

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**1,2,4 TRİMETİL BENZEN'İN DİSPROPORSİYONUYLA KSİLEN ÜRETİMİNE
METAL YÜKLÜ BETA ZEOLİT KATALİZÖRLERİN ETKİSİ**

Firdevs Büşra ÜNAL

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2026**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

1,2,4-TRİMETİLBENZEN'İN DİSPROPORSİYONUyla KSİLEN ÜRETİMİNE METAL YÜKLÜ BETA ZEOLİT KATALİZÖRLERİN ETKİSİ

Firdevs Büşra ÜNAL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Petrokimya sanayisinde katalitik reforming proseslerinden elde edilen ağır aromatik fraksiyonlar, benzindeki aromatik hidrokarbon miktarına getirilen çevresel sınırlamalar nedeniyle arz fazlası oluşturmaktadır. Ağır reformatın yaklaşık %39'unu oluşturan 1,2,4-trimetilbenzen (1,2,4-TMB), yüksek katma değerli ksilen izomerlerine dönüştürülebilmesi nedeniyle önemli bir hammadde niteliğindedir. Ksilen izomerleri, başta polietilen tereftalat (PET) üretimi olmak üzere boya, reçine ve polimer sanayisinde yaygın olarak kullanılan temel petrokimyasal ürünler arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada, 1,2,4-trimetilbenzenin disproporsiyon reaksiyonu ile ksilen üretiminde Beta zeolit katalizörünün performansının metal modifikasyonu ile geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda Beta zeolit üzerine ıslak emdirme yöntemi kullanılarak ağırlıkça %3 oranında Ni, Cu ve Zn yüklenmiş, elde edilen katalizörler BET, SEM, FTIR ve XRF analizleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, BET analizinde saf BEA zeolitinin yaklaşık 710 m²/g olan yüzey alanının %3 Ni yüklenmesi sonrasında 454,7 m²/g'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu azalma, Ni türlerinin bazı gözenekleri kısmen kapatması veya erişilebilir yüzey alanını sınırlandırmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte, Ni-BEA katalizörü önemli ölçüde yüzey alanını korumuş ve en yüksek ksilen verimini sağlayarak katalitik performansın yalnızca toplam yüzey alanına bağlı olmadığını göstermiştir. Sonuçlar aynı zamanda, BEA zeolit kristal yapısında belirgin bir bozulma meydana gelmediğini ve hedeflenen metal yükleme oranlarının başarıyla sağlandığını göstermiştir.

Katalitik deneyler, sabit yataklı gaz/katı faz reaktörde 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda, 1, 2 ve 3 h⁻¹ boşluk hızlarında (WHSV) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS ile analiz edilmiş ve oluşan ürünlerin ksilen izomerleri, trimetilbenzen izomerleri ve diğer aromatik hidrokarbonlar olduğu belirlenmiştir. Deney sonuçları, sıcaklık artışının 1,2,4-TMB dönüşümünü artırırken, boşluk hızındaki artışın temas süresini azaltması nedeniyle dönüşüm oranını azalttığını göstermiştir. En yüksek 1,2,4-TMB dönüşümü %94,2 ile %3 Zn-BEA katalizöründe 450 °C ve WHSV=1 h⁻¹ koşullarında elde edilmiştir. En yüksek ksilen seçiciliği %42,95 ile yine %3 Zn-BEA katalizöründe 450 °C ve WHSV=3 h⁻¹ koşullarında belirlenmiştir. En yüksek ksilen verimi ise %8,02 ile %3 Ni-BEA katalizöründe 400 °C ve WHSV=3 h⁻¹ koşullarında elde edilmiştir.

Reaksiyon sonrasında gerçekleştirilen kok tayini analizleri, sıcaklık ve boşluk hızındaki artışın katalizör üzerinde oluşan kok miktarını azalttığını göstermiştir. İncelenen katalizörler arasında en düşük kok oluşumu %3 Zn-BEA, en yüksek kok oluşumu ise %3 Ni-BEA katalizöründe belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, metal yüklemesinin Beta zeolit yapısal özelliklerini korurken katalitik performansını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Zn-BEA katalizörü yüksek dönüşüm ve ksilen seçiciliği, Ni-BEA katalizörü ise ksilen verimi bakımından en başarılı performansı göstermiş olup, her iki katalizörün de 1,2,4-trimetilbenzenin disproporsiyon reaksiyonu ile ksilen üretiminde kullanılabilecek uygun katalizör adayları olduğu belirlenmiştir.

Temmuz 2026, 87 sayfa

Anahtar Kelimeler: 1,2,4-TMB, disproporsiyon, ksilenler, zeolit katalizörler, beta zeolit

ABSTRACT

Master Thesis

DISPROPORTIONATION OF 1,2,4-TRIMETHYLBENZENE TO XYLENES OVER METAL-LOADED BETA ZEOLITE CATALYSTS

Firdevs Büşra ÜNAL

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Heavy aromatic fractions obtained from catalytic reforming processes in the petrochemical industry have become surplus products due to environmental regulations restricting the aromatic hydrocarbon content of gasoline. Among these fractions, **1,2,4-trimethylbenzene (1,2,4-TMB)**, which constitutes approximately **39%** of the heavy reformate, is an important feedstock because it can be converted into high-value xylene isomers. Xylene isomers are essential petrochemical products widely used in the production of polyethylene terephthalate (PET), as well as in the paint, resin, and polymer industries.

In this study, the performance of Beta zeolite catalysts modified with different metals for xylene production via the disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene was investigated. For this purpose, Beta zeolite was impregnated with **3 wt.% Ni, Cu, and Zn** using the wet impregnation method. The prepared catalysts were characterized by **BET, SEM, FTIR, and XRF** analyses. BET analysis revealed that the surface area of the parent BEA zeolite decreased from approximately **710 m²/g** to **454.7 m²/g** after the incorporation of **3 wt.% Ni**. This decrease was attributed to the partial blockage of the zeolite pores or the reduction of the accessible surface area by nickel species. Nevertheless, the Ni-BEA catalyst retained a considerable surface area and exhibited the highest xylene yield, indicating that the catalytic performance was not solely dependent on the total surface area. The characterization results also demonstrated that the crystalline framework of the BEA zeolite remained intact and that the targeted metal loading was successfully achieved.

Catalytic experiments were carried out in a fixed-bed gas-solid reactor at **350, 400, and 450 °C** and weight hourly space velocities (WHSV) of **1, 2, and 3 h⁻¹**. The liquid reaction products were analyzed by **GC-MS**, and the major products were identified as xylene isomers, trimethylbenzene isomers, and other aromatic hydrocarbons. The experimental results showed that increasing the reaction temperature enhanced the conversion of 1,2,4-TMB, whereas increasing the WHSV reduced the conversion due to the shorter contact time. The highest **1,2,4-TMB conversion (94.2%)** was achieved over the **3 wt.% Zn-BEA** catalyst at **450 °C** and **WHSV = 1 h⁻¹**. The highest **xylene selectivity (42.95%)** was also obtained over the **3 wt.% Zn-BEA** catalyst at **450 °C** and **WHSV = 3 h⁻¹**. In contrast, the highest **xylene yield (8.02%)** was achieved over the **3 wt.% Ni-BEA** catalyst at **400 °C** and **WHSV = 3 h⁻¹**.

Coke deposition on the catalysts was evaluated after the catalytic experiments. The results indicated that increasing the reaction temperature and WHSV reduced the amount of coke formed on the catalyst surface. Among the investigated catalysts, the **Zn-BEA catalyst exhibited the lowest coke formation**, whereas the **Ni-BEA catalyst showed the highest coke deposition**. Overall, the results demonstrated that metal modification significantly influenced the catalytic performance of Beta zeolite while preserving its structural properties. The **Zn-BEA catalyst exhibited the highest conversion and xylene selectivity, whereas the Ni-BEA catalyst provided the highest xylene yield. Therefore, both catalysts were identified as suitable catalyst candidates for xylene production via the disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene.**

July 2026, 87 pages

Key Words: 1,2,4-TMB, disproportionation, xylenes, zeolite catalysts, Beta zeolite

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam kapsamında, her türlü konuda yardımlarını benden esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali Karaduman'a içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Bütün eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi anlamda destekleyen aileme, her koşulda yanımda olan ve bana her zaman güvenen canım annem Sema Girgin'e, babam İbrahim Ünal'a ve abim Semih Ünal'a sonsuz teşekkür ederim.

Ankara Üniversitesi Teknoloji Araştırma Laboratuvarı (ATEKLAB)'nda çalışmalarımı yaptığım süre boyunca bana yardımcı olan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Firdevs Büşra ÜNAL
Ankara, Temmuz 2026

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Ağır Reformat.....	3
2.1.1 Nafta, reforming prosesi ve ağır reformat eldesi	4
2.1.2 1,2,4 Trimetilbenzen.....	6
2.2 Ksilen Üretim Yöntemleri	7
2.2.1 Katalitik reforming ile ksilen üretimi	8
2.2.2 Aromatik ayırma prosesleri	8
2.2.3 Para-ksilen seçici ayırma yöntemleri	8
2.2.4 İzomerizasyon prosesleri	9
2.2.5 Disproporsiyon ve transalkilasyon prosesleri.....	9
2.2.6 Alternatif ve gelişen üretim yaklaşımları.....	10
2.3 Disproporsiyon Reaksiyonu	11
2.4 Zeolitler	11
2.4.1 Zeolitlerin tarihi	12
2.4.2 Zeolitlerin kullanım alanları	13
2.4.2.1 İyon değişimi ve mekanizması	14
2.4.2.2 Adsorpsiyon ve moleküler eleme	15
2.4.2.3 Katalizör olarak kullanımı	15
2.4.3 Zeolit türleri	16
2.5 Kaynak Araştırması.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1 Materyal	23
3.1.1 Kullanılan materyaller ve kimyasallar.....	23

3.2 Deney Düzenneği	24
3.3 Yöntem	25
3.3.1 Katalizör hazırlama	25
3.3.2 Zeolitlere metal yükleme işlemi	27
3.3.3 Deneyin yapılış aşamaları.....	27
3.3.4 Katalizör yapısal ve morfolojik analizi	28
3.3.5 Sıvı ürünlerin analizi	29
3.3.6 Sonuçların değeriendirilme yöntemi	30
3.3.7 Katalizör üzerindeki kok oluşumunun belirlenmesi.....	31
4. ARAşTIRMA BULGULARI	33
4.1 BET Analizi	33
4.2 SEM Analizi.....	34
4.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	36
4.4 XRF Analizi	39
4.5 GC-MS Analizi.....	42
4.6 1 2 4 TMB Dönüşümleri	47
4.7 Ksilen Verimi.....	50
4.8 Ksilen Seçimliliği	54
4.9 Kok Tayini Sonuçları.....	57
5. DEğERLENDİRME	59
KAYNAKLAR	67
EKLER.....	69
ÖZGEÇMİş.....	87

KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
EDS	Enerji Dağınımlı Spektroskopi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
1 2 4 TMB	1 2 4 Trimetilbenzen
WHSV	Ağırlıkca saat başına boşluk hızı
XRF	X-ışını Floresans Spektroskopisi
BEA	Beta zeolit katalizörü
THF	Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Katalitik reforming akım şeması.....	4
Şekil 2.2 Ksilen üretimi	10
Şekil 2.3 TMB disproporsiyon reaksiyonu	11
Şekil 2.4 Zeolit yapısının temelini oluşturan $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetrahedral birimleri	12
Şekil 2.5 Zeolitlerin temel kullanım alanları.....	14
Şekil 2.6 Beta zeolit iskeletinin farklı iki yapısı	17
Şekil 2.7 Beta zeolitinin gözenek yapısı	18
Şekil 3.1 Deney düzeneği.....	24
Şekil 3.2 Deney sistemi akış şeması	25
Şekil 3.3 Katalizöre uygulanan kalsinasyon programı.....	26
Şekil 3.4 Kalsinasyon fırını.....	26
Şekil 3.5 Ni yüklenmiş BEA katalizörü.....	27
Şekil 3.6 GC-MS cihazı	29
Şekil 3.7 GC-MS sıcaklık programı.....	29
Şekil 3.8 Kok tayini sıcaklık programı	32
Şekil 4.1 Beta zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği	34
Şekil 4.2 BEA SEM görüntüsü	35
Şekil 4.3 %3 Cu-BEA SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.4 %3 Ni-BEA SEM görüntüsü.....	36
Şekil 4.5 %3 Zn-BEA SEM görüntüsü	36
Şekil 4.6 BEA, %3 zn-bea, %ni-bea, %3cu-bea FTIR Spektrumları.....	38
Şekil 4.7 % 3 Ni-BEA FTIR spektrumu	38
Şekil 4.8 %3 Cu-BEA FTIR spektrumu.....	38
Şekil 4.9 %3Zn-BEA FTIR spektrumu.....	39
Şekil 4.10 %3 Cu-BEA XRF analizi.....	40
Şekil 4.11 %3 Zn-BEA XRF analizi	40
Şekil 4.12 %3 Ni-BEA XRF analizi	41
Şekil 4.13 BEA XRF analizi	41
Şekil 4.14 BEA WHSV 2 350 °C analiz GC-MS piki	42
Şekil 4.15 BEA WHSV 2 450 °C analiz GC-MS piki	43
Şekil 4.16 %3 Ni-BEA WHSV 1 350 °C analiz GC-MS piki	44
Şekil 4.17 %3 Zn-BEA WHSV 1 450 °C analiz GC-MS piki.....	46
Şekil 4.18 Beta katalizörü farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4 TMB dönüşümü	47
Şekil 4.19 % 3 Bakır yüklü Beta katalizörü farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4 TMB dönüşümü.....	48
Şekil 4.20 % 3 Nikel yüklü Beta katalizörü farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4 TMB dönüşümü.....	48

Şekil 4.21 % 3 Çinko yüklü Beta katalizörü farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4 TMB dönüşümü.....	49
Şekil 4.22 Beta, %3 Ni-beta, %3cu-beta, %3 zn-beta dönüşüm değerleri.....	49
Şekil 4.23 BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında p-ksilen verimi.....	50
Şekil 4.24 %3 Çinko yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında p-ksilen verimi.....	51
Şekil 4.25 %3 Nikel yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında p-ksilen verimi.....	51
Şekil 4.26 %3 Bakır yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında p-ksilen verimi.....	52
Şekil 4.27 Beta, %3 Ni-beta, %3cu-beta, %3 zn-beta verim değerleri.....	52
Şekil 4.28 BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarındaki ksilen seçimliliği.....	54
Şekil 4.29 %3 Nikel yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarındaki ksilen seçimliliği.....	54
Şekil 4.30 %3 Bakır yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarındaki ksilen seçimliliği.....	55
Şekil 4.31 %3 Çinko yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarındaki ksilen seçimliliği.....	55
Şekil 4.32 Beta, %3 Ni-beta, %3cu-beta, %3 zn-beta seçimlilik değerleri.....	56
Şekil 4.33 Bea, Ni-BEA, Cu-BEA, Zn-BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonu sonrası elde edilen kok miktarları.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Doğal ve yapay zeolitlerin karşılaştırılması.....	16
Çizelge 3.1 TMB özellikleri.....	23
Çizelge 3.2 Beta zeoliti özellikleri	24
Çizelge 4.1 % 3 Ni-BEA BET yüzey alanı	33
Çizelge 4.2 BEA WHSV 2 350 °C analiz verileri	43
Çizelge 4.3 BEA WHSV 2 450 °C analiz verileri	44
Çizelge 4.4 %3 Ni-BEA WHSV 1 350 °C analiz verileri.....	45
Çizelge 4.5 %3 Zn-BEA WHSV 1 450 °C analiz verileri	46
Çizelge 4.6 Saf ve %3 metal yüklü beta zeolit katalizörlerin kok tayini sonuçları	58

1. GİRİŞ

Dünyada sürekli olarak artan enerji talebi ve tükenen fosil kaynaklar petrolden elde edilen reformat ürünlerinin yüksek verimle katma değerli ürünlere dönüştürülmesine neden olmuştur. Rafinasyon süreçlerinde, özellikle katalitik reforming ünitelerinden elde edilen ağır reformat fraksiyonları, geleneksel olarak benzin harmanlama bileşeni olarak kullanılmaktadır. Ancak günümüzde çevre düzenlemeleri ve emisyon standartları, yakıt içerisinde bulunan aromatik bileşiklerin oranına büyük oranda sınırlamalar getirmiştir. Bundan dolayı ağır reformat bileşikler piyasada arz fazlası olmuş ve bu bileşiklerin daha stratejik alanlarda değerlendirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır.(Al-Khattaf vd. 2011).

Ağır reformat ürünlerinin yaklaşık olarak %39'luk gibi önemli bir kısmını kapsayan 1,2,4-trimetilbenzen (1,2,4-TMB), kimya endüstrisi için kritik bir potansiyele sahiptir. 1,2,4-TMB'nin disproporsiyon reaksiyonları ile daha küçük molekülü ve ticari değeri daha fazla olan ksilen izomerlerine (para, orto ve meta-ksilen) dönüştürülmesi, hem endüstriyel verimlilik hem de ekonomik sürdürülebilirlik açısından etkili bir yaklaşımdır. Ksilenler; bugün polimer teknolojilerinden boya sanayiine, ilaç üretiminden sentetik fiber imalatına kadar çok geniş bir alanda temel ham madde olarak kullanılabilir.

Literatürde daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, bu tür alkil-aromatik dönüşüm süreçlerinde asidik özellikleri ve gözenekli yapıya sahip olmaları nedeniyle zeolitlerin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Özellikle Beta zeoliti, geniş gözenek yapısı ve yüksek termal kararlılığı gibi özellikleri ile bu reaksiyonlar için oldukça verimli bir seçenektir. Ancak, saf zeolit yapıların zamanla kok oluşumu sebebiyle aktivite kaybına uğraması, araştırmacıları bu yapıları farklılaştırmaya yöneltmiştir. Yapılan çalışmalar ışığında zeolitlere geçiş metallerinin yüklenmesinin, katalizörün hem asitlik merkezlerini düzenlediği hem de deaktive olma sürecini yavaşlatarak ürün seçiciliğini artırdığı açıkça söylenebilir. Özellikle bakır (Cu), çinko (Zn) ve nikel (Ni) gibi metallerin ıslak emdirme yöntemiyle zeolite yüklenmesi, reaksiyonun termodinamik dengesini ürün lehine çevirebilmektedir.

Bu çalışmanın temel amacı, 1,2,4-TMB'nin disproporsiyonu ile ksilen üretiminde metal yüklü Beta zeolit katalizörlerin etkinliğini analiz etmektir. Araştırma kapsamında; Cu, Zn ve Ni metallerinin katalitik performans üzerindeki farklılıkları kıyaslanacak, sıcaklık ve boşluk hızı gibi sistem parametrelerinin dönüşüm oranları ile ürün seçimliliği üzerindeki etkileri gözlemlenecektir. Bu sayede, endüstriyel açıdan en verimli katalizör tipinin ve optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi hedeflenmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Ağır Reformat

Ağır reformat, petrol rafinerilerinde nafta fraksiyonlarının katalitik reforming işleminden geçirilmesiyle elde edilen, aromatik hidrokarbonlarca zengin bir üründür. Bu işlem sırasında naftanın yapısındaki parafinik ve naftenik bileşikler; dehidrojenasyon, izomerizasyon ve siklizasyon gibi reaksiyonlarla daha kararlı ve yüksek oktanlı aromatik yapılara dönüşür. İşlem sonunda ortaya çıkan reformat, kaynama noktalarına göre fraksiyonlarına ayrılır; ağır reformat dediğimiz kısım ise daha yüksek karbon sayısına sahip, karmaşık aromatik bileşenleri bünyesinde barındırır.

Ağır reformatın kimyasal yapısı incelendiğinde benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen izomerlerinin yanı sıra trimetilbenzen (TMB) izomerlerinin de ciddi oranlarda bulunduğu görülmektedir. Bu noktada özellikle 1,2,4-trimetilbenzen (1,2,4-TMB), dikkat çeken temel bileşenlerden biridir. Sahip olduğu yüksek kaynama noktası ve aromatik stabilitesiyle bu bileşik, ağır reformatın hem fiziksel karakterini hem de kullanım alanlarını doğrudan belirler. Zaten ağır reformatın, hafif reformatlara oranla daha yoğun ve yüksek kaynama noktasına sahip olması da bu yoğun aromatik içeriğinden kaynaklanmaktadır.

Petrokimya endüstrisi için ağır reformatı değerli kılan asıl unsur, içerdiği ksilenler ve trimetilbenzen izomerleridir. Örneğin 1,2,4-TMB; yüksek saflıktaki çözücülerin üretiminde, reçine sentezinde ve özel kimyasalların eldesinde tercih edilen kritik bir ara maddedir. Bunun yanı sıra TMB izomerleri, oktan sayısını artırma özellikleriyle benzin katkı bileşeni olarak da işlev görür. Tüm bu özellikleri sayesinde ağır reformat, sadece basit bir yakıt harmanlama bileşeni değil, aynı zamanda katma değeri yüksek bir petrokimyasal hammadde kaynağıdır.

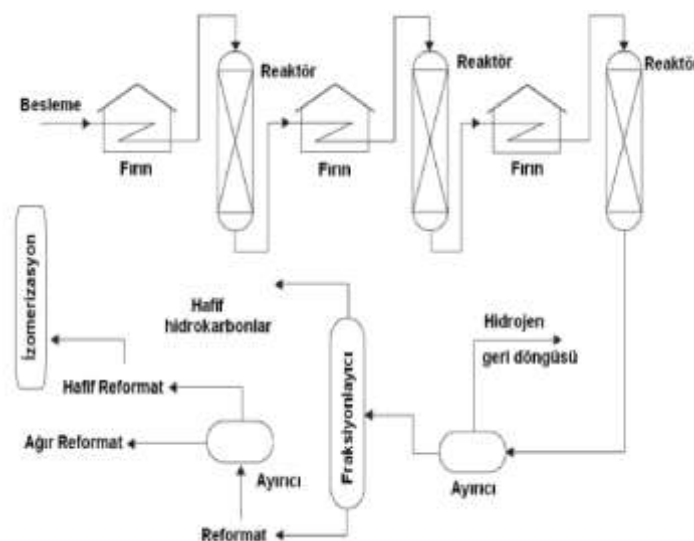
Yakıt sektörü açısından bakıldığında, içerikteki alkil aromatikler motor vuruntusunu azaltmada ve performansı iyileştirmede oldukça etkilidir. Ancak benzen ve benzeri bazı

aromatiklerin çevre ve sağlık üzerindeki riskleri, ağır reformanın doğrudan yakıt olarak kullanılmasını kısıtlamaktadır. Bu yasal ve çevresel sınırlar, 1,2,4-TMB gibi daha ağır ve nispeten daha az uçucu olan aromatiklerin petrokimyasal süreçlerde değerlendirilmesini çok daha öncelikli hale getirmiştir

Günümüzde ağır reformat, rafineri–petrokimya entegrasyonu açısından stratejik bir ürün olarak kabul edilmektedir. İçerdiği ksilen ve trimetilbenzen izomerlerinin ayrıştırılarak değerlendirilmesi, rafinerilerin ürün çeşitliliğini ve ekonomik verimliliğini artırmaktadır. Özellikle 1,2,4-TMB’nin özel kimyasallar ve ileri malzeme üretimindeki potansiyeli göz önüne alındığında, ağır reformat fraksiyonunun etkin şekilde değerlendirilmesi hem ekonomik hem de sürdürülebilir petrokimya yaklaşımları açısından büyük önem taşımaktadır.

2.1.1 Nafta, reforming prosesi ve ağır reformat eldesi

Reforming prosesi, naften ve düz zincirli parafınların yüksek oktanlı aromatik bileşiklere dönüştürülmesi amacıyla uygulanan prosestir. Reforming prosesi termal ve katalitik olarak ikiye gruba ayrılmaktadır. Katalitik reformingın verimi, ısıl reforming'e oranla daha yüksektir. Bu nedenle katalitik reforming endüstriyel alanda daha geniş uygulama alanına sahiptir. Katalitik reforming'in akım diyagramı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Katalitik reforming akım şeması

Katalitik reforming süreci, özünde düşük oktanlı ve düz zincirli nafta fraksiyonlarını yüksek performanslı ürünlere dönüştürmek amacıyla tasarlanmıştır. Bu dönüşüm; dehidrojenasyon, izomerizasyon ve hidrokraking gibi karmaşık kimyasal reaksiyonlar dizisiyle gerçekleşir. Buradaki asıl hedef, naften ve parafin gibi doymuş hidrokarbonları, yüksek oktanlı reformatın ana yapı taşları olan aromatlara ve izomerize parafinlere çevirmektir.

Sürecin işleyişinde hidrojen gazı iki kritik role sahiptir: Bir yandan katalizör yüzeyinde kok (karbon) birikimini engelleyerek ekipman ömrünü uzatır, diğer yandan da rafinerinin farklı birimlerinde değerlendirilmek üzere değerli bir yan ürün olarak sisteme geri kazandırılır.

Reforming ünitesinden çıkan ve "reformat" olarak adlandırılan ana ürün, genellikle C4–C10 aralığında bileşenler içerir. Bu ürün, zengin aromatik içeriği sayesinde benzin harmanlamada oktan artırıcı olarak vazgeçilmezdir. Ancak benzen gibi düşük moleküllü aromatiklerin çevresel düzenlemelere takılması, bu ürünlerin doğrudan yakıt olarak kullanımını belli sınırlandırmalara tabi tutar.

Tam bu noktada ağır reformat devreye girer. Reforming sonrası fraksiyonasyonla ayrılan bu ürün, yüksek kaynama noktasına sahip aromatikler bakımından oldukça zengindir. İçeriğindeki benzen, toluen ve ksilenlerin yanı sıra trimetilbenzen (TMB) gibi yüksek moleküllü izomerler, petrokimya endüstrisi için paha biçilemez hammaddelerdir. Örneğin, 1,2,4-trimetilbenzen gibi bileşenler; yüksek performanslı çözücülerin ve özel kimyasalların üretiminde kilit rol oynayarak ağır reformatın ekonomik değerini katlar.

Ağır reformat üretiminde verimi belirleyen temel unsurlar; sıcaklık, basınç, hidrojen akışı ve katalizör yapısı gibi parametrelerin ne kadar iyi optimize edildiğidir. Güncel araştırmalar, ağır nafta reforminginde zeolit bazlı modifiye katalizörlerin kullanımının, aromatik verimini artırırken kok oluşumunu kontrol altında tuttuğunu kanıtıyor. Bu tür inovatif dokunuşlar, hem katalizör ömrünü uzatıyor hem de prosesin genel verimliliğini maksimize ediyor.

Sonuç olarak nafta katalitik reformingi, sadece bir yakıt üretim süreci değildir. Bu proses, yüksek oktanlı yakıt bileşenleri ile stratejik petrokimyasal hammaddelerin bir arada üretildiği çok yönlü bir sanayi operasyonudur. Elde edilen ağır reformat ise motor yakıtı olmanın çok ötesinde, petrokimya zincirinin en önemli halkalarından birini temsil eder.

2.1.2 1,2,4 Trimetilbenzen

1,2,4-Trimetilbenzen (1,2,4-TMB), C_9H_{12} moleküler formülüyle bilinen ve alkil süstitüe aromatik hidrokarbonlar sınıfına giren temel bir bileşiktir. Bu yapıyı karakteristik kılan esas özellik, benzen halkasının 1, 2 ve 4 numaralı konumlarına bağlı olan üç adet metil grubudur. Bu dizilim moleküle sadece yüksek bir aromatik karakter kazandırmakla kalmaz, aynı zamanda ciddi bir termodinamik stabilite sağlar. Özellikle metil gruplarının elektron verici doğası, halkadaki π -elektron (pi-elektron) yoğunluğunu artırarak bileşiğin kimyasal olarak son derece kararlı bir yapıda kalmasına yardımcı olur.

1,2,4-TMB'nin en dikkat çekici fiziksel özelliği, ksilenlerle kıyaslandığında ortaya çıkan yüksek kaynama noktası ve düşük uçuculuk seviyesidir. Bu avantaj, bileşiği özellikle yüksek sıcaklık gerektiren endüstriyel süreçlerin vazgeçilmezi haline getirir. Öte yandan, aromatik yapısından gelen yüksek oktan sayısı, bu maddeyi yakıt bileşeni veya katkısı olarak da oldukça değerli kılar. Düşük buhar basıncı ve yüksek termal direnci sayesinde, bu bileşik ağır reformat fraksiyonları içinde doğal olarak yoğunlaşma eğilimi gösterir.

1,2,4-TMB oluşumu, katalitik reforming süreçlerinde nafta içerisindeki parafinik ve naftenik hidrokarbonların aromatikleşmesiyle gerçekleşir. Özellikle ağır nafta reforminginde görülen alkilasyon ve yeniden düzenlenme reaksiyonları, trimetilbenzen izomerlerinin sentezlenmesini doğrudan destekler. Tabii bu aşamada sıcaklık, basınç ve kullanılan katalizörün türü gibi işletme parametreleri, ürün verimliliği üzerinde belirleyici rol oynar. Bu nedenle, ağır reformat içindeki 1,2,4-TMB miktarını kontrol edebilmek için reforming prosesinin titizlikle optimize edilmesi gerekir.

Yüksek kaynama noktasına sahip aromatikler bakımından zengin olan ağır reformat fraksiyonunun en karakteristik bileşenlerinden biri şüphesiz 1,2,4-TMB'dir. Ksilen izomerlerinden daha yüksek bir molekül ağırlığına sahip olan bu bileşik, ağır reformatın fiziksel kimliğini belirleyen temel unsurlar arasında yer alır. Varlığı, ağır reformatın petrokimyasal hammadde olarak piyasa değerini yükseltirken, rafineri ve petrokimya tesislerinin entegrasyonu noktasında da stratejik bir avantaj sunar.

Endüstriyel ölçekte 1,2,4-TMB; yüksek saflıktaki çözücülerin üretiminden özel reçinelere, boya sistemlerinden çeşitli kimyasal ara ürünlerin sentezine kadar çok geniş bir yelpazede karşımıza çıkar. Sahip olduğu yüksek çözme gücü ve kimyasal kararlılığı, onu özel kimyasallar sektörü için ideal bir hammaddeye dönüştürür. Ayrıca, yüksek oktan katkısı sağladığı için belirli oranlarda yakıt formülasyonlarında da kendine yer bulur.

Literatür çalışmalarına baktığımızda 1,2,4-TMB, ağır reformatın en yüksek katma değerli bileşenlerinden biri ve aromatik üretim verimliliğinin temel göstergesi olarak kabul edilir. Günümüzün sürdürülebilir rafinaj yaklaşımları çerçevesinde, ağır reformat içindeki bu değerli aromatiklerin seçici olarak geri kazanılması, hem ekonomik kazanç hem de operasyonel mükemmellik açısından kritik bir önem taşımaktadır.

2.2 Ksilen Üretim Yöntemleri

Ksilenler; orto (o-ksilen), meta (m-ksilen) ve para (p-ksilen) olmak üzere üç farklı izomerden oluşan, genel formülü C_8H_{10} olan bir aromatik hidrokarbon grubudur. Bu izomerleri birbirinden ayıran temel fark, benzen halkasına bağlı iki metil grubunun halka üzerindeki dizilişidir. Petrokimya endüstrisi için kritik bir öneme sahip olan bu bileşikler, yüksek katma değerli pek çok ara ürünün üretiminde kilit rol oynar. Özellikle p-ksilen, günümüzde tekstilden ambalaja kadar geniş bir kullanım alanı olan tereftalik asit ve PET (polietilen tereftalat) üretiminin temel hammaddesi olduğu için stratejik bir değer taşır.

2.2.1 Katalitik reforming ile ksilen üretimi

Ksilenlerin endüstriyel ölçekteki üretimi, ağırlıklı olarak nafta fraksiyonlarının katalitik reforming işleminden geçirilmesiyle sağlanır. Bu süreçte parafinik ve naftenik hidrokarbonlar; dehidrojenasyon ve siklizasyon gibi reaksiyonlar sonucunda aromatik yapılara dönüştürülür. İşlem sonunda elde edilen "reformat" ürünü; benzen, toluen ve ksilen bakımından oldukça zengin bir aromatik karışımdır. Ksilen izomerleri bu karışımın özellikle ağır reformat kısmında yoğunlaşır ve bir sonraki ayırıştırma adımı için temel besleme kaynağını oluşturur.

2.2.2 Aromatik ayırma prosesleri

Reforming sonrasında ortaya çıkan karışımdan ksilenleri saf halde elde etmek, birbirine çok yakın kaynama noktaları nedeniyle oldukça karmaşık ve çok aşamalı bir süreç gerektirir. İlk etapta benzen ve toluen, geleneksel distilasyon (damıtma) ile ayrılırken; o-, m-, p-ksilen ve etilbenzen gibi C₈ aromatikleri tek bir fraksiyon olarak toplanır. Ancak bu izomerlerin fiziksel özellikleri birbirine o kadar yakındır ki, klasik damıtma yöntemleri burada yetersiz kalır. Bu da bizi daha hassas ve seçici ayırma tekniklerini kullanmaya mecbur bırakır.

2.2.3 Para-ksilen seçici ayırma yöntemleri

P-ksilen üretiminde en sık başvurulan yöntemlerin başında adsorpsiyon esaslı ayırma işlemleri gelir. Bu süreçte, p-ksileni diğerlerinden ayırıp seçici olarak tutabilen zeolit bazlı moleküler elekler kullanılır. Endüstride en yaygın kullanılan "Parex" prosesi, bu sayede p-ksilenin çok yüksek saflıkta elde edilmesine imkan tanır. Adsorpsiyonla ayrılan p-ksilen, saflaştırma aşamasından sonra petrokimya üretim zincirine dahil edilir.

2.2.4 İzomerizasyon prosesleri

Üretim hattında ksilen izomer dağılımını optimize etmek ve p-ksilen miktarını artırmak için izomerizasyon proseslerinden yararlanılır. Bu aşamada m-ksilen ve o-ksilen, katalitik ortamda (genellikle platin veya zeolit bazlı katalizörler eşliğinde) p-ksilene dönüştürülür. Reaksiyon koşulları, termodinamik dengeyi p-ksilen lehine kaydırarak şekilde ayarlanarak toplam verim ve p-ksilen oranı maksimuma çıkarılır.

2.2.5 Disproporsiyon ve transalkilasyon prosesleri

Ksilen üretiminde sadece reforming ve izomerizasyona güvenilmez; disproporsiyon ve transalkilasyon reaksiyonları da sürecin ayrılmaz parçalarıdır. Bu işlemler, hem aromatik akımların bileşimini dengelemek hem de hedeflenen ürün miktarını artırmak için stratejik öneme sahiptir.

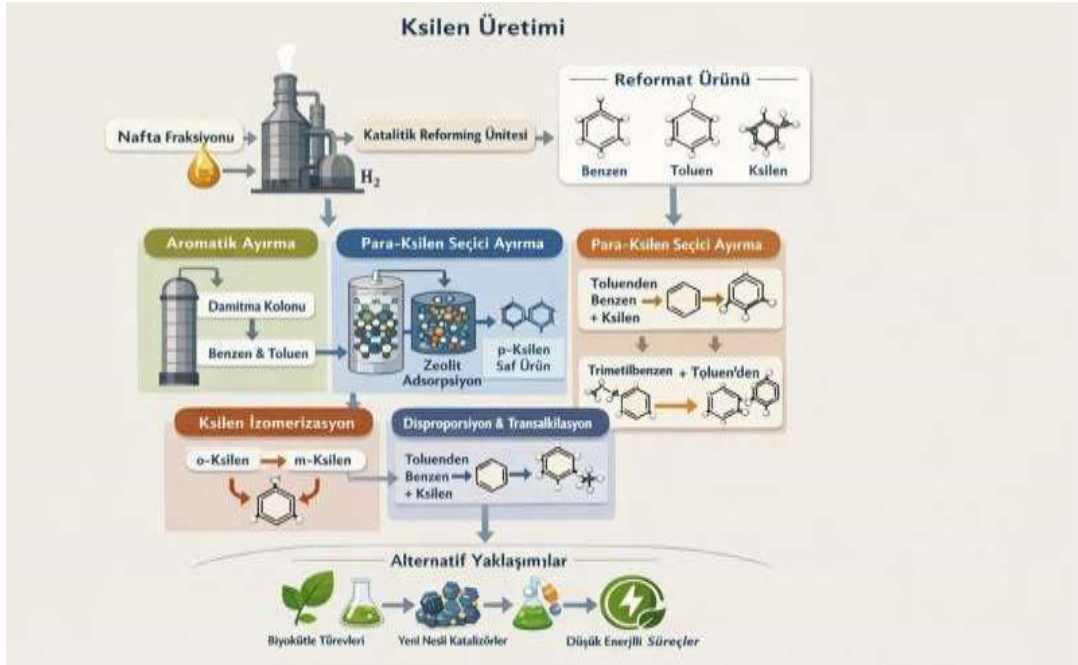
- Aromatik Disproporsiyon: Genellikle toluen gibi tek alkil grubuna sahip aromatiklerin, katalizör yardımıyla hem daha ağır hem de daha hafif aromatlara (benzen ve ksilen) dönüştürülmesi mantığına dayanır. Özellikle zeolit katalizörlerin gözenek yapısı sayesinde p-ksilen seçiciliği bu aşamada kontrol altında tutulabilir.
- Transalkilasyon: Farklı aromatik halkalar arasında alkil gruplarının transfer edilmesidir. Bu yöntemle, ağır alkil aromatikler (trimetilbenzenler gibi) daha hafif olan benzen veya toluen ile tepkimeye sokularak değerli ksilen izomerlerine dönüştürülür. Bu sayede rafinerilerdeki düşük değerli ağır akımlar, yüksek değerli ürünlere çevrilerek ekonomik verimlilik artırılır.

Bu reaksiyonlar genellikle izomerizasyon üniteleriyle entegre şekilde çalışır. Böylece hem p-ksilen verimi artırılır hem de sistemde ağır aromatik birikiminin önüne geçilir.

2.2.6 Alternatif ve gelişen üretim yaklaşımları

Güncel araştırmalar; biyokütle türevli aromatik üretimi, katalitik aromatzasyon ve düşük enerji tüketen yeni nesil ayırma teknolojileri üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Bu alternatifler henüz endüstriyel ölçekte ana akım haline gelmemiş olsa da sürdürülebilir petrokimya hedefleri açısından büyük umut vaat etmektedir. Bugün için üretim hala büyük oranda petrol bazlı katalitik reforming ve entegre proseslere dayanmaktadır; ancak daha seçici zeolit katalizör tasarımları bu alanı sürekli ileriye taşımaktadır.

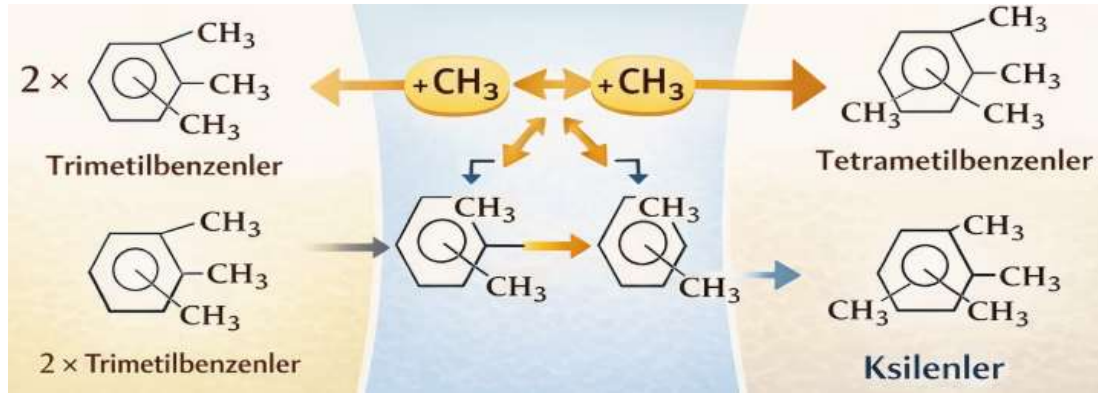
Özetle; ksilen üretimi sadece tek bir reaksiyondan ibaret değildir. Katalitik reforming, hassas ayırma ve izomerizasyon süreçlerinin birbirine entegre olması, hem verimlilik hem de ekonomik sürdürülebilirlik için şarttır. Özellikle p-ksilene odaklanan seçici ayırma adımları, modern petrokimya tesislerinin kalbini oluşturur. Bu süreçlerin tamamı, rafineri ve petrokimya arasındaki o güçlü entegrasyonun en somut ve başarılı örneklerinden biridir. Şekil 2.2 de özet olarak ksilen üretim şeması yer almaktadır.



Şekil 2.2 Ksilen üretimi

2.3 Disproporsiyon Reaksiyonu

Disproporsiyon reaksiyonu, alkil aromatik bileşiklerin iki molekülü arasında alkil gruplarının yeniden dağılımı ile karakterize edilen bir dönüşüm mekanizmasıdır. Bu reaksiyon sonucunda, başlangıç maddesinden farklı aromatik ürünler oluşur. Örneğin, toluenin disproporsiyon reaksiyonu benzen ve daha yüksek alkil süstitüe aromatiklerin, özellikle ksilen izomerlerinin, meydana gelmesiyle sonuçlanır. Şekil 2.3'te 1,2,4-trimetilbenzenin (TMB) disproporsiyon reaksiyonuna ait şematik gösterim görülmektedir.



Şekil 2.3 TMB disproporsiyon reaksiyonu

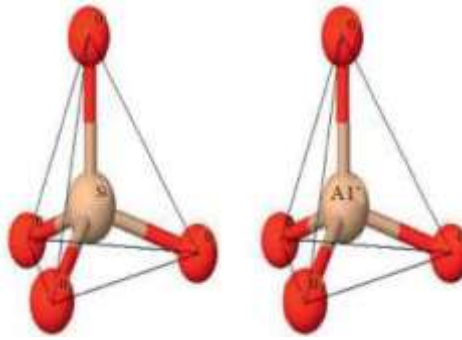
2.4 Zeolitler

Mikro gözenekli kristal yapılı alüminosilikate bileşikler olarak tanımlanan zeolitler; temelini silisyum (Si), alüminyum (Al) ve oksijen (O) atomlarının oluşturduğu üç boyutlu, karmaşık bir kafes yapısına sahiptir. Bu yapısal iskeletin sahip olduğu gözenek boşluklarında, su molekülleri ile birlikte sodyum (Na) ve potasyum (K) gibi alkali ya da kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), stronsiyum (Sr) ve baryum (Ba) gibi toprak alkali metal katyonları konumlanmaktadır. Zeolit mimarisinin temel yapı taşı, merkezde yer alan silis veya alüminyum atomlarının ortak oksijen köprüleri aracılığıyla kenetlenerek oluşturduğu tetrahedral (TO₄) birimlerdir.

Zeolitlerin sahip olduğu bu karakteristik kimyasal bileşim ve yapısal özellikler, ampirik olarak şu formül ile ifade edilmektedir:

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O.$$

Formülde yer alan parametrelerden M; yapıdaki elektriksel yük dengesini sağlayan alkali ve toprak alkali metal katyonlarını (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} vb.) temsil ederken, n bu katyonların sahip olduğu değerklik derecesini, w kristal kafes içindeki birim hücrede bulunan su molekülü miktarını, x/y ise yapısal kararlılık ile asitlik karakterinin belirlenmesinde kritik rol oynayan Al/Si oranını ifade etmektedir (Güleç 2015, Niftaliyeva 2015). Şekil 2.4'te zeolitlerin dörtyüzlü yapısı görölmektedir.



Şekil 2.4 Zeolit yapısının temelini oluşturan $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedral birimleri (Derbe vd., 2021)

2.4.1 Zeolitlerin tarihi

Zeolitlerin hikayesi 1756 yılında, İsveçli mineralog Baron Cronstedt'in silikat minerallerini ısıtırken alışılmadık bir durumu fark etmesiyle başladı. Isınan taşın adeta kaynıyor gibi görünmesi, bu yeni keşfe Yunanca "kaynayan taş" anlamına gelen "zeolit" (zein: kaynama, litos: taş) isminin verilmesine yol açtı (Salih, 2017). Kayıtlara geçen bu ilk doğal zeolit aslında stilbit mineraliydi (Kovo, 2011).

Bu keşfin ardından mineralog Tobern Olof Bergman, geliştirdiği ıslak kantitatif analiz teknikleriyle örnekler üzerinde çalışırken, kısa bir süre sonra Anton von Swab da bilinen

türlere yenilerini ekledi. O günlerden bugüne zeolitler, dünyanın dört bir yanında bulunan ve en bol rastlanan mineral gruplarından biri haline gelmiştir.

Teknik olarak zeolitler, grup I ve grup II elementlerinin hidratlanmış, mikro gözenekli alüminosilikatları olarak tanımlanır. Temelde suyun gözenekli katı malzemelerle reaksiyona girmesi sonucu ortaya çıkarlar; bu yüzden farklı jeolojik ortamlarda ve çeşitli yaşlardaki kayaç türlerinde onlara rastlamak mümkündür. Doğal bir zeolitin fiziksel veya kimyasal karakterini belirleyen ana unsur ise, oluştuğu kayaç minerallerinin doğasıdır (Salih, 2017; Kovo, 2011).

Laboratuvar ortamındaki ilk sentez çalışmaları ise Barrer ve Breck'in çabalarıyla hayat buldu. 1974-1982 yılları arasında kapalı cam tüplerde potasyum silikat ve sodyum alüminat kullanarak hidrotermal yolla levinit üretilmesi, zeolitik materyallerin sentetik yolculuğunu başlatan önemli bir adım oldu.

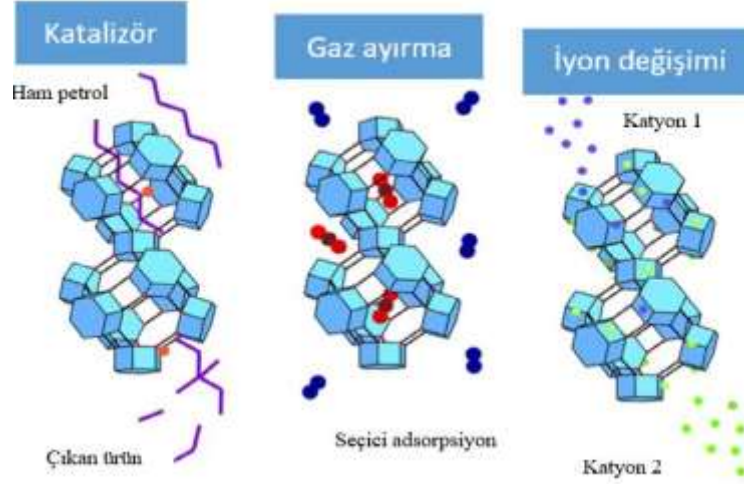
Dünya genelindeki tüketim verilerine baktığımızda, zeolitin kullanım alanının ne kadar genişlediğini görebiliyoruz. 1988'de 3.98 milyon ton olan küresel tüketim, 2016 yılına gelindiğinde yıllık 3 milyon tonluk istikrarlı bir üretim seviyesine ulaşmıştır. 2018 yılı verilerine göre Çin, yıllık yaklaşık 300.000 tonluk üretimiyle dünya pazarının üçte birine hakim olarak liderliğini sürdürmektedir. Türkiye ise bu küresel sıralamada %6'lık payı ile 4. sırada yer alarak önemli bir üretici konumundadır (Woodford, 2020).

Bugün itibarıyla Uluslararası Zeolit Birliği (IZA) tarafından tescillenmiş toplam 239 farklı zeolit türü bulunmaktadır (Liu ve ark., 2018; Salih, 2017).

2.4.2 Zeolitlerin kullanım alanları

Endüstriyel perspektiften baktığımızda zeolitler; iyon değişimi, gaz ayırma ve katalizör olmak üzere üç temel başlık altında toplanır. Bu minerallerin en dikkat çekici yanı, gözeneklerindeki katyonların yapıya gevşekçe bağlı olmasıdır. Bu sayede sulu

ortamlarda, yapıdaki katyonlar dışarıdaki iyonlarla kolayca yer değiştirebilir; su yumuşatma cihazlarının çalışma prensibi tam olarak bu esnekliğe dayanır.



Şekil 2.5 Zeolitlerin temel kullanım alanları (Speybroeck ve ark., 2015)

Bunun yanı sıra zeolitlerin "moleküler elek" görevi gören gözenekli yapısı, belirli büyüklükteki molekülleri seçip diğerlerini dışarıda bırakarak gaz ayrıştırma büyük kolaylık sağlar. Kimya endüstrisinde ise özellikle kraking (parçalama), izomerizasyon ve hidrokarbon sentezi gibi kritik reaksiyonlarda katalizör olarak vazgeçilmez bir rol oynarlar. Reaksiyonların bu dar gözenekler içinde gerçekleşmesi, elde edilecek ürün üzerinde çok daha hassas bir kontrol imkânı sunar (Anonymous, 2020-3).

2.4.2.1 İyon değişimi ve mekanizması

Zeolitler, çevreleriyle etkileşime girip bünyelerindeki iyonları takas edebildikleri için ticari açıdan devasa bir değere sahiptir (Salih, 2017). Bu süreçte katı fazdaki zeolit, çözelti içindeki yabancı iyonları kendine çekerken kendi katyonunu serbest bırakır (Kovo, 2011; Rashed ve Palanisamy, 2018). Genellikle yüksek sıcaklık (90°C civarı) ve karıştırma altında gerçekleştirilen bu işlem oldukça etkili olsa da bazı fiziksel sınırları vardır. Örneğin, bazen bir katyon etrafındaki su bulutu (hidrat) ile birlikte gözeneklere sığamayacak kadar büyük olabilir ya da katyon tuzu suda çözünmediği için işlem sekteye uğrayabilir (Weitkamp, 2000).

Bu özellik sadece deterjanlarda veya su yumuşatmada kullanılmaz; aynı zamanda nükleer atıkların temizlenmesi gibi hayati alanlarda da devreye girer. Öyle ki, Çernobil ve Three-Mile Adası'ndaki nükleer kazaların ardından kontamine sulardaki radyoaktif iyonların temizlenmesi, zeolitlerin bu eşsiz yeteneği sayesinde mümkün olmuştur (Speybroeck ve ark., 2015).

2.4.2.2 Adsorpsiyon ve moleküler eleme

Adsorpsiyon ve iyon değişimi sıklıkla birbirine karıştırılsa da aslında farklı dinamiklere sahiptirler. Adsorpsiyon, bir gaz veya sıvının moleküllerinin zeolit yüzeyine "yapışması" olayıdır. Yüzeye tutunan bu moleküllere adsorbat, tutucu yüzeye ise adsorban denir. Eğer sıcaklık veya basınç değiştirilirse bu moleküller yüzeyden ayrılabilir (desorpsiyon), bu da zeolitın defalarca yeniden kullanılabilmesine olanak tanır (Kovo, 2011).

Bu süreç iki şekilde gerçekleşir:

- Fiziksel Adsorpsiyon: Zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir, hızlı ve geri dönüşümlüdür.
- Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Daha güçlü bağlar kurulur, genellikle yavaştır ve yüzeyin kimyasını kalıcı olarak değiştirebilir (Salih, 2017).

Zeolit 4A gibi türler, gaz kurutma kolonlarında suyu ağırlıklarının %25'inden fazla oranda hapsedebilen müthiş kurutuculardır. Ayrıca petrol sanayisinde düz zincirli parafinlerin ayrıştırılması ve azot/kükürt giderimi gibi hassas işlemlerde doğrudan "eleme" kapasiteleriyle kullanılırlar.

2.4.2.3 Katalizör olarak kullanımı

Zeolitler, petrolün işlenmesinden petrokimya ürünlerinin sentezine kadar devasa bir endüstriyel ağın kalbinde yer alır. Onları özel kılan, "şekil-seçici" yapılarıdır; yani kanal ve kafes yapıları ayarlanarak reaksiyon sadece istenen ürünün oluşacağı yöne kanalize edilebilir (Speybroeck ve ark., 2015).

Yapıdaki asit merkezleri (Brønsted ve Lewis), katalitik aktivitenin anahtarıdır. Örneğin, ham petrolün ağır kısımlarını benzine dönüştüren "katalitik parçalama" işleminde Y zeoliti aktif rol oynar. Eğer bir zeolitteki Na^+ iyonları H^+ ile değiştirilirse, malzeme adeta dev bir "poli asit" gibi davranmaya başlar (Rashed ve Palanisamy, 2018).

2.4.3 Zeolit türleri

Genel olarak zeolitler yapay (sentetik) ve doğal olmak üzere iki farklı gruba ayrılır. Bu iki grubun özellikleri bakımından karşılaştırılması çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Doğal ve yapay zeolitlerin karşılaştırılması

Özellik	Doğal Zeolitler	Sentetik Zeolitler
Elde Edilebilirlik	8-9 çeşitle sınırlıdır	Birçok farklı çeşit elde edilebilir
Saflık	Genellikle saf değildir	Yüksek saflıkta imal edilirler
Gözenek Boyutu	Sınırlı bir aralıktadır	3 Å’den 8 Å’a kadar ayarlanabilir
Gözenek Hacmi	Kısıtlıdır	Toplam hacmin %50’sine kadar çıkabilir
Katalitik Aktivite	Oldukça kısıtlıdır	Çok geniş bir uygulama alanına sahiptir

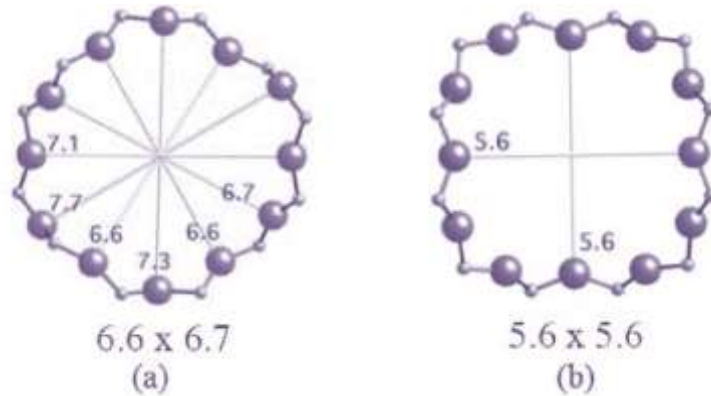
Bu tez çalışmasında, 1,2,4-TMB’nin disproporsiyon reaksiyonlarını incelemek amacıyla ana katalizör yapısı olarak Beta (BEA) zeoliti tercih edilmiştir. Beta zeolitinin seçilmesinde; IUPAC kodu BEA olan bu yapının 12 üyeli oksijen halkalarından oluşan üç boyutlu geniş gözenek sistemi etkili olmuştur. Özellikle 1,2,4-TMB gibi hacimli moleküllerin gözenek içerisindeki hareketini kolaylaştırması ve yüksek termal kararlılık sunması nedeniyle bu zeolitin kullanımı uygun görülmüştür.

Sentetik zeolit ailesinin önemli üyelerinden biri olan Beta zeolit, yüksek silika içeriğine sahip alüminosilikat kristallerinden meydana gelir. Bu özel yapının laboratuvar

ortamındaki ilk yolculuğu, 1967 yılında Wadlinger ve çalışma arkadaşları tarafından hidrotermal sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

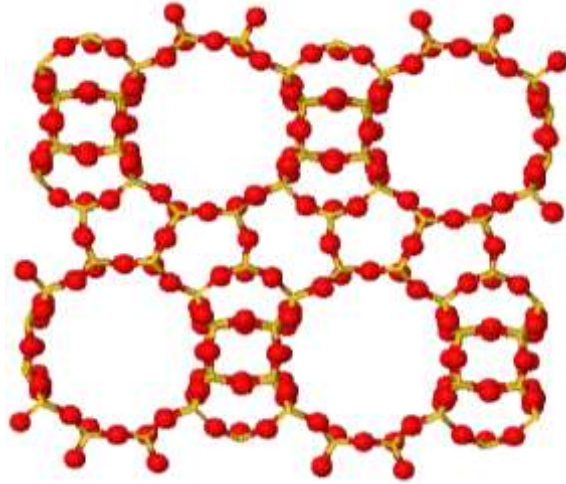
Beta zeoliti diğerlerinden ayıran en temel fark, iki ayrı kristal yapının birbiri içine geçmesiyle oluşan oldukça karmaşık ve düzensiz bir istiflenme biçimine sahip olmasıdır. Yapıdaki bu kendine has düzensizlik, zeolit karakterizasyon çalışmalarını yıllarca çıkmaza sokmuş; gerçek yapısının tam olarak aydınlatılmasını 1988 yılına kadar geciktirmiştir.

Nihayet 1988 yılında Newsam ve ekibi; yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu, elektron kırınımı, bilgisayar destekli modelleme ve toz XRD (X-Işını Kırınımı) gibi ileri teknikleri bir arada kullanarak bu gizemi çözmeyi başarmışlardır. Yapılan bu kapsamlı çalışmalar sonucunda, tetragonal bir forma sahip olan Beta zeolit iskelet yapısının, iki farklı 12 üyeli halkadan oluştuğu kesin olarak kanıtlanmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Beta zeolit iskeletinin farklı iki yapısı (Baerlocher vd. 2007)

Beta zeolit en ayırt edici özelliklerinden biri olan yüksek Si/Al oranı, malzemeye belirgin bir hidrofobik karakter kazandırır. Bu yapısal durum, sadece yüzey özelliklerini değiştirmekle kalmaz, aynı zamanda zeolit yüksek sıcaklık altındaki termal kararlılığını da ciddi oranda artırır. Tam da bu avantajları nedeniyle Beta zeolitler, hem seçici ayırma işlemlerinde hem de zorlu katalitik uygulamalarda endüstrinin vazgeçilmezleri arasında yer almaktadır (Tamer, 2006). Malzemenin bu performansını destekleyen gözenek yapısına dair detaylar ise Şekil 2.7 üzerinde incelenebilir.



Şekil 2.7 Beta zeolitinin gözenek yapısı (Baerlocher vd. 2007)

2.5 Kaynak Araştırması

Ksilenler petrokimya sanayinde ticari değeri yüksek bir ara maddedir. Bunlarda p-ksilen önemi ticari olarak tereftalik asit üretimi ve bundan da polietilen tereftalat (PET) üretiminde kullanımından kaynaklanmaktadır. O-ksilen ise boya sanayi için önemli olan ftalik anhidrit üretiminde kullanılmaktadır.

M-ksilen nispeten daha önemsiz olsa da bu da polimetilstiren üretiminde kullanılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı ksilenlerin ekonomik olarak üretimi yoğun olarak araştırılmaktadır. Disproporsiyon ile ksilenlerin üretiminde Y, Beta, mordenite ve Nu-87 gibi zeolitler denenmiştir (Sh Cha 2015). Zeolit katalizör kullanılmasının sebebi geniş yüzey alanı, iyon değiştirme özellikleri, asit bölgelerinin tipi ve gücü sıralanabilir. Ayrıca, zeolitlere metal eklemenin dönüşümü desteklediği için Mo, Ni, W, Pt, Re, Pd ve diğer aktif metallerin dahil edilmesinin etkisi farklı çalışmalarda gösterilmiştir (Ali vd. 2021).

Seung Hyeok Cha vd. 2015 yılında yaptıkları çalışmada, 1,2,4-trimetilbenzen (TMB) disproporsiyonunun, p-ksilen üretimi için potansiyel teknolojilerden biri olmasına rağmen reaksiyon ara ürünleri henüz deneysel olarak gözlemlenmemiş veya tanımlanmamış olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Burada sadece pentametillenmiş difenilmetan (5mDPM) türevlerinin değil aynı zamanda heksametillenmiş difenilmetan

(6mDPM) türevlerinin de büyük gözenekli zeolitler üzerinde 1,2,4-TMB disproporsiyon anahtar reaksiyon ara ürünleri olarak hizmet ettiğine dair kanıt sunmuşlar. Cha vd. çalışma sonucunda elde edilen GC-MS sonuçlarına dayanarak büyük gözenekli zeolitler üzerinde tetrametilbenzenler (TeMB'ler) ve ksilenlerin oluşumu için yeni bir bimoleküler difenilmetan aracılı reaksiyon yolu önermişlerdir.

Matsuda vd. 1984 yılında yaptıkları çalışmada, 1,2,4-trimetilbenzenin disproporsiyonunu, katalizör olarak alüminyum klorohidroksil kompleksi (Al-mont) ile arakatkıllanan montmorillonit kullanılarak 200°C'deki bir akış sisteminde araştırmışlar. Al-mont katalizörü, 1,2,4,5 tetrametilbenzen (duren) ve ksilen verecek şekilde disproporsiyon konusunda seçicidir. O-Ksilen, termodinamik dengeden beklenenden çok daha fazla miktarda üretilmiştir. Katalitik aktivite, kok birikmesi nedeniyle akışta geçen zamanla azalmıştır. Bununla birlikte, katalizörün deaktivasyonu, muhtemelen hidrojen sızıntısının bir sonucu olarak, katalizör üzerinde az miktarda Pd'nin desteklenmesi ve taşıyıcı gaz olarak H₂'nin kullanılmasıyla önlenmiştir.

Jong vd. zeolit NU-87'nin katalitik özelliklerini 1,2,4-trimetilbenzenin disproporsiyonuna göre araştırmışlar ve sonuçları 12 üyeli halka kanal sistemine sahip H-beta ve H-mordenit üzerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırmışlar. 1,2,4-trimetilbenzenin dönüşümünde, ksilen ve tetrametilbenzene disproporsiyonun, tüm zeolitler üzerinde 1,2,3- ve 1,3,5-izomerlere izomerizasyona tercih edildiği, ancak bu, kendine özgü gözenek yapısından dolayı bu eğilim HNU-87'ye göre çok daha belirgin olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Disproporsiyon reaksiyonu HNU-8a'nın mikro gözenekleri içinde ilerlediği bulunurken, izomerizasyonun esas olarak dış yüzeyde meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Çalışma sonucunda disproporsiyona karşı yüksek seçicilik, HNU-87'ye göre daha fazla ksilen ve tetraametilbenzen verdiği sonucuna ulaşılmıştır.

An Nan Ko vd. 1994 yılında, 1,2,4-trimetilbenzenin (1,2,4-TMB) HY zeolit üzerinden dönüşümünü, sabit yataklı, integral akışlı bir reaktör kullanılarak atmosferik basınçta ve 200–300 °C'de incelemişlerdir. Birincil reaksiyon izomerizasyonu ve disproporsiyon içeriyordu; ilki aynı anda 1,2,3- ve 1,3,5-TMB'nin oluşumuna yol açarken ikincisi, ksilen ve tetrametilbenzenin tüm izomerleri üretilmiştir. Çalışma sonucunda izomerizasyona

ilişkin başlangıçtaki disproporsiyon oranının, 200 °C'de 12,6'dan 300 °C'de 5,47'ye düştüğü gözlemlenmiştir.

Sulikowski vd. 2003 yılında yaptıkları çalışmada, bir dizi hibrit heteropoli asit (HPA)/zeolit katalizörü, 12-tungstofosforik asidin (H₃PW₁₂O₄₀) faujasitik bir matris üzerinde desteklenmesiyle hazırlamışlardır. Dealüminize edilmiş bir zeolit Y'nin yapısının çok güçlü bir katı asitle temas ettiğinde korunduğunu göstermişlerdir. Hibrit katalizörlerin katalitik özellikleri iki gaz fazı reaksiyonunda incelenmiştir: tolüenin disproporsiyonu ve tolüen ile 1,2,4-trimetilbenzenin (1,2,4-TMB) transalkilasyonu. Hibrit katalizörlerin tümü, her iki işlemde de arttırılmış katalitik aktivite sergiler. Zaten küçük miktarlardaki heteropoli asit, incelenen her iki reaksiyonda da aktivite üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çalışma sonucunda p-ksilen/o-ksilen oranı olarak ifade edilen belirgin bir şekil seçiciliğinin, hem tolüenin disproporsiyonu hem de bunun düşük sıcaklıklarda 1,2,4-TMB ile transalkilasyonunda belirgin olduğu; ksilen izomerlerinin denge dağılımının ise daha yüksek sıcaklıklarda tipik olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Ikai Wang vd. 2005 yılında yaptıkları çalışmada, zeolit Beta'nın, tolüen ve trimetilbenzen ile disproporsiyonu ve tolüen-trimetilbenzen transalkilasyonu dahil olmak üzere ksilen üretim reaksiyonlarında kataliz potansiyeline sahip olduğunu göstermişlerdir. Trimetilbenzen disproporsiyonunda, tolüenin hammaddelere harmanlanması, tetrametilbenzenin üretim seçiciliğini ksilene kaydırabilirken, tolüen disproporsiyonunda, trimetilbenzenin hammaddelere karıştırılması yalnızca reaksiyon sıcaklıklarını düşürmekle kalmaz, aynı zamanda ksilen verimini de artırabilir. Reaksiyon seçiciliğinin değişimi hem termodinamik hem de kinetik açısından tartışılmaktadır. Wang vd. tarafından ksilen üretim verimliliğinin arttırılmasını rasyonelleştirmek için bir metil grubu transfer modeli önerilmiştir.

Chand vd. 2001 yılında, çeşitli katalizörlerin, yani amorf SiO₂/Al₂O₃, X- ve Y-zeolitler, mordenit, faujasit, HZSM-5'in değiştirilmemiş, değiştirilmiş ve iyon değişimindeki aktivitesini ve seçiciliğini (p-ksilen üretimine doğru) gözden geçirmişlerdir. Bu çalışmada katalizör hazırlama yönteminin, yüzey asitliğinin, şekil seçiciliğinin ve zeolitlerin kristal boyutunun yanı sıra sıcaklık, basınç ve taşıyıcı gazın p-ksilenin aktivitesi ve seçiciliği

üzerindeki etkilerini ve aynı zamanda perovskit bazlı oksitlerin potansiyel katalizör olarak performansını da araştırmışlardır.

Bhavani vd. 2005 yılında yaptıkları çalışmada, farklı Ni içeriklerine sahip Ni-Pt/H-Y zeolit katalizörleri hazırlayarak 250-400 °C sıcaklık aralığında toluen ve 1,2,4 trimetilbenzenin disproporsiyonuna uygulamışlardır. Çizgi genişletme XRD analizi, artan Ni ilavesinin zeolitlerin kristalliliğini azalttığını göstermektedir. NH₃-TPD ve piridin adsorbe edilmiş FT-IR spektroskopisi ile yapılan asitlik ölçümleri, artan nikel yüklemesi nedeniyle asit bölgelerinin artan işgalini göstermektedir. Ni-Pt/H-Y zeolit ve Pt/H-Y katalizörlerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında ağırlıkça %0,3'e kadar Ni ilavesinin toluen ve 1,2,4 trimetilbenzenin dönüşümünü, disproporsiyon seçiciliğini göstermiştir. Bu çalışma sonucunda, Ni'nin daha fazla eklenmesi, dönüşüm ve disproporsiyon seçiciliğinde bir azalmaya ve azalmış Ni türlerinin varlığına ve oluşan büyük boyutlu bimetalik parçacıklar tarafından gözenek tıkanmasına bağlı olabilecek Dealkile edilmiş ürünlerin artmasına neden olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Kinga vd. 2018 yılında yaptıkları çalışmada, mikro gözenekli zeolitlerin ZSM-5'in farklı asitliği açısından ksilen izomerizasyon sürecine ve ardından 2D COS analizine ilişkin bir fikir sunmuşlardır. İzomerleştirme reaksiyonu, Si/Al'in 12 ve 32'ye eşit zeolitleri ZSM-5 üzerinde etkili bir şekilde ilerlemiştir. Bunların arasında, Al-fakir zeolit (Si/Al = 32), p-ksilene en yüksek dönüşümü ve seçiciliği sunduğu bulunmuş. Brønsted asitliğinin daha da azaltılması disproporsiyon yolunu kolaylaştırmıştır (Si/Al zeolitleri = 48 ve 750). Sonuç olarak Kinga vd. tarafından, zeolit hem mikro gözenekli karakterinin hem de optimize edilmiş asitliğinin, en çok arzu edilen ürüne, yani p-ksilene yönelik yüksek seçicilik için çok önemli olduğu bulunmuştur.

Quian Shi vd. 2018 yılında, C₈ aromatikleri ve toluen arasındaki disproporsiyon ve transalkilasyona ilişkin deneysel ve parametrik bir davranış çalışmasını, SiO₂/Al₂O₃ oranı 35 (BEA35) olan tek fonksiyonlu Beta zeolit üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Deneyler sıvı fazda şu koşullar altında gerçekleştirilmiş: 453, 473 ve 493 K ve 2,1 MPa. Etilbenzen disproporsiyonu ve etilbenzen-toluen transalkilasyonu ana yan reaksiyonlar olarak belirlenmiş. Her iki reaksiyonun da, çalışılan koşullar altında adsorpsiyon bölgeleri

için herhangi bir rekabet belirtisi olmadan ikinci dereceden olduğu doğrulanmıştır. Ek olarak, etil-benzen disproporsiyonu ve etilbenzen-tolüen transalkilasyonu, bir deetilasyon-etilasyon mekanizması yoluyla gerçekleşir; aktivasyon enerjileri sırasıyla 66 ve 57 kJ/mol'dür. Ayrıca paralel reaksiyonların varlığı ve besleme konsantrasyonu p-dietilbenzen seçiciliği üzerinde hiçbir etki göstermemiştir.

Mohammed vd. 2020 yılında yaptıkları, ZSM-5 zeolit üzerinde toluen disproporsiyonu yoluyla p-ksilen seçiciliğini arttırmayı amaçlayan bu çalışmada kristal boyutunun etkisini araştırmışlar. Çalışmada, ZSM-5'in farklı fizikokimyasal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD), piridin adsorpsiyonu, Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR), N₂ adsorpsiyonu ile BET yüzey alanı, endüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP) ve tarama dahil olmak üzere çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak araştırılmış. Her bir katalizör, sabit yataklı bir reaktörde 475 °C sıcaklıkta, boşluk hızı (WHSV) 3-83 h⁻¹ ve iki farklı basınçta (1 ve 10 bar) test edilmiştir. Kristal boyutları 5, 50 ve 100 µm olan ZSM-5 zeolitler sentezlenmiş ve ticari olarak elde edilen 0,5 µm kristal boyutuna sahip ZSM-5 ile karşılaştırılmıştır. Kristal boyutunun arttırılmasının bir sonucu olarak p-ksilen seçiciliği geliştirilmiştir. Bu, diğer ksilen izomerleri üzerinde daha fazla difüzyon kısıtlaması getiren büyük kristallerin daha uzun difüzyon yolu uzunluklarına atfedilmiştir. En büyük kristal boyutu 100 µm olan ZSM-5 zeolit, en yüksek WHSV 83 h⁻¹'de en yüksek p-ksilen seçiciliğine (%58) ulaşmıştır.

Ali vd. 2022 yılında, toluen disproporsiyon reaksiyonu, basınçlı hidrojen altında ve ZSM-5 üzerinde %3 Mo ve ZSM-5/Mordenite üzerinde %3 Mo olmak üzere üç farklı ZSM-5 bazlı katalizör üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının ve katalizör bileşiminin dönüşüm ve ürün dağılımı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Mo-emprenye edilmiş, mordenit içeren katalizörün (ZSM-5/Mordenit üzerinde %3 Mo), muhtemelen mordenitin geniş gözenekleri yoluyla kolayca erişilebilen ek metalik-aktif bölgelere bağlı olarak en aktif katalizör olduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak Ali vd. en aktif katalizörün en düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve termodinamik olarak sınırlı dönüşümlere yol açtığı sonucuna ulaşmışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, araştırma kapsamında kullanılan katalizör sistemlerinin hazırlık aşamaları, modifikasyon süreçleri ve performans analizlerine dair teknik detaylar kapsamlı bir şekilde sunulmuştur. Çalışmanın deneysel süreci; temel taşıyıcı olarak seçilen **Beta zeolit** yapısının hazırlanmasını, bu yapı üzerine **ıslak emdirme (wet impregnation)** yöntemi kullanılarak **bakır (Cu)**, **çinko (Zn)** ve **nikel (Ni)** metallerinin yüklenme basamaklarını ve sentezlenen bu metal yüklü katalizörlerin fizikokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla uygulanan **karakterizasyon yöntemlerini** içermektedir. Ayrıca, hazırlanan katalizörlerin 1,2,4-trimetilbenzen (1,2,4-TMB) disproporsiyon reaksiyonundaki etkinliklerinin ölçüldüğü **sabit yataklı reaktör sistemi**, deney düzeneğinin operasyonel parametreleri ve reaksiyon sonucu elde edilen **sıvı ürünlerin kromatografik analiz yöntemleri** bu başlık altında ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan materyaller ve kimyasallar

Araştırmanın temel katalitik gövdesini oluşturan **Beta zeolit**, yüksek saflıkta ve toz formunda **Zeolyst** firmasından tedarik edilmiştir. Katalizör modifikasyonunda kullanılan aktif metal kaynakları olan **Bakır (Cu)**, **Çinko (Zn)** ve **Nikel (Ni)** öncül bileşikler ile reaksiyonun ana besleme maddesi olan **1,2,4-Trimetilbenzen (1,2,4-TMB)** yüksek saflık derecelerinde **Sigma-Aldrich** ve **Merck** firmalarından temin edilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan temel bileşenlerin moleküler ağırlık, kaynama noktası ve saflık derecesi gibi fizikokimyasal karakteristikleri Çizelge 3.1’de detaylandırılmıştır.

Çizelge 3.1 TMB özellikleri

Madde Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
1,2,4-Trimetilbenzen	C ₉ H ₁₂	120,19	-43,78	169	0,876

Deneylerde kullanılan zeolit katalizörün fiziksel özellikleri çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Beta zeoliti özellikleri

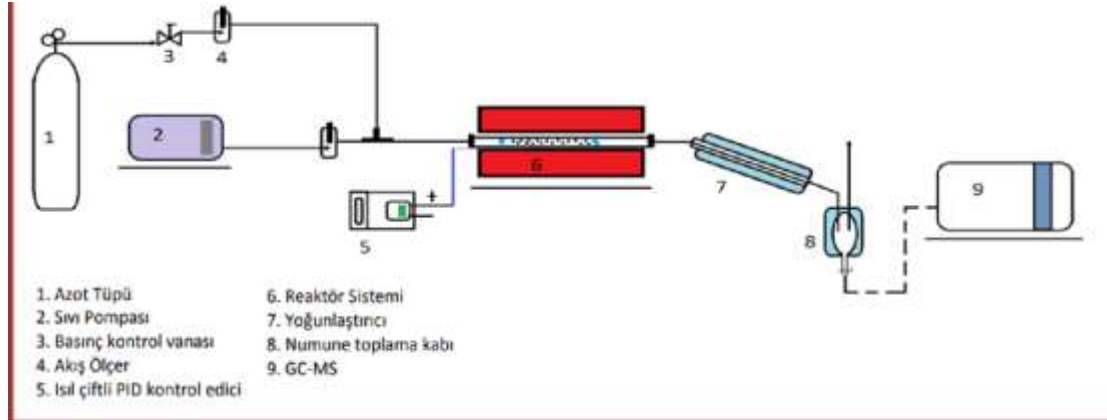
Zeolitler	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Oranı	Yüzey Alanı (m ² /g)	İyon Durumu	Sınıflandırma
Beta	38	710	Amonyum	Sentetik

3.2 Deney Düzeneği

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



Şekil 3.1 Deney düzeneği



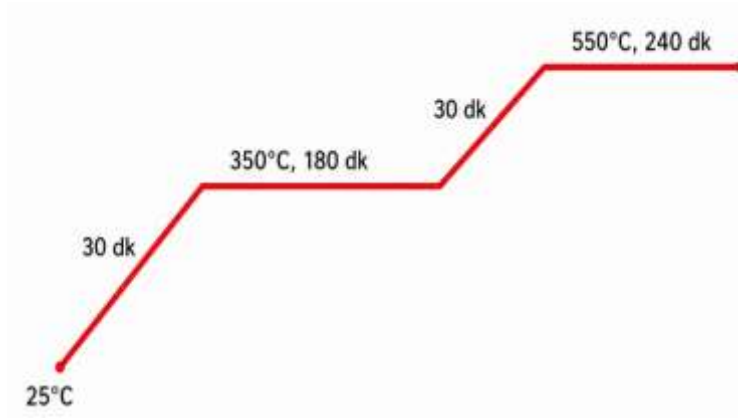
Şekil 3.2 Deney sistemi akış şeması

3.3 Yöntem

Deneyisel yöntemde sırasıyla katalizör hazırlama, pelletleme, katalizörlere metal yükleme, katalizör testi ve karakterizasyonu, ürün analizi ve kok tayini işlemleri yapılmıştır.

3.3.1 Katalizör hazırlama

Katalizör olarak kullanılan BEA katalizörü deney sisteminde kullanılmak amacıyla pellet haline getirilmiştir. Öncelikle bir miktar BEA tartılmış, bu miktarın 5:1 oranında bağlayıcı olarak γ -Al₂O₃ tartılmış ve eklenmiştir. BU karışımın üzerine kıvamı hamur gibi olacak şekilde az miktarda saf su eklenerek bir şırınga yardımı ile saat camı üzerine sıkılmış ve kurutularak pelletlenmiştir. Hazırlanan BEA katalizörü bir gün boyunca açık havada bekletilmiş, daha sonra etüvde 120 de 4 saat boyunca kurutularak şekil 3.2 de verilen kalsinasyon programına tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonucunda BEA katalizörü deneyisel çalışmalarda kullanıma hazır hale gelmiştir. Kalsinasyon işleminde kullanılan fırın şekil 3.3 de verilmiştir.



Şekil 3.3 Katalizöre uygulanan kalsinasyon programı

Kalsinasyon programı belirlenirken metal nitrat öncüllerinin termal bozunma sıcaklığı ile NH_4 -BEA zeolitinin protonik H-BEA formuna dönüşüm sıcaklığı birlikte değerlendirilmiştir. 350 °C'deki 3 saatlik bekleme süresi metal nitrat öncüllerinin kontrollü ayrışmasını sağlarken, 550 °C'deki bekleme süresi ise NH_4 -BEA'nın H-BEA formuna dönüşümünü ve metal oksit oluşumunun tamamlanmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.4 Kalsinasyon fırını

3.3.2 Zeolitlere metal yükleme işlemi

Beta zeolitine %3 oranında Zn, Ni ve Cu metalleri ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Ni yükleme işleme için, pelletlenen beta katalizöründen 8.34 g tartılmış bu miktarın %10 u kadar 1.24 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu 4.2 ml saf suda berrak görünüme gelene kadar zdrlmştir. Katalizörler bu çözelti üzerine eklenmiş ve 20 saat boyunca bırakılarak emdirme yapılmıştır. 20 saat sonunda 4 saat süreyle 120°C sıcaklıkta etüvde kurutularak ardından zeolitlerin pelletlenmesi işleminde uygulanan koşullarda kalsinasyon yapılmıştır. Zn ve Cu metallerinin yüklenmesi için de aynı adımlar uygulanmıştır.



şekil 3.5 Ni yüklenmiş BEA katalizörü

3.3.3 Deneyin yapılış aşamaları

Deney sistemi başlatılmadan önce, reaktörün orta bölümüne 2 cm³ hacminde hazırlanan beta katalizörü yerleştirilmiştir. Deneylerin ilk aşaması, sistemde 1 saat boyunca N₂ gazı akışı altında 500 °C’de aktivasyon yapılmasıdır. Aktivasyon işlemi tamamlandığında reaktör sıcaklığı, çalışılacak sıcaklık değerine ayarlanmıştır.

Reaksiyon sırasında, besleme maddesi olan 1,2,4-Trimetilbenzen (1,2,4-TMB), sıvı kromatografi pompası yardımıyla reaktöre gönderilmiştir. Deneyler; 350 °C, 400 °C ve 450 °C olmak üzere  farklı sıcaklık değerinde ve katalizör üzerindeki temas süresini

değiştirmek amacıyla 0,033 ml/dk, 0,067 ml/dk ve 0,1 ml/dk besleme hızlarında (WHSV değişimine bağlı olarak) yürütülmüştür.

Sistemden çıkan yüksek sıcaklıktaki ürün akımı, termal çok etkisiyle hızlıca yoğunlaştırılması için -10 °C’de sabit tutulan bir soğutma ünitesinden geirilm­iştir. Kararlı alışma koşullarına ulaşıldıktan sonra, ürün dağılımını izlemek amacıyla birer saatlik periyotlarla toplamda dört ayrı numune alınmıştır. Elde edilen bu sıvı ürünlerin kalitatif ve kantitatif analizleri, GC-MS (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi) cihazı kullanılarak detaylı bir şekilde raporlanmıştır.

3.3.4 Katalizör yapısal ve morfolojik analizi

Hazırlanan metal yüklü Beta zeolit katalizörlerin fizikokimyasal özelliklerini aydınlatmak amacıyla; BET, SEM, XRF ve FTIR analizlerinden yararlanılmıştır. Bu analizler sonucunda elde edilen veriler, çalışmanın "Bulgular ve Tartışma" bölümünde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Katalizörlerin tekstürel karakteristiklerini belirlemek için Micromeritics 3Flex cihazı ile azot adsorpsiyon–desorpsiyon ölçümleri gerekleştirilm­iştir. Bu veriler ışığında; numunelerin özgül yüzey alanları BET yöntemiyle, gözenek hacmi ve boyut dağılımları ise BJH yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Yapısal incelemeler kapsamında, katalizörlerin yüzey morfolojilerini ve kristal formlarını gözlemlemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır.

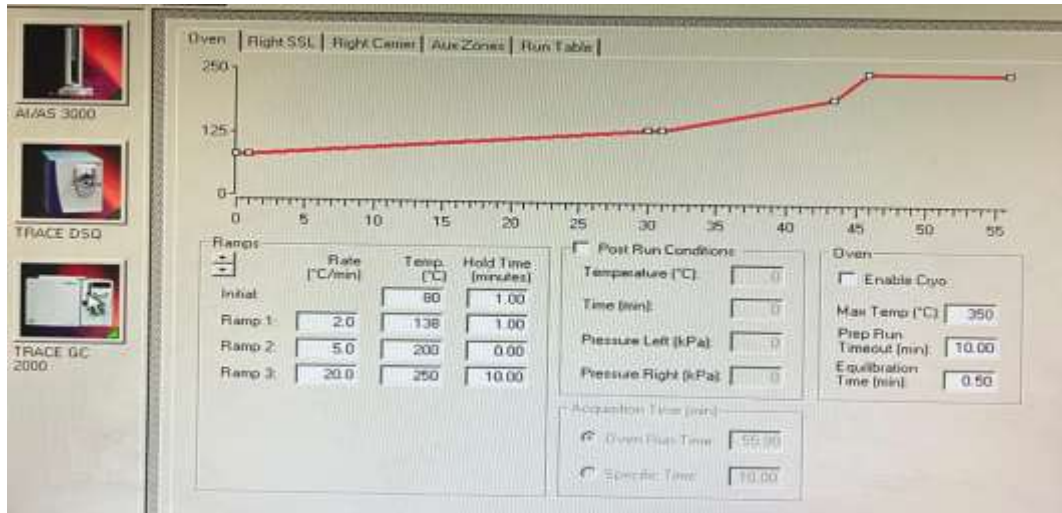
Son olarak, yüzey fonksiyonel grupları ile asidik özelliklerin tayini için FTIR analizlerine başvurulmuştur. Bu lmler, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği ATEK Laboratuvarı bünyesindeki Mattson 1000 (ATI Unicam, ABD) cihazı kullanılarak tamamlanmıştır.

3.3.5 Sıvı ürünlerin analizi

Sıvı ürünlerin analizi için, detayları Şekil 3.5’de paylaşılan ThermoFinnigan marka GC-MS cihazından yararlanılmıştır. MS dedektörün entegre edildiği bu sistemde ayırım işlemi; 60 metre uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında ve 0.25 µm film kalınlığına sahip Zebron (ZB-1MS) kapiler kolon ile gerçekleştirilmiştir. -60°C’den 370°C’ye kadar geniş bir çalışma aralığı sunan bu kolona dair uygulanan spesifik sıcaklık programı ise Şekil 3.6’da ayrıntılı olarak sunulmuştur.



Şekil 3.6 GC-MS cihazı



Şekil 3.7 GC-MS sıcaklık programı

3.3.6 Sonuçların değerlendirilme yöntemi

Deney sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin analizi GC-MS cihazında gerçekleştirildikten sonra alınan sonuçlara göre hesaplamalar yapılmıştır. 1 2 4 TMB'in disproporsiyon reaksiyonlarında kullanılan boşluk hızı hesabı, 1 2 4 TMB dönüşümü ve ksilen seçimliliği hesaplarının nasıl yapıldığı bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1 2 4 TMB Akış Hızı Hesabı: Çalışmada, besleme çözeltisi sisteme üç farklı akış hızında verilmiştir. Hesaplamalarda sabit parametre olarak alınan katalizör hacmi (V_k) 2 cm³'tür. Değerlerin belirlenmesinde Eşitlik 3.6'dan yararlanılmıştır.

Hesaplamalarda kullanılan WHSV ağırlıkça saatlik boşluk hızını, Q hacimsel akış hızını, V_k ise katalizör hacmini ifade etmektedir.

Eşitlik 3.6: $WHSV = Q / V_k$

WHSV1, WHSV2 ve WHSV3 değerleri sırasıyla 1 st⁻¹, 2 st⁻¹ ve 3 st⁻¹ olarak kabul edilerek akış hızları şu şekilde hesaplanmıştır:

- WHSV1 (1 st⁻¹) için: $Q_1 = 1 \text{ st}^{-1} \times 2 \text{ cm}^3 \times (1 \text{ st} / 60 \text{ dk}) = 0,033 \text{ ml/dk}$
- WHSV2 (2 st⁻¹) için: $Q_2 = 2 \text{ st}^{-1} \times 2 \text{ cm}^3 \times (1 \text{ st} / 60 \text{ dk}) = 0,067 \text{ ml/dk}$
- WHSV3 (3 st⁻¹) için: $Q_3 = 3 \text{ st}^{-1} \times 2 \text{ cm}^3 \times (1 \text{ st} / 60 \text{ dk}) = 0,1 \text{ ml/dk}$

% 1 2 4 TMB Dönüşümü: Katalitik testler sonucunda toplanan sıvı ürünler ile reaksiyon öncesindeki besleme çözeltisinin % 1,2,4-TMB (1,2,4-Trimetilbenzen) içerikleri, GC-MS analizleri yardımıyla saptanmıştır. Elde edilen bu verilerin Eşitlik 3.7'de yerine konulmasıyla, süreçteki % 1,2,4-TMB dönüşüm oranları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda kullanılan 1,2,4-TMB₀ değeri beslemedeki 1,2,4-trimetilbenzen kütlesini, 1,2,4-TMB₁ değeri ise reaksiyon sonrası elde edilen sıvı ürünündeki 1,2,4-trimetilbenzen kütlesini temsil etmektedir.

$$\% \text{ 1,2,4-TMB Dönüşümü} = [(M_{\text{1,2,4-TMB},0} - M_{\text{1,2,4-TMB},1}) / M_{\text{1,2,4-TMB},0}] \times 100 \quad (3.2)$$

% Verim ve Seçimlilik Hesabı: Ürün verimi, reaksiyon sonucunda oluşan hedef ürün miktarının, başlangıçta reaktöre beslenen reaktan miktarına oranının yüzde olarak ifadesidir. Bu çalışmada ksilen verimi mol bazında hesaplanmıştır.

Ksilen verimi (%) aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:

$$\%Y_{\text{Ksilen}} = (N_{\text{Ksilen}} / N_{\text{Besleme,başlangıç}}) \times 100 \quad (3.1)$$

Burada: N_{Ksilen} = Reaksiyon sonunda oluşan toplam ksilen mol sayısı (tüm izomerler)
 $N_{\text{Besleme,başlangıç}}$ = Reaktöre başlangıçta beslenen reaktanın mol sayısı

Seçimlilik, reaksiyona giren reaktanın ne kadarının hedef ürüne yönlendiğini gösteren bir performans göstergesidir. Bu çalışmada seçimlilik, ürün dağılımı dikkate alınarak ksilen oluşumu üzerinden değerlendirilmiştir.

Ksilen seçimliliği (%) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\%S_{\text{Ksilen}} = (N_{\text{Ksilen}} / (N_{\text{Ksilen}} + N_{\text{DiğerÜrünler}})) \times 100 \quad (3.2)$$

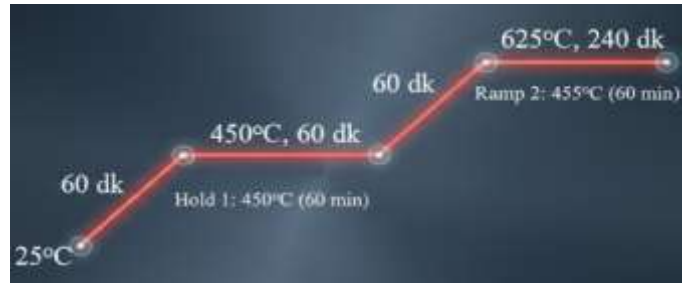
Burada: N_{Ksilen} = Ürünler içerisinde oluşan toplam ksilen mol sayısı $N_{\text{DiğerÜrünler}}$ = Ksilen dışındaki tüm ürünlerin toplam mol sayısı

3.3.7 Katalizör üzerindeki kok oluşumunun belirlenmesi

Deneyler sonucunda katalizör yüzeyinde oluşan kok miktarını tespit edebilmek için, kullanılmış katalizörden bir miktar tartılarak porselen bir krozeze alınmıştır. Kok yakma işlemine başlamadan önce, deneysel süreçte katalizör üzerinde biriktiği düşünülen nem besleme ve ürün kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla katalizör 2 saat boyunca 120 °C

sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. 2 saat sonunda katalizör desikatöre alınarak yarım saat boyunca soğutulmuş ve ardından ikinci tartım yapılmıştır.

Katalizörün kütlesinin değişmediği seviyeye yani sabit tartıma ulaştığından emin olana kadar 120 °C sıcaklıkta 2 saatlik kurutma ve soğutma işlemleri devam etmiştir. Katalizörün sabit tartıma ulaştığında sahip olduğu kütle m1 olarak belirlenmiştir. Sabit tartıma gelen numunelerin yüzeyindeki koku yakmak amacıyla Şekil 3.8’de gösterilen sıcaklık programı ile kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 Kok tayini sıcaklık programı

Kalsinasyon işlemi tamamlandıktan sonra katalizör, bir saat boyunca desikatörde bekletilerek oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş ve ardından tartımı gerçekleştirilmiştir. Koku yakıldıktan sonra katalizörün sabit tartıma ulaştığından emin olmak için; 120 °C sıcaklıkta 2 saatlik kurutma, desikatörde soğutma ve hassas tartım işlemlerine devam edilmiştir. Tartım değerleri sabitlendiğinde ulaşılan sonuç kütle m2 olarak kaydedilmiştir.

Katalizör üzerinde biriken yüzde kok miktarı, aşağıda verilen bağıntı yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Kok Miktarı} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100$$

m₁: Kurutma işlemi sonrasında belirlenen katalizör kütlesi (g),

m₂: Yakma ve son kurutma işlemleri sonucunda elde edilen katalizör kütlesi(g)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez kapsamında 1 2 4 Trimetilbenzenin disproporsiyon reaksiyonu metalsiz beta ve metal yüklü beta zeolit katalizörler varlığında reaksiyon sıcaklığı, farklı metal ve boşluk hızlarının reaksiyona etkisi üzerine çalışılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin fizikokimyasal nitelikleri ile 1,2,4-trimetilbenzen (1,2,4-TMB) dönüşümündeki performans verileri, bu bölümde analiz edilmiştir.

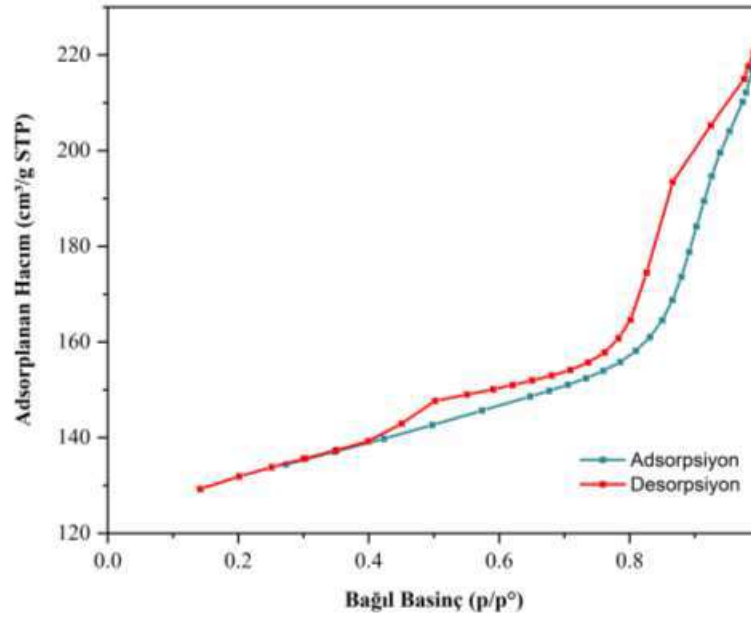
4.1 BET Analizi

Katalizörlerin spesifik yüzey alanlarını, gözenek hacimlerini ve ortalama gözenek çaplarını belirlemek amacıyla BET yüzey alanı ve gözenek yapısı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1 de %3 oranında Ni yüklenen BEA katalizörünün BET yüzey alanı görülmektedir. Şekil 4.1 ise BEA katalizörünün BET analizine aittir.

Çizelge 4.1 % 3 Ni-BEA BET yüzey alanı

Katalizör	BET yüzey alanı	Mikrogözenek alanı	Dış yüzey alanı	Mikrogözenek hacmi	Toplam BJH Gözenek hacmi
%3 Ni-BEA	454,7 m ² /g	358,1 m ² /g	96,6 m ² /g	0,1438 cm ³ /g	0,1447 cm ³ /g



Şekil 4.1 Beta zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği

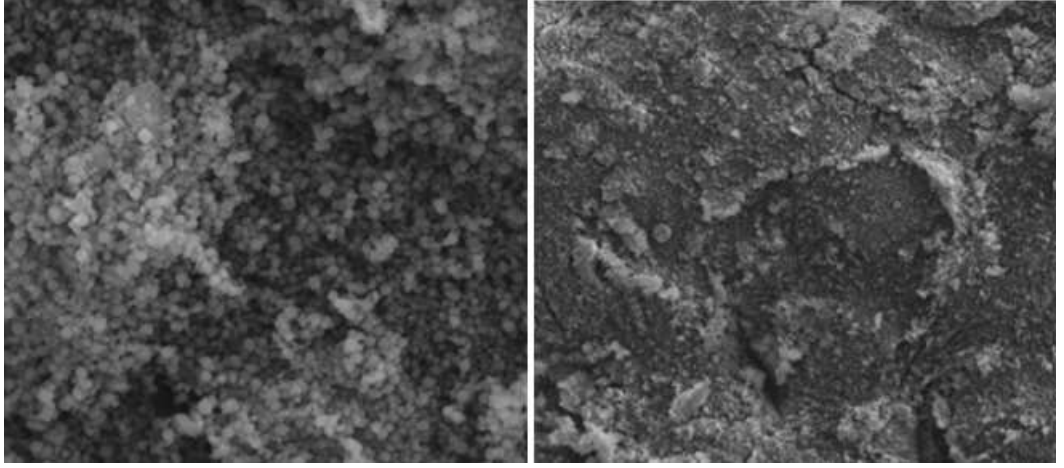
Saf BEA zeolitinin BET yüzey alanı yaklaşık 710 m²/g olarak belirlenirken, %3 Ni yüklenmesi sonrasında bu değer 454,7 m²/g'ye düşmüştür. Yüzey alanında gözlenen azalma, Ni içeren türlerin zeolitın gözeneklerine yerleşmesi, bazı gözenek girişlerini kısmen kapatması veya azot moleküllerinin erişebildiği yüzey alanını sınırlandırmasıyla ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, %3 Ni-BEA katalizörünün 454,7 m²/g düzeyinde önemli bir yüzey alanını koruduğu görülmüştür. Katalizörün yüksek ksilen verimi göstermesi, katalitik performansın yalnızca BET yüzey alanına bağlı olmadığını; metal türlerinin dağılımı, asit merkezlerinin yapısı, metal–zeolit etkileşimi ve reaktanların aktif merkezlere erişilebilirliği gibi özelliklerin de reaksiyonda belirleyici olduğunu göstermektedir.

4.2 SEM Analizi

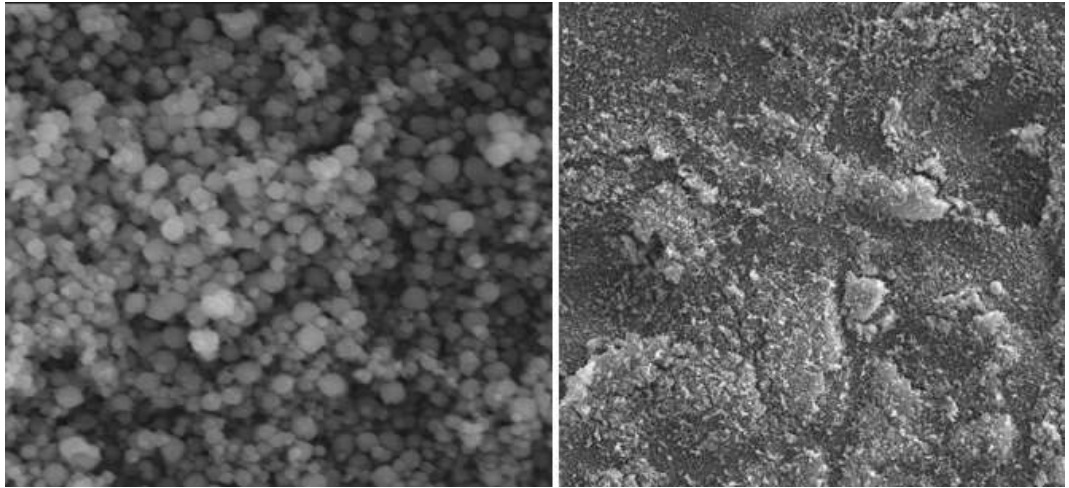
Katalizörlerin morfolojik yapısını, partikül boyutlarını ve yüzey özelliklerini doğrudan gözlemlemek için SEM görüntülerinden yararlanılmıştır.

Şekil 4.2-4.5 arasında metal yüklü BEA katalizörlerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır.

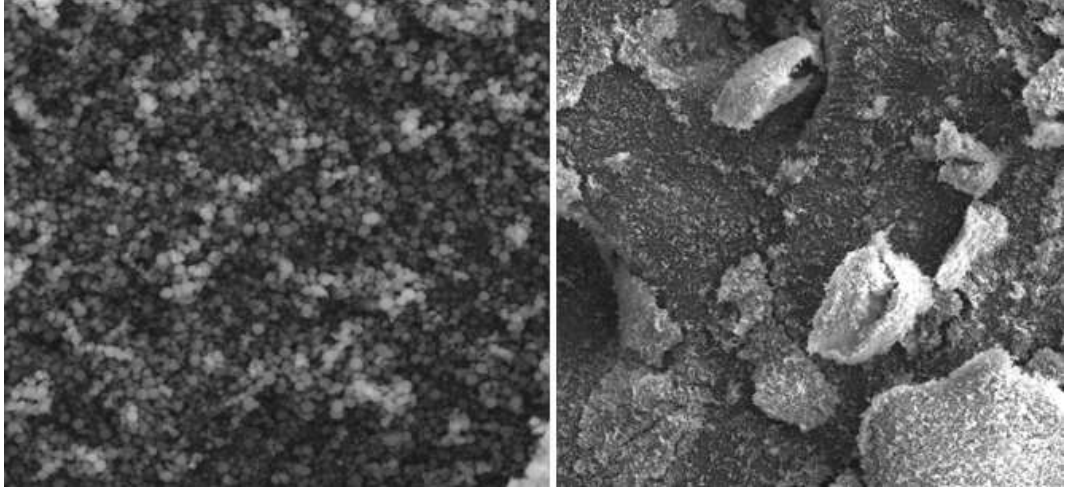
SEM görüntüleri, metal yüklü BEA zeolit katalizörlerin morfolojik yapısını büyük ölçüde koruduğunu göstermektedir. Yüzeyde belirgin bir deformasyon veya yoğun aglomerasyon gözlenmemiştir. Bu durum, nikelin taşıyıcı üzerinde homojene yakın bir dağılım gösterdiğini ve yükleme işleminin zeolit yapısını önemli ölçüde etkilemediğini düşündürmektedir.



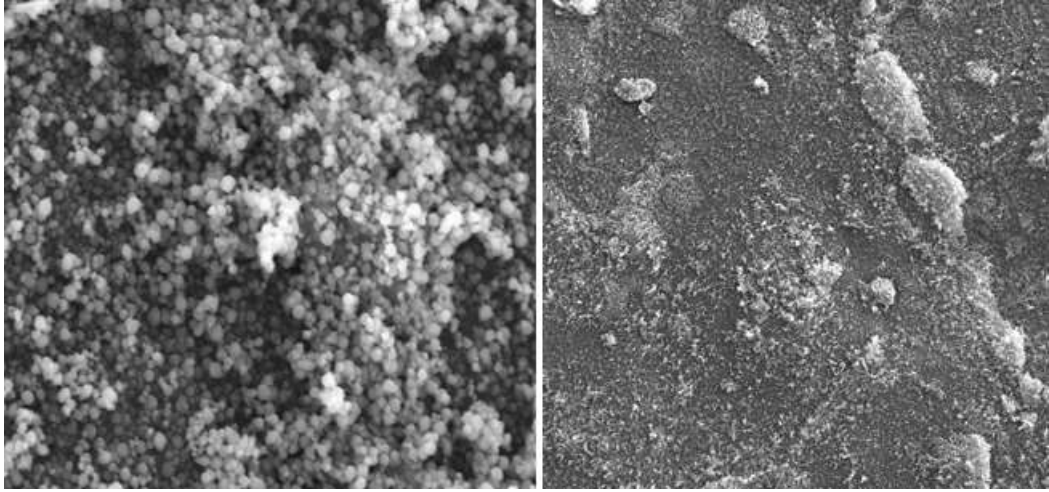
Şekil 4.2 BEA SEM görüntüsü



Şekil 4.3 %3 Cu-BEA SEM görüntüsü



Şekil 4.4 %3 Ni-BEA SEM görüntüsü



Şekil 4.5 %3 Zn-BEA SEM görüntüsü

4.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Katalizör yapısındaki fonksiyonel grupları ve asidik merkezlerin varlığını saptamak için FTIR analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.6 da katalizörlerin FTIR analiz sonuçları görülmektedir.

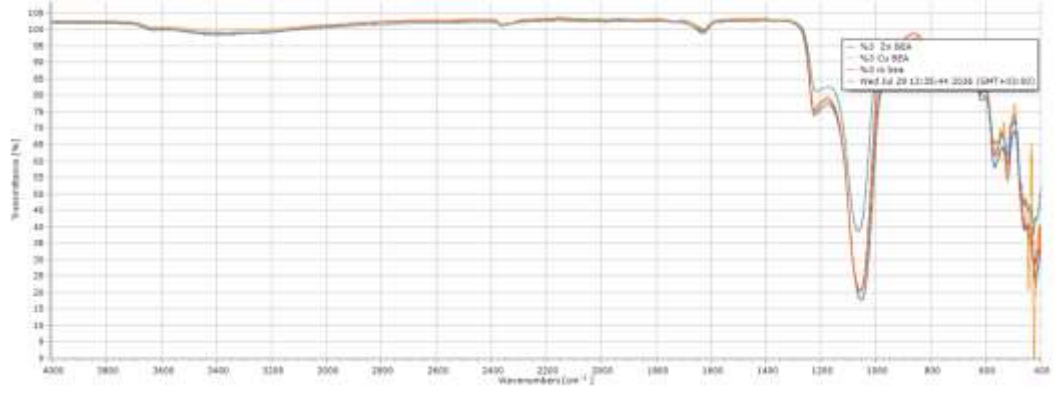
Üç katalizöre ait FTIR spektrumları incelendiğinde, spektrumların büyük ölçüde birbirleriyle örtüştüğü görülmektedir. Bu benzerlik, farklı metal yüklemelerine rağmen BEA

zeolitinin karakteristik iskelet yapısının korunduğunu ve metal modifikasyonunun zeolit çerçevesinde önemli bir yapısal değişikliğe neden olmadığını göstermektedir.

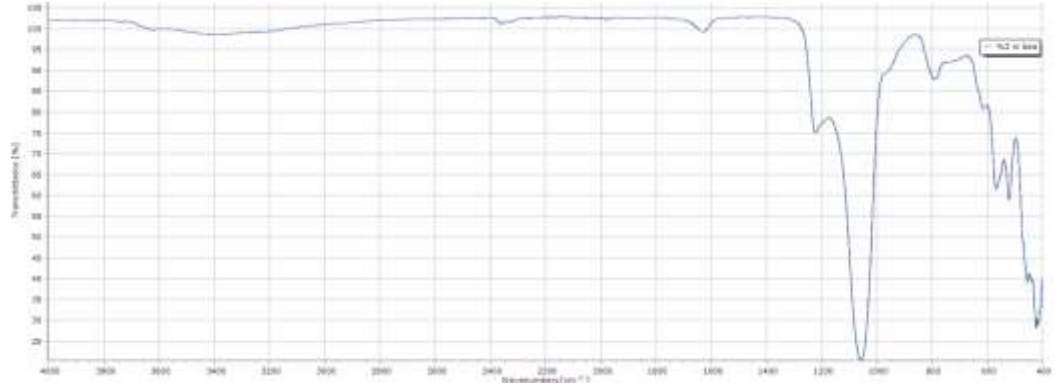
Spektrumlarda **3400–3600 cm⁻¹** aralığında yer alan geniş ve düşük şiddetli bantlar, katalizör yüzeyindeki hidroksil grupları ile adsorplanmış su moleküllerine ait O–H gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmektedir. Yaklaşık **1630 cm⁻¹** civarında gözlenen bant ise adsorplanmış su moleküllerinin H–O–H eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

En belirgin absorpsiyon bandı **1000–1100 cm⁻¹** bölgesinde görülmekte olup, bu bant BEA zeolit iskeletini oluşturan **Si–O–Si** ve **Si–O–Al** bağlarının asimetric gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bunun yanında **750–800 cm⁻¹** aralığında gözlenen bantlar simetric Si–O–Si gerilme titreşimlerini, **450–600 cm⁻¹** bölgesindeki bantlar ise T–O–T (T = Si veya Al) bağlarının bükülme titreşimlerini temsil etmektedir. Bu karakteristik bantların tüm katalizörlerde korunmuş olması, metal yükleme işleminin zeolit iskelet yapısını olumsuz etkilemediğini göstermektedir.

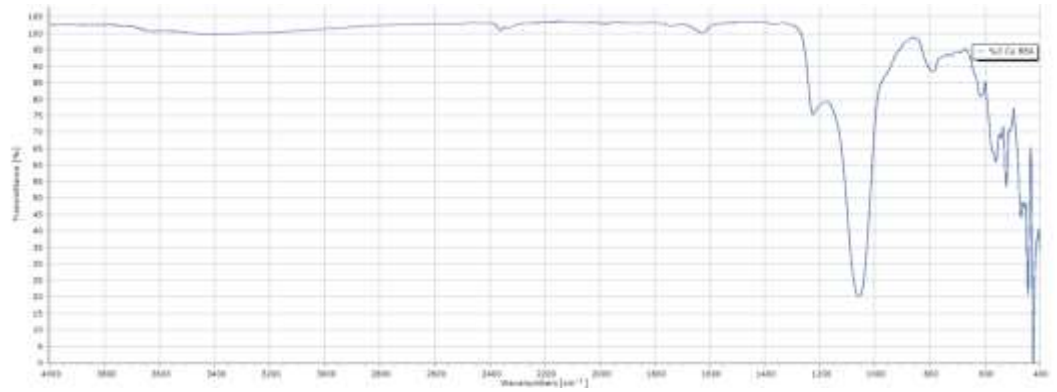
Ni-BEA, Cu-BEA ve Zn-BEA katalizörlerine ait spektrumlar karşılaştırıldığında, karakteristik piklerin konumlarında belirgin bir kayma ya da yeni bir absorpsiyon bandının oluşmadığı görülmektedir. Bu durum, metal yükleme işlemlerinin zeolitin temel kristal yapısını değiştirmediğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, bazı bantlarda gözlenen küçük şiddet farklılıklarının metal türlerinin yüzey hidroksil grupları ve asidik merkezlerle farklı düzeylerde etkileşim göstermesinden kaynaklanabileceğı düşünölmektedir.



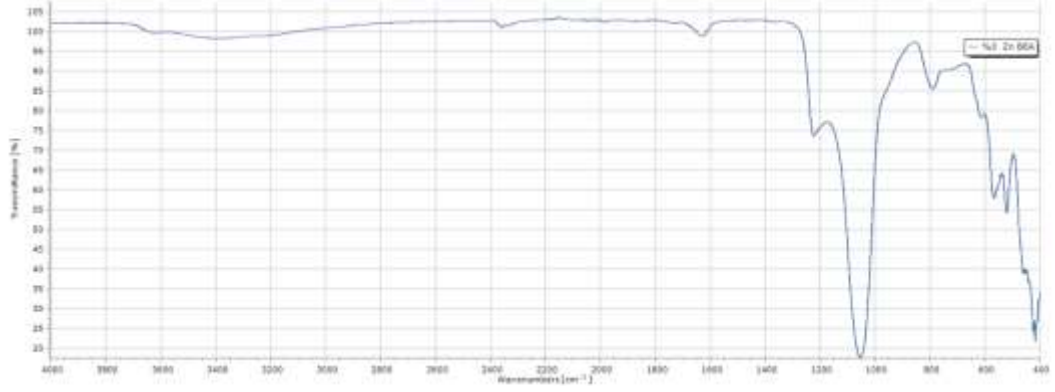
Şekil 4.6 BEA, %3 zn-bea, %ni-bea, %3cu-bea FTIR Spektrumları



Şekil 4.7 % 3 Ni-BEA FTIR spektrumu



Şekil 4.8 %3 Cu-BEA FTIR spektrumu



Şekil 4.9 %3Zn-BEA FTIR spektrumu

4.4 XRF Analizi

XRF (X-Işını Floresans Spektroskopisi), malzemelerin elementel bileşimini ve içerdiği elementlerin miktarlarını belirlemek amacıyla kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu yöntemde, numune X-ışınları ile uyarılır ve ardından yayılan karakteristik floresans ışınları analiz edilerek numunenin kimyasal bileşimi belirlenir. XRF, özellikle katalizörlerde metal yükleme miktarının doğrulanması amacıyla yaygın olarak kullanılan analizlerden biridir.

Deneylerde kullanılan 4 farklı katalizöre ait XRF sonuçları resim 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13 de verilmiştir. Sonuçlara göre, yüklenen metallerin katalizörlere doğru oranda yani %3 oranında tutunduğu söylenebilir.

CHEMICAL ELEMENTS			INSTRUMENT INFO	
LE Light Elements	39.64275%	± 0.53660	SERIAL #	X200-34906
Si Silicon	54.34097%	± 0.11355		
Cu Copper	3.32300%	± 0.00773		
Al Aluminum	2.53540%	± 0.05351		
Fe Iron	512 ppm	± 26		
Ti Titanium	292 ppm	± 94		
Ca Calcium	279 ppm	± 19		
Zr Zirconium	134 ppm	± 3.1		

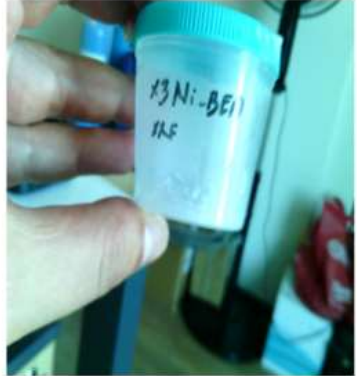


Şekil 4.10 %3 Cu-BEA XRF analizi

CHEMICAL ELEMENTS			INSTRUMENT INFO	
LE Light Elements	52.24752%	± 2.30510	SERIAL #	X200-34906
Si Silicon	42.41193%	± 0.18798		
Zn Zinc	3.23686%	± 0.01678		
Al Aluminum	1.96150%	± 0.08846		
Fe Iron	417 ppm	± 51		
Ti Titanium	362 ppm	± 206		
Ca Calcium	145 ppm	± 33		
Zr Zirconium	119 ppm	± 7.8		



Şekil 4.11 %3 Zn-BEA XRF analizi

CHEMICAL ELEMENTS			INSTRUMENT INFO	
LE Light Elements	56.15701%	± 2.38858	SERIAL #	X200-34906
Si Silicon	38.52957%	± 0.17556		
Ni Nickel	3.28982%	± 0.02989		
Al Aluminum	1.79472%	± 0.08214		
W Tungsten	607 ppm	± 138		
Fe Iron	462 ppm	± 54		
Ti Titanium	403 ppm	± 207		
K Potassium	141 ppm	± 47		

Şekil 4.12 %3 Ni-BEA XRF analizi

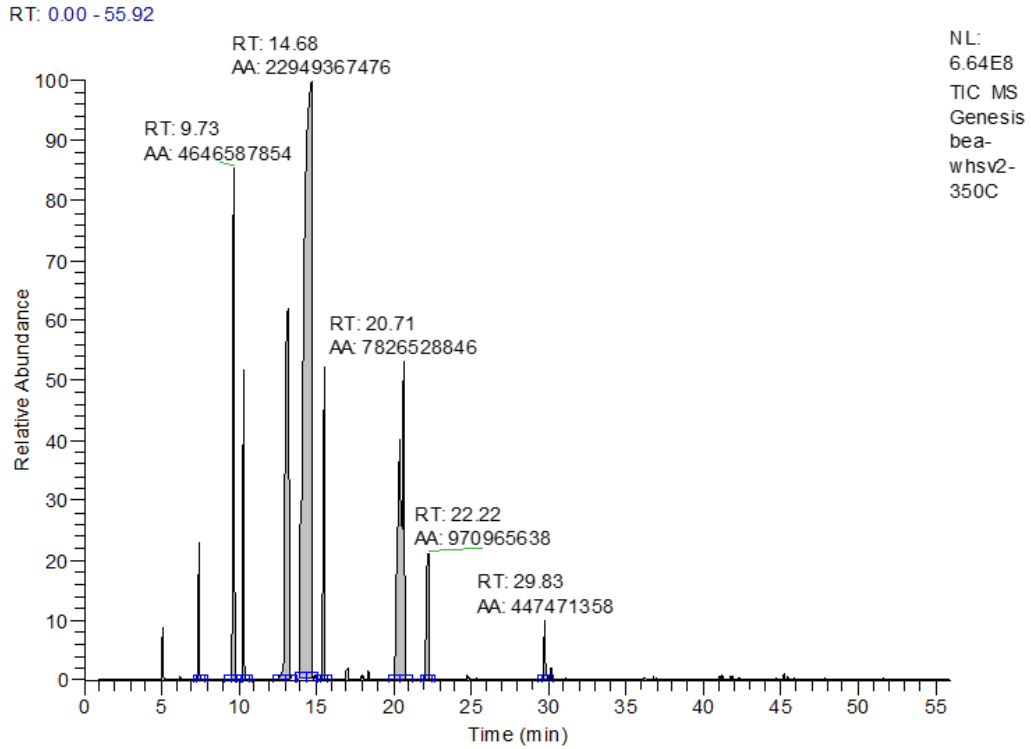
CHEMICAL ELEMENTS			INSTRUMENT INFO	
LE Light Elements	59.74471%	± 0.89569	SERIAL #	X200-34906
Si Silicon	37.74633%	± 0.06742		
Al Aluminum	2.39415%	± 0.03318		
Fe Iron	407 ppm	± 20		
Th Thorium	107 ppm	± 4.8		
Ca Calcium	102 ppm	± 13		
Zr Zirconium	99 ppm	± 2.2		
Mo Molybdenum	63 ppm	± 2.0		

Şekil 4.13 BEA XRF analizi

4.5 GC-MS Analizi

Reaksiyon sonucunda oluşan sıvı ürünler GC-MS ile analiz edilerek bileşenlerin nitel ve nicel olarak nasıl dağıldığı gözlemlenmiştir.

Besleme bileşeninden reaksiyon sonucunda dönüşüm oranları, oluşan ürünlerden ksilen için ise verim ve seçimlilik hesabı yapılarak bu değerler farklı metal yüklü katalizörler, 3 farklı sıcaklık ve boşluk hızı bakımından karşılaştırılmıştır. Şekil 4.14 de bea katalizörü WHSV 2 ve 350 °C de reaksiyon GC-MS piki verilmiştir. Çizelge 4.2 de ise analiz sonucunda bileşenlerin alan değerleri verilmiştir, bu verilerden cevap faktörü yardımıyla kütle değerlerine geçilmiş daha sonra mol hesabı yapılmış ve dönüşüm, seçimlilik ve verim hesaplanmıştır.

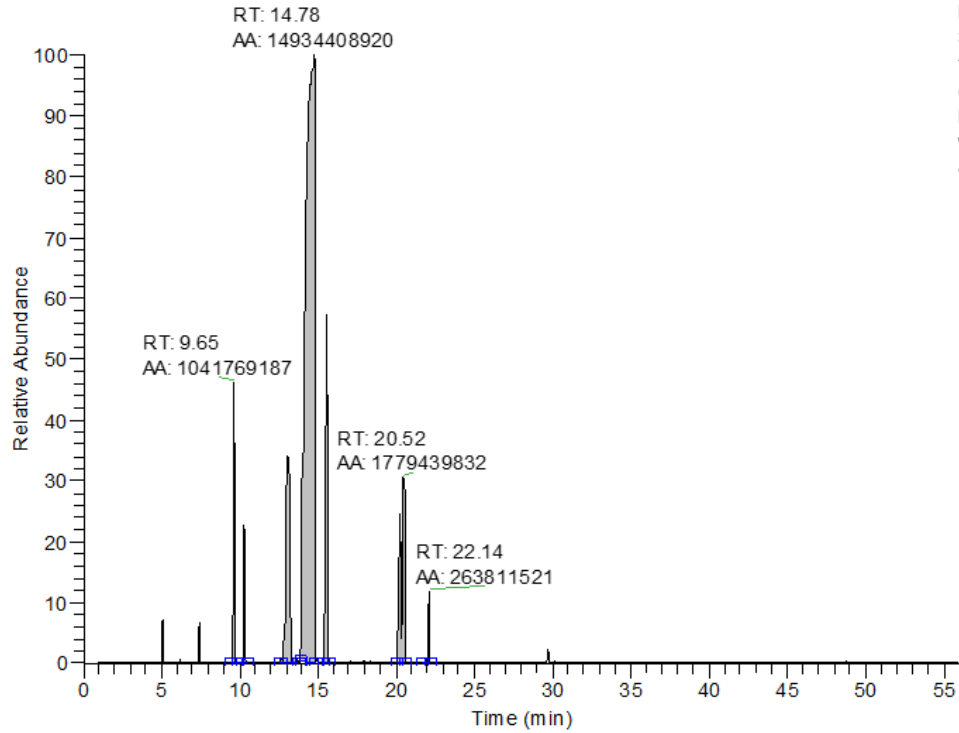


Şekil 4.14 BEA WHSV 2 350 °C analiz GC-MS piki

Çizelge 4.2 BEA WHSV 2 350 °C analiz verileri

Bileşen	Altkonma zamanı (RT, dk)	Pik alanı	% Pik alanı
THF (çözücü)	5,11	$2,51 \times 10^8$	0,50
Benzen	6,22	1.667.477,5	0,03
Toluen	7,46	$6,61 \times 10^8$	1,31
p-Ksilen	9,73	$4,65 \times 10^9$	9,21
o-Ksilen	10,37	$1,97 \times 10^9$	3,90
1,2,3-Trimetilbenzen	13,24	$7,92 \times 10^9$	15,66
1,2,4-Trimetilbenzen	14,68	$2,25 \times 10^{10}$	44,56
1-Etil-4-metilbenzen	15,57	$2,75 \times 10^9$	5,43
1,2,4,5-Tetrametilbenzen	20,71	$7,61 \times 10^9$	15,05
1,2,3,5-Tetrametilbenzen	21,34	2×10^6	0,01
Pentametilbenzen	22,22	$9,73 \times 10^8$	1,93
Diğer	—	$3,04 \times 10^8$	0,63

RT: 0.00 - 55.93

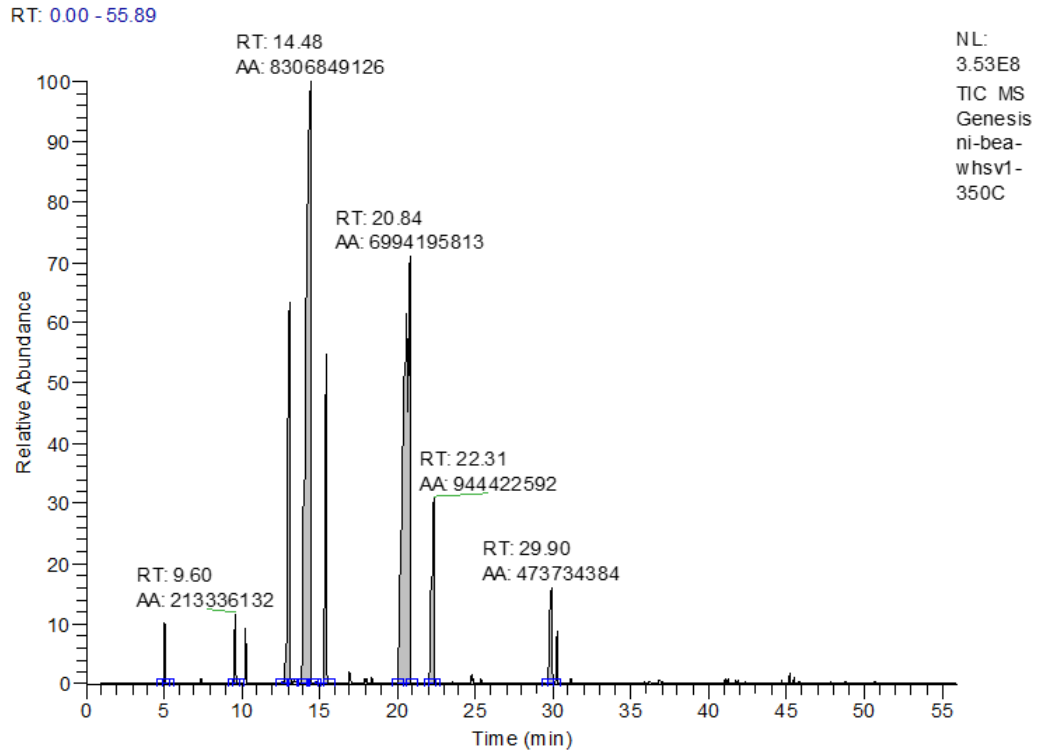


NL:
3.86E8
TIC MS
Genesis
bea-
whsv2-
450C

Şekil 4.15 BEA WHSV 2 450 °C analiz GC-MS piki

Çizelge 4.3 BEA WHSV 2 450 °C analiz verileri

Bileşen	Altkonma zamanı (RT, dk)	Pik alanı	% Pik alanı
THF (çözücü)	5,11	$1,16 \times 10^8$	0,50
Benzen	6,22	9.055.777	0,04
Toluen	7,45	$1,06 \times 10^8$	0,46
p-Ksilen	9,65	$1,04 \times 10^9$	4,48
o-Ksilen	10,30	$4,91 \times 10^8$	2,10
1,2,3-Trimetilbenzen	13,03	$2,69 \times 10^9$	11,54
1,2,4-Trimetilbenzen	14,78	$3,81 \times 10^8$	62,97
1,2,4-Trimetilbenzen	15,62	$1,87 \times 10^9$	2,00
1-Etil-4-metilbenzen	17,02	$4,77 \times 10^6$	0,02
1,2,4,5-Tetrametilbenzen	20,27	$9,37 \times 10^7$	4,02
1,2,3,4-Tetrametilbenzen	20,52	$8,42 \times 10^8$	3,61
Pentametilbenzen	22,14	$2,64 \times 10^8$	1,13
Diğer	—	$1,09 \times 10^8$	0,47



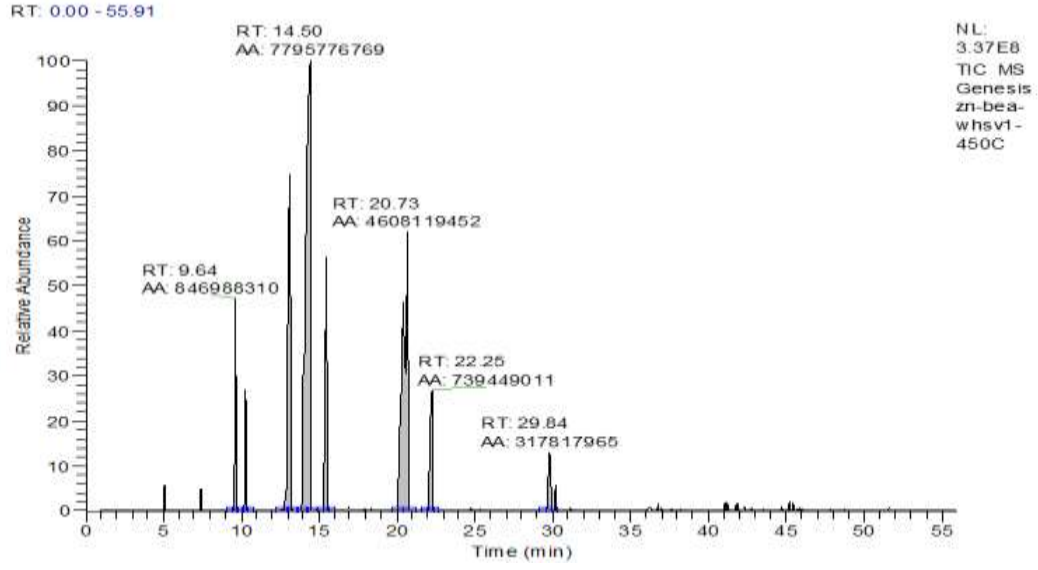
Şekil 4.16 %3 Ni-BEA WHSV 1 350 °C analiz GC-MS piki

Çizelge 4.4 %3 Ni-BEA WHSV 1 350 °C analiz verileri

Bileşen	Alıkonma Zamanı (RT, dk)	Pik Alanı	Pik Alanı (%)
THF	5,10	$1,42 \times 10^8$	0,64
Benzen	6,20	$7,39 \times 10^5$	≈0,00
Toluen	7,43	$1,44 \times 10^7$	0,06
p-Ksilen	9,60	$2,14 \times 10^8$	0,97
o-Ksilen	10,27	$1,67 \times 10^8$	0,76
1,3,5-Trimetilbenzen (1,3,5-TMB)	13,12	$2,86 \times 10^9$	12,92
1,2,4-Trimetilbenzen (1,2,4-TMB)	14,48	$8,31 \times 10^9$	37,51
1,2,3-Trimetilbenzen (1,2,3-TMB)	15,08	$8,9 \times 10^5$	≈0,00
1,2,4,5-Tetrametilbenzen	20,84	$6,80 \times 10^9$	30,91
1,2,3,5-Tetrametilbenzen	22,31	$9,50 \times 10^8$	4,27
Pentametilbenzen	29,90	$4,70 \times 10^8$	2,14
Diğer	—	—	9,82

Analiz sonuçları incelendiğinde 350 °C ve 450 °C’de ürün dağılımının belirgin şekilde değiştiği görülmektedir. 350 °C’de p-ksilen ve o-ksilen pik alanları sırasıyla yaklaşık %0,97 ve %0,76 iken, 450 °C’de bu değerler %4,48 ve %2,10’a yükselmiştir. Benzer şekilde toluen miktarı da %0,06’dan %0,46’ya artmıştır. Bu durum sıcaklık artışının dealkilasyon ve yeniden düzenlenme reaksiyonlarını hızlandırarak ksilen ve daha hafif aromatik ürünlerin oluşumunu desteklediğini göstermektedir.

Diğer taraftan, her iki sıcaklıkta da TMB ve daha ağır metillenmiş aromatik bileşiklerin önemli miktarda bulunması, reaksiyonun yalnızca ksilen oluşumu yönünde ilerlemediğini; izomerleşme, transalkilasyon ve ağır aromatik ürün oluşumu gibi paralel reaksiyonların da gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.17 %3 Zn-BEA WHSV 1 450 °C analiz GC-MS piki

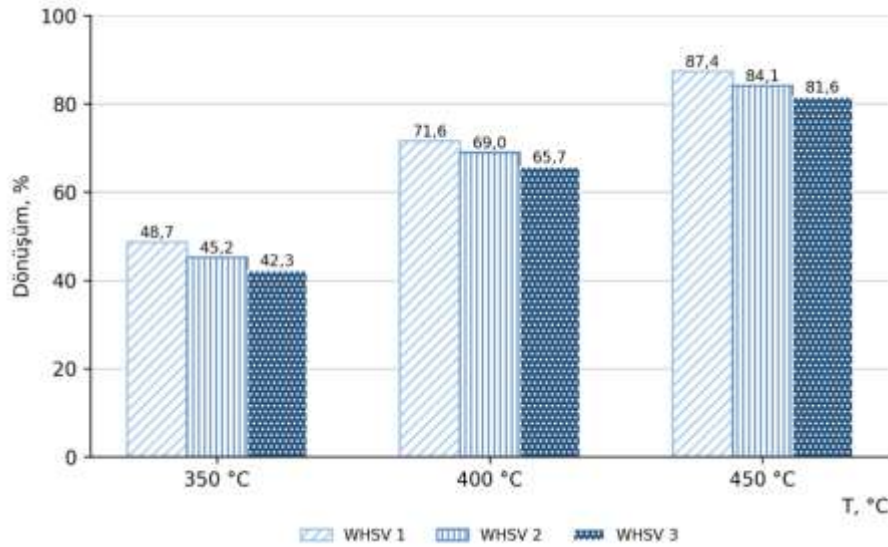
Çizelge 4.5 %3 Zn-BEA WHSV 1 450 °C analiz verileri

Bileşen	Alıkonma Zamanı (RT, dk)	Pik Alanı	Pik Alanı (%)
THF	5,11	$8,0 \times 10^7$	0,41
Benzen	6,20	$2,0 \times 10^6$	0,01
Toluen	7,45	$7,0 \times 10^7$	0,34
p-Ksilen	9,64	$8,49 \times 10^8$	4,19
o-Ksilen	10,30	$4,48 \times 10^8$	2,21
1,3,5-Trimetilbenzen (1,3,5-TMB)	13,15	$3,25 \times 10^9$	16,04
1,2,4-Trimetilbenzen (1,2,4-TMB)	14,50	$7,79 \times 10^9$	38,44
1,2,3-Trimetilbenzen (1,2,3-TMB)	15,49	$1,64 \times 10^9$	8,09
1,2,4,5-Tetrametilbenzen	20,73	$4,50 \times 10^9$	22,22
1,2,3,5-Tetrametilbenzen	22,25	$7,00 \times 10^8$	3,66
Pentametilbenzen	26,84	$2,00 \times 10^6$	0,01
Diğer	—	—	4,38

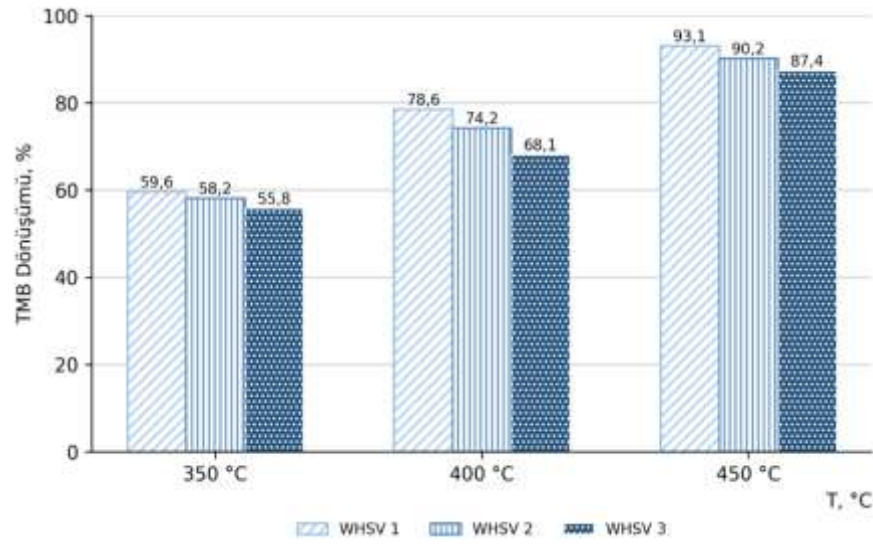
Zn-BEA WHSV1–450 °C deneyinde reaksiyona girmemiş 1,2,4-TMB'nin pik alanı %38,44 iken, 1,2,4,5-tetrametilbenzen yaklaşık %22,22 düzeyinde belirlenmiştir. Aynı analizde p-ksilen %4,19, o-ksilen %2,21 ve toluen %0,34 oranında gözlenmiştir.

4.6 1 2 4 TMB Dönüşümleri

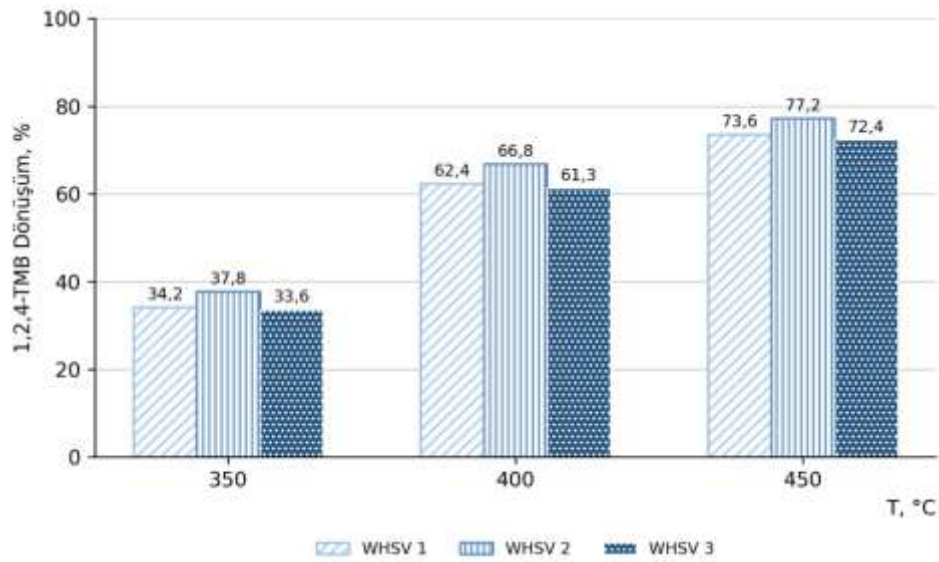
1,2,4-TMB dönüşümü farklı metal yüklü beta katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonlar için hesaplanmıştır. %3 oranında nikel, bakır ve çinko yüklenen beta katalizörleri üzerinde gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu sonrası 1,2,4 trimetilbenzen dönüşüm oranları, boşluk hızı ve sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.18-4.21 arasında verilmiştir. Şekil 4.22 de ise kullanılan tüm katalizörlerin sıcaklık ve boşluk hızlarına göre dönüşüm değerleri tek bir grafikte karşılaştırılmıştır.



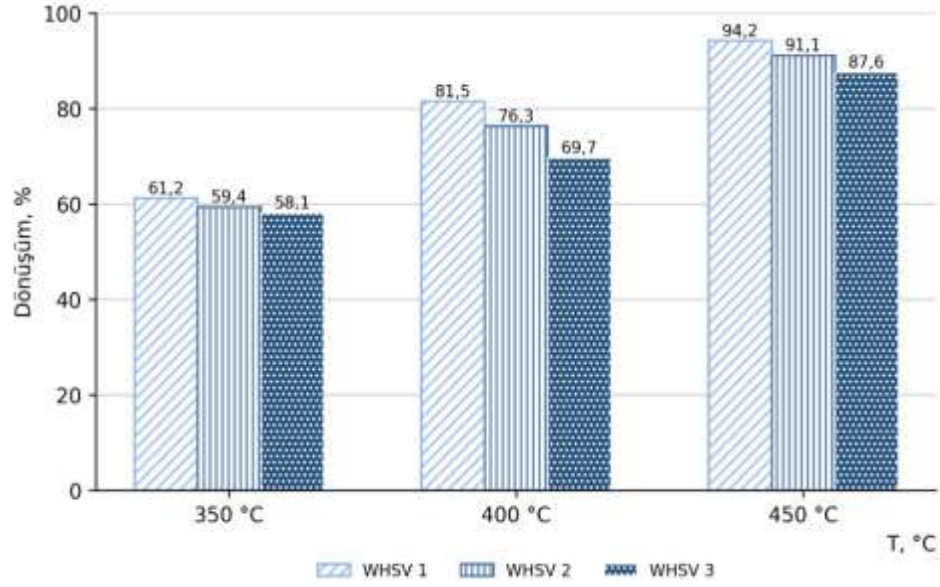
Şekil 4.18 Beta katalizörü farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4 TMB dönüşümü



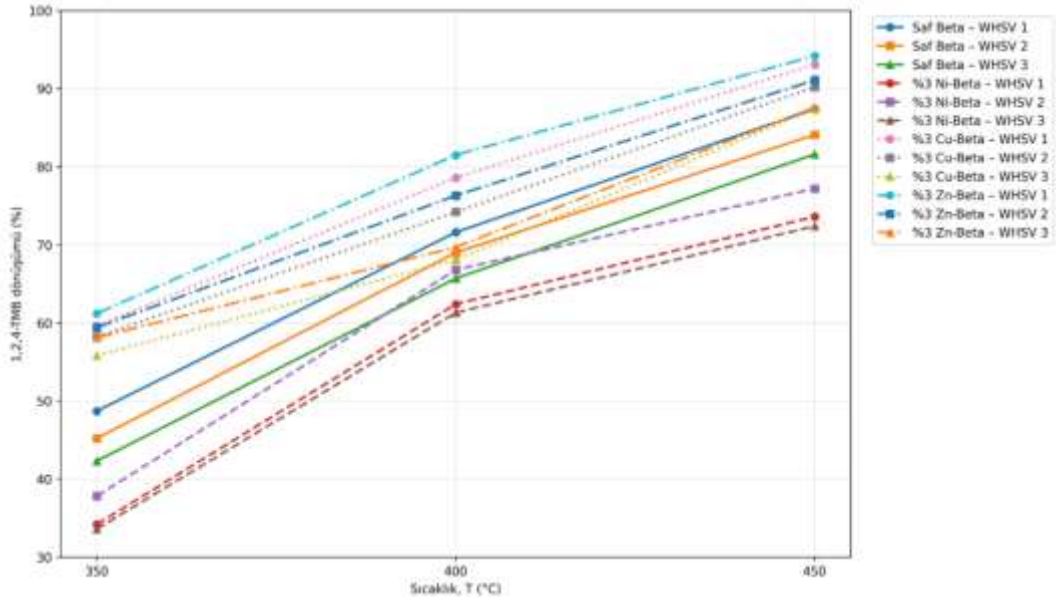
Şekil 4.19 % 3 Bakır yüklü Beta katalizörü farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4 TMB dönüşümü



Şekil 4.20 % 3 Nikel yüklü Beta katalizörü farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4 TMB dönüşümü



Şekil 4.21 % 3 Çinko yüklü Beta katalizörü farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 1,2,4 TMB dönüşümü



Şekil 4.22 Beta, %3 Ni-beta, %3cu-beta, %3 zn-beta dönüşüm değerleri

Katalizörlerin 1,2,4-TMB dönüşüm verileri incelendiğinde, modifiye edilmemiş yalın BEA katalizörünün 350 °C ve 450 °C'de %90'ın üzerinde yüksek aktivite sergilediği görülmektedir. Buna karşın, 400 °C'de belirgin bir performans düşüşü yaşanmış ve dönüşüm oranı %70,20–%74,28 aralığına gerilemiştir. Bu ara sıcaklıkta gözlenen azalma,

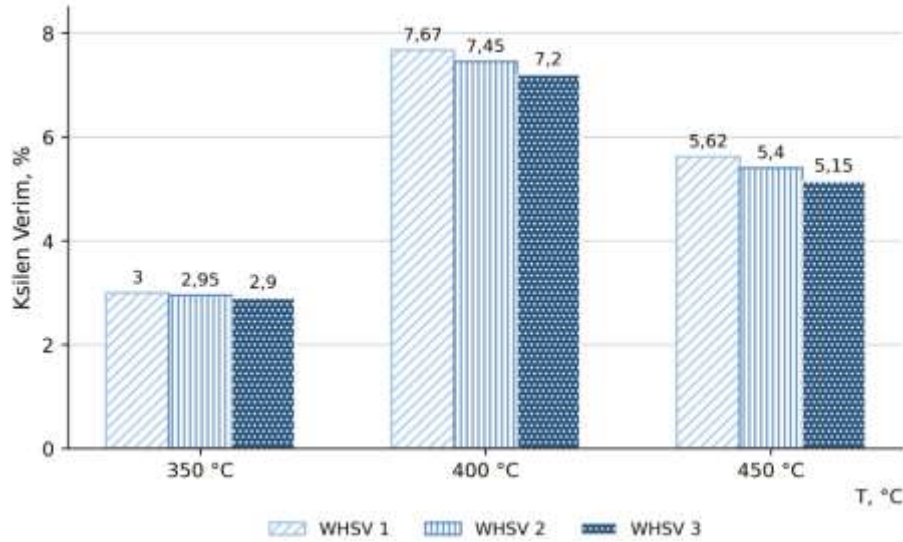
gözenek yapısında hızla gerçekleşen kok oluşumu ile katalizörü deaktive eden yan reaksiyonların etkisine bağlanmaktadır.

Metal modifikasyonu uygulanan katalizörlerde ise bu kararsızlığın ortadan kalktığı dikkat çekmektedir. %3 Ni-BEA, %3 Cu-BEA ve %3 Zn-BEA katalizörleri, test edilen tüm sıcaklıklarda kararlı bir performans sergileyerek %85'in üzerinde dönüşüm değerlerini korumuştur. Özellikle %3 Zn-BEA katalizörü, %90,19–%95,10 aralığındaki dönüşüm oranlarıyla en istikrarlı performansı göstermiştir.

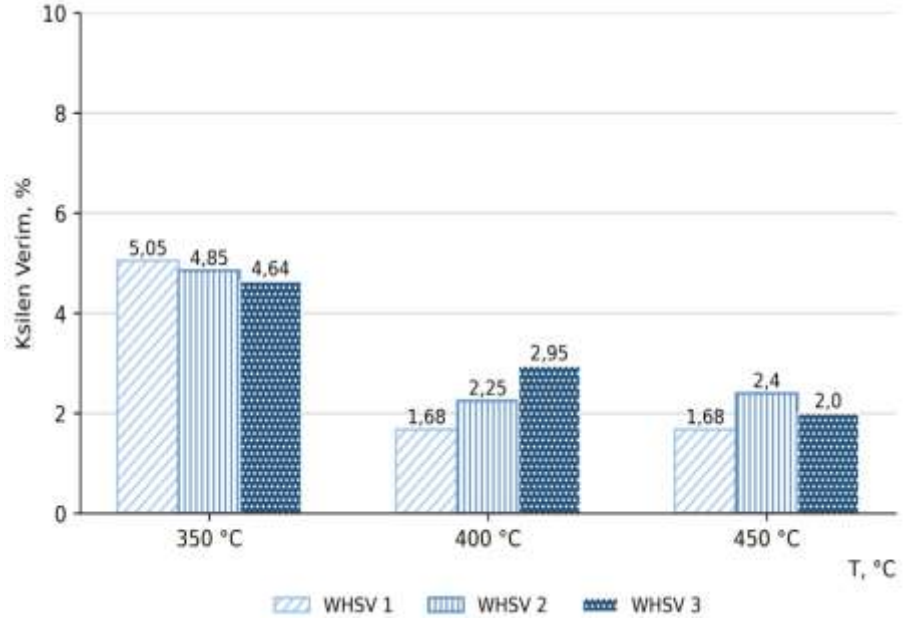
Öte yandan, tüm katalizör sistemlerinde boşluk hızının (WHSV) 1'den 3 h⁻¹'e çıkarılması, reaktörde reaktiflerin katalizörle temas süresini kısalttığından, beklendiği gibi dönüşüm değerlerinde sınırlı bir azalmaya neden olmuştur.

4.7 Ksilen Verimi

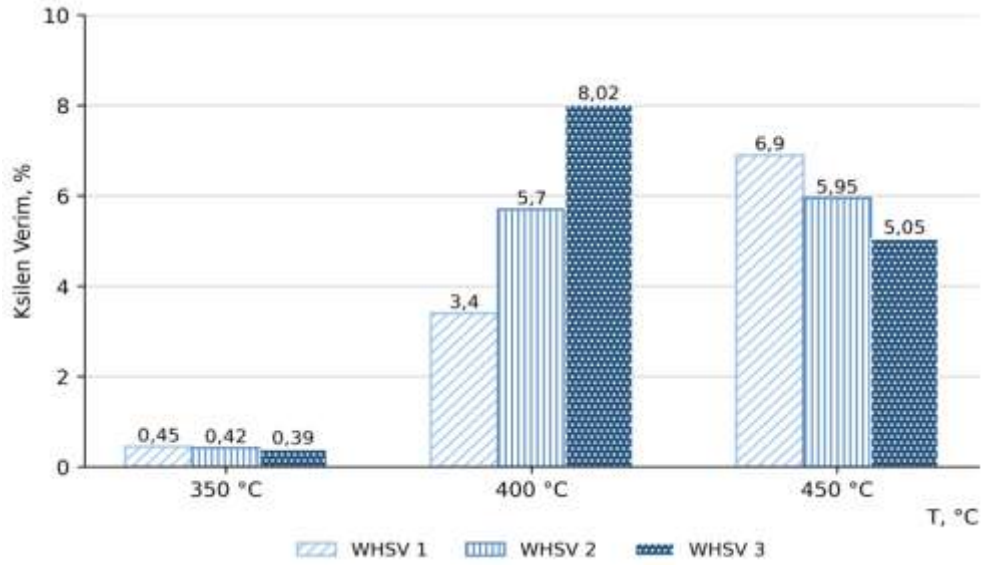
Ksilen verimi, reaksiyon sonucunda oluşan toplam ksilen miktarının beslemeye giren 1,2,4-TMB değerine oranı kullanılarak hesaplanmıştır. Bütün katalizörlerin verim değerleri karşılaştırması şekil 4.27 de verilmiştir.



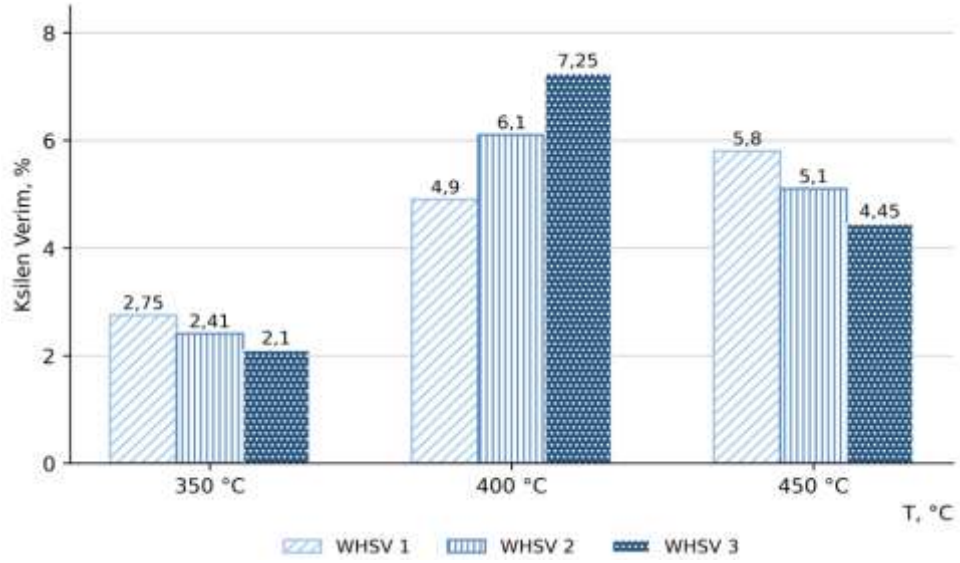
Şekil 4.23 BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında p-ksilen verimi



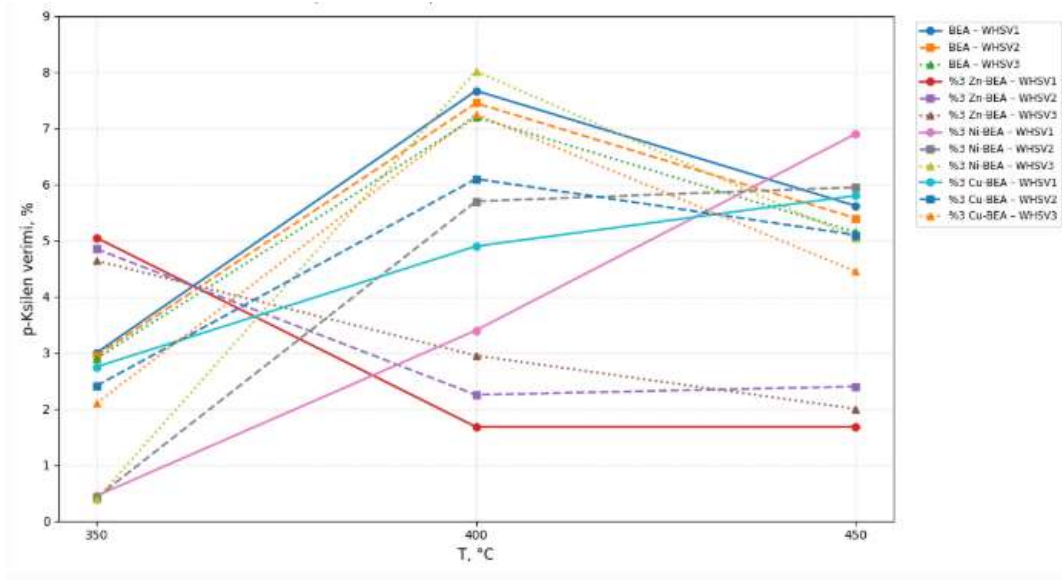
Şekil 4.24 %3 Çinko yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında p-ksilen verimi



Şekil 4.25 %3 Nikel yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında p-ksilen verimi



Şekil 4.26 %3 Bakır yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında p-ksilen verimi



Şekil 4.27 Beta, %3 Ni-beta, %3cu-beta, %3 zn-beta verim değerleri

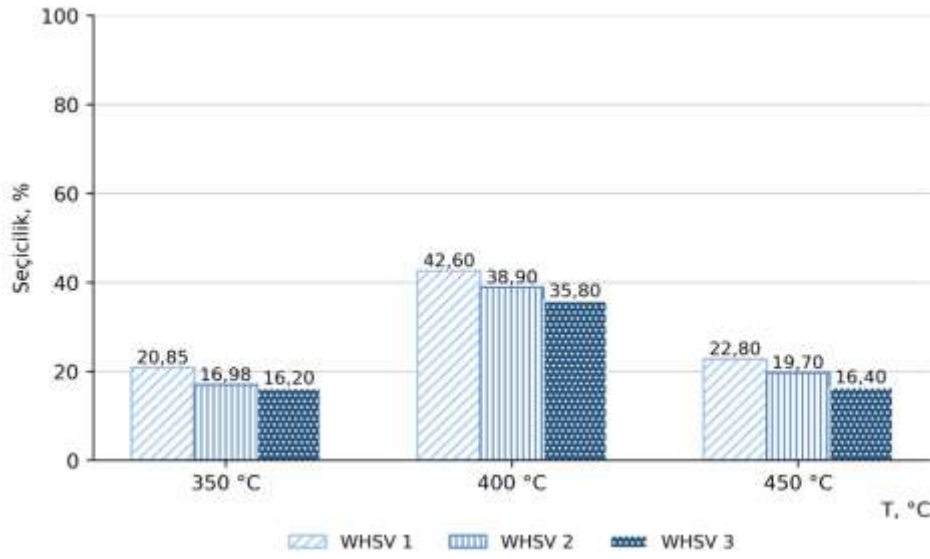
Dönüşüm ve seçimlilik değerlerinin birlikte değerlendirilmesiyle elde edilen ksilen verimi, prosesin ekonomik açıdan optimize edilmesinde en önemli parametrelerden biridir. Elde edilen sonuçlar, yalın BEA, %3 Ni-BEA ve %3 Cu-BEA katalizörlerinin tamamında optimum çalışma sıcaklığının 400 °C olduğunu ve en yüksek verim değerlerine bu sıcaklıkta ulaşıldığını göstermektedir.

Çalışma kapsamında kaydedilen en yüksek ksilen verimi, %3 Ni-BEA katalizörü ile 400 °C ve WHSV 3 h⁻¹ koşullarında %8,02 olarak belirlenmiştir. Aynı sıcaklıkta modifiye edilmemiş BEA katalizörü %7,67, %3 Cu-BEA katalizörü ise %7,25 ksilen verimine ulaşarak Ni-BEA'yı takip etmiştir.

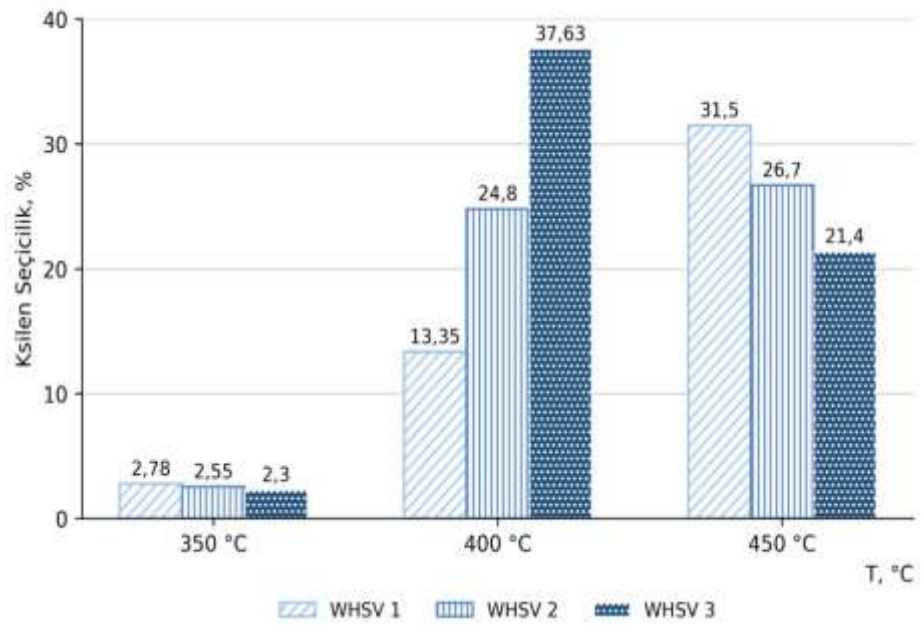
Buna karşılık, %3 Zn-BEA katalizörü yüksek sıcaklıklarda yüksek seçicilik göstermesine rağmen, toplam kütle dengesini etkileyen ardışık reaksiyonlar nedeniyle verim kaybına uğramıştır. Bu nedenle en yüksek ksilen verimi, beklenmedik şekilde 350 °C'de %5,05 olarak elde edilmiştir. Bu bulgu, Zn modifikasyonunun özellikle düşük sıcaklıkta yürütülen prosesler açısından önemli bir potansiyel taşıdığına işaret etmektedir.

Ksilen veriminin sınırlı kalmasının temel nedeni, reaksiyon beslemesinde yalnızca 1,2,4-TMB kullanılması ve reaktöre metil grubu transferini destekleyen toluen gibi ilave bir aromatik bileşiğin verilmemesidir. 1,2,4-TMB disproporsiyon reaksiyonu sırasında ksilen oluşumunun yanında tetrametilbenzen oluşumu, 1,2,4-TMB izomerizasyonu, dealkilasyon reaksiyonları ve ağır aromatik bileşiklerin meydana gelmesi gibi yan reaksiyonlar da gerçekleşmektedir. Bu durum, dönüşen 1,2,4-TMB'nin tamamının ksilene dönüşmesini engelleyerek ürün verimini sınırlandırmaktadır. Benzer şekilde Al-Khattaf ve çalışma arkadaşları, USY zeolit katalizörü üzerinde yalnızca 1,2,4-TMB beslemesiyle yürütülen reaksiyonlarda ksilen veriminin yaklaşık %11,6 olduğunu, beslemeye toluen ilave edilmesiyle gerçekleştirilen transalkilasyon reaksiyonunda ise ksilen veriminin %18,56'ya yükseldiğini ortaya koymuştur.

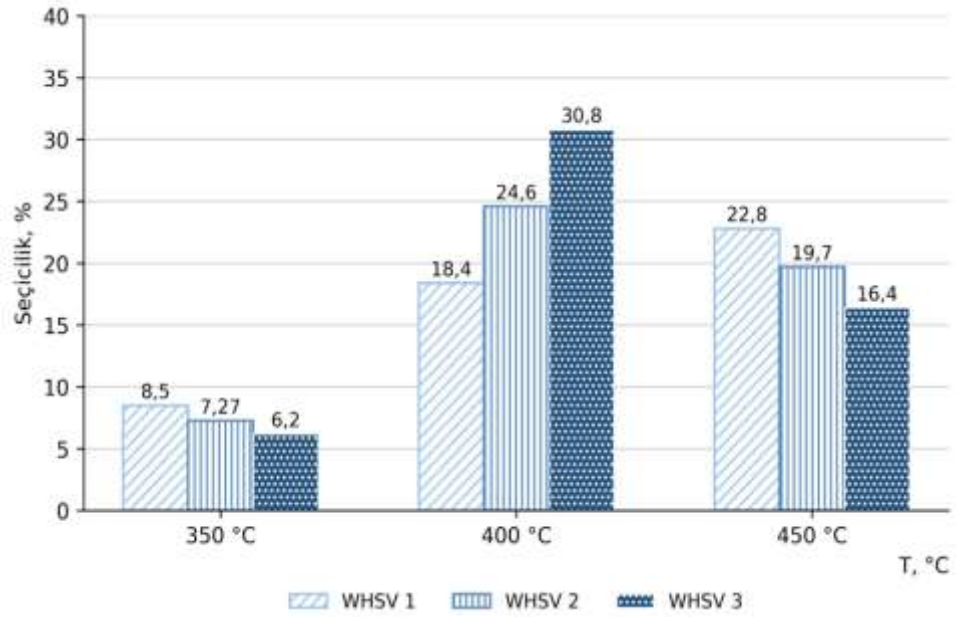
4.8 Ksilen Seçimliliği



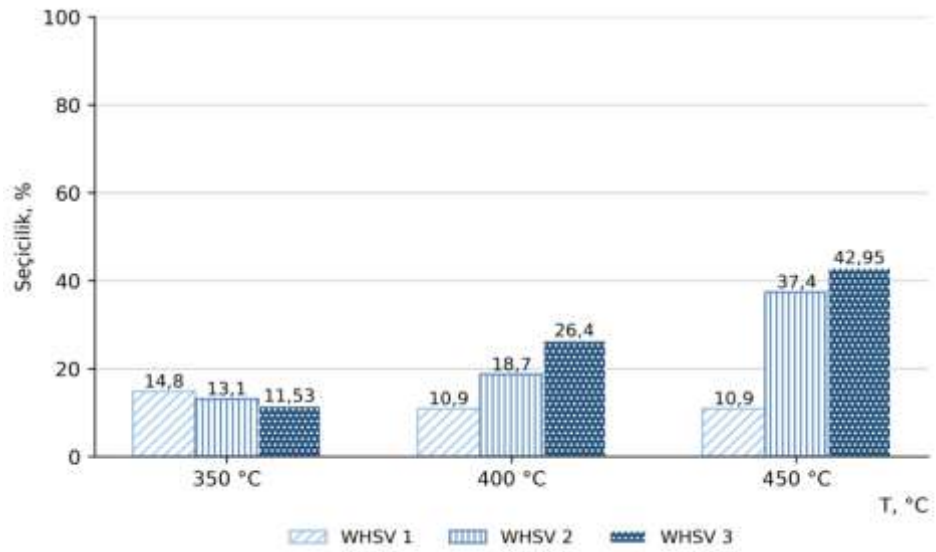
Şekil 4.28 BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarındaki ksilen seçimliliği



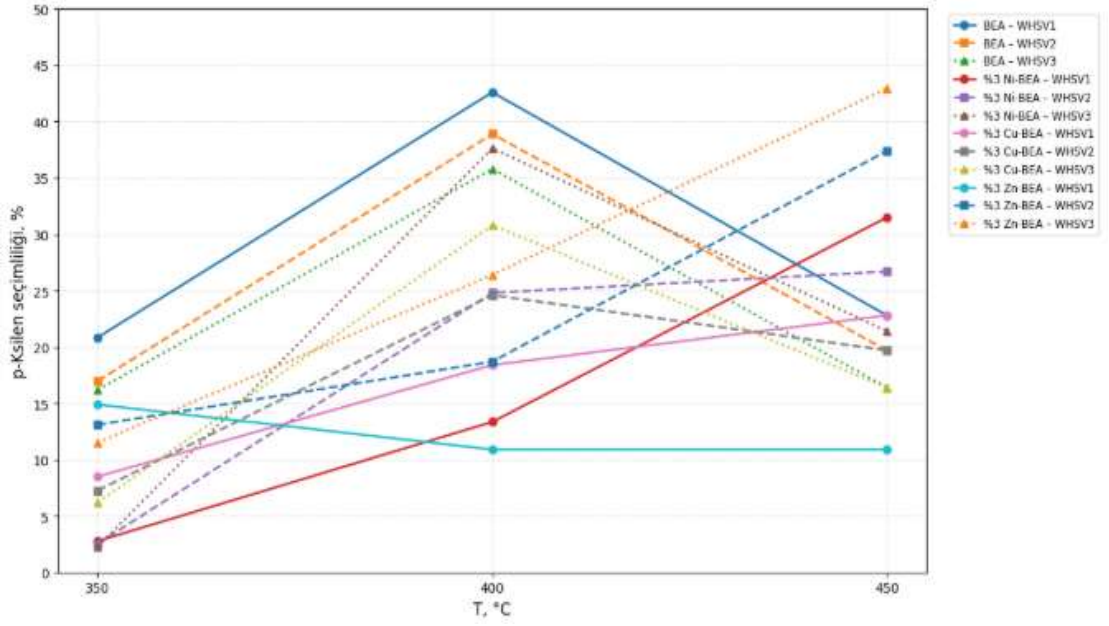
Şekil 4.29 %3 Nikel yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarındaki ksilen seçimliliği



Şekil 4.30 %3 Bakır yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarındaki ksilen seçiciliği



Şekil 4.31 %3 Çinko yüklü BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonunun farklı sıcaklık ve boşluk hızlarındaki ksilen seçiciliği



Şekil 4.32 Beta, %3 Ni-beta, %3cu-beta, %3 zn-beta seçimlilik değerleri

Ksilen seçimliliği değerlendirildiğinde, sıcaklık ile metal türünün reaksiyonun yönlenmesi üzerindeki etkisinin belirgin olduğu görülmektedir. Yalın BEA katalizörü, dönüşümün azaldığı 400 °C'de %83,50–%91,26 aralığında oldukça yüksek seçimlilik değerlerine ulaşarak diğer katalizörlerden belirgin şekilde ayrılmıştır.

Metal yüklü katalizörler arasında ise %3 Ni-BEA ve %3 Cu-BEA sistemleri en yüksek seçimlilik performanslarını yine 400 °C'de göstermiştir. Özellikle WHSV'nin 3 h⁻¹ olduğu koşullarda seçimlilik değerleri sırasıyla %37,63 ve %30,80'e ulaşmıştır. Buna karşılık, 350 °C'de Zn-BEA dışında kalan tüm modifiye katalizörlerin seçimliliği oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

%3 Zn-BEA katalizörü ise diğerlerinden farklı bir davranış sergilemiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte seçimlilik değerleri düzenli olarak yükselmiş ve 450 °C ile WHSV 3 h⁻¹ koşullarında %42,95'e ulaşarak modifiye katalizörler arasında en yüksek seçimlilik değerini göstermiştir.

4.9 Kok Tayini Sonuçları

Katalizörlerin kok tayini analizleri, reaksiyon sonrası katalizör yüzeyinde ve gözeneklerinde biriken karbon miktarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında, sıcaklık, ağırlıkça saatlik alan hızı (WHSV) ve metal yüklemesinin kok oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1 de sunulmuştur. Ayrıca karşılaştırma amacıyla kok tayini sonuçları şekil 4.30 da yer almaktadır.

Sıcaklık ve Boşluk Hızının (WHSV) Etkisi

Genel bir eğilim olarak, tüm katalizör gruplarında sıcaklığın 350°C'den 450°C'ye yükselmesiyle birlikte % kok miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda dehidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının hızlanarak kok öncüllerinin oluşumunu tetiklemesiyle açıklanabilir. Öte yandan, WHSV değerinin 1 h⁻¹'den 3 h⁻¹'e çıkarılmasıyla kok birikiminde belirgin bir azalma kaydedilmiştir. Bu azalış, reaktantların katalizör yüzeyindeki kalış süresinin (residence time) kısalması ve ikincil reaksiyonların minimize edilmesiyle ilişkilendirilmiştir.

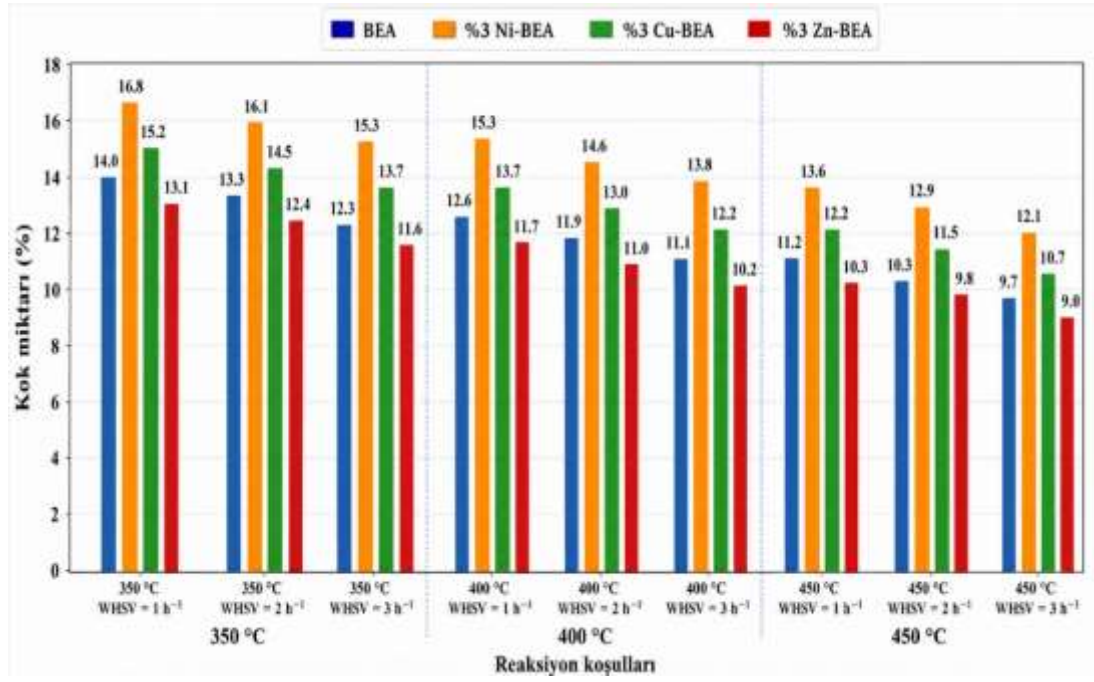
Metal Yüklemesinin Etkisi (Ni, Cu, Zn)

Saf Beta zeoliti ile %3 metal yüklü (Ni, Cu, Zn) türevleri kıyaslandığında, metal türünün kok karakteristiği üzerinde belirleyici olduğu görülmüştür:

- Ni-Beta: Diğer metallere kıyasla en yüksek kok birikimi Ni yüklü katalizörde saptanmıştır. Nikelin güçlü dehidrojenasyon kabiliyeti, karbon oluşumunu hızlandırmıştır.
- Cu-Beta: Ni'ye göre daha düşük, ancak saf Beta'ya göre daha yüksek bir koklaşma eğilimi göstermiştir.
- Zn-Beta: Metaller arasında en düşük kok oranına sahip olduğu görülmüştür. Çinkonun asitlik modifikasyonu üzerindeki etkisi, kok oluşumuna neden olan aşırı yan reaksiyonları bir miktar baskılamıştır.

Çizelge 4.6 Saf ve %3 metal yüklü beta zeolit katalizörlerin kok tayini sonuçları

Katalizör	350 °CWHSV 1	400 °CWHSV 2	450 °CWHSV 3
Saf Beta	0,22	0,18	0,09
%3 Ni-Beta	0,35	0,29	0,18
%3 Cu-Beta	0,28	0,22	0,12
%3 Zn-Beta	0,18	0,14	0,07



Şekil 4.33 Bea, Ni-BEA, Cu-BEA, Zn-BEA katalizörü üzerinde disproporsiyon reaksiyonu sonrası elde edilen kok miktarları

5. DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışması kapsamında 1,2,4-trimetilbenzenin disproporsiyon reaksiyonunda Beta (BEA) zeolit katalizörünün katalitik performansının geliştirilmesi amacıyla farklı metal modifikasyonları uygulanmıştır. Çalışmada saf Beta zeoliti ile %3 oranında Cu, Ni ve Zn yüklenmiş Beta zeolit katalizörleri hazırlanmış, karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiş ve katalitik performansları farklı sıcaklıklar (350, 400 ve 450 °C) ile farklı boşluk hızlarında (WHSV=1, 2 ve 3 h⁻¹) incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünler GC-MS ile analiz edilmiş, 1,2,4-TMB dönüşümü, ksilen verimi, seçicilik ve kok oluşumu hesaplanarak katalizörlerin performansları karşılaştırılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen BET analizleri, metal yükleme işleminin Beta zeolitinin gözenek yapısını büyük ölçüde koruduğunu göstermektedir. %3 Ni-BEA katalizörü için belirlenen yüksek özgül yüzey alanı, metal yüklemesine rağmen katalizörün aktif yüzeyini önemli ölçüde muhafaza ettiğini ortaya koymaktadır. Metal yüklemesi sonrasında yüzey alanı ve gözenek hacminde meydana gelen sınırlı azalma, nikel parçacıklarının zeolit yüzeyine ve gözenek girişlerine yerleşmesiyle açıklanabilir. Bununla birlikte bu azalmanın oldukça düşük seviyelerde kalması, katalitik reaksiyonlar açısından gerekli aktif merkezlerin erişilebilirliğinin korunduğunu göstermektedir. Zeolit yapısının yüksek yüzey alanını büyük ölçüde muhafaza etmesi, reaksiyon sırasında aromatik moleküllerin gözenek sistemine rahatlıkla difüze olmasına olanak sağlamış ve katalitik performansın korunmasına katkıda bulunmuştur.

BET sonuçları aynı zamanda metal yükleme işleminin yalnızca aktif metal kazandırmakla kalmadığını, gözenek yapısını bozmadan gerçekleştirildiğini göstermektedir. Zeolit katalizörlerde yüksek yüzey alanının korunması, aktif merkezlerin etkin kullanılabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle elde edilen BET sonuçları, katalitik deneylerde gözlenen yüksek dönüşüm değerlerini destekleyen önemli karakterizasyon verileri arasında yer almaktadır.

SEM analizleri incelendiğinde, metal yüklemesinden sonra Beta zeolit kristallerinin morfolojik yapısının önemli ölçüde korunduğu görülmektedir. Görüntülerde belirgin çatlak, kırılma, yüzey çökmesi veya yoğun aglomerasyon oluşmaması, metal yükleme işleminin zeolit yapısına zarar vermediğini göstermektedir. Özellikle metal parçacıklarının yüzeye homojen şekilde dağıldığının gözlenmesi, aktif merkezlerin dengeli bir şekilde oluştuğunu düşündürmektedir. Homojen metal dağılımı sayesinde reaksiyon sırasında reaktif moleküllerin katalizör yüzeyiyle daha etkin temas kurabildiği ve bunun katalitik performansı olumlu yönde etkilediği söylenebilir. Ayrıca metal kümelenmesinin görülmemesi, kullanılan yaş emdirme yönteminin başarılı olduğunu göstermektedir.

FTIR analizleri sonucunda metal yüklemesinin zeolit iskelet yapısını bozmadığı belirlenmiştir. Bunun yanında hidroksil gruplarına ait bantların korunmuş olması, Brønsted asit merkezlerinin büyük ölçüde muhafaza edildiğini göstermektedir. Metal yüklenmesi sonucunda yeni faz oluşumuna işaret eden belirgin piklerin gözlenmemesi, metallerin daha çok yüzeye dağıldığını ve zeolit iskeletine zarar vermediğini düşündürmektedir. Bu sonuçlar, metal yükleme işleminin katalizörün temel yapısını değiştirmeden yalnızca yüzey özelliklerini modifiye ettiğini göstermektedir.

Hazırlanan katalizörlerin metal içeriklerinin doğrulanması amacıyla gerçekleştirilen XRF analizleri de metal yükleme işleminin başarılı olduğunu kanıtlamıştır. Analiz sonuçlarında Cu, Ni ve Zn metallerinin hedeflenen yaklaşık %3 oranlarında katalizöre yüklendiği belirlenmiştir. Ayrıca XRF sonuçları ıslak emdirme yönteminin güvenilir bir metal yükleme yöntemi olduğunu .

Karakterizasyon analizlerinin tamamı birlikte değerlendirildiğinde, metal modifikasyonunun Beta zeolitinin kristal yapısını ve gözenek sistemini koruyarak gerçekleştirildiği görülmektedir. BET, SEM, FTIR ve XRF sonuçlarının birbirini desteklemesi, hazırlanan katalizörlerin hem yapısal hem de kimyasal açıdan başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Bu durum, katalitik performans sonuçlarının güvenilirliğini artıran önemli bir bulgudur.

Karakterizasyon çalışmalarının ardından gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlarda ürün dağılımları GC-MS analizleri ile belirlenmiştir. GC-MS analizleri sonucunda reaksiyon ortamında benzen, p-ksilen, 1,2,4-trimetilbenzen ve 1,3,5-trimetilbenzen başta olmak üzere çeşitli aromatik bileşiklerin oluştuğu belirlenmiştir. Pik alanlarından yararlanılarak mol hesaplamaları yapılmış ve dönüşüm, verim ile seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Böylece farklı metal modifikasyonlarının yalnızca dönüşüm üzerine değil, ürün dağılımı üzerine etkileri de ayrıntılı olarak incelenebilmiştir.

1,2,4-TMB dönüşümleri incelendiğinde, reaksiyon sıcaklığı ile metal türünün katalitik performans üzerinde belirleyici iki temel parametre olduğu görülmektedir. Saf BEA katalizörü 350 ve 450 °C sıcaklıklarında %90'ın üzerinde dönüşüm değerlerine ulaşırken, 400 °C'de belirgin bir aktivite kaybı göstermiştir. Bu durumun, orta sıcaklık bölgesinde aromatik ara ürünlerin katalizör gözeneklerinde birikerek aktif merkezleri geçici olarak bloke etmesi sonucu oluşan koklaşma eğiliminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Zeolit katalizörlerde aromatik hidrokarbon reaksiyonlarında benzer davranışlar literatürde de bildirilmektedir.

Metal modifikasyonu gerçekleştirilen katalizörlerde ise daha kararlı bir dönüşüm davranışı elde edilmiştir. Özellikle Zn-BEA katalizörü bütün çalışma sıcaklıklarında yüksek dönüşüm değerlerini koruyarak en istikrarlı katalitik performansı göstermiştir. Çinko yüklemesinin katalizör yüzeyindeki asit merkezlerini düzenleyerek yan reaksiyonları baskıladığı ve aktif merkezlerin daha uzun süre korunmasına katkı sağladığı düşünülmektedir. Cu-BEA katalizörü de saf Beta zeolitine göre daha dengeli dönüşüm değerleri vermiş, ancak Zn kadar yüksek kararlılık sergilememiştir. Ni-BEA katalizöründe ise dönüşüm değerleri yüksek olmasına rağmen asıl üstünlük daha sonra değerlendirilecek olan hedef ürün oluşumunda ortaya çıkmaktadır.

Boşluk hızının etkisi incelendiğinde ise tüm katalizörlerde benzer bir eğilim gözlenmiştir. WHSV değerinin 1 h⁻¹'den 3 h⁻¹'e yükseltilmesiyle birlikte dönüşüm değerlerinde belirli oranlarda azalma meydana gelmiştir. Bunun temel nedeni, besleme akış hızının artmasıyla reaktiflerin katalizör yatağında kalış süresinin kısalması ve aktif merkezlerle temas süresinin azalmasıdır. Buna rağmen metal modifiye edilmiş katalizörlerin yüksek

boşluk hızlarında dahi yüksek dönüşüm değerlerini koruyabilmesi, metal yüklemesinin katalitik aktiviteyi olumlu yönde geliştirdiğini göstermektedir.

Genel olarak dönüşüm sonuçları değerlendirildiğinde, metal modifikasyonunun Beta zeolit katalizörünün katalitik aktivitesini artırdığı görülmektedir. Özellikle Zn modifikasyonu yüksek dönüşüm bakımından öne çıkarken, Ni ve Cu modifikasyonları da saf Beta zeolitine göre daha kararlı bir reaksiyon davranışı sergilemiştir. Ancak katalizör performansının yalnızca dönüşüm değerleriyle değerlendirilmesi yeterli değildir. Endüstriyel uygulamalarda hedef ürün verimi ve seçiciliği çok daha önemli parametrelerdir. Bu nedenle katalizörlerin gerçek başarıları, ksilen verimi ve seçicilik sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde daha doğru şekilde ortaya çıkmaktadır.

Katalizörlerin performanslarının değerlendirilmesinde yalnızca 1,2,4-TMB dönüşüm değerleri yeterli olmamakta, hedef ürün olan ksilen oluşumu da dikkate alınmalıdır. Bu nedenle reaksiyon sonucunda elde edilen ksilen verimleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ksilen verimi, reaksiyonun hem dönüşüm hem de seçicilik açısından birlikte değerlendirilmesini sağlayan en önemli performans kriterlerinden biridir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, farklı metal modifikasyonlarının ksilen oluşumu üzerinde önemli etkiler oluşturduğu görülmektedir.

Saf BEA katalizörü değerlendirildiğinde en yüksek ksilen veriminin 400 °C'de elde edildiği belirlenmiştir. Bu durum, reaksiyon hızının yeterince yüksek olduğu ancak yan reaksiyonların henüz baskın hale gelmediği optimum çalışma sıcaklığının 400 °C olduğunu göstermektedir. Daha düşük sıcaklıklarda reaksiyon kinetiğinin yavaş olması nedeniyle ksilen oluşumu sınırlı kalırken, daha yüksek sıcaklıklarda oluşan ksilenlerin izomerizasyon, dealkilasyon ve diğer ardışık reaksiyonlara katılması nedeniyle hedef ürün veriminde azalma meydana gelmiştir. Bu sonuç, aromatik hidrokarbon reaksiyonlarında sıcaklığın yalnızca dönüşümü değil, ürün dağılımını da doğrudan etkileyen önemli bir parametre olduğunu göstermektedir.

Metal modifiye edilmiş katalizörler arasında en yüksek ksilen verimi %3 Ni-BEA katalizörü ile elde edilmiştir. 400 °C ve WHSV=3 h⁻¹ çalışma koşullarında elde

edilen %8,02'lik ksilen verimi, çalışmanın en yüksek verim değeri olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, nikel yüklemesinin yalnızca reaksiyon aktivitesini artırmadığını, aynı zamanda hedef ürün oluşumunu da desteklediğini göstermektedir. Nikelin aromatik hidrokarbon reaksiyonlarında hidrojen transfer basamaklarını kolaylaştırdığı ve oluşan ara ürünlerin ksilene dönüşümünü teşvik ettiği düşünülmektedir. Bunun yanında Ni yüklemesi, aktif merkezlerin reaksiyon boyunca daha etkin çalışmasına katkı sağlayarak hedef ürün oluşumunu artırmıştır.

Cu-BEA katalizörü de saf BEA katalizörüne yakın ksilen verimleri vermiştir. Bakırın katalitik aktivitesi nikel kadar yüksek olmamakla birlikte, reaksiyonun daha kontrollü ilerlemesini sağlayarak dengeli bir ürün dağılımı oluşturduğu söylenebilir. Zn-BEA katalizörü ise yüksek dönüşüm değerlerine ulaşmasına rağmen aynı başarıyı ksilen veriminde gösterememiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda oluşan ksilenlerin ikincil reaksiyonlara uğraması nedeniyle hedef ürün miktarında azalma meydana gelmiştir. Bu durum, yüksek dönüşümün her zaman yüksek ürün verimi anlamına gelmediğini açıkça ortaya koymaktadır. Dolayısıyla katalizör performansı değerlendirilirken dönüşüm ve verim değerlerinin birlikte ele alınması gerekmektedir.

Boşluk hızının ksilen verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde ise bazı çalışma koşullarında WHSV değerinin artmasıyla ksilen veriminin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, oluşan ksilen moleküllerinin katalizör yatağında daha kısa süre kalması ve böylece ikincil reaksiyonlara uğramadan sistemden uzaklaşabilmesidir. Bu sonuç, temas süresinin yalnızca dönüşüm üzerinde değil, ürün dağılımı üzerinde de önemli etkiler oluşturduğunu göstermektedir. Endüstriyel uygulamalarda optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde bu durumun dikkate alınması gerekmektedir.

Katalizörlerin seçiciliği değerlendirildiğinde, metal türünün reaksiyon mekanizmasını önemli ölçüde değiştirdiği görülmektedir. Ksilen seçimliliği bakımından sıcaklık ve boşluk hızının birlikte etkili olduğu belirlenmiştir. Genel olarak sıcaklığın artırılması, reaksiyon hızını artırmasına rağmen çok yüksek sıcaklıklarda yan reaksiyonların hızlanmasına bağlı olarak seçimlilikte değişimler meydana gelmiştir. Metal

modifikasyonunun ise aktif merkezlerin asidik özelliklerini değiştirerek ürün dağılımını etkilediği anlaşılmaktadır.

Ni-BEA katalizörü yüksek ksilen verimiyle birlikte yüksek seçicilik de göstermiştir. Bu durum, nikel yüklemesinin yalnızca dönüşüm değerlerini artırmadığını, aynı zamanda reaksiyonu hedef ürün oluşumu yönünde yönlendirdiğini göstermektedir. Zn-BEA katalizörü ise bazı çalışma koşullarında yüksek seçicilik göstermesine rağmen oluşan ürünlerin ardışık reaksiyonlara katılması nedeniyle toplam ksilen verimi bakımından Ni-BEA'nın gerisinde kalmıştır. Cu-BEA katalizörü ise seçicilik açısından daha dengeli sonuçlar vermiş ve saf BEA katalizörüne göre iyileşme sağlamıştır.

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen kok tayini analizleri, katalizörlerin uzun süreli çalışma performanslarının değerlendirilmesi açısından önemli bilgiler sağlamıştır. Kok oluşumu, aromatik hidrokarbon reaksiyonlarında katalizör deaktivasyonunun en önemli nedenlerinden biri olup aktif merkezlerin kapanmasına ve katalitik aktivitenin zamanla azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle yalnızca dönüşüm ve verim değerleri değil, katalizörlerin kok oluşumuna karşı dirençleri de değerlendirilmiştir.

Kok analizleri incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla birlikte tüm katalizörlerde kok miktarının arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda aromatik ara ürünlerin polimerizasyon ve kondenzasyon reaksiyonlarına daha kolay girmesi ve karbonlu yapıların katalizör yüzeyinde birikmesidir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu karbon birikimi aktif merkezleri kapatarak katalizör aktivitesinin azalmasına neden olmaktadır. Bu durum, reaksiyon sıcaklığının belirlenmesinde yalnızca yüksek dönüşümün değil, katalizör ömrünün de dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

Boşluk hızının kok oluşumu üzerindeki etkisi incelendiğinde ise WHSV değerinin artmasıyla kok miktarının azaldığı görülmektedir. Reaktiflerin katalizör yatağında daha kısa süre kalması, ağır aromatik ara ürünlerin oluşmasını ve bunların karbonlaşmasını sınırlandırmıştır. Böylece yüksek boşluk hızlarında katalizör deaktivasyonu daha düşük

seviyelerde gerçekleşmiştir. Bu sonuç, temas süresinin azaltılmasının katalizör kararlılığı açısından önemli avantajlar sağlayabileceğini göstermektedir.

Metal türünün kok oluşumu üzerinde de belirgin etkileri olduğu belirlenmiştir. Ni-BEA katalizörü en yüksek kok oluşumunu gösterirken, Zn-BEA katalizörü en düşük kok miktarına sahip olmuştur. Nikelin yüksek katalitik aktivitesi ve dehidrojenasyon reaksiyonlarını kolaylaştırması, karbon oluşumunu artıran temel etkenlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Buna karşılık çinko modifikasyonunun asit merkezlerini düzenleyerek ağır aromatik bileşiklerin oluşumunu sınırladığı ve böylece kok oluşumunu azalttığı düşünülmektedir. Cu-BEA katalizörü ise kok oluşumu bakımından iki metal arasında orta düzeyde performans göstermiştir. Bu sonuçlar, metal seçiminin yalnızca reaksiyon aktivitesini değil, katalizör ömrünü de doğrudan etkilediğini ortaya koymaktadır.

Kok tayini sonuçları ile katalitik performans birlikte değerlendirildiğinde önemli bir denge ortaya çıkmaktadır. Ni-BEA katalizörü en yüksek ksilen verimini sağlamasına rağmen en fazla kok oluşturan katalizör olmuştur. Buna karşılık Zn-BEA katalizörü daha düşük kok oluşumu sayesinde daha yüksek yapısal kararlılık göstermiş, ancak hedef ürün verimi bakımından Ni-BEA seviyesine ulaşamamıştır. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda katalizör seçiminde yalnızca maksimum verim değil, katalizörün çalışma ömrü ve rejenerasyon ihtiyacı da dikkate alınmalıdır.

Karakterizasyon analizleri ile katalitik performans sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, elde edilen veriler birbirini desteklemektedir. BET analizleri metal yüklemesinin gözenek yapısını büyük ölçüde koruduğunu, SEM analizleri metal dağılımının homojen olduğunu, FTIR analizleri zeolit iskelet yapısının değişmediğini ve XRF analizleri ise hedeflenen metal yükleme oranlarının başarıyla gerçekleştirildiğini göstermiştir. Bu yapısal özellikler, katalitik deneylerde elde edilen yüksek dönüşüm ve ksilen verimlerinin temel nedenlerini açıklamaktadır. Özellikle Ni yüklemesinin hedef ürün oluşumunu artırması ve Zn yüklemesinin katalizör kararlılığını geliştirmesi, metal modifikasyonunun Beta zeolit katalizörler üzerindeki olumlu etkisini açıkça ortaya koymuştur.

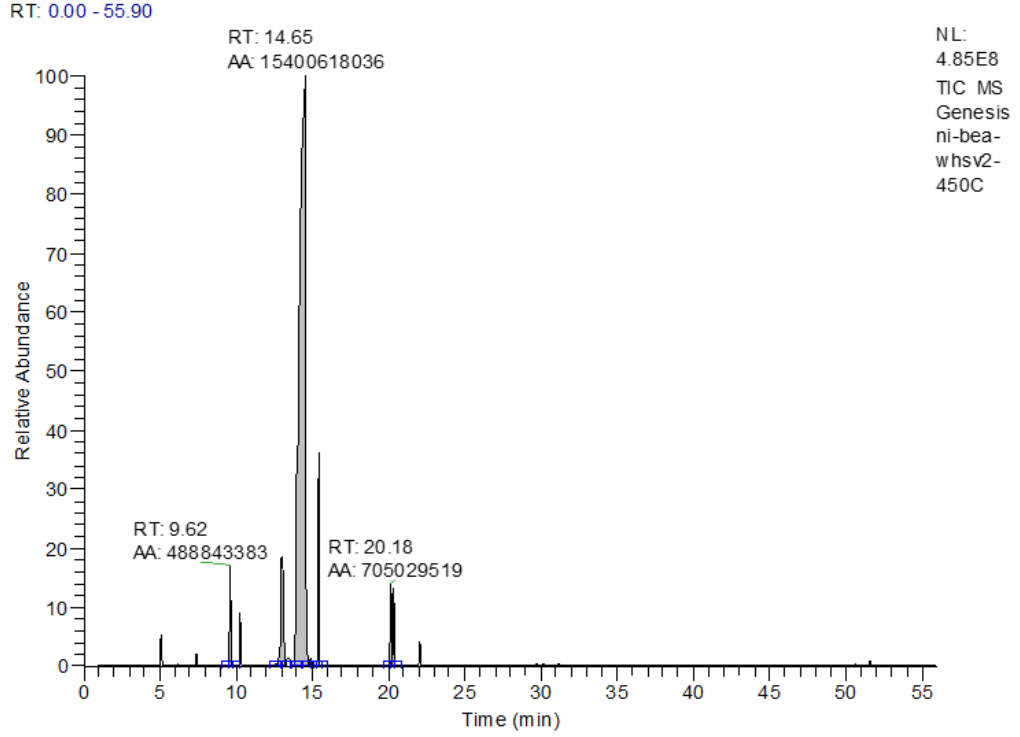
Sonuç olarak, bu tez çalışmasında Beta zeolit katalizörünün farklı metaller ile modifiye edilmesinin 1,2,4-trimetilbenzen disproporsiyon reaksiyonu üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, metal modifikasyonunun katalizörün yapısal bütünlüğünü koruyarak katalitik performansı geliştirdiğini göstermiştir. Zn-BEA katalizörü dönüşüm ve katalizör kararlılığı açısından başarılı sonuçlar verirken, %3 Ni-BEA katalizörü hedef ürün olan ksilen verimi bakımından en başarılı katalizör olarak belirlenmiştir. Buna karşılık Ni-BEA katalizöründe gözlenen yüksek kok oluşumu, katalizörün uzun süreli kullanımında deaktivasyonun dikkate alınması gerektiğini göstermektedir. Bu nedenle gelecekte yapılacak çalışmalarda Ni-BEA katalizörünün kok oluşumunu azaltacak modifikasyonlarla geliştirilmesi ve uzun süreli kararlılığının araştırılması, hem bilimsel hem de endüstriyel açıdan önemli katkılar sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

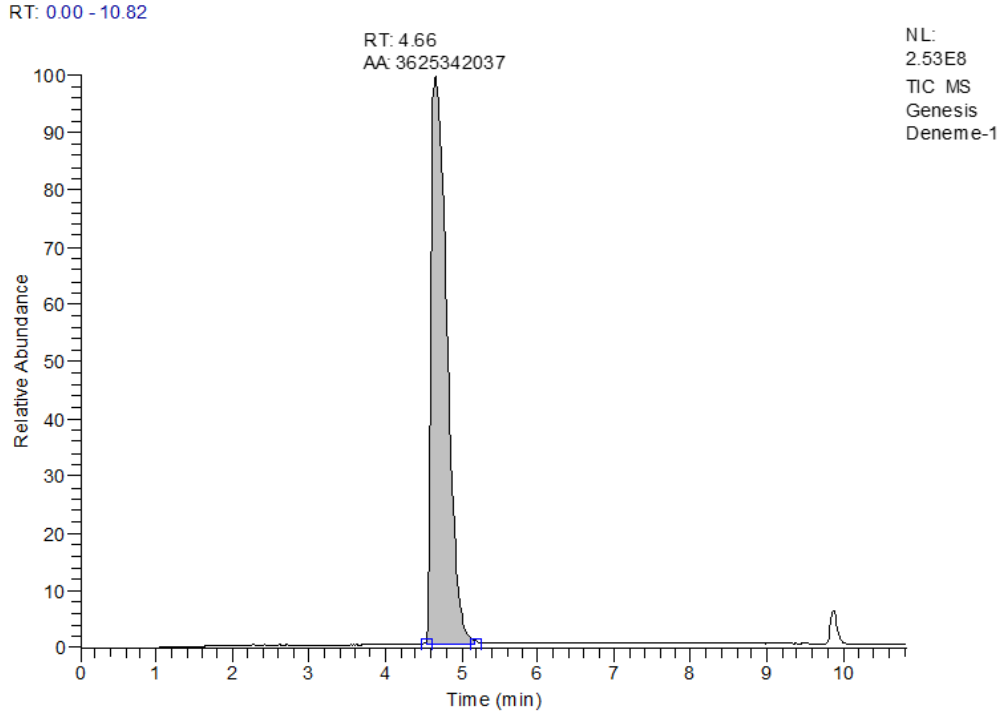
- Abdullah, A. A., ZSM-5 katkılı beta zeolit katalizöründe 1-Metilnaftalin ile tolüenin transalkilasyonuna metal yüklemenin etkisi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2024.
- Al-Khattaf, S., Tukur, N. M., & Al-Amer, A. M. (2007). 1,2,4-Trimethylbenzene transformation reaction compared with its transalkylation reaction with toluene over USY zeolite catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(13), 4459–4467.
- Albahar, M., Li, C., Zholobenko, V. L., & Garforth, A. A. (2020). The effect of ZSM-5 zeolite crystal size on p-xylene selectivity in toluene disproportionation.
- 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. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1077–1088.
- Ali, M. A., Haji, S., Al-Khayyat, M., Abutaleb, A., & Ahmed, S. (2022). Kinetic modeling and thermodynamic analysis of toluene disproportionation reaction over ZSM-5 based catalysts.
- Ali, S. A., Almulla, F. M., Jermy, B. R., Aitani, A. M., Abudawoud, R. H., AlAmer, M., Qureshi, Z. S., Mohammad, T., & Alasiri, H. S. (2021). Hierarchical composite catalysts of MCM-41 on zeolite Beta for conversion of heavy reformat to xylenes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 189–197.
- Alp, E. (2005). *Aromatik bileşiklerin zeolit katalizörler üzerinde transalkilasyonu ve disproporsiyonu* (Yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi.
- Altındaş, C. (2020). *Ağır reformat model bileşiminin tolüen ile transalkilasyonuna metal yüklü zeolit katalizörlerin etkisi* (Yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi.
- Antos, G. J., & Aitani, A. M. (2004). *Catalytic naphtha reforming*. Marcel Dekker.
- Bhavani, G., Karthekayen, D., Sreenivasa Rao, A., & Lingappan, N. (2005). Ni–Pt/H–Y zeolite catalysts for disproportionation of toluene and 1,2,4-trimethylbenzene.
- Boström, C.-E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Törnqvist, M., Victorin, K., & Westerholm, R. (2002). Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives*, 110, 451–488.
- Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A., & Elkilani, A. S. (2010). *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier.
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. (2007). *Petroleum refining: Technology and economics* (5th ed.). CRC Press.
- Gołabek, K., Tarach, K. A., & Góra-Marek, K. (2017). Xylenes transformation over ZSM-5 zeolites ruled by acidic properties.

- Güleç, F. 2015. Metal yüklü MCM-41 ve beta zeolit katalizörler kullanılarak 2-metilnaftalinden dimetilnaftalinlerin sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Kareem, A. M., & Chand, S. (2001). Disproportionation of toluene to produce benzene and p-xylene – A review.
- Ko, A.-N., & Kuo, C. T. (1994). Isomerization and disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene over HY zeolite.
- Kukichi, T., & Matsuda, T. (1984). Disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene over montmorillonite pillared by aluminium oxide, 331–340.
- Meyers, R. A. (Ed.). (2016). *Handbook of petroleum refining processes* (4th ed.). McGraw-Hill.
- Park, S.-H., Lee, J.-H., & Rhee, H.-K. (2005). Disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene over zeolite NU-87.
- Piskorz, W., et al. (2025). *The Role of Copper in Bimetallic Nickel–Copper BEA Zeolite Catalysts and Their Activity in the Hydrocracking Process of Rapeseed Oil. Molecules*.
- Rahimpour, M. R., Jafari, M., & Iranshahi, D. (2013). Progress in catalytic naphtha reforming process: A review. *Applied Energy*.
- Shi, Q., Gonçalves, J. C., Ferreira, A. F. P., Plaza, M. G., & Rodrigues, A. E. (2018). Xylene isomerization side reactions over Beta zeolite: Disproportionation and transalkylation of C8 aromatics and toluene.
- Song, C. (2003). Aromatics production from petroleum reforming streams. *Fuel Processing Technology*, 86, 1–16.
- Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum* (5th ed.). CRC Press.
- Sulikowski, B., & Rachwalik, R. (2003). Catalytic properties of heteropoly acid/zeolite hybrid materials: Toluene disproportionation and transalkylation with 1,2,4-trimethylbenzene.
- Wang, I., Tsai, T.-C., & Huang, S.-T. (2005). Disproportionation of toluene and trimethylbenzene and their transalkylation over zeolite Beta.
- Weitkamp, J. (1996). Catalytic aromatization of hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 146, 251–276

EK 1 GC-MS Bulguları

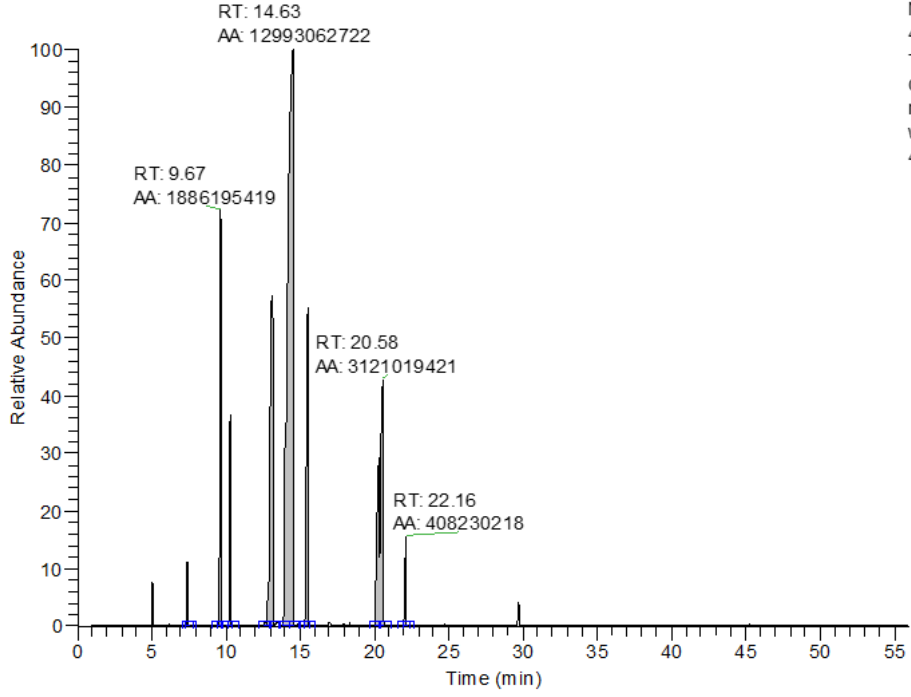


%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



Besleme (1 2 4 Trimetilbenzen) GC-MS Analizi

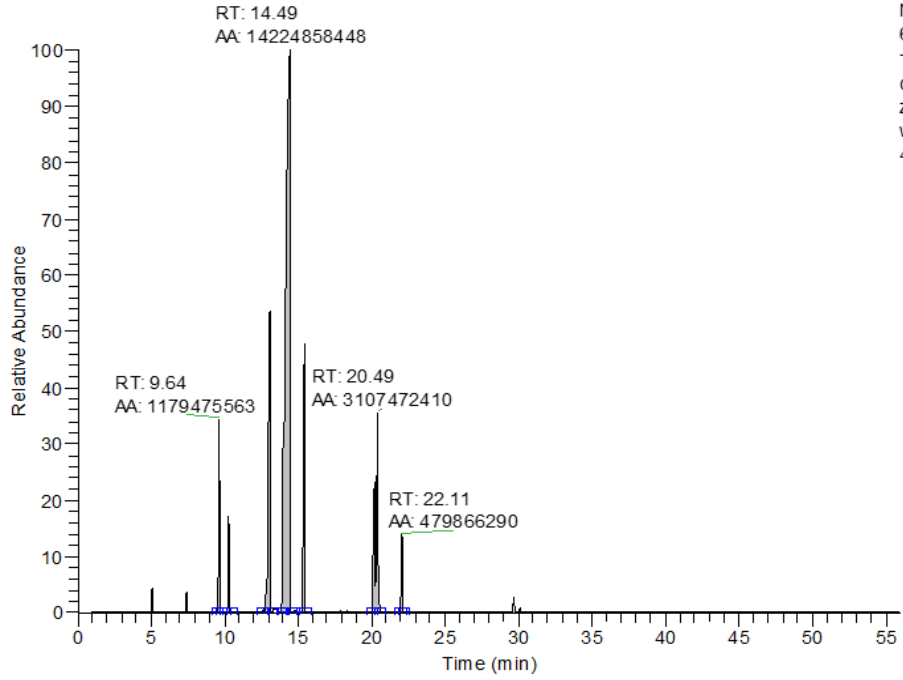
RT: 0.00 - 55.93



NL:
4.21E8
TIC MS
Genesis
ni-bea-
whsv1-
400C

%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV1 ve 400 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

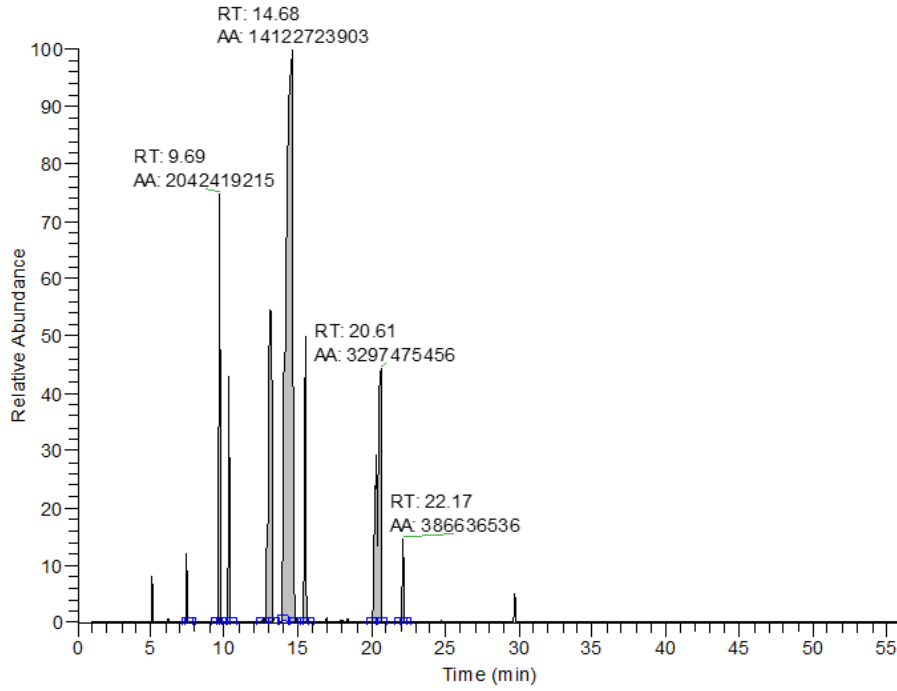
RT: 0.00 - 55.93



NL:
6.25E8
TIC MS
Genesis
zn-bea-
whsv2-
450C

%3 Çinko yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

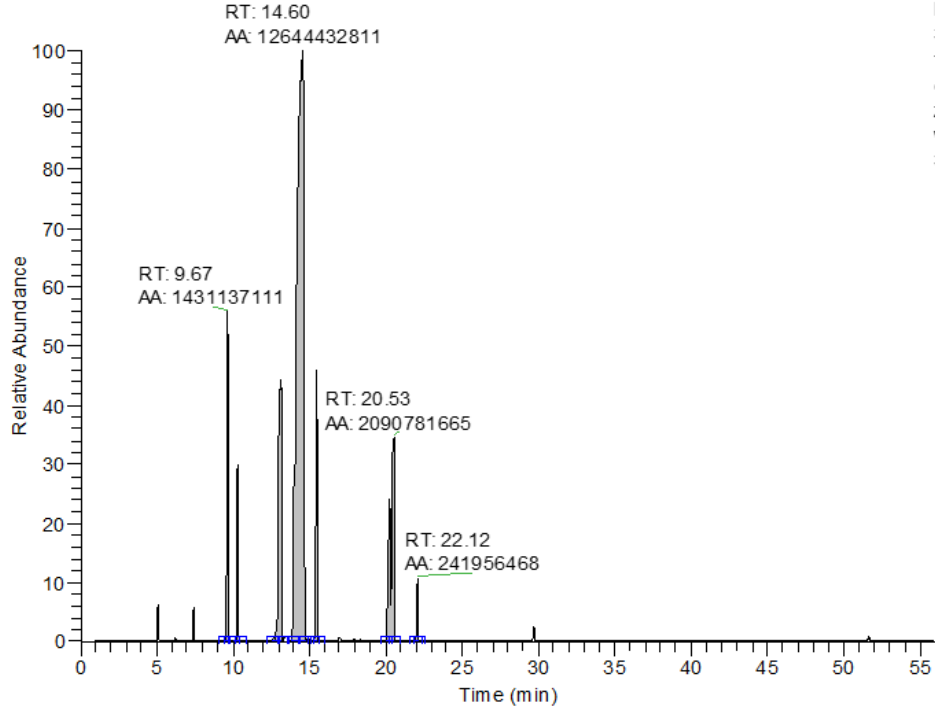
RT: 0.00 - 55.92



NL:
4.18E8
TIC MS
Genesis
zn-bea-
whsv2-
450C_2607
25110602

%3 Çinko yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

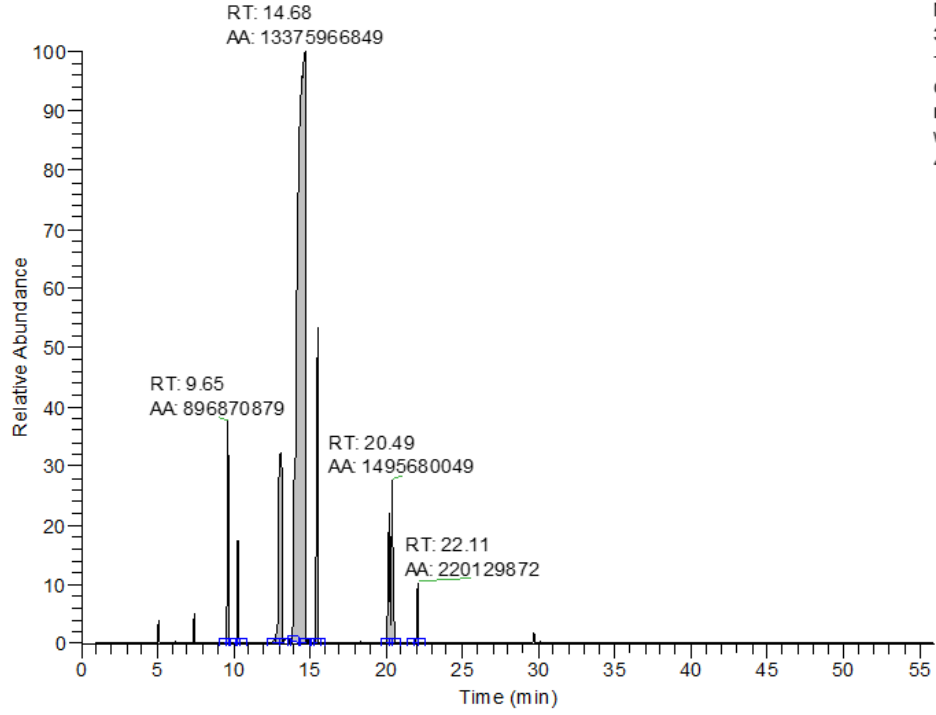
RT: 0.00 - 55.90



NL:
3.93E8
TIC MS
Genesis
zn-bea-
whsv3-
350C

%3 Çinko yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

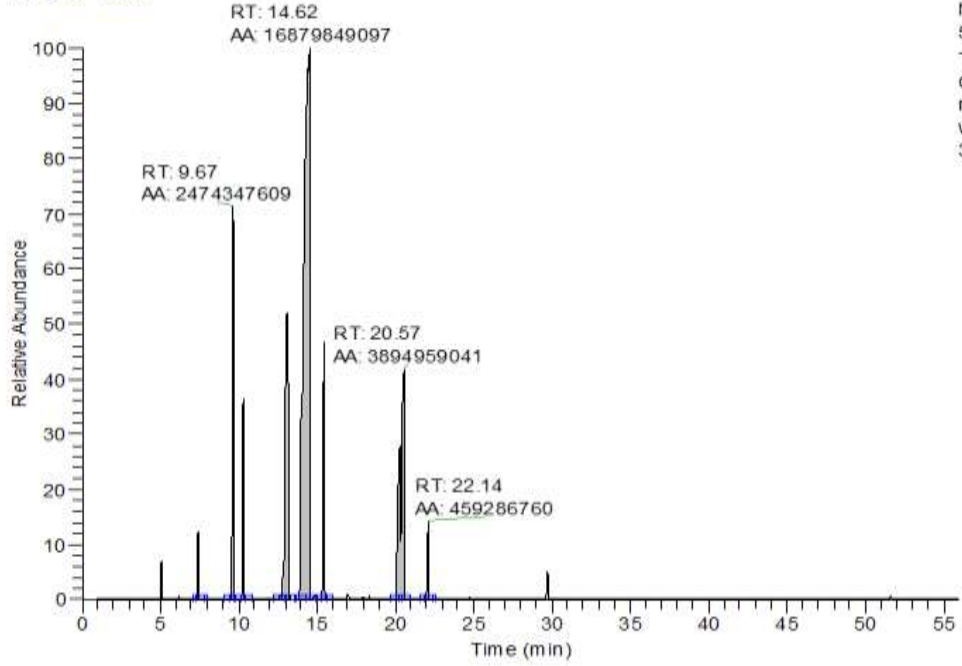
RT: 0.00 - 55.90



NL:
3.90E8
TIC MS
Genesis
ni-bea-
whsv1-
450C

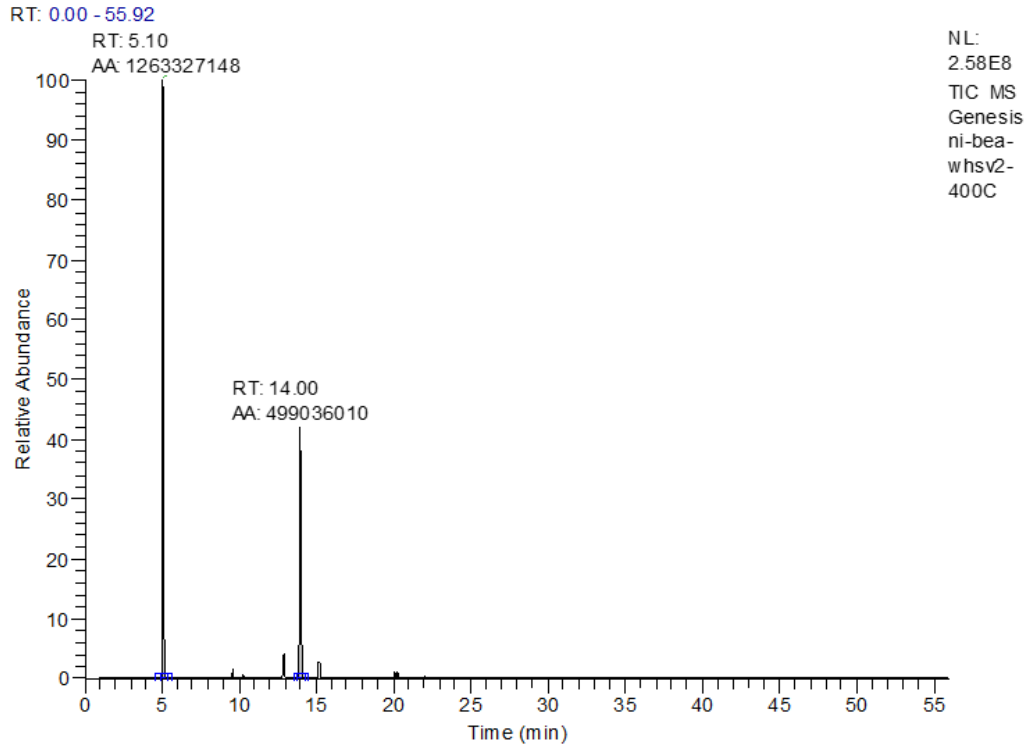
%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 1 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

RT: 0.00 - 55.93

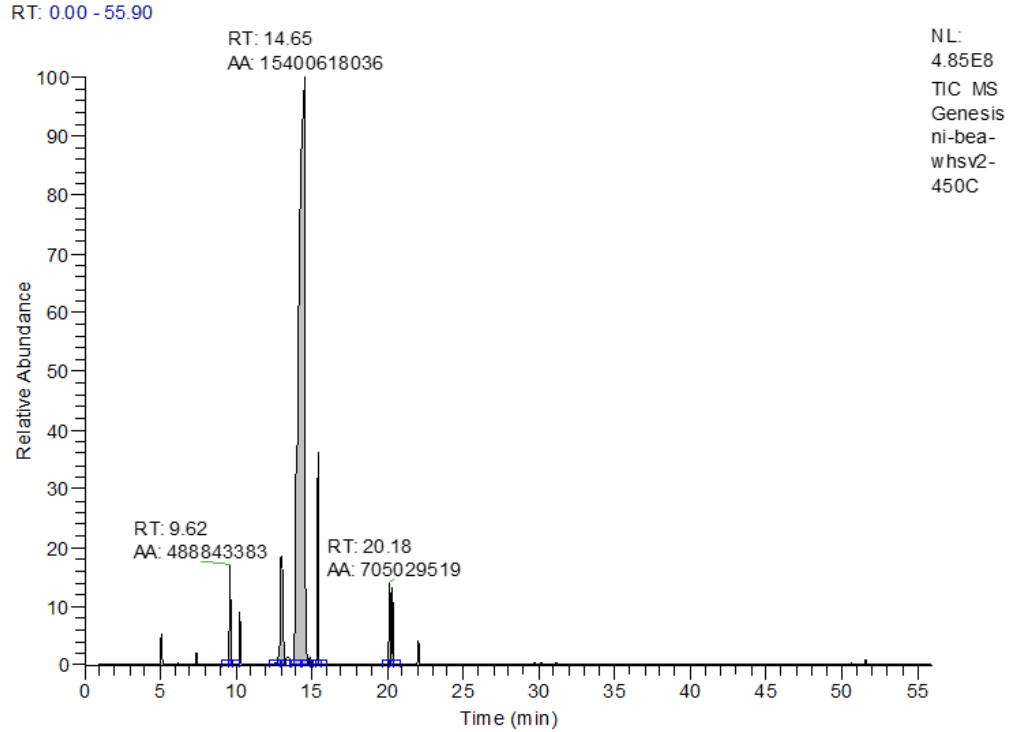


NL:
5.56E8
TIC MS
Genesis
ni-bea-
whsv2-
350C

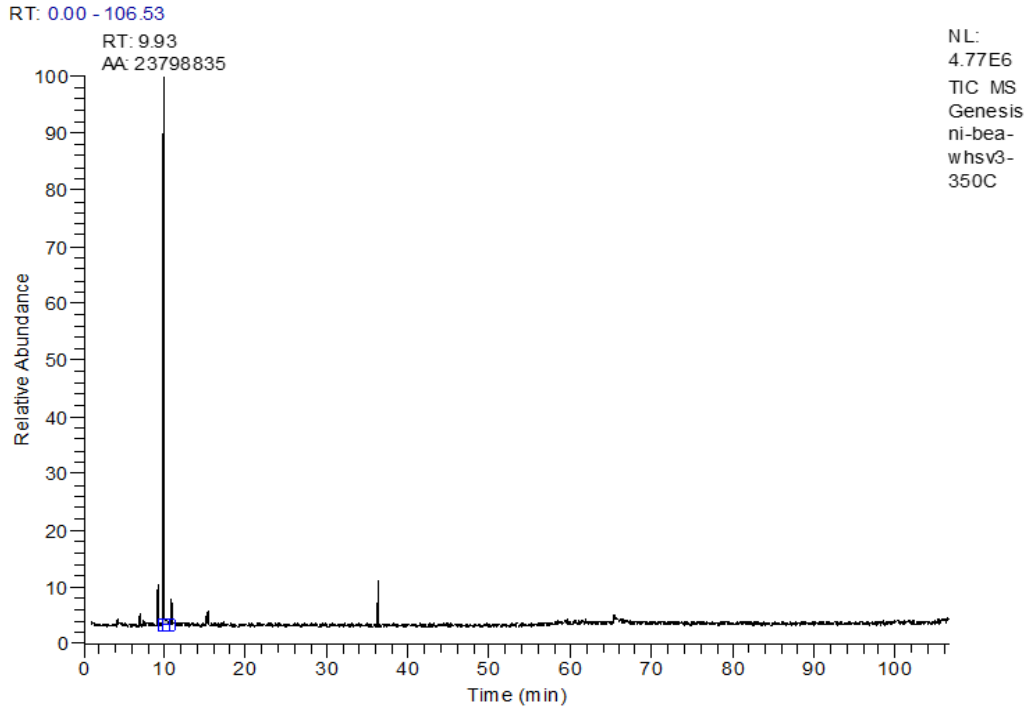
%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



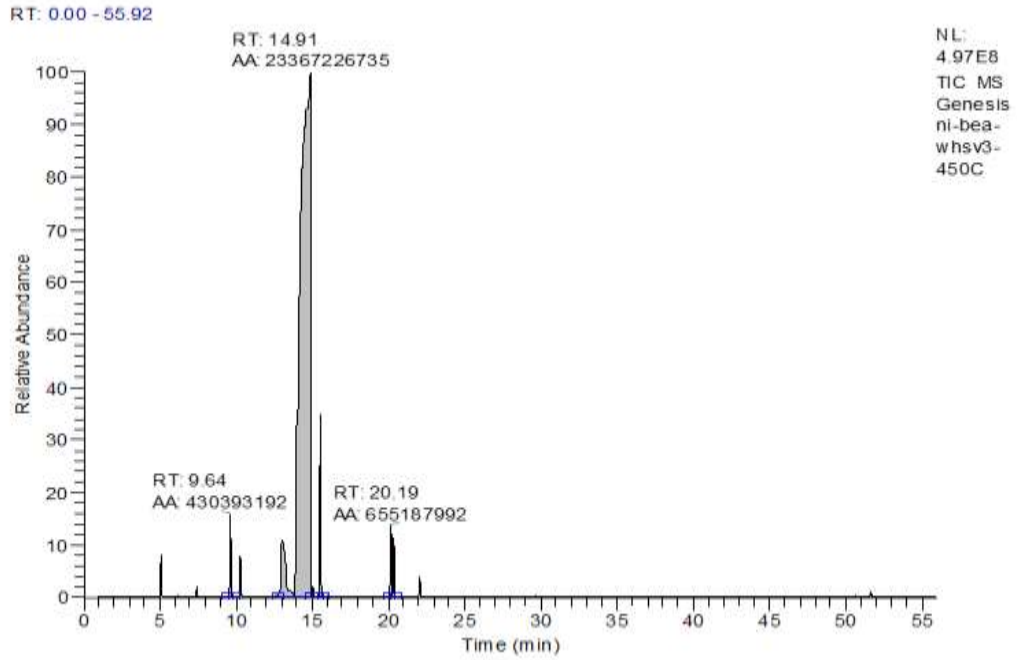
%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 400 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

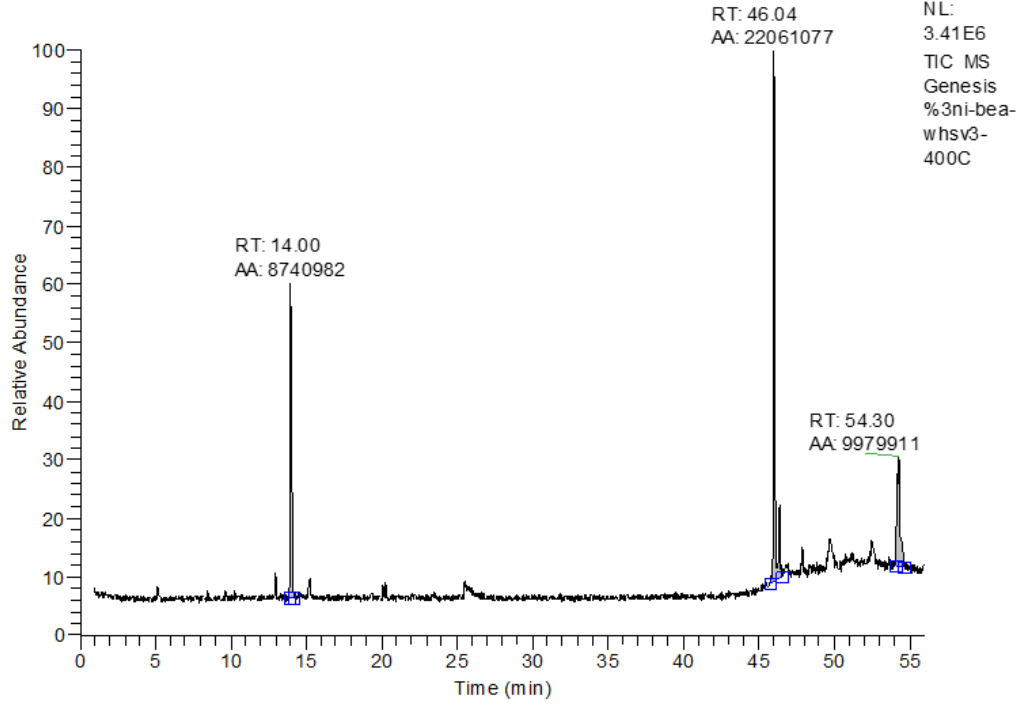


%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



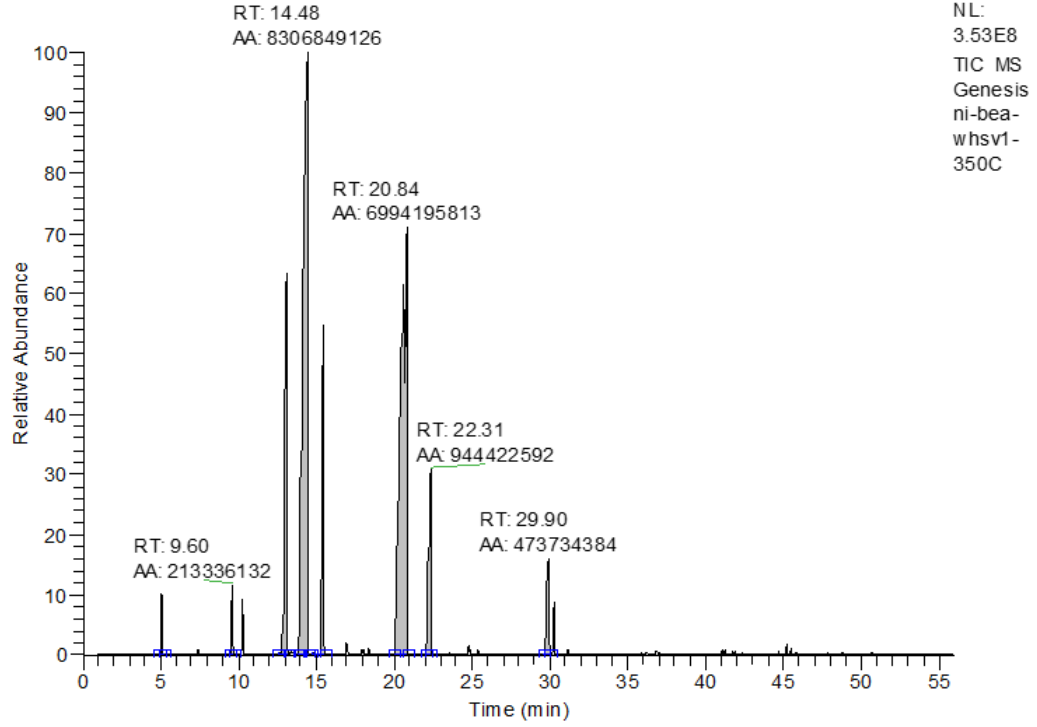
%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

RT: 0.00 - 55.93

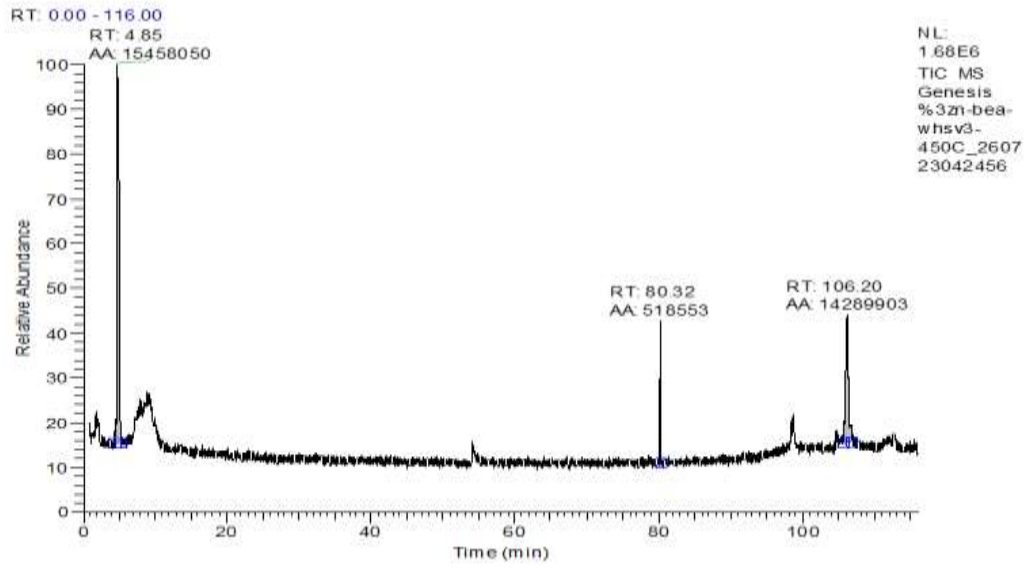


%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 400 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

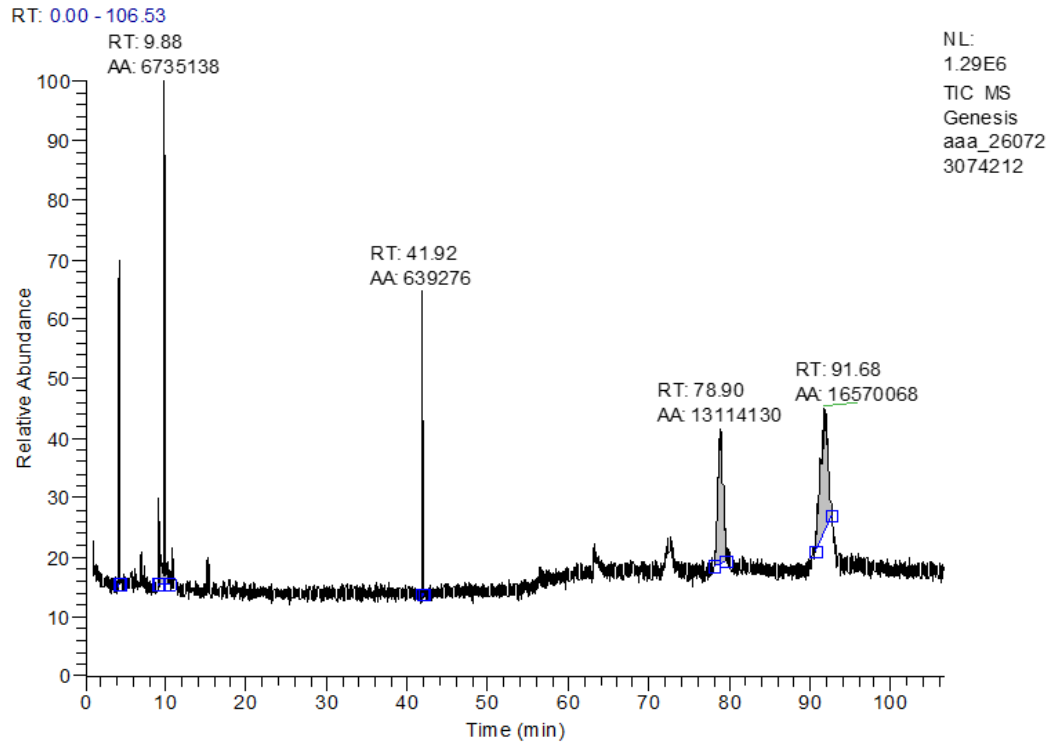
RT: 0.00 - 55.89



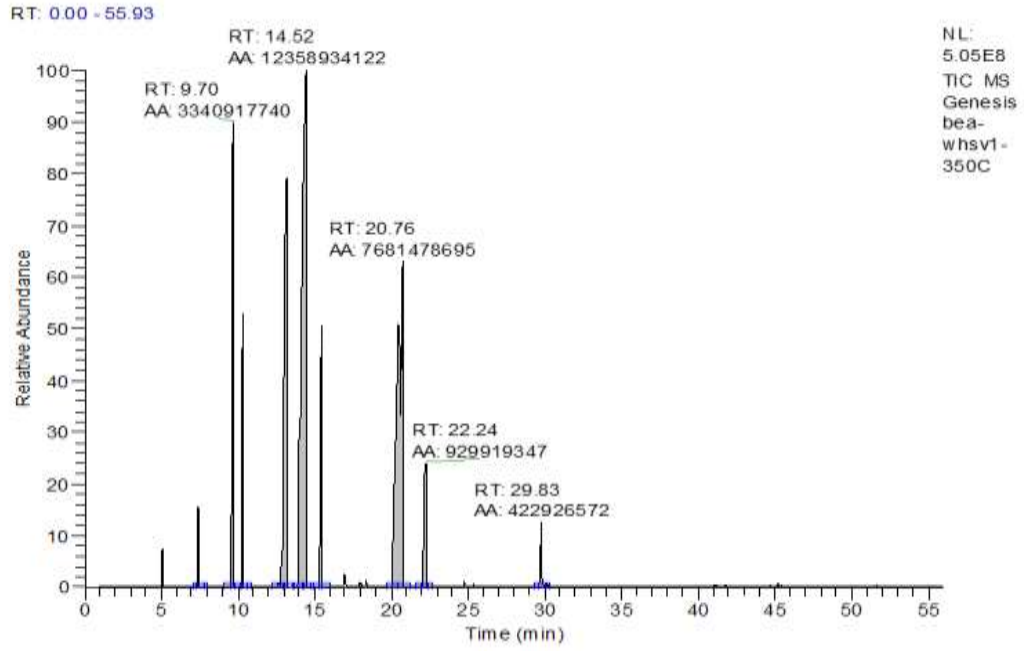
%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 1 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



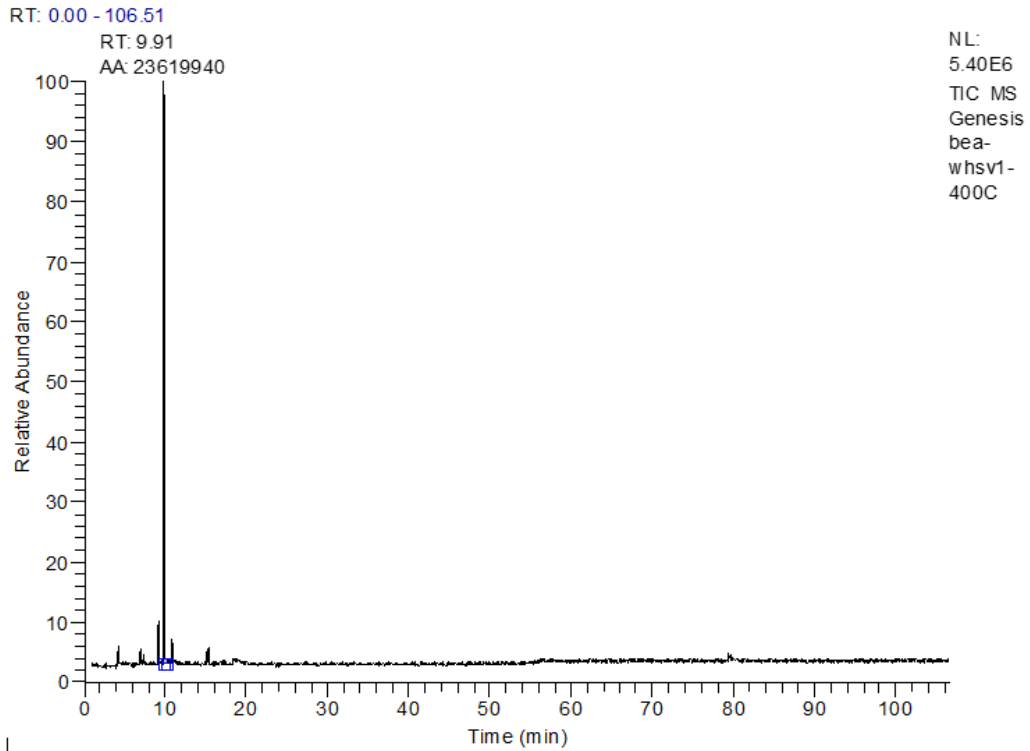
%3 Çinko yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 450 °C de gerçekleşen disproporasyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



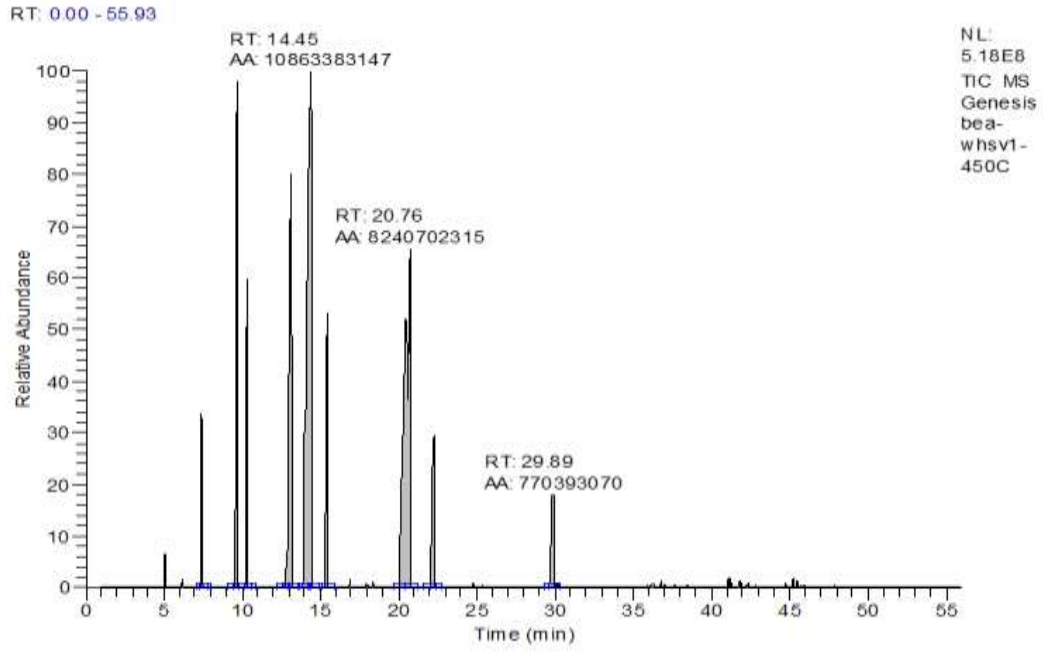
%3 Çinko yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 400 °C de gerçekleşen disproporasyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



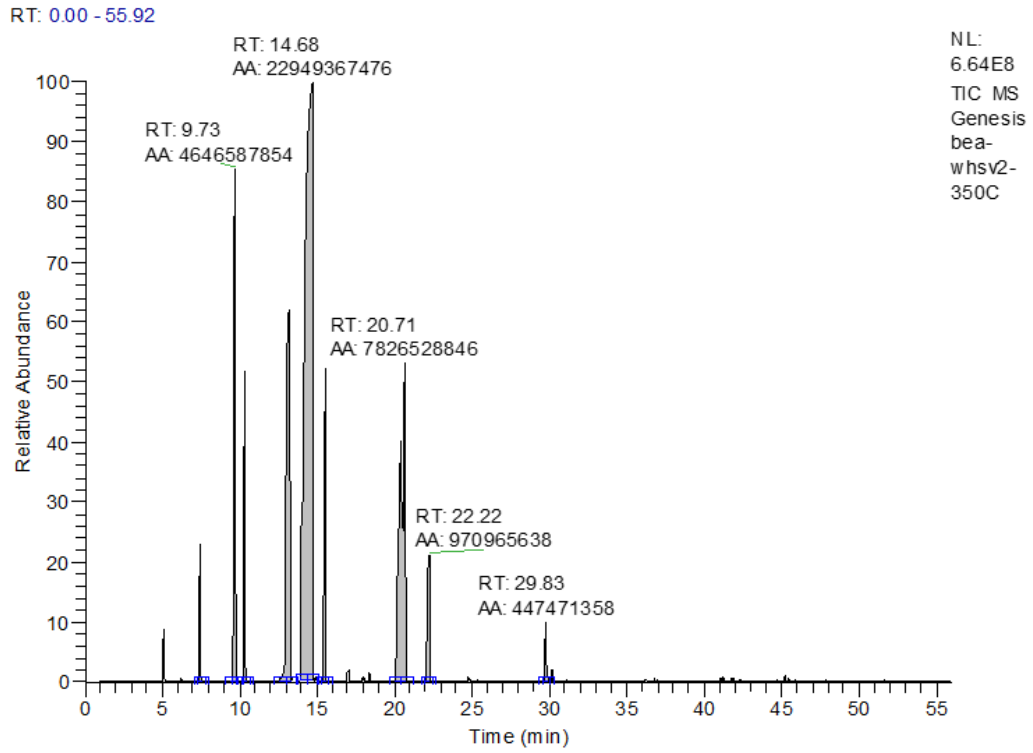
Beta katalizörü üzerinde WHSV 1 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



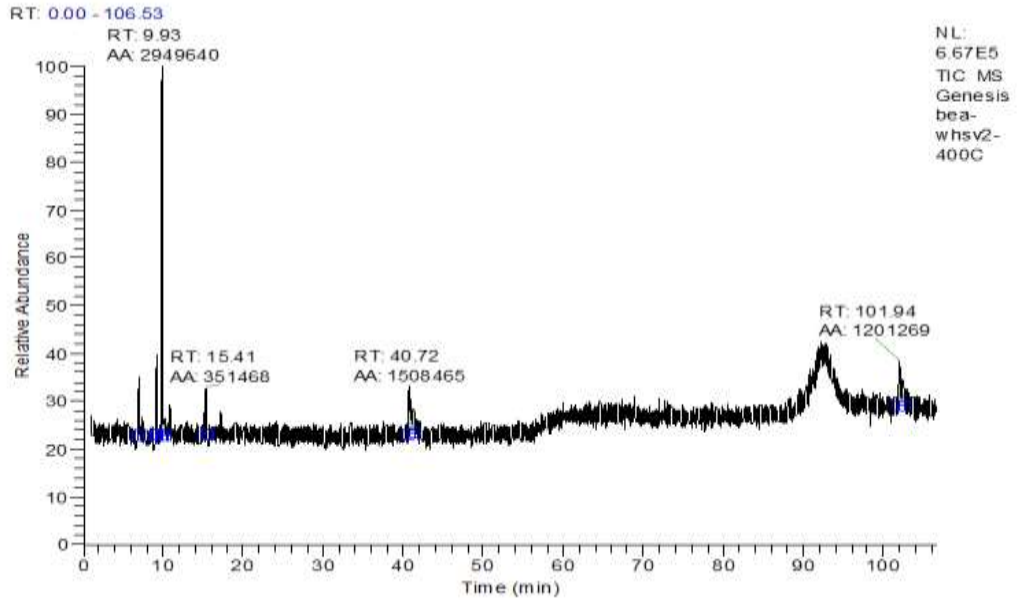
Beta katalizörü üzerinde WHSV 1 ve 400 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



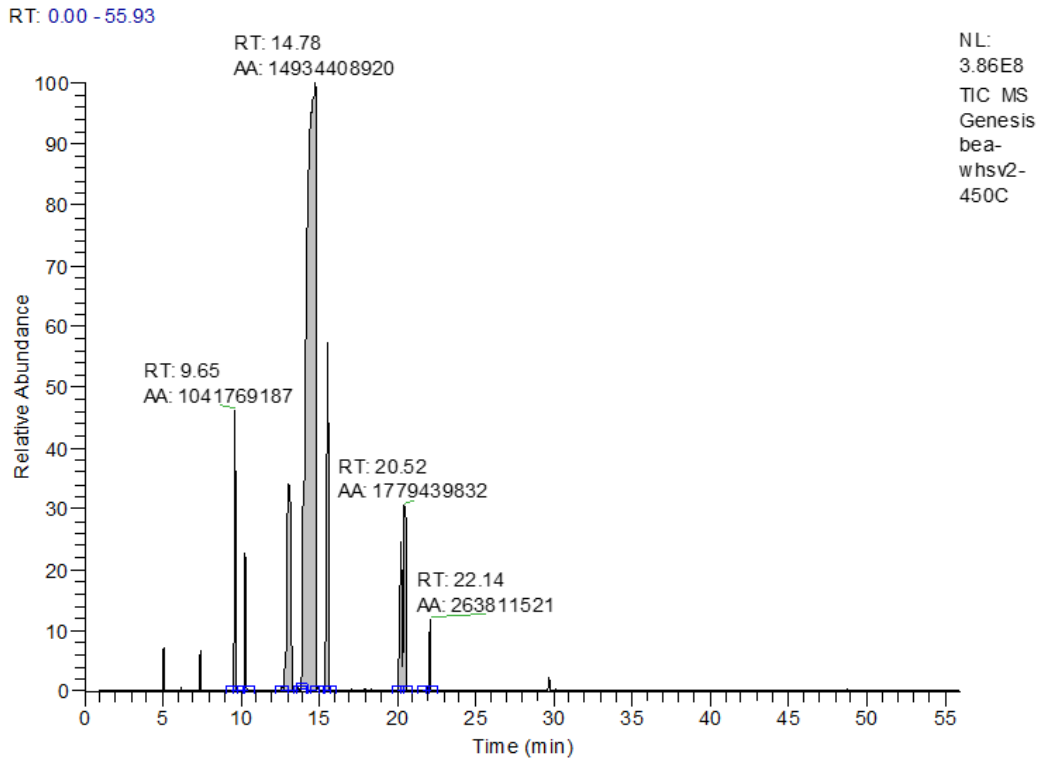
Beta katalizörü üzerinde WHSV 1 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



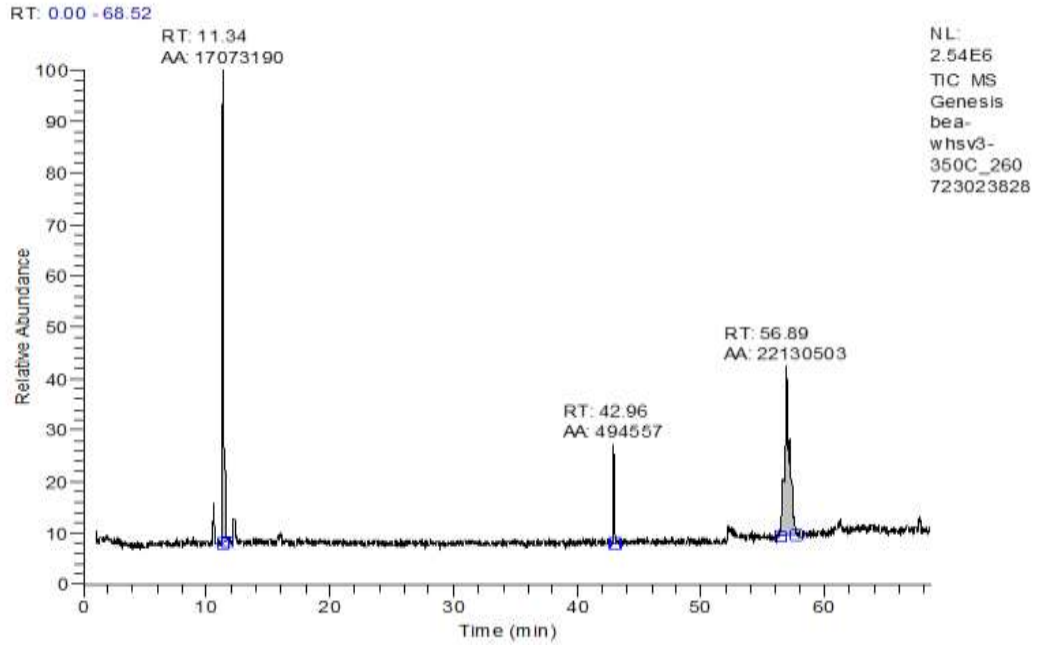
Beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



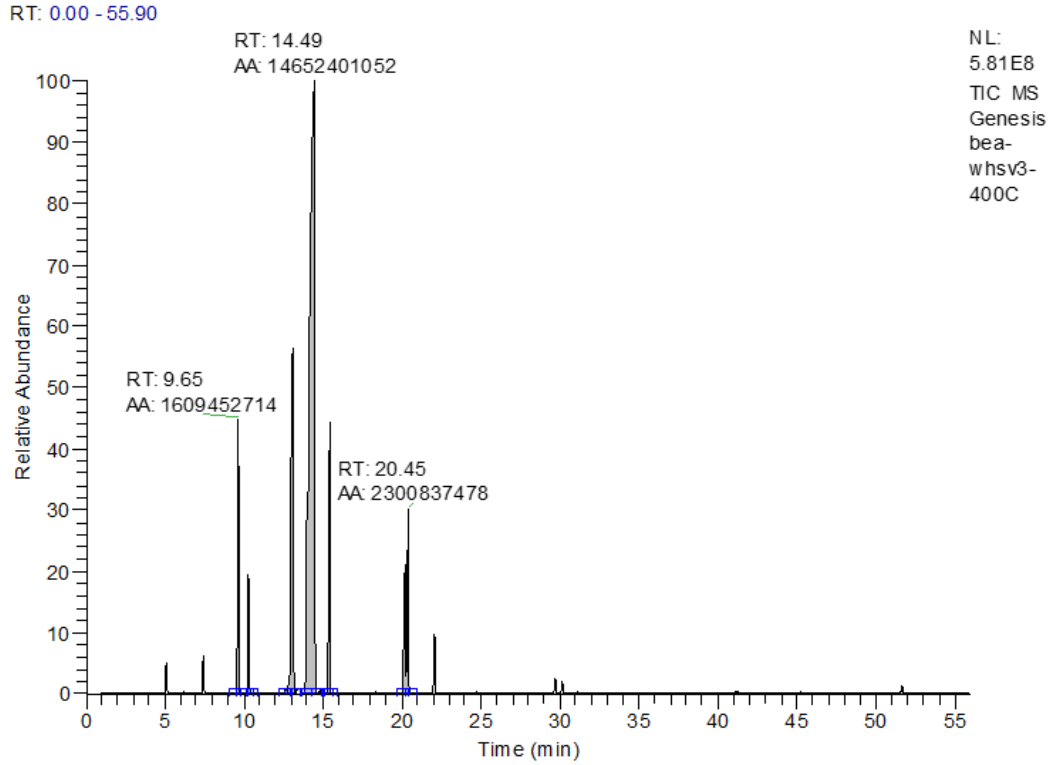
Beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 400 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



Beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

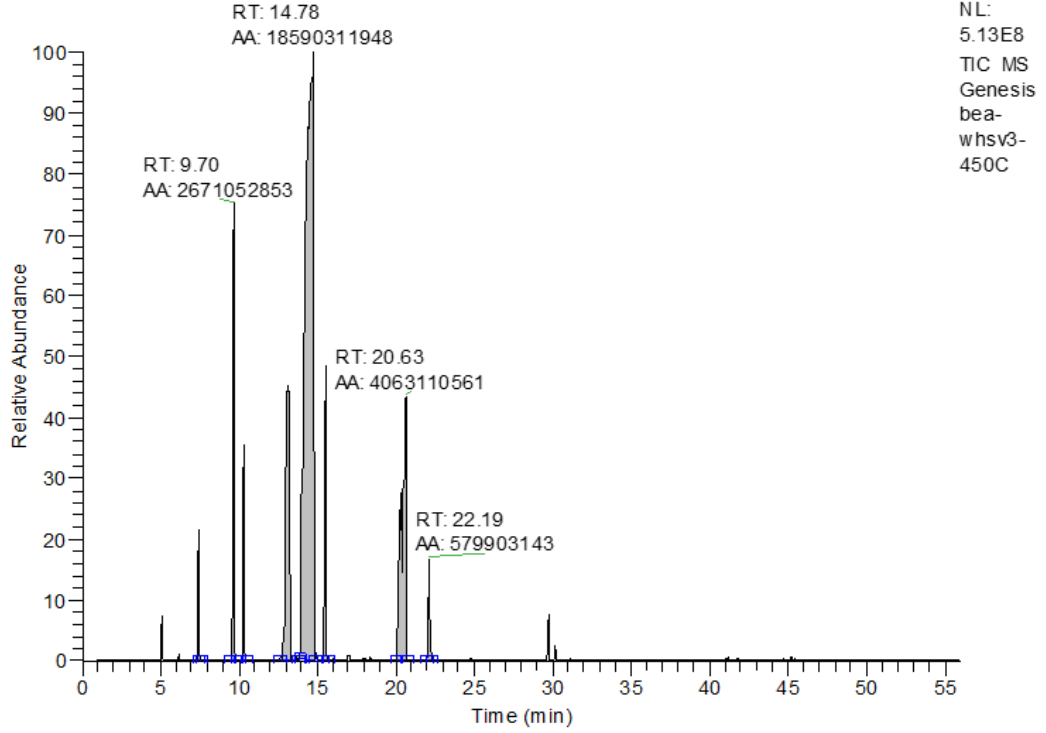


Beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



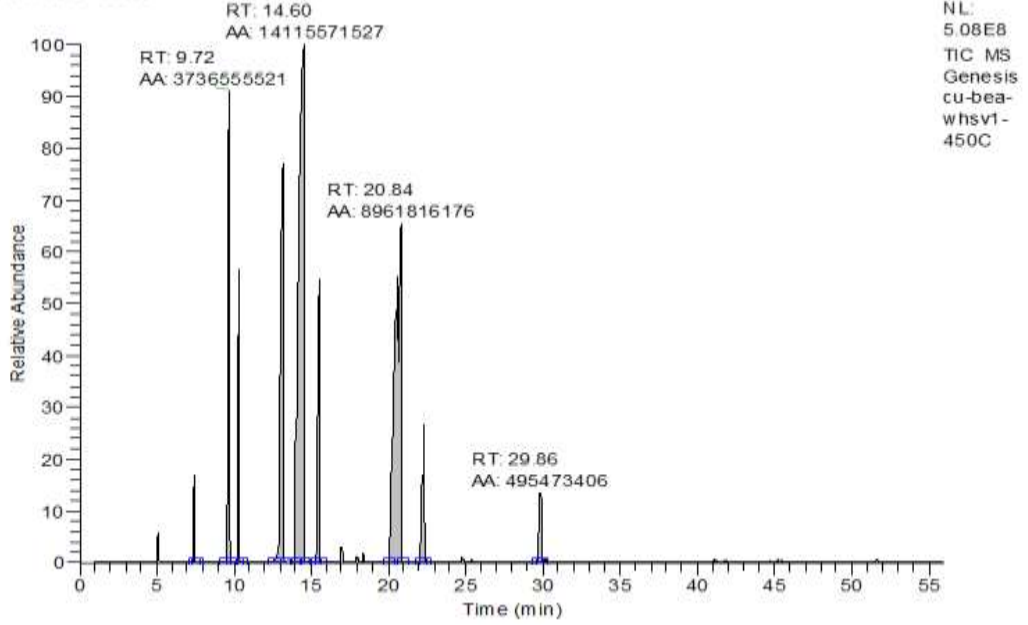
Beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 400 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

RT: 0.00 - 55.93

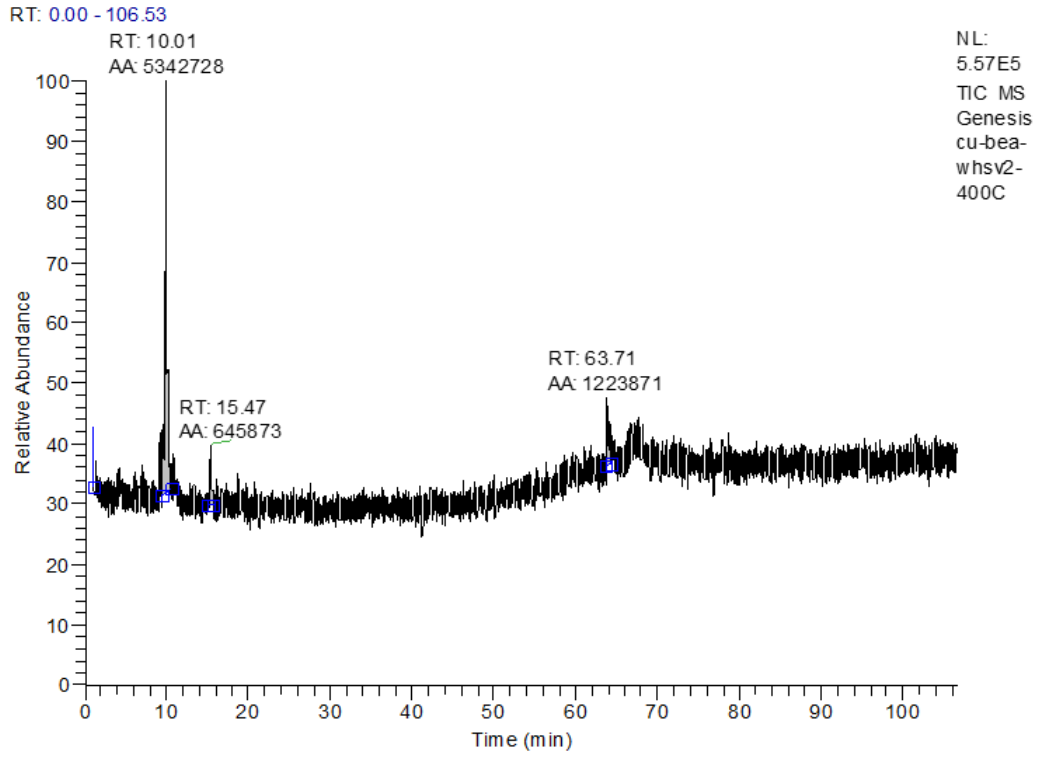


Beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

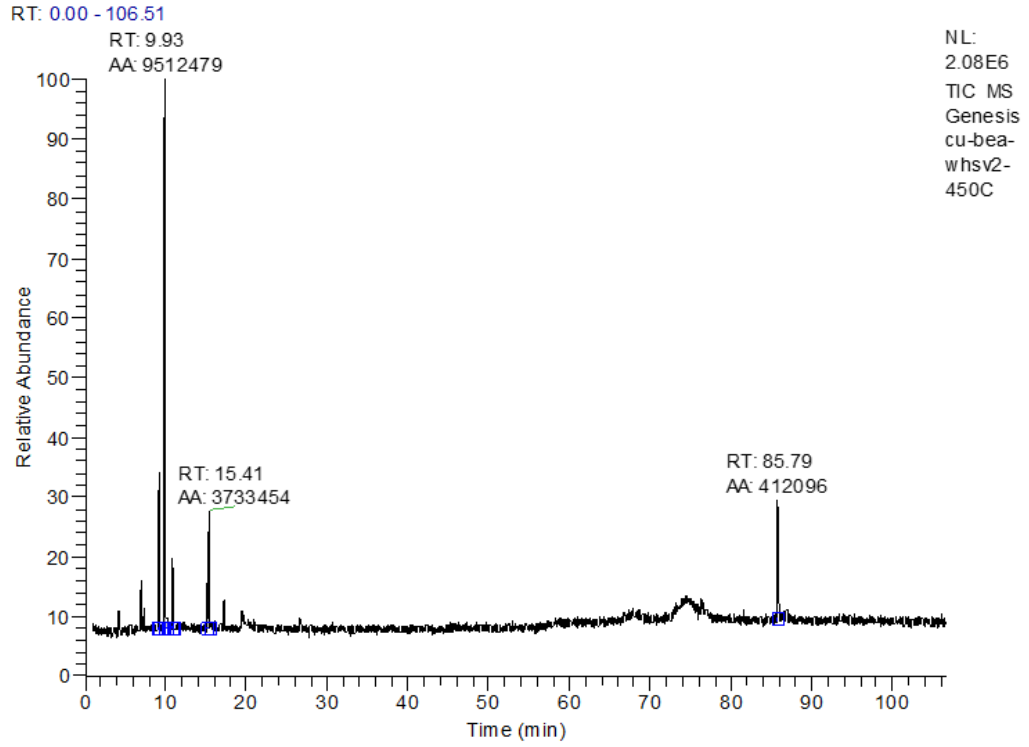
RT: 0.00 - 55.92



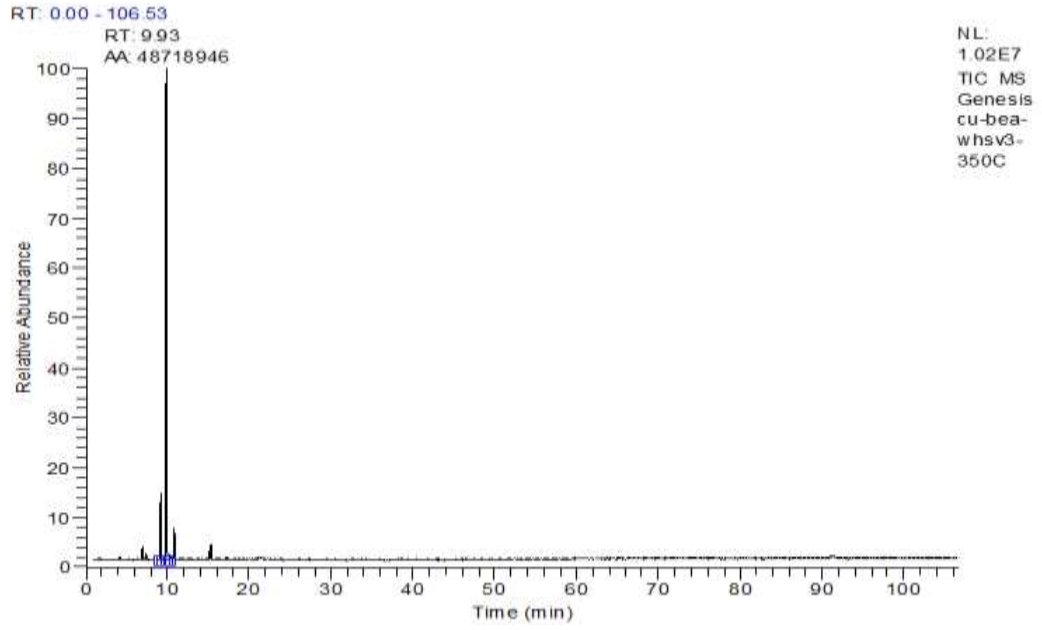
%3 Bakır yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 1 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



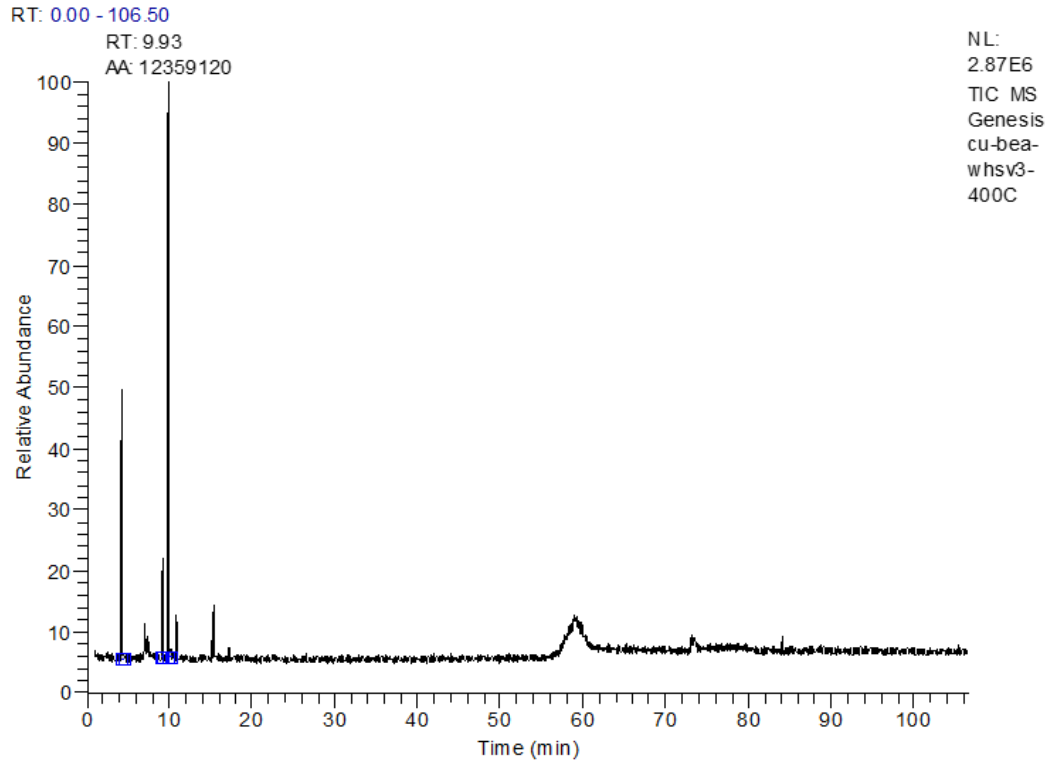
%3 Bakır yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 400 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



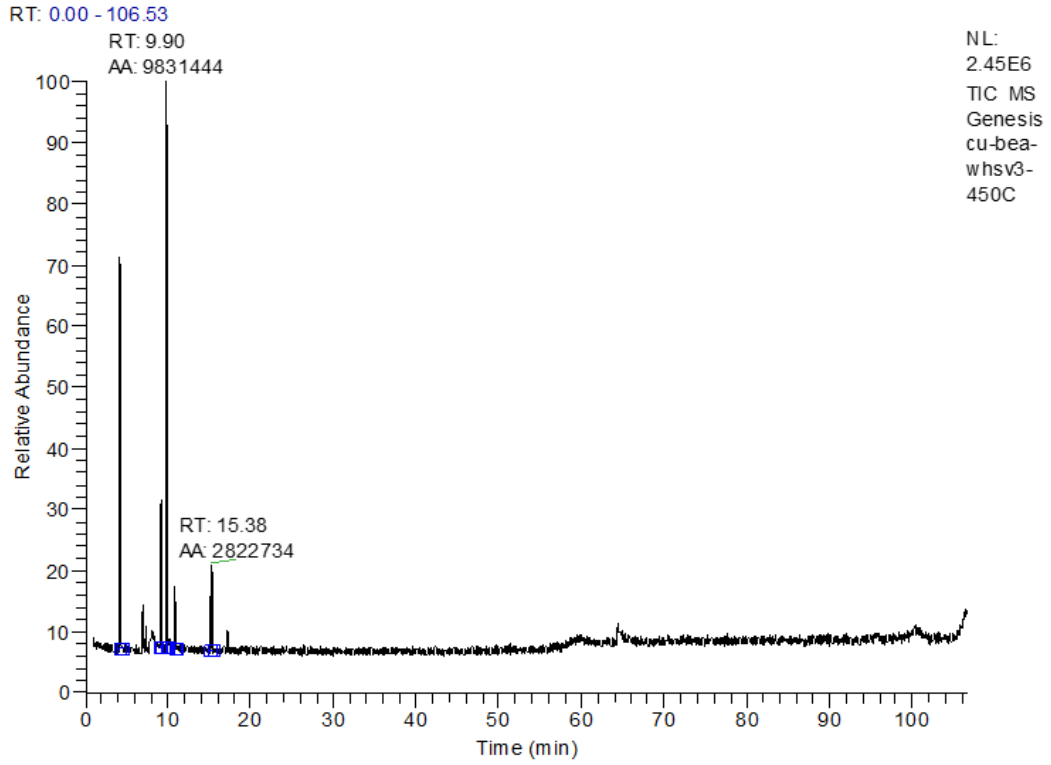
%3 Bakır yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



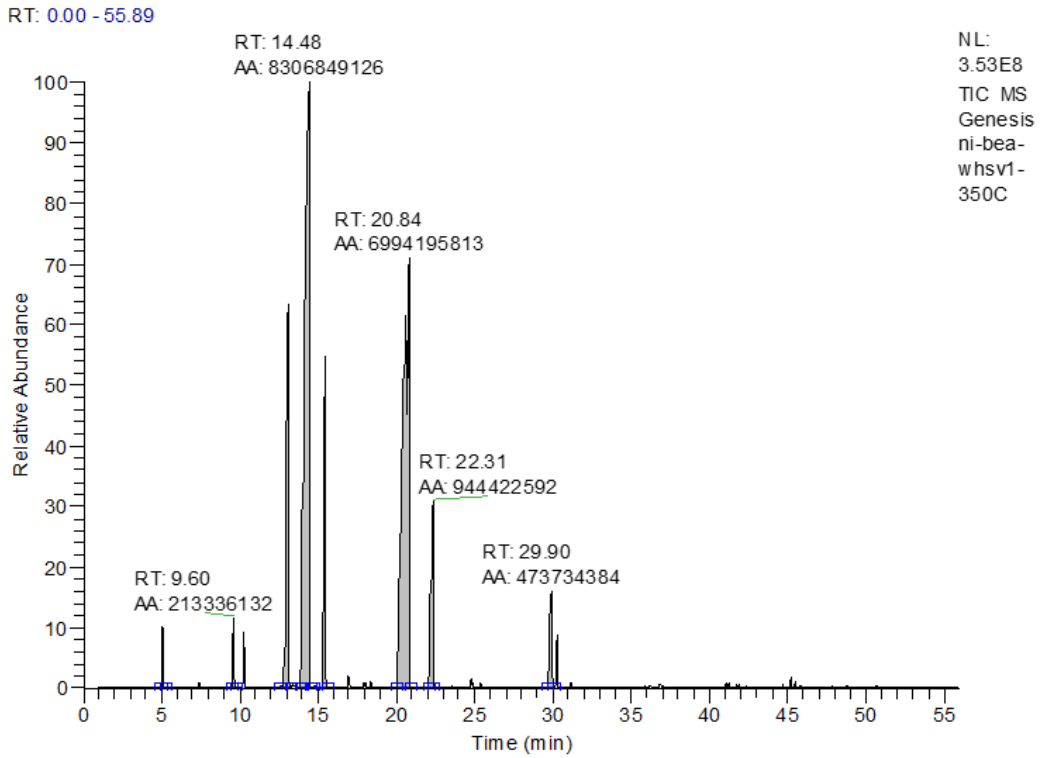
%3 Bakır yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



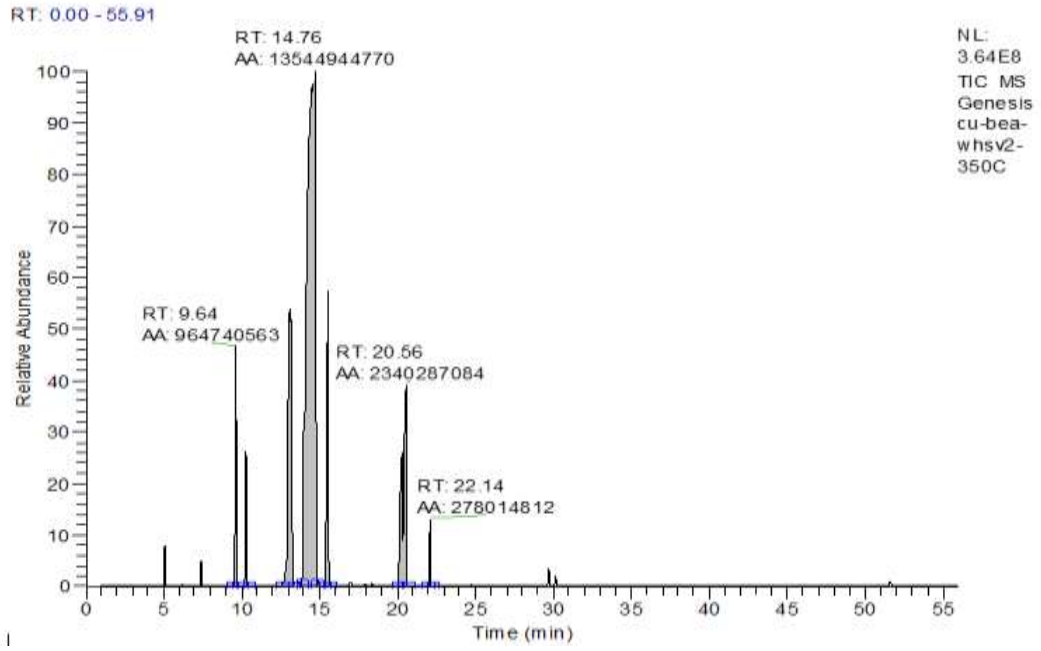
%3 Bakır yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 400 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



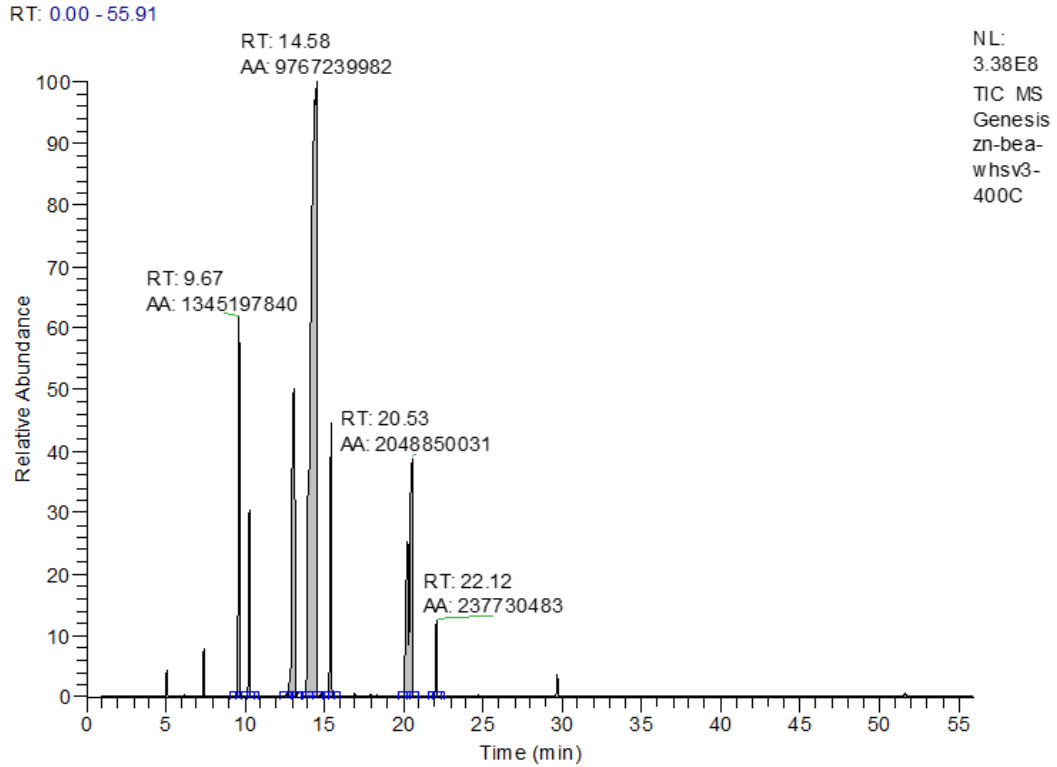
%3 Bakır yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



%3 Nikel yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 1 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

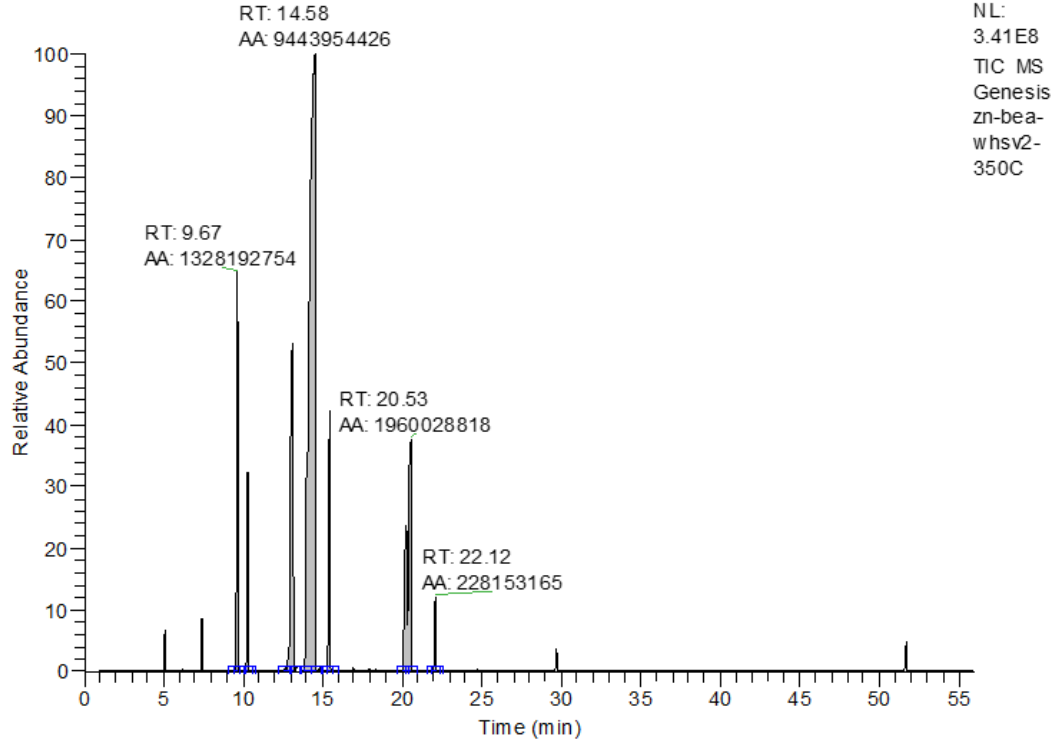


%3 Bakır yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları



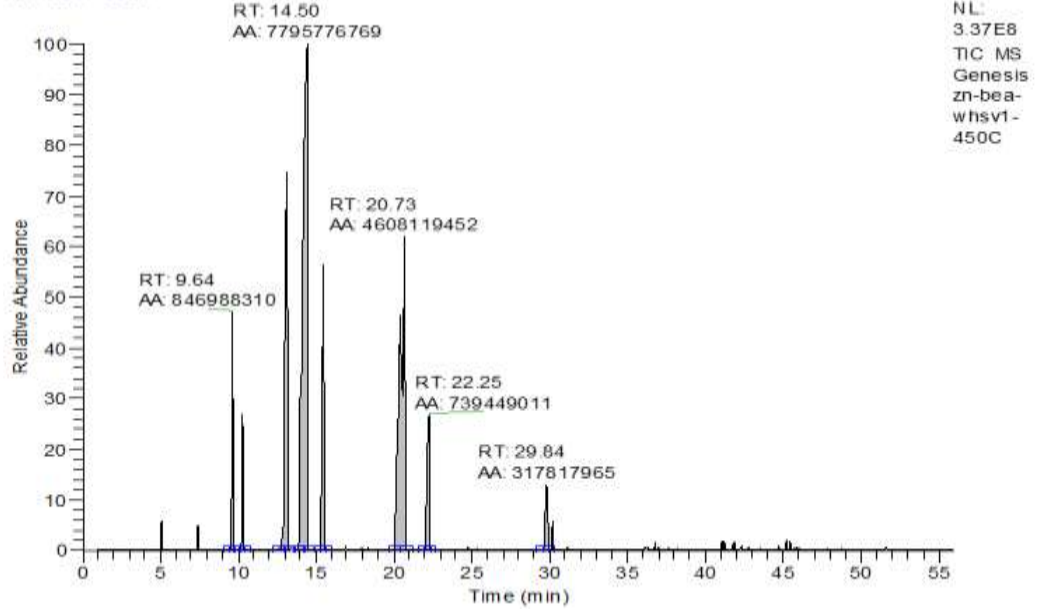
%3 Çinko yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 3 ve 400 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

RT: 0.00 - 55.91



%3 Çinko yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 2 ve 350 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları

RT: 0.00 - 55.91



%3 Çinko yüklü beta katalizörü üzerinde WHSV 1 ve 450 °C de gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu GC-MS Sonuçları