ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KLİNOPTİLOLİT-ZSM5-BETA ÜÇLÜ ZEOLİT KATALİZÖRÜ ÜZERİNDE 1,2,4-TRİMETİLBENZEN-TOLUEN TRANSALKİLASYONUNA ZEOLİT ORANLARININ ETKİSİ

Zarif RZAYEVA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2023

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KLİNOPTİLOLİT-ZSM5-BETA ÜÇLÜ ZEOLİT KATALİZÖRÜ ÜZERİNDE 1,2,4-TRİMETİLBENZEN-TOLUEN TRANSALKİLASYONUNA ZEOLİT ORANLARININ ETKİSİ

Zarif RZAYEVA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Son yıllarda çevresel baskılardan dolayı benzindeki benzen ve aromatik oranının düşürülmesi benzine katılan petrokimya sanayi reforming (yeniden yapılandırma) ünitesinden elde edilen ağır reformatın bir kısmı kullanım dışı kalmış böylece arz fazlası oluşmuştur. Bu ağır reformatın içinde önemli oranda 1,2,4-Trimetilbenzen (1,2,4-TMB) bulunmakta ve değerlendirmesi önem arz etmektedir. Bu ürünün en iyi değerlendirilmesi toluen ile trnasalkilasyona sokularak ticari değeri yüksek ksilenlerin (özellikle p-ksilen) üretilmesidir ve bu konu üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Toluenin 1,2,4-TMB ile transalkilasyon işlemi, aktif ve stabil bir katalizör üzerinden ekonomik olarak ksilen üretmek için bu tür düşük değerli aromatikleri dönüştürmek için faydalıdır. Reforming ünitesinden alınan arz fazlası ağır reformat bileşeni 1,2,4-TMB'den ksilen gibi değerli aromatiklere dönüştürülmesi üzerine literatürde farklı zeolit katalizörler araştırılmıştır. Buradan elde edilen ksilenin verimini artırmak için transalkilasyon reaksiyonları Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörünün nasıl bir sonuç verdiği araştırılmamıştır. Bu çalışmada, Klinoptilolit-ZSM-5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 1,2,4-TMB ve Toluenin transalkilasyonu ile ksilen üretimi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda farklı oranlarda Klinoptilolit-ZSM-5-Beta üçlü zeolit katalizör hazırlanmış ve sabit yataklı sürekli bir sistemde 1,2,4-TMB ile toluenin transalkilasyonunda kullanılmıştır. Sonuç olarak, deneysel tansalkilasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri yapılmış, ürünlerin zeolite oranı, sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi incelenmiştir. Katalizör karakterizasyonu için BET, XRF, SEM/EDS, FTIR analizleri yapılmış, sonuçları değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışmanın sonuçları toluen dönüşümünün düşük sıcaklık ve düşük akış hızında daha yüksek olduğunu göstermektedir. En yüksek toluen dönüşümü 1:2:1 oranında sentezlenmiş H-KL-ZSM5-Beta katalizörü üzerinde 400°C'de WHSV (Weight Hourly Space Velocity)1'de %95,2 olarak hesaplanmıştır. Ağır reformat dönüşümünde genel olarak düşük sıcaklık ve boşluk hızlarında daha yüksek değerlere ulaşılmıştır. Fakat en yüksek ağır reformat dönüşüm değeri 450°C'de WHSV3'te 2:1:1 oranında sentezlenmiş üçlü katalizör üzerinde gerçekleştirilen tepkimede %98,31 olarak bulunmuştur. P/m-ksilen verim sonuçları genel olarak yüksek sıcaklık ve akış hızında daha yüksek değerlere ulaşmıştır. En yüksek verim değeri H-Beta katalizörü üzerinde 450°C'de WHSV2'de %31,64 olarak hesaplanmıştır. P/m-ksilen ve o-ksilen için en yüksek seçimlilik yüzdesi H-Beta katalizörü üzerinde 450°C'de WHSV2'de sırasıyla %64,89 ve %39,60 olarak hesaplanmıştır. Kok tayini sonuçları gelen olarak %0,08 ve %2,05 arasında değişmektedir. En düşük kok miktarı H-ZSM5 katalizöründe, en yüksek kok miktarı ise Ni yüklü üçlü katalizörde çıktığı görülmüştür.

Şubat 2023, 114 sayfa

Anahtar Kelimeler: 1,2,4-TMB, transalkilasyon, p-ksilen, alkil aromatikler, zeolit katalizörler.

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF ZEOLITE RATIOS ON TRANSALKYLATION OF 1,2,4-TRIMETHYLBENZENE WITH TOLUENE ON CLINOPTILOLITE-ZSM5-BETA TRIPLET ZEOLITE CATALYST

Zarif RZAYEVA

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

In recent years, due to environmental pressures, reducing the benzene and aromatic ratio in gasoline, some of the heavy reformat obtained from the reforming unit of petrochemical industry, which is added to gasoline, has been out of use, thus excess supply has occurred. This heavy reformat contains a significant amount of 1,2,4-Trimethyl Benzene (1,2,4-TMB) and its evaluation is important. The best assessment of this product is the production of xylenes with high commercial value (especially p-xylene) by transalkylation with toluene, and intensive studies are being carried out on this topic. Transalkylation of toluene with 1,2,4-TMB is useful for converting such lower aromatics to economically produce xylene over an active and stable catalyst. Different zeolite catalysts have been investigated in the literature on the conversion of excess supply heavy reformate component 1,2,4-TMB from the reforming unit to valuable aromatics such as xylene. In order to increase the yield of the xylene obtained from here, the results of the transalkylation reactions Clinoptilolite-ZSM5-Beta triple zeolite catalyst has not been investigated. The aim of this study to produce xylene by transalkylation of 1,2,4-TMB and Toluene on Clinoptilolite-ZSM-5-Beta triple zeolite catalyst. For this purpose, a catalyst was prepared in different ratios in Clinoptilolite-ZSM-5-Beta triple zeolite and used in the transalkylation of toluene with 1,2,4-TMB in a fixed bed continuous system. As a result, GC-MS analyses of the liquid products obtained as a result of the experimental tansalkylation reaction were performed, and the variation of the products with the zeolite ratio, temperature and weight hour space velocity were investigated. BET, XRF, SEM/EDS, FTIR analyzes were performed for catalyst characterization and the results were interpreted.

The results of the experimental study show that the toluene conversion is higher at low temperature and low flow rate. The highest toluene conversion was calculated as 95.2% in WHSV (Weight Hourly Space Velocity) 1 at 400ºC on the synthesized H-KL-ZSM5-Beta catalyst at a ratio of 1:2:1. Heavy reformate conversion generally reached higher values at low temperature and low space velocity. However, the highest heavy reformate conversion value was found as 98.31% in the reaction carried out on the triple catalyst synthesized in WHSV3 at a ratio of 2:1:1 at 450ºC. P/m-xylene yield results generally reached high values at high temperature and high flow rate. The highest yield value was calculated as 31.64% in WHSV2 at 450ºC on H-Beta catalyst. The highest percent of selectivity for p/m-xylene and o-xylene was calculated as 64.89% and 39.60%, respectively, in WHSV2 at 450°C on H-Beta catalyst. The coke determination results vary between 0.08% and 2.05%. It was observed that the lowest amount of coke was obtained in the H-ZSM5 catalyst, and the highest amount of coke was obtained in the Ni-loaded triple catalyst.

February 2023, 114 pages

Key Words: 1,2,4-TMB, transalkylation, p-xylene, alkylaromatics, zeolite catalysis.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumu belirleyen, bu çalışma boyunca beni destekleyen, her türlü yardımını esirgemeyen, tüm yüksek lisans hayatım boyunca beni her konuda bilgilendiren, tecrübesiyle hayatıma kattıklarından dolayı Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ATEKLAB'da çalıştığım süre boyunca bana yardım eden, destekleyen, her konuda yanımda olan arkadaşlarım Aleyna AKILLI, Aynur Oya ZENGİN, Ayşe OYMAK, Abdul Aziz ABDULLAH'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullandığım katalizör karakterizasyon (BET, XRF) analizlerini yapan, tecrübelerini benimle paylaşan Dr. Aysel ZAHİDOVA'ya teşekkürlerimi sunarım. FTIR katalizör analizi yapılışında yardım eden Arş. Gör. Dr. Yavuz GÖKÇE'ye teşekkür ederim. SEM/EDS analizlerinin gerçekleşmesinde yardım eden Dr. Elif YILDIZ'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi her konuda beni destekleyen, her zaman yanımda olan babam Ali RZAYEV, annem Efsane RZAYEVA ve ablam Nergiz RZAYEVA'ya sonsuz teşekkür ederim.

Zarif RZAYEVA
Ankara, Şubat 2023

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**
1. GİRİŞ **1**
2. KURUMSAL TEMELLER **2**
2.1 Ağır Reformat ve Kullanım Alanları **2**
2.1.1 Nafta, reforming ve ağır reformat eldesi **2**
2.2 Ağır Reformatın Toluen ile Transalkilasyonu **4**
2.3 Ksilenler ve Kullanım Alanları **6**
2.4 Zeolitler **7**
2.4.1 Zeolitlerin tarihçesi **8**
2.4.2 Zeolitlerin sınıflandırılması **9**
2.4.3 Zeolitlerin özellikleri **12**
2.4.3.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon özelliği **12**
2.4.3.2 İyon değiştirme özelliği **13**
2.4.3.3 Katalizör özelliği **13**
2.4.3.4 Moleküler elek özelliği **14**
2.4.4 Zeolit katalizörlerinin deaktivasyonu ve rejenerasyonu **15**
2.4.5 Zeolitlerin kullanım alanları **16**
2.5 Kaynak Araştırması **17**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **21**
3.1 Materyal **21**
3.2 Deney Sistemi **22**
3.3 Yöntem **23**
3.3.1 Katalizörün hazırlanması **23**
3.3.2 Katalizörün karakterizasyonu **26**
3.3.3 Sıvı ürünlerin analizi **27**

3.3.4 Boşluk hızı, dönüşüm, verim, seçimlilik tanımlanması 29
3.3.5 Kok tayini..... 30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 31
4.1 Zeolit Katalizörlerinin Karakterizasyonu 31
4.1.1 SEM/EDS analizleri 31
4.1.2 BET analizleri..... 33
4.1.3 XRF (X-ışınları fluoresans spektroskopisi) analizi 36
4.1.4 FTIR analizleri 37
4.2 Katalizörlerin Test Sonuçları..... 41
4.2.1 İhmal oranı 47
4.2.2 Dönüşüm sonuçları 47
4.2.3 Ksilen verim sonuçları 57
4.2.4 Ürün seçimlilik sonuçları..... 63
4.2.5 Katalizörün kok tayini sonuçları 69
5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... 72
5.1 Değerlendirme 72
5.2 Öneriler 75
KAYNAKLAR 76
EKLER..... 78
ÖZGEÇMİŞ..... 114

SİMGELER DİZİNİ

Al	Alüminyum
Si	Silisyum
Ni	Nikel
Pt	Platin
Pd	Palladium
t	zaman
^{o}C	santigrat derece
%	yüzde
h	hour (saat)
Kl	Klinoptilolit

Kısaltmalar

1,2,4-TMB	1,2,4-Trimetilbenzen
1,3,5-TMB	1,3,5-Trimetilbenzen
XRF	X-ışınları fluoresans spektroskopisi
BET	Brauner Emmett Teller Metodu
BJH	Barclay James Harvest Metodu
SEM	Scanned Electron Microscopy; Taramalı Elektron Mikroskopisi
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy; Enerji Dağılımlı Spektroskopi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometres
WHSV	Weight Hourly Space Velocity; Boşluk hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Katalitik reforming proses akım diyagramı (Altındaş 2020) 2
Şekil 2. 2 Toluen ve 1,2,4-Trimetilbenzenin transalkilasyon tepkime şeması 6
Şekil 2.3 Mikro gözenekli zeolit molekülü 8
Şekil 2.4 Tipik zeolit gözenek boyutları (Aydın, K. 2010) 8
Şekil 2.5 5A zeolitinde normal ve izo prafin için moleküler elek özelliği (Alp 2005) ... 14
Şekil 3.1 Deney sistemi 22
Şekil 3.2 Deney sisteminin akım şeması 23
Şekil 3.3 Toz ve pellet halindeki katalizör 23
Şekil 3.4 H-formu için kalsinasyon programı 24
Şekil 3.5 Metal yüklenmiş katalizörler 25
Şekil 3.6 Kurutmadan sonra Ni yüklü katalizör 26
Şekil 3.7 SEM analiz cihazı 27
Şekil 3.8 GC-MS cihazı 28
Şekil 3.9 GC-MS kolon sıcaklık programı 28
Şekil 3.10 Kok yakma işleminde uygulanan sıcaklık programı 30
Şekil 4.1 H-KL-ZSM5-Beta SEM görüntüsü (5000x) 31
Şekil 4.2 H-KL-ZSM5-Beta SEM görüntüsü (15000x) 31
Şekil 4.3 Ni-KL-ZSM5-Beta SEM görüntüsü (5000x) 32
Şekil 4.4 Ni-KL-ZSM5-Beta SEM görüntüsü (15000x) 32
Şekil 4.5 EDS spektrumu: H-KL-ZSM5-Beta 32
Şekil 4.6 EDS spektrumu: Ni-KL-ZSM5-Beta 32
Şekil 4.7 H-ZSM5 katalizörü için BET sorpsiyon izotermi 34
Şekil 4.8 H-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi 34
Şekil 4.9 H-KL katalizörü için BET sorpsiyon izotermi 34
Şekil 4.10 1:1:1oranında KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi 35
Şekil 4.11 1:1:2 oranında KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi 35
Şekil 4.12 1:2:1 oranında KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi 35
Şekil 4.13 2:1:1oranında KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi 36
Şekil 4.14 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi 36
Şekil 4.15 a) H-ZSM5, b) H-Beta, c) H-KL FTIR analiz sonuçları 39
Şekil 4.16 Farklı oranlarda hazzırlanan üçlü katalizörlerin FTIR sonuçları 39
Şekil 4.17 a) H-KL-ZSM5-Beta ve b) Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörlerin FTIR analiz sonuçları 40
Şekil 4.18 Kullanılan tüm katalizörlerin FTIR analiz sonuçları 41
Şekil 4.19 Beslemenin GC-MS kromotogramları 42
Şekil 4.20 1:1:2 oranında H-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=400°C WHSV1'deki GC-MS sonuçları 43
Şekil 4.21 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=400°C WHSV1'deki GC-MS sonuçları 44
Şekil 4.22 1:1:2 oranında H-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=450°C WHSV3' teki GC-MS sonuçları 45

Şekil 4.23 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=500ºC WHSV3'teki GC-MS sonuçları 46
Şekil 4.24 H-ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü 47
Şekil 4.25 H-Beta zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü 48
Şekil 4.26 H-KL zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü 48
Şekil 4.27 1:1:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü..... 49
Şekil 4.28 1:1:2 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü..... 49
Şekil 4.29 1:2:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü..... 50
Şekil 4.30 2:1:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü..... 50
Şekil 4.31 Ni yüklü Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü..... 51
Şekil 4.32 H-ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü 52
Şekil 4.33 H-Beta zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü 52
Şekil 4.34 H-Kl zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü 53
Şekil 4.35 1:1:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü..... 53
Şekil 4.36 1:2:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü..... 54
Şekil 4.37 1:1:2 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 135-TMB dönüşümü..... 54
Şekil 4.38 2:1:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,3,5-TMB dönüşümü..... 55
Şekil 4.39 Ni yüklü Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,3,5-TMB dönüşümü..... 55
Şekil 4.40 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $1h^{-1}$ akış hızında kütlece % toluen dönüşümü 56
Şekil 4.41 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $1h^{-1}$ akış hızında kütlece ağır reformat dönüşümü..... 57
Şekil 4.42 Ksilenlerin H-ZSM5 zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri 57
Şekil 4.43 Ksilenlerin H-Beta zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri 58
Şekil 4.44 Ksilenlerin H-KL zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri 58
Şekil 4.45 Ksilenlerin 1:1:1 oranında H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri 59
Şekil 4.46 Ksilenlerin 1:2:1 oranında H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde verim grafikleri 60

Şekil 4.47 Ksilenlerin 1:1:2 oranında H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri 60
Şekil 4.48 Ksilenlerin 2:1:1 oranında H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri 61
Şekil 4.49 Ksilenlerin Ni yüklü KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri 61
Şekil 4.50 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $3h^{-1}$ akış hızında kütlece %p/m-ksilen verimi 62
Şekil 4.51 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $3h^{-1}$ akış hızında kütlece %o-ksilen verimi 63
Şekil 4.52 Ksilenlerin H-ZSM5 zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri 63
Şekil 4.53 Ksilenlerin H-Beta zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri 64
Şekil 4.54 Ksilenlerin H-KL zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri 64
Şekil 4.55 Ksilenlerin 1:1:1 oranında H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri 65
Şekil 4.56 Ksilenlerin 1:2:1 oranında H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri 66
Şekil 4.57 Ksilenlerin 1:1:2 oranında H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri 66
Şekil 4.58 Ksilenlerin 2:1:1 oranında H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri 67
Şekil 4.59 Ksilenlerin Ni yüklü KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri 68
Şekil 4.60 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $1h^{-1}$ akış hızında kütlece %p/m-ksilen seçimliliği 69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Taşıt benzinin ikibinli yıllarındaki bileşimi 3
Çizelge 2.2 Ağır reformatın bileşimi 4
Çizelge 2.3 Ksilen izomerlerinin kullanım alanlar 7
Çizelge 2.4 Doğal ve yapay zeolitlerin özellikleri 9
Çizelge 2.5 Sentetik zeolitlerin halka sayısına göre sınıflandırılması 11
Çizelge 2.6 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farkların karşılaştırılması 12
Çizelge 3.1 Beslemenin fiziksel özellikleri 21
Çizelge 3.2 Kullanılan katalizörlerin fiziksel özellikleri 22
Çizelge 4.1 Zeolit katalizörler için BET yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı 33
Çizelge 4.2 XRF (X-ışınları fluoresans spektroskopisi) sonuçları 37
Çizelge 4.3 Zeolitlerin FTIR pikleri 38
Çizelge 4.4 Beslemedeki sıvı ürünler 42
Çizelge 4.5 H-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=400ºC WHSV1'deki sıvı ürünler 43
Çizelge 4.6 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=400ºC WHSV1'deki sıvı ürünler 44
Çizelge 4.7 1:1:2 oranında H-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=450ºC WHSV3' teki sıvı ürünler 45
Çizelge 4.8 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=500ºC WHSV3'teki sıvı ürünler 46
Çizelge 4.9 H-ZSM5 ve H-Beta zeolite katalizörlerin kok tayini sonuçları 70
Çizelge 4.10 H-KL ve H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörlerin kok tayini sonuçları 70
Çizelge 4.11 1:2:1 ve 1:1:2 oranlarında hazırlanan H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörlerin kok tayini sonuçları 71
Çizelge 4.12 Ni yüklü ve 2:1:1 oranında hazırlanan H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörlerin kok tayini sonuçları 71
Çizelge 5.1 En yüksek dönüşüm, verim, seçimlilik değerleri 75

1. GİRİŞ

Nafta'nın katalitik reformasyonu, Benzen, Toluen ve Ksilen dahil olmak üzere aromatiklerin bir karışımını üretir. Özellikle ksilenler, temel kimyasallar pazarında daha yüksek talep görmektedir. Zeolit katalizörler, ksilen verimini en üst düzeye çıkarmak ve küresel talebi karşılamak için çeşitli katalitik işlemlerde kullanılır.

Toluenin 1,2,4-trimetilbenzen (1,2,4-TMB) ile transalkilasyon işlemi, aktif ve stabil bir katalizör üzerinden ekonomik olarak ksilen üretmek için bu tür düşük değerli aromatikleri dönüştürmek için faydalıdır. Transalkilasyonda, besleme dönüşümü katalizör asitliği ve yapısından güçlü bir şekilde etkilenirken, katalizör ömrü ile temsil edilen katalitik stabilite, sürecin kritik zorluklarından biridir. Daha yüksek asitliğe sahip zeolitler genellikle tercih edilir ve daha yüksek stabilite gösterirler (Almulla 2020).

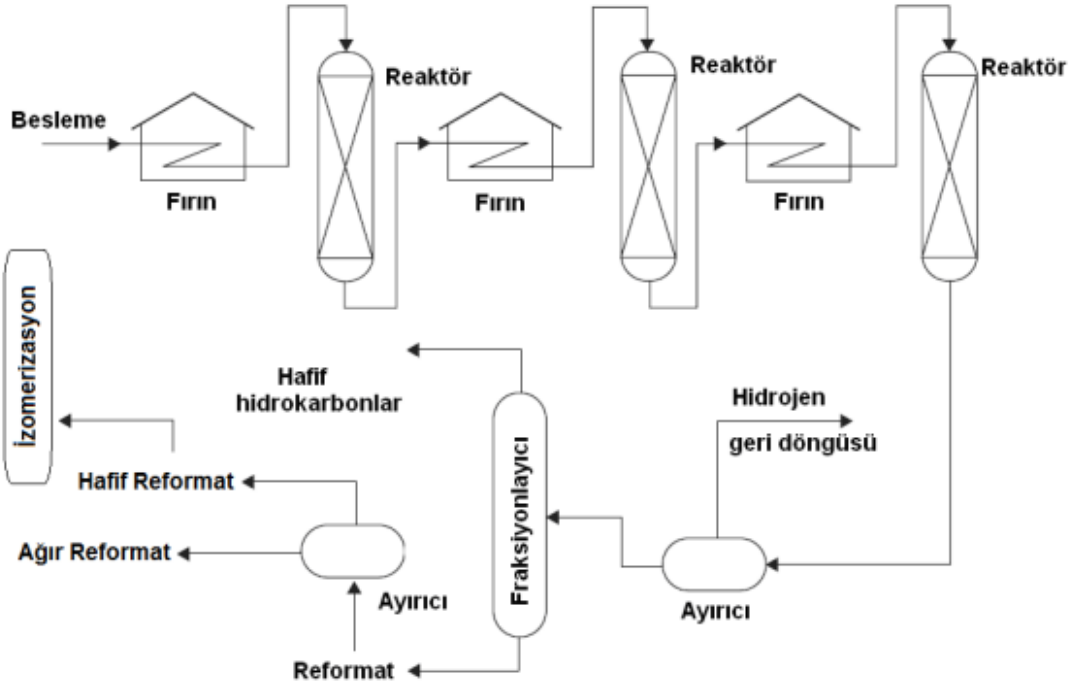
Bu çalışmanın amacı, dünyada rafinerilerin reforming (yeniden yapılandırma) ünitesinden alınan ağır reformat fraksiyonun taşıt yakıtı olarak kullanılmasında çevresel sorunlardan dolayı getirilen kısıtlamalar nedeni ile oluşan arz fazlası ağır reformatın zeolit katalizörlerin yardımıyla değerli aromatiklere dönüştürülmesinin araştırılmasıdır.

2. KURUMSAL TEMELLER

2.1 Ağır Reformat ve Kullanım Alanları

2.1.1 Nafta, reforming ve ağır reformat eldesi

Reforming prosesi, naften ve düz zincirli parafinlerin yüksek oktanlı aromatiklere dönüştürülmesi işlemidir. Reforming prosesi termal ve katalitik olmak üzere ikiye gruba ayrılmaktadır. Katalitik reforming, ısıl reforming'e göre daha verimlidir. Bu seebepten dolayı katalitik reforming daha geniş uygulama alanına sahiptir. Katalitik reforming'in akım diyagramı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Katalitik reforming proses akım diyagramı (Altındaş 2020)

Katalitik reforming prosesi hem petrokimyasal proseslere hammadde sağlamak hem de düşük oktan sayılı naftaları ekonomik olarak kazanmak için kullanılmaktadır. Katalitik refroming prosesi için günümüzde birçok ticari proses geliştirilmiştir (Altındaş 2020).

Benzin %60-70 alkan, %25-30 aromatik, %6-9 alkenlerden oluşmaktadır. Benzine araçlarda kullanılması için yağlayıcılar, pas gidericiler ve buzlanma önleyiciler ilave

edilir. Çizelge 2.1'den görüldüğü gibi benzinin içerdiği en önemli bileşenlerinden biri de reformattır. Ağır reformat en büyük benzen kaynağıdır (Altındaş 2020).

Çizelge 2.1 Taşıt benzinin ikibinli yıllarındaki bileşimi (Antos ve Aitani 2004)

Benzin bileşeni	**Hacimce yüzde**	**Sülfür yüzdesi**
FCC Naftası	36	98
(Ağır) Reformat	34	-
Alkilat + İzomerizat	12+5	-
Bütanlar	5	-
Hafif düşük oktanlı nafta	3	1
Hidrokrake nafta	2	-
Metil tert-bütil eter	2	-
Koker nafta	1	1

Reformat içeğirindeki benzen oranının azaltılması için 'atmosferik damıtma ve yoğunluk farkına dayanan ayırma işlemi' yöntemleri uygulanmaktadır. Atmosferik damıtma yünteminde hafif nafta atmosferik damıtma işlemine tabi tutulmakta ve içeriğindeki benzen ve diğer benzenli bileşenler ayrılmaktadır. Benzen ve benzenli ürünler, damıtma kolonundan alınan düşük oktanlı nafta ile birlikte izomerizasyonu yapılmaktadır. İzomerizasyon prosesi zamanı akımda bulunan benzen ve benzenli ürünler değiştirilerek giderilmektedir. ABD ve Türkiye'de benzen içeriğininin azaltılması ve ağır reformat oranını azalmasından dolayı oktan sayısını artırmak için her rafineride izomerizasyon ünitesi bulunması zorunlu olmuştur. Yoğunluk farkına dayanan ayırma işleminde alınan reformatın bir ayırıcıda hafif ve ağır reformat olmak üzere iki akıma ayrılmıştır. Hafif reformat, içeriğinde daha çok benzen bulunması sebebiyle, izomerizasyon ünitesine gönderilmekte ve burada dönüştürülmektedir. Hafif reformatın dönüşmesiyle oluşan bileşenler benzine eklenmektedir. Ağır reformat, ağır aromatiklerce zengin bir karışımdır ve benzin karışımını oluşturan bileşenlerdendir. Rafinerilerde var olan ağır reformatın bileşimi Çizelge 2.2.'de gösterilmiştir. (de Lasa vd. 1992).

Çizelge 2.2 Ağır reformatın bileşimi (Altındaş 2020)

Bileşen	**Kısaltma**	**Kütlece %**
i-propilbenzen	iPB	1.7
n-propilbenzen	nPB	4,3
2-etiltoluen	1M2EB	6,5
3-etiltoluen	1M3EB	18,5
4-etiltoluen	1M4EB	9,1
1,2,3-Trimetilbenzen	1,2,3-TMB	6,6
1,2,4-Trimetilbenzen	1,2,4-TMB	39,0
1,3,5-Trimetilbenzen	1,3,5-TMB	10,1
n-Bütilbenzen	nBB	0,5
1,4-dietilbenzen	1,4-DEB	0,8
1,3-Dietilbenzen	1,3-DEB	0,4
1,3-Dimetil-5-etilbenzen	1,3-DM-2-EB	0,8
1,4-Dimetil-2-etilbenzen	1,4-DM-2-EB	0,4
Diğer C10 aromatikleri	-	1,2

Toluen arz fazlası olan ve bu yüzden ekonomik açıdan uygun fiyatlı bir kimyasaldır. Ağır reformat içeriğinde olan dialkil aromatikler de fiyatı düşük olan bileşiklerdendir. Bu durum ağır reformatın dönüştürülmesi için transalkilasyon reaskyonunun en fazla araştırılan ekonomik yöntem olduğunu göstermektedir. Ağır reformatın toluen ile transalkilasyon reaksiyonundan ksilenlerin (özellikle p-ksilen) üretimi önem arz etmektedir (Perego ve Pollesel 2009).

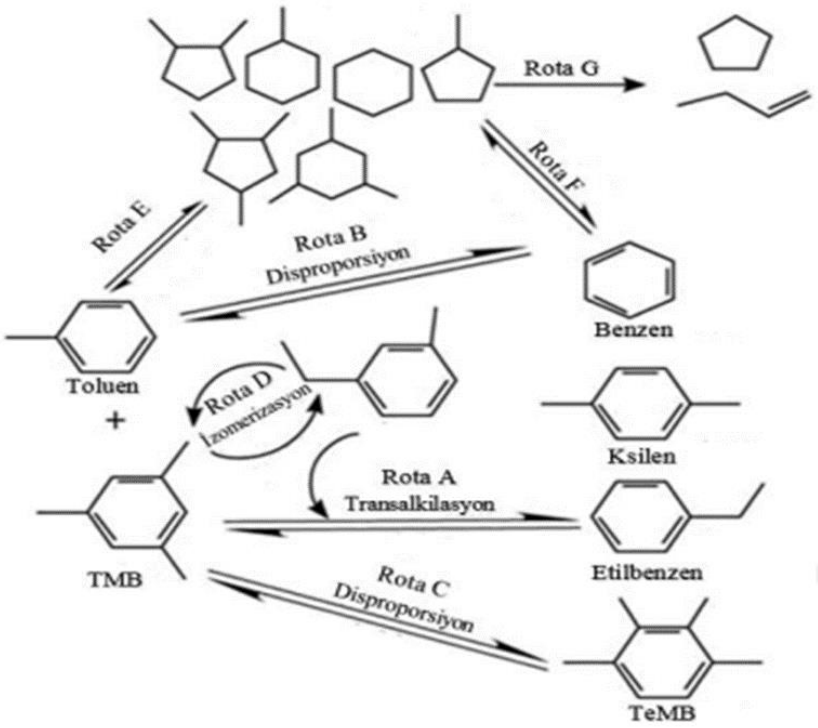
2.2 Ağır Reformatın Toluen ile Transalkilasyonu

Transalkilasyon reaksiyonu, alkil gruplarının bir organik bileşikten diğerine aktarılmasını

gösteren bir prosestir. Bu reaksiyon, metil ve etil gruplarının benzen halkaları arasında aktarılması için kullanılmaktadır. Transalkilasyon reaksiyonu petrokimya endüstrisinde p-ksilen ve stiren gibi bileşiklerin üretilmesinde önemli bir yere sahiptir. Literatürdeki birçok araştırma 1,2,4-Trimetilbenzenin toluen ile transalkilasyonunu araştırmıştır. Fakat ağır reformat karışımını deneyen çok az sayıda çalışma vardır (Al-Khattaf vd. 2014).

Ağır reformat çizelge 2.2'de de gösterildiği gibi %50-60 trimetilbenzenler ve %30-40 metiletilbenzenlerden oluşmaktadır. Transalkilasyon reaksiyonlarını gerçekleşdirmek için, gaz/katı katalitik tepkime sistemleri kullanılmakta. Endüstriyel proseslerde ve laboratuvarda gerçekleştirilen deneylerde genellikle zeolit tipi katalizörler kullanılmaktadır. Beslemede var olan aromatik bileşikler, birçok paralel ve ardışık reaksiyonun gerçekleşmesine sebep oluyorlar. Bu tepkimelerden MEB disproporsiyonu ve TMB disprorporsiyonu sonucu, sırasıyla C11'ler ve TeMB oluşması nedeniyle arzu edilmemektedir. Çünkü bu ürünlerin oluşumu kok oluşumuna yol açan ikincil tepkimelere sebep olabilmektedir. Ayırma işlemleri maliyetlerini yükselteceğinden dolayı etilbenzen oluşumu da istenmeyen bir durumdur (Al-Khattaf vd. 2014).

Trimetilbenzenlerin toluen ile transalkilasyon reaksiyonundan ksilenler ve etilbenzen oluşmaktadır, toluen disproporsiyonu reaksiyonundan ise benzen ve etilbenzen oluşmaktadır. Transalkilasyon reaksiyonu gerçekleşen sistemlerde transalkilasyon ve disproporsiyon tepkimeleri "ana tepkimeler"dir. MEB dealkilasyonu ile toluen ve etan oluşumu, propilbenzen dealkilasyonu ile benzen ve propan oluşumu ve TMB disproporsiyonu ile ksilenlerin ve C10 aromatiklerinin oluşumu "Yan tepkinmeler" olarak nitelendirilir. Transalkilasyon ve disproporsiyon reaksiyonları tersinirdir. (Altındaş 2020). Literatür çalışmalarında genel olarak ağır reformatın içerisindeki en fazla orana sahip 1,2,4-TMB model bileşen olarak kullanılmaktadır. Toluen ve 1,2,4-Trimetilbenzenin transalkilasyonu şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2. 2 Toluen ve 1,2,4-Trimetilbenzenin transalkilasyon tepkime şeması

2.3 Ksilenler ve Kullanım Alanları

Bir benzen halkasına iki metil grubu ksilenleri oluşturan bileşiklerdir. İlk defa 1850 yılında Fransız kimyager Auguste Cahours ksilenleri odun katranının bir bileşeni olarak izole etmiştir (Altındaş 2020).

Ksilenler, ekonomik açıdan çok değerli maddelerdir. Çizelge 2.3'de gösterildiği gibi birçok plastik, plastikleştirici, film ve reçinenin üretiminde kullanılmaktadır (Al-Khattaf vd. 2014). Her geçen yıl ksilenlere olan talep artmaktadır ve dünyadaki en önemli ksilen üreticisi ExxonMobil (ABD)'dir.

Çizelge 2.3 Ksilen izomerlerinin kullanım alanlar

Ksilen İzomeri	**Kaynama noktası, ºC**	**Ara madde olarak kullanımı**	**Son madde olarak kullanımı**
p-ksilen	137-138	Tereftalik asit, dimetil tereftalat	Polietilen tereftalat (PET), fiberler, reçineler, filmler
o-ksilen	143-145	Ftalik anhidrit	Ftalat plastikleştiriciler
m-ksilen	138-139	İzoftalik asit	Doymamış polyester reçineler

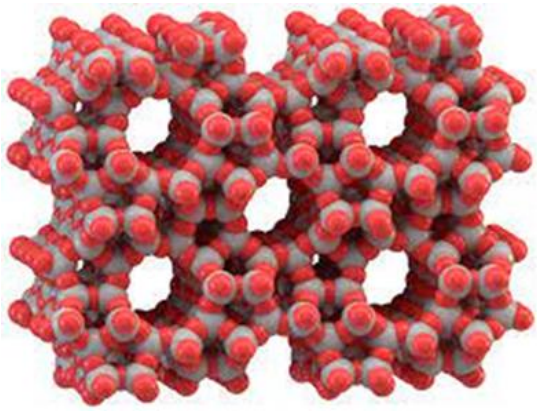
2.4 Zeolitler

Zeolitler tipik olarak alkaliler ve toprak alkali metallerin olduğu karmaşık bir katyon kimyasına sahip hidratlı alüminosilikat mineralleridir. Volkanik kayaçların düşük sıcaklıkta (genellikle 200°C'den az) alterasyonuyla oluşurlar ve genellikle çeşitli kil mineralleri ile ilişkilidirler. Kristalografik yapıları ve kimyasal bileşimleri, onlara endüstride değerli kılan sayısız faydalı özellik (özellikle iyon değişimi veya "moleküler elekler" olarak) kazandırır. Bu nedenle, yüzlerce sentetik zeolite çeşitli özel endüstriyel uygulamalar için üretilmekte ve kullanılmaktadır (Alderton 2021).

Zeolitlerin iskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen;

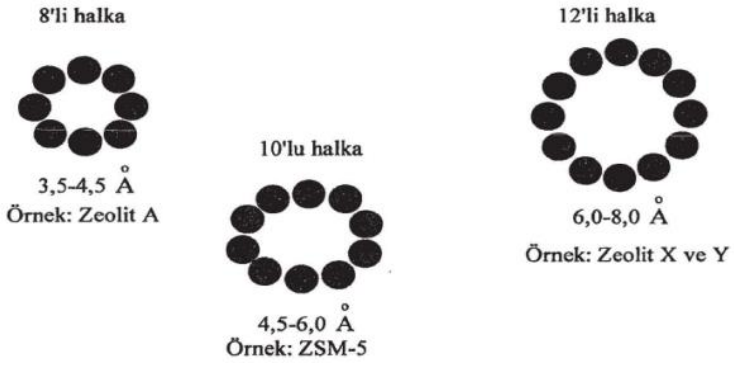
$$(M^{+}, M^{+2})\ O.Al_2O_3.9SiO_2.\ nH_2O$$

genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M+ bir alkali katyon olup genellikle Na^{+} veya K^{+}, nadiren de Li^{+} olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2}, Ca^{+2}, Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2}, Sr^{+2} olur (Gülen 2012).



Şekil 2.3 Mikro gözenekli zeolit molekülü

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlı olarak değişir. Çoğu zeolit kristali Si-O-Al atomlarının oluşturduğu halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur ve bu halkaların oluşturduğu geçide pencere denir. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemandan meydana gelir (Aydın, K. 2010).



Şekil 2.4 Tipik zeolit gözenek boyutları (Aydın, K. 2010)

2.4.1 Zeolitlerin tarihçesi

Zeolitler ilk kez 1756 yılında İsveçli mineralog Rredrick Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. Yunancada "Zeo" ve "Lithos" "kaynamak" ve "taş" anlamına gelen kelimelerdir. Cronstedtin zeolitleri böyle adlandırmasının sebebi, İsveçin Lappmark bölgesinden topladığı kristal taş örneklerinin ısıtılması sonucunda yapısındaki suyun

çıkması ve yapıdaki suyun çıkışı esnasında köpürme gerçekleşmesidir. (Alp 2005).

1840 yılında Damour isimli bilim adamı zeolitlerin hidrasyon ve dehidrasyon özelliklerini keşfetmiştir. 1858 yılında ise Eichorn tersinir olarak iyon değiştirme özelliğini bulmuştur. 1896 yılında Friedel susuz zeolitlerin süngere benzer yapısı olduğunu söylemiş ve sonra alkol, benzen ve kloroform gibi çeşitli sıvıların zeolitler tarafından adsorplandıklarını göstermiştir. 1909 yılında ise Grandjean amonyak, hava, hidrojen ve diğer moleküllerin zeolitler tarafından adsorplandıklarını kanıtlamıştır. Zeolitlerin moleküler elek özelliği ilk kez 1925 yılında Weigel ve Steinhoff tarafından kanıtlanmıştır. 1930'ların ortalarında çok sayıda zeolitin sentezlenebildiği bulunmuştur. O zamanlar zeolitler doğada az bulunan mineraller arasındaydı. Yapay zeolitlerin geniş uygulama alanları daha çok üretilmelerine sebebiyyet vermiştir. Günümüzde yapay zeolitler doğal zeolitlere oranla daha geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarına sahipler (Niftaliyeva, A. 2015).

Yapılan araştırmalar, doğada 40 tür zeolit minerali olduğunu göstermektedir. Fakat bu zeolitlerin nasıl bir öneme sahip olduğu ve ne işe yaradıkları uzun zaman boyunca fark edilmemiştir (Alp 2005).

2.4.2 Zeolitlerin sınıflandırılması

Genel olarak zeolitler iki gruba ayrılır: doğal ve sentetik. Bu iki grubun özellikleri çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Doğal ve yapay zeolitlerin özellikleri (Güleç, F. 2015)

Özellik	**Doğal Zeolitler**	**Sentetik Zeolitler**
Elde edilebilirlik	8-9 çeşitle sınırlıdır	Birçok çeşit elde edilebilir
Saflık	Genellikle saf değil	Saf çeşitler olarak imal edilir
Gözenek boyutu	Sınırlı	3A`dan 8A`a kadar elde edilebilir
Gözenek hacmi	Kısıtlı	Hacmin %50`sine kadar
Katalitik aktivite	Kısıtlı	Geniş uygulanabilirlik

Doğal ve sentetik zeolitlerin ortak özellikleri adsorplama, iyon değiştirme, molekül eleme, zengin Si içeriği ve kristal yapısıdır. Fakat doğal zeolitlerdeki safsızlıklar, küçük gözenek hacmi ve düşük katalitik aktivite özellikleri bu zeolitlerin kimyasal reaksiyonlardan daha çok radyoaktif atıkların temizlenmesi, petrol sızıntılarının ve baca gazlarının temizlenmesi, gübreleme ve toprak hazırlanması, toprak kirliliğinin kontrolü, çöp depolama gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Laboratuar ortamında silika ve alümina kullanılarak yapay zeolitler oluşturulmuştur. Oluşturulan zeolitler pH, sıcaklık, zaman, basınç gibi parametrelerden etkilenmektedir. Günümüzde 150'den fazla sentezi gerçekleştirilmiş sentetik zeolit bulunmaktadır. Sentetik zeolitler doğal zeolitlerden daha çok değişebilen katyon miktarı ve iyon değişim özelliği sergilemektedir. Endüstride zeolitler fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı tercih edilirler (Güleç, F. 2015).

İlk defa 1949 yılında X, A ve Y zeolitleri sentezlenmiştir. 1067-1969 yıllarında ise Beta ve ZSM-5 zeolitlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir ve bu katalizörler üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Araştırmalar 2008 yılına kadar sanayide yaklaşık 367000 ton Y zeolitin katalitik kraking prosesinde kullanıldığını göstermektedir. Son 30 yılda yaklaşık 150 tür sentetik zeolit laboratuarlarda sentezlenmiştir. Silica ve alüminanın alkali ve toprak alkali hidroksitlerinden veya metal tuzlarından sentetik zeolitler sentezlenmiştir. Adsorplama, iyon değiştirme ve katalizör gibi özellikleri sentetik zeolitlere daha geniş kullanım alanı açmıştır (Niftaliyeva, A. 2015). Sentezlenmiş bazı zeolitlerin sınıflandırılması çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 Sentetik zeolitlerin halka sayısına göre sınıflandırılması (Güleç, F. 2015)

Zeolit	Halka sayısı	Gözenek Açıklığı(Å)	Gözenek/Kanal Yapısı
8-üyeli oksijen halkası			
ERİONİT	8	3.6*5.1	Kesişen
10-üyeli oksijen halkası			
ZSM-5	10	5.1*5.6	Kesişen
ZSM-11	10	5.1*5.5	Kesişen
ZSM-23	10	5.3*5.4	Tek – boyutlu
	10	4.5*5.2	
12-üyeli oksijen halkası			
ZSM-12	12	5.5*5.9	Tek – boyutlu
Beta	12	7.6*6.4	Kesişen
Faujasit (X,Y)	12	5.5*5.5	Kesişen
	12	7.4	12:12 kesişen
	12	7.4*6.5	
Çift Gözenek Sistemi			
Ferrierit(ZSM-35,FU-9)	10,8	4.2*5.4	Tek – boyutlu
MCM-22	12	3.5*4.8	10:8 kesişen
Mordenit	10	7.1	6 halka ile
Omega(ZSM-4)	12	oval	kapalı
	8	6.5*7.0	iki – boyutlu
	12	2.6*5.7	tek – boyutlu
	8	7.4	12:8 kesişen
	8	3.4*5.6	tek – boyutlu
			tek – boyutlu
12-üyeli oksijen halkası			
ZSM-12	12	5.5*5.9	Tek – boyutlu
Beta	12	7.6*6.4	Kesişen
Faujasit (X,Y)	12	5.5*5.5	Kesişen
	12	7.4	12:12 kesişen
	12	7.4*6.5	
BüyükGözenekliSistem			
VPI-5	18	12.1	Tek – boyutlu
MCM-41-S	-	16-100	Tek – boyutlu

2.4.3 Zeolitlerin özellikleri

Zeolitlerin iyondeğiştirme, adsorpsiyon-desorpsiyon, katalizör ve moleküler elek gibi temel özellikleri vardır. Ve bu özellikler onların kullanım alanlarını genişletmektedir. Bu bölümde zeolitlerin yapısal özelliklerinin ayrıntıları verilmiştir.

2.4.3.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon özelliği

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasında birikmesi prosesidir. Fiziksel ve kimyasal olarak adsorpsiyon iki gruba ayrılır. Fiziksel olan fiziksel adsorpsiyon, kimyasal olan ise kimyasal adsorpsiyon adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorban ve adsorbant molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri vardır ve bunlar arasında hiçbir elektron elektron paylaşımı olamaz. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbant molekülleri arasında karşılıklı elektron paylaşımı vardır (Alp 2005). Çizelge 2.6'da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklar sunulmuştur.

Çizelge 2.6 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farkların karşılaştırılması (Güleç F. 2015)

Fiziksel Adsorpsiyon	**Kimyasal Adsorpsiyon**
Zayıf Van der Waals kuvveti vardır	Daha kuvvetli kimyasal bağlar vardır
Tersinirdir	Tersinmezdir
Adsorban molekülleri yüzeyde hareket eder	Adsorban molekülleri yüzeyde sabittir
Adsorpsiyon ısısı < 10kcal/mol	Adsorpsiyon ısısı > 40 kcal/mol
Aktivasyon enerjisi gerekmez	Aktivasyon enerjisi gerekir
Sıcaklığım artmasıyla azalır	Sıcaklığım artmasıyla artar
Birden fazla tabakadan oluşur	Bir tabakadan oluşu

2.4.3.2 İyon değiştirme özelliği

İyon değiştirme, solüsyondaki çözünmeyen katı fazı ve çözelti fazı arasında oluşan iyon alışverişine denilir. Örneğin M^-A^+ iyon değiştirirse, M^-; sabit olan çözünmeyen anyondur, A^+; ise değişebilen katyondur. Eğer M^-A^+ iyon değiştiricisi içeriğinde B^+ katyonları bulunan bir su çözeltisinin içerisine yerleştirilirse katyon değiştirme reaksiyonu;

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

Katı Çözelti Katı Çözelti

şeklinde gerçekleşir. Eğer M^+A^- iyon değiştiricisi içeriğinde B^- anyonları bulunan bir su çözeltisinin içerisine yerleştirilirse anyon değiştirme reaksiyonu;

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

Katı Çözelti Katı Çözelti

şeklinde gerçekleşir. İyon değişimi sırasında katı faz ile solüsyon arasında gerçekleşen toplam iyon değişimi birbirine denktir (Güleç, F. 2015).

2.4.3.3 Katalizör özelliği

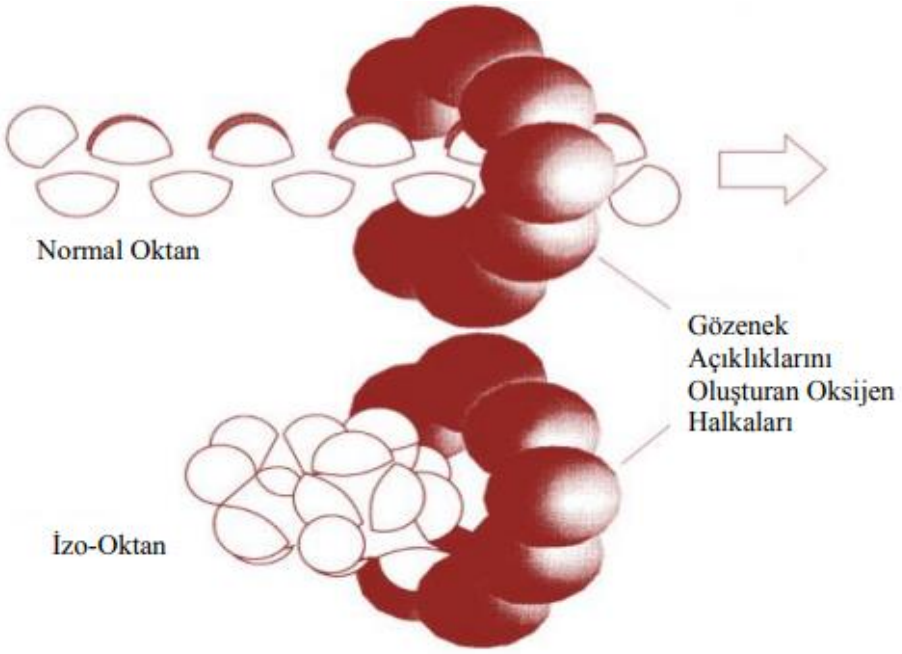
Zeolitler çeşitli kimyasal reaksiyonlarda kullanılabilinmesi için bazen hiçbir ön işleme tabi tutulmaz bazen ise özellikleri değiştirilmektedir. Zeolit katalizörlerin katalitik etkinlik gösteren yerleri katyonların yapılarında bulunduğu merkezlerdir. Zeolitlerin katalizör olarak kullanımının sebebi onların iyon değişimi yoluyla özelliklerinin değiştirilebilir olması, belirlenen özelliklerinin uzun süre korunabilir olması, kolay rejenerasyonlarının gerçekleşmesinden kaynaklı tekrar kullanılabilir olmaları, sıcaklık, basınç gibi dış etkenlere karşı dayanıklı olmalarıdır. Zeolit katalizörlerinin yaygın olarak kullanıldıkları tepkimeler sıradakilerdir: alkilasyon, disproporsiyon, metilasyon, hidrokraking, dehidratasyon (Alp 2005).

Zeolitlerin asitliği ve şekil seçiciliği, iki önemli katalitik özelliktir ve kimya ve petrokimya endüstrilerine geniş çapta uygulanmıştır. Hidrokarbon transformasyonu için zeolitlerin katalitik aktivitesinin genellikle, Brønsted asit bölgelerinden (BAB) ve Lewis asit bölgelerinden (LAB) oluşan asit bölgelerinin tipi, konsantrasyonu ve gücü ile doğrudan bir ilişki gösterdiğine inanılır. Zeolitlerin çerçeve alüminyum (Al) ve silikon

(Si) atomları arasındaki köprü hidroksil gruplarının BAB'ler olduğu, LAB'lerin ise kısmen hidrolize üç koordineli alüminyum ve ekstra çerçeve Al dahil olmak üzere alüminyum türleri olduğu genel olarak kabul edilir. Asit katalize ek olarak, zeolitler aynı zamanda "molekül elekleri"dir ve içsel katalitik aktiviteleri kullanarak moleküler şekil seçici kataliz gösterirler ve dış yüzey katalizinin aksine "kristal içi kataliz" kavramını destekleyen olağandışı katalitik seçicilik sağlarlar. Bu nedenle, zeolitler, ürün dağılımının kontrolünü kolaylaştıran asit katalizi ve şekil seçiciliği gibi benzersiz işlevleri nedeniyle petrokimya endüstrisinde izomerizasyon, kraking ve alkilasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Yi vd. 2021).

2.4.3.4 Moleküler elek özelliği

Zeolitlerin iskeleti tamamen açık, üç boyutlu sürekli bir tünel ve kafes sistemine sahiptir. Bunun sebebi kristal yapılarının Si ve Al dörtyüzlülerinin tekrarlı dizilişlerinden oluşmasıdır. Zeolitler gözenek boyutlarından daha küçük boyuttaki molekülleri gözenekleri içerisine alırlar. Fakat boyutu zeolit gözeneklerinden daha büyük olan moleküller zeolit yapılarının dışında kalır (Alp 2005). Şekil 2.5'te A zeolitinde normal ve izo prafin için moleküler elek özelliği gösterilmiştir.



Şekil 2.5 5A zeolitinde normal ve izo prafin için moleküler elek özelliği (Alp 2005)

Zeolitler, diğer moleküler elek özelliği olan minerallere (aktif karbon, silika jel) kıyasla daha geniş gözenek hacmi dağılımı gösterdiği için daha çok seçimlilik özelliği gösterebilirler (Güleç, F 2015).

2.4.4 Zeolit katalizörlerinin deaktivasyonu ve rejenerasyonu

Katalizörlerin deaktivasyonu, sıvı katalitik kraking (FCC) gibi birkaç saniye içinde veya hidro-işlemde olduğu gibi birkaç ay içinde meydana gelen aktivite kaybı olarak tanımlanabilir. Zeolitlerin etkisiz hale getirilmesi, petrokimyasal süreçlerin işleyişi ile birlikte yaygın bir teknik, ekonomik ve çevresel sorundur. Deaktivasyon, birkaç yolla sağlanır (Bai vd. 2019):

1. Besleme kontaminantlarının neden olduğu katalizör zehirlenmesi veya kimyasal türlerin zeolit aktif bölgelerdeki adsorpsiyonu.
2. Reaksiyonda üretilen moleküllerin termal olarak parçalanmasının neden olduğu katalizör kok oluşumu.
3. Sinterleme (metalleri dahil ederken) nedeniyle katalizör yapısının değişmesi.
4. Katalizör yapısının mekanik olarak çökmesi, örneğin ezme ile yüzey alanı kaybı.
5. Metallerin reaksiyon ortamında çözünmesinden kaynaklanan sızıntı, aktif bileşen kaybına neden olur.

Hidrokarbon prosesleri durumunda, katalizör esas olarak istenmeyen yan reaksiyonlar nedeniyle yüzeyde karbonlu materyallerin oluşması nedeniyle devre dışı bırakılır. Bununla birlikte, asit zeolitlerin deaktivasyonu, genellikle, kristalit yüzeyinde veya gözeneklerin içinde kokun tutulmasıyla gerçekleşir. Bu deaktivasyon sadece zeolit aktivitesi kaybına neden olmakla kalmaz, aynı zamanda istenen ürünlerin verimini ve/veya seçiciliğini de azaltır. Bu nedenle, deaktivasyon, aktif zeolit türlerini bloke ederek, reaktanlara erişilebilirliklerini sınırlayabilir. Zeolitlerin, kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini optimize ederek ve katalizörü aktif elementlerle birleştirerek deaktive olmaları önlenebilir (Jia vd. 2019).

Zeolit aktivitesindeki kayıp, katalizör gözeneklerinde oluşan kokun uzaklaştırılması için termal olarak yüksek sıcaklık uygulanarak yapılan rejenerasyonla geri yüklenebilir.

Bununla birlikte, zeolit yapısı sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda çökebilir ve bu, zeolit tipinin termal döngüsündeki stabiliteye bağlı olacaktır (Guzik, 2017).

2.4.5 Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istediği kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir (Gülen vd. 2012).

Zeolitlerin katalizör olarak kullanılmalarının birçok sebebi vardır. Bunlardan bazıları özelliklerinin değiştirilebilir olması, aktiflik, seçicilik, kararlılık vb. özelliklerini uzun süre koruyabilmeleri, rejenerasyonlarının oldukça kolay ve tekrarlanabilir olması ve sıcaklık, basınç vb. dış etkilere karşı dayanıklı olmalarıdır. Zeolit katalizörlerinin yaygın olarak kullanıldıkları tepkimeler sıradakilerdir: alkilasyon, disproporsiyon, metilasyon, hidrokraking, dehidratasyon.

Polar ya da polarize olabilen küçük moleküllerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon uygulamalarında zeolitler kullanılmaktadır. Zeolitlerin moleküler elek özelliği kullanılarak yığınsal ayırma işlemi gerçekleştirilir. Bununla birlikte zeolitler adsorban olarak doğalgazın kurutulması, CO_2 uzaklaştırılması, kükürt bileşenlerinin uzaklaştırılması gibi saflaştırma işlemlerinde kullanılmaktadırlar. Ek olarak zeolitler normal/iso-parafin ayırma, ksilen ayırma, olefin ayırma, şeker ayırma gibi yığınsal ayırma işlemlerinde de kullanılmaktadırlar.

Alkilleme, kraking, hidrokraking gibi hidrokarbon dönüşümlerinde kuvvetli asidik özelliklere sahip zeolitler kullanılmaktadır. Zeolitlerin iyon değiştirici özelliğinden faydalanarak deterjan endüstrisinde su yumuşatıcı ajanı olarak veya fosfatların yerine kullanılır.

Doğal zeolitler ise radyoaktif atıklardan Cs^{+} ve Sr^{+2} izotoplarını iyon değiştirme yoluyla uzaklaştırmak için kullanılırlar. Bundan başka atık sulardan NH^{4+} uzaklaştırılmasında, metallerin uzaklaştırılması veya geri kazanımında ve iyon değiştirici gübrelerin üretiminde doğal zeolitler kullanılmaktadır.

Biyomedikal uygulamalar, kemik oluşumu, antibakteriyel ajanların üretimi, hemodiyaliz, antitümör, implant uygulamaları gibi proseslerde kimyasal sensör olarak zeolitler kullanılmaktadır (Aydın, K. 2010).

2.5 Kaynak Araştırması

Ali vd. (2015) alkil aromatiklerden ve çift zeolit katalizör üzerinden ağır reformatlardan seçici ksilen üretimini araştırmışlar. 1,2,4-trimetilbenzenin (1,2,4-TMB) orantısızlığı, bunun toluen ile transalkilasyonu ve ayrıca etiltoluenlerin (ET'ler) MOR ve MFI zeolitleri üzerinde dealkilasyonu 300-400C°'de bir akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. MFI, iyi ET dönüşümü (kütlece %60), yüksek dealkilasyon seçiciliği (%60), ancak düşük disproporsiyon ve transalkilasyon aktiviteleri sergilemiştir. MOR, düşük dealkilasyon seçiciliği (%33) ve yüksek disproporsiyon ve transalkilasyon aktiviteleri ile yüksek ET dönüşümü (kütlece %80) göstermiştir. Bu sonuçlara dayanarak, alkilaromatiklerin dealkilasyon-transalkilasyonu yoluyla seçici ksilen üretimine yol açan çeşitli reaksiyonları teşvik etmek için MOR ve MFI'den oluşan bir ikili zeolit katalizörü önerilmiştir. Tek zeolit (MOR esaslı) ve çift zeolit (MOR ve MFI esaslı) katalizörler, bağlayıcı ilave edilerek hazırlanmıştır. Besleme olarak çok farklı bileşimlere sahip iki tip ticari ağır reformat kullanılmıştır. Amaç, bu tür endüstriyel beslemelerin benzer reaksiyon koşulları altında M ve MZ katalizörleri üzerindeki dönüşümleri üzerindeki etkisini incelemektir. Tek zeolit katalizörü çift zeolit katalizörü ile karşılaştırıldığında, ağır reformatların dönüştürülmesine göre ksilen veriminde yaklaşık %20 artışla sonuçlanmıştır.

Chu vd. (2015) geniş gözenekli zeolitler üzerinde 1,2,4-Trimetilbenzen disproporsiyonunu deneysel ve teorik bir çalışma olarak değerlendirmişler. Bu çalışmada, yalnızca pentametillenmiş difenilmetan (5mDPM) türevlerinin değil, aynı zamanda

heksametillenmiş difenilmetan (6mDPM) türevlerinin de geniş gözenekli zeolitler üzerinde 1,2,4-TMB disproporsiyonunun temel reaksiyon ara maddeleri olarak hizmet ettiğine dair GC-MS kanıtı sunulmuştur. GC-MS sonuçlarına dayalı olarak geniş gözenekli zeolitler üzerinde tetrametilbenzenler (TeMB'ler) ve ksilen oluşumu için yeni bir bimoleküler difenilmetan aracılı reaksiyon yolu önerilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tüm zeolitler kristallik yapıya sahiptir. Element analizi, plazma spektrometresi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analizler (TGA) havada bir SII EXSTAR 6000 termal analizör üzerinde gerçekleştirilmiştir. Burada kullanılan tüm zeolitlerin asidik özellikleri, bir prob molekülü olarak piridin kullanılarak IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. 1,2,4-TMB disproporsiyonu ve üç farklı TeMB izomeri ile ksilen veya TMB izomeri arasındaki transalkilasyonlardan sonra zeolit katalizörleri üzerinde oluşan organik bileşiklerin GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm katalitik deneyler, sabit yataklı bir mikroreaktörde gerçekleştirilmiştir. Burada tespit edilen 5mDPM ve 6mDPM türevlerini belirlemeye yönelik bir girişimde bulunmuştur. Tüm ksilen ve TMB izomerleri daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. Her transalkilasyon sırasında zeolit katalizörü üzerinde oluşan organik bileşiklerin yanı sıra reaksiyon ürünleri, analiz edilmiştir. Bu çalışmanın genel sonuçları, yalnızca 10 halkalı pencerelerden erişilebilen 12 halkalı büyük boşluklar/kanallar içeren orta gözenekli orto- veya meta-izomeri yerine değerli p-ksilen zeolitlerin, 1,2,4-TMB orantısızlığını yüksek değerlere yönlendirmek için büyük gözenekli zeolitlerden daha etkili olabileceğini göstermektedir.

Cha vd. (2018) 1,2,4-trimetilbenzenin toluen ile zeolit katalizli transalkilasyon reaksiyonunun ara maddeleri ve mekanizmasını araştırmıştır. Bu makalede 1,2,4-trimetilbenzenin (1,2,4-TMB) toluen ile transalkilasyonu için farklı çerçeve yapılarına sahip bir dizi büyük gözenekli (HY, H-beta, H-mordenit ve H-UZM-35) ve orta gözenekli (H-NU-87, H-TNU-9 ve H-ZSM-5) zeolite kullanılmıştır. Kullanılan zeolit katalizörlerinde bulunan organik türlerin GC-MS analizleri, 1,2,4-TMB-toluen transalkilasyonunun temel reaksiyon ara maddeleri olarak hizmet eden difenilmetan türevlerinin tipinin, zeolit katalizörünün gözenek yapısında güçlü bir şekilde etkilendiğini ortaya koymuştur. Zeolit katalizörlerinin asidik özellikleri, bir prob molekülü olarak piridin kullanılarak IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Test edilen zeolitler arasında, yalnızca 10 halkalı pencerelerden erişilebilen 12 halkalı kanallar içeren orta gözenekli bir

zeolit olan H-NU-87, akış sırasında en yüksek ksilen verimini ve en iyi katalizör stabilitesini sergileyerek, potansiyel bir ticari transalkilasyon katalizörü olduğunu gözlemlemişler. Bu araştırmanın GC-MS sonuçları, dimetillenmiş ve tetrametillenmiş difenilmetan türlerinin yanı sıra trimetillenmiş difenilmetan türlerinin intrazeolitik oluşumunu ve bunların 1,2,4-trimetilbenzenin toluen ile bimoleküler transalkilasyonunun reaksiyon ara maddeleri olarak rollerini kanıtlamaktadır.

Almula vd. (2020) 1,2,4-trimetilbenzenin toluen ile geniş gözenekli zeolitler üzerinde transalkilasyonuna gözenek yapısı ve asitliğin rolünü araştırmışlar. Beslemedeki toluen-TMB oranı reaksiyonda önemli bir rol oynar ve eşit bir oranın (kütlece 1:1) çeşitli zeolit türlerine göre en yüksek ksilen verimini ürettiği rapor edilmiştir. Zeolitlerin asitlik profillerinin değiştirilmesinin katalitik stabilite ve ürün verimleri üzerindeki etkisi, akış süresi 50 saate kadar olan sabit yataklı bir reaktörde araştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan ana zeolitler (Beta ve Y), farklı Si/Al ile herhangi bir değişiklik yapılmadan katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki zeolit de 12 üyeli halkalara sahiptir ve üç boyutlu gözenekli yapıya sahiptir. Zeolit numunelerinin asitliği, Quantachrome ChemBET Pulsar analizörü kullanılarak amonyak sıcaklığı programlı desorpsiyon (NH3-TPD) kullanılarak ölçülmüştür. Bu çalışmada maksimum ksilen verimi %38,5 moldur. Genel olarak, Y zeolitlerinin deaktivasyonu, zeolit Beta'dan çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Beta zeolitlerin deaktivasyonu Si/Al oranı ile artarken, Y zeolitlerinde ters bir eğilim görülmüştür. Lewis asit bölgeleri, Si/Al oranının artmasıyla önemli bir azalma göstermiştir. Genel asitlikteki azalma, katalizör performansını iyileştirmiştir.

Almulla vd. (2020) Toluenin 1,2,4-trimetilbenzen ile transalkilasyonu sırasında hidrojenatif rejenerasyonun beta ve Pt-Beta zeolitlerinin aktivitesi üzerindeki etkisini araştırmışlar. Katalizör deaktivasyonu, transalkilasyon prosesinde zorluk yaratdığından dolayı bu makalede uygun maliyetli bir katalizör geliştirmek için Beta ve Pt-Beta katalizörlerinin rejenerasyon özelliklerinin iyileştirilmesi araştırılmıştır. Rejenerasyon işlemi, dört çalışma döngüsü için hidrojen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 500°C'de tek başına H_2 kullanılarak Beta rejenerasyonu, kok öncülerinin çıkarılmasında yetersiz olduğu gözlemlendi. Çok düşük Pt'nin eklenmesi, hem Beta aktivitesini hem de birçok döngüden sonra bile aktivitenin restorasyonunu arttırmıştır. Platin yüklemesinin, ölçüm

hatasına (tipik olarak ±10ppm) izin veren hedeflenen miktar dahilinde olduğu bulunmuştur. Katalizörlerin kristalliği, X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku-Miniflex) ile karakterize edilmiştir. Harcanan ve yenilenen katalizörlerdeki kok birikimi, termogravimetrik analiz (Q5000-IR, TA Instruments) kullanılarak analiz edilmiştir. Modifiye edilmemiş zeolit Beta aktivitesindeki azalma, TMB izomerlerinin oluşumunda bir artışa ve benzen içeriğinde bir azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. XRD modelleri, katalizörü dört döngü boyunca yeniden oluşturduktan sonra bile zeolit yapısında herhangi bir hasar olmadığını kanıtlamıştır.

Altındaş vd. (2023) çevresel uygulamalar için iki işlevli transalkilasyon üzerinde metal yüklü çok faktörlü nanokatalizörlerin sinerjistik etkileşimini araştırmışlar. Bu çalışmada, sentezlenen metal katkılı zeolit katalizörleri üzerinde transalkilasyon reaksiyonu ile ksilen üretiminin araştırılmış ve hazırlanan katalizörlerin FTIR, SEM, EDS ve BET analizleri yapılmıştır. Besleme olarak toluen/ağır reformat modelli karışım kullanılmıştır. İlk kez %10 seryum ve %0,1 paladyum içeren Beta ve ZSM-5 katalizörleri kalsinasyon ve ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalitik testler, atmosferik basınçta, 2 h^{-1} ve 5 h^{-1} ve 250, 300, 350 ve 400°C'de sürekli akışlı gaz/katı katalitik sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, en yüksek ağır reformat dönüşümünün (%98,94) ve toluen dönüşümünün (%9,82) 400°C'de ve WHSV2'de H-ZSM-5 üzerinden elde edildiğini göstermiştir.. En yüksek ksilen seçimliliği (11,53) H-ZSM-5 üzerinde ve en yüksek p-ksilen yüzdesi (%62,40) Ce-ZSM-5 katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. ZSM-5 katalizörleri kok çökelmesine karşı Beta zeolitlerden daha fazla direnç göstermiştir. Kok tayini sonuçları: H-ZSM-5, Pd-ZSM-5, Ce-ZSM-5, H-Beta, Ce-Beta ve Pd-Beta katalizörleri için sırasıyla %0,88, 0,71, 1,73, 1,59, %1,48 ve %0,89 olarak bulunmuştur. Bu çalışma, endüstride daha güvenli ve ucuz transalkilasyon süreci geliştirmek için muazzam potansiyele sahip yeni yaklaşım ve katalizörler sunmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, yapılan deneylerde kullanılan katalizörlerin hazırlanma aşaması, kullanılan kimyasallar ve sistem, ve bu sistemde yapılan deneyler hakkında geniş bilgi verilmiştir.

3.1 Materyal

Yapılan çalışmada katalizör olarak doğal ve sentetik zeolitler kullanılmıştır. Doğal katalizörlerden Klinoptilolit, sentetik zeolitlerden ise ZSM-5 ve Beta kullanılmıştır. Zeolit katalizörleri, ksilen verimini en üst düzeye çıkarmak ve küresel talebi karşılamak için çeşitli katalitik işlemlere tabi tutulmuştur. Deneyde kullanılan kimyasalların fiziksel özellikleri çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 Beslemenin fiziksel özellikleri

Madde adı	**Kimyasal formülü**	**Mol kütlesi (g/mol)**	**Erime noktası(ºC)**	**Kaynama noktası(ºC)**	**Yoğunluğu (ρ) g/m^3**	**Firma**
Toluen	C_7H_8	92,14	-95	110,6	0,8660	SIGMA-ALDRICH
1,2,4-TMB	C_9H_{12}	120,19	-43,78	169	0,876	SIGMA-ALDRICH
1,3,5-TMB	C_9H_{12}	120,19	-44,8	164,7	0,8637	SIGMA-ALDRICH

Deneylerde kullanılan zeolit katalizörlerin fiziksel özellikleri çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Kullanılan katalizörlerin fiziksel özellikleri

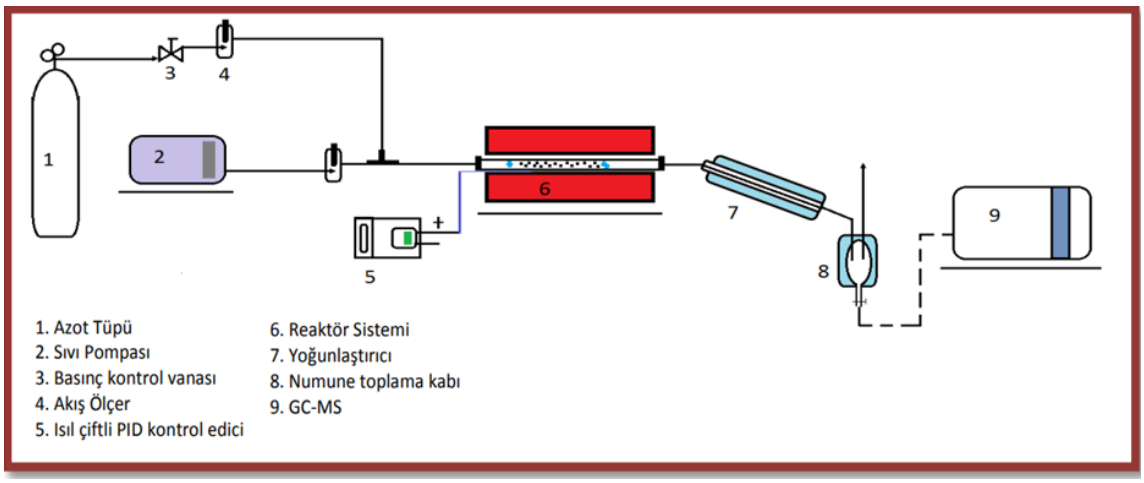
Zeolitler	**SiO_2/Al_2O_3 oranı**	**Yüzey alanı, m^2/g**	**İyon durumu**	**Sınıflandırma**
ZSM-5	280	400	Amonyum	Sentetik
Beta	38	710	Amonyum	Sentetik
Klinoptilolit	4	18,99	Amonyum	Doğal

3.2 Deney Sistemi

Deney sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre bir sıvı bir de gaz besleme akımı gönderilmektedir. Sıvı sisteme atmosfer basıncı altında çalışan bir pompa yardımıyla verilmektedir. Deneyde inert gaz olarak azot (N_2) gazı kullanılmıştır. Gaz akış ölçerden geçerek 5ml/dk hızda sisteme aktarılmıştır. Reaktöre $2cm^3$ katalizör yüklenir ve yüksek sıcaklık fırınına yerleştirilir. Reaktör sıcaklığını ayarlamak için oransal-integral-türev (PID) sıcaklık denetleyicisi kullanılmıştır. Deneye başlamadan önce katalizör 500°C'de 1 saat aktive edilmiştir. Aktivasyondan sonra 1:1 oranında hazırlanan besleme sisteme gönderilmiştir. Üç farklı sıcaklık (400°C, 450°C, 500°C) ve akış hızında (1,2,3 h^{-1} WHSV) deney gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürün yoğunlaştırıcıdan geçerek sıvılaştırılmış ve alınan sıvı ürünlerin GC-MS cihazında analizleri yapılmıştır. Deney sistemi ve deney sisteminin akım şeması şekil 3.1 ve 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Deney sistemi



Şekil 3.2 Deney sisteminin akım şeması

3.3 Yöntem

3.3.1 Katalizörün hazırlanması

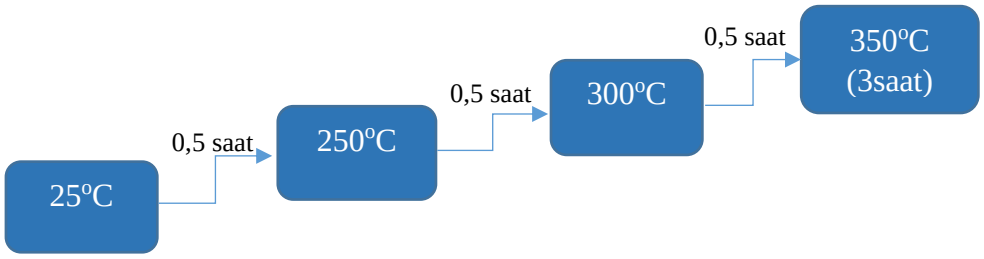
1,2,4-TMB ve toluenin transalkilasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek için kullanılan ZSM-5 ve Beta zeolitlerinin hazırlanma aşamaları aynıdır. Öncelikle toz halindeki katalizörler pellet haline getirilir. Kurutulduktan sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulur.

Katalizör pelletlerinin hazırlanması için toz halindeki zeolitler 5:1 oranında γ-Al_2O_3 bağlayıcı eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma saf su eklenerek hamur kıvamına getirilmiş katalizör şırınga yardımıyla pellet haline getirilmiştir. Toz ve pellet halindeki katalizörün resmi şekil 3.3'te gösterilmektedir. Pelletler bir gün açık havada bekletildikten sonra 4 saat 120^oC'de etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.3 Toz ve pellet halindeki katalizör

Daha sonra kurutulan pelletlerin kalsinasyonu işlemi yapılmıştır. Kalsinasyon işleminin sıcaklık programı şekil 3.4'te gösterilmiştir. Ammonyum formunda olan zeolit katalizörler kalsinasyondan sonra H formuna getirilmiştir. Bu işlemin sonunda katalizörler desikatöre alınarak soğutulmuştur.



Şekil 3.4 H-formu için kalsinasyon programı

Doğal zeolit olan klinoptilolitin hazırlanma aşaması diğer zeolit katalizörlerden farklıdır. Bunun asıl sebebi kristal yapılarının sert olmasıdır. Klinoptilolit katalizörünün transalkilasyon reaksiyonunda kullanılması için yapısında bulunan Al atomlarının bir çoğunu uzaklaştırmak gerekir ve bunun içinde dealüminasyon işlemine tabi tutulur. Dealüminasyon katalizörün hem gözenek boyutunu büyütmüş olur hem de SiO_2/Al_2O_3 oranının artmasına sebep olur. Daha sonra ise katyon değişimi yapılır. Yani klinoptilolitin yapısında bulunan aktif olmayan katyonlarının daha yüksek elektrik yüküne sahip katyonlarla değiştirilmesi gerçekleştirilir. Klinoptilolitin kristal yapısındaki Na^+ ve K^+ katyonların başka aktif katyonlarla değişmesi zor olduğu için önce NH_4^+ katyonu ile değiştirilir. Genel olarak zeolit katalizörlerin dealüminasyon işlemi katyon değişimi prosesinden önce yapılır. Fakat klinoptilolitin kristal yapısı sert olduğundan dolayı dealüminasyondan önce 2 kademeli katyon değişim işlemine tabi tutulur.

Taş halindeki katalizör önce havanda öğütülmüştür. Daha sonra elekten elenerek (75x200 mm) istenilen boyuta getirilmiştir. Elenen klinoptilolit 4 saat 120°C'de etüvde kurutulmuştur. Sonra %2'lik NH_4Cl'ün çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 20gr NH_4Cl üzerine 980ml saf su eklenerek karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti 90°C'de 2 saat sürekli ısıtılmıştır. 2 saatin sonunda katılaşmış çözelti su banyosuna alınarak 35°C'ye kadar soğutulmuştur. Soğutulmuş çözeltinin üstüne tekrardan %2'lik NH_4Cl çözeltisi

eklenmiştir. Yine aynı işlem 4 kez tekrar edilmiştir. Katyon değişim işlemi 8 saatin sonunda hazır hale gelmiştir.

Katyon değişiminden sonra yıkama ve süzme işlemleri yapılmıştır. Yıkama için klinoptilolit katalizörü filtre kağıdının üstüne koyulmuştur ve üzerine bir miktar saf su eklenmiştir. Yıkama suyuna indikatör olarak bir kaç damla %1'lik $AgNO_3$ eklenmiştir. Çökelti oluştuğu durumda yıkama işlemi tekrar edilmiştir. Çözelti berrak hale gelene kadar bu işlem 3-4 kez tekrar yapılmıştır. Süzme işlemi pompa yardımıyla yapılmıştır. Daha sonra filtre kağıdından alınan katalizör 120°C'de 2 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulan katalizörler kül fırınında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. 350°C'de kalsinasyonu yapılan klinoptilolit katalizörü H formuna getirilmiştir. Kalsinasyon sıcaklık programı diğer katalizörlerin sıcaklık programıyla aynıdır.

Kalsinasyondan sonra desikatörde soğutulan katalizörlere metal yüklemesi yapılmıştır. Bunun için ıslak emdirme yöntemi uygun görülmüştür. Kütlece toplam katalizörün %10 Ni olacak şekilde $N_2NiO_6.6H_2O$ metal tuzu tartılmıştır ve daha sonra saf su eklenerek çözülmüştür. Oluşan çözeltinin üzerine katalizör pelletleri eklenmiştir. Karışım 20 saat boyunca emdirme işleminin gerçekleşmesi için açık havada bekletilmiştir. Metal tuzu yüklü katalizörün resmi şekil 3.5'de gösterilmiştir. Bekletilen katalizörler daha sonra 120°C'de 4 saat boyunca etüvde kurutuldu.



Şekil 3.5 Metal yüklenmiş katalizörler

Bekletilen katalizörler daha sonra 120°C'de 4 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Tuz halinde yüklenen metal çözeltisi metale indirgenmiştir. Kalsinasyon sıcaklık programı diğer katalizörlerin sıcaklık programı ile aynıdır. Ni yüklü katalizörün fotoğrafı şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Kurutmadan sonra Ni yüklü katalizör

3.3.2 Katalizörün karakterizasyonu

Hazırlanan tüm katalizörlerin dokusal özellikleri, Micromeritics 3 Flex gaz adsorpsiyon cihazı kullanılarak nitrojen sorpsiyon ölçümlerinden elde edilmiştir. PANanytical Epsilon 4 cihazı ile katalizörün XRF (X-ışınları fluoresans spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Numunelerin özgül yüzey alanı BET yöntemine (Barrett ve ark. 1951; Fager lund 1973) göre, gözenek hacmi ise BJH yöntemine (Barrett vd., 1951) göre hesaplanmıştır.

Zeolit katalizörlerin yapısal karakterizasyonu yapılarak organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, iki bileşiğin aynı olup olmadığı ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilmektedir. Bu amaçla FTIR spektroskopi cihazı 'Mattson 1000 (ATI Unicam, ABD)' kullanılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin SEM analizleri şekil 3.7'de gösterilen 'ZEISS EVO 40' marka analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. SEM analiz cihazında zeolit katalizörlerin yüzey morfolojisi, kristal boyutlarının belirlenmesi ve emdirilen metal parçacıklarının dağılımları incelenmiştir. EDS (nokta haritalama) ile elemental analiz gerçekleştirilmiştir.



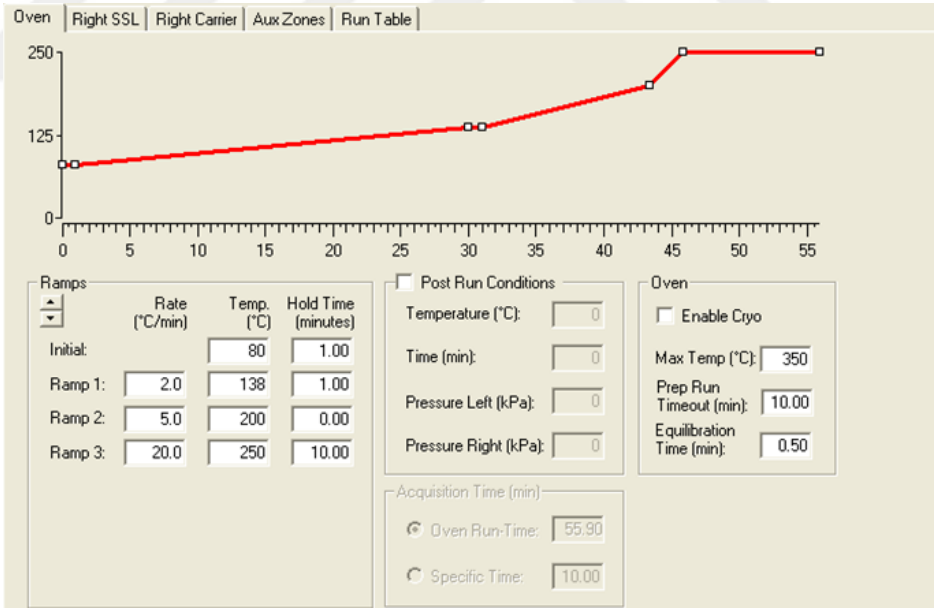
Şekil 3.7 SEM analiz cihazı

3.3.3 Sıvı ürünlerin analizi

Alınan sıvı numunelerin analizi şekil 3.8'de verilen 'Thermo Finnigan DSQ 250' marka GC-MS cihazında yapılmıştır. Cihazda, MS detektör, Zebron marka, 60 metre uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında, 0.25 film kalınlığında ve -60°C-370°C sıcaklık aralığında çalışabilen kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak Helyum gazı kullanılmıştır. GC-MS cihazının kolon sıcaklık programı şekil 3.9'da verilmiştir. Analizi yapılan sıvı ürünlerin tanımlanması için bilgisayarda bulunan NISTEMO kütüphanesi kullanılmıştır.



Şekil 3.8 GC-MS cihazı



Şekil 3.9 GC-MS kolon sıcaklık programı

3.3.4 Boşluk hızı, dönüşüm, verim, seçimlilik tanımlanması

Boşluk hızının (Weight Hourly Space Velocity, WHSV) hesabı aşağıda gösterilen denklemlerde verilmiştir. Burada Q besleme hızı, V ise katalizör hacmidir. Tüm deneylerde 2cm^3 hacminde katalizör kullanılmıştır.

WHSV= $\frac{Q_{besleme}}{V_{katalizör}}$ (3.1)

WHSV=1st^{-1} $Q_{sıvı\ besleme} = 1st^{-1} \times 2cm^3 \times \frac{st}{60dk} \times \frac{1mL}{1cm^3} = 0{,}033\frac{mL}{dk}$ (3.2)

WHSV=2st^{-1} $Q_{sıvı\ besleme} = 2st^{-1} \times 2cm^3 \times \frac{st}{60dk} \times \frac{1mL}{1cm^3} = 0{,}067\frac{mL}{dk}$ (3.3)

WHSV=3st^{-1} $Q_{sıvı\ besleme} = 3st^{-1} \times 2cm^3 \times \frac{st}{60dk} \times \frac{1mL}{1cm^3} = 0{,}1\frac{mL}{dk}$ (3.4)

GC-MS kromatogramlarda oluşan piklerin alanından yüzde molce değerleri hesaplanır. 1,2,4-TMB ve Toluenin dönüşümleri aşağıda verilen 3.5 ve 3.6 denklemlerine göre hesaplanır. Burada $N_{besleme,0}$ toluenin reaksiyona girmeden önceki molce yüzdesi, N_{toluen} ise reaksiyon sonrası toluenin molce yüzdesini göstermektedir.

$$\%\ Toluen = \frac{N_{toluen,0} - N_{toluen}}{N_{toluen,0}} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\%\ 1,2,4-TMB = \frac{N_{1,2,4TMB,0} - N_{1,2,4TMB}}{N_{1,2,4TMB,0}} \times 100 \quad (3.6)$$

Yüzde ksilen verimi 3.7 numaralı denkleme göre, oluşan molce ksilenin besleme dışındaki toplam oluşan ürünlere molce oranının yüzde çarpımı olarak hesaplanır.

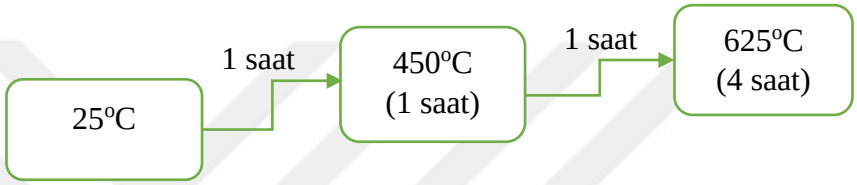
$$\%\ Verim = \frac{N_{ksilen}}{N_{toplam} - N_{\text{üründeki besleme}}} \times 100 \quad (3.7)$$

Toplam seçimlilik molce ksilenin diğer tüm oluşan ürünlere molce oranına göre hesaplanmıştır ve 3.8 numaralı denklemde gösterilmiştir.

$$\%\ Seçimlilik = \frac{N_{ksilen}}{N_{toplam} - N_{ksilen}} \times 100 \quad (3.8)$$

3.3.5 Kok tayini

Kok tayini yapılması için her deneyden sonra desikatörde mahafaza edilen katalizörler porselen krozeye alınarak tartılmıştır. Katalizörde biriken nemi uzaklaştırmak için önce katalizörler etüvde 6 saat 200°C'de kurutulmuştur. Kurutulan katalizörler desikatöre alınır ve yarım saat soğutulur ve daha sonra tekrar tartılır. İkinci tartımı alınan katalizörler 200°C'de 2 saat yeniden kurutulur, ve tekrar yarım saat desikatörde soğutularak üçüncü tartım yapılır. Sabit tartıma gelinceye kadar kurutma, soğutma ve tartım işlemi devam eder. Sabit tartıma gelmiş katalizörüm kütlesi m_1 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.10 Kok yakma işleminde uygulanan sıcaklık programı

Sabit tartıma gelmiş katalizörde biriken koku yakmak için şekil 3.10'da gösterilen sıcaklık programı uygulanmıştır. Kül fırınında yakılan katalizörler daha sonra desikatöre alınarak 1 saat soğutulmuş ve ardından tartılmıştır. Sabit tartıma gelene kadar katalizörler etüvde 200°C'de 2 saat kurutulmuş, ardından yarım saat desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Sabit tartıma gelmiş katalizörün kütlesi m_2 olarak alınmıştır. Katalizörün % kok miktarı verilen 3.9 eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kok miktarı} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \qquad (3.9)$$

m_1: kurutma işleminden sonra sabit tartıma gelmiş katalizörün kütlesi,

m_2: yakıldıktan sonra sabit tartıma gelmiş katalizörün kütlesi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

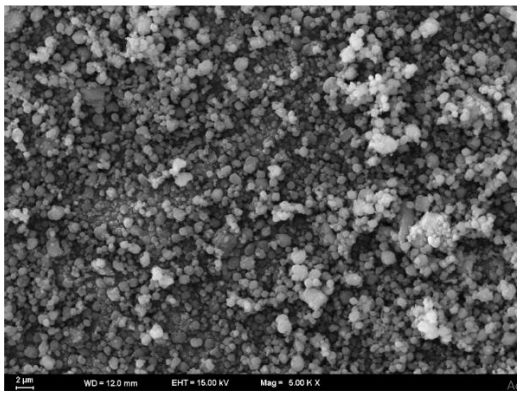
Bu bölümde yapılan tüm katalizör karakterizasyon analizleri, oluşan ürün verim ve seçimlilik sonuçları, beslemenin dönüşüm grafikleri ve kok tayini sonuçları detaylı bir şekilde ayrı ayrı başlıklar altında verilmiştir.

4.1 Zeolit Katalizörlerinin Karakterizasyonu

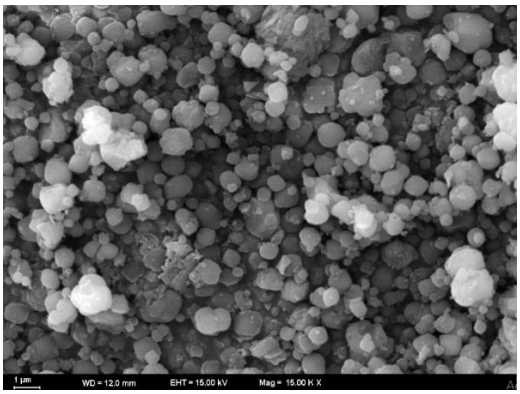
Tezin bu bölümünde SEM/EDS, BET, XRF ve FTIR gibi katalizör karakterizasyon analizleri yapılarak incelenmiştir ve sonuçları tablo ve grafiklerde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

4.1.1 SEM/EDS analizleri

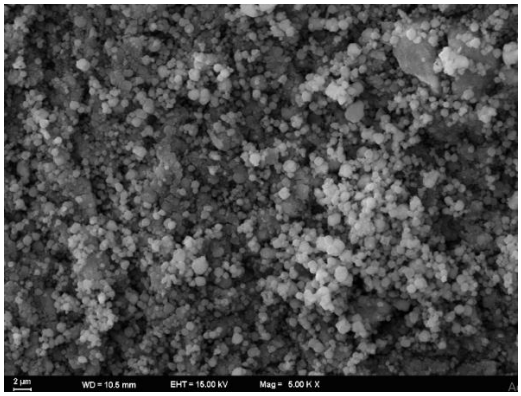
Zeolit katalizörlerin taramalı elektron mikroskopisi analiz görüntüleri şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4'te gösterilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda yüklenen Ni metalinin katalizör yüzeyinde homojen dağıldığını ve morfolojisinde aglemerasyon gerçekleşmediğini söyleyebiliriz. Aynı zamanda katalizörlerin tanecik yapıları ve boyutları da korunmuştur.



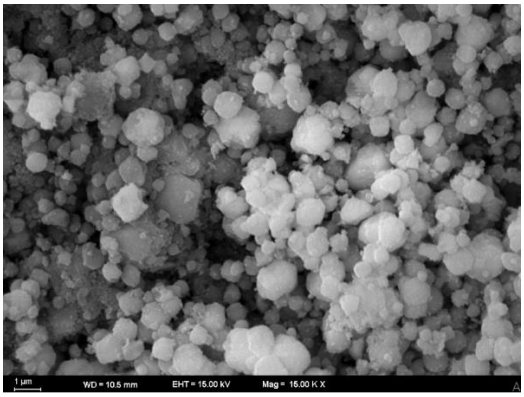
Şekil 4.1 H-KL-ZSM5-Beta SEM görüntüsü (5000x)



Şekil 4.2 H-KL-ZSM5-Beta SEM görüntüsü (15000x)

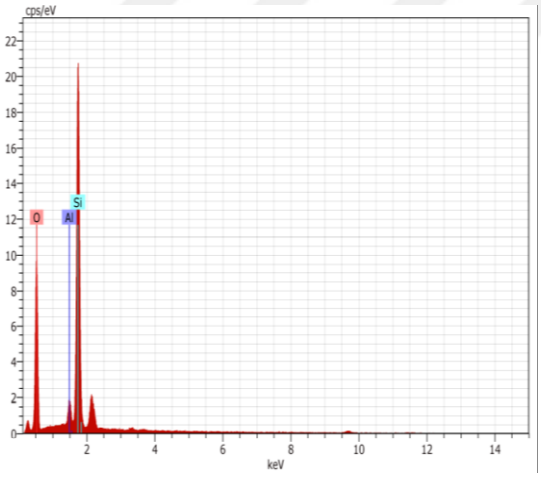


Şekil 4.3 Ni-KL-ZSM5-Beta SEM görüntüsü (5000x)

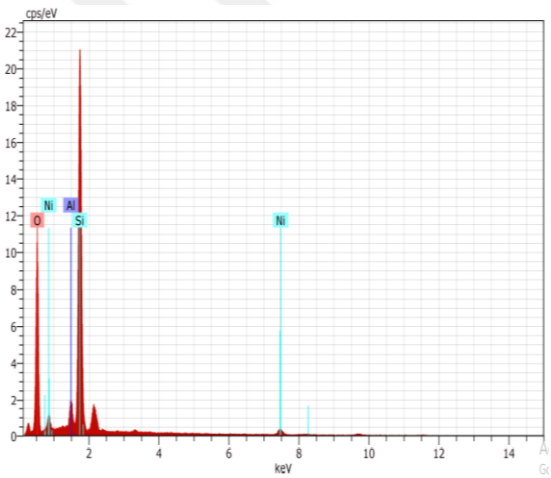


Şekil 4.4 Ni-KL-ZSM5-Beta SEM görüntüsü (15000x)

H-KL-ZSM5-Beta ve Ni-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolitlerin EDS spektrumları şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Analiz sonuçları metalin katalizör yüzeyine başarıyla yüklendiğini göstermektedir.



Şekil 4.5 EDS spektrumu: H-KL-ZSM5-Beta



Şekil 4.6 EDS spektrumu: Ni-KL-ZSM5-Beta

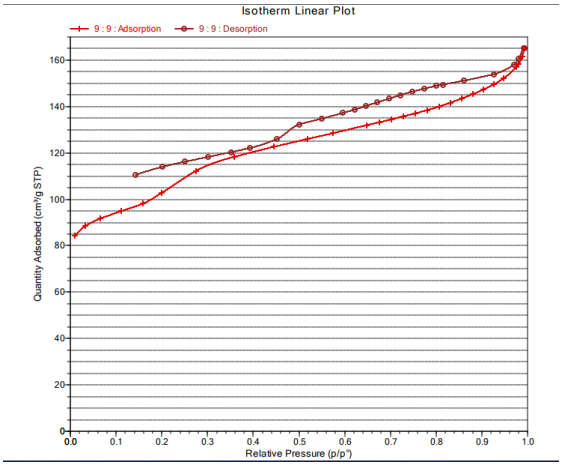
4.1.2 BET analizleri

Çizelge 4.1'da deneysel çalışmada kullanılan tüm zeolit katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı verilmiştir. Verilen sonuçlara göre metal yüklemenin zeolit katalizörlerinin yüzey alanını ve gözenek hacmini küçültüğünü görmekteyiz. Bunun sebebi yüklenen metal parçacıklarının katalizörün gözeneklerinde birikmesidir.

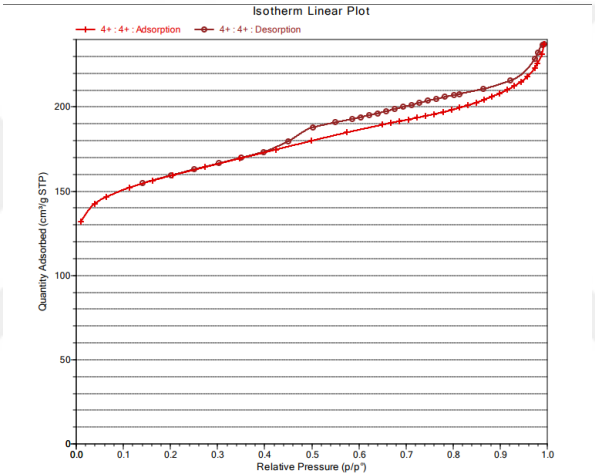
Çizelge 4.1 Zeolit katalizörler için BET yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı

Katalizörler	**BET yüzey alanı (m^2/g)**	**BJH gözenek hacmi (cm^3/g)**	**BJH gözenek çapı (nm)**
H-ZSM5	349,81	0,25	2,89
H-Beta	508,46	0,18	2,85
H-KL	91,34	0,21	9,04
H-KL-ZSM5-Beta(1:1:1)	365,68	0,32	3,53
H-KL-ZSM5-Beta(1:1:2)	369,64	0,20	3,29
H-KL-ZSM5-Beta(1:2:1)	329,15	0,18	3,29
H-KL-ZSM5-Beta(2:1:1)	213,27	0,17	4,62
Ni-KL-ZSM5-Beta	273,25	0,13	3,52

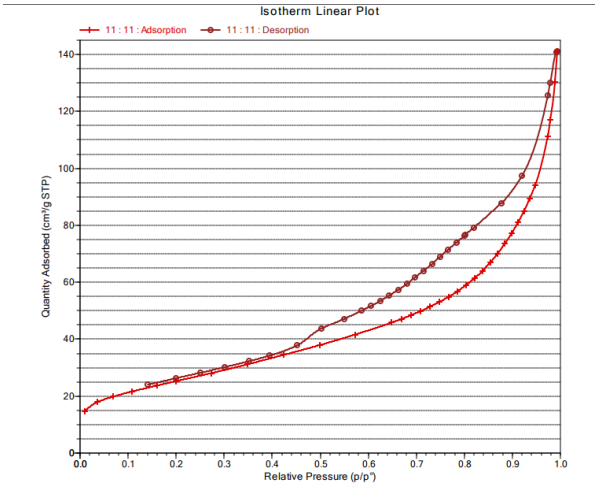
Şekil 4.7-4.14'te tüm katalizörler için BET yöntemiyle çizilmiş adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri verilmiştir. Grafik IUPAC sınıflandırılmasına göre tüm sorpsiyon izotermleri tip IV izotermine uygun çıkmıştır. Dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla oluşan tip IV, genellikle mezo-gözenekli yapılarda gözlemlenmektedir.



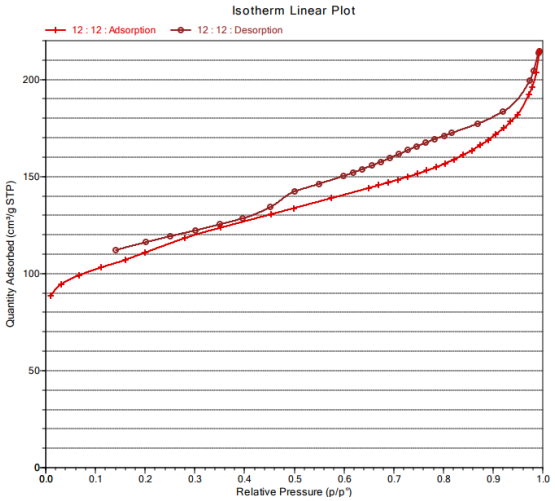
Şekil 4.7 H-ZSM5 katalizörü için BET sorpsiyon izotermi



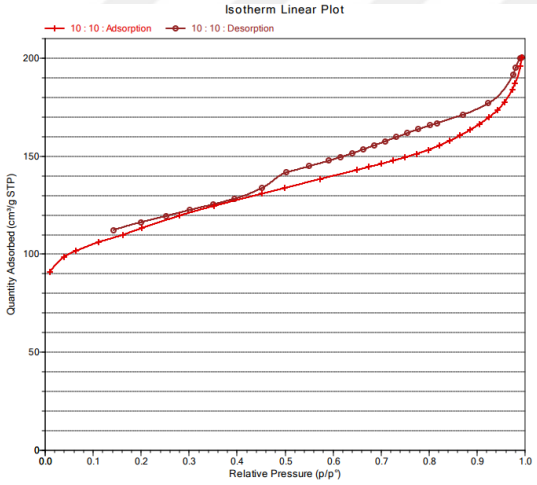
Şekil 4.8 H-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi



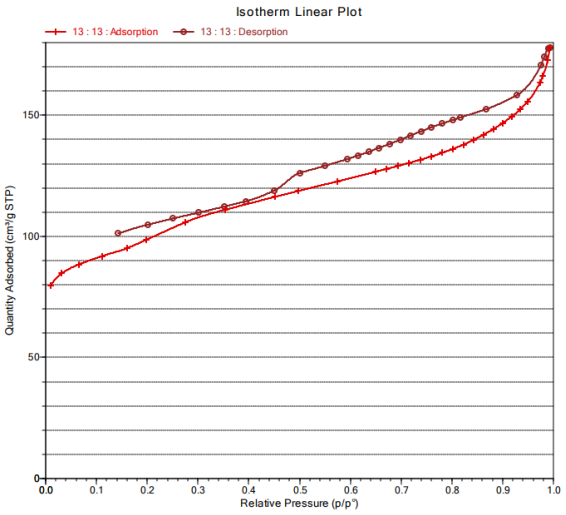
Şekil 4.9 H-KL katalizörü için BET sorpsiyon izotermi



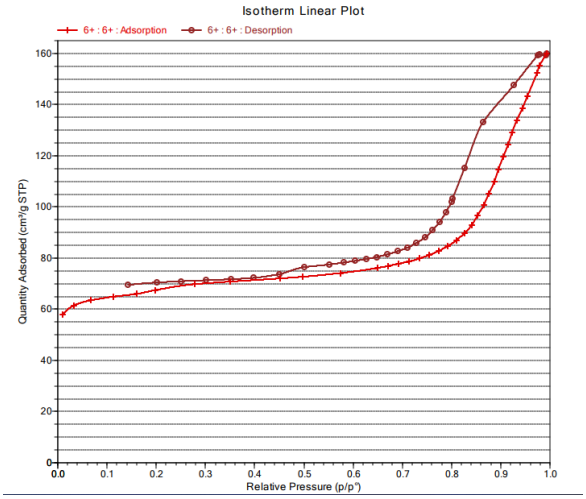
Şekil 4.10 1:1:1oranında KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi



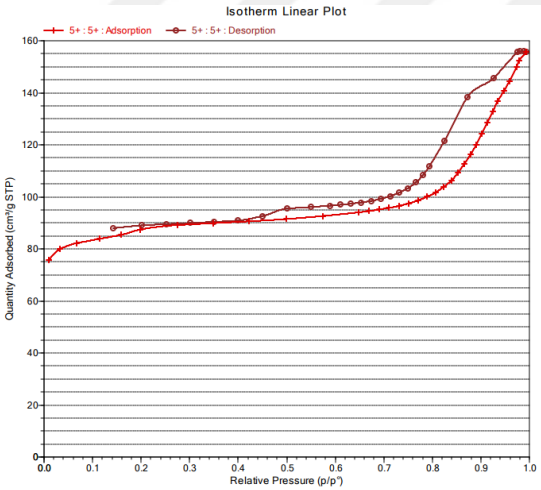
Şekil 4.11 1:1:2 oranında KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi



Şekil 4.12 1:2:1 oranında KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi



Şekil 4.13 2:1:1oranında KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi



Şekil 4.14 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için BET sorpsiyon izotermi

4.1.3 XRF (X-ışınları fluoresans spektroskopisi) analizi

Deneylerde kullanılan her bir katalizörün XRF analiz sonuçları çizelge 4.2'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda metalin katalizör yüzeyine başarıyla yüklendiğini görmekteyiz.

Çizelge 4.2 XRF (X-ışınları fluoresans spektroskopisi) sonuçları

Katalizörler	**Si , %**	**Al,%**	**Ni, %**
H-ZSM5	78,540	3,925	-
H-Beta	57,618	4,324	-
H-KL	74,241	12,.603	-
H-KL-ZSM5-Beta(1:1:1)	86,276	8,835	-
H-KL-ZSM5-Beta(1:1:2)	84,388	8,901	-
H-KL-ZSM5-Beta(2:1:1)	70,964	8,255	-
H-KL-ZSM5-Beta(1:2:1)	86,086	6,847	-
Ni-KL-ZSM5-Beta	55,138	7,923	7,588

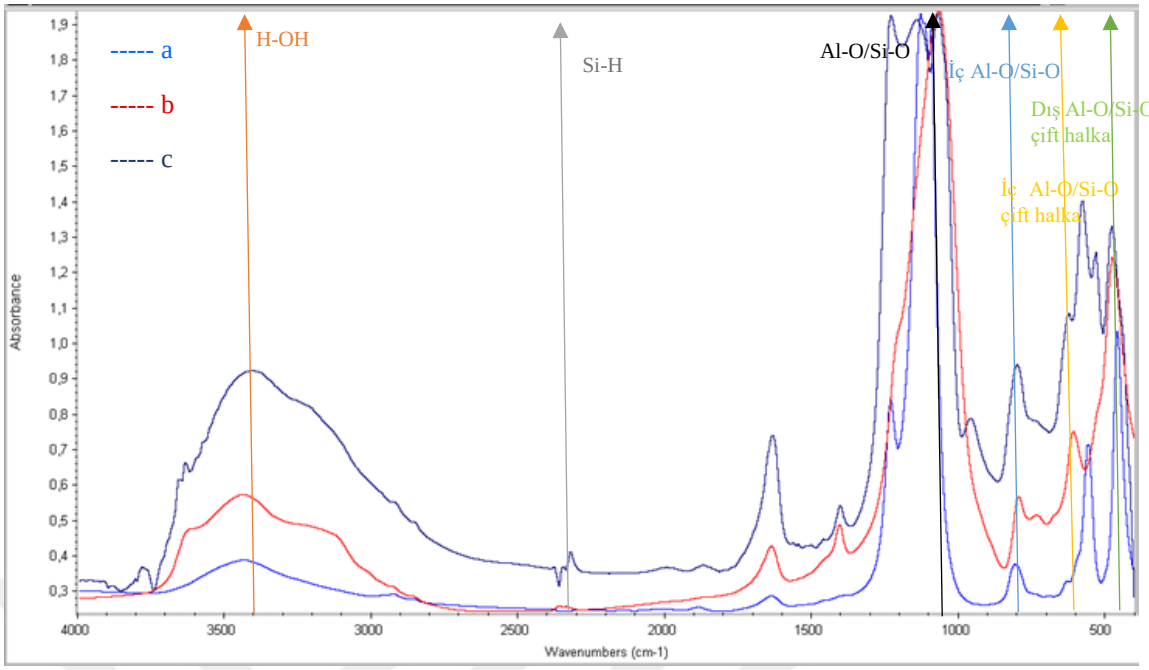
4.1.4 FTIR analizleri

FTIR analizi için toz halindeki katalizörler 1:200 oranında KBr ile karıştırılmıştır ve daha sonra yüksek basınç altında pelletleri yapılmıştır. Yapılmış pelletler analiz edilmiş ve oluşan spektrumlar incelenmiştir. Farklı katalizör FTIR analizlerini kıyaslamak amacıyla şekil 4.15, 4.16, 4.17, 4.18'de farklı spektrumlar verilmiştir. Çizelge 4.3'te FTIR piklerinin grupları ve dalga boyları verilmiştir. 450-1600 cm^{-1} dalga boyu aralığı katalizörlerin parmak izi niteliğindedir.

Çizelge 4.3 Zeolitlerin FTIR pikleri

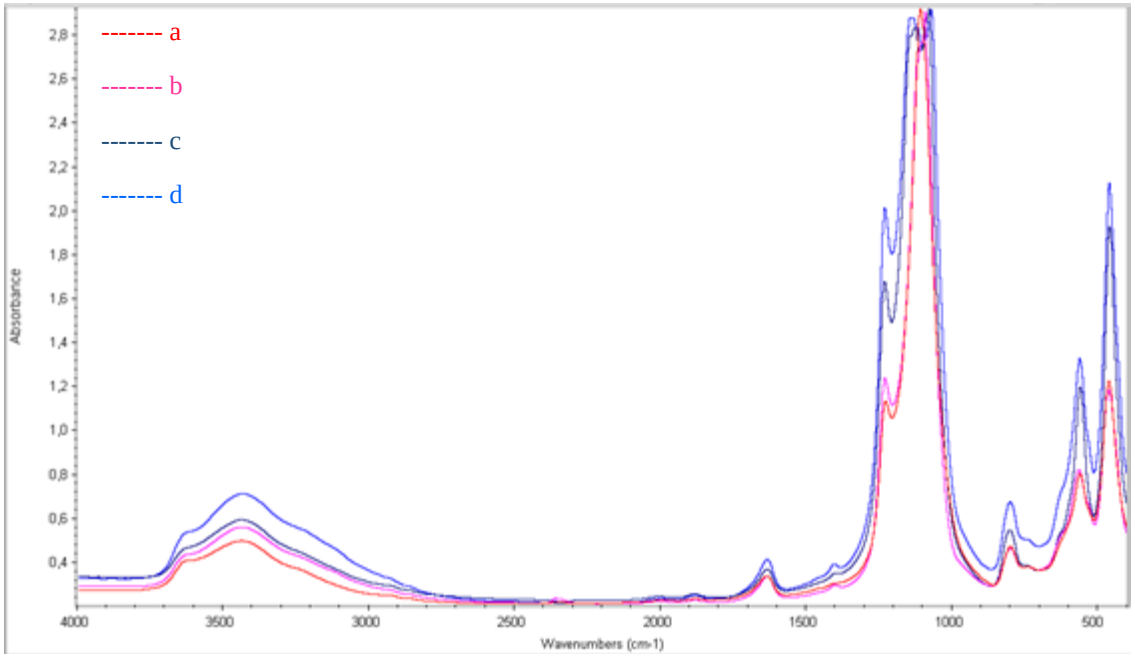
Grup	**Dalga Boyu (cm^{-1})**
İzole OH gerilmesi	700
Hidrojen bağlı H_2O, O-H gerilimi	3400
H_2O bağı	1620
Al-O/Si-O	1065
İç Al-O/Si-O	790
İç Al-O/Si-O çift halka	610
Dış Al-O/Si-O çift halka	450
Brønsted	1550
Lewis	1450
Si-H	2350

Şekil 4.15'da sırasıyla H-ZSM5, H-Beta, H-KL katalizörlerinin FTIR analiz sonuçları gösterilmiştir. Sonuçlardanda gördüğümüz üzere 1065 cm^{-1}'deki pik Al-O/Si-O bağlarını göstermektedir. 3000-3600 cm^{-1}'deki pikler hidrojen bağlı OH gruplarından kaynaklı oluşmaktadır. 1650 cm^{-1}'deki piklerin oluşumu absorplanan nemden kaynaklanır ve suyun varlığını gösterir. 1450 cm^{-1}'deki pikler Lewis asit bölgelerini , 1550 cm^{-1}'deki pikler ise Brønsted asit bölgelerini göstermektedir. H-Kl katalizörünün FTIR analiz sonucunda 2350 cm^{-1}'deki pik Si-H bağını göstermektedir.

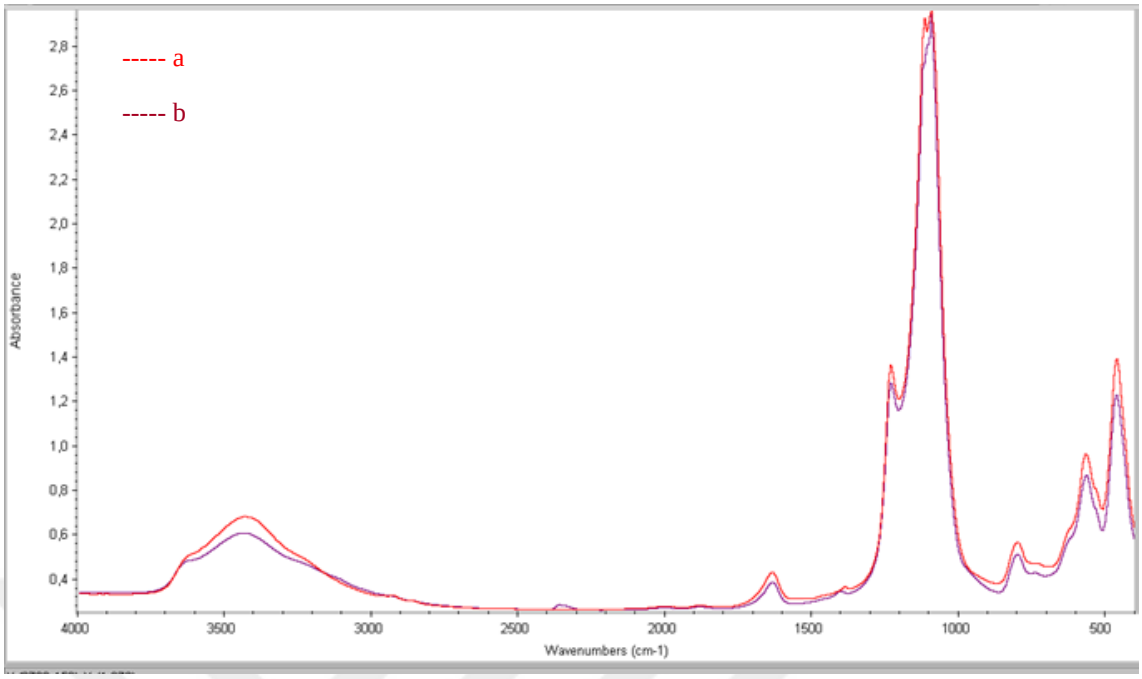


Şekil 4.15 a) H-ZSM5, b) H-Beta, c) H-KL FTIR analiz sonuçları

Şekil 4.16'da a) 1:1:1; b) 1:2:1; c) 1:1:2; d) 2:1:1; sırasıyla farklı oranlarda sentezlenmiş zeolit katalizörlerin FTIR sonuçları sunulmuş ve değerlerin bir birine yakın çıktığı görülmüştür.



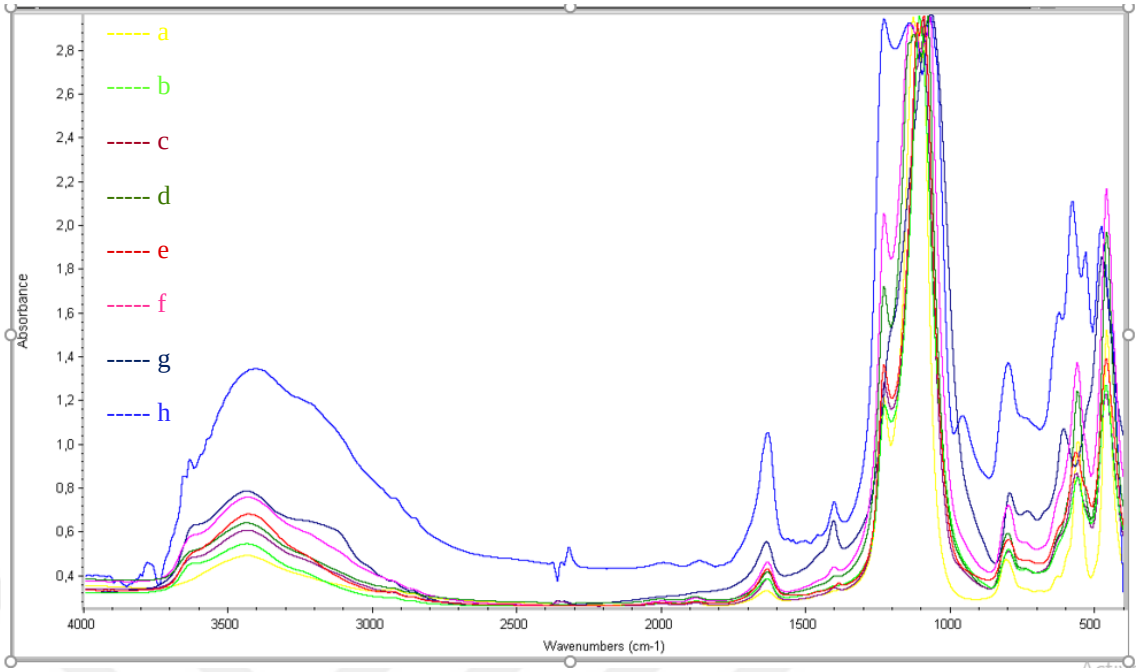
Şekil 4.16 Farklı oranlarda hazzırlanan üçlü katalizörlerin FTIR sonuçları



Şekil 4.17 a) H-KL-ZSM5-Beta ve b) Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörlerin FTIR analiz sonuçları

Şekil 4.17'den görüldüğü üzere metal yüklü ve H formundaki üçlü zeolit katalizörünün FTIR spektrumu neredeyse aynıdır. Bunun sebebi katalizörlerin yapılarında bulunan Al ve Si metallerinin yüklenen Ni metaliyle aynı bölgede piklerinin olmasıdır.

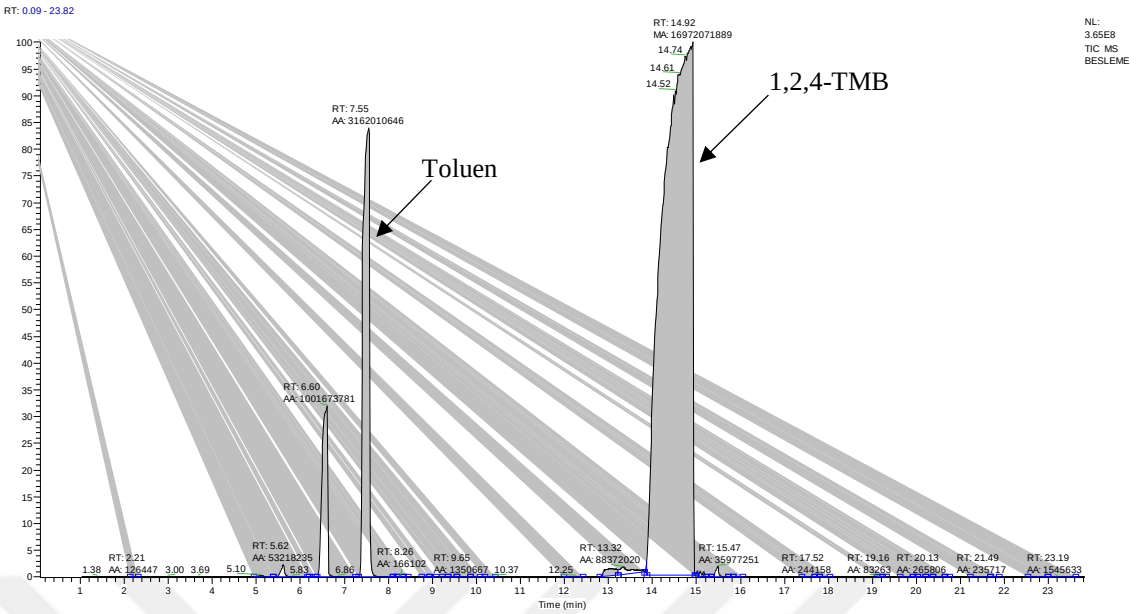
Sentezlenen tüm katalizörlerin FTIR analiz sonuçları şekil 4.18'de verilmiştir. Sonuçların tüm katalizörler için benzen olduğu gözükmektedir. Katalizörlerin sonuçları a) H-ZSM5, b) H-Beta, c) H-KL-ZSM5-Beta (1:1:1), d) H-KL-ZSM5-Beta (1:2:1), e) H-KL-ZSM5-Beta (1:1:2), f) H-KL-ZSM5-Beta (2:1:1), g) Ni-KL-ZSM5-Beta , h) H-KL sırasıyla verilmiştir. Sadece H-KL katalizörünün sonuçları diğerlerinden biraz daha farklı çıkmıştır. Doğal zeolit olması ve diğerlerinden farklı fiziksel özelliklere sahip olması sebebiyle bu sorunların elde edildiği söylenebilir.



Şekil 4.18 Kullanılan tüm katalizörlerin FTIR analiz sonuçları

4.2 Katalizörlerin Test Sonuçları

Transalkilasyon tepkimesinin gerçekleştirilmesi için hazırlanan beslemenin GC-MS analiz sonuçları şekil 4.19 ve çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelgede oluşan her bir ürünün yüzde alanı ve kalma süresi gösterilmiştir ve sıvı ürünlerin pik oluşturma sırasına göre düzenlenmiştir.

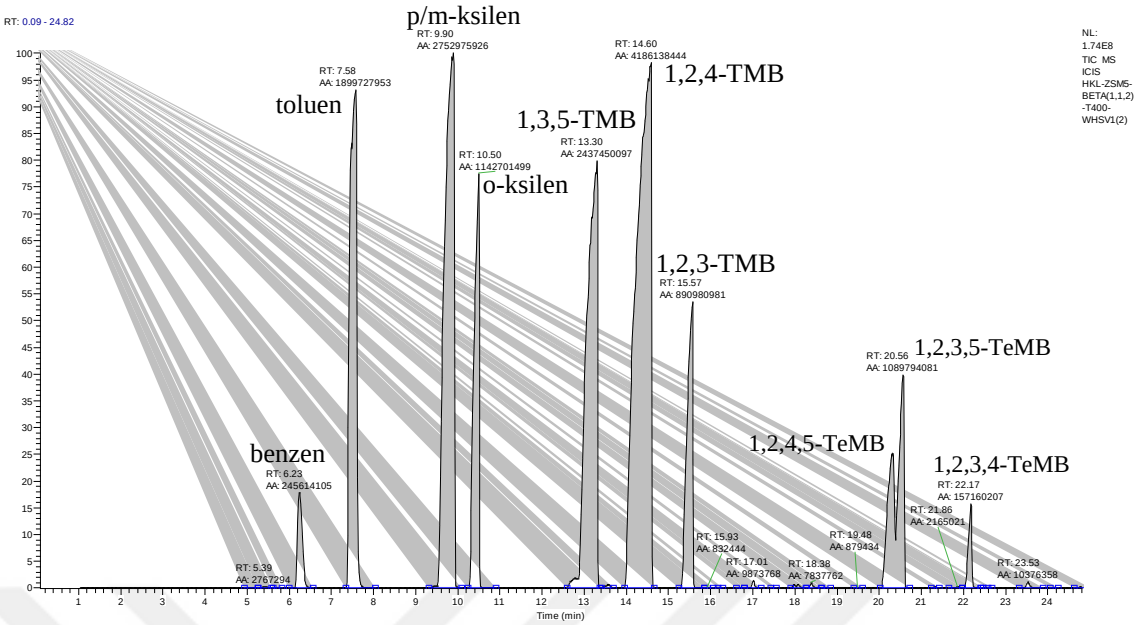


Şekil 4.19 Beslemenin GC-MS kromotogramları

Çizelge 4.4 Beslemedeki sıvı ürünler

Madde	**Kalma süresi, dk**	**Alan, %**
Toluen	0,78	14,93
1,2,4-TMB	1,09	78,83
1,3,5-TMB	0,42	0,45
1,2,3-TMB	0,39	0,17
4-etiltoluen	0,6	0,42
2-etiltoluen	0,25	0,12

Şekil 4.20'de dönüşümün yüksek olduğu 1:1:2 oranında hazırlanan H-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=400ºC WHSV1'deki GC-MS kromatogramı sunulmuş ve oluşan bazı ürünlerin pikleri gösterilmiştir. Çizelge 4.5'te oluşan sıvı ürünlerin kalma süreleri ve yüzde alanları verilmiştir. Bu verilere göre yapılan hesaplamalarda ağır reformat maksimum dönüşüm değerine %91,33'e ulaşmıştır.



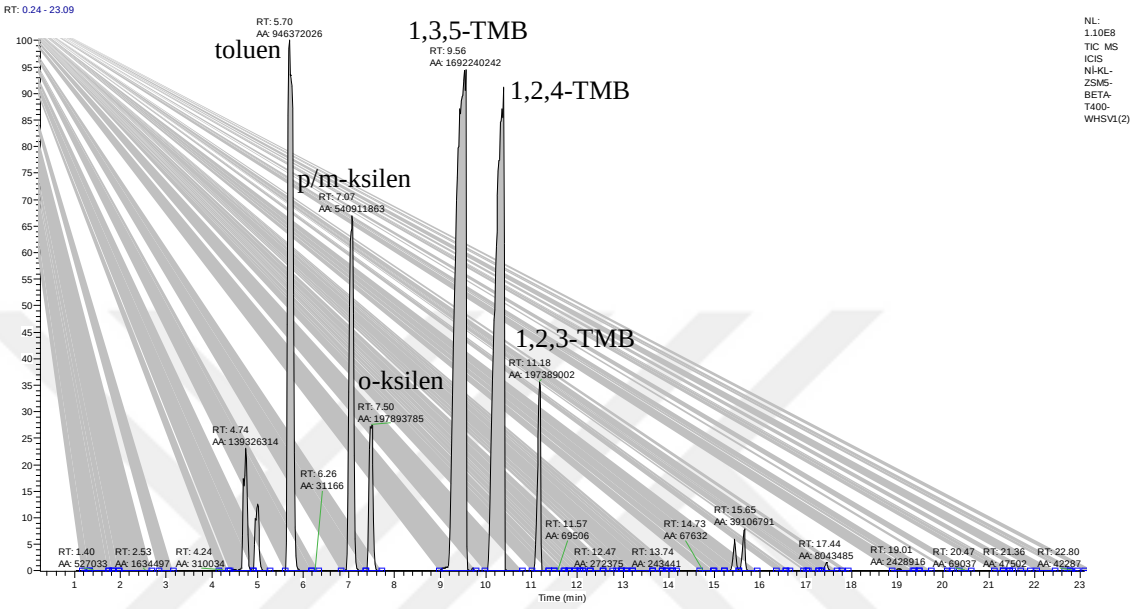
Şekil 4.20 1:1:2 oranında H-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=400ºC WHSV1'deki GC-MS sonuçları

Çizelge 4.5 H-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=400ºC WHSV1'deki sıvı ürünler

Madde	**Kalma süresi, dk**	**Alan, %**
Benzen	0,57	1,63
Toluene	0,7	12,64
p/m-ksilen	0,76	18,32
o-ksilen	0,66	7,6
1,3,5-TMB	0,78	16,22
4-etiltoluen	0,29	0,05
1,2,4-TMB	0,7	27,85
1,2,3-TMB	0,6	5,93
m-simen	0,4	0,07
p-simen	0,36	0,06
o-simen	0,32	0,05
1,2,4,5-TeMB	0,7	7,25
1,2,3,5-TeMB	0,44	1,05
1,2,3,4-TeMB	0,57	0,07
1,4-diizopropilbenzen	0,39	0,2
2-metilnaftalin	0,65	0,2
1-metilnaftalin	0,52	0,08
2,6-dimetilnaftalin	0,45	0,1
2-izopropilnaftalin	0,55	0,14

Ni yüklü KL-ZSM5-Beta üçlü katalizör için T=400ºC WHSV1'deki GC-MS kromatogramı ve sıvı ürünlerin yüzde alanları sırasıyla şekil 4.22 ve çizelge 4.6'da

verilmiştir. Gösterilen değerler Ni yüklü katalizör ile yapılan deneyler arasında en yüksek ağır reformat dönüşümüne sahip olandır. Ağır reformatın dönüşüm değeri %95,19 olarak hesaplanmıştır.



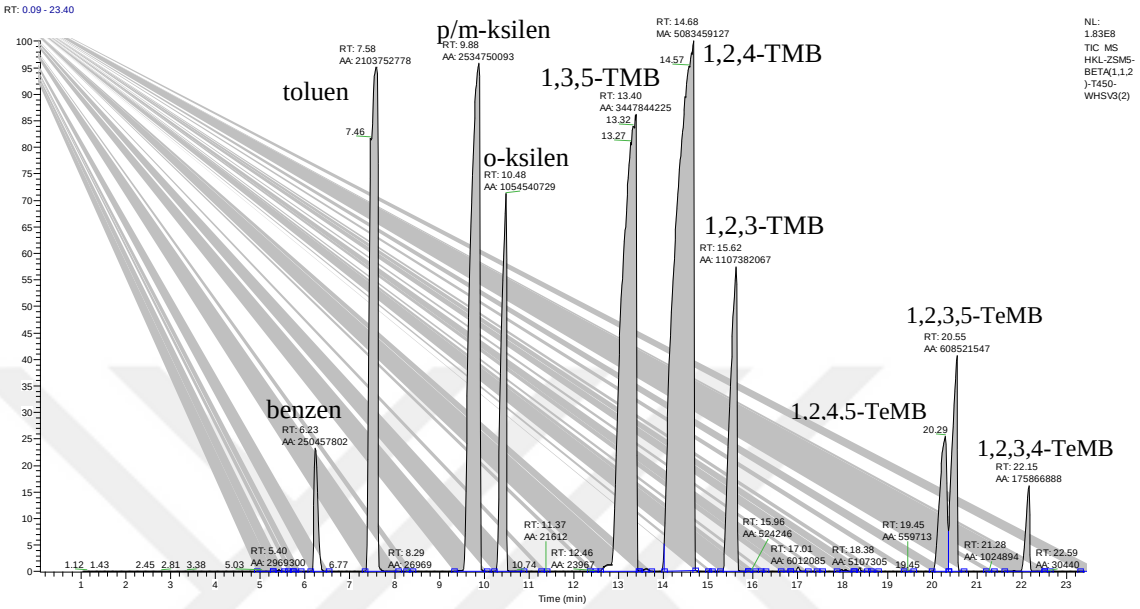
Şekil 4.21 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=400ºC WHSV1'deki GC-MS sonuçları

Çizelge 4.6 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=400ºC WHSV1'deki sıvı ürünler

Madde	**Kalma süresi, dk**	**Alan, %**
Benzen	0,37	1,58
Toluene	0,58	18,18
p/m-ksilen	0,56	10,39
o-ksilen	0,34	3,8
1,3,5-TMB	0,8	32,51
1,2,4-TMB	0,83	25,3
1,2,3-TMB	0,37	3,79
1,2,4,5-TeMB	0,32	0,59
1,2,3,5-TeMB	0,41	0,75
1,2,3,4-TeMB	0,32	0,15
Naftalin	0,45	0,05

Şekil 4.22'de 1:1:2 oranında hazırlanan H-KL-ZSM5-Beta üçlü katalizörü için T=450ºC WHSV3'teki GC-MS kromatogramı verilmiş ve oluşan bazı ürünlerin pikleri gösterilmiştir. Bu verilere göre yapılan hesaplamalarda en yüksek ksilen veriminin

%18,63 olduğu gösterilmiştir. GC-MS analizi sonucu oluşan sıvı ürünlerin kalma süreleri ve yüzde alanları çizelge 4.7'de verilmiştir.

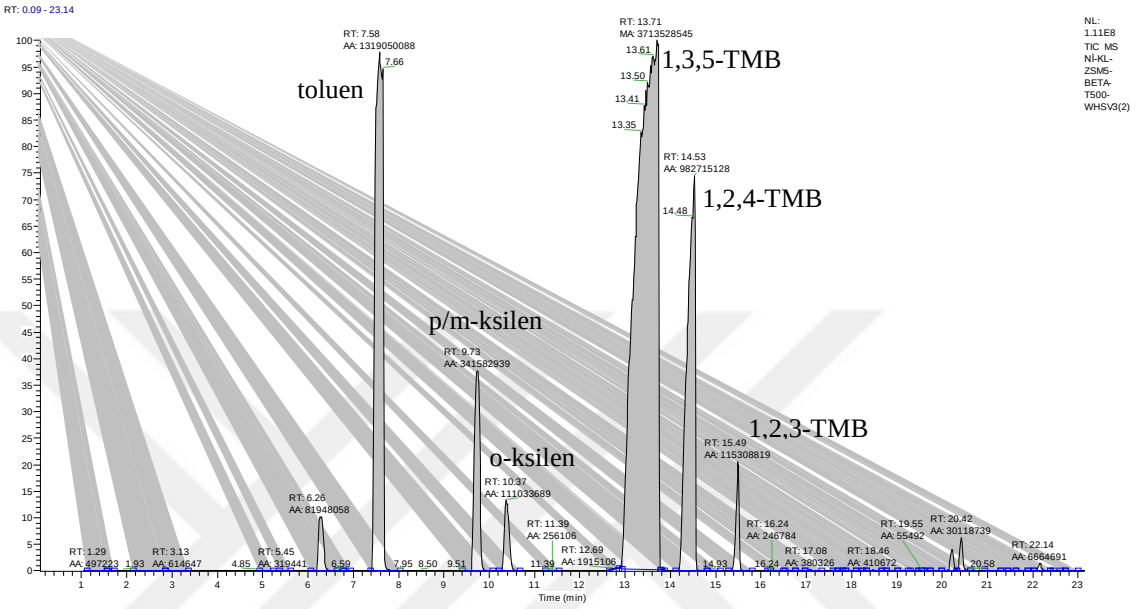


Şekil 4.22 1:1:2 oranında H-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=450°C WHSV3'teki GC-MS sonuçları

Çizelge 4.7 1:1:2 oranında H-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=450°C WHSV3'teki sıvı ürünler

Madde	**Kalma süresi, dk**	**Alan, %**
Benzen	0,4	1,47
Toluene	0,75	12,36
p/m-ksilen	0,73	14,89
o-ksilen	0,66	6,2
1,3,5-TMB	0,86	20,26
1,2,4-TMB	0,71	29,4
1,2,3-TMB	0,64	6,51
1,2,4,5-TeMB	0,37	2,98
1,2,3,5-TeMB	0,34	3,58
1,2,3,4-TeMB	0,89	1,03
Naftalin	0,48	0,03
1,4-diizopropilbenzen	0,36	0,19
2-metilnaftalin	0,54	0,11
1-metilnaftalin	0,55	0,04
2,6-dimetilnaftalin	0,53	0,06
2-izopropilnaftalin	0,57	0,1

Metal yüklü üçlü katalizörün T=500ºC WHSV3'teki GC-MS sonuçları şekil 4.23'te verilmiştir. Ni ile yapılmış deneyler arasında %12,67 ile en yüksek verime sahip olan deneyde oluşan sıvı ürünlerin verileri çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.23 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=500ºC WHSV3'teki GC-MS sonuçları

Çizelge 4.8 Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörü için T=500ºC WHSV3'teki sıvı ürünler

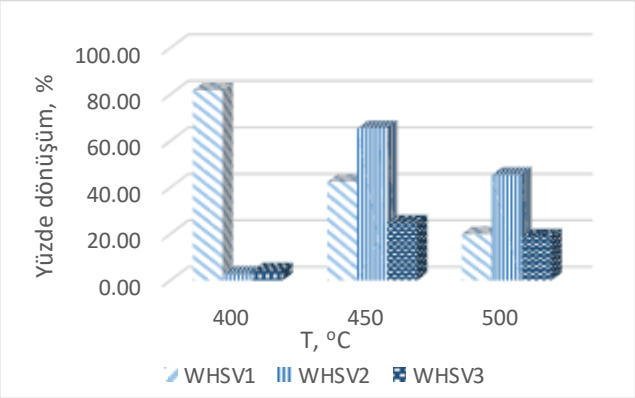
Madde	**Kalma süresi, dk**	**Alan, %**
Benzen	0,59	1,23
Toluene	0,65	19,85
p/m-ksilen	0,68	5,14
o-ksilen	0,47	1,67
1,3,5-TMB	0,83	54,31
1,2,4-TMB	0,68	14,79
1,2,3-TMB	0,54	1,74
1,2,4,5-TeMB	0,33	0,31
1,2,3,5-TeMB	0,31	0,45
1,2,3,4-TeMB	0,34	0,1
Naftalin	0,28	0,01

4.2.1 İhmal oranı

Yapılan yüksek sıcaklıktaki deneyler sonucunda reaktörden gaz halinde çıkan ürün soğutucudan geçerek sıvılaştırılımıştır. Sıvılaştırılamayan gaz kayıp olarak sistemi terk etmektedir. Sistemden oluşan kayıp oranı hesaplanmış ve %10'nun altında olduğu görülmüştür. Kayıp değeri %10'nun altında olduğu için ihmal edilmiştir.

4.2.2 Dönüşüm sonuçları

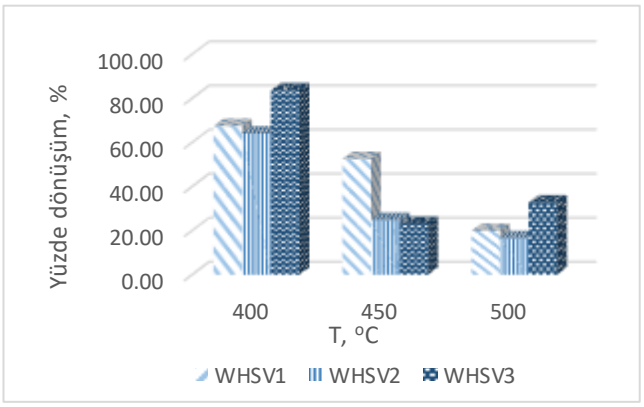
Zeolit katalizörler üzerinden sabit yataklı bir reaktöre toluen ile ağır reformatın trasalkilasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin dönüşüm, verim ve seçimlilikleri hesaplanmış ve değerlendirilmiştir. Şekil 4.24'te toluenin H-ZSM-5 katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucu dönüşüm grafikleri verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere en yüksek dönüşüm 400°C'de akış hızı 1'de %81,71 olarak hesaplanmıştır. 400°C'de WHSV arttıkça dönüşüm keskin bir şekilde azalmıştır. Fakat 450 ve 500°C'de boşluk hızının artmasıyla önce artmış daha sonra azalmıştır. 450°C'de 500°C'ye kıyasla daha yüksek dönüşüm değerleri olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24 H-ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü

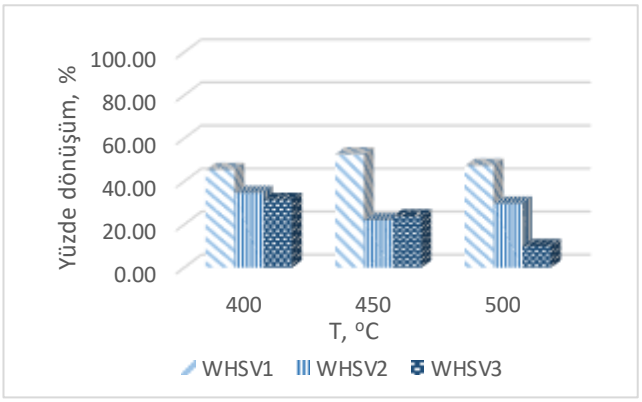
H-Beta üzerinde gerçekleşen transalkilasyon reaksiyonunda toluenin yüzde dönüşüm değerleri şekil 4.26'da sunulmuştur. Bu değerleri incelediğimizde toluenin dönüşümünün 400 ve 500°C'de WHSV arttıkça önce azalıp sonra ise arttığını görmekteyiz. 450°C'de

ise WHSV arttıkça dönüşüm yüzdesi azalmıştır. En yüksek dönüşüm değeri 400ºC'de boşluk hızı 3'te %83,64 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.25 H-Beta zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü

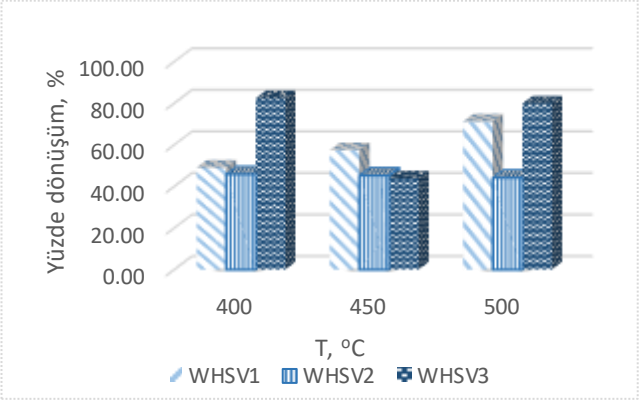
Şekil 4.26'da H-KL katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyonların dönüşüm değerleri verilmiştir. Genel olarak tüm sıcaklıklarda dönüşüm değeri boşluk hızı arttıkça azalmıştır. WHSV1'de dönüşüm değerleri bir birine yakın çıkmıştır. 400ºC'de %45,31, 450ºC'de %52,57 ve 500ºC'de %47,28 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.26 H-KL zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü

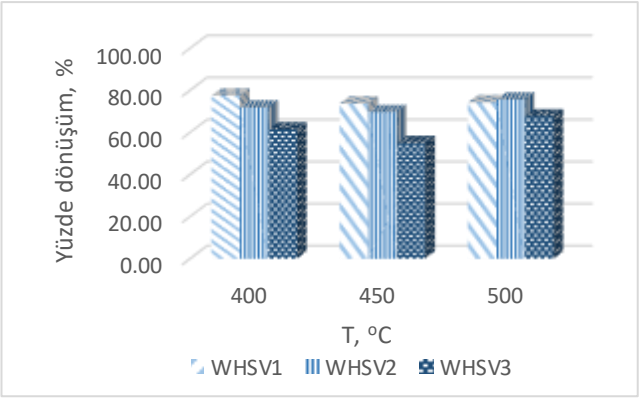
Şekil 4.27'den görüldüğü üzere 1:1:1 oranında hazırlanmış üçlü zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda toluenin dönüşümü 400°C ve 500°C'de boşluk hızı arttıkça önce azalmış daha sonra artmış. Fakat 450°C'de boşluk hızının artmasıyla

azalmış. En yüksek dönüşümün 400°C'de WHSV3'te %82,43 olduğu bulunmuştur. Ona en yakın olan dönüşüm değeri 500°C'de WHSV3'te %79,79 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.27 1:1:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü

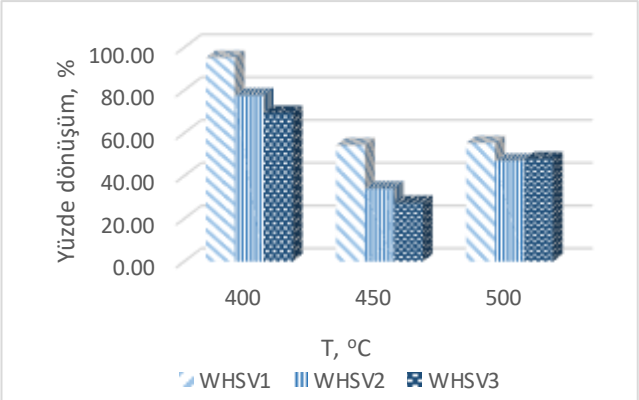
1:1:2 oranında hazırlanmış KL-ZSM-5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda toluenin dönüşüm değerleri düşük sıcaklıkta daha yüksek çıkmıştır. 400°C'de akış hızı 1'de %95,2 değerinde toluen dönüşümü hesaplanmıştır. En düşük dönüşüm değeri ise 450°C'de WHSV3'te %27,27 olarak bulunmuştur. Tüm sonuçların grafiği şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28 1:1:2 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü

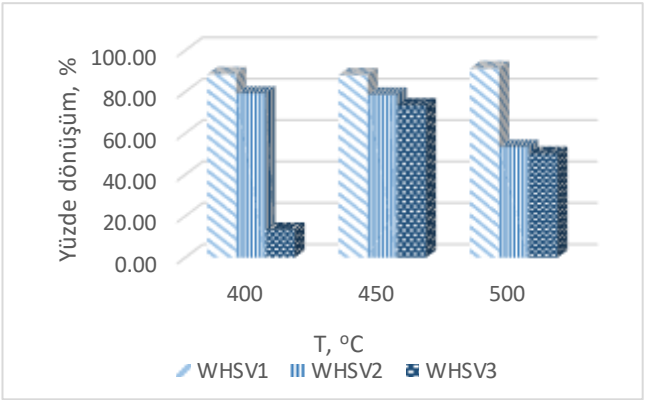
1:2:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı akış hızlarında toluen dönüşümünün sıcaklıkla değişimi şekil 4.29'da sunulmuştur. Grafikten görüldüğü üzere dönüşüm değerleri %55 ve 78 arası değişmektedir. Buda dönüşüm yüzdesinin genel

olarak yüksek çıktığını göstermektedir. 400 ve 450°C'de akış hızı arttıkça dönüşüm değerleri azalmıştır. Fakat 500°C'de akış hızı arttıkça dönüşüm önce artmış daha sonra azalmıştır. En yüksek dönüşüm değeri 400°C'de boşluk hızı 1'de %77,5 olarak hesaplanmıştır.



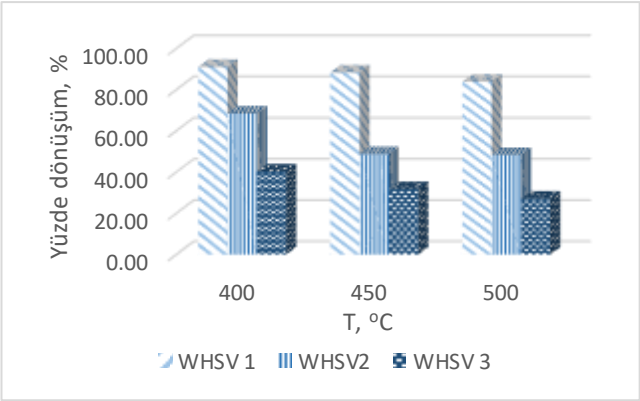
Şekil 4.29 1:2:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü

2:1:1 oranında hazırlanmış üçlü katalizörün toluene dönüşümüne etkisi şekil 4.30'da verilmiştir. Grafiktende görüldüğü üzere tüm sıcaklıklarda dönüşüm değeri boşluk hızının artmasıyla azalmıştır. En yüksek dönüşüm %91,24 500°C'de boşluk hızı 1'de gözlemlenmiştir. WHSV1'de tüm sıcaklıklarda dönüşüm değeri bir birine yakın ve yüksek çıkmıştır. 400°C'de WHSV1'de %88,42; 450°C'de WHSV1'de ise %88,1 olarak hesaplanmıştır.



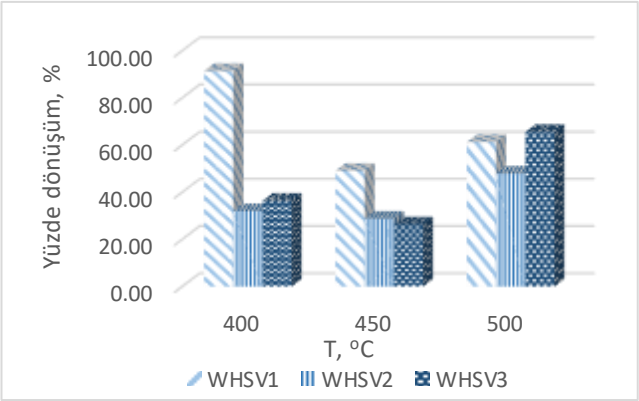
Şekil 4.30 2:1:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü

Üçlü zeolite katalizörüne Ni metali yüklenmiştir ve toluen dönüşümü hesaplanmış, şekil 4.31'de verilen grafikte sunulmuştur. Verilen grafikten toluen dönüşümünün boşluk hızının artmasıyla azaldığını görmekteyiz. Farklı sıcaklıklarda aynı akış hızında gerçekleşen reaksiyonların dönüşüm değerlerinin bir birine yakın olduğu görünmüştür. En yüksek dönüşüm 400°C'de WHSV1'de %91,05 olarak hesaplanmıştır. Üçlü katalizörlerde dönüşüm değerinin teklilere kıyasla daha yüksek olduğunu söyleye biliriz.



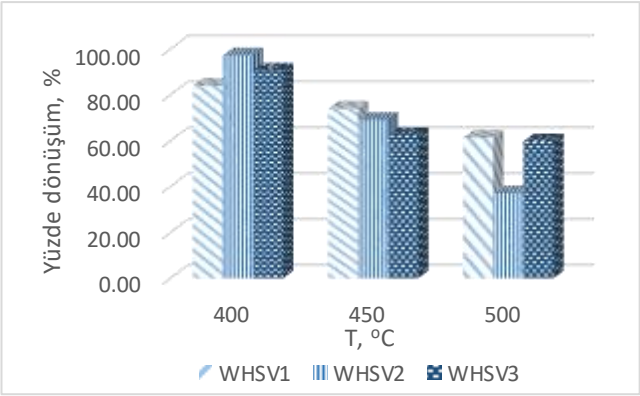
Şekil 4.31 Ni yüklü Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında toluen dönüşümü

H-ZSM5 katalizörü üzerinde toluen ve 1,2,4-TMB transalkilasyon reaksiyonundan alınan sonuçlar doğrultusunda ağır reformatın yüzde dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar şekil 4.32'deki grafikte sunulmuştur. En yüksek dönüşüm değeri 400°C'de WHSV1'de %91,39 olarak hesaplanmıştır. Dönüşüm yüzdesi 400 ve 500°C'de akış hızının artmasıyla önce azalmış daha sonra artmıştır. Fakat 450°C'de boşluk hızı arttıkça dönüşüm azalmıştır.



Şekil 4.32 H-ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü

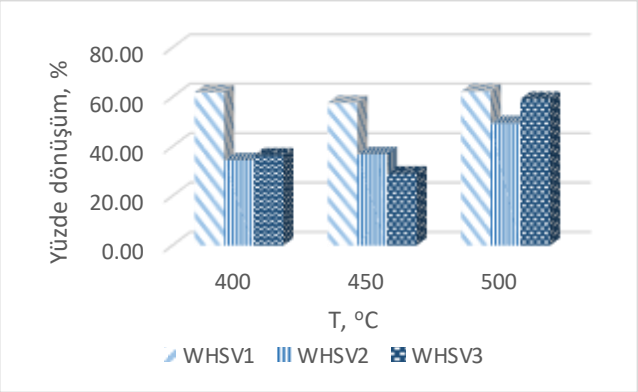
H-Beta katalizörü yüklü reaktörde gerçekleşen transalkilasyon reaksiyonunun sonuçları şekil 4.33'te verilmiştir. Grafikten göründüğü gibi en yüksek dönüşümler 400°C'de gerçekleşmiştir. 400°C'de boşluk hızı arttıkça dönüşüm yüzdesi önce artmış daha sonra ise azalmıştır. En yüksek dönüşüm değeri 400°C'de WHSV2'de %97,23 olarak bulunmuştur. 450°C'de akış hızı arttıkça dönüşüm değeri azalmıştır. 500°C'de ise boşluk hızı arttıkça dönüşüm önce azalmış daha sonra ise artmıştır.



Şekil 4.33 H-Beta zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü

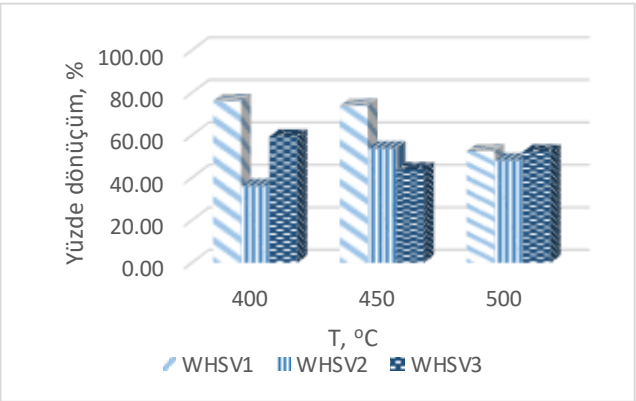
H-Kl zeolit katalizörü üzerinde farklı akış hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi şekil 4.34'te sunulmuştur. Grafikten gördüğümüz üzere dönüşüm yüzdeleri farklı sıcaklıklarda aynı akış hızlarında bir birine yakın çıkmıştır. 400 ve 500°C'de akış

hızı arttıkça dönüşüm önce azalmış daha sonra artmıştır. 450°C'de ise boşluk hızının artmasıyla dönüşüm değeri azalmıştır. En yüksek dönüşüm yüzdesi 62,32 500°C'de WHSV1'de olduğu hesaplanmıştır.



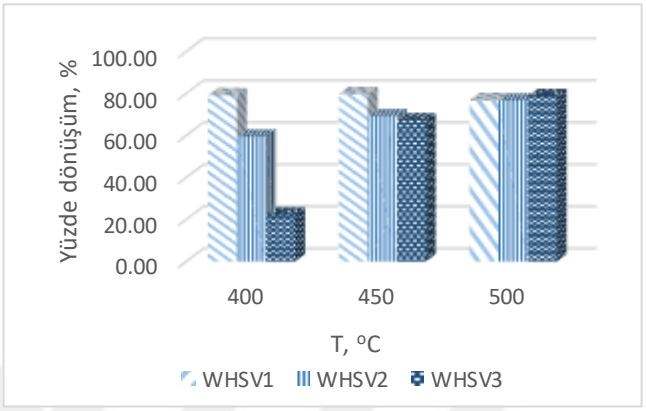
Şekil 4.34 H-Kl zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü

Şekil 4.35'den görüldüğü üzere 1:1:1 oranında hazırlanmış üçlü zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda 1,2,4-TMB'nin dönüşümü 400°C ve 500°C'de boşluk hızı arttıkça önce azalmış daha sonra artmış. Fakat 450°C'de boşluk hızıznın artmasıyla azalmış. En yüksek dönüşümün 400°C'de WHSV1'de 76,04% olduğu bulunmuştur.



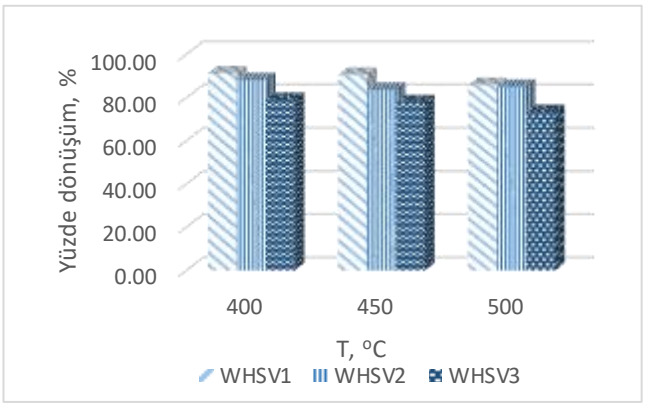
Şekil 4.35 1:1:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü

1:2:1 oranında hazırlanmış üçlü zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda 1,2,4-TMB'nin dönüşümleri hesaplanmış ve grafik şeklinde şekil 4.36'da sunulmuştur. 400°C'de akış hızı arttıkça dönüşüm azalmıştır. Fakat 450 ve 500°C'de dönüşüm değerlerinin bir birine çok yakın olduğu hesaplanmıştır. En yüksek dönüşüm yüzdesi 450°C'de akış hızı 1'de %79,68 olarak bulunmuştur.



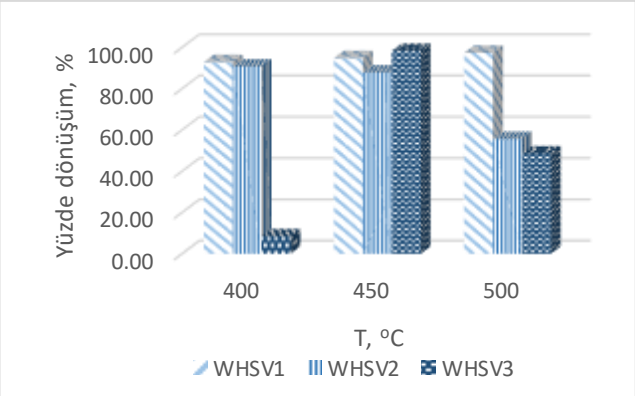
Şekil 4.36 1:2:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümü

1:1:2 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,3,5-TMB dönüşümü grafiği şekil 4.37'de sunulmuştur. Tüm sıcaklıklarda ve tüm akış hızlarında dönüşüm değerleri yüksek ve bir birine yakın çıkmıştır. Grafiklerin genel olarak akış hızının artmasıyla azalma eğiliminde olduğu gözükmektedir. En yüksek dönüşüm değeri %91,33 olarak 400°C'de WHSV1'de görülmüştür.



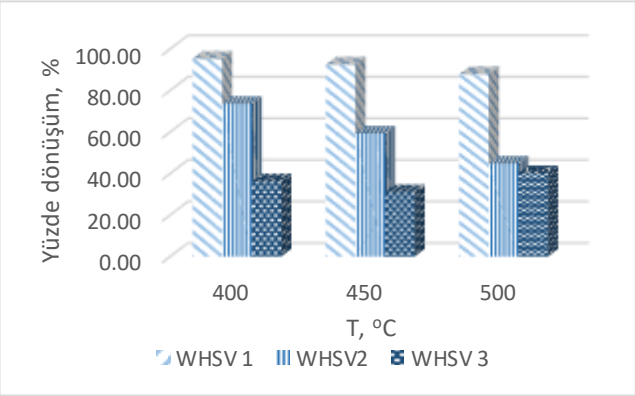
Şekil 4.37 1:1:2 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 135-TMB dönüşümü

2:1:1 oranında hazırlanan üçlü zeolite katalizörün üzerinde gerçekleşen transalkilasyon reaksiyonu sonucunda 1,3,5-TMB dönüşüm değerleri hesaplanmış ve şekil 4.38'deki grafikte sunulmuştur. 400 ve 500°C'de WHSV arttıkça yüzde dönüşüm azalmıştır. 450°C'de ise 1,3,5-TMB dönüşümü akış hızı arttıkça önce azalmış daha sonra artmıştır. En yüksek dönüşüm değeri 450°C'de WHSV3'de %98,31 olarak bulunmuştur.



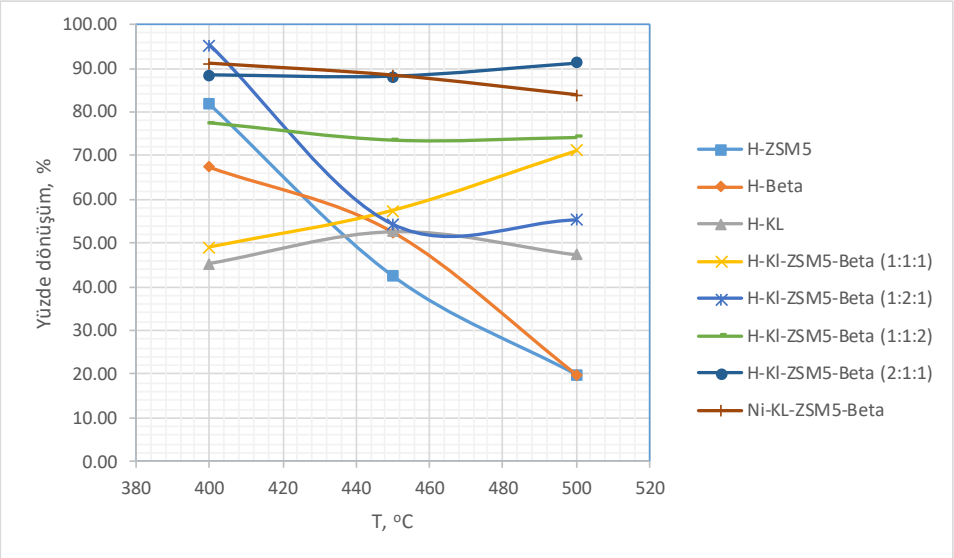
Şekil 4.38 2:1:1 oranında Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,3,5-TMB dönüşümü

Ni yüklü üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,3,5-TMB dönüşümü grafiği şekil 4.39'da gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere farklı sıcaklıklarda akış hızının artmasıyla dönüşüm değeri azalmıştır. En yüksek dönüşümler 1 akış hızında hesaplanmıştır. Sırasıyla 400, 450 ve 500°C'de yüzde dönüşüm değerleri 95,19; 92,38; 87,68 olarak hesaplanmıştır.



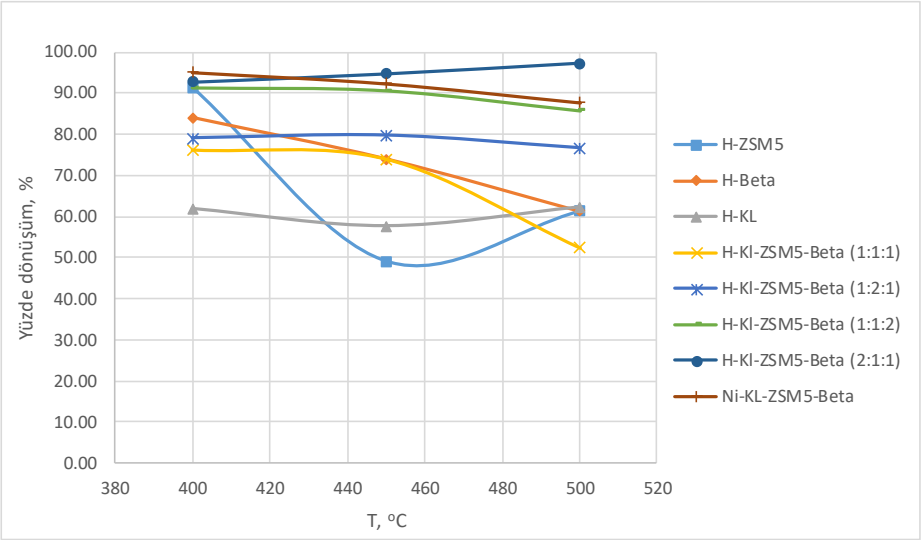
Şekil 4.39 Ni yüklü Kl:ZSM5:Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,3,5-TMB dönüşümü

Şekil 4.40 ve 4.41'de farklı sıcaklıklarda WHSV1'de tüm katalizörler üzerinde gerçekleşen deneyler sonucunda alınan verilere göre yüzde toluen ve ağır reformat dönüşümleri grafiğe geçirilmişdir. H-ZSM5, H-Beta, H-KL-ZSM5-Beta (1:2:1), H-KL-ZSM5-Beta (1:1:2), Ni-KL-ZSM5-Beta katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen deneylerde toluen dönüşümü sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Fakat H-Kl, H-KL-ZSM5-Beta (1:1:1), H-KL-ZSM5-Beta (2:1:1) katalizörlerinde sıcaklığın artması dtoluen dönüşümününde artmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.40 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $1h^{-1}$ akış hızında kütlece % toluen dönüşümü

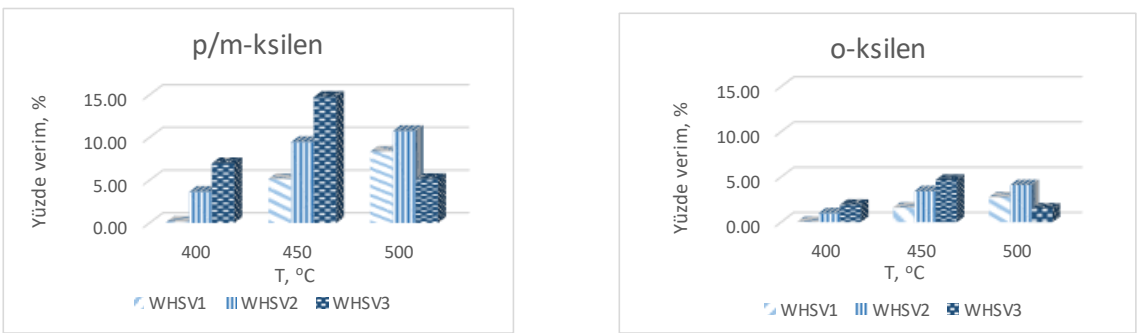
Farklı sıcaklıklarda WHSV1'de tüm katalizörler üzerinde gerçekleşen deneylerden elde edilen yüzde ağır reformat değerleri şekil 4.41'de verilmiştir. Sadece H-Kl ve H-KL-ZSM5-Beta (2:1:1) üzerinde yapılan deneylerde sıcaklığın artmasıyla dönüşüm oranı artmıştır, diğer tüm katalizörler üzerinde gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın artması yüzde dönüşüm değerinin azalmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.41 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $1h^{-1}$ akış hızında kütlece ağır reformat dönüşümü

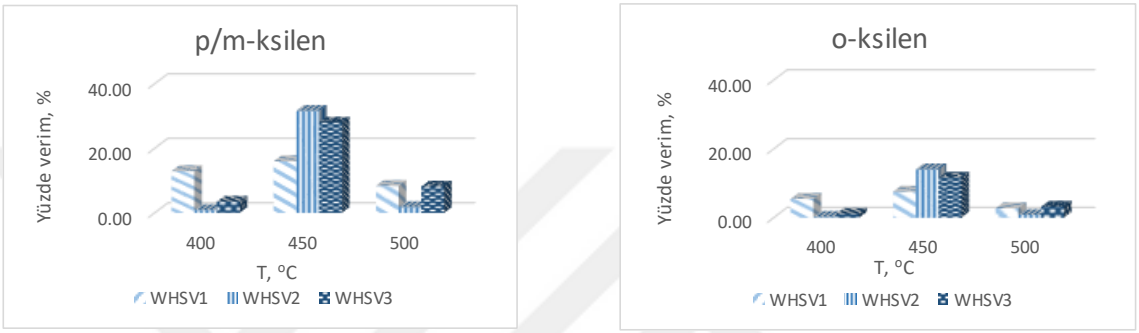
4.2.3 Ksilen verim sonuçları

Zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen toluen 1,2,4-TMB transalkilasyon reaksiyonu sonucunda üretmeyi amaçladığımız ksilenlerin verim değerleri hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir. Ksilenlerin H-ZSM5 zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri şekil 4.42'de verilmiştir. Grafikten gördüğümüz üzere p/m-ksilen ve o-ksilen verimi 400 ve 450°C'de WHSV arttıkça artmış. Fakat 500°C'de boşluk hzının artmasıyla verim önce artmış daha sonra azalmıştır. En yüksek verim değeri 450°C'de WHSV3'te p/m-ksilen için %14,74; o-ksilen için ise %4,66 olarak hesaplanmıştır.



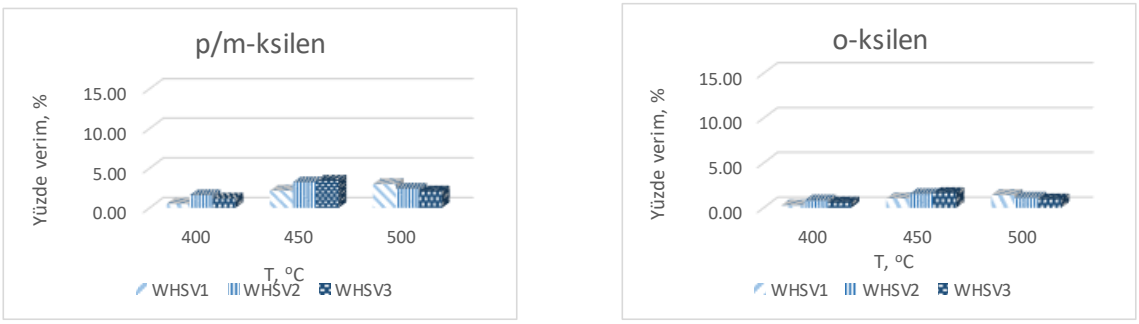
Şekil 4.42 Ksilenlerin H-ZSM5 zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri

H-Beta katalizörü üzerinde gerçekleşen transalkilasyon reaksiyon sonucu oluşan ksilenlerin verim grafikleri şekil 4.43'te sunulmuştur. Ksilen verim değerleri grafiklerdende görüldüğü gibi 400 ve 500°C'de akış hızının artmasıyla önce azalmış daha artmıştır. 450°C'de ise tam tersi bir durum gözlemlenmiştir, boşluk hızının artmasıyla yüzde dönüşüm önce artmış daha sonra azalmıştır. P/m-ksilen için en yüksek dönüşüm 450°C'de WHSV2'de %31,64; o-ksilen için ise %14,06 olarak hesaplanmıştır.



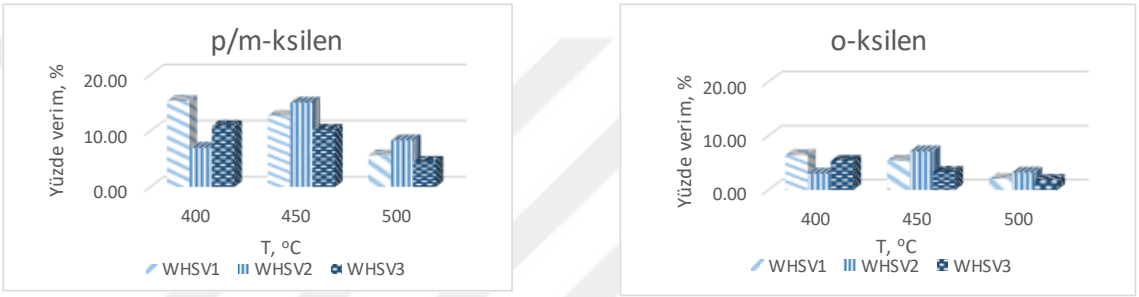
Şekil 4.43 Ksilenlerin H-Beta zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri

H-KL doğal zeolit katalizörü üzerinde gerçekleştirilmiş reaksiyon sonuçlarından elde edilen veriler ksilen verimlerinin diğer sentetik zeolitlere oranla daha düşük olduğunu göstermektedir. En yüksek verim değerleri p/m-ksilen için 450°C'de WHSV3'te %3,42; o-ksilen için ise %1,63 olarak hesaplanmıştır. Ksilenlerin verimi 400°C'de akış hızının artmasıyla önce artmış sonra ise azalmıştır. 450°C'de akış hızı arttıkça verim artmıştır, fakat 500°C'de tam tersi bir durum gözlemlendiği şekil 4.44'te verilmiştir.



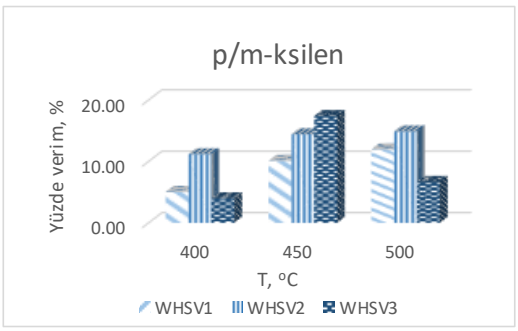
Şekil 4.44 Ksilenlerin H-KL zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri

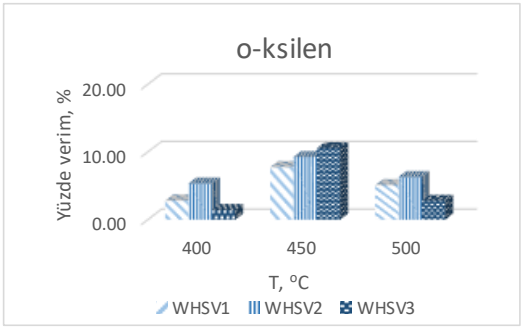
1:1:1 oranında H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde ksilenlerin verim grafikleri şekil 4.45'de verilmişrir. Verim grafiğinde 400°C'de WHSV arttıkça p/m-ksilen veriminin önce azaldığı sonra ise arttığı görülmüştür. 450 ve 500°C'de tam tersi bir durum görülmüştür. Akış hızı arttıkça verim önce artmış daha sonra azalmıştır. En yüksek verim 400°C'de WHSV1'de 15,36% olduğu görülmüştür. 400°C'de WHSV arttıkça o-ksilen veriminin önce azaldığı sonra ise arttığı görülmüştür. 450 ve 500°C'de tam tersi bir durum görülmüştür. Akış hızı arttıkça verim önce artmış daha sonra azalmış. En yüksek verim 450°C'de WHSV2'de 7,13% olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.45 Ksilenlerin 1:1:1 oranında H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri

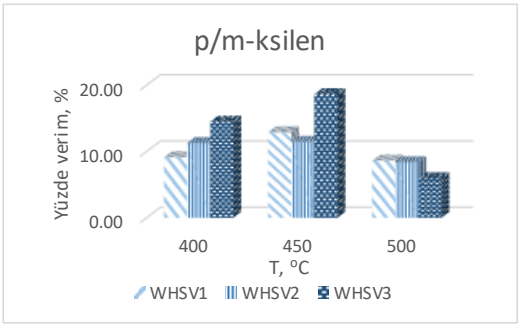
Şekil 4.46'da 1:2:1 oranında hazırlanmış üçlü zeolite katalizörün ksilen verim grafikleri sunulmuştur. Grafiktende görüldüğü üzere ksilen verimi 400 ve 500°C'de boşluk hızı arttıkça önce artmış daha sonar ise azalmıştır. 450°C'de ise WHSV'nin artmasıyla verim değeri artmıştır. P\m-ksilen için en yüksek verim değeri 450°C'de WHSV3'te %17,41 olarak hesaplanmıştır. O-ksilen için en yüksek verim yüzdesi aynı sıcaklık ve akış hızında %10,57 olarak bulunmuştur.

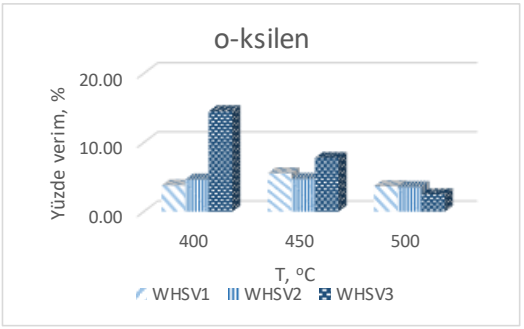




Şekil 4.46 Ksilenlerin 1:2:1 oranında H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde verim grafikleri

1:1:2 oranında hazırlanmış H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde verim grafikleri şekil 4.47'de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere ksilen verimi 400°C'de ise WHSV'nin artmasıyla artmıştır. 500°C'de ise tam tersi bir durum gözlemlenmiştir. Fakat 450°C'de boşluk hızının artmasıyla verim önce artmış daha sonra azalmıştır. P\m-ksilen için en yüksek verim değeri 450°C'de WHSV3'te %18,63 iken, o-ksilen için en yüksek verim değeri 400°C'de WHSV3'te %14,49 olarak hesaplanmıştır.

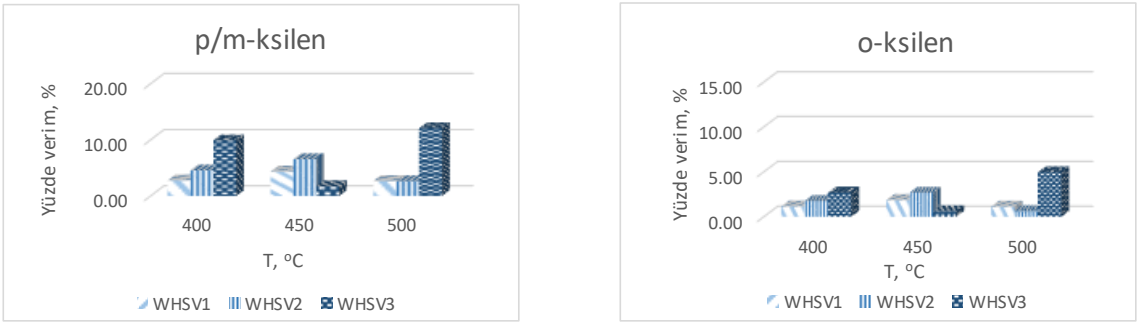




Şekil 4.47 Ksilenlerin 1:1:2 oranında H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri

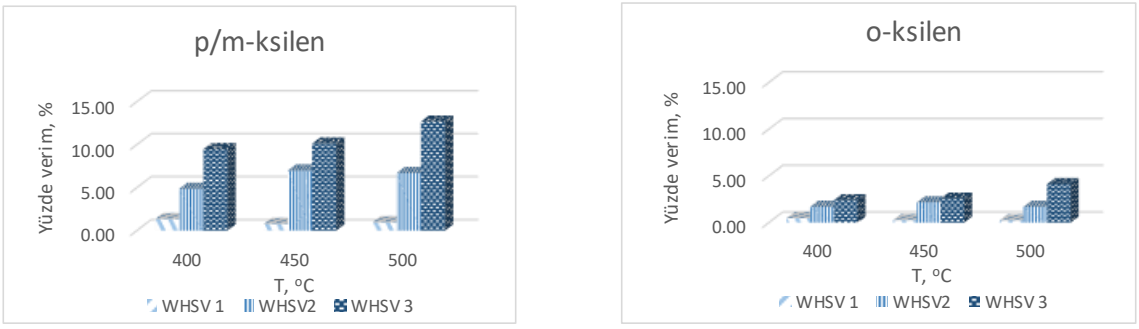
2:1:1 oranında hazırlanmış H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen transalkilasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ksilen verimleri şekil 4.48'deki grafiklerde sunulmuştur. Grafikten görüldüğü üzere ksilen verimi 400 ve 500°C'de WHSV3'te yüksek değerlere ulaşmıştır. P/m-ksilen ve o-ksilen için en yüksek verim 500°C'de WHSV3'te sırasıyla %12,09 ve %4,96 olarak hesaplanmıştır. 400 ve 500°C'de akış

hızının artmasıyla verim yüzdesi artsa da, 450°C'de boşluk hızının artmasıyla verim değeri önce artmış daha sonra azalmıştır.



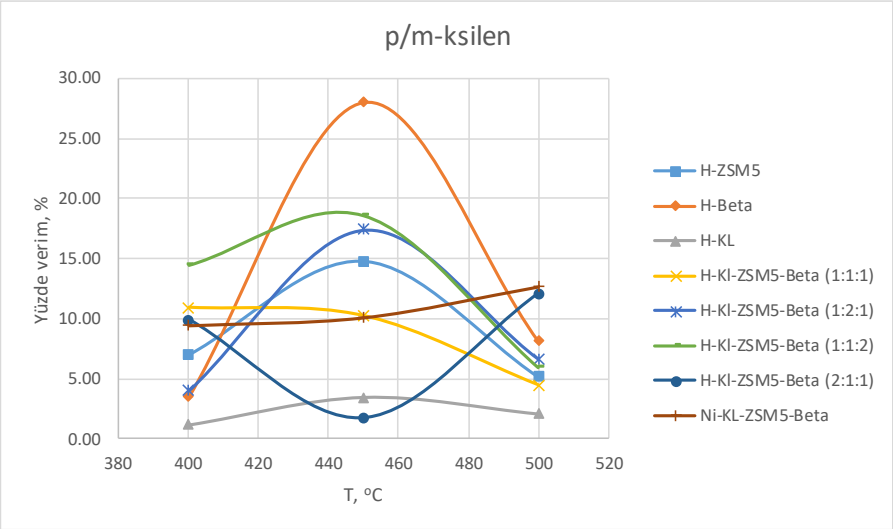
Şekil 4.48 Ksilenlerin 2:1:1 oranında H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri

Yapılan tüm deneylerin sonuçları değerlendirilmiştir ve 1:1:2 oranında hazırlanmış H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde yapılan deneylerin verim değeri daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç doğrultusunda metalin 1:1:2 oranındaki üçlü katalizöre yüklenmesi uygun görülmüştür. Ni yüklü KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan ksilen verim grafikleri şekil 4.49'da sunulmuştur. Grafiktenden gördüğümüz gibi verim değerleri tüm sıcaklıklarda akış hızının artmasıyla artmıştır. En yüksek verim p/m-ksilen için 500°C'de WHSV3'te %12,67; o-ksilen için ise %4,12 olarak bulunmuştur.



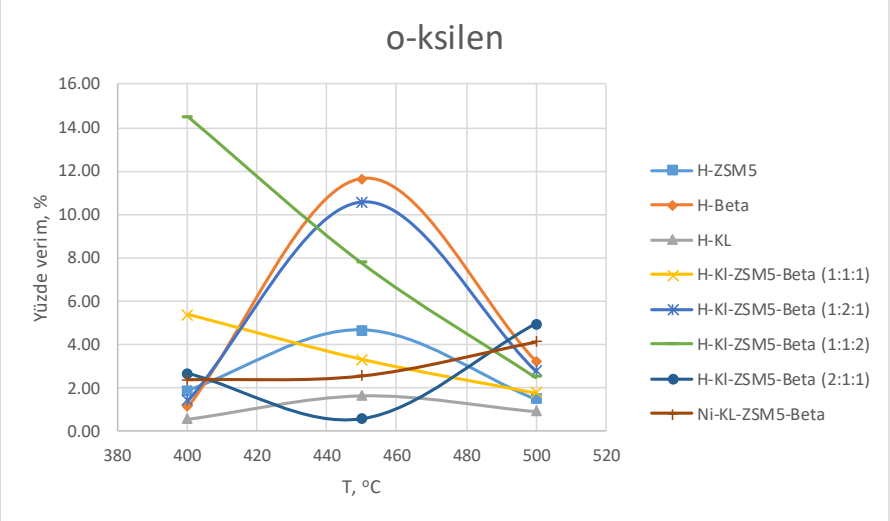
Şekil 4.49 Ksilenlerin Ni yüklü KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde verim grafikleri

Şekil 4.50'de tüm katalizörler üzerinde gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen verilere göre yüzde p/m-ksilen verim sonuçları verilmiştir. H-ZSM5, H-Beta, H-KL, H-Kl-ZSM5-Beta (1:1:2), H-Kl-ZSM5-Beta (1:2:1), H-Kl-ZSM5-Beta (1:1:1), üzerinde gerçekleşen deneylerde sıcaklığın artmasıyla verim değeri önce artmış sonar ise azalmıştır. H-Kl-ZSM5-Beta (2:1:1), Ni-Kl-ZSM5-Beta katalizörlerinde ise tam tersi bir durum söz konusudur. Grafiktende görüldüğü üzere en yüksek ksilen verim değerine H-Beta katalizörü üzerinde gerçekleştirilen deneylerde ulaşılmıştır.



Şekil 4.50 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $3h^{-1}$ akış hızında kütlece %p/m-ksilen verimi

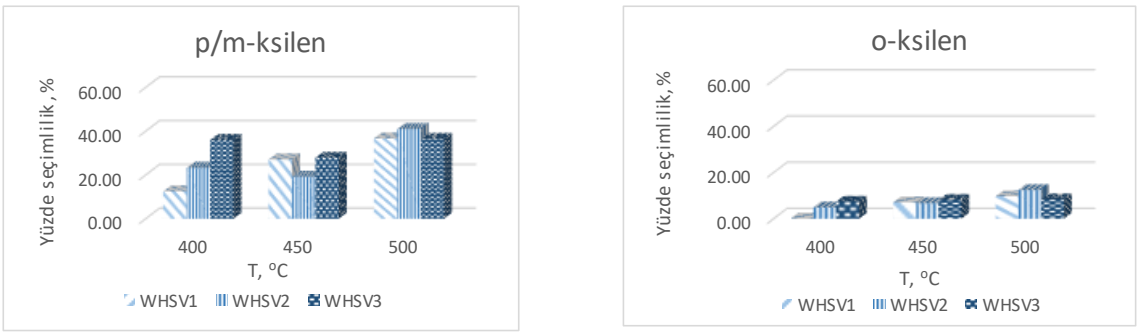
Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $3h^{-1}$ akış hızında kütlece %o-ksilen verimi şekil 4.51'de sunulmuştur. En yüksek o-ksilen verim yüzdesi 400°C'de H-Kl-ZSM5-Beta (1:1:2) katalizörü üzerinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edildiği grafikten görülmektedir. Bu değer %14,49 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.51 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $3h^{-1}$ akış hızında kütlece %o-ksilen verimi

4.2.4 Ürün seçimlilik sonuçları

Toluen ve 1,2,4-TMB transalkilasyonundan oluşan ürünlerden ksilenlerin toplam seçimlilik değerleri hesaplanmıştır ve grafiğe geçirilmiştir. H-ZSM5 katalizörü üzerinde gerçekleşen rekasiyon sonucunda oluşan ksilenlerin seçimlilik değerleri şekil 4.52'de sunulan grafikte verilmiştir. P/m-ksilen seçimlilik yüzdeleri o-ksilenlere oranla neredeyse 3 kat daha fazla çıkmıştır. P/m-ksilen için en yüksek seçimlilik değeri 500°C'de WHSV2'de %40,95 olarak hesaplanmıştır. O-ksilen için ise bu değer %12,41 olarak bulunmuştur.



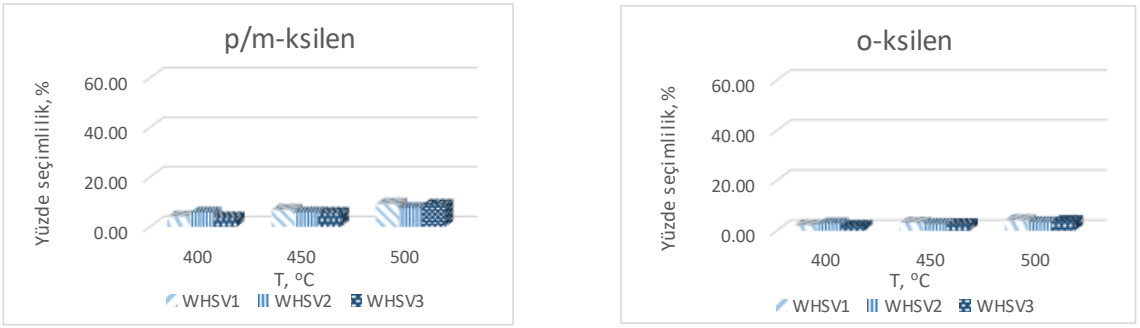
Şekil 4.52 Ksilenlerin H-ZSM5 zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri

Şekil 4.53'te ksilenlerin H-Beta katalizörü üzerinde grafikleri sunulmuştur. Grafikte 400 ve 500°C'de ksilen seçimliliği akış hızının artmasıyla önce azalmış daha sonra ise artmıştır. Fakat 450°C'de seçimlilik değerleri önce artmış daha sonra azalmıştır. P/m-ksilen ve o-ksilen için en yüksek seçimlilik yüzdesi 450°C'de WHSV2'de sırasıyla %64,89 ve %39,60 olarak hesaplanmıştır.



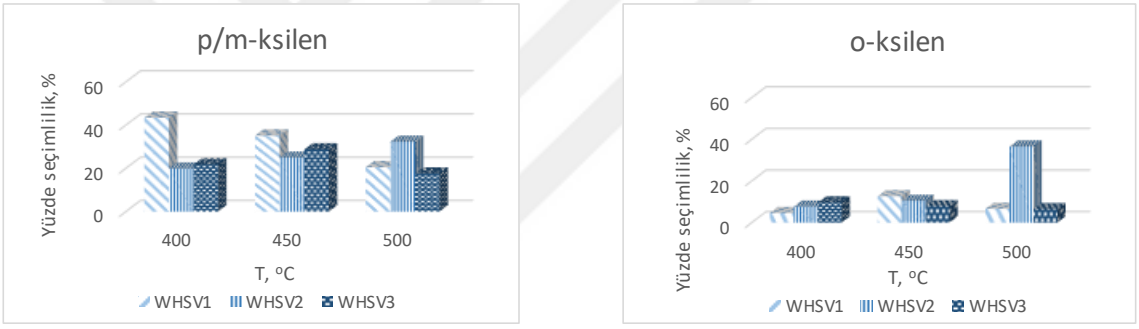
Şekil 4.53 Ksilenlerin H-Beta zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri

H-KL katalizörü üzerinde gerçekleşen transalkilasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ksilenlerin seçimlilik grafikleri şekil 4.54'te verilmiştir. Genel olarak sonuçlar %10nun altında çıkmıştır. Buda diğer katalizörlere kıyasla H-KL katalizörü üzerinde gerçekleşen tepkimede oluşan ksilen seçimlilik sonuçlarının daha düşük olduğunu göstermektedir. P/m-ksilen için en yüksek seçimlilik yüzdesi 500°C'de WHSV1'de %9.31; o-ksilen için yine aynı sıcaklık ve akış hızında %4,17 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.54 Ksilenlerin H-KL zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri

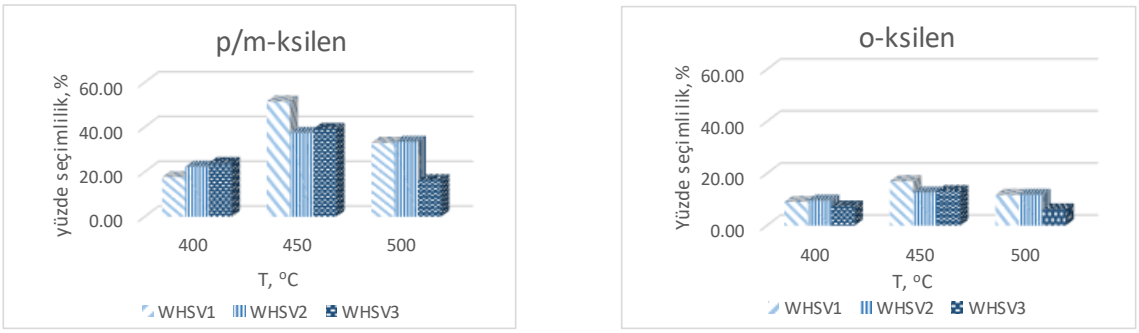
Farklı oranlarda hazırlanmış H-KL-ZSM5-Beta üçlü katalizörler üzerinde yapılan reaksiyon sonucunda oluşan ksilen seçimlilikleri hesaplanmış ve incelenmiştir. Şekil 4.55'de 1:1:1 oranında hazırlanmış H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri verilmiştir. Grafiklerde p/m-ksilen ve o-ksilen seçimliliklerinin yüzde değişimi bir birinden farklı olduğu görülmektedir. P/m-ksilen için 400 ve 450°C'de WHSV arttıkça seçimlilik yüzdesi önce azalmış daha sonra artmıştır. 500°C'de ise tam tersi bir sonuç elde edilmiştir. P/m-ksilen için en yüksek seçimlilik değeri 500°C'de WHSV1'de %43,41 olarak bulunmuştur. O-ksilen seçimlilik değerleri 400°C'de akış hızı arttıkça artmıştır, 450°C'de ise akış hızının artmasıyla azalmıştır. 500°C'de seçimlilk yüzdesi akış hızı arttıkça önce artmış ve en yüksek değer olan %36,12'ye ulaşmıştır, daha sonra ise azalmıştır.



Şekil 4.55 Ksilenlerin 1:1:1 oranında H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri

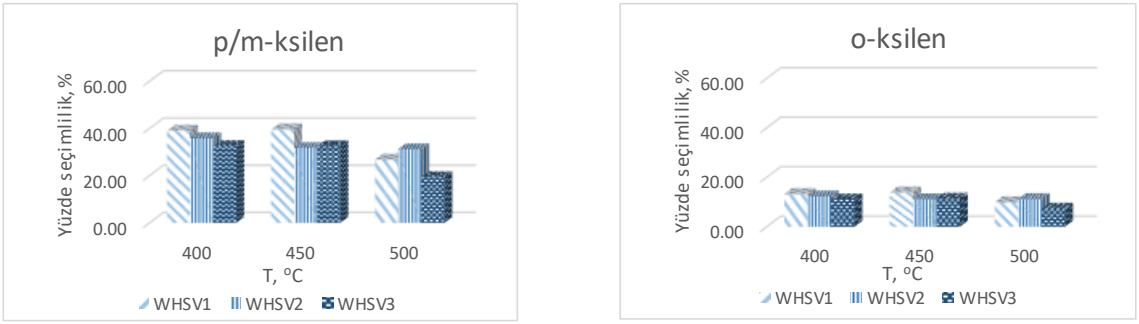
Ksilenlerin 1:2:1 oranında hazırlanmış H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri şekil 4.56'da verilmiştir. 400°C'de boşluk hızı arttıkça ksilenlerin seçimlilik değerleri artıyor. 450°C'de akış hızı arttıkça seçimlilik değeri önce azalmıştır ve daha sonra artmıştır. 500°C'de ise tam tersi, akış hızının artmasıyla seçimlilik önce artmış daha sonra azalmıştır. P/m-ksilen için en yüksek seçimlilik değeri 450°C'de WHSV1'de %51,40 olarak hesaplanmıştır. O-ksilen için seçimlilik değerleri p/m-ksilene göre daha düşük olduğu grafikte görülmektedir. O-ksilen için seçimlilik grafiğinde 400 ve 500°C'de WHSV1 ve WHSV2 değerleri bir birine çok yakın çıkmıştır. 400°C'de WHSV1 ve WHSV2'de seçimlilik sırasıyla %9,09 ve %9,58 olarak hesaplanmıştır. 500°C'de ise seçimlilik değeri WHSV1 ve WHSV2'de sırasıyla %11,81 ve %11,85

olarak bulunmuştur. En yüksek o-ksilen seçimliliği 450°C'de akış hızı 1'de %17,03 olarak hesaplanmıştır.



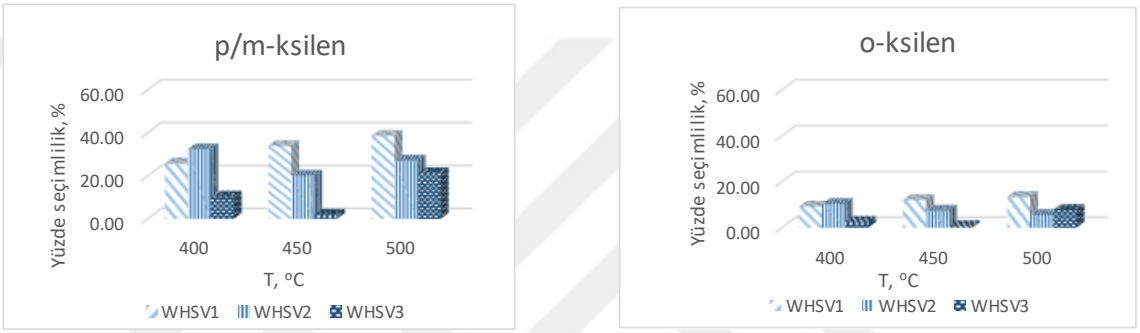
Şekil 4.56 Ksilenlerin 1:2:1 oranında H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri

1:1:2 oranında hazırlanmış üçlü zeolit katalizörü üzerinde ksilenlerin seçimlilik grafikleri şekil 4.57'de sunulmuştur. En yüksek p/m-ksilen seçimliliği 450°C'de WHSV1'de %39,52 olarak bulunmuştur. O-ksilen için en yüksek seçimlilik değeri ise 450°C'de WHSV1'de %13,82 olarak hesaplanmıştır. P\m-ksilen seçimliliği o-ksilenden neredeyse 3 kat daha fazladır. 500°C'de p/m-ksilen ve o-ksilen seçimlilik değerleri boşluk hızının artmasıyla önce artmış daha sonra azalmıştır. 400 ve 450°C'de WHSV1 ve 2'de p/m-ksilen seçimlilik yüzdeleri bir birine yakın değerlerde olduğu grafikten görülmüştür.



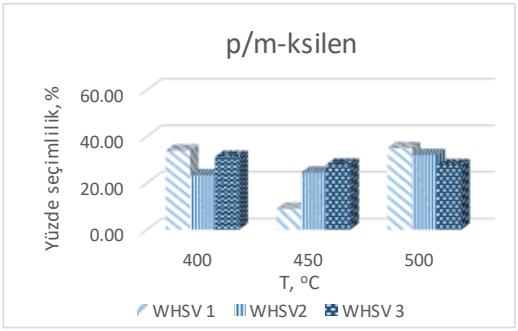
Şekil 4.57 Ksilenlerin 1:1:2 oranında H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri

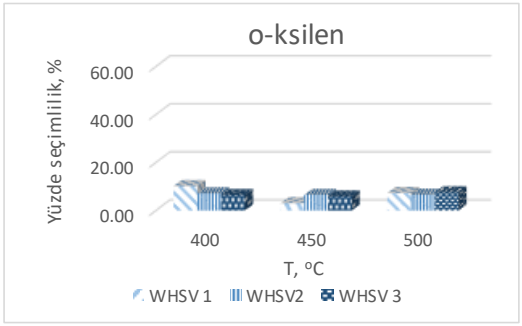
Ksilenlerin 2:1:1 oranında hazırlanmış H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri şekil 5,58'de verilmiştir. P/m-ksilen seçimlilik değerlerinin 400°C'de boşluk hızının artmasıyla önce artıp sonra azaldığı görülmektedir. Fakat 450 ve 500°C'de boşluk hızı arttıkça seçimlilik azalmıştır. En yüksek seçimlilik değeri %38,67 olarak 500°C'de 1 akış hızında görülmüştür. O-ksilen için seçimlilik 400°C'de WHSV arttıkça artmış daha sonra azalmış, 450°C'de WHSV arttıkça azalmış, 500°C'de WHSV arttıkça önce azalmış daha sonra artmıştır. O-ksilen için en yüksek seçimlilik değeri 500°C'de WHSV1'de %13,44 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.58 Ksilenlerin 2:1:1 oranında H- KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri

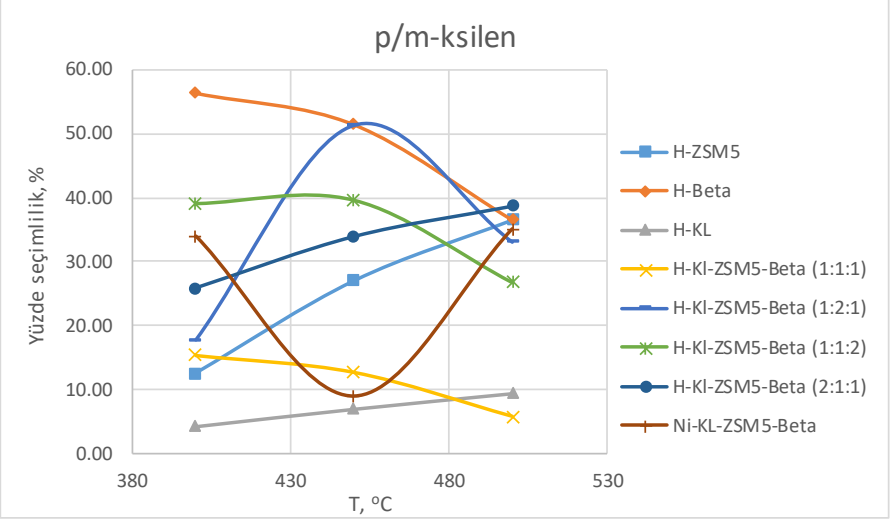
Ni yüklü KL-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan ksilen verim grafikleri şekil 4.59'da sunulmuştur. P/m-ksilen için seçimlilik değerleri 400°C'de boşluk hızının artmasıyla önce artmış daha sonra azalmıştır. 450°C'de ise WHSV arttıkça seçimlilik artmıştır. 500°C'deki seçimlilik yüzdeleri diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek p/m-ksilen seçimlilik değeri 500°C'de akış hızı 1'de %35,05 olarak bulunmuştur. O-ksilen için seçimlilik değerleri 400°C'de akış hızı arttıkça azalmıştır. En yüksek seçimlilik değeri 400°C'de WHSV1'de %10,20 olarak hesaplanmıştır. 450°C'de boşluk hızı arttıkça seçimlilik değeri önce artmış sonra azalmıştır. 500°C'de seçimlilik sonuçları bir birine çok yakın çıkmıştır. WHSV1, 2 ve 3'te 500°C'de seçimlilik sonuçları sırasıyla %7,33; %6,55; %7,56 olarak hesaplanmıştır.





Şekil 4.59 Ksilenlerin Ni yüklü KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörü üzerinde seçimlilik grafikleri

Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $1h^{-1}$ akış hızında kütlece %p/m-ksilen seçimliliği şekil 4.60'da gösterilmektedir. Grafiktende görüldüğü gibi en yüksek seçimlilik değerine 400°C'de H-Beta katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyonda ulaşılımıştır. Metal yüklü katalizör üzerinde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen verilerden seçimlilikğin sıcaklığın artmasıyla önce azaldığı sonra ise arttığı görülmüştür. H-KL-ZSM5-Beta (1:2:1) katalizörü üzerinde yapılan deneylerde tam tersi bir durum söz konusudur, yani sıcaklığın artması önce seçimlilik değerinin artmasına daha sonra ise azalmasına sebep olmuştur. H-ZSM5, H-KL, H-KL-ZSM5-Beta (2:1:1) katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tepkimelerde yüzde seçimlilik değeri sıcaklıkla birlikte artmıştır. H-Beta, H-KL-ZSM5-Beta (1:1:1), H-KL-ZSM5-Beta (1:1:2) katalizörleri ile yapılan deneylerde ise yüzde seçimlilik değeri sıcaklığın artmasıyla azalmıştır.



Şekil 4.60 Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve $1h^{-1}$ akış hızında kütlece %p/m-ksilen seçimliliği

4.2.5 Katalizörün kok tayini sonuçları

Yapılan tüm deneylerde kullanılan katalizörlerin kok tayini sonuçları çizelge 4.9-4.12'de sunulmaktadır. Sonuçlar genel olarak %0,08 ve %2,05 arasında değişmektedir. En düşük kok miktarı H-ZSM5 katalizöründe, en yüksel kok miktarı ise Ni yüklü üçlü katalizörde çıktığı görülmüştür. Bunun sebebi ZSM5 katalizörünün diğer zeolitlere kıyasla daha yüksek Si/Al oranına sahip olması ve koklaşmaya karşı daha dirençli olmasıdır. Genellikle sıcaklık arttıkca kok miktarıda artmıştır. Kok birikimi açısından bir kıyaslama yapılacak olursa kısmen benzer bir çalışma olan; mordenit ve ZSM-5'in atmosferik basınçta test edildiği Ali vd. (2011)'de kok birikimi %0.58-%3.57 arasında değişmekteyken bu çalışmada daha düşük yüzde değerler arasında değişmektedir.

Çizelge 4.9 H-ZSM5 ve H-Beta zeolite katalizörlerin kok tayini sonuçları

Katalizörler	**Kok miktarı (%kütlece)**	**Katalizörler**	**Kok miktarı (%kütlece)**
H-ZSM5 (400^0C, $1h^{-1}$)	0,36	H-Beta (400^0C, $1h^{-1}$)	0,52
H-ZSM5 (400^0C, $2h^{-1}$)	0,16	H-Beta (400^0C, $2h^{-1}$)	0,59
H-ZSM5 (400^0C, $3h^{-1}$)	0,17	H-Beta (400^0C, $3h^{-1}$)	1,51
H-ZSM5 (450^0C, $1h^{-1}$)	0,15	H-Beta (450^0C, $1h^{-1}$)	1,04
H-ZSM5 (450^0C, $2h^{-1}$)	0,08	H-Beta (450^0C, $2h^{-1}$)	0,81
H-ZSM5 (450^0C, $3h^{-1}$)	0,29	H-Beta (450^0C, $3h^{-1}$)	1,14
H-ZSM5 (500^0C, $1h^{-1}$)	0,39	H-Beta (500^0C, $1h^{-1}$)	0,77
H-ZSM5 (500^0C, $2h^{-1}$)	0,48	H-Beta (500^0C, $2h^{-1}$)	0,34
H-ZSM5 (500^0C, $3h^{-1}$)	0,18	H-Beta (500^0C, $3h^{-1}$)	0,94

Çizelge 4.10 H-KL ve H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörlerin kok tayini sonuçları

Katalizörler	**Kok miktarı (% kütlece)**	**Katalizörler**	**Kok miktarı (% kütlece)**
H-KL (400^0C, $1h^{-1}$)	0,17	H-KL-ZSM5-Beta(1:1:1) (400^0C, $1h^{-1}$)	0,44
H-KL (400^0C, $2h^{-1}$)	0,16	1:1:1 (400^0C, $2h^{-1}$)	0,28
H-KL (400^0C, $3h^{-1}$)	0,19	1:1:1 (400^0C, $3h^{-1}$)	0,24
H-KL (450^0C, $1h^{-1}$)	0,15	1:1:1 (450^0C, $1h^{-1}$)	0,24
H-KL (450^0C, $2h^{-1}$)	0,36	1:1:1 (450^0C, $2h^{-1}$)	0,49
H-KL (450^0C, $3h^{-1}$)	0,19	1:1:1 (450^0C, $3h^{-1}$)	0,42
H-KL (500^0C, $1h^{-1}$)	0,23	1:1:1 (500^0C, $1h^{-1}$)	0,60
H-KL (500^0C, $2h^{-1}$)	0,18	1:1:1 (500^0C, $2h^{-1}$)	0,96
H-KL (500^0C, $3h^{-1}$)	0,25	1:1:1 (500^0C, $3h^{-1}$)	0,40

Çizelge 4.11 1:2:1 ve 1:1:2 oranlarında hazırlanan H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörlerin kok tayini sonuçları

Katalizörler	**Kok miktarı (%kütlece)**	**Katalizörler**	**Kok miktarı (%kütlece)**
H-KL-ZSM5-Beta (1:2:1) (400^0C, $1h^{-1}$)	0,15	H-KL-ZSM5-Beta (1:1:2) (400^0C, $1h^{-1}$)	0,25
1:2:1 (400^0C, $2h^{-1}$)	0,19	1:1:2 (400^0C, $2h^{-1}$)	0,26
1:2:1 (400^0C, $3h^{-1}$)	0,62	1:1:2 (400^0C, $3h^{-1}$)	0,27
1:2:1 (450^0C, $1h^{-1}$)	0,24	1:1:2 (450^0C, $1h^{-1}$)	0,33
1:2:1 (450^0C, $2h^{-1}$)	0,25	1:1:2 (450^0C, $2h^{-1}$)	0,30
1:2:1 (450^0C, $3h^{-1}$)	0,27	1:1:2 (450^0C, $3hh^{-1}$)	0,30
1:2:1 (500^0C, $1h^{-1}$)	0,36	1:1:2 (500^0C, $1h^{-1}$)	0,40
1:2:1 (500^0C, $2h^{-1}$)	0,31	1:1:2 (500^0C, $2h^{-1}$)	0,36
1:2:1 (500^0C, $3h^{-1}$)	0,32	1:1:2 (500^0C, $3h^{-1}$)	0,35

Çizelge 4.12 Ni yüklü ve 2:1:1 oranında hazırlanan H-KL-ZSM5-Beta üçlü zeolite katalizörlerin kok tayini sonuçları

Katalizörler	**Kok miktarı (% kütlece)**	**Katalizörler**	**Kok miktarı (% kütlece)**
H-KL-ZSM5-Beta (2:1:1) (400^0C, $1h^{-1}$)	0,14	Ni-KL-ZSM5-Beta (1:1:2) (400^0C, $1h^{-1}$)	0,87
2:1:1 (400^0C, $2h^{-1}$)	0,14	Ni (400^0C, $2h^{-1}$)	0,65
2:1:1 (400^0C, $3h^{-1}$)	0,11	Ni (400^0C, $3h^{-1}$)	1,65
2:1:1 (450^0C, $1h^{-1}$)	0,14	Ni (450^0C, $1h^{-1}$)	0,66
2:1:1 (450^0C, $2h^{-1}$)	0,13	Ni (450^0C, $2h^{-1}$)	1,81
2:1:1 (450^0C, $3h^{-1}$)	0,31	Ni (450^0C, $3h^{-1}$)	1,90
2:1:1 (500^0C, $1h^{-1}$)	0,22	Ni (500^0C, $1h^{-1}$)	1,76
2:1:1 (500^0C, $2h^{-1}$)	0,88	Ni (500^0C, $2h^{-1}$)	1,15
2:1:1 (500^0C, $3h^{-1}$)	0,19	Ni (500^0C, $3h^{-1}$)	2,05

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Değerlendirme

Bu tez çalışmasında toluen ile ağır reformat transalkilasyonundan ksilenlerin üretimi gerçekleştirilirmiştir. Transalkilasyon reaksiyonu ZSM-5, Beta ve Klinoptilolit katalizörlerinin üçlü sentezleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş katalizörlerden en verimli olana %10'luk Ni metali yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin BET, XRF, SEM/EDS, FTIR analizleri yapılmıış ve sonuçları değerlendirilmiştir. Molce 1:1 oranında besleme hazırlanmış ve üç farklı sıcaklık (400°C, 450°C, 500°C) ve akış hızında (1,2,3 h^{-1} WHSV) sabit yataklı bir reaktörde deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm deneylerin sonuçları bu bölümde tartışılmıştır.

H-KL-ZSM5-Beta ve Ni-KL-ZSM5-Beta zeolit katalizörlerinin SEM analiz görüntüleri yüklenen Ni metalinin katalizör yüzeyinde homojen dağıldığını ve morfolojik bozunmaya sebep olmadığını göstermiştir. Ve bu üçlü zeolitlerin EDS spektrumları metalin katalizör yüzeyine başarıyla yüklendiğini göstermiştir.

H-Kl-ZSM5-Beta ve Ni-Kl-ZSM5-Beta katalizörlerinin XRF analizleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar metalin katalizör yüzeyine başarıyla yüklendiğini göstermiştir.

Sentezlenen tüm katalizörlerin BET analizi yapılmış ve yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenenek çapları tespit edilmiştir. Katalizöre yüklenen metal katalizörün gözeneklerinde birikmiş ve gözenek hacmini küçültmüştür. Tüm katalizörlerin sorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırılmasına göre tip IV izotermine uygun çıkmıştır. Tip IV izotermleri, genellikle mezo-gözenekli yapılarda görülmektedir.

Zeolit katalizörlerin pelletleri hazırlanmış ve yapılarının incelenmesi için FTIR analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonucunda metal yüklü ve H formundaki üçlü zeolit katalizörünün FTIR spektrumu neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi katalizörlerin yapılarında bulunan Al ve Si metallerinin yüklenen Ni metaliyle aynı

bölgede piklerinin olmasıdır. Tüm sentezlenen katalizörlerin sonuçlarını kıyasladığımızda sadece H-Kl katalizörünün diğerlerinden farklı sonuç verdiği görülmüştür, buda onun doğal zeolit olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Yapılan deneylerden toplanan sıvı ürünlerin GC-MS analizleri yapılmıştır. GC-MS cihazından elde edilen kromatogramdan yararlanarak Trimetil Benzen ve Toluen dönüşüm, ksilen verim, oluşan ürünlerin seçimlilik hesapları yapılmış, değerleri grafiklerde gösterilmiştir.

1:1 oranında hazırlanan toluen ve 1,2,4-TMB'nin transalkilasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve dönüşümleri hesaplanmış ve incelenmiştir. Genellikle toluen dönüşümü düşük akış hızında daha yüksektir. Ni yüklü katalizör dışında tüm katalizörlerle yapılan deneylerde toluen dönüşümü düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm değerine ulaşmıştır. Toluen en yüksek %95,2 dönüşüm değerine H-Kl-ZSM5-Beta (1:2:1) katalizörü üzerinde 400°C WHSV1'de gerçekleşen tepkime sonucunda ulaşmıştır. Ni yüklü katalizör üzerinde gerçekleşen tepkimelerde en yüksek dönüşüm değeri 400°C WHSV1'de %91,05 olmuştur. Genellikle ağır reformat da boşluk hızı 1'de daha yüksek dönüşüm değerlerine ulaşmıştır. Fakat en yüksek dönüşüm değeri 450°C WHSV3'te %98,31 olarak hesaplanmıştır. Ni yüklü katalizör için en yüksek dönüşüm değeri 400°C WHSV1'de %95,19 olmuştur. Üçlü zeolit katalizörleri üzerinde, transalkilasyon reaksiyonunda ağır reformat olarak kullanılan 1,2,4-TMB ve 1,3,5-TMB dönüşüm sonuçları, dönüşüm değerlerinin 1,3,5-TMB'de daha yüksek olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artması genelde dönüşümün artmasına sebep olmuştur. Genel olarak beslemenin dönüşümü boşluk hızıyla ters, sıcaklıkla doğru orantıda artmıştır.

Genellikle yapılan tüm deneylerin sonuçları ksilen veriminin yüksek sıcaklıklarda ve yüksek boşluk hızında daha büyük yüzde değerlere ulaştığını göstermektedir. En yüksek ksilen verim değeri 450°C WHSV2'de H-Beta katalizörü üzerinde %31,64 olduğu bulunmuştur. Ni yüklü Kl-ZSM5-Beta katalizörü üzerinde gerçekleşen deneylerde en yüksek verim değeri %12,67 olmuştur. Tekli katalizörler arasında H-Beta katalizörü H-ZSM5 ve H-KL'e göre daha yüksek verim değerlerine ulaşmıştır. Sentezlenmiş üçlü zeolit katalizörlerin en yüksek verim yüzdeleri H-Kl-ZSM5-Beta (2:1:1) < H-Kl-ZSM5-

Beta(1:1:1) < H-Kl-ZSM5-Beta(1:2:1) < H-Kl-ZSM5-Beta(1:1:2) şeklinde olduğu bulunmuştur. Üçlü zeolit katalizörler arasında en yüksek verim H-Kl-ZSM5-Beta(1:1:2) katalizörü üzerinde gerçekleşen tepkimede 450°C WHSV3'te %18,63 olarak hesaplanmıştır. Aynı oranda hazırlanmış katalizöre Ni metali yüklenmiştir ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Metal yüklenmiş ve H formunda hazırlanmış üçlü katalizörlerin sonuçları karşılaştırıldığında Ni üzerinde yapılan deneylerin H formuna göre daha düşük verim yüzdesine sahip olduğu görülmüştür. Ni-Kl-ZSM5-Beta katalizörü üzerinde gerçekleştirilen deneylerde en yüksek verim değeri 500°C WHSV3'te %12,67 olmuştur.

Yapılan deneyler sonucu oluşan ksilenlerin seçimlilikleri hesaplanmış ve sonuçları incelenmiştir. Genellikle seçimlilik değerlerinin boşluk hızı 1'de daha yüksek olduğu görülmektedir. Tekli katalizörler üzerinde yapılan deneylerde ksilen seçimlilikleri H-Kl < H-ZSM5< H-Beta sırasıyla artmaktadır. En yüksek seçimlilik değeri 450°C WHSV2'de H-Beta katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyonda %64,89 olarak bulunmuştur. Genellikle seçimlilik değerlerinin 450 ve 500°C'de daha yüksek olduğu görülmektedir. Farklı oranlarda sentezlenen H-Kl-ZSM5-Beta (1:1:1), H-Kl-ZSM5-Beta (1:2:1), H-Kl-ZSM5-Beta (1:1:2), H-Kl-ZSM5-Beta (2:1:1) üçlü zeolit katalizörler için en yüksek seçimlilik değeri WHSV1'de %15,36; %51,4; %39,52; %38,67 sırasıyla verilmiştir. Sonuçlardan en yüksek seçimlilik değerine H-Kl-ZSM5-Beta (1:2:1) katalizörü üzerinde yapılan deneyde ulaşıldığı görülmektedir. %35,01 Ni yüklü üçlü katalizör üzerinde 500°C WHSV1'de gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen en yüksek seçimlilik değeri olmuştur.

Tüm katalizörler üzerinde yapılan deneyler kıyaslandığında ulaşılan en yüksek dönüşüm, verim, seçimlilik değerleri çizelge 5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 En yüksek dönüşüm, verim, seçimlilik değerleri

Araştırılan nicelik	Katalizör	T, °C	WHSV, h^{-1}	Yüzde değer , %
Toluen dönüşümü	H-Kl-ZSM5-Beta (1:2:1)	400	1	95,2
Ağır reformat dönüşümü	H-Kl-ZSM5-Beta (2:1:1)	450	3	98,3
Ksilen verimi	H-Beta	450	2	31,64
Ksilen seçimliliği	H-Beta	450	2	64,89

Deneylerden sonra rekatördeki katalizörler toplanarak biriken kok miktarları tayin edilmiştir. Kok tayini sonuçları en az H-ZSM5 katlaizörü üzerinde en çokda Ni yüklü katalizör üzerinde kok oluştuğu göstermektedir. Bunun sebebi ZSM5 katalizörünün diğer zeolitlere kıyasla daha yüksek Si/Al oranına sahip olması ve koklaşmaya karşı daha dirençli olmasıdır. 450°C WHSV2'de yapılan deneylerin kok tayini sonuçları H-ZSM5 < H-Kl-ZSM5-Beta(2:1:1) < H-Kl-ZSM5-Beta(1:2:1) < H-Kl-ZSM5-Beta(1:1:2) < H-KL< H-Kl-ZSM5-Beta(1:1:1) < H-Beta < Ni-Kl-ZSM5-Beta şeklinde sıralanmaktadır.

5.2 Öneriler

Yapılan deneylerin sonuçları yüklenen Ni metalinin verim değerlerini beklendiği düzeyde artırmadığını ve daha çok kok birikimine sebep olduğunu göstermektedir. Ni metalinin ksilen verimini artıracak (Pd, Pt) başka bir metalle değiştirilmesi önerilmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda yapılan deneyler ksilen verimini artırsada katalizör üzerinde daha çok kok oluşmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden üçlü katalizör üzerinde daha düşük sıcaklıklarda (300-350°C) deneylerin yapılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

Al-Khattaf, S. S., Ali, S. A., Osman, M. S., Aitani A. M. 2015. Influence of toluene–tetramethylbenzene transalkylation on heavy aromatics conversion to xylenes. J. Ind. Eng. Chem., 2015; 21:1077-88.

Alp, E. 2005. Aromatik bilesiklerin zeolit katalizörler üzerinde transalkilasyonu ve disproporsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara.

Altındaş C.(2020). Ağır reformat model bileşiminin toluen ile transalkilasyonuna metasl yüklü zeolit katalizörlerin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 167, Ankara.

Altındaş Cünüyt, Farooq Sher, Narcisa Smjecanin, Eder C. Lima, Tazien Rashid, Irfan UI Hai, Ali Karaduman. 2023. Synergistic interaction of metal loaded multifactorial nanocatalysts over bifunctional transalkylation for environmental applications, Enviromental Research.

Antos, G. J., Aitani, A., M. 2004. Catalytic Naphtha Reforming Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc., 602 p., the United States of America

Aydın, K. 2010. Klinoptilolitin yapısal özelliklerinin katı sıvı ekstraksiyonla değişimlerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.

Bai, R., Song, Y., Li, Y., Yu, J. (2019). Creating hierarchical pores in zeolite catalysts, Trends in Chemistry, 1(6), 601-611.

David Alderton. (2021). Zeolites, Encyclopedia of Geology, Pages 313-325

de Lasa, H. I., Doğu, G., Ravella, A. 1992. Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products. Kluwer Academic Publishers, 642, the Netherlands.

Faisal M. Almulla, Syed A. Alib, Mohammed R. Aldossarya, Essa I. Alnaimia, Abdulrahman bin Jumahc, Arthur A. Garforth, (2020). Transalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene over large pore zeolites: Role of pore structure and acidity, Applied Catalysis A, General

Faisal M.Almulla,Vladimir I.Zholobenko, Aleksander A.Tedstone, Abdulrahmanbin Jumah, Mohammed R. Aldossary, Arthur A.Garforth, (2020). Effect of hydrogenativere generation on the activity of beta and Pt-Beta zeolites during the transalkylation of toluene with 1,2,4-trimethylbenzene, Microporous and Mesoporous Materials.

Fengjiao Yi, Huimin Chen, Lihua Huang, Caixia Hu, Jun Wang, Tao Li, Hongxing Wang, Zhichao Tao, Yong Yang, Yongwang Li, (2021). Effects of the acidity and shape selectivity of dealuminated zeolite beta on butene transformations, Fuel

Guzik, A.F. (2017). Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties, Microporous and Mesoporous Materials.

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, 192, Ankara.

Gürünlü B. (2012). Fischer Tropsch sentezi için zeolit destekli demir katalizörlerin geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 115, İstanbul.

Jale Gülen*, Fatih Zorbay, Sabri Arslan. (2012). Zeolites and Usage Areas, Karaelmas Science and Engineering Journal.

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, 172, Ankara.

Perego C., Pollesel P. 2009. Advances in Aromatics Processing Using Zeolite Catalysts, In: Advances in Nanoporous Materials Volume 1, Ernst, S. (ed.), Elsevier, 97-149, Oxford.

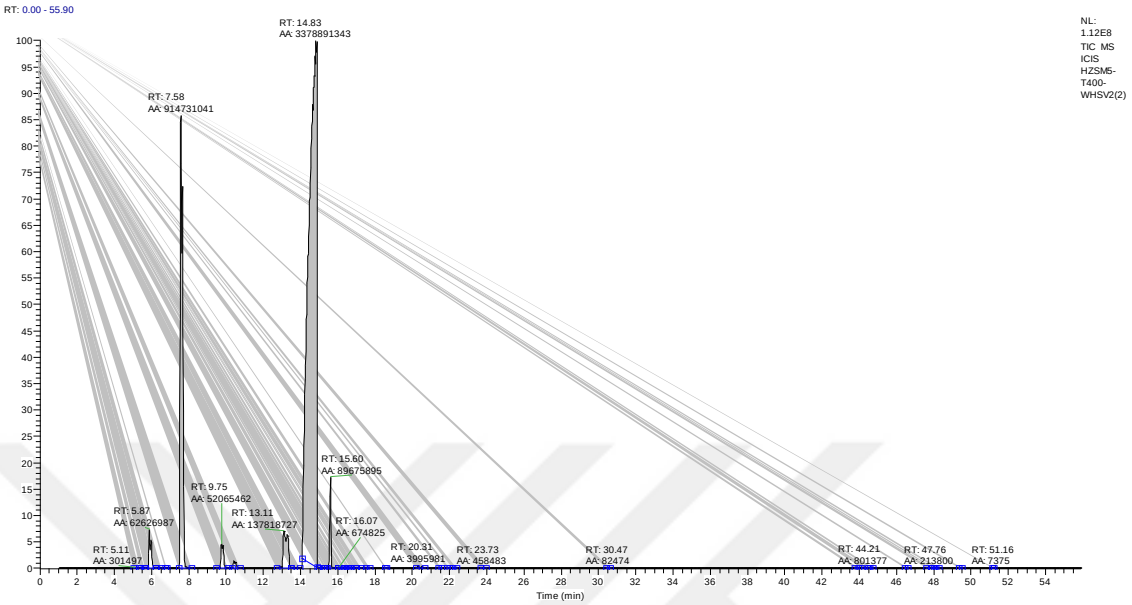
Seung Hyeok Cha, Suk Bong Hong, (2018). Reaction intermediates and mechanism of the zeolite-catalyzedtransalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene, Journal of Catalysis

Seung Hyeok Cha,Youngchul Byun, Hyung-Ki Min, Suk Bong Hong. (2015). 1,2,4-Trimethylbenzene disproportionation over large-pore zeolites:An experimental and theoretical study, Journal of Catalysis

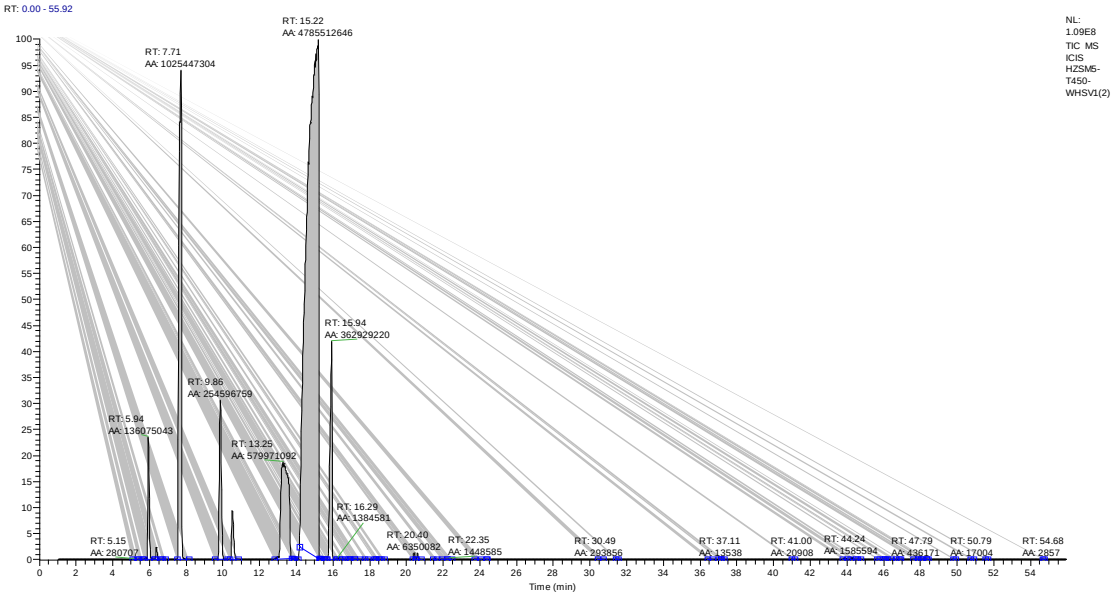
Sulaiman S. Al-Khattaf, Syed A. Ali, Abdullah M. Aitani, Khalid J. Al-Nawad, Chih-Hsuan Chiu, Tseng Chang, (2016). TsaiCatalysis of metal supported zeolites for dealkylation–transalkylationof alkyl-aromatics, Applied Catalysis A: General

Syed A. Ali, Abdullah M. Aitani, Jiri Cejka, Sulaiman S. Al-Khattaf, (2015). Selective production of xylenes from alkyl-aromatics and heavyreformates over dual-zeolite catalyst, Catalysis

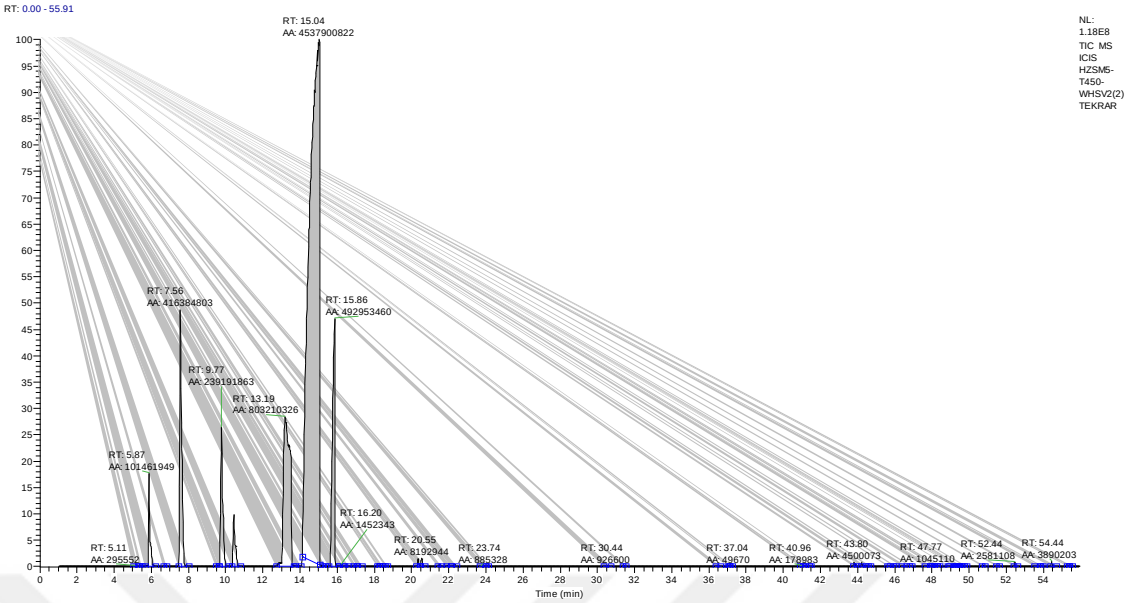
EKLER



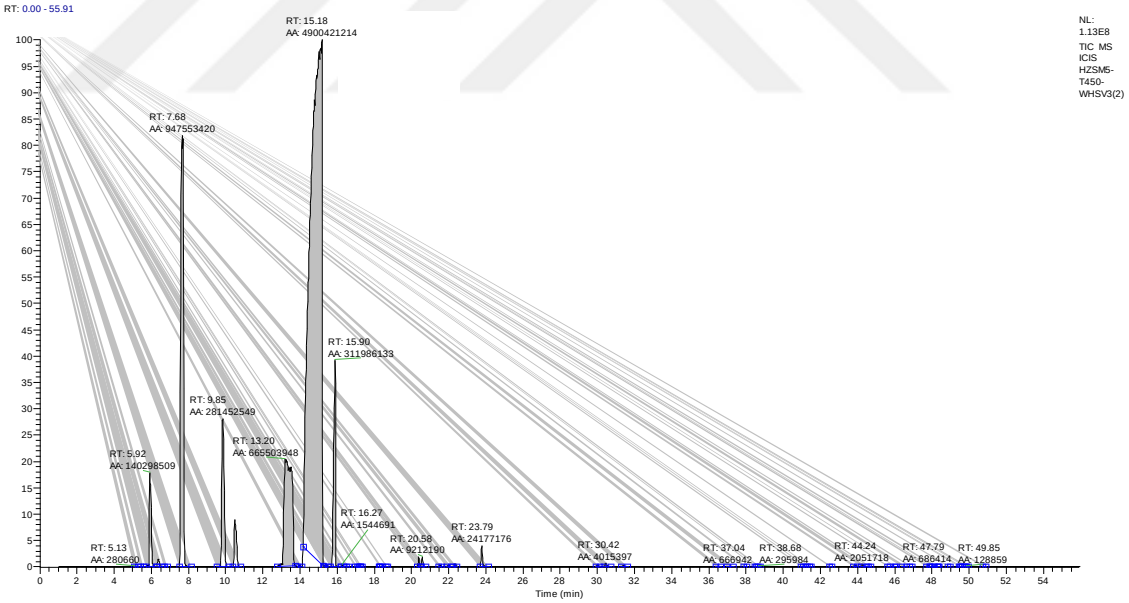
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



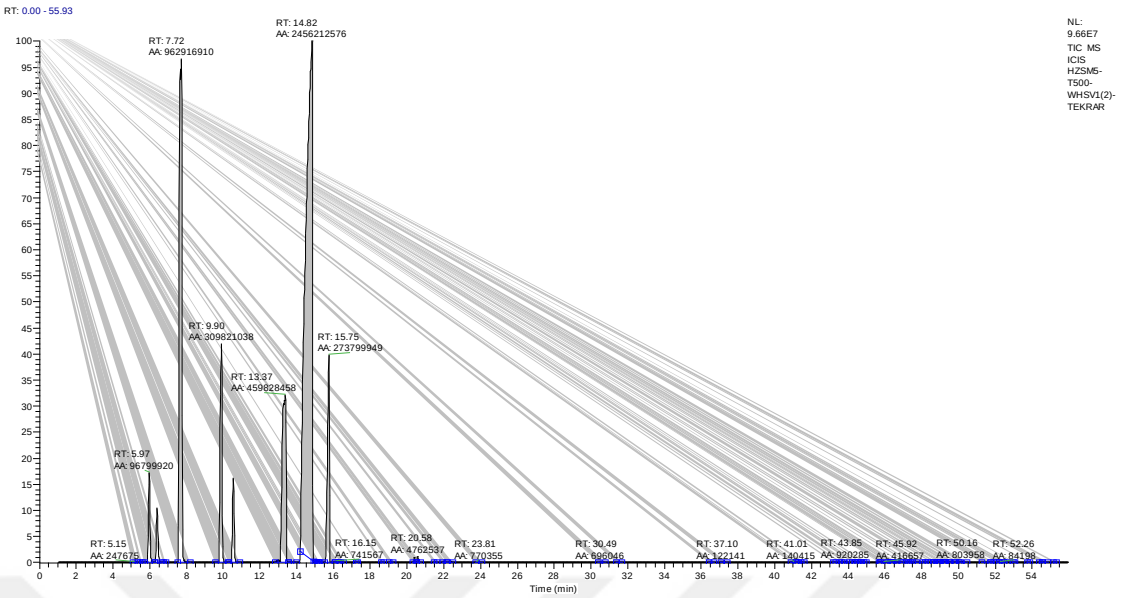
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



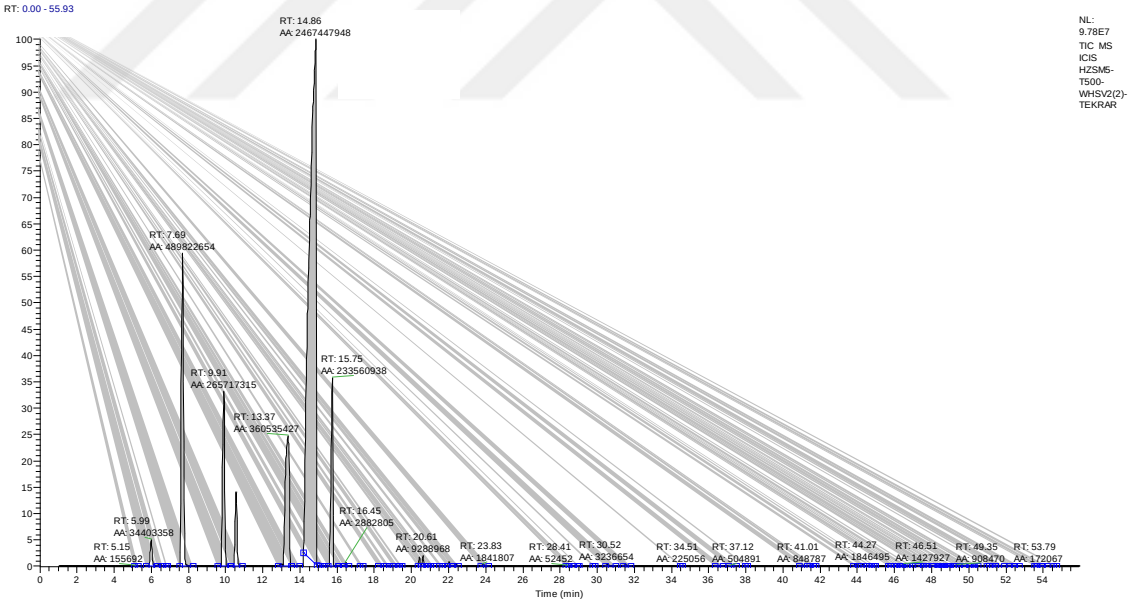
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



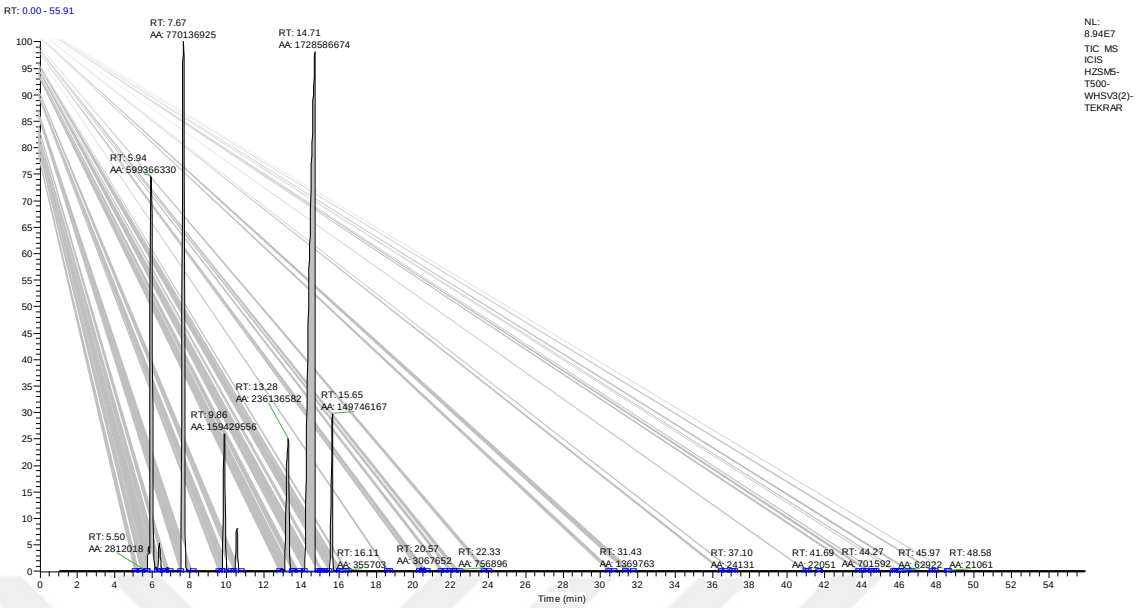
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



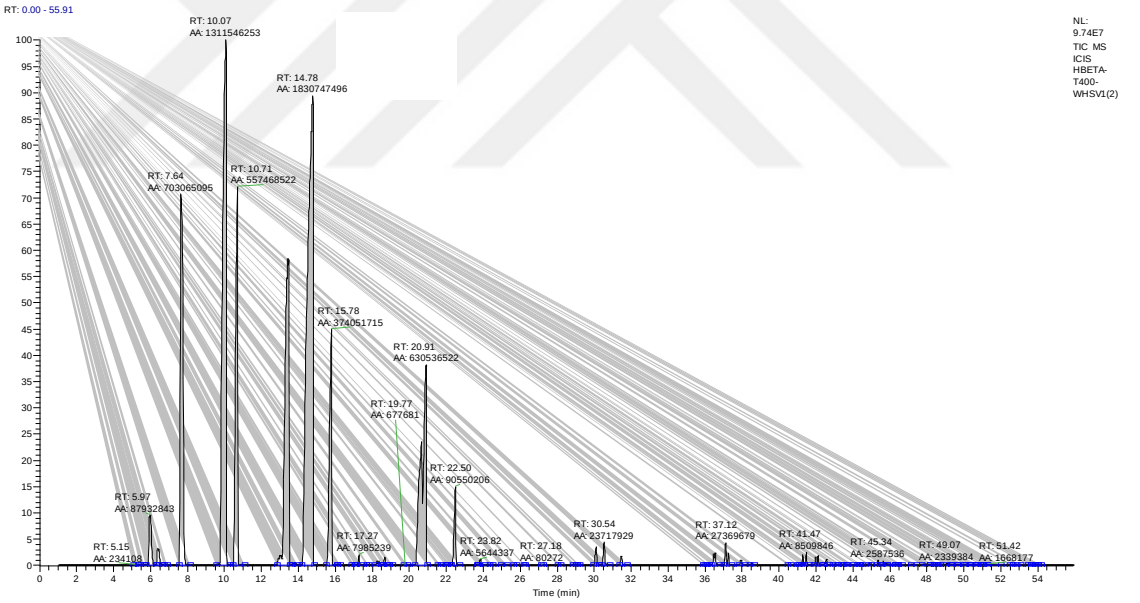
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



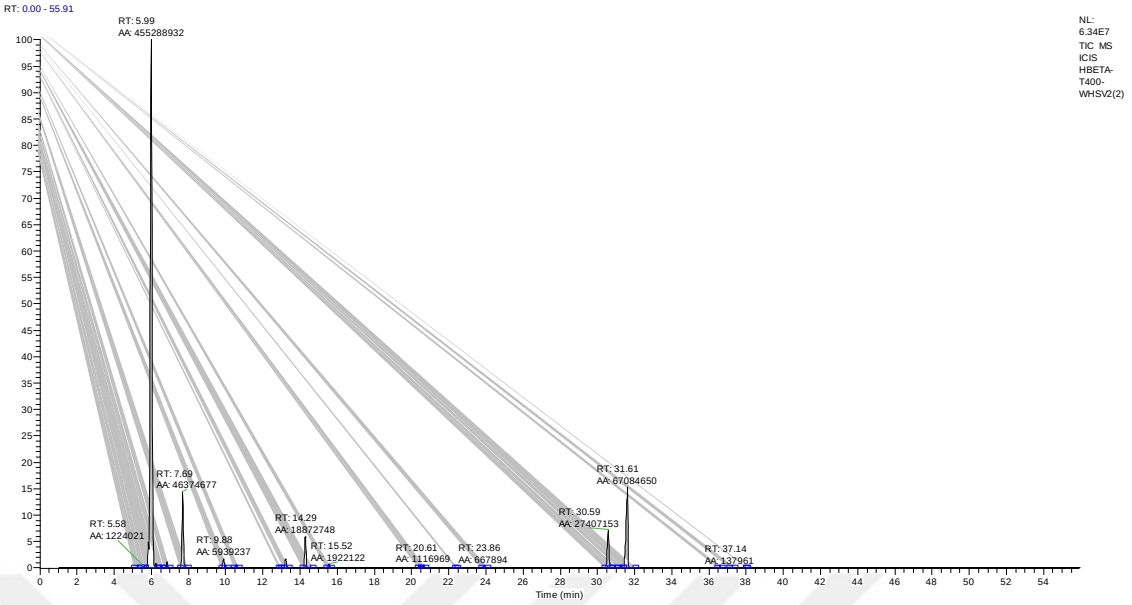
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



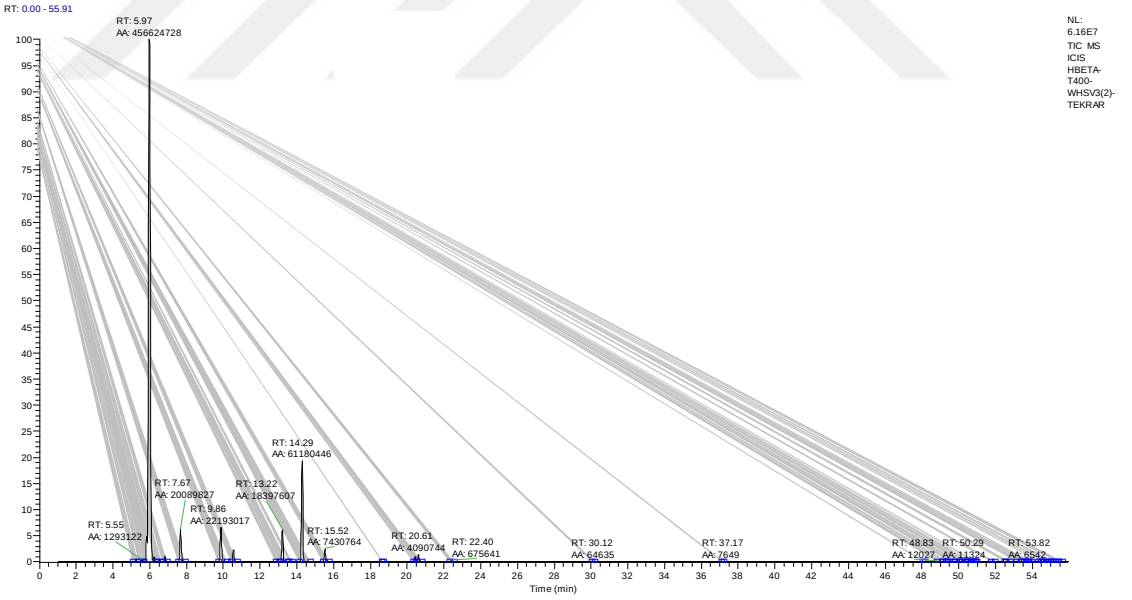
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



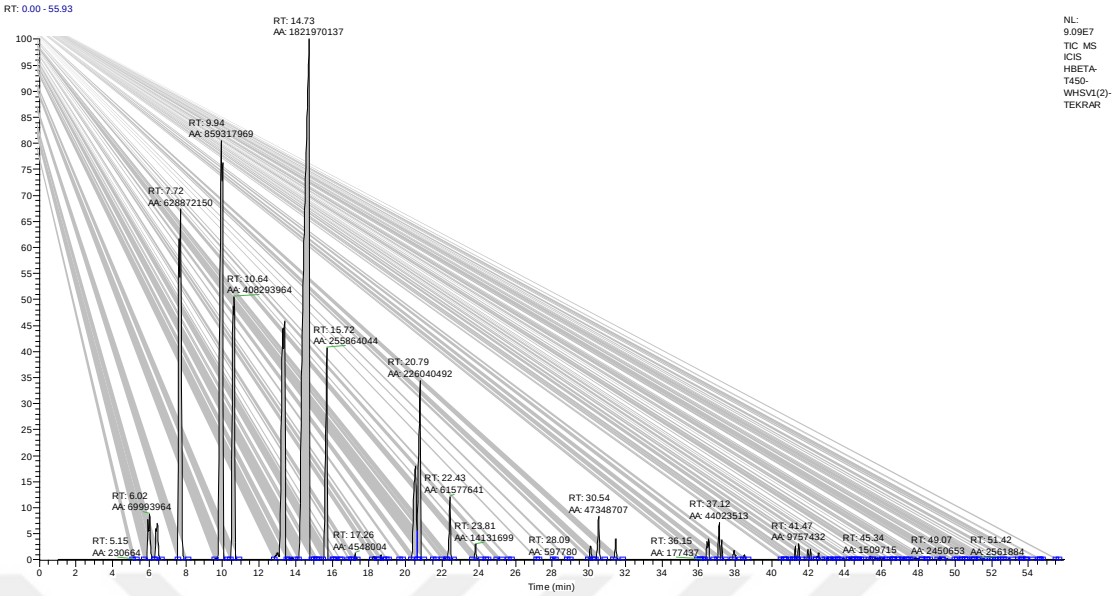
BETA zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



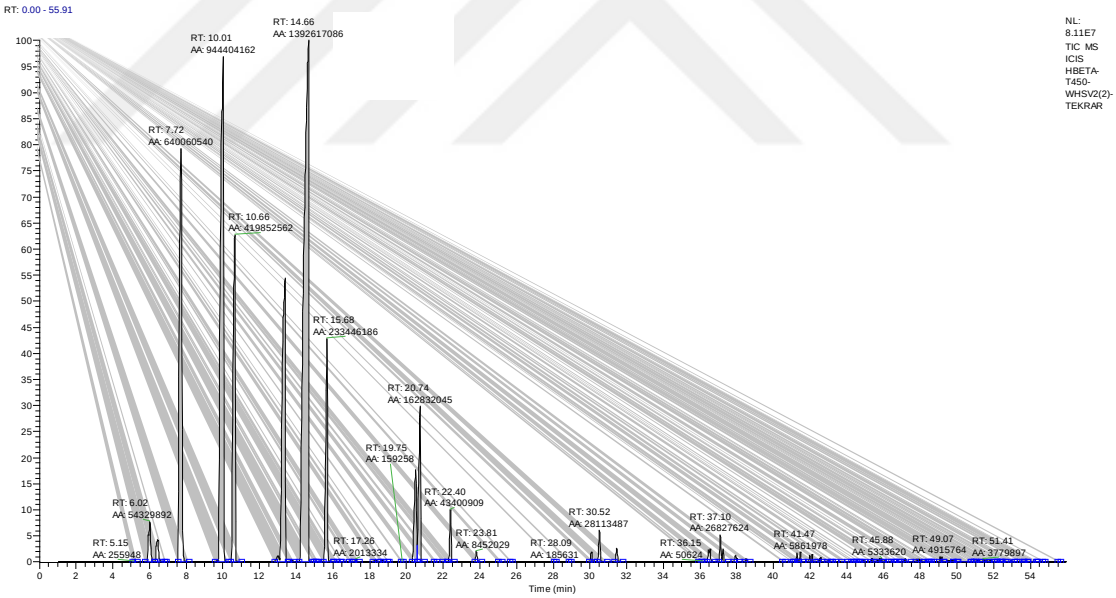
BETA zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



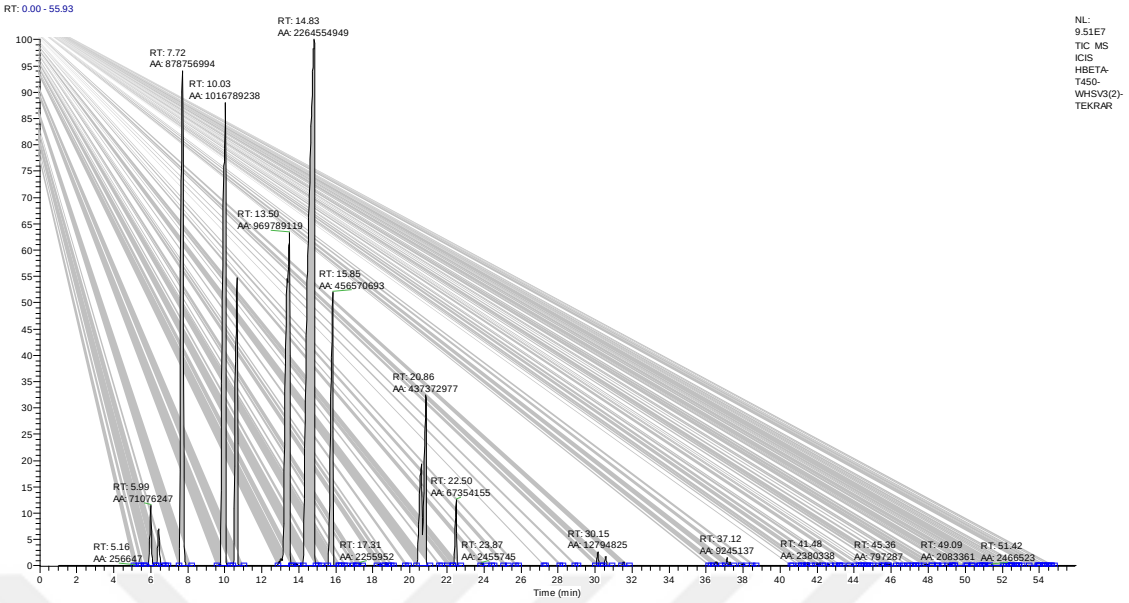
BETA zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



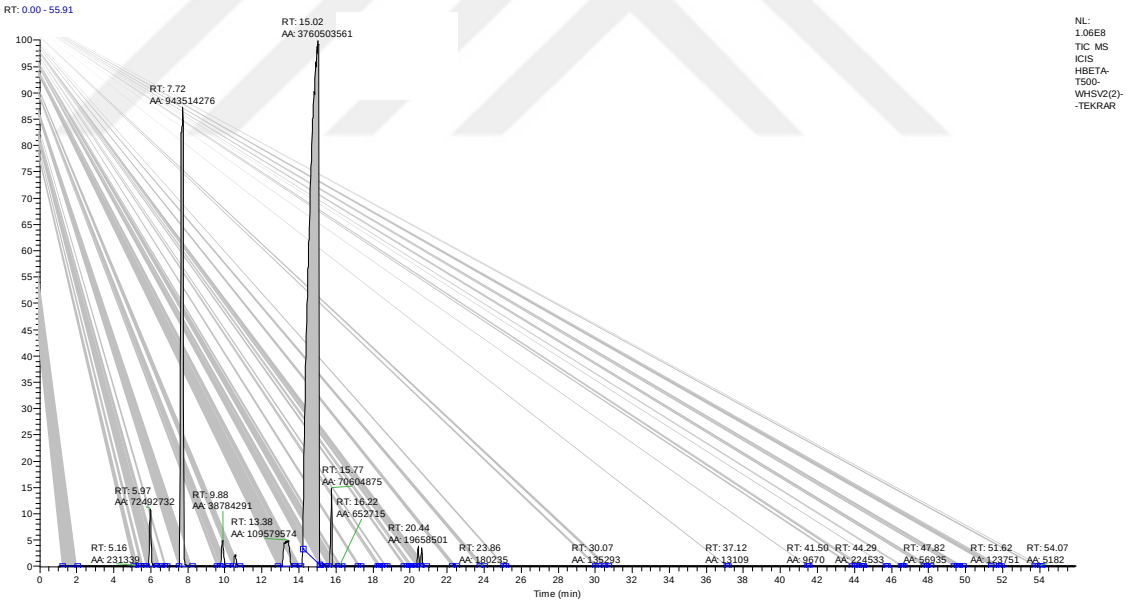
BETA zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



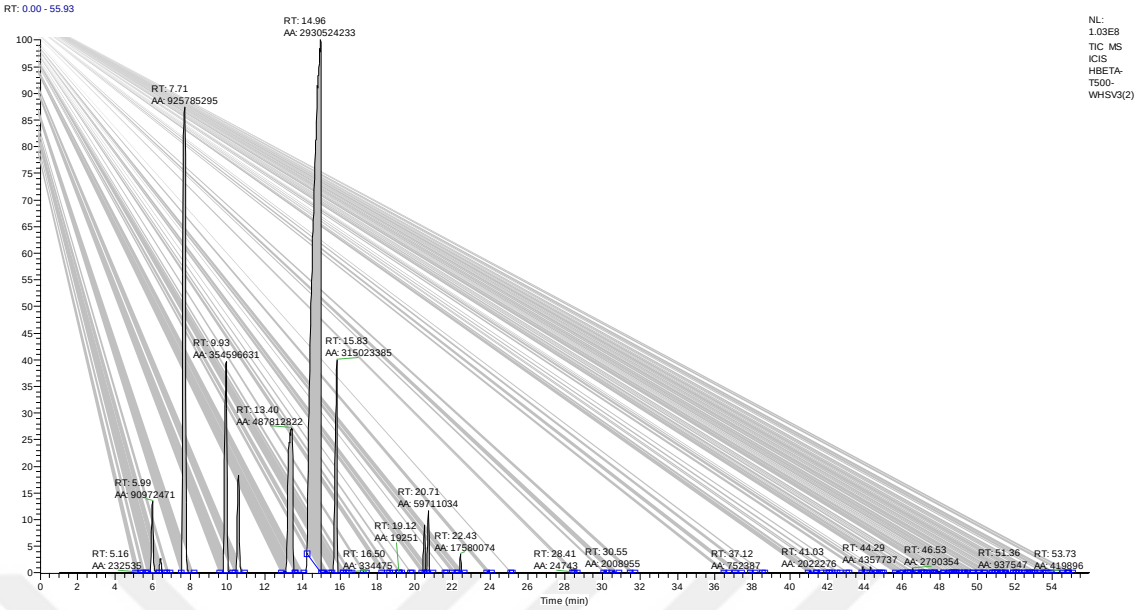
BETA zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



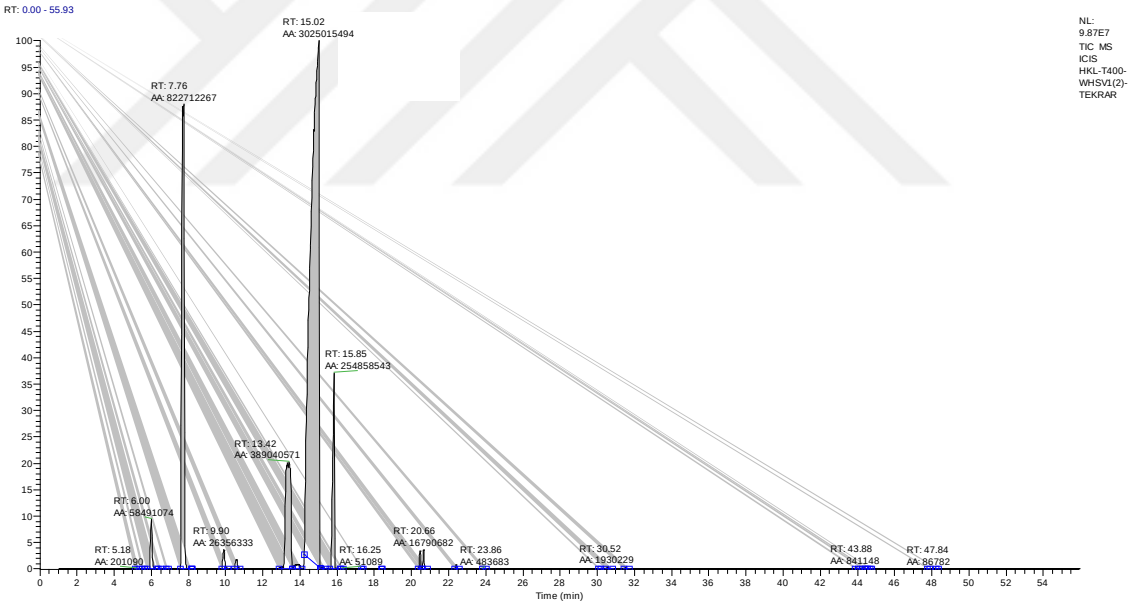
BETA zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



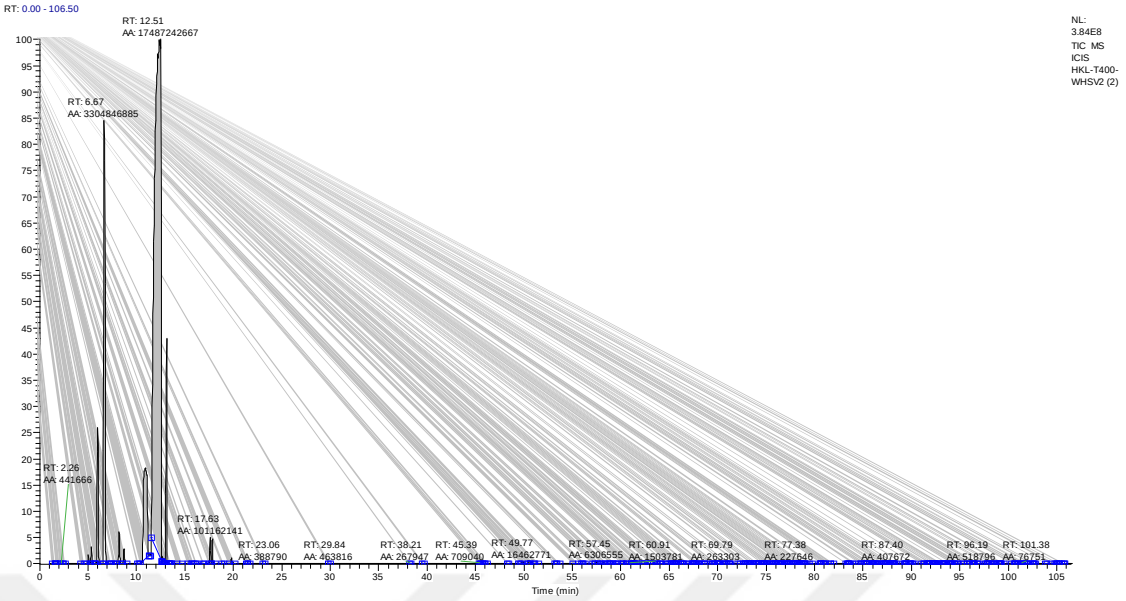
BETA zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



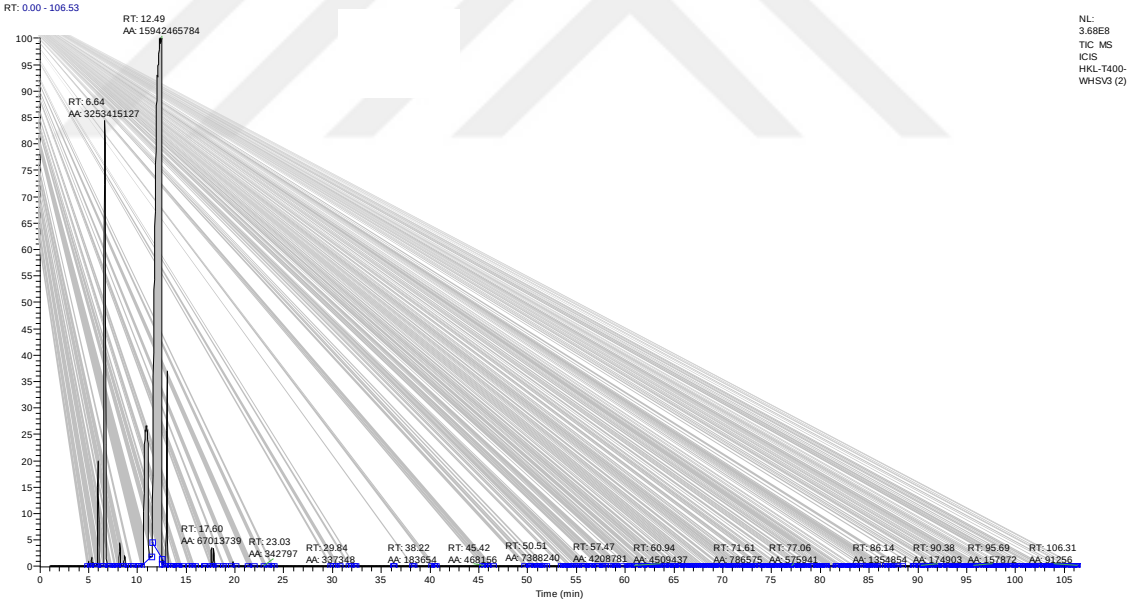
BETA zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



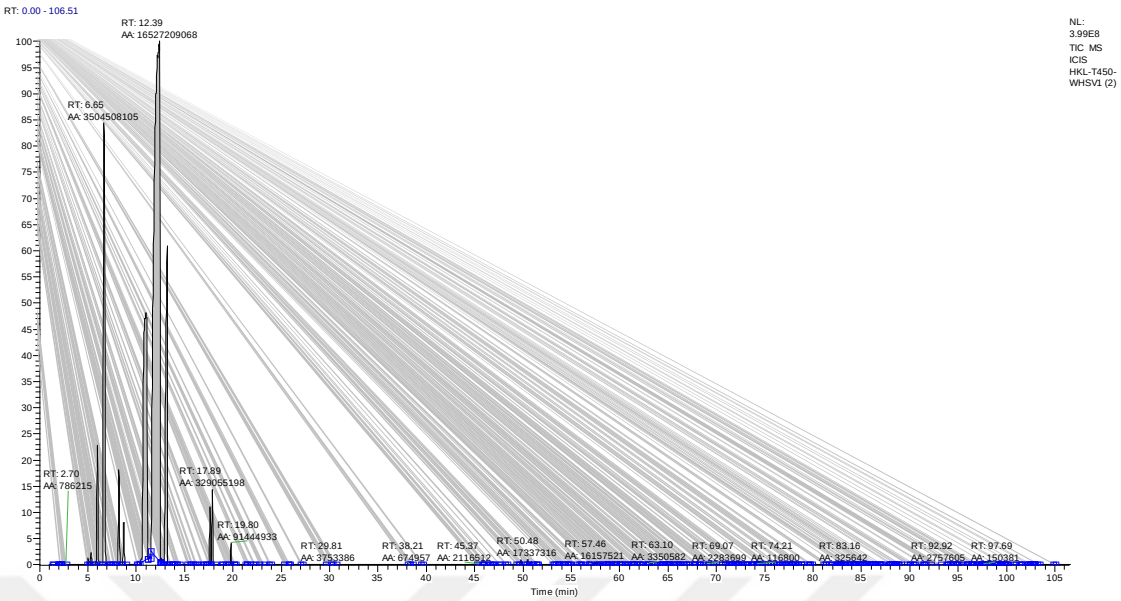
Klinoptilolit zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



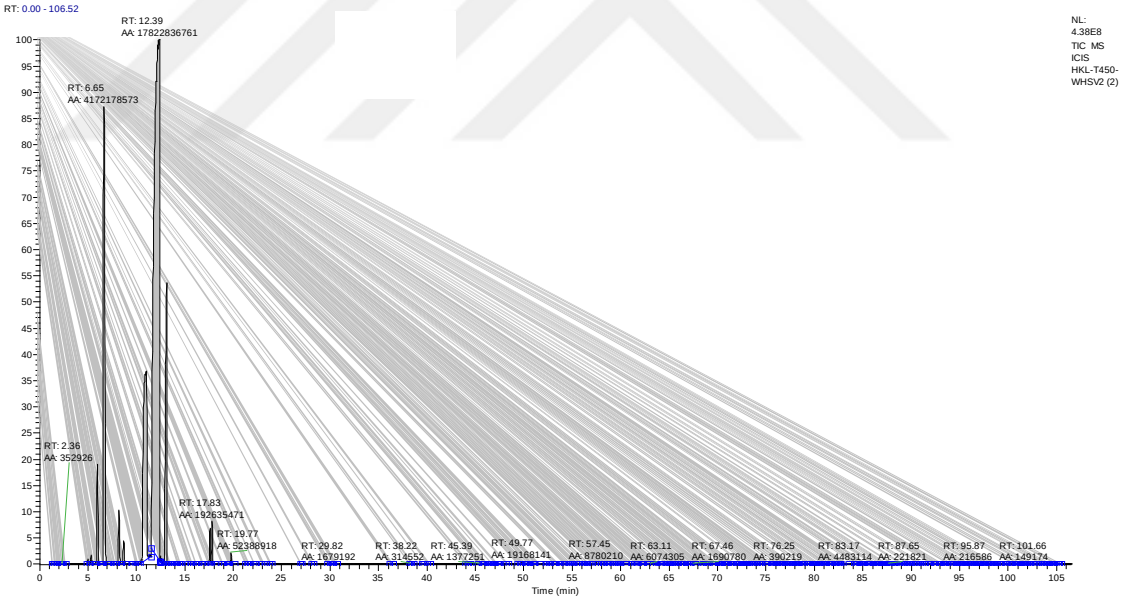
Klinoptilolit zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



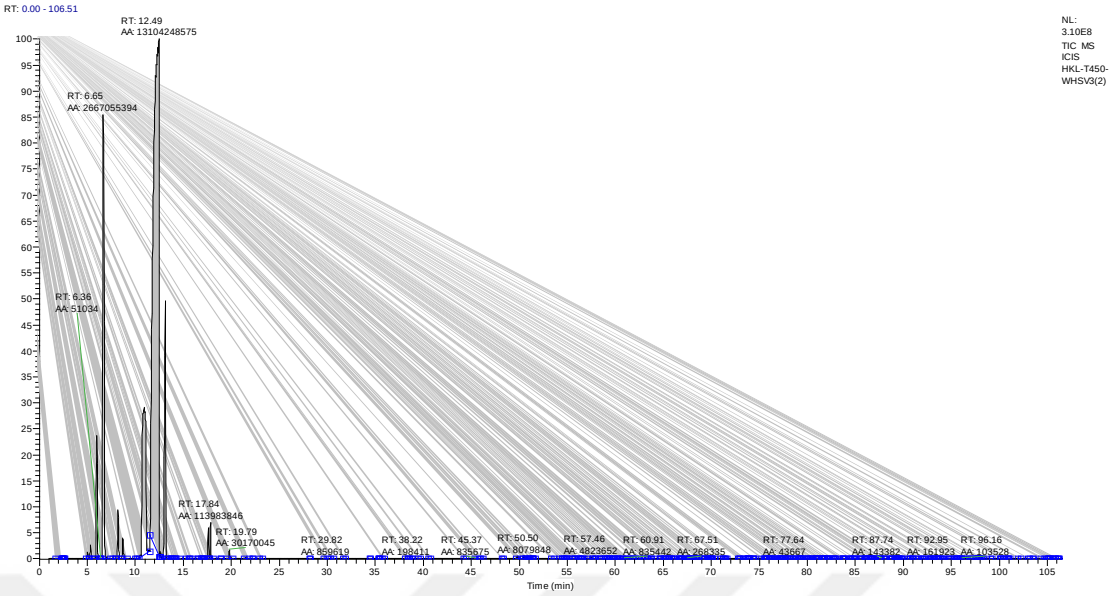
Klinoptilolit zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



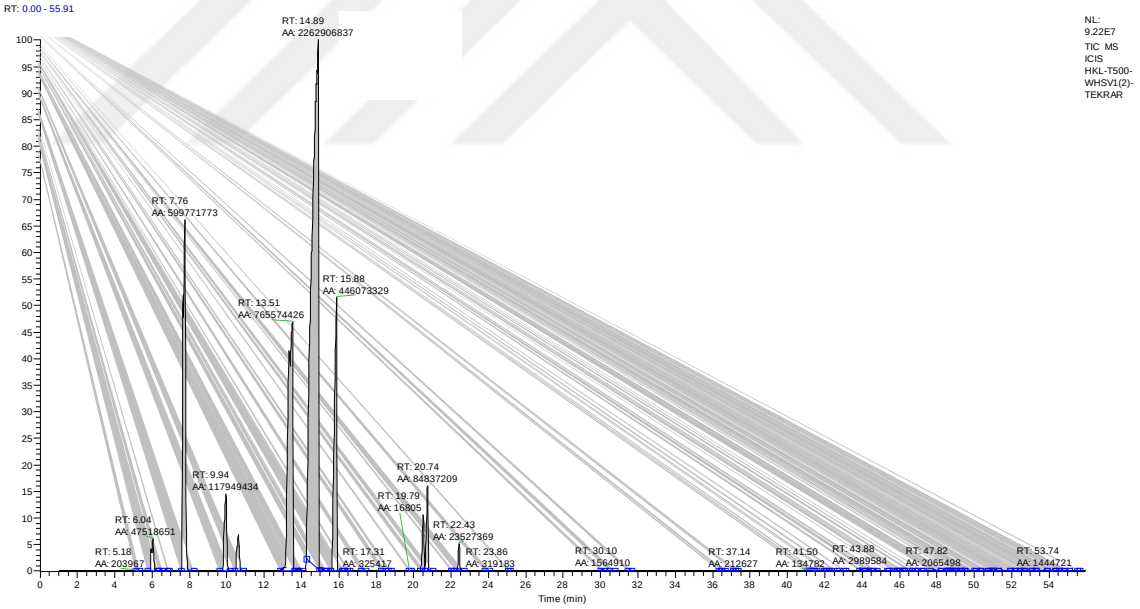
Klinoptilolit zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



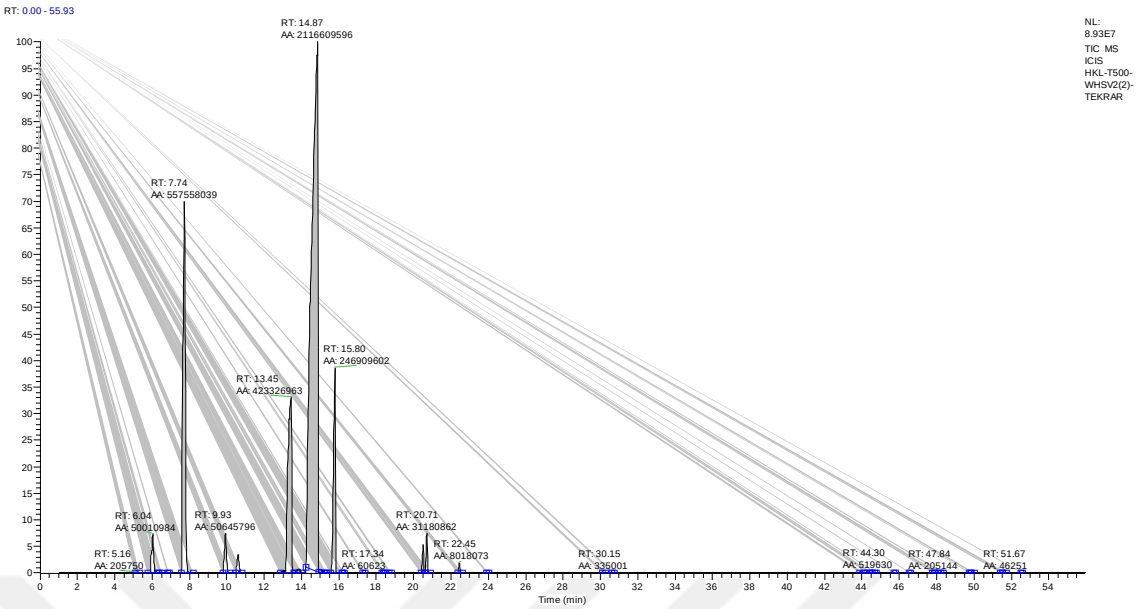
Klinoptilolit zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



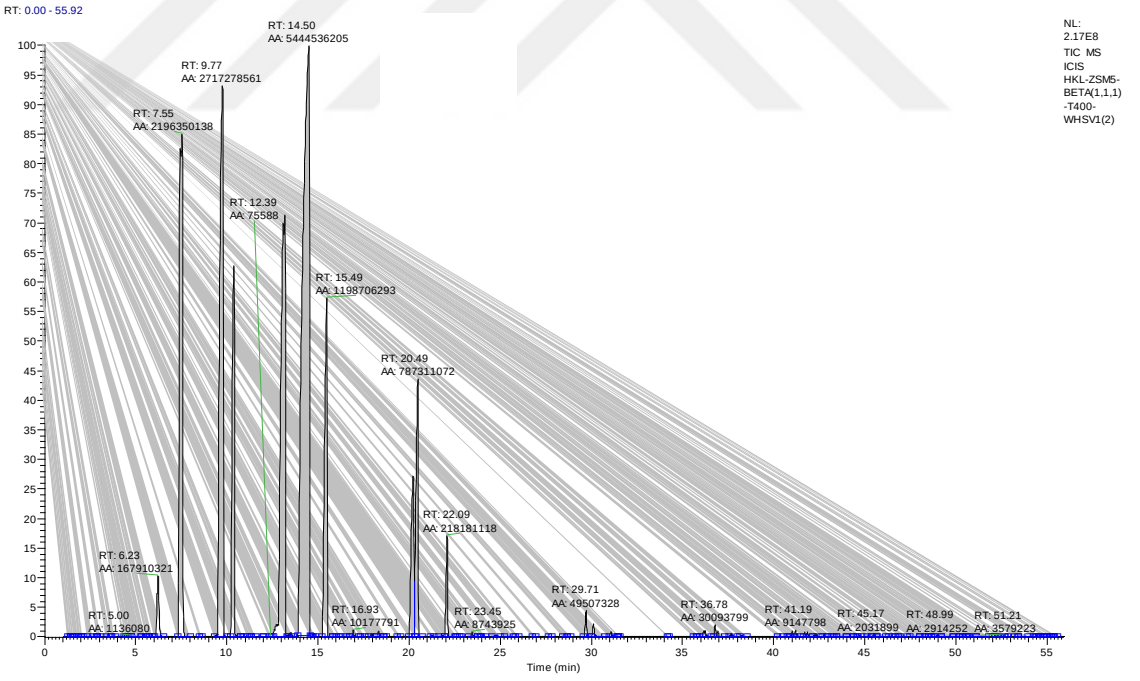
Klinoptilolit zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



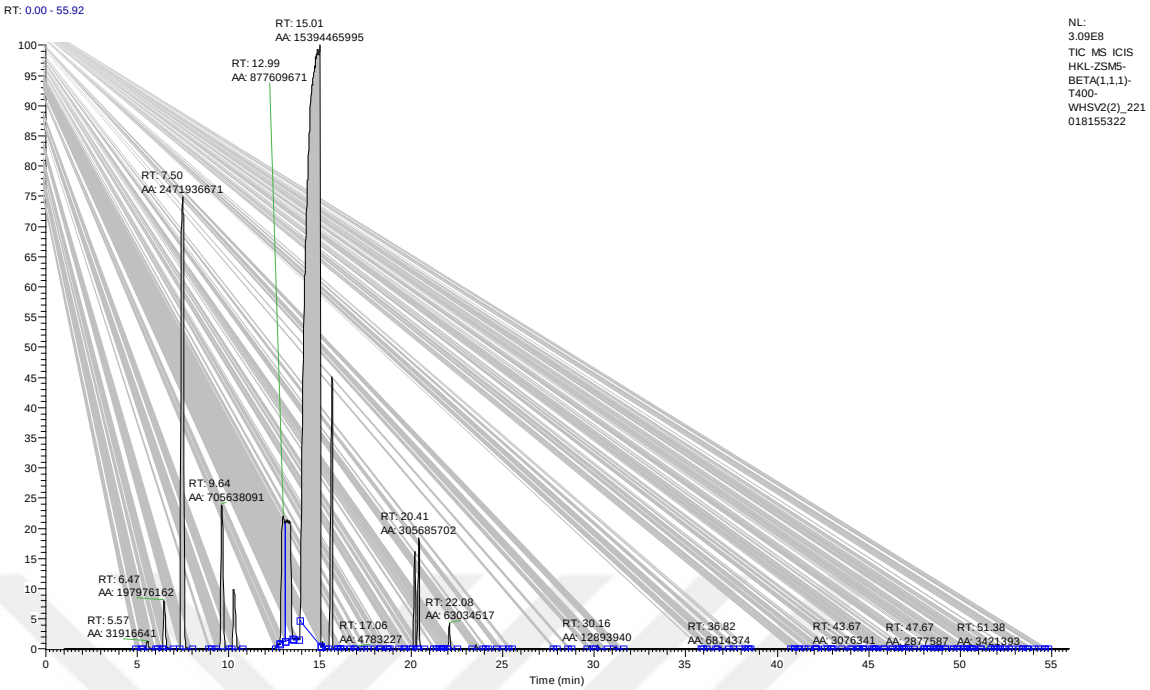
Klinoptilolit zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



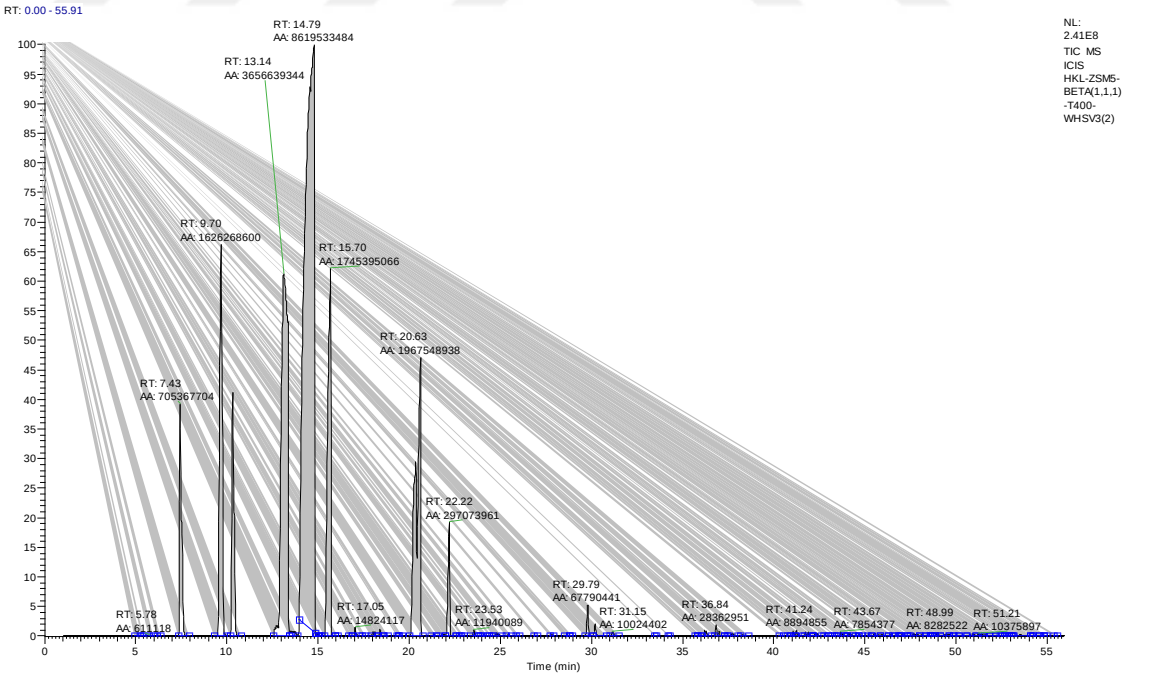
Klinoptilolit zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



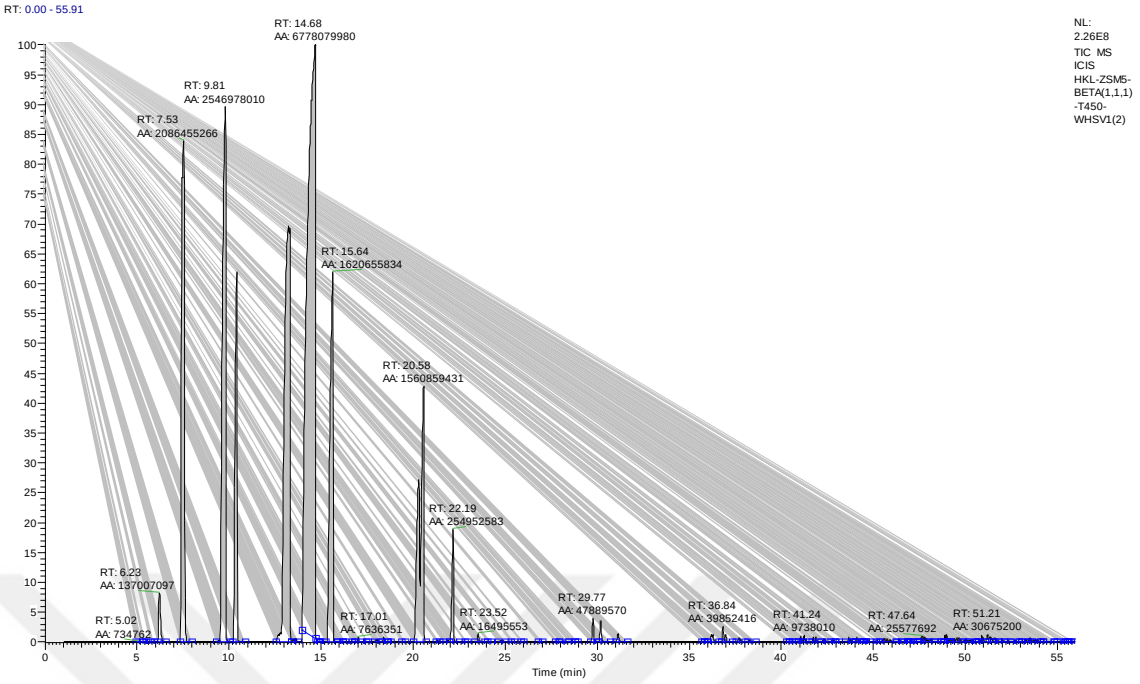
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



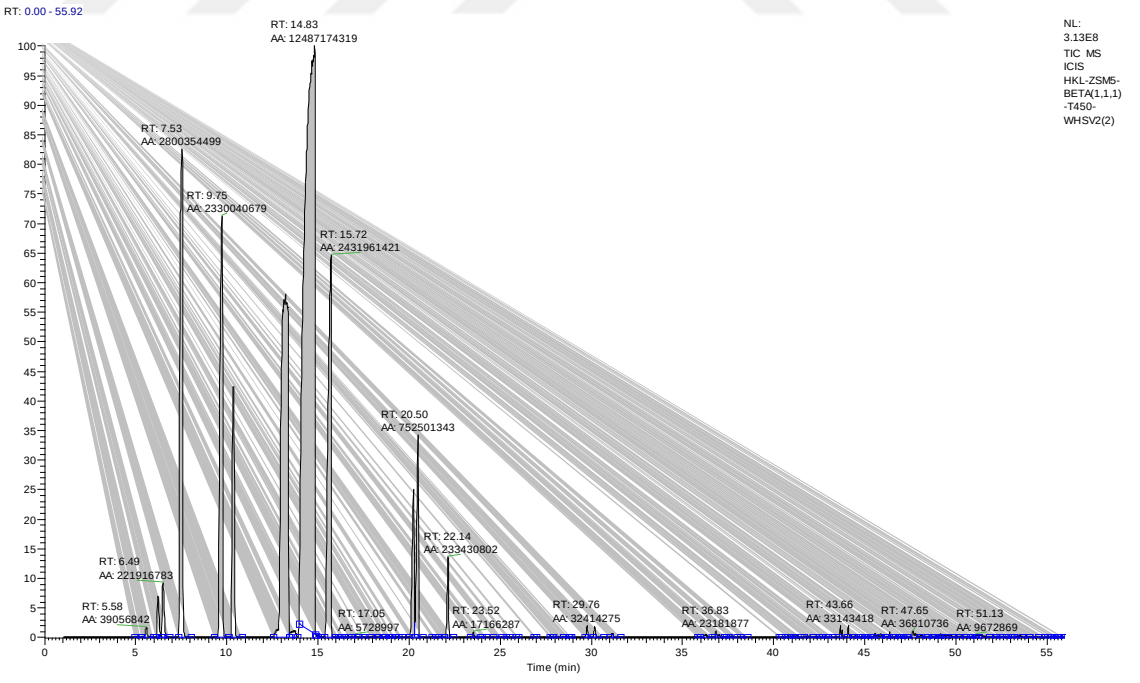
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



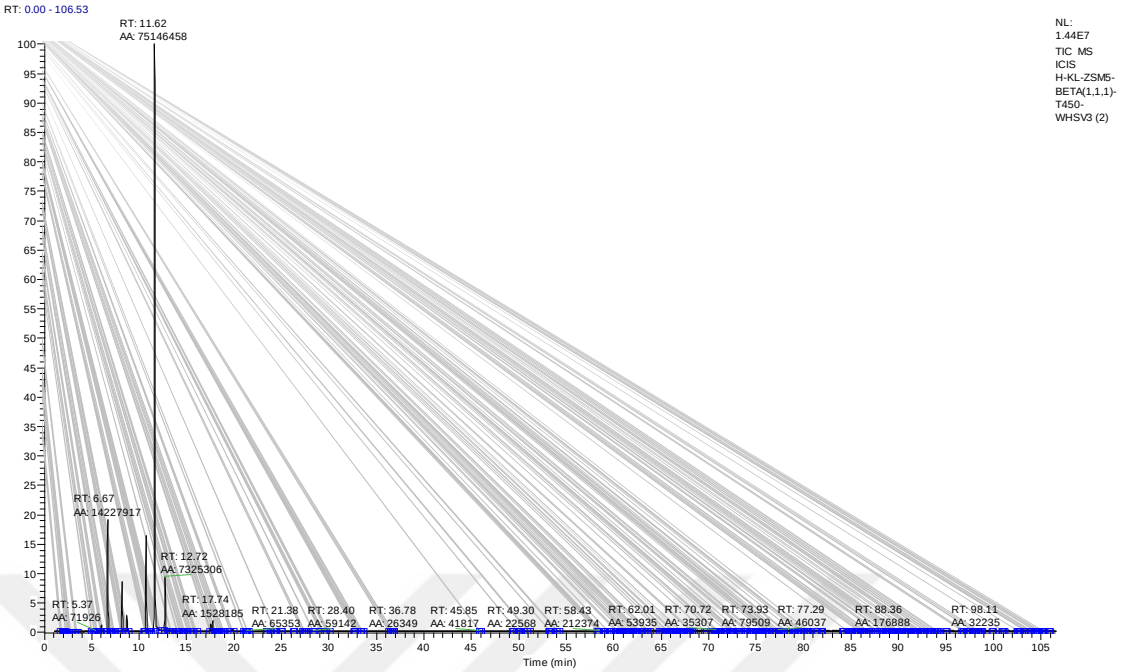
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



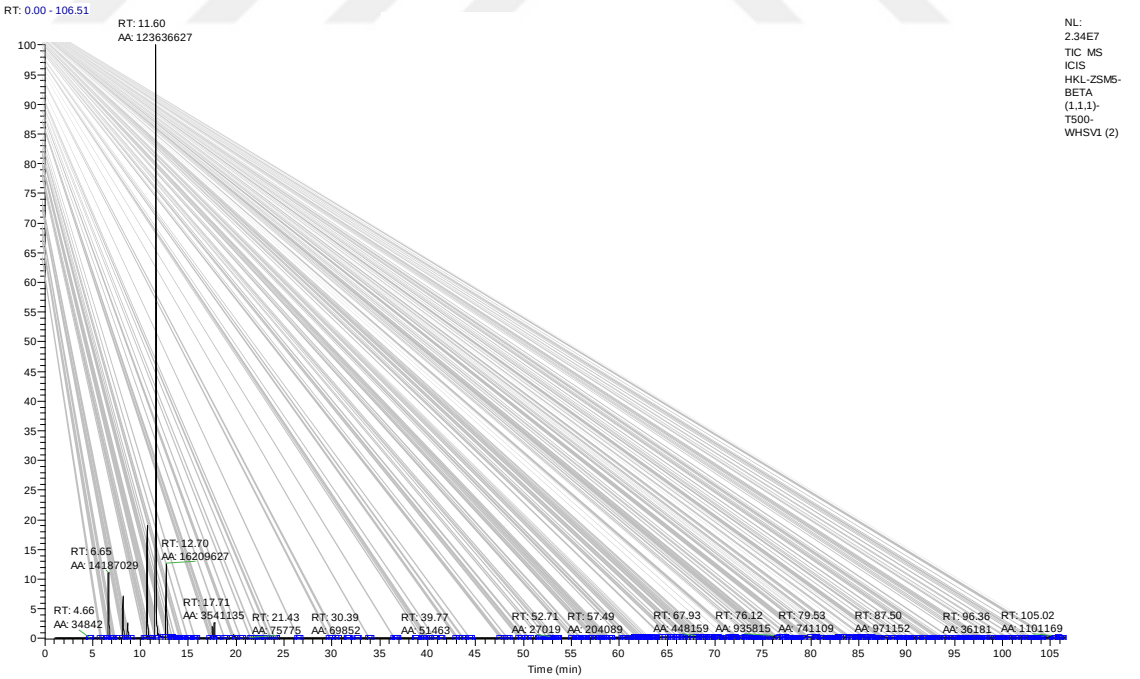
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



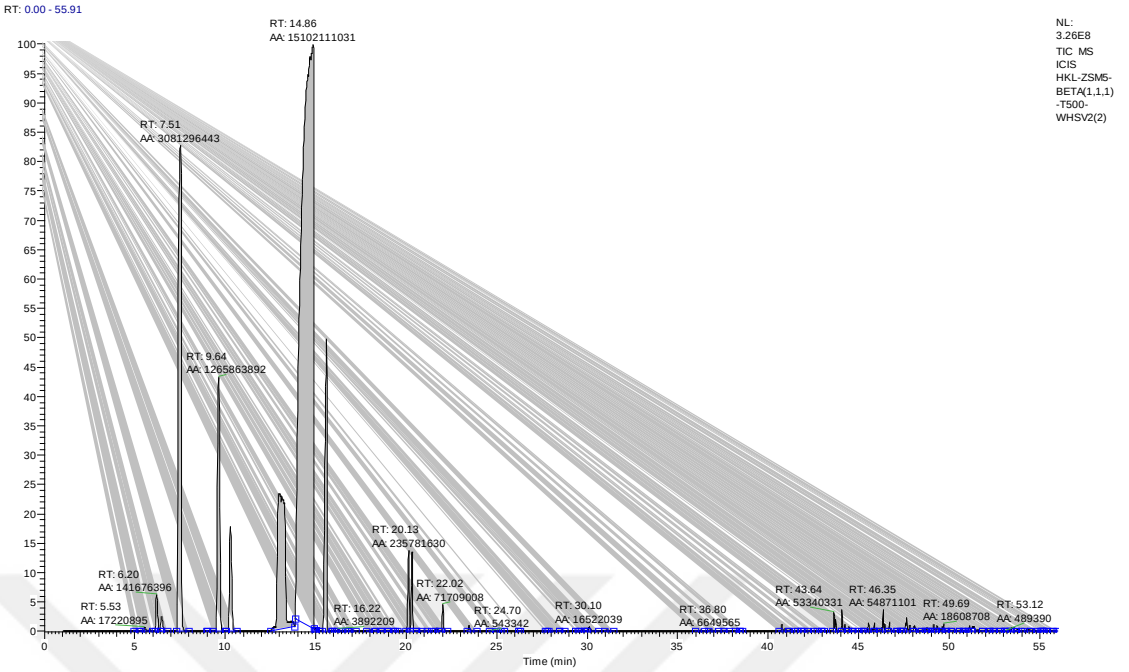
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



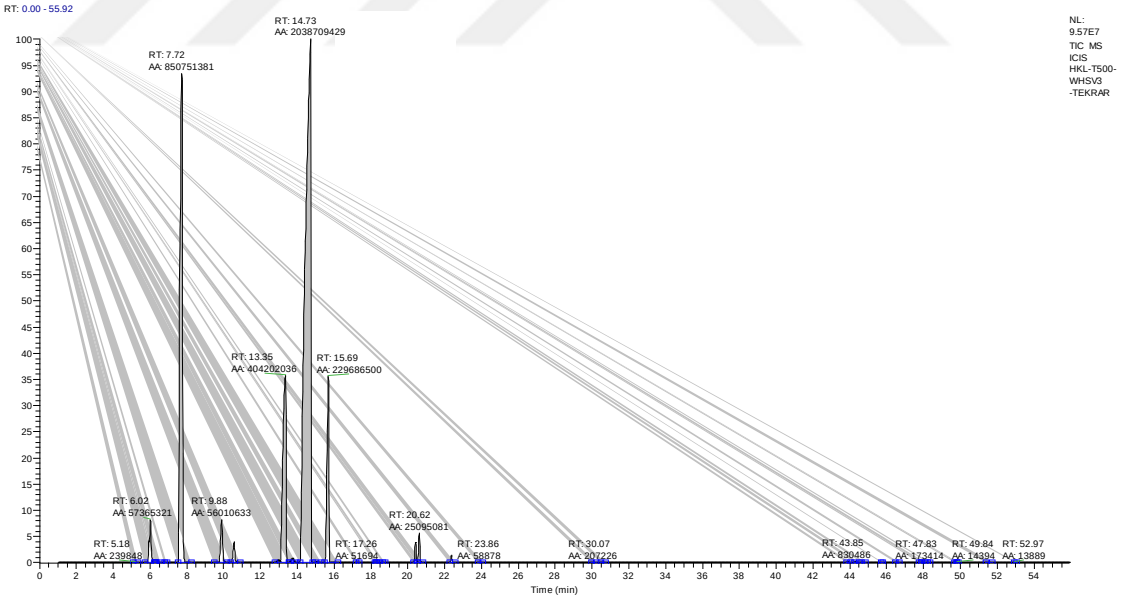
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



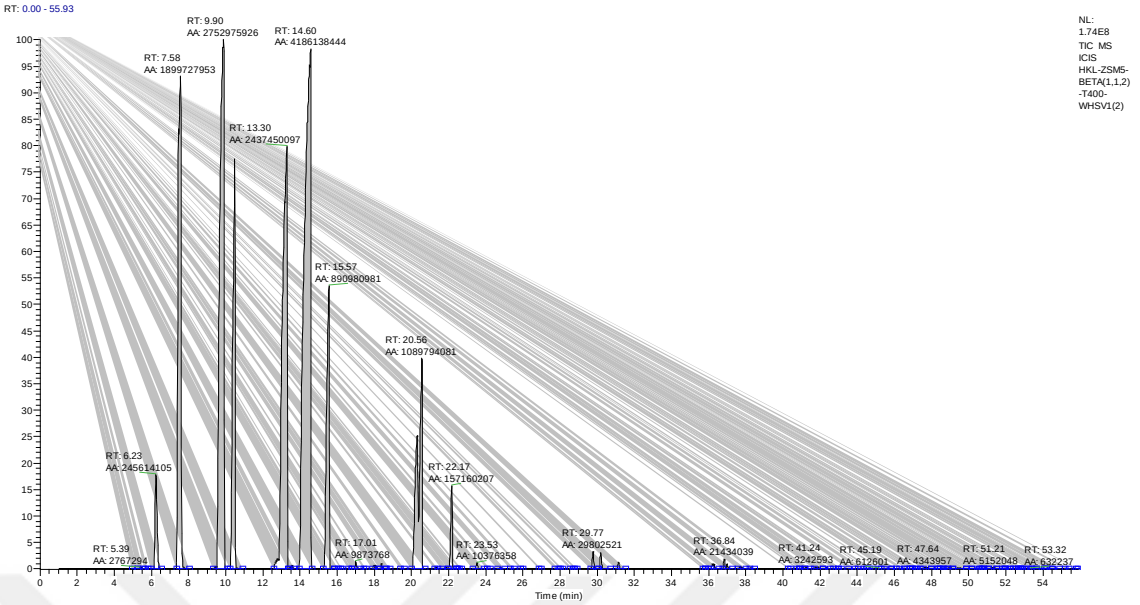
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



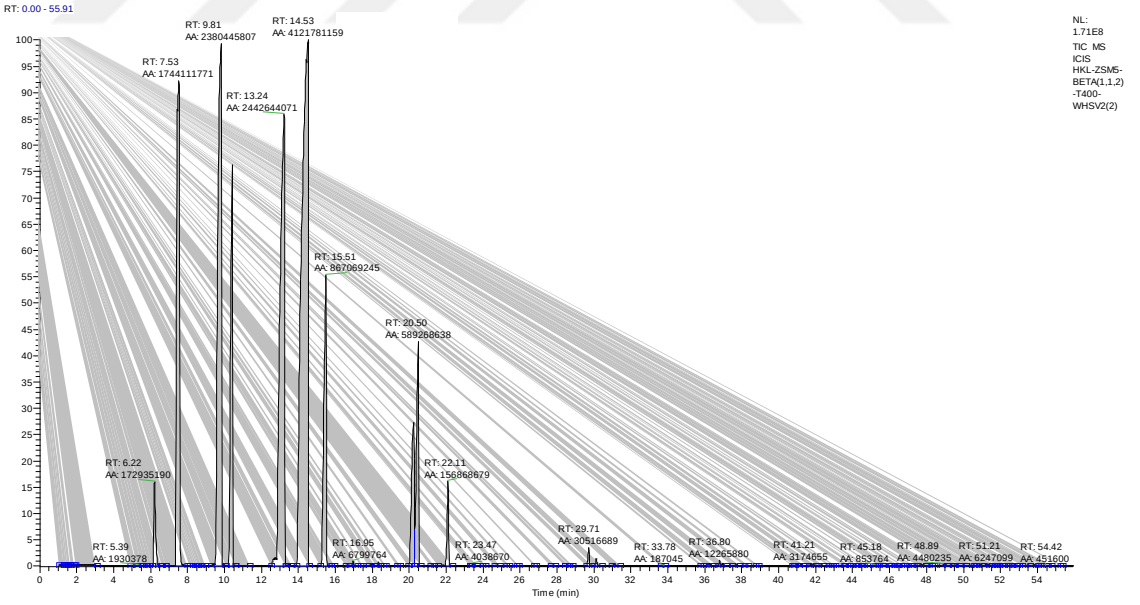
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



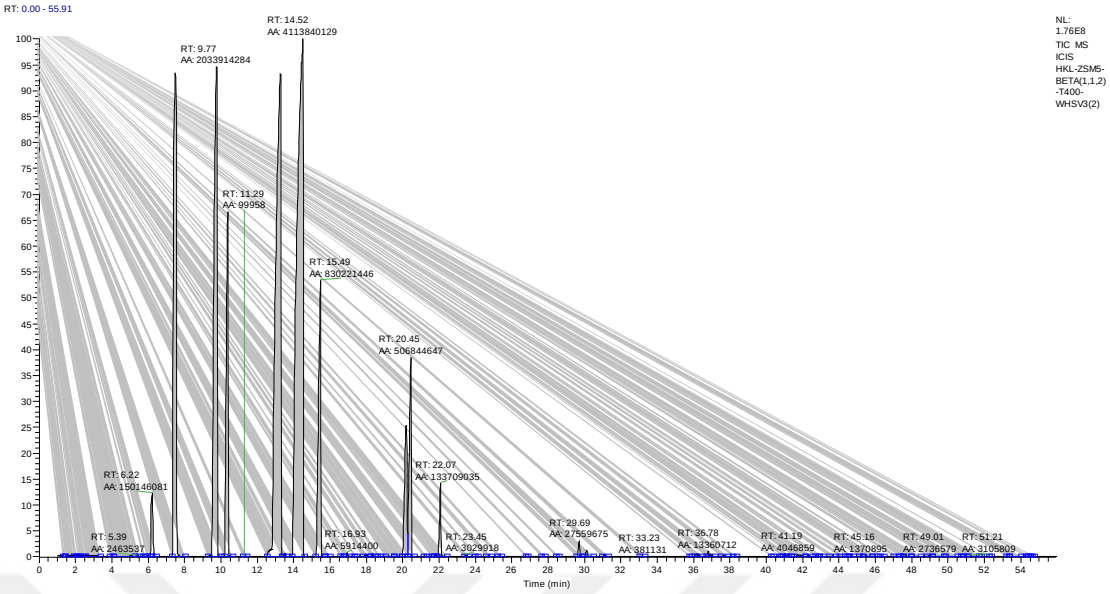
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



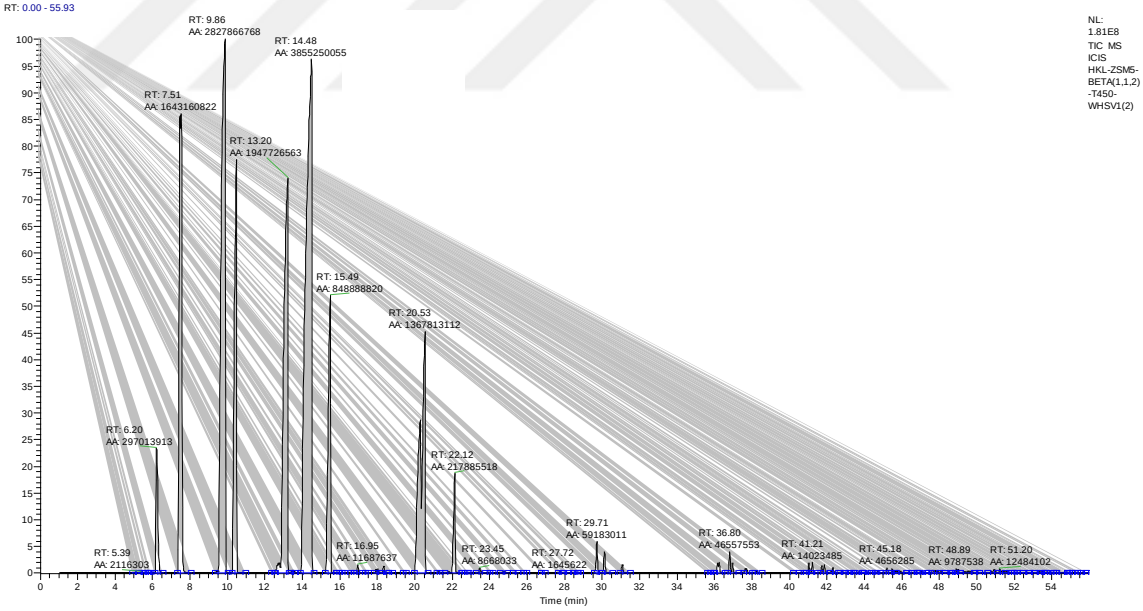
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:2 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



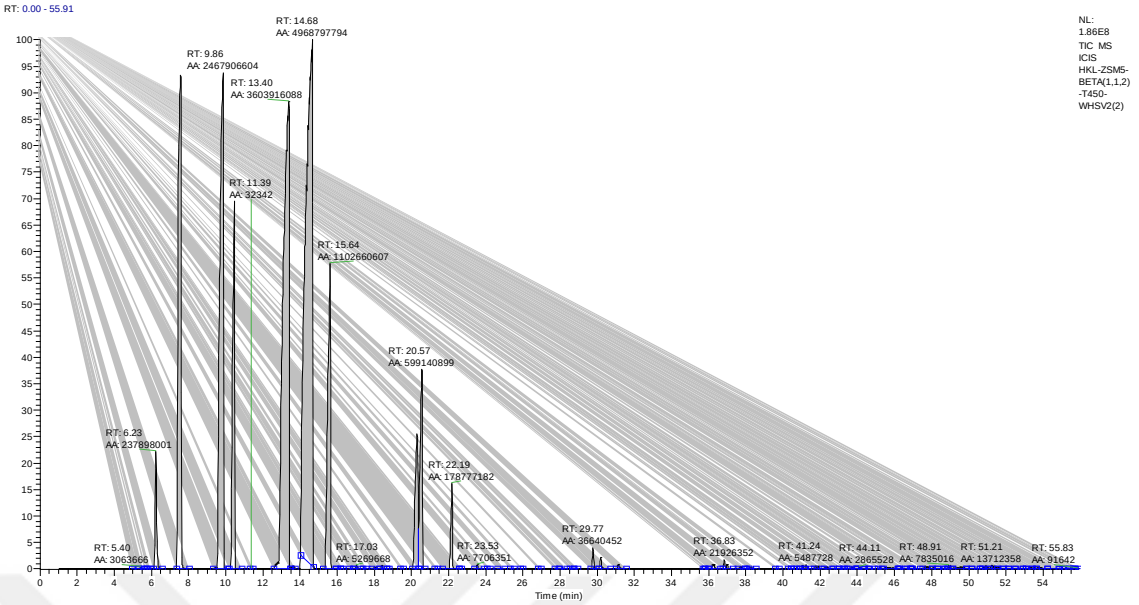
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:2 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



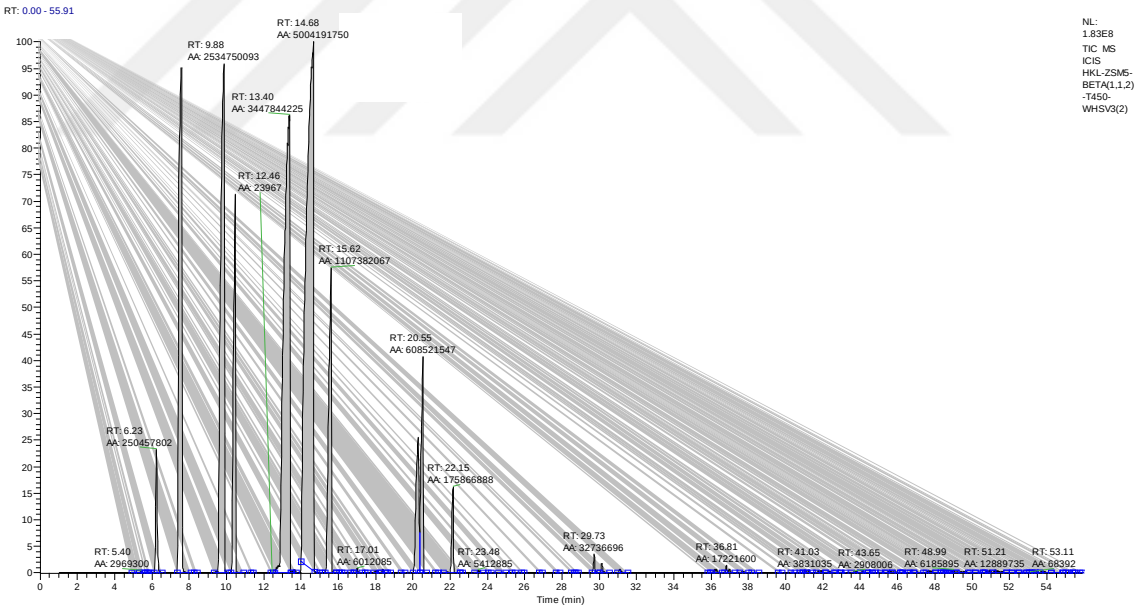
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:2 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



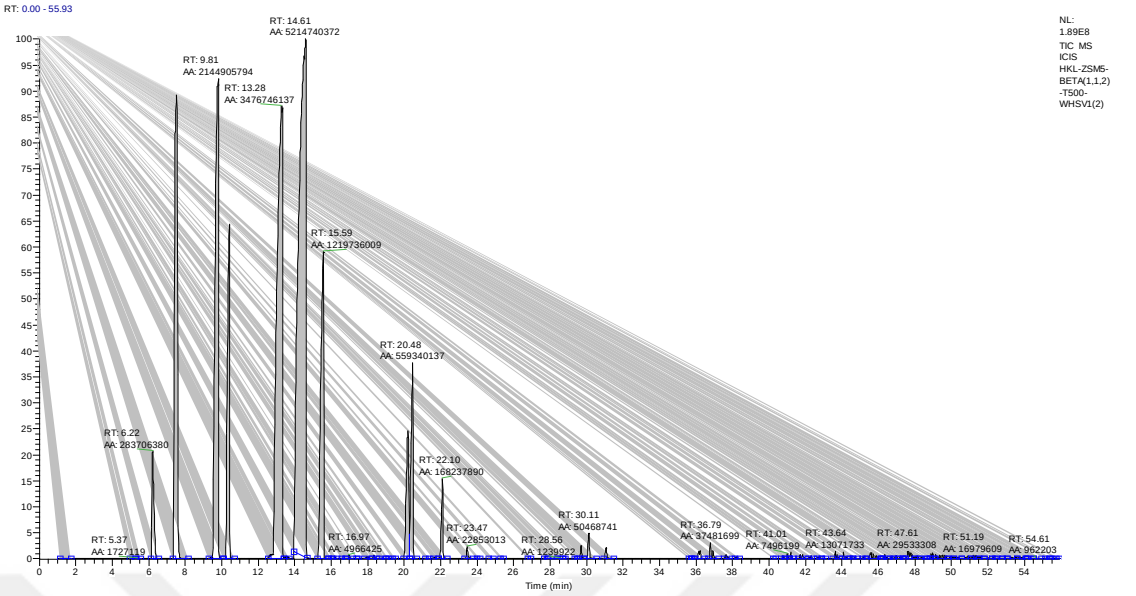
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:2 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



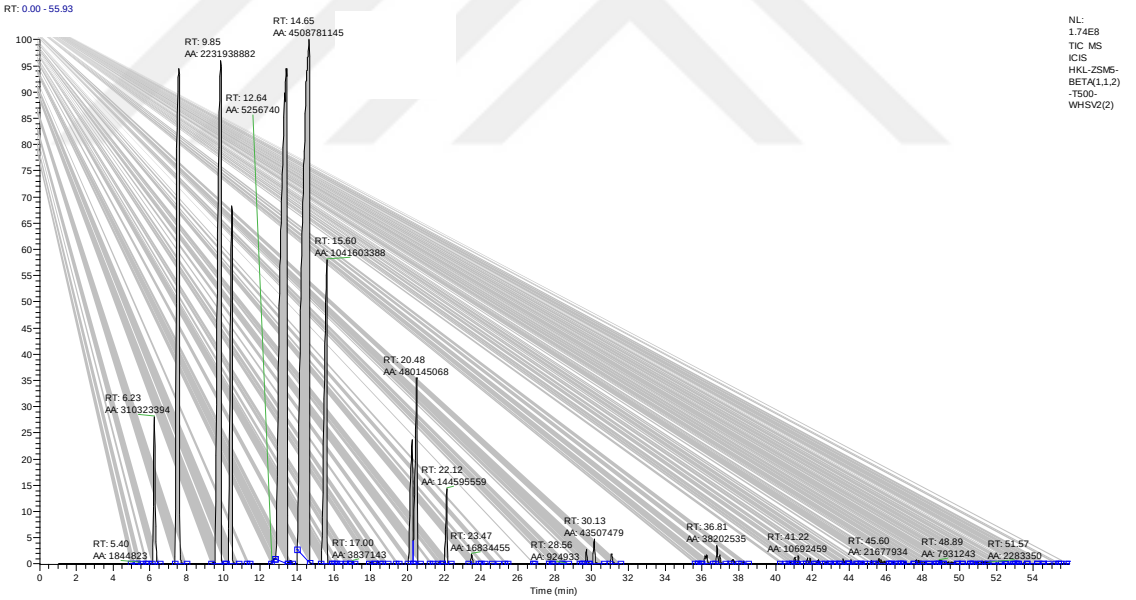
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:2 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



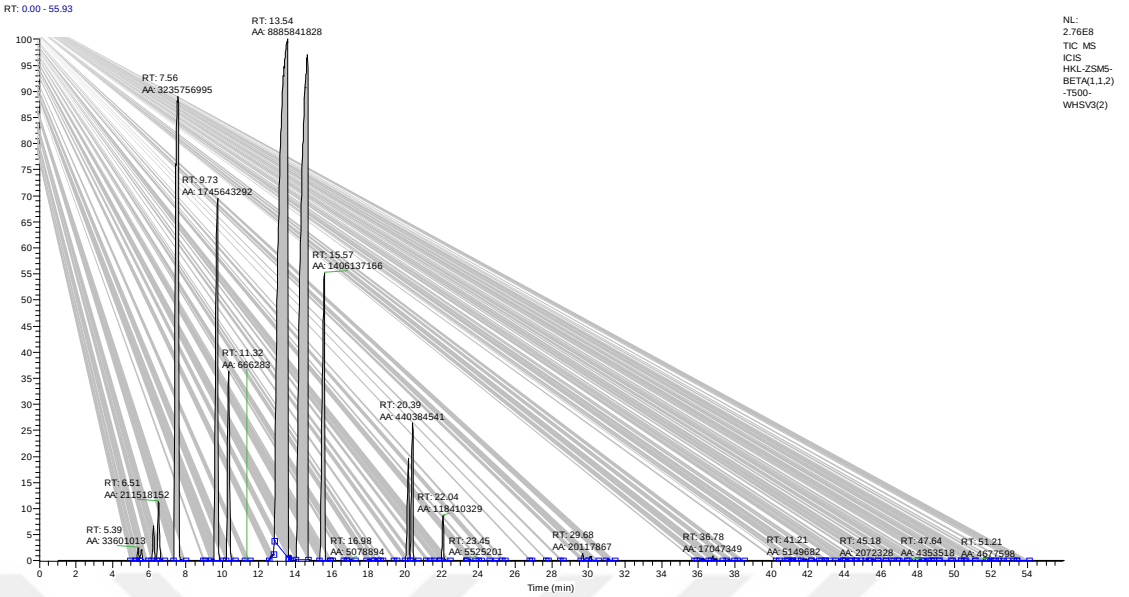
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:2 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



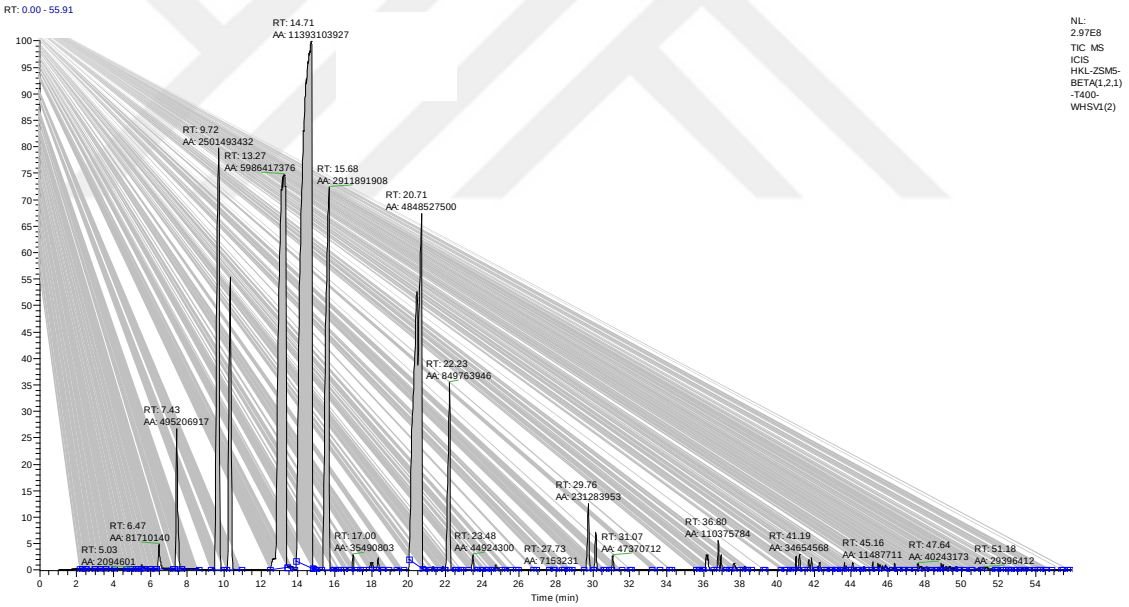
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:2 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



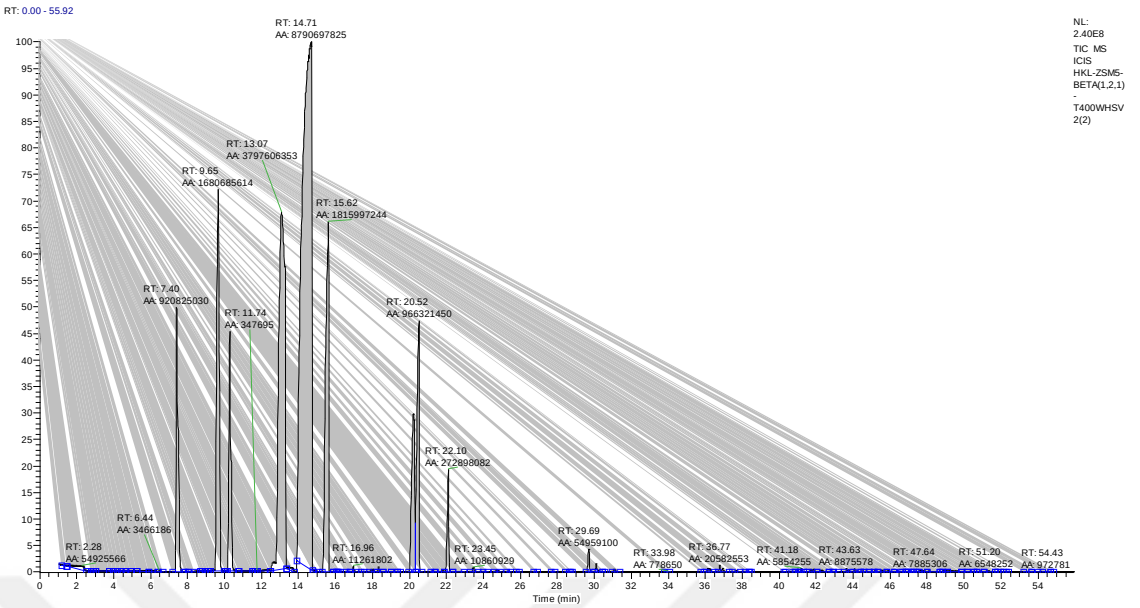
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:2 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



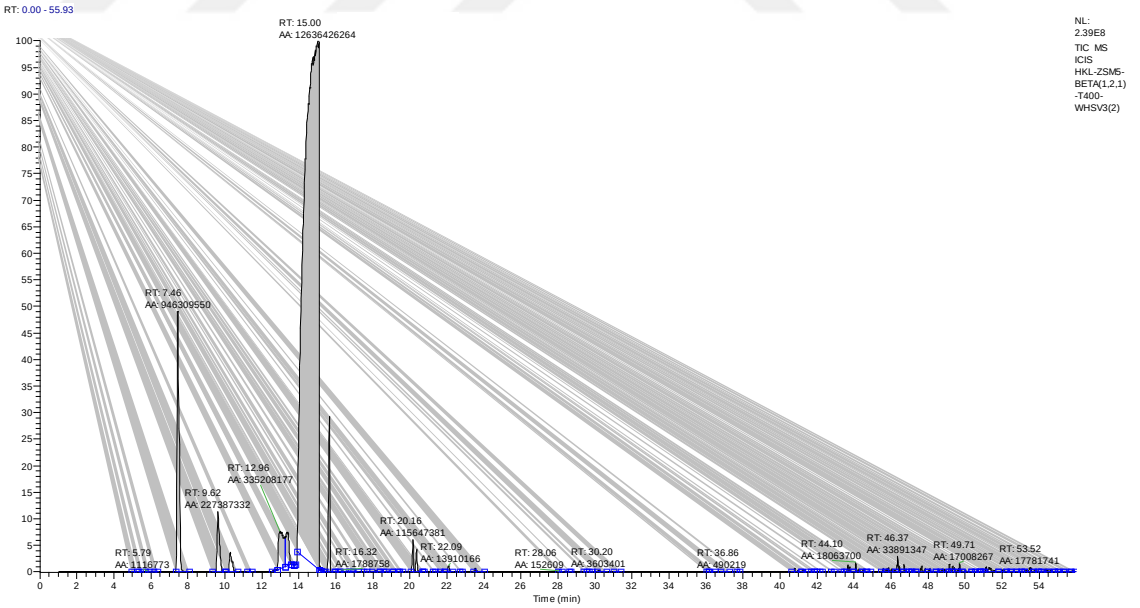
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:1:2 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



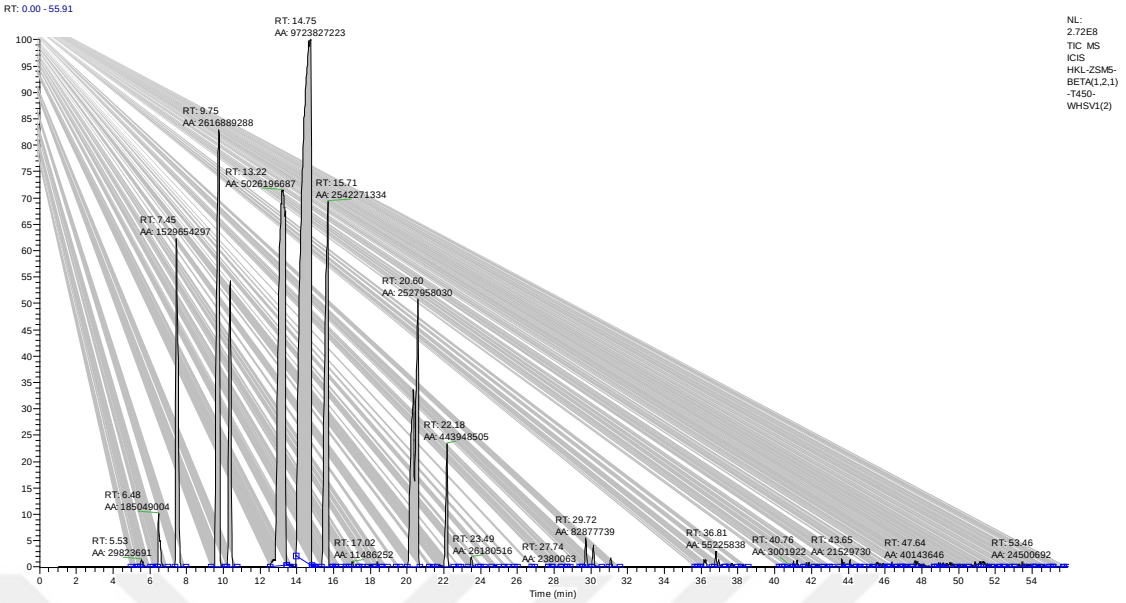
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:2:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



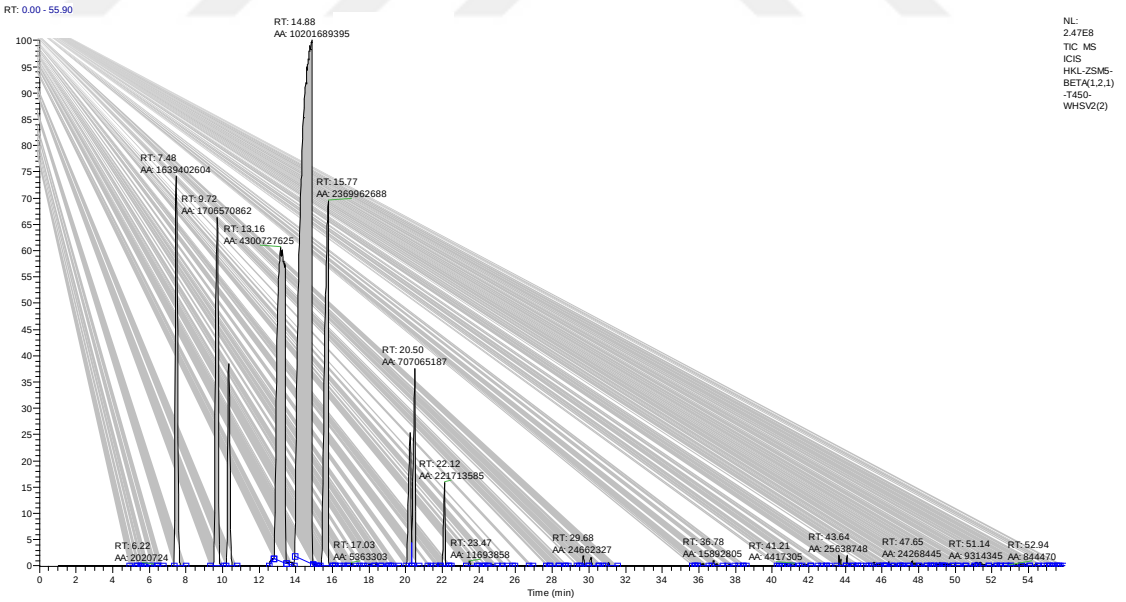
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:2:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



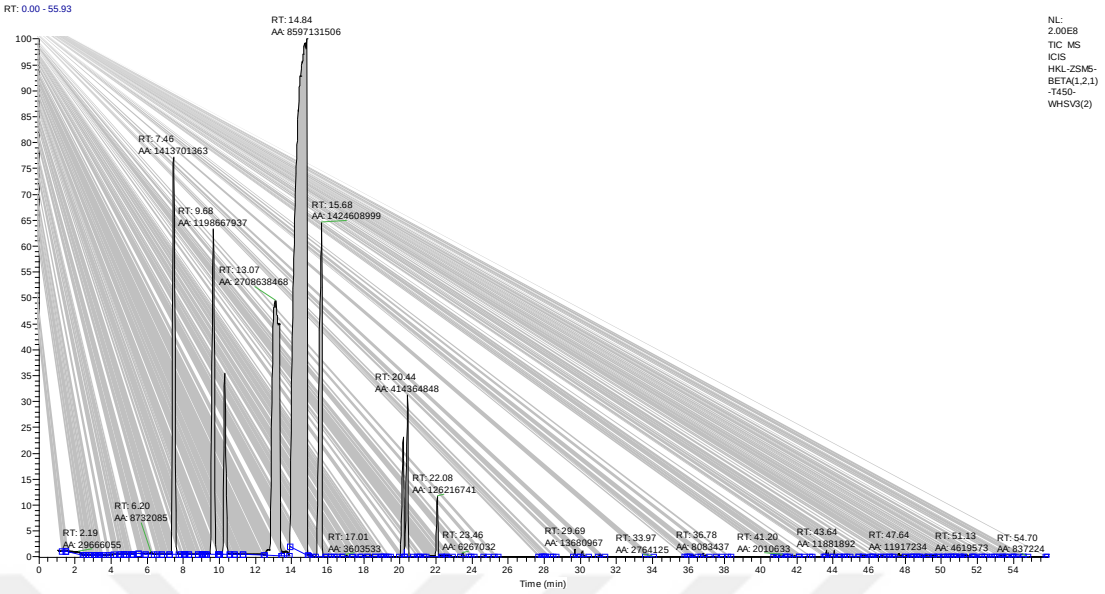
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:2:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



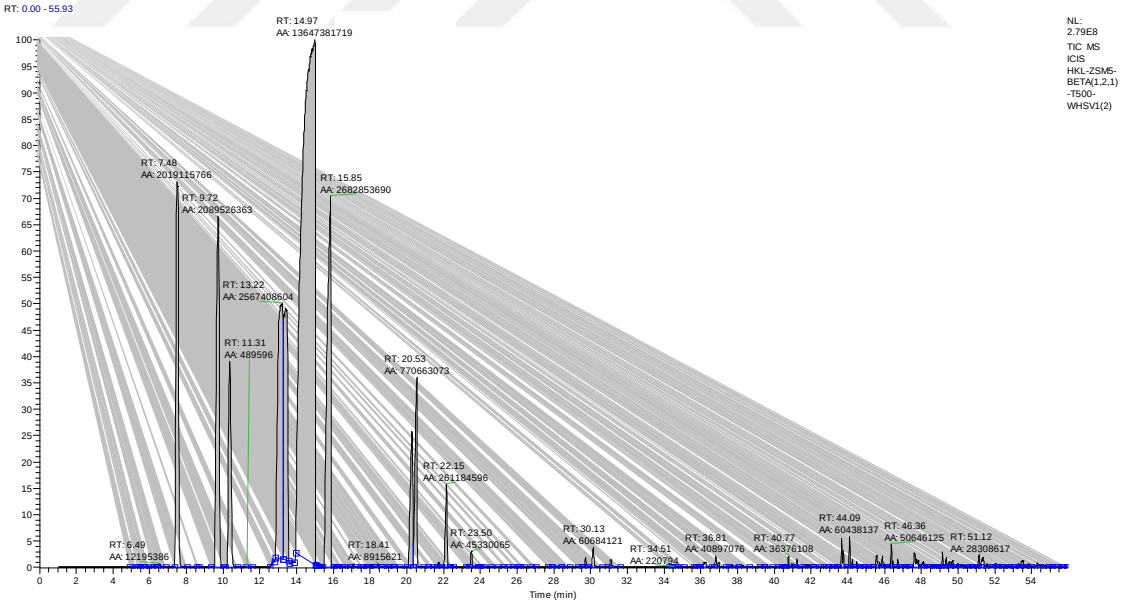
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:2:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



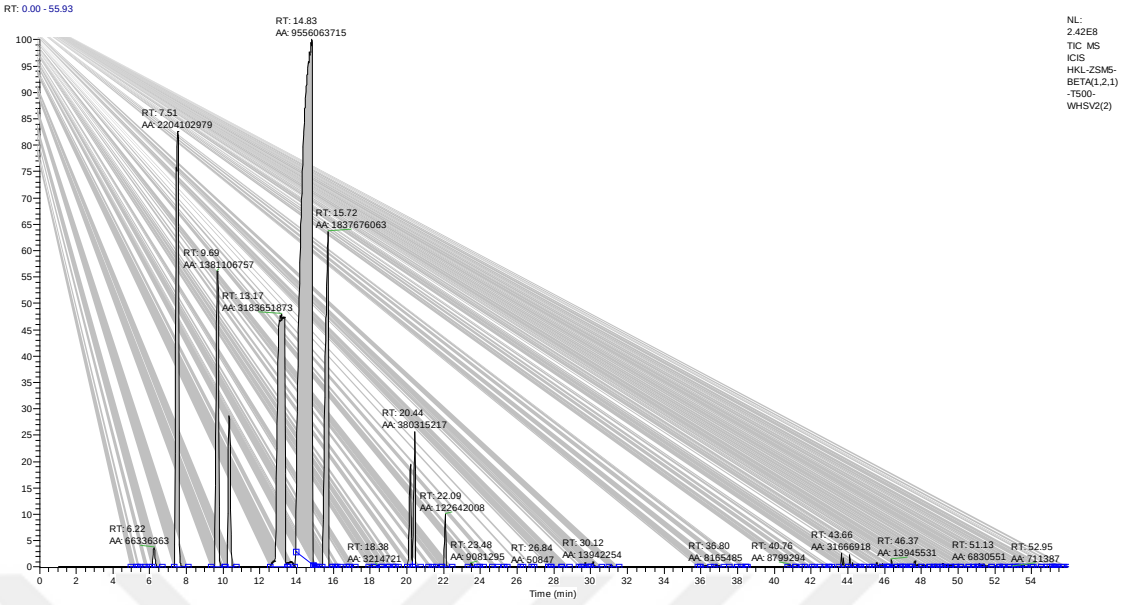
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:2:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



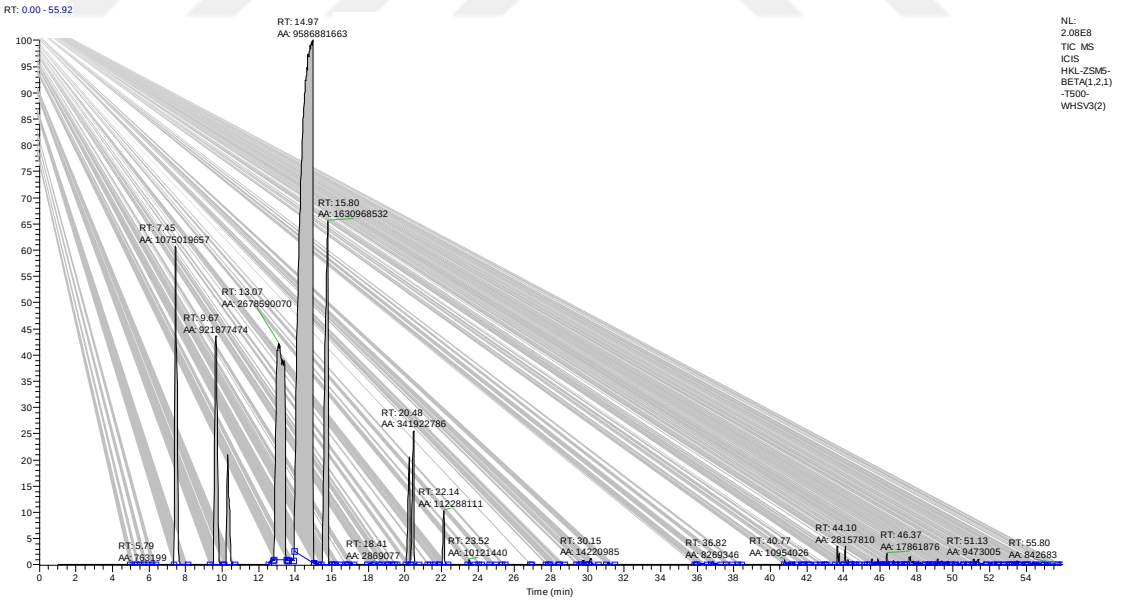
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:2:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



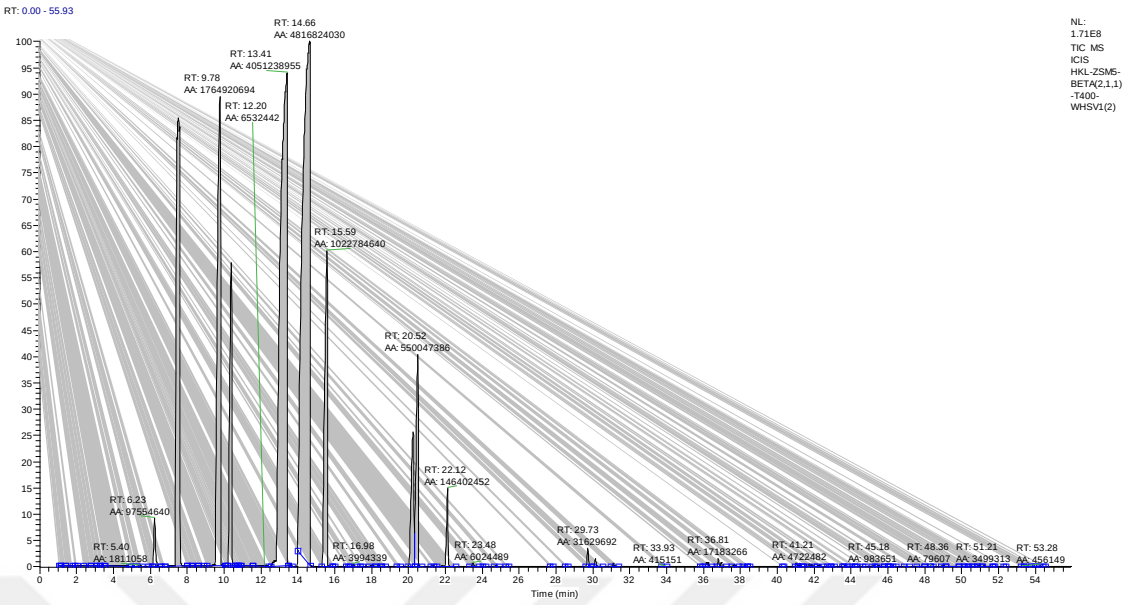
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:2:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



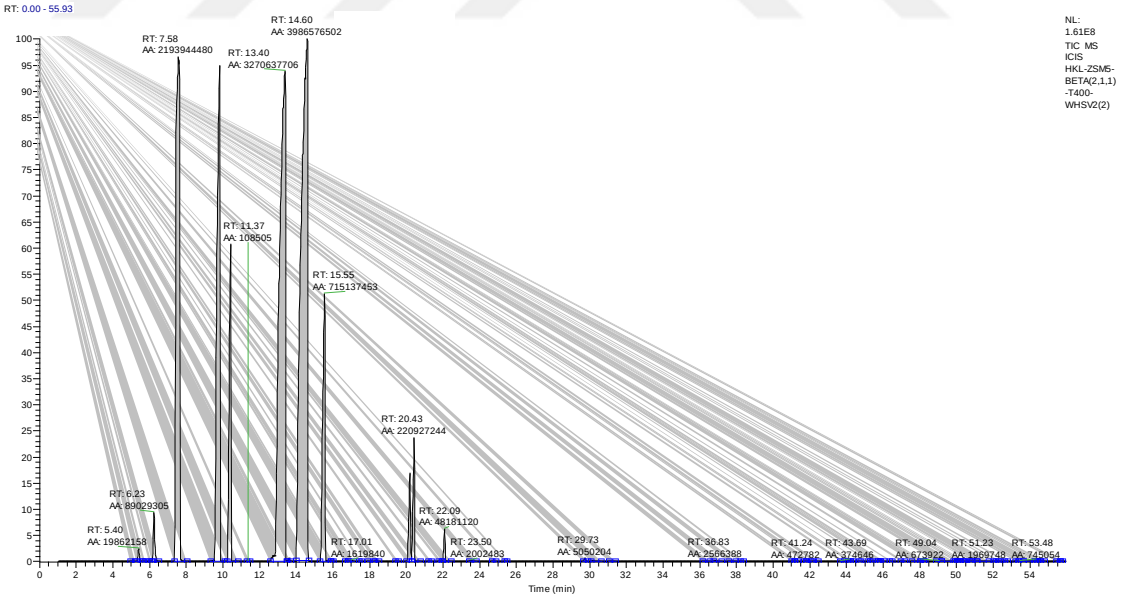
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:2:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



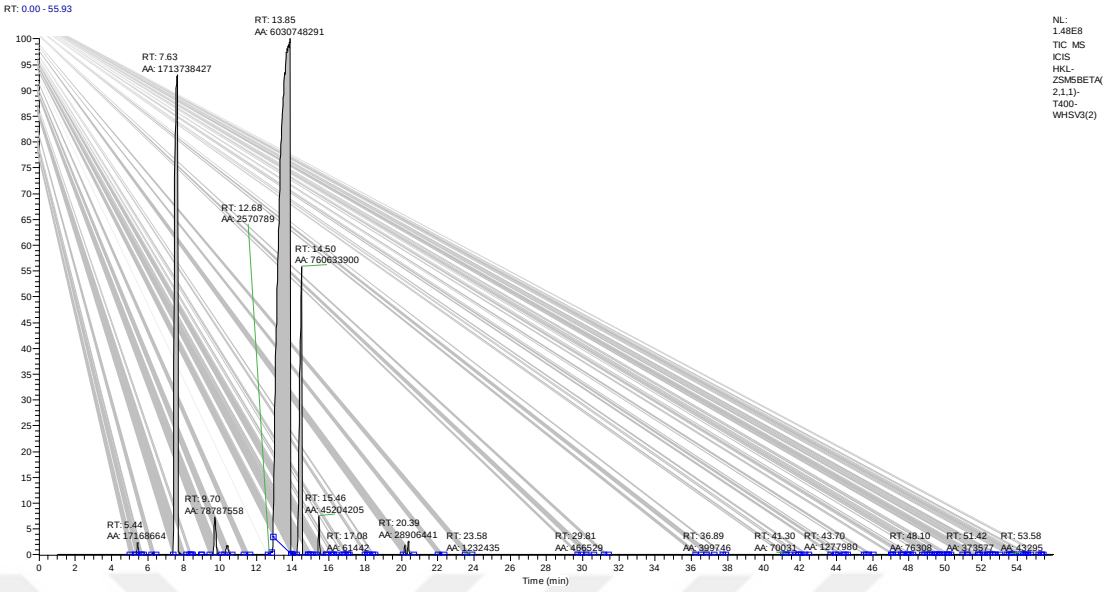
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 1:2:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



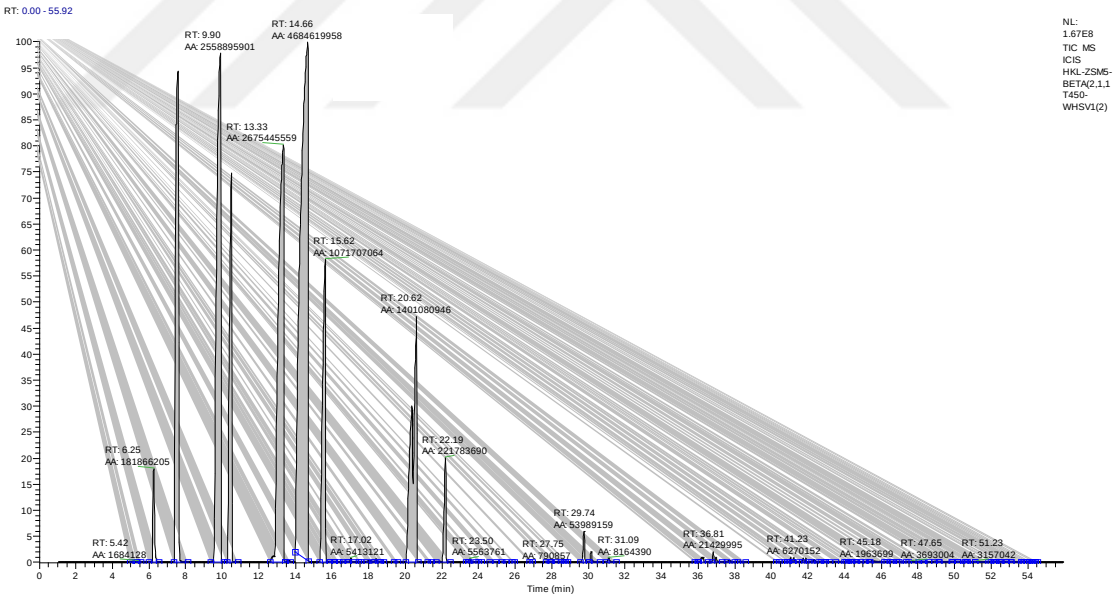
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 2:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



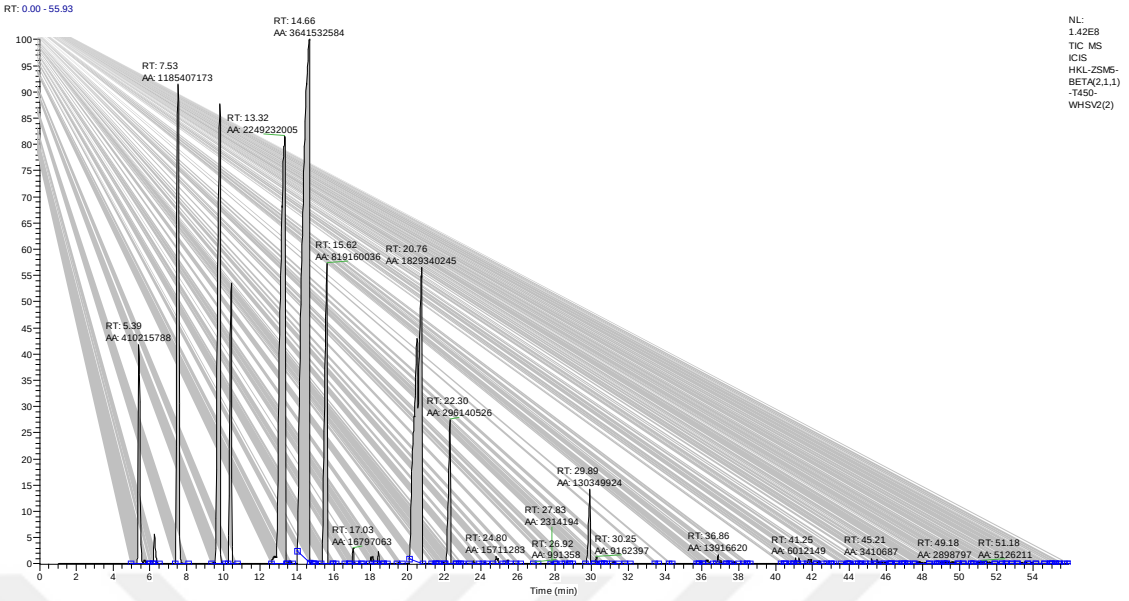
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 2:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



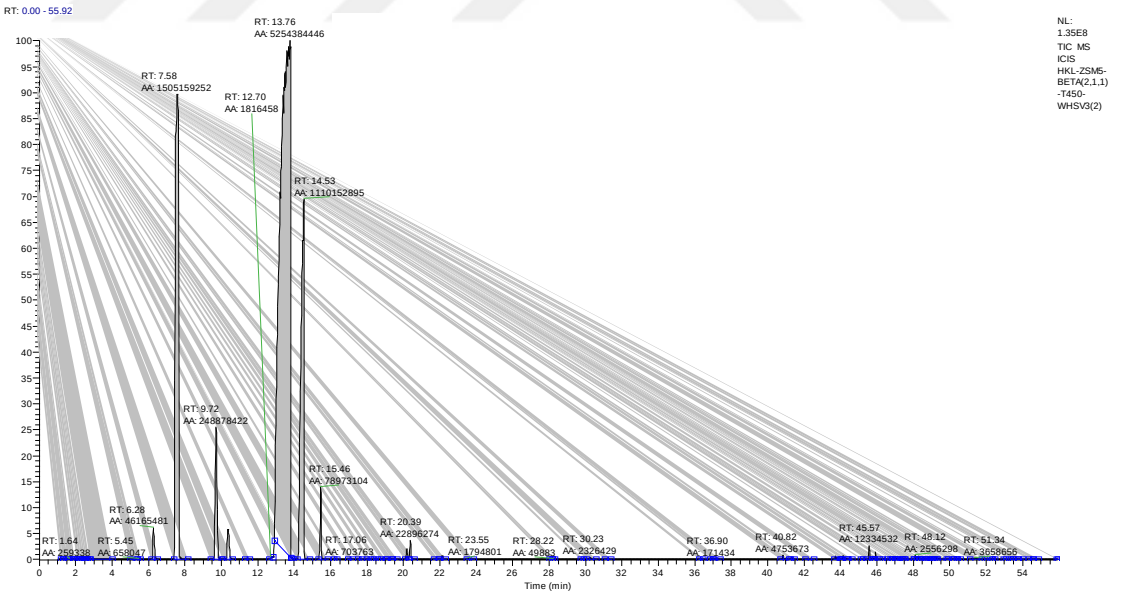
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 2:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



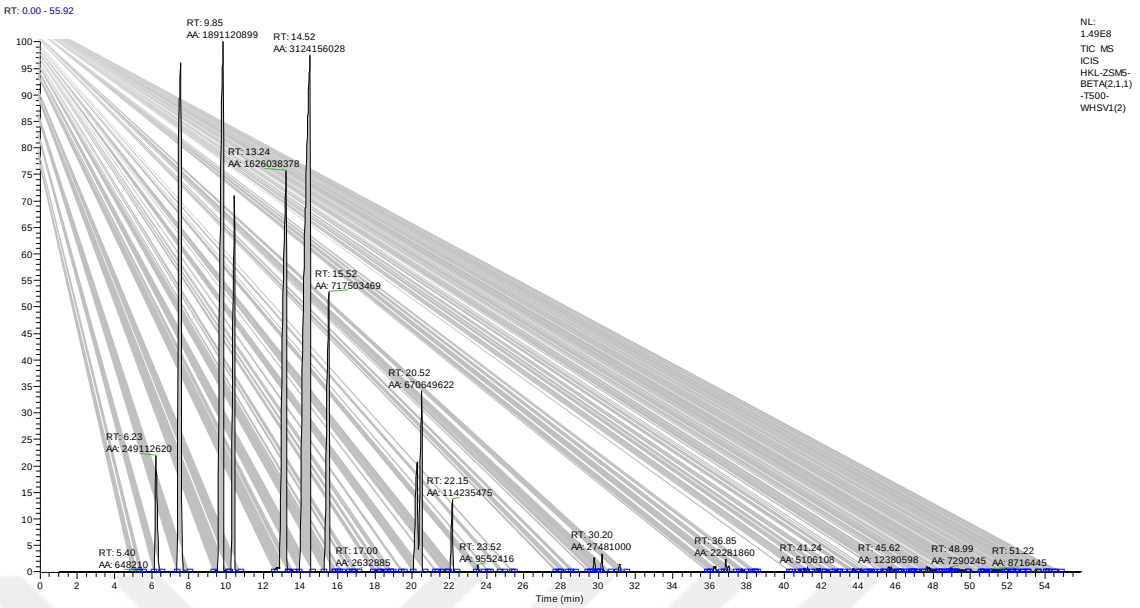
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 2:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



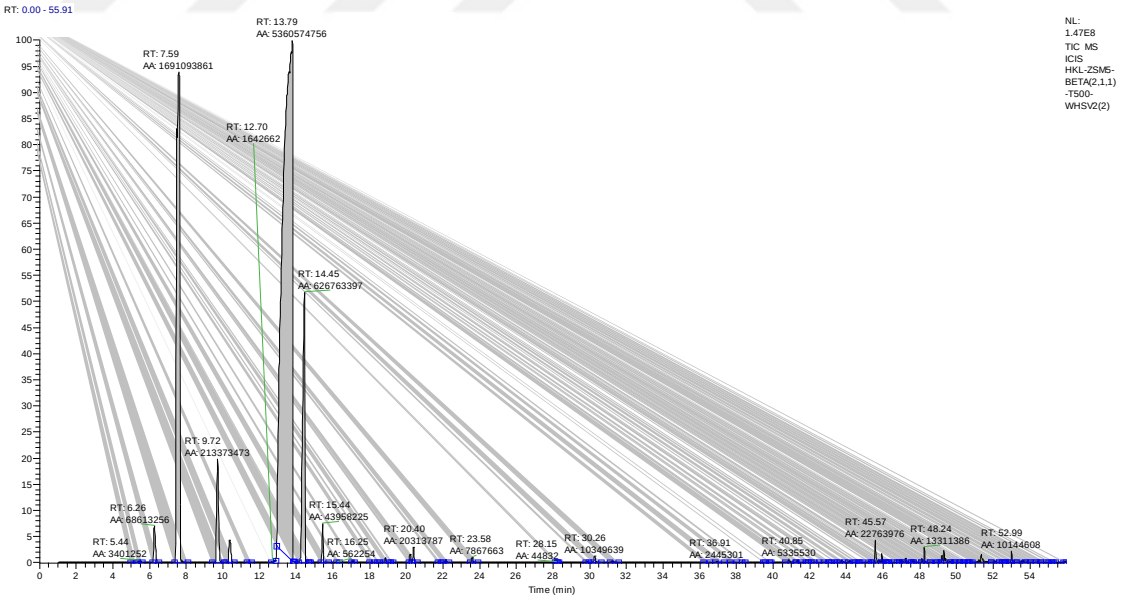
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 2:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



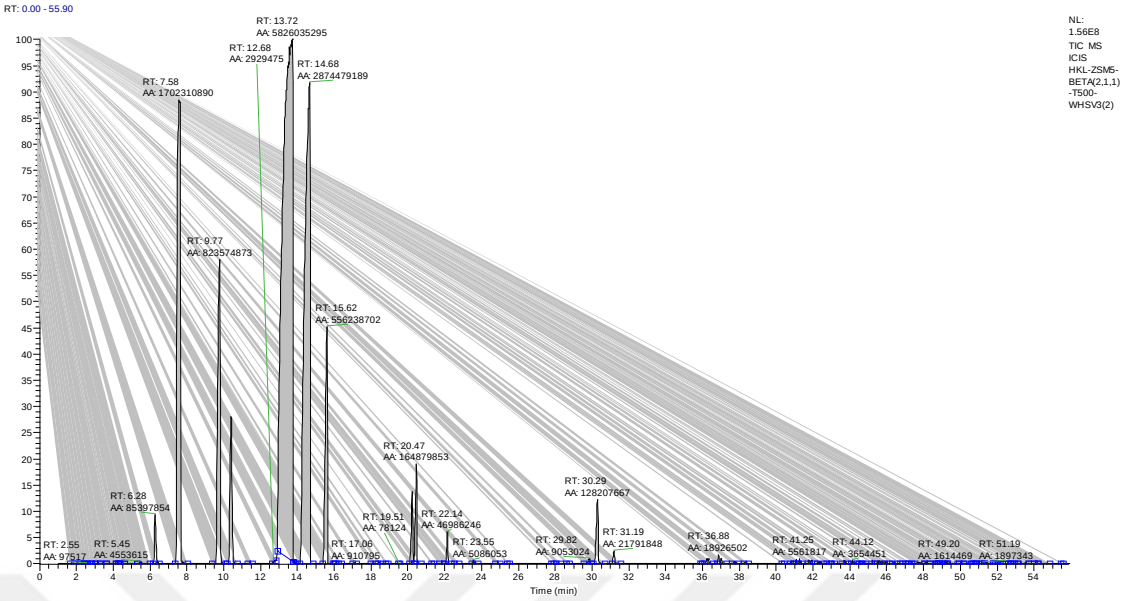
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 2:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



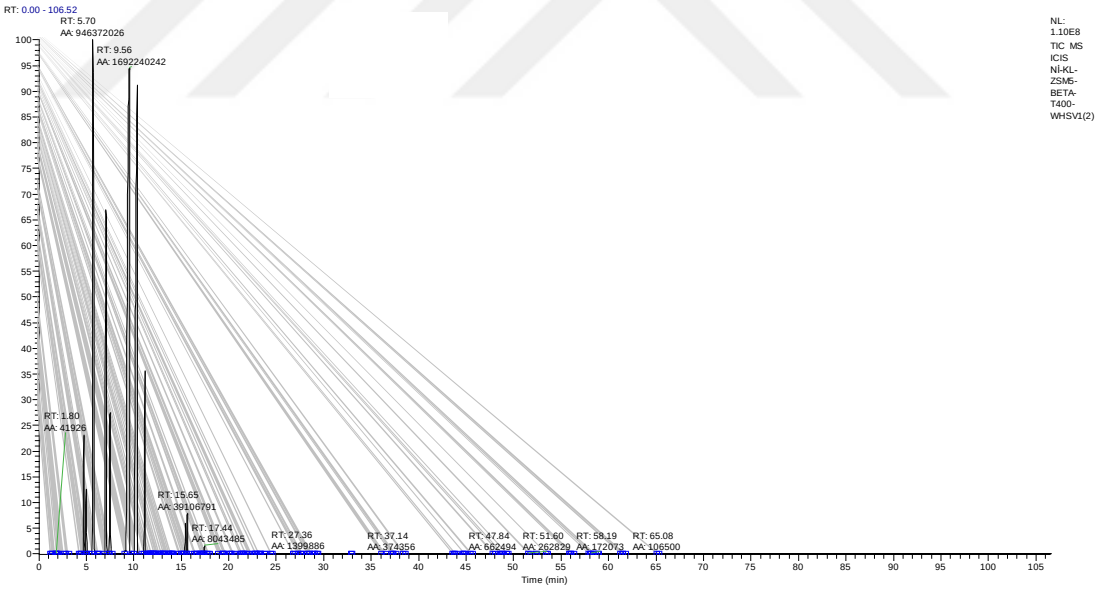
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 2:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



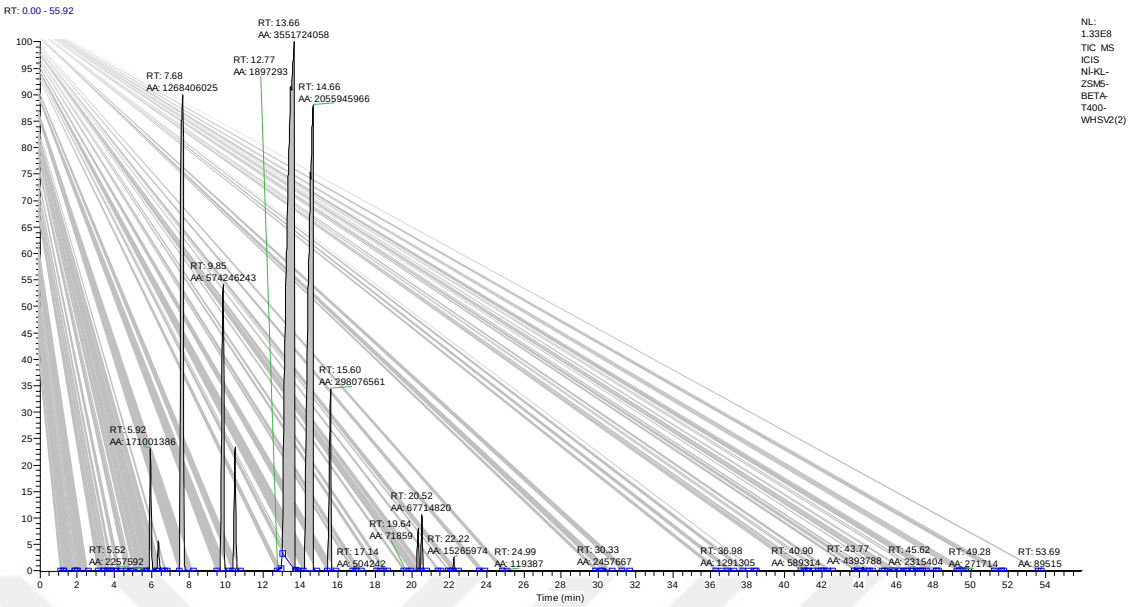
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 2:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



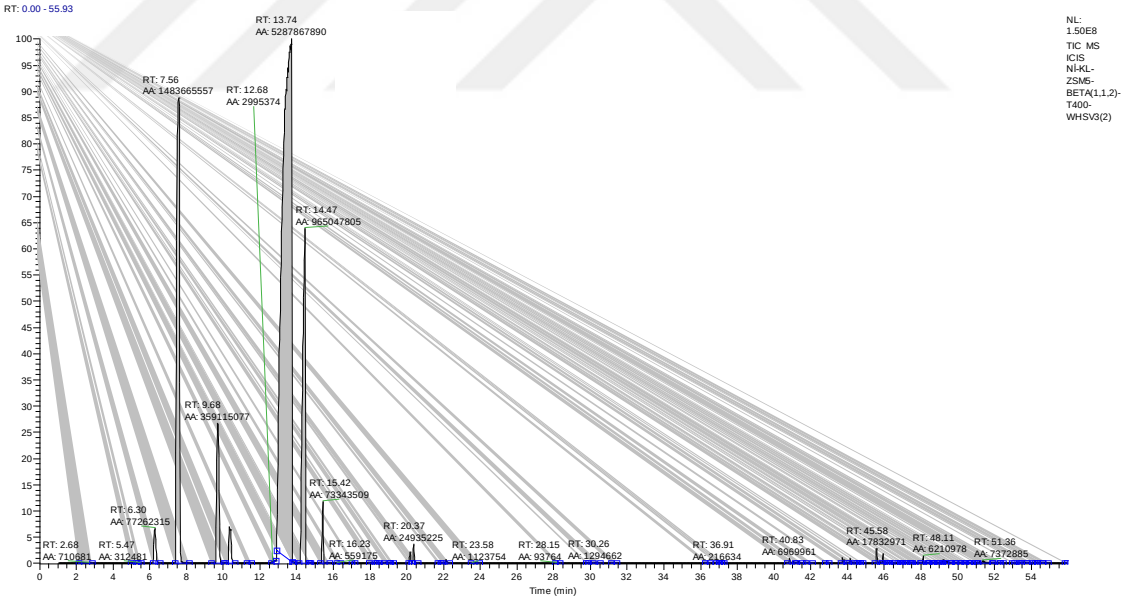
Klinoptilolit-ZSM5-Beta 2:1:1 oranında üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



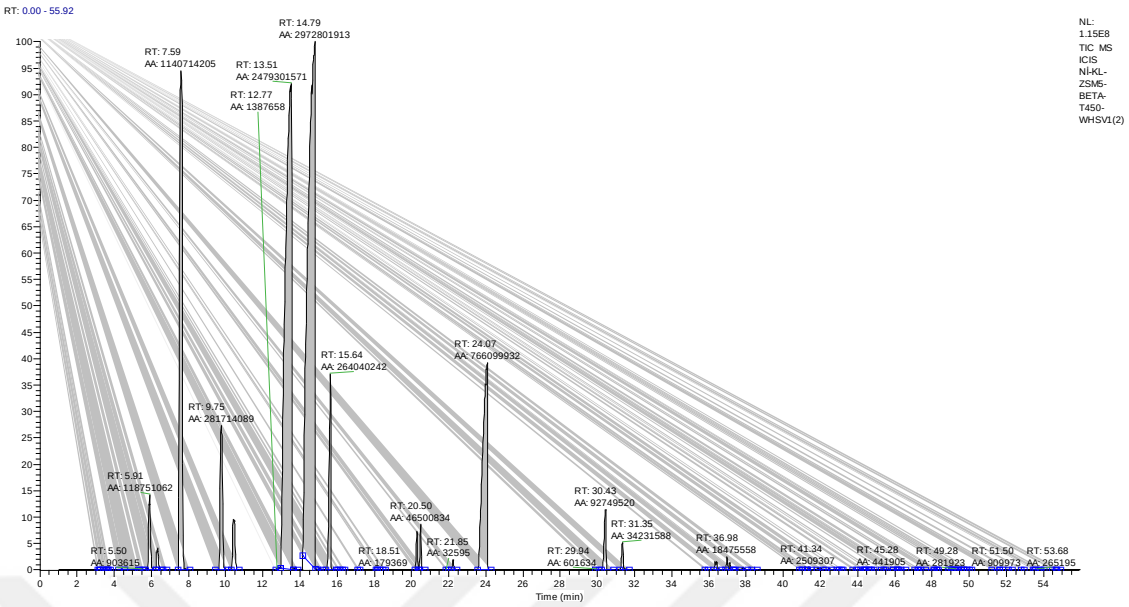
Ni yüklü Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



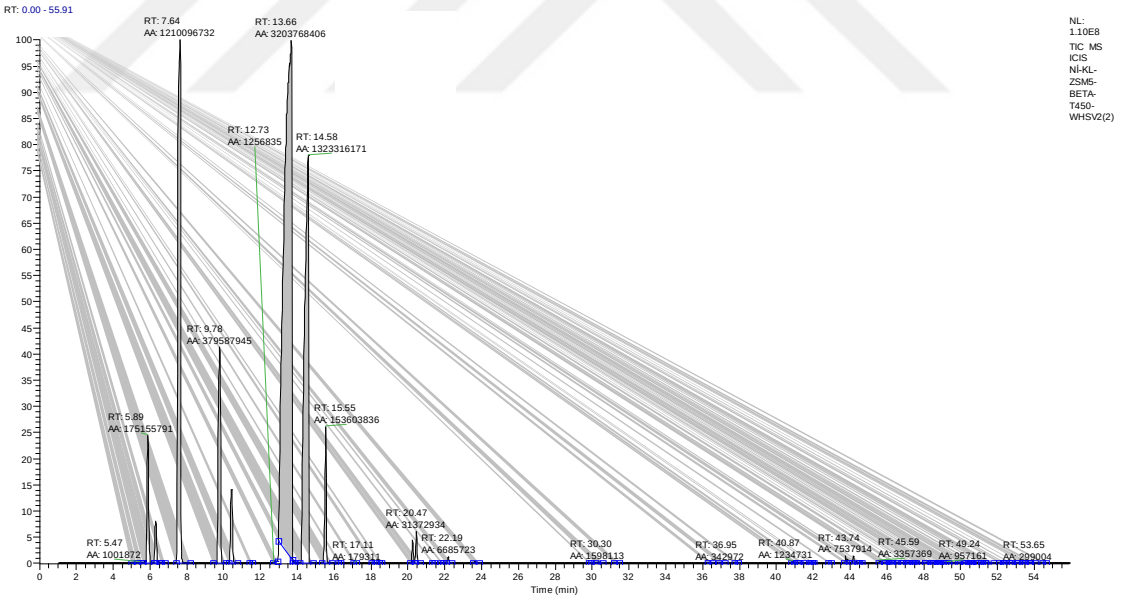
Ni yüklü Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



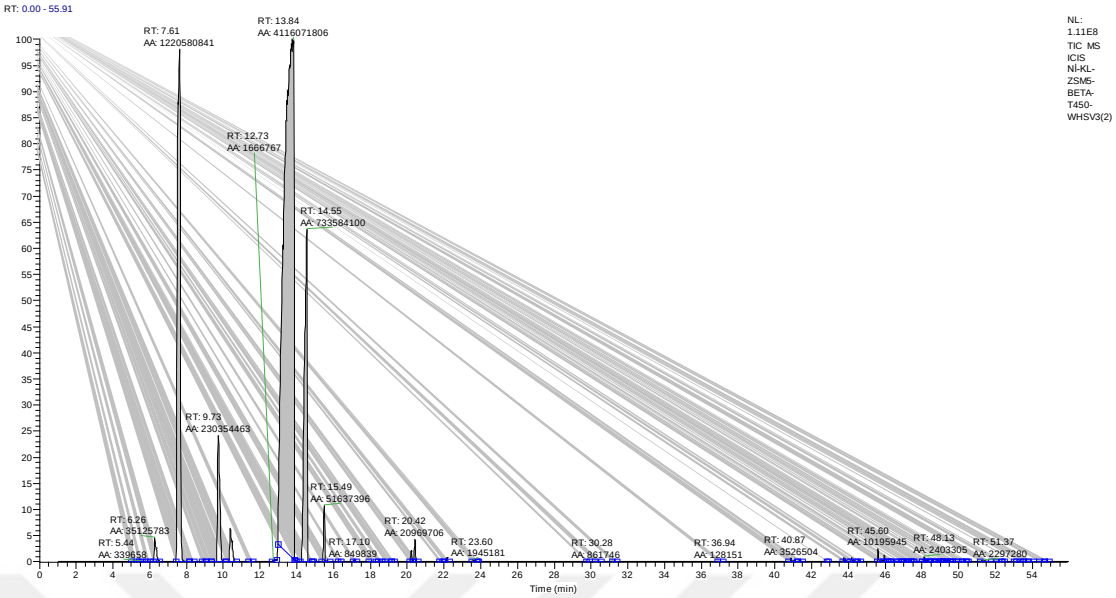
Ni yüklü Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



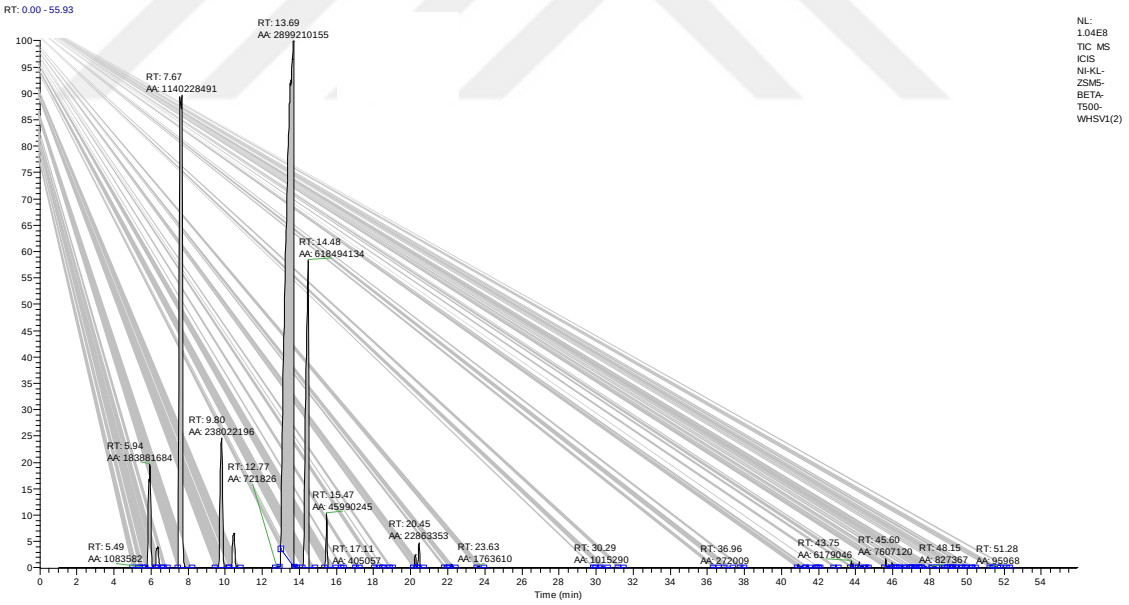
Ni yüklü Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



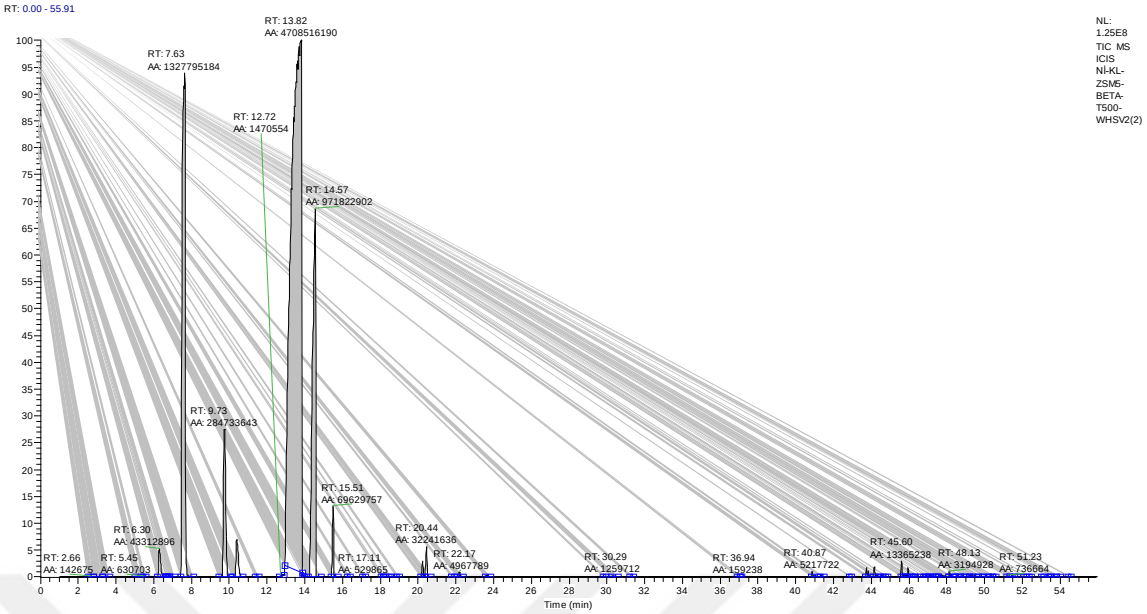
Ni yüklü Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



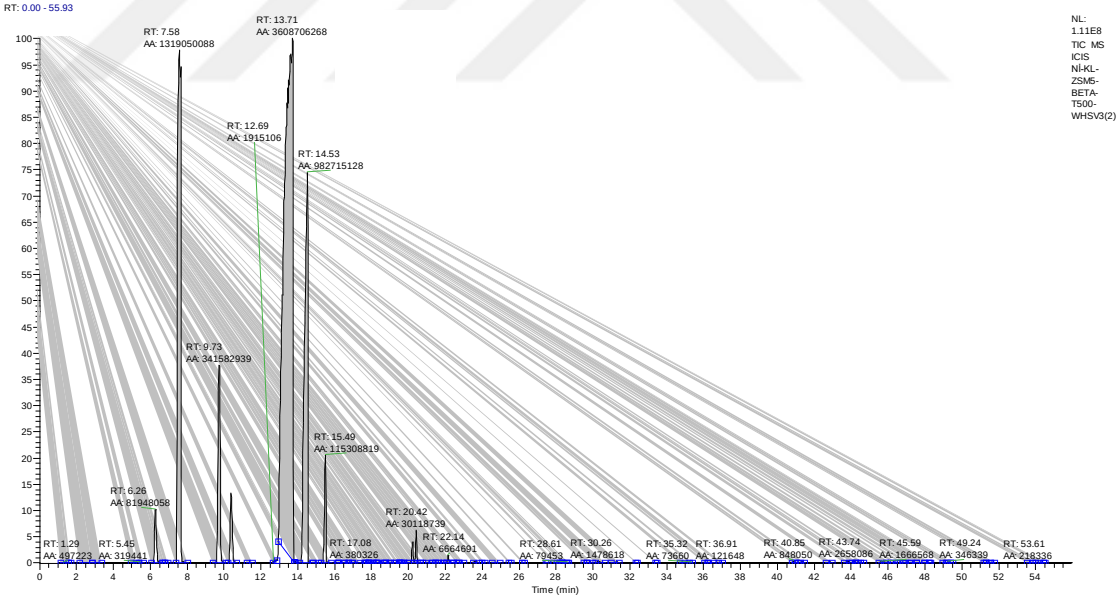
Ni yüklü Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



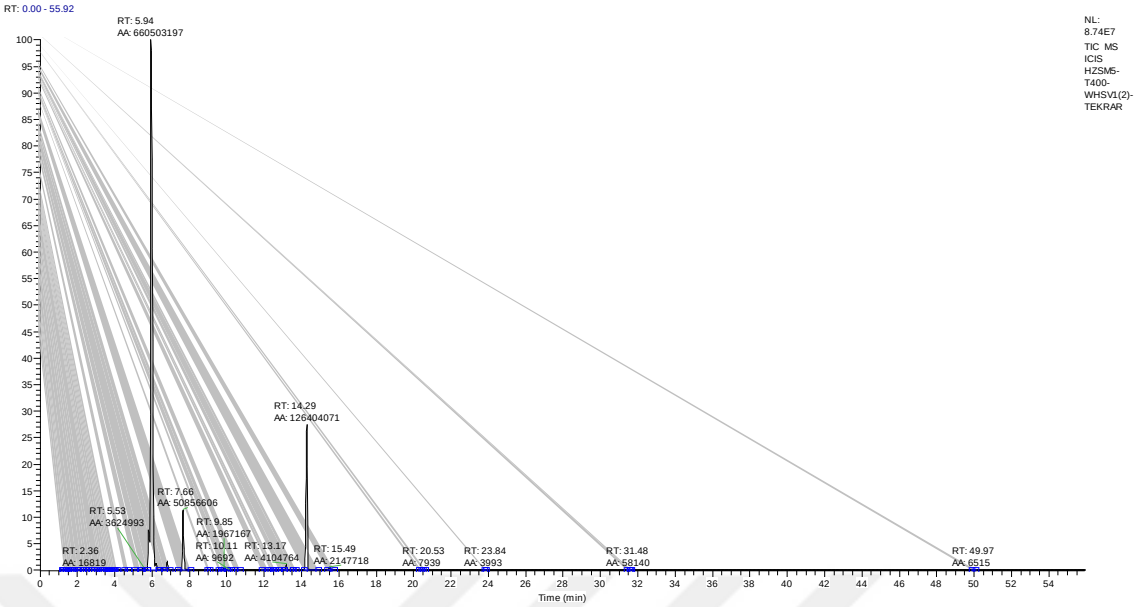
Ni yüklü Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



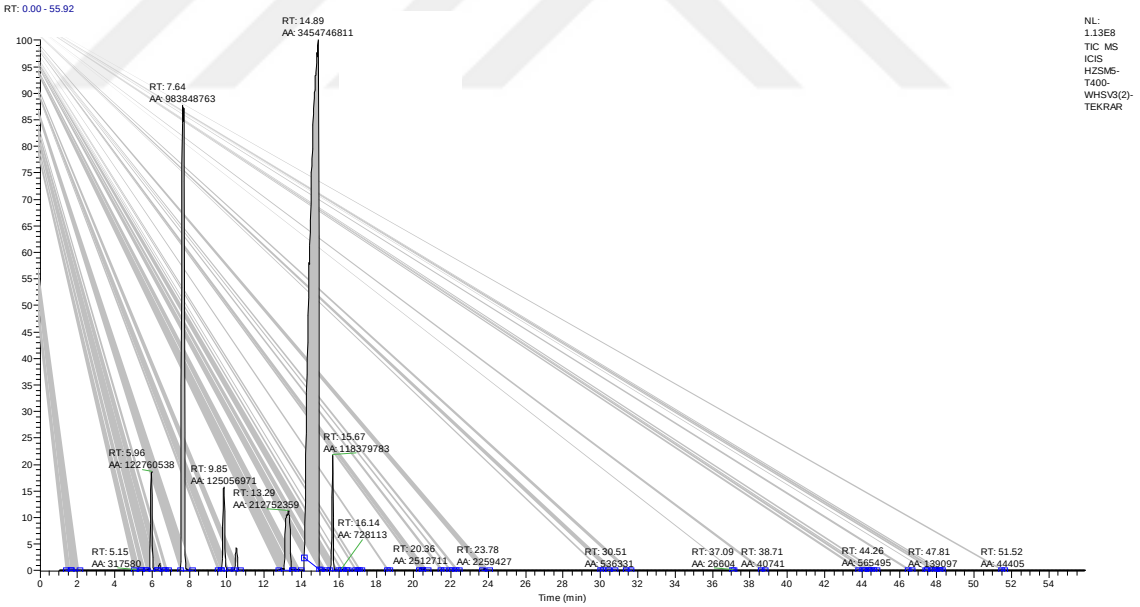
Ni yüklü Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



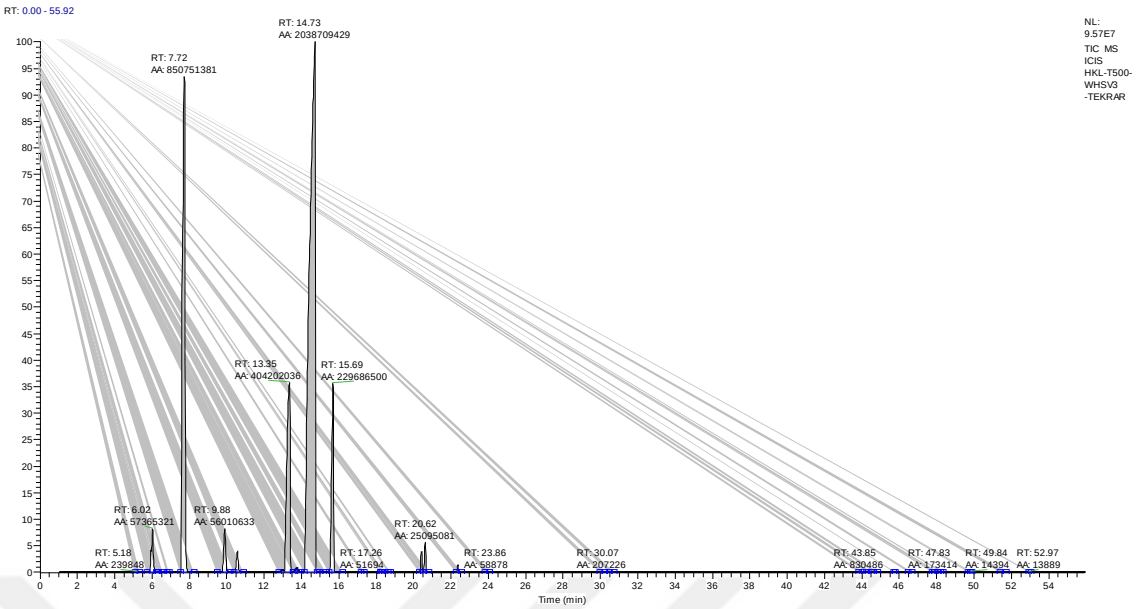
Ni yüklü Klinoptilolit-ZSM5-Beta üçlü zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



Klinoptilolit zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'te gerçekleşen transalkilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları