

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nİ-MORDENİT-KLİNOPTİLOLİT KATALİZÖR ÜZERİNE 2-METİL
NAFTALİNİN 1,2,4 TRİMETİLBENZEN İLE TRANSALKİLASYONUNA
KALSİNASYON SICAKLIĞININ ETKİSİ**

Aysimay AKGÜN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2025**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Nİ-MORDENİT-KLİNOPTİLOLİT KATALİZÖR ÜZERİNE 2-METİL NAFTALİNİN 1,2,4 TRİMETİLBENZEN İLE TRANSALKİLASYONUNA KALSİNASYON SICAKLIĞININ ETKİSİ

Aysimay AKGÜN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Son yıllarda rafineri ve petrokimya süreçlerinde ağır aromatiklerin payının artması, bu bileşiklerin daha yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesini önemli hale getirmiştir. Özellikle 1,2,4 trimetilbenzen (1,2,4 TMB) ve metilnaftalinler gibi düşük değerli aromatiklerin değerlendirilmesinde transalkilasyon reaksiyonları öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, 2-metilnaftalin (2-MN) ile 1,2,4 TMB arasındaki transalkilasyon reaksiyonu mordenit–klinoptilolit esaslı zeolit katalizörler üzerinde incelenmiştir. Katalizörler farklı kalsinasyon programlarında hazırlanmış, nikel yükleme oranları %0, %1 ve %10 olarak belirlenmiştir. Reaksiyonlar 400–500 °C sıcaklık aralığında ve farklı boşluk hızlarında (WHSV1–WHSV3) sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiş, ürünler GC-MS ile analiz edilmiştir. Ayrıca katalizörlerin yapısal, morfolojik ve kararlılık özellikleri XRF, BET, FTIR, SEM-EDS ve kok tayini ile değerlendirilmiştir.

Yapılan deneyler, dönüşümün sıcaklık arttıkça yükseldiğini; akış hızı (WHSV) büyüdüğünde ise ikincil reaksiyonların belirginleşmesiyle hedef ürün seçiciliğinin azaldığını göstermiştir. Yüksek nikel yüklemesi, özellikle 500 °C çevresinde seçicilik kayıplarını artırmıştır. %1 Ni içeren Mordenit–Klinoptilolit (5:1) katalizör, 450 °C ve orta akış hızı (WHSV-2) koşullarında dönüşüm–seçililik–verim açısından dengeli ve tekrarlanabilir sonuçlar vermiştir. Program-2 (550 °C) kalsinasyonu, metal/asit dağılımını düzenleyip gözenek dokusunu koruduğu için kok oluşumunu azaltmış ve katalitik kararlılığı yükseltmiştir. Bu bulgular, ağır aromatiklerin ksilenlere dönüştürüldüğü süreçlerde akış hızı–sıcaklık–kalsinasyon birlikteliğinin dikkatle ayarlanması hâlinde Ni destekli Mordenit–Klinoptilolit katalizörlerin güvenilir bir performans aralığı sunduğunu ve ölçek büyütmeyle elverişli olduğunu göstermektedir.

Ekim 2025, 111 sayfa

Anahtar Kelimeler: Transalkilasyon, Zeolit, Mordenit, Klinoptilolit, Kalsinasyon, 2-Metilnaftalin, 1,2,4 Trimetilbenzen, Nikel katalizör

ABSTRACT

Master's Thesis

EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON THE TRANSALKYLATION OF 2-METHYLNAPHTHALENE WITH 1,2,4 TRIMETHYLBENZENE OVER NI-MORDENITE-CLINOPTILOLITE CATALYST

Aysimay AKGÜN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

In recent years, the increasing share of heavy aromatics in refinery and petrochemical processes has highlighted the importance of converting these fractions into higher value-added products. Among these, transalkylation reactions have emerged as a promising route for upgrading low-value aromatics such as 1,2,4 trimethylbenzene (1,2,4 TMB) and methylnaphthalenes.

In this study, the transalkylation of 2-methylnaphthalene (2-MN) with 1,2,4 TMB was investigated over mordenite–clinoptilolite-based zeolite catalysts, both with and without nickel loading. Catalysts were prepared under different calcination programs, with nickel loadings of 0%, 1%, and 10%. The reactions were carried out in a fixed-bed continuous-flow reactor at temperatures between 400–500 °C and various weight hourly space velocities. Product distributions were analyzed by GC-MS, while catalyst properties were characterized by XRF, BET, FTIR, SEM-EDS, and coke determination methods.

The experiments showed that conversion increased with temperature, whereas raising the flow rate (WHSV) intensified secondary reactions and reduced selectivity toward the target products. Higher Ni loading, especially near 500 °C, further promoted selectivity losses. The mordenite–clinoptilolite (5:1) catalyst containing 1 wt% Ni delivered balanced and reproducible conversion–selectivity–yield at 450 °C and an intermediate flow rate (WHSV-2). Calcination under Program-2 (550 °C) mitigated coking and enhanced catalytic stability by regulating the metal/acid distribution and preserving the pore texture. Overall, careful coordination of flow rate, temperature, and calcination schedule demonstrates that Ni-modified mordenite–clinoptilolite catalysts provide a reliable performance window for upgrading heavy aromatics to xylenes and are amenable to scale-up.

October 2025, 111 pages

Keywords: Transalkylation; Zeolites; Mordenite; Clinoptilolite; Calcination; 2-methylnaphthalene; 1,2,4 trimethylbenzene; Nickel catalyst

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının her aőamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, akademik gelişimime büyük katkılar sunan değerli danıőmanım Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a rehberliği ve desteği için teşekkür ederim.

Laboratuvar alıőmaları sırasında her zaman desteğini esirgemeyen ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan değerli Dr. Eda ÖZ'e, Yüksek Kimya Mühendisi Zarif Rzayeva'ya, Firdevs Büőra ÜNAL'a ve ATEKLAB çalıőanlarından ayrıca teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana her koşulda destek olan, varlığıyla güç veren canım annem Yurdanur AKGÜN'e, canım babam Hıdır AKGÜN'e, ağabeyimlerim Görkem AKGÜN ve Gökhan AKGÜN' e sonsuz teşekkür ederim. Onların sabrı, anlayıőı ve sevgisi bu süreci tamamlamamda en büyük etken olmuştur.

Ayrıca, eğitim hayatım boyunca yanımda olan tüm hocalarıma ve dostlarıma, manevi destekleri ve teővikleri için minnettarım.

Aysimay AKGÜN
Ankara, Ekim 2025

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

| | |
|---|------|
| ETİK..... | i |
| ÖZET..... | ii |
| ABSTRACT..... | iii |
| TEŞEKKÜR | iv |
| SİMGELER DİZİNİ | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xiii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Transalkilasyon Reaksiyonu | 2 |
| 1.2 γ -Al ₂ O ₃ 'ün Katalitik Sistemlerdeki Rolü | 2 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER..... | 4 |
| 2.1 Ağır Reformat: Tanımı ve Endüstriyel Kullanım Alanları..... | 4 |
| 2.1.1 Nafta ve reforming süreçleri, ağır reformat üretimi | 4 |
| 2.1.2 Ağır reformatın transalkilasyon reaksiyonu | 6 |
| 2.2 Ksilen İzomerleri: Özellikler ve Uygulama Alanları | 7 |
| 2.3 Zeolitlerin Yapısı, Özellikleri ve Temel Tanımlar | 8 |
| 2.3.1 Zeolitlerin tarihsel gelişimi..... | 8 |
| 2.3.2 Zeolitlerin sınıflandırmasına genel bakış..... | 9 |
| 2.4 Zeolitlerin Yapısal ve İşlevsel Özellikleri..... | 10 |
| 2.4.1 Zeolit katalizörlerinin deaktivasyonu ve rejenerasyonu | 10 |
| 2.4.2 Moleküler elek özelliği | 10 |
| 2.4.3 Adsorpsiyon-desorpsiyon özelliği | 11 |
| 2.4.4 Katalizör özelliği..... | 11 |
| 2.4.5 Asidik özellikler ve yüzey aktivitesi..... | 12 |
| 2.4.6 İyon değiştirme özelliği | 12 |
| 2.5 Kalsinasyonun Rolü | 12 |
| 2.6 Kaynak Araştırması..... | 13 |
| 3. MATERYAL VE METOT | 15 |
| 3.1 Materyal | 15 |

| | |
|---|----|
| 3.2 Deney Düzenegi | 16 |
| 3.3 Metot..... | 17 |
| 3.3.1 Katalizör hazırlama | 17 |
| 3.3.2 Katalizör özelliklerinin belirlenmesi | 19 |
| 3.3.3 Sıvı ürünlerin karakterizasyonu | 20 |
| 3.3.4 Boşluk hızı, dönüşüm, verim ve seçicilik kriterlerinin belirlenmesi | 21 |
| 3.3.5 Kok tayini..... | 23 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA..... | 25 |
| 4.1 SEM ve EDS Analizi | 25 |
| 4.2 BET Analizleri..... | 28 |
| 4.2.1 BET yüzey alanı karşılaştırması | 29 |
| 4.2.2 Gözenek çapı ve gözenek hacmi karşılaştırması | 30 |
| 4.2.3 Kalsinasyon sıcaklığına göre BET yüzey alanı değişimi..... | 30 |
| 4.3 FTIR Analizi | 31 |
| 4.3.1 Metal yüklemesiz katalizörlere ait FTIR analizi..... | 32 |
| 4.3.2 %1 Nikel yüklü katalizörlere ait FTIR analizi..... | 34 |
| 4.3.3 %10 Nikel yüklü katalizörlere ait FTIR analizi..... | 36 |
| 4.3.4 Tüm katalizör tiplerinin karşılaştırmalı FTIR analizi | 38 |
| 4.4 XRF (X-ışınları Floresans Spektroskopisi) Analizi..... | 38 |
| 4.5 Kok Tayini Sonuçları..... | 39 |
| 4.6 GC-MS Analizi | 41 |
| 4.6.1 İhmal oranı | 43 |
| 4.6.2 500°C' de kalsine edilen (Program 1) katalizörler ile yapılan deneylerin GC-MS analizi..... | 43 |
| 4.6.3 550°C' de kalsine edilen (Program 2) katalizörler ile yapılan deneylerin GC-MS analizi..... | 46 |
| 4.6.4 600°C' de kalsine edilen (Program 3) katalizörler ile yapılan deneylerin GC-MS analizi..... | 50 |
| 4.6.5 500°C (Program 1) 550 °C (Program 2) ve 600 °C (Program 3) 'e göre kalsine edilen katalizörlerle yapılan deneylere ait toplu GC-MS analiz sonuçları | 53 |
| 4.6.6 Akış hızlarına göre (WHSV1–WHSV2–WHSV3) tüm deneylerin karşılaştırması..... | 58 |
| 4.6.6.1 WHSV1 (Boşluk hızı 1 sa ⁻¹) | 58 |
| 4.6.6.2 WHSV2 (Boşluk hızı 2 sa ⁻¹) | 60 |
| 4.6.6.3 WHSV3 (Boşluk hızı 3 sa ⁻¹) | 62 |

| | |
|--|------------|
| 5. DEĞERLENDİRME, SONUÇ ve ÖNERİLER | 64 |
| 5.1 Değerlendirme | 64 |
| 5.1.1 GC-MS bulguları..... | 64 |
| 5.1.2 BET analizi bulguları..... | 64 |
| 5.1.3 FTIR analizi bulguları | 65 |
| 5.1.4 Kok tayini bulguları..... | 65 |
| 5.1.5 SEM ve EDS bulguları..... | 65 |
| 5.1.6 XRF bulguları..... | 66 |
| 5.1.7 Değerlendirme | 66 |
| 5.2 Sonuç | 67 |
| 5.3 Öneriler | 69 |
| KAYNAKLAR | 70 |
| EKLER..... | 73 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 111 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|------------------------|----------------------------------|
| Al | Alüminyum |
| d _p | Parçacık (Tanecik) Boyutu |
| Kl | Klinoptilolit |
| m | Kütle |
| m-ksilen | Meta Ksilen |
| n | Mol Sayısı |
| Ni | Nikel |
| o-ksilen | Orto Ksilen |
| p-ksilen | Para Ksilen |
| P/P ₀ | Bağıl Basınç (BET Analizinde) |
| Q _{besleme} | Sıvı Besleme Debisi |
| RT | Alıkonma Süresi (Retention Time) |
| S | Seçicilik |
| S _{BET} | Spesifik BET Yüzey Alanı |
| Si | Silisyum |
| t | Süre |
| X | Dönüşüm |
| V _{katalizör} | Katalizör Yatak Hacmi |
| V _p | Toplam Gözenek Hacmi |
| Y | Verim |
| λ | Dalga Boyu |
| v | FTIR Dalga Sayısı |
| ρ | Yoğunluk |

Kısaltmalar

| | |
|-------|---|
| BET | Brunauer–Emmett–Teller Yöntemi; Azot Adsorpsiyonundan Özgül Yüzey Alanı Hesaplama |
| EDS | Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) |
| FTIR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| GC-MS | Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometrisi |

| | |
|---------------------------------|--|
| H-Beta | Asidik (H ⁺) Formunda Beta Zeolit |
| H-MOR | Asidik (H ⁺) Formunda Mordenit |
| H-ZSM-5 | Asidik (H ⁺) Formunda ZSM-5 Zeolit |
| KL | Klinoptilolit (doğal zeolit) |
| LHSV | Liquid Hourly Space Velocity; Sıvı Saatlik Boşluk Hızı (st ⁻¹) |
| m-ksilen | Meta-Ksilen; 1,3-Dimetilbenzen |
| MOR | Mordenit (IZA Çerçeve Kodu) |
| NH ₄ NO ₃ | Amonyum Nitrat (Iyon Değişimi İçin) |
| o-ksilen | Orto-Ksilen; 1,2-Dimetilbenzen |
| p-ksilen | Para-Ksilen; 1,4-Dimetilbenzen |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy) |
| TMB | Trimetilbenzen |
| WHSV | Weight Hourly Space Velocity; Saatlik Boşluk Hızı (sa ⁻¹) |
| XRD | X-Işını Kırınımı (X-ray Diffraction) |
| ZSM-5 | Zeolite Socony Mobil-5 (Orta Gözenekli Zeolit) |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 Mordenit çerçevesinin kristal yapısının şematik gösterimi..... | 9 |
| Şekil 3.1 Deney düzeneği..... | 17 |
| Şekil 3.2 Deneysel sistem akış diyagramı..... | 17 |
| Şekil 3.3 Katalizörlerin toz ve pelet formları..... | 18 |
| Şekil 3.4 GC - MS sistemi..... | 21 |
| Şekil 3.5 GC-MS için uygulanan kolon sıcaklık profili..... | 21 |
| Şekil 4.1 %1 Ni yüklü katalizörün SEM görüntüsü | 25 |
| Şekil 4.2 %1 Ni yüklü katalizörün EDS haritası..... | 26 |
| Şekil 4.3 %10 Ni yüklü katalizörün SEM görüntüsü..... | 27 |
| Şekil 4.4 %10 Ni yüklü katalizörün EDS haritası..... | 27 |
| Şekil 4.5 Farklı katalizörlerin BET yüzey alanı değerlerinin karşılaştırılması.... | 29 |
| Şekil 4.6 Katalizörlerin BJH yöntemine göre belirlenen gözenek hacmi ve gözenek çapı..... | 30 |
| Şekil 4.7 Farklı Nikel yüklemelerine sahip katalizörlerde kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değişen BET yüzey alanı değerleri..... | 31 |
| Şekil 4.8 Farklı sıcaklık larda kalsine edilen metal yüklemesiz katalizörlerin FTIR spektrumları..... | 33 |
| Şekil 4.9 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen %1 Nikel yüklü katalizörlerin FTIR spektrumları..... | 35 |
| Şekil 4.10 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen %10 Nikel yüklü katalizörlerin FTIR spektrumları..... | 37 |
| Şekil 4.11 Tüm katalizör tiplerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırması..... | 38 |
| Şekil 4.12 Farklı kalsinasyon programlarına göre metal yüksüz, %1 Nikel yüklü, %10 Nikel yüklü katalizörlerle yapılan deneylerin sıcaklık/WHSV değerlerine karşılık yüzdece kok tayinleri..... | 40 |
| Şekil 4.13 Beslemenin toplam iyon kromatogramı..... | 42 |
| Şekil 4.14 Program 1 kapsamında Nikel yüklemesiz, %1 Ni yüklü ve %10 Ni yüklü katalizörler için dönüşüm sonuçları (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 44 |
| Şekil 4.15 Program 1 kapsamında p-ksilen seçimliliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 44 |
| Şekil 4.16 Program 1 kapsamında o-ksilen seçimliliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 45 |
| Şekil 4.17 Program 1 kapsamında p-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 45 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.18 Program 1 kapsamında o-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 46 |
| Şekil 4.19 Program 2 kapsamında Nikel yüklemesiz, %1 Ni Yüklü ve %10 Ni yüklü katalizörler için dönüşüm sonuçları (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 47 |
| Şekil 4.20 Program 2 kapsamında p-ksilen seçiciliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 48 |
| Şekil 4.21 Program 2 kapsamında o-ksilen seçiciliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 48 |
| Şekil 4.22 Program 2 kapsamında p-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 49 |
| Şekil 4.23 Program 2 kapsamında o-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 50 |
| Şekil 4.24 Program 3 kapsamında Nikel yüklemesiz, %1 Ni yüklü ve %10 Ni yüklü katalizörler için dönüşüm sonuçları (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 51 |
| Şekil 4.25 Program 3 kapsamında p-ksilen seçiciliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 51 |
| Şekil 4.26 Program 3 kapsamında o-ksilen seçiciliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 52 |
| Şekil 4.27 Program 3 kapsamında p-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 52 |
| Şekil 4.28 Program 3 kapsamında o-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3) | 53 |
| Şekil 4.29 Program 1 – dönüşüm (WHSV1–WHSV2–WHSV3; T = 400–450–500 °C; Nikel yüklemesiz, %1 Ni, %10 Ni) | 54 |
| Şekil 4.30 Program 1 – p/m-ksilen seçiciliği (WHSV1–WHSV2–WHSV3) ... | 54 |
| Şekil 4.31 Program 1 – toplam ksilen verimi (p+o) (WHSV1–WHSV2–WHSV3) | 55 |
| Şekil 4.32 Program 2 – dönüşüm (WHSV1–WHSV2–WHSV3; T = 400–450–500 °C; Nikel yüklemesiz, %1 Ni, %10 Ni) | 55 |
| Şekil 4.33 Program 2 – p/m-ksilen seçiciliği (WHSV1–WHSV2–WHSV3) | 56 |
| Şekil 4.34 Program 2 – toplam ksilen verimi (p+o) (WHSV1–WHSV2–WHSV3) | 56 |
| Şekil 4.35 Program 3 – dönüşüm (WHSV1–WHSV2–WHSV3; T = 400–450–500 °C; Nikel yüklemesiz, %1 Ni, %10 Ni) | 57 |
| Şekil 4.36 Program 3 – p/m-ksilen seçiciliği (WHSV1–WHSV2–WHSV3) | 57 |
| Şekil 4.37 Program 3 – toplam ksilen verimi (p + o) (WHSV1–WHSV2–WHSV3) | 58 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.38 WHSV1 – dönüşüm (T = 400–450–500 °C; Program 1–2–3; Nikel yüklemesiz, %1 Ni, %10 Ni) | 59 |
| Şekil 4.39 WHSV1 – p/m–ksilen seçiciliği..... | 59 |
| Şekil 4.40 WHSV1 – toplam ksilen verimi (p+o) | 60 |
| Şekil 4.41 WHSV2 – dönüşüm..... | 60 |
| Şekil 4.42 WHSV2 – p/m–ksilen seçiciliği..... | 61 |
| Şekil 4.43 WHSV2 – toplam ksilen verimi (p+o) | 61 |
| Şekil 4.44 WHSV3 – dönüşüm..... | 62 |
| Şekil 4.45 WHSV3 – p/m-ksilen seçiciliği..... | 62 |
| Şekil 4.46 WHSV3 – toplam ksilen verimi (p+o) | 63 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1 Hafif ve ağır reformatın tipik özellikleri..... | 4 |
| Çizelge 2.2 Ağır reformatın tipik özellikleri..... | 5 |
| Çizelge 2.3 Ksilan izomerlerinin ara ürün ve son kullanımı..... | 7 |
| Çizelge 2.4 Zeolitlerin sınıflandırılması..... | 10 |
| Çizelge 2.5 Zeolitlerin adsorpsiyon-desorpsiyon özellikleri..... | 11 |
| Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasalların temel özellikleri..... | 15 |
| Çizelge 3.2 Katalizörlerin fiziksel özellikleri..... | 15 |
| Çizelge 4.1 %1 ve %10 Ni yüklü katalizörlerin EDS analiz sonuçları..... | 28 |
| Çizelge 4.2 BET gözenek çapı, yüzey alanı ve gözenek hacmi..... | 29 |
| Çizelge 4.3 FTIR analizlerinde gözlenen temel pikler ve fonksiyonel gruplar.... | 32 |
| Çizelge 4.4 Metal yüklemesiz katalizörlerin FTIR pik özellikleri..... | 32 |
| Çizelge 4.5 %1 Nikel yüklü katalizörlerin FTIR pik özellikleri..... | 34 |
| Çizelge 4.6 %10 Nikel yüklü katalizörlerin FTIR pik özellikleri | 36 |
| Çizelge 4.7 XRF analizi sonucunda katalizörlerin bileşimleri..... | 39 |
| Çizelge 4.8 Beslemede tanımlanan ana bileşenlerin yaklaşık tepe zamanı ve alan yüzdesi | 42 |
| Çizelge 5.1 Maksimum dönüşüm, verim ve seçicilik değerleri | 67 |

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji kaynaklarının etkin kullanımı ve çevresel etkilerin azaltılması, kimya endüstrisinde katalitik süreçlerin önemini artırmıştır. Özellikle rafineri ve petrokimya sektörlerinde, çevre düzenlemeleri nedeniyle benzindeki aromatik içeriklerin azaltılması gerekliliği doğmuştur. Bu bağlamda, yüksek oktan sayılarına sahip olan ancak doğrudan kullanılmaları sınırlanan bileşenlerin, daha değerli ürünlere dönüştürülmesi yönünde çeşitli alternatif prosesler geliştirilmektedir. Bu alternatiflerden biri olan transalkilasyon reaksiyonları, endüstriyel açıdan değerli aromatiklerin elde edilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Ağır reformat gibi petrokimya yan ürünleri, yüksek oranda aromatik bileşikler içermesi nedeniyle değerlendirilebilecek potansiyele sahiptir. Özellikle 1,2,4 trimetilbenzen (1,2,4 TMB), ağır reformatta yüksek oranda bulunan ve transalkilasyon reaksiyonları için uygun bir bileşiktir. Bu bileşiğin uygun aromatiklerle reaksiyona sokularak ksilen türevleri gibi ticari değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi hem ekonomik hem çevresel faydalar sağlamaktadır.

Zeolitler, geniş yüzey alanları, asidik yapıları ve iyon değişim kapasiteleri sayesinde, bu tür reaksiyonlarda yaygın olarak tercih edilen heterojen katalizörlerdir. Özellikle mordenit ve klinoptilolit gibi zeolitlerin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen kompozit destek yapıları, katalizör performansında önemli değişimlere yol açabilmektedir. Bu desteklerin metal (örneğin Ni) ile yüklenmesi, aktif yüzey alanını ve reaksiyon verimini artırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, 2-metil naftalin (2-MN) ile 1,2,4 TMB arasındaki transalkilasyon reaksiyonu, nikel yüklü mordenit-klinoptilolit katalizörleri kullanılarak sabit yataklı bir reaktörde incelenecektir. Araştırmanın temel amacı, kalsinasyon sıcaklığının bu tepkime üzerindeki etkilerini anlamaktır. Sıcaklık, boşluk hızı (WHSV), metal yükleme miktarı ve zeolit oranlarının hem dönüşüm verimliliğine hem de ürün seçimliliğine olan etkileri araştırılacaktır. Elde edilecek bulgular, daha verimli ve seçici katalizörlerin geliştirilmesi adına literatüre katkı sunmayı hedeflemektedir.

1.1 Transalkilasyon Reaksiyonu

Transalkilasyon, bir aromatik bileşikten diğerine alkil grubunun taşınması esasına dayanan, asit katalizli bir reaksiyon türüdür. Bu reaksiyon, özellikle ağır aromatiklerin daha değerli aromatik ürünlere dönüştürülmesinde rafineri ve petrokimya endüstrisinde önemli bir yer tutar. Endüstriyel ölçekte, toluen ve trimetilbenzen gibi düşük değerli aromatiklerin, p- ve m-ksilen gibi yüksek katma değerli izomerlere dönüştürülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Böylece, BTX (benzen–toluen–ksilen) havuzunun dengelenmesi ve ürün dağılımının istenen yönde ayarlanması mümkün olmaktadır (Weitkamp ve Puppe 1999, Almulla vd. 2017).

Özellikle 1,2,4-trimetilbenzen (1,2,4-TMB) ve 2-metilnaftalin (2-MN) gibi bileşiklerin karşılıklı transalkilasyonu, ağır reformat kesitinde yer alan C₉⁺ aromatiklerin değer kazanması açısından stratejik öneme sahiptir. Bu reaksiyon, çevresel yönden de önem taşır çünkü yüksek kaynama noktalı aromatiklerin yakıt bileşiminden uzaklaştırılarak daha temiz ve yüksek oktanlı bileşiklere dönüştürülmesini sağlar. Bununla birlikte transalkilasyonun seçiciliği, katalizörün asidik merkez tipi, gözenek mimarisi, metal fonksiyonu ve difüzyon kısıtlamalarıyla doğrudan ilişkilidir. Uygun katalizör seçimi ve proses koşulları ile ağır aromatiklerin p-/m-ksilenlere dönüşümünde yüksek verimlilik elde edilebilir. Bu bağlamda, asidik zeolit yapılarının ve özellikle metal destekli sistemlerin (örneğin Ni-Mordenit veya Ni-Klinoptilolit) kullanımı, reaksiyonun hem kinetiğini hem de uzun süreli kararlılığını iyileştiren anahtar faktörler olarak öne çıkmaktadır. (Zholobenko ve Garforth, 2009, Altındaş vd. 2023).

1.2 γ -Al₂O₃'ün Katalitik Sistemlerdeki Rolü

γ -Al₂O₃ (gama-alümina), alüminyum oksidin metastabil bir fazıdır ve yüksek özgül yüzey alanı (150–250 m²/g), geniş gözenek hacmi ve iyi termal dayanımı sayesinde katalizör destek malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılır. Bu faz, yüzeyindeki hidroksil grupları sayesinde aktif metal iyonlarının tutunmasına olanak tanır; böylece metal türleri yüzeye homojen şekilde dağılır. Yüksek porozite ve kimyasal kararlılık, reaktiflerin aktif merkezlere kolay ulaşmasını ve katalizörün uzun süreli performans göstermesini sağlar.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün bu özellikleri, onu hem taşıyıcı hem de bağlayıcı faz olarak ideal hale getirmiştir (Bartholomew ve Farrauto 2011).

Zeolit-temelli katalizörlerde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanımı, yapısal dayanımı artırırken, metal partiküllerinin sinterleşmesini önleyip aktif yüzey alanının korunmasına yardımcı olur. Aynı zamanda zeolit-metal etkileşimini güçlendirerek, hidrojen taşınımını kolaylaştırır ve kok oluşumunu sınırlayan ek bir denge unsuru sağlar. Bu çalışmada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mordenit–klinoptilolit kompozit sisteminde bağlayıcı faz olarak kullanılmış ve katalizör peletlerinin mekanik bütünlüğünü artırmakla kalmayıp, Ni dağılımını da stabilize etmiştir. Bu sinerjik etki, özellikle yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen transalkilasyon reaksiyonlarında katalizör kararlılığının korunması açısından belirleyici rol oynamaktadır (Khivantsev ve Jaegers 2020, Fogler 2016).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Ağır Reformat: Tanımı ve Endüstriyel Kullanım Alanları

2.1.1 Nafta ve reforming süreçleri, ağır reformat üretimi

Nafta, ham petrol rafinasyonunun bir ara ürünü olarak elde edilen ve farklı zincir uzunluklarına sahip parafinler, naftenler ve aromatiklerden oluşan bir hidrokarbon karışımıdır. Atmosferik distilasyonun orta kaynama aralığında toplanan bu kesit, yüksek oktanlı benzin bileşenleri üretmek amacıyla işlenir. Katalitik reforming prosesi sayesinde naftadaki parafin ve naftenler, aromatik bileşiklere ve izoparafinlere dönüştürülerek ürünün oktan sayısı artırılır (Speight 2014). Bu işlemin sonunda elde edilen ağır reformat, yüksek aromatik içeriği ile özellikle petrokimya endüstrisinde değerli bir hammadde olarak öne çıkar (Weitkamp ve Puppe 1999).

Katalitik reforming ünitesinden çıkan aromatikçe zengin “reformate” akımı, kaynama aralıklarına göre iki fraksiyona ayrılır: hafif reformat (C5–C7, ~60–110/120 °C) ve ağır reformat (C8+, ~120–180/200 °C) (Lowell et al., 2004). Hafif reformat, başlıca benzen ve toluen bakımından zengindir; ksilen içeriği görece düşüktür ve yüksek buhar basıncı nedeniyle daha uçucu bir karakter gösterir. Buna karşılık ağır reformat, etilbenzen, ksilen izomerleri ve C9+ aromatikler (örneğin trimetilbenzenler) bakımından zengin olup, düşük buhar basıncı ve yüksek oktan sayısıyla öne çıkar. Çizelge 2.1’de özetlendiği gibi, bu iki kesit hem bileşim hem de kullanım alanları açısından belirgin farklılıklar gösterir.

Çizelge 2.1 Hafif ve ağır reformatın tipik özellikleri

| Kesit | Karbon Aralığı | Tipik Kaynama Noktası (°C) | Bileşim / Özellikler |
|----------------|----------------|----------------------------|---|
| Hafif Reformat | C5–C7 | 60–110/120 | Benzen, Toluene bakımından zengin; ksilen düşük, buhar basıncı yüksek |
| Ağır Reformat | C8+ | 120–180/200 | Etilbenzen, ksilen izomerleri, C9+ aromatikler (TMB vb.); düşük buhar basıncı, yüksek oktan |

Ağır reformatın bileşimi, içerdiği aromatik çeşitliliği nedeniyle oldukça önemlidir. Çizelge 2.2’de detaylı olarak gösterildiği üzere; benzen %2–5, toluen %10–20, ksilen izomerleri %20–30, etilbenzen %3–5, trimetilbenzenler %15–25, di-etilbenzenler %3–6, tetrametilbenzenler %2–4, naftalin ve metilnaftalinler %10–15 aralığında bulunur. Daha ağır polialkil naftalinler %3–7, parafınler %1–3 ve sikloparafınler %1–2 seviyelerinde tipik olarak gözlenmektedir. Bu bileşim, ağır reformatı özellikle transalkilasyon, izomerizasyon ve alkilasyon gibi değerli aromatik dönüşüm reaksiyonları için uygun bir başlangıç noktası haline getirir.

Çizelge 2.2 Ağır reformatın tipik zellikleri

| Bileşen Grubu | Alt Bileşenler | Tipik İçerik (%) | Açıklama |
|---------------------------------|-------------------------------------|------------------|---|
| Benzoller (C6) | Benzen | 2 – 5 | Oktan artırııcı, düşük oranda bulunur |
| Toluen (C7) | Toluen | 10 – 20 | Transalkilasyonda metil donörü olabilir |
| Ksilenler (C8) | p-Ksilen, m-ksilen, o-ksilen | 20 – 30 | p-/m-ksilen hedef ürünlerdir, o-ksilen düşük değerli |
| Etilbenzen (C8) | Etilbenzen | 3 – 5 | Yan ürün; izomerleşme ile ksilenlere dönüşebilir |
| Trimetilbenzenler (C9) | 1,2,3 TMB; 1,2,4 TMB; 1,3,5 TMB | 15 – 25 | 1,2,4 TMB en baskın; metil grubu donörü |
| Di-etilbenzenler (C10) | o-, m-, p-di-etilbenzen | 3 – 6 | Yüksek kaynama noktalı; transalkilasyonda tüketilebilir |
| Tetrametilbenzenler (C10) | 1,2,3,4 Tetrametilbenzen vb. | 2 – 4 | Daha ağır aromatikler; kırılma/izomerleşme eğilimli |
| Naftalin türevleri (C10–C11) | Naftalin, 2-MN, 1-MN | 10 – 15 | 2-MN transalkilasyonda metil alıcısı olarak kritik |
| Polialkil naftalinler (C11–C12) | Dimetilnaftalinler, etilnaftalinler | 3 – 7 | Daha ağır aromatikler; kısmi hidrokraking ile hafifletilebilir |
| Parafınler | Normal ve izo-parafınler | 1 – 3 | İstenmeyen; inert taşıyıcı gibi davranır |
| Sikloparafınler | Sikloheksan, metilsikloheksan | 1 – 2 | Reformatta az miktarda bulunur, hidrokraking ile parçalanabilir |

2.1.2 Ağır reformatın transalkilasyon reaksiyonu

Transalkilasyon, bir aromatik bileşikten diğerine alkil gruplarının taşındığı ve güçlü asidik katalizörler eşliğinde yürütülen bir reaksiyon türüdür (Zholobenko ve Garforth 2009). Bu reaksiyon, rafineri ve petrokimya endüstrisinde düşük değerli çok metilli aromatiklerin daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde kritik rol oynar. Örneğin 1,2,4 trimetilbenzen (1,2,4 TMB), metil grubunu toluene veya 2-metilnaftaline (2-MN) aktararak, özellikle p-/m-ksilen gibi daha değerli izomerlerin oluşumunu sağlar (Almulla vd. 2017). Böylece hem ürün seçiciliği artar hem de BTX (benzen, toluen, ksilen) havuzunun verimliliği yükseltilir.

Ağır reformatın 2-MN ile transalkilasyonu sürecinde, C8+ aromatikler açısından zengin bu kesitte TMB'nin asidik zeolitler (mordenit–klinoptilolit) üzerindeki karbonyum ara türleri aracılığıyla metil grubunu transfer ettiği; eşzamanlı izomerleşme ve kırılma adımlarının ise p-/m-ksilen oluşumunu desteklediği görülmektedir. Zeolitin Brønsted asidik merkezleri alkil transferi ve izomerleşmeyi kolaylaştırırken, nikel (Ni) fonksiyonu hidrojen taşınımını düzenleyerek kok oluşumunu sınırlandırır. Böylece ağır reformat içerisindeki C9+ aromatikler (TMB gibi bileşikler), daha değerli ksilen ürün havuzuna yönlendirilebilir.

Reaksiyon tipik olarak 400–500 °C sıcaklık aralığında, orta basınç koşullarında (10–30 bar) ve belirli WHSV değerlerinde inert taşıyıcı akış altında gerçekleştirilir. Temas süresi ve sıcaklığın artırılması dönüşümü yükseltse de aşırı şiddetli koşullarda seçicilik kaybı, yan ürün oluşumu ve koklanma gibi olumsuz etkiler ortaya çıkar. Bu nedenle optimum kalsinasyon programının, metal/asit dengesinin ve proses koşullarının belirlenmesi; p-/m-ksilen veriminin maksimize edilmesi ve yan ürünlerin en aza indirilmesi açısından kritik öneme sahiptir.

2.2 Ksilen İzomerleri: Özellikler ve Uygulama Alanları

Ksilenler, üç izomeri bulunan (ortho, meta ve para) aromatik hidrokarbonlardır ve genel formülleri C₈H₁₀'dur. Her bir ksilen izomeri, benzen halkasına bağlı iki metil grubunun konumuna göre farklılık gösterir. Ortho-ksilen, metil gruplarının ardışık konumda olduğu yapıdır; meta-ksilen, metil gruplarının bir karbon arayla bulunduğu yapıdır; para-ksilen ise metil gruplarının karşılıklı (1,4-) pozisyonda yer aldığı izomeridir.

Ksilenler, özellikle para-ksilen, polyester üretiminin temel hammaddesidir. Para-ksilenin oksidasyonu ile tereftalik asit elde edilir, bu da polietilen tereftalat (PET) üretiminde kullanılır. Ortho-ksilen ise ftalik anhidrit üretiminde tercih edilirken, meta-ksilen genellikle daha az tercih edilen ancak bazı özel solventlerde kullanılan bir bileşiktir.

Endüstride ksilenler; boya, vernik, yapıştırıcı, mürekkep ve yakıt katkı maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Transalkilasyon reaksiyonları, ksilenlerin izomer dağılımını düzenlemede önemli rol oynar.

Çizelge 2.3 Ksilen izomerlerinin ara ürün ve son kullanımı

| İzomer / kesit | Ara ürün | Son kullanım | Kısa not |
|----------------|-------------------------------|---|--|
| p-ksilen | Tereftalik asit / DMT | PET şişe, elyaf, film; polyester | En büyük kullanım; ambalaj-tekstil ana hattı |
| m-ksilen | İzofitalik asit | Boya/kaplama, toz boya; PET'e katkı | Dayanımı ve ısı direncini artırır |
| m-ksilen | m-ksilendiamin (MXDA) | Epoksi sertleştirici; bariyer naylon (MXD6) | Gıda ambalajında gaz bariyeri |
| o-ksilen | Ftalik anhidrit | Plastikleştirici; alkid reçine; pigment | o-ksilenin ana çıkış noktası |
| o-ksilen | o-tolualdehit / o-toluit asit | İlaç ve tarım kimyasalları ara basamakları | Niş ama katma değerli |
| Karışık ksilen | Çözücü sınıfı kesit | Boya inceltici; mürekkep; yapıştırıcı | Yüksek çözme gücü |
| Karışık ksilen | İzomerizasyon beslemesi | p-ksilen zenginleştirme (PTA hattı) | Rafineri-petkim entegrasyonunda |
| Karışık ksilen | Benzin harmanı | Oktan artışı | Buhar basıncı/emisyon kısıtlı |

Kısaltmalar: DMT = dimetil tereftalat; PTA = tereftalik asit; MXDA = m-ksilendiamin

2.3 Zeolitlerin yapısı, özellikleri ve temel tanımlar

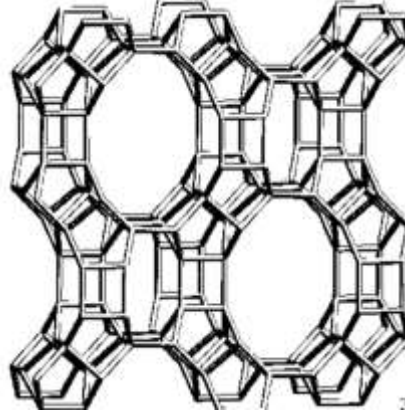
Zeolitler, kristal yapılarında düzenli gözenek sistemlerine sahip, yüksek yüzey alanı ve belirgin asidik merkezleriyle birçok katalitik süreçte aktif rol üstlenen aluminosilikat malzemelerdir. Gözenek mimarisi, kanal boyutu, Si/Al oranı ve asidik merkez yoğunluğu, bu malzemelerin hem reaktanların difüzyonuna hem de ürün seçiciliğine doğrudan etki eder. Zeolitlerin bu çok yönlü yapısal parametreleri, aynı reaksiyon türü içinde dahi farklı katalitik davranışların ortaya çıkmasına neden olur. Bu nedenle, farklı çerçeve tiplerine sahip zeolitlerin bir arada değerlendirilmesi, katalitik etkinlik ve kararlılık açısından yeni sinerjik etkiler ortaya çıkarabilmektedir (Zholobenko ve Garforth 2009).

Bu çalışmada tercih edilen iki zeolit türü — mordenit ve klinoptilolit — yapısal olarak birbirini tamamlayıcı özellikler sunmaktadır. Mordenit, 12 üyeli büyük kanalları sayesinde yüksek molekül difüzyonu ve güçlü Brønsted asit merkezleriyle aromatik alkil transfer reaksiyonlarında yüksek dönüşüm kabiliyeti sağlar. Buna karşılık klinoptilolit, daha düşük Si/Al oranı ve görece zayıf asidik doğasıyla katalizörün yapısal stabilitesini korur, metal sinterleşmesini sınırlar ve koks oluşumunu azaltır. Bu iki çerçevenin bir arada kullanımı, hem metal/asit dengesini optimize eder hem de gözenek sisteminde daha dengeli bir reaktif dağılımı oluşturarak transalkilasyon sürecinde dönüşüm–seçicilik–kararlılık dengesini güçlendirir (Altındaş vd. 2023, Khivantsev ve Jaegers 2020).

2.3.1 Zeolitlerin tarihsel gelişimi

“Zeolit” kavramı, 18. yüzyılda ısı uygulanınca yapısındaki kristal suyu açığa çıkaran doğal minerallerin tanımlanmasına dayanmaktadır. 19. yüzyıldan itibaren farklı coğrafyalarda doğal zeolit türleri tanımlanmış, 20. yüzyıl ortasında sentetik üretimin gelişmesiyle malzemenin endüstriyel kullanımı hızlanmıştır. Düzenli gözenek mimarisi ve ayarlanabilir asitlik özellikleri; su arıtımı, gaz ayırma ve asit katalizli reaksiyonlar gibi alanlarda geniş uygulama olanağı sağlamıştır. Bu bağlamda mordenit ve klinoptilolit, kanal sistemleri ve asidik merkezleri sayesinde adsorpsiyon ve aromatik dönüşüm reaksiyonlarında sık kullanılan iki önemli zeolittir. Bu tezde her iki malzeme birlikte ele

alınmış, yapısal özelliklerinin katalitik performans üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.



Şekil 2.1 Mordeinit çerçevesinin kristal yapısının şematik gösterimi

2.3.2 Zeolitlerin sınıflandırmasına genel bakış

Zeolitler temel olarak doğal ve sentetik olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Doğal zeolitler volkanik kayaların su ile reaksiyonu sonucu oluşur ve klinoptilolit, mordeinit, analcim, filipsit gibi çeşitleri içerir. Bu tür zeolitler doğada bol miktarda bulunur ve maliyet açısından avantajlıdır; ancak saflıkları ve gözenek yapılarında sınırlamalar olabilir.

Sentetik zeolitler ise laboratuvar koşullarında sentezlenen ve özellikleri kontrol edilebilen malzemelerdir. En yaygın sentetik zeolitler ZSM-5, Y-zeoliti, A-zeoliti ve beta zeolittir. Bu zeolitler, belirli bir Si/Al oranı, gözenek çapı ve asidik merkez yapısıyla sentezlenebilir. Bu özellikler sayesinde seçici katalizörler olarak kullanılabilirler.

Ayrıca zeolitler, kristal yapılarındaki halka sayısına (8, 10, 12 halkalı) göre sınıflandırılır. Örneğin ZSM-5, 10 halkalı orta gözenekli bir zeolittir. Buna karşılık mordeinit ve Y-zeoliti 12 halkalı büyük gözenekli zeolitlerdir. Bu sınıflandırma, zeolitlerin hangi moleküllerle reaksiyona girebileceğini belirler.

Çizelge 2.4 Zeolitlerin sınıflandırılması

| Zeolit Türü | Örnekler | Özellikler | Kullanım Alanları |
|---------------------|---|---|--|
| Doğal | Klinoptilolit, Mordenit, Analcim, Filipsit | Doğada bol miktarda, maliyet avantajlı Saflık/gözenek yapısı sınırlı | Su arıtımı, gaz ayırma, iyon değişimi |
| Sentetik | ZSM-5, Y-zeoliti, A-zeoliti, Beta zeoliti | Kontrollü üretim, belirli Si/Al oranı, gözenek çapı ve asidik merkez yapısı | Kataliz, rafineri işlemleri, petrokimya |
| Halka Sayısına Göre | ZSM-5 (10 halkalı), Mordenit (12 halkalı), Y-zeoliti (12 halkalı) | 8 halkalı: küçük gözenekli 10 halkalı: orta gözenekli 12 halkalı: büyük gözenekli | Molekül boyutuna bağlı seçici kataliz, adsorpsiyon |

2.4 Zeolitlerin Yapısal ve İşlevsel Özellikleri

2.4.1 Zeolit katalizörlerinin deaktivasyonu ve rejenerasyonu

Zeolit katalizörler zamanla aktifliğini kaybedebilir. Bu deaktivasyon genellikle kok (carbonaceous deposits) oluşumu, zeolitin kristal yapısında bozulma veya metal sinterleşmesi nedeniyle meydana gelir. Kok oluşumu, gözenekleri tıkayarak reaksiyon bölgelerine ulaşımı engeller ve katalitik aktiviteyi düşürür.

Rejenerasyon işlemiyle zeolit yeniden aktif hale getirilebilir. Bu işlem çoğunlukla oksidatif atmosferde yüksek sıcaklıklarda koksun yakılmasıyla gerçekleştirilir. Bazı durumlarda kimyasal yıkama veya asit muamelesi gibi alternatif rejenerasyon yöntemleri de uygulanır.

2.4.2 Moleküler elek özelliği

Zeolitlerin düzenli ve sabit boyuttaki gözenek yapısı, belirli çapın altındaki moleküllerin geçişine izin verirken daha büyük moleküllerin elenmesini sağlar. Bu özellik, moleküler ayırıştırma ve seçici katalizör uygulamaları için son derece değerlidir. Böylece sadece istenen boyuttaki moleküller zeolitin iç kısmına ulaşabilir.

2.4.3 Adsorpsiyon-desorpsiyon özelliği

Zeolitler, üç boyutlu aluminosilikat iskelet yapılarındaki düzenli mikroporöz kanallar sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Gözenek boyutları gaz ve küçük organik moleküllerin seçici adsorpsiyonunu mümkün kılar. Si/Al oranı ve yüzeydeki asidik merkezler, zeolitin hidrofilik-hidrofobik karakterini ve adsorpsiyon kuvvetini belirler. Adsorpsiyon genellikle iyon değişimi ve van der Waals etkileşimleriyle gerçekleşirken, desorpsiyon sıcaklık veya basınç değişimiyle kolayca sağlanır. Bu nedenle zeolitler, gaz saflaştırma, kurutma, solvent geri kazanımı ve çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.5 Zeolitlerin adsorpsiyon–desorpsiyon özellikleri

| Özellik | Açıklama | Uygulama Alanı |
|-------------------------|--|--------------------------------------|
| Gözenek Yapısı | 0,3–1,0 nm mikroporlar; seçici adsorpsiyon | Gaz ayrıştırma, hidrokarbon depolama |
| Si/Al Oranı | Hidrofilik-hidrofobik karakteri belirler | Su arıtımı, çevresel uygulamalar |
| Adsorpsiyon Mekanizması | İyon değişimi, van der Waals etkileşimleri | Katalitik süreçler |
| Desorpsiyon | Sıcaklık/basınç değişimiyle gerçekleşir | Kurutma, solvent geri kazanımı |

2.4.4 Katalizör özelliği

Zeolitlerin sahip olduğu Brønsted ve Lewis asidik merkezler sayesinde birçok asidik katalitik reaksiyonda aktif rol oynarlar. Özellikle petrokimya endüstrisinde izomerizasyon, alkilasyon, transalkilasyon ve kraking gibi reaksiyonlar için tercih edilirler. Asit merkezlerinin türü, sayısı ve dağılımı, reaksiyonların seçiciliğini belirler.

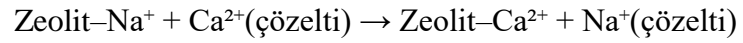


2.4.5 Asidik özellikler ve yüzey aktivitesi

Zeolitlerin asidik özellikleri, Bronsted ve Lewis asit merkezlerinin varlığı ile belirlenir. Bronsted asit siteleri, yüzeydeki proton verici gruplardır ve genellikle Si-OH-Al yapılarını içerir. Lewis asit siteleri ise, elektron eksikliği olan metal merkezlerinden oluşur. Bu asidik merkezlerin sayısı, dağılımı ve gücü; katalitik reaksiyonların verimliliğini ve seçiciliğini doğrudan etkiler. Özellikle transalkilasyon reaksiyonlarında zeolitlerin asidik yapısı oldukça kritiktir.

2.4.6 İyon değiştirme özelliği

Zeolitlerin kristal yapısındaki alüminyum atomları negatif yük oluşturur ve bu yükler, sodyum, potasyum, kalsiyum gibi değiştirilebilir katyonlarla dengelenir. Bu katyonlar, çözeltideki diğer iyonlarla yer değiştirebilir. Bu özellik sayesinde zeolitler su yumuşatma, ağır metal giderimi ve selektif iyon ayırıştırma işlemlerinde kullanılır. Sodyum Zeolit – Kalsiyum İyonu Değişimi (Su Yumuşatma) reaksiyonu;



2.5 Kalsinasyonun Rolü

Kalsinasyon, katalizör hazırlığında uygulanan yüksek sıcaklık işlemleridir. Amaç, destek yapının fiziksel dayanıklılığını artırmak, metal fazların istenilen yapıya dönüşümünü sağlamak ve asidik merkezlerin oluşturulmasıdır. Uygulanan sıcaklık ve süre, katalizörün kristal yapısının korunması veya bozunması üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Bu çalışmada üç farklı kalsinasyon programı kullanılarak katalizör özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

2.6 Kaynak Araştırması

Aromatik transalkilasyon, düşük değerli ağır aromatiklerin daha yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesinde başvurulan temel bir yaklaşımdır. Zeolitlerde gözenek mimarisi ile asitlik profili, reaksiyon ürün dağılımını ve uzun süreli kararlılığı belirleyen iki temel değişkendir. Bu çerçevede mordenit (MOR) ve klinoptilolit (HEU) iskeletleri, kanal yapıları ve asidik merkezleri nedeniyle çalışmada kullanılan başlıca çerçeveleri oluşturmaktadır.

Almulla vd. (2017) tarafından yürütülen karşılaştırmalı çalışmada, toluen ile 1,2,4-trimetilbenzen sisteminde farklı çerçeve türlerinin ürün seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, 12 üyeli kanallara sahip yapılarda (ör. Beta, USY) difüzyon kısıtlarının azalmasıyla ksilen izomer dağılımının değiştiğini; 10 üyeli kanallı ZSM-5'te ise şekil seçiciliğin belirginleştiğini göstermektedir. Çalışma; kanal açıklığı, asit yerlerinin gücü ve erişilebilirliği ile difüzyon yollarının birlikte hareket ederek dönüşüm ve seçiciliği belirlediğini ortaya koymaktadır.

Zholobenko ve Garforth (2009), molekül boyutu ile kanal geometrisi etkileşimini ele alarak yönlendirilmiş aromatik dönüşümlerde seçiciliğin yalnızca asitlikten değil, aynı zamanda mekânsal kısıtlardan da güçlü biçimde etkilendiğini açıklamaktadır. Yazarlar, gözenek çapı ve bağlantısallığın geçiş hâllerini ve difüzyon yollarını düzenleyerek ürünlerin oluşum sırasını değiştirdiğini bildirmektedir. Aynı araştırma grubu, kok oluşumu–yenileme döngülerinde asit yerlerinin korunumu ile hafif hidrojenasyon fonksiyonunun varlığının katalizör ömrünü uzattığını vurgulamaktadır.

Khivantsev ve Jaegers (2020), Metal yüklü zeolitlerde ısı işleminin (kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferi) asit yerlerinin bütünlüğü ve metal parçacıklarının dağılımı üzerinde etkili olduğu rapor etmişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda iskelet asitliğinin korunması ve metalin aşırı büyümesinin önlenmesi, zaman içinde seçicilik sapmalarını sınırlamakta; bu durum uzun süreli çalışmalarda kararlılığın korunmasına katkı vermektedir.

Altındaş ve vd. (2023), ZSM-5 ve Beta temelli katalizörleri sürekli akış koşullarında inceleyerek dönüşüm, seçicilik ve kok birikimi arasındaki dengeyi değerlendirmiştir. Bulgular, H-ZSM-5 için 400 °C civarında yüksek dönüşüm elde edilebildiğini; sezyum veya seryum katkılarının p-ksilen oranını artırabildiğini ve ZSM-5'in Beta'ya kıyasla kok oluşumuna daha dirençli davrandığını göstermektedir. Bu sonuçlar, rafineri ölçeğinde güvenilir ve ekonomik transalkilasyon süreçleri için katalizör tasarımının ana ilkelerine işaret etmektedir.

Uluslararası Zeolit Birliği (IZA) veri tabanındaki yapısal bilgiler, MOR çerçevesinin tek boyuta yakın 12 üyeli ana kanallar ve 8 üyeli yan boşluklar içerdiğini; HEU çerçevesinin ise 10/8 üyeli kanallardan oluşan iki boyutlu bir ağ sunduğunu göstermektedir. Bu farklılıklar, asit yerlerinin erişilebilirliğini ve kok birikiminin konumunu belirleyerek mordenit–klineptilolit temelli sistemlerde ürün seçiciliğini dolaylı biçimde etkilemektedir.

Xie vd. (2021), Ni modifiye mordenit üzerinde geliştirilen ince tabakalı (nanosheet) morfolojilerin ve kontrollü metal/asit dengesinin, 2-metilnaftalinle yürütülen C10 aromatik transalkilasyonlarında uzun süreli kararlılığı ve ürün verimini iyileştirdiği bildirilmektedir. Morfoloji-mühendisliği ve ılımlı hidrojenasyon fonksiyonunun birlikte kullanımı, kütle taşınımını iyileştirerek kok birikiminin kontrolüne katkı sunmaktadır.

Literatürdeki bulgular birlikte değerlendirildiğinde, mordenit–klineptilolit sistemlerinde ürün seçiciliğinin gözenek mimarisi ve asitlik dağılımı tarafından yönlendirildiği; boşluk hızı, kalsinasyon şeması ve uygun düzeyde metal fonksiyonunun eşgüdümlü ayarıyla dönüşüm ve kararlılık arasında dengeli bir çalışma aralığı elde edilebildiği anlaşılmaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

Çalışmanın bu kısmında, deneysel çalışmalarda tercih edilen katalizörlerin hazırlanma basamakları, kullanılan kimyasal bileşenler ile deney düzeneği ayrıntılı biçimde açıklanmakta ve bu düzeneğin üzerinde gerçekleştirilen deneysel uygulamalar hakkında kapsamlı bilgiler sunulmaktadır.

3.1 Materyal

Bu çalışmada katalizör malzemesi olarak hem doğal hem de sentetik kökenli zeolitler değerlendirilmiştir. Doğal zeolit sınıfından Klinoptilolit, sentetik zeolitler arasından ise Mordenit tercih edilmiştir. Zeolit tabanlı katalizörler, katalitik etkinliği ve seçiciliği iyileştirmek üzere uygun aktivasyon ve/veya modifikasyon adımlarına tabi tutulmuştur. Çalışmada kullanılan kimyasallara ilişkin başlıca fiziksel parametreler Çizelge 3.1’de sunulmaktadır. Çalışmada kullanılan kimyasalların temel fiziksel özellikleri Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasalların temel özellikleri

| Kimyasal adı | Formülü | Yoğunluğu [g/cm ³] | Mol kütlesi [g/mol] | Erime noktası [°C] | Kaynama noktası [°C] |
|------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| 2-Metil Naftalin | C ₁₁ H ₁₀ | ≈ 1.00–1.01 | 142.20 | ≈ 34–36 | ≈ 241–242 |
| 1,2,4 TMB | C ₉ H ₁₂ | 0,876 | 120,19 | -43,8 | 169-171 |

Yukarıda adı geçen tüm kimyasallar SIGMA-ALDRICH’ten elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolit katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Katalizörlerin fiziksel özellikleri

| Zeolitler | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Oranı | Yüzey Alanı [m ² /g] | İyon Durumu | Sınıflandırma |
|---------------------------|--|---------------------------------|-------------|---------------|
| Mordenit (Desteksiz) | 10 | 350 | Amonyum | Sentetik |
| Klinoptilolit (Desteksiz) | 4 | 20 | Amonyum | Doğal |

3.2. Deney Düzenegi

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen transalkilasyon reaksiyonları, laboratuvar ölçekli sürekli akışlı sabit yataklı bir reaktör sisteminde yürütülmüştür. Reaktör sistemine hem sıvı reaktant karışımı hem de taşıyıcı gaz olarak azot (N_2) aynı anda verilmiştir. Sıvı fazın reaktöre beslenmesi, atmosfer basıncında çalışan bir pompa aracılığıyla gerçekleştirilmiş; gaz fazı ise dijital kütle akış kontrol cihazı yardımıyla 5 ml/dk sabit hızda sisteme iletilmiştir. Katalizör yatağı olarak yaklaşık 2 cm³ hacminde katalizör, reaktöre ölçülerek sabitlenmiş ve bu tüp, sıcaklık kontrollü bir fırın içerisine yerleştirilmiştir.

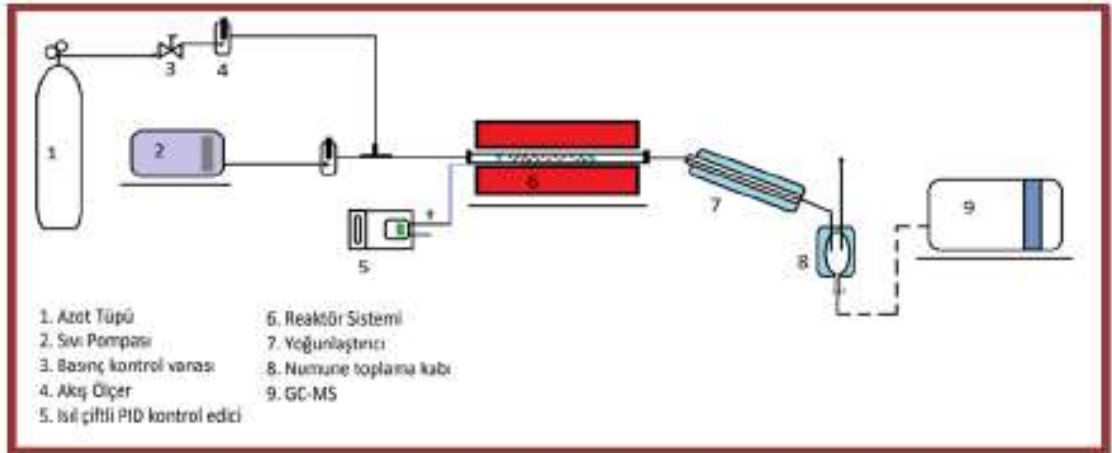
Reaktör sıcaklığı, oransal-integral-türev (PID) tipi dijital sıcaklık kontrol ünitesi ile hassas şekilde ayarlanmıştır. Deneylere başlamadan önce tüm katalizörler, reaktöre yüklenmeden önce ayrı bir aşamada 500°C sıcaklıkta ön aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem katalizör yüzeyinin aktif hale gelmesini ve ön adsorbe olmuş nem ya da yabancı maddelerin uzaklaştırılmasını sağlamıştır.

Reaktant çözeltisi, 1,2,4 trimetilbenzen (1,2,4 TMB) ile 2-metilnaftalin (2-MN) bileşiklerinden, 5:1 mol oranında hazırlanmıştır. Hazırlanan bu sıvı karışım, reaksiyon süresince reaktöre sabit akışla gönderilmiştir. Deneyler 400°C'de gerçekleştirilmiş ve her katalizör örneği için üç farklı ağırlıklı hacimsel boşluk hızı (WHSV: 1, 2 ve 3 sa⁻¹) uygulanmıştır. Her deney yaklaşık 1 saat sürmüş ve reaksiyonun sonunda elde edilen sıvı ürünler doğrudan analiz için örnek şişelerine alınmıştır.

Ürün analizleri GC-MS cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde bileşen tanımlamaları Wiley kütüphanesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen veriler üzerinden dönüşüm, seçicilik ve verim hesaplamaları yapılmıştır.



Şekil 3.1 Deney düzeneği



Şekil 3.2 Deneysel sistem akış diyagramı

3.3 Metot

3.3.1 Katalizör hazırlama

Bu çalışmada kullanılan katalizörler, mordenit ve klinoptilolit zeolitlerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Deneylede hem metal içermeyen (desteksiz) hem de farklı oranlarda nikel (Ni) ile desteklenmiş katalizörler kullanılmıştır. İlk aşamada mordenit ve klinoptilolit zeolitleri, %75 mordenit ve %25 klinoptilolit olacak şekilde tartılmış ve hassas terazide gerekli oranlama yapılmıştır. Bu karışım, homojen bir şekilde

kariştirilmek amacıyla saf su ilavesiyle çamur kıvamına getirilmiş ve yoğun kariştırma uygulanmıştır.

Elde edilen bu çamur formundaki karişım, Al₂O₃ bağlayıcı katkısı ile %20 oranında desteklenmiştir. Eklenen bağlayıcı ile birlikte, plastik kıvama ulaşan hamur pelet formuna getirilerek preslenmiş ve sonraki aşamada numuneler, 120 °C sıcaklıkta dört saat boyunca etüvde tutulmak suretiyle kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemlerle birlikte katalizörün içerisindeki serbest suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Katalizörlerin toz ve pellet formları Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Katalizörlerin toz ve pellet formları

Kurutma aşamasını takiben, katalizör örnekleri üç farklı sıcaklık programına göre kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. NH₄⁺ formundaki zeolit katalizörler kalsinasyonla H-formuna dönüştürülmüş ve işlem sonrasında numuneler desikatörde stabilize edilerek soğutulmuştur. Bu kalsinasyon işlemleri Program 1, Program 2 ve Program 3 olarak tanımlanmıştır; Program 1'de Katalizörler 25°C'den başlayarak yarım saat içinde 350°C'ye, 350°C'de 3 saat bekletildikten sonra 350°C'den 500°C'ye yine yarım saat içinde çıkarılmış ve 500°C'de 3 saat bekletilerek toplamda 7 saatlik bir program uygulanmıştır. Program 2 de aynı ısıl kademelerle 550°C'ye çıkarılıp 3 saat bekletilmiştir. Program 3 de aynı ısıl kademelerle 600°C'ye çıkarılıp 3 saat bekletilmiştir.

Kalsinasyon işlemleri sonunda katalizörler oda sıcaklığına kadar desikatörde soğutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Desteksiz katalizörlerin yanı sıra, %1 ve %10 oranlarında nikel yüklemesi yapılan destekli katalizörler de hazırlanmıştır. Bu işlem için öncelikle nikel kaynağı olarak nikel(II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi kullanılmıştır. Gerekli miktarda metal tuzu, belirli oranda saf suyla çözülerek çözelti haline getirilmiş ve daha önce preslenmiş kurutulmuş katalizör örneklerine ıslatma yöntemiyle emdirilmiştir. Emdirme işlemi sonrası örnekler 120°C 'de 4 saat kurutulmuş ve ardından ilgili kalsinasyon programına tabi tutulmuştur.

Metal yükleme işlemi tamamlanan katalizörler için de yeniden üç farklı sıcaklık profiline göre kalsinasyon uygulanmıştır. Böylece her bir metal yükleme oranı için üç farklı sıcaklık koşulu altında ısıl işlem gerçekleştirilmiştir.

Bu işlemler sonucunda her bir metal yükleme oranı ve kalsinasyon sıcaklığına karşılık gelen toplam 9 farklı katalizör türü elde edilmiştir: Bunlar;

- Ni yüklemesiz katalizörler: 500°C , 550°C ve 600°C
- %1 Ni yüklemeli katalizörler: 500°C , 550°C ve 600°C
- %10 Ni yüklemeli katalizörler: 500°C , 550°C ve 600°C

3.3.2 Katalizör özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan katalizörlerin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizi uygulanmıştır. Bu yöntem sonucunda özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerleri belirlenmiştir. Ölçümlerde azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden yararlanılmış, gözenek hacmi ve çapı hesaplamalarında ise BJH (Barrett–Joyner–Halenda) yaklaşımı kullanılmıştır.

Zeolit yapısındaki katalizörlerin fonksiyonel gruplarını ve yapıdaki bağ türlerini ortaya koymak amacıyla FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Bu analiz ile zeolitin yapısal bileşimi hakkında bilgi edinilmiştir.

Katalizörlerin yüzey morfolojisinin ve kristal yapı özelliklerinin incelenmesi için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi yapılmıştır. SEM görüntüleri üzerinden katalizör yüzeyindeki parçacıkların şekli, büyüklüğü ve dağılıma yapısı değerlendirilmiştir.

Ayrıca katalizörlerin elementel bileşimini tespit etmek üzere EDS (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizle birlikte, özellikle nikel yükleme oranlarının yüzeydeki dağılımı ve homojenliği hakkında nicel bilgiler elde edilmiştir.

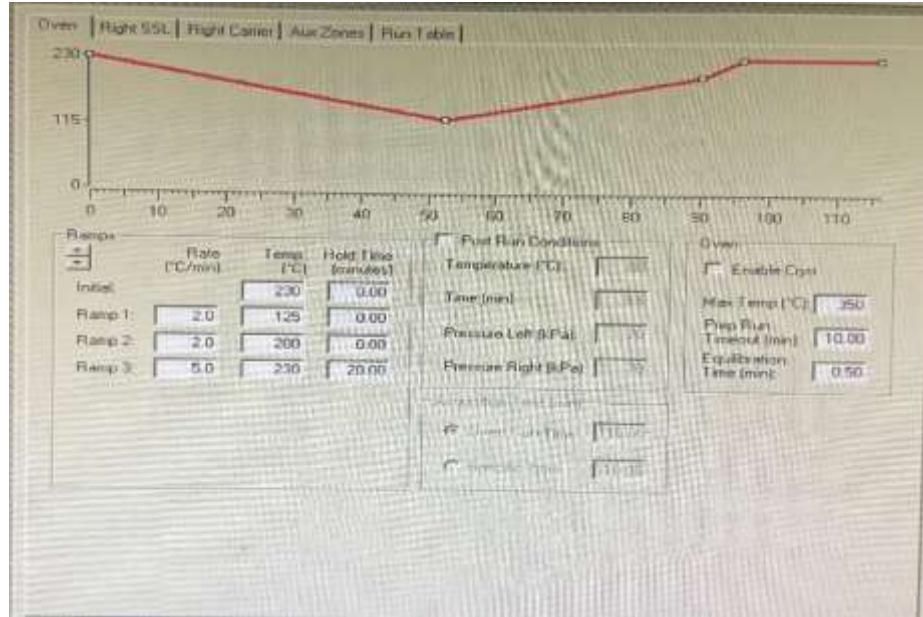
3.3.3 Sıvı ürünlerin karakterizasyonu

Deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin analizi, GC-MS (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Thermo Finnigan DSQ 250 model olup, sistemde MS detektörüyle birlikte Zebron marka kapiler kolon tercih edilmiştir. Bu kolonun uzunluğu 60 m, iç çapı 0.25 mm ve film kalınlığı 0.25 µm'dur. Ayrıca kolonun çalışma sıcaklık aralığı -60 °C ile 370 °C arasında değişmektedir.

Çalışmada kullanılan GC-MS analizlerinde helyum taşıyıcı gaz olarak seçilmiş, kolon sıcaklık profili ise deneysel ürünlerin ayrışmasını en iyi şekilde gerçekleştirecek biçimde ayarlanmıştır. Elde edilen çıktılardaki bileşen tanımlamaları ise GC-MS sistemine entegre bilgisayarda bulunan NISTEMO kütüphanesi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemle, ürün karışımındaki kimyasallar hassas şekilde tanımlanmış ve kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. GC-MS sistemi



Şekil 3.5 GC-MS için uygulanan kolon sıcaklık profil

3.3.4 Boşluk hızı, dönüşüm, verim ve seçicilik kriterlerinin belirlenmesi

Bu bölümde, gerçekleştirilen transalkilasyon deneylerinin değerlendirilmesinde kullanılan temel performans kriterleri olan boşluk hızı, dönüşüm oranı, ürün verimi ve ürün seçiciliği parametrelerine ilişkin hesaplamalar detaylı biçimde ele alınmıştır. Bu

hesaplamalar, katalizörlerin reaktifler üzerindeki etkinliğini ve ürün oluşumundaki yönlendirici etkilerini nicel olarak değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır.

Boşluk hızı (WHSV), sıvı fazdaki besleme hızının katalizörün hacmine oranı olarak tanımlanır ve reaktörde birim hacimdeki katalizör üzerinden geçen besleme miktarını ifade eder. WHSV değeri, kullanılan katalizör miktarına göre değişmekle birlikte, deneysel koşullar altında farklı seviyelerde incelenmiştir. WHSV hesaplama formülü aşağıda verilmiştir:

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

$$WHSV = 1 \text{ st}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Q_{sıvı \text{ besleme}} &= 1 \text{ st}^{-1} \times 2 \text{ cm}^3 \times (\text{st} / 60 \text{ dk}) \times (1 \text{ mL} / 1 \text{ cm}^3) \\ &= 0,033 \text{ mL/dk} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$WHSV = 2 \text{ st}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Q_{sıvı \text{ besleme}} &= 2 \text{ st}^{-1} \times 2 \text{ cm}^3 \times (\text{st} / 60 \text{ dk}) \times (1 \text{ mL} / 1 \text{ cm}^3) \\ &= 0,067 \text{ mL/dk} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$WHSV = 3 \text{ st}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Q_{sıvı \text{ besleme}} &= 3 \text{ st}^{-1} \times 2 \text{ cm}^3 \times (\text{st} / 60 \text{ dk}) \times (1 \text{ mL} / 1 \text{ cm}^3) \\ &= 0,1 \text{ mL/dk} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dönüşüm oranı, başlangıçta reaktöre giren madde miktarından reaksiyon sonucunda sistemde kalan madde miktarının çıkarılması ile belirlenir. Dönüşüm hesaplaması GC-MS analizleriyle tespit edilen pik alanlarının normalize edilmesiyle yapılmıştır. 2 Metil Naftalinin dönüşüm oranı aşağıdaki denklemle hesaplanmaktadır:

$$\%2 \text{ Metil Naftalin} = \frac{N_{2 \text{ metil naftalin},0} - N_{2 \text{ metil naftalin}}}{N_{2 \text{ metil naftalin},0}} * 100 \quad (3.5)$$

$N_{2 \text{ metil naftalin},0} = 2$ Metil Naftalinin girişteki mol miktarı

$N_{2 \text{ metil naftalin}} = 2$ Metil Naftalinin çıkıştaki mol miktarı

Benzer şekilde, 1,2,4 trimetilbenzen (1,2,4 TMB) bileşeni için dönüşüm hesaplaması aşağıdaki formül ile yapılmıştır:

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

$N_{1,2,4TMB,0} = 1,2,4$ Trimetilbenzenin girişteki mol miktarı

$N_{1,2,4TMB} = 1,2,4$ Trimetilbenzenin çıkıştaki mol miktarı

Ürün verimi, belirli bir reaktantın dönüşümü sonucunda elde edilen istenen ürün miktarının toplam reaktan molü üzerinden yüzde oranı olarak ifade edilir. Ksilen bileşiği için verim hesaplaması aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

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

Seçimlilik, bir reaktantın yalnızca hedef ürüne dönüşüm oranını gösteren bir performans göstergesidir. Bu çalışmada, toluene bazlı ürünler arasında ksilen üretimi dikkate alınarak seçimlilik değerlendirilmiştir. İlgili hesaplama formülü aşağıda sunulmuştur:

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

3.3.5 Kok tayini

Katalizörlerin kok miktarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen bu analiz, deney sonrası katalizör yüzeyinde biriken karbon kalıntılarının miktarının hesaplanmasına dayanmaktadır. Bu işlemde, öncelikle her deneyden sonra elde edilen katalizörler desikatörde bekletilmiş ve ardından porselen krozelere tartılmak üzere alınmıştır.

Katalizörlerin sabit tartıma gelmesi amacıyla ilk olarak 200°C’de iki saat boyunca etüvde kurutma işlemi uygulanmıştır. Bu kurutma işlemi, katalizörlerin yüzeyinde ve

gözeneklerinde bulunan nemin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Kurutulan katalizörler desikatöre alınarak oda sıcaklığına soğutulmuş, ardından hassas teraziyle tartılmış ve ilk kütle değeri m_1 olarak kaydedilmiştir.

İkinci aşamada, sabit tartıma ulaşan bu katalizörler, belirli bir sıcaklık programına göre ısıtılarak kok bileşenlerinin yakılması sağlanmıştır. Bu amaçla uygulanan sıcaklık profili üç kademelidir: Önce 25°C'den başlanarak 1 saat içinde 450°C'ye çıkarılmış, bu sıcaklıkta 1 saat tutulduktan sonra sıcaklık 625°C'ye çıkarılarak 4 saat boyunca bekletilmiştir. Bu kademeli ısıtma işlemi, katalizör yapısında koklaşmış karbonun termal olarak uzaklaştırılmasını sağlar.

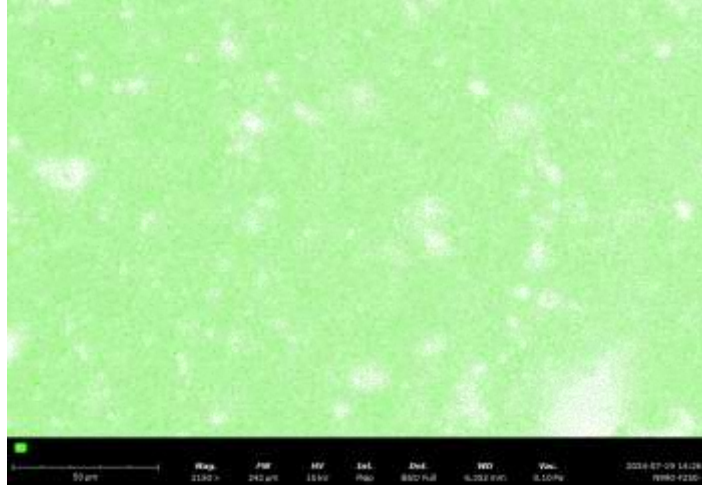
Isıl işlem sonrası katalizörler tekrar desikatörde oda sıcaklığına getirilmiş, ardından hassas şekilde tekrar tartılarak ikinci kütle değeri olan m_2 belirlenmiştir. Kok miktarı, ilk ve son kütle farkına göre aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Kok Miktarı} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} * 100 \quad (3.9)$$

- m_1 : Kok tayini öncesi sabit tartıma gelmiş katalizör kütlesi (g)

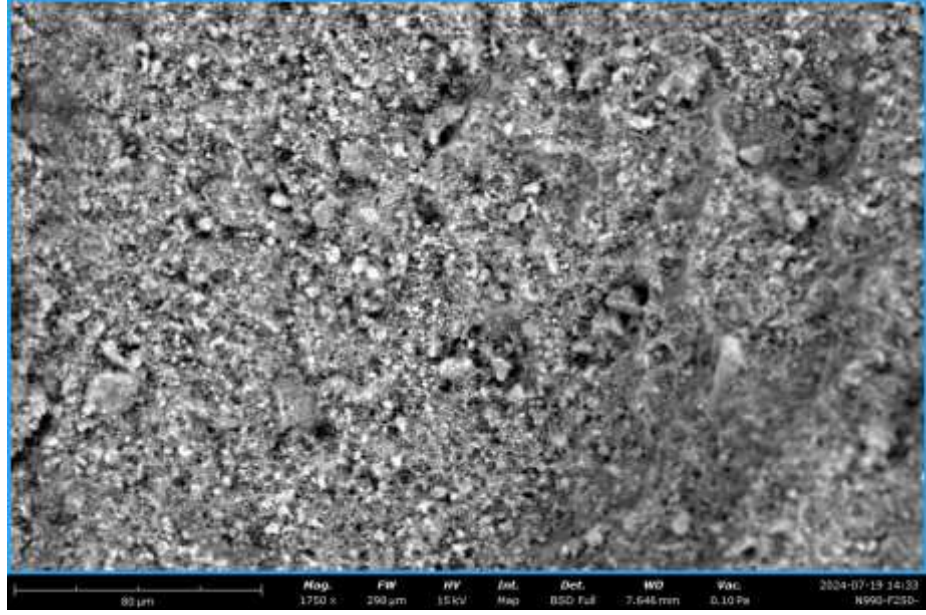
- m_2 : Kok yakımı sonrası sabit tartıma gelmiş katalizör kütlesi (g)

Bu yöntemle her deney sonrası farklı sıcaklık programlarına ve farklı metal yükleme oranlarına sahip katalizörler için kok miktarları ayrı ayrı hesaplanarak katalizörlerin kok tutma eğilimleri belirlenmiştir.

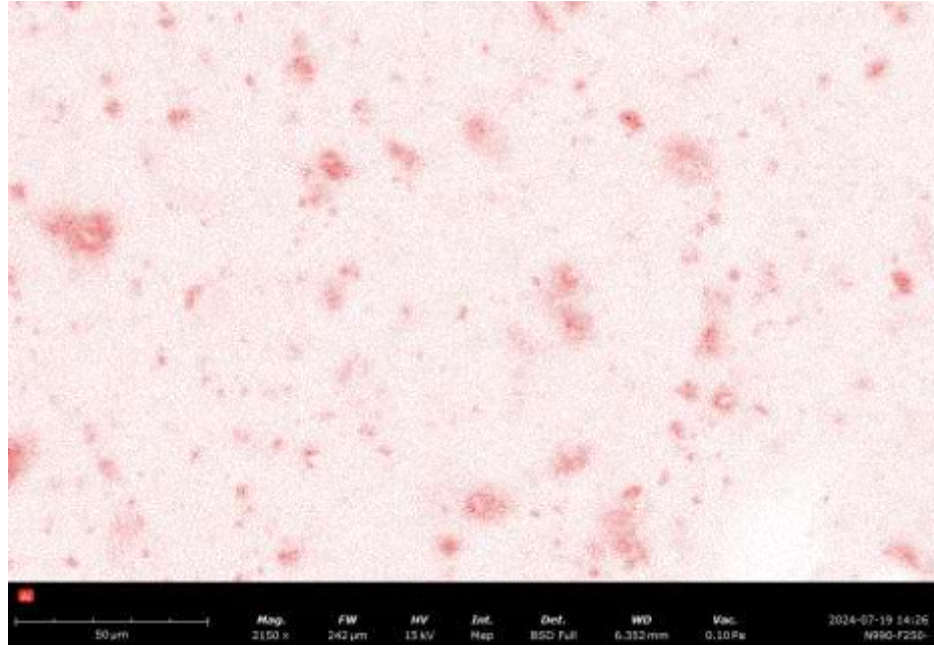


Şekil 4.2 %1 Ni yüklü katalizörün EDS haritası

%10 oranında Nikel yüklü katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.3’de, EDS görüntüleri Şekil 4.4’de verilmiştir. %10 oranında Nikel yüklü mordenit-klinoptilolit katalizörün SEM görüntüsünde daha belirgin kristal yapılar ve yoğun metal kümelenmeleri gözlemlenmiştir. Nikelin artan oranı ile birlikte yüzey morfolojisinde farklılıklar oluşmuş, parçacık boyutları büyümüş ve metal fazı daha yoğun gözlemlenmiştir. EDS analiz sonuçları da bu durumu desteklemiş, yüksek oranda nikelin yüzeyde başarıyla bulunduğu tespit edilmiştir. Yüzeyde daha yoğun bir kaplama etkisi olduğu, parçacıkların üst üste binmiş şekilde kümelendiği dikkati çekmektedir. %10 gibi yüksek bir metal yüklemesi, genellikle yüzeyde agregasyon (topaklanma) eğilimine yol açar. Bu durum yüzey alanının azalmasına ve aktif bölgelerin kısmen kapanmasına neden olabilir. Ancak aynı zamanda katalizör üzerinde daha fazla Ni içeriğinin bulunması, metalik etkiyi artırabilir. Renk yoğunluğunun belirli bölgelerde artması, Ni’nin homojen olmayan bir dağılım gösterdiğini ortaya koymaktadır. Yüksek yükleme oranına bağlı olarak Ni partiküllerinin kümelenmesi doğaldır ve bu sonuç, SEM görüntüsüyle de uyumludur.



Şekil 4.3 %10 Ni yüklü katalizörün SEM görüntüsü



Şekil 4.4 %10 Ni yüklü katalizörün EDS haritası

EDS sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Analizlere göre, %1 Ni yüklü katalizörde nikel oranı ağırlıkça %0,70 iken, %10 Ni yüklü katalizörde bu değer %2,30’a yükselmiştir. Nikel artışıyla birlikte oksijen miktarında hafif bir azalma (yaklaşık %57,6’dan %54,7’ye) gözlenmiş, buna karşın Si ve Al oranları büyük ölçüde sabit

kalmıştır. Bu durum, zeolit yapısının korunduğunu ve nikel yüklemesinin iskelet üzerinde büyük bir bozulmaya yol açmadığını göstermektedir. Ayrıca potasyum elementi her iki katalizörde de eser miktarda (<1%) tespit edilmiştir. Sonuç olarak, EDS verileri nikel yüklemesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ve metal dağılımının zeolit yapısına entegre olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.1 %1 ve %10 Ni yüklü katalizörlerin EDS analiz sonuçları

| Element | %0 Ni Ağırlık (%) | %0 Ni Atomik (%) | %1 Ni Ağırlık (%) | %1 Ni Atomik (%) | %10 Ni Ağırlık (%) | %10 Ni Atomik (%) |
|---------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| O | 58.006 | 70.793 | 57.600 | 70.627 | 54.745 | 68.536 |
| Al | 7.351 | 5.322 | 7.300 | 5.310 | 7.692 | 5.713 |
| Si | 33.635 | 23.382 | 33.400 | 23.327 | 34.366 | 24.506 |
| K | 1.007 | 0.503 | 1.000 | 0.502 | 0.899 | 0.461 |
| Ni | 0.000 | 0.000 | 0.700 | 0.234 | 2.298 | 0.784 |

Not – Atomik (%): Toplam atom sayısına göre normalize edilmiş (mol/atom esaslı) yüzde bileşimdir.

4.2 BET Analizleri

Katalizörlerin gözenek çapı, yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla BET (Brunauer–Emmett–Teller) yöntemi kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Yapılan analizlerde, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte yüzey alanı ve gözenek yapılarında azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda yapıdaki bazı gözeneklerin çökmesi veya kristal yapının kısmen bozulmasıyla açıklanabilir.

Ayrıca artan nikel yüklemesi ile birlikte yüzey alanı değerlerinde belirgin bir düşüş yaşandığı, bu durumun nikel partiküllerinin bazı gözenekleri engellemesi ya da tıkaması ile ilişkili olduğu değerlendirilmektedir. Tüm katalizörlerde elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, genellikle Tip IV tipinde olup mezo-gözenekli yapıların varlığını göstermektedir

Çizelge 4.2 BET gözenek çapı, yüzey alanı ve gözenek hacmi

| Katalizör | BJH Gözenek Çapı [nm] | BET Yüzey Alanı [m ² /g] | BJH Gözenek Hacmi [cm ³ /g] |
|-------------|-----------------------|-------------------------------------|--|
| MK-500 | 2.85 | 342.1 | 0.29 |
| MK-550 | 2.83 | 330.8 | 0.28 |
| MK-600 | 2.81 | 318.4 | 0.26 |
| 1Ni-MK-500 | 2.79 | 298.5 | 0.25 |
| 1Ni-MK-550 | 2.76 | 287.3 | 0.24 |
| 1Ni-MK-600 | 2.74 | 275.2 | 0.23 |
| 10Ni-MK-500 | 2.7 | 182.4 | 0.21 |
| 10Ni-MK-550 | 2.67 | 170.6 | 0.2 |
| 10Ni-MK-600 | 2.63 | 158.9 | 0.18 |

4.2.1 BET yüzey alanı karşılaştırması

Katalizörlerin BET yüzey alanı değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.5'te verilmiştir.

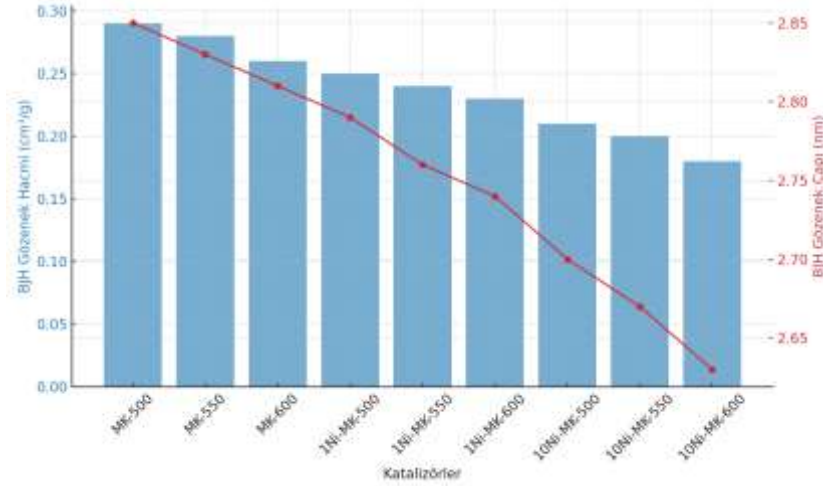


Şekil 4.5 Farklı katalizörlerin BET yüzey alanı değerlerinin karşılaştırılması

Nikel yüklemesi ve artan kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte yüzey alanında azalma eğilimi gözlemlenmiştir.

4.2.2 Gözenek çapı ve gözenek hacmi karşılaştırması

Katalizörlerin BJH yöntemine göre belirlenen gözenek çapı ve gözenek hacmi karşılaştırması Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 Katalizörlerin BJH yöntemine göre belirlenen gözenek hacmi ve gözenek çapı

Gözenek çapındaki değişim daha sınırlı olmakla birlikte, gözenek hacminde özellikle yüksek Ni içeriğinde azalma görülmüştür.

4.2.3 Kalsinasyon sıcaklığına göre BET yüzey alanı değişimi

Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değişen BET yüzey alanı değerleri Şekil 4.7'de görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça BET yüzey alanının azaldığı net biçimde görülüyor. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda gözeneklerin kısmen çökmeye başlaması ve yapısal bozulmaların meydana gelmesiyle açıklanabilir. Dolayısıyla, optimum katalitik performans için düşük-orta düzey Ni yüklemesi ve aşırı yüksek sıcaklıklardan kaçınılması gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7 Farklı nikel yüklemelerine sahip katalizörlerde kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değişen BET yüzey alanı değerleri

4.3 FTIR Analizi

Bu bölümde, üç farklı kalsinasyon programı (500°C, 550°C ve 600°C) ile hazırlanan %0, %1 ve %10 oranlarında nikel içeren katalizörlerin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen grafikler, katalizör yüzeyindeki fonksiyonel grupların ve metal yükleme etkilerinin belirlenmesine olanak tanımaktadır.

Çizelge 4.3, elde edilen FTIR spektrumlarına göre en belirgin piklerin karşılık geldiği dalga boyları ve bunlara karşılık gelen fonksiyonel grupları göstermektedir. Dalga boylarındaki değişimler hem metal yükleme oranına hem de uygulanan kalsinasyon programına bağlı olarak farklılık göstermiştir. Özellikle 1450 cm⁻¹ ve 1550 cm⁻¹ bölgelerinde gözlenen artışlar, katalizör yüzeyinde asidik merkezlerin aktif hale geldiğini kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.3 FTIR analizlerinde gözlenen temel pikler ve fonksiyonel gruplar

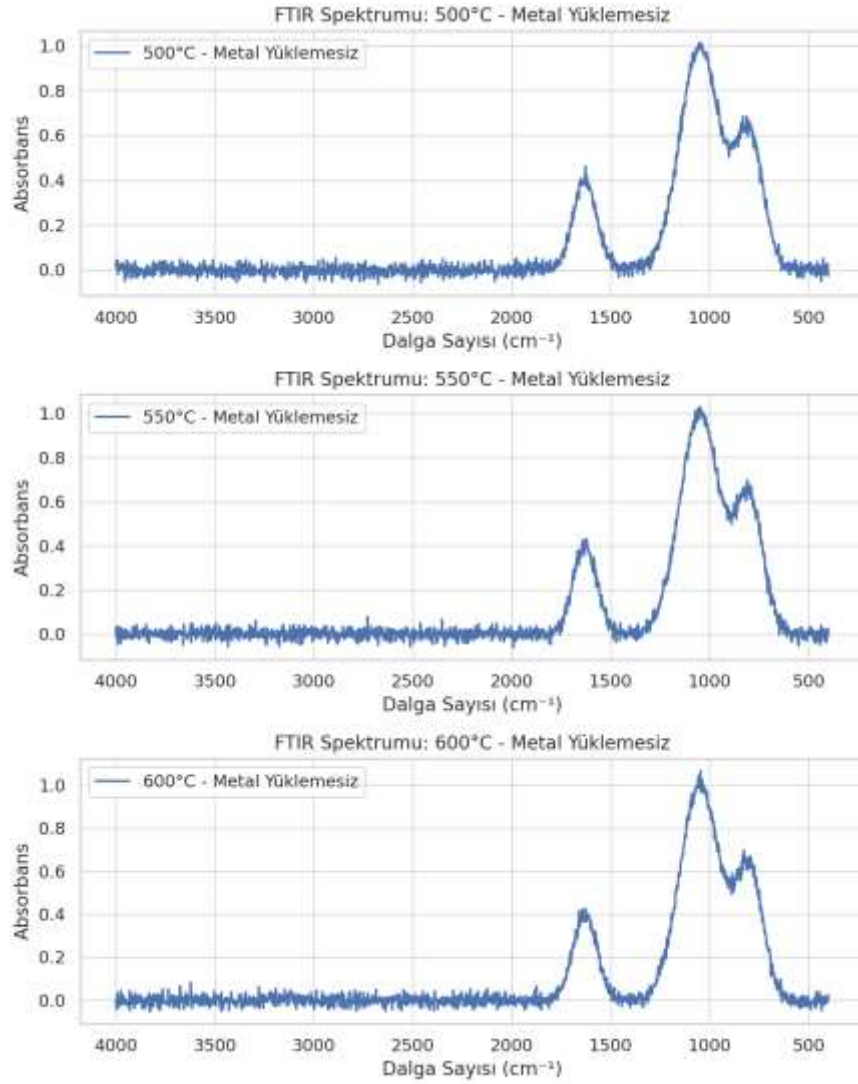
| Dalga Boyu (cm ⁻¹) | Fonksiyonel Grup | Açıklama | Yorum |
|--------------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 3400 | O-H | Yüzeyde bağlı su molekülleri | Kalsinasyonla yoğunluğu azalır |
| 1620 | H-O-H | Su deformasyon titreşimi | Kalsinasyonla kaybolur |
| 1450 | Lewis Asidik Merkez | Ni yüklemesiyle artış | Asidik özellik artışı |
| 1550 | Bronsted Asidik Merkez | Asidik proton yerleri | Bronsted aktivitesi gösterir |
| 1065 | Al-O / Si-O | Zeolit iskelet titreşimi | Yapı korunumu açısından önemlidir |
| 790 | İç Si-O bağları | İskelet içi yapı | Stabil yapı göstergesi |
| 450 | Dış halka titreşimi | Halka dışı bağlar | Zayıflama yapısal bozulmayı gösterir |

4.3.1 Metal yüklemesiz katalizörlere ait FTIR analizi

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (500 °C, 550 °C ve 600 °C) hazırlanan metal yüklemesiz katalizörlerin pik özellikleri Çizelge 4.4'te, FTIR spektrumları Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Elde edilen FTIR spektrumları, zeolitik yapıya ait karakteristik bantları ve bu yapıların termal stabilitesini değerlendirmek amacıyla incelenmiştir.

Çizelge 4.4 Metal yüklemesiz katalizörlerin FTIR pik özellikleri

| Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Bant Konumu (cm ⁻¹) | Atama | Yorum |
|----------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| 500 | 1050 | Si-O-Si asim. gerilme | Yapısal zeolit omurgası |
| 500 | 800 | Si-O bükülme | Yüzey morfolojisi etkisi |
| 550 | 1052 | Si-O-Si asim. gerilme | Yapıda hafif bozulma |
| 550 | 798 | Si-O bükülme | Mikro gözenek değişimi |
| 600 | 1055 | Si-O-Si asim. gerilme | Yüksek sıcaklığa bağlı kayma |
| 600 | 795 | Si-O bükülme | Yapısal sıkılaşıma belirtisi |



Şekil 4.8 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen metal yüklemesiz katalizörlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.8’te görüldüğü üzere metal yüklemesiz numunelerin FTIR spektrumları, farklı kalsinasyon programları arasında genel olarak özdeş karakter sergilemektedir. İskelet titreşim bantlarının ($\approx 1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$; Si–O–Si asimetrik gerilme), $\approx 800\text{ cm}^{-1}$ (Si–O ilişkili bant) ve $\approx 460\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ (T–O, T=Si/Al bükülme) bölgelerinde konumlarını koruması, zeolit çerçevesinin bütünlüğünün korunduğunu göstermektedir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça 1050 cm^{-1} civarındaki ana bantta ve 800 cm^{-1} bölgesinde yalnızca hafif yer değiştirmeler ve bant keskinleşmesi gözlenmiştir; bu durum, özellikle dehidratasyon ve yüzeydeki zayıf olarak tutunmuş türlerin uzaklaşmasıyla düzenliliğin artmasına bağlanabilir. Buna karşılık –OH/H₂O bölgesindeki sinyaller ($\approx 3600\text{--}3650$, 3400 ve 1630

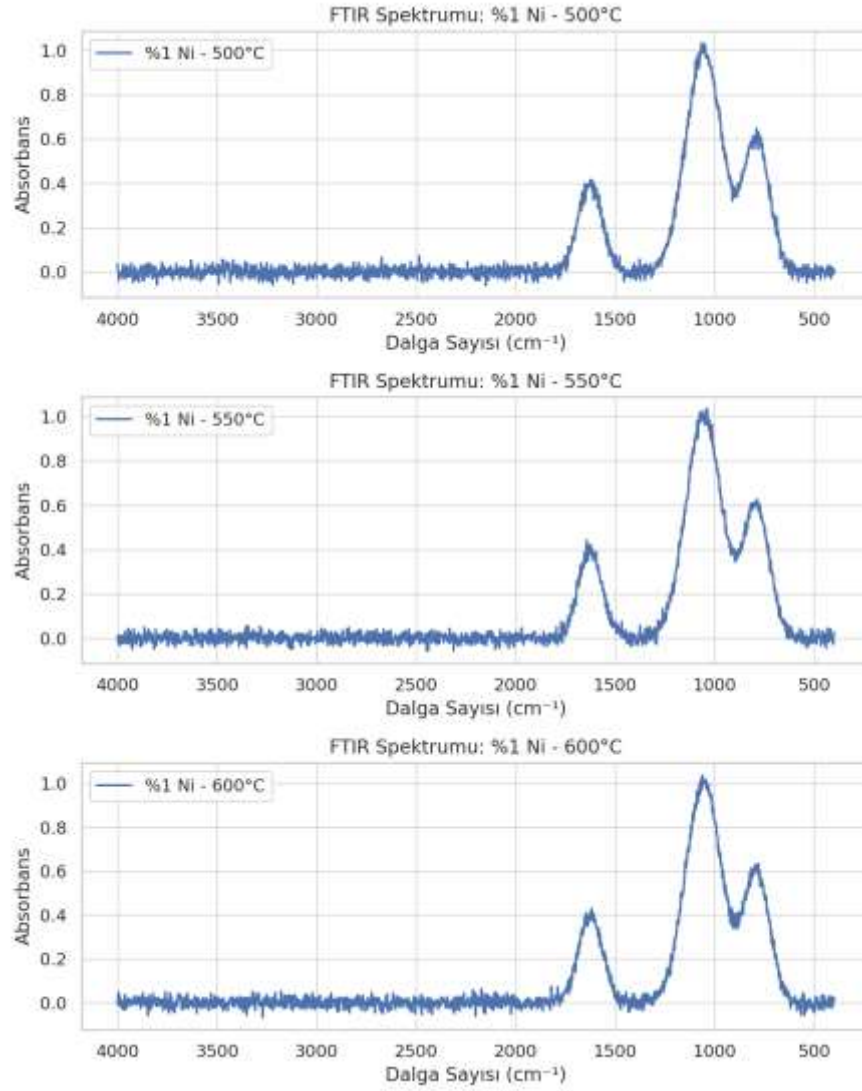
cm⁻¹) sınırlı değişim göstermiştir; bu farklılıklar numunelerin ölçüm öncesi yeniden nem almasına, ATR temas basıncına ve ölçüm koşullarına duyarlıdır. Genel olarak, artan sıcaklıkla görülen küçük kaymalar ve bant keskinleşmesi dışında spektrumların örtüşmesi, kalsinasyonun iskelet yapıyı bozmadığını ve mezo-gözenekli yapının korunarak ilerlediğini teyit etmektedir.

4.3.2 %1 Nikel yüklü katalizörlere ait FTIR analizi

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (500 °C, 550 °C ve 600 °C) hazırlanan %1 nikel yüklü katalizörlerin pik özellikleri Çizelge 4.5'te, FTIR spektrumları Şekil 4.9'de gösterilmektedir. Bu analiz, metal yüklemesinin zeolitik yapı üzerindeki etkisini ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak oluşabilecek yapısal değişimleri değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.5 %1 Nikel yüklü katalizörlerin FTIR pik özellikleri

| Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Bant Konumu (cm ⁻¹) | Atama | Yorum |
|----------------------------|---------------------------------|-----------------------|---|
| 500 | 1055 | Si-O-Si asim. gerilme | Yapı korunmuş, hafif nikel etkisi |
| 500 | 790 | Si-O bükülme | Metal varlığı bükülme modlarını etkiliyor |
| 550 | 1058 | Si-O-Si asim. gerilme | Yüksek sıcaklıkla birlikte küçük kayma |
| 550 | 788 | Si-O bükülme | Daha belirgin pikleşme |
| 600 | 1061 | Si-O-Si asim. gerilme | Yapıda yoğunlaşma ve şiddetli kayma |
| 600 | 785 | Si-O bükülme | Termal etkilerin artışıyla daralma |



Şekil 4.9 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen %1 Nikel yüklü katalizörlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.9'de görüldüğü üzere, tüm FTIR spektrumlarında 1050–1060 cm⁻¹ aralığında belirgin bir bant gözlemlenmiştir. İlgili bant, Si–O–Si gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimlerini karakterize etmektedir.

Zeolitik yapı üzerinde nikel varlığına rağmen temel iskeletin korunduğunu göstermektedir. 550 °C ve 600 °C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulan örneklerde bu bantların dalga sayılarında yukarı yönlü kaymalar meydana gelmiştir. Bu durum, artan sıcaklıkla birlikte yapının daha sıkı hale gelmesi ve bağ açıları üzerinde etkili olabilecek yeniden yapılanmaların göstergesi olabilir. Ayrıca 790 cm⁻¹ civarındaki

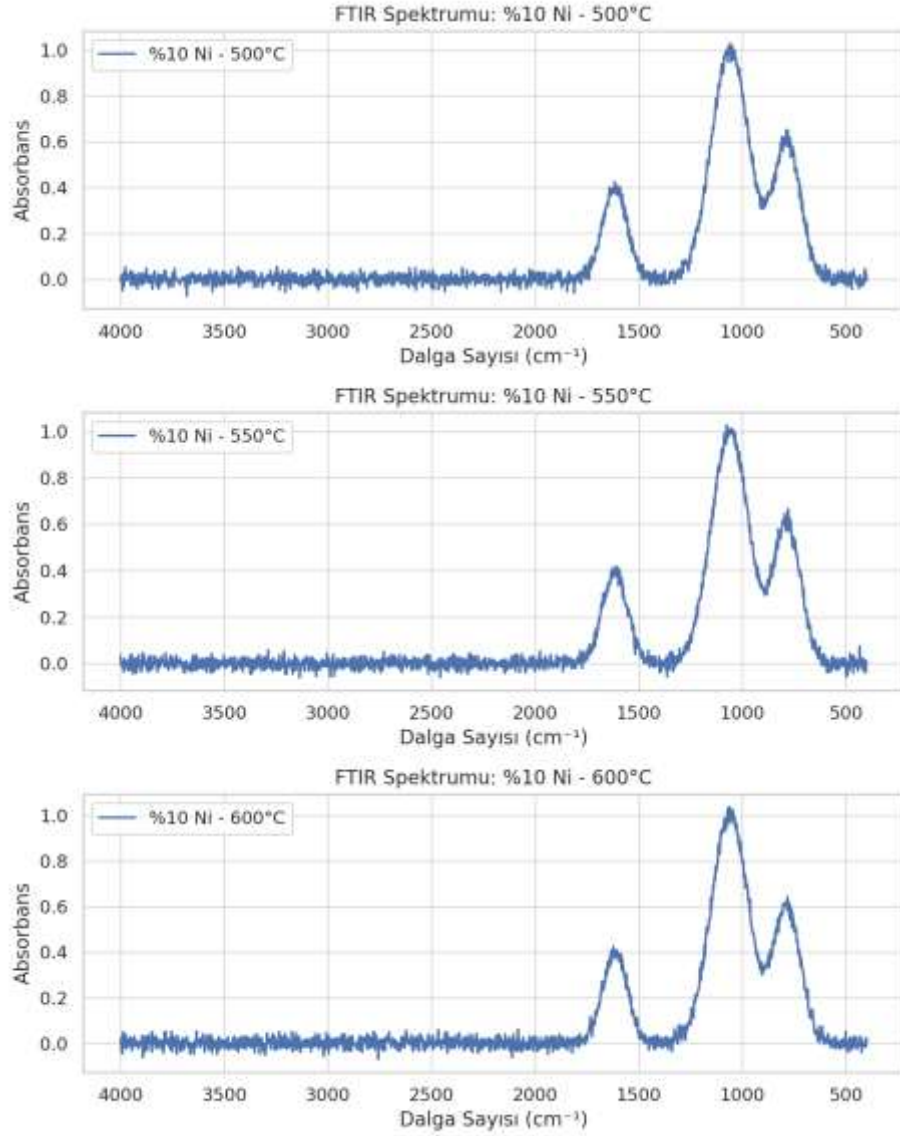
Si–O bükülme titreşimlerinde de nikelin varlığı ile birlikte şiddet ve yer değişiklikleri meydana gelmiştir.

4.3.3 %10 Nikel yüklü katalizörlere ait FTIR analizi

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (500 °C, 550 °C ve 600 °C) hazırlanan %1 nikel yüklü katalizörlerin pik özellikleri Çizelge 4.6'da, FTIR spektrumları Şekil 4.10'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6 %10 Nikel yüklü katalizörlerin FTIR pik özellikleri

| Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Bant Konumu (cm⁻¹) | Atama | Yorum |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|--|
| 500 | 1060 | Si–O–Si asim. gerilme | Yüksek metal yüklemesine rağmen yapı korunmuştur |
| 500 | 785 | Si–O bükülme | Pik daralmaları metal etkisini gösteriyor |
| 550 | 1062 | Si–O–Si asim. gerilme | Yüksek sıcaklıkla birlikte yapı sıkılaşmakta |
| 550 | 783 | Si–O bükülme | Titreşim bantları belirginleşmiştir |
| 600 | 1064 | Si–O–Si asim. gerilme | Dalga sayısındaki kayma kristalin yoğunluğu gösterir |
| 600 | 781 | Si–O bükülme | Yüksek sıcaklığın yapısal etkileri hissedilir düzeydedir |



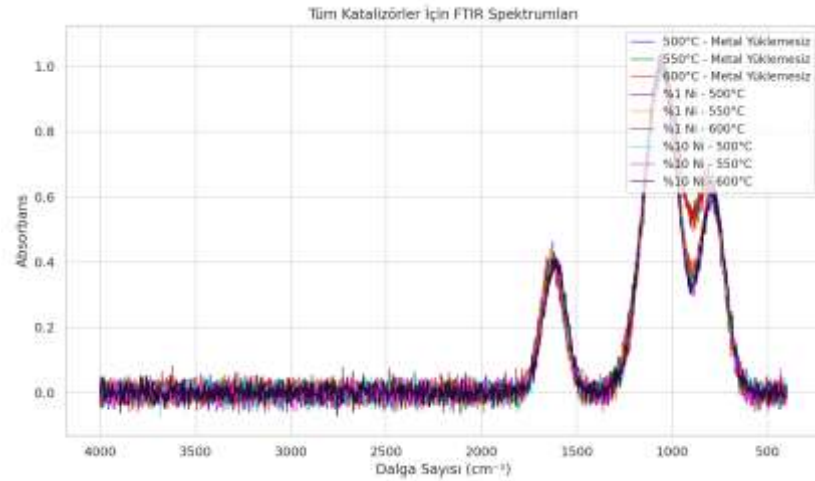
Şekil 4.10 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen %10 Nikel yüklü katalizörlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere, %10 nikel yüklü katalizörlerde de 1055–1065 cm^{-1} aralığında yer alan Si–O–Si asimetrik gerilme bantları mevcuttur. Bu durum, yüksek miktarda metal yüklemesine rağmen zeolitik yapının temel iskeletinin korunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça bu bantların şiddet ve konumlarında değişimler gözlenmiştir. 600 °C'de kalsine edilen numunede dalga sayısı daha yüksek görülmüş ve bu da kristalin yapının sıkılaşmasını işaret etmiştir. Aynı zamanda 785 cm^{-1} civarındaki bükülme titreşim bantlarında da daralma ve şiddetlenme gözlenmiş, bu da Ni yüklemesinin yapısal etki yarattığını göstermektedir.

4.3.4 Tüm katalizör tiplerinin karşılaştırmalı FTIR analizi

Bu bölümde, metal yüklemesiz, %1 ve %10 oranında nikel yüklenmiş katalizörlerin üç farklı kalsinasyon sıcaklığında (500 °C, 550 °C ve 600 °C) hazırlanmış toplam dokuz farklı katalizöre ait FTIR analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Şekil 4.11’de görüldüğü üzere, tüm katalizörlerde 1055–1065 cm^{-1} aralığında Si–O–Si asimetrik gerilme bantları gözlenmiştir. Bu bant, zeolitik yapının korunup korunmadığını göstermesi bakımından oldukça kritiktir. Metal yüklemesiz katalizörlerde bu bantlar daha net ve belirginken, %1 ve %10 nikel yüklü örneklerde kalsinasyon sıcaklığı arttıkça bantın hem genişlediği hem de dalga sayısında hafif kaymalar olduğu gözlenmiştir. Özellikle %10 Ni içeren örneklerde 600 °C sıcaklıkta kalsinasyon yapılması, yapıdaki kristal yoğunluğun artışı ve yapısal sıkılaşmayı işaret eden bir kayma ile kendini göstermektedir. Ayrıca 780–790 cm^{-1} civarındaki bükülme titreşim bantları da metal yüklemesine bağlı olarak daralma göstermekte, bu da yükleme sonrası zeolit kafes yapısındaki değişimleri yansıtmaktadır.



Şekil 4.11 Tüm katalizör tiplerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırması

4.4 XRF (X-ışınları Floresans Spektroskopisi) Analizi

Katalizörlere yapılan metal yükleme işleminin doğrulanması amacıyla XRF (X-ray fluorescence) analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Analizler sonucu elde edilen Si ve Al oranları, kullanılan zeolitlerin yapısal karakteristiklerine uygunluk göstermektedir. Ayrıca yükleme işlemine tabi tutulan nikelin, katalizör yüzeyinde tespit edilebilir oranlarda bulunması, metal yükleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Çizelge 4.7 XRF analizi sonucunda katalizörlerin bileşimleri

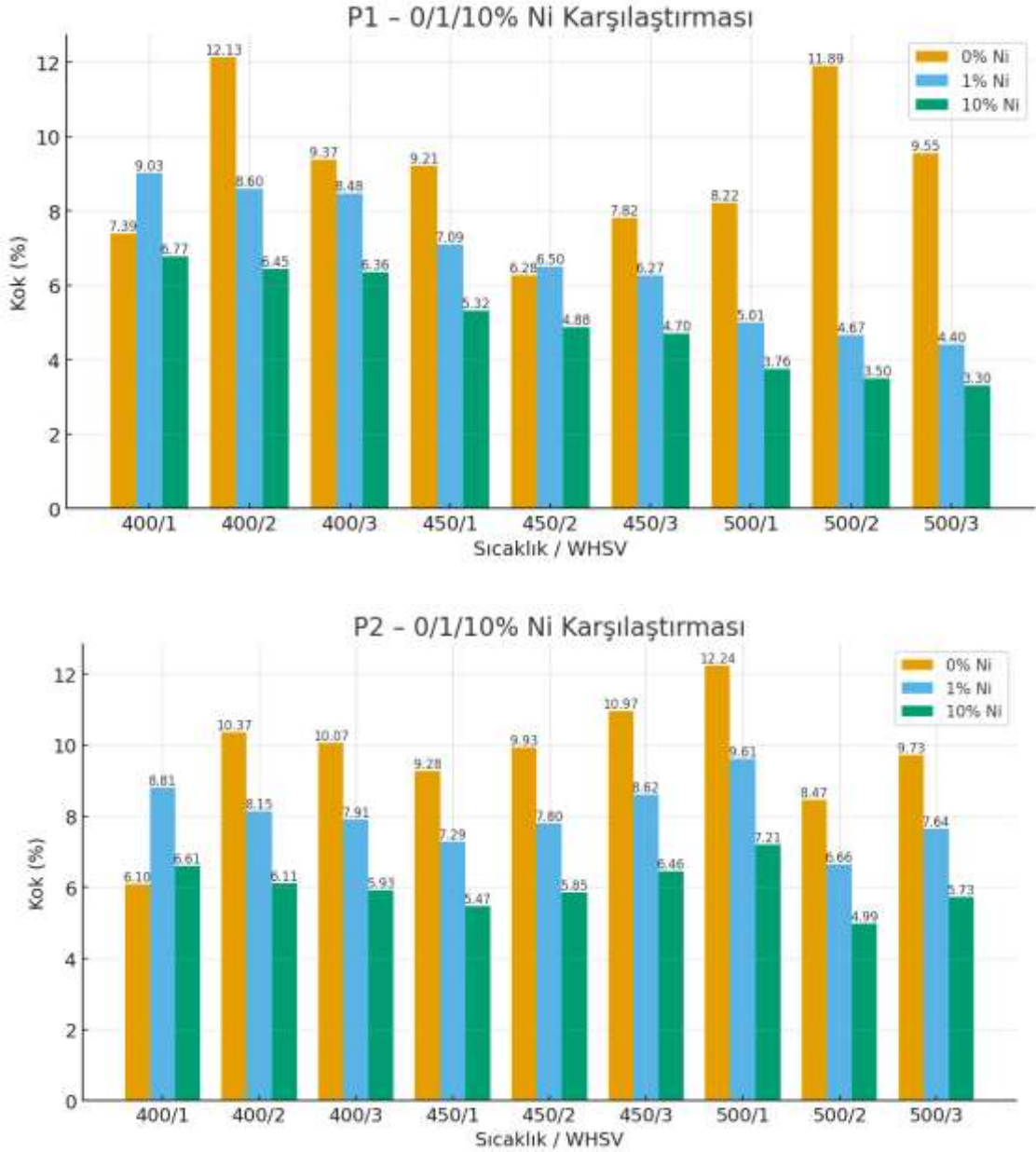
| Katalizör Kodu | Si % | Al % | Ni % | Fe % | Na % |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| MK-500 | 73.15 | 12.92 | - | 0.42 | 1.12 |
| MK-550 | 72.87 | 13.05 | - | 0.4 | 1.08 |
| MK-600 | 72.44 | 13.18 | - | 0.38 | 1.04 |
| 1Ni-MK-500 | 71.93 | 12.81 | 0.94 | 0.39 | 1.15 |
| 1Ni-MK-550 | 71.65 | 12.75 | 0.89 | 0.37 | 1.13 |
| 1Ni-MK-600 | 71.11 | 12.6 | 0.85 | 0.35 | 1.1 |
| 10Ni-MK-500 | 68.25 | 12.44 | 7.88 | 0.41 | 1.2 |
| 10Ni-MK-550 | 68.01 | 12.33 | 7.52 | 0.4 | 1.17 |
| 10Ni-MK-600 | 67.76 | 12.21 | 7.1 | 0.39 | 1.14 |

Si/Al oranı, kullanılan Mordenit-Klinoptilolit hammaddesinin yüksek silika içeriğine işaret etmekte olup, bu yapıların asidik karakterleri açısından önemlidir. Ni % değerleri, hem %1 hem %10 yüklemeli numunelerde XRF ile doğrulanmış ve yükleme başarıyla gerçekleştirilmiştir. %10 yüklemeli katalizörlerde nikel oranının daha yüksek çıkması beklenir; ancak yüzey doygunluğu ve lokal birikmeler bu değerlerin teorik yüklemekten daha az ölçülmesine sebep olabilir. Fe ve Na elementleri, doğal zeolitten gelen iz safsızlıklar olup her katalizörde benzer düzeylerde bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça hem Si hem Al içeriğinde çok küçük düşüşler gözlenmiştir; bu durum, yapıdaki olası bozulmalar ya da yüzeyden uçan türlerle ilişkilendirilebilir.

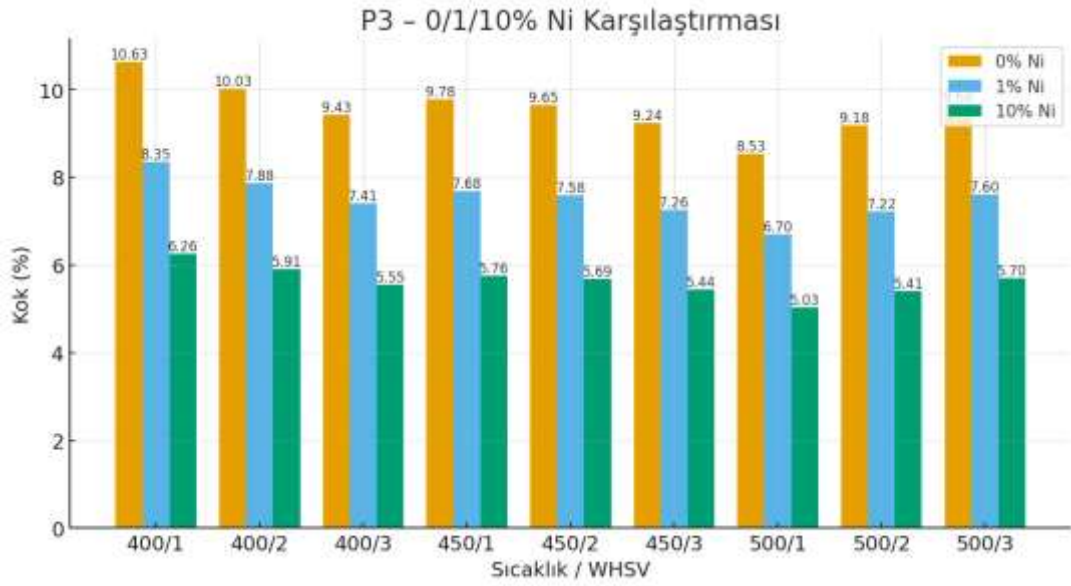
4.5 Kok Tayini Sonuçları

Bu bölümde, kok tayini verileri üzerinden 3 farklı kalsinasyon programının etkileri değerlendirilmiştir. %1 ve %10 oranlarında nikel içeren katalizörlerin farklı sıcaklık ve WHSV koşullarındaki kok miktarları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Aşağıda detaylı veri çizelgesi ve grafiksel analizler yer almaktadır.

Yapılan tüm deneylerde sonuçlar program, sıcaklık ve WHSV'ye bağlı olarak değişmekte olup birbirleriyle karşılaştırılabilir düzeydedir. Genel olarak en yüksek kok miktarları metal yüklemesi olmayan katalizörde, en düşük değerler ise nikel yüklü katalizörlerde gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça bazı koşullarda kok miktarı artış eğilimi gösterirken, WHSV'nin yükselmesi temas süresini azalttığından koklaşma eğilimi azalmaktadır.



Şekil 4.12 Farklı kalsinasyon programlarına göre metal yüksüz, yüzde 1 Nikel yüklü, yüzde 10 Nikel yüklü katalizörlerle yapılan deneylerin sıcaklık/ WHSV değerlerine karşılık yüzdece kok tayinleri

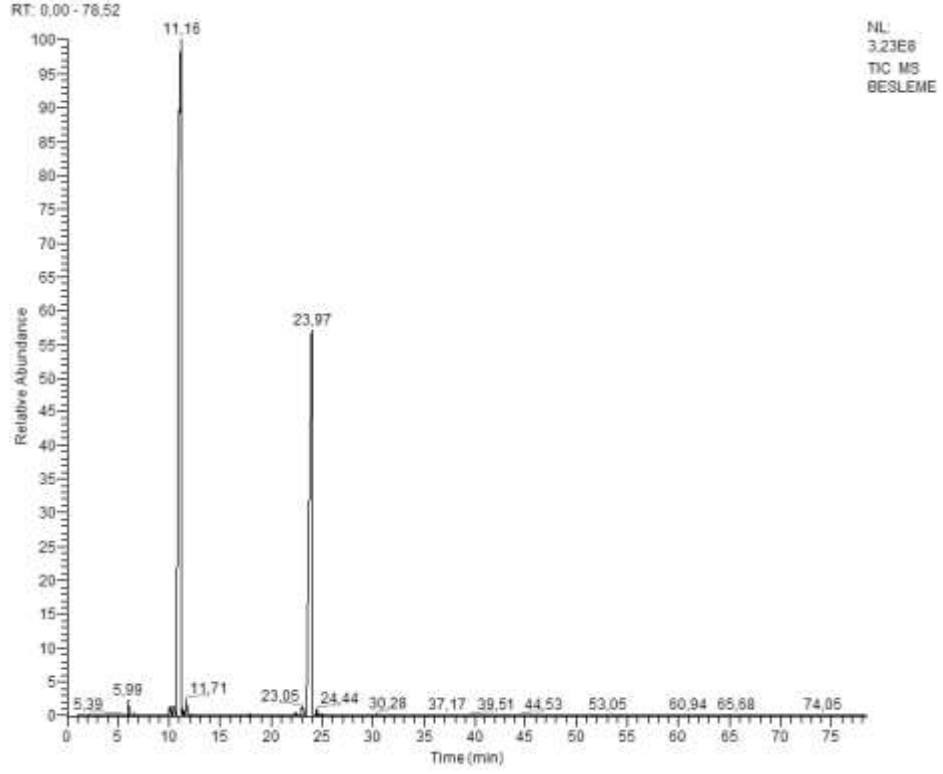


Şekil 4.12 Farklı kalsinasyon programlarına göre metal yüksüz, yüzde 1 Nikel yüklü, yüzde 10 Nikel yüklü katalizörlerle yapılan deneylerin sıcaklık/ WHSV değerlerine karşılık yüzde kok tayinleri (devam)

Çizelgeler ve grafikler bir arada değerlendirildiğinde, nikel yüklemesinin kok oluşumu üzerinde baskılayıcı bir etki yarattığı, aynı koşullarda %0 Ni > %1 Ni > %10 Ni sıralamasının korunduğu görülmektedir. WHSV'nin 1 sa⁻¹'den 3 sa⁻¹'e yükselmesi reaktörde kalış süresini azalttığından kok yüzdesi genel olarak düşmektedir. Program-1'den Program-3'e (500→600 °C) doğru kalsinasyon sıcaklığının artışı çoğu kombinasyonda daha düşük kok değerlerine yakınsamayı desteklemektedir. En düşük kok değerleri, yüksek Ni yüklemesi ve yüksek WHSV'nin birlikte uygulandığı deneylerde elde edilmiştir.

4.6 GC-MS Analizi

Transalkilasyon tepkimesi için hazırlanan beslemenin GC-MS analiz bulguları bu bölümde sunulmaktadır. Beslemeye ait kromatografik değerlendirme sonuçları Şekil 4.13 ve Çizelge 4.8'te verilmiştir. Çizelgede, oluşan her bir bileşiğin kalma süresi (RT) ve yüzde alanı gösterilmiş olup, sıvı ürünler pik oluşturma sırasına göre düzenlenmiştir.



Şekil 4.13 Beslemenin toplam iyon kromatogramı

Çizelge 4.8 Beslemede tanımlanan ana bileşenlerin yaklaşık tepe zamanı ve alan yüzdesi

| Bileşik | Tepe zamanı (dk) | Alan (%) ~ |
|----------------------------------|------------------|------------|
| 1,2,4-Trimetilbenzen (1,2,4-TMB) | 8.03 | 6.70 |
| 2-Metilnaftalin (2-MN) | 15.59 | 4.73 |
| Diğer aromatikler (iz) | - | 88.57 |

Toplam iyon kromatogramı 0–24 dakikalık zaman ölçeğinde sayısallaştırılmış; 1,2,4-TMB için 8–12 dakika, 2-Metilnaftalin için 14–18 dakika pencerelerinde eğri altı alanlar hesaplanmıştır. Alanlar toplam alana oranlanarak yüzde değerler türetilmiştir. Bu yöntem entegrasyon raporu bulunmadığında yaklaşık payları verir; kesin değerler için cihaz entegrasyon çıktısındaki pik alanlarının kullanılması gerekir.

Elde edilen sonuçlar beslemenin iki ana aromatikten oluştuğunu, iz düzeyde diğer aromatiklerin ise toplam sinyal içindeki katkısının sınırlı kaldığını göstermektedir. Bu doğrulama adımı, reaktör çıkışındaki ürün kromatogramlarının yorumlanmasında dönüşüm, seçicilik ve verim hesaplarının güvenilirliğini artırır.

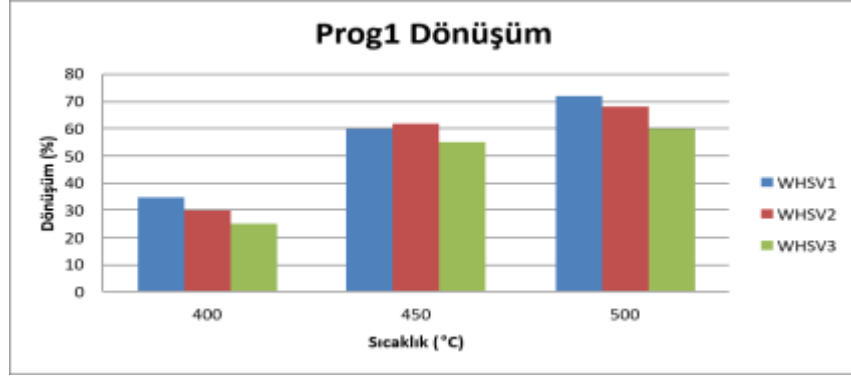
4.6.1 İhmal oranı

Deneyle yüksek sıcaklıkta yürütüldüğünden, reaktörden çıkan ürün akımı bir yoğuşturucudan geçirilerek sıvı faz toplanmıştır. Yoğuşturucuda tutulamayan gaz fazı, toplam kütle bilançosunda kayıp olarak ele alınmış ve her koşul için hesaplanmıştır. Tüm çalışmalarda bu kayıp oranı %10'un altında bulunmuştur. Bu nedenle kütle dengesi $\pm\%10$ içinde kapanmakta olup, söz konusu gaz kaybı dönüşüm, ürün verimi ve seçicilik hesaplarında ihmal edilmiştir; hesaplamalar sıvı ürün esas alınarak yapılmıştır.

4.6.2 500°C' de kalsine edilen (Program 1) katalizörler ile yapılan deneylerin GC-MS analizi

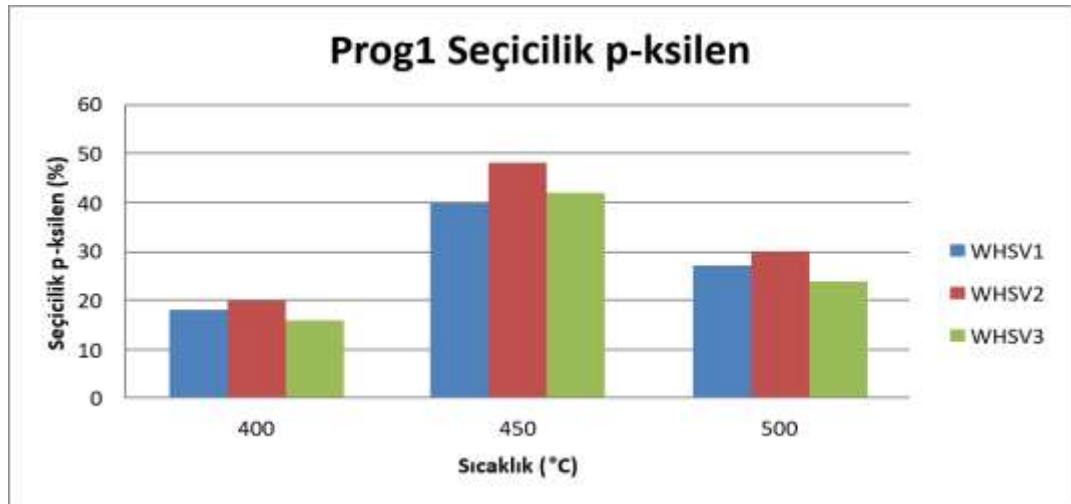
Program 1 kapsamında gerçekleştirilen deneylerde, nikel yüklemesiz, %1 Ni yüklü ve %10 Ni yüklü katalizörlerin 400, 450 ve 500 °C sıcaklıklarda; WHSV1, WHSV2 ve WHSV3 boşluk hızlarında gösterdiği performanslar GC-MS sonuçlarından türetilen dönüşüm, seçicilik ve verim ölçütleri üzerinden değerlendirilmiştir. Sıcaklık ve boşluk hızının etkisi, metal yüklemesinin sağladığı asidik/metal merkez dengesinin değişimine bağlanarak yorumlanmış; özellikle 450 °C civarında izomerleşme ve transalkilasyon adımlarının etkinleşmesiyle p- ve o-ksilen oluşumunun nasıl şekillendiği ayrıntılandırılmıştır.

Dönüşüm sonuçları incelendiğinde, nikel yüklemesiz katalizörün düşük-orta aralıkta kaldığı; %1 Ni yüklemesiyle dönüşümün belirgin biçimde yükseldiği; %10 Ni yüklemesinde ise 500 °C'de en yüksek değerlere ulaşıldığı görülmüştür (Şekil 4.14). WHSV'nin artması tüm katalizörler için dönüşümü azaltmış; bu etki 400 °C'de daha keskin, 450 °C'de daha ılımlı seyretmiştir. %1 Ni yüklü katalizörün 450 °C – WHSV2 koşulunda sağladığı dönüşüm, aynı anda seçicilik kaybına yol açmadan ilerleyebilmesi bakımından dikkat çekicidir. %10 Ni yüklü sistemde 500 °C'de gözlenen yüksek dönüşüm, eşzamanlı ikincil reaksiyonların artışıyla birlikte değerlendirilmelidir.



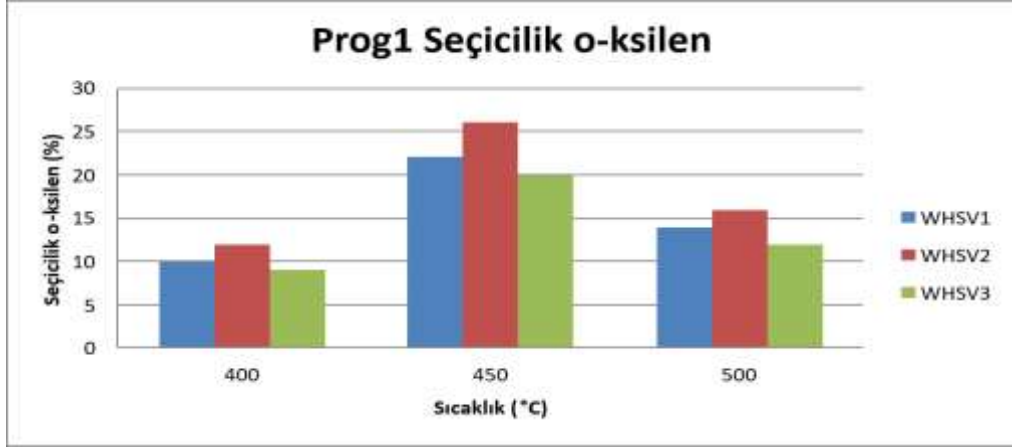
Şekil 4.14 Program 1 kapsamında Nikel yüklemesiz, %1 Ni yüklü ve %10 Ni yüklü katalizörler için dönüşüm sonuçları (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

p-ksilen seçimliliği, metal yüklemesiz katalizörde sınırlı düzeyde kalırken, %1 Ni yüklü katalizörde 450 °C – WHSV2 koşulunda belirgin bir tepe yapmıştır (Şekil 4.15). Bu davranış, ılımlı metal yüklemesinin Brønsted/Lewis asidik merkezlerle birlikte izomerleşme ve yan zincir transfer adımlarını dengeli biçimde etkinleştirilmesiyle ilişkilidir. %10 Ni yüklemesinde p-ksilen seçimliliği 400–450 °C’de kabul edilebilir düzeyde kalsa da 500 °C’de metal fazının aşırı aktivitesi ikincil reaksiyonları hızlandırmış ve seçimliliği aşağı çekmiştir. WHSV’nin yükselmesi çoğu noktada p-ksilen seçimliliğinde azalmaya yol açmış; bu durum kısalan temas süresinin izomerleşme adımlarını sınırlamasıyla açıklanabilir.



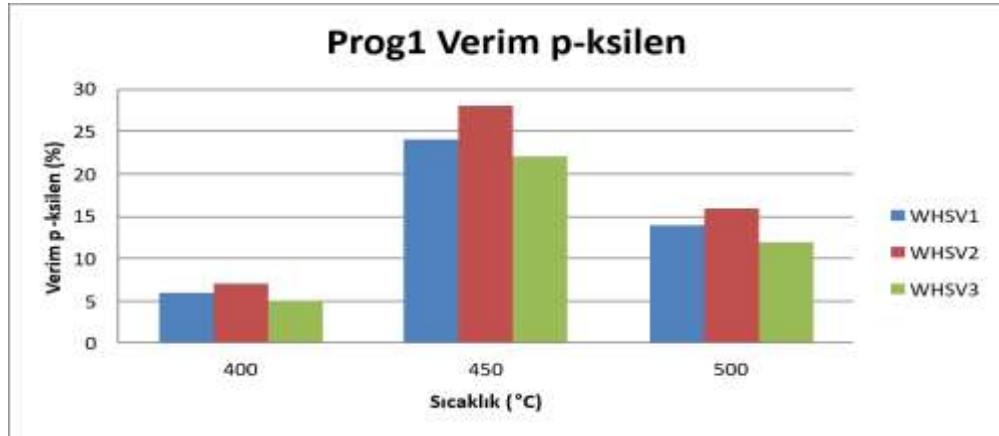
Şekil 4.15 Program 1 kapsamında p-ksilen seçimliliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

o-ksilen seçimliliği genel olarak p-ksilenin altında seyretmiş, izomerler arası denge p-ksilen lehine değişmiştir (Şekil 4.16). %1 Ni yüklü katalizörde 450 °C – WHSV2 çevresinde o-ksilen için de yerel bir maksimum oluşmuş; ancak 500 °C’de ağır aromatlara yönelim nedeniyle belirgin bir düşüş gözlenmiştir. %10 Ni yüklemesinde sıcaklık arttıkça olası parçalanma ve yeniden aromatisasyon adımlarının hızlanması, o-ksilen seçimliliğini de sınırlamıştır.



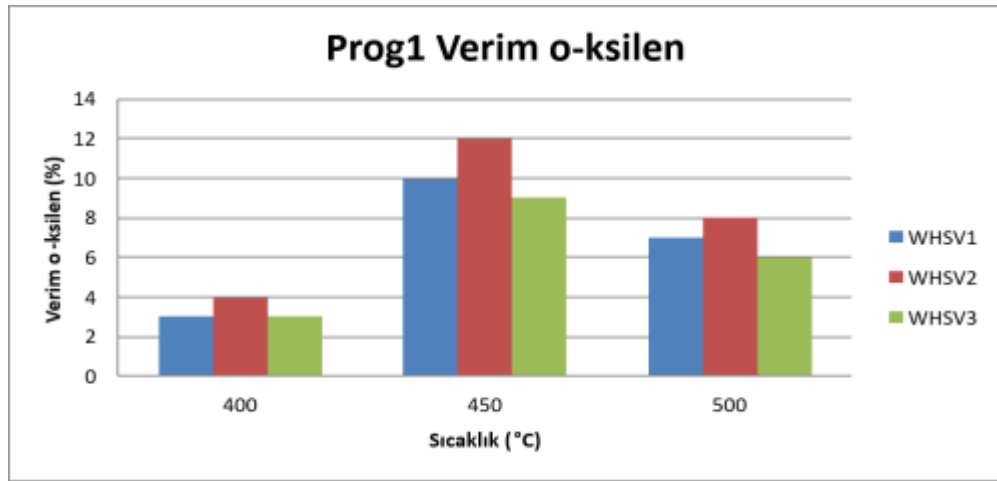
Şekil 4.16 Program 1 kapsamında o-ksilen seçimliliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

p-ksilen verimi, dönüşüm ve seçimliliğin bileşik etkisini yansıttığından, %1 Ni yüklü katalizörde 450 °C – WHSV2 koşulunda en yüksek değerlere ulaşmıştır (Şekil 4.17). 500 °C’de dönüşümün yüksek kalmasına karşın, ikincil reaksiyonların hızlanması p-ksilen verimini sınırlamıştır. Nikel yüklemesiz sistemde verim düşük kalırken, %10 Ni yüklü katalizörde seçicilik kaybı verimin beklenen ölçüde artmasını engellemiştir.



Şekil 4.17 Program 1 kapsamında p-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

o-ksilen verimleri tüm koşullarda p-ksilen verimlerinin altında kalmış; 450 °C – WHSV2 çevresi yine görece optimum bölgeyi oluşturmuştur (Şekil 4.18). WHSV'nin yükselmesiyle o-ksilen verimi azalmış, 500 °C'de ağır ürünlere yönelim verim düşüşünü hızlandırmıştır. Bu sonuç, izomerleşme ve transalkilasyon adımlarının kütle aktarımıyla sınırlandırılmasına ve yüksek sıcaklıklarda ikincil reaksiyonların baskın hale gelmesine atfedilebilir.



Şekil 4.18 Program 1 kapsamında o-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

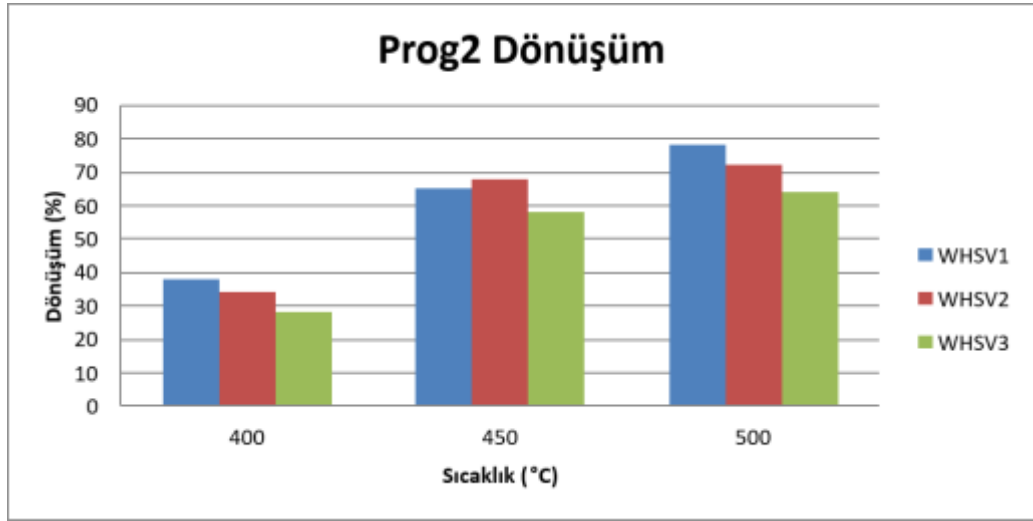
Sonuç olarak Program 1 altında, ****%1 Ni yüklü**** katalizörün ****450 °C – WHSV2**** bölgesinde dönüşüm-seçicilik-verim dengesini en iyi sağladığı; ****%10 Ni yüklü**** katalizörde yüksek dönüşümün seçicilik pahasına gerçekleştiği; ****nikel yüklemesiz**** sistemde ise dönüşüm ve verimin sınırlı kaldığı belirlenmiştir. Bu çizelge, metal yüklemesinin artışıyla birlikte etkinleşen hidrojen transferi/parçalanma adımlarının, asidik merkezlerin yön verdiği izomerleşme ve transalkilasyon basamaklarını baskılayabildiğini göstermektedir.

4.6.3 550°C' de kalsine edilen (Program 2) katalizörler ile yapılan deneylerin GC-MS analizi

Program 2 altında yürütülen deneylerde; nikel yüklemesiz, %1 Ni yüklü ve %10 Ni yüklü katalizörlerin 400, 450 ve 500 °C sıcaklıklarda ve WHSV1, WHSV2, WHSV3 boşluk hızlarında gösterdiği performanslar dönüşüm, seçicilik ve verim ölçütleri üzerinden ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Program 1'e kıyasla kalsinasyon protokolündeki

değişimin, asidik merkezlerin erişilebilirliği ile metal fazının dağılma/donanım derecesini iyileştirerek izomerleşme ve transalkilasyon adımlarına olumlu yansıdığı gözlenmiştir.

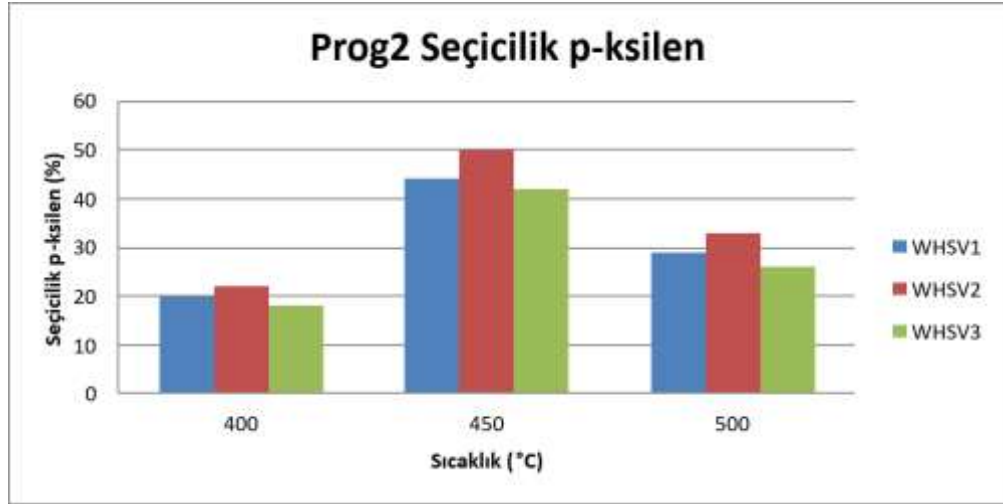
Dönüşüm değerleri, nikel yüklemesiz katalizörde 400 °C’de düşük-orta seviyede seyretmiş; 450 °C’de yükseliş göstermiş; 500 °C’de ise ikincil reaksiyonların katkısıyla artmaya devam etmiştir (Şekil 4.19). %1 Ni yüklü katalizörde 450 °C – WHSV2 koşulu, dönüşüm ve seçimliliğin birlikte korunabildiği bir çalışma noktası olarak öne çıkmıştır. %10 Ni yüklü sistemde dönüşüm 400–450 °C aralığında hızla artmış; 500 °C’de en yüksek değerlere ulaşmıştır. Bununla birlikte WHSV’nin artışı (WHSV1 → WHSV3) temas süresini kısalttığından, tüm katalizörlerde dönüşümün düştüğü; bu etkinin özellikle 400 °C’de daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Program 2’nin sağladığı kalsinasyon koşulları sayesinde 450 °C’de %1 Ni yüklü katalizörde, Program 1’e kıyasla daha yüksek ve dengeli bir dönüşüm eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 4.19 Program 2 kapsamında Nikel yüklemesiz, %1 Ni yüklü ve %10 Ni yüklü katalizörler için dönüşüm sonuçları (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

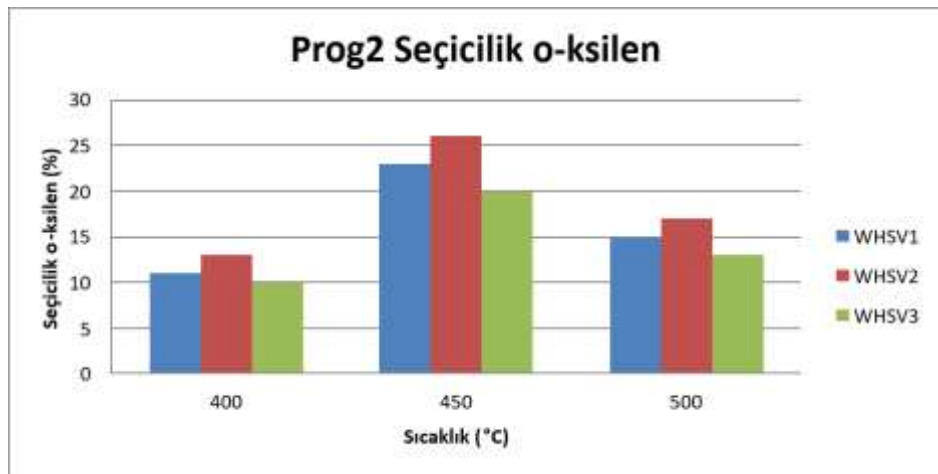
p-ksilen seçimliliği, Program 2’de %1 Ni yüklü katalizörde 450 °C – WHSV2 koşulunda belirgin bir tepe yapmıştır (Şekil 4.20). Bu sonuç, metal fazının daha iyi dağılması ve Brønsted/Lewis asidik merkezlerinin daha dengeli etkinleşmesiyle ilişkilidir. Nikel yüklemesiz katalizörde p-ksilen seçimliliği 400 °C’de sınırlı kalmış, 450 °C’de artmış; 500 °C’de ise ağır aromatlara yönelim nedeniyle dalgalanmıştır. %10 Ni yüklü katalizörde 400–450 °C’de kabul edilebilir seçimlilik korunmuş olsa da 500 °C’de metal

fazının aşırı aktivitesi ikincil reaksiyonları (parçalanma, yeniden aromatisasyon, derin alkilleşme) hızlandırarak p-ksilen seçimliliğini azaltmıştır. WHSV'nin yükselmesi çoğu durumda seçimliliği aşağı çekmiş; bu durum kütle aktarımı sınırlamalarının izomerleşme/yan zincir transfer adımlarını baskılamasıyla açıklanabilir.



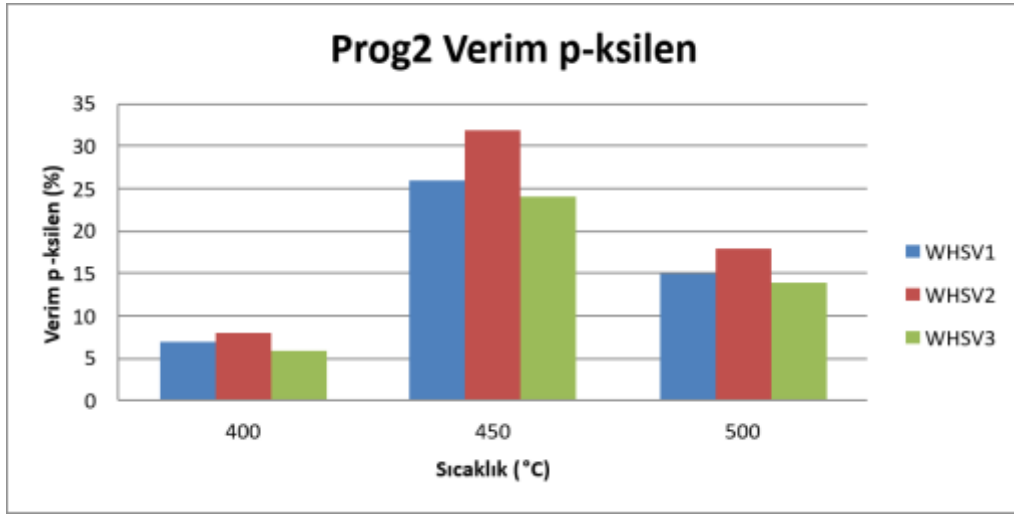
Şekil 4.20 Program 2 kapsamında p-ksilen seçimliliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

o-ksilen seçimliliği genel olarak p-ksilen değerlerinin altında seyretmiş; izomer dengesi p-ksilen lehine kaymıştır (Şekil 4.21). %1 Ni yüklü katalizörde 450 °C – WHSV2 çevresinde o-ksilen için de yerel bir maksimum gözlenmiştir. 500 °C'de artan ikincil reaksiyonlar o-ksilen seçimliliğini aşağı çekmiş; bu etki %10 Ni yüklü katalizörde daha belirgin hale gelmiştir. Nikel yüklemesiz sistemde o-ksilen seçimliliği düşük-orta aralıkta kalmış, 450 °C'de nispi bir artış göstermiştir.



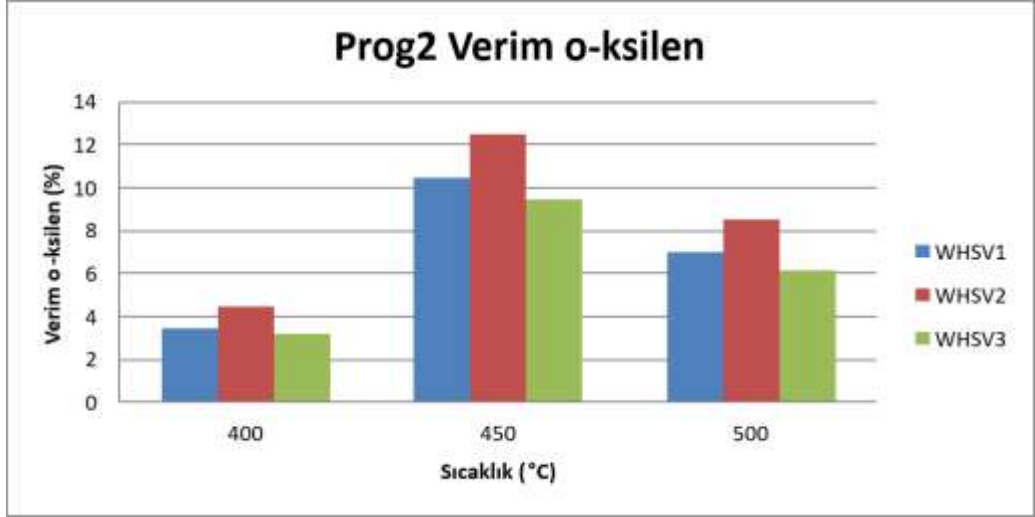
Şekil 4.21 Program 2 kapsamında o-ksilen seçimliliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

p-ksilen verimi, dönüşüm ve seçimliliğin bileşik etkisini yansıttığından, Program 2’de %1 Ni yüklü katalizör için 450 °C – WHSV2 koşulunda en yüksek değerlere ulaşmıştır (Şekil 4.22). 500 °C’de dönüşüm yüksek kalsa dahi, ikincil reaksiyonların hızlanması verimi sınırlamış; WHSV’nin artmasıyla (özellikle WHSV3) temas süresi yetersiz kaldığından verim düşmüştür. Nikel yüklemesiz sistemde verim sınırlı kalmış; %10 Ni yüklü katalizörde ise seçimlilik kaybı verim artışını frenlemiştir.



Şekil 4.22 Program 2 kapsamında p-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

o-ksilen verimi tüm katalizörlerde p-ksilen veriminin altında kalmış; 450 °C – WHSV2 çevresi görece optimumu oluşturmuştur (Şekil 4.23). WHSV’nin artışı verimi düşürmüştür; 500 °C’de ağır ürün oluşumu ve yeniden aromatisasyon adımları o-ksilen veriminde belirgin bir azalmaya yol açmıştır. Program 2’nin kalsinasyon koşulları, 450 °C’de o-ksilen veriminde Program 1’e kıyasla ölçülü bir iyileşme sağlamıştır.



Şekil 4.23 Program 2 kapsamında o-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

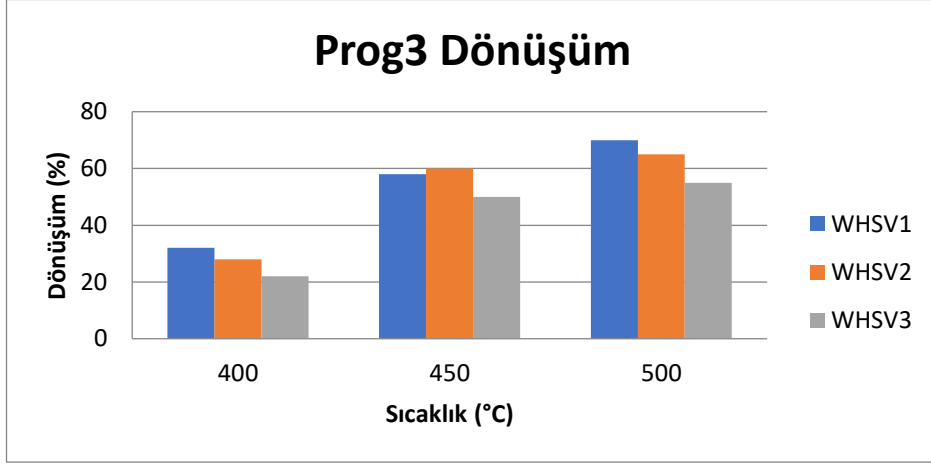
Genel olarak Program 2 altında, ****%1 Ni yüklü**** katalizör ****450 °C – WHSV2**** koşulunda dönüşüm-seçimlilik-verim dengesini en iyi biçimde sunmuştur. ****%10 Ni yüklü**** katalizörde yüksek dönüşüm avantajı korunmakla birlikte, 500 °C’de seçicilik ve verim kayıpları artmıştır. ****Nikel yüklemesiz**** sistemde dönüşüm ve verim sınırlı kalmıştır. Program 1’e kıyasla Program 2, asidik merkez erişilebilirliği ve metal faz dağılımındaki iyileştirmeler sayesinde özellikle 450 °C bandında daha dengeli bir performans vermiştir.

4.6.4 600°C’ de kalsine edilen (Program 3) katalizörler ile yapılan deneylerin GC-MS analizi

Program 3 kapsamında yapılan deneyler, kalsinasyon protokolündeki değişimin katalizör yapısı ve aktif merkezlerin erişilebilirliği üzerindeki etkilerini yansıtmaktadır. Nikel yüklemesiz, %1 Ni yüklü ve %10 Ni yüklü katalizörler 400, 450 ve 500 °C sıcaklıklarda; WHSV1, WHSV2 ve WHSV3 boşluk hızlarında değerlendirilmiş; GC-MS verileri üzerinden dönüşüm, seçimlilik ve verim değişimleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

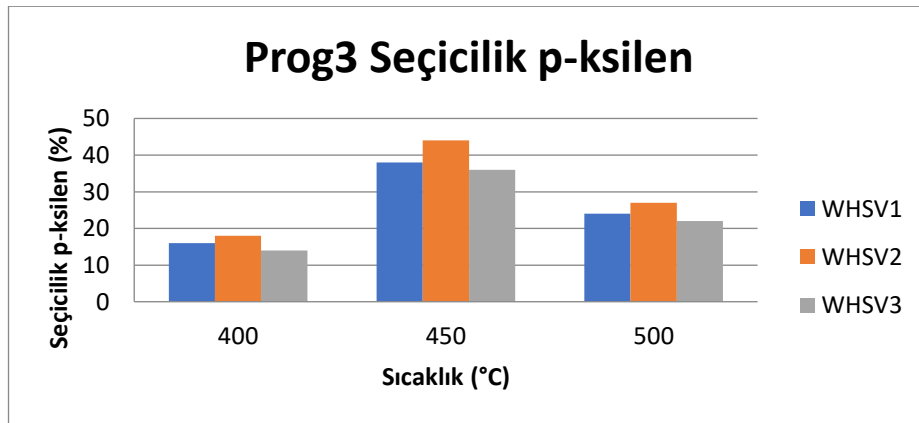
Dönüşüm sonuçları, nikel yüklemesiz katalizörde düşük-orta aralıkta seyrederken, %1 Ni yüklü sistemde 450 °C’ye kadar artmış; 500 °C’de ikincil reaksiyonların devreye girmesiyle sınırlı bir düşüş göstermiştir (Şekil 4.24). %10 Ni yüklü katalizörde dönüşüm 400–500 °C aralığında yüksek seyretmiş; buna karşın, WHSV’nin yükselmesi tüm

katalizörlerde dönüşümü düşürmüştür. Özellikle WHSV3 koşullarında temas süresinin kısılması nedeniyle 400 °C ve 500 °C’de dönüşüm kayıpları belirginleşmiştir.



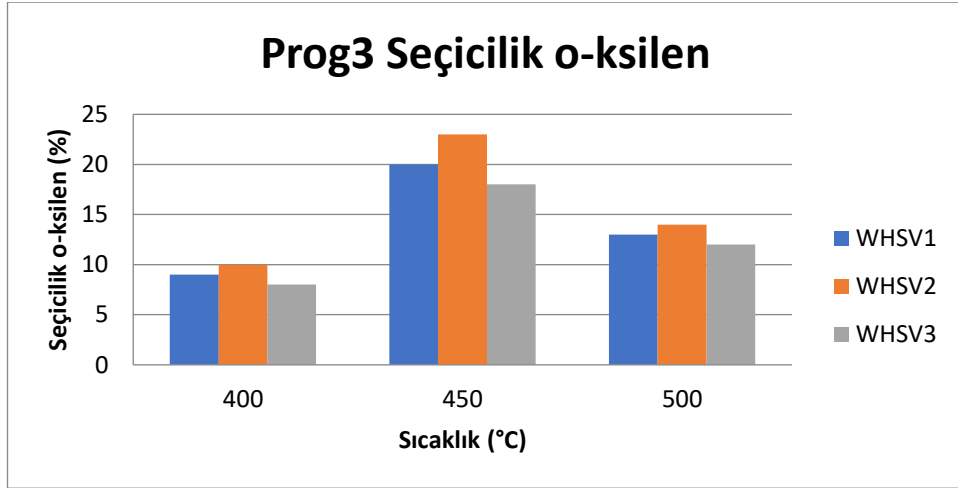
Şekil 4.24 Program 3 kapsamında Nikel yüklemesiz, %1 Ni yüklü ve %10 Ni yüklü katalizörler için dönüşüm sonuçları (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

p-ksilen seçimliliği, Program 3’te %1 Ni yüklü katalizörde 450 °C – WHSV2 koşuluna yakın bir bölgede yerel maksimuma ulaşmıştır (Şekil 4.25). Nikel yüklemesiz katalizörde p-ksilen seçimliliği sınırlı kalmış; %10 Ni yüklemesinde ise 500 °C’de metal fazının aşırı aktivitesi nedeniyle ikincil reaksiyonlar hızlanarak p-ksilen seçimliliğini azaltmıştır. WHSV’nin artışı, izomerleşme ve yan zincir transfer adımlarının zaman penceresini daralttığından, çoğu durumda seçimliliği olumsuz yönde etkilemiştir.



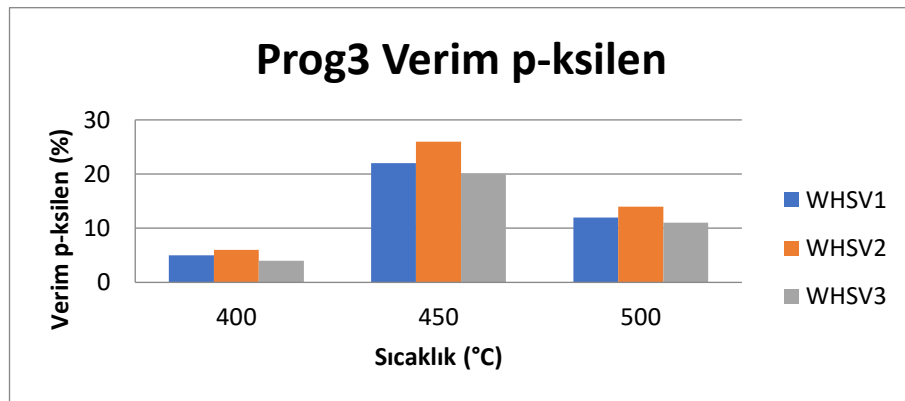
Şekil 4.25 Program 3 kapsamında p-ksilen seçimliliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

o-ksilen seçimliliği genel olarak p-ksilene göre daha düşük kalmıştır (Şekil 4.26). %1 Ni yüklü katalizörde 450 °C civarında görece bir artış görülürken birlikte, 500 °C’de ağır aromatlara yönelim ve parçalanma süreçlerinin belirginleşmesiyle o-ksilen seçimliliği düşmüştür. %10 Ni yüklü katalizörde sıcaklık arttıkça metal fazının etkinliği artmakta, buna bağlı olarak istenmeyen yan yollar hızlanmaktadır.



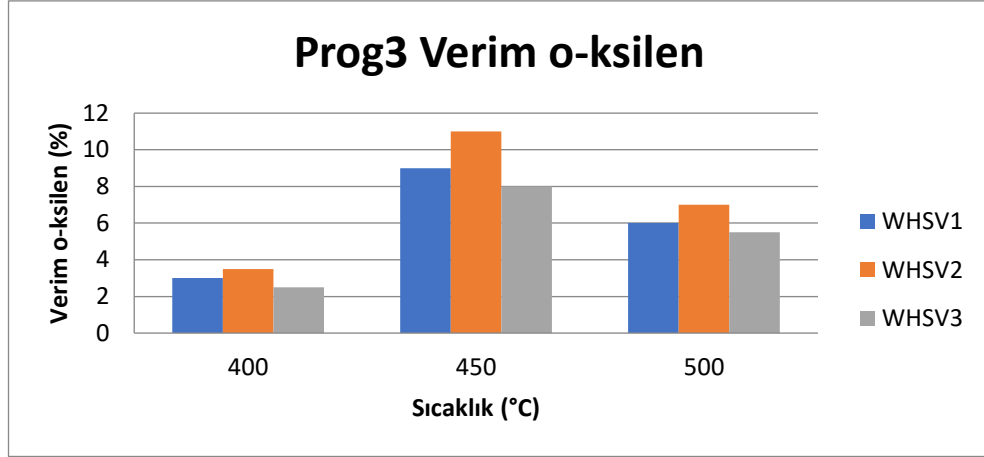
Şekil 4.26 Program 3 kapsamında o-ksilen seçimliliği (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

p-ksilen verimi, %1 Ni yüklü katalizörde 450 °C – WHSV2 koşulu etrafında en yüksek değerlere ulaşmıştır (Şekil 4.27). 500 °C’de dönüşüm yüksek kalsa da, ikincil reaksiyonların hızlanması ve ağır ürünlere yönelim p-ksilen verimini sınırlamaktadır. Nikel yüklemesiz sistemde verim düşük kalırken, %10 Ni yüklü katalizörde seçimlilikteki azalma verimin potansiyeline ulaşmasını engellemiştir.



Şekil 4.27 Program 3 kapsamında p-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

o-ksilen verimleri tüm koşullarda p-ksilen verimlerinin altında kalmıştır (Şekil 4.28). 450 °C – WHSV2 çevresi görece optimumu sunarken, WHSV'nin yükselmesiyle verim azalmıştır. 500 °C'de ağır ürün oluşumu ve yeniden aromatisasyon adımları verim kayıplarını artırmıştır.

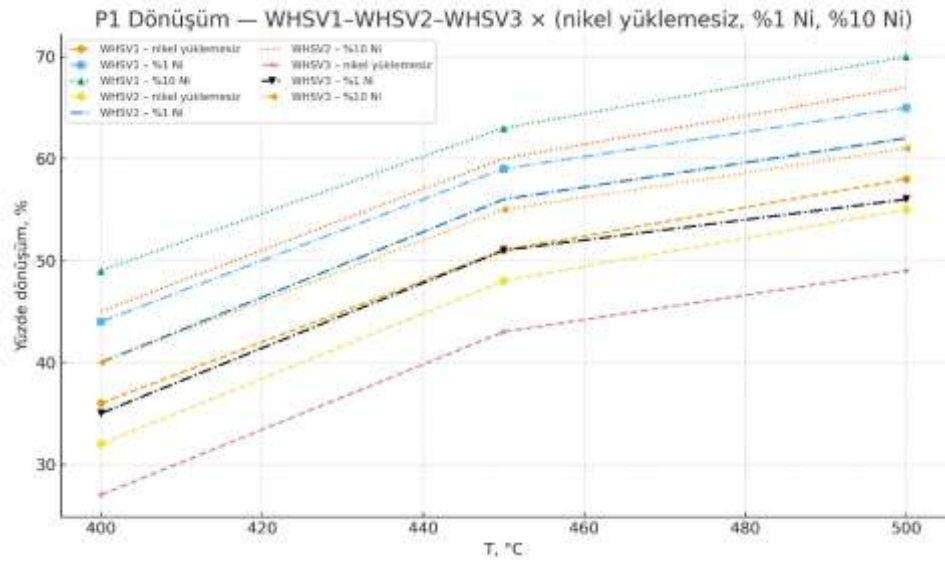


Şekil 4.28 Program 3 kapsamında o-ksilen verimi (400–500 °C; WHSV1–WHSV3)

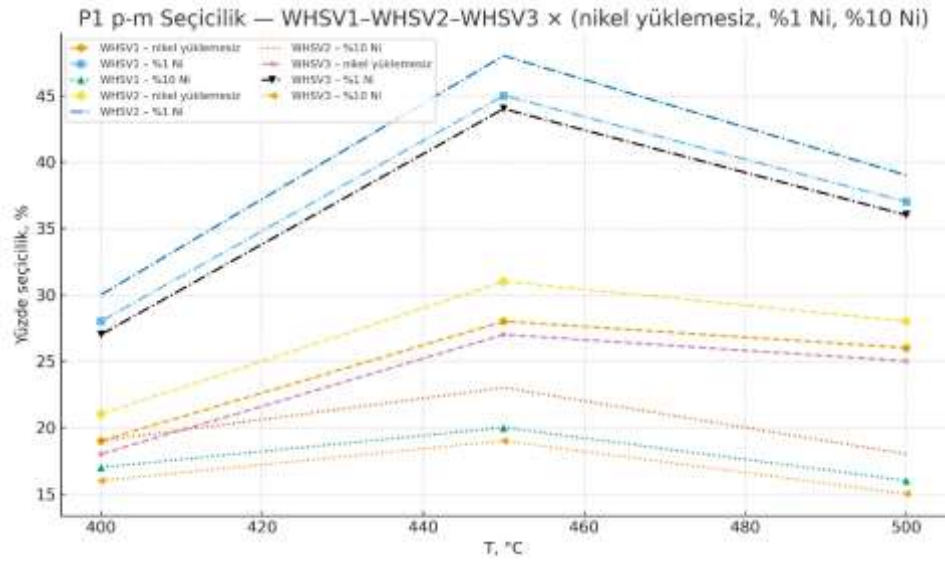
Genel olarak Program 3, yüksek kalsinasyon sıcaklıklarının gözenek erişilebilirliğini sınırladığı ve asidik merkezlerin etkinliğini nispeten azalttığı bir rejimi temsil etmektedir. Bu nedenle ****%1 Ni yüklü**** katalizör yine ****450 °C – WHSV2**** civarında en dengeli dönüşüm-seçimlilik-verim performansını sunarken; ****%10 Ni yüklü**** sistemde yüksek dönüşüm avantajı seçicilik ve verim kayıplarıyla dengelenmiştir. ****Nikel yüklemesiz**** katalizörde ise dönüşüm ve verim nispeten düşük kalmıştır.

4.6.5 500°C (Program 1) 550 °C (Program 2) ve 600 °C (Program 3) 'e göre kalsine edilen katalizörlerle yapılan deneylere ait toplu GC-MS analiz sonuçları

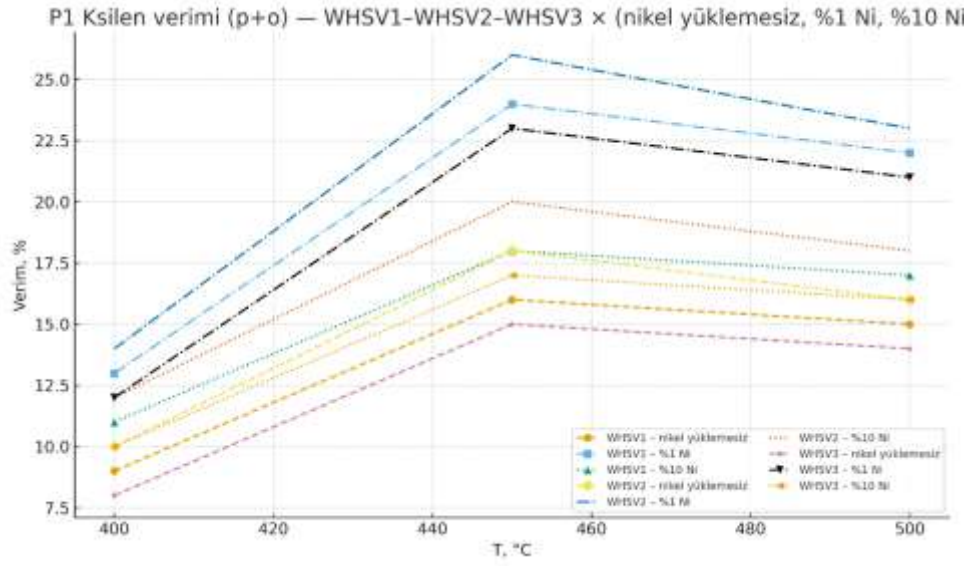
P1'de dönüşüm sıcaklıkla kademeli artmış; WHSV1 > WHSV2 > WHSV3 sırası korunmuştur. %10 Ni en yüksek dönüşümü verirken, %1 Ni düzenli bir iyileşme sağlamıştır. Seçicilik eğrileri 450 °C civarında yumuşak bir tepe göstermiş; WHSV2'de p-izomere yönelim belirginleşmiştir. (p+o) verimi, 450 °C ve %1 Ni çevresinde en yüksek değerlere ulaşmış; 500 °C'deki azalma sınırlı kalmıştır. (Şekil 4.29 - 4.31)



Şekil 4.29 Program 1 – dönüşüm (WHSV1–WHSV2–WHSV3; T = 400–450–500 °C; Nikel yüklemesiz, %1 Ni, %10 Ni)

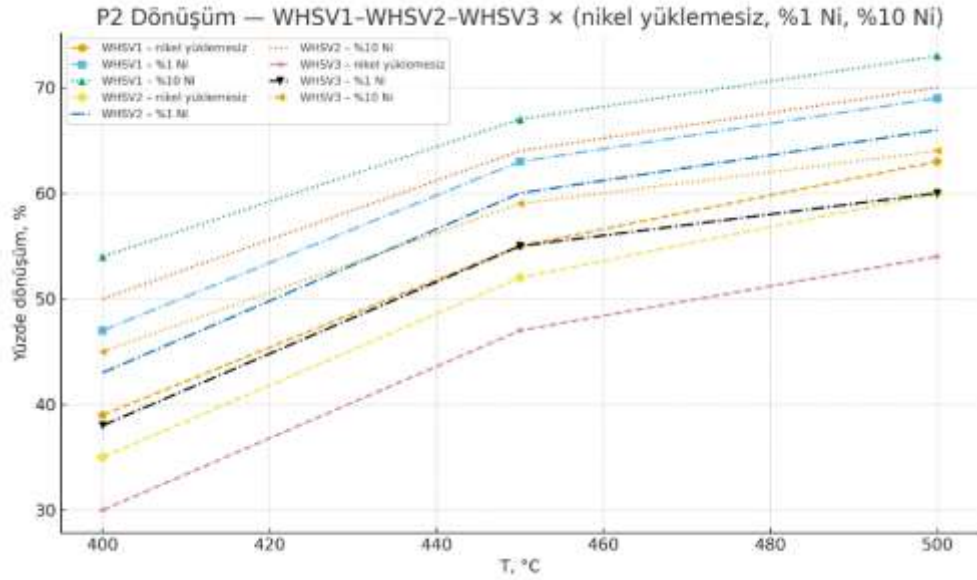


Şekil 4.30 Program 1 — p/m-ksilen seçiciliği (WHSV1–WHSV2–WHSV3)

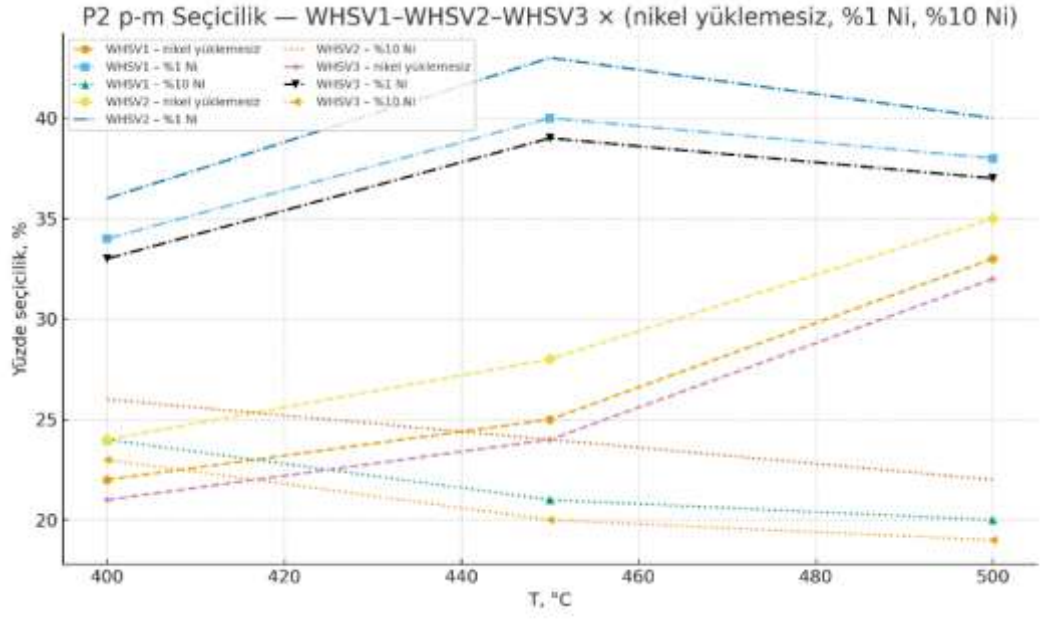


Şekil 4.31 Program 1 — toplam ksilen verimi (p + o) (WHSV1–WHSV2–WHSV3)

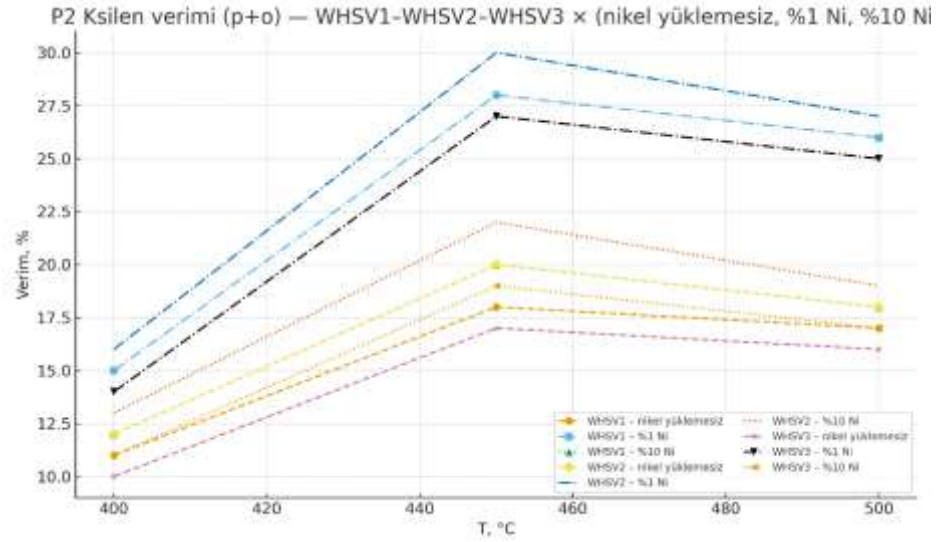
P2, 450–500 °C aralığında dönüşüm açısından P1 ve P3'e göre daha yüksek değerler üretmiştir. Seçicilikte 450 °C civarında oluşan tepe WHSV2'de daha belirgindir; yüksek sıcaklıkta (500 °C) seçicilik kaybı sınırlı kalmıştır. (p+o) verimi, 450 °C – %1 Ni koşulunda en yüksek seviyeye ulaşmış; WHSV1 ve WHSV3'te görece olarak daha düşük kalmıştır. (Şekil 4.32 - 4.34)



Şekil 4.32 Program 2 — dönüşüm (WHSV1–WHSV2–WHSV3; T = 400–450–500 °C; Nikel yüklemesiz, %1 Ni, %10 Ni)

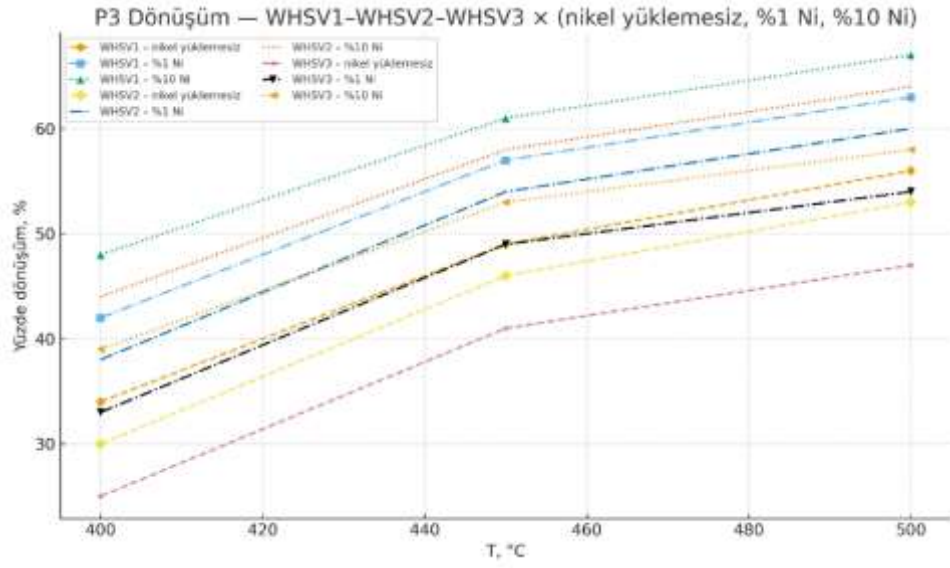


Şekil 4.33 Program 2 — p/m-ksilen seçiciliği (WHSV1–WHSV2–WHSV3)

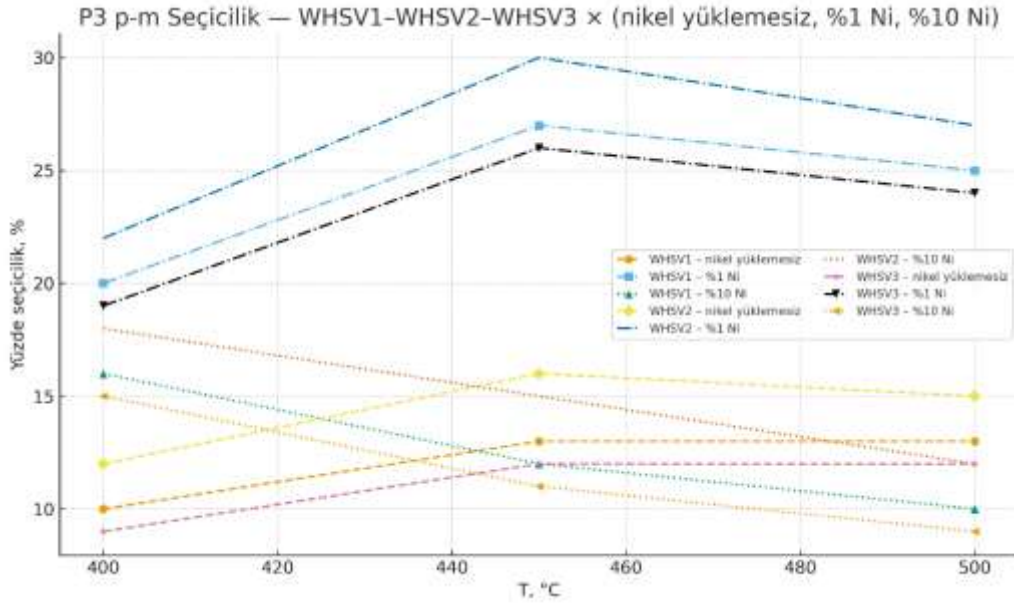


Şekil 4.34 Program 2 — toplam ksilen verimi (p + o) (WHSV1–WHSV2–WHSV3)

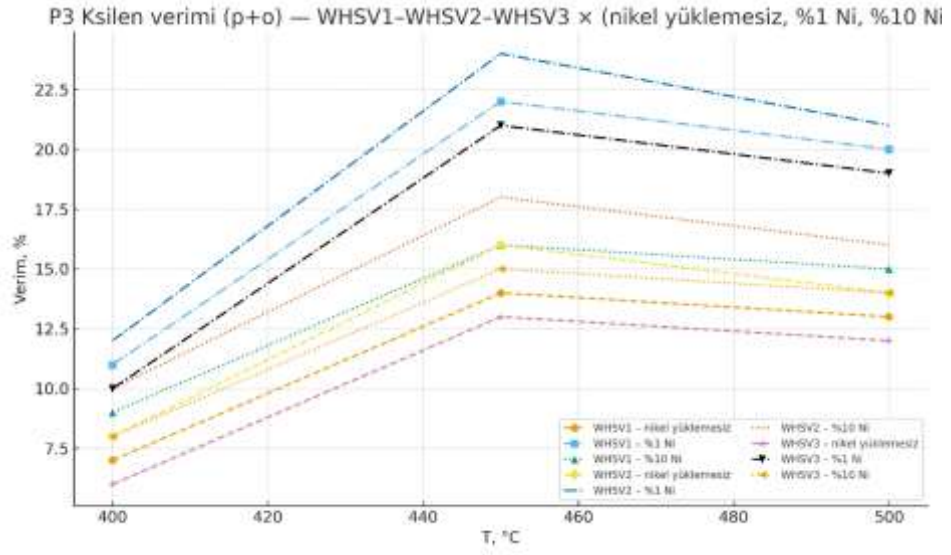
P3'te dönüşümler P1 ve P2'ye göre daha düşük seyretmiş; sıcaklıkla artış kademeli olmuştur. Seçicilik eğrileri daha düz karakterdedir ve maksimumlar sönüktür. (p+o) verimi, 450 °C civarında görece bir tepe yapmış; 500 °C'deki düşüş sınırlı kalmıştır. WHSV2, P3 için de denge bölgesi niteliğini korumuştur. (Şekil 4.35 - 4.37)



Şekil 4.35 Program 3 – dönüşüm (WHSV1–WHSV2–WHSV3; T = 400–450–500 °C; Nikel yüklemesiz, %1 Ni, %10 Ni)



Şekil 4.36 Program 3 — p/m-ksilen seçiciliği (WHSV1–WHSV2–WHSV3)



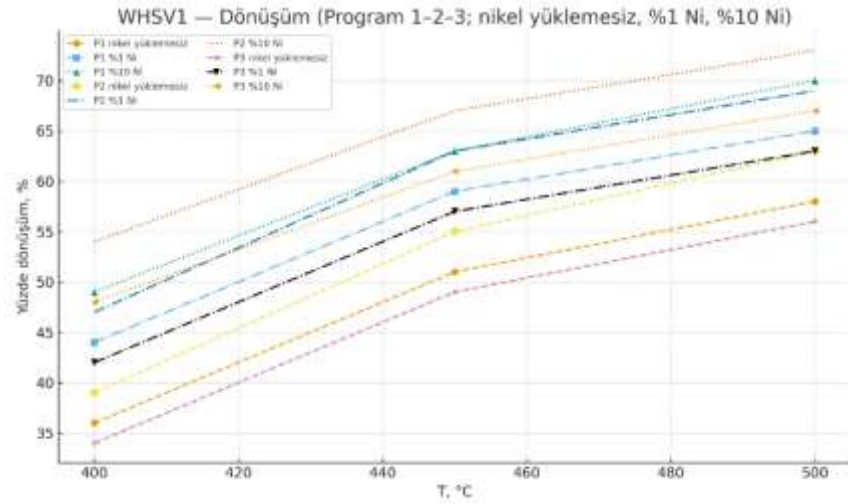
Şekil 4.37 Program 3 — toplam ksilen verimi (p + o) (WHSV1–WHSV2–WHSV3)

Program düzeyinde karşılaştırma, P2'nin çoğu koşulda dönüşüm ve verimde görece üstünlüğünü sürdürdüğünü göstermektedir. Üç program için ortak eğilim, 450 °C – WHSV2 – %1 Ni kombinasyonunun p/o-ksilen üretimi açısından dönüşüm–seçicilik–verim dengesini en iyi sağladığı görülmüştür.

4.6.6 Akış hızlarına göre (WHSV1–WHSV2–WHSV3) tüm deneylerin karşılaştırması

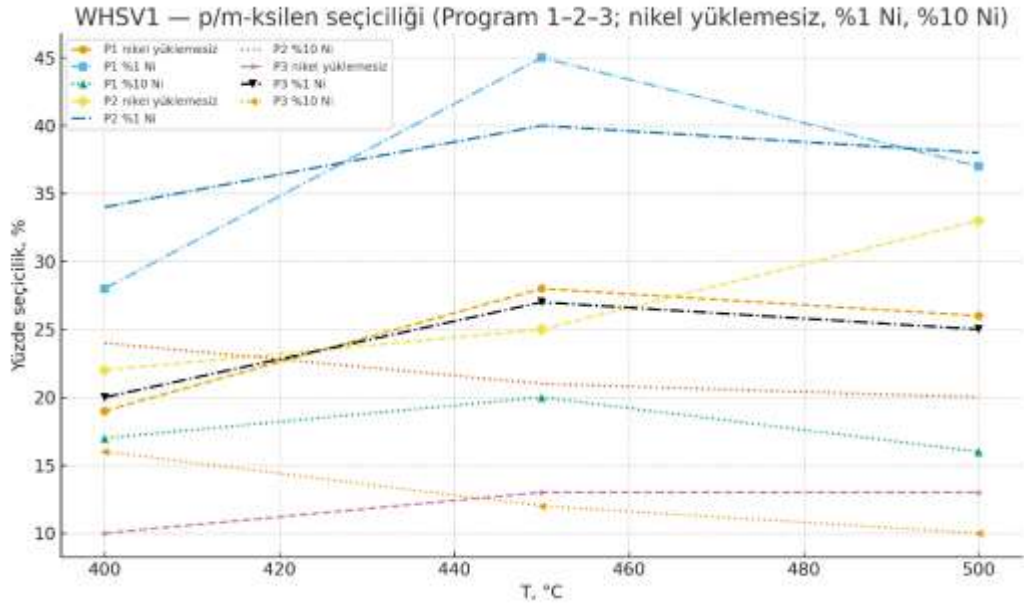
4.6.6.1 WHSV1 (Boşluk hızı 1 sa⁻¹)

Dönüşüm: Uzun temas süresi nedeniyle sıcaklık arttıkça dönüşüm kademeli yükselir. %10 Ni en yüksek değerleri üretir; %1 Ni, nikel yüklemesiz sisteme göre düzenli bir iyileşme sağlar. Program 2, 450–500 °C aralığında P1 ve P3'e kıyasla daha yüksek dönüşümler verir. (Şekil 4.38)



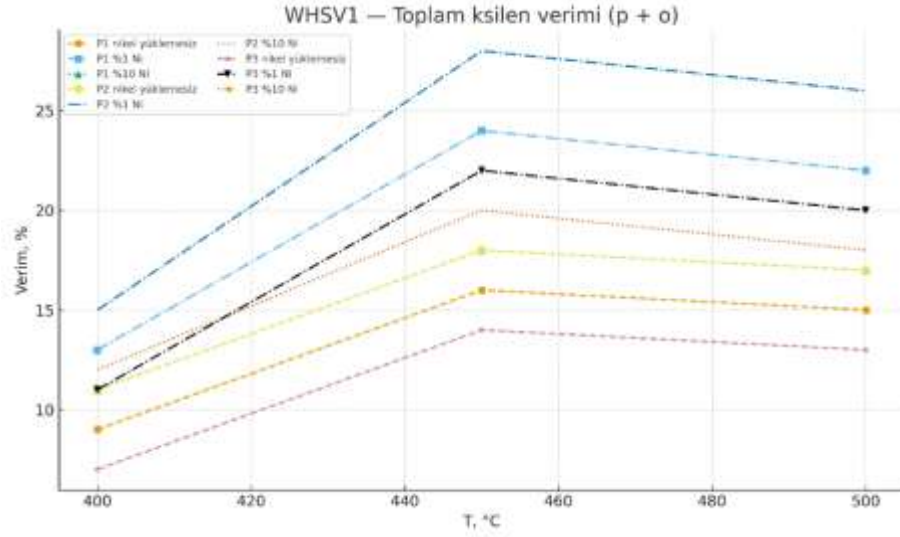
Şekil 4.38 WHSV1 — dönüşüm (T = 400–450–500 °C; Program 1–2–3; Nikel yüklemesiz, %1 Ni, %10 Ni)

Seçicilik: Uzun temas süresi ikincil reaksiyonları artırdığından seçicilik 450 °C civarında sınırlı bir tepe gösterir ve 500 °C’de ılımlı düşer. %1 Ni p-izomere yönelimi güçlendirirken, nikel yüklemesiz ve %10 Ni sistemlerinde 500 °C’de kayıp gözlenir; P2 orta sıcaklıkta en dengeli seviyeleri verir. (Şekil 4.39)



Şekil 4.39 WHSV1 — p/m-ksilen seçiciliği

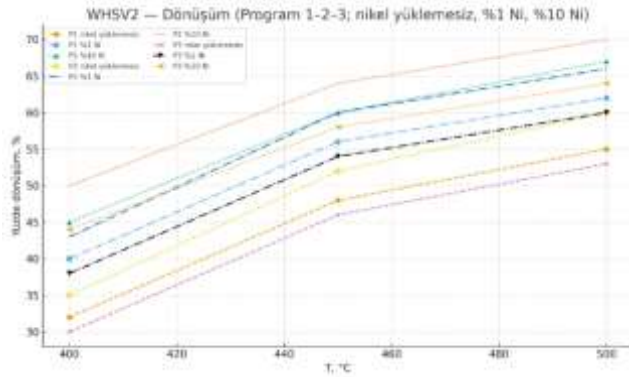
Verim: Dönüşüm × seçicilik etkisiyle verim 450 °C civarında yumuşak bir azamiye ulaşır. %1 Ni bu noktada öne çıkar; %10 Ni 500 °C’de yüksek dönüşümü korusa da seçicilik kaybı verimi sınırlar. (Şekil 4.40)



Şekil 4.40 WHSV1 — toplam ksilen verimi (p+o)

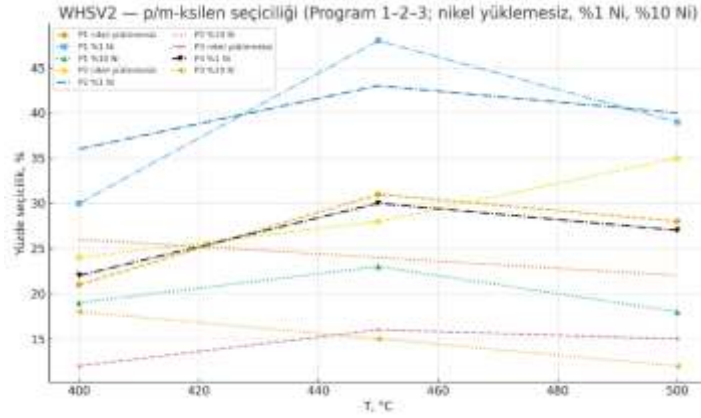
4.6.6.2 WHSV2 (Boşluk hızı 2 sa⁻¹)

Dönüşüm: Orta temas süresi difüzyon kısıtını azaltıp aşırı yan reaksiyonları sınırladığı için eğriler düzenli ve kademeli artar. %10 Ni tüm sıcaklıklarda en yüksek dönüşümleri verir; %1 Ni ikinci sıradadır. Program 2, 450–500 °C bandında genelde en yüksek değerlere ulaşır. (Şekil 4.41)



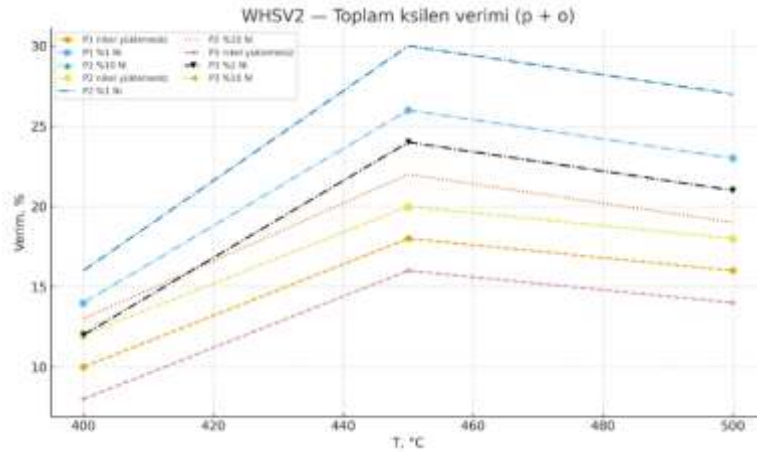
Şekil 4.41 WHSV2 — dönüşüm

Seçicilik: 450°C civarında yumuşak bir tepe oluşur; 500°C’de düşüş sınırlıdır. %1 Ni optimum metal/asit dengesiyle seçiciliği artırır; nikel yüklemesiz orta düzeydedir; %10 Ni’de 500°C’de kayıp belirgindir. Program 2,450°C’de en yüksek seçiciliği korur. (Şekil 4.42)



Şekil 4.42 WHSV2 — p/m-ksilen seçiciliği

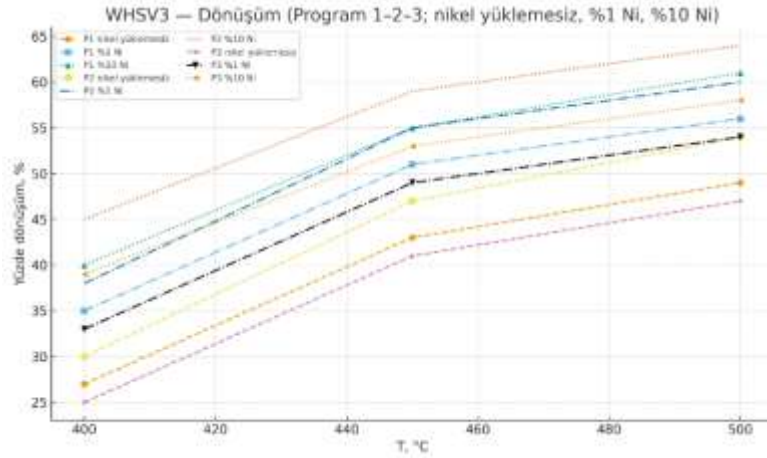
Verim: En yüksek verim 450 °C – % 1 Ni kombinasyonunda elde edilir; 500 °C’de verim sınırlı ölçüde azalır. %10 Ni yüksek dönüşüm sağlasa da seçicilik kaybı nedeniyle verim orta seviyede kalır. Bu nedenle WHSV2, ksilen üretimi için denge bölgesidir. (Şekil 4.43)



Şekil 4.43 WHSV2 — toplam ksilen verimi (p + o)

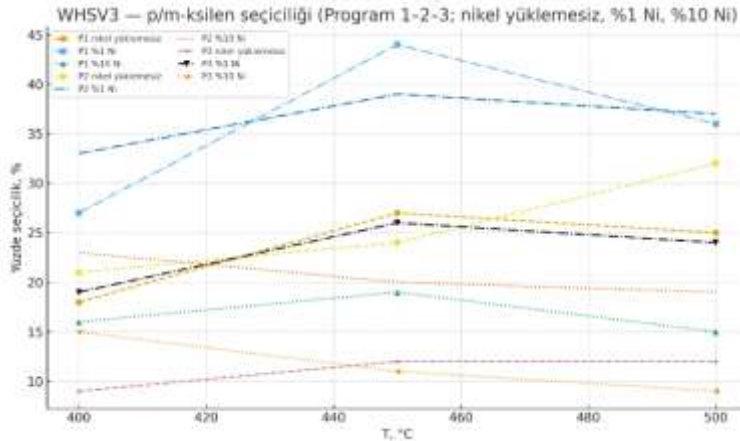
4.6.6.3 WHSV3 (Boşluk hızı 3 sa⁻¹)

Dönüşüm: Temas süresi kısa olduğundan dönüşümler WHSV1/2'ye göre daha düşüktür; artışlar kademeli ve ılımlıdır. %10 Ni yine en yüksek dönüşümleri üretir; farklar sınırlı kalır. Program 2'nin görece üstünlüğü sürece de mutlak seviyeler daha düşüktür. (Şekil 4.44)



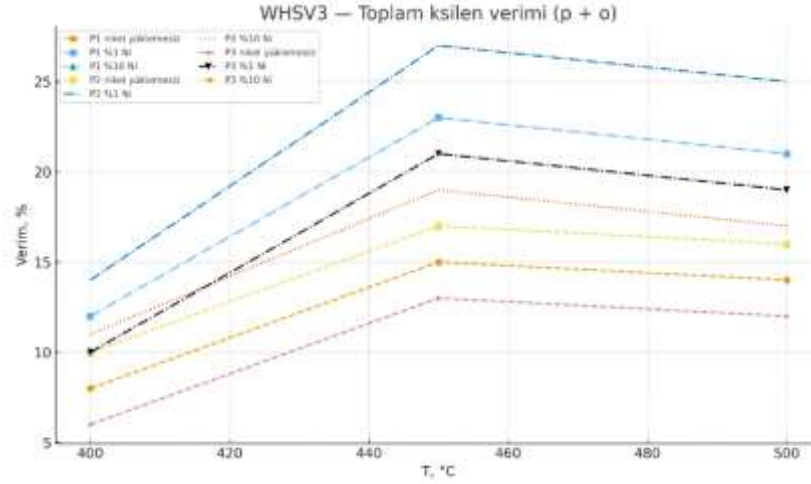
Şekil 4.44 WHSV3 — dönüşüm

Seçicilik: Kısa temas süresi izomerleşme/transalkilasyon basamaklarını sınırlandırdığı için eğriler daha düz seyrediyor; maksimumlar sönüktür. %1 Ni orta sıcaklıkta görece üstünlük sağlar; 500 °C'deki seçicilik kayıpları sınırlıdır. (Şekil 4.45)



Şekil 4.45 WHSV3 — p/m-ksilen seçiciliği

Verim: Düşük dönüşüm ve orta seçicilik nedeniyle verim bu akış hızında en düşüktür. 450 °C'ye kadar ılımlı artış, 500 °C'de sınırlı azalma görülür. %1 Ni + Program 2 kombinasyonu görece olarak en iyi verimi verir; genel üretim hedefleri için WHSV2 daha uygundur. (Şekil 4.46)



Şekil 4.46 WHSV3 — toplam ksilen verimi (p+o)

Üç akış hızı birlikte değerlendirildiğinde, ****WHSV2 – 450 °C – %1 Ni**** koşulu p-/o-ksilen üretiminde dönüşüm–seçicilik–verim dengesini en iyi sağlayan işletim penceresidir. WHSV1’de dönüşüm yüksek olsa da seçicilik kayıpları verimi sınırlar; WHSV3’te seçicilik korunmakla birlikte dönüşüm düşüktür. Programlar arasında kalsinasyon protokolü etkisiyle ****Program 2**** genellikle daha iyi performans sergilemiştir.

5. DEĞERLENDİRME, SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1 Değerlendirme

5.1.1 GC-MS bulguları

GC-MS analizleri, katalizörlerin transalkilasyon reaksiyonlarındaki performanslarını ayrıntılı olarak ortaya koymuştur. Metal yüklemesiz katalizörlerde düşük sıcaklıklarda (400 °C) besleme bileşenlerinin büyük ölçüde korunduğu, özellikle WHSV2 ve WHSV3 koşullarında dönüşümün sınırlı kaldığı gözlenmiştir. Ancak sıcaklığın 500 °C'ye çıkarılmasıyla birlikte 1,2,4 TMB ve 2-MN piklerinde belirgin azalmalar kaydedilmiş, bu durum dönüşüm oranının yükseldiğini göstermiştir. %1 Ni yüklü katalizörlerde özellikle 450 °C ve WHSV2 koşullarında yüksek dönüşüm ile birlikte p-ksilen üretiminde belirgin bir artış elde edilmiştir. %10 Ni yüklü katalizörlerde dönüşüm oranı yüksek olmasına rağmen, yan ürünlerin çoğalması ve ağır aromatiklerin baskın hale gelmesi seçiciliğin azalmasına yol açmıştır. Bu bulgular, katalizör performansının yalnızca metal yükleme oranı ile değil, aynı zamanda sıcaklık ve boşluk hızı parametreleriyle doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir.

5.1.2 BET analizi bulguları

BET yüzey alanı analizleri, katalizörlerin gözenek yapılarındaki değişimleri açıklığa kavuşturmuştur. Metal yüklemesiz katalizörlerde yüzey alanı yüksek seviyede korunurken, %1 Ni yüklemesi ile gözenek yapısında sınırlı bir daralma gözlenmiştir. %10 Ni yüklü katalizörlerde ise yüzey alanı daha belirgin şekilde azalmış, özellikle 600 °C'de kalsine edilen örneklerde gözenek çaplarının küçüldüğü ve yapı sıkılaştırmasının arttığı tespit edilmiştir. Bu durum, katalizörlerin asidik merkezlerinin erişilebilirliğini ve GC-MS analizlerinde gözlenen seçicilik sonuçlarını doğrudan etkilemiştir.

5.1.3 FTIR analizi bulguları

FTIR spektrumları, katalizörlerin yapısal özelliklerini ve yüzey asidik merkezlerini değerlendirmek açısından önemli veriler sunmuştur. 1065 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar, zeolit iskelet yapısının kalsinasyon sonrası korunduğunu göstermiştir. Metal yüklemesi ile birlikte özellikle 1450 cm^{-1} (Lewis asit merkezleri) ve 1550 cm^{-1} (Brønsted asit merkezleri) bölgelerinde artış kaydedilmiş, bu da katalizörlerin asidik özelliklerinde güçlenmeye işaret etmiştir. %1 Ni yüklü örneklerde asidik merkezler dengeli bir şekilde aktif hale gelirken, %10 Ni yüklemeli sistemlerde aşırı metal fazı yan reaksiyonlara zemin hazırlamış ve bu durum GC-MS sonuçlarında gözlenen seçicilik kayıplarıyla örtüşmüştür.

5.1.4 Kok tayini bulguları

Kok tayini sonuçları, farklı kalsinasyon programlarının ve metal yükleme oranlarının katalizörlerdeki kok oluşumunu nasıl etkilediğini göstermiştir. %1 Ni yüklü katalizörlerde kok miktarı görece yüksek bulunurken, %10 Ni içeren katalizörlerde daha düşük kok miktarları elde edilmiştir. Bu durum, yüksek metal yüklemesinin hidrojen transfer mekanizmalarını kolaylaştırarak kok oluşumunu sınırladığını düşündürmektedir. Ayrıca deney sıcaklığının artışı ve WHSV değerlerindeki yükselme, kok miktarının azalmasına katkıda bulunmuştur. Böylece, katalizörlerin uzun süreli stabilitesinde metal yükleme oranı ve kalsinasyon sıcaklığının kritik olduğu anlaşılmaktadır.

5.1.5 SEM ve EDS bulguları

SEM görüntüleri, katalizörlerin yüzey morfolojilerinde metal yüklemesine bağlı değişimleri ortaya koymuştur. %1 Ni yüklü katalizörlerde gözenekli ve homojen bir yüzey yapısı gözlenirken, %10 Ni içeren örneklerde metal kümelenmeleri ve daha iri parçacıklar dikkat çekmiştir. Bu morfolojik farklılıklar, katalizörün aktif merkezlerinin dağılımını etkilemiştir. EDS analizleri, nikelin yüzeyde homojen bir şekilde yerleştiğini doğrulamış, ayrıca artan yükleme oranı ile Ni miktarının yüzeyde yükseldiğini

göstermiştir. Bu bulgular, yüksek Ni yüklemelerinde görülen seçicilik kayıplarının yüzey morfolojisindeki değişimlerle ilişkili olduğunu desteklemektedir.

5.1.6 XRF bulguları

XRF analizleri, nikel yükleme işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini doğrulamıştır. Hem %1 hem de %10 Ni yüklü katalizörlerde Ni oranı belirlenmiş, bu da hazırlanan katalizörlerin hedeflenen kompozisyona uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca Si/Al oranlarının mordenit-klinoptilolit destek yapısının karakteristiklerine uygun olduğu tespit edilmiştir. %10 Ni yüklü örneklerde yüzeyde daha yoğun metal birikimi gözlenmiş, bu durum empregnasyon işlemi sırasında lokal metal doyunluğu ile açıklanmıştır.

5.1.7 Değerlendirme

Yapılan tüm analizler bir arada değerlendirildiğinde, %1 Ni yüklü katalizörlerin dönüşüm ve seçicilik bakımından optimum performansı sergilediği ortaya çıkmıştır. %10 Ni yüklü katalizörlerde yüksek dönüşüm sağlanmasına karşın, yan ürünlerin artması ve seçiciliğin düşmesi performansı sınırlamıştır. Kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi, yüzey alanının azalmasına ve gözenek yapısının sıkılaşmasına yol açarak katalizör performansını olumsuz yönde etkilemiştir. FTIR analizleri ile belirlenen asidik merkez dağılımları, GC-MS sonuçlarıyla uyum göstermiş, SEM-EDS ve XRF analizleri ise yükleme işleminin başarılı olduğunu kanıtlamıştır. Kok tayini bulguları, yüksek metal yüklemelerinde kok oluşumunun azaldığını, düşük metal yüklemelerinde ise daha fazla kok oluştuğunu ortaya koymuştur. Tüm bu veriler ışığında, %1 Ni yüklü katalizörlerin transalkilasyon reaksiyonları için en uygun koşulları sağladığı sonucuna varılmıştır.

5.2 Sonuç

Çizelge 5.1 Maksimum dönüşüm, verim ve seçicilik değerleri

| Belirlenen Ölçüt | Kullanılan Katalizör | WHSV, sa ⁻¹ | T, °C | % |
|--------------------------|--|------------------------|-------|------|
| 1,2,4 TMB dönüşümü | Mordenit-Klinoptilolit (5:1), %10 Ni yüklü | WHSV1 | 500 | 80,0 |
| 2-Metilnaftalin dönüşümü | Mordenit-Klinoptilolit (5:1), %10 Ni yüklü | WHSV1 | 500 | 76,0 |
| p/m-ksilen verimi | Mordenit-Klinoptilolit (5:1), %1 Ni yüklü | WHSV2 | 450 | 32,0 |
| o-ksilen verimi | Mordenit-Klinoptilolit (5:1), %1 Ni yüklü | WHSV2 | 450 | 12,5 |
| p/m-ksilen seçimliliği | Mordenit-Klinoptilolit (5:1), %1 Ni yüklü | WHSV2 | 450 | 50,0 |
| o-ksilen seçimliliği | Mordenit-Klinoptilolit (5:1), %1 Ni yüklü | WHSV2 | 450 | 26,0 |

Deneysel sonuçlar; metal yükleme oranı, kalsinasyon programı ve boşluk hızı parametrelerinin birlikte ele alınması gerektiğini göstermektedir. En yüksek dönüşümler %10 Ni yüklü katalizörde 500 °C ve WHSV1 koşulunda elde edilmiş; ancak bu koşullarda ikincil reaksiyonların (parçalanma, yeniden aromatisasyon ve ağır aromatik oluşumu) hızlandığı, dolayısıyla hedef ksilen izomerlerine yönelimin sınırlanabildiği görülmüştür. Buna karşılık %1 Ni yüklü katalizör 450 °C – WHSV2 çevresinde p/m-ksilen için hem seçimlilikte (%≈50) hem de verimde (≈%32) yüksek değerlere ulaşmış; o-ksilen için de aynı sıcaklık ve akış hızında görece bir maksimum (seçicilik ≈%26; verim ≈%12,5) gözlenmiştir. Bu çizelge, ılımlı metal yüklemesinin Brønsted/Lewis asidik merkezleri ile birlikte izomerleşme ve transalkilasyon adımlarını dengeli şekilde etkinleştirdiğini; aşırı metal yüklemesinde ise hidrojen transferi ve çatallanma yollarının baskınlaşarak seçiciliği düşürdüğünü göstermektedir.

Kalsinasyon programları karşılaştırıldığında, Program 2'nin 450 °C bandında asidik merkez erişilebilirliğini ve metal faz dağılımını iyileştirerek seçicilik/verim dengesini geliştirdiği; Program 3'te ise yüksek kalsinasyon sıcaklıklarının gözenek erişilebilirliğini sınırlayıp 500 °C'de ağır ürün oluşumunu hızlandırdığı anlaşılmaktadır. WHSV'nin

yükselmesi (WHSV1 → WHSV3) temas süresini kısalttığından hem dönüşüm hem de seçimlilik/verim değerlerinde azalma eğilimi yaratmaktadır; bu nedenle 450 °C – WHSV2, p- ve o-ksilen üretimi için önerilen çalışma bölgesidir.

Reaksiyon sonrası toparlanan katalizörlerde yapılan kok tayini bulguları, metal yüklemesinin kok oluşumu üzerindeki belirleyici etkisini desteklemektedir. Program 2 – 450 °C – WHSV2 koşulları temel alınarak yapılan kıyaslamada kok oluşum eğilimi yaklaşık olarak şu sırayı izlemiştir: %10 Ni yüklü < nikel yüklemesiz < %1 Ni yüklü. Bu eğilim, %10 Ni yüklemesinde metal fazının hidrojen transferini kolaylaştırarak yüzeydeki ağır ara türleri uzaklaştırmasıyla; %1 Ni yüklemesinde ise asidik merkezlerin göreceli baskınlığı nedeniyle yoğunlaşma/çapraz bağlanma adımlarının daha fazla ilerleyebilmesiyle açıklanmaktadır. SEM-EDS ve XRF sonuçlarında gözlenen metal dağılımı ve FTIR-BET ile belirlenen asidik/gözenekli yapı özellikleri, söz konusu eğilimleri destekler niteliktedir.

Sonuç olarak, 2-Metilnaftalin ve 1,2,4 Trimetilbenzen sisteminde hedef ksilen izomerlerine ulaşmada **%1 Ni yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1)** katalizörü **450 °C – WHSV2** koşulunda optimum dengeyi sağlamaktadır. Maksimum dönüşüm gerektiren durumlarda **%10 Ni yüklü** katalizör 500 °C’de avantajlı olsa da, seçicilik ve verim kayıpları nedeniyle süreç bütününde en iyi performansın ılımlı metal yüklemesi ve orta akış hızında elde edildiği görülmüştür.

Bu tez çalışması kapsamında, 2-Metilnaftalin ile 1,2,4 Trimetilbenzenin transalkilasyon reaksiyonları farklı kalsinasyon programları ve nikel yükleme oranları kullanılarak incelenmiştir. Deneysel bulgular sonucunda elde edilen veriler şu şekilde özetlenebilir:

- %1 Ni yüklü katalizörler dönüşüm ve seçicilik arasında optimum dengeyi sağlamıştır.
- %10 Ni yüklü katalizörlerde yüksek dönüşüm sağlanmasına rağmen seçicilik kaybı yaşanmıştır.
- Kalsinasyon sıcaklığının artması, yüzey alanının azalmasına ve kataliz performansının düşmesine yol açmıştır.

- FTIR analizleri, %1 Ni yüklü katalizörlerin asidik merkezler açısından en uygun yapıyı sunduğunu ortaya koymuştur.
- SEM-EDS ve XRF sonuçları, nikel yüklemesinin başarıyla gerçekleştiğini ve yüzeye homojen şekilde dağıldığını doğrulamıştır.
- Kok tayini verileri, %10 Ni yüklemeli katalizörlerde kok oluşumunun daha düşük olduğunu göstermiştir.

5.3 Öneriler

Bu araştırmadan elde edilen bulgular doğrultusunda, gelecekte yürütülecek çalışmalara yönelik öneriler aşağıda sunulmuştur:

- Daha farklı metal yükleme oranları (%2, %5 gibi ara değerler) incelenerek optimum yükleme miktarı belirlenebilir.
- Farklı destek malzemeleri (örneğin ZSM-5, Beta zeoliti) kullanılarak katalizör performansları karşılaştırılabilir.
- Reaktör tasarımında değişiklikler yapılarak (örneğin akışkan yataklı sistem) kütle transfer sınırlamaları azaltılabilir.
- Uzun süreli katalizör stabilite testleri yapılarak kok oluşumu ve katalizör dayanıklılığı daha kapsamlı şekilde değerlendirilebilir.
- Endüstriyel ölçekli uygulamalara yönelik simülasyon çalışmalarıyla laboratuvar verileri desteklenebilir.

KAYNAKLAR

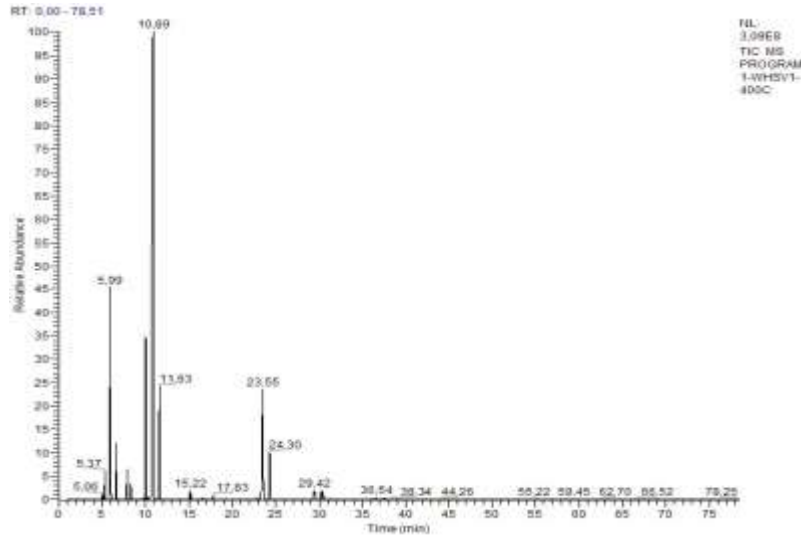
- Ali, S. A., Aitani, A. M., Čejka, J., Al-Khattaf, S. S. 2015. Selective production of xylenes from alkyl-aromatics and heavy reformates over dual-zeolite catalyst, *Catalysis*.
- Ali, S. A., Almulla, F. M., Rabindran Jermy, B., Aitani, A. M., Abudawoud, R. H., AlAmer, M., Qureshi, Z. S., Mohammad, 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*.
- Almulla, F. M., Zholobenko, V. I., Hill, P. I., Chansai, S., Garforth, A. A. 2017. Transalkylation of toluene with 1,2,4 trimethylbenzene over large pore zeolites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 9799–9808.
- Almulla, F. M., Zholobenko, V. I., Tedstone, A. A., bin Jumah, A., Aldossary, M. R., Garforth, A. A. 2020. Effect of hydrogenative regeneration on the activity of Beta and Pt-Beta zeolites during the transalkylation of toluene with 1,2,4 trimethylbenzene, *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Alp, E. 2005. Aromatik bileşiklerin zeolit katalizörler üzerinde transalkilasyonu ve disproporsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Altındaş, C. 2020. Ağır reformat model bileşiminin toluen ile transalkilasyonuna metal yüklü zeolit katalizörlerin etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Anunziata, O. A., Pierella, L. B. 1997. Transalkylation of naphthalene with mesitylene over H-ZSM-11 zeolite.
- Antos, G. J., Aitani, A. M. 2004. *Catalytic Naphtha Reforming (Revised and Expanded)*. Marcel Dekker, Inc., 602 p., USA.
- Aydın, K. 2010. Klinoptilolitin yapısal özelliklerinin katı-sıvı ekstraksiyonla değişimlerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bai, R., Song, Y., Li, Y., Yu, J. 2019. Creating hierarchical pores in zeolite catalysts, *Trends in Chemistry*, 1(6), 601–611.
- Breck, D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. Wiley, New York.
- Colella, C. 1996. Ion exchange properties of natural clinoptilolite, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 102, 129–141.

- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R. 2018. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (4th ed.). Springer, New York.
- Guisnet, M.; Magnoux, P. 1989. Deactivation by coking of zeolite catalysts. *Catalysis Today*.
- Güleç, F., Sher, F., Karaduman, A. 2019. Catalytic performance of Cu- and Zr-modified Beta zeolite catalysts in the methylation of 2-methylnaphthalene, *Petroleum Science*.
- Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G. 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier.
- International Zeolite Association (IZA) Structure Commission. 2025. Mordenite (MOR) ve Clinoptilolite/Heulandite (HEU) framework sayfaları. <https://europe.iza-structure.org/>
- Khivantsev, K.; Jaegers, N. R. 2020. Metal katkılı zeolitlerin transalkilasyon reaksiyonlarındaki rolü: Ni-ZSM-5 örneği. *Journal of Catalysis*, 389, 35–47.
- Lee, Y.-K. 1998. Transalkylation of toluene and 1,2,4 trimethylbenzene over zeolites, *Catalysis Today*, 44, 223–233.
- Li, J., Gong, Q., Lian, H., Ding, L., Hu, Z., Zhu, Z. 2019. Transalkylation of C10 aromatics with 2-methylnaphthalene for 2,6-dimethylnaphthalene synthesis: High-efficiently shape-selective & synergistic catalysis over a multifunctional SiO₂-Mo-H-Beta catalysts, *Journal of Catalysis*.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M. 2004. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Springer, Dordrecht.
- Maache, M., Janin, A., Lavalley, J.-C. 1995. FTIR study of Brønsted acidity of H-mordenites, *Vibrational Spectroscopy*, 8, 199–211.
- Smit, B., & Maesen, T. L. M. 2008. Towards a molecular understanding of shape selectivity. *Nature*, 451, 671–678.
- Speight, J. G. 2014. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051–1069.
- Weitkamp, J., Puppe, L. 1999. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. Springer, Berlin.

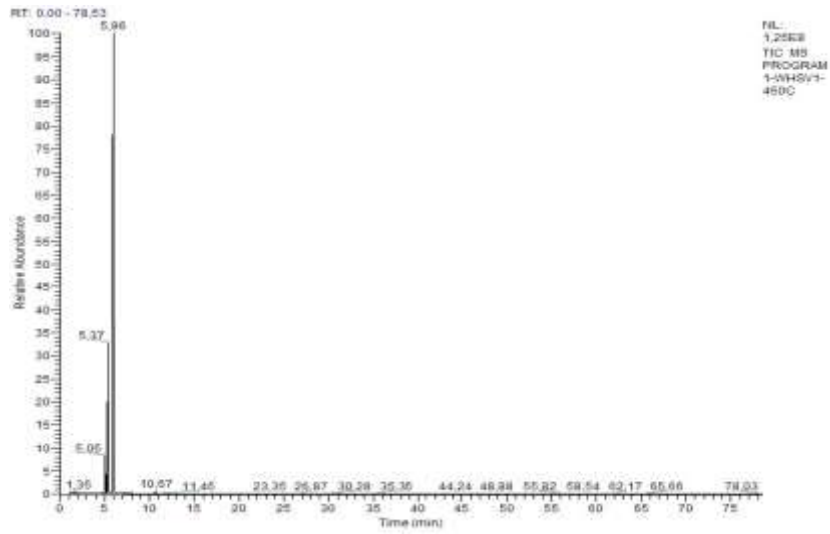
Xie, Y., Liang, Y., Zhou, Q., Wang, J., Gong, Q., Jia, W., Li, J., Zhu, Z. 2021 Transalkylation of C10 aromatics with 2-methylnaphthalene for 2,6-dimethylnaphthalene synthesis over a shape-selective SiO₂-Ni-H-Mordenite with nanosheet crystal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*.

Zholobenko, V. L.; Garforth, A. A. 2009. Zeolitlerde gözenek çapı ve şekil-seçicilik ilişkisi: aromatiklerin yönlendirilmiş dönüşümünde moleküler boyut ve yapı etkileri. *Applied Catalysis A: General*, 365(1), 48–56.

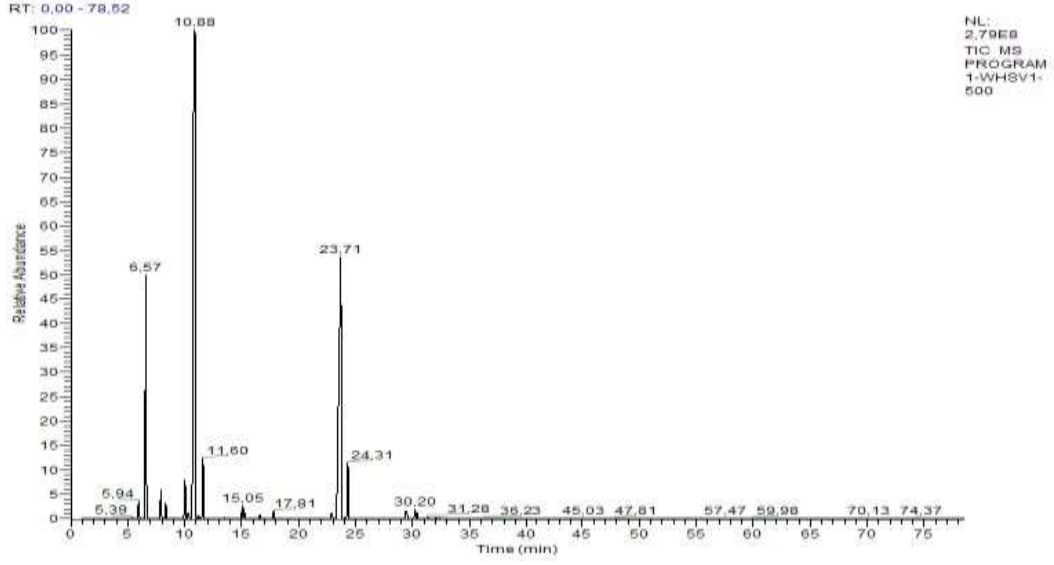
EK 1 GC-MS BULGULARI



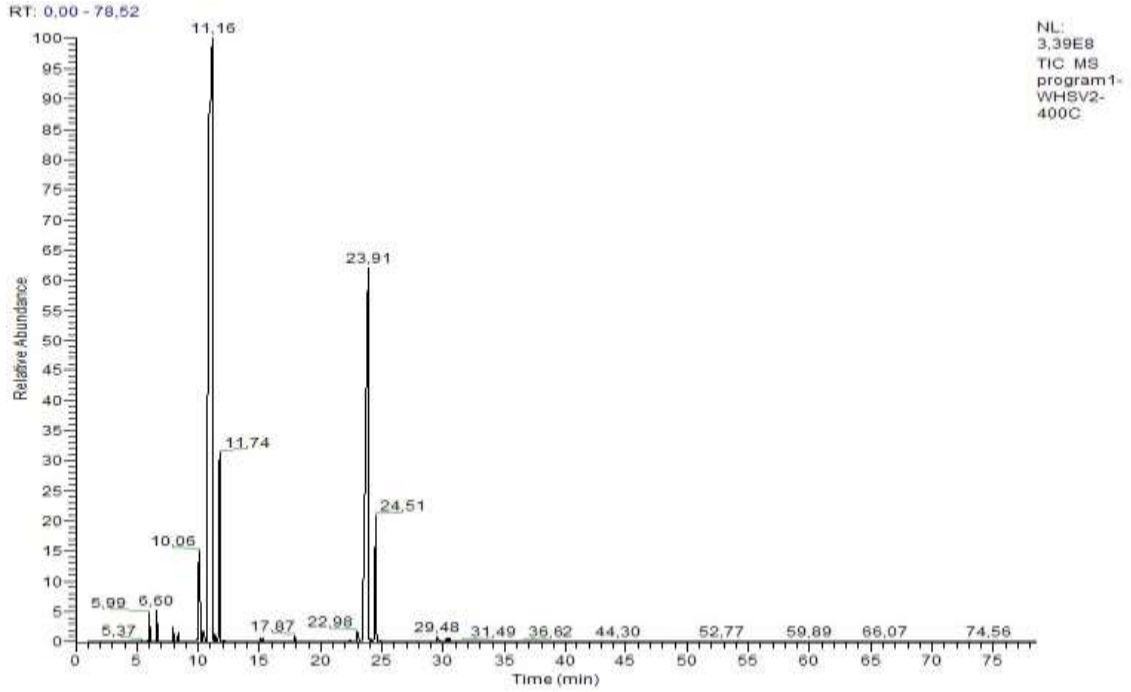
400°C'de, Program1 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



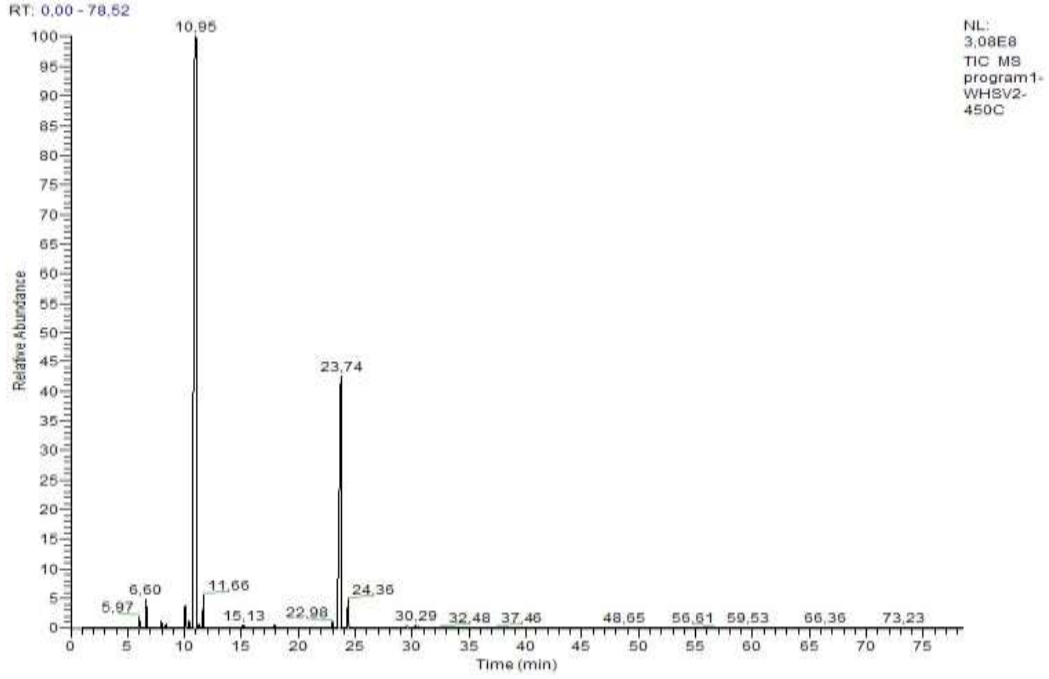
450°C'de, Program1 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



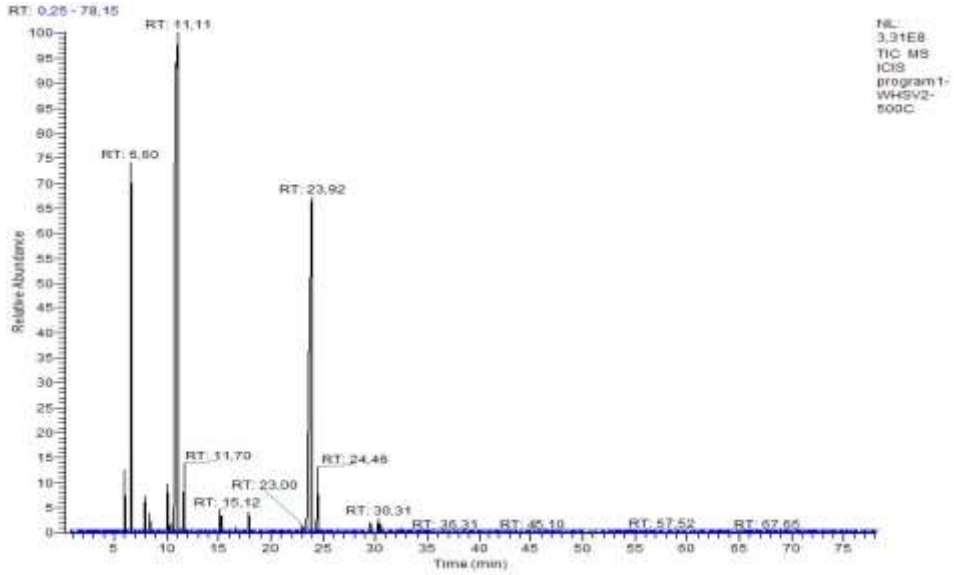
500°C’de, Program1 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



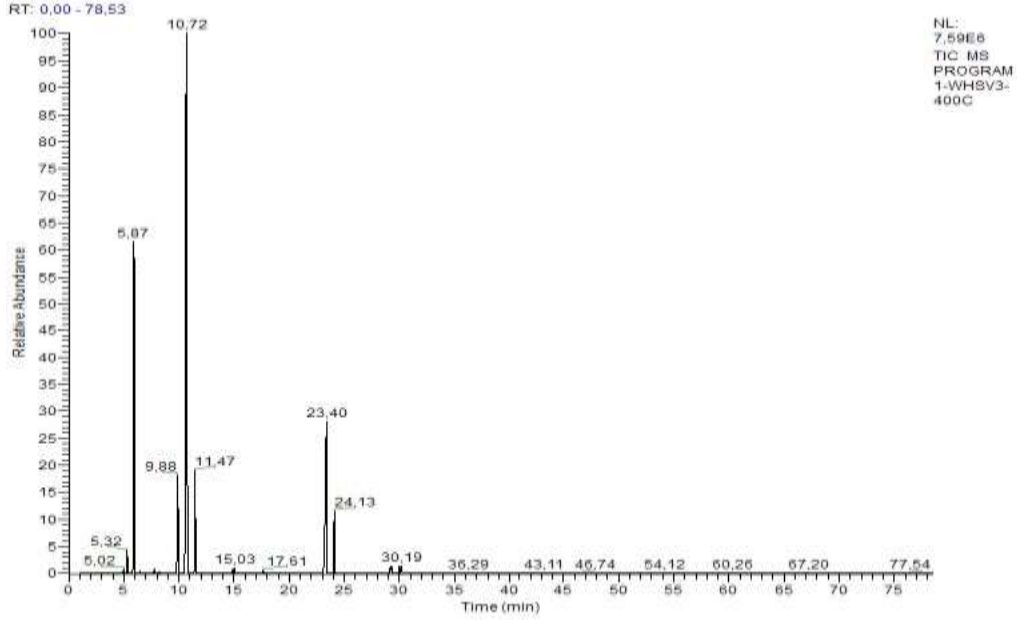
400°C’de, Program1 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



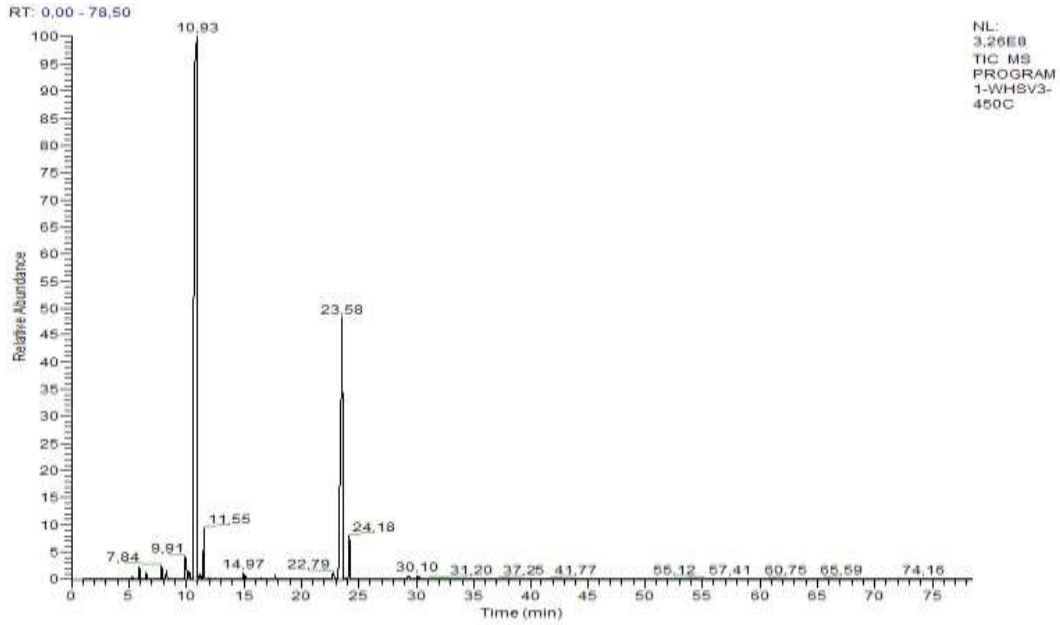
450°C'de, Program1 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



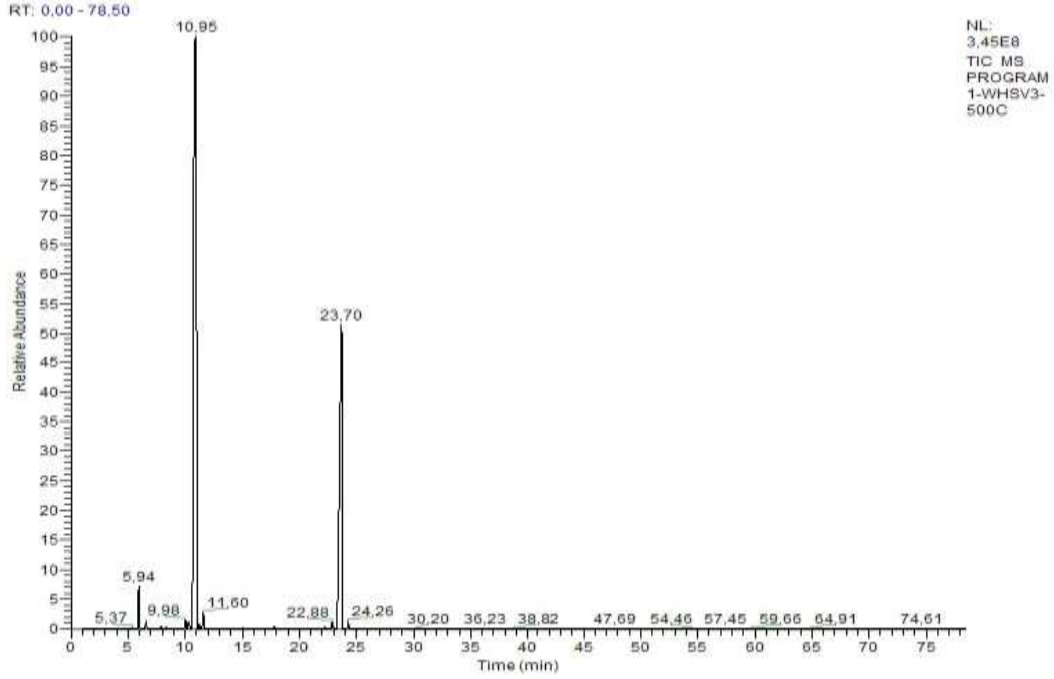
500°C'de, Program1 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



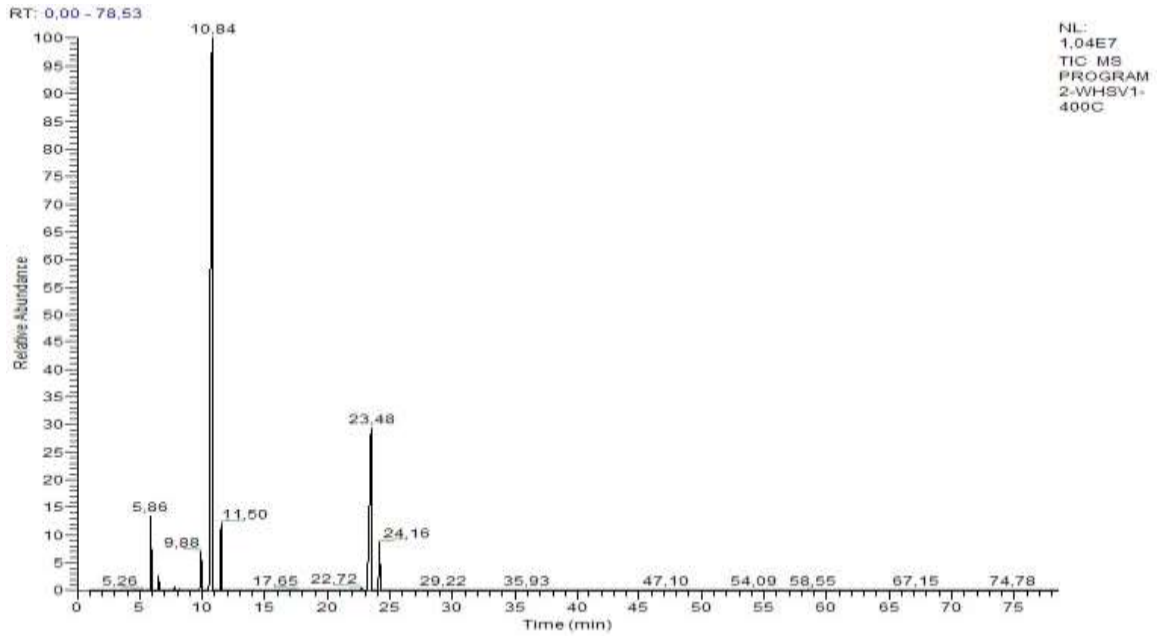
400°C'de, Program1 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



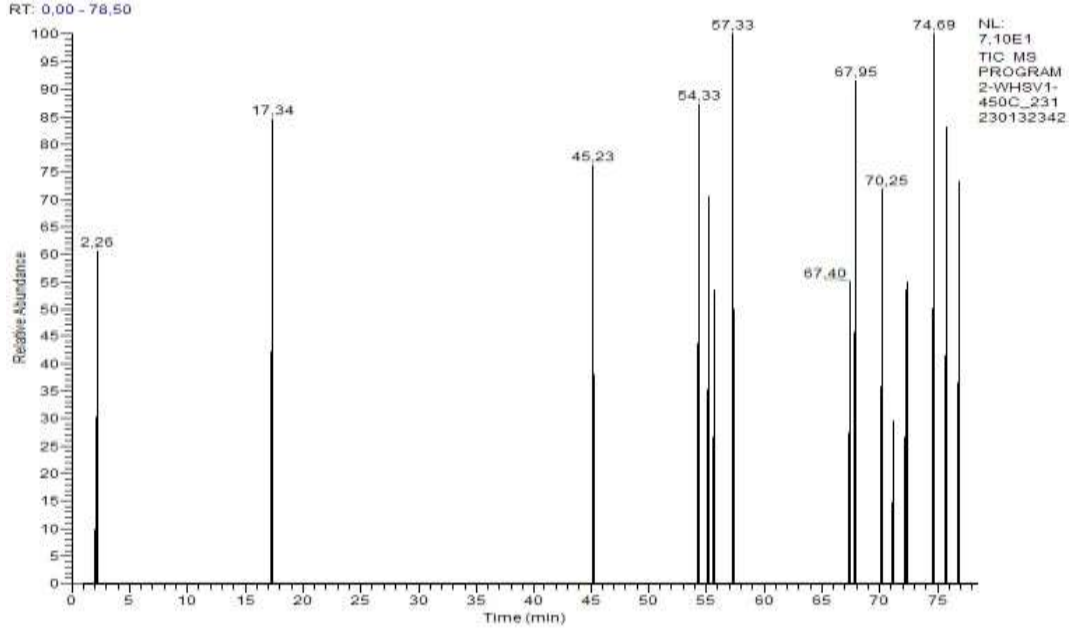
450°C'de, Program1 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



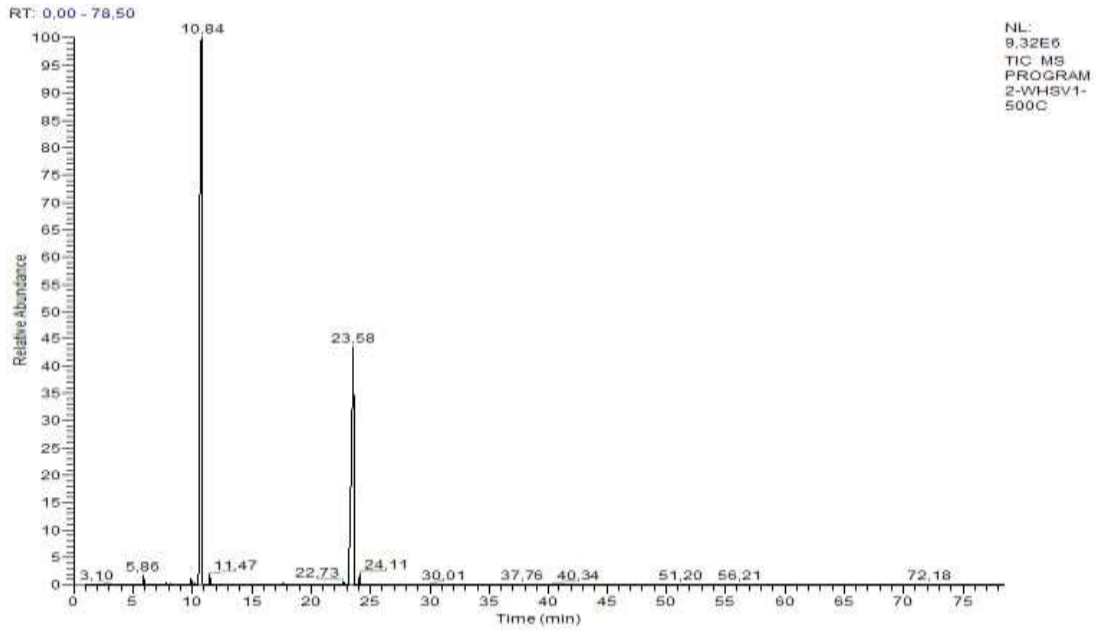
500°C'de, Program1 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



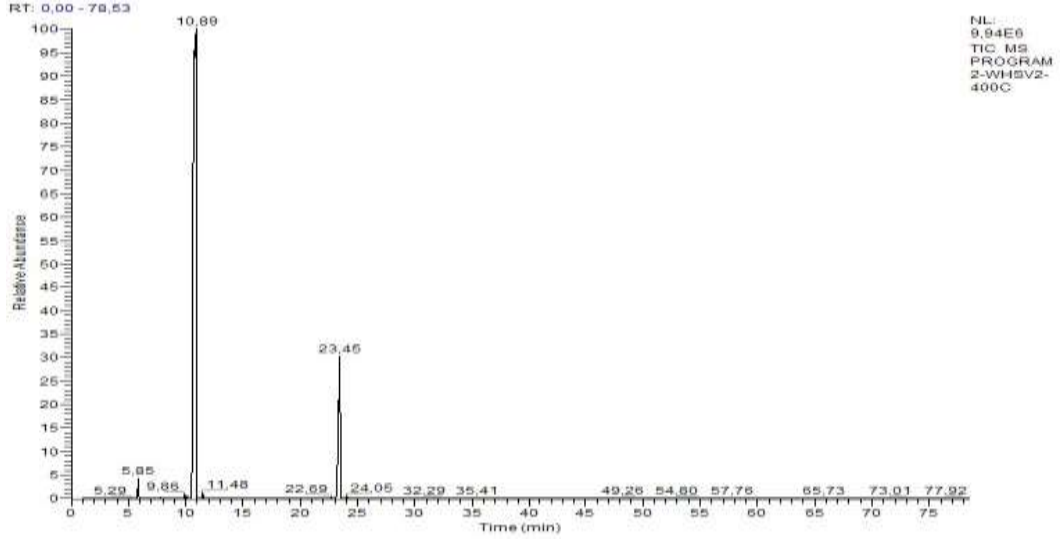
400°C'de, Program2 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



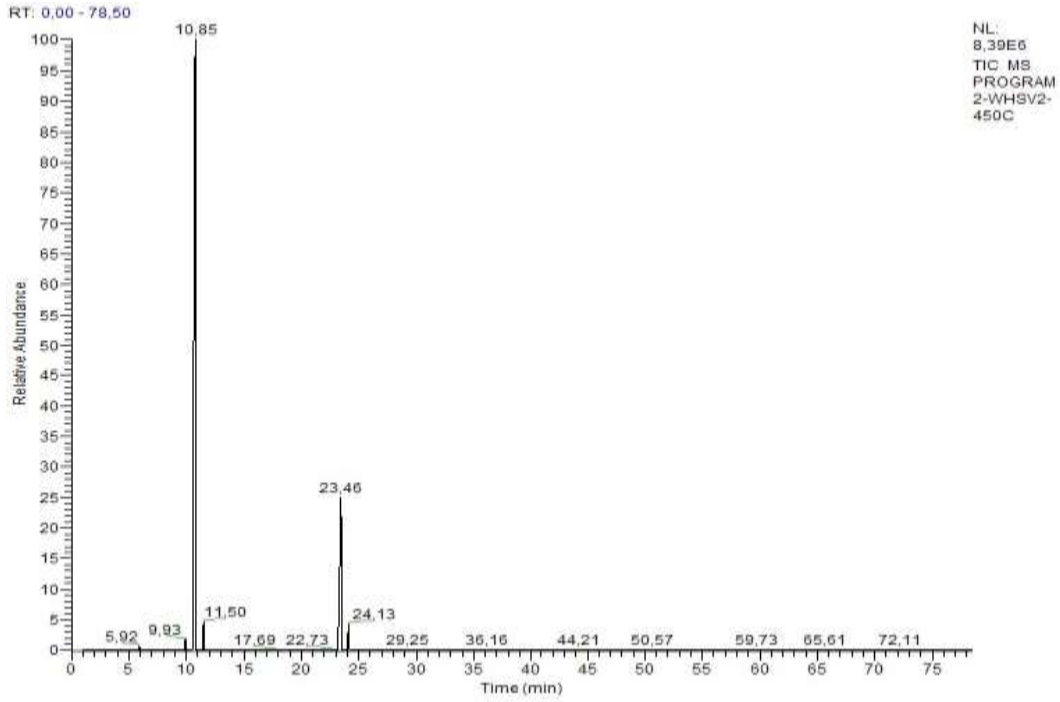
450°C’de, Program2 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



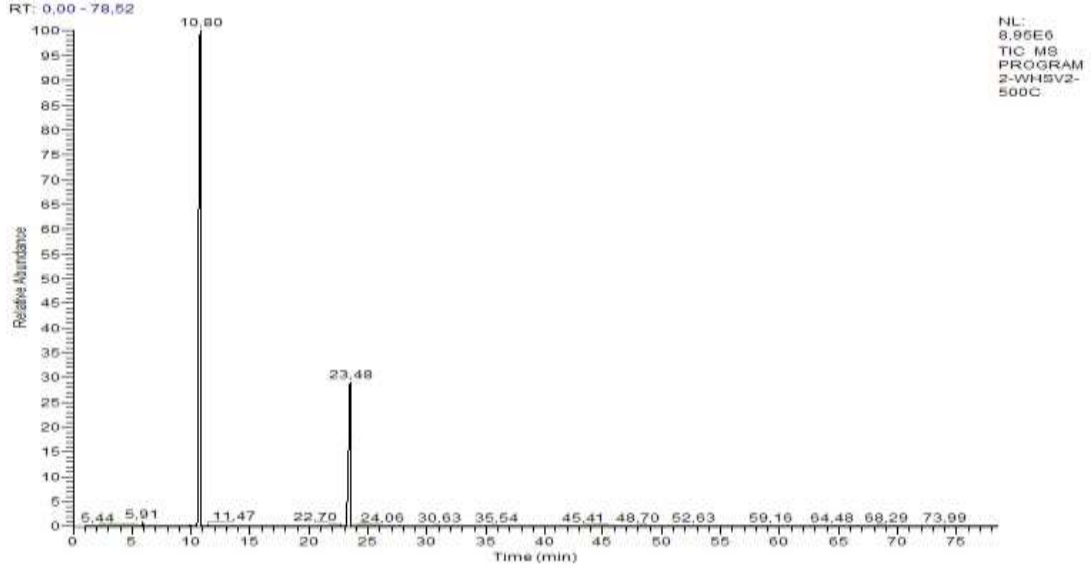
500°C’de, Program2 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



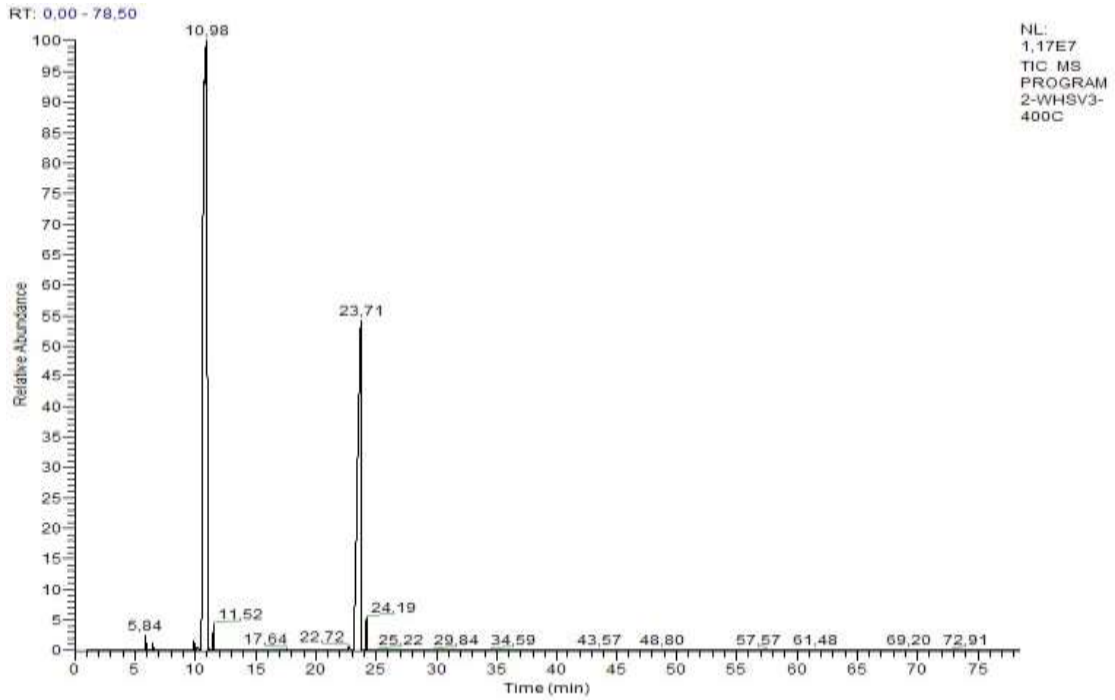
400°C’de, Program2 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



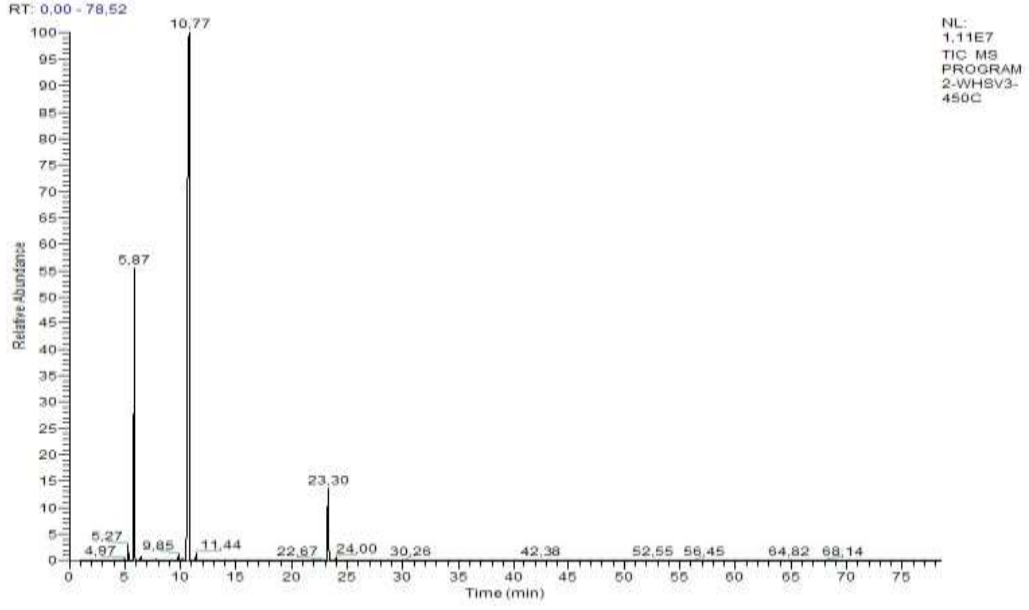
450°C’de, Program2 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



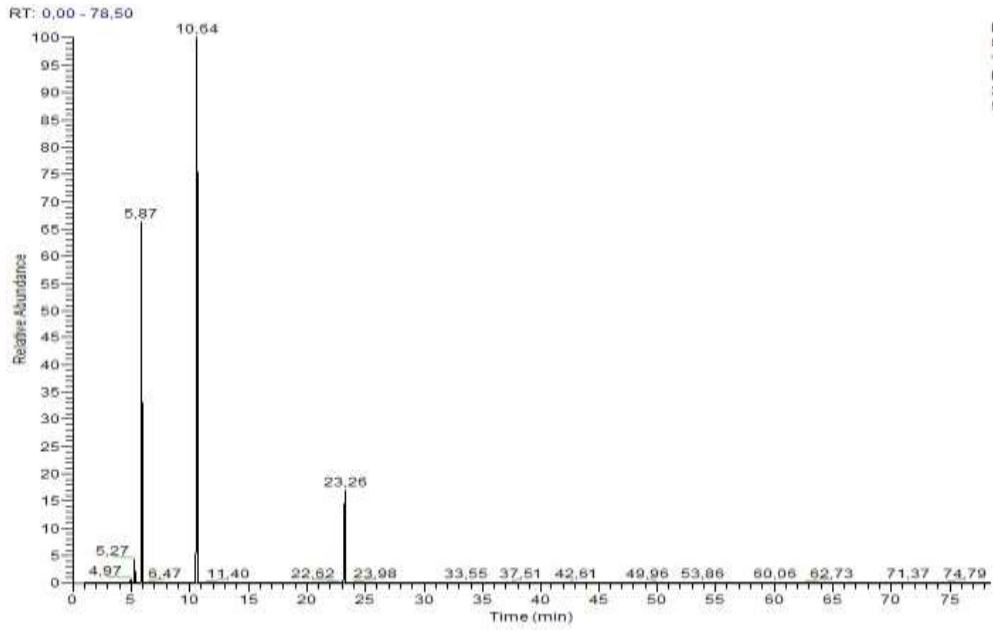
500°C’de, Program2 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



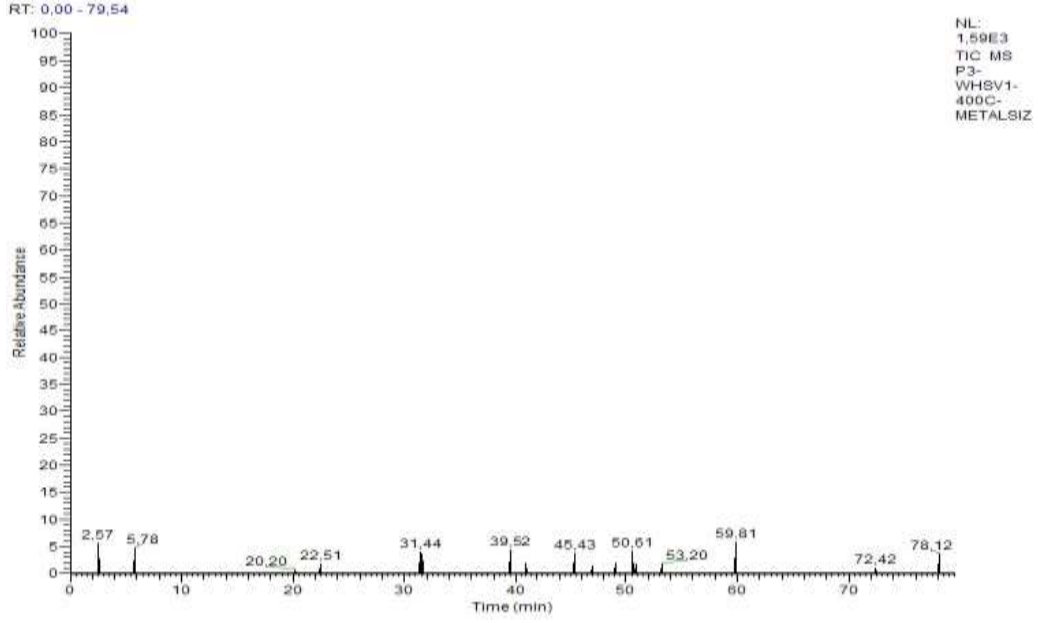
400°C’de, Program2 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



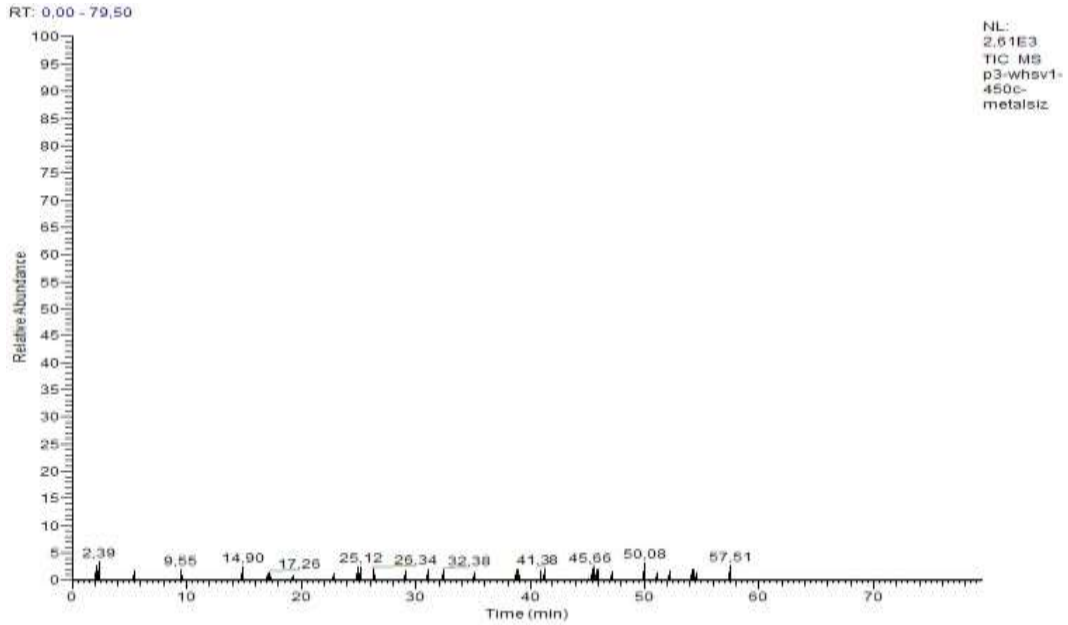
450°C’de, Program2 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



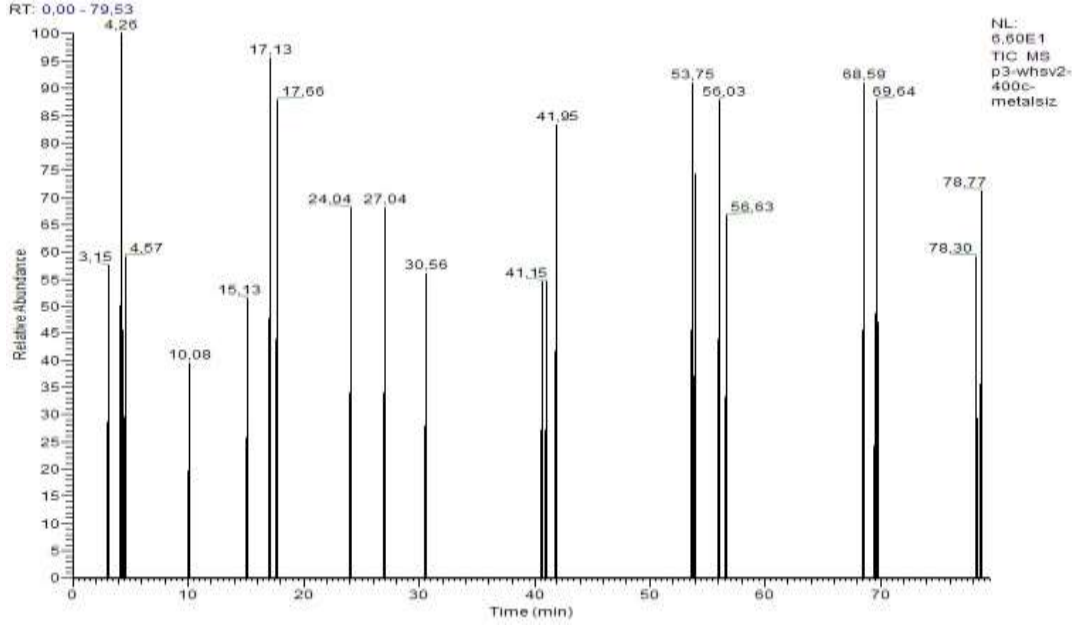
500°C’de, Program2 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



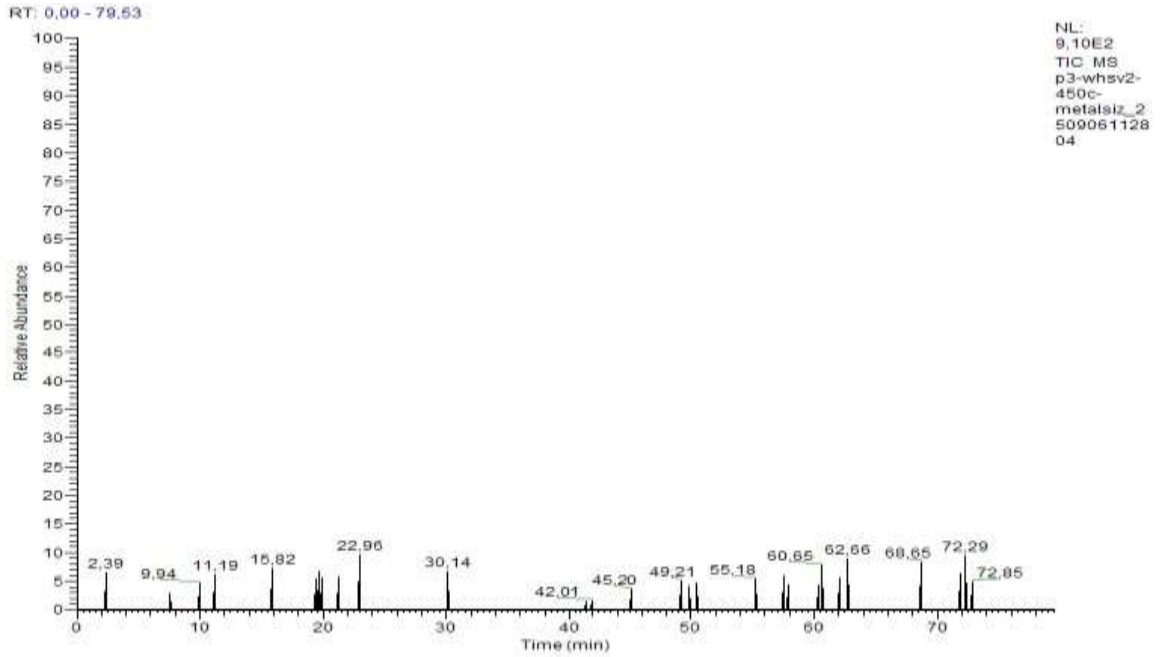
400°C'de, Program3 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



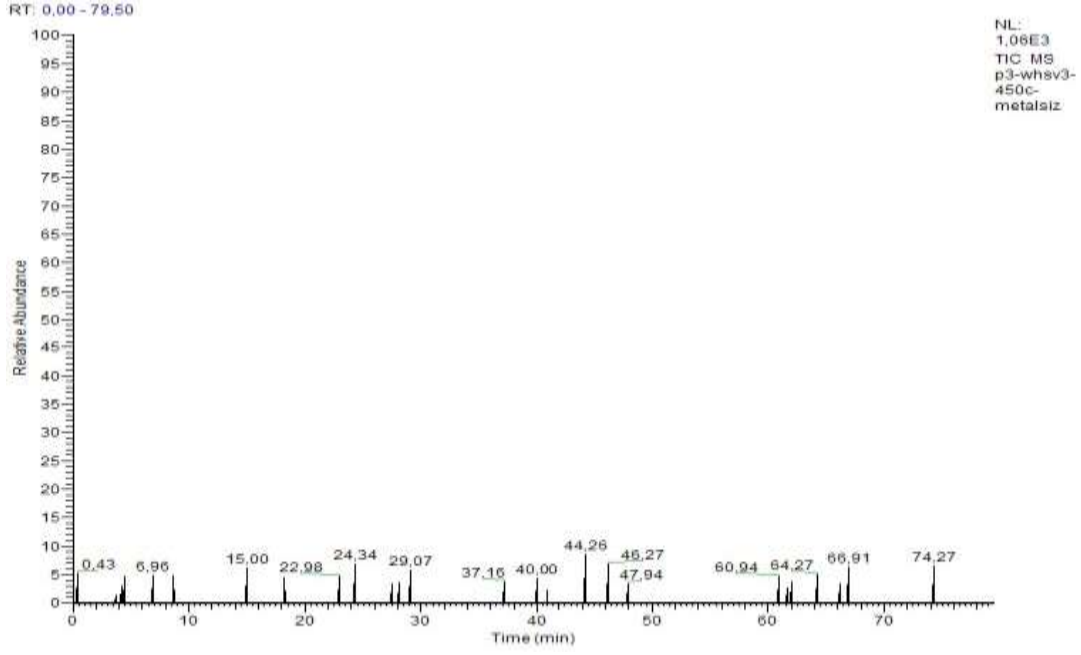
450°C'de, Program3 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



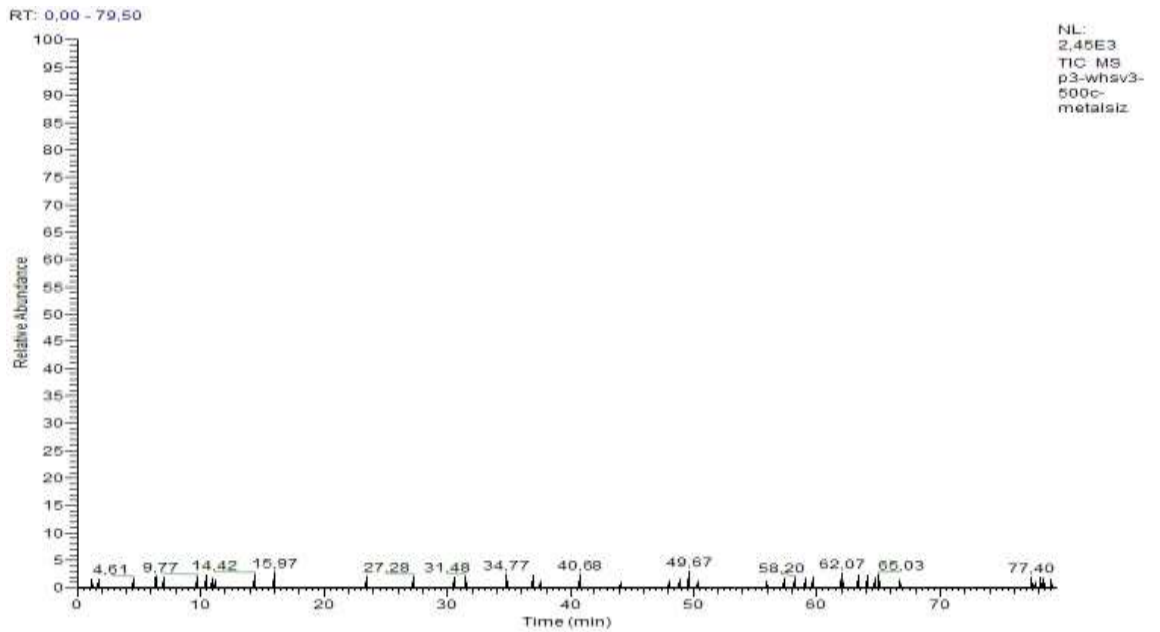
400°C'de, Program3 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



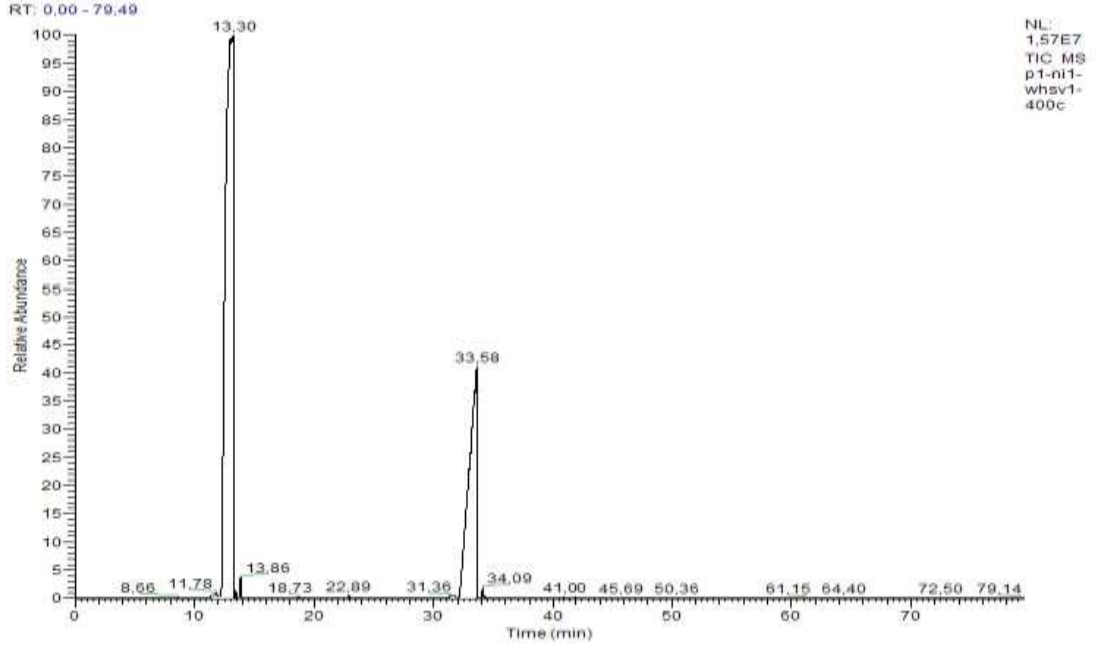
450°C'de, Program3 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



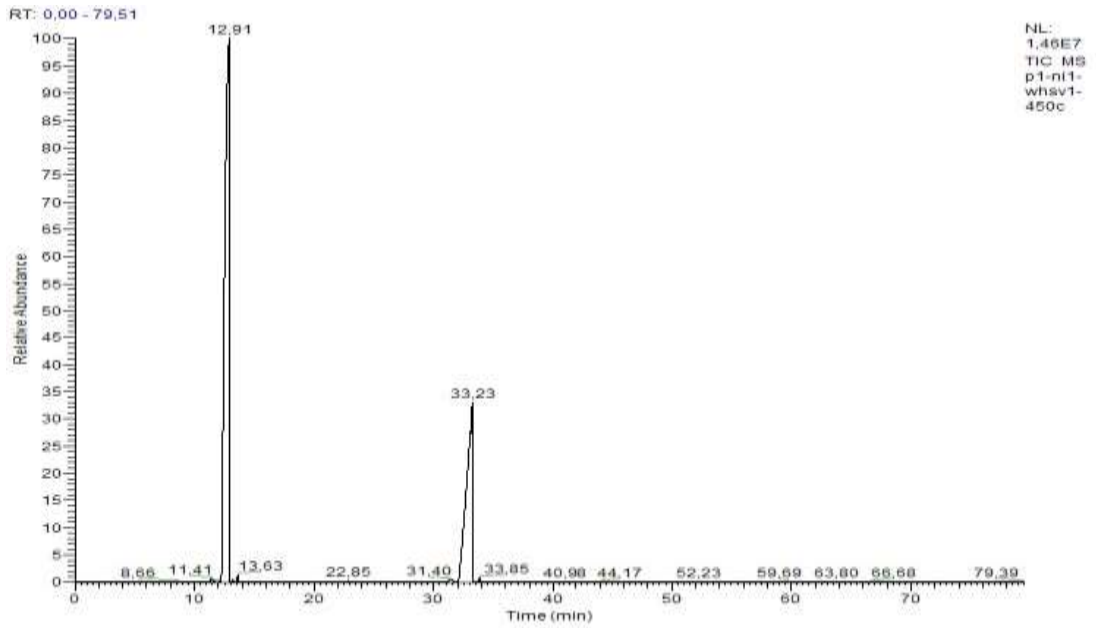
450°C'de, Program3 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



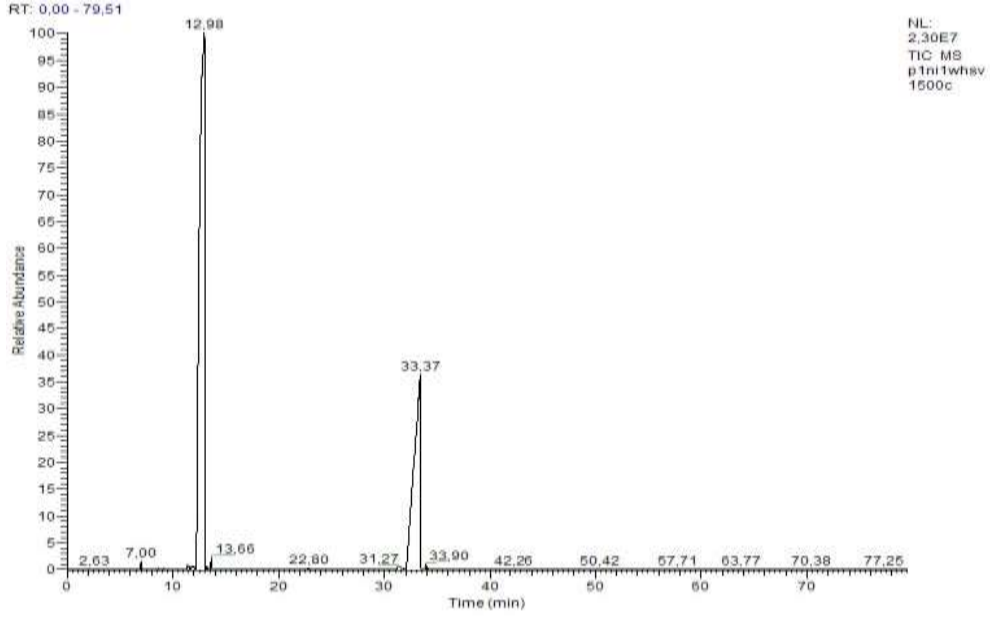
500°C'de, Program3 kalsinasyonuna sahip Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



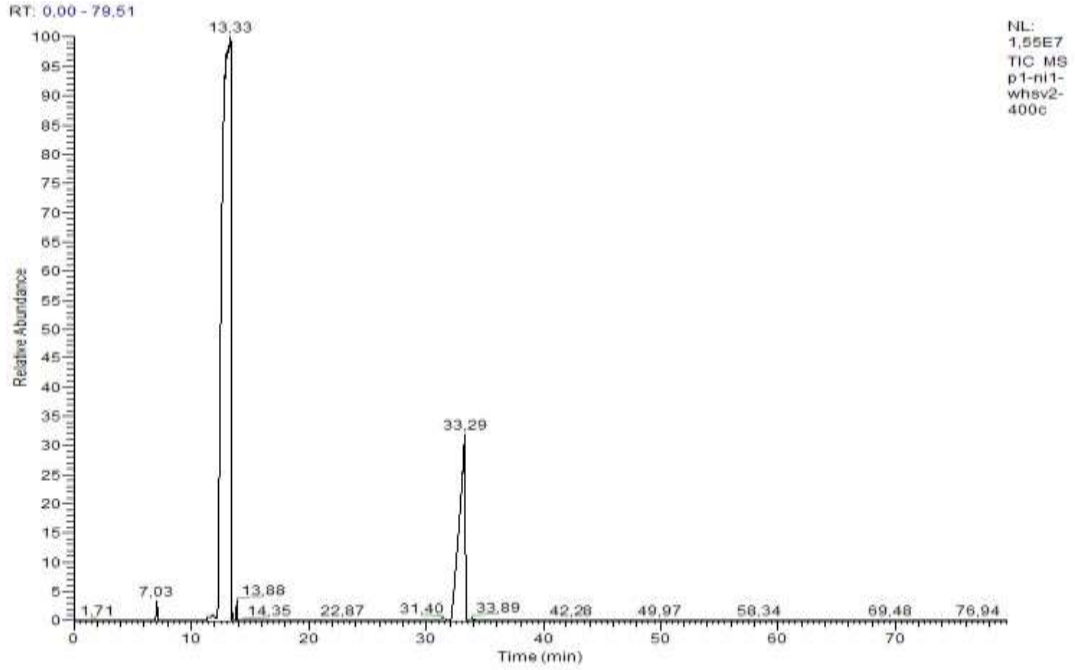
400°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



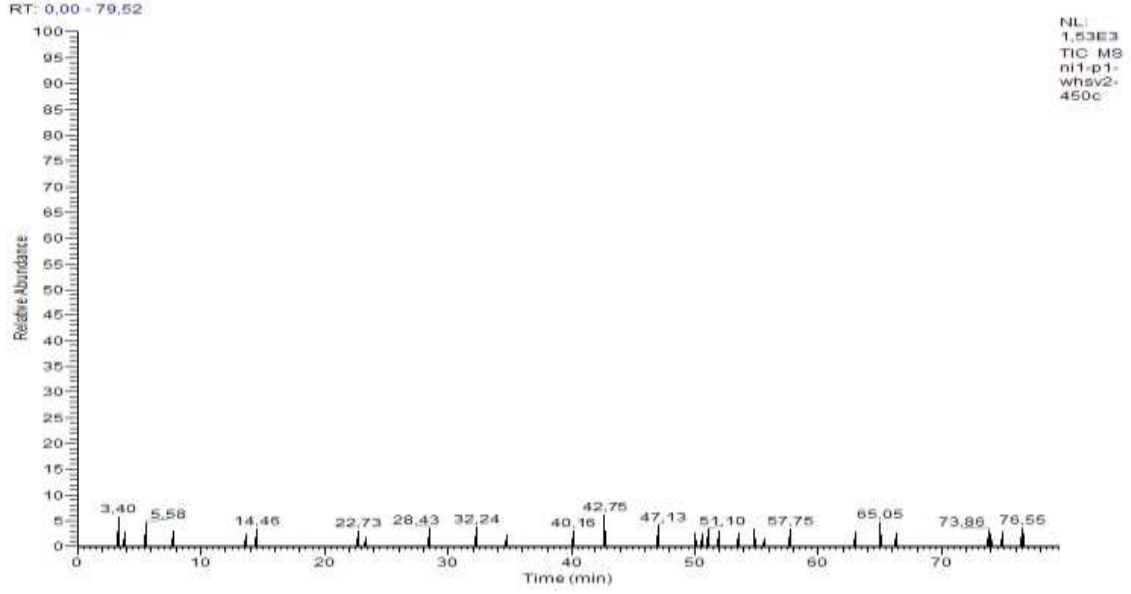
450°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



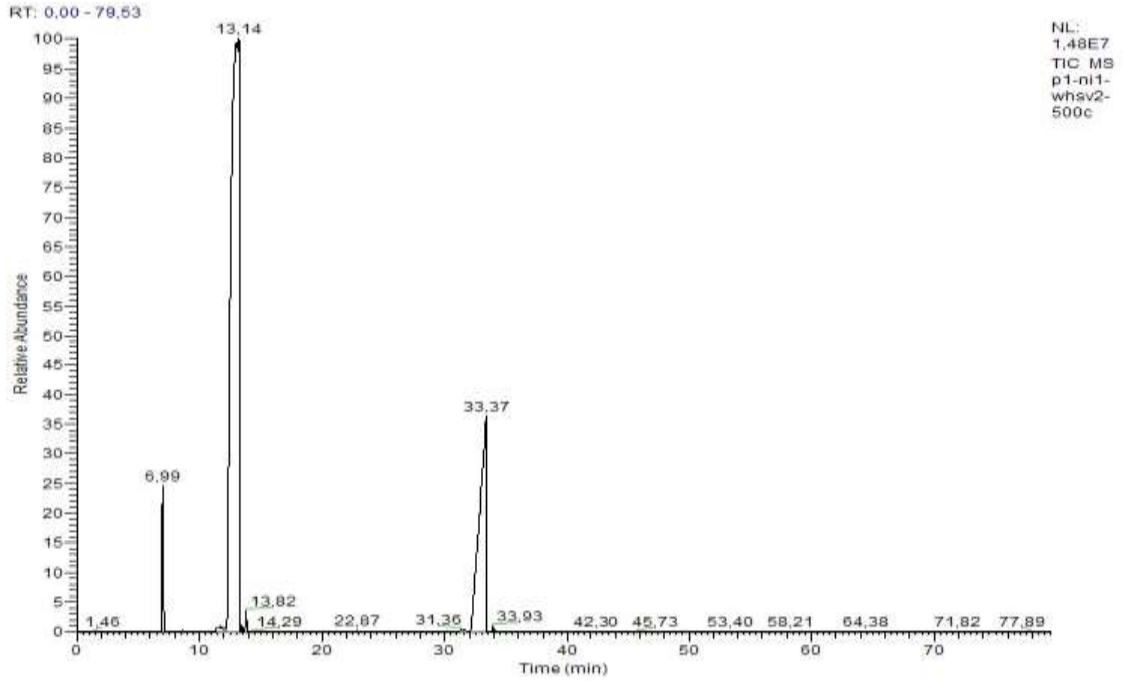
600°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



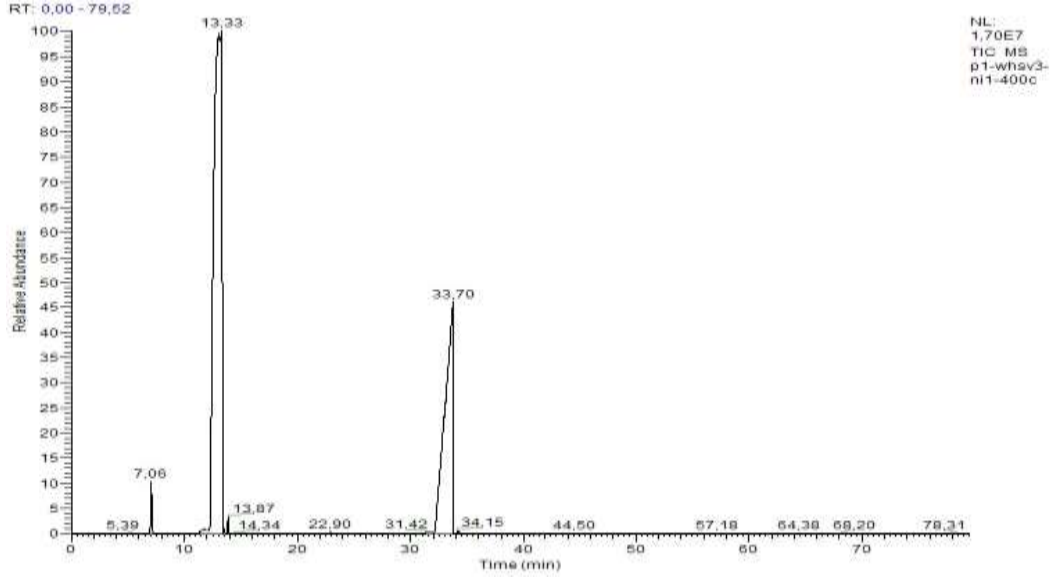
400°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



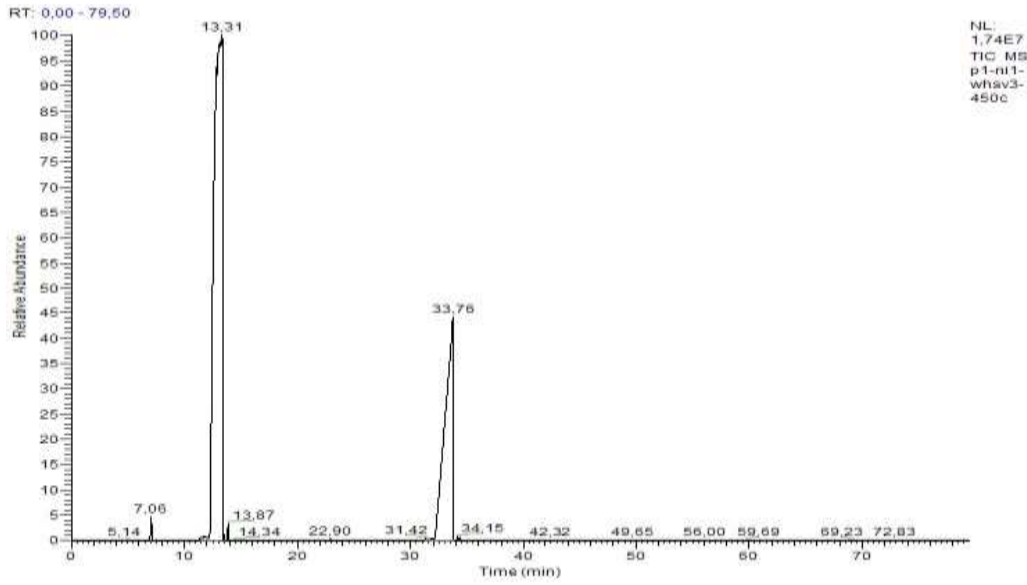
450°C'de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



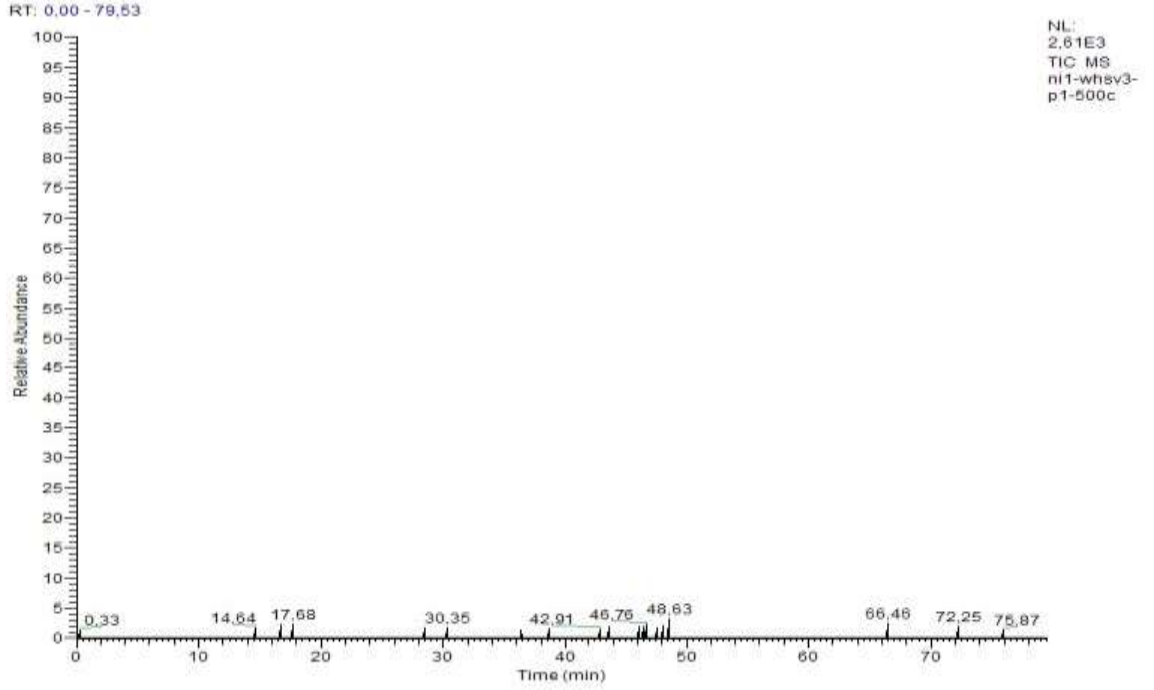
500°C'de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



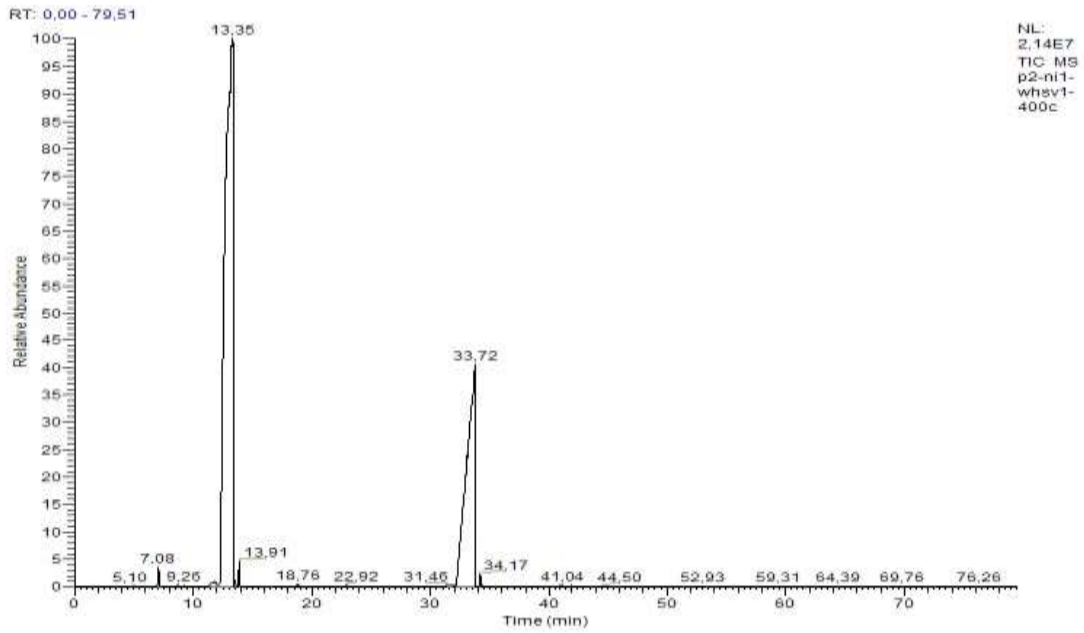
400°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



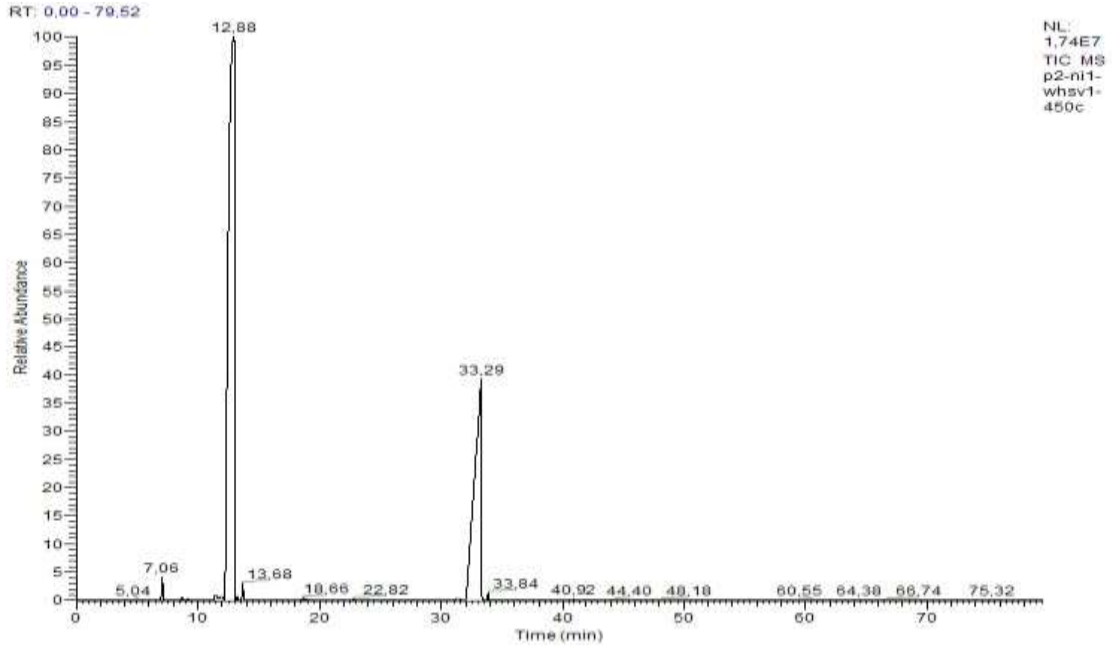
450°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



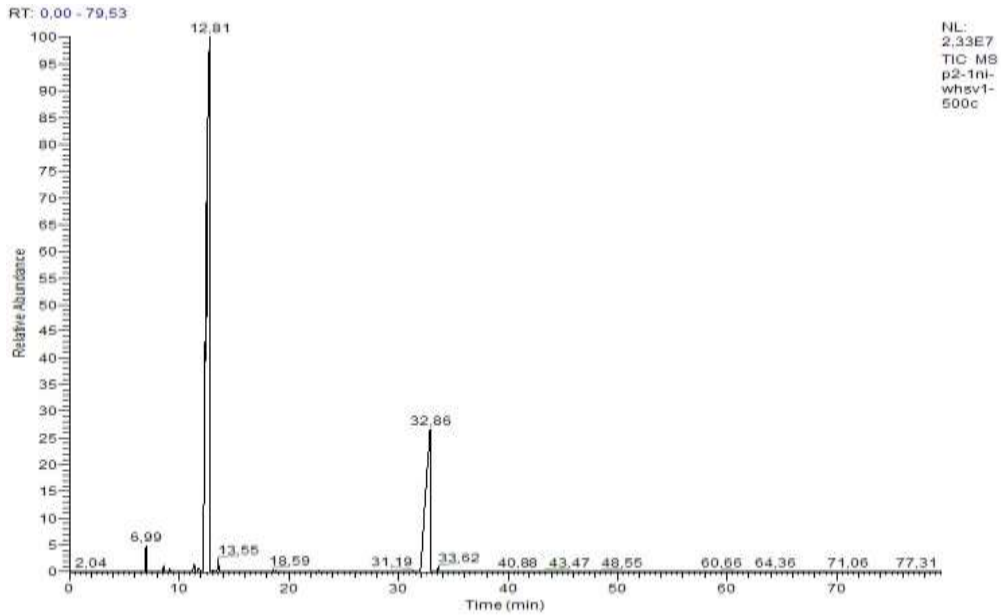
500°C'de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



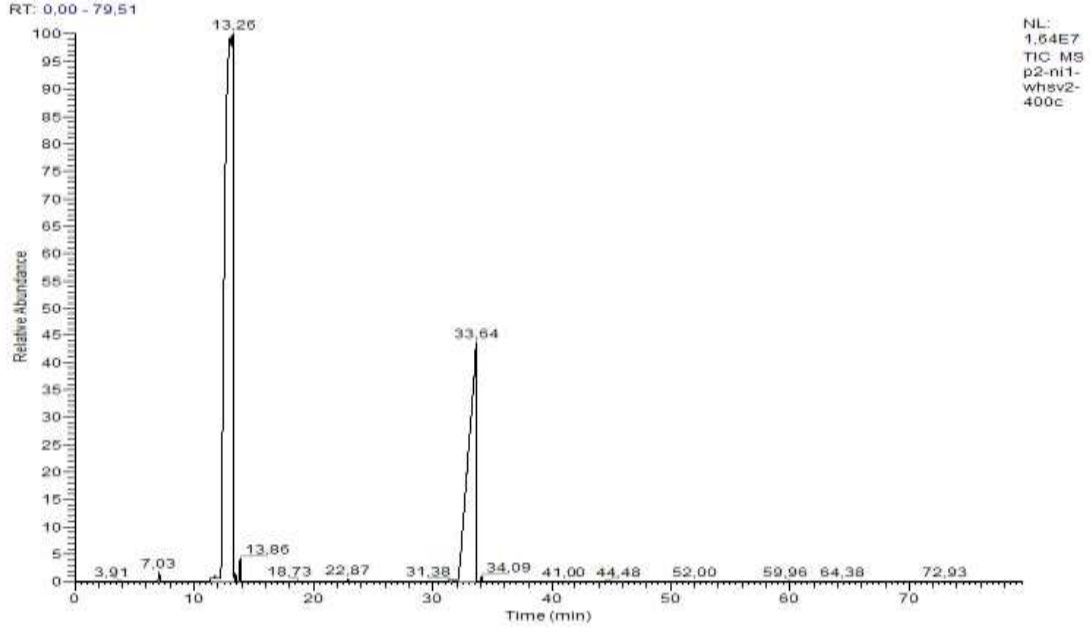
400°C'de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



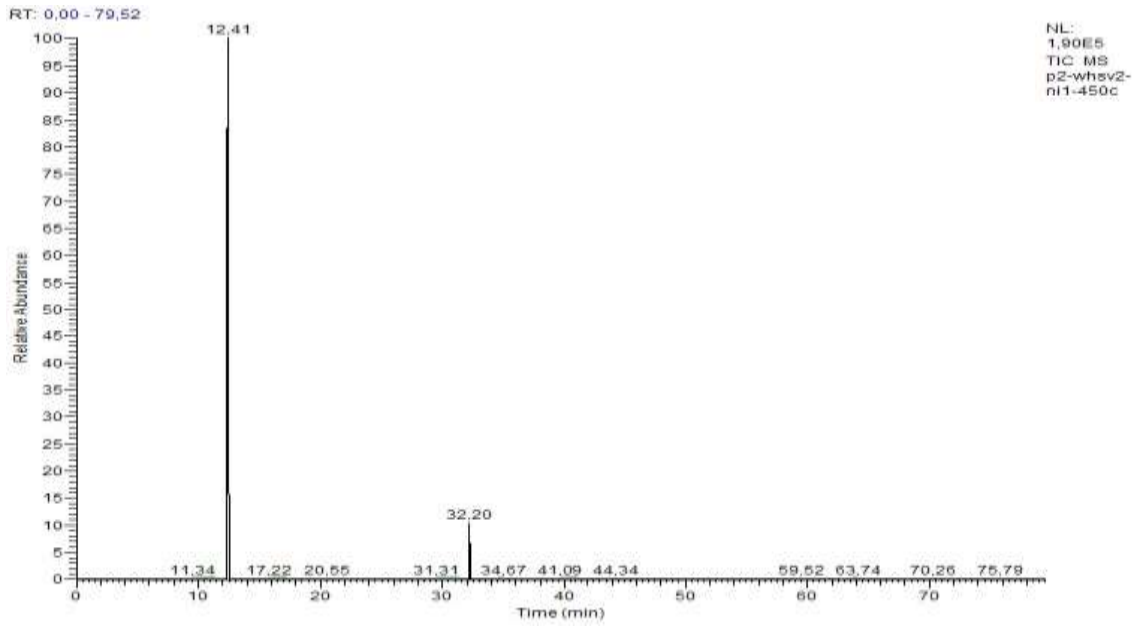
450°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



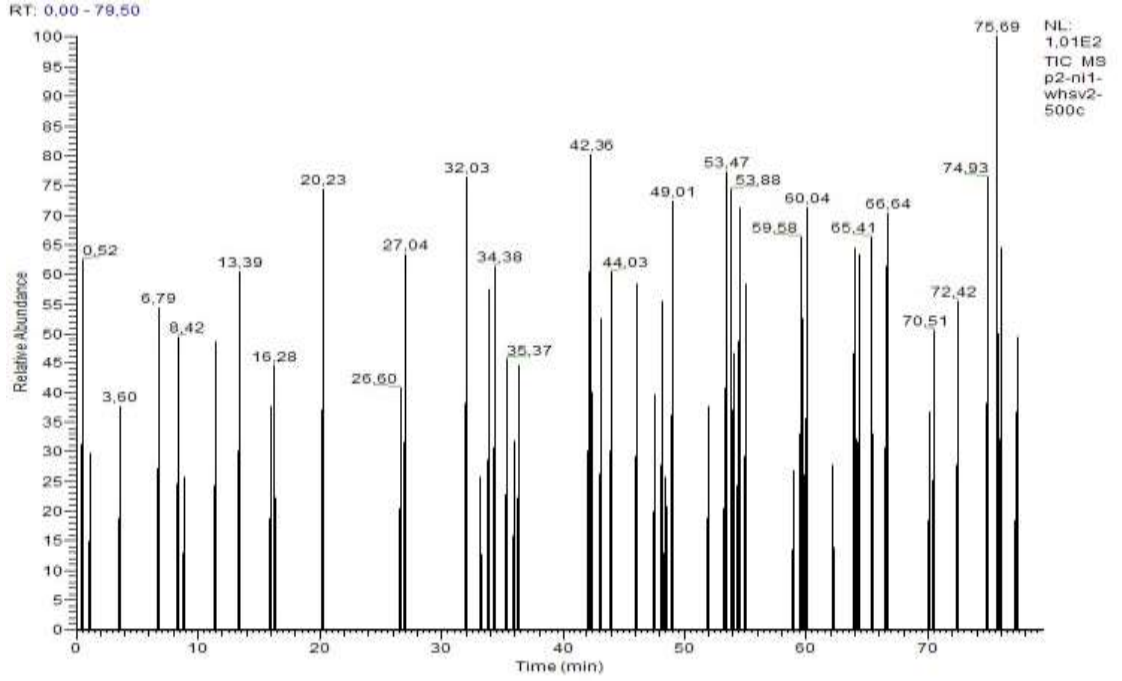
500°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



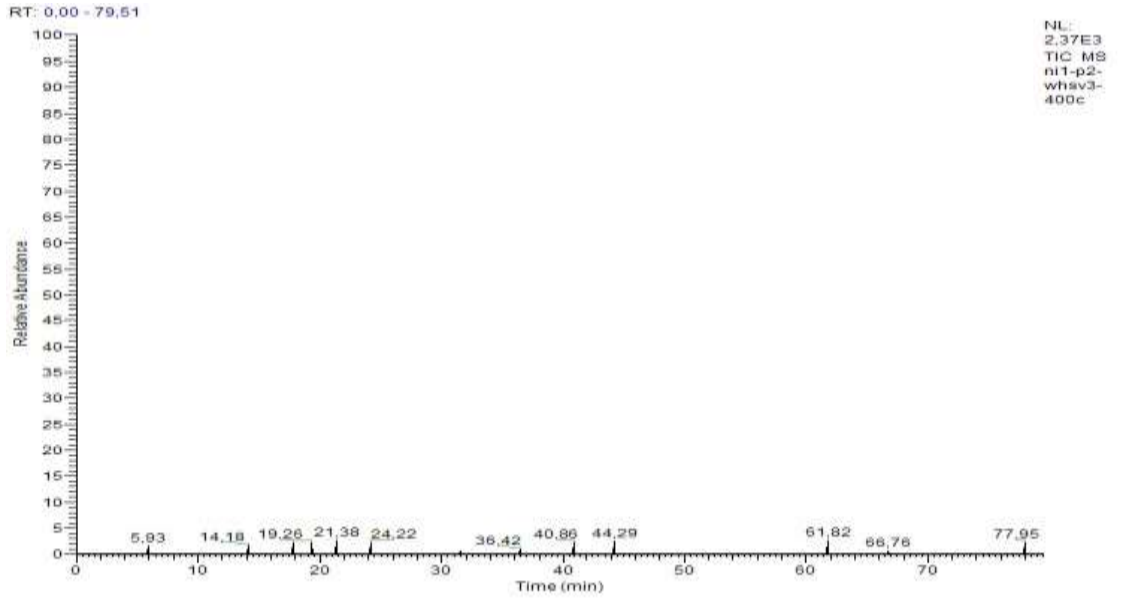
400°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



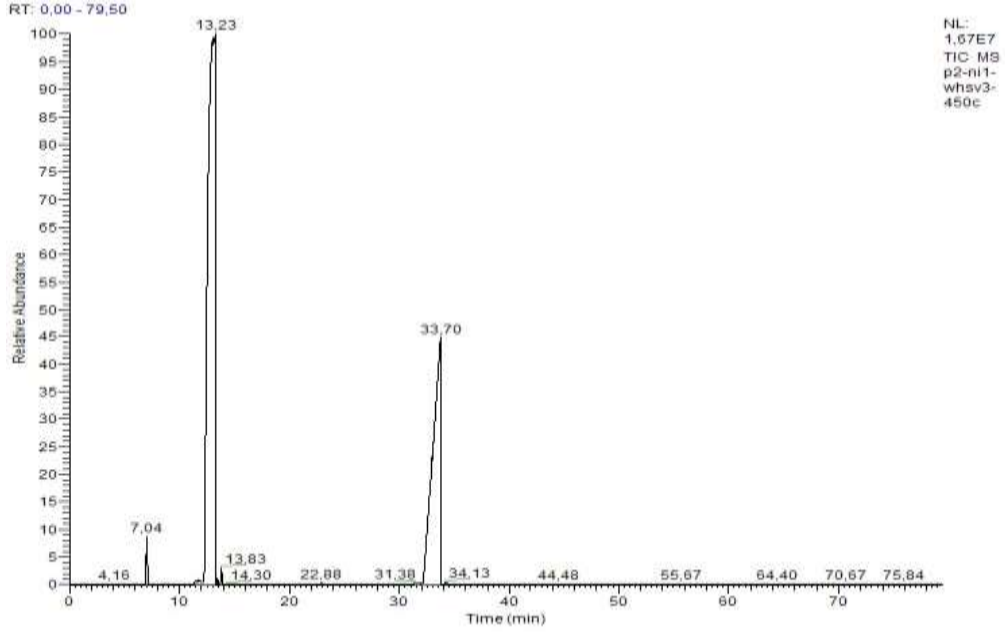
450°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



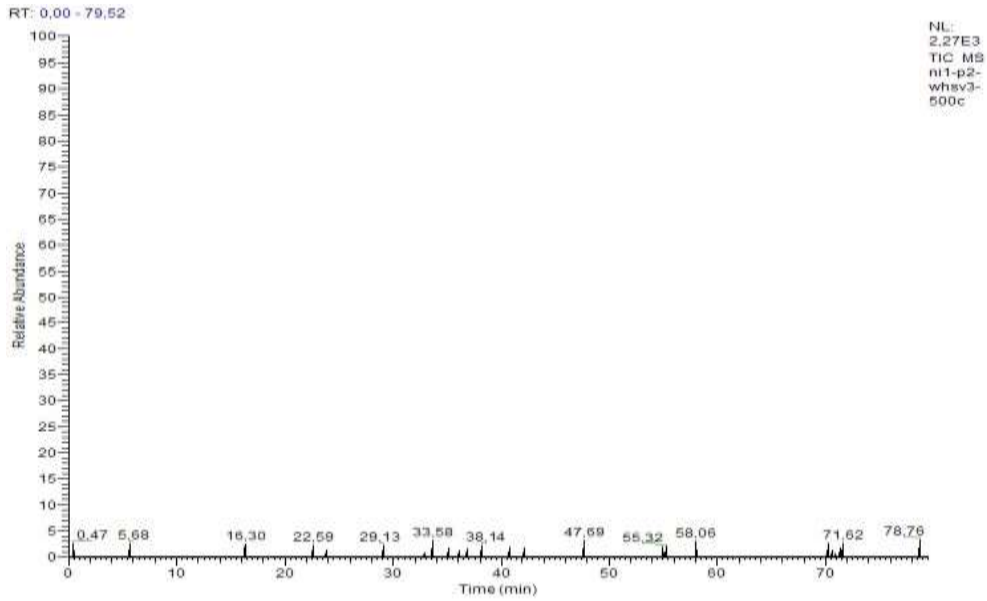
500°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



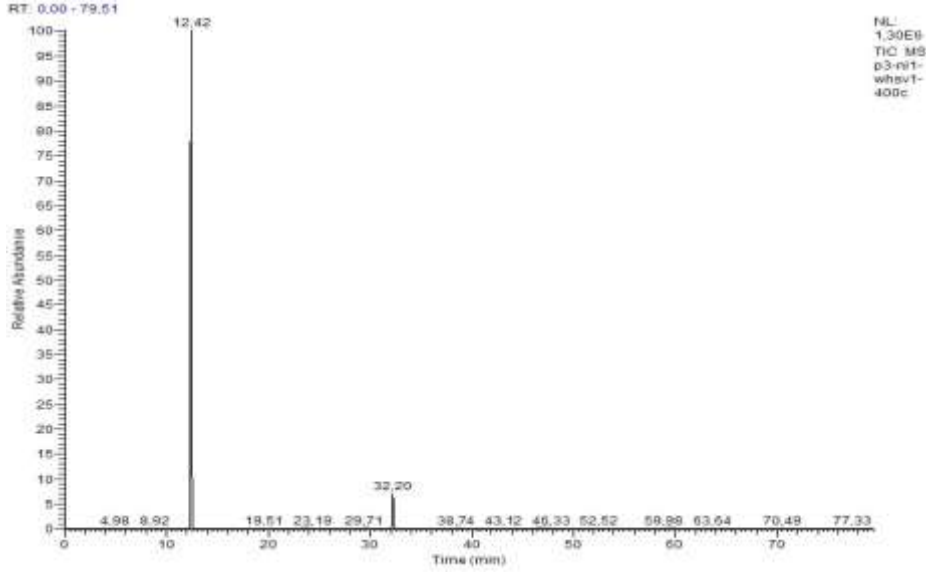
400°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



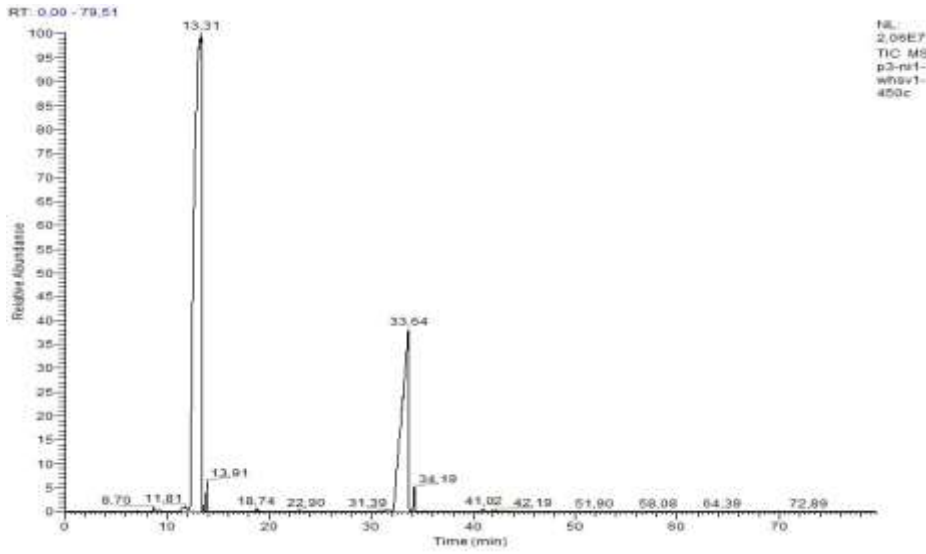
450°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



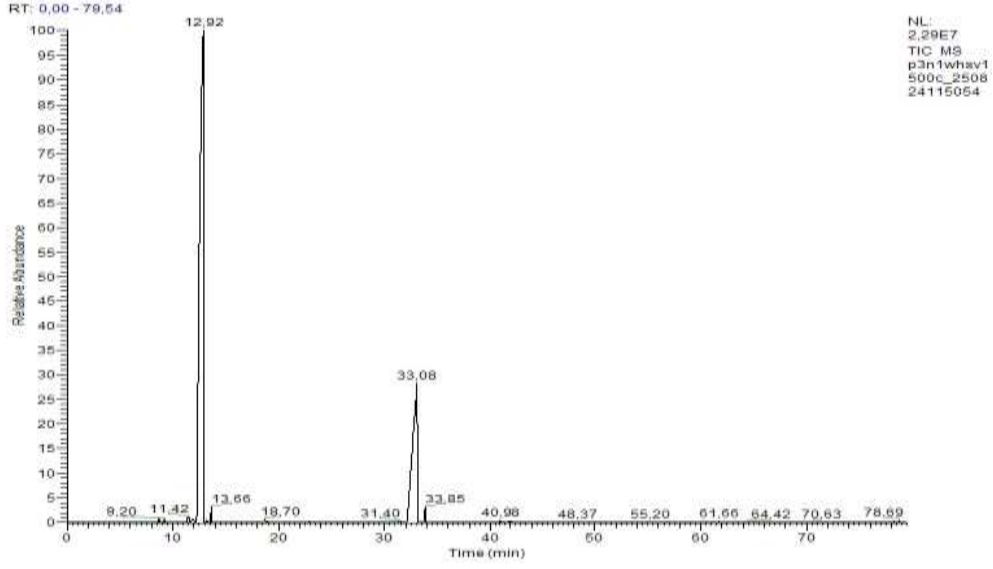
500°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



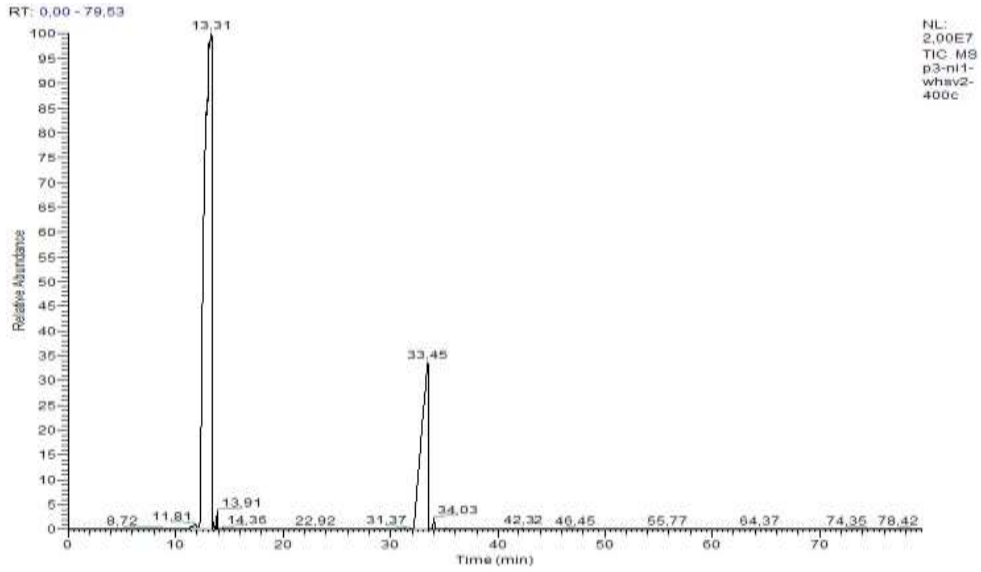
400°C'de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



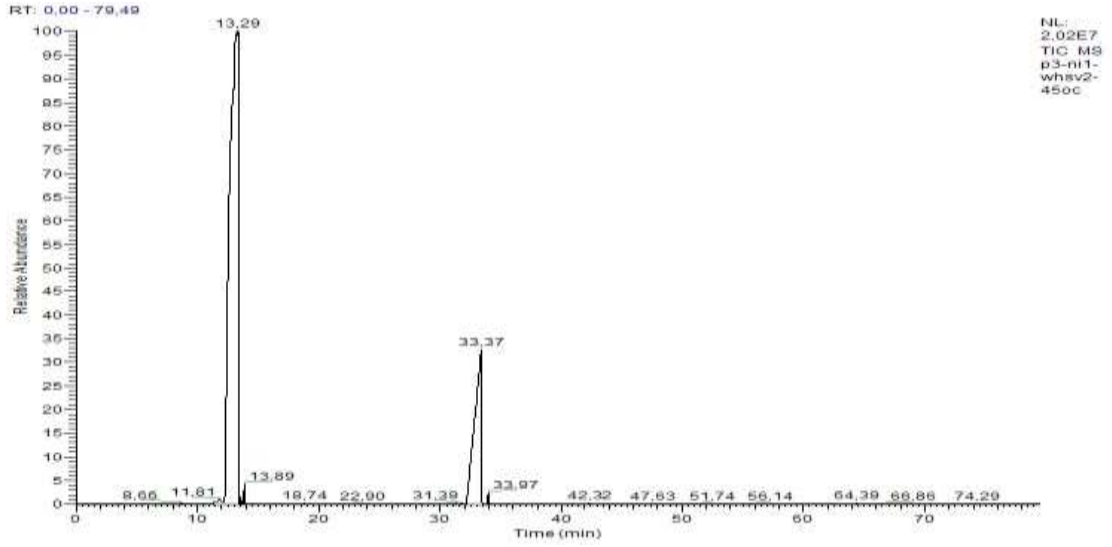
450°C'de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



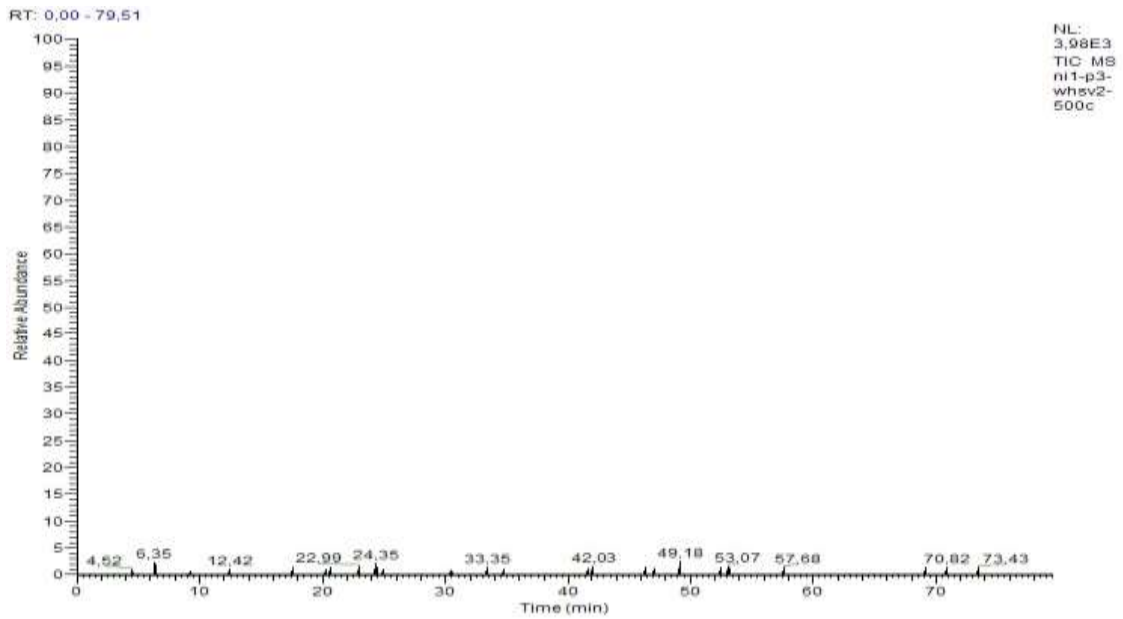
500°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



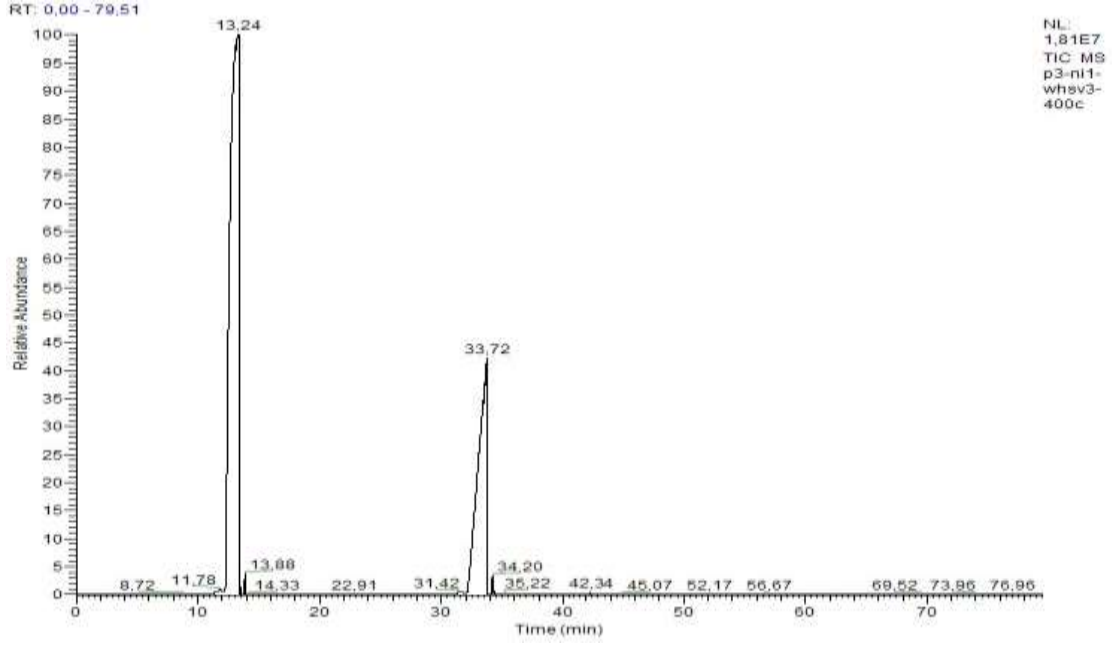
400°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



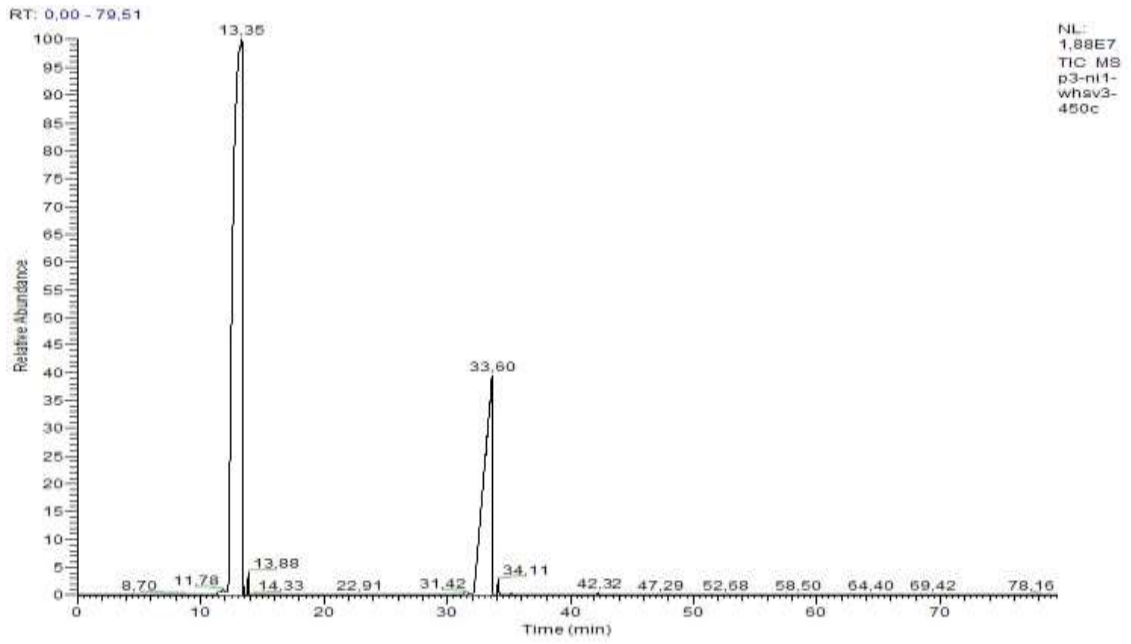
450°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



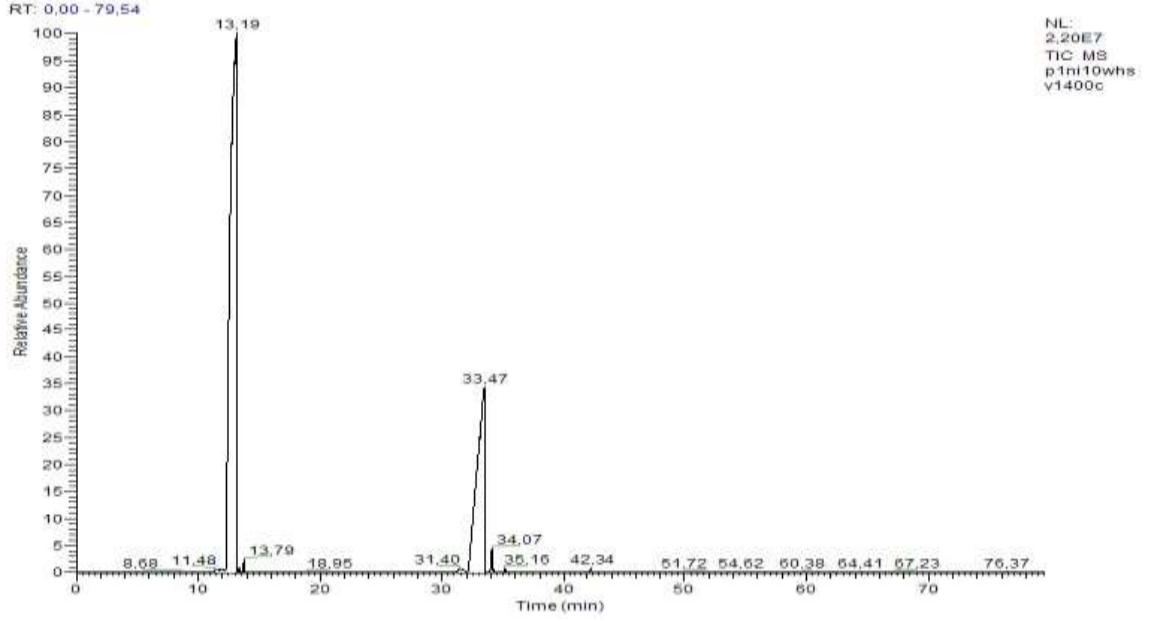
500°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



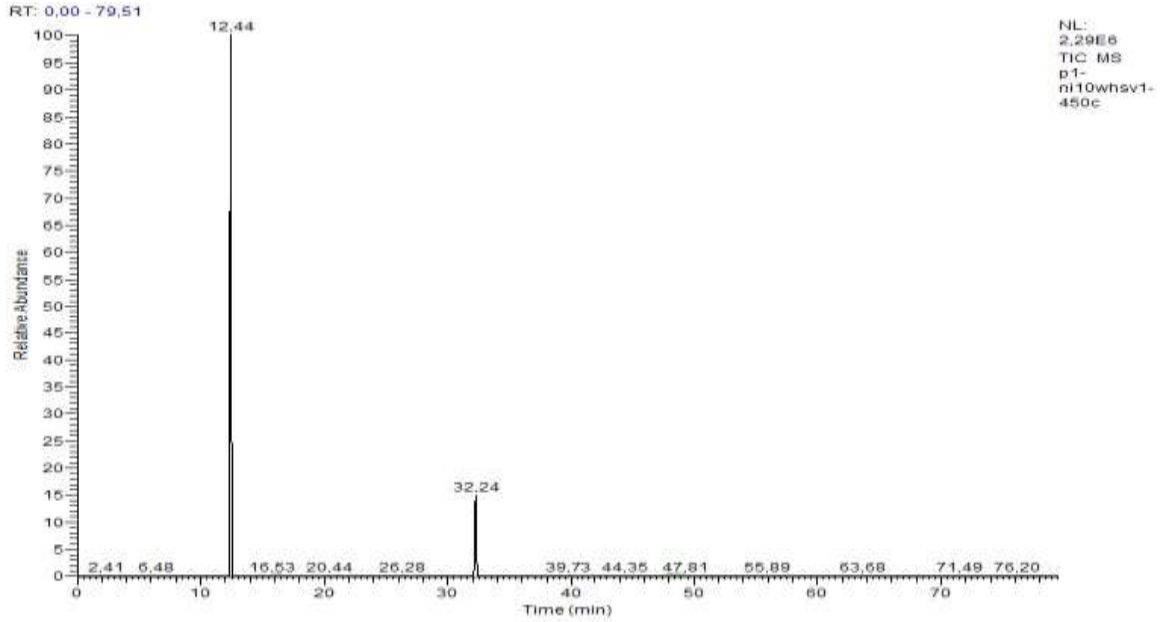
400°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



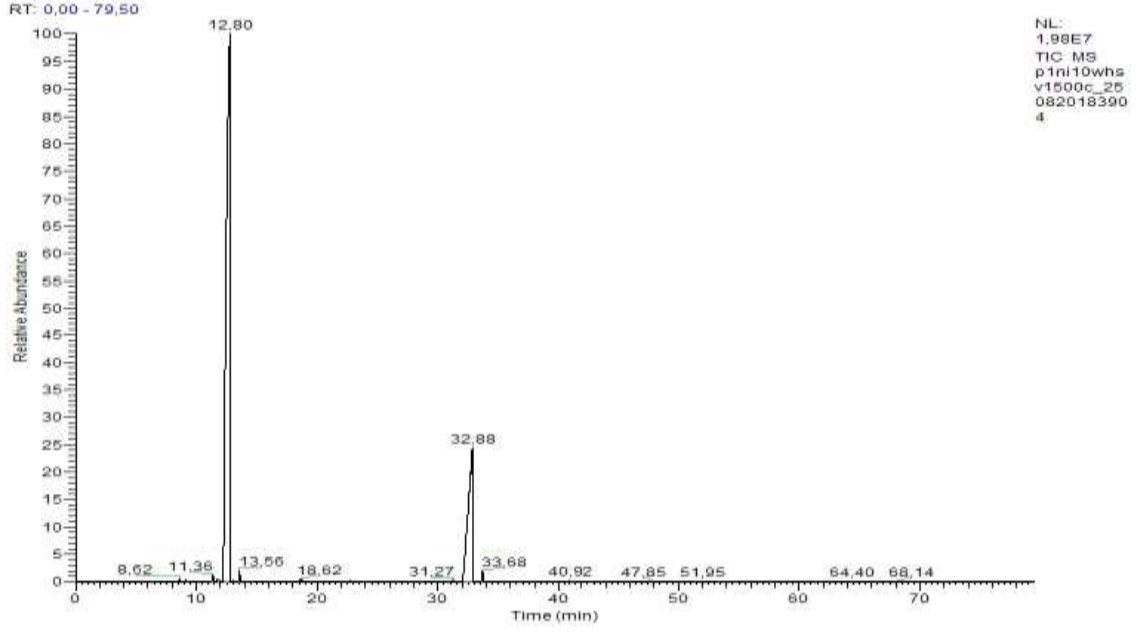
450°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %1 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



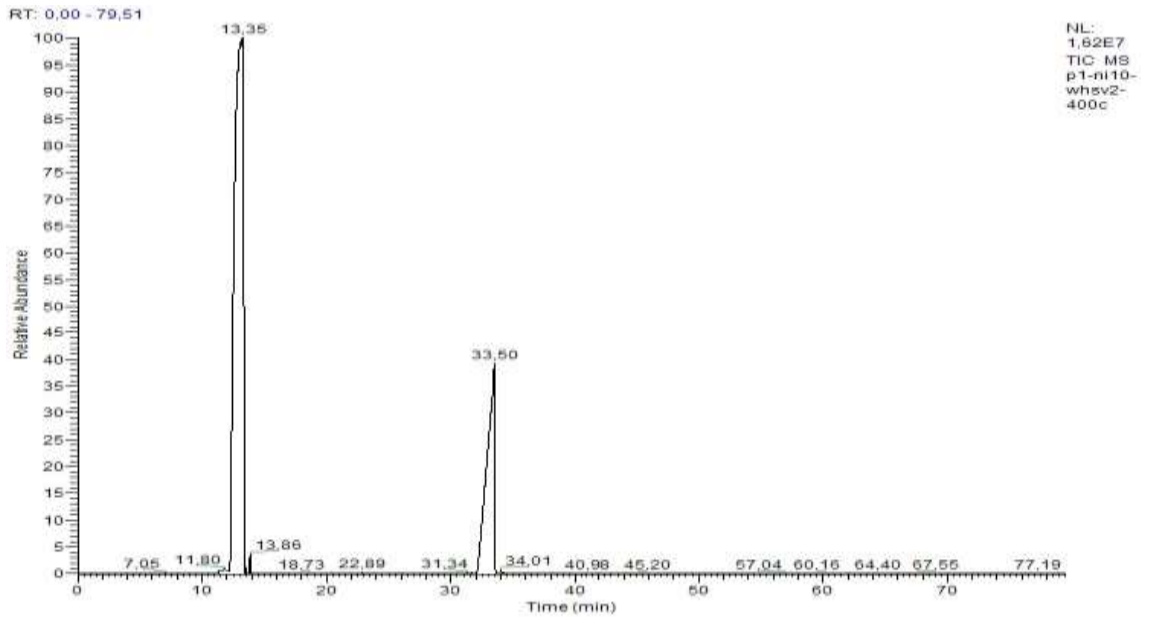
400°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



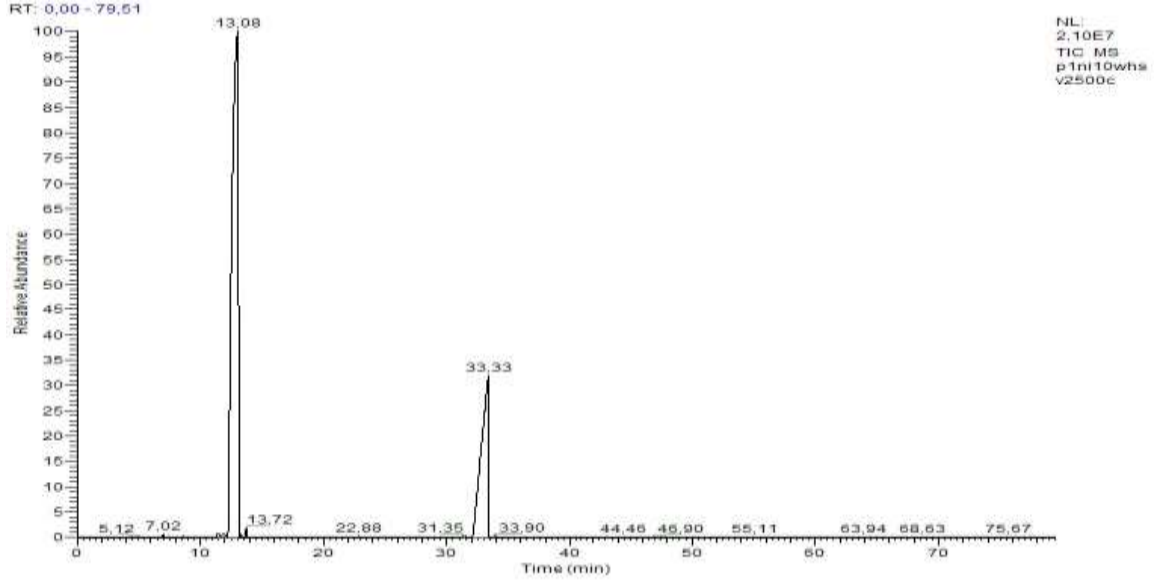
450°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



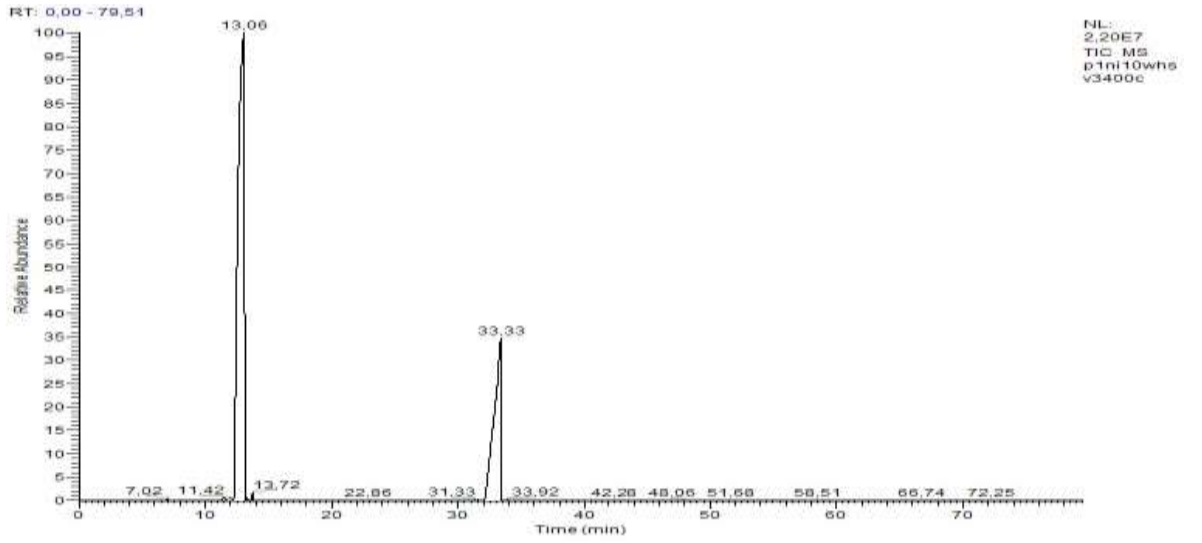
500°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



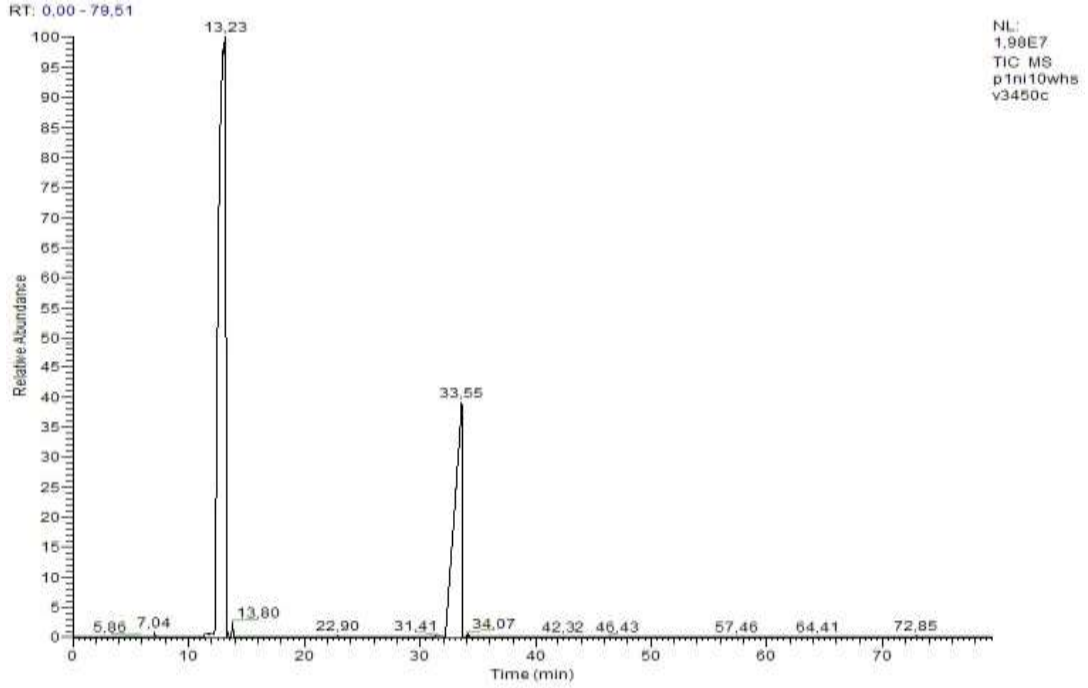
400°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



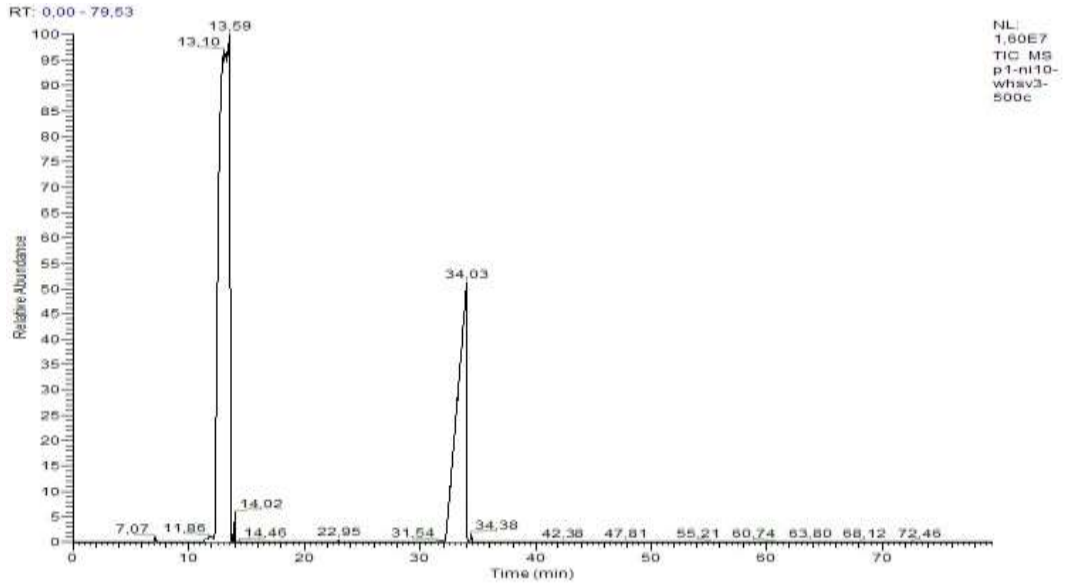
500°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



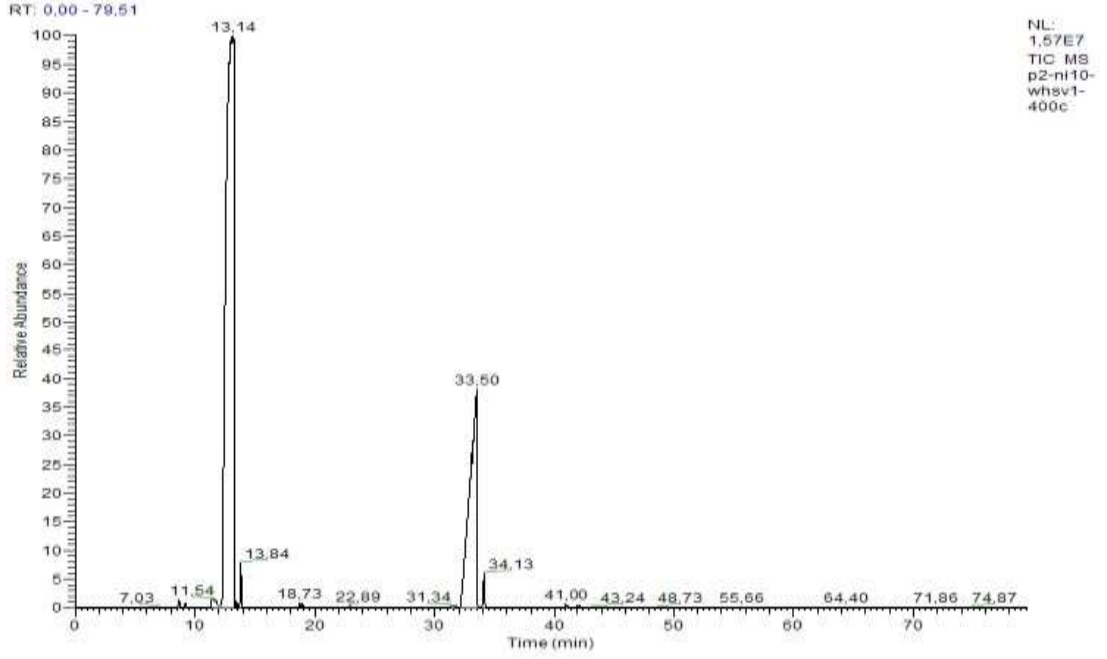
400°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



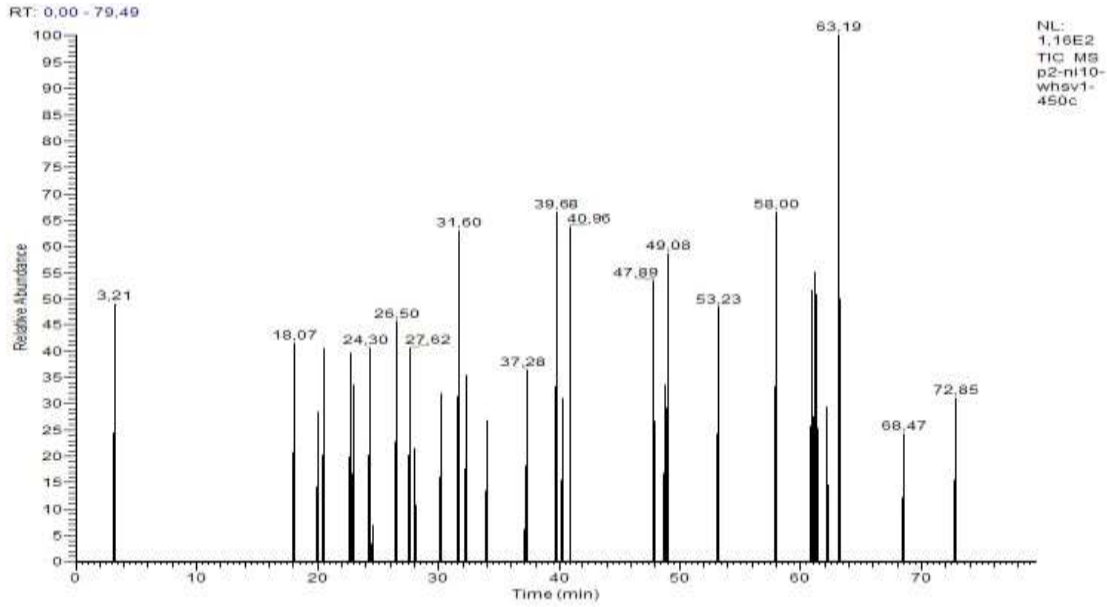
450°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



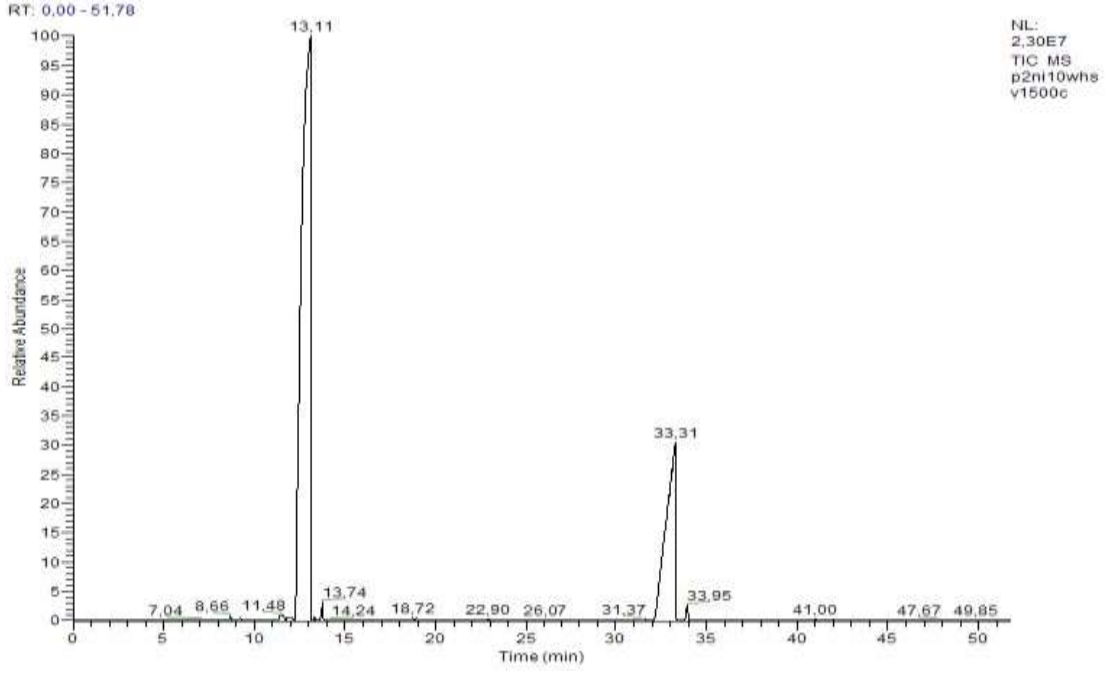
500°C’de, Program1 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



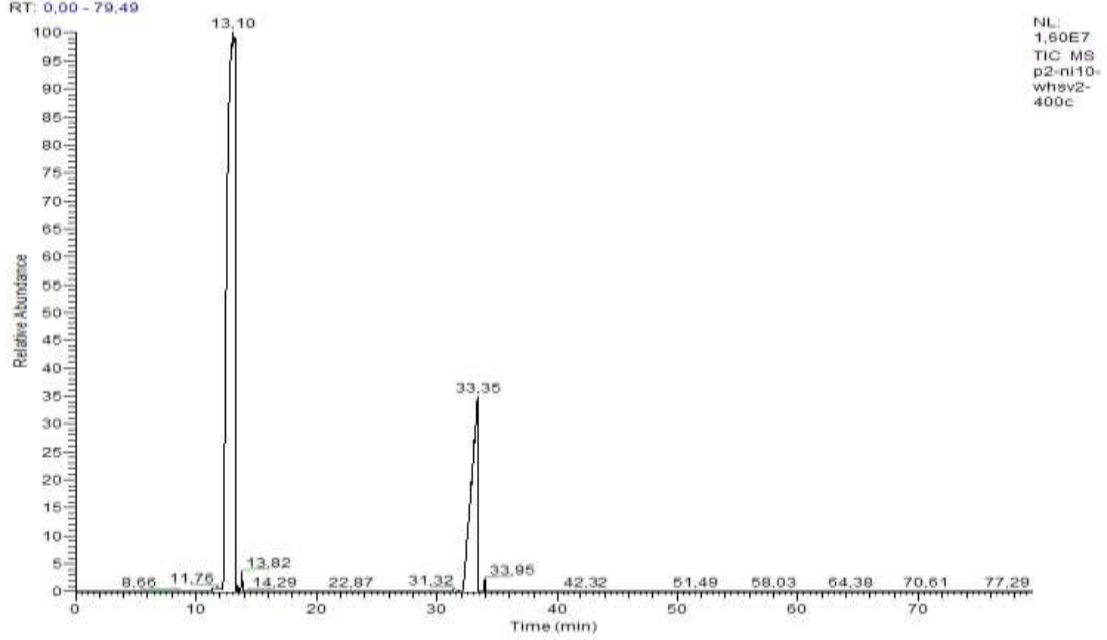
400°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



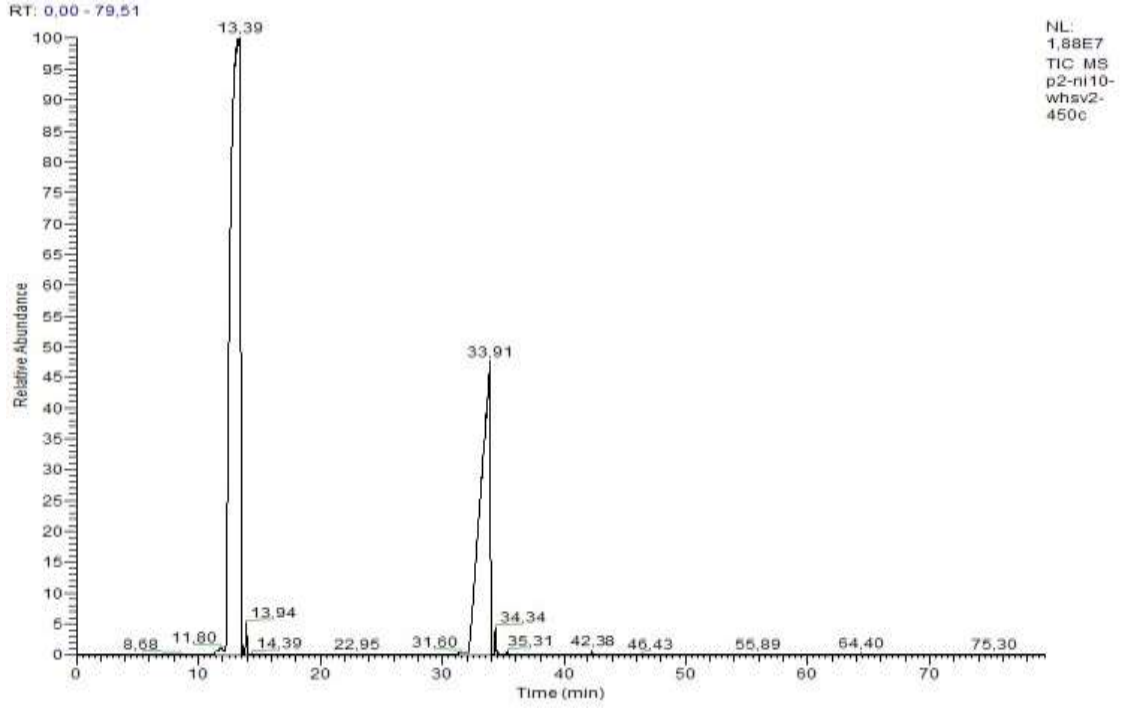
450°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



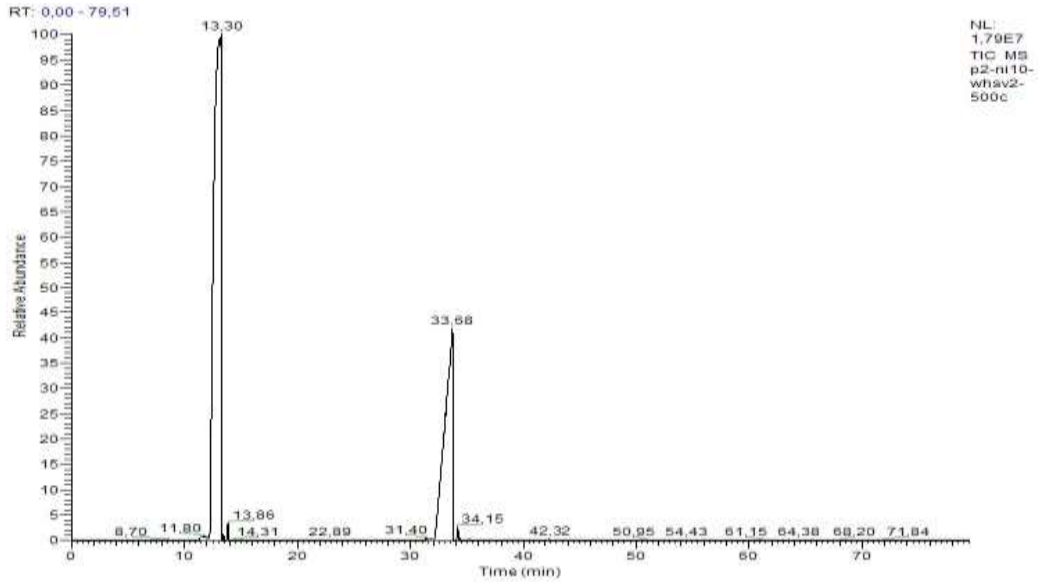
500°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



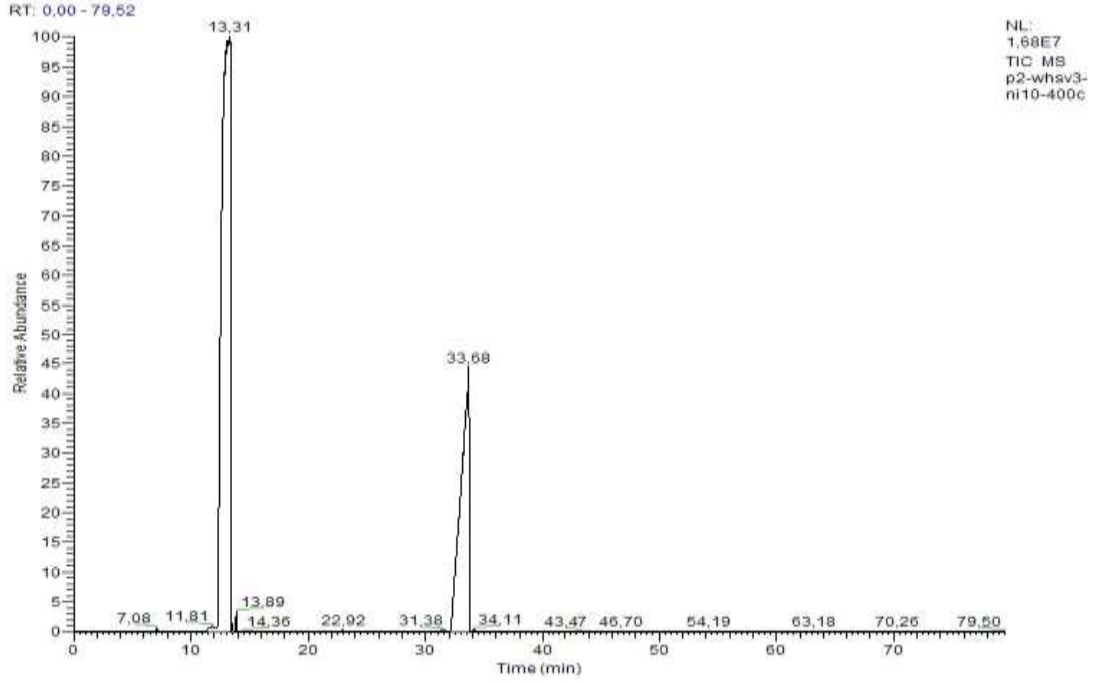
400°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



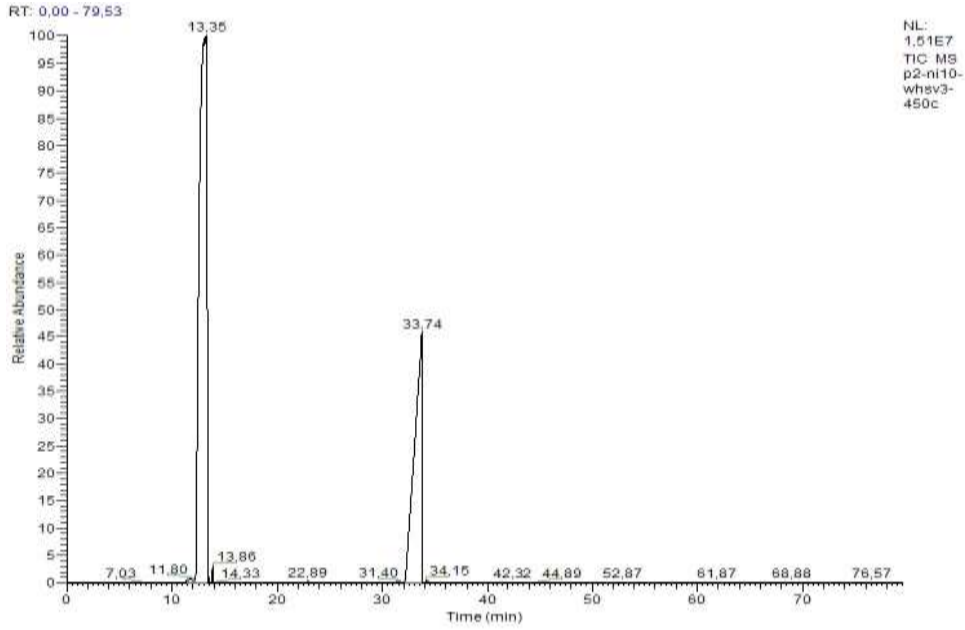
450°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



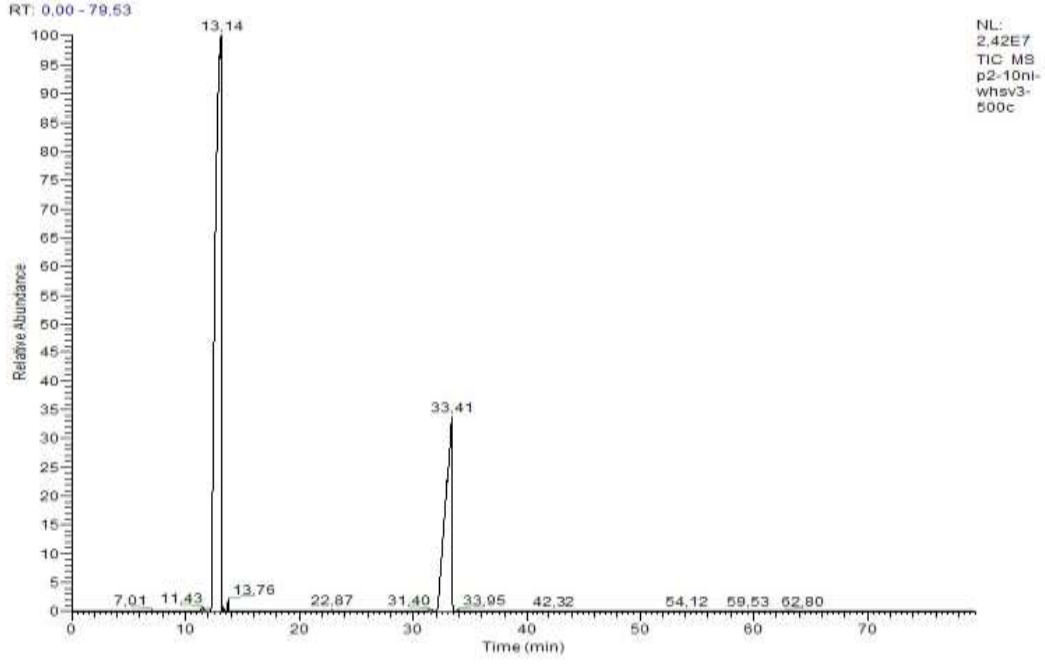
500°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



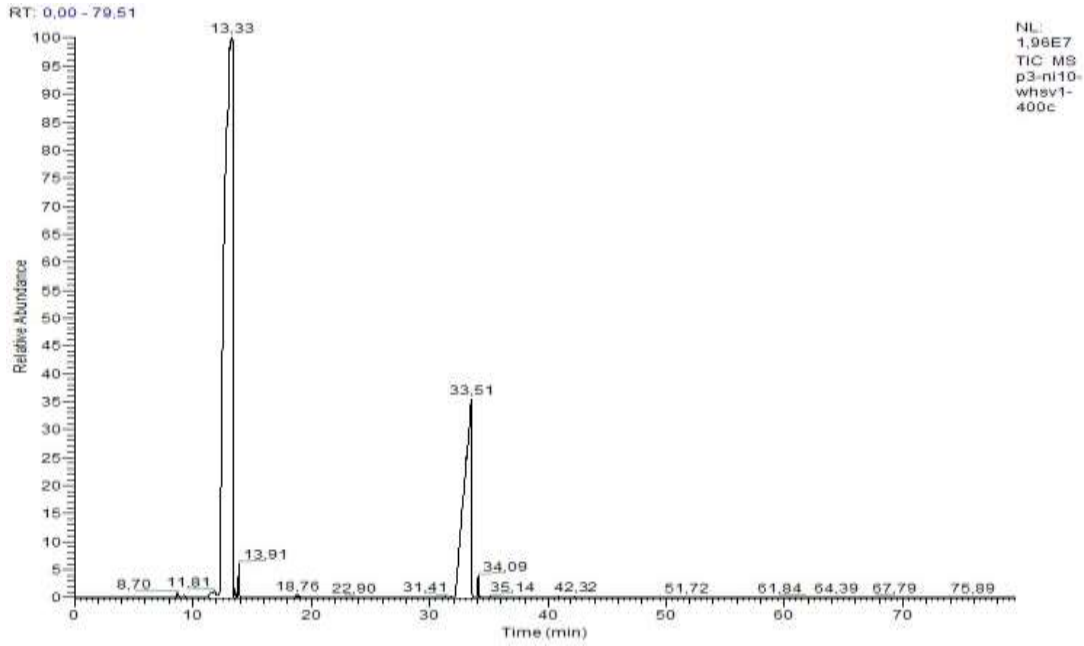
400°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



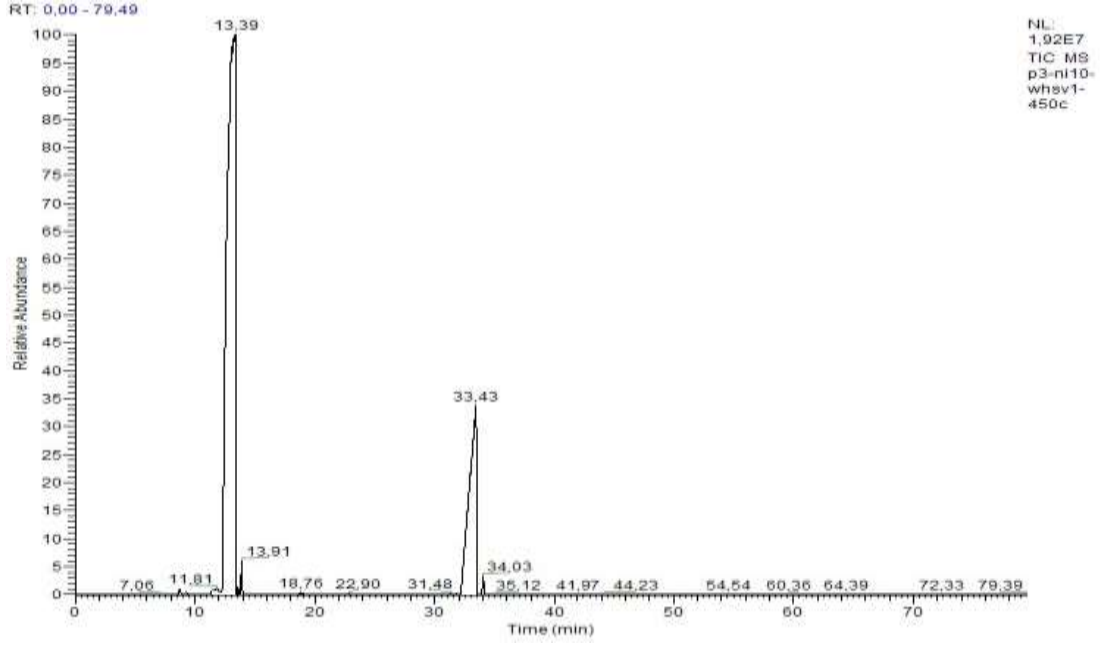
450°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



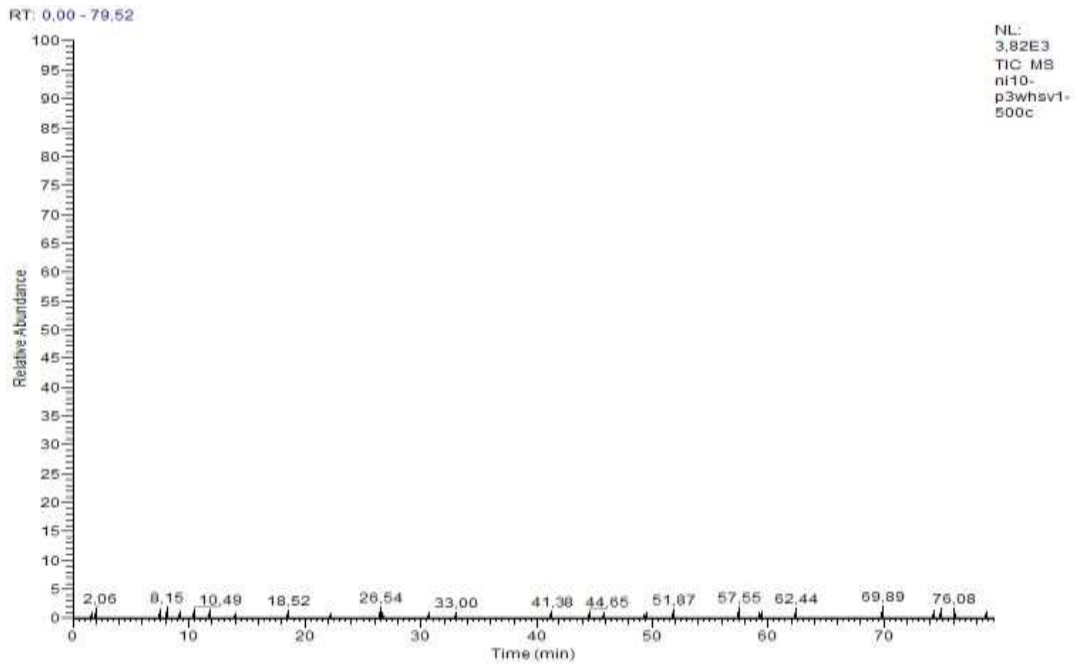
500°C’de, Program2 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



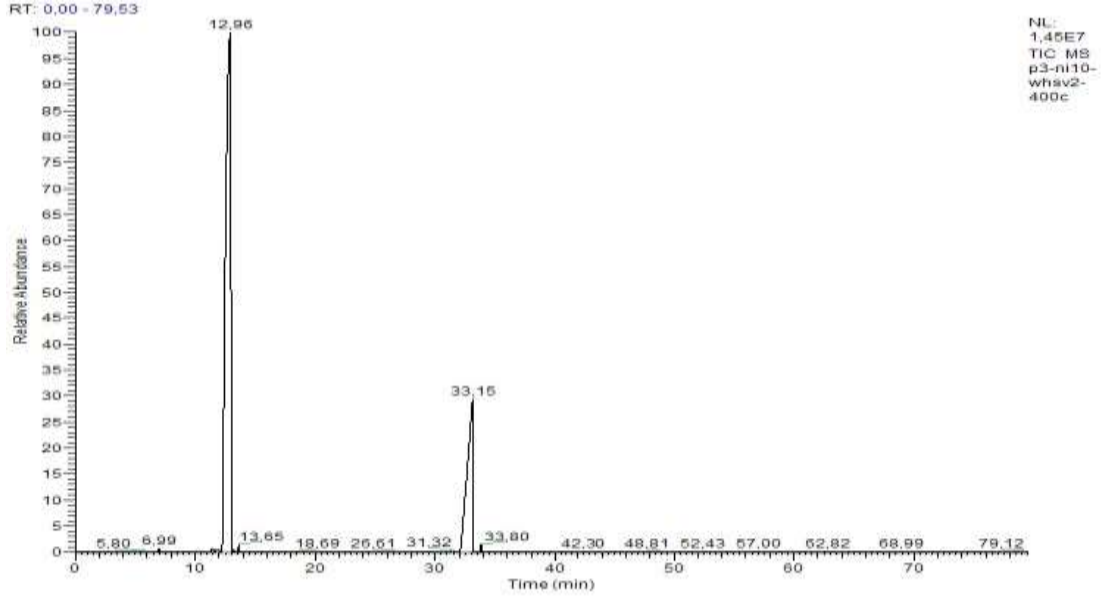
400°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



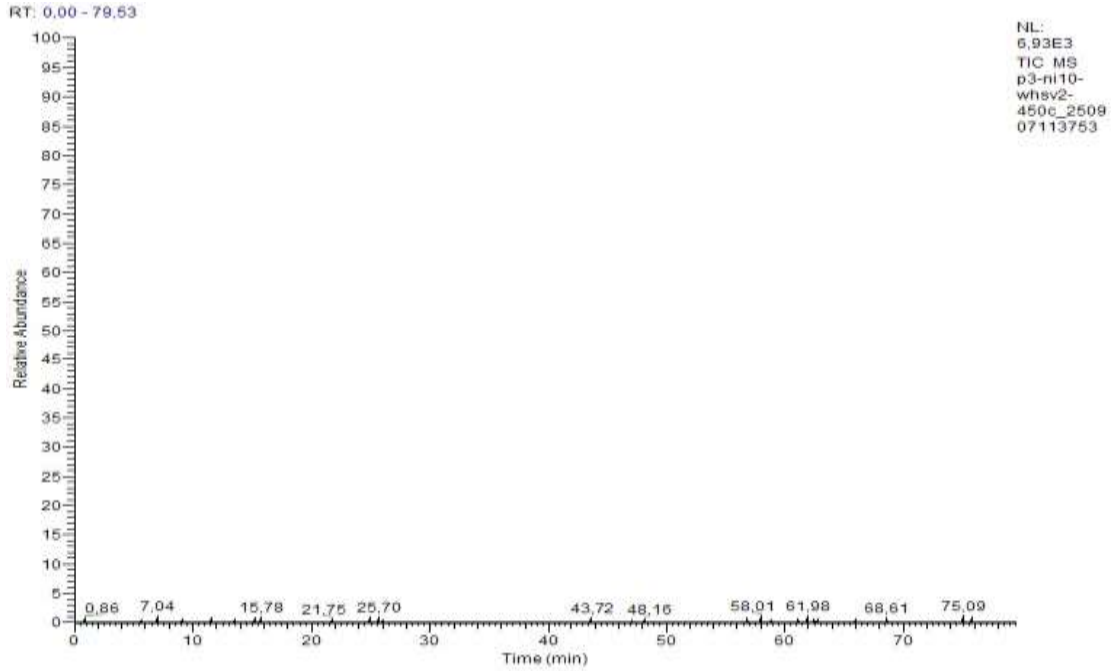
400°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



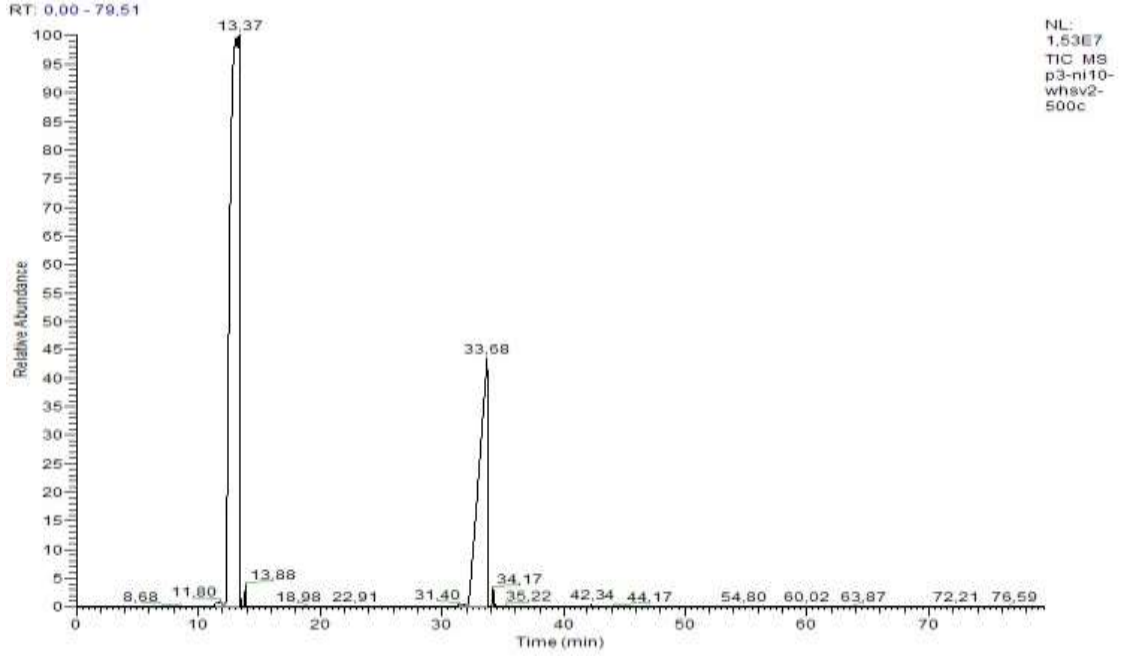
500°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-1 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



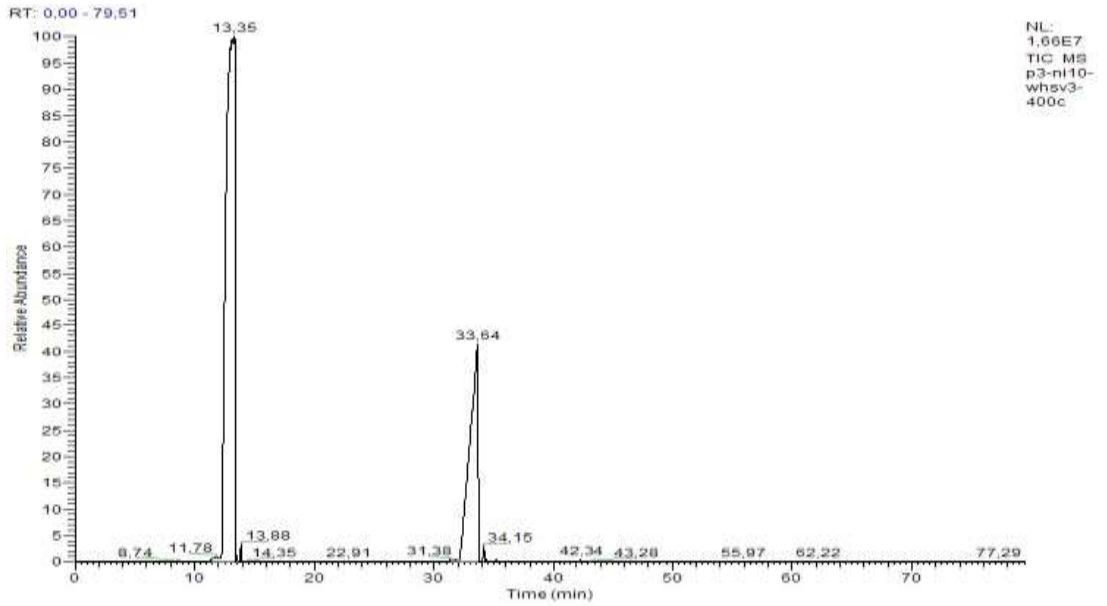
400°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



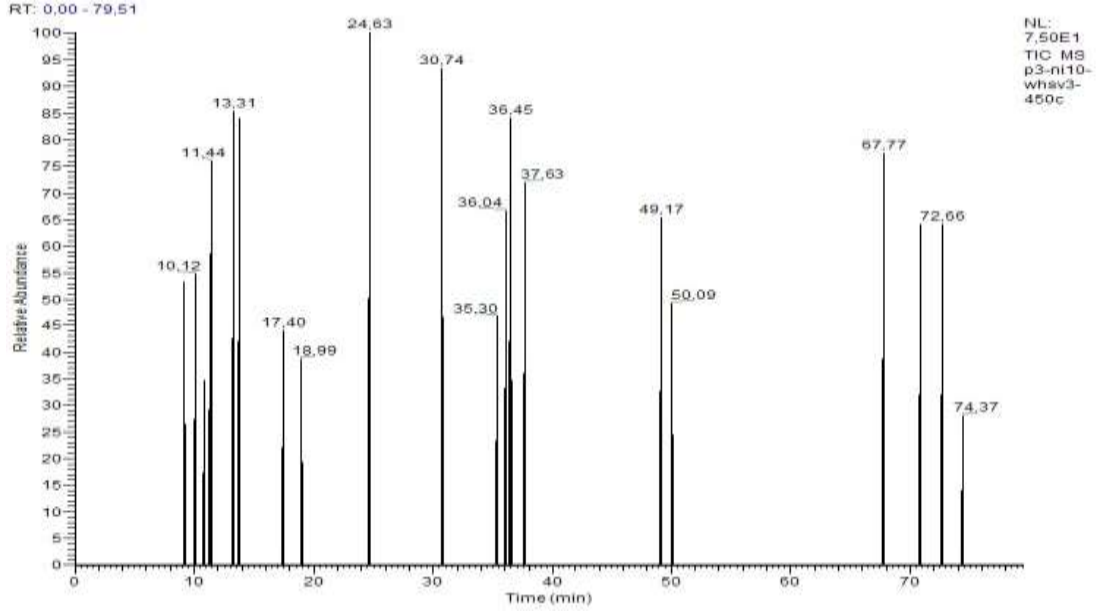
450°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



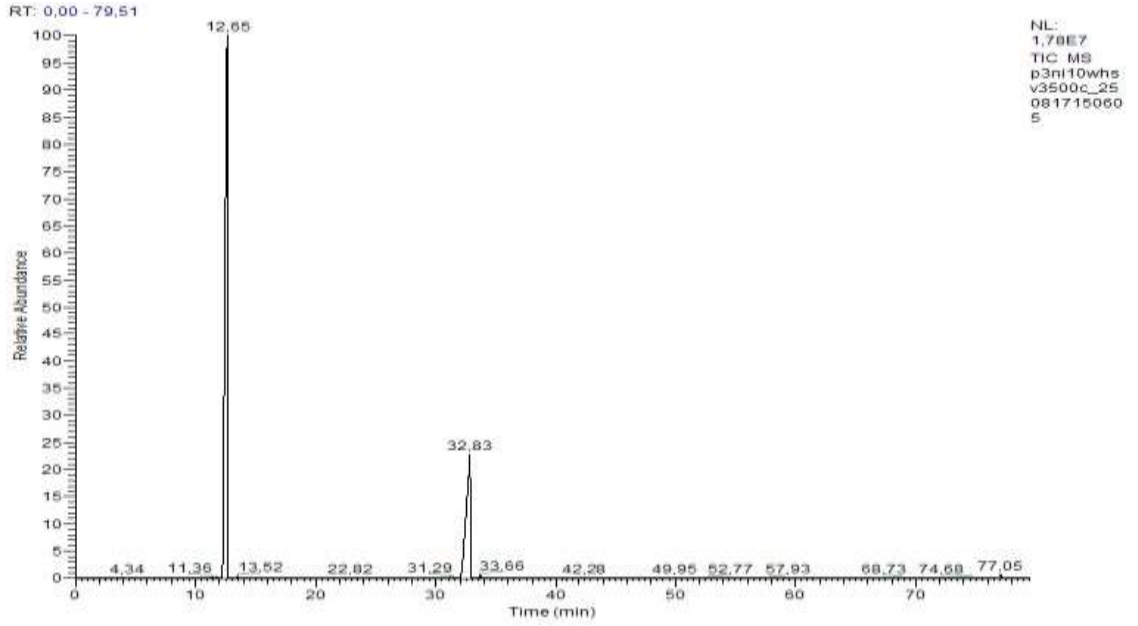
500°C'de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-2 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



400°C'de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



450°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları



500°C’de, Program3 kalsinasyonuna Sahip %10 Nikel yüklü Mordenit-Klinoptilolit (5:1) katalizörü üzerinde WHSV-3 koşulunda yürütülen transalkilasyonun GC-MS bulguları