atomlarının katalizörün yapısında homojen olarak bulunduğunu göstermiştir.

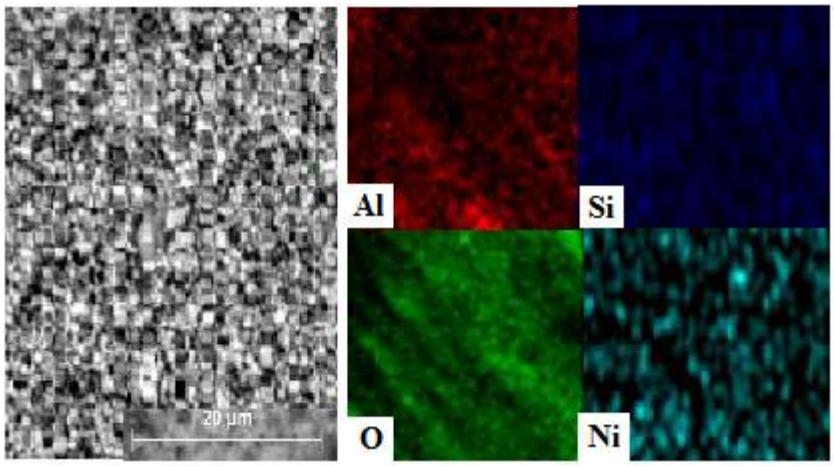


Şekil 4.10 10FEZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

5NIZSM5'in SEM analiz görüntüsü ve nokta haritalama analizleri ve 10NIZSM5'in SEM analiz görüntüsü ve nokta haritalama analizleri sırasıyla şekil 4.11 - 4.12'de görülmektedir. Her iki katalizörün SEM görüntüleri ve nokta haritalama analizleri, pelletleme işleminde katalizör ile bağlayıcının homojen olarak karıştırıldığını ve metal yükleme işleminde ise Ni atomlarının homojen olarak yüklendiğini göstermektedir. Ancak metalin kütle kesrinin iki katına çıkarılarak 10NIZSM'in hazırlanması SEM görüntülerinde ve nokta haritalama analizlerinde herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır.

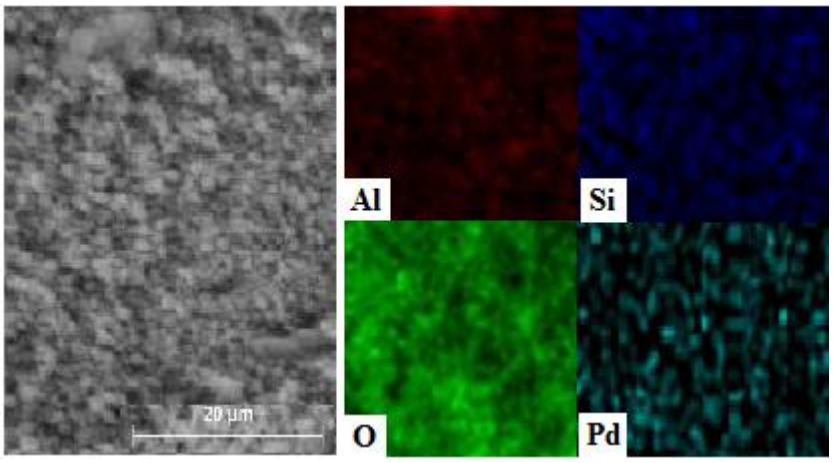


Şekil 4.11 5NIZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

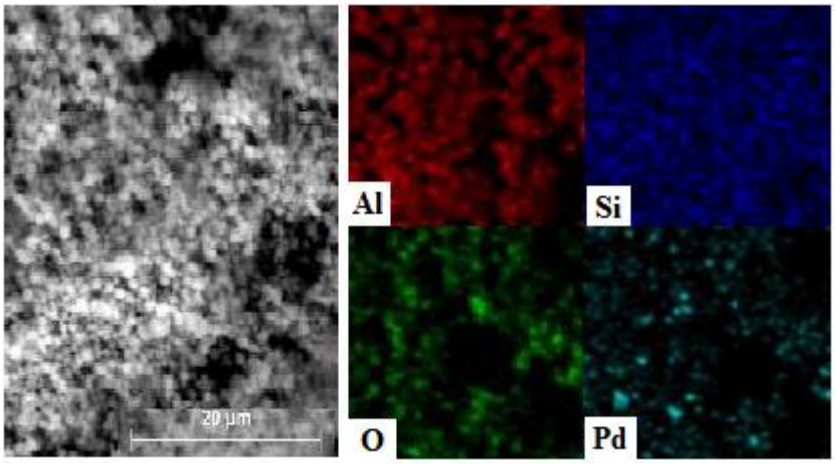


Şekil 4.12 10NIZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

ZSM-5 zeolite son olarak Pd metali yüklenerek hazırlanan 01PDZSM5 ve 03PDZSM'in SEM görüntüleri ve nokta haritalama analizleri sırasıyla şekil 4.13 - 4.14'te görülmektedir. Sonuçlar 01PDZSM5'in yapısında bulunan Al, O, Si ve Pd elementlerinin homojen olarak bulunduğunu göstermektedir ancak 03PDZSM5'in yapısında bulunan dört elementten yalnızca Si'un homojen dağıldığını diğer üç element olan Al, O ve Pd'un homojen bir dağılım göstermediğini ve yer yer birikmeler olduğunu ortaya koymuştur. SEM görüntüsü de benzer şekilde 01PDZSM5 için daha homojen olarak elde edilmiştir.

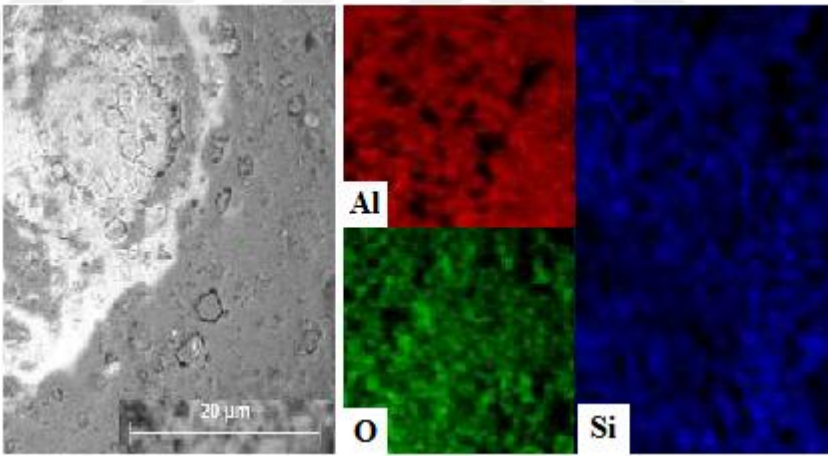


Şekil 4.13 01PDZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi



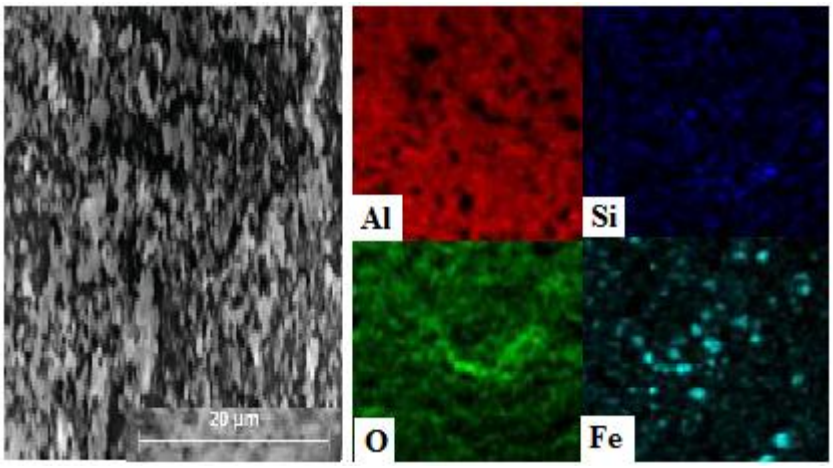
Şekil 4.14 03PDZSM5'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

Şekil 4.15'te BETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri verilmiştir. Bu katalizörün yapısında bulunan Al atomları ZSM5'te olduğu gibi hem bağlayıcıdan hem de katalizörün yapısında belirli oranda bulunan Al'dan gelmektedir.



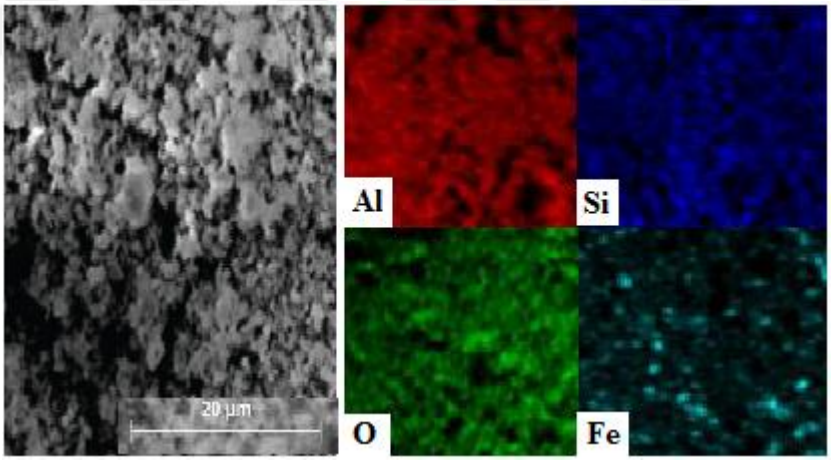
Şekil 4.15 BETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

5FEBETA'nın SEM görüntüsü ve yapısında bulunan Al, O, Si ve Fe atomlarının nokta haritalama analizleri şekil 4.16'da görülmektedir. SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri bu dört elementin de katalizörün yapısında homojen olarak bulunduğunu desteklemektedir.



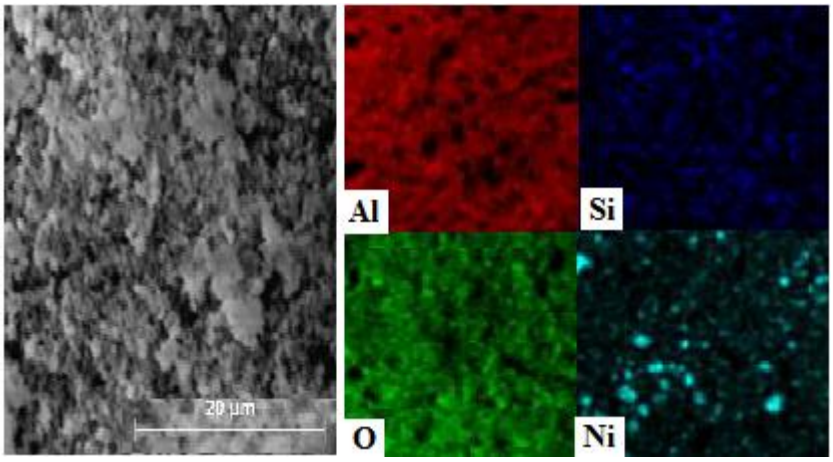
Şekil 4.16 5FEBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

Şekil 4.17'de 10FEBETA'nın SEM analizi sonuçları görülmektedir. SEM görüntüleri ve nokta haritalama analizleri elementlerin katalizörde homojen olarak bulunduğunu göstermektedir.

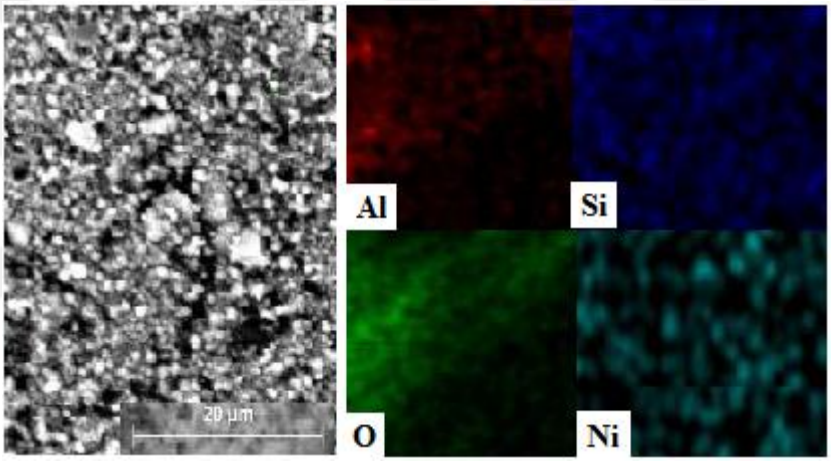


Şekil 4.17 10FEBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

Şekil 4.18 - 4.19'da sırasıyla 5NIBETA ve 10NIBETA'nın SEM görüntüleri ve nokta haritalama analizleri görülmektedir. Sonuçlar elementlerin 5NIBETA'da homojen olarak dağıldığını 10NIBETA'da ise Al dışındaki üç elementin homojen bulunduğunu Al ise bazı kısımlarda biriktiğini ortaya koymuştur.



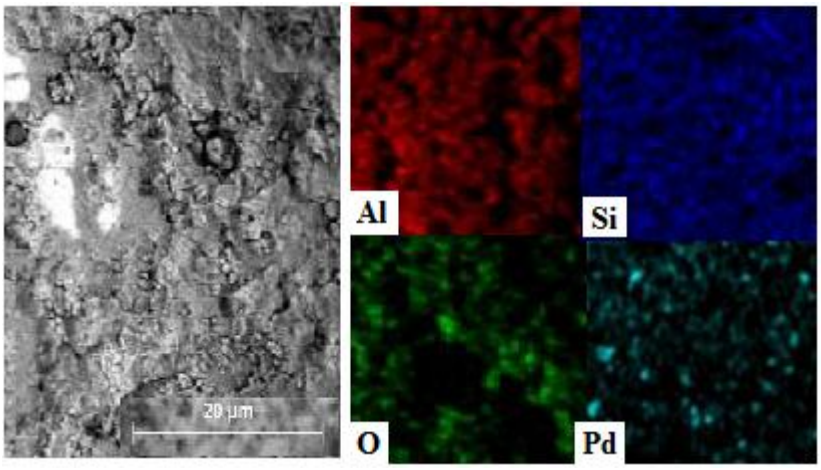
Şekil 4.18 5NIBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi



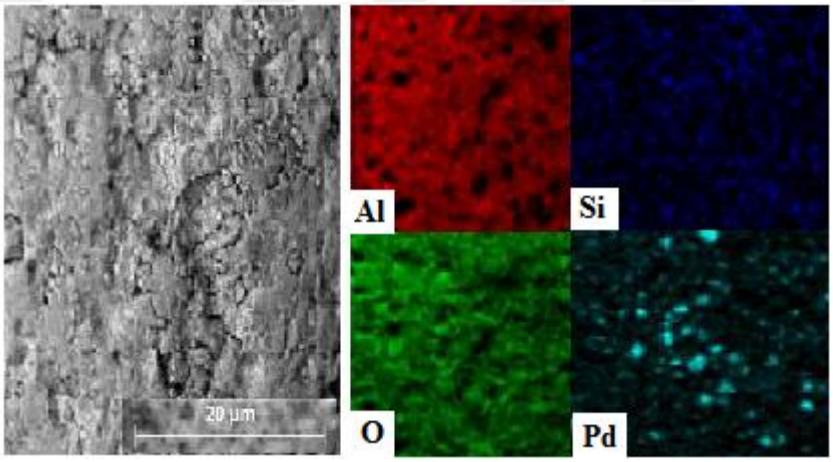
Şekil 4.19 10NIBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

Şekil 4.20'de 01PDBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizlerinde görüldüğü gibi katalizörün yapısında bulunan elementlerden yalnızca Si'un homojen olarak dağıldığı Al, O ve Pd atomlarının ise yer yer topaklandığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan 03PDBETA'nın yapısında bulunan Al, O, Si ve Pd atomlarının homojen olarak dağıldığı şekil 4.21'de görülen SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizlerinden anlaşılmaktadır.

Karakterizasyon sonuçları bütün katalizörlere iki değişik kütle kesrinde Fe, Ni ve Pd metallerinin yüklenmesi işleminin başarıldığını ortaya koymuştur.



Şekil 4.20 01PDBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi



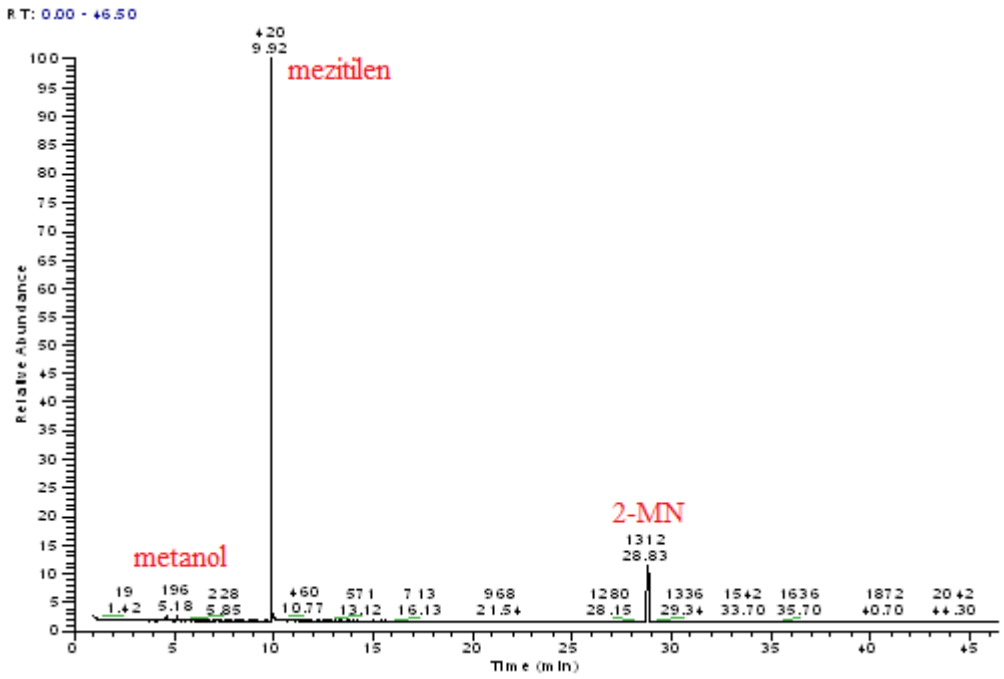
Şekil 4.21 03PDBETA'nın SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizi

4.2 Katalizörlerin Testleri

Tezin bu bölümünde deneysel çalışmalarda test edilen katalizörler ile değişik sıcaklık ve besleme hızlarında ulaşılan kütlece % 2-MN dönüşümleri, 2,6-DMN verimleri, 2,6-DMN/2,7-DMN oranları ve 2,6-DMN seçimlilikleri grafikler halinde verilerek yorumlanmıştır.

Katalizör testlerinden önce sıvı beslemenin GC analizi yapılarak beslemeyi oluşturan bileşenler olan metanol, mezitilen ve 2-MN'in gaz kromatografide kullanılan analiz metoduyla kolonu hangi sürede terk ettikleri belirlenmiştir. Bileşenlerin kolonu terk

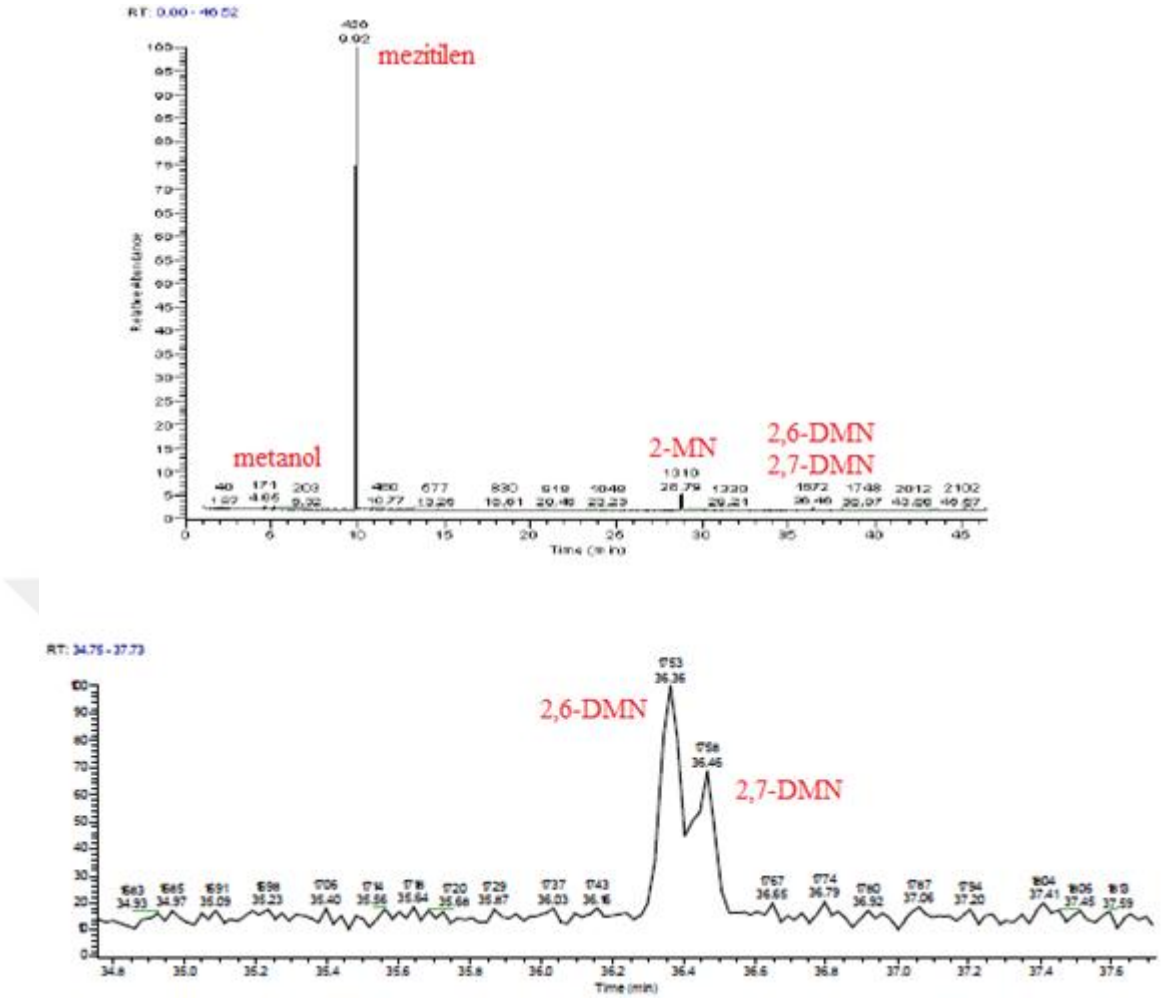
etme sıraları kaynama noktaları da göz önünde bulundurulduğunda beklenildiği gibi metanol, mezitilen ve 2-MN şeklinde olmuştur (Şekil 4.22). Metanol 5.18 dakika, mezitilen 9.92 dakika ve 2-MN 28.83 dakika kolonda kalarak bu süre sonunda kolondan ayrılmıştır.



Şekil 4.22 Beslemenin GC analizi ile elde edilen kromatogram

Daha sonra beslemeye, kaynama noktaları birbirine en yakın olan ve kolonda birbirlerinden ayrılmaları büyük önem arz eden izomerler 2,6-DMN ve 2,7-DMN'in standart saflıkta örnek maddeleri katılarak analiz edilmiştir ve bu bileşiklerin uygulanan analiz yöntemiyle kolonda kalma süreleri belirlenmiştir (Şekil 4.23). Kolondan kaynama noktaları göz önünde bulundurularak beklenildiği gibi kaynama noktası daha düşük olan 2,6-DMN, 2,7-DMN'den önce ayrılmıştır. Kaynama noktası 262°C olan 2,6-DMN kolonda 36.36 dakika kalırken kaynama noktası 263°C olan 2,7-DMN ise 36.46 dakika kolonda kalmıştır.

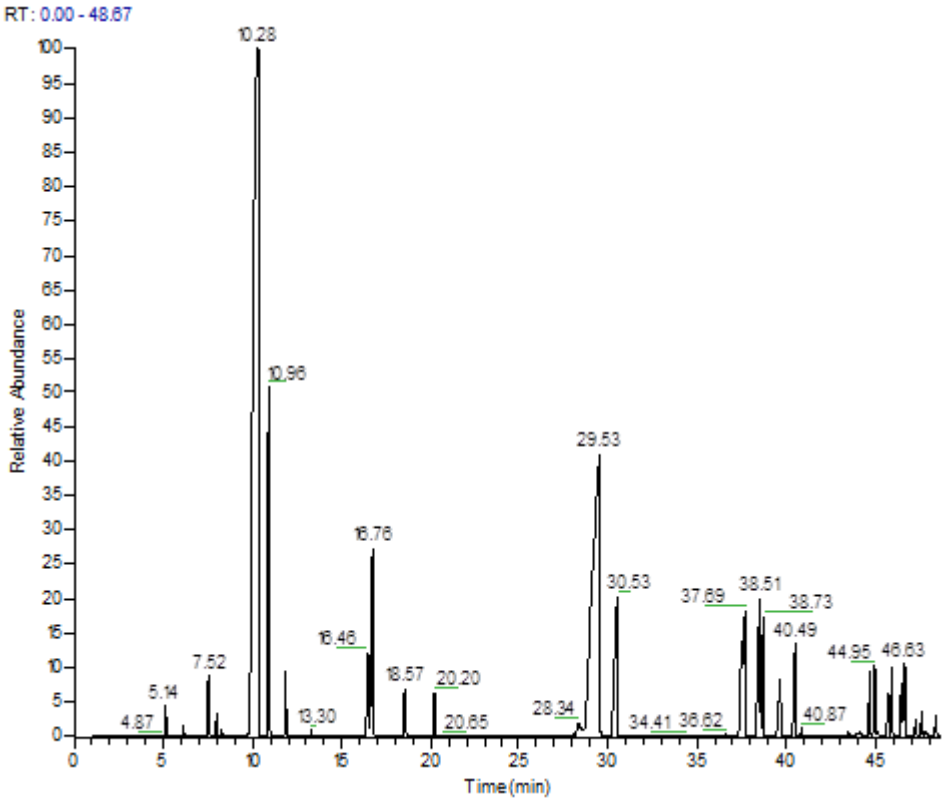
Katalizör testlerinden önce son olarak 2-MN'in dedektör cevap faktörü değişik derişimlerde hazırlanan çözeltileri ile GC analizleri sonucu belirlenmiştir.



Şekil 4.23 Standart maddeleri içeren karışımın GC analiz sonucu ve yakınlaşmış hali

4.2.1 MCM-41 zeolitlerin testleri

Katalizörlerden ilk olarak MCM-41 zeolit kullanılarak hazırlananlar test edilmiştir. Şekil 4.24'te MCM-41 zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörler arasında en yüksek 2,6-DMN verimine ulaşılan ürünün kromatogramı görülmektedir. Bu değere 10FEMCM41 ile en düşük besleme hızı olan WHSV1 ve 450°C sıcaklık koşullarında ulaşılmıştır. Çizelge 4.1'de ise bu kromatogramda bulunan piklerin tanımlaması yapılarak 2,6-DMN'in hangi izomerlerine ait oldukları kütlece yüzdeleri ile birlikte görülmektedir. EK-1'de MCM-41 temelli diğer katalizörlerin WHSV1 değerinde değişik sıcaklıklarda elde edilen kromatogramları verilmiştir.



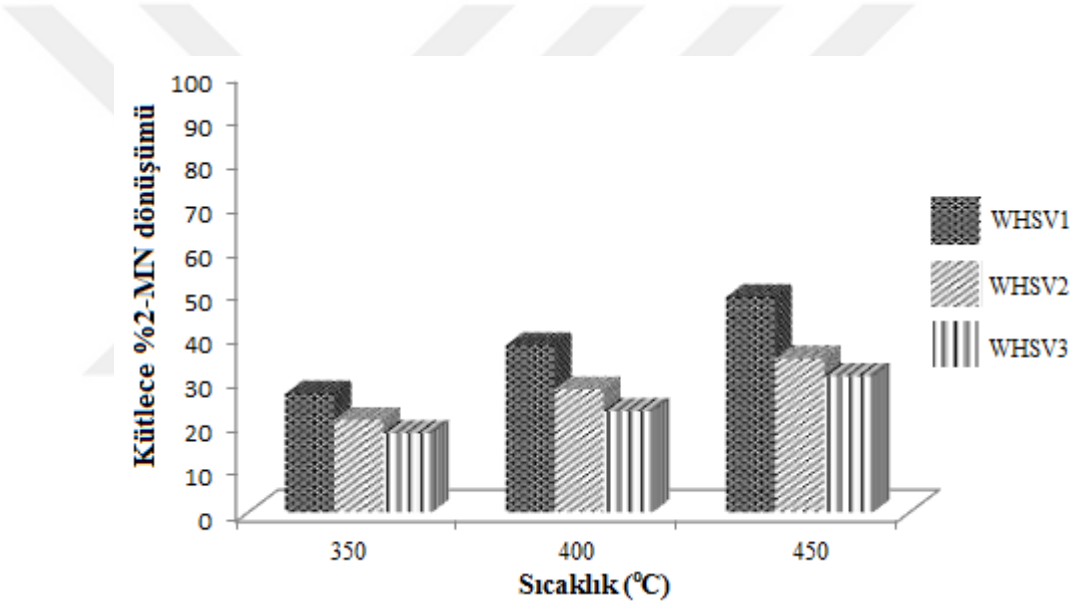
Şekil 4.24 10FEMCM41 ile katalizör testi sonucu elde edilen kromatogram

Çizelge 4.1 10FEMCM41 katalizör testi sonucu ürün tanımlaması

Bileşik	**Kalma süresi (dk)**	**Kütlece %**
Metanol	5.14	0.97
Mezitilen	10.28	47.91
TMB	10.96-20.65	5.33
2-MN	29.53	28.03
1-MN	30.53	1.62
2,6-DMN	37.69	2.04
2,7-DMN	37.84	1.23
1,3-DMN	38.51	4.88
1,4-DMN	38.73	1.16
1,6-DMN	40.49	2.56
1,2-DMN	40.87	1.78
TMN ve bilinmeyen	>44.95	2.49
TOPLAM		**100**

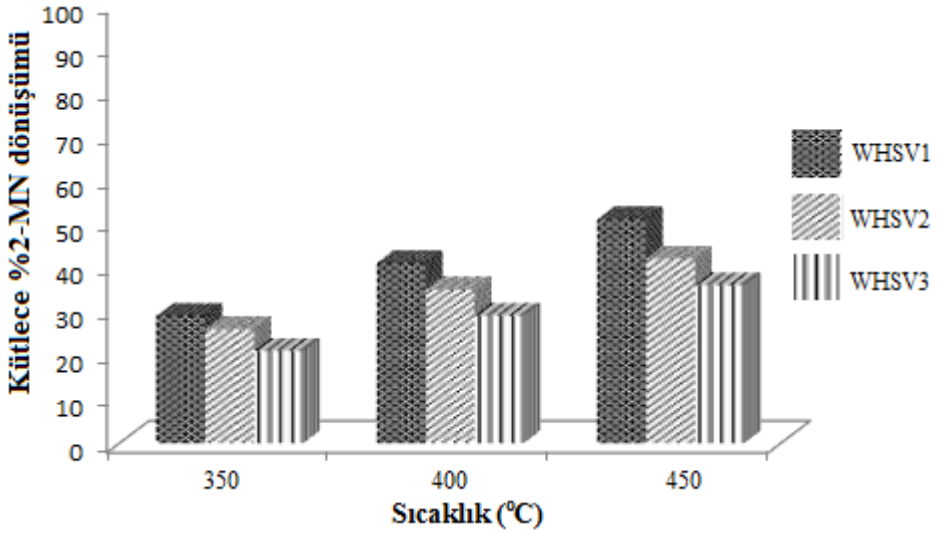
4.2.1.1 Kütlece % 2-MN dönüşümleri

MCM41 için kütlece % 2-MN dönüşümünün tepkime sıcaklığı ve besleme hızı ile değişiminin verildiği grafik şekil 4.25'te görülmektedir. Sabit besleme hızında sıcaklığın artmasıyla tepkime hız sabitinin de artmasına bağlı olarak dönüşümde artmıştır. Sabit sıcaklıkta ise besleme hızının artması ile dönüşüm azalmıştır. Bunun sebebinin ise girdilerin katalizör yüzeyine tepkime için yeterli süre adsorbe olamamasıdır. MCM41 için en yüksek dönüşüm olan % 49 değerine 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızı koşullarında ulaşılırken 350°C sıcaklık ve WHSV3 boşluk hızı koşullarında % 18 ile en düşük dönüşüm değeri elde edilmiştir.



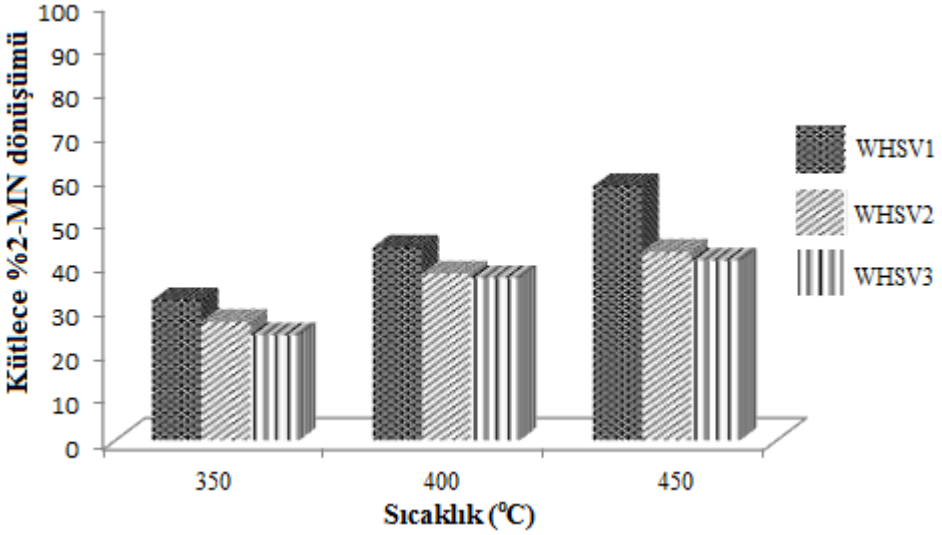
Şekil 4.25 MCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.26'da 5FEMCM41 ile yapılan testlerde ulaşılan kütlece % 2-MN dönüşümlerinin sıcaklık ve besleme hızı ile değişimi görülmektedir. 350°C sıcaklıkta boşluk hızının WHSV1'den WHSV2'ye çıkarılması ile % 2-MN dönüşümünde % 3'lük; WHSV2'den WHSV3'e çıkarılması ile de % 5'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Diğer sıcaklıklarda yapılan testlerde ise boşluk hızının artması ile dönüşümlerde daha büyük düşüşler olduğu görülmüştür. % 51 ile en yüksek dönüşüm değerine 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında ulaşılmıştır.



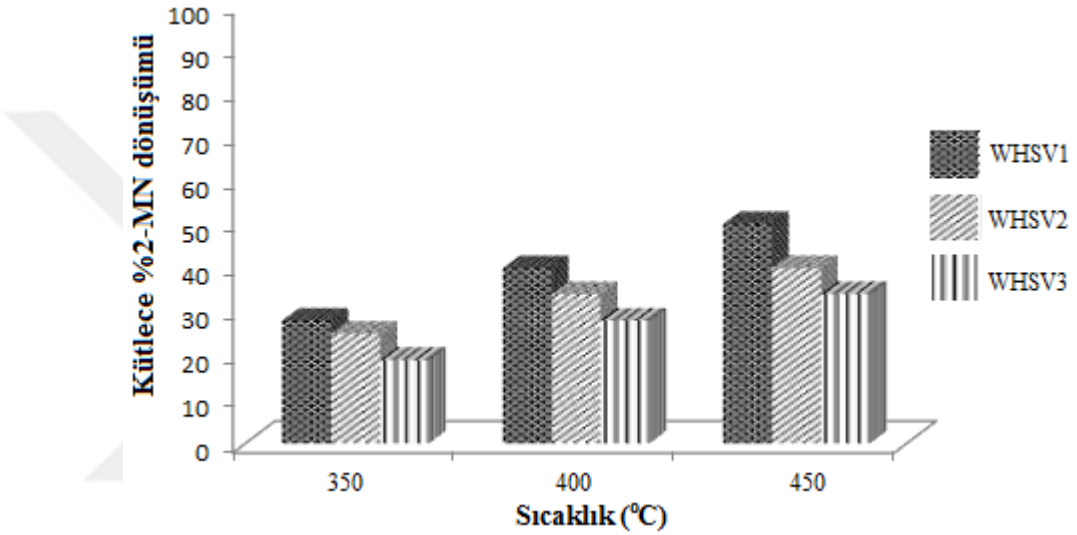
Şekil 4.26 5FEMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Kütlece % 2-MN dönüşümü 10FEMCM41 için 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında % 58 olarak en yüksek ve 350°C sıcaklık ve WHSV3 koşullarında % 24 olarak en düşük değerde hesaplanmıştır (Şekil 4.27). Bu katalizör için de sabit sıcaklıkta besleme hızının artışı ile kütlece % 2-MN dönüşümü azalmıştır. Sabit besleme hızında ise sıcaklığın artması ile kütlece % 2-MN dönüşümleri de artış göstermiştir. MCM-41 zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörler içinde en yüksek dönüşüme 10FEMCM41 ile ulaşılmıştır.



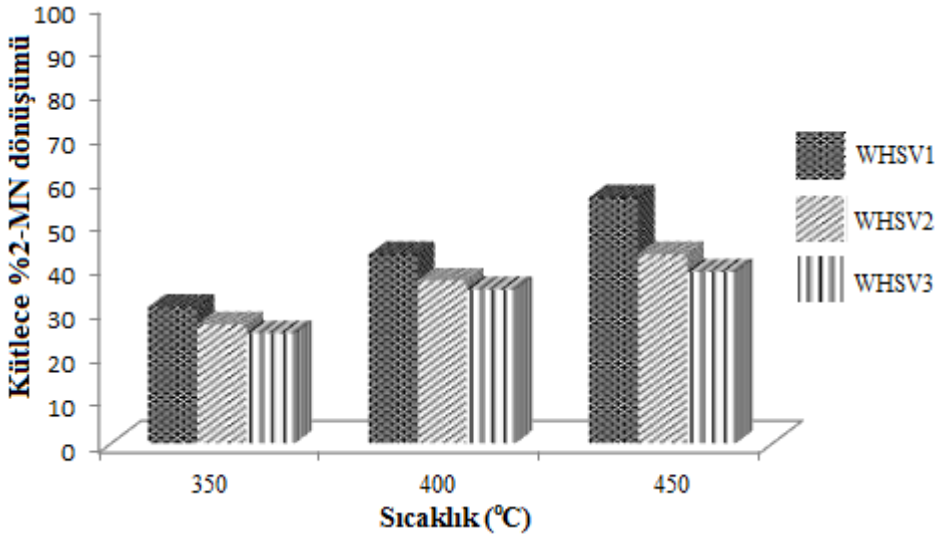
Şekil 4.27 10FEMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

5NIMCM41 ile yapılan katalizör testleri sonucu elde edilen kütlece % 2-MN dönüşümlerinin sıcaklık ve boşluk hızı ile değişiminin grafiği şekil 4.28'de görülmektedir. 350°C sıcaklıkta boşluk hızının WHSV1'den WHSV2'ye artırılmasıyla dönüşüm % 28'den % 25'e düşmüştür. Aynı sıcaklıkta boşluk hızının WHSV2'den WHSV3'e artırılmasıyla dönüşüm % 25'ten % 19'a gerilemiştir. 400°C ve 450°C sıcaklıkta yapılan testlerde de boşluk hızının artışı ile kütlece % 2-MN dönüşümleri azalma göstermiştir.



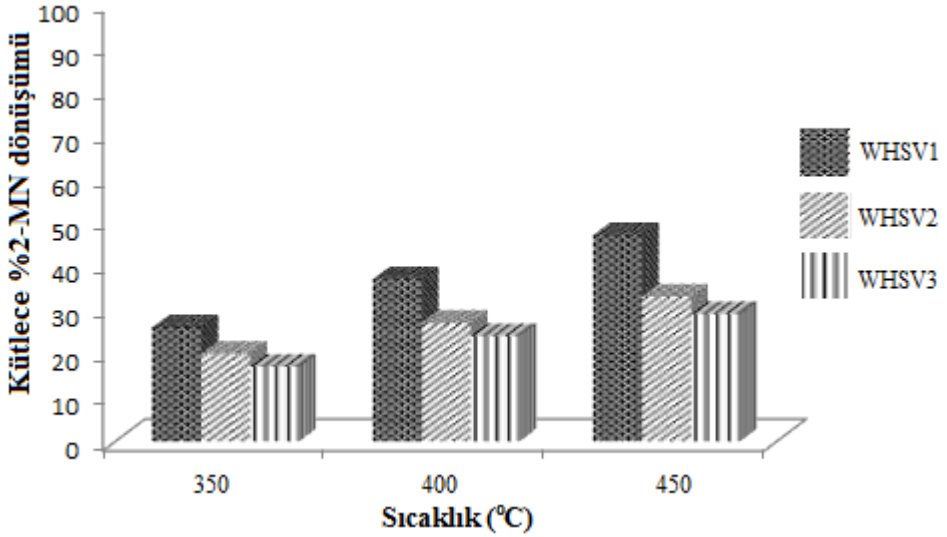
Şekil 4.28 5NIMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.29'da 10NIMCM41 ile ulaşılan kütlece % 2-MN dönüşümleri grafiği görülmektedir. Bu katalizör için WHSV1 değerinde sıcaklığın 350°C değerinden 400°C'a artırılmasıyla % 2-MN dönüşümü de % 31'den % 43'e yükselmiştir. Sıcaklığın 400°C değerinden 450°C'a artırılması ile ise dönüşüm yine artarak % 43'ten % 56'ya gelmiştir. WHSV2 ve WHSV3 boşluk hızı değerleri için de sıcaklığın artırılması ile kütlece % 2-MN dönüşümleri artmıştır. 10NIMCM41 ile en yüksek kütlece % 2-MN dönüşüm olan % 56 değerine 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında ulaşılmıştır. En düşük kütlece % 2-MN dönüşüm olan % 25 değerine ise 350°C sıcaklık ve WHSV3 boşluk hızı koşullarında elde edilmiştir.



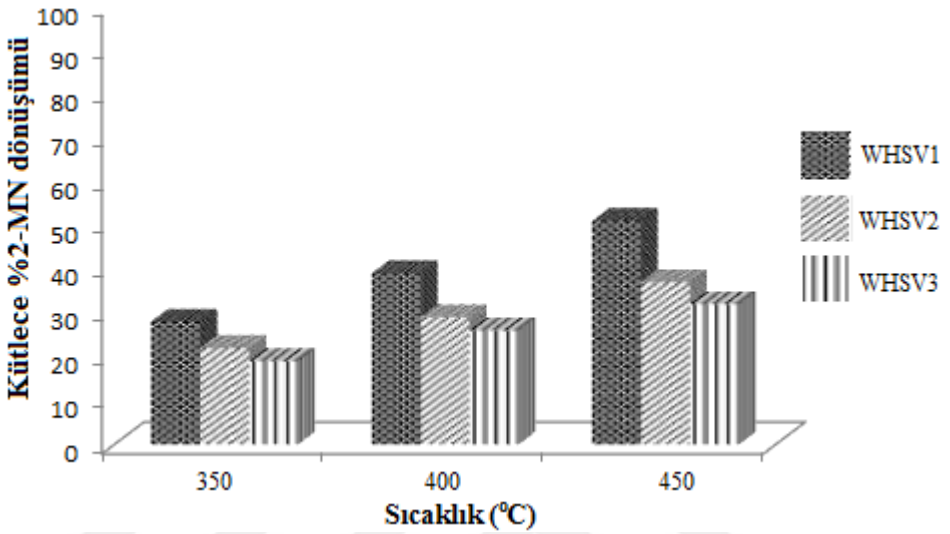
Şekil 4.29 10NIMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Kütlece % 2-MN dönüşümlerinin görüldüğü şekil 4.30'da verilen grafiğinde 01PDMCM41 için WHSV1 değerinde sıcaklığın ilk olarak 350°C'tan 400°C'a artmasıyla kütlece % 2-MN dönüşümü de % 26'dan % 37'ye artmıştır. Daha sonra sıcaklık 400°C'tan 450°C'a artırıldığında ise dönüşüm % 37'den % 47'ye artmıştır. Diğer boşluk hızlarında da sıcaklığın artması ile kütlece % 2-MN dönüşümleri de artış göstermiştir.



Şekil 4.30 01PDMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

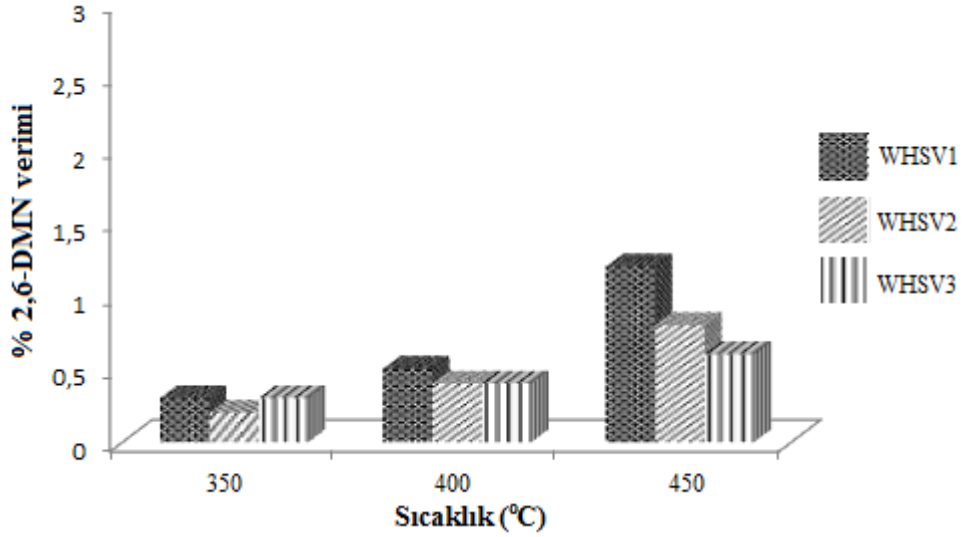
Şekil 4.31'de 03PDMCM41 için kütlece % 2-MN dönüşümünün sıcaklık ve boşluk hızı ile değişiminin grafiği görülmektedir. Bu katalizör için en yüksek dönüşüm değerine 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızı; en düşük dönüşüme ise 350°C sıcaklık ve WHSV3 boşluk hızı koşullarında ulaşılmıştır.



Şekil 4.31 03PDMCM41 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

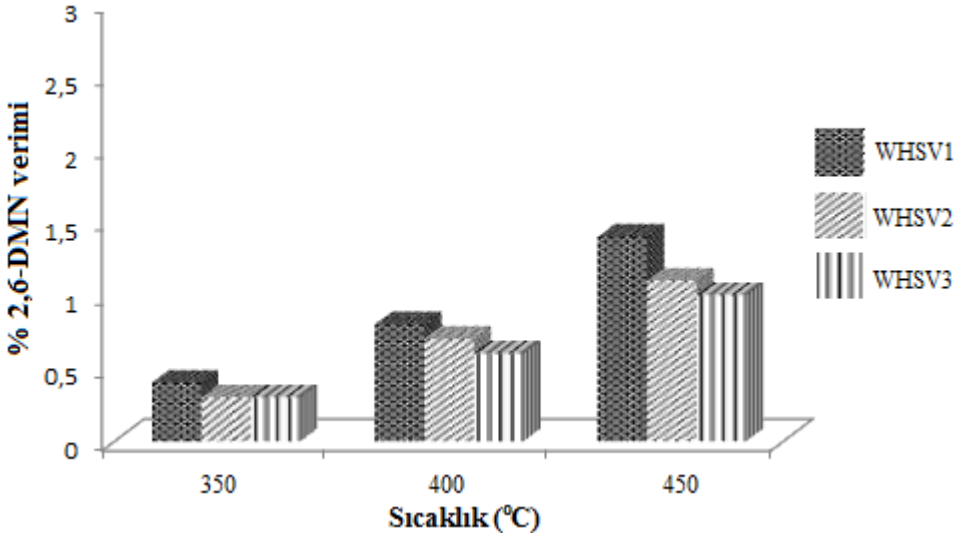
4.2.1.2 % 2,6-DMN verimi

MCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızı ile değişiminin görüldüğü grafik şekil 4.32'de verilmiştir. Bu katalizör ile en yüksek % 2,6-DMN verimine % 1.2 ile 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızı koşullarında ulaşılmıştır. En düşük % 2,6-DMN verimi ise yüzde 0.2 ile 350°C sıcaklık ve WHSV2 boşluk hızı deney koşullarında elde edilmiştir. 450°C sabit sıcaklıkta yapılan deneylerde boşluk hızının ilk olarak WHSV1'den WHSV2'ye daha sonra WHSV2'den WHSV3'e artışı ile % 2,6-DMN verimi sırası ile % 1.2'den % 0.8'e ve % 0.8'den % 0.6'ya gerilemiştir. Ancak grafikten 350°C ve 400°C sıcaklıklarda yapılan deneyler için böyle bir genelleme olmadığı anlaşılmaktadır. Bu sıcaklık değerlerinde boşluk hızının artışı ile % 2,6-DMN verimleri sürekli bir azalma göstermemiştir.



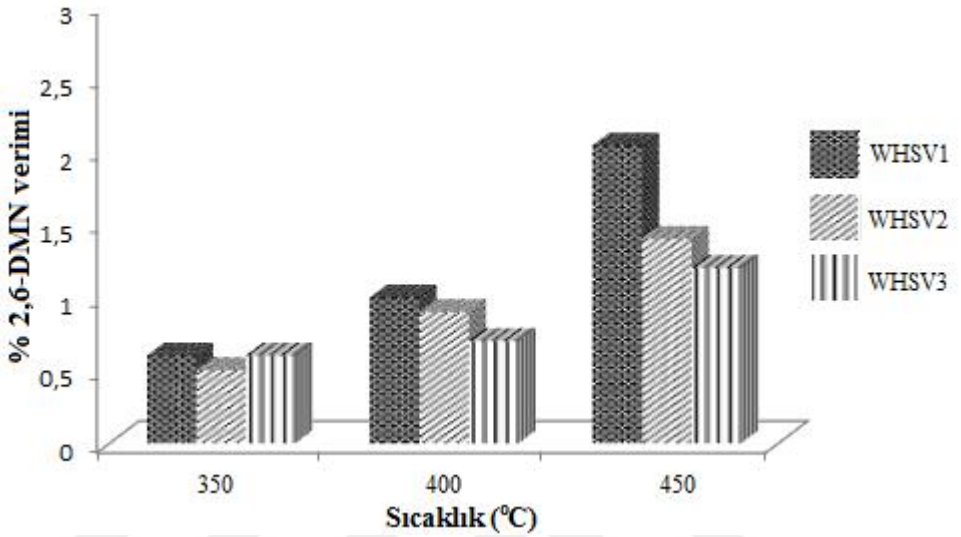
Şekil 4.32 MCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

% 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızı ile değişiminin 5FEMCM41 için verildiği şekil 4.33'te görülen grafikten 400°C ve 450°C sıcaklıklarda boşluk hızının WHSV1'den WHSV2'ye ve WHSV2'den WHSV3'e artırılmasıyla % 2,6-DMN verimlerinin sürekli azaldığı anlaşılmaktadır. Ancak 350°C sıcaklıkta yapılan deneylerde boşluk hızının artması ile 5 2,6-DMN verimleri sürekli bir azalış göstermemiştir.



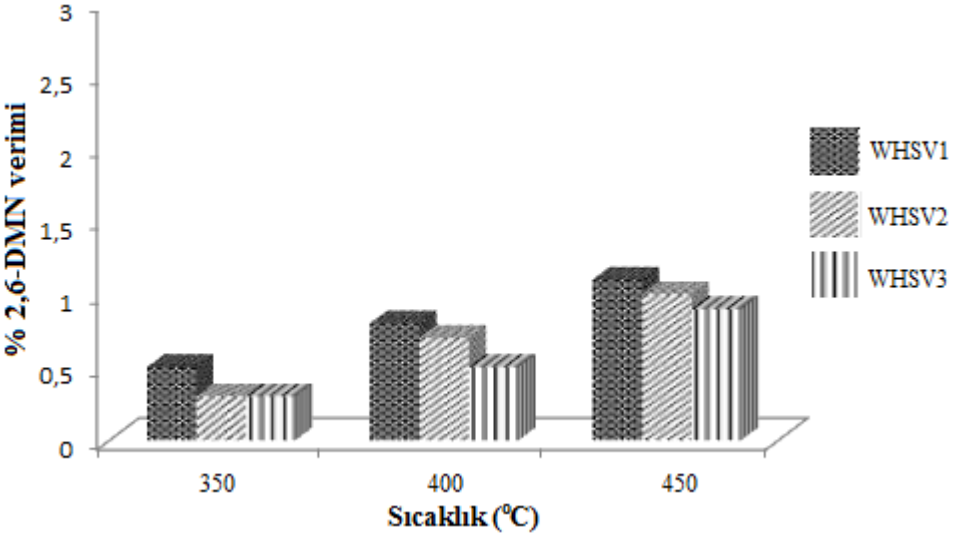
Şekil 4.33 5FEMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

% 2.04 ile MCM-41 zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörler arasında en yüksek % 2,6-DMN verimine ulaşıldığı 10FEMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızı ile değişiminin gösterildiği grafik şekil 4.34'te verilmiştir. Bu katalizörle en düşük verim değerine 350°C sıcaklık ve WHSV2 boşluk hızı koşullarında ulaşılmıştır.



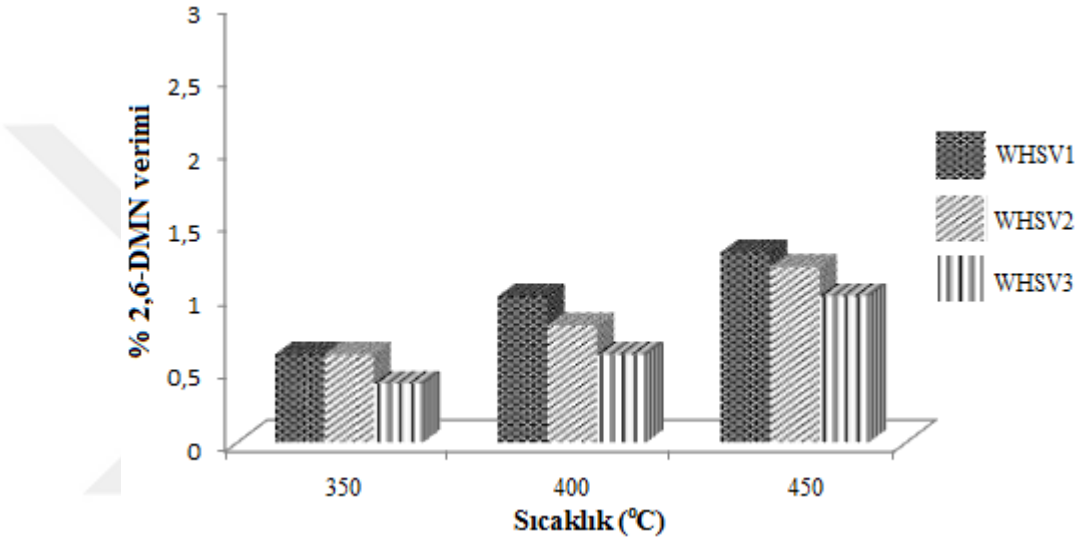
Şekil 4.34 10FEMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

5NIMCM41 ile en yüksek % 1.1 ve en düşük % 0.3 verim değerlerine ulaşılırken sabit WHSV için sıcaklığın artması % 2,6-DMN verimini sürekli artırmıştır (Şekil 4.35).



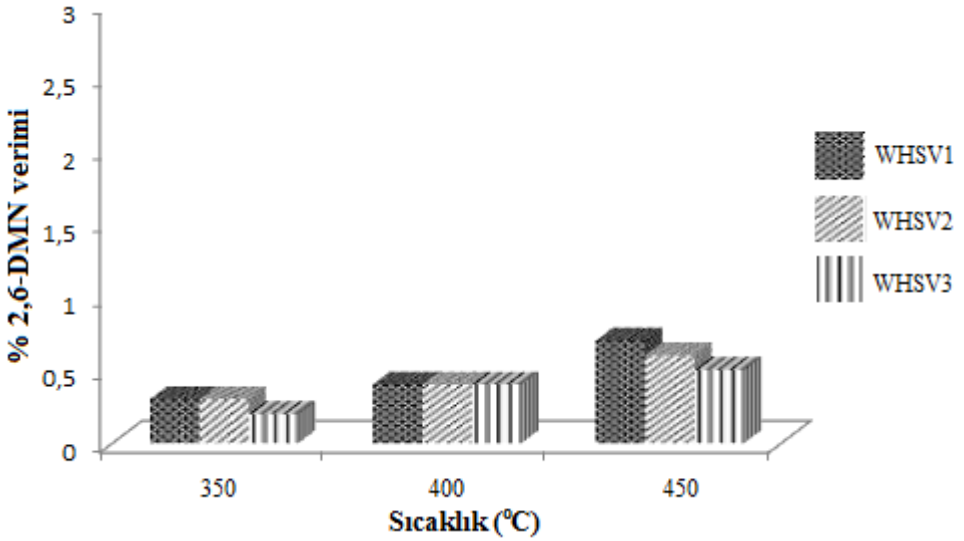
Şekil 4.35 5NIMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.36'da 10NIMCM41 kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen % 2,6-DMN verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimini gösteren grafik verilmiştir. 350°C sıcaklıkta yapılan deneylerde WHSV1 ve WHSV2 boşluk hızlarında % 2,6-DMN verimleri % 0.6 bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta boşluk hızı WHSV3'e arttığında ise % 2,6-DMN verimi % 0.2 gerileyerek % 0.4 olduğu görülmüştür. 400°C ve 450°C sıcaklıklarda yapılan deneylerde ise boşluk hızının artışıyla % 2,6-DMN verimleri düşüş göstermiştir.



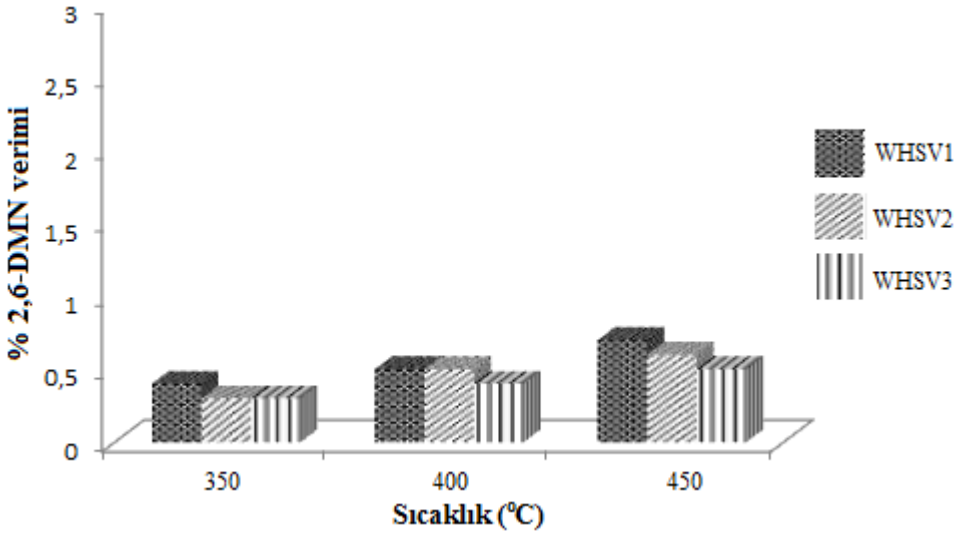
Şekil 4.36 10NIMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

% 2,6-DMN veriminin 01PDMCM41 ile yapılan deneylerde sıcaklık ve besleme hızı ile değişiminin gösterildiği şekil 4.37'deki grafikte görüldüğü gibi 350°C sıcaklıkta yapılan deneylerde WHSV1 ve WHSV2 için % 2,6-DMN verimi % 0.3 bulunmuştur. Bu sıcaklık değerinde WHSV3'te yapılan deneyde ise verim % 0.1 azalarak % 0.2 bulunmuştur. 400°C sıcaklıkta yapılan deneylerde ise % 2,6-DMN verimi besleme hızından bağımsız olarak % 0.4 olarak hesaplanmıştır. 450°C sıcaklıkta yapılan deneylerde ise % 2,6-DMN verimi WHSV1 için % 0.7, WHSV2 için % 0.6 ve WHSV3 için ise % 0.5 olarak hesaplanmıştır. WHSV değerinin artışıyla sürekli bir azalma göstermiştir. Sabit WHSV değerlerinde ise sıcaklığın artması ile % 2,6-DMN verimleri sürekli artmıştır.



Şekil 4.37 01PDMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

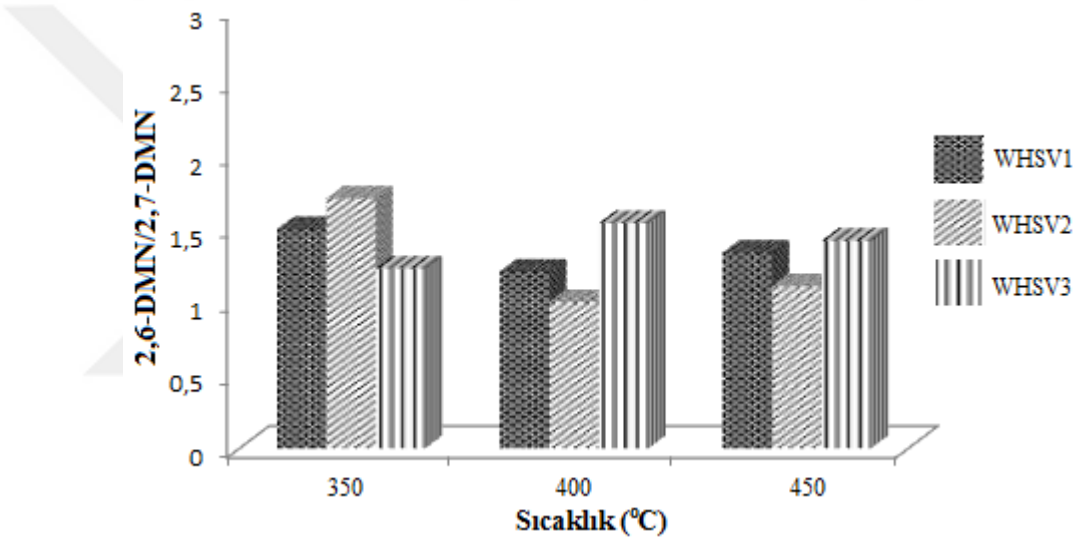
03PDMCM41 ile yapılan deneylerde WHSV1, WHSV2 ve WHSV3 boşluk hızlarında sıcaklığın 350°C'tan önce 400°C'a daha sonra da 450°C'a yükseltilmesiyle % 2,6-DMN verimleri artmıştır. Bu katalizör ile en yüksek % 2,6-DMN verimine % 0.7 ile 450°C sıcaklık ve WHSV1 deney koşullarında ulaşılırken, en düşük % 2,6-DMN verimine ise % 0.3 ile 350°C sıcaklıkta ve WHSV2 ile WHSV3 boşluk hızı koşullarında ulaşılmıştır (Şekil 4.38).



Şekil 4.38 03PDMCM41 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

4.2.1.3 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

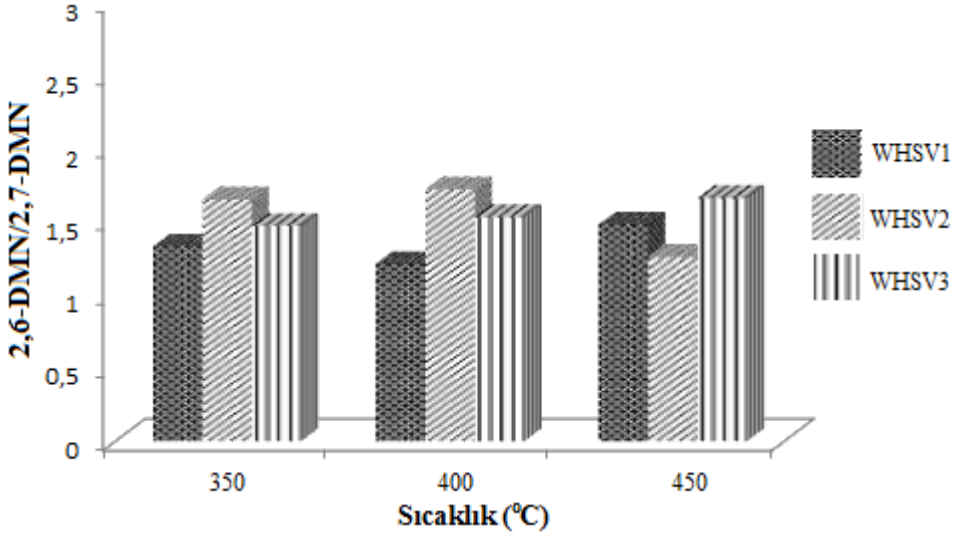
Şekil 4.39'da MCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve WHSV ile değişimi görülmektedir. Grafikten sıcaklığın veya WHSV'nin artması ve azalmasıyla 2,6-DMN/2,7-DMN oranının artması veya azalması arasında bir paralellik olmadığı anlaşılmaktadır. Bu katalizör ile 1,71 olan en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 350°C sıcaklık ve WHSV2 boşluk hızı deney koşullarında hesaplanmıştır. En düşük 2,6-DMN/2,7-DMN değeri olan 1 değeri ise 400°C sıcaklık ve WHSV2 boşluk hızı koşullarında elde edilmiştir.



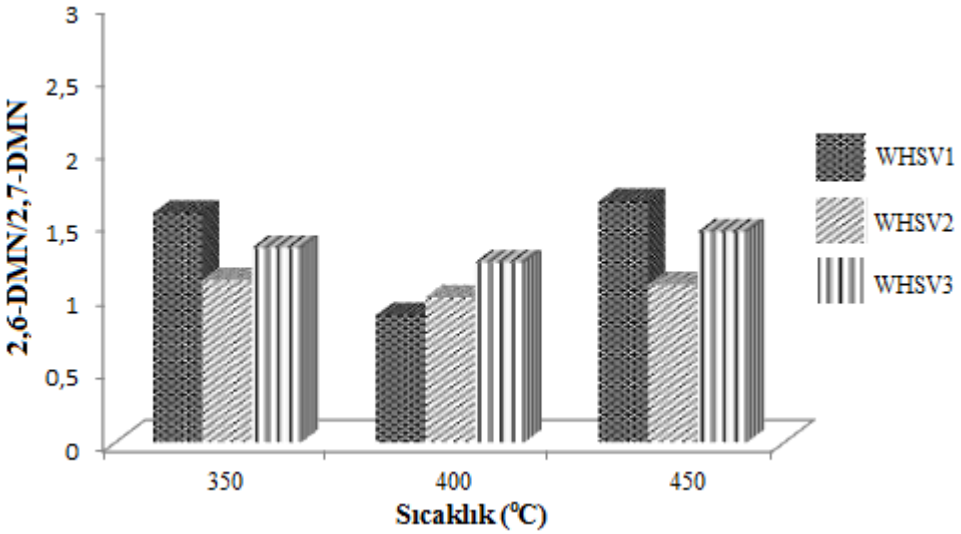
Şekil 4.39 MCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

5FEMCM41 ile yapılan deneylerde en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı olan 1,72 değerine 400°C sıcaklık ve WHSV2 boşluk hızı koşullarında ulaşılmıştır. En düşük 2,6-DMN/2,7-DMN oranı olan 1,21 değeri ise yine 400°C sıcaklık ve WHSV2 deney koşullarında hesaplanmıştır (Şekil 4.40).

Şekil 4.41'deki grafikte değişik sıcaklık ve WHSV değerlerinde 10FEMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları görülmektedir. 10FEMCM41 ile elde edilen 2,6-DMN/2,7-DMN oranları için de diğer katalizörlerde olduğu gibi sıcaklığın ve WHSV'nin artması veya azalması ile bir genelleme yapılamamaktadır.



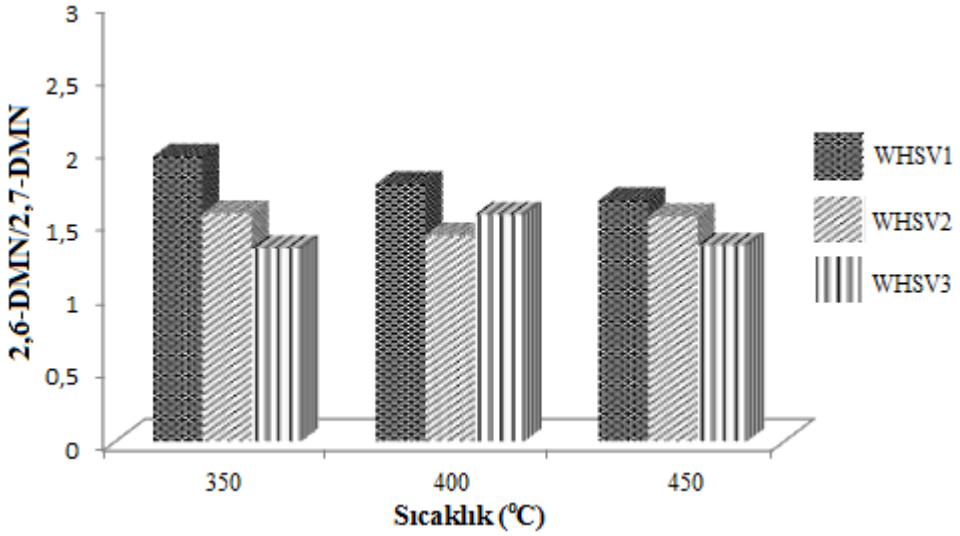
Şekil 4.40 5FEMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi



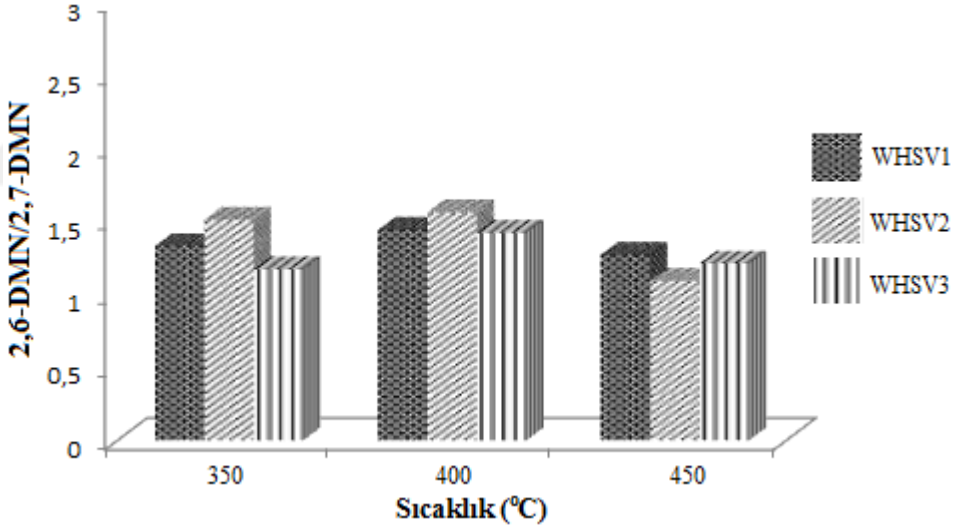
Şekil 4.41 10FEMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

WHSV1 değerinde 5NIMCM41 ile yapılan deneylerde sıcaklığın artmasıyla 2,6-DMN/2,7-DMN oranları azalmıştır. Ancak, diğer sıcaklık ve WHSV koşulları için böyle bir genelleme yapılamamaktadır (Şekil 4.42).

10NIMCM41'in 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve WHSV ile ilişkisi şekil 4.43'te görülmektedir. Bu katalizör için en yüksek oran 1.56 en düşük oran ise 1.09 olarak hesaplanmıştır.

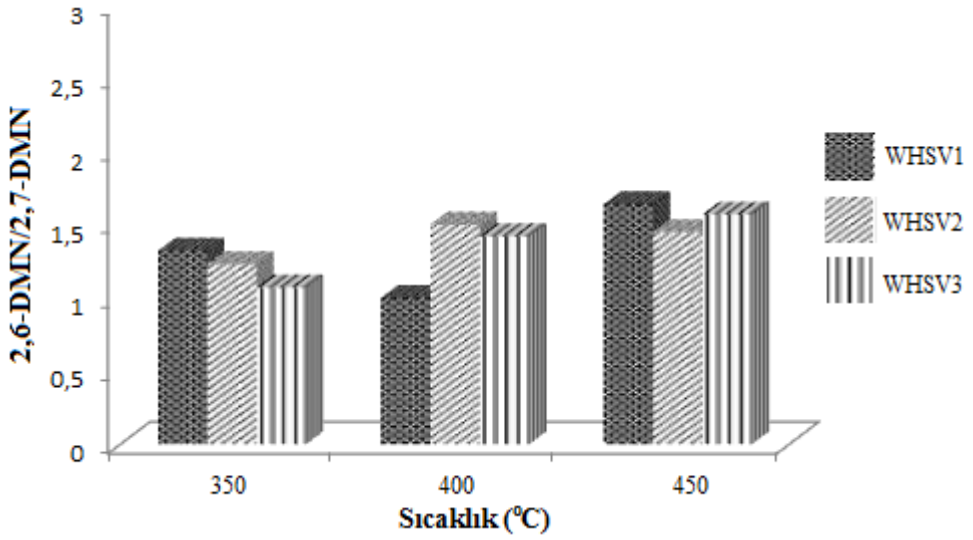


Şekil 4.42 5NIMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

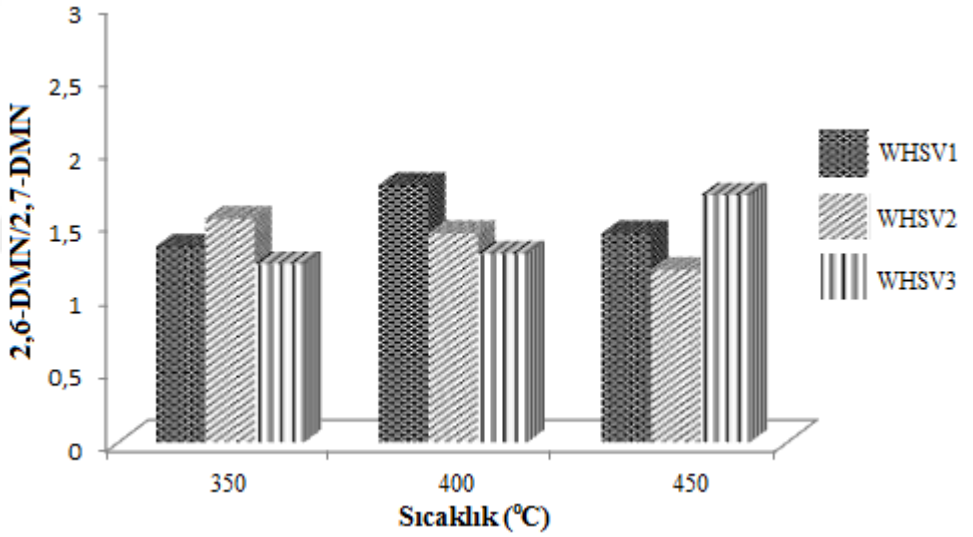


Şekil 4.43 10NIMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.44'te, 2,6-DMN/2,7-DMN oranının sıcaklık ve WHSV değeri ile ilişkisi verilen 01PDMCM41 için en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1.64 en düşük oran ise 1 olarak hesaplanmıştır. 03PDMCM41 için ise en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1.76 en düşük oran ise 1.18 olarak bulunmuştur (Şekil 4.45).



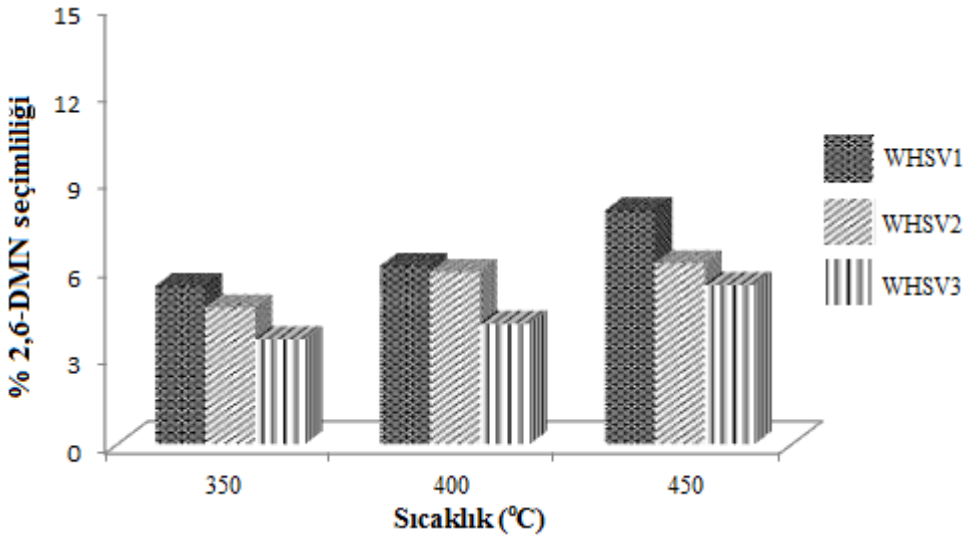
Şekil 4.44 01PDMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi



Şekil 4.45 03PDMCM41 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

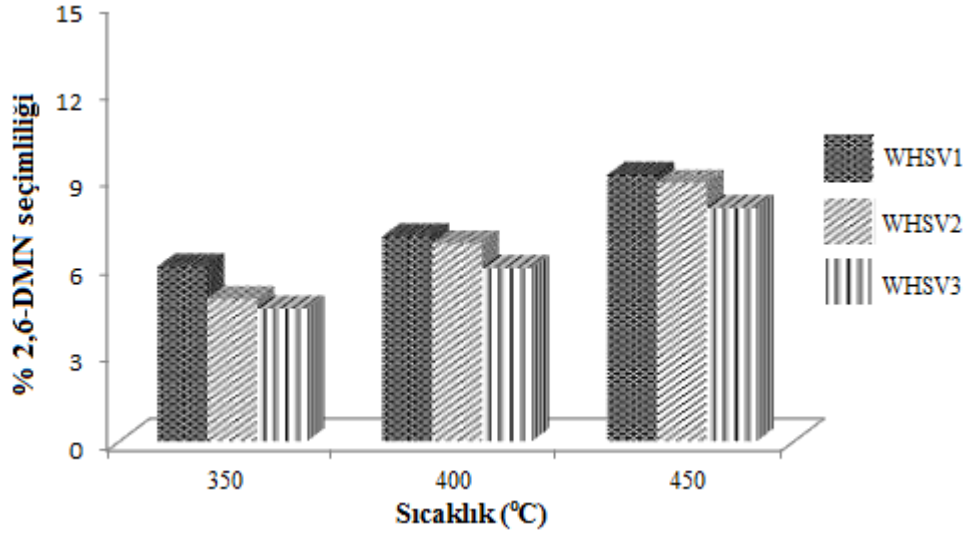
4.2.1.4 % 2,6-DMN seçimliliği

MCM41 ile elde edilen % 2,6-DMN seçimliliklerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi şekil 4.46'da görülmektedir. Bu katalizör ile yapılan testlerde sabit sıcaklıkta WHSV'nin artması ile seçimlilik azalırken, sabit WHSV değerinde sıcaklığın artması ile seçimlilik de artmıştır.



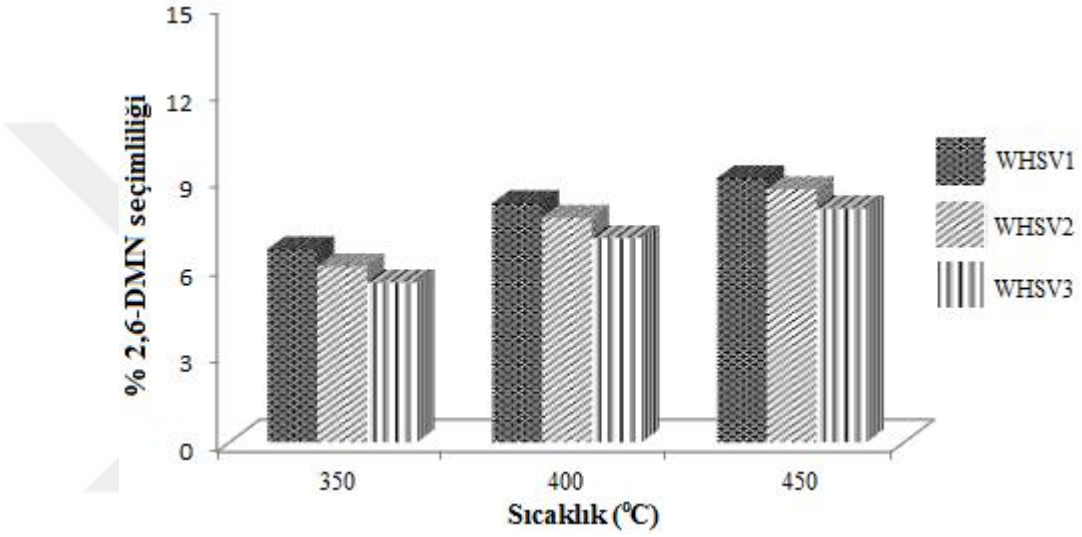
Şekil 4.46 MCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

% 9.12 ile MCM-41 zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörler arasında en yüksek % 2,6-DMN seçimliliğine ulaşılan 5FEMCM41 için % 2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile ilişkisinin verildiği grafik şekil 4.47'de görülmektedir. WHSV1 boşluk hızında 350°C sıcaklıkta % 5.98 seçimlilik değerine ulaşılmıştır. Sıcaklığın 400°C'a artırılmasıyla seçimlilik % 1.03 artarak % 7.01 değerine yükselmiştir. 450°C sıcaklıkta yapılan deneyde ise % 9.12'lik seçimlilik değeri hesaplanmıştır. WHSV2 ve WHSV3'te sıcaklığın % 2,6-DMN seçimliliğine etkisi aynı şekilde olmuştur.



Şekil 4.47 5FEMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

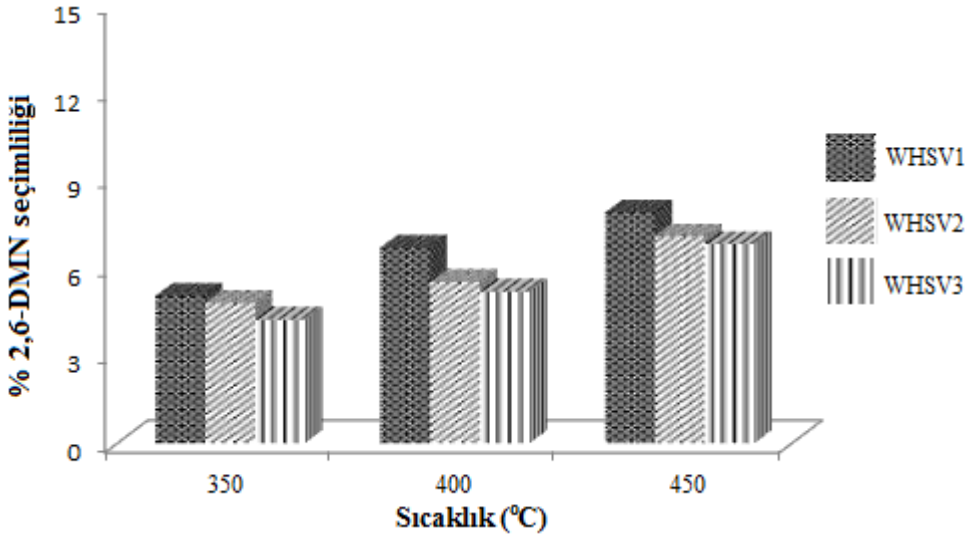
Şekil 4.48'deki grafikte 10FEMCM41 ile ulaşılan % 2,6-DMN seçimliliklerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi verilmiştir. 400°C sıcaklıkta yapılan deneylerde boşluk hızının WHSV1 olduğu durumda % 8.18 % 2,6-DMN seçimliliği, WHSV2 olduğu durumda % 7.69 % 2,6-DMN seçimliliği ve WHSV3 olduğu durumda ise % 6.99 % 2,6-DMN seçimlilikleri hesaplanmıştır. 350°C ve 450°C sıcaklıklarda da boşluk hızının etkisinin % 2,6-DMN seçimliliğini 400°C sıcaklıkta yapılan deneylerle aynı şekilde etkilediği belirlenmiştir.



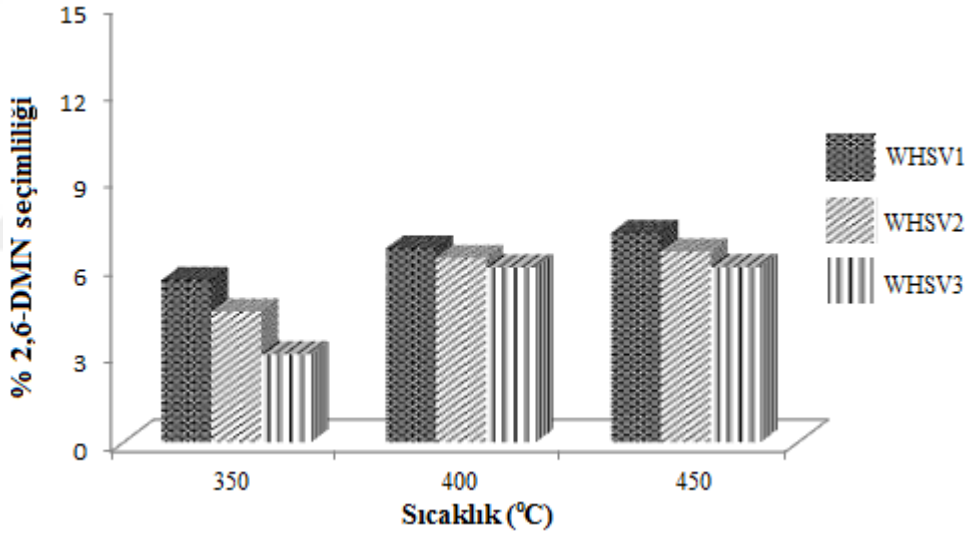
Şekil 4.48 10FEMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

5NIMCM41 kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek % 2,6-DMN seçimlilği değerine % 7.88 ile 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında ulaşılmıştır. En düşük % 2,6-DMN seçimliliği olan % 4.22 değeri ise 350°C sıcaklık ve WHSV3 koşullarında elde edilmiştir (Şekil 4.49). Bu katalizör için de sabit sıcaklıkta boşluk hızının artırılması % 2,6-DMN seçimliliğini azaltmıştır. Sabit WHSV değerinde ise sıcaklığın artırılmasıyla % 2,6-DMN seçimlilikleri de artmıştır.

Sıcaklık ve WHSV etkilerinin 5NIMCM41 ile aynı şekilde olduğu 10NIMCM41'in % 2,6-DMN seçimliliklerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi şekil 4.50'de görülmektedir. 10NIMCM41 ile en yüksek % 7.17 ve en düşük ise % 3.01 % 2,6-DMN seçimlilik değerleri hesaplanmıştır.

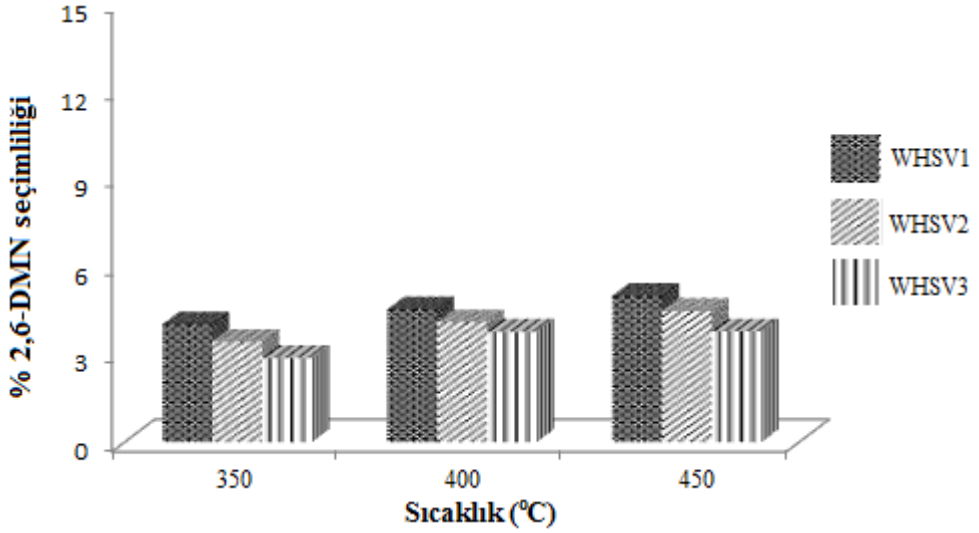


Şekil 4.49 5NIMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi



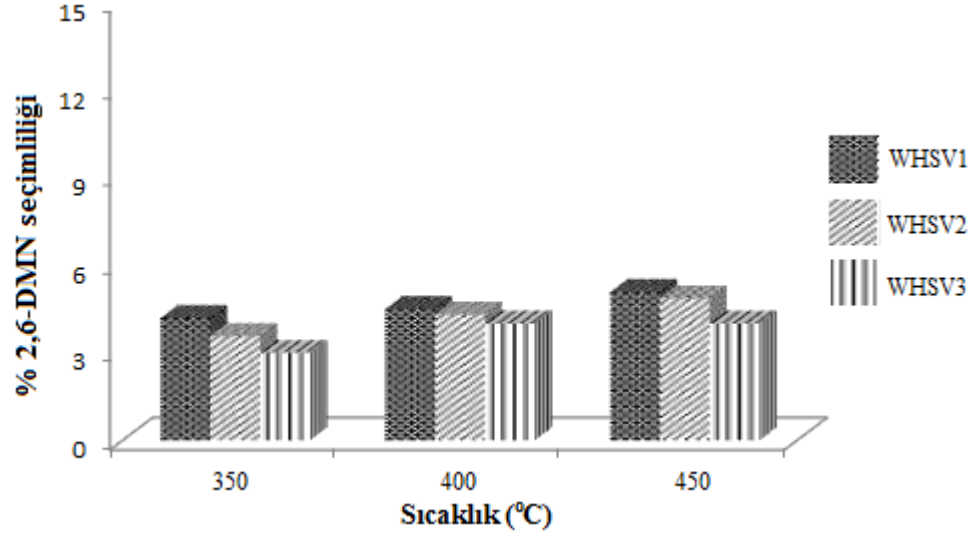
Şekil 4.50 10NIMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

MCM-41 zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörler arasında % 2.87 ile en düşük değerde % 2,6-DMN seçimliliği veren 01PDMCM41 için seçimlilik değerlerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimleri şekil 4.51'de görülmektedir. 450°C'ta boşluk hızı WHSV1'den WHSV2'ye artırıldığında seçimlilik % 4.99'dan % 4.48'e gerilemiştir. WHSV3'te ise seçimlilik % 3.78'e düşmüştür. 350°C ve 400°C'ta da WHSV etkisi aynı şekilde olmuştur.



Şekil 4.51 01PDMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

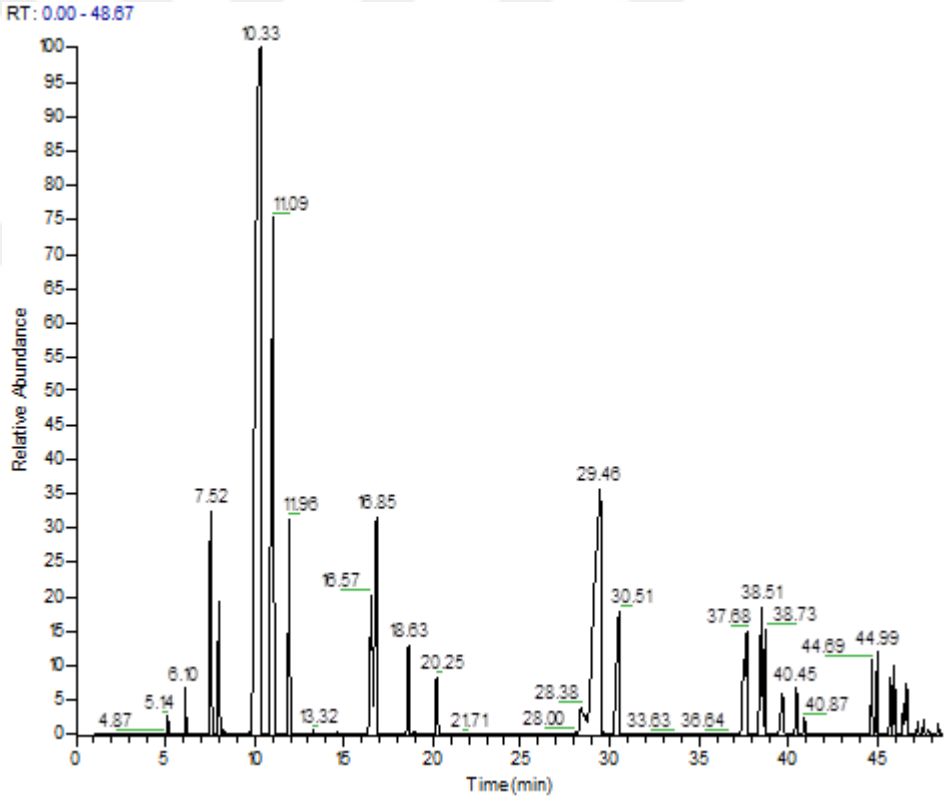
Şekil 4.52'de 03PDMCM41 ile yapılan testlerde % 2,6-DMN seçimliliği üzerine sıcaklık ve WHSV etkileri görülmektedir. 350°C sıcaklıkta WHSV1 boşluk hızında % 4.18 seçimlilik değeri elde edilirken WHSV2'de % 0.61 gerileme ile seçimlilik % 3.57'ye düşmüştür. WHSV3 koşullarında ise bu katalizör için en düşük % 2,6-DMN seçimliliği olan % 2.99 seçimlilik hesaplanmıştır. WHSV1 boşluk hızında ve 350°C, 400°C ve 450°C sıcaklıklarda sırasıyla % 4.18, % 4.49 ve % 5.07 seçimlilik değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.52 03PDMCM41 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

4.2.2 ZSM-5 zeolitlerin testleri

Hazırlanan katalizörlerden ZSM-5 zeolit kullanılarak hazırlananlar test edilmiştir ve şekil 4.53'te bu katalizörler arasında en yüksek 2,6-DMN verimine ulaşılan sıvı ürünün GC analizi sonucu elde edilen kromatogram görülmektedir. Kütlece % 2.11 oranında 2,6-DMN içeren bu ürün 10FEZSM5 kullanılarak en düşük besleme hızı olan WHSV1 ve en yüksek sıcaklık değeri olan 450°C koşullarında elde edilmiştir. Çizelge 4.2'de ise bu kromatogramda bulunan piklerin tanımlaması yapılarak 2,6-DMN'in hangi izomerlerine ait oldukları kütlece yüzdeleri ile birlikte görülmektedir. EK-1'de ZSM-5 temelli diğer katalizörlerin WHSV1 değerinde değişik sıcaklıklarda elde edilen kromatogramları verilmiştir.



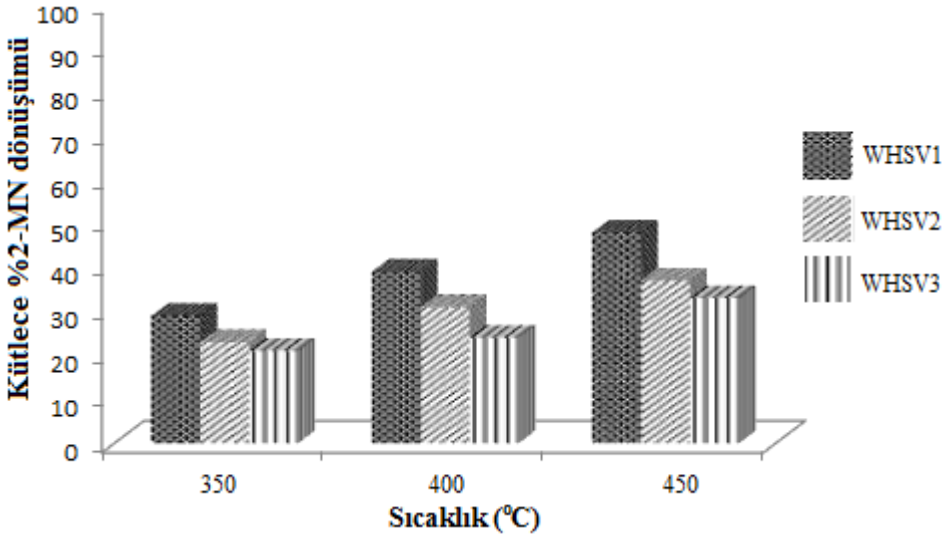
Şekil 4.53 10FEZSM5 ile katalizör testi sonucu elde edilen kromatogram

Çizelge 4.2 10FEZSM5 katalizör testi sonucu ürün tanımlaması

Bileşik	Kalma süresi (dk)	Kütlece %
Metanol	5.14	0.93
Mezitilen	10.33	46.88
TMB	11.09-20.25	5.86
2-MN	29.46	27.73
1-MN	30.51	2.03
2,6-DMN	37.68	2.11
2,7-DMN	37.82	1.38
1,3-DMN	38.51	4.72
1,4-DMN	38.73	1.24
1,6-DMN	40.45	2.74
1,2-DMN	40.87	1.83
TMN ve bilinmeyen	>44.69	2.55
TOPLAM		**100**

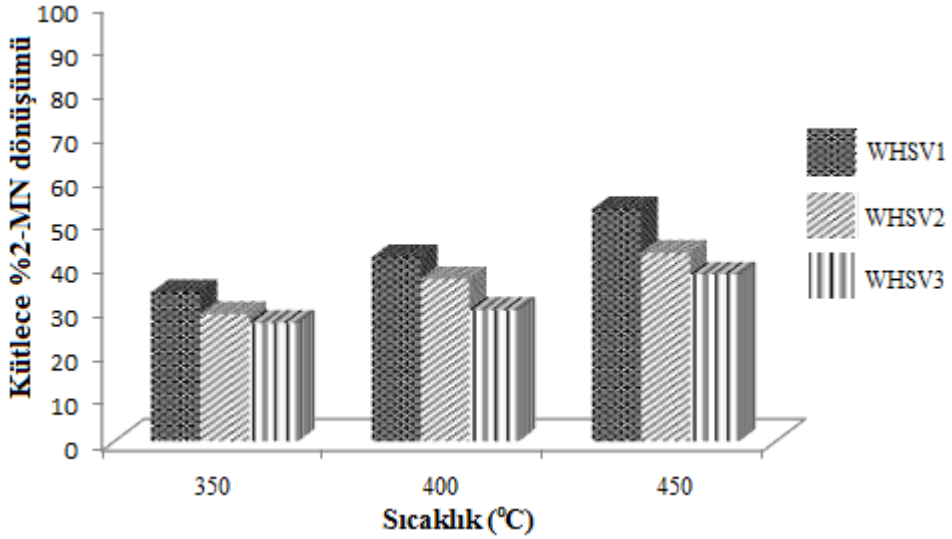
4.2.2.1 Kütlece % 2-MN dönüşümleri

Şekil 4.54'teki grafikte ZSM5 kullanılarak elde edilen ürünlerin kütlece % 2-MN dönüşümlerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi görülmektedir. 350°C sıcaklıkta WHSV1 değerinde kütlece %2-MN dönüşümü % 29, WHSV2 değerinde % 23 ve WHSV3 değerinde ise %21 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçtan kütlece % 2-MN dönüşümünü, besleme hızının WHSV1'den WHSV2'ye artırmanın WHSV2'den WHSV3'e artırmaktan üç kat daha fazla etkilediği anlaşılmaktadır. 400°C ve 450°C sıcaklıklarda da yapılan deneylerde besleme hızının artırılması aynı etkiyi yapmıştır. WHSV1 sabit tutularak 350°C sıcaklıkta yapılan deneyde kütlece % 29 2-MN dönüşümü, 400°C sıcaklıkta yapılan deneyde % 39 dönüşüme ve 450°C sıcaklıkta yapılan deneyde ise kütlece % 48 2-MN dönüşümü elde edilmiştir. WHSV2 ve WHSV3'te de sıcaklığın artırılması aynı etkiyi göstermiştir ve sıcaklıkla orantılı olarak kütlece % 2-MN dönüşümleri de artmıştır.



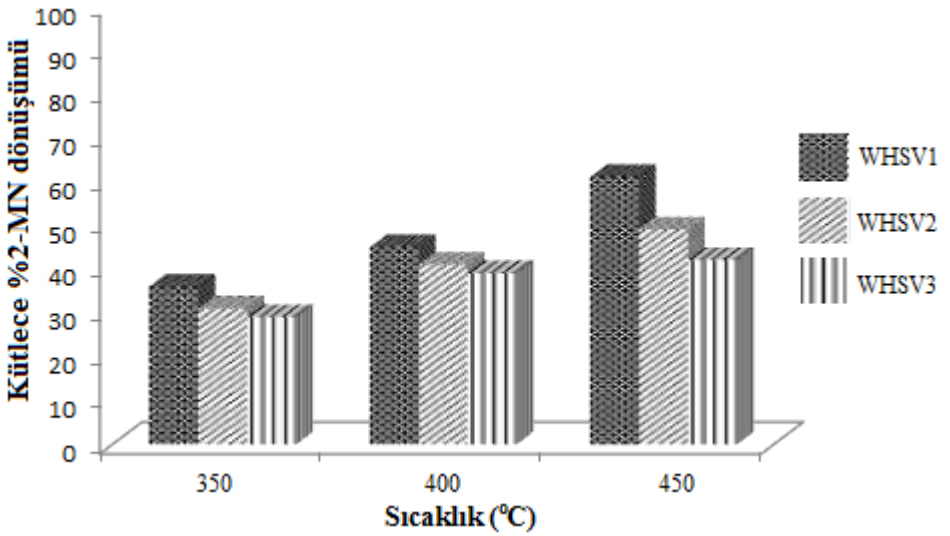
Şekil 4.54 ZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Analiz sonuçları ZSM5'e Fe yüklenmesinden sonra kütlece % 2-MN dönüşümlerinde artış olduğunu ortaya koymuştur. Şekil 4.55'te 5FEZSM5 kullanılarak alınan ürünlerin kütlece % 2-MN dönüşümlerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi görülmektedir. 450°C sıcaklıkta yapılan deneylerde WHSV1'de % 53, WHSV2'de % 43 ve WHSV3'te ise % 38 kütlece 2-MN dönüşümleri bulunmuştur. Besleme hızının WHSV1'den WHSV2'ye artmasıyla gerçekleşen dönüşüm azalışının WHSV2'den WHSV3'e artırılmasıyla gerçekleşen azalışın 2 katı olduğu görülmüştür.



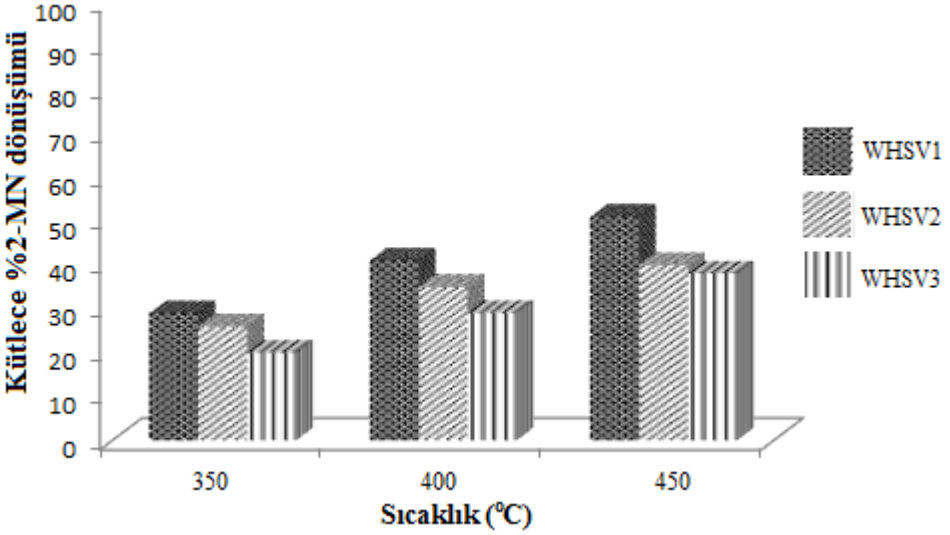
Şekil 4.55 5FEZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

ZSM-5 zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörlerle elde edilen kütlece % 2-MN dönüşümleri arasında en yüksek değer olan % 61 dönüşüm değerine 10FEZSM5 ile ulaşılmıştır (Şekil 4.56). Bu dönüşüm değeri 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızı koşullarında elde edilmiştir.



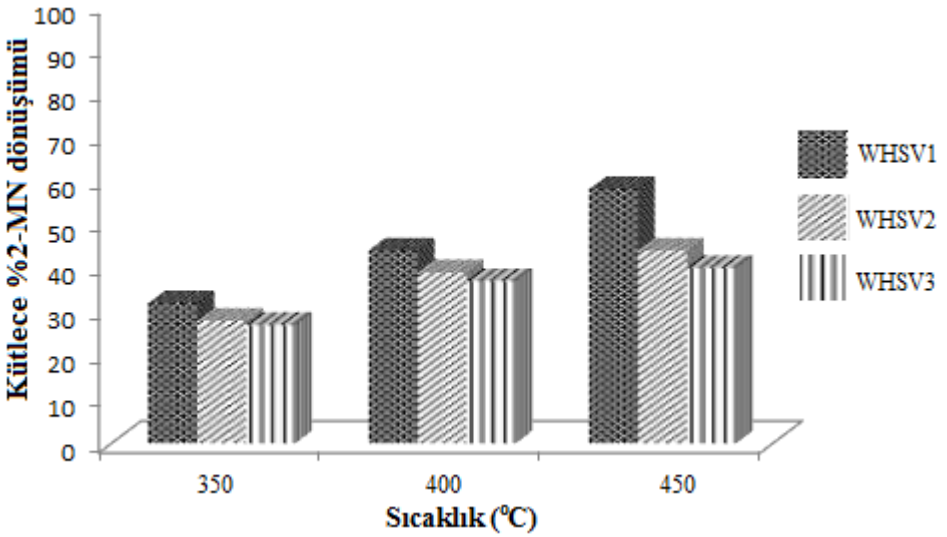
Şekil 4.56 10FEZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

ZSM5'e Ni yüklenmesiyle Fe yüklenmesindeki gibi kütlece % 2-MN dönüşümlerinde artış olmuştur. 5NIZSM5 ile en yüksek alınan 2-MN dönüşümü % 51'dir (Şekil 4.57).



Şekil 4.57 5NIZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

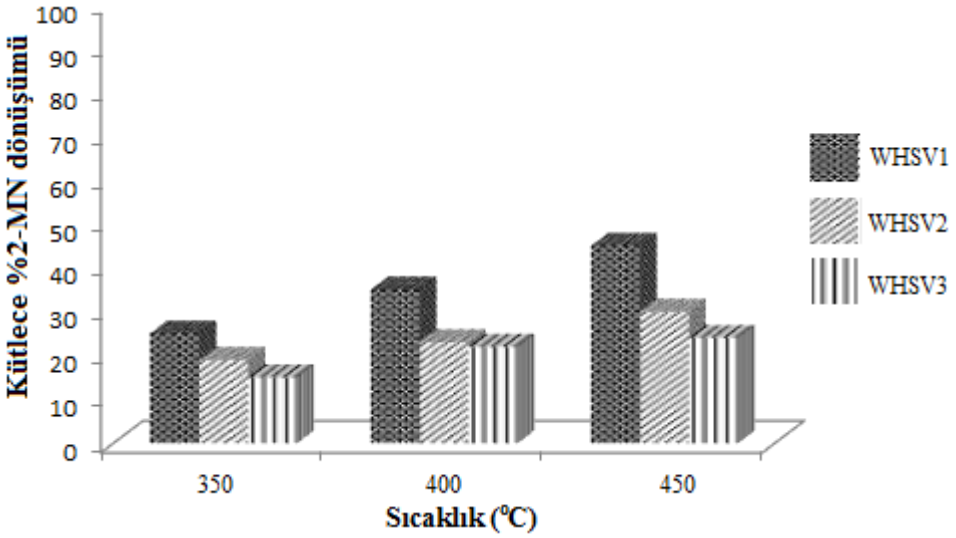
Katalizör bileşiminde bulunan Ni miktarının artırılmasıyla kütlece % 2-MN dönüşümleri de artmıştır. Şekil 4.58'de 10NIZSM5 için kütlece % 2-MN dönüşümlerinin sıcaklık ve WHSV ile ilişkisi görülmektedir. Bu katalizör için en düşük % 27 en yüksek ise % 58 2-MN dönüşümleri elde edilmiştir.



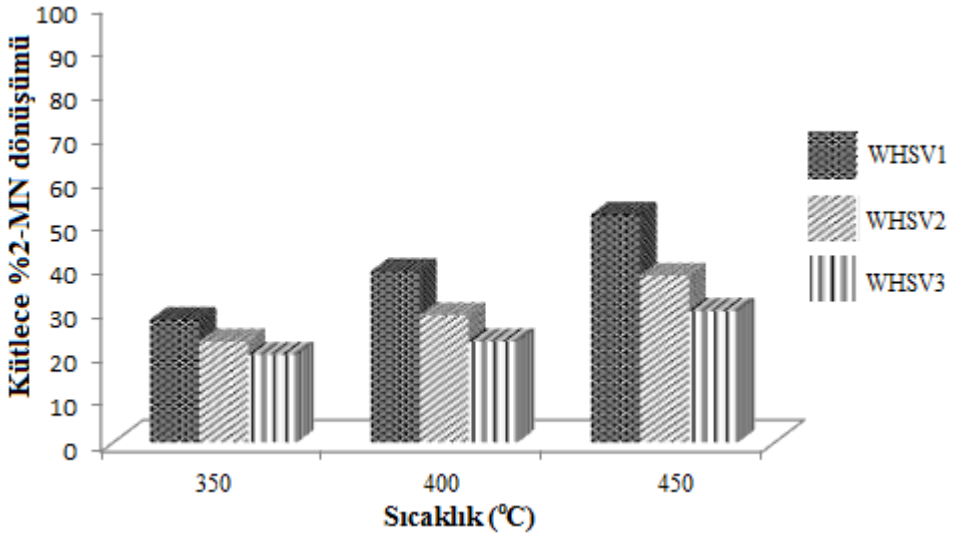
Şekil 4.58 10NIZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.59'da 01PDZSM5 ile değişik deney koşullarında alınan kütlece % 2-MN dönüşümleri verilmiştir. ZSM-5 zeolit temelli katalizörler arasında % 15 ile en düşük kütlece % 2-MN dönüşümü bu zeolit ile 350°C sıcaklık ve WHSV3 deney koşullarında alınmıştır. Ancak WHSV3 boşluk hızında sıcaklığın 400°C'a artmasıyla dönüşüm de % 7 artışla % 22'ye ulaşmıştır. Daha sonra sıcaklığın 450°C'a yükseltilmesiyle dönüşüm % 24'e yükselmiştir.

03PDZSM5 için de diğer katalizörlerde olduğu gibi sabit sıcaklıkta boşluk hızının artmasına bağlı olarak kütlece % 2-MN dönüşümünde azalma meydana gelmiştir. Sabit boşluk hızı değerinde ise sıcaklıkla orantılı olarak kütlece % 2-MN dönüşümleri artmıştır (Şekil 4.60). Bu katalizör ile ulaşılan en yüksek kütlece % 2-MN dönüşümü % 52 iken en düşük dönüşüm değeri ise % 20 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.59 01PDZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

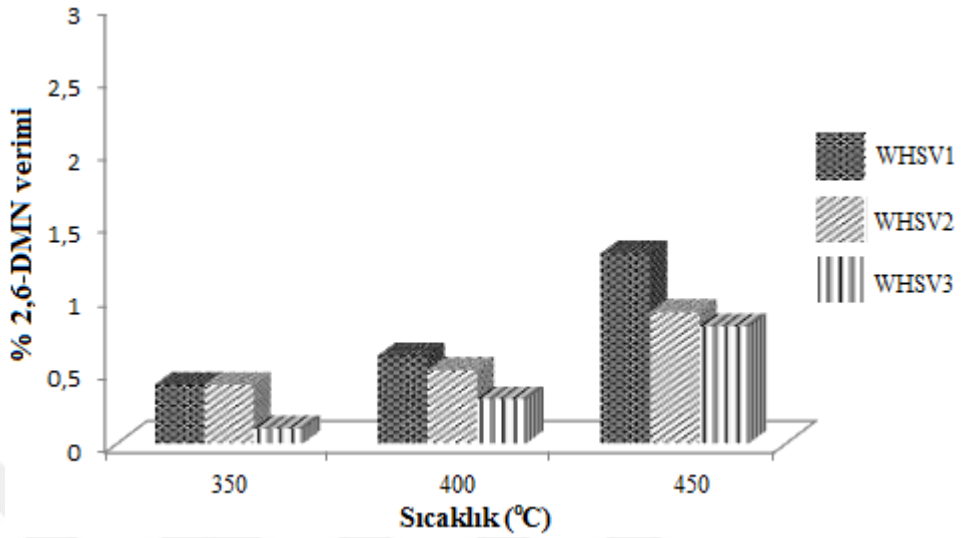


Şekil 4.60 03PDZSM5 için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

4.2.2.2 % 2,6-DMN verimi

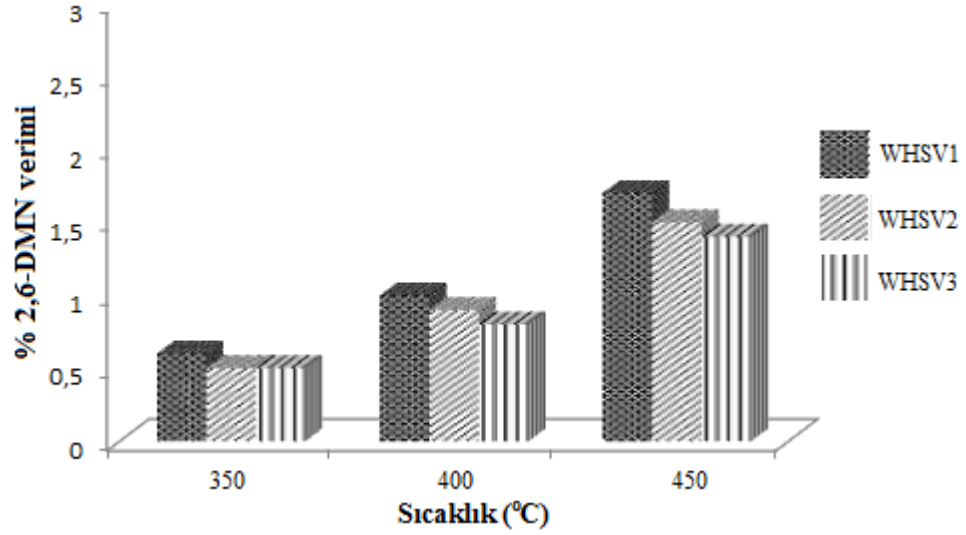
ZSM5'e ait olan ve % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimini gösteren şekil 4.61'deki grafik incelendiğinde 350°C sıcaklıkta WHSV1 ve WHSV2 boşluk hızlarında % 2,6-DMN veriminin % 0.4 olarak hesaplandığı anlaşılmaktadır. Aynı sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında yapılan deneyde ise verim % 0.3 gerileyerek % 0.1

verim değeri elde edilmiştir. 400°C ve 450°C sıcaklıklarda yapılan deneylerde ise WHSV değerinin artışı ile % 2,6-DMN verimi sürekli gerilemiştir.



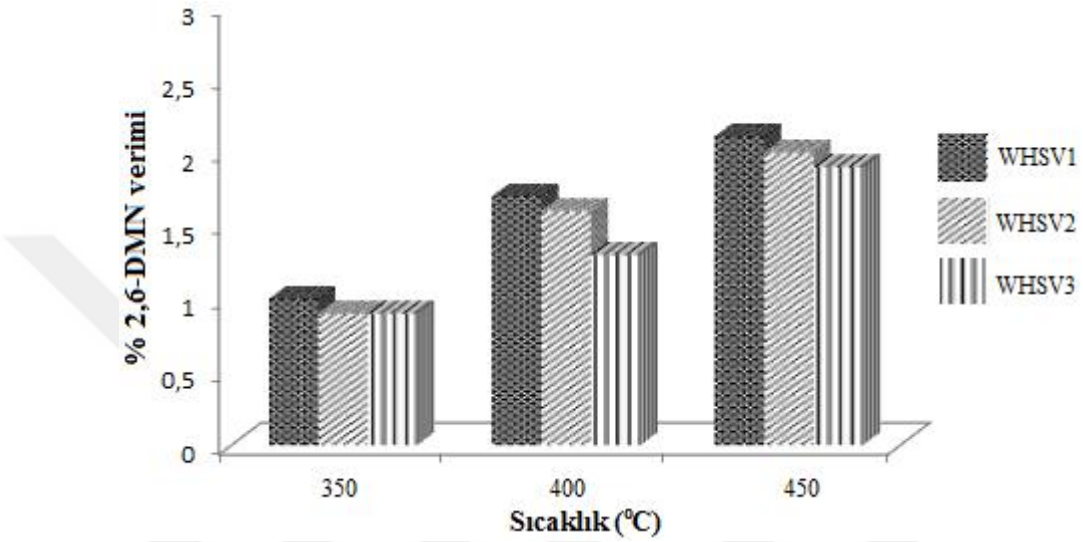
Şekil 4.61 ZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.62'de 5FEZSM5 için % 2,6-DMN verimi ile sıcaklık ve WHSV ilişkisi görülmektedir. Grafikten ZSM5'e Fe yüklenmesi ile % 2,6-DMN verimlerinde artış olduğu sonucuna varılmaktadır. 350°C sıcaklık ve WHSV2 ile WHSV3 koşulları dışında % 2,6-DMN verimi sıcaklıkla orantılı WHSV ile ters orantılı olarak değişmiştir.



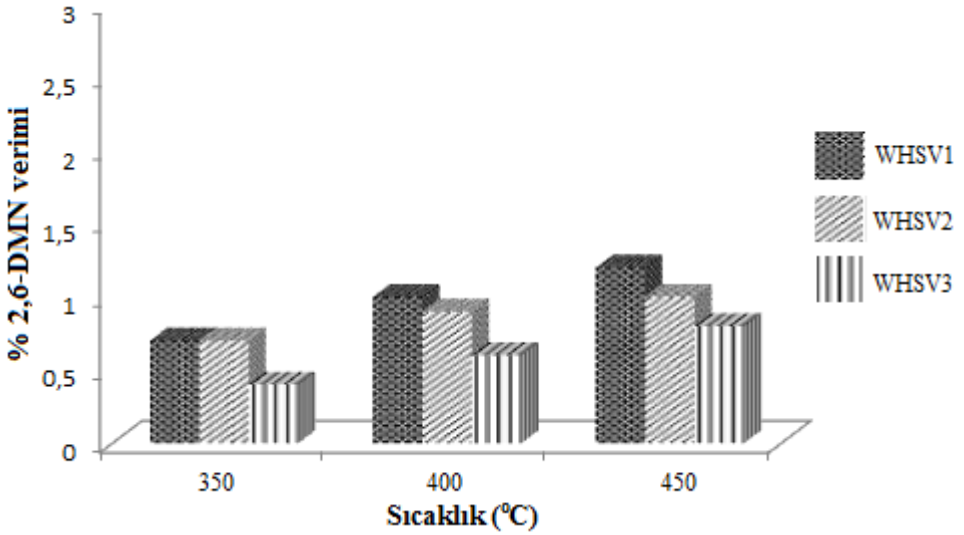
Şekil 4.62 5FEZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

10FEZSM5'in şekil 4.63'te görülen grafiğinden ZSM5'in bileşiminde bulunan Fe miktarının artırılmasıyla % 2,6-DMN veriminin de arttığı anlaşılmaktadır. Bu katalizör ile ZSM-5 zeolit kullanılarak hazırlanan katalizör arasında % 2.11 ile en yüksek % 2,6-DMN verimine ulaşılmıştır. Yapılan deneylerde sabit WHSV koşullarında sıcaklığın artması ile % 2,6-DMN verimi de artış göstermiştir.



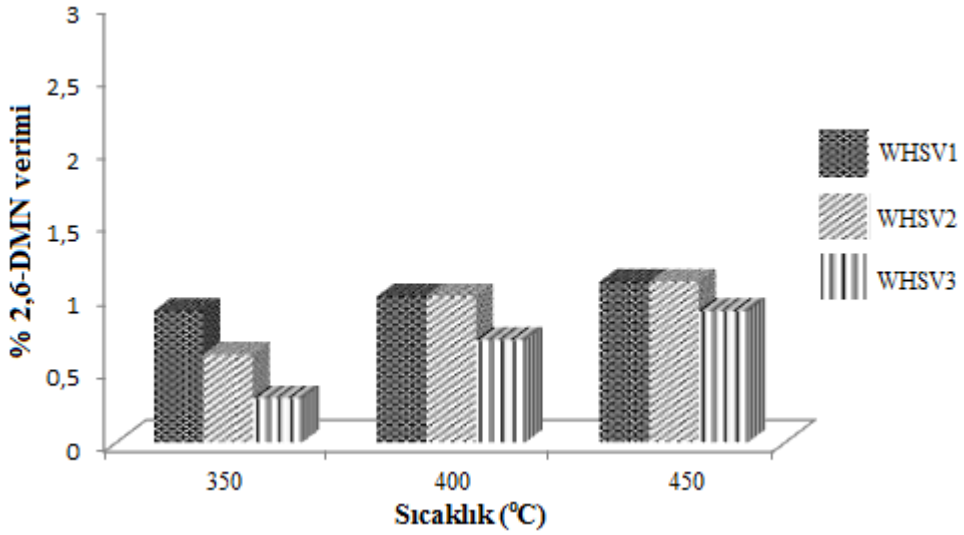
Şekil 4.63 10FEZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.64'teki grafikte 5NIZSM5 ile elde edilen % 2,6-DMN verimlerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi gösterilmiştir. 400°C ve 450°C sıcaklıklarda yapılan deneylerde boşluk hızının artmasıyla % 2,6-DMN verimi düşmüştür. Ancak 350°C sıcaklıkta yapılan deneylerde WHSV'nin artışı ile % 2,6-DMN verimlerinde sürekli bir düşüş gözlemlenmemiştir. WHSV1 ve WHSV2'de % 0.7 2,6-DMN verimine ulaşılırken WHSV3'te % 0.3'lük bir düşüşle % 0.4 2,6-DMN verimi alınmıştır. 5NIZSM5 ile 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızı koşullarında en yüksek 2,6-DMN verimi olan % 1.2 sonucuna ulaşılmıştır. Grafik WHSV sabit tutularak incelendiğinde ise sıcaklığın artması ile bütün boşluk hızlarında % 2,6-DMN verimlerinin de arttığı sonucuna varılmaktadır. Son olarak ZSM5'e Ni metalinin yüklenmesinin etkisi ele alınacak olduğunda Fe yüklenmesi ile benzer etki yaptığı anlaşılacaktır. ZSM5'e Ni yüklenmesi sonucu Fe yüklendiğinde olduğu gibi % 2,6-DMN verimlerinde artışlar meydana gelmiştir.



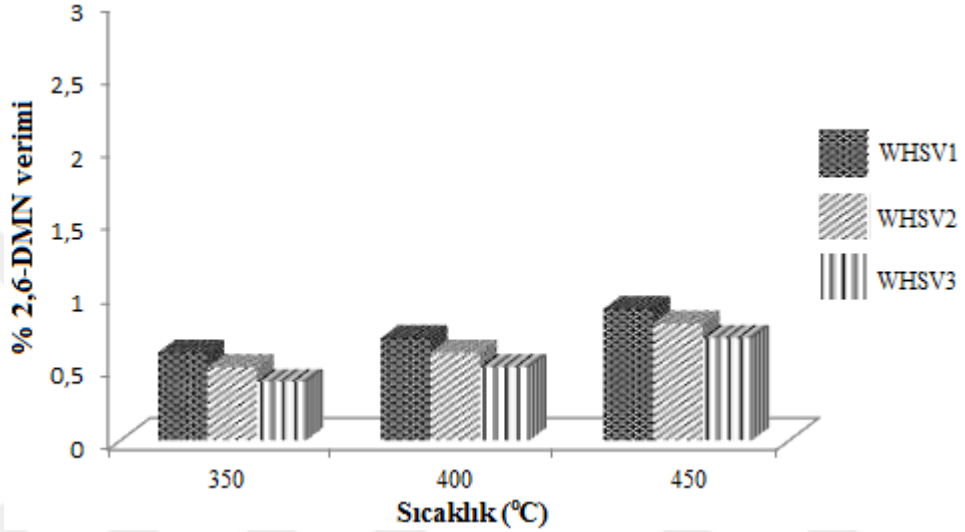
Şekil 4.64 5NIZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

ZSM5'in bileşimindeki Ni miktarının artırılması bütün koşullarda yapılan deneylerde % 2,6-DMN verimlerini artırmamıştır. Bu durum, 10NIZSM5 ile elde edilen % 2,6-DMN verimlerinin görüldüğü grafik incelendiğinde anlaşılmaktadır (Şekil 4.65). 10NIZSM5 ile 450°C sıcaklıkta ve WHSV1 ile WHSV2 boşluk hızlarında yapılan deneylerde ulaşılan en yüksek % 2,6-DMN verimi % 1.1'dir. En düşük verim ise 350°C sıcaklık ve WHSV3 koşullarında elde edilen % 0.3'tür.

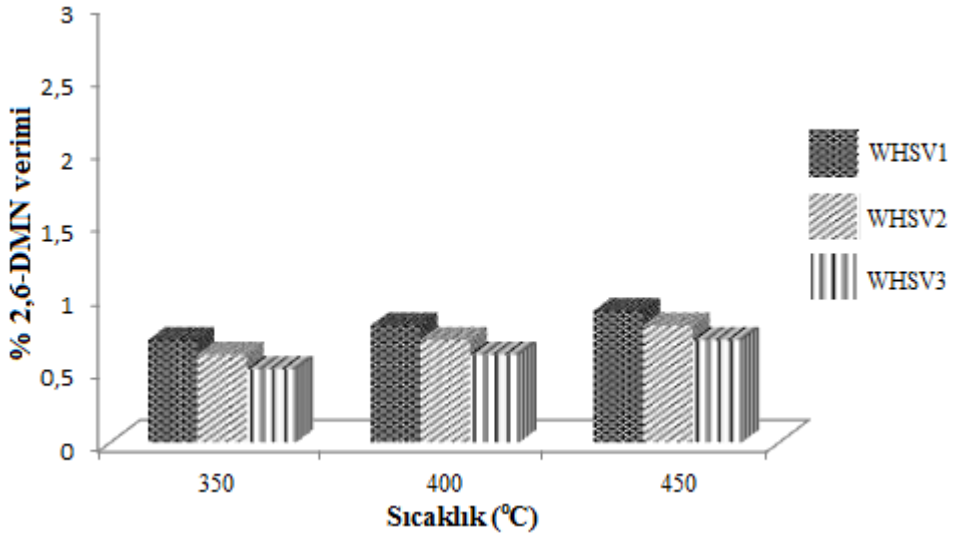


Şekil 4.65 10NIZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

01PDZSM5 için şekil 4.66'da 03PDZSM5 için ise şekil 4.67'de verilen grafiklerde % 2,6-DMN verimlerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimleri görülmektedir. Her iki katalizör için de sabit sıcaklıkta WHSV artışı ile ters orantılı olarak % 2,6-DMN verimleri düşmüştür. Sabit WHSV'de ise sıcaklık artışıyla orantılı şekilde % 2,6-DMN verimleri de artmıştır. 01PDZSM5 ve 03PDZSM5 için de 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında maksimum verim değeri olan % 0.9'a ulaşılmıştır.



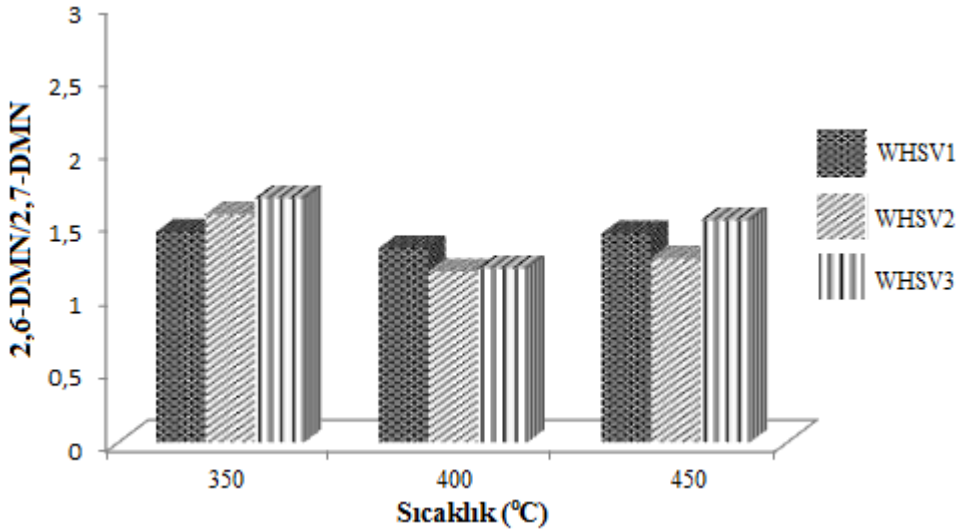
Şekil 4.66 01PDZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi



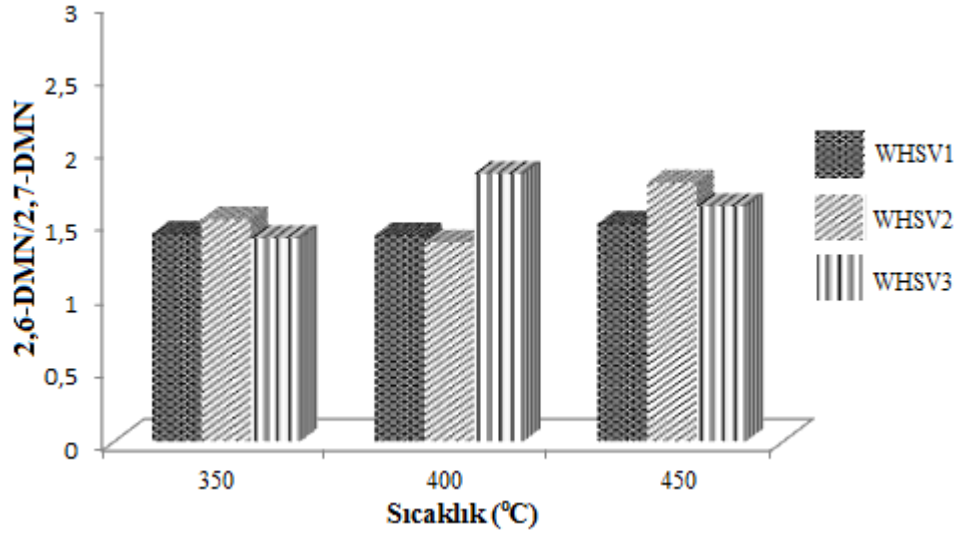
Şekil 4.67 03PDZSM5 için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

4.2.2.3 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

Şekil 4.68'deki grafikte ZSM5 ile alınan ürünlerin 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve WHSV ile değişimleri incelendiğinde bütün koşullarda oranın 1'in üzerinde olduğu görülmektedir. En yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1.76 en düşü ise 1.17'dir. 5FEZSM5 ile en yüksek 1.83 en düşük ise 1.36 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarına ulaşılmıştır (Şekil 4.69). Her iki katalizör için sıcaklık ve WHSV değişimi ile 2,6-DMN/2,7-DMN oranları arasında bir genelleme yapılamamaktadır.

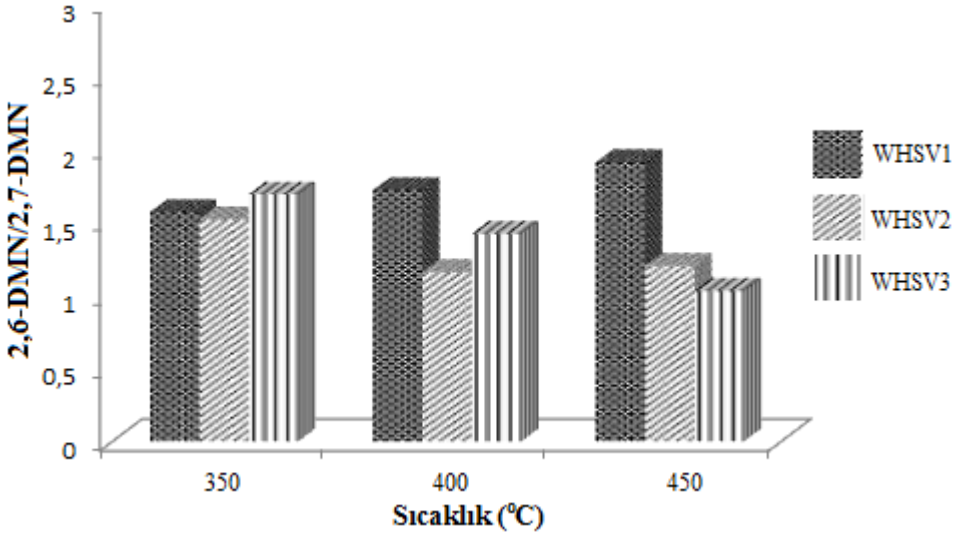


Şekil 4.68 ZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi



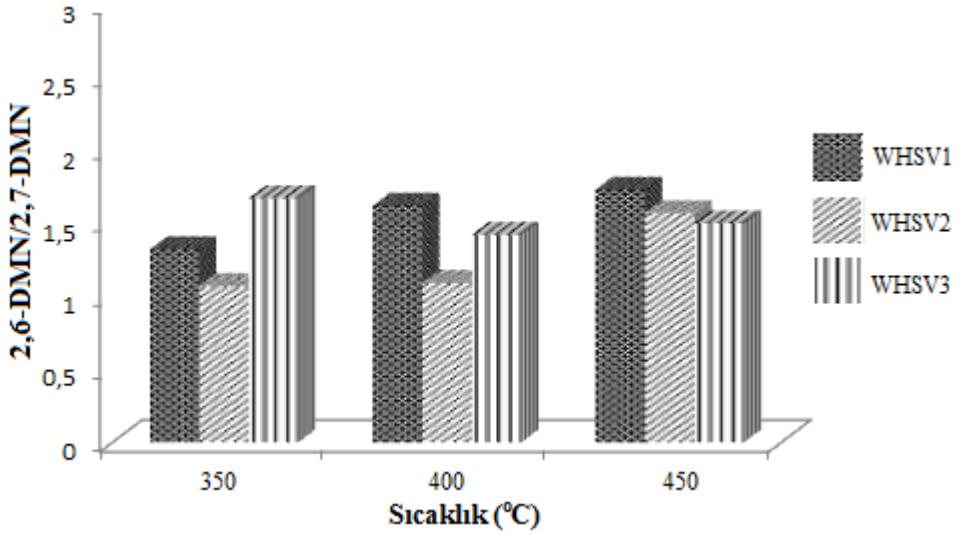
Şekil 4.69 5FEZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.70'teki grafikte 2,6-DMN/2,7-DMN oranları görülen 10FEZSM5 ile 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında en yüksek oran olan 1.91 değeri elde edilirken yine 450°C sıcaklık ve WHSV3 koşullarında en düşük oran olan 1.03 alınmıştır.



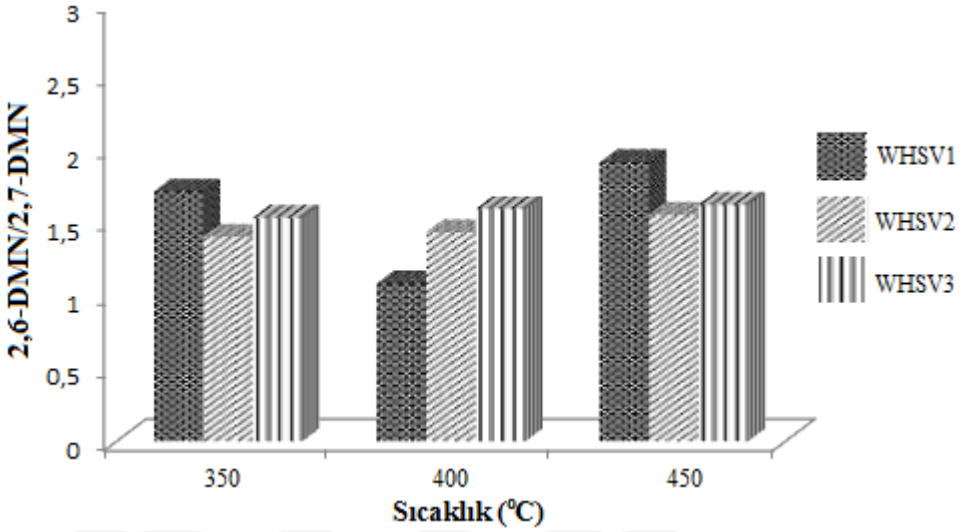
Şekil 4.70 10FEZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

5NIZSM5'in 2,6-DMN/2,7-DMN oranları için de diğer katalizörlerde olduğu gibi sıcaklığın artması veya azalması ve WHSV'nin artması veya azalması ile 2,6-DMN/2,7-DMN oranları arasında bir genelleme yapılamamaktadır (Şekil 4.71).



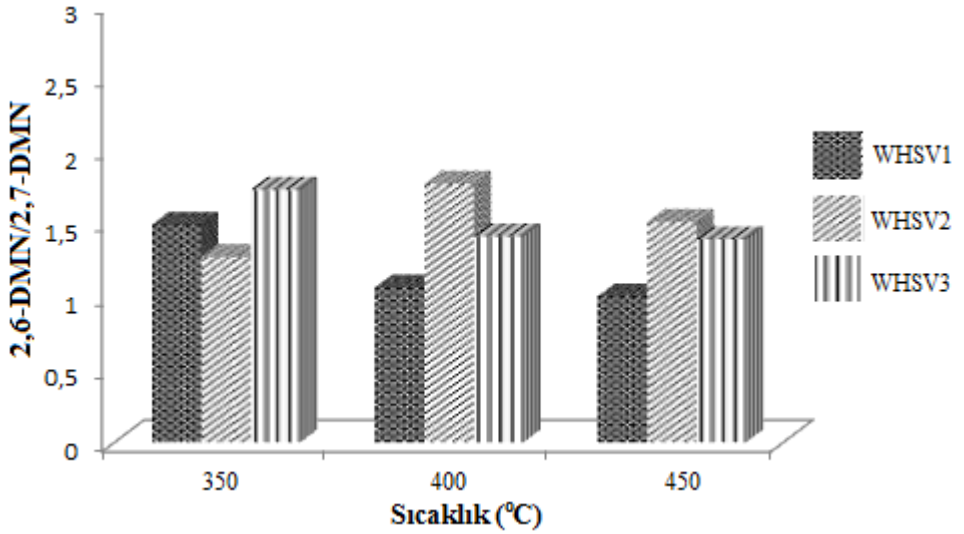
Şekil 4.71 5NIZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

10NIZSM5 ile 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı olan 1.91 değeri ve 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında en düşük 2,6-DMN/2,7-DMN oranı olan 1.08 değeri elde edilmiştir (Şekil 4.72).



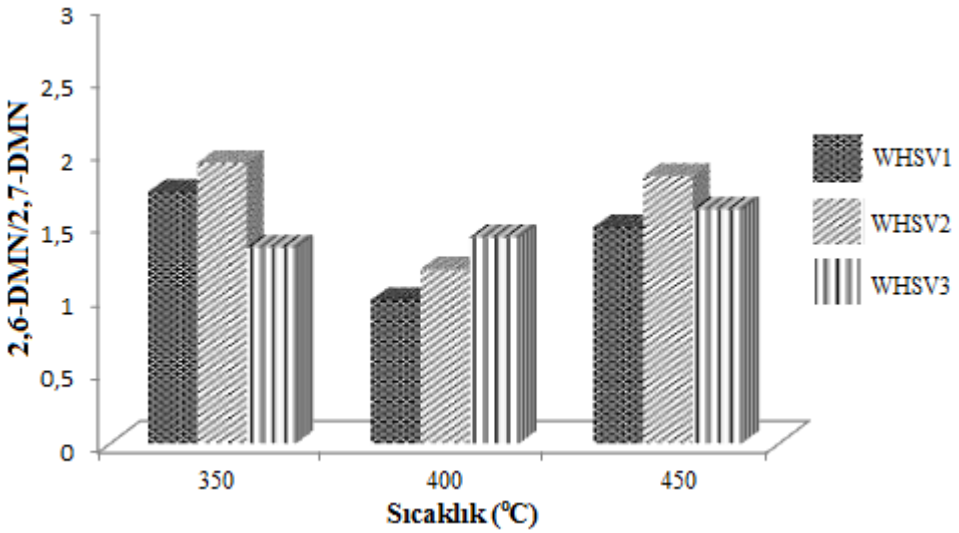
Şekil 4.72 10NIZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.73'te 2,6-DMN/2,7-DMN oranının sıcaklık ve WHSV ile ilişkisi görülen 01PDZSM5 ile bu oran bütün deneylerde 1 ve üzerinde hesaplanmıştır. En yüksek oran 1.77 olarak 400°C sıcaklık ve WHSV2 deney koşullarında alınmıştır.



Şekil 4.73 01PDZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

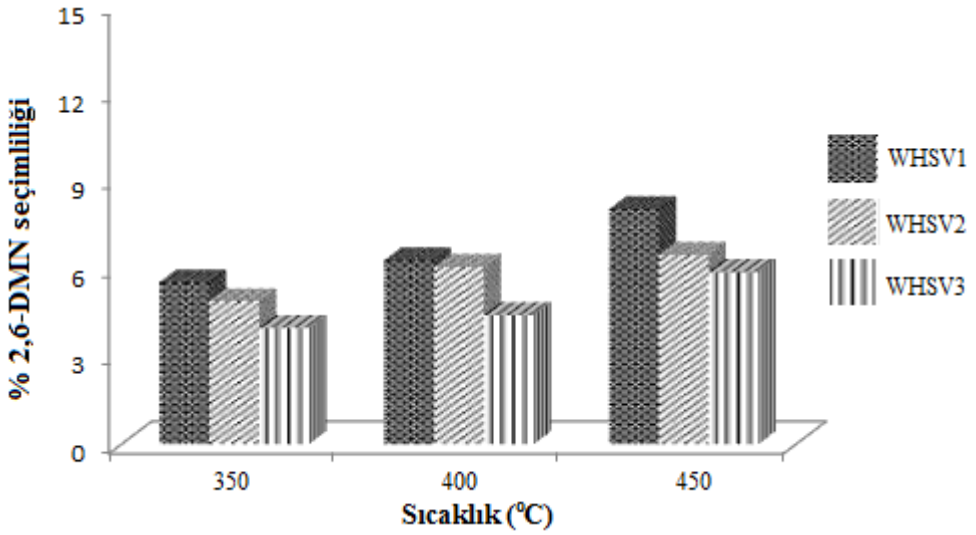
Şekil 4.74'te görüldüğü gibi 03PDZSM5 ile elde edilen 2,6-DMN/2,7-DMN oranları için sıcaklık ve WHSV değerleri arasında genel bir bağıntı bulunmamaktadır. Ancak 350°C sıcaklık ve WHSV2 koşullarında ZSM5 temelli katalizörler arasında en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1.92 oranla 03PDZSM5 ile elde edilmiştir.



Şekil 4.74 03PDZSM5 için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

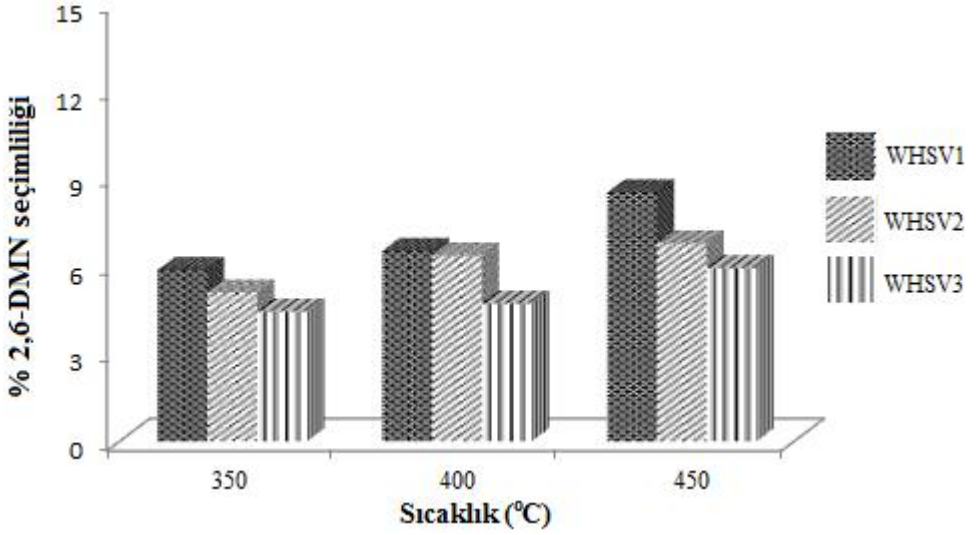
4.2.2.4 % 2,6-DMN seçimliliği

ZSM5'e ait olan % 2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişiminin verildiği grafikten sıcaklığın artırılmasıyla sabit WHSV değerinde % 2,6-DMN seçimliliklerinin de arttığı ve WHSV'nin artırılmasıyla sabit sıcaklıkta % 2,6-DMN seçimliliklerinin düştüğü anlaşılmaktadır (Şekil 4.75). Örneğin 450°C sıcaklıkta WHSV1 boşluk hızında % 8.03 seçimliliğe ulaşılırken WHSV2'ye artırılınca seçimlilik % 1.56 azalarak % 6.47'ye düşmüştür. WHSV3'te ise % 5.89 2,6-DMN seçimliliği elde edilmiştir. WHSV'nin artırılması diğer sıcaklıklarda da aynı etkiyi göstermiştir. ZSM5 ile en yüksek seçimlilik olan % 8.03'e 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında ulaşılmıştır. En düşük seçimlilik değeri olan % 3.97 ise 350°C sıcaklık ve WHSV3 koşullarında hesaplanmıştır. ZSM5, metal yüklenmeyen diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında ise ulaşılan en yüksek % 2,6-DMN seçimliliğinin MCM41 ve BETA ile ulaşılan en yüksek seçimliliklerden daha yüksek olduğu görülecektir.



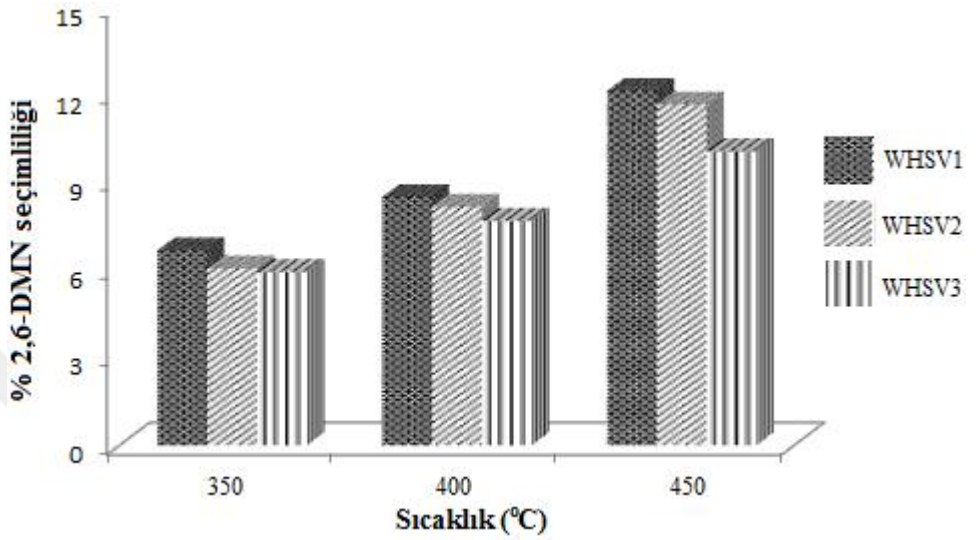
Şekil 4.75 ZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.76'da 5FEZSM5'in % 2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişiminin verildiği grafik görülmektedir. Grafik, ZSM5'in grafiği ile karşılaştırıldığında katalizöre Fe metali yüklenmesiyle % 2,6-DMN seçimliliklerinde de artış olduğu anlaşılacaktır. 5FEZSM5 ile ulaşılan en yüksek % 2,6-DMN seçimliliği olan % 8.52 değeri 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızı koşullarında yapılan deneyde hesaplanmıştır.



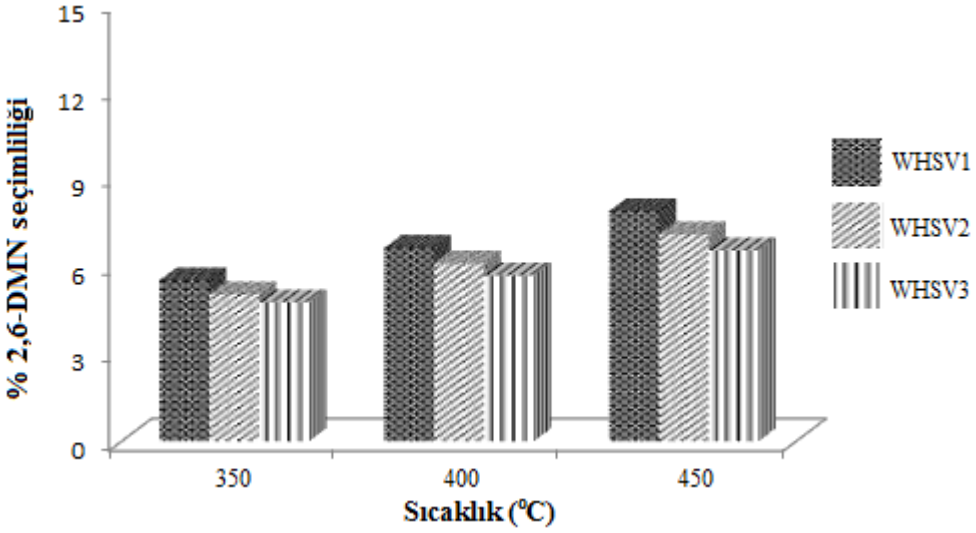
Şekil 4.76 5FEZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

10FEZSM5 ile yapılan testler sonucu elde edilen ürünlerdeki % 2,6-DMN seçimlilikleri katalizör bileşimindeki metal oranının artırılmasıyla artış göstermiştir (Şekil 4.77). 10FEZSM5 ile ZSM5 temelli katalizörler arasında en yüksek % 2,6-DMN seçimlilik değeri olan % 12.13'e ulaşılmıştır.



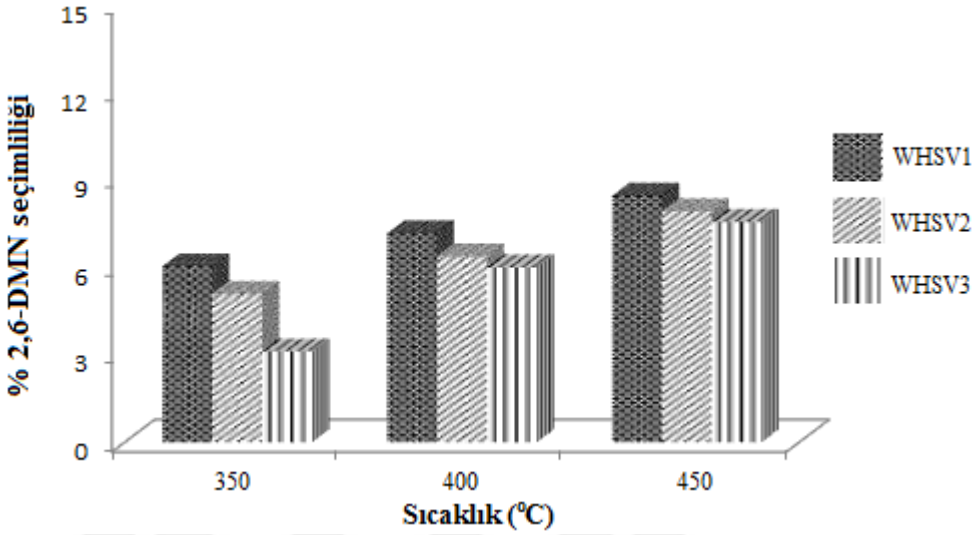
Şekil 4.77 10FEZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

5NIZSM5'in grafiği incelendiğinde sıcaklık ve WHSV'nin artırılıp azaltılmasının % 2,6-DMN seçimliliğini diğer katalizörlerdeki gibi etkilediği anlaşılacaktır (Şekil 4.78).



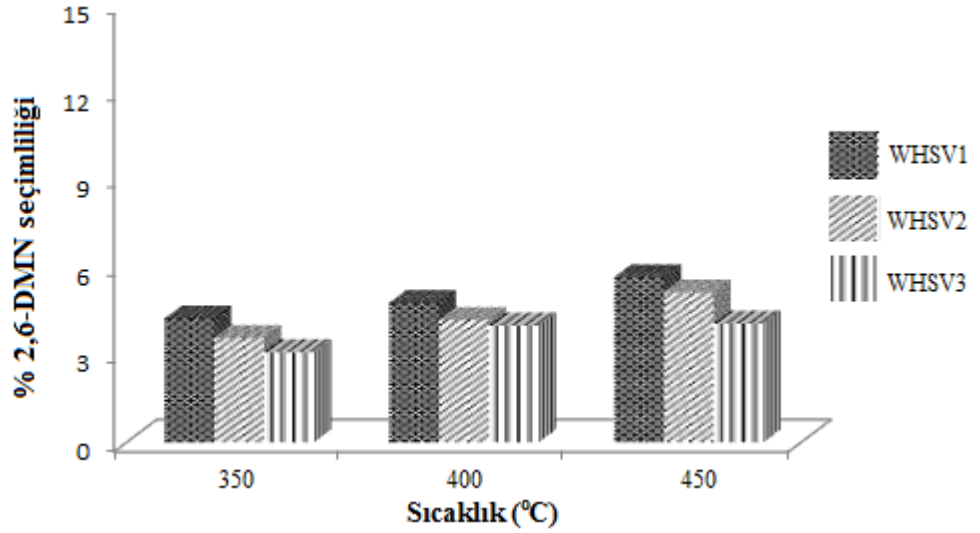
Şekil 4.78 5NIZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

10NIZSM5'in % 2,6-DMN seçimlilik grafiği incelendiğinde katalizör bileşimindeki Ni miktarının artırılmasıyla Fe metalinde olduğu gibi % 2,6-DMN seçimliliklerinde artışlar meydana gelmiştir (Şekil 4.79).



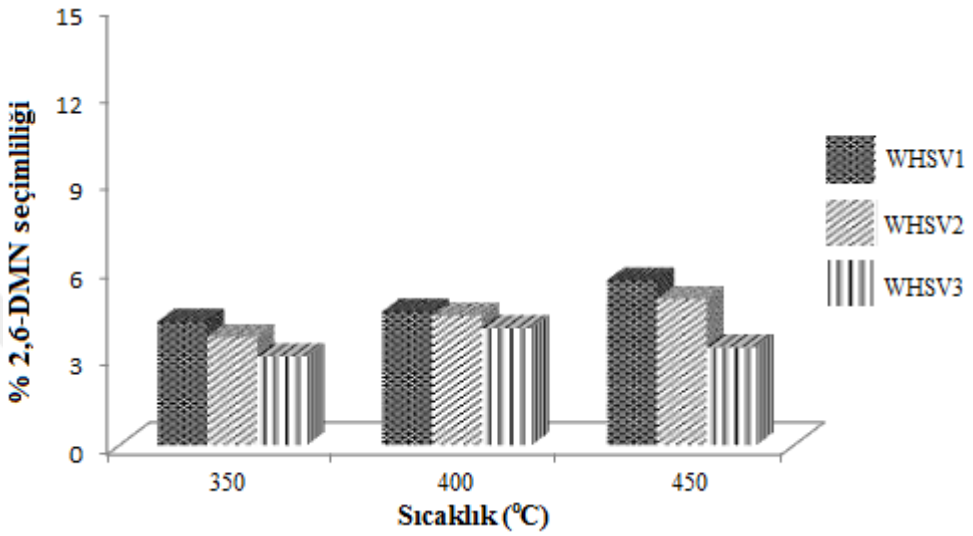
Şekil 4.79 10NIZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

ZSM5'e Fe ve Ni yüklenmesi ile % 2,6-DMN seçimlilikleri artmıştır ancak 01PDZSM5 ile alınan ürünlerin % 2,6-DMN seçimlilikleri metal yüklemesi yapılmayan ZSM5'in altında kalmıştır (Şekil 4.80).



Şekil 4.80 01PDZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

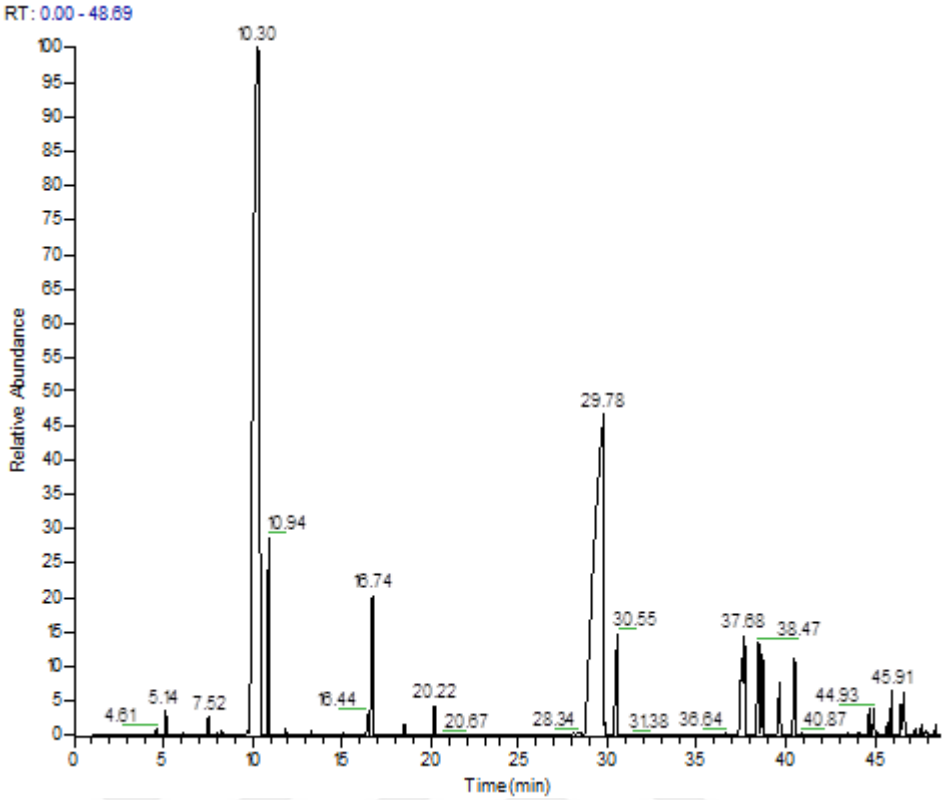
Şekil 4.81'deki 03PDZSM5'e ait olan grafikten katalizör bileşimindeki Pd oranının artırılmasının bazı deney koşullarında % 2,6-DMN seçimliliğini artırırken bazı koşullarda ise düşürdüğü anlaşılmaktadır. 03PDZSM5 ile en yüksek % 2,6-DMN seçimliliği 450°C sıcaklıkta ve WHSV1 boşluk hızında gerçekleştirilen deney sonucu hesaplanmıştır.



Şekil 4.81 03PDZSM5 için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

4.2.3 Beta zeolitlerin testleri

Hazırlanan katalizörlerden Beta zeolit kullanılarak hazırlananlar test edilmiştir ve şekil 4.82'de bu katalizörler arasında en yüksek 2,6-DMN verimine ulaşılan sıvı ürünün GC analizi sonucu elde edilen kromatogram görülmektedir. Kütlece % 2 oranında 2,6-DMN içeren bu ürün 10FEBETA kullanılarak en düşük besleme hızı olan WHSV1 ve en yüksek sıcaklık değeri olan 450°C koşullarında elde edilmiştir. Çizelge 4.3'te ise bu kromatogramda bulunan piklerin tanımlaması yapılarak 2,6-DMN'in hangi izomerlerine ait oldukları kütlece yüzdeleri ile birlikte görülmektedir. EK-1'de Beta zeolit temelli diğer katalizörlerin WHSV1 değerinde değişik sıcaklıklarda elde edilen kromatogramları verilmiştir.



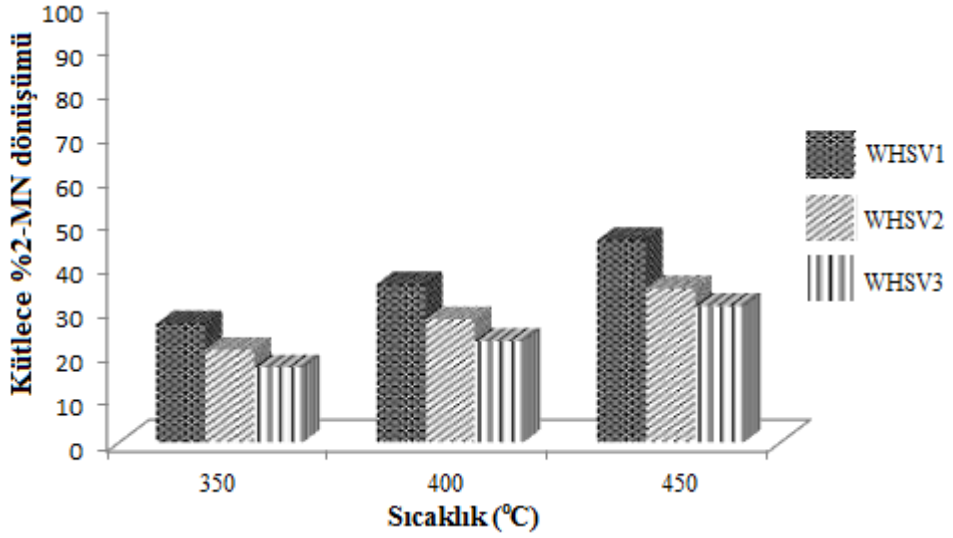
Şekil 4.82 10FEBETA ile katalizör testi sonucu elde edilen kromatogram

Çizelge 4.3 10FEBETA katalizör testi sonucu ürün tanımlaması

Bileşik	**Kalma süresi (dk)**	**Kütlece %**
Metanol	5.14	0.94
Mezitilen	10.30	46.91
TMB	10.94-20.67	5.88
2-MN	29.78	28.01
1-MN	30.56	2.07
2,6-DMN	37.68	2.00
2,7-DMN	37.83	1.39
1,3-DMN	38.47	4.63
1,4-DMN	38.75	1.22
1,6-DMN	40.87	2.58
1,2-DMN	40.91	1.97
TMN ve bilinmeyen	>44.93	2.40
TOPLAM		**100**

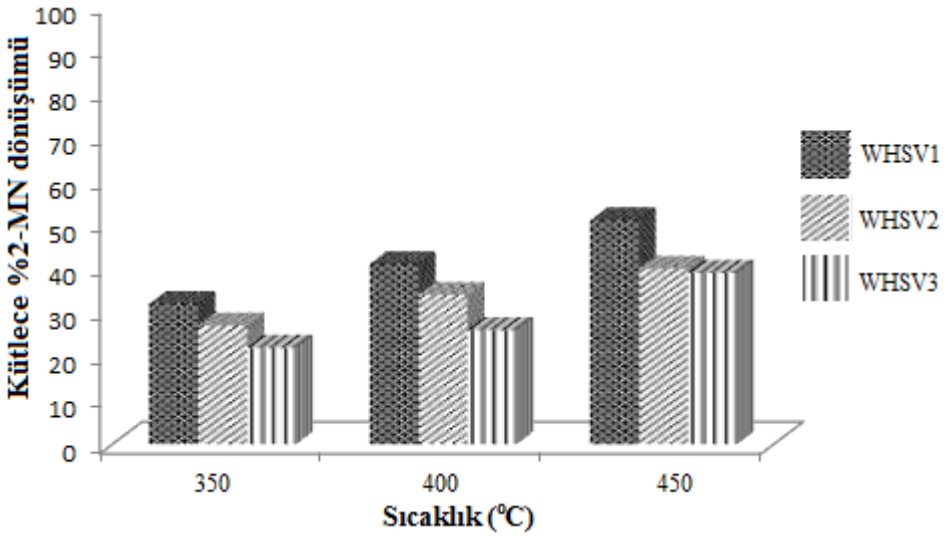
4.2.3.1 Kütlece % 2-MN dönüşümleri

Şekil 4.83'te BETA için kütlece % 2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile ilişkisi verilen grafikten bu katalizör ile ulaşılan en yüksek kütlece % 2-MN dönüşümü olan % 46 değerinin diğer metal yüklenmesi yapılmadan test edilen MCM41 ve ZSM5 ile ulaşılan maksimum dönüşümün altında kaldığı sonucu çıkarılacaktır. BETA ile en yüksek kütlece 2-MN dönüşümüne 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızı koşullarında ulaşılmıştır. 450°C'ta WHSV'nin önce WHSV2'ye daha sonra da WHSV3'e yükseltilmesiyle yapılan deneylerde sırasıyla % 35 ve % 31'lik kütlece % 2-MN dönüşümleri hesaplanmıştır.



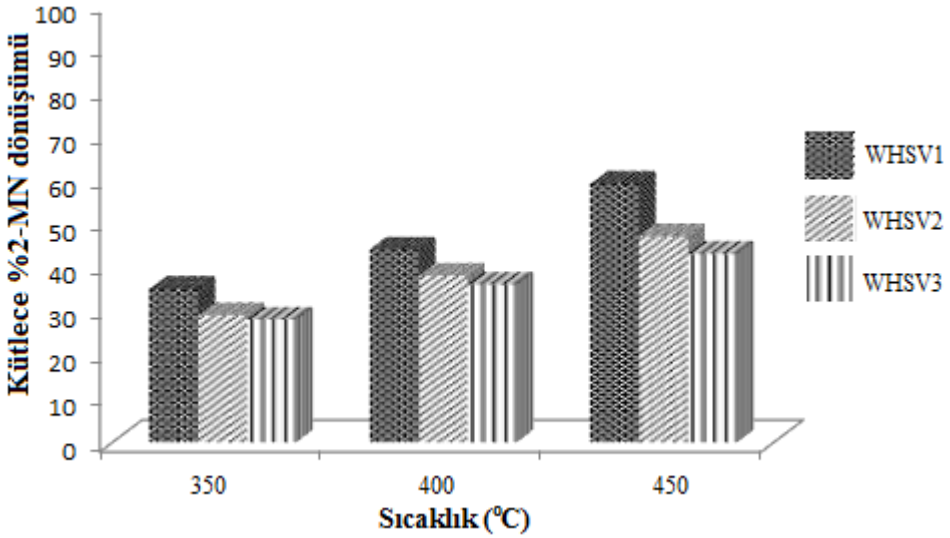
Şekil 4.83 BETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Diğer zeoltilerle hazırlandıktan sonra metallerle modifiye edilen katalizörlerde olduğu gibi Beta zeolit temelli katalizörlerde de metal yüklemesi sonucu % 2-MN dönüşümlerinde artışlar olmuştur. 5FEBETA ile elde edilen en yüksek kütlece % 2-MN dönüşümü BETA'nın en yüksek dönüşümünden % 5 artarak % 51'e gelmiştir (Şekil 4.84). 5FEBETA ile yapılan deneylerde sabit sıcaklıkta WHSV'nin artmasıyla kütlece % 2-MN dönüşümleri azalmıştır. Sabit WHSV'de ise sıcaklığın artmasıyla orantılı şekilde külece % 2-MN dönüşümü de artış göstermiştir.



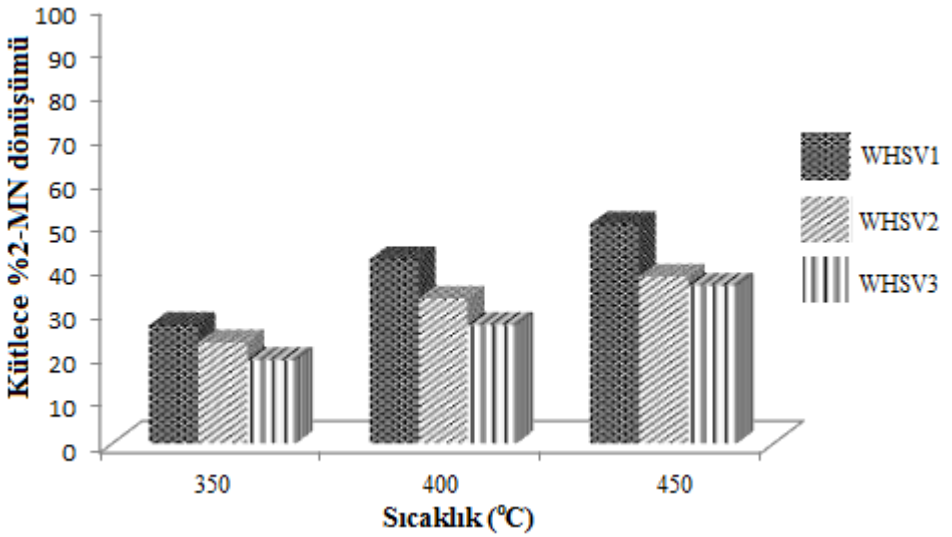
Şekil 4.84 5FEBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.85'deki grafik Beta zeolit temelli olan katalizörler arasında % 59 ile en yüksek kütlece % 2-MN dönüşümüne ulaşılan 10FEBETA'ya aittir. En yüksek dönüşüme 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında yapılan deneyde ulaşılmıştır. Grafikten katalizör bileşimindeki Fe metalinin yüzdesinin artırılmasıyla kütlece % 2-MN dönüşümlerinin de arttığı anlaşılmaktadır. 10FEBETA ile en düşük dönüşüm 350°C sıcaklık ve WHSV3'te sağlanmıştır.



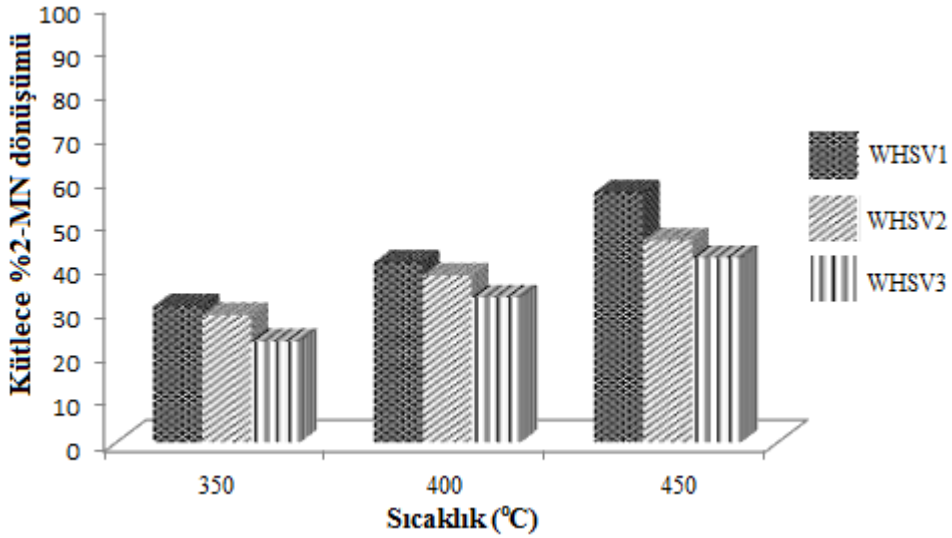
Şekil 4.85 10FEBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

5NIBETA ile yapılan testlerde de sıcaklık ve WHSV'nin kütlece % 2-MN dönüşümüne etkisi diğer katalizörlerle aynı olmuştur (Şekil 4.86). Bu katalizör ile en yüksek % 50 en düşük ise % 19 2-MN dönüşümü sağlanmıştır.



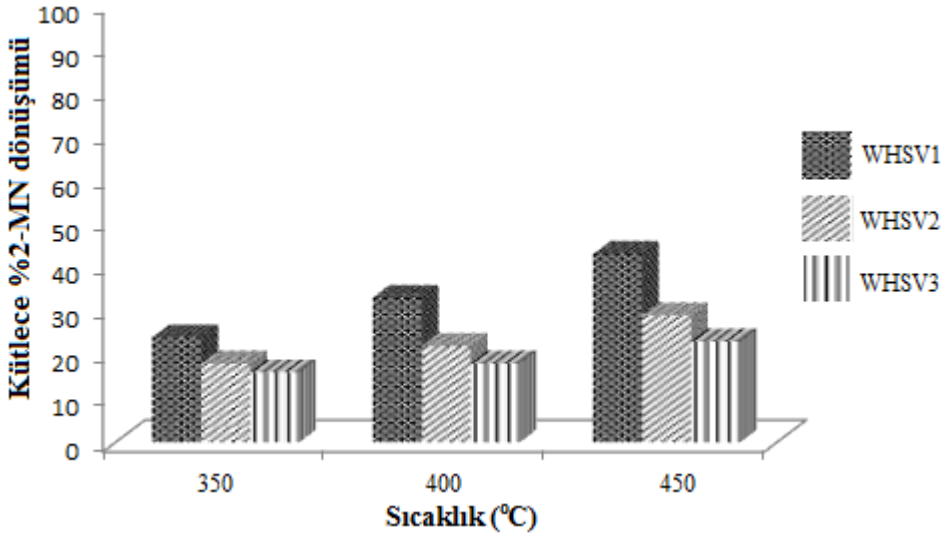
Şekil 4.86 5NIBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

10NIBETA kullanılarak 450°C sıcaklık ve WHSV1 deney koşullarında elde edilen % 57 2-MN dönüşümü Beta zeolit temelli katalizörler kullanılarak elde edilenler arasında ikinci en yüksek dönüşüm değeridir (Şekil 4.87).



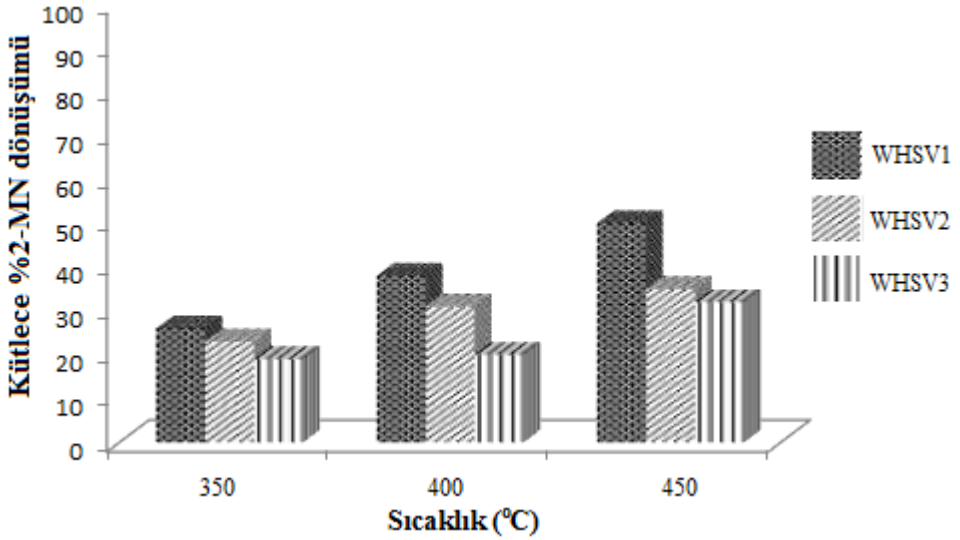
Şekil 4.87 10NIBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Metal yüklemesi yapılmayan BETA ile grafiği şekil 4.88'de verilen 01PDBETA'nın % 2-MN dönüşümleri karşılaştırıldığında bazı deney koşullarında BETA'nın bazılarında ise 01PDBETA'nın daha yüksek dönüşüm verdiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.88 01PDBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

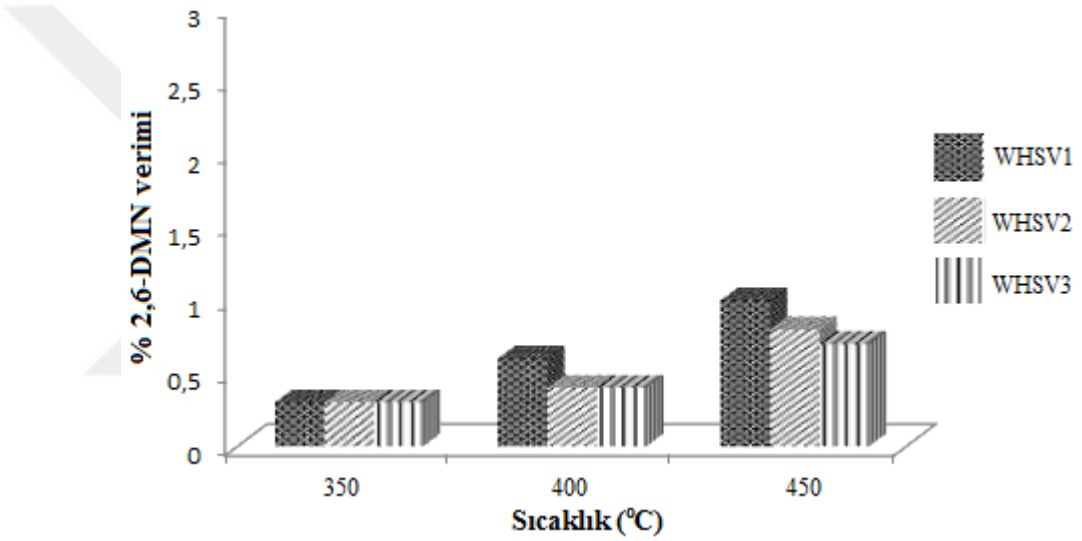
Katalizör bileşiminde bulunan Pd metalinin kütlece yüzdesi artırıldığında kütlece % 2-MN dönüşümleri de artmıştır. 03PDBETA kullanılarak en yüksek dönüşüme 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızında ulaşılmıştır (Şekil 4.89).



Şekil 4.89 03PDBETA için %2-MN dönüşümünün sıcaklık ve WHSV ile değişimi

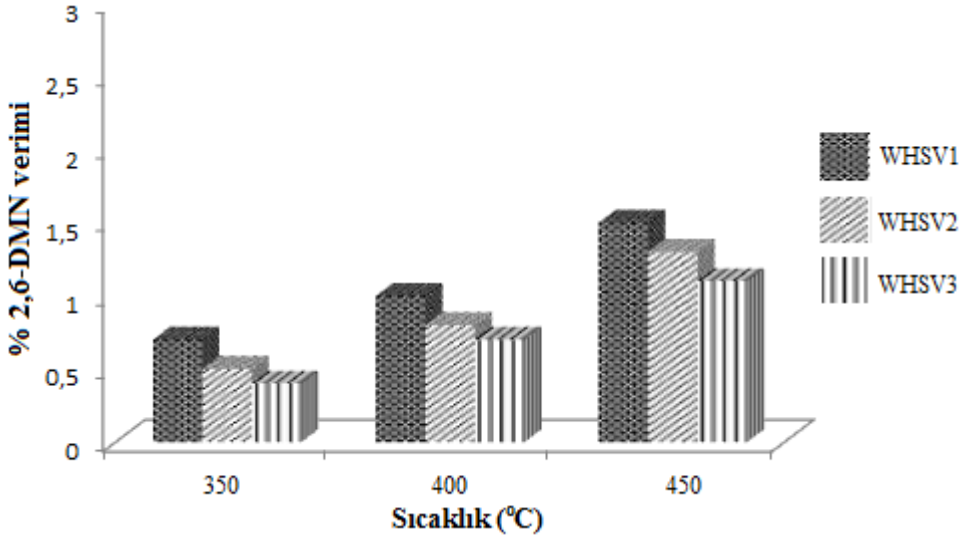
4.2.3.2 % 2,6-DMN verimi

BETA katalizörlüğünde alınan sıvı ürünlerin % 2,6-DMN verimlerinin sıcaklık ve WHSV ile değişiminin görüldüğü şekil 4.90'daki grafik incelendiğinde 350°C sıcaklıkta üç WHSV koşulunda da verimin % 0.3 bulunduğu görülecektir. 400°C sıcaklıkta ise WHSV1 koşulunda % 0.6 2,6-DMN verimi elde edilirken WHSV2 ve WHSV3'te % 0.4 verime ulaşılmıştır. 450°C sıcaklıkta WHSV1 koşulunda % 1 verim alınmıştır. Boşluk hızı WHSV2'ye yükseldiğinde ise verimde % 0.2'lik bir düşüş olmuştur ve % 0.8 2,6-DMN verimi alınmıştır. WHSV3'te % 0.7 verim elde edilmiştir.



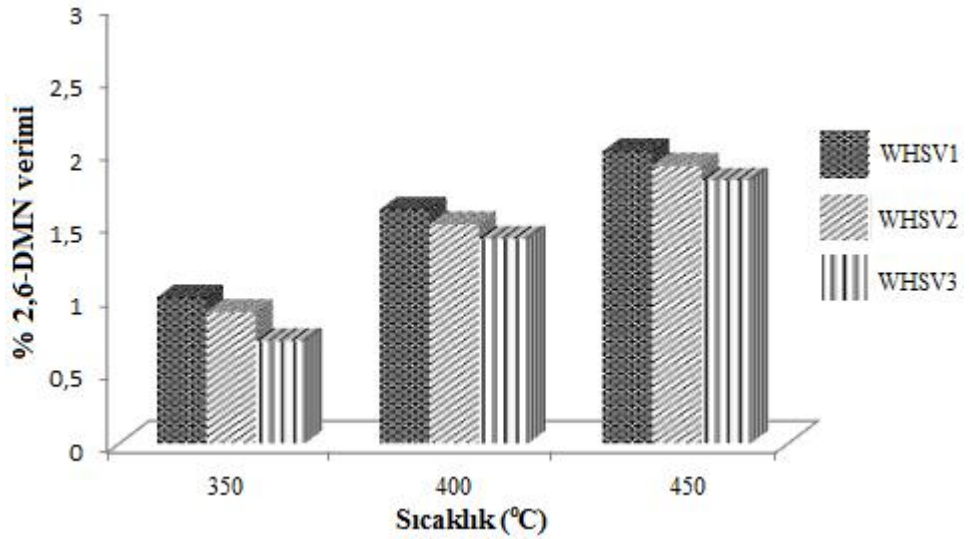
Şekil 4.90 BETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.91'de % 2,6-DMN verimleri görülen 5FEBETA ile en yüksek ulaşılan 2,6-DMN verimi % 1.5'tir. 5FEBETA ile aynı oranda Fe metali içeren 5FEZSM5 ile bu değerin üzerinde bir verim elde edilmişken 5FEMCM41 ile elde edilen verim bunun altında kalmıştır. 5FEBETA ile en yüksek verime 450°C sıcaklıkta ve WHSV1 boşluk hızında yapılan deneyde ulaşılmıştır. En düşük verim 350°C sıcaklık ve WHSV3 koşullarında yapılan deneyde alınmıştır. Verim değerleri metal içermeyen BETA ile karşılaştırıldığında ise metal yüklemesi sonucunda % 2,6-DMN verimlerinde artışlar meydana geldiği anlaşılmıştır.



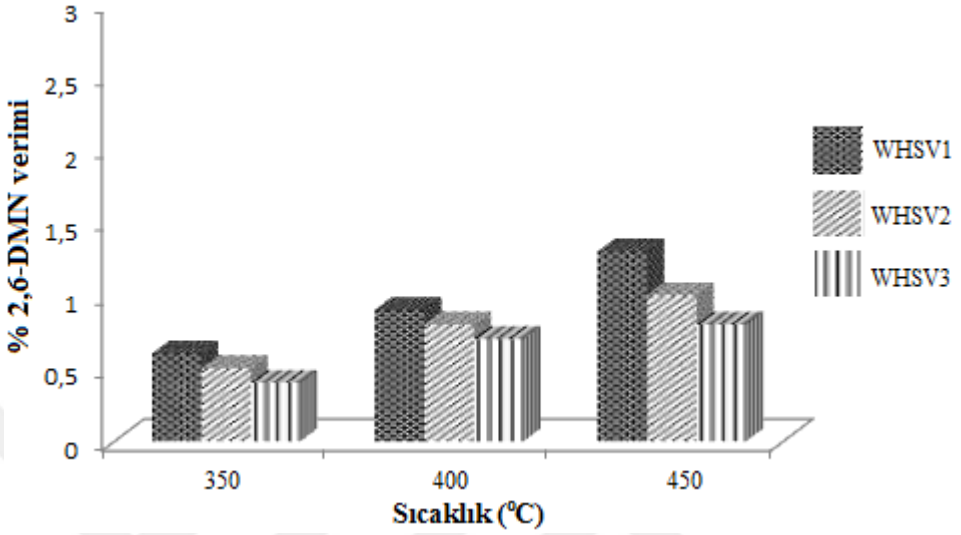
Şekil 4.91 5FEBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Beta zeolit temelli katalizörler arasında en yüksek verime 10FEBETA kullanılarak ulaşılmıştır. Şekil 4.92'deki grafikte görüldüğü gibi ulaşılan bu en yüksek değer % 2'dir. 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızı koşullarında ulaşılan bu deneyden sonra WHSV2'ye artırılınca verim % 0.1 azalmıştır. Yine aynı sıcaklıkta WHSV3'te yapılan deneyde ise % 1.8 2,6-DMN verimi alınmıştır.



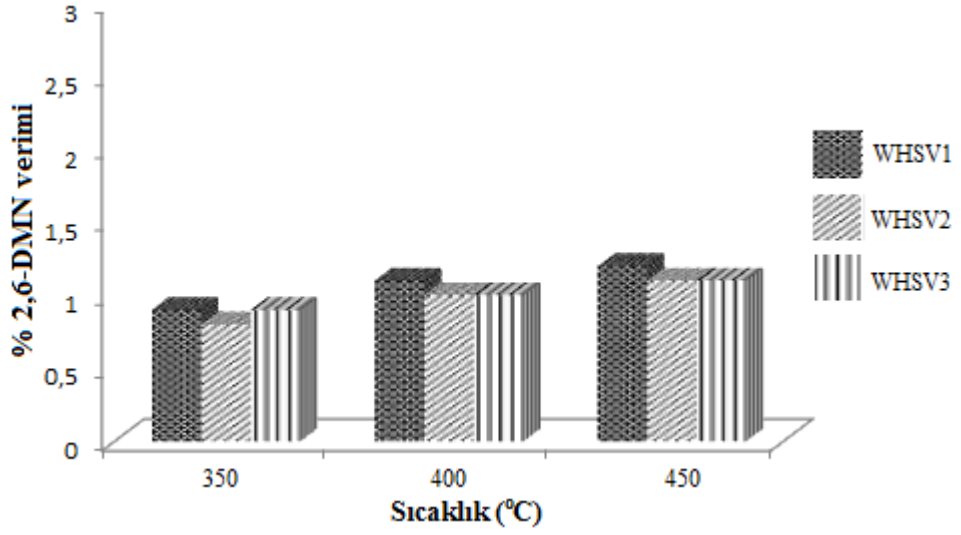
Şekil 4.92 10FEBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.93'te görülen grafikte 5NIBETA ile alınan ürünlerdeki % 2,6-DMN veriminin sabit sıcaklıkta WHSV ile ters orantılı sabit WHSV'de ise sıcaklıkla orantılı olarak değiştiği görülmektedir.



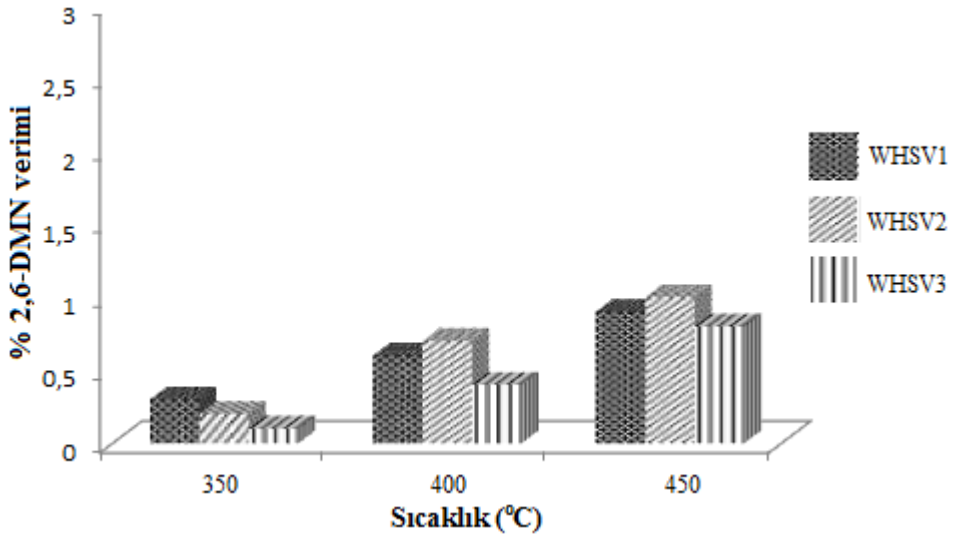
Şekil 4.93 5NIBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

BETA bileşimindeki Ni metali artırıldığında % 2,6-DMN verimleri 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşulu dışındaki bütün koşullarda artarken bu koşullarda 5NIBETA ile alınan verim 10NIBETA'dan yüksek bulunmuştur (Şekil 4.94).



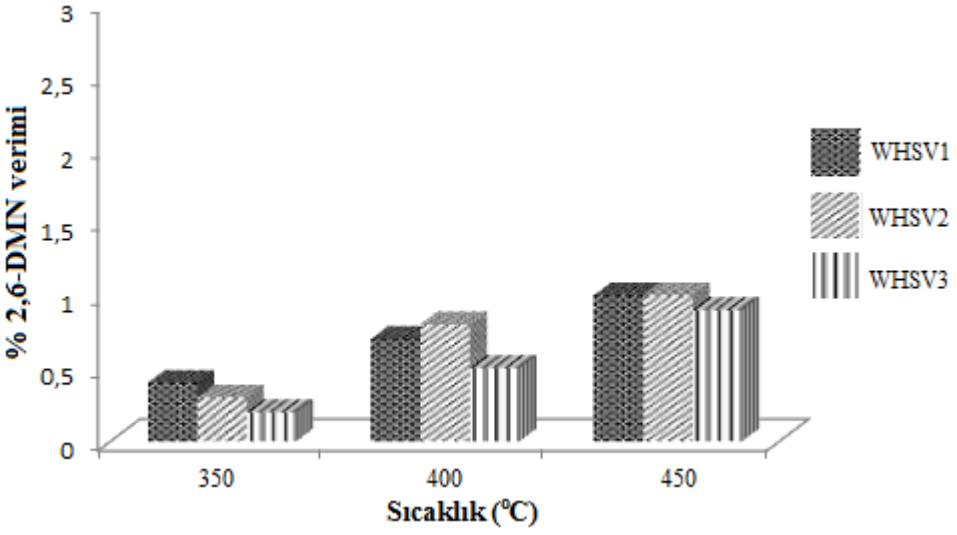
Şekil 4.94 10NIBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Beta zeolit temelli katalizörler arasında % 0.1 ile en düşük % 2,6-DMN verimi alınan 01PDBETA'ya ait olan grafik şekil 4.95'te verilmiştir. En düşük değer 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınmıştır.



Şekil 4.95 01PDBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

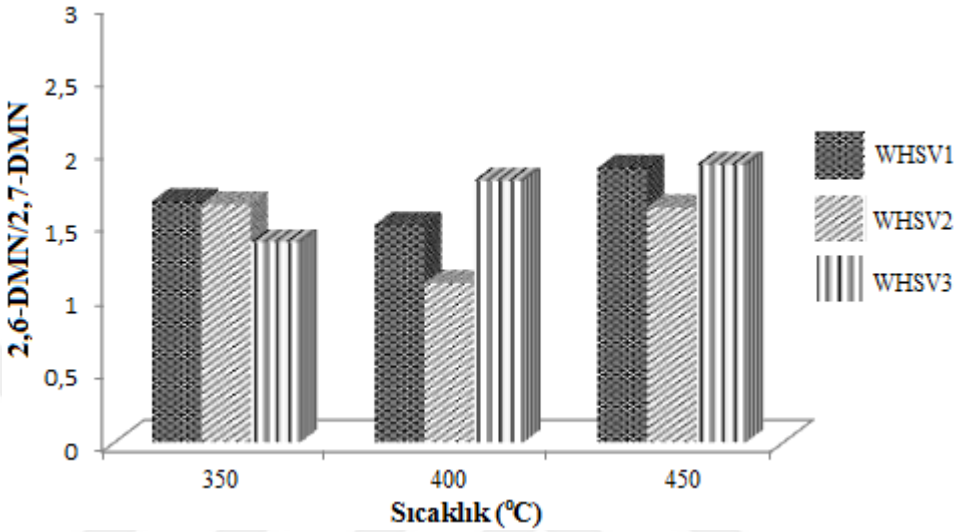
03PDBETA'le elde edilen ürünlerin %2,6-DMN verimlerinin sabit WHSV'de sıcaklığın artması ile arttığı sonucu şekil 4.96'daki grafikten çıkarılmaktadır. Bu katalizör ile en yüksek 2,6-DMN verimi 450°C sıcaklık ve WHSV1 ile WHSV2 koşullarında alınmıştır.



Şekil 4.96 03PDBETA için % 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

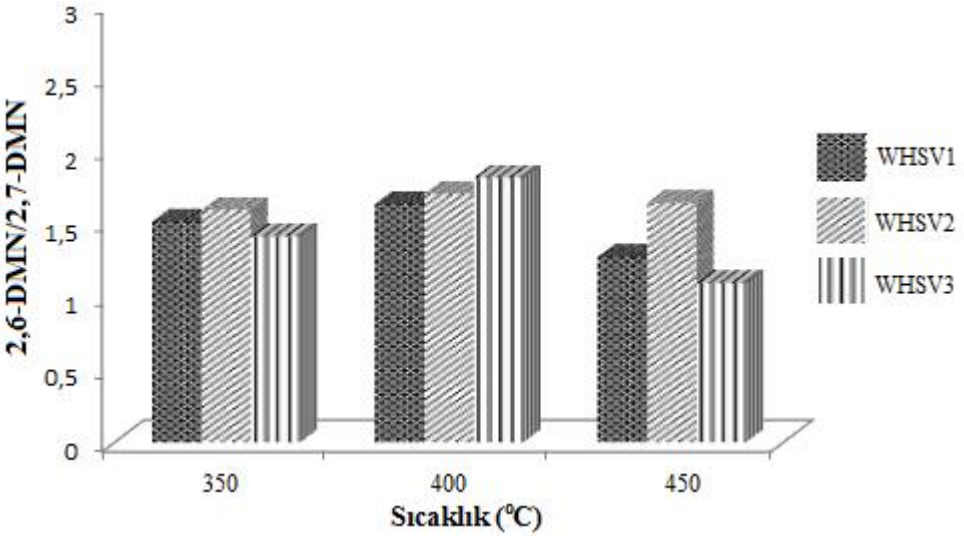
4.2.3.3 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

BETA'nın 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve WHSV ile değişimi grafiği incelendiğinde tüm deneylerde oranın 1'in üzerinde olduğu anlaşılacaktır (Şekil 4.97).



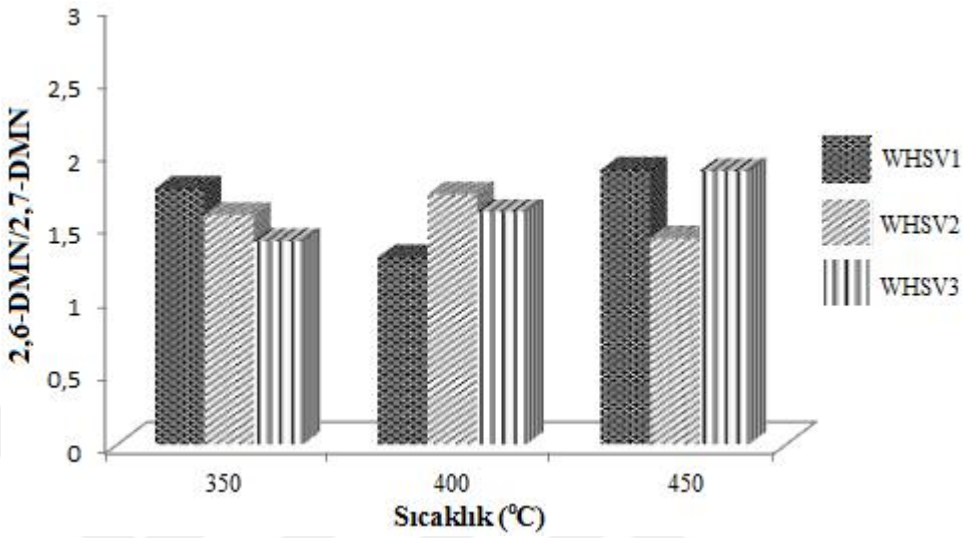
Şekil 4.97 BETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.98'de grafiği görülen 5FEBETA ile en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı olan 1.81 değerine 400°C sıcaklık ve WHSV3 koşullarında ulaşılmıştır.



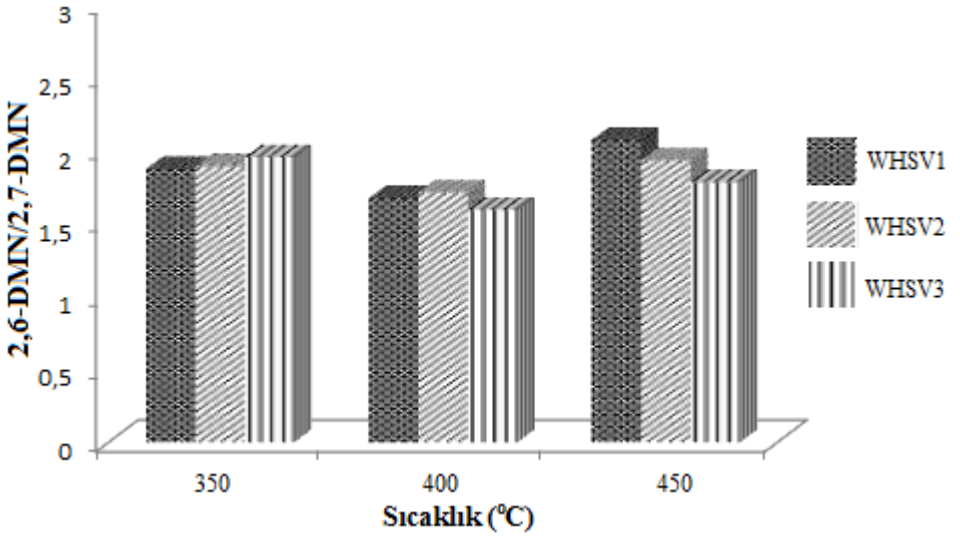
Şekil 4.98 5FEBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

10FEBETA ile 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında bu katalizör için en yüksek oran olan 1.88'e ulaşılmıştır. 1.28 olan en düşük oran ise 400°C ve WHSV1 koşullarında elde edilmiştir (Şekil 4.99).



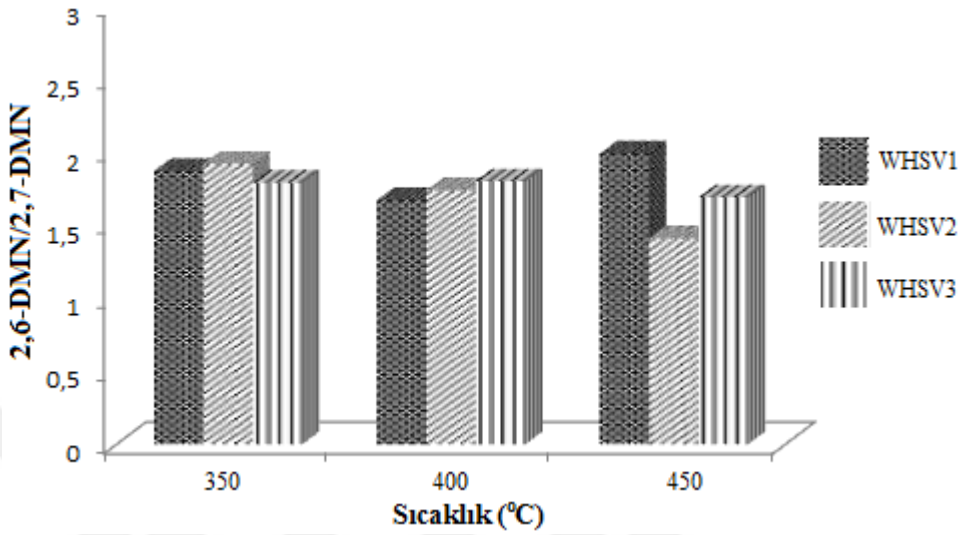
Şekil 4.99 10FEBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

2.07 oranla BETA temelli katalizörler arasında en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranına ulaşılan 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında yapılan deneyde katalizör olarak 5NIBETA kullanılmıştır (Şekil 4.100).



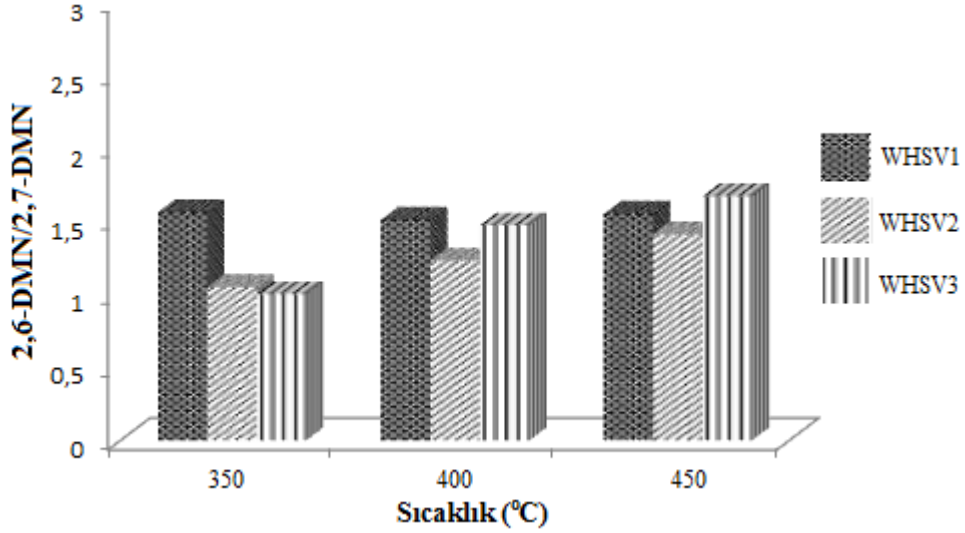
Şekil 4.100 5NIBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

2,6-DMN/2,7-DMN oranları için diğer katalizörlerde olduğu gibi 10NIBETA için de sıcaklık ve WHSV ile ilişkisi için bir genelleme yapılamamaktadır. Bu katalizör için hesaplanan en yüksek oran 1.99'dur (Şekil 4.101).



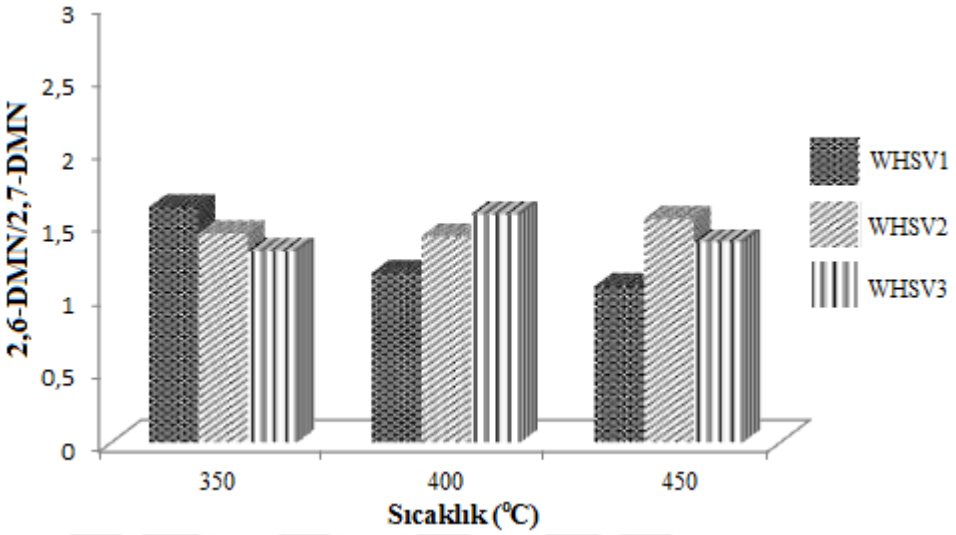
Şekil 4.101 10NIBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.102'de 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve WHSV ile değişimi verilen 01PDBETA ile alınan en düşük oran 350°C sıcaklık ve WHSV3 koşullarındaki oran olan 1'dir.



Şekil 4.102 01PDBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

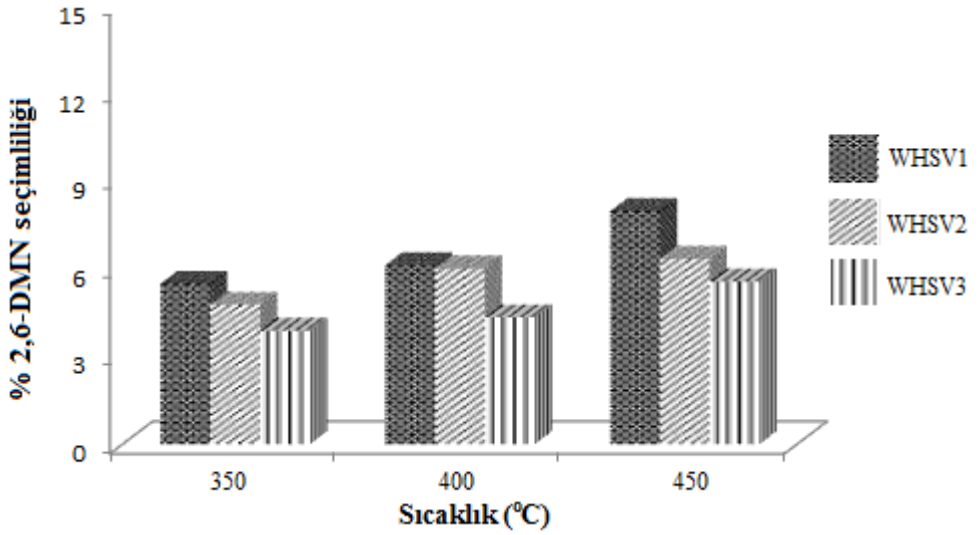
03PDBETA'nın grafiğinden katalizöre metal yüklemenin 2,6-DMN/2,7-DMN oranı üzerinde diğer katalizörlerde olduğu gibi etkili olmadığı anlaşılmaktadır. Bu katalizör ile ulaşılan en yüksek oran 1.61 en düşük oran ise 1.07'dir (Şekil 4.103).



Şekil 4.103 03PDBETA için 2,6-DMN/2,7-DMN'in sıcaklık ve WHSV ile değişimi

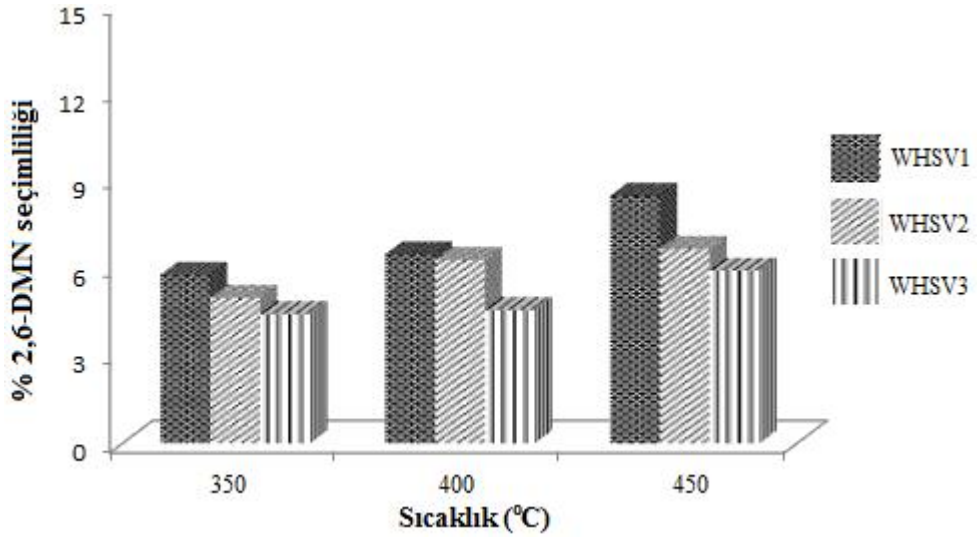
4.2.3.4 % 2,6-DMN seçimliliği

Şekil 4.104'te BETA ile elde edilen 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve WHSV ile ilişkisi görülmektedir. 350°C sıcaklıkta ve WHSV1'de yapılan deneyde % 5.48 2,6-DMN seçimlilik değeri hesaplanmıştır. WHSV2'de yapılan deneyde seçimlilik % 0.72 düşerek % 4.76'ya gerilemiştir. WHSV3'te ise % 3.88 2,6-DMN seçimliliği elde edilmiştir. Diğer sıcaklıklarda da WHSV'nin artırılması seçimliliğin düşmesine yol açmıştır. Metal yüklenmeyen diğer katalizörlerle karşılaştırma yapıldığında BETA ile ulaşılan en yüksek 2,6-DMN seçimliliğinin MCM41 ve ZSM5'in her ikisinin de altında kaldığı görülmüştür. BETA ile 450°C sıcaklık ve WHSV1 boşluk hızı koşullarında % 7.96 ile en yüksek seçimlilik elde edilmiştir. En düşük % 2,6-DMN seçimliliği olan % 3.88 ise 350°C sıcaklık ve WHSV3'te hesaplanmıştır. Bu sonuçtan BETA ile elde edilen en yüksek 2,6-DMN seçimliliğin en düşük olandan 2 katından da fazla olduğu anlaşılmaktadır.



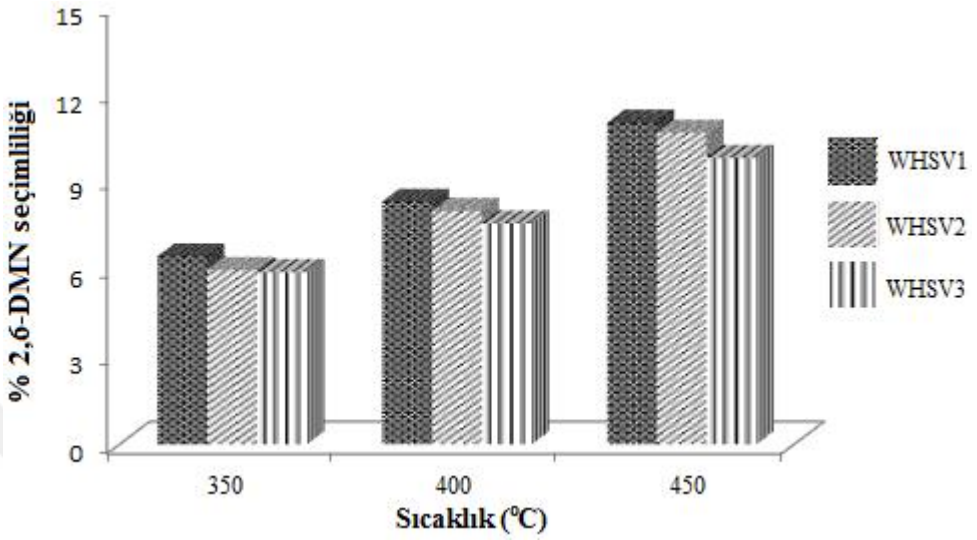
Şekil 4.104 BETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

BETA'ya Fe metali yüklemesi yapıldığında tüm % 2,6-DMN seçimliliklerinin arttığı görülmüştür. Ancak sıcaklık ve boşluk hızının değiştirilmesi % 2,6-DMN seçimliliklerini BETA ile aynı şekilde etkilemiştir (Şekil 4.105). 5FEBETA ile en yüksek % 2,6-DMN seçimliliği 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında hesaplanan % 8.47'dir. En düşük % 2,6-DMN seçimliliği ise 350°C sıcaklıkta ve WHSV3'te koşullarında yapılan deneyde ulaşılan % 4.43'tür.



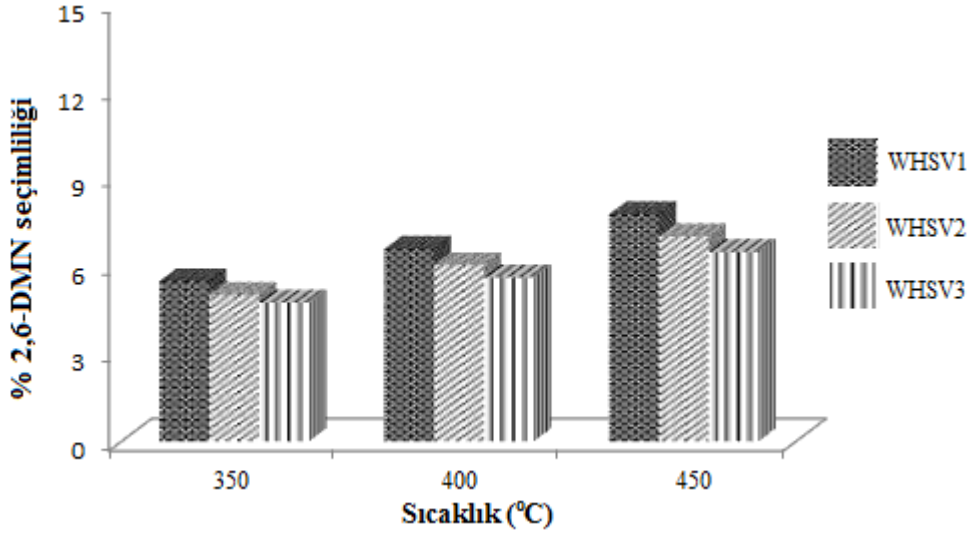
Şekil 4.105 5FEBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

% 11.01 2,6-DMN seçimliliği ile 10FEBETA Beta zeolit temelli katalizörler içinde en yüksek seçimliliği vermiştir. Bu sonuç 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında hesaplanmıştır. Şekil 4.106'da 10FEBETA'nın % 2,6-DMN seçimlilikleri verilmiştir.



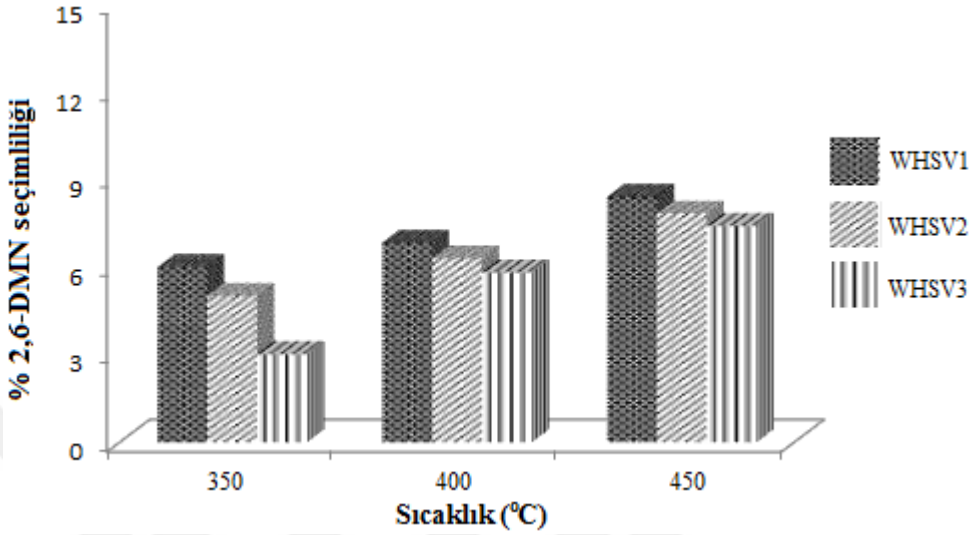
Şekil 4.106 10FEBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Ni yüklü katalizör ile metal yüklenmesi yapılmayan BETA'dan bazı deney koşullarında daha yüksek % 2,6-DMN seçimliliği elde edilirken bazı deney koşullarında ise daha düşük % 2,6-DMN seçimliliği elde edilmiştir (Şekil 4.107).



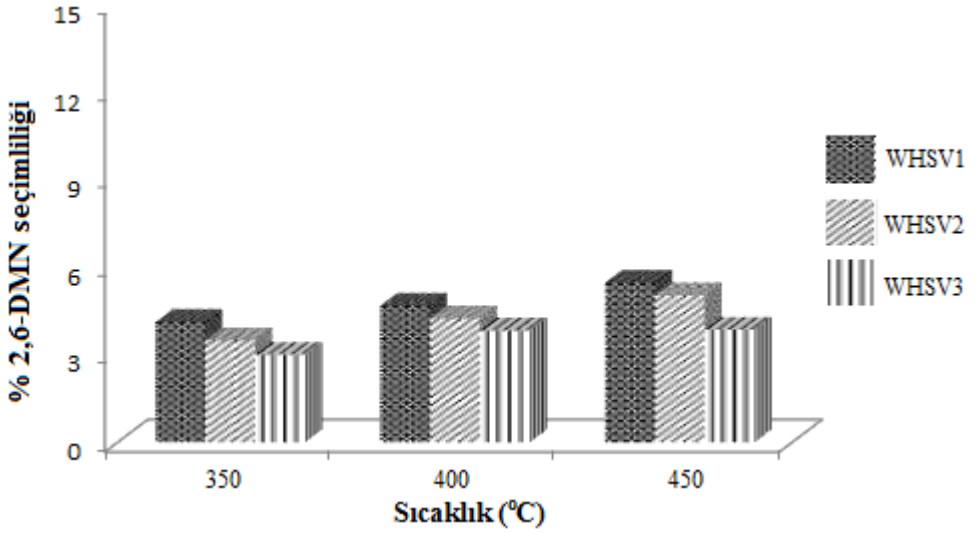
Şekil 4.107 5NIBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Katalizör bileşiminde bulunan Ni oranı artırılarak hazırlanan 10NIBETA ile 350°C sıcaklık ve WHSV2 ile WHSV3 koşullarında yapılan iki deney dışındaki diğer deneylerde % 2,6-DMN seçimlilikleri de artış göstermiştir (Şekil 4.108).

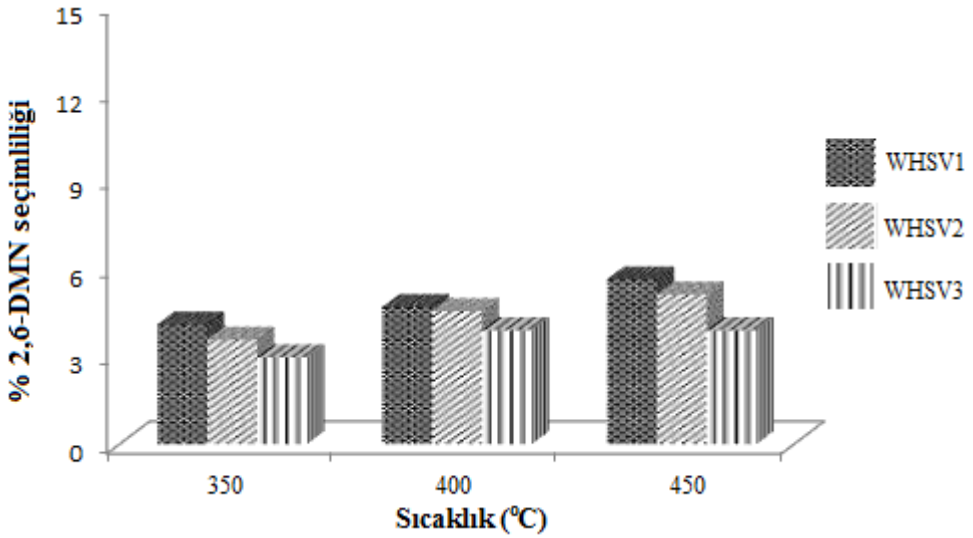


Şekil 4.108 10NIBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

Şekil 4.109'da grafiği görülen 01PDBETA ve şekil 4.110'da grafiği görülen 03PDBETA için sabit WHSV'de sıcaklığın artması seçimliliği artırırken sabit sıcaklıkta WHSV'nin artması % 2,6-DMN seçimliliğini azaltmıştır.



Şekil 4.109 01PDBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi



Şekil 4.110 03PDBETA için %2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi

4.3 Katalizörlerin Kok Tayini

Katalizör testleri sonunda katalizör koklaşmaları hesaplanarak çizelge 4.4'te verilmiştir. Sonuçlar en fazla koklaşma oranının % 23.09 ile 10FEMCM41'de olduğunu en az koklaşma oranının ise % 16.90 ile 5NIMCM41'de olduğunu ortaya koymuştur.

Çizelge 4.4 Test edilen katalizörler ve % Kok oranları

Katalizör	% Kok	Katalizör	% Kok	Katalizör	% Kok
MCM41	20.16	ZSM5	21.14	BETA	19.73
5FEMCM41	17.89	5FEZSM5	22.03	5FEBETA	18.04
10FEMCM41	23.09	10FEZSM5	19.34	10FEBETA	19.67
5NIMCM41	16.90	5NIZSM5	20.21	5NIBETA	20.58
10NIMCM41	19.56	10NIZSM5	21.86	10NIBETA	21.97
01PDMCM41	20.87	01PDZSM5	21.34	01PDBETA	18.45
03PDMCM41	18.47	03PDZSM5	19.91	03PDBETA	18.90

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu bölümde tez çalışmasının sonuçları değerlendirilecek ve benzer konuda çalışma yapmak isteyenlere önerilerde bulunulacaktır.

5.1 Değerlendirme

2-MN'in metilasyonuna metal yüklü zeolit katalizörlerin etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, ACS firmasından temin edilen MCM-41 zeolitin ve Zeolyst firmasından temin edilen ZSM-5 ve Beta zeolitlerin ve bunların Acros Organics firmasından temin edilen $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ ve Sigma-Aldrich firmasından temin edilen $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ ve $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ bileşikleri kullanılarak modifiye edilmiş formlarının metilasyon tepkimesi üzerine etkileri incelenmiştir. Katalitik testler belirtilen katalizörlerin iki farklı kütle kesrinde metal içeren formları üzerinde üç değişik sıcaklık ve üç değişik besleme hızında yapılmış ve ürünler tanımlanmıştır.

Pelletlenerek hazırlanan katalizörlerin ve bunların metallerle modifiye edilmiş hallerinin SEM analizleri yüklenen metallerin katalizörde homojen olarak dağıldığını ortaya koymaktadır. Nokta haritalama analizleri ise bütün katalizörlerin beklenen elementlerden oluştuğunu göstermektedir.

Metal yüklemesi yapılmamış MCM-41 zeolit ve iki farklı kütle kesrinde Fe, Ni ve Pd metalleri yüklenmiş MCM-41 zeolit katalizörler üzerinde 2-MN'in metilasyonu çalışılmış ve % 2-MN dönüşümü, % 2,6-DMN verimi, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ve % 2,6-DMN seçimliliği incelenmiştir. 2-MN dönüşümü sıcaklık artışı ile artmış boşluk hızının artışı ile azalmıştır. MCM-41 kullanılarak hazırlanan katalizörler arasındaki % 2-MN dönüşüm sıralaması; 10FEMCM41 > 10NIMCM41 > 5FEMCM41 = 03PDMCM41 > 5NIMCM41 > MCM41 > 01PDMCM41 şeklinde olmuştur. 10FEMCM41 ile ulaşılan en yüksek kütlece % 2-MN dönüşümü % 58'dir. % 2,6-DMN verimi genellikle sıcaklık artışıyla artmış boşluk hızı artışıyla ise azalmıştır. % 2,6-DMN verimi bakımından katalizörler; 10FEMCM41 > 5FEMCM41 > 10NIMCM41 >

MCM41 > 5NIMCM41 > 01PDMCM41 = 03PDMCM41 olarak sıralanmıştır. 10FEMCM41 ile elde edilen en yüksek % 2,6-DMN verimi % 2.04'tür. 2,6-DMN/2,7-DMN oranı için sıcaklık artışı ve azalışı ve boşluk hızı artışı ve azalışıyla bir genelleme yapılamamaktadır. 2,6-DMN/2,7-DMN oranları katalizörler için 5NIMCM41 > 03PDMCM41 > 5FEMCM41 > MCM41 > 10FEMCM41 > 01PDMCM41 > 10NIMCM41 şeklindedir. 5NIMCM41 ile ulaşılan en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1.95'tir. % 2,6-DMN seçimliliği genellikle sıcaklık artışıyla artmış boşluk hızı artışıyla ise azalmıştır. Katalizörler ile elde edilen en yüksek % 2,6-DMN seçimliliği büyüklükleri; 5FEMCM41 > 10FEMCM41 > MCM41 > 5NIMCM41 > 10NIMCM41 > 03PDMCM41 > 01PDMCM41'dir. 5FEMCM41 ile hesaplanan en yüksek % 2,6-DMN seçimliliği % 9.12'dir.

Metal yüklemesi yapılmamış ZSM-5 ve iki ayrı kütle kesrinde Fe, Ni ve Pd metalleri yüklenmiş ZSM-5 katalizörler üzerinde 2-MN'in metilasyonu çalışılmış ve % 2-MN dönüşümü, % 2,6-DMN verimi, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ve % 2,6-DMN seçimliliği incelenmiştir. 2-MN dönüşümü sıcaklık artışı ile artmış boşluk hızının artışı ile azalmıştır. ZSM-5 kullanılarak hazırlanan katalizörler arasındaki % 2-MN dönüşüm sıralaması; 10FEZSM5 > 10NIZSM5 > 5FEZSM5 > 03PDZSM5 > 5NIZSM5 > ZSM5 > 01PDZSM5 şeklinde olmuştur. 10FEZSM5 kullanılarak elde edilen en yüksek % 2-MN dönüşümü % 61'dir. % 2,6-DMN verimi genellikle sıcaklık artışıyla artmış boşluk hızı artışıyla ise azalmıştır. % 2,6-DMN verimi bakımından katalizörler; 10FEZSM5 > 5FEZSM5 > ZSM5 > 5NIZSM5 > 10NIZSM5 > 01PDZSM5 = 03PDZSM5 olarak sıralanmıştır. 10FEZSM5 kullanılarak ulaşılan en yüksek % 2,6-DMN verimi % 2.11'dir. 2,6-DMN/2,7-DMN oranı için sıcaklık artışı ve azalışı ve boşluk hızı artışı ve azalışıyla bir genelleme yapılamamaktadır. 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sıralaması katalizörler için 03PDZSM5 > 10NIZSM5 = 10FEZSM5 > 5FEZSM5 > 01PDZSM5 > 5NIZSM5 > ZSM5 şeklindedir. 03PDZSM5 ile hesaplanan en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1.92'dir. % 2,6-DMN seçimliliği genellikle sıcaklık artışıyla artmış boşluk hızı artışıyla ise azalmıştır. Katalizörler ile elde edilen en yüksek % 2,6-DMN seçimliliği büyüklükleri; 10FEZSM5 > 5FEZSM5 > 10NIZSM5 > ZSM5 > 5NIZSM5 > 01PDZSM5 > 03PDZSM5'tir. 10FEZSM5 ile bulunan en yüksek % 2,6-DMN seçimliliği % 12.13'tür.

Metal yüklemesi yapılmamış Beta zeolit ve iki ayrı kütle kesrinde Fe, Ni ve Pd metalleri yüklenmiş Beta zeolit katalizörler üzerinde 2-MN'in metilasyonu çalışılmış ve % 2-MN dönüşümü, % 2,6-DMN verimi, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ve % 2,6-DMN seçimliliği incelenmiştir. 2-MN dönüşümü sıcaklık artışı ile artmış boşluk hızının artışı ile azalmıştır. Beta zeolit kullanılarak hazırlanan katalizörler arasındaki % 2-MN dönüşüm sıralaması; 10FEBETA > 10NIBETA > 5FEBETA > 5NIBETA = 03PDBETA > BETA > 01PDBETA şeklindedir. 10FEBETA kullanılarak sağlanan en yüksek kütlece % 2-MN dönüşüm değeri % 59'dur. % 2,6-DMN verimi genellikle sıcaklık artışıyla artmış boşluk hızı artışıyla ise azalmıştır. % 2,6-DMN verimi bakımından katalizörler; 10FEBETA > 5FEBETA > 5NIBETA > 10NIBETA > BETA = 03PDBETA > 01PDBETA olarak sıralanmıştır. 10FEBETA ile ulaşılan en yüksek % 2,6-DMN verimi % 2'dir. 2,6-DMN/2,7-DMN oranı için sıcaklık artışı ve azalışı ve boşluk hızı artışı ve azalışıyla bir genelleme yapılamamaktadır. 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sıralaması katalizörler için 5NIBETA > 10NIBETA > BETA > 10FEBETA > 5FEBETA > 01PDBETA > 03PDBETA şeklindedir. 5NIBETA ile hesaplanan en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 2.07'dir. % 2,6-DMN seçimliliği genellikle sıcaklık artışıyla artmış boşluk hızı artışıyla ise azalmıştır. Katalizörler ile elde edilen en yüksek % 2,6-DMN seçimliliği büyüklükleri; 10FEBETA > 5FEBETA > 10NIBETA > BETA > 5NIBETA > 03PDBETA > 01PDBETA sırasındadır. 10FEBETA ile ulaşılan en yüksek % 2,6-DMN seçimliliği % 11.01'dir.

Test edilen bütün katalizörler arasında kütlece % 2-MN dönüşümü en fazla 10FEZSM5 ile sağlanmıştır. % 61 kütlece dönüşümün sağlandığı deney 450°C sıcaklıkta ve WHSV1 boşluk hızında yapılmıştır. % 2,6-DMN verimi en fazla % 2.11 ile yine 10FEZSM5'ten 450°C sıcaklıkta ve WHSV1 boşluk hızında alınmıştır. 2,6-DMN/2,7-DMN oranında ise 2.07 oranı elde edilen 5NIBETA en yüksek oranı vermiştir. Bu oran 450°C sıcaklıkta ve WHSV1 boşluk hızında yapılan deneyde elde edilmiştir. % 2,6-DMN seçimliliğinde 10FEZSM5 ile 450°C sıcaklıkta ve WHSV1 boşluk hızında bulunan % 12.13 en yüksek seçimlilik olmuştur.

Son olarak katalizör koklaşma oranlarına bakıldığında ise MCM-41 temelli katalizörler arasında % 16.80 koklaşma oranı hesaplanan 5NIMCM41'de en düşük koklaşma

meydana gelmiştir. Bu koklaşma oranı yalnızca MCM-41 temelli katalizörler arasında değil bütün katalizörler için de en düşük orandır. Bu sonuçtan test edilen katalizörler arasında 5NIMCM41'in en uzun süre aktivitesini sürdürdüğü sonucuna varılmaktadır. MCM-41 temelli katalizörler arasında 10FEMCM41'de meydana gelen % 23.09 koklaşma oranı en yüksek % koklaşmadır. Bu değer aynı zamanda bütün katalizörde meydana gelen en yüksek koklaşmadır. Bu sonuçtan 10FEMCM41'in kullanılan katalizörler arasında en fazla deaktive olan katalizör olduğu anlaşılmaktadır. ZSM-5 temelli katalizörler arasında en az koklaşmanın olduğu katalizör % 19.34 ile 10FEZSM5'tir. En fazla koklaşma ise % 22.03 ile 5FEZSM5'te olmuştur. Beta zeolit temelli katalizörler arasında % 18.04 koklaşmanın olduğu 5FEBETA en az % 21.97 koklaşmanın olduğu 10NIBETA ise en fazla koklaşmanın olduğu katalizör olmuştur.

5.2 Öneriler

Deneysel çalışmalar ele alındığında zeolit katalizörlere metal yüklemesi yapıldığında genel olarak 2-MN dönüşümünün, 2,6-DMN veriminin ve 2,6-DMN seçimliliğinin arttığı ancak bu artışın istenilen düzeyde olmadığı anlaşılmıştır. Bu değerlerin artırılması için diğer gözenek boyutu ve kafes yapısına sahip zeolit katalizörlerin denenmesi, bu katalizörlere değişik metaller yüklenmesi, metallerin daha yüksek oranda yüklenmesi, katalizörlerin asitliklerinin değiştirilmesi ve dealüminasyon işleminden geçirilmeleri önerilmektedir.

Ayrıca katalizör özelliklerinde değişiklik yapmanın yanında deney koşullarında da değişiklik yapılması önerilmektedir. Deney koşulları olarak besleme hızının bu tez çalışmasında yapılanlardan daha az ve tepkime sıcaklığının ise daha yüksek olması tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

Ackley, M.W., Rege, S.U. and Saxena, H. 2003. Application of Natural Zeolites in the Purification and Separation of Gases. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 25-42.

Alothman, Z.A. 2012. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. Materials, 5, 2874-2902.

Alp, E. 2005. Aromatik Bileşiklerin Zeolit Katalizörler Üzerinde Transalkilasyonu ve Disproporsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 155, Ankara.

Anonim. 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu. DPT yayını, 75 s., Ankara.

Anonim. 2016. Web Sitesi: https://www.mta.gov.tr (https://www.mta.gov.tr/v2.0/birimler/redaksiyon/ekonomi-bultenleri) Erişim Tarihi: 03.10.2016.

Anunziata, O. A., Beltramone, A. R. and Cussa, J. 2004. Studies of Vitamin K3 Synthesis Over Ti-containing Mesoporous Material. Applied Catalysis A: General, 270, 77-85.

Auerbach, S. M., Carrado, K. A. and Dutta, P. K. 2003. Handbook of Zeolite Science and Technology. CRC Press, 1204, New York.

Baerlocher, C., McCusker, L. B. and Olson, D. H. 2007. Atlas of Zeolite Framework Types. Structure Commision of the International Zeolite Association, 398, Amsterdam.

Bekkum, H. V., Jansen, J. C., Flanigen, E. M. and Jacobs, P. A. 1991. Inroduction to Zeolite Science and Practice. Elsevier, 1078, Amsterdam.

Bilgin, A. 2003. Sulardaki Siyanürün Klinoptilolit Adsorpsiyonuyla Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, 168, Ankara.

Chen, P. and Kotek, R. 2008. Advences in the Production of Poly(ethylene naphthalate) Fibers. Polymer Reviews, 48, 392-421.

Corbin, D. R., Keane, M., Abrams, L., Farlee, R. D., Bierstedt, P. E. and Bein, T. 1990. Designing Zeolite Catalysts for Shape-selective Reactions: Chemical Modification of Surfaces for Improved Selectivity to Dimethylamine in Synthesis from Methanol and Ammonia. Journal of Catalysis, 124, 268-280.

Çulfaz, P. Z. 2005. Synthesis of MFI Type Zeolite in a Continuous System. Master Thesis. METU, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Major Field of Chemical Engineering, 124, Ankara.

Fogler, H. S. 2006. Elements of Chemical Reaction Engineering. Prentice Hall, 1120, USA.

Guang, W., Wei, W., Lin-fei, X. and Dan, L. 2011. Selective Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene by Transalkylation in the Presence of Acid Ionic Liquids [$C_n$mim]Cl-$AlCl_3$. Chem. Res. Chinese Universities, 27(6), 1010-1013.

Guthrie, C. P. 2012. Behaviour of Mesoporous Silica (MCM-41) Supported Catalysts in Degradation Reactions. Doctoral Thesis. University of Waterloo, Earth Sciences, 212, Ontario.

Güleç, F. 2015. Metal Yüklü MCM-41 ve Beta Zeolit Katalizörler Kullanılarak 2-Metilnaftalinden Dimetilnaftalinlerin Sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 172, Ankara.

Gülen, J., Zorbay, F. ve Arslan, S. 2012. Zeolitler ve Kullanım Alanları. Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi/ Karaelmas Science and Engineering Journal, 2(1), 63-68.

Jin, L., Fang, Y. and Hu, H. 2006. Selective Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene by Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol on Zr/(Al)ZSM-5. Catalysis Communications, 7, 255-259.

Jin, L., Zhou, X., Hu, H. and Ma, B. 2008. Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by Methylation of 2-methylnaphthalene on Mesoporous ZSM-5 by Desilication. Catalysis Communications, 10, 336-340.

Kaduk, J. A. and Faber, J. 1995. Crystal Structure of Zeolite Y as a Function of Ion Exchange. The Rigaku Journal, 12(2), 14-34.

Lechat, C., Bunsell, A. R. and Davies, P. 2011. Tensile and Creep Behaviour of Polyethylene Terephthalate and Polyethylene Naphthalate Fibres. Journal of Materials Science, 46(2), 528-533.

Li, C., Li, L., Wu, W., Wang, D., Tokratev, A. V., Kikhtyanin, O. V. and Echevskii, G. V. 2011. Highly Selective Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene Over Alkaline Treated ZSM-12 Zeolite. Procedia Engineering, 18, 200-205.

Liang, Z., Xinwen, G., Min, L., Xiangsheng, W. and Chunshan, S. 2010. Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol over NH_4F and Pt Modified HZSM-5 Catalysts. Chinese Journal of Chemical Engineering, 18(5), 742-749.

Lillwitz, L. D. 2001. Production of Dimethly-2,6-naphthalenedicarboxylate: Precursor to Polyethylene Naphthalate. Applied Catalysis A: General, 221, 337-358.

Masoudian, S. K., Sadighi, S. and Abbasi, A. 2013. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 8(1), 54-60.

Matsuda, T., Yogo, K., Nagaura, T. and Kikuchi, E. 1990. Disproportionation of Methylnaphthalenes over Zeolite Catalysts. Sekiyu Gakkaishi, 33(4), 214-220.

Millini, R., Frigerio F., Bellussi, G., Pazzuconi G., Perego, C., Pollesel, P. and Romano, U. 2003. A Priori Selection of Shape-selective Zeolite Catalysts for the Synthesis of 2,6-Dimethlynaphthalene. Journal of Catalysis, 217, 298-309.

Niftaliyeva, A. 2015. Y Zeolit Üzerinde Dimetilnaftalinlerin Üretimine Metal Yüklemenin ve Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 153, Ankara.

Park, J. N., Wang, J., Lee, C. W. and Park, S. E. 2002. Methylation of Naphthalene with Methanol over Beta, Mordernite, ZSM-12 and MCM-22 Zeolite Catalysts. Bull. Korean Chem. Soc., 23(7), 1011-1013.

Perego, C. and Villa, P. 1997. Catalyst Preparation Methods. Catalysis Today, 34, 281-305.

Perry, J. H. and Green, D. 1984. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Ed. McGraw-Hill, New York.

Pu, S. B. and Inui, T. 1996. Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by Methylation of Methylnaphthalene on Various Medium and Large-pore Zeolite Catalysts. Applied Catalysis A: General, 146, 305-316.

Saçak, M. 2007. Lif ve Elyaf Kimyası. Gazi Kitabevi, 271, Ankara.

Saçak, M. 2010. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, 525, Ankara.

Sherman, J. D. 1999. Synthetic Zeolites and Other Microporous Oxide Molecular Sieves. Proc. Natl. Acad. Sci., 96, 3471-3478.

Song, C., Shen, J., Reddy, K. M., Sun, L. and Lillwitz, L. D. 2007. Shape-selective Fe-MFI Catalyst for Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by Methylation with Methanol. The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, 12-17th August, Conference Publication, 1275- 1282, Beijing, P. R. China.

Şener, A. G. 2013. Zeolit Süspansiyonunun Farklı Değerlikli Katyonlara Sahip İnorganik Tuzlar ile Koagülasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, 58, Konya.

Tamer, N. H. 2006. Synthesis and Characterization of Zeolite Beta. Master Thesis. METU, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Major Field of Chemical Engineering, 80, Ankara.

Tsutsui, T., Ijichi, K., Inomata, T., Setiadi, Kojima, T. and Sato, K. 2004. Enhancement of Conversion and Selectivity by temperature-swing unsteady-state Reaction Method in Shape-selective Methylation of Methylnaphthalene with ZSM-5. Chemical Engineering Science, 59, 3993-3999.

Tüzün, C. 2006. Organik Kimya. Palme Yayıncılık, 706, Ankara.

Wang, X., Bu, X. and Feng, P. 2006. Porous Inorganic Materials, In: Encyclopedia of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, 1-21, California.

Wei, X. and Smirniotis, P. G. 2006. Development and Characterization of Mesoporosity in ZSM-12 by Desilication. Microporous and Mesoporous Materials, 97, 97-106.

Weitkamp, J. 2000. Zeolites and Catalysis. Solid State Ionics, 131, 175-188.

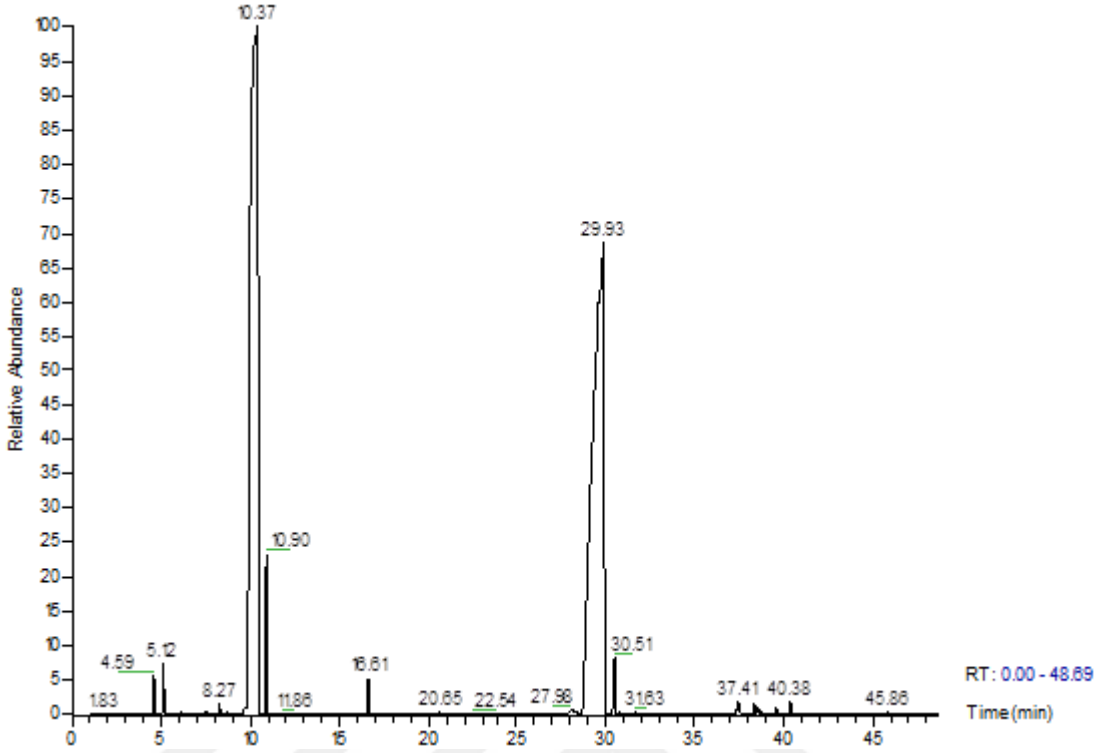
Wu, W., Wu, G. and Zhang, M. 2007. Highly selective synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene by green catalysts-N-alkyl-pyridinium halides-aluminum chloride ionic liquids. Applied Catalysis A: General, 326, 189-193.

Zhang, C., Guo, X., Song, C., Zhao, S. and Wang, X. 2010. Effects of Steam and TEOS Modification on HZSM-5 Zeolite for 2,6-Dimethylnaphthalene Synthesis by Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol. Catalysis Today, 149, 196-201.

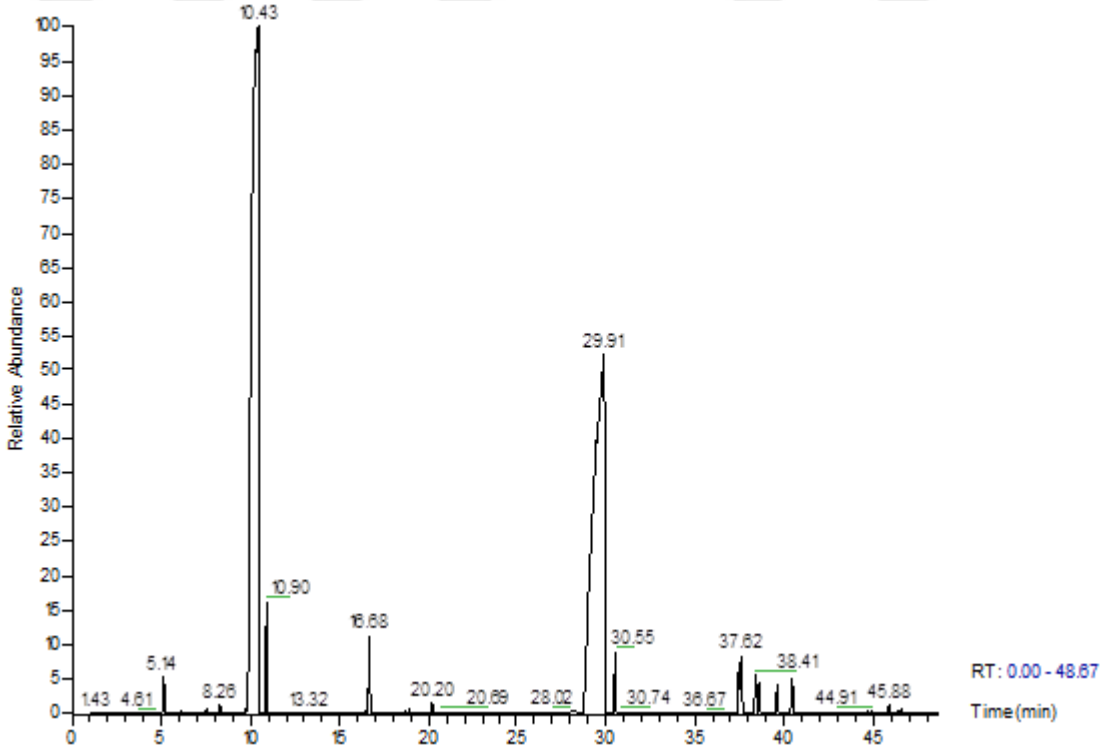
Zhang, C., Guo, X. W., Wang, Y. N., Wang, X. S. and Song, C. S. 2007. Methylation of 2-methylnaphthalene with methanol to 2,6-dimethylnaphthalene over HZSM-5 modified by NH_4F and SrO. Chinese Chemical Letters, 18, 1281-1284.

Zhang, Y., Feng, J., Lyu, Z. and Li, X. 2014. Improved Stability and Shape Selectivity of 2,6-Dimethylnaphthalene by Methylation of Naphthalene with Methanol on Modified Zeolites. Modern Research in Catalysis, 3, 19-25

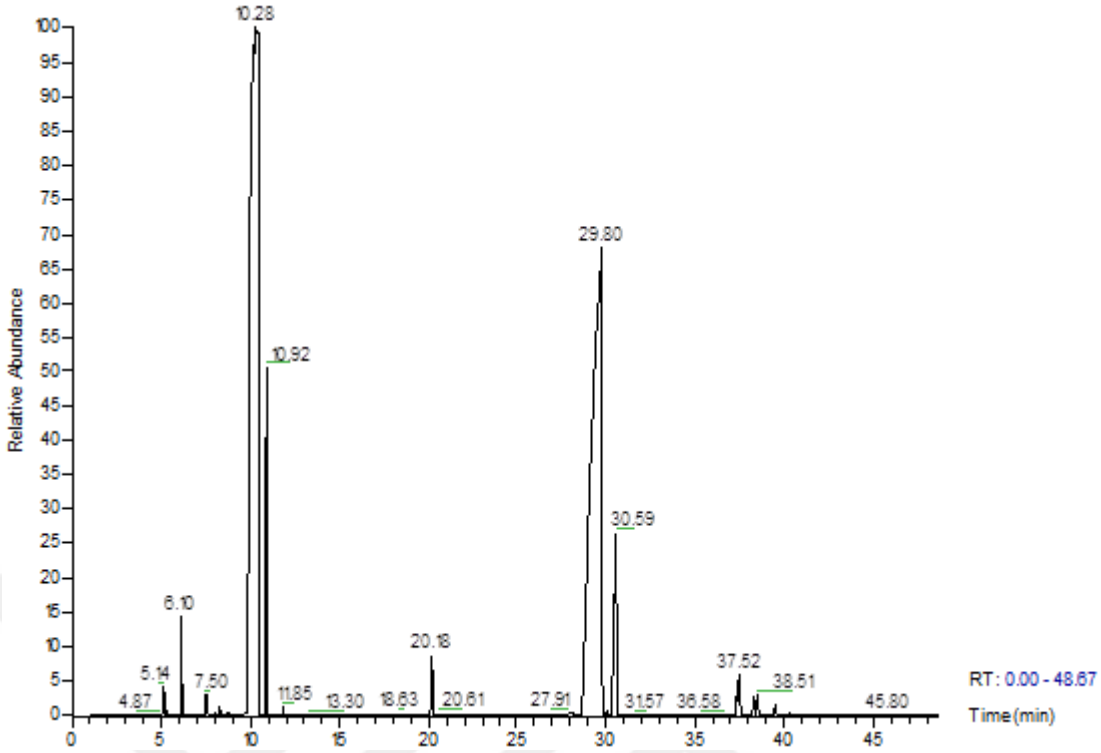
EK 1 GC-MS Pikleri



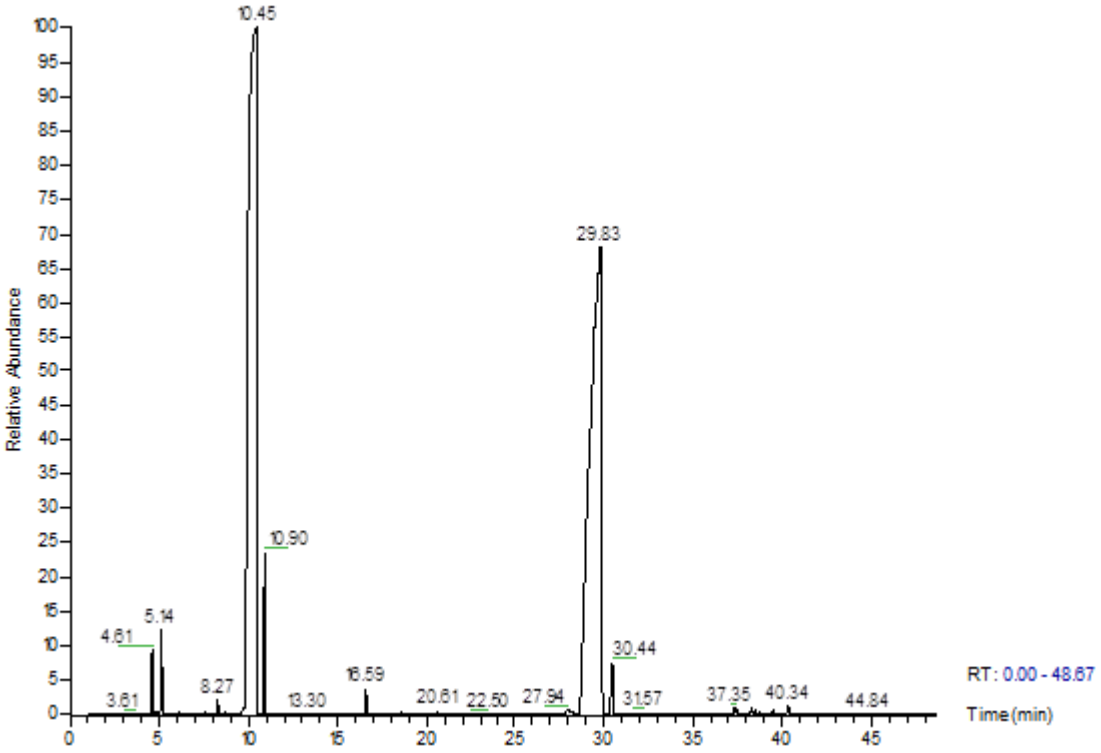
Şekil 1 MCM41 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



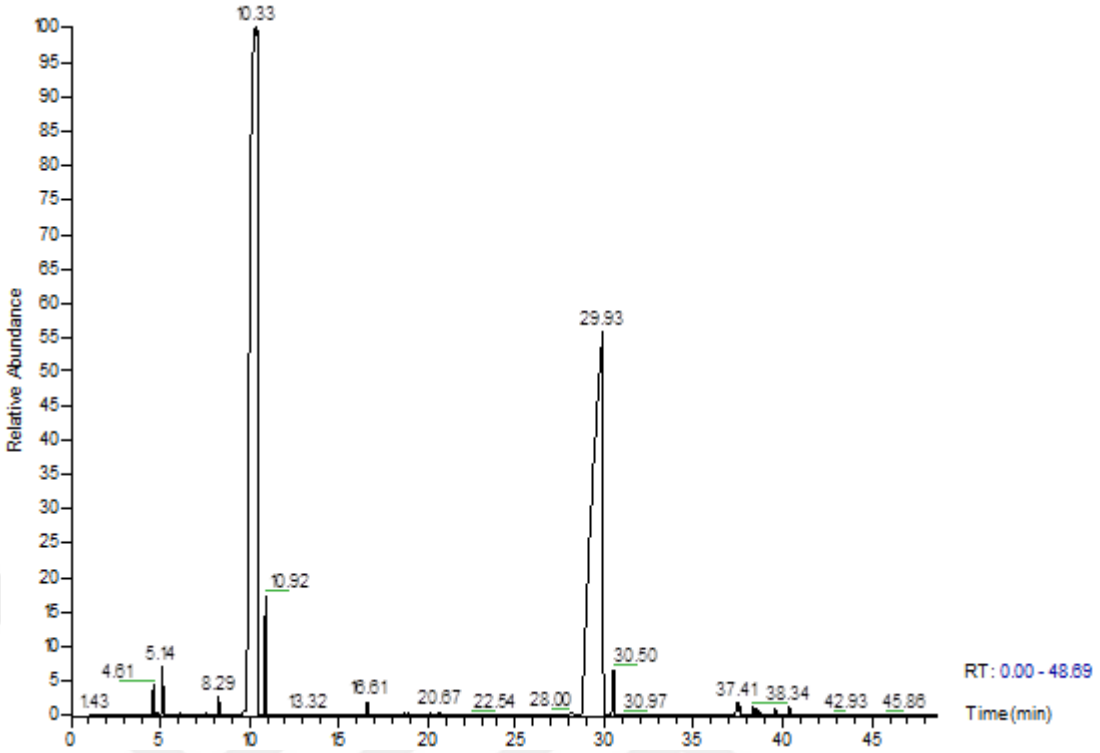
Şekil 2 MCM41 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



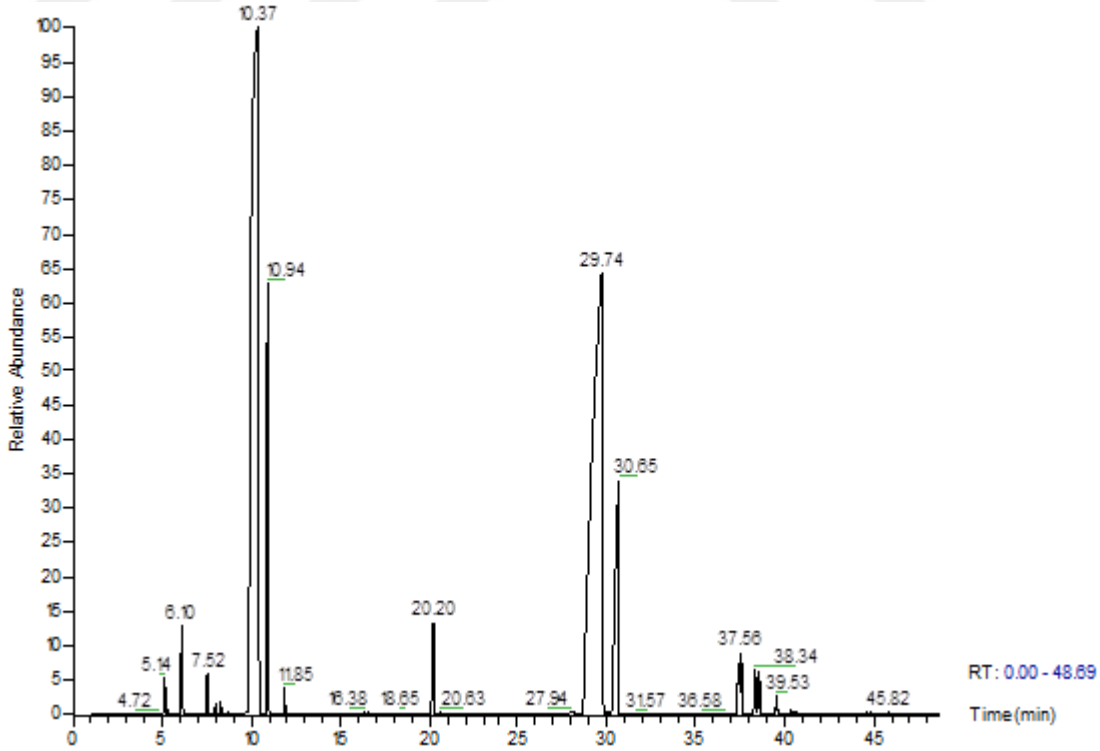
Şekil 3 MCM41 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



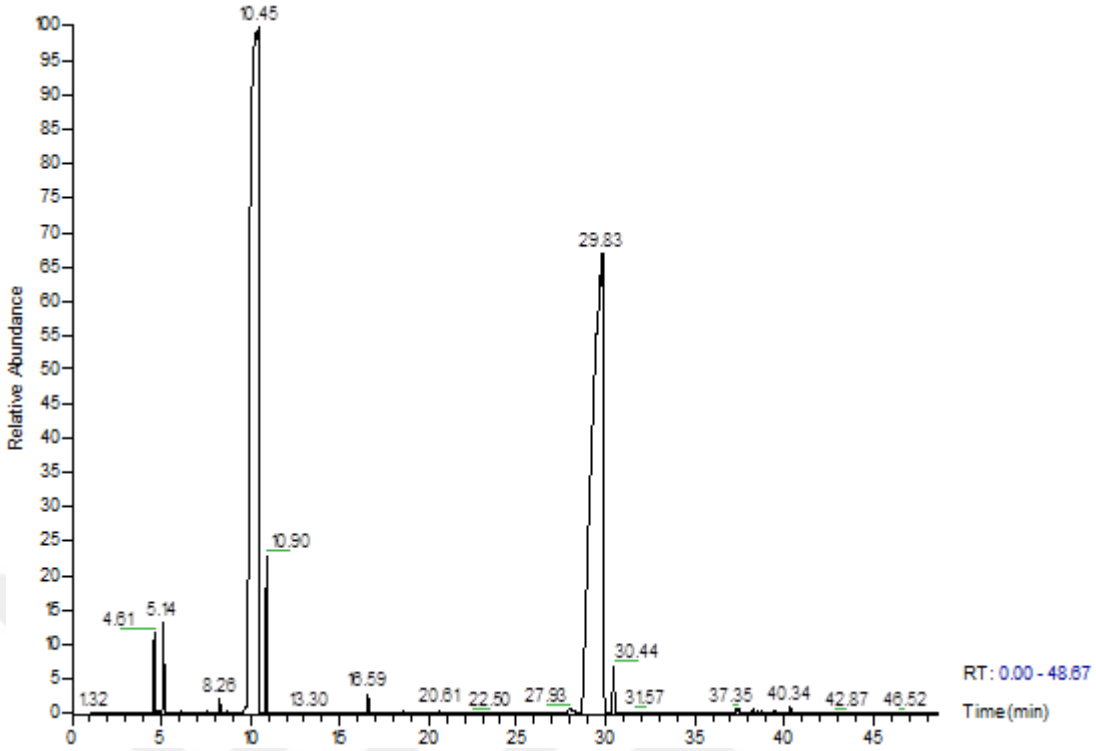
Şekil 4 5FEMCM41 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



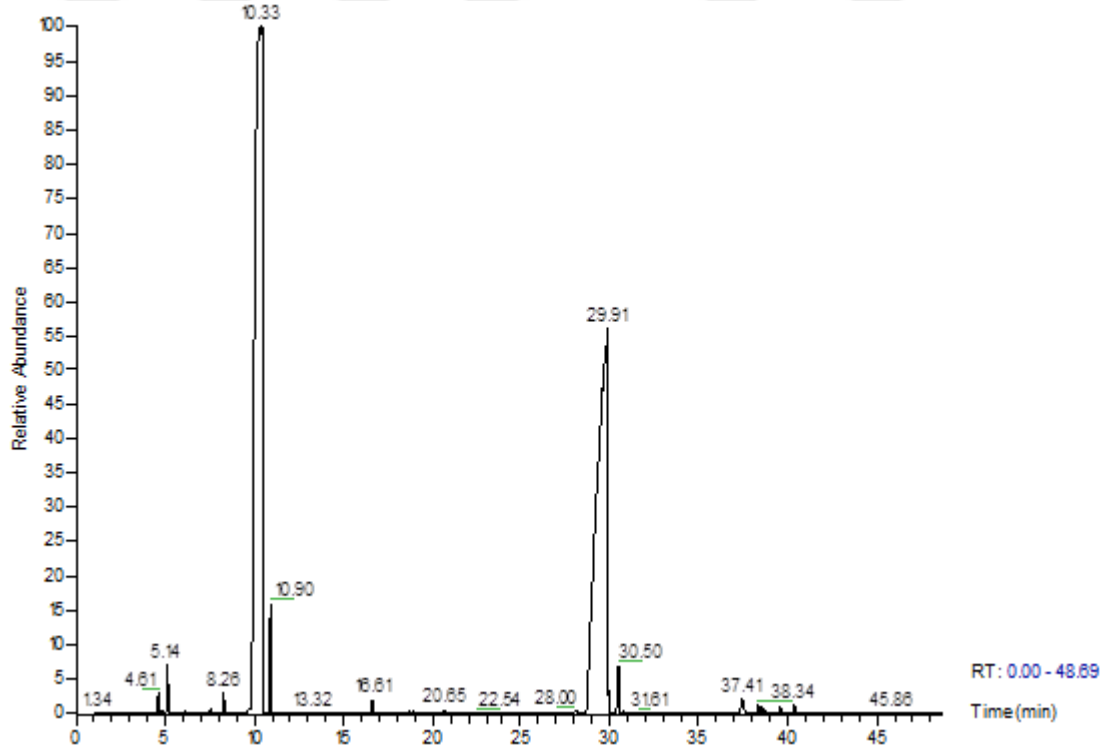
Şekil 5 5FEMCM41 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



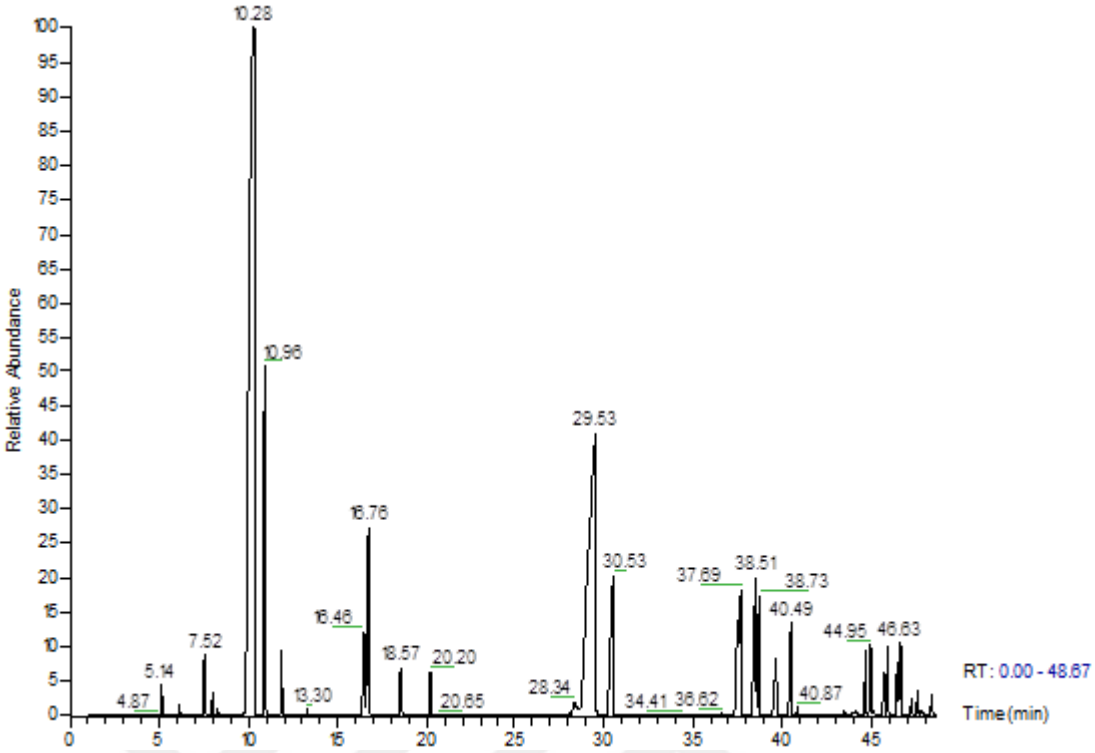
Şekil 6 5FEMCM41 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



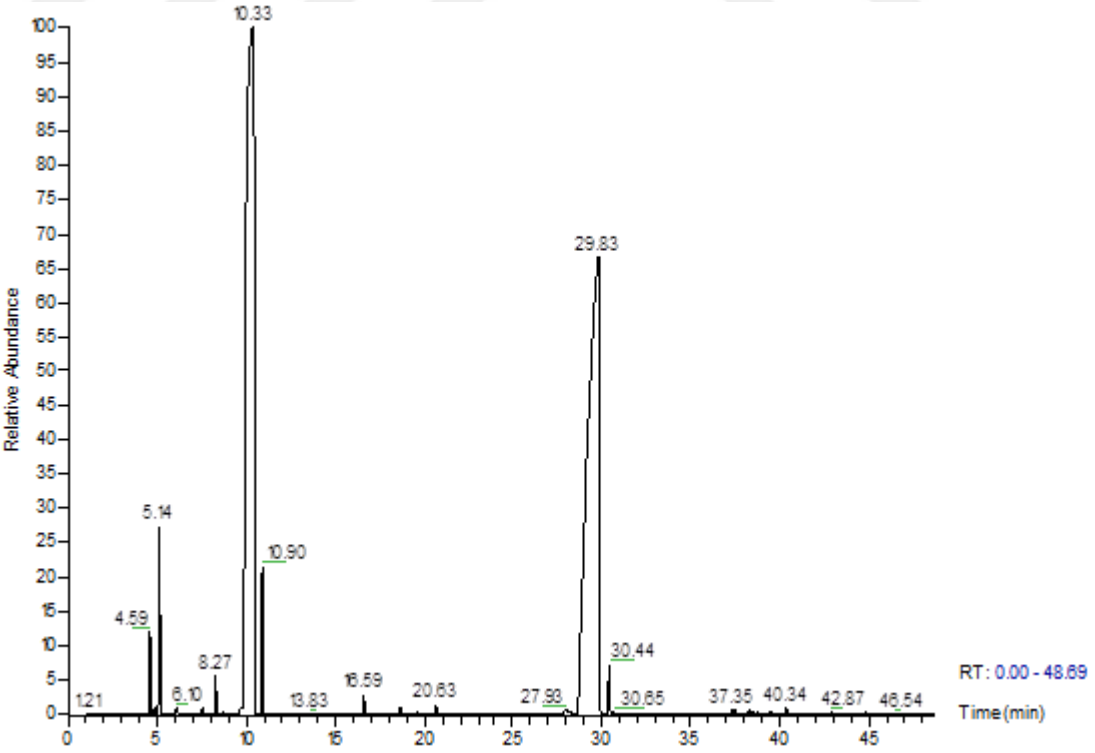
Şekil 7 10FEMCM41 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



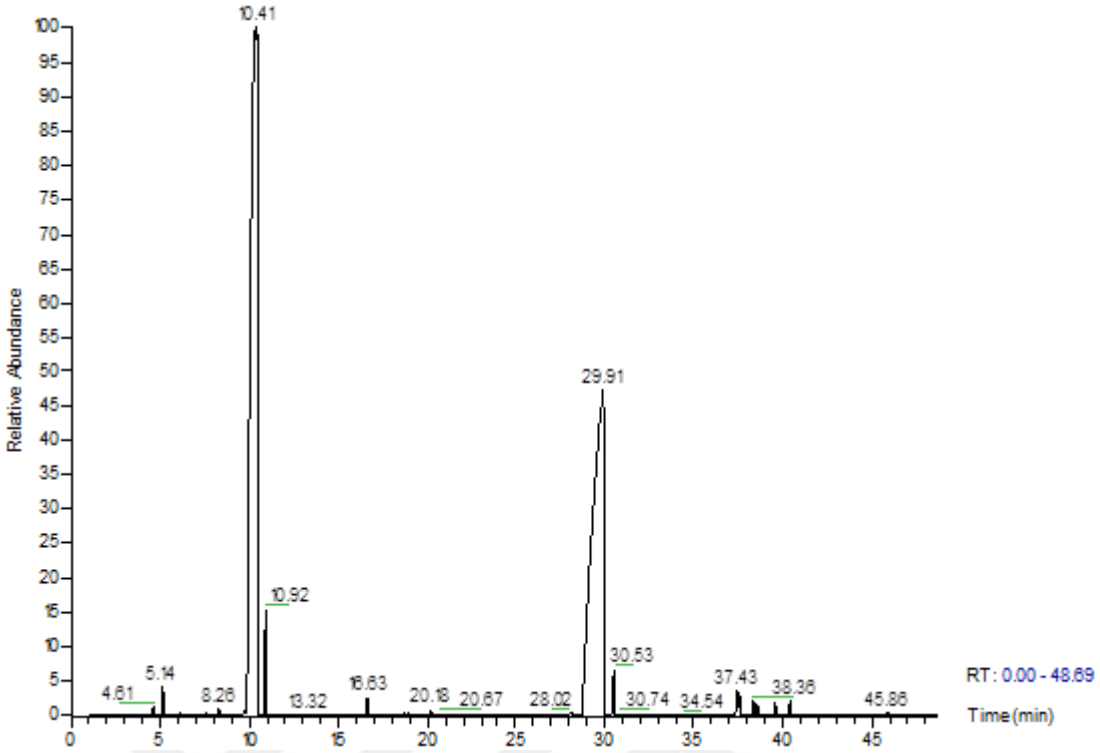
Şekil 8 10FEMCM41 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



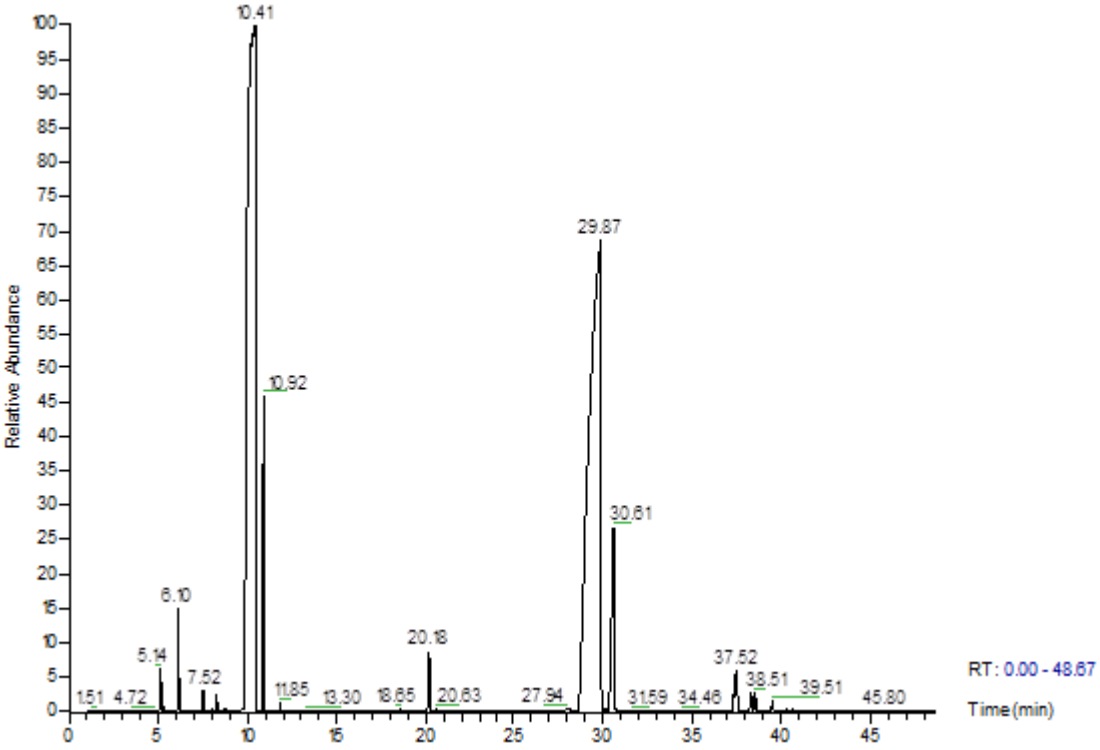
Şekil 9 10FEMCM41 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



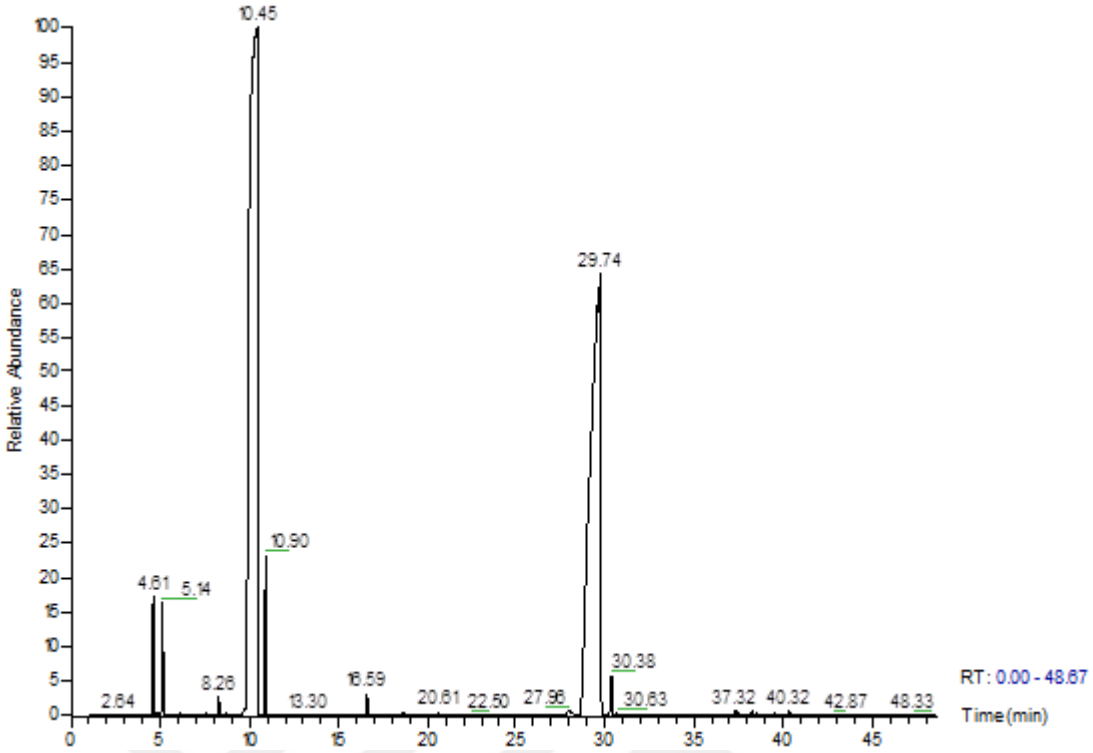
Şekil 10 5NIMCM41 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



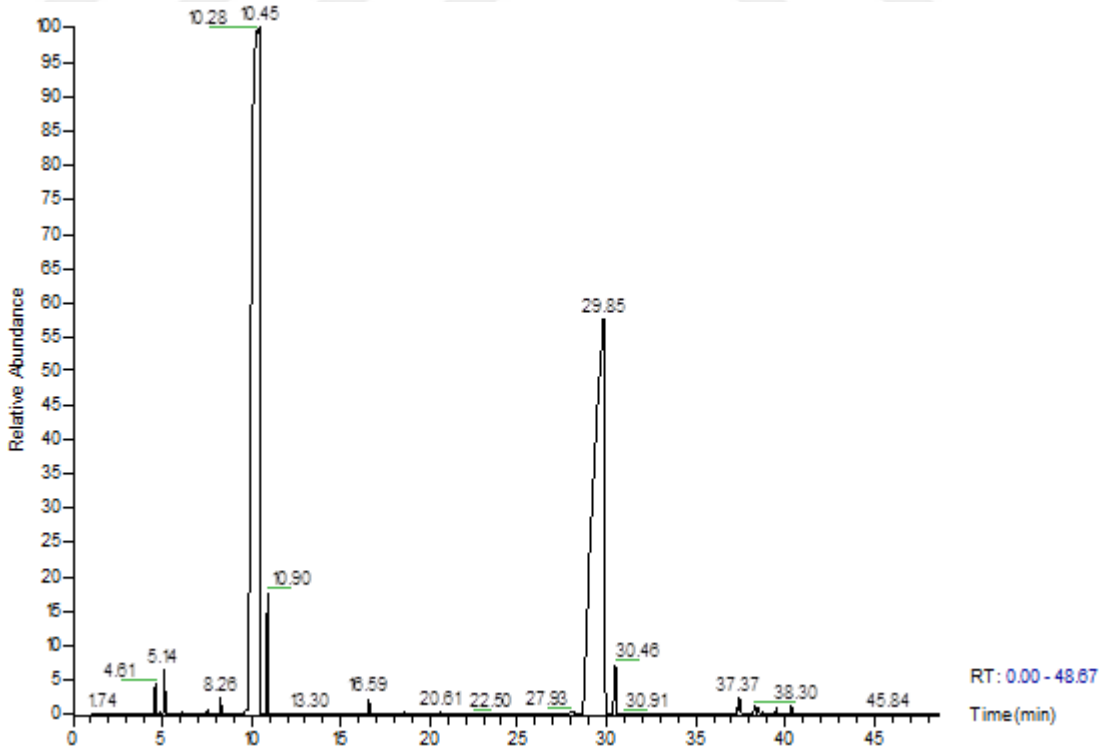
Şekil 11 5NIMCM41 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



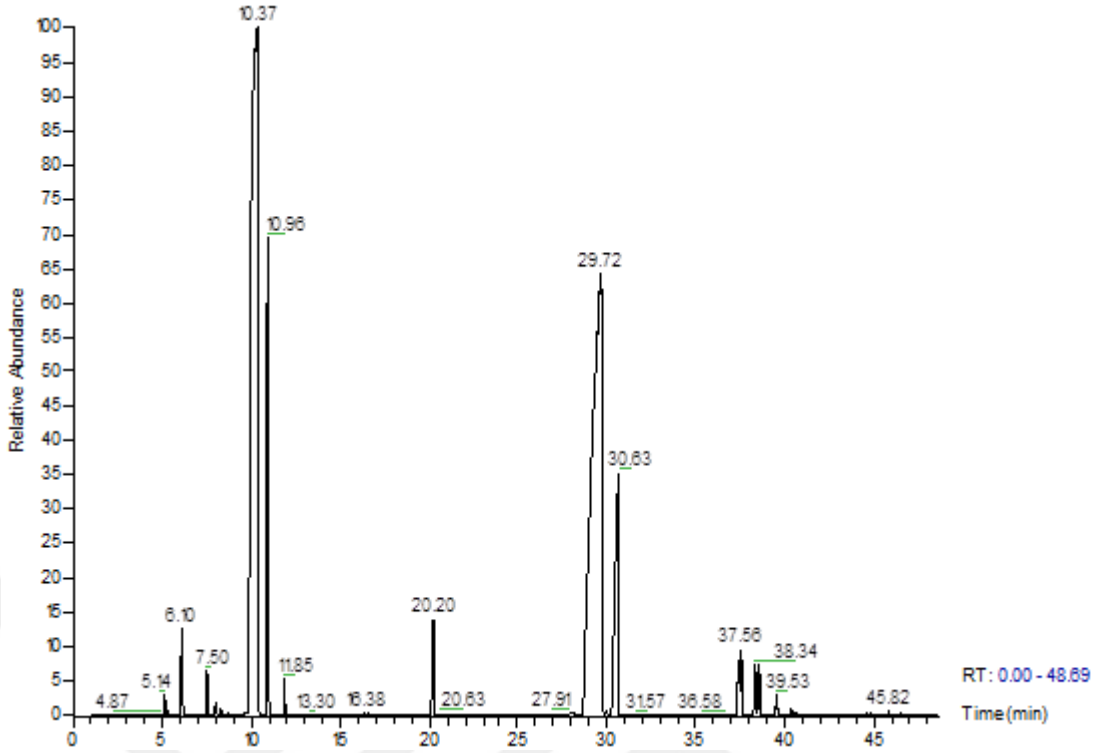
Şekil 12 5NIMCM41 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



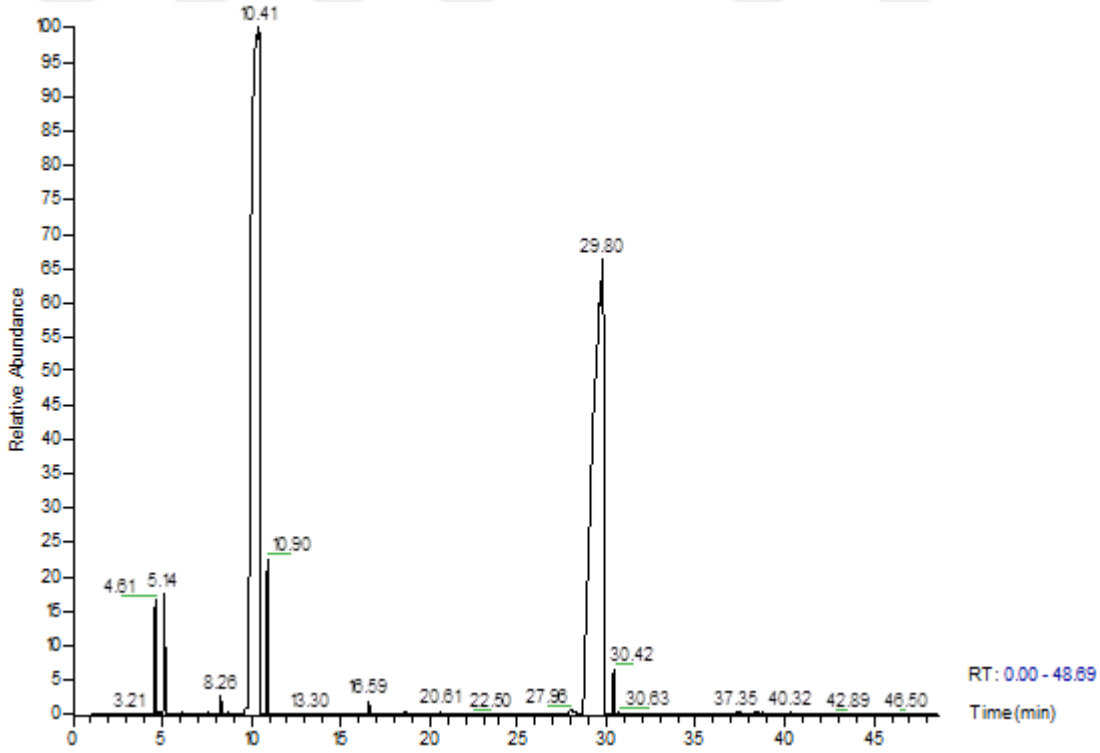
Şekil 13 10NIMCM41 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



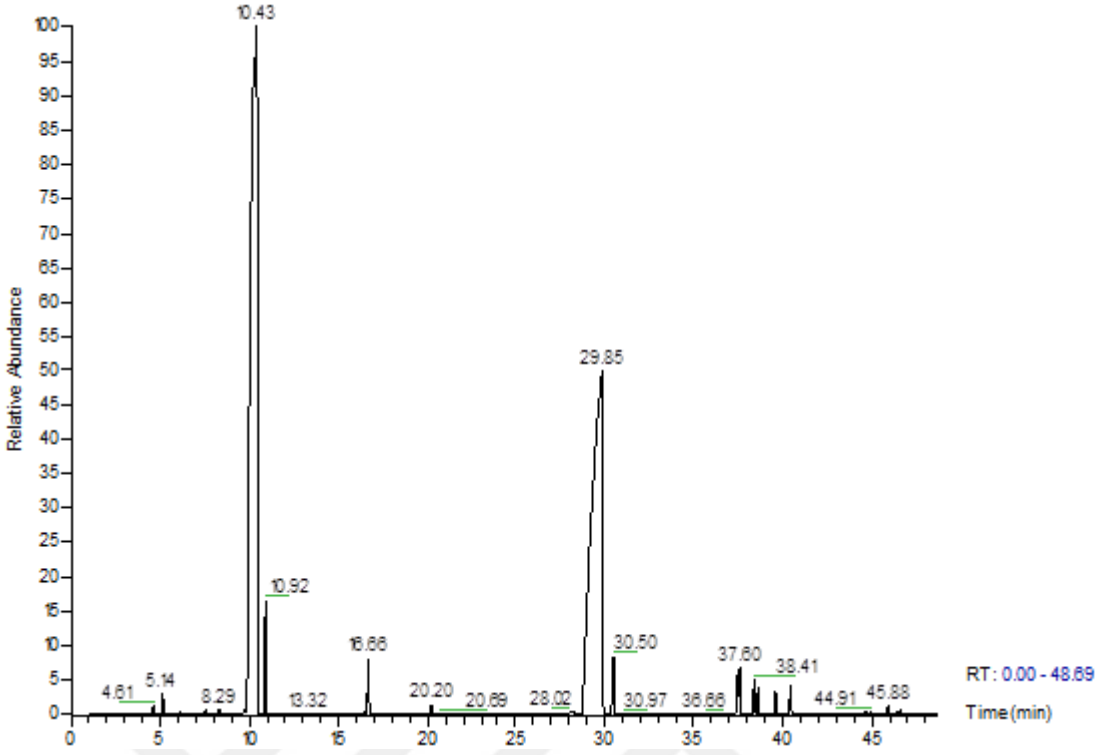
Şekil 14 10NIMCM41 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



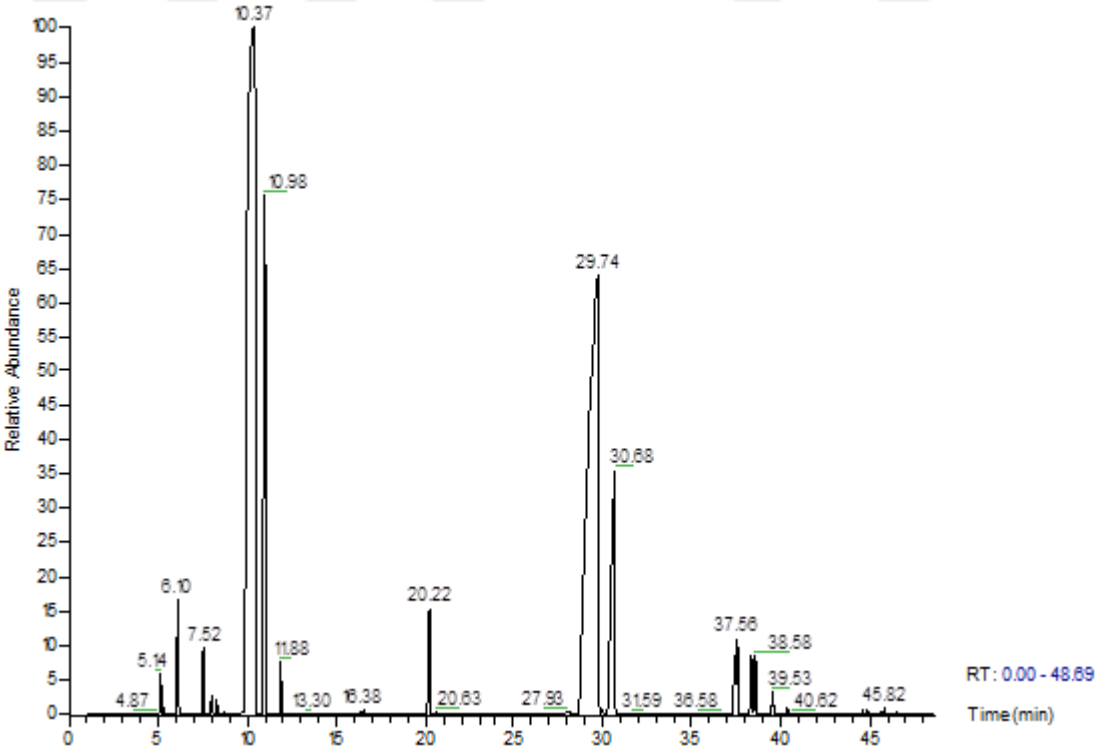
Şekil 15 10NIMCM41 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



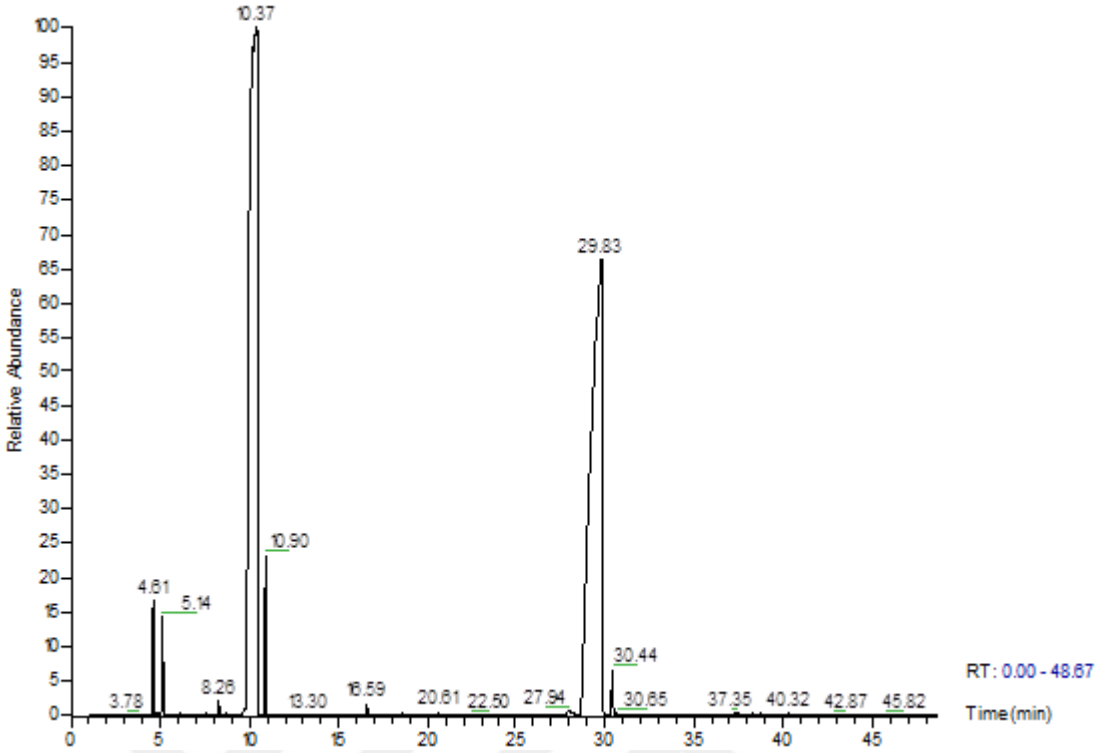
Şekil 16 01PDMCM41 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



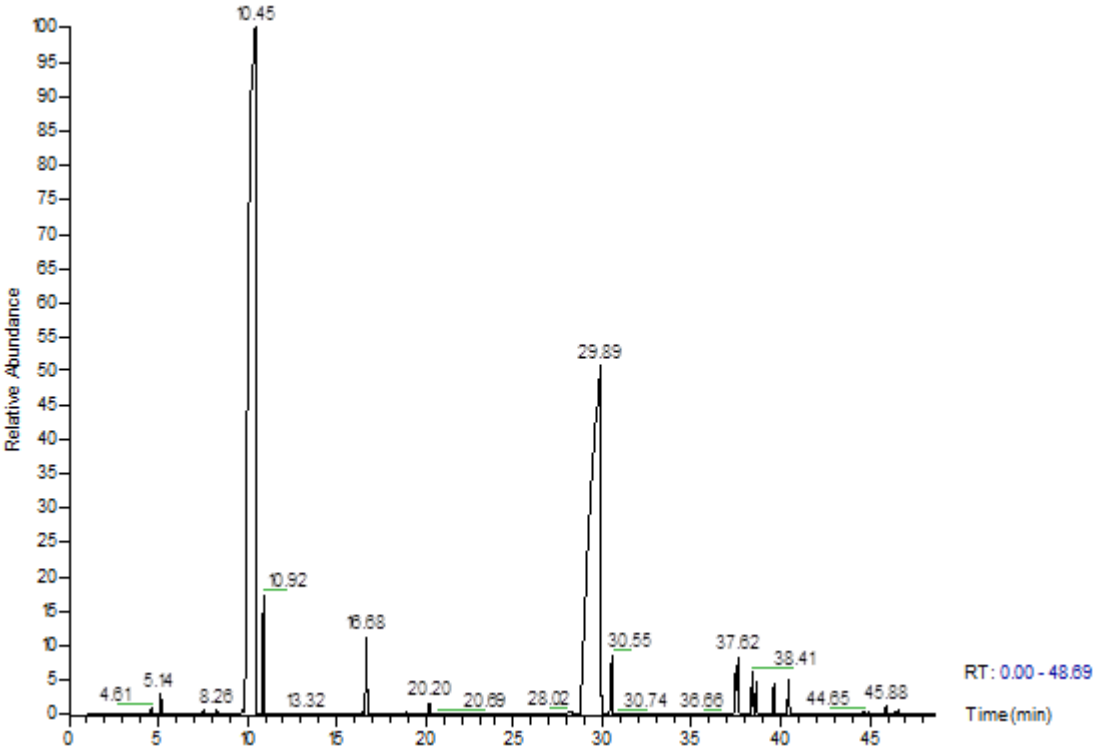
Şekil 17 01PDMCM41 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



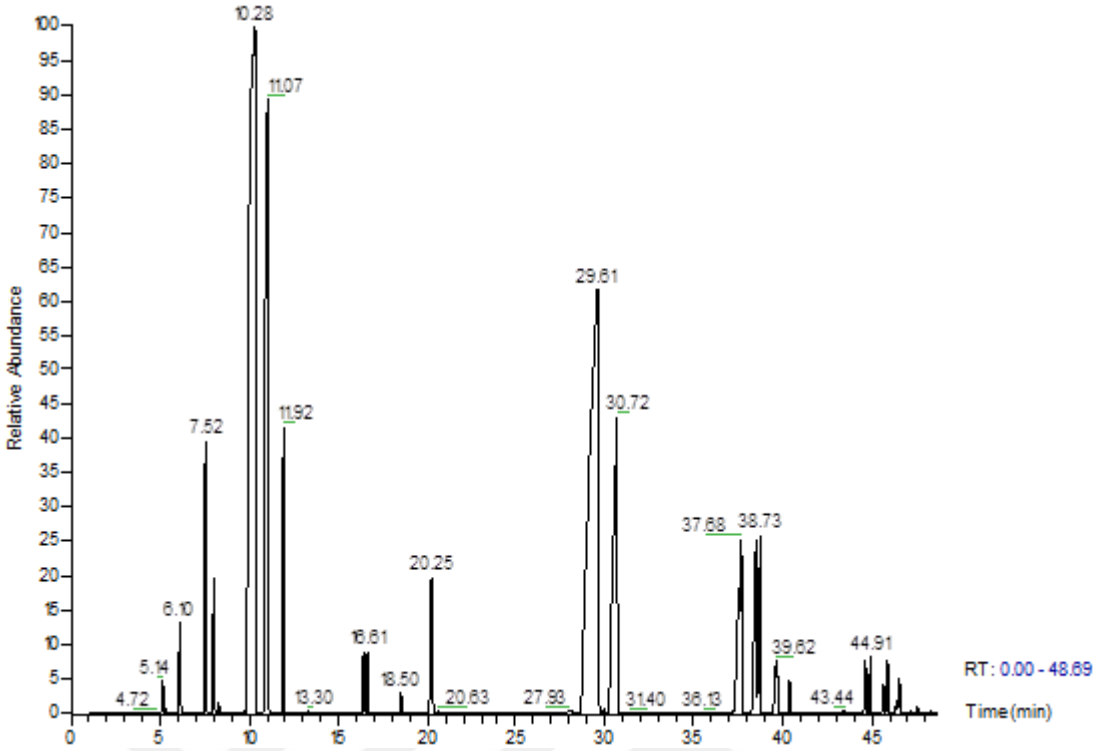
Şekil 18 01PDMCM41 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



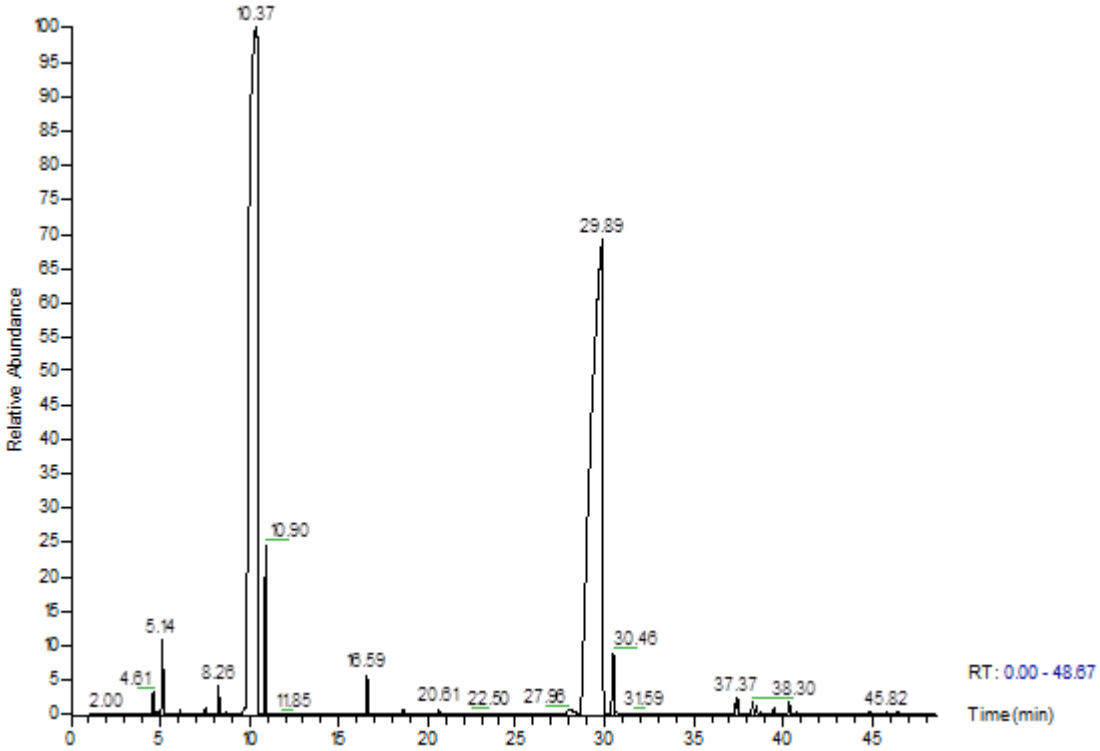
Şekil 19 03PDMCM41 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



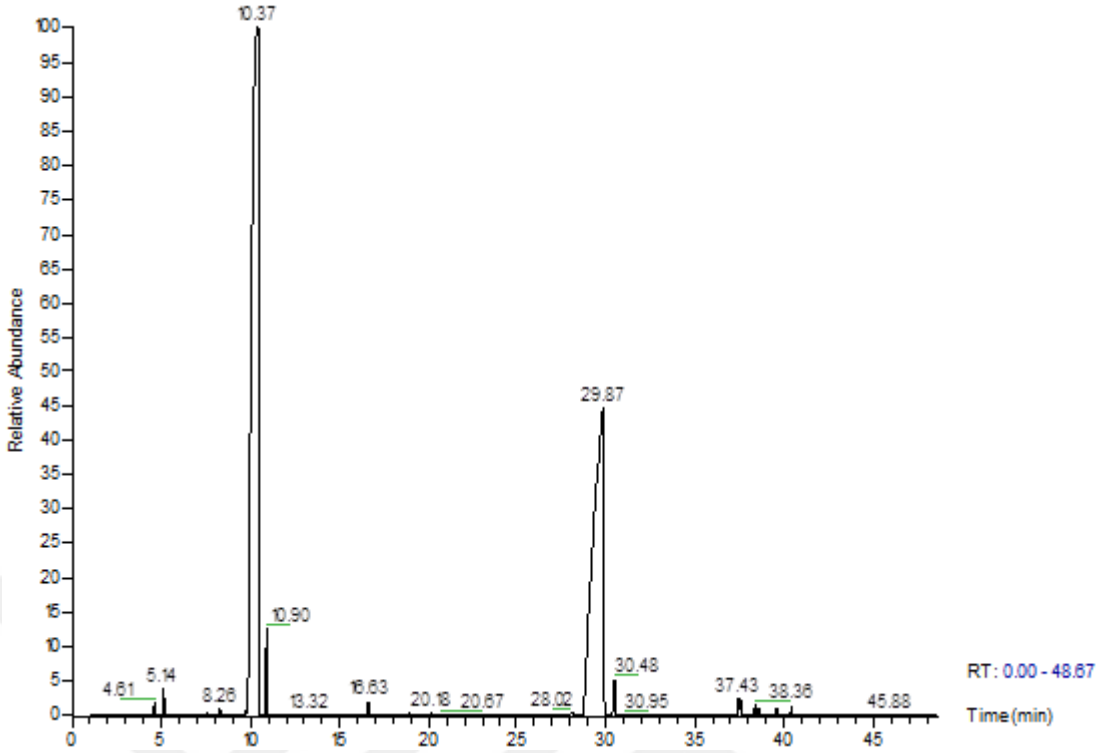
Şekil 20 03PDMCM41 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



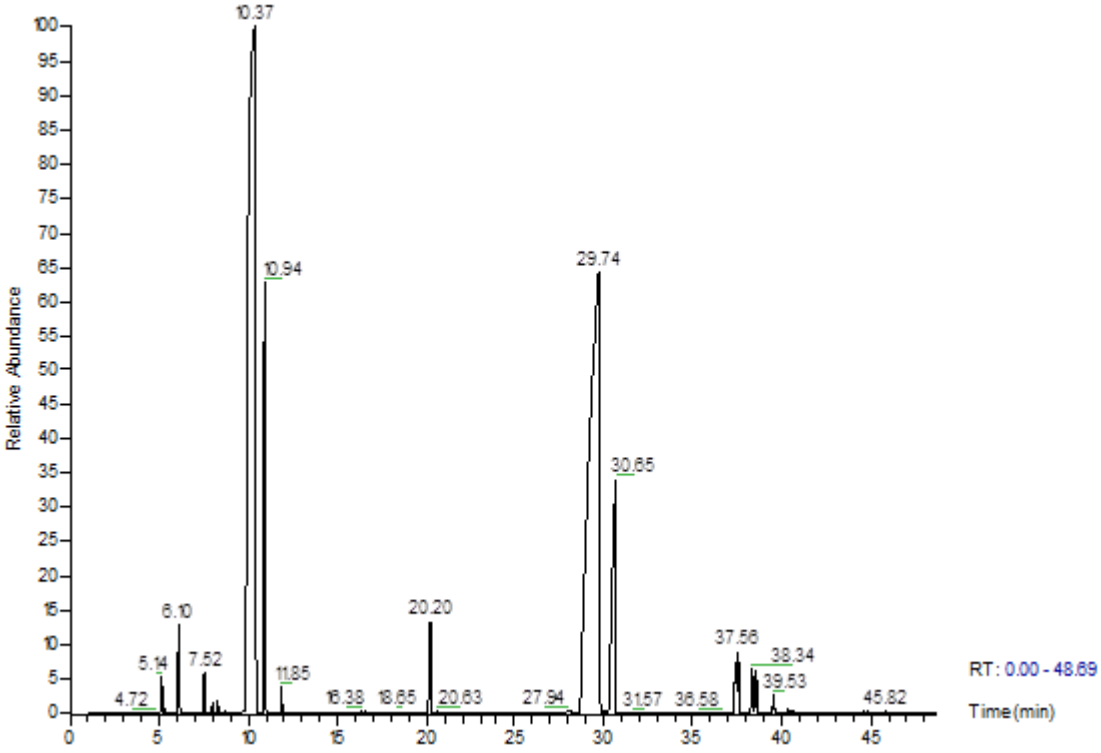
Şekil 21 03PDMCM41 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



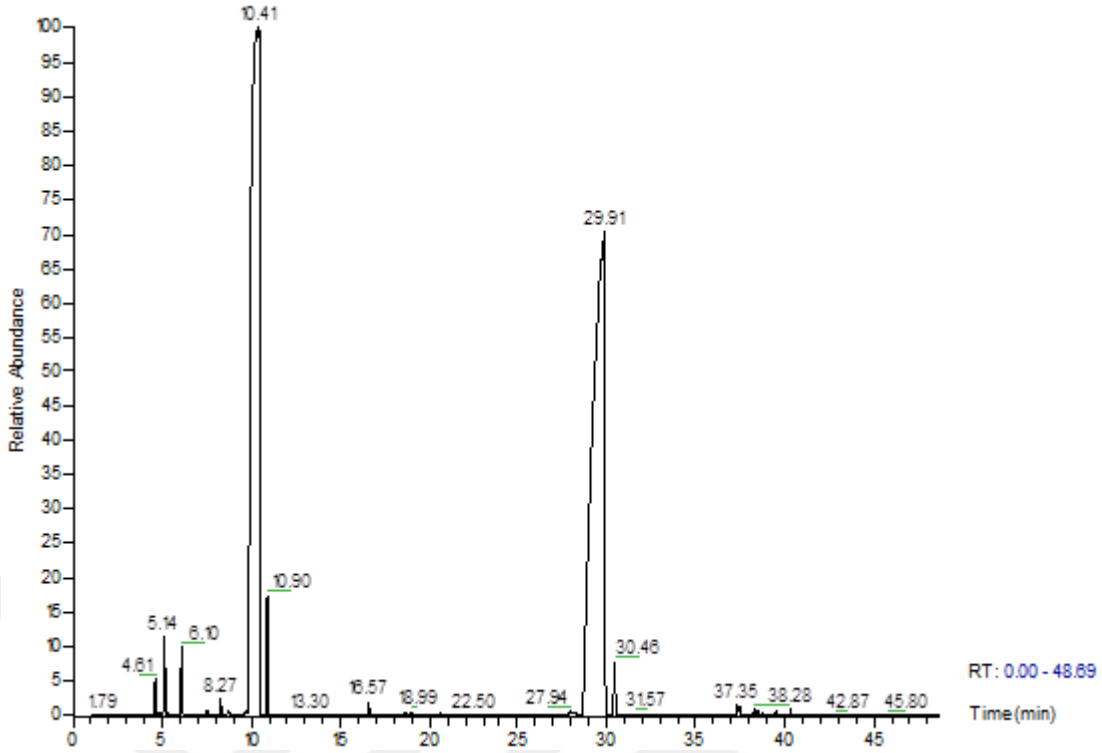
Şekil 22 ZSM5 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



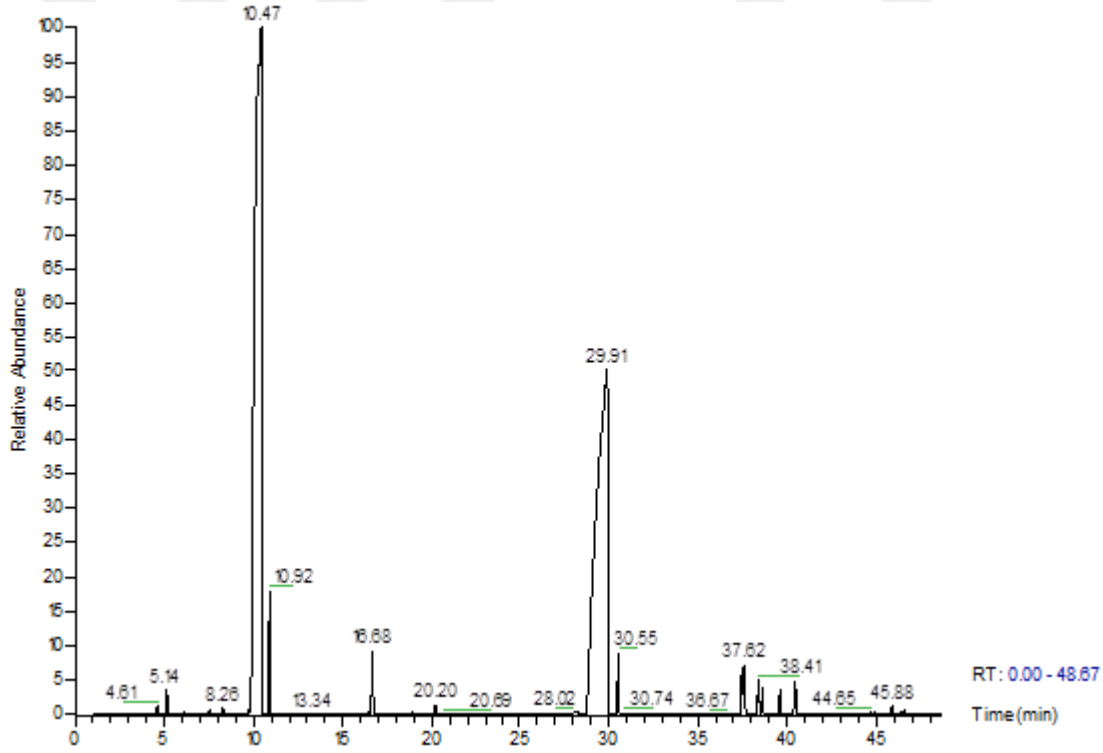
Şekil 23 ZSM5 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



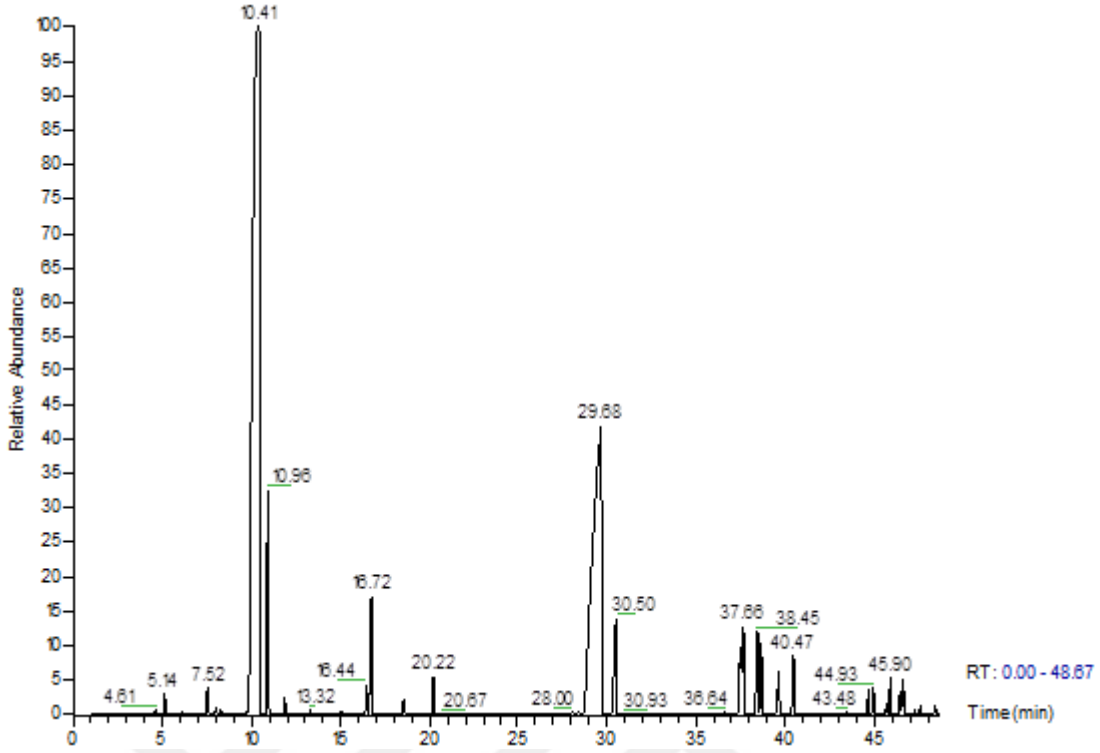
Şekil 24 ZSM5 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



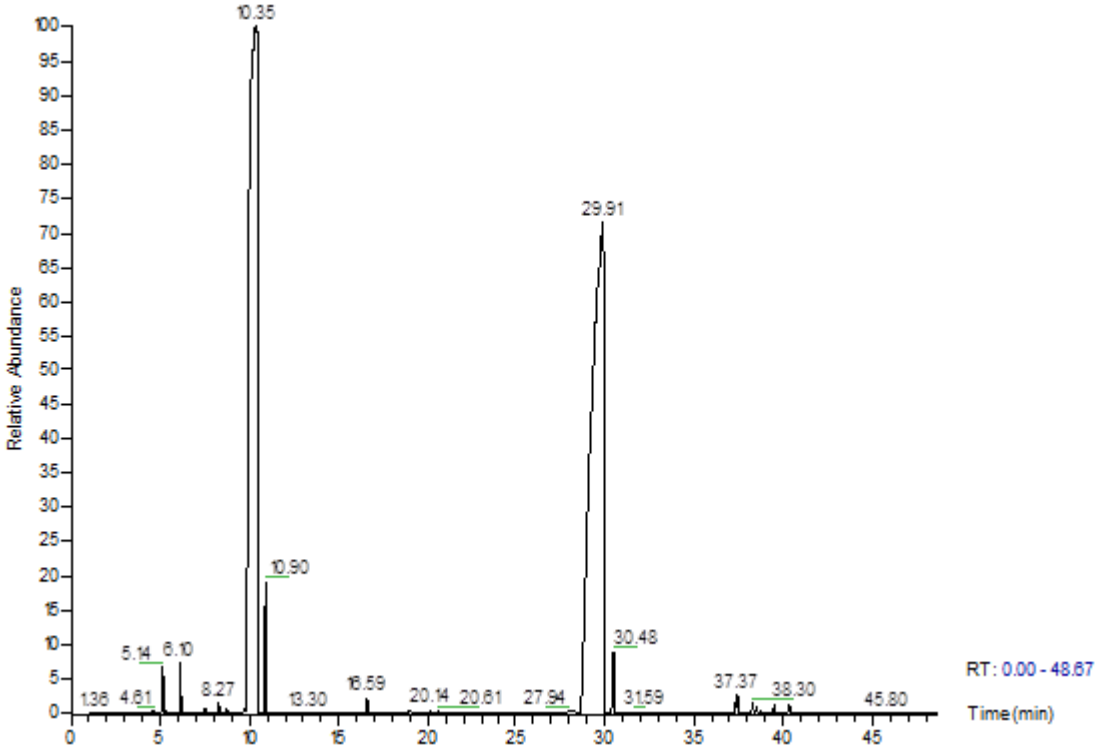
Şekil 25 5FEZSM5 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



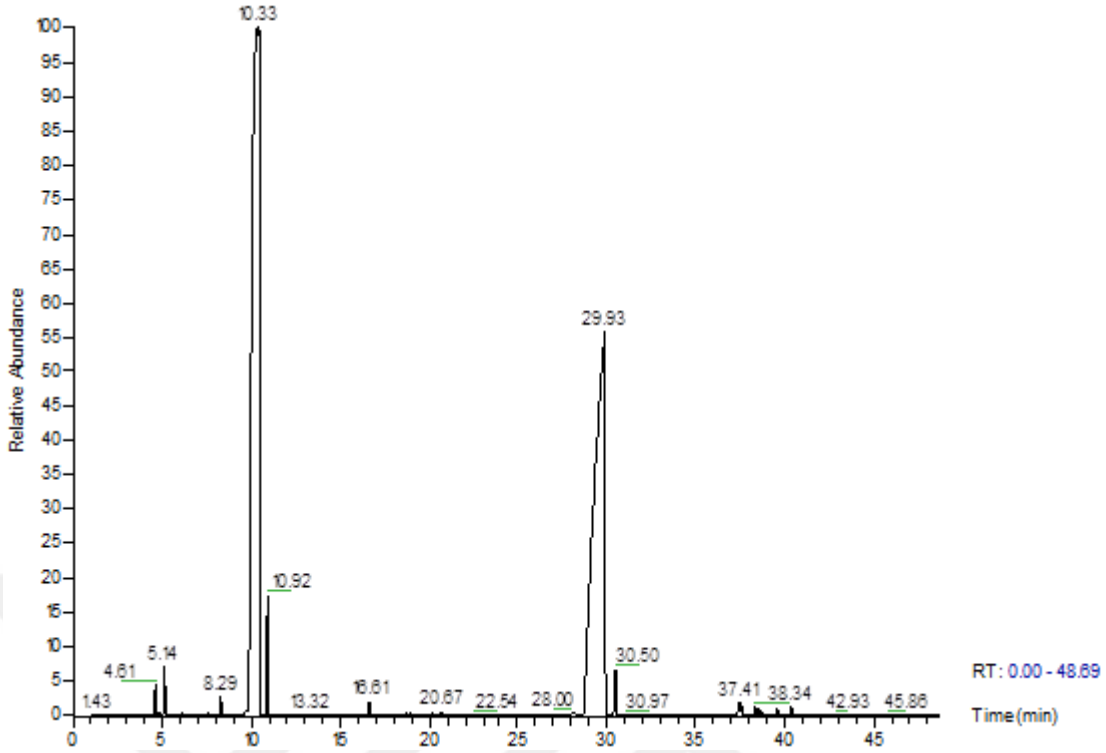
Şekil 26 5FEZSM5 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



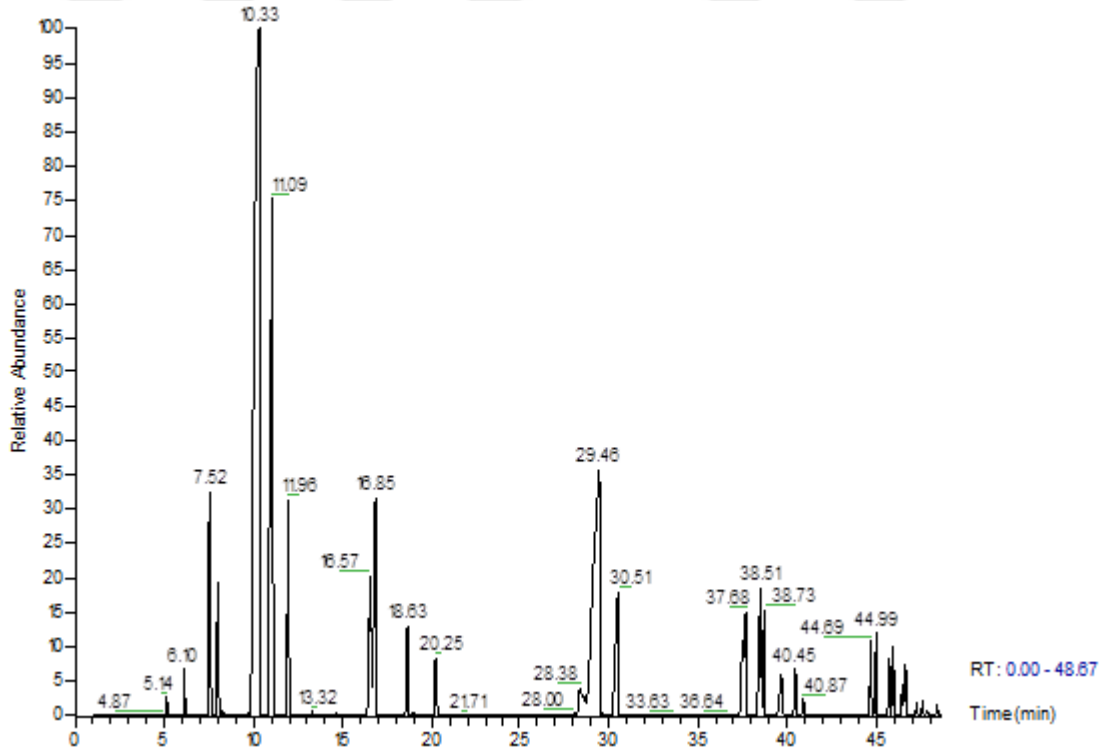
Şekil 27 5FEZSM5 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



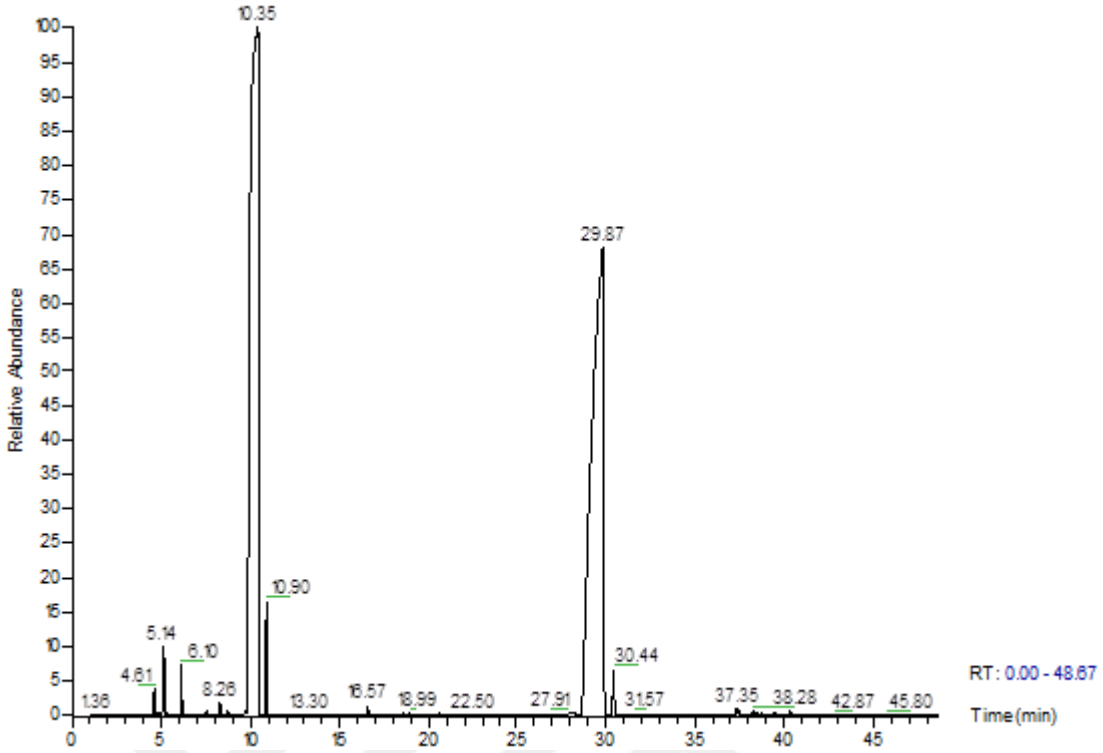
Şekil 28 10FEZSM5 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



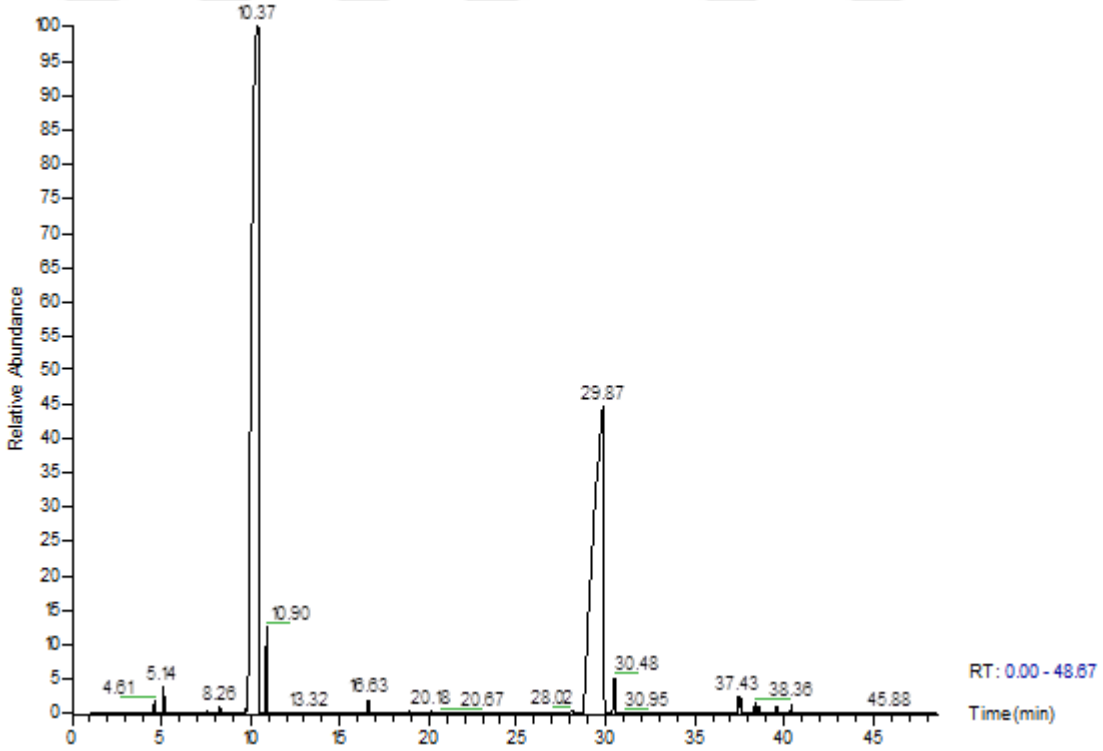
Şekil 29 10FEZSM5 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



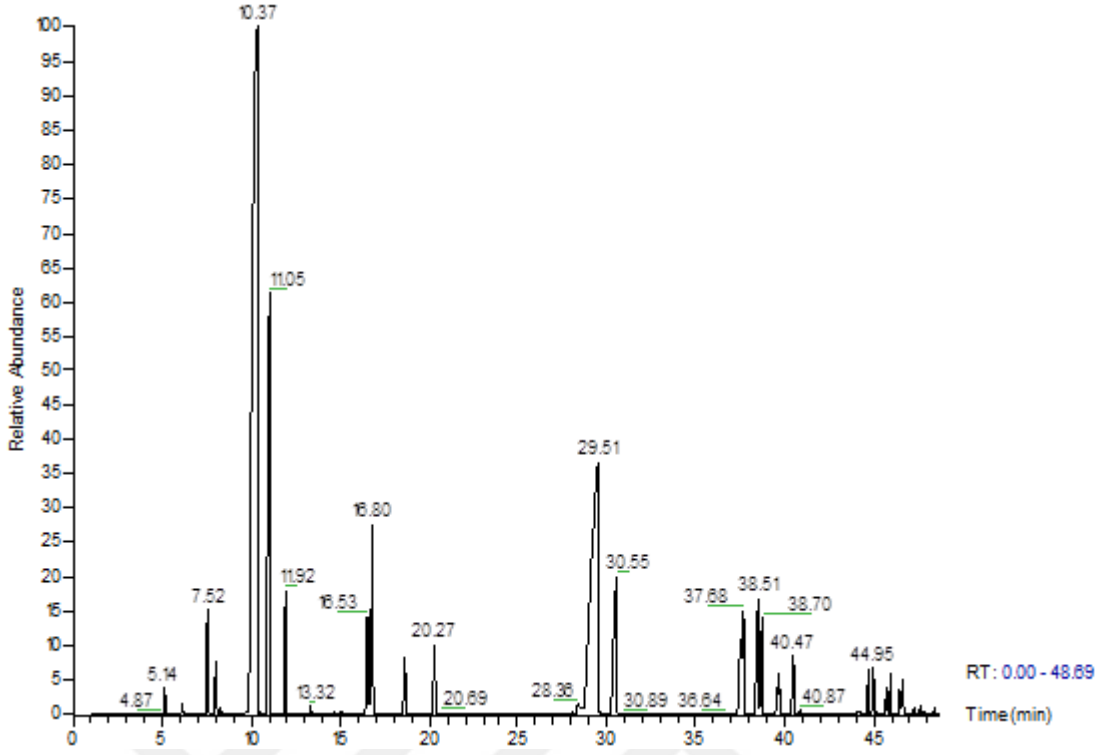
Şekil 30 10FEZSM5 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



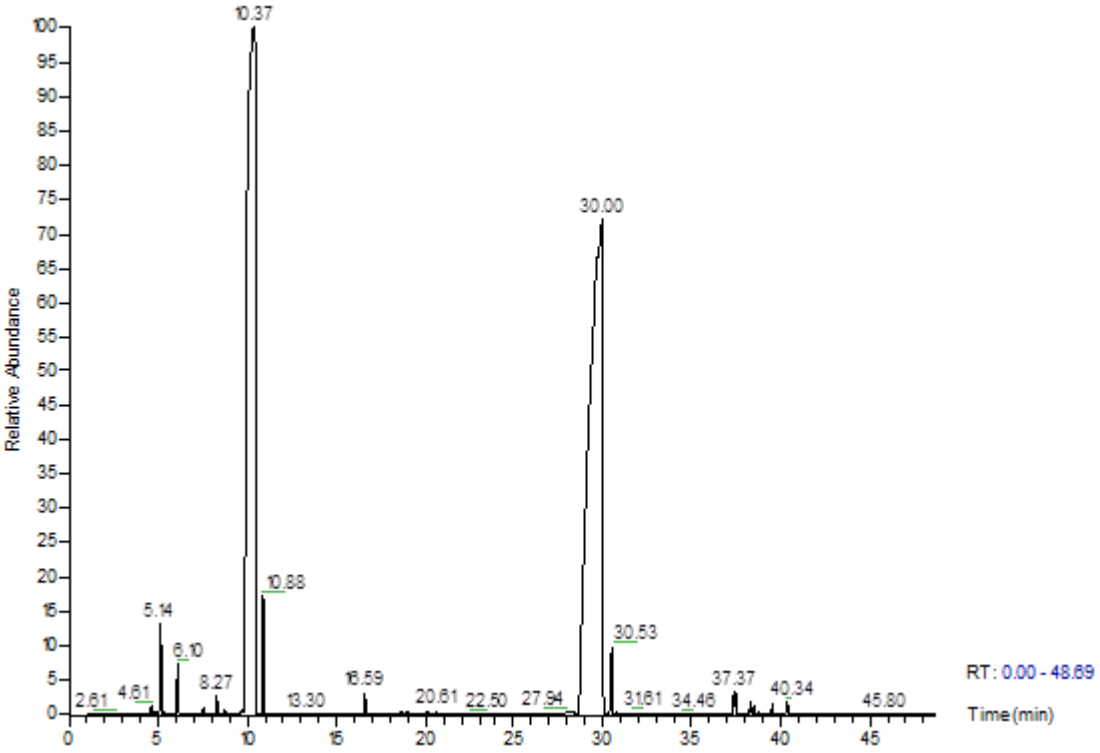
Şekil 31 5NIZSM5 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



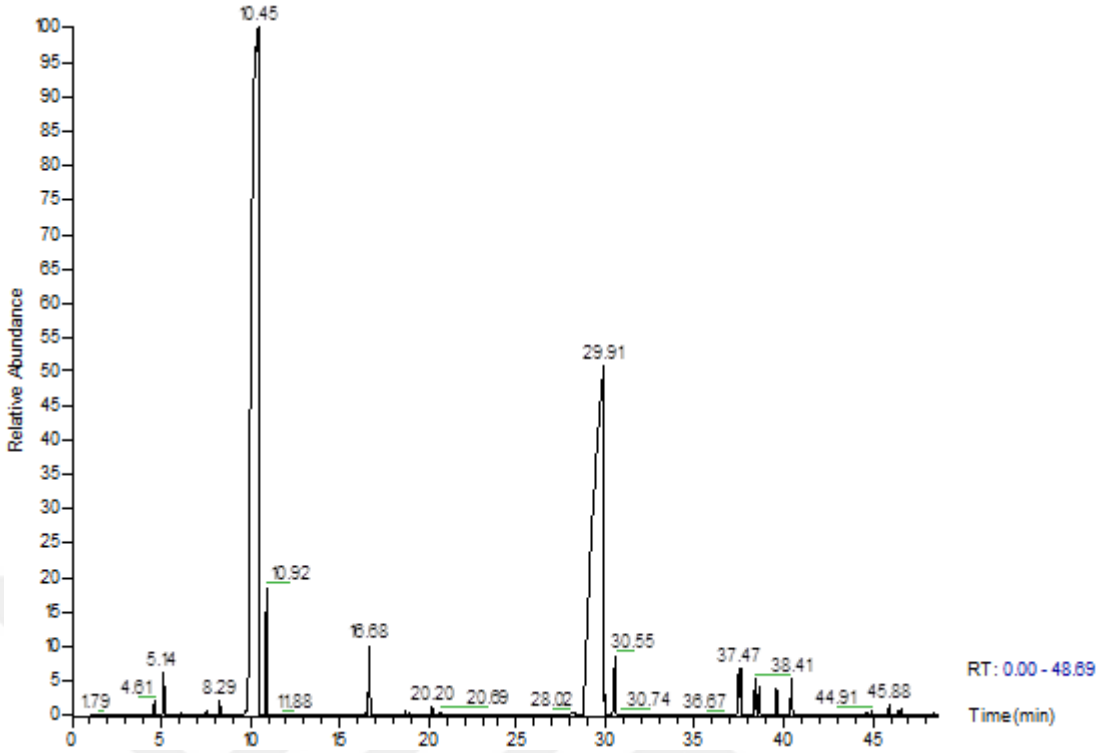
Şekil 32 5NIZSM5 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



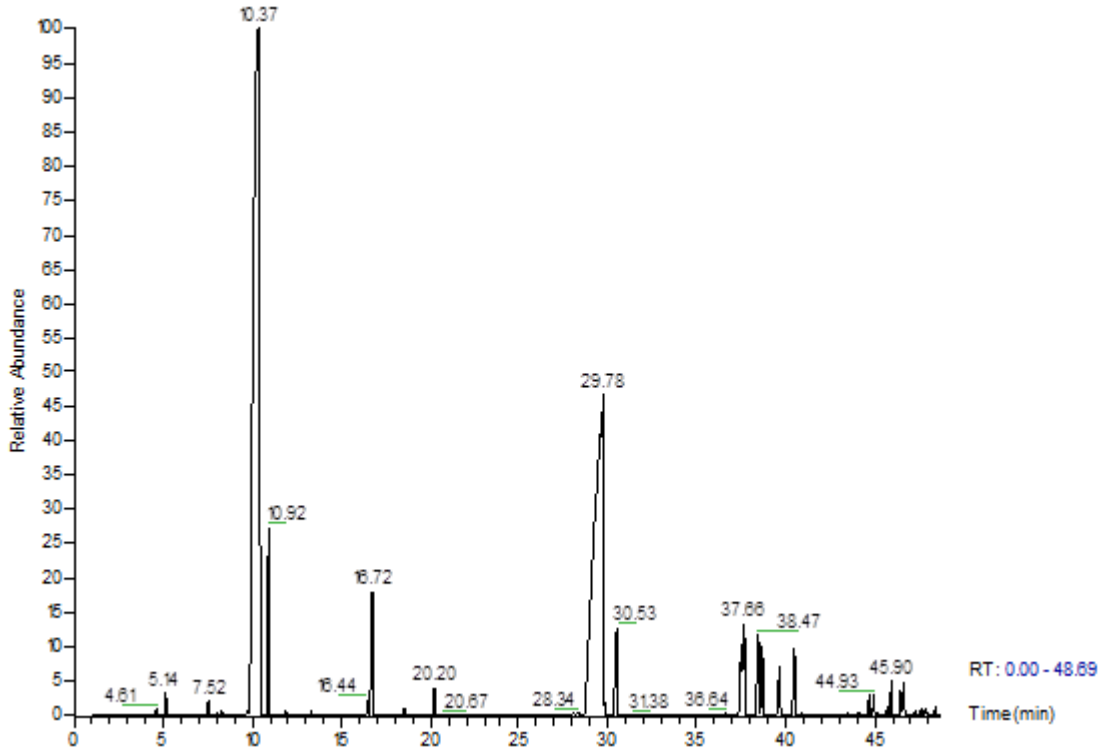
Şekil 33 5NIZSM5 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



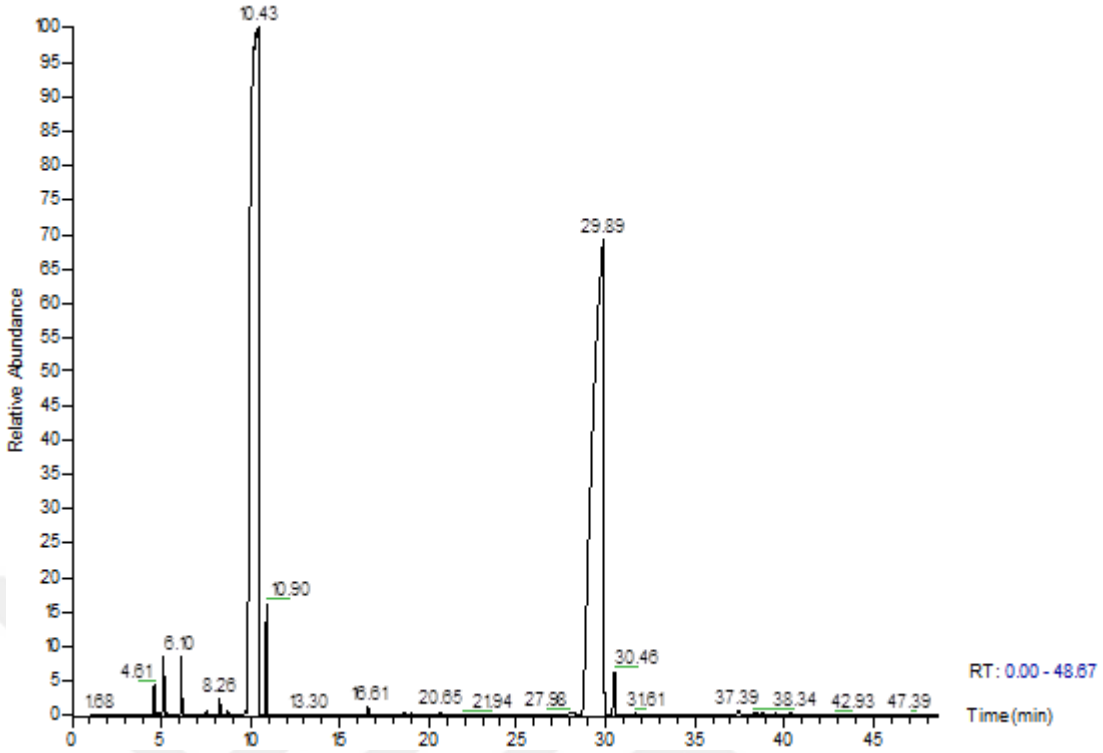
Şekil 34 10NIZSM5 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



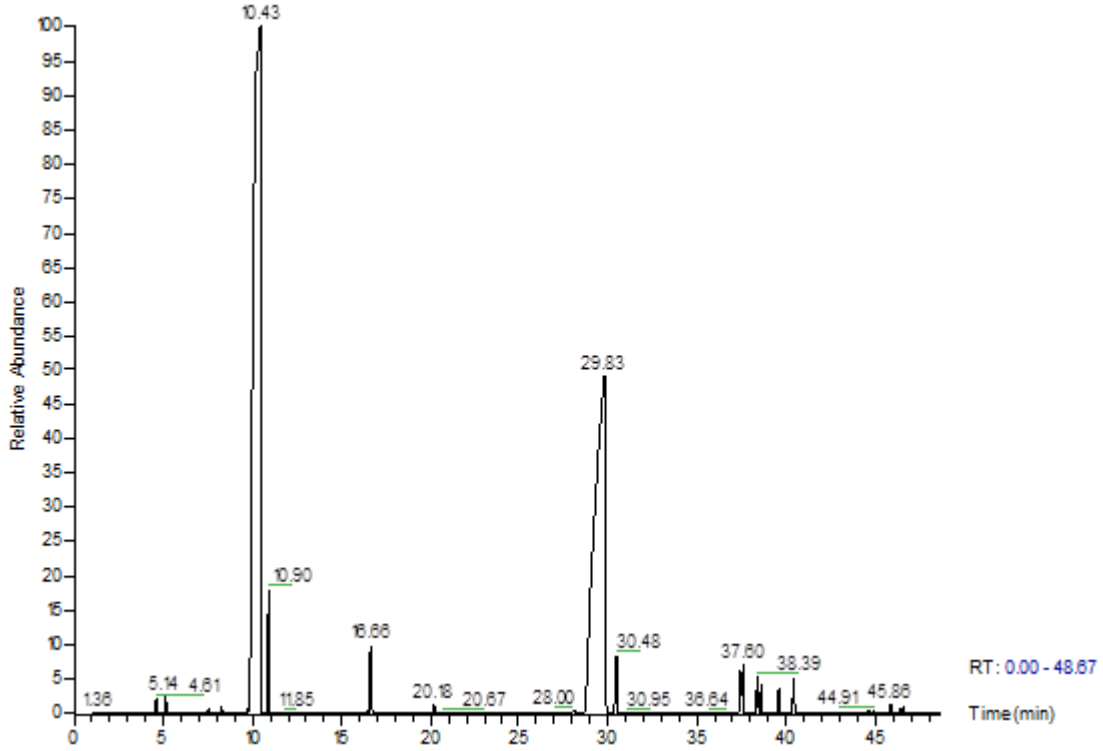
Şekil 35 10NIZSM5 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



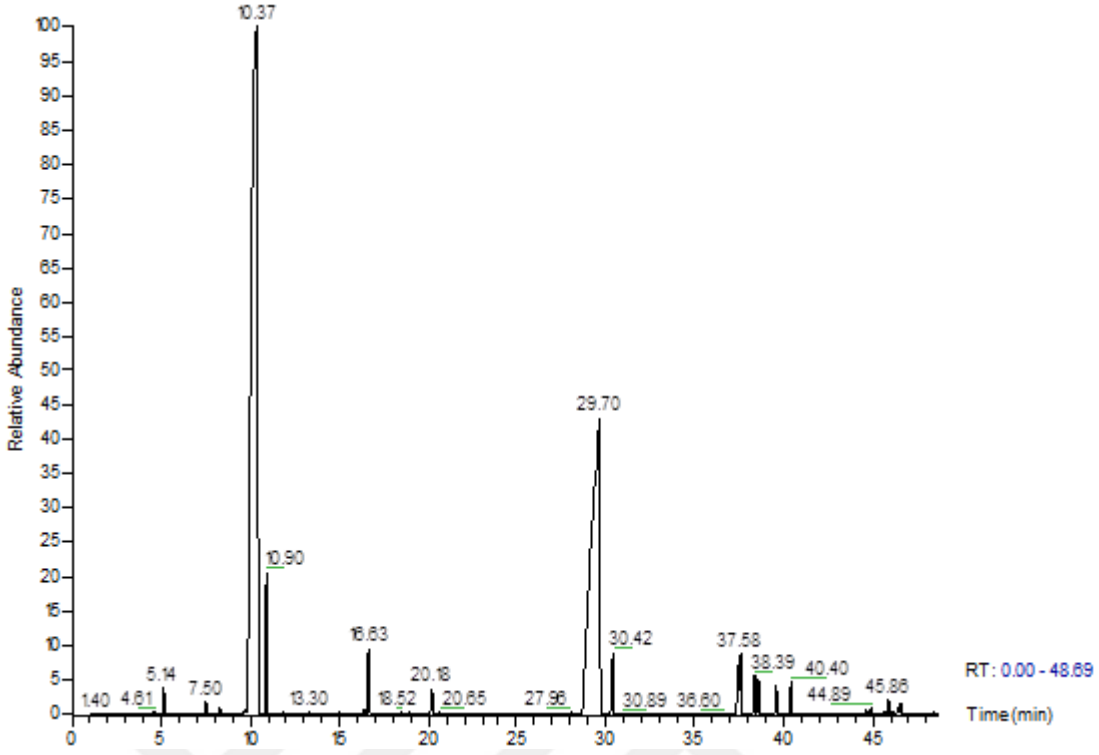
Şekil 36 10NIZSM5 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



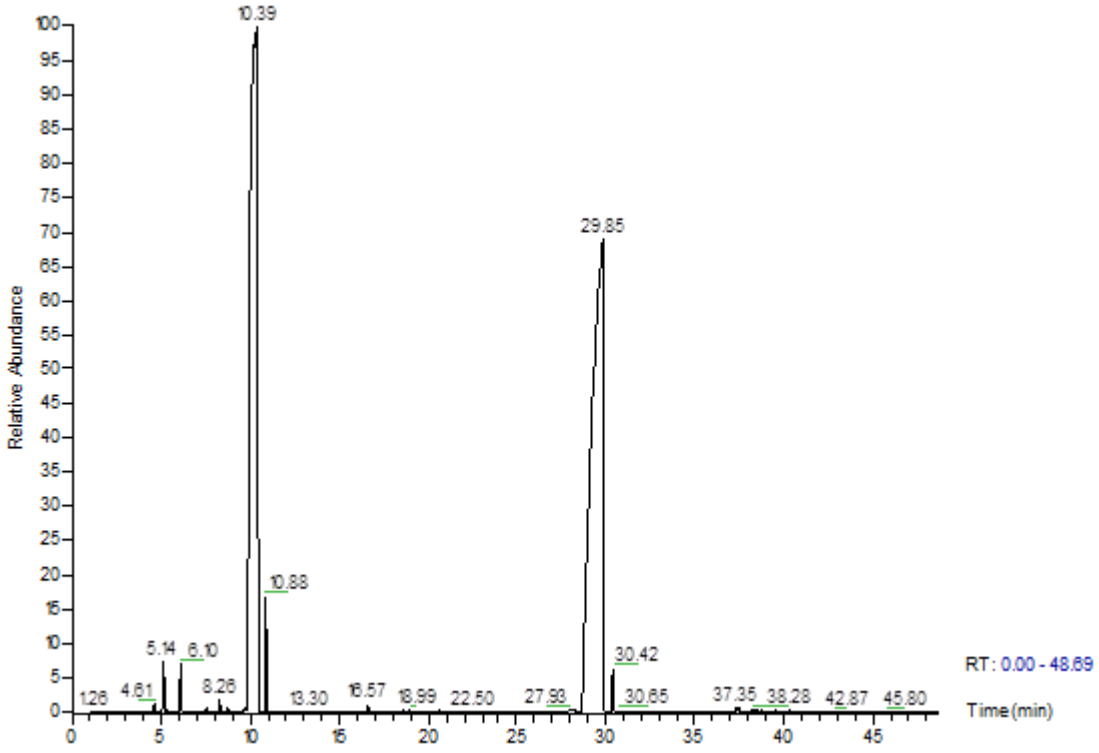
Şekil 37 01PDZSM5 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



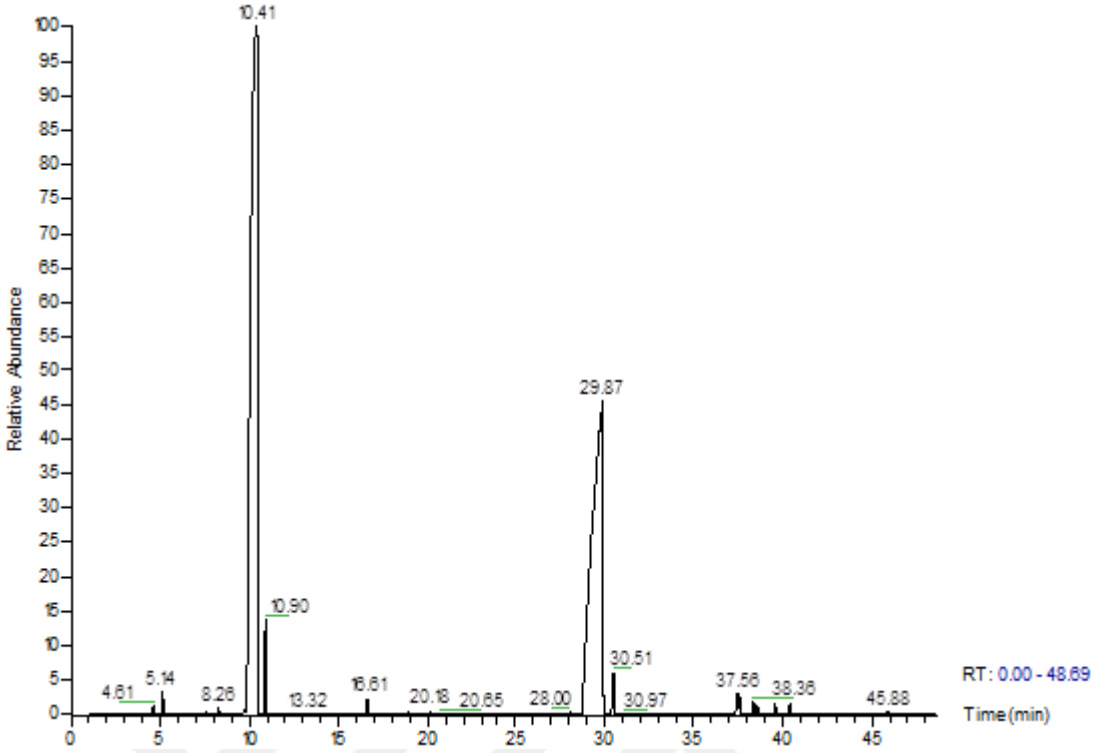
Şekil 38 01PDZSM5 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



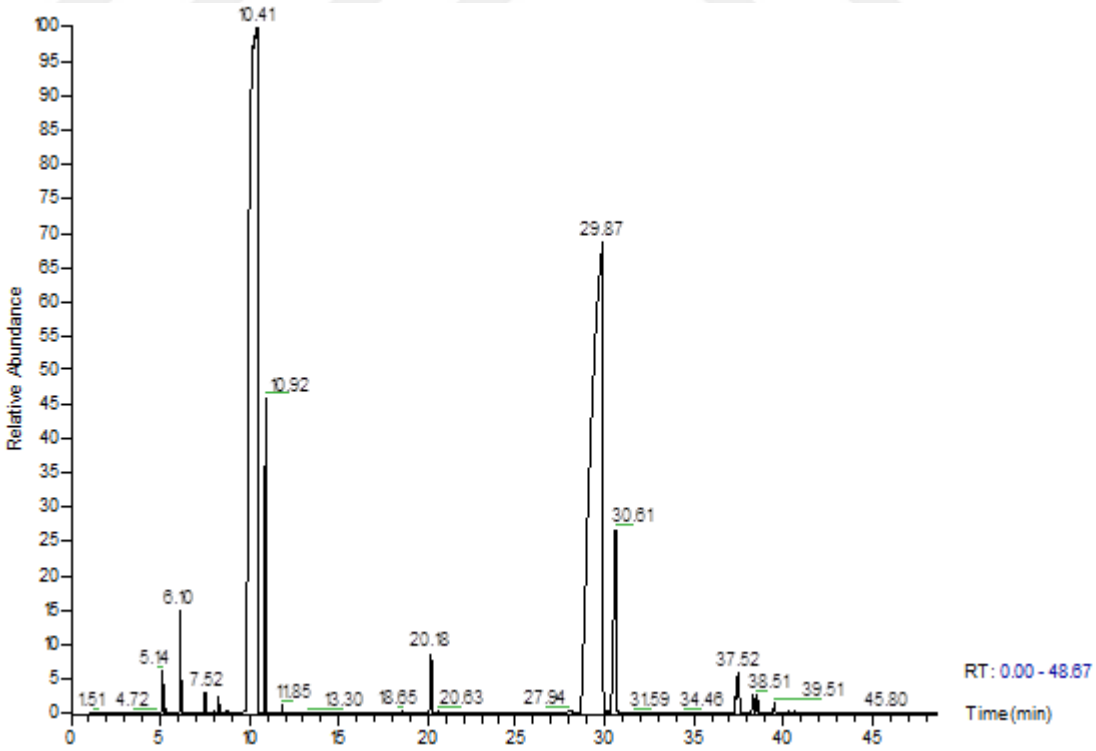
Şekil 39 01PDZSM5 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



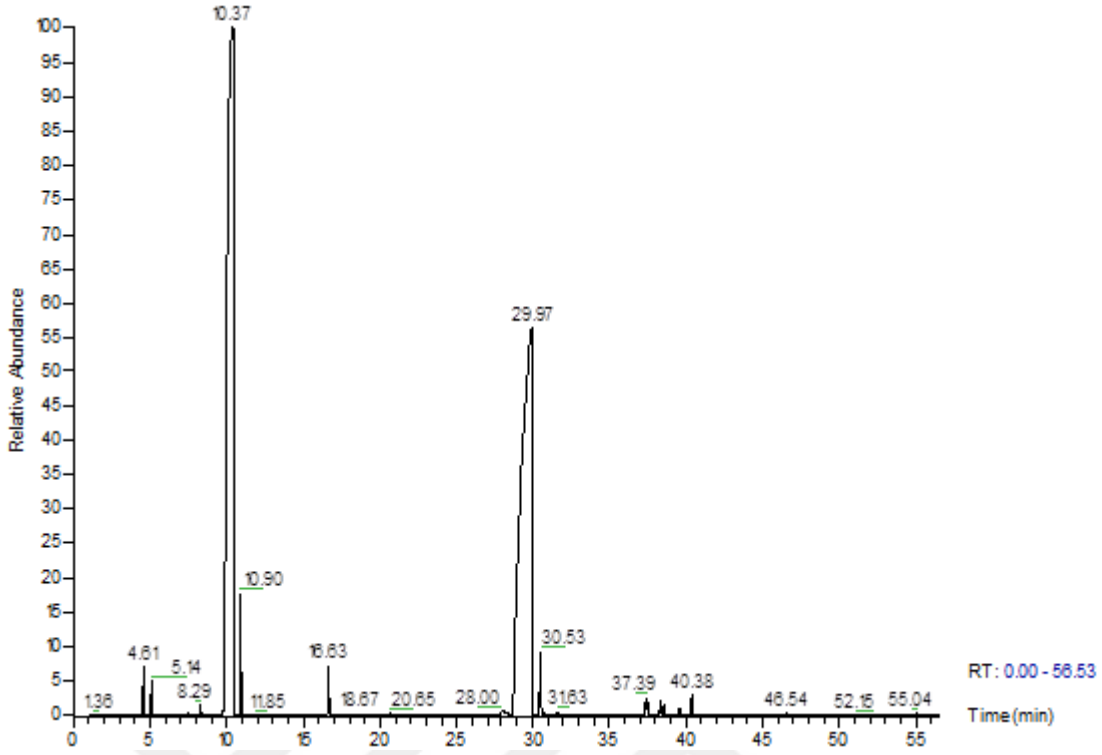
Şekil 40 03PDZSM5 katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



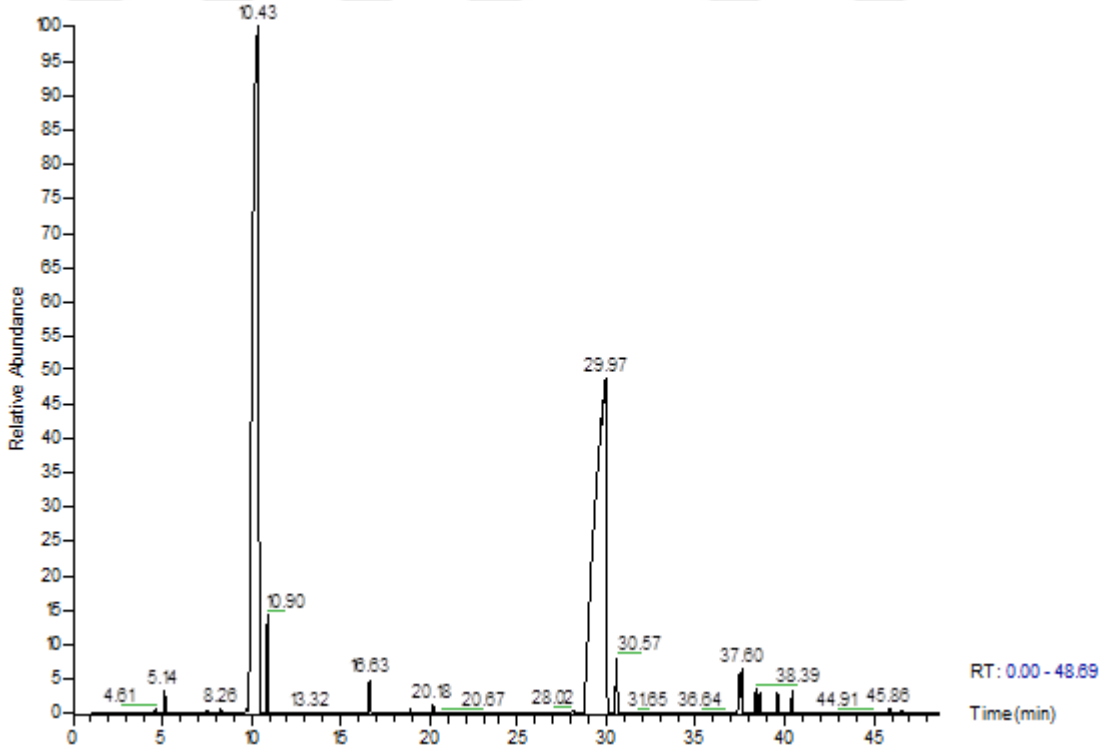
Şekil 41 03PDZSM5 katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



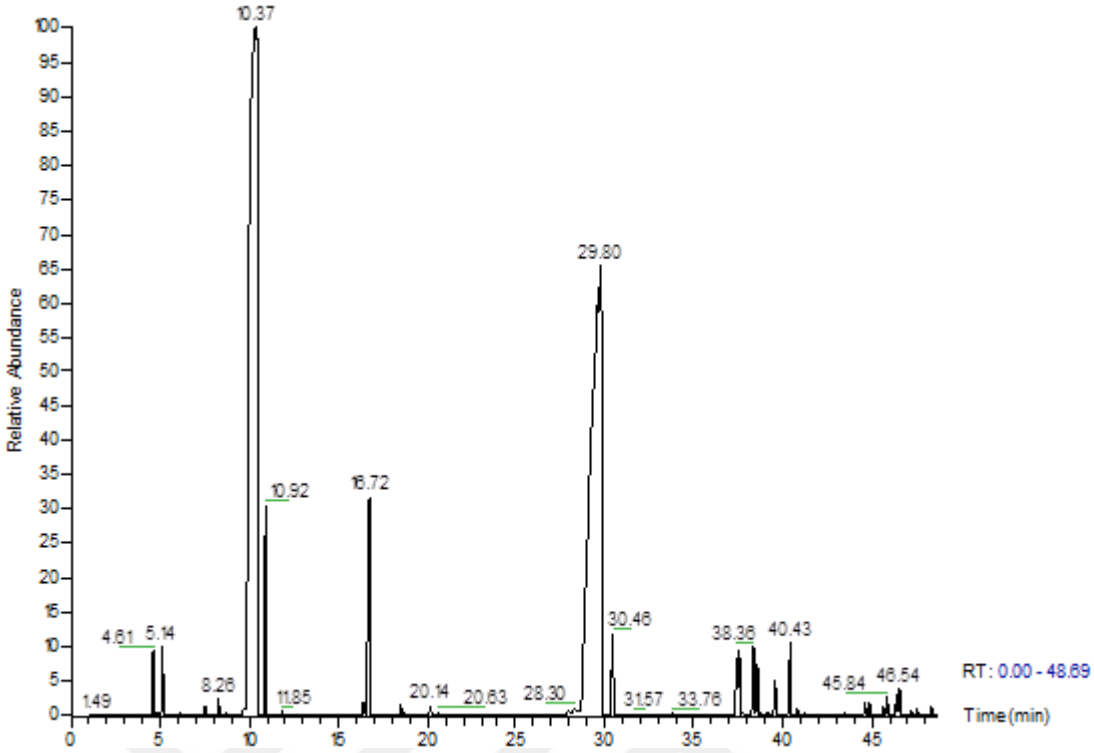
Şekil 42 03PDZSM5 katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



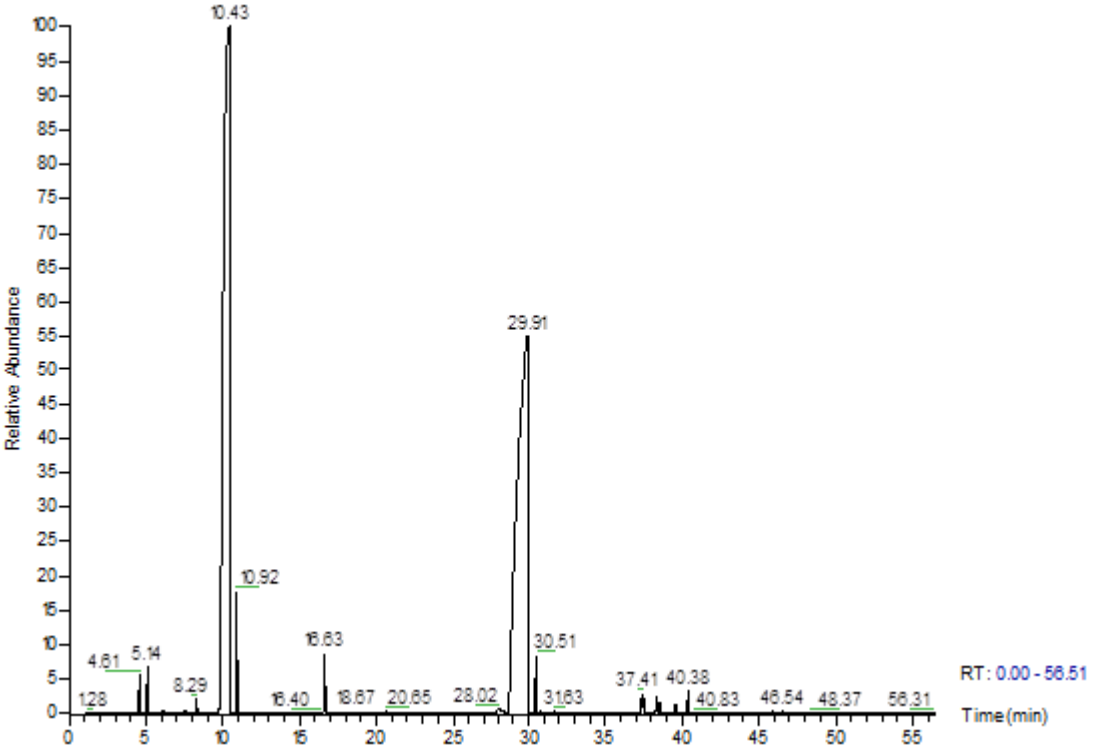
Şekil 43 BETA katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



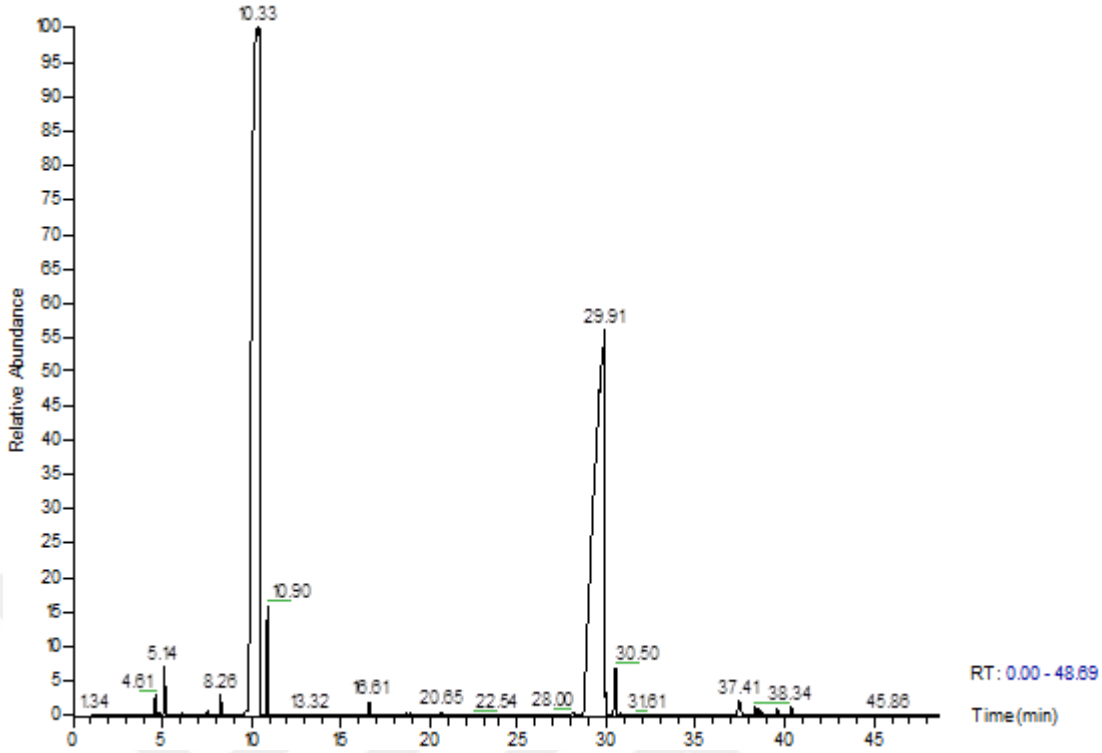
Şekil 44 BETA katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



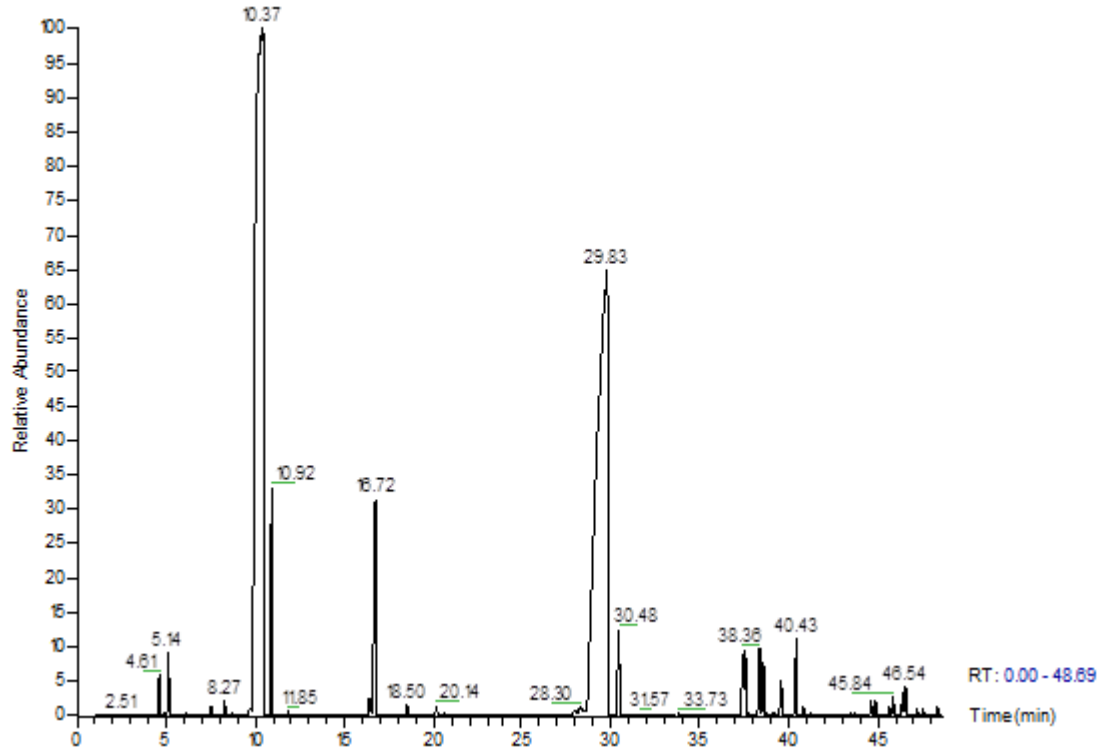
Şekil 45 BETA katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



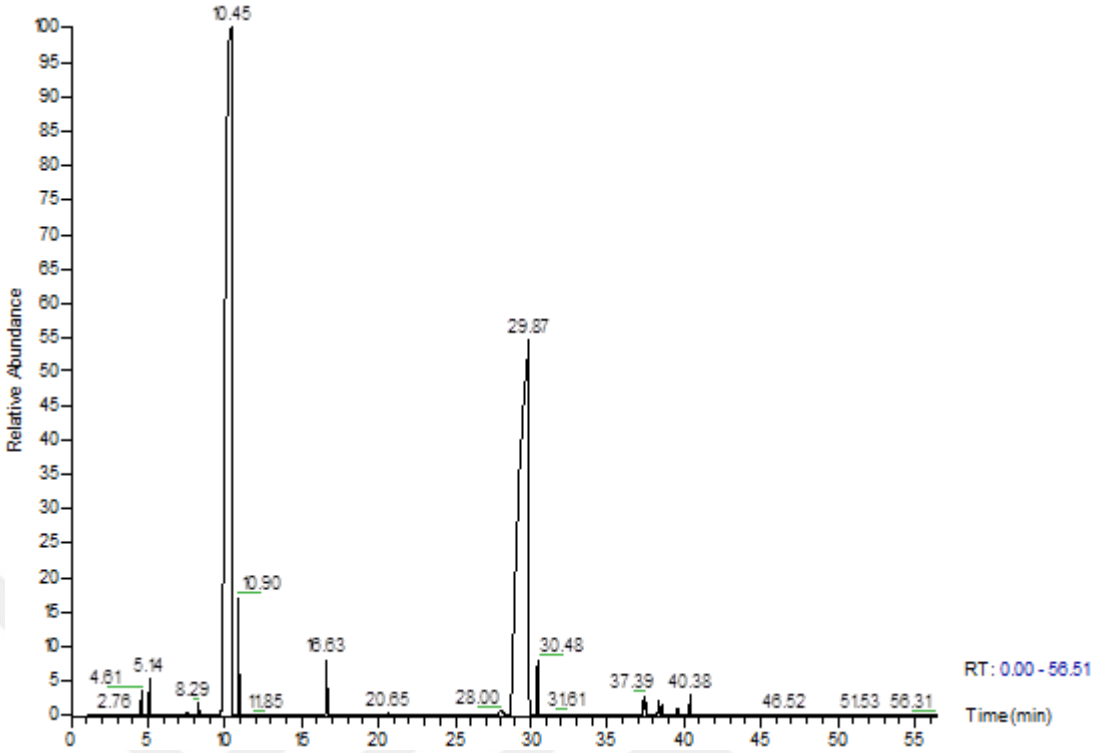
Şekil 46 5FEBETA katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



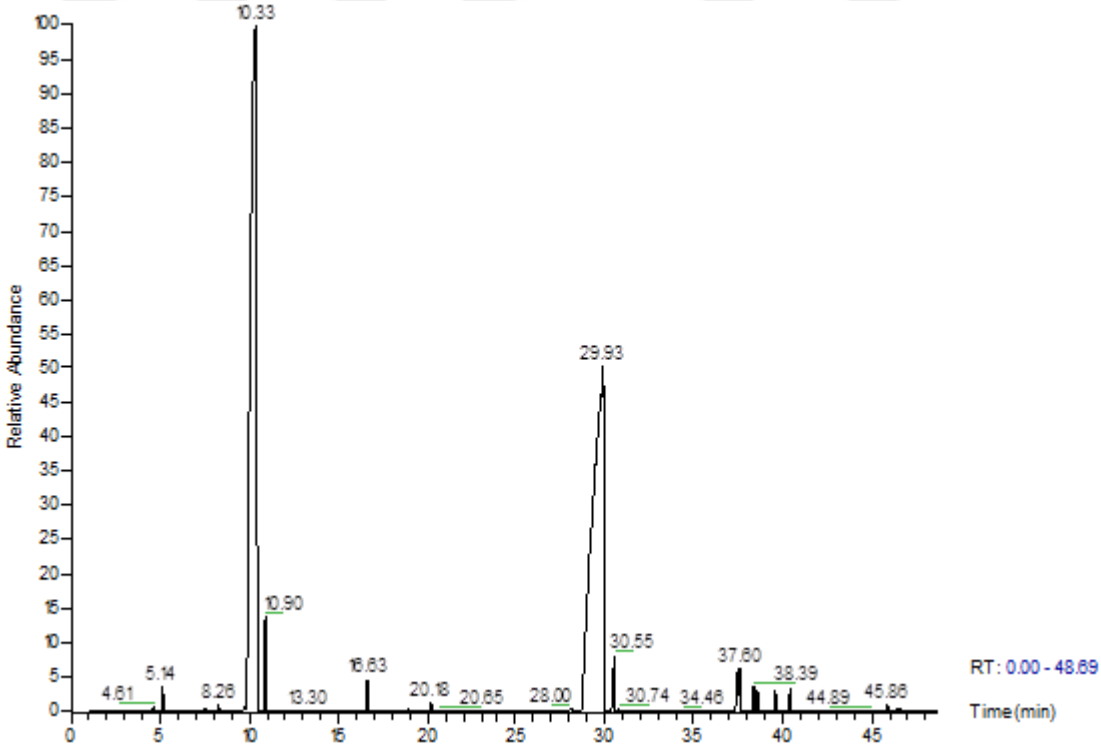
Şekil 47 5FEBETA katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



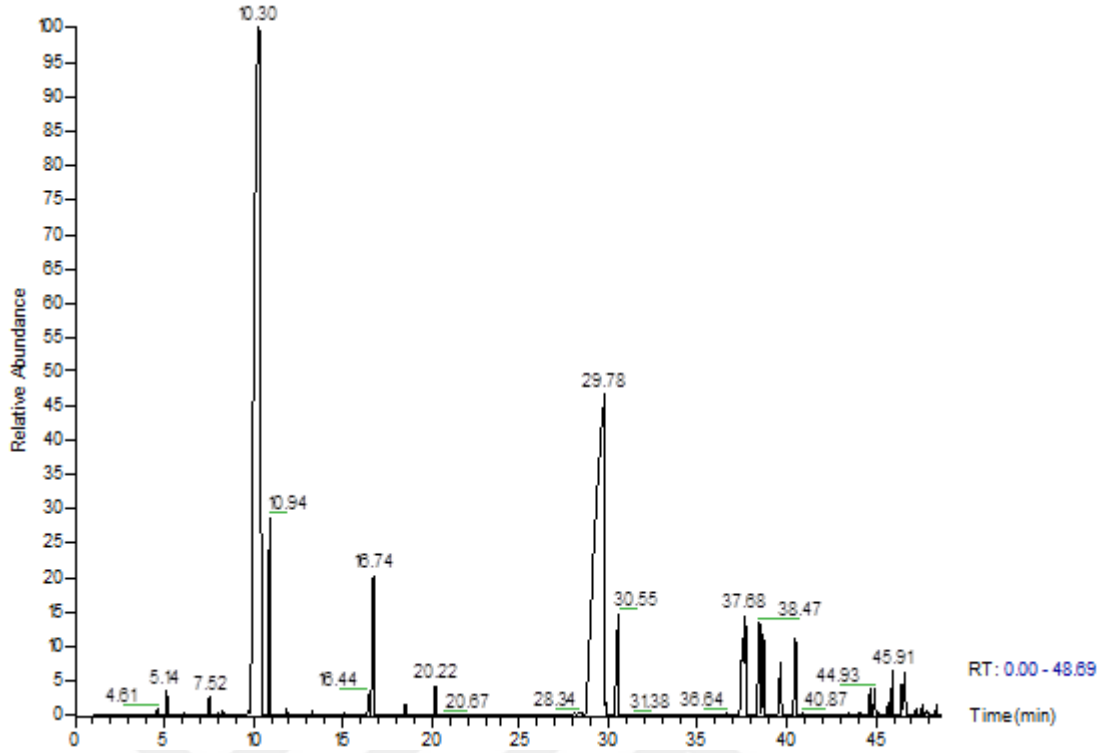
Şekil 48 5FEBETA katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



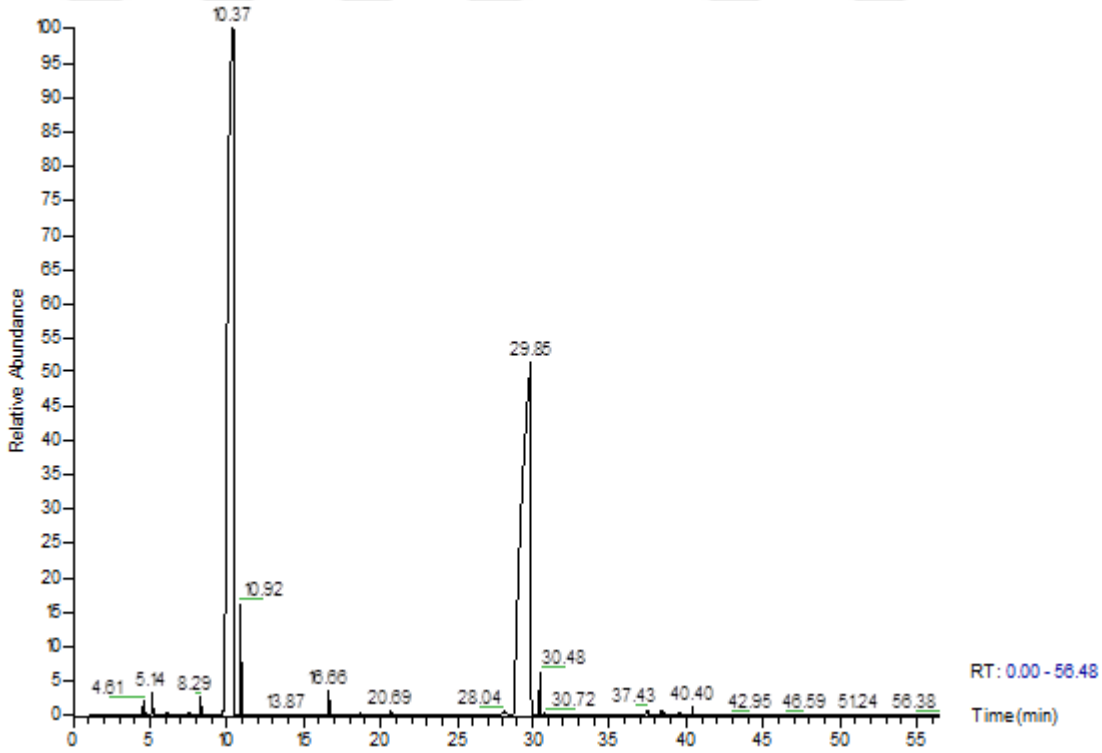
Şekil 49 10FEBETA katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



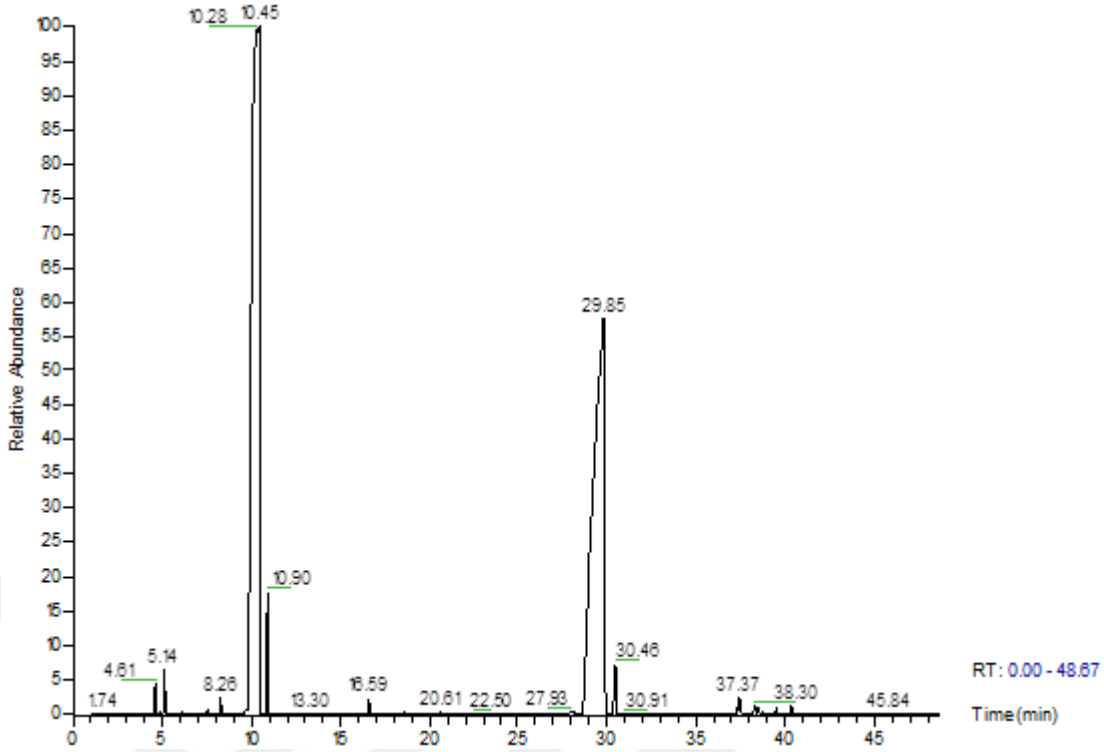
Şekil 50 10FEBETA katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



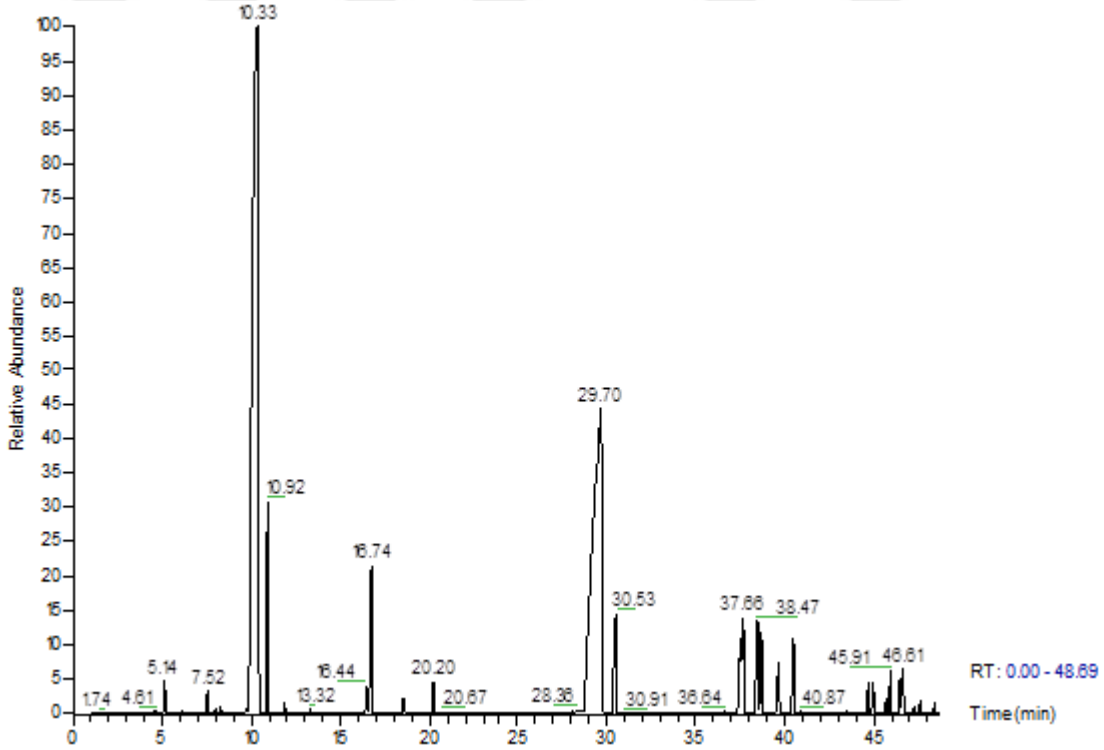
Şekil 51 10FEBETA katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



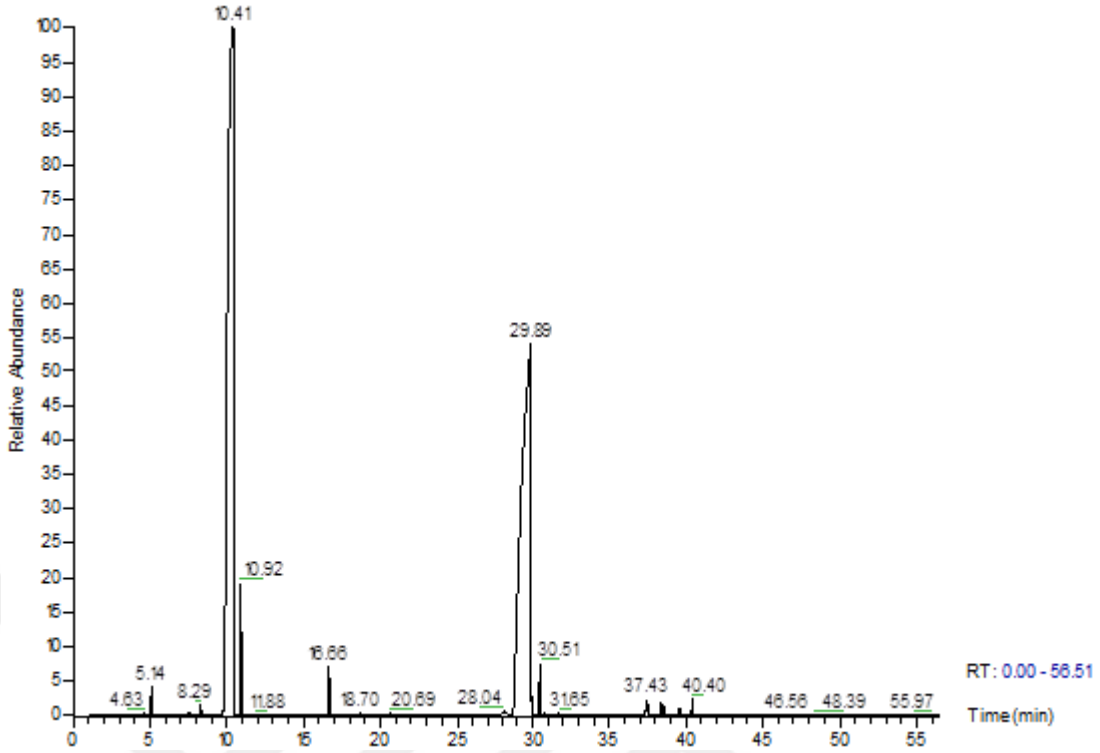
Şekil 52 5NIBETA katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



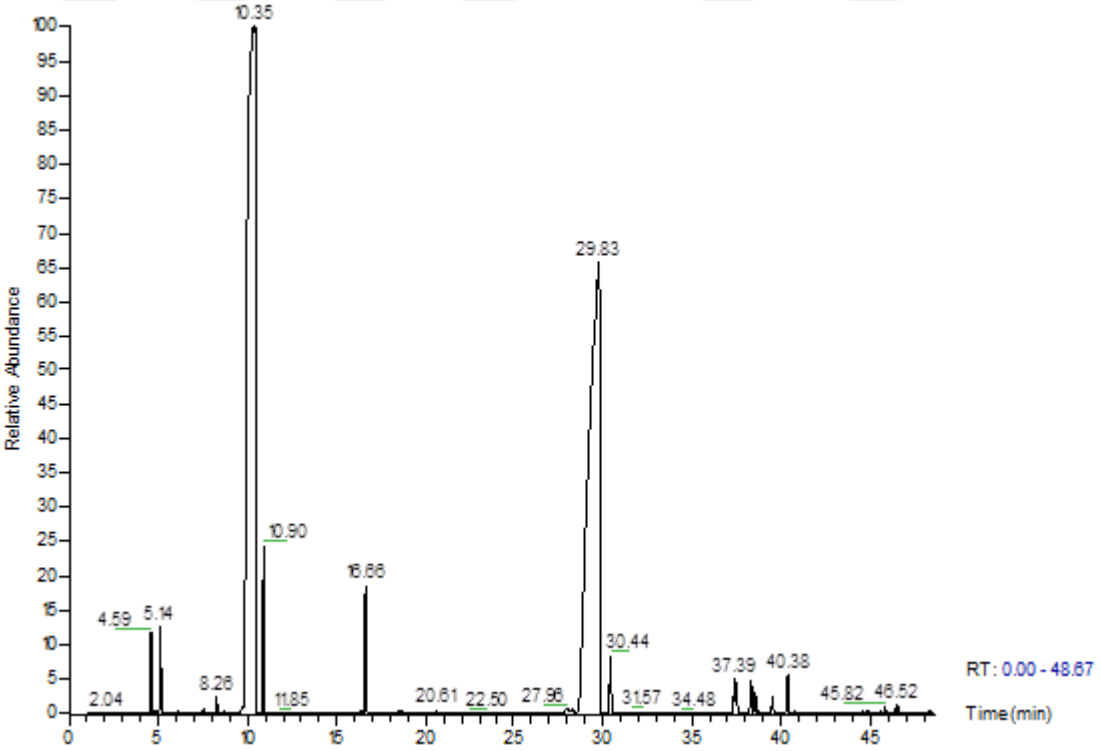
Şekil 53 5NIBETA katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



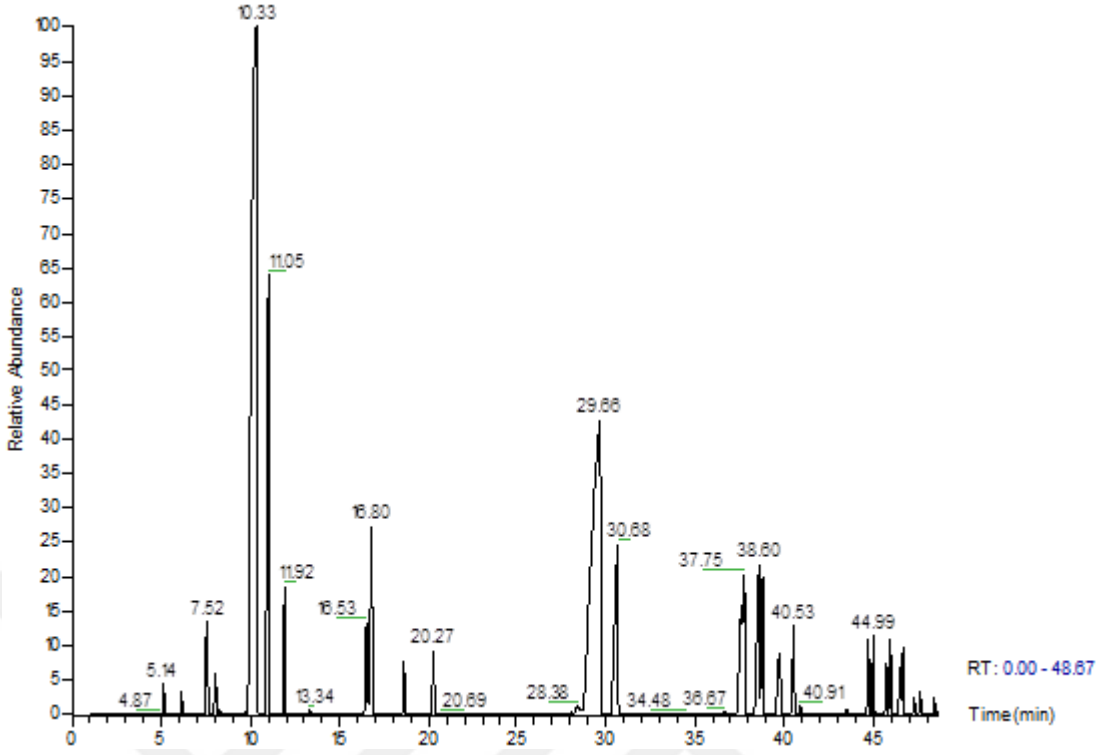
Şekil 54 5NIBETA katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



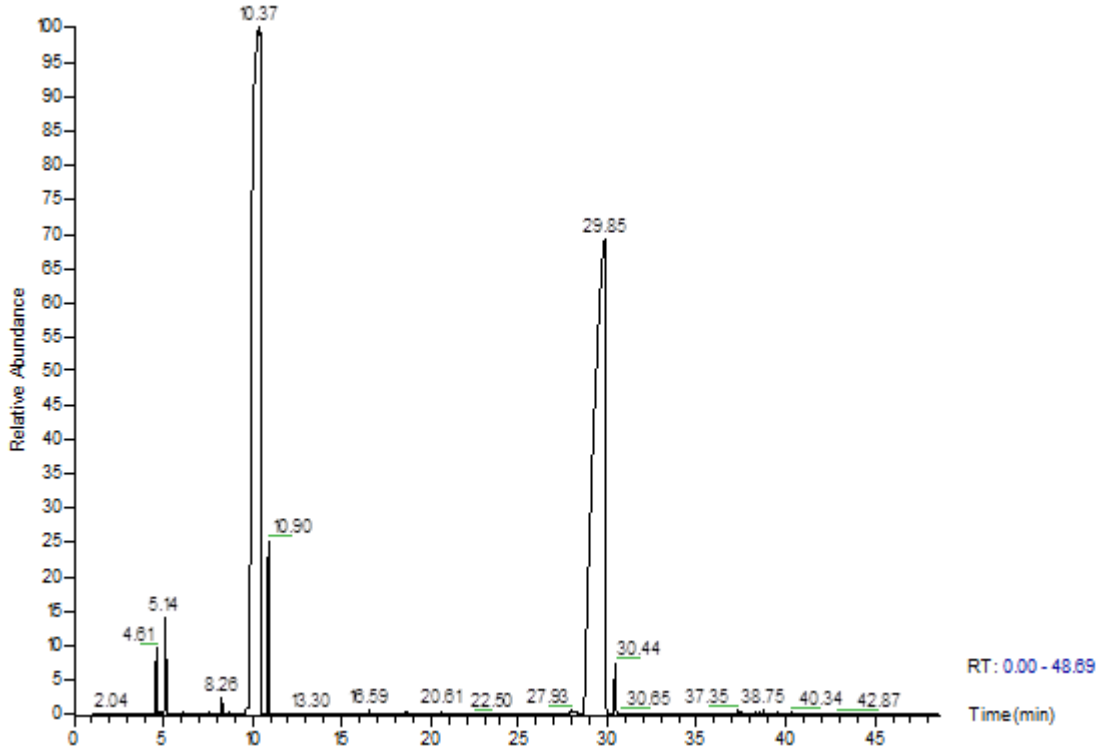
Şekil 55 10NIBETA katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



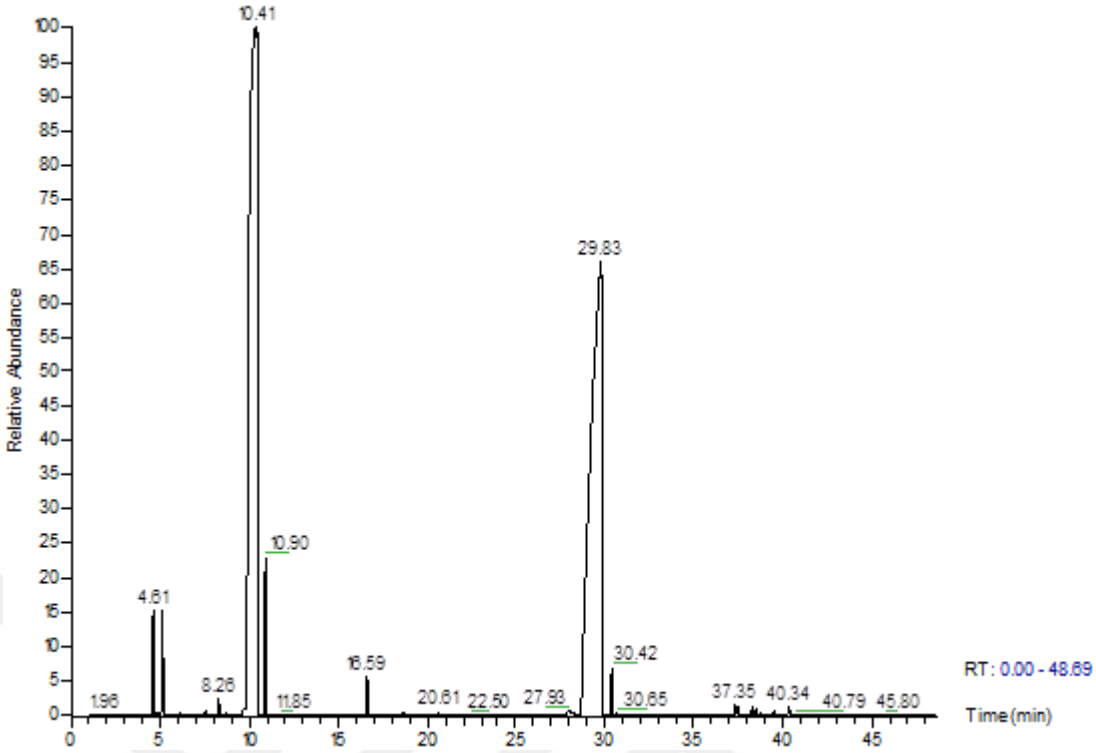
Şekil 56 10NIBETA katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



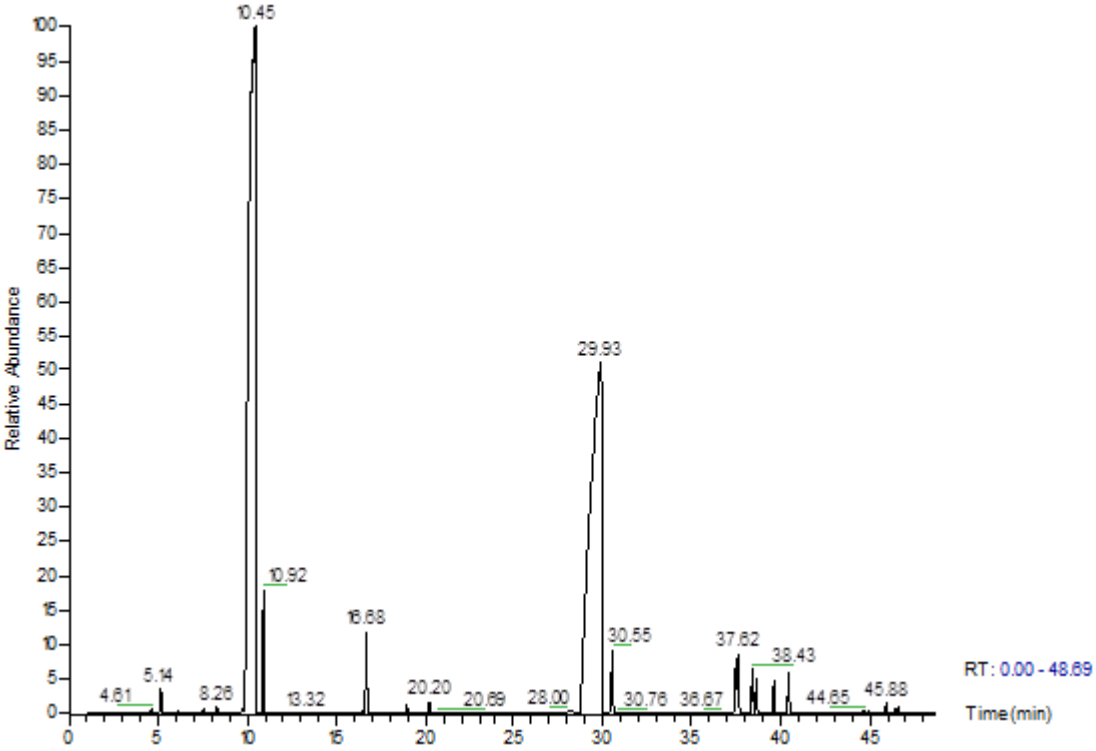
Şekil 57 10NIBETA katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



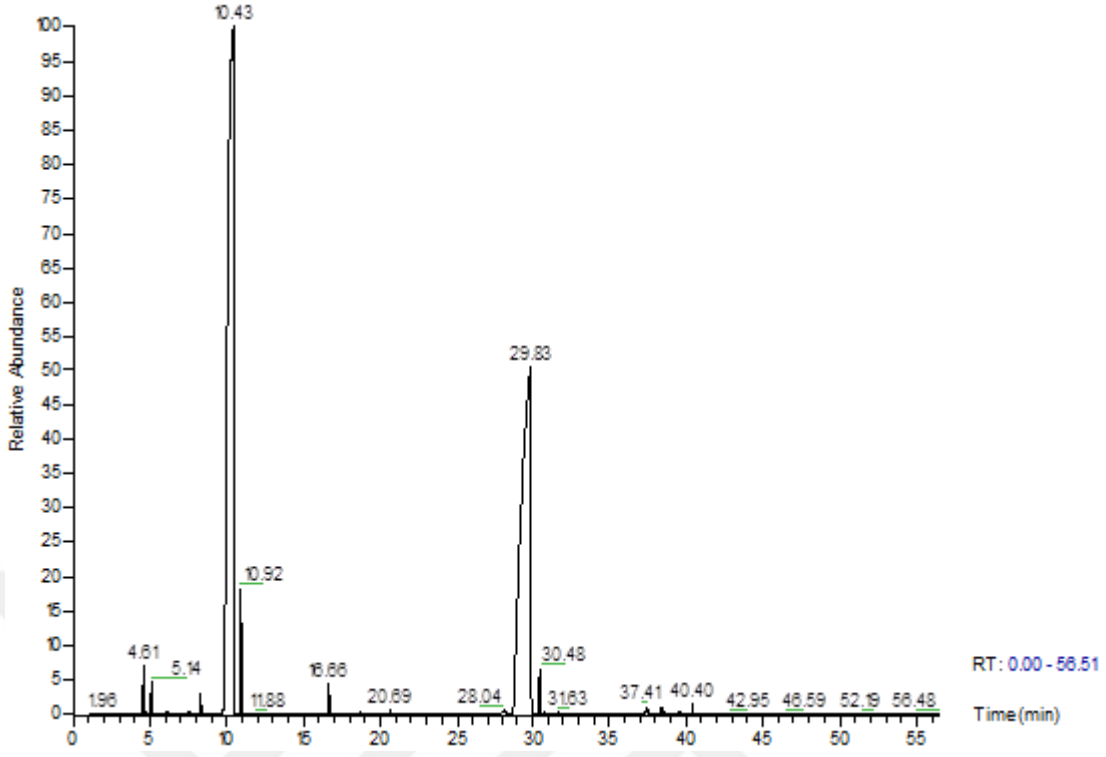
Şekil 58 01PDBETA katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



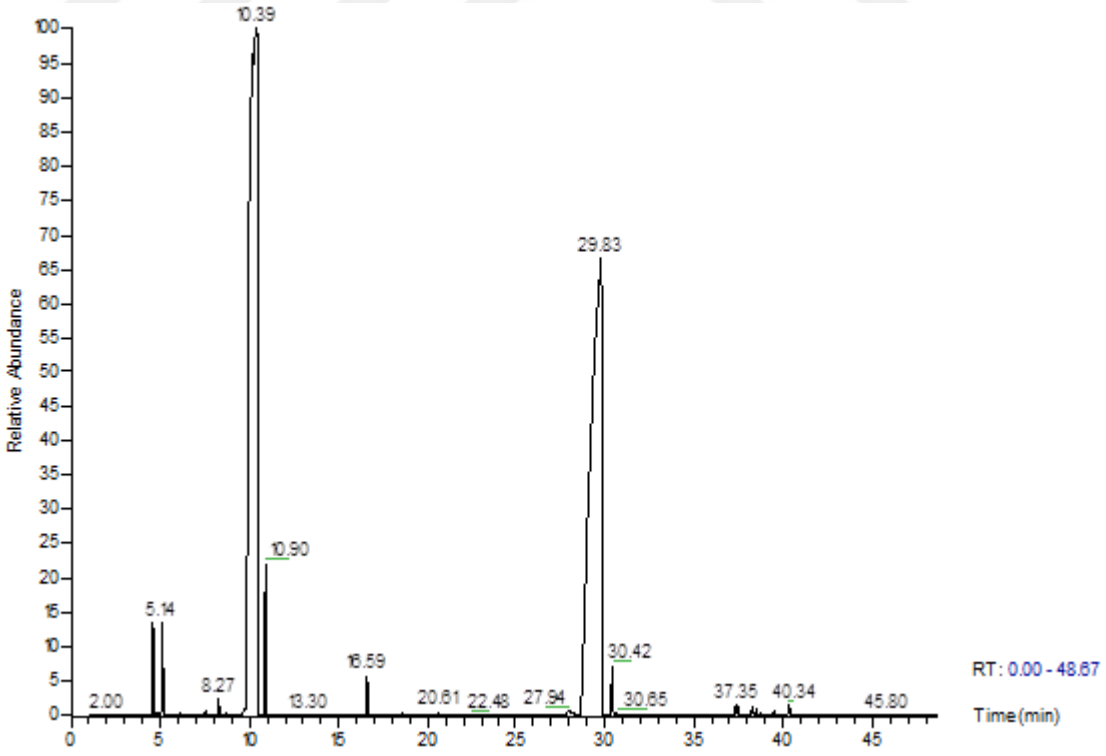
Şekil 59 01PDBETA katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



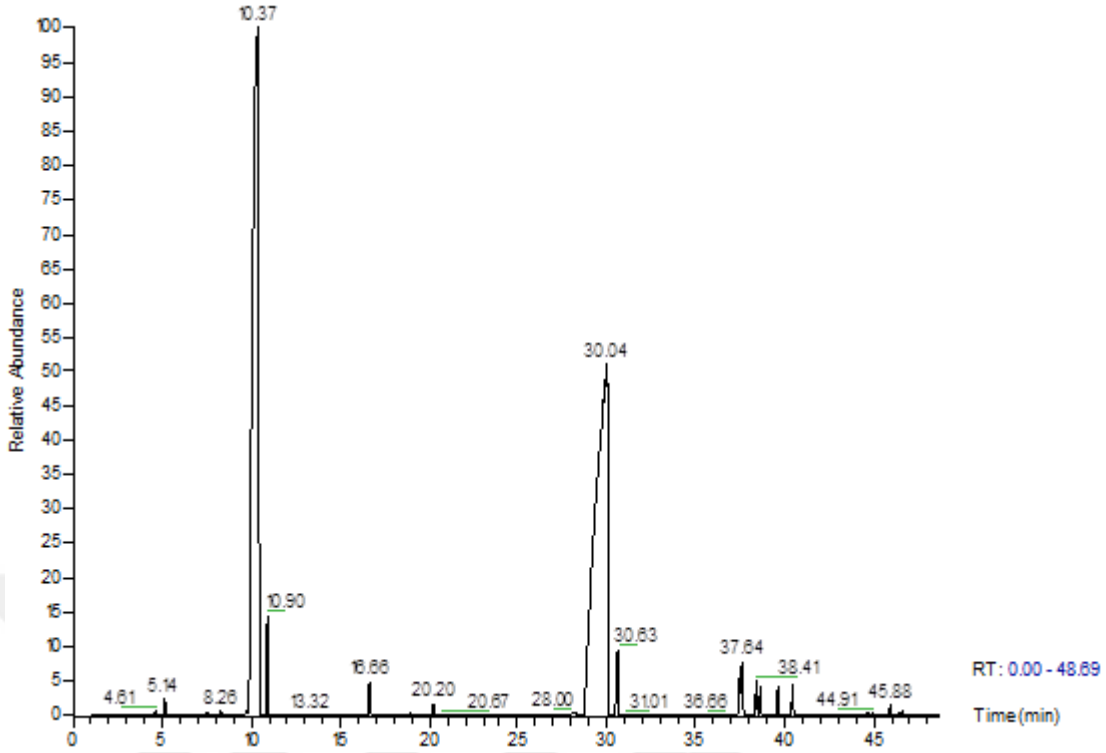
Şekil 60 01PDBETA katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



Şekil 61 03PDBETA katalizörlüğünde 350°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



Şekil 62 03PDBETA katalizörlüğünde 400°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı



Şekil 63 03PDBETA katalizörlüğünde 450°C sıcaklık ve WHSV1 koşullarında alınan ürünün kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ümit Serdar EROL
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 21.12.1985
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Süleyman Demirel Anadolu Lisesi (2004)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2012)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2012 – Aralık 2016)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Arma İlaç San. Tic. Ltd. Şti. (2015)

YAYINLAR

<u>Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler:</u>

1. **Erol, Ü. S.** and Karaduman, A., "Production of 2,6-DMN via Methylation of 2-MN with Methanol Over Metal Doped Beta Zeolite Catalysis" 5th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis (CIS5), Segovia Spain, 2013.

2. **Erol, Ü. S.** and Karaduman, A., "Use of Metal Doped ZSM-5 Zeolite Catalysts in Methylation of 2-Methylnaphthalene" International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition PPM 2013, Çeşme Türkiye, 2013.

3. **Erol, Ü.S.**, Şimşek, E. H. and Karaduman, A. "2,6-Dimethylnaphthalene Production Kinetic for methylation of 2-Methylnaphthalene Over Y Zeolite Catalyst in Fixed-bed Reactor" 13th International Conference on Microreaction Technology IMRET 13, Budapest Hungary, 2014.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. **Erol, Ü. S.**, Şimşek, E. H., Güleç, F. ve Karaduman, A., "MCM-41 Katalizörü Üzerinde 2-Metilnaftalinin Disproporsiyon Kinetiği" 5. Ulusal Kataliz Kongresi (5NCC), Türkiye, 2014.