

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**1,2,4-TRİMETİL BENZEN İLE N-PENTANIN ME-ZSM-5/MORDENİT
BİZEOLİT KATALİZÖRÜ ÜZERİNDE DEALKİLSİKLİZASYONUNUN
KSİLEN ÜRETİMİNE ETKİSİ**

Aynur Oya ZENGİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2023**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

1,2,4-TRİMETİL BENZEN İLE N-PENTANIN ME-ZSM-5/MORDENİT BİZEOLİT KATALİZÖRÜ ÜZERİNDE DEALKİLSİKLİZASYONUNUN KSILEN ÜRETİMİNE ETKİSİ

Aynur Oya ZENGİN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Aromatik bileşiklerin petrokimya endüstrisinde çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Aromatiklerin üretimi için mevcut süreçler bulunmaktadır ve bu süreçler pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, petrokimya sanayinde gerçekleşen reforming prosesinden çıkan, ağır reformatları değerlendirmeye yönelmiştir. Bu ağır reformatlara arz talebi olmadığı değerlendirip benzine katılması için çalışmalar mevcuttur. Gerçekleşen üretim proseslerinde farklı tepkimeler ve bu tepkimeler için kullanılan farklı katalizörler mevcuttur. Bunlardan biri de hafif alkanlarla reaksiyonundan, bu ağır reformatları zeolit katalizörler üzerinde değerli aromatik bileşiklere dönüştürmektir. Ağır reformat bileşiminin %39'unu 1,2,4-Trimetilbenzen (TMB) oluşturmaktadır. Bu ürünün değerlendirmesi ayrı bir önem arz etmektedir. Petrokimya sanayi için gerekli olan aromatik bileşiklerin büyük bir kısmı Reforming Proseslerinde üretilmektedir. Bu proses, aromatik açıdan zengin reformata dönüştüren katalitik bir işlemdir. Aromatiklerin katalitik reaksiyonları için katalizör olarak zeolitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolitler, yüzey alanları, güçlü asit merkezleri ve mikro gözenekleri ile petrokimya sanayide katalizör olarak tercih edilmektedir.

Bu tez kapsamında, Mordenit, ZSM-5, ZSM-5/Mordenit bizeolitleri ve metal yüklü bizeolit katalizörler üzerinde 1,2,4-TMB ile Pentanın molce 1:1 oranda dealkilsiklizasyonu sabit yatak sürekli bir sistemde deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. İlk kez gerçekleştirilen bu reaksiyon için zeolit katalizörler saf hallerde ve ZSM-5/Mordenit kütlece 1:1, 1:2 ve 2:1 oranlarında hazırlanmıştır. Yapılan deneylerden bizeolit haline gelmiş zeolit katalizörler içinde verimi en yüksek olana Nikel (Ni) ve Çinko (Zn) metalleri ıslak emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu için BET, SEM, EDS ve FTIR analizleri yapılmıştır. Reaksiyon parametreleri sıcaklık ve boşluk hızı (WHSV) olarak belirlenmiştir. Sırasıyla 400°C, 450°C ve 500°C ve 1,2,3 boşluk hızlarında deneyler yapılmış ve elde edilen sıvı ürünler GC-MS analiz cihazı ile analiz edilmiştir.

Deney sonuçlarında en yüksek ağır reformat (1,2,4-TMB) ve pentan dönüşümleri Ni yüklü ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde 500°C ve WHSV1'de sırasıyla %97,78 ve %99,7 olarak gerçekleşmiştir. Ksilen veriminin en yüksek değeri %11 ile Mordenit zeolit katalizörünün saf halidir ve reaksiyon koşulları 400°C ve WHSV2'dir. Modifiye haline getirilmiş ZSM-5/Mordenit bizeolit halleri içinde de en yüksek olduğu m/p-Ksilen verimi Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde %10,4'dur ve reaksiyon koşulları 500°C ve WHSV1'dir. m/p-Ksilen seçiciliği, 450°C ve WHSV2'de %10,87 ile 1:1 oranında hazırlanmış ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizöründe en yüksek değere ulaşmıştır. Metal yüklenmiş katalizörlerde maximum ulaşılan ksilen seçicilik değeri, Ni-ZSM-5/Mordenit bizeoliti ile %6,6 olmuştur. Hazırlanan katalizörler üzerinde biriken kok miktarı en yüksek Mordenit katalizörü 500°C'de %0,6'dir. En az kok birikimi gerçekleşmiş zeolit katalizörü, ZSM-5/Mordenit bizeolitlerinden 2:1 oranlı olanın 400°C WHSV3'te gerçekleşmiştir. Sıcaklık artmasıyla kok birikimi de artmaktadır. ZSM-5'in kok direnci Mordenit'e göre daha yüksektir.

Şubat 2023, 119 sayfa

Anahtar Kelimeler: 1,2,4-Trimetilbenzen, Zeolit Katalizör, p-Ksilen, ZSM-5, Mordenit

ABSTRACT

Master's Thesis

THE EFFECT OF DEALKHYLCYCLIZATION ON XYLENE PRODUCTION ON ME-ZSM-5/MORDENITE BIZEOLITE CATALYST OF 1,2,4-TRIMETHYLBENZENE AND N-PENTANE

Aynur Oya ZENGİN

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Aromatic compounds have various uses in the petrochemical industry. There are existing processes for the production of aromatics, and these processes have been studied by many researchers. Recent studies have focused on evaluating the severe reforms that have emerged from the reform process in the petrochemical industry. There are studies to assess that there is no demand for supply to these heavy reforms and to add gasoline. There are different reactions and different catalysts used for these reactions in the production processes that take place. One of them is to convert these heavy reformates into valuable aromatic compounds on zeolite catalysts by reaction with light alkanes. 1,2,4-Trimethylbenzene (TMB) constitutes 39% of the heavy reformate composition. The evaluation of this product is of particular importance. A large part of the aromatic compounds necessary for the petrochemical industry are produced in Reforming Processes. This process is a catalytic process that converts it into aromatic-rich reformate. Zeolites are widely used as catalysts for catalytic reactions of aromatics. Zeolites are preferred as catalysts in the petrochemical industry with their surface areas, strong acid centers and micropores.

Within the scope of this thesis, the dealkylcyclization of Pentane with 1,2,4-TMB in a molce 1:1 ratio on mordenite, ZSM-5, ZSM-5/Mordenite bizeolites and metal-loaded bizeolite catalysts was carried out experimentally in a fixed bed continuous system. Zeolite catalysts have been prepared in pure states and in ZSM-5/Mordenite mass ratios of 1:1, 1:2 and 2:1 for this reaction, which has been performed for the first time. From the experiments performed, Nickel (Ni) and Zinc (Zn) metals were loaded with wet impregnation method to the one with the highest efficiency among zeolite catalysts that have become useolite. For the characterization of the prepared catalysts, BET, SEM, EDS and FTIR analyses were performed. The reaction parameters were determined as temperature and cavity velocity (WHSV). Experiments were carried out at 400°C, 450°C and 500°C and 1,2,3 cavity velocities respectively and the liquid products obtained were analyzed with GC-MS analyzer.

In the experimental results, the highest heavy reformate (1,2,4-TMB) and pentane conversions were observed at 500°C on Ni loaded ZSM-5/Mordenite bizolite catalyst and 97.8% and 99.7%, respectively, at WHSV1. The highest value of xylene yield is 11% in pure form of Mordenite zeolite catalyst and reaction conditions are 400°C and WHSV2. The m/p-Xylene yield, which is the highest among the modified ZSM-5/Mordenite bizolite forms, is 10.4% on Ni-ZSM-5/Mordenite bizolite catalyst, and the reaction conditions are 500°C and WHSV1. The selectivity of m/p-Xylene reached the highest value in ZSM-5/Mordenite bizolite catalyst prepared at 450°C and WHVS2 with 10.87% to 1:1 ratio. The maximum xylene selectivity value reached in metal-loaded catalysts was 6.6% with Ni-ZSM-5/Mordenite bizolite. Mordenite catalyst with the highest amount of coke deposited on the prepared catalysts is 0.6% at 500°C. The zeolite catalyst with the least coke accumulation was at 400°C WHSV3, the 2:1 ratio of the ZSM-5/Mordenite bizolites. With the increase in temperature, coke accumulation also increases. The coke resistance of ZSM-5 is higher than Mordenite.

February 2023, 119 pages

Keywords: 1,2,4-Trimethylbenzene, Zeolite Catalyst, p-Xylene, ZSM-5, Mordenite

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum tez çalışmasının konusunun belirlenmesinden sonlanmasına kadar her anımda yanımda olan, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek değerlendirilmesinde, deneysel ve teorik olarak sürecin yönlendirilmesinde, eksik olduğum noktalarda tecrübelerinden yararlanırken, hoşgörülü ve sabırlı bu eksiklerimi tamamlayıp yol gösteren, yalnızca okul ve tez çalışmalarında değil yeri geldiğinde okul dışı sıkıntularıma da bir aile gibi destek çıkan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) en içten duygularla teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK'e (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Arş. Gör. Dr. Yavuz GÖKÇE'ye teşekkürlerimi sunarım.

SOCAR Türkiye Ar-Ge ve İnovasyonda Süreç Geliştirme Kıdemli Uzmanı Dr. Kimya Mühendisi Aysel ZAHİDOVA'ya BET ve XRF analizlerimdeki yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansın uzun ve zorlu süreci boyunca beni destekleyen ve her daim arkamda duran ailem; babam Vedat ZENGİN, annem Aysun ZENGİN ve abim Onur ZENGİN'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Teknoloji Araştırma Laboratuvarı (ATEKLAB)'ında birlikte çalıştığım yüksek lisans arkadaşlarım Zarif RZAYEVA, Abdul Aziz ABDULLAH ve Ayşe OYMAK'a her zaman bana destek çıktıkları ve hiçbir zaman yardımlarını esirgemediklerini için teşekkür ederim.

Aynur Oya ZENGİN
Ankara, Şubat 2023

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Aromatik Bileşikler	4
2.1.1 Aromatiklerin kullanım alanları	5
2.2 Aromatik Bileşiklerin Üretim Yöntemleri	6
2.2.1 Reforming Ünitesi	6
2.3 Hafif Alkanlar	7
2.3.1 Alkanların kimyasal reaksiyonları	9
2.3.2 Hafif alkanların kullanım alanları	10
2.4 Hafif Alkanlardan Aromatlara	11
2.4.1 Dehidrojenasyon reaksiyonları	13
2.4.2 Dehidrosiklasyon reaksiyonları	13
2.4.3 İzomerizasyon reaksiyonları	17
2.4.4 Hidrokraking reaksiyonları	17
2.5 Zeolitler	18
2.5.1 Zeolitlerin özellikleri.....	19
2.5.2 Zeolitlerin kullanım alanları	20
2.5.2.1 Katalizör olarak zeolitler.....	22
2.6 Zeolitlerin Modifikasyonu	23
2.7 Kaynak Araştırması	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1 Materyal	35
3.2 Deney Düzenegi	36

3.3 Zeolit Katalizörlerin Hazırlanması.....	37
3.4 Katalizörlerin Karakterizasyonu	38
3.5 Boşluk Hızı, Dönüşüm, Seçimlilik ve Verim Tanımlanması	39
3.6 Sıvı Ürünlerin Analizi	40
3.7 Kok Tayini	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1 Azot Adsorpsiyon Analizi	43
4.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	49
4.3 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	53
4.4 XRF (X-ışınları floresans spektroskopisi) Analizi	56
4.5 Katalitik Aktivite Performans Değerlendirmesi	57
4.6 Katalizörlerin Dönüşüm Performansı.....	59
4.6.1 1,2,4-Trimetilbenzen dönüşümleri.....	60
4.6.2 Pentan dönüşümleri	65
4.7 Ksilen Verimi	71
4.8 Ksilen Seçimliliği	79
4.9 Katalizörün Kok Tayini.....	83
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	85
5.1 Değerlendirme	85
5.2 Öneriler	93
KAYNAKLAR	94
EK 1 GC-MS Pikleri	98
ÖZGEÇMİŞ.....	119

SİMGELER DİZİNİ

BAS	Brønsted-asit bölgeleri
BDE	Bağ ayrışma enerjilerine
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BSE	Geri saçılmış dedektör
BTX	Benzen-Toluen-Ksilen
EDS	Enerji Dağılımlı Spektroskopi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
EDX	Energy Dispersive X-ray
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
LAS	Lewis-asit bölgeleri
MOR	Mordenit
TMB	Trimetilbenzen
PDH	Propan hidrojen giderme
PID	Oransal-integral-türev
SE	İkincil elektron
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
WHSV	Ağırlıkça saat başına boşluk hızı
XRD	X-ışını Kırınım Spektroskopisi
XRF	X-ışını Floresans Spektroskopisi
VPSE	Değişken basınçlı ikincil elektron

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Benzen Halkası	4
Şekil 2.2 Katalitik reforming prosesi ile benzen toluen ksilen üretimi.....	7
Şekil 2.3 Bazı hafif alkan gösterimleri.....	8
Şekil 2.4 Dehidrojenasyon reaksiyonu.....	13
Şekil 2.5 Dehidrosiklooligomerizasyon öneri şeması	14
Şekil 2.6 Dehidrosiklasyon reaksiyonu.....	15
Şekil 2.7 Karbokasyon oluşumu.....	15
Şekil 2.8 Parafinin yapının β -kırınımına uğraması	16
Şekil 2.9 Nötral molekülün H transferi işlemi	16
Şekil 2.10 Siklizasyon oluşumu.....	16
Şekil 2.11 Dehidrojenasyon reaksiyonu ile aromatikleşme	17
Şekil 2.12 İzomerizasyon reaksiyonu	17
Şekil 2.13 Hidrokraking Reaksiyonları.....	18
Şekil 2.14 Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü	18
Şekil 2.15 ZSM-5 zeoliti fiziksel yapısı.....	27
Şekil 2.16 ZSM-5 zeoliti a) Kanal yapısı ve b) Gözenek yapısı.....	27
Şekil 2.17 Mordenit zeolitinin yapısal görünümü.....	28
Şekil 2.18 Çeşitli katalitik çalışmalardan elde edilen rafinat yağının ve sıvı veriminin dönüşümü	33
Şekil 3.1 Deney düzeneği akış şeması	36
Şekil 3.2 Deney sistemi.....	37
Şekil 3.3 Zeolit katalizörlerin kalsinasyonu.....	37
Şekil 3.4 GC-MS analiz cihazı.....	41
Şekil 3.5 Sıvı ürün analiz programı	41
Şekil 4.1 1,2,4-TMB ile Pentan'ın dealkilsiklizasyonu	42
Şekil 4.2 Mordenit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği.....	43
Şekil 4.3 ZSM-5 katalizörü için BET sorpsiyon grafiği	44
Şekil 4.4 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği.....	45
Şekil 4.5 ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği.....	46
Şekil 4.6 ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği.....	46
Şekil 4.7 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği.....	47
Şekil 4.8 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği	48
Şekil 4.9 a) ZSM-5 ve b) Mordenit zeolit katalizörleri.....	50
Şekil 4.10 a) ZSM-5/Mordenit 1:1 b) ZSM-5/Mordenit 1:2 ve c) ZSM-5 /Mordenit 2:1	51
Şekil 4.11 a) Ni- ZSM-5/Mordenit ve b) Zn-ZSM-5/Mordenit	51
Şekil 4.12 a) ZSM-5/Mordenit 2:1 b)Ni -ZSM-5/Mordenit ve c)Zn-ZSM-5/Mordenit ..	52

Şekil 4.13 a) ZSM-5 b)Mordenit c) 1:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit d) 1:2 ZSM-5/Mordenit bizeolit e) 2:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit f) Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit g) Zn-1:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit	52
Şekil 4.14 ZEISS EVO 40 marka analiz cihazı	53
Şekil 4.15 ZSM-5/Mordenit Bizeolit SEM görüntüsü (5000x) ve (15000x).....	53
Şekil 4.16 Ni-ZSM-5/Mordenit Bizeolit SEM görüntüsü (5000x) ve (15000x).....	54
Şekil 4.17 Zn-ZSM-5/Mordenit Bizeolit SEM görüntüsü (5000x) ve (15000x)	54
Şekil 4.18 ZSM-5/Mordenit Bizeolit EDS Spektrumu	55
Şekil 4.19 Ni-ZSM-5/Mordenit Bizeolit EDS Spektrumu.....	55
Şekil 4.20 Zn-ZSM-5/Mordenit Bizeolit EDS Spektrumu	55
Şekil 4.21 ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1’de gerçekleştirilen dealkilsiklizasyon tepkimesi GC-MS sonuçları.....	57
Şekil 4.22 Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 3’te gerçekleştirilen dealkilsiklizasyon tepkimesi GC-MS sonuçları.....	58
Şekil 4.23 Mordenit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	60
Şekil 4.24 ZSM-5 katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	61
Şekil 4.25 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	61
Şekil 4.26 ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	62
Şekil 4.27 ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	63
Şekil 4.28 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	63
Şekil 4.29 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	64
Şekil 4.30 Tüm katalizörlerin farklı sıcaklık ve 1h ⁻¹ boşluk hızında kütlece %1,2,4-TMB dönüşümü (dealkilsiklizasyon)	65
Şekil 4.31 Mordenit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	66
Şekil 4.32 ZSM-5 katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	66
Şekil 4.33 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	67
Şekil 4.34 ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	68
Şekil 4.35 ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	68
Şekil 4.36 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	69

Şekil 4.37 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi	70
Şekil 4.38 Tüm katalizörlerin $1h^{-1}$ boşluk hızında farklı sıcaklıklardaki kütlece Pentan dönüşümü (dealkilsiklizasyon)	70
Şekil 4.39 Mordenit zeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi.....	71
Şekil 4.40 ZSM-5 zeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi.....	72
Şekil 4.41 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi.....	72
Şekil 4.42 ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi.....	73
Şekil 4.43 ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi.....	74
Şekil 4.44 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi.....	74
Şekil 4.45 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi.....	75
Şekil 4.46 Tüm katalizör tipleri için $500^{\circ}C$ 'de farklı boşluk hızlarında m/p-Ksilen verimi.....	76
Şekil 4.47 Tüm katalizör tipleri için farklı sıcaklıklarda $1 h^{-1}$ boşluk hızında m/p-Ksilen verimi.....	76
Şekil 4.48 ZSM-5/Mordenit 2:1 oranlı bizeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklıklarda $1h^{-1}$ boşluk hızında Ksilen ve Benzen verimi.....	77
Şekil 4.49 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 oranlı bizeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklıklarda $1h^{-1}$ boşluk hızında Ksilen ve Benzen verimi.....	78
Şekil 4.50 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 oranlı bizeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklıklarda $1h^{-1}$ boşluk hızında Ksilen ve Benzen verimi.....	78
Şekil 4.51 Mordenit katalizörü ksilen seçimliliği	79
Şekil 4.52 ZSM-5 katalizörü ksilen seçimliliği	80
Şekil 4.53 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü ksilen seçimliliği	80
Şekil 4.54 ZSM-5/Mordenit 1:2 katalizörü ksilen seçimliliği	81
Şekil 4.55 ZSM-5/Mordenit 2:1 katalizörü ksilen seçimliliği	81
Şekil 4.56 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü ksilen seçimliliği.....	82
Şekil 4.57 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü ksilen seçimliliği.....	82
Şekil 4.58 Tüm katalizör tipleri için farklı sıcaklıklarda $1h^{-1}$ boşluk hızında m/p-Ksilen seçimliliği	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Ağır reformatın bileşimi (Al-Khattaf vd. 2011)	1
Çizelge 2.1 Alkanların fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
Çizelge 2.2 Hafif Alkanların spesifik fiziksel özellikleri	9
Çizelge 2.3 Çeşitli Zincir Uzunluklarındaki Parafinlerin Dönüşümü (Pt/Ga-Zeolite,500°C)	14
Çizelge 2.4 Zeolit katalizörlerin başlıca uygulama alanları.....	22
Çizelge 2.5 ZSM-5 türünün özellikleri	26
Çizelge 2.6 Farklı koşullardaki çalışmalardan heptan dönüşümü, sıvı verimi ve sıvı ürün seçiciliği	32
Çizelge 3.1 Besleme bileşenlerin özellikleri	35
Çizelge 4.1 Zeolit katalizörlerin yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek hacmi	49
Çizelge 4.2 Zeolitlerin karakteristik FTIR pikleri.....	50
Çizelge 4.3 Zeolit katalizörlerin EDS analizi ile elde edilen elementel yüzdeleri.....	56
Çizelge 4.4 Katalizörün XRF analiz sonucu	56
Çizelge 4.5 500°C ve WHSV 1 kromatogramı bileşen tanımlama sonuçları	57
Çizelge 4.6 Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 3.....	59
Çizelge 4.7 Zeolit katalizörlerin kok tayini sonuçları	84

1. GİRİŞ

Petrokimya sanayi için gerekli olan aromatik bileşiklerin büyük bir kısmı reforming ünitelerinde üretilmektedir. Reforming ünitesinden çıkan reformatlar ağır reformat ve hafif reformat olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Hafif reformat benzine direk eklenebilirken ağır reformatlar ise çevre kısıtlamalarından dolayı benzin içindeki aromatiklerin oranının %30'u geçmeyecek şekilde ilave edilmektedir (Al-Khattaf vd. 2011). Durum böyle olunca dünya çapında ağır reformat arzında fazlalık oluşmaktadır. Ağır reformat bileşiminin %39'unu 1,2,4-Trimetilbenzen (TMB) oluşturduğundan (Çizelge 1.1) bu ürünün değerlendirilmesi ayrı bir önem arz etmektedir.

Çizelge 1.1 Ağır reformatın bileşimi (Al-Khattaf vd. 2011)

BİLEŞEN	KISALTMA	AĞIRLIKÇA, %
i-Propilbenzen	iPB	1.7
n-Propilbenzen	nPB	4.3
2-Etiltoluen	1M2EB	6.5
3-Etiltoluen	1M3EB	18.5
4-Etiltoluen	1M4EB	9.1
1,2,3-Trimetilbenzen	1,2,3-TMB	6,6
1,2,4-Trimetilbenzen	1,2,4-TMB	39
1,3,5-Trimetilbenzen	1,3,5-TMB	10,1
n-Bütilbenzen	nBB	0,5
1,4-Dietilbenzen	1,4-DEB	0,8
1,3-Dietilbenzen	1,3-DEB	0,4
1,3-Dimetil-5-etilbenzen	1,3-DM-2-EB	0,8
1,4-Dimetil-2-etilbenzen	1,4-DM-2-EB	0,4
Diğer C ₁₀ Aromatikleri	-	1,2

Arz fazlası bu ağır reformatın değerlendirilmesi, bunlardan çeşitli değerli kimyasalların üretilmesi konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Al-Khattaf vd. 2010, Jin vd. 2009, Kim vd. 2016). Bu ürünün özellikle ticari değeri yüksek ksilenlere özellikle p-

ksilen ve o-ksilene dönüştürülmesi yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Perego ve Pollesel, 2009). P-ksilenler poliester sanayinin girdileri olan saf tereftalik asit ve dimetil tereftalat üretimleridir. O-ksilenler Ftalik Anhidrid üretimi ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca boya ve yapıştırıcı olmak üzere birçok endüstriyel ürün üretiminde ana hammadde veya yardımcı hammadde olarak kullanılmaktadır (Kandyala vd. 2010). Dünya genelinde ticari olarak aromatik bileşiklere önemli oranda talep olmasından dolayı aromatiklerin yüksek verimde ve ekonomik üretimi önem arz etmektedir. Petrol reforming ünitesinin ürünü olan ağır reformat içindeki aromatiklerin ticari değeri yüksek aromatik bileşiklere dönüştürülmesi son zamanlarda üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan birisi de ağır reformat bileşiklerini hafif alkanlarla bir katalizör üzerinde reaksiyona sokarak kıymetli bileşiklerin eldesidir. Bu proseslerde katalizör olarak zeolit kullanımı ön plana çıkmaktadır. Zeolitler, katalitik reaksiyonların yürütülmesini sağlayan mikro gözenekler, kanal sistemi, yüksek yüzey alanı, iyon değiştirme özelliği ve güçlü asidik merkezleri olması ve seçici katalitik dönüşümleri sağlaması nedeniyle avantajlıdır.

Ksilen üretimi için transalkilasyon, hidrodealikasyon, disproporsiyon ve alkil siklizasyon gibi yöntemler mevcuttur (Al-Khattaf vd. 2014). Kesilenlerle birlikte yoğun talebinden dolayı dünyada üretimi en çok olan ikinci bileşen olan benzen üretimi de oldukça önem arz etmektedir. Alkil grupları ve hafif ürünler ile ksilen ve benzen gibi değerli aromatik bileşikler elde edilebilir. Benzenin yoğun talebinden dolayı dünyada üretimi en çok olan ikinci bileşendir (Karaduman vd. 2007). Benzen üretimi için de alkanlar gibi hafif ürünlerin siklizasyonu kullanılmaktadır (Davis 1999).

Katalizör olarak zeolitlerin kullanımında rafine etme işleminde, zeolitlerin asitlik durumu oldukça önemli bulunmaktadır. Petrol ve endüstrisi sanayinde yer alan önemli zeolitler Mordenit ve ZSM-5'tir (Yücel ve Çulfaz 1984). ZSM-5 silika bakımından zengin, asidik ve etkin pencere yapısına sahip olan katalizörlerdir. Zeolitler önemli ölçüde iyi özelliklerinin yanında, reaksiyon ortamından güçlü bir şekilde özellikle koklaşma ve buhar veya sıcak sulu ortamla olumsuz etkileşimi gibi durumlardır. ZSM-5 zeolitlerin önemli özelliklerinden biri olan koklaşmaya karşı dirençli oluşu katalitik kraking için öne çıkarmıştır. Bu da petrol sanayide ve aromatik bileşik oluşumlarında

önemli bir avantaj haline gelmektedir. Zeolit katalizörlerin yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, yüksek yüzey alanları, katalitik reaksiyonların yürütülmesini sağlayan mikro gözenekler, kanal sistemi, iyon değişirme özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Hajimirzaee vd. 2020). Bu süreç için hafif alkanların aromatisasyonunda zeolitlerin etkisi incelenmiştir. ZSM-5 zeolitinin ve destekleyici olarak Ga, Pt, Zn, Pd geçiş metalleri eklenmiş hallerinin performanslarının incelenmeleri yapılmış ve geçiş metali emdirilmiş zeolitlerin daha yüksek performans verdiği kanıtlanmıştır (Ellouh vd. 2020, Karaduman vd. 2007, Li vd. 2018). Ayrıca reaksiyon sırasında yüksek sıcaklıktan kaynaklanan kok oluşumu için zeolit katalizörüne geçiş metali olan Pd eklenerek kristal boyutu azaltılarak kok öncülerinin hidrojenasyonu yoluyla kok oranını düşürüp katalizör ömrünü arttırmıştır (Martinez ve Lopez, 2005).

Bu tez çalışmasında, farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında Mordenit ve ZSM-5 zeolit katalizörlerin saf halleri, 1:1, 1:2 ve 2:1 oranlı bizeolit halleri ve metal yüklemeli halleri üzerinde dealkilsiklizasyon yöntemi ile ksilen üretimine ZSM-5/Mordenit bizeolit ve farklı iki metal yüklenmiş bizeolit katalizörlerinin etkisi araştırılmıştır. Yüklenilecek metaller Ni ve Zn olarak belirlenmiştir. Hem literatür taramasından hem de geçiş metalleri olması açısından uygunluğuna karar verilmiştir. Geçiş metalleri tercih edilme sebepleri de homojen ve heterojen katalitik aktiviteye sahiptirler ve değişken yükseltgenme basamakları ve kompleks iyon formları oluşturmalarıdır. Deneyle tamamlandıktan sonra reaksiyon sonrasında alınıp muhafaza edilen sıvı ürünler, küçük tüplere (vial) alınarak GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Analiz sonucunda 1,2,4-TMB ve Pentan dönüşümleri, Ksilen verimliliği ve Ksilen seçimliliği incelenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu SEM, XRF, BET ve FTIR ile yapılmıştır. Ayrıca, kullanılmış katalizörlerin üzerine biriken kok tayin edilmiştir.

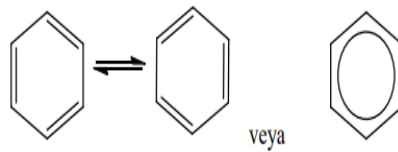
2. KURAMSAL TEMELLER

Tezin bu bölümünde, önemli oranda tüketimi olan değerli aromatik bileşiklerin zeolit katalizörler varlığında petrokimya atıklarından olan 1,2,4-Trimetilbenzen (1,2,4-TMB) ile hafif alkanlardan olan Pentan'dan üretimi hakkında bilgiler ve benzer konuda yapılmış çalışmalar özetlenmiştir.

2.1 Aromatik Bileşikler

Aromatik bileşikler organik kimyada çok geç keşfedilmiştir. Aromatik bileşikler düşük C/H oranına sahip ve hoş kokulu bileşiklerdir. Adlarını hoş kokuya sahip olmalarından gelmektedir, Yunancada aroma hoş koku anlamına gelmektedir (Hajimirzaee vd. 2020).

Aromatik bileşiklerin kimyasal özellikleri alkenler ve alkinler gibi doymamış alifatik bileşiklerden oldukça farklıdır. En basit aromatik hidrokarbon benzendir. Benzen (Şekil 2.1), doymamış molekül formülüne karşın, doymamış bileşikler gibi davranmaz. Kekule, ilk kez benzenin yapısı için uygun bir öneride bulunmuştur. Bu öneride altı karbon atomunun altılı bir halka oluşturduğunu ve bu karbonların her birine bir hidrojenin bağlı olduğunu belirtilmiştir (Harold vd. 2011).



Şekil 2.1 Benzen Halkası

Benzendeki her bir karbon atomu diğer üç atoma bağlıdır (iki karbon ve bir hidrojen). Bu yüzden etilende olduğu gibi, tüm karbonlar sp^2 melezleşmesini oluşturmaktadır. Bu karbonların iki sp^2 orbitali komşu karbonların aynı orbitalleri ile altıgenin sigma bağlarını, üçüncü sp^2 orbitali ise hidrojenin 1s orbitali ile C-H sigma bağını oluşturur. Dördüncü değerlik elektronunu bulunduran p-orbitali, her bir karbonun üç sp^2 melez orbital düzlemine diktir.

Benzen, donma noktası 5,5°C, kaynama noktası 80°C olan, sudan hafif, özel kokulu bir sıvıdır. Benzen, zehirlidir; buharlarının kronik bir lösemi etmeni olduğu kanıtlandığından çalışma alanlarında çözücü ve özütleme aracı olarak kullanılması yasaklanmıştır (Harold vd. 2011).

2.1.1 Aromatiklerin kullanım alanları

Aromatikler; polimerler, çözücüler, kauçuk, elyaf, mürekkepler, yapıştırıcılar, kozmetikler ve benzeri gibi çok çeşitli önemli kimyasal üretimi için endüstride anahtar bileşik olarak görünürler. Dünya genelinde ticari olarak aromatik bileşiklere önemli oranda talep olmasından dolayı aromatiklerin yüksek verimde ve ekonomik üretimi önem arz etmektedir. Ticari olarak ele alındığında, yağın rafine edilmesi veya kömür katranının damıtılmasıyla elde edilen karmaşık karışımlardan ekstrakte edilen benzen, toluen, etil benzen ve ksilen izomerleridir. Benzenoid aromatik bileşikler veya arenler, akademik ve endüstriyel kimyasal uygulamalarda çok büyük öneme sahiptir. Günümüzde bilinen 10 milyon bileşiğin yaklaşık üç milyonu arenleri kapsamaktadır. Arenleri içeren reaksiyonlar, özellikle ilaç, zirai kimya ve polimer alanlarında temel sentezdeki temel adımları temsil etmektedir. Aren bileşikleri ayrıca boyalar, parfümler, patlayıcılar, koruyucular ve benzerlerini elde etmek için başlangıç malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeni uygulamalar arasında ise fonksiyonel malzemeler, organik elektronikler ve moleküler makineler gibi sektörler bulunmaktadır (Hajimirzaee vd. 2020).

Aromatik bileşiklerin en önemlileri tek halkalı (Benzen ve türevler), iki halkalı (Naftalin ve türevleri) ve üç halkalı (Antrasen ve türevleri) şeklindedir.

i.) Benzen Türevleri:

Toluen, ksilen, etilbenzen, kümen, stiren, mezitilen, psödökümen, heksametilbenzen.

Benzen: Dünyada en çok üretilen ikinci maddedir. Başta petrokimya olmak üzere ilaç ve kimya endüstrisi için birçok kimyasalların çıkış noktasını oluşturur.

Ksilen: P-ksilenler; poliester sanayinin girdileri olan saf tereftalik asit ve dimetil tereftalat üretimleridir. O-ksilen; ftalik Anhidrid üretimi ve ilaç endüstrisinde kullanılır. Toluen: Çözücü olarak, boyalarda ve boyaları inceltmek için kullanılır. Yakıtlarda oktan artırıcı olarak kullanılır.

ii.) Naftalin Türevleri (Alkil naftalinler):

1-Metil Naftalin: 2-Metilnaftalin üretiminde kullanılmaktadır.

2-Metilnaftalin: C vitamini ve pen çıkış maddesi olan 2,6-Dimetilnaftalin üretiminde kullanılır.

2,6-Dimetilnaftalin: Polietilen naftalatın (PEN) sentezinde kullanılmaktadır.

iii.) Antrasen Türevleri:

Antrakininon: Boya üretiminde kullanılır.

1-Hidroksiantrasen ve 2-Hidroksiantrasen: Farmasötik sanayide yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

2.2 Aromatik Bileşiklerin Üretim Yöntemleri

Aromatik bileşiklerin üretimleri üç şekilde gerçekleştirilebilir.

1. Piroliz sıvı ürünlerinden aromatiklerin alınması
2. Kömür katranının damıtılması
3. Reforming prosesi (Petrol fraksiyonlarının aromatzasyonu)

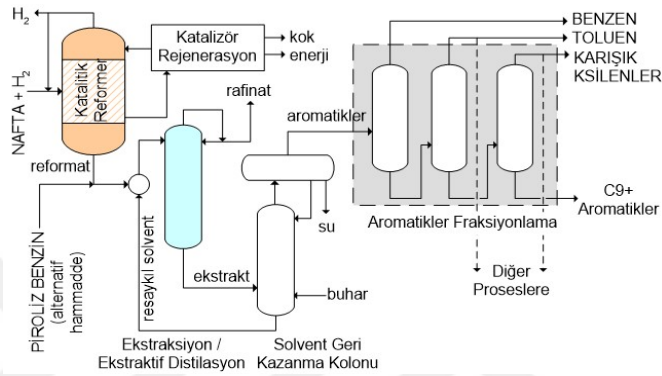
Petrokimya sanayi için gerekli olan aromatik bileşiklerin büyük bir kısmı reforming proseslerinde üretilmektedir.

2.2.1 Reforming Ünitesi

Temel süreç nafta beslemesi ile stoklardaki hidrokarbon molekülleri, küçük parçalara ayırıp oktan değeri yüksek bileşikler elde etmektir. Reforming ünitelerinden (Şekil 2.2) en önemlisi nafta hidrojenlendirme–platformer ünitesi olarak adlandırılan ve ham

madde olan naftadaki parafin ve naftenlerin yapı değişimine uğrayarak aromatik bileşenlere dönüştüğü ünedir (Hailu ve Gebreyohans, 2017).

Reform işlemleri, düşük oktanlı naftaları benzin harmanlama için daha yüksek oktanlı reformat ürünlerine ve aromatik üretim için aromatik açıdan zengin reformata dönüştüren katalitik bir işlemdir (Shakoor, 2011).



Şekil 2.2 Katalitik reforming prosesi ile benzen toluen ksilen üretimi

Reform sırasındaki başlıca kimyasal reaksiyonlar:

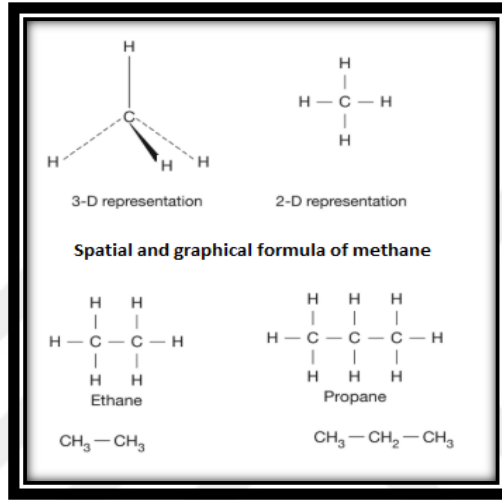
1. Parafinlerin aromatlara dehidrosiklizasyonu
2. Alkilsikloparafinin sikloparafine izomerizasyonu
3. Sikloparafinlerin aromatlara dehidrojenasyonu
4. Doğrusal parafinlerin izo-parafinlere izomerizasyonu
5. Naftenlerin ve parafinlerin hidrokrakingi
6. Aromatiklerin hidrodealkilasyonu
7. Kok oluşumu

şeklindedir (Shakoor 2011).

2.3 Hafif Alkanlar

Alkanlar veya parafinler ($C_n H_{2n+2}$) doymuş hidrokarbonlardır. Doğal gaz ve ham petrolün ana bileşenleridir. Alkanlar her bir karbon atomu sp^3 organik moleküller arasında basit bir yapıya sahip dört sigma bağıyla (C-C veya C-H) hibritlenir ve her hidrojen atomu karbon atomlarından birine bağlanır. C-H bağlarının verimli ve seçici

aktivasyonu, ulaşılabilirliği ve ucuz maliyeti ile yaygın bir hidrokarbon oldukları için hammadde olarak endüstride önemli yerleri vardır. Termodinamik olarak güçlü C-H bağları ve dolayısıyla bağları kırmak için yüksek bir enerji bariyerine sahiptirler. C-H bağlarının bağ gücü, biraz yapıya ve birincil (1°), ikincil (2°) ve üçüncül (3°) bağ ayrışma enerjilerine (BDE'ler) bağlıdır (John and Marjorie 1977). Şekil 2.3'te bazı hafif alkan gösterimleri bulunmaktadır.



Şekil 2.3 Bazı hafif alkan gösterimleri

Hammadde olarak kullanılacak alkanların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Alkanların fiziksel ve kimyasal özellikleri

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	KİMYASAL ÖZELLİKLER
Renksiz ve kokusuzdur.	Yanma: Oksijen O ₂ 'den fazla olan alkanlar, ısı ve ışık şeklinde karbondioksit gazı, su ve enerji üreterek kolayca yanmaya maruz kalırlar.
1-4 karbon atomuna sahip alkanlar gazdır, daha sonra 5-17 karbon atomundan sıvıdır ve 18 veya daha fazla karbon atomuna sahip alkanlar 298K'da katıdır.	Halojenasyon: Daha az reaktiftir. Ultraviyole ışık olmadan halojenlerle reaksiyona girmezler. UV ışığı ile halojenli alkan üretilir. Bir veya daha fazla hidrojen atomunun halojen atomları ile ikame edildiği bir ikame reaksiyonudur.
Zayıf Van Der Waals çekim kuvvetlerine sahiptirler.	
Aralarındaki bağ açısı 109,5°'dir ve tetrahedral geometri sergilerler. Metan molekülü simetrik bir tetrahedral yapıya sahiptir.	

Çizelge 2.2 Alkanların fiziksel ve kimyasal özellikleri (devam)

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	KİMYASAL ÖZELLİKLER
Daha kısa zincirli alkanların erime ve kaynama noktaları düşüktür, ancak zincirdeki karbon atomlarının sayısı arttıkça erime ve kaynama noktaları yükselir.	
Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptir, su üzerinde yüzerler. Molekül kütleindeki artışla yoğunluk artar.	

Hafif alkanların spesifik fiziksel özellikleri ise ayrı olarak Çizelge 2.23'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Hafif Alkanların spesifik fiziksel özellikleri

İsmi	Kaynama Noktası, °C (760 mm)	Erime Noktası, °C	Yoğunluk, kg/m ³
Metan	-161.5	-183	0,657
Etan	-88.6	-172	1.3562
Propan	-42.1	-188	493
Bütan	-0.5	-135	573
<i>Pentan</i>	<i>36.1</i>	<i>-129,8</i>	<i>626</i>
Hekzan	69 °C	-94	655
Heptan	98.42	-90.55	684
Oktan	125.6	-57	703

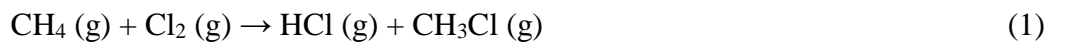
2.3.1 Alkanların kimyasal reaksiyonları

Kimyasal reaksiyonlara ilgileri azdır.

a) Radikaler süstitüsyon reaksiyonları

Işıklı ortamda alkanların hidrojenleri halojenlerle yer değiştirme reaksiyonu verir. Cl ya da Br ile yürütülebilir. Halojenlerin alkanların halojenlenme reaksiyonlarındaki etkinlik sırası:

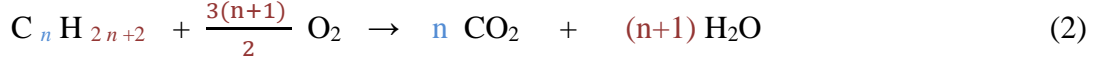
$F_2 \gg Cl_2 > Br_2 \gg I_2$ şeklindedir.



b) Oksidasyon reaksiyonları

I. Alkanların Yanması

Alkanlar çoğunlukla enerji kaynağı (yakıt) olarak kullanılmaktadır. Yanma oksijenli ortamda olur ve karbondioksit ve su meydana gelmektedir.



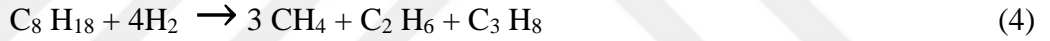
II. Alkanların Kontrollü Oksidasyonu



V₂O₅ katalizörlüğü ile formaldehit eldesi.

III. Kraming

Kraming bir molekülün ısı/katalitik/hidrojen atmosferinde küçük moleküllere parçalanma işlemine denmektedir. Kraming işlemi katalitik akışkan yatak sisteminde oluyorsa FCC ile ifade edilmektedir. Sadece ısıl yapılırsa kraming, hidrojen atmosferinde yapılırsa hidrokraming ve katalizörlü ortamda yapılırsa katalitik kraming olarak isimlendirilir.



Katalitik kraming prosesi Al-Si (amorf) ve zeolit içeren katalizörlerle ortalama T= 450-500 °C sıcaklıkta ve P= 0.5- 1.5 atmosferde gerçekleştirilmektedir. Kraming sırasında katalizörün koklaşmasının önüne geçilebilmesi için prosese toz halinde katalizör kullanılır ve akışkan yatakta gerçekleştirilmektedir.

2.3.2 Hafif alkanların kullanım alanları

Alkanlar çok yönlüdür ve çözücüdürler. Son yıllarda, dünya çapındaki doğal gaz ve kaya gazı üretiminin zengin mevcudiyeti ve düşük maliyeti, hafif olefinler elde etmek için gaz bazlı hidrojen giderme yollarına doğru endüstriyel tekniklerin geliştirilmesini motive etmiştir. 2018 yılında kanıtlanmış doğal gaz rezervi 197 trilyon metreküpe ulaştı. Bu gaz kaynakları, önemli miktarlarda hafif alkanlardan oluşmaktadır. Doğal gazdan ayrılabilen metan, etan ve propan, olefinlere kıyasla nispeten inert kimyasal özellikleri nedeniyle yakıt olarak kullanılmıştır (Sheng vd. 2021). Benzin gibi önemli

taşıt yakıtında baskın olarak bulunan parafinik hidrokarbonlar, petrokimya sanayinin ana hammadde olarak görülebilir. Pentan, kimyasal hammadde olarak, laboratuvar solventlerinde, plastikler için üfleme maddelerinde, benzin katkı maddelerinde ve aerosol itici gazlarda kullanılmamaktadır. Genişletilmiş polistiren (EPS) ve poliüretan için köpürtücü, polimerizasyonlar için proses seyreltici, yapıştırıcılarda formülasyon solventi ve diğer küçük kullanımlar (ilaçlar, yağ giderici maddeleri, leke çıkarıcılar ve temizlik maddeleri) olarak kullanılır (Anonymous 2018) .

2.4 Hafif Alkanlardan Aromatlara

Alkanlar oldukça kararlı moleküllerdir. Yaygın olarak bulunmaları ve az maliyeti ile son 50 yılda modernleşmelerine yönelik süreçlerin geliştirilmesinde iki ana itici güç olarak belirlenmiştir. Moleküler modelleme ile gelişmiş karakterizasyon araçlarının varoluşları, alkanların aktivasyonu ve dönüşümü için daha temel bir yaklaşım sağlamıştır. Mikro gözenekli zeolit tipi malzemelerin, oksidatif olmayan veya oksidatif koşullar altında alkanların katalitik aktivasyonunda ve dönüşümünde mono ve iki işlevli katalizörlerin bileşenleri olarak kullanımını incelenmiştir. Her durumda, alkan aktivasyonuna, moleküler düzeyde, farklı moleküllerin aktivasyonunda ve dönüşümünde rol oynayan aktif bölgelerin rolünü ve mikro gözenekli yapının dayattığı şekil seçici veya hapsetme etkilerinin katkısını anlamak amacıyla temel bir perspektiften yaklaşmıştır (Pablo vd. 2021).

Hidrokarbonların kraking (parçalama) işlemi yüksek kaynama noktalı ağır fraksiyonların değerli ürünlere dönüştürülmesi için kullanılan bir yöntemdir. Genellikle kullanılan bu yöntem uzun zincirli ve düşük değerli hidrokarbonları, parçalayarak daha kısa zincirli ve değerli hidrokarbon moleküllerine dönüştürmek için kullanılmaktadır (Yorulmaz 1983). Gerçekleşen işlemin etkisine göre isimlendirilmiştir, sıcaklık ile gerçekleşiyorsa termal (ısı) kraking denmektedir. Hem sıcaklık hem de katalizör etkisi altında gerçekleşmesi durumunda da katalitik kraking adını almaktadır (Matar ve Hatch, 2001).

Genel olarak katalitik procesten önce termal kraking prosesleri tercih edilmiştir fakat daha sonra sonuçlar doğrultusunda katalitik kraking prosesinin, termal kraking prosesine göre daha verimli oktan değerli ürünler elde edilmiştir. Bu sebeple son zamanlarda termal kraking presesinden daha fazla tercih edilir durumundadır (Gary vd. 2007).

Termal Kraking sürecinde yeterince yüksek sıcaklık şartlarındaki organik karışımlarda oluşan termal kraking reaksiyonları, kendiliğinden meydana gelen ve katalitik olmayan reaksiyonlardır. Termal kraking zaman ve sıcaklık parametreleri ile katalizörsüz ortamda hidrokarbonların 425°C -650°C sıcaklık aralığındaki sıcaklığa maruz bırakılarak gerçekleşmektedir.

Katalitik Kraking prosesini Matar ve Hatch (2001) “Karmaşık yapılı, uzun zincirli ve düşük değerli çeşitli hidrokarbon moleküllerini, uygun özellikli katalizör ve yeterli düzeydeki ısıl enerji şartlarında yüksek verimli ve istenilen özellikteki değerli hidrokarbon bileşiklerine veya bileşiklerince zengin ürünlere dönüştürme süreci” olarak tanımlamışlardır. Bu proses ile ağır petrol ve fraksiyonlarının daha değerli ve daha hafif ürünlere dönüştürme işleminde dünyada yaygın olarak tercih edilen ve kullanılan en önemli rafineri sürecidir (Gary vd. 2007). Bu süreç sayesinde petrokimya sanayi ürünlerinden arz fazlası olan ağır fraksiyonlar, hidrokarbon yapılarının kraking ile daha çeşitli hafif ve daha değerli fraksiyonlara (benzin, LPG, ısıtma yağı ve petrokimyasal hammaddeler) dönüştürülürler (Beşergil 2009). Katalitik ısıl parçalama süreciyle, petrokimyasallar için önemli hammadde yüklemelerini oluşturan hafif hidrokarbon gazların üretimi de gerçekleştirilebilmektedir.

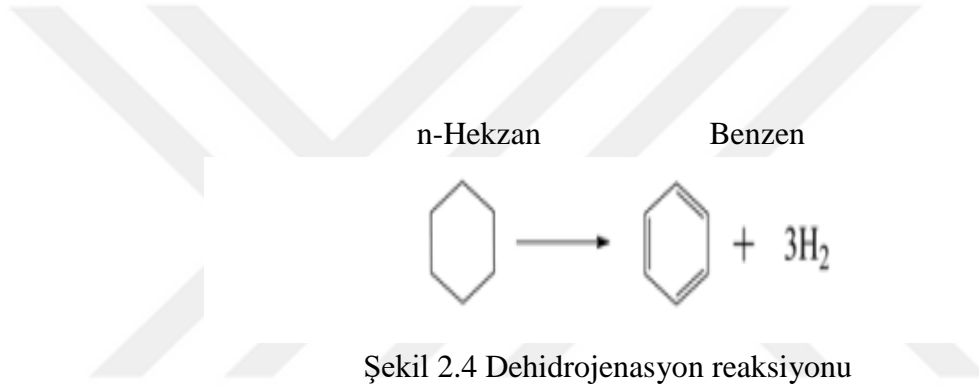
Hafif alkanların katalitik aromatisasyonu, Benzen-Toluen-Ksilen (BTX) aromatik üretimi için etkili bir yol olarak kabul edilmiştir ve aslında son birkaç on yıldır ilgi konusu olmuştur (Li vd. 2018).

Dönüşüm için gerçekleşecek yer reaktördür ve burada gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar dehidrojenerasyon, dehidrosiklasyon, izomerizasyon, hidrokraking ve

dehidroalkilasyondur. Dönüşüm reaksiyonları hareketli katalizör yataklar içerisinde meydana gelmektedir (Burcu 2014).

2.4.1 Dehidrojenasyon reaksiyonları

Hızlı ve ısı alarak gerçekleşen bir tersinir reaksiyondur (Jenkins ve Stephens 1980). Naftenlerin aromatlara, parafinlerinde olefinlere dönüşümü dehidrojenasyon reaksiyonları (Şekil 2.4) ile gerçekleştirilmektedir. Sıcaklığın etkisi parafinler üzerinde naftenlerin üzerindeki daha azdır. Hidrojen derişimi de aynı şekilde iki ürün için de etkilidir fakat aromatik oluşturmada etkisinin daha az olduğu bilinmektedir.



Şekil 2.4 Dehidrojenasyon reaksiyonu

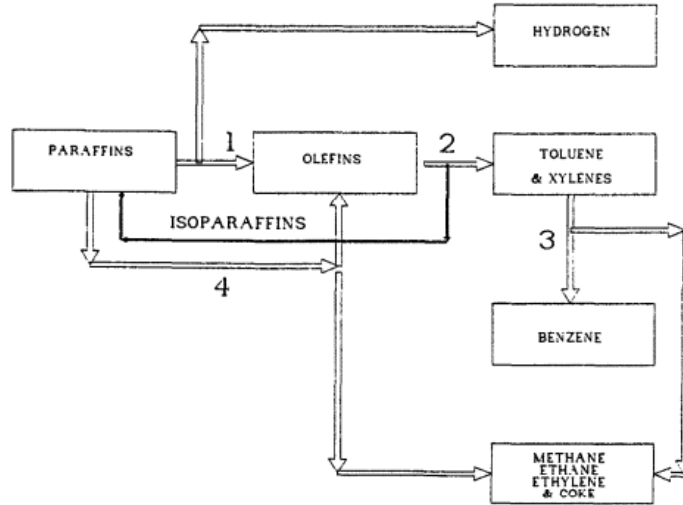
2.4.2 Dehidrosiklasyon reaksiyonları

Dehidrosiklasyon reaksiyonları ise dehidrojenerasyon gibi ısı alan ve tersinirdir, fakat yavaş bir reaksiyondur (Jenkins ve Stephens 1980). Bu reaksiyon için hem sıcaklık hem de hidrojen derişimi önemli parametrelerdir. Yapılan bir çalışmada zincir uzunluğu arttıkça, bir dehidrosiklodimerizasyon işleminin varlığını düşündüren benzen oranının düşüp, toluen ve ksilen oranının arttığı sonucuna varılmıştır. Bu durum için ise parafinin daha küçük bir olefine parçalanması ve küçük olefinin aromatiğe oligomerizasyonu önerilmiştir. Bu reaksiyon akış yolu için, parafin zincir uzunluğunun oluşan aromatiklerin daha verimli olması beklenmektedir (Seddon 1990). Seddon 1990'daki çalışmasında 500°C'de halkalaşma sayısının zincir uzunluğuna göre yüzdelere Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Çeşitli Zincir Uzunluklarındaki Parafinlerin Dönüşümü (Pt/Ga-Zeolite,500°C)

Paraffins	Ethane	Propane	n – Butane	n – Pentane
Conversion	14.0	55.5	96.9	100.0
Methane (C%)	4.5	3.1	2.9	1.5
Ethane (C%)	feed	27.7	20.2	19.7
Ethylene (C%)	24.9	0.2	0.2	0.2
Propane (C%)	7.8	feed	37.7	35.6
Propylene (C%)	8.2	7.6	3.3	2.5
C ₄ (C%)	13.0	3.6	3.7 + excess	3.1
C ₅₊ aliphatics (C%)	0.1	0.2	0.1	0.1
Benzene (C%)	44.3	36.2	25.6	20.3
Toluene (C%)	34.6	42.7	43.0	43.6
Xylenes (C%)	8.4	12.2	23.6	27.8
C ₉₊ aromatics (C%)	12.7	8.9	7.8	8.2

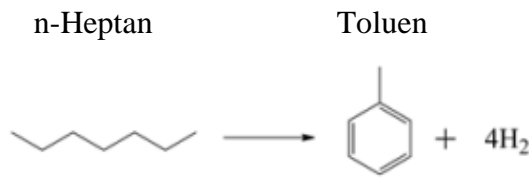
Seddon tarafından önerilen akış şeması Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 Dehidrosiklooligomerizasyon öneri şeması

Oktan sayısını en fazla yükselten dehidrosiklasyon reaksiyonlarıdır çünkü moleküllerin yapı olarak halkalaşmasını sağlar, aromatik yapı oluşturarak oktan sayısını arttırmaktadır. Sürekli katalizör rejenerasyonu (Continuous Catalyst Regeneration CCR) ünitesi moleküllerin halkalaşmasını sağlamaktadır ve aromatik yapı oluşturarak oktan

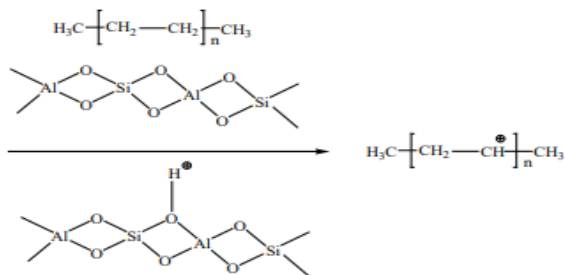
sayısını yükseltmektedir. Bu nedenleri ile tercih edilmektedir. Şekil 2.6’da bir örneği verilmektedir. Parafinlerin aromatikleştirilmesi işlemi için en uygun reaksiyon dehidrosiklizasyon reaksiyonudur (Burcu 2014). Bu reaksiyonda gerçekleşen beta bölünmesi aşamasında olefinik bileşikler oluşmaktadır bunlar da halkalaşmaya (siklizasyon) uygun yapıda karbokatyon ara ürünleri oluştururlar. Bu halkalaşma ile, CCR ünitesinde aromatik yapı oluşturarak oktan sayısını en fazla yükselten dehidrosiklazasyon reaksiyonlarıdır, bu sebeple proste gerçekleşmesi istenen bir reaksiyon çeşididir.



Şekil 2.6 Dehidrosiklazasyon reaksiyonu

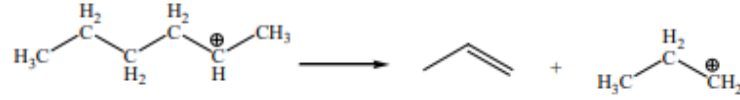
Katalik piroliz için Ahmad ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada önerilen adımlar, basamak basamak adımlar şu şekildedir:

1-Doymuş parafinik hidrokarbon molekülü termal parçalama reaksiyonunda, alkil serbest radikale dönüşmesinden sonra oluşan serbest radikalın iyonlaşması veya alkil radikalın katalizöre bir hidrojen atomu vererek olefine dönüşmesi gerçekleşmektedir. Bu basamaklar Göksu (2017), tarafından şematize edilmiştir. Karbokatyon oluşumu (Şekil 2.7) hidrokarbon molekülünün katalizör ile proton transfer etmesi ile gerçekleşmektedir.



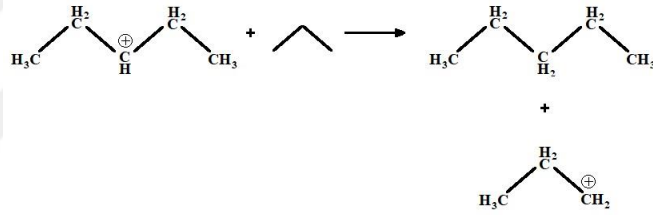
Şekil 2.7 Karbokatyon oluşumu

2- Şekil 2.8 göstermektedir ki, oluşan karbokatyonun bir olefin ve daha kısa zincirli başka bir karbokatyon oluşturmak için beta kırınımı (β -Scission) gerçekleşmektedir. β -kırınımı, iki karbon atomu arasındaki C-C bağının bölünmesi ile kırılan yerde pozitif yüklü karbon atomun kalmasıdır (Sadeghbeigi 2012).



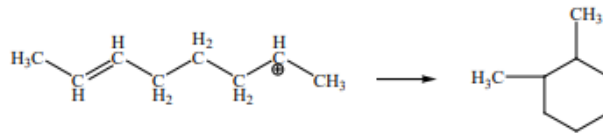
Şekil 2.8 Parafinin yapının β -kırınımına uğraması

3- Şekil 2.9’da verilen Nötrül molekülün H transferi işlemi, oluşan karbokatyon formuna nötrül halde bulunan bir molekülden karbokatyona H-transferi gerçekleşmektedir böylece kararlı bir molekül ve başka bir karbokatyon halde bileşenler oluşmaktadır.



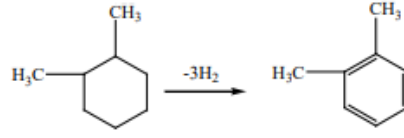
Şekil 2.9 Nötrül molekülün H transferi işlemi

4-Meydana gelen karbokatyonların halkalı hidrokarbonlar haline getirmek için karbokatyonun siklizasyona (halkalaşmaya) (Şekil 2.10) uğraması işlemi gerçekleşmektedir.



Şekil 2.10 Siklizasyon oluşumu

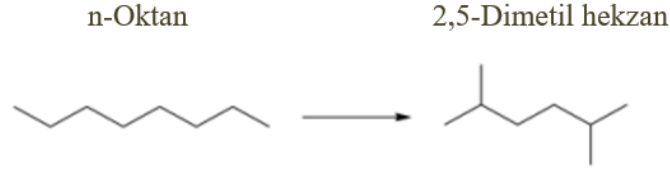
5-Halkalı yapıya gelen hidrokarbonların dehidrojenasyon (Şekil 2.11) ile son olarak aromatik bileşik haline gelmektedir.



Şekil 2.11 Dehidrojenasyon reaksiyonu ile aromatikleşme

2.4.3 İzomerizasyon reaksiyonları

Tersinir, hızlı ve ısı veren reaksiyondur (Şekil 2.12). Parafinler ve naftenler izomerizasyon reaksiyonundan basamak olarak geçmektedirler (Jenkins ve Stephens.,1980). Sıcaklık artması ile parafin ve izoparafin arasında farklılık göstermektedir, denge derişimleri normal parafin oluşumu daha yüksek izoparafin oluşumu daha düşüktür. Hidrojen kısmı basıncı bu denge derişimindeki izomerizasyonu etkilememektedir. Bu nedenle reaksiyonun parametreleri sadece sıcaklıktır, denge derişimi bu reaksiyon için seçici parametre değildir.



Şekil 2.12 İzomerizasyon reaksiyonu

2.4.4 Hidrokraking reaksiyonları

Diğer reaksiyonların aksine, tersinmez ısı veren ve yavaş bir reaksiyondur (Şekil 2.13). Hidrojen ile kırılma reaksiyonlarıdır ve istenmeyen bir basamaktır (Jenkins ve Stephens.,1980). Karbon sayılarının artması ile parafinlerin, düşük molekül ağırlıklı parafinlere dönüşmesi de artmaktadır. C₃ ve C₄ parafinlerin karbon iyon mekanizmasına dönüşmesi ile karakterize edilmektedir. Hidrokraking reaksiyonu katalizör üzerinde asit merkezli kısmında gerçekleşir. Hidrojenoliz ise metal kırılması reaksiyonlarıdır, C₁ ve C₂ parafinlerinin hidrokraking reaksiyonlarına benzemektedir. Tersinmez oluşundan ve yüksek sıcaklık altında hidrojen konsantrasyonu artar bu da başka proseslerde kullanılmak üzere toplanmaktadır. Bu sebeple oluşması negatif bir etki yaratmaz.



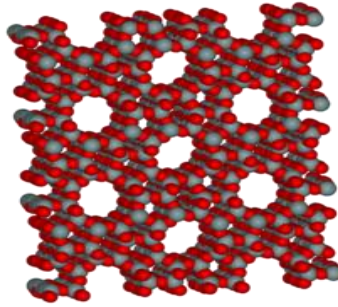
Şekil 2.13 Hidrokraking Reaksiyonları

Alkanların aromatisasyonu için yapılan çalışmalarda Sharifi vd. 2017 yılında düz zincirli hafif alkanlardan heksanın siklizasyonu ve / veya izomerizasyonu için Klor varlığında γ -Alümina etkisini birinci prensip yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) dayalı olarak incelemişlerdir. Heksan konfigürasyonu için 485°C sıcaklığında Klor varlığında alümina yüzeyinde varlığında uğradığını tespit etmişlerdir. Klor atomunun γ -alümina vakum koşulları altında heksanın siklizasyonunun izomerizasyon üzerinde güçlü bir şekilde desteklendiği söylemişlerdir.

Aromatisasyon için katalizör kullanımı, katalitik parçalama için başlıca zeolitler (silika alümina, mezogözenekli, mikrogözenekli) ve geçiş metal oksitleridir. Zeolitlerin gözenek hacmi, mikro gözenek yapısı ve yüksek yüzey alanı gibi sayısız özellikleri ile daha çok tercih edilen katalizörlerdir.

2.5 Zeolitler

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen bulunduran; zeolit gözeneklerinde katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardan oluşmaktadırlar. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır (Jale vd. 2012). Şekil 2.15'te zeolit molekülü verilmiştir.



Şekil 2.14 Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü

"Zeolit" kelime olarak "kaynayan taş" anlamındadır. Isı uygulandığında paylamaktadır ve bu yüzden bu ismi almıştır. Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapısına sahip sulu alümina silikatları olarak adlandırılırlar. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen;



genel formülü (5) denklemdeki gibi verilmektedir. Burada M^+ bir alkali katyondur genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olarak da görülmektedir. M^{+2} bir toprak alkali katyonudur ve bu ise genellikle M^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} olarak görülür, nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olarak görülmektedir (DPT 1996).

İyi tanımlanmış kanallar ve moleküler boyutlardaki hücreler tarafından oluşturulan kristal gözenekli yapılara sahip mikro gözenekli zeolit tipi malzemeler, çok çeşitli çerçeve topolojileri, kompozisyon esnekliği ve hidrotermal stabiliteleri nedeniyle 1960'ların başından beri heterojen katalizörler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Mikro gözenekli yapının ve çerçeve ve ekstra framework pozisyonlarında bulunan elemanların olası seçimi, asidik, bazik veya redoks karakterli iyi tanımlanmış aktif bölgelere sahip oldukça seçici katalizörlerin tasarlanmasını sağlayarak, çok çeşitli katalitik işlemlerde uygulamalarına giden yolu açar. Bu çok yönlülük ve yüksek katalitik verimlilik, metandan uzun zincirli n-parafinlere kadar çeşitli alkanların aktivasyonunda ve dönüştürülmesinde kullanılmasına izin veren önemli bir faktördür (Pablo vd. 2021).

2.5.1 Zeolitlerin özellikleri

İyon değiştirme, adsorpsiyon, dehidratasyon özelliği ile silis içeriği zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Her zeolit minerali için bu farklı özellikler göstermektedir. Doğal zeolitlerin endüstride kullanılması bu özelliklerden bir veya bir kaçına sahip olmaları ile gerçekleşmektedir (DPT 2001).

2.5.2 Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitlerin iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı ile çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadırlar. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammaddesi haline gelen doğal zeolitlerin bu özellikleri kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlarda sahip oldukları özellikleri ile tercih edilmektedirler (DPT 2001). Genel olarak zeolitler yapay(sentetik) ve doğal olmak üzere iki gruba ayrılır.

Doğal Zeolitler

- Saf değildir.
- 3°A-4°A boyutlarındadır.
- Katalitik aktivitesi kısıtlıdır.
- Kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılır

Sentetik Zeolitler

- Saf sentezlenirler.
- 5°A -6°A boyutundadırlar.
- Katalitik aktivitesi oldukça geniştir.
- Katalizör olarak kullanılmaktadır.

Zeolitlerin kullanım alanları üç ana başlıkla verilmektedir. Adsorplama özelliklerine, iyon değiştirici özelliklerine ve katalizör özelliklerine dayanan kullanım alanları şeklindedir.

- i. Adsorplama Özelliklerine Dayanan Kullanım Alanları: Zeolitin mikro gözenekli yapısı, yine mikro pencerelerle birleşip bir, iki ya da üç boyutlu boşluk sistemleri oluştururlar. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentezinde gözenekleri kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay bazı sulu mineraller de olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Zeolitler tek düze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitler tek düze bir gözenek

- yapısına sahip olmaları ile diğer adsorblayıcılardan ayrılırlar. Zeolitlerin bir diğer önemli özelliği, düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir. Zeolitlerin adsorbant olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorblayıcılara oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır (Alp 2005).
- ii. İyon değiştirici özelliklerine dayanan kullanım alanları: Zeolitlerin iyon değiştiricisi olarak en önemli uygulama alanı deterjanlarda fosfatlar yerine kullanılmasıdır. Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Araştırma sonuçlarına göre zeolitlerin fosfatlar yerine ekonomik olarak kullanılabilceği ortaya çıkmıştır. Bu uygulamada zeolitlerin rejenere edilerek yeniden kullanılmaması gerekmemekte ve bu nedenle zeolitlerin iyon rejenerasyonunda karşılaşılan güçlükler deterjan uygulamasında söz konusu olmamaktadır (Alp 2005).
- iii. Katalizör özelliklerine dayanan kullanım alanları: Zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler ve alkanların parçalanması ve izomerleşmesiyle aromatik hidrokarbonların alkillenmesi gibi karbonyum iyonunun olduğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Zeolitlerin kristal yapılarından gelen özelliği SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin belirli ve tekrarlanabilir bir dizilişleri olmasıdır. Asit yerlerin kuvveti ve yoğunluğu zeolitin yapısına, bileşimine ve katyon yapısına bağlıdır. Zeolitlerin katalizör olarak etkinlikleri amorf silika-alümina katalizörlerden çok daha fazladır ve tepkimenin ürününün bileşimi birçok durumlarda değişkendir. Bunun nedeni genellikle zeolitlerin molekül eleme özelliklerinden ileri gelir. Çoğu tepkimelerde ancak zeolit pencerelerinden geçebilen moleküller katalitik etkinlik gösterebilen yerlere ulaşabilir ve dönüşüme uğrarlar ve böylece zeolitler molekül boyut ve biçimine göre seçicilik gösterirler. (Alp 2005). Çizelge 2.4'te de zeolit katalizörler için başlıca kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.5 Zeolit katalizörlerin başlıca uygulama alanları

Kullanım Yerleri	Zeolit Katalizörler
Kraking	RE-Y, HY, Mg, RE-Y
Hidrokraking	Ni, Mo, W ya da Pt-Pd yüklenmiş HY, Mordenit, Erionit
İzomerleşme	Pd yüklenmiş HY, RE-Y, ZSM-5
Reforming	Ni ve Co yüklenmiş zeolit X
Alkilleme	CaY, LaX
Hidrojenleme	Ni-Co ya da Pt yüklenmiş CaX

2.5.2.1 Katalizör olarak zeolitler

Doğal zeolitlerden ziyade %10 ile %15 arası Al_2O_3 silika-alümina kullanılması ile daha verimli ürünler edilmiştir. 1950li yıllarda ise %25'lik içeriği ile yüksek kararlılık özelliği taşıyan amorf yapılı silikaalümina türü sentetik katalizörle kullanılmıştır. 1960'lı yıllarda X ve Y zeolitler katalitik kraking katalizör alanında kullanımı ile bir dönüm noktası kabul edilmiştir. Daha güçlü ve daha iyi organize edilmiş haliyle önemli derecede iyileşme sağlayıp, amorf alümina-silika katalizörlerden 1000 kat daha aktif hale getirilmiştir (Sadeghbeigi 2012). Seçici katalitik dönüşümleri olan Zeolit Y ve ZSM-5 hidrokarbon dönüşüm reaksiyonları için yüksek seçicilik göstermektedir (Betül 2012).

Zeolitler önemli ölçüde iyi özelliklerinin yanında bazı özelliklerinden kaynaklı bazıları, reaksiyon ortamından güçlü bir şekilde etkilenebilirler. Koklaşma karşılaşılan ilk olaylardan biridir. Bunun yanında, buhar veya sıcak suyun zeolitler ve özellikleri üzerindeki etkisi, sulu ortamda gerçekleşebileceğinden biyokütle dönüşümleri dikkate alındığında üzerinde durulması gereken önemli bir noktadır. Zeolit katalizörlerinin sıcak sulu ortamla etkileşimi, katalizörlerin karbon birikintilerinin yanması sonucu oluşan su buharlarına maruz kaldığı zeolitlerin oksidatif rejenerasyonu gibi farklı arıtma ve petrokimyasal işlemlerde de meydana gelir (Kubicka ve Kikhtyanin 2015).

Zeolitlerdeki şekil seçiciliği, petrol ve petrokimya endüstrilerinde ve ince kimyasal katalitik işlemlerde önemli rol oynamaktadırlar. Tek boyutlu zeolit mikro gözeneklerin eksiklikleri göz ardı edilemez. Bir yandan, katalitik reaksiyonlara yüksek seçicilik sağlayan dar zeolit gözenek boyutları, moleküler boyutları karakteristik gözenek boyutundan daha büyük olan molekülleri etkilemede başarısız olur. Öte yandan, küçük gözenek boyutları ve uzun difüzyon yolu uzunlukları sadece taşıma verimliliğini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda zayıf katalizör kullanımına ve katalitik oranların azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, zeolit kanallarına bulunan aktif bölgelere kütleli moleküllerin erişilebilirliği arttırmak için ve yüksek seçicilik ve katalitik aktivitesini muhafaza ederken, difüzyonel sınırlamalar etkisini azaltmak için arzu edilebilir. Hiyerarşik zeolitler (mezogözenekler):

- Hacimli molekülleri dönüştürmek için sterik sınırlamaları azaltmak,
- Kristal içi difüzyon hızını artırmak,
- Koklaşma nedeniyle devre dışı bırakmanın engellenmesi,
- Katalizör kullanımını en üst düzeye çıkarmak,
- Hedef ürünlere yönelik seçiciliği hedeflemiştir ve modüle eder.

Bu avantajlar, hiyerarşik zeolitlere, mikro gözenekli muadillerine kıyasla, özellikle kokunun kolayca çökeldiği veya nispeten büyük moleküller içeren reaksiyonlar durumunda, üstün katalitik performans sağlamaktadır (Bai vd. 2019).

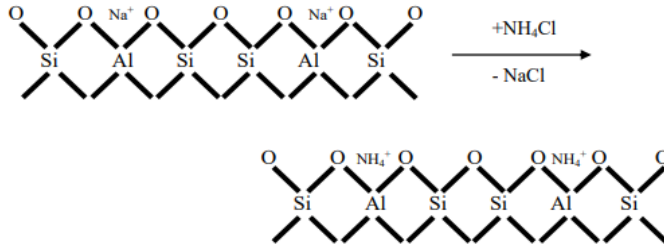
2.6 Zeolitlerin Modifikasyonu

Katalizör olarak kullanılan zeolitler, üretiminde bazı modifikasyonlara tabi tutulmaktadır. Zeolit katalizöre yapılan modifikasyonların amacı iyon değiştirme, dealüminasyon, metal yükleme şeklinde olup bu da zeolitlerin kararlılık, seçicilik, adsorpsiyon, aktiflik gibi özellikleri arttırılmaktadır (Alp 2005). Özellikle kuvvetli asit alanı oluşmasını sağlamak için iyon değişimi yapılabilir. İyon değişimi kapasitesi, gram başına zeolitte bulunan yer değiştirebilen katyona eşdeğerdir ve Si/Al oranı ile ters orantılıdır yani zeolitin Si/Al oranı düşük ise iyon değişim kapasitesi yüksek olur. Kuvvetli asit alanı oluşturmak için de bir diğer yol dealüminasyondur. Dealüminasyon

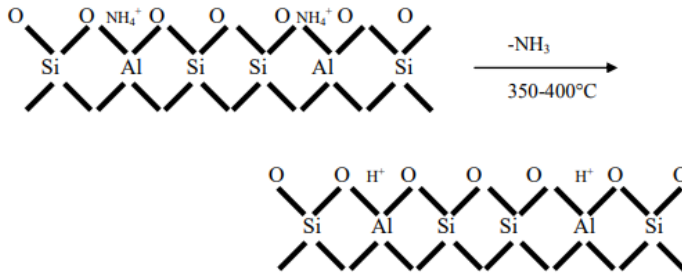
işlemine göre yapıdaki alüminyumun bir kısmı yapıdan çıkartılarak $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı artırılır ve zeolitlerin gözenek çapları büyütülmüş olur.

Metal yükleme modifikasyon adımları ise zeolitlerin amonyum formundan metal formuna dönüşüm reaksiyonları şu şekildedir.

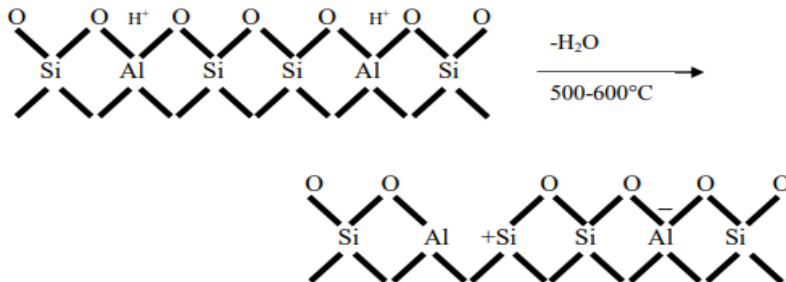
1. Na^+ formunda sentezlenmiş bir katalizör öncelikle Na^+ formundan amonyum formu haline getirilir.



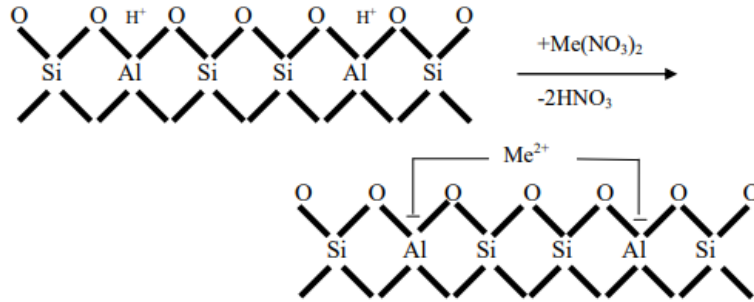
2. Amonyum formuna dönüştürülmüş olan zeolitlerin Bronsted asit alanları (Proton formu) oluşturulur.



3. Proton formuna gelmiş olan zeolitlerin Lewis asit alanlarının (dekatyonlaşmış formu) oluşturulması için yüksek sıcaklıkta su molekülleri uzaklaştırılmıştır.



4. Ve Metal emdirme adını için hazır hale getirilen katalizörlere istenilen metal tuzları yüklenerek metak yüklenmiş forma geçişini sağlamaktadır.



Yüzel ve Çulfaz (1984) petrol ve endüstrisi sanayinde yer alan önemli zeolitlerin ZSM-5 ve Mordenit olduğunu öne sürmüşlerdir. Çalışmalarında 1970'lerde ortaya çıkan ZSM-5 zeoliti için özellikle silika bakımından zengin ve etkin pencere boyutları olan bu katalizör, metil alkolden bir basamakta benzin elde edilmesi gibi bir süreçte önemi bulunmaktadır. Bu yöntemle kömürden üretilen sentez gazının metanol üretiminde kullanılması ve metanolden benzin üretilmesi, kömürden sıvı yakıt üretimi teknolojisinde yer aldığını söylemişlerdir. Bu ve benzeri gibi katalitik etkinlik gösteren diğer zeolitler arasında ofretit, ferrierit, çabazit, erionit ve zeolit L olarak eklemişlerdir. Parçalama (Katalitik kraking) işleminde kullanılan katalizörler asidik özellikli katı maddelerden oluşmaktadır. Eskiden tercih edilen katalizörler asitle işlem görmüş doğal killerdiler fakat son yıllarda alüminosilikatlar ve yapay zeolitler tercih edilmektedir. Yüksek Al₂O₃ içerikli katalizörlerin katalitik işleminden, diğer katalizörlere oranla daha fazla benzin üretilmektedir (Kuleli 1981). Katalizör olarak zeolitlerin kullanımında rafine etme işleminde, zeolitlerin asitlik durumu oldukça önemli bulunmaktadır. Bu durum yük dengeleyici katyonun resmi olarak bir proton olduğu durumdur. Bu durumda zeolitler "katı asitler" olarak adlandırılırlar ve mikro gözeneklilikleri nedeniyle bu iç protonlar heterojen katalizde Bronsted merkezleri gibi hareket edebilirler (Primo ve Garcia 2014).

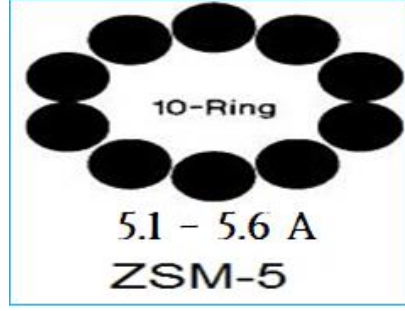
ZSM-5 zeolitleri katalitik kraking için incelenecek olursa, önemli özelliklerinden biri olan koklaşmaya karşı direnci olduğu görülmektedir. Bu da petrol sanayide ve aromatik bileşik oluşumlarında önemli bir avantaj haline gelmektedir. Ara gözenek ve kanal boyutları, yapısında büyük polinükleer aromatiklerin oluşmasını engeller. Yüksek asitlik

ve iyi ayrılmış alanlar (yüksek silika / alümina oranı), olefinlerin ve olefinik ara ürünlerin hazır oligomerizasyonuna ve yeniden çatlamasına yol açar. Diğer zeolitler kolayca oligomerler oluşturabilirler, ancak asit bölgelerinin yakınlığı gözenek yapısını kapatacak kok üretirler. ZSM-5, oligomerizasyon ve çatlama yoluyla, herhangi bir olefin kaynağından daha sonra basit mononükleer aromatlara aromatzize edilebilir ve katalitik olarak aktif merkezi temiz, kok veya kok öncülerinden arındırılmış halde bırakarak zeolitten kolayca kaçabilmektedirler. Aromatiklerin oluşumundaki reaksiyon kimyası karbenyum iyonu ara maddeleri ile gerçekleşmektedir ve hidrojen transferi izoparafin ve propan oluşumunu destekler (Seddon 1999). Martinez ve Lopez tarafından yapılan bir çalışma sonucu da Şekil 2.5'te ZSM-5 türevlerinin Si/Al oranları ile Bronsted ve Lewis etkileri verilmiştir.

Çizelge 2.6 ZSM-5 türlerinin özellikleri

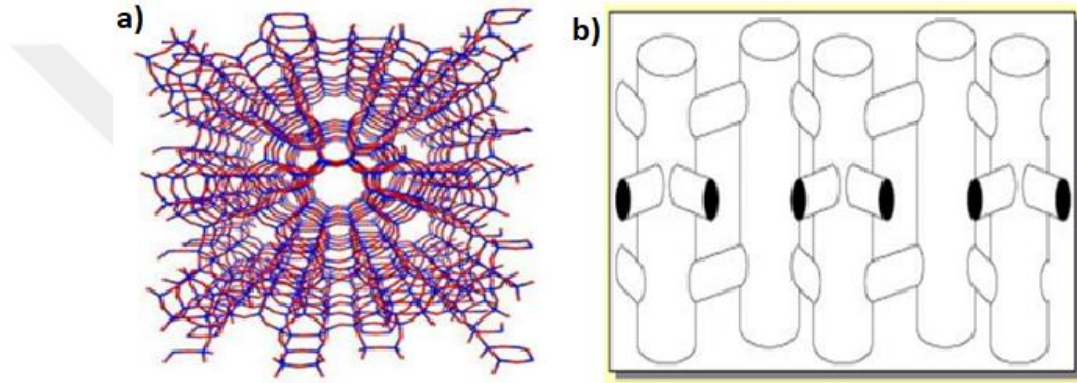
Sample	Si/Al ratio	BET area (m ² /g)	Acidity (µmol _{ppp} /g _{zeol})					
			Bronsted			Lewis		
			250 °C	350 °C	400 °C	250 °C	350 °C	400 °C
Z15	15	380	175	100	48	35	25	16
Z25	25	379	264	208	125	20	15	12
Z40	40	386	210	104	29	24	21	16
Z140	140	386	50	13	0	0	0	0
ZN50	52	445	102	60	15	35	32	27
GaZ40	40	377	156	72	20	40	24	16
PdZ40	40	386	145	71	20	25	22	20

ZSM-5'in fiziksel yapısı birbirine bağlı 10 üyeli düz ve sinüzoidal gözeneklere sahip orta gözeneklidir. Düz kanal 5.3 × 5.6 Å boyutlarına sahipken, sinüzoidal kanal 5.1 × 5.6 Å boyutlarındadır Şekil 2.15'te gösterilmiştir MFI yapısına sahiptir ve endüstride toluene disproporsiyonunda, etilbenzen sentezi ve ksilen izomerizasyonunda kullanılan heterojen bir katalizördür (Weitkamp 2000).



Şekil 2.15 ZSM-5 zeoliti fiziksel yapısı

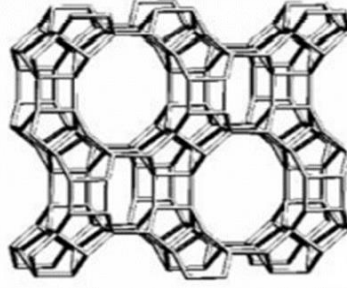
ZSM-5 zeolitinin kanal yapısı ve gözenek yapısı Şekil 2.16’da verilmiştir.



Şekil 2.16 ZSM-5 zeoliti a) Kanal yapısı ve b) Gözenek yapısı

Bu kanallar, BTX olarak daha düşük aromatiklerin oluşmasına ve taşınmasına izin verir fakat koklama yoluyla deaktivasyona katkıda bulunan daha yüksek aromatikler hariç tutulur. Al'nin kafes içine dahil edilmesi, Brønsted-asit bölgeleri (BAS) oluşturan protonlar ve / veya Lewis-asit bölgeleri (LAS) üreten metal katyonları ile telafi edilebilen negatif bir yüke neden olmaktadır. Bu nedenle asitlik, ZSM-5 zeolitinin 10 ile sonsuza kadar değişebilen $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranını değiştirerek ayarlanabilir. ZSM-5, aktivite, seçicilik, kok ile deaktivasyon ve termal stabilite arasında uygun bir uzlaşma sağladığı için tercih edilir. Saf alkanların dönüşümü için ZSM-5 bazlı katalizörler kullanılarak aromatisasyon için tipik sıcaklıklar sırasıyla heksan, bütan, propan ve etan için 320, 370, 450 ve 575°C iken, olefinler için aromatisasyon çok daha düşük sıcaklıklarda başlar. Tüm katalizörler, akış süresini sınırlayan kok oluşturur (Loka vd. 2019).

Petrol ve endüstrisi sanayinde yer alan önemli diğer zeolit olan Mordenit (MOR), çift gözenekli yüksek silika moleküler elektir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen Mordenit 10 halkalı, 7.1 Å gözenek açıklığına sahip bir zeolittir. Katalizör özelliğinden dolayı, Mordenit zeoliti hidrokraking, hidro-izomerizasyon, alkilasyon gibi önemli endüstriyel reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Mordenit zeolitinin yapısal görünümü Şekil 2.17’de verilmiştir.



Şekil 2.17 Mordenit zeolitinin yapısal görünümü

2.7 Kaynak Araştırması

Cejka vd. (2001) yılındaki çalışmalarında, Trimetilbenzen orantısızlaştırmasında farklı zeolitler üzerindeki dönüşüm ve akışta zaman stabilitesi incelenmiştir. Zeolit beta ve zeolit Y'nin trimetil benzenlerin dönüşümünde en yüksek stabiliteyi gösterdiği, zeolit L ve Mordenitin ise çok daha hızlı devre dışı bırakıldığı sonuçları verilmiştir. Ksilenlere yeterli seçiciliğe sahip yüksek ve kararlı bir dönüşüm elde etmek için optimum reaksiyon koşulları 5-20 saat ile 400 ° C’de en verimli ürün elde edilmiştir. Orta gözenekli ZSM-5 zeolit üzerinde 1,2,4-Trimetil benzen orantısızlığının reaksiyon mekanizmasında, 1,2,4-Trimetil benzenin termodinamik trimetil benzen karışımına izomerizasyonu, trimetil benzenlerin ksilenlere ve tetrametil benzenlere orantısızlaştırılması ve ksilene, toluene, benzene ve alt olefinlere dealkilasyonu reaksiyonu olarak incelenmiştir. ZSM-5 de dahil olmak üzere orta gözenekli zeolitlerin, büyük trimetil benzen molekülleri için önemli sterik kısıtlamalar getirdiğini dikkate almak gerekir. Trimetilbenzenlerin zeolit kanal sistemine difüzyonu oldukça yavaş bulunmuştur ve trimetil benzenlerin ZSM-5 zeolitleri üzerindeki dönüşümleri genellikle büyük gözenekli zeolitlere kıyasla önemli ölçüde düşük çıkmıştır. Orta gözenekli zeolitler üzerinde elde edilen trimetil benzen orantısızlaştırmasının sonuçları, büyük

gözenekli zeolitler üzerindikilerden önemli ölçüde farklı sonuçlanmıştır. Zeolitler Y, beta ve Mordenit, incelendiğinde reaksiyon zeolit kanal sisteminde ilerleyebilmektedir. Bu nedenle, reaksiyon hızı, kanal sistemi içinde daha yüksek konsantrasyonlarda reaktan yerleştirme olasılığı nedeniyle ZSM-5'e kıyasla çok daha yüksektir, bu da bimoleküler reaksiyon hızının artmasına neden olmaktadır. Zeolitler Y ve Beta'nın, diğer büyük gözenekli moleküler eleklerle (Mordenit, zeolit L) kıyasla, yüksek seçiciliğe sahip Trimetil benzenlerin ksilenlere ve tetrametil benzenlere orantısızlaştırılmasında yüksek dönüşümler gösterdiği gösterilmiştir. Bu aromatik hidrokarbonlar için tek tek zeolitlerin asit bölgelerinin erişilebilirliğinde önemli farklılıklar zeolit Y > Beta > Mordenit şeklinde olduğu söylenmiştir. Ölçülen difüzyon katsayılarının bu zeolitler üzerindeki değerleri aşağıdaki sırayla azalmaktadır: m-ksilen > 1,2,4-TMB > 1,3,5-TMB > TeMB. M-ksilen, trimetil ve tetrametil benzenlerin zeolitler Y, Beta / 1 ve Mordenit üzerindeki difüzyon katsayılarının ölçümlerinin sonuçları, trimetil benzen orantısızlığında taşınmanın önerilen önemli rolünü doğruladığını ve katalitik testlerin sonuçları ile iyi bir uyumda olduklarını söylemişlerdir.

Martinez ve Lopez (2005) yılında yaptıkları çalışmalarında, yüksek oktanlı aromatlara dönüşüm için ZSM-5 zeolitinin fiziksel bir karışımını içeren hibrit katalizörler kullanılarak, demir bazlı katalizörler eklenmiştir. Si / Al oranına (yani Bronsted asitliği) ve zeolitinin kristalit boyutuna bağlıdır. Benzer kristalit büyüklüğüne sahip ZSM-5 zeolitleri için (yaklaşık 1 mm), yüksek yoğunluklu Bronsted asit alanlarına sahip numuneler için izoparafinlerin ve aromatiklerin oluşumu tercih edildi. Zeolitinin zamanla aşamalı olarak etkisizleştirilmesi, muhtemelen ağır hidrokarbonların (kok) zehirlenmesi ve / veya asit bölgelerinin bloke edilmesiyle meydana gelmiştir. İlginç bir şekilde, deaktivasyon oranı, ZSM-5 zeolitinin kristal boyutunun azaltılması üzerine büyük ölçüde azaltılmıştır (yakl. 100 nm). Bu nedenle, nanokristalin zeolit içeren hibrit katalizör, daha uzun zaman diliminde 15satten fazla, benzin fraksiyonunda en yüksek izoparafin ve aromatik konsantrasyonunu üretti. Öte yandan, Ga'nın (%3 wt) Si / Al = 40 (Z40) ile ZSM-5 zeolitine dahil edilmesi, aromatiklerin ilk oluşumunu arttırmış, ancak metal içermeyen zeolite göre koklaşma oranını artırarak zeolitinin zamanla daha hızlı deaktivasyonuna yol açmıştır. Buna karşılık, Z40 zeolitine az miktarda (%1 wt) Pd eklenmesi ile kristal boyutunu azaltarak, kok öncüllerinin hidrojenasyonu yoluyla kok

oranını önemli ölçüde düşürdü ve böylece katalizör ömrünü arttırdı. Ga ve Pd ilavesinin 15-17 saatte C₂-C₄ hidrokarbolar için hibrit katalizörlerin aktivitesi ve seçiciliği üzerine etkisi arttığını fakat C₅-C₁₂ hidrokarbolar için azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca ZSM5 ilavesiyle birincil α -olefinlerin ikincil reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu reaksiyonlar sonucunda da aromatik ve dallanmış alkanların oluşumu sağlanmıştır.

Karaduman vd. (2007) yılında, hammadde olarak endüstriyel aromatiklerle aynı içeriğe sahip toluen + n-heptan + tetrahidrotiofen (89:10:1 w%) model karışımı kullanılmıştır. Dönüşümlerine göre hidrodealkilasyon, hidrokraking ve hidrojenolize reaksiyonlarında Fe, Co veya Ni gibi promotörlerin ve bunların konsantrasyonlarının bir Cr/Al₂O₃ katalizörünün aktivitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. n-Heptanın tüm katalizörlerle yüksek dönüşüme tabi tutulduğu söylenmiştir. Yüksek sıcaklıkta kaynaklı aktif yüzeyde olası kok oluşumu nedeniyle, çalışma süresi boyunca sıvı ürünlerdeki benzen konsantrasyonu azalmıştır. Sonuçta promotör konsantrasyonun ve çalışma süresinin artırılması ile n-heptan dönüşümünde azalma meydana gelmiştir. Sebebinin zamanla kokun okulumu olduğu belirtilmiştir. Promotörlerin katalizör koku oluşumu ve aktivite kaybı üzerindeki etkileri Fe \approx Co \ll Ni şeklindedir.

Yeniova vd. (2007), yaptıkları çalışmada Türkiye'de bulunan alüminize doğal zeolit klinoptilolitin amonyum formundan beş farklı katalizör hazırlamışlardır. Reaksiyon sıcaklığının aktivite ve seçicilik üzerindeki etkisi, besleme stoğu olarak 1,2,3 Trimetilbenzen (1,2,3-TMB) ve n-dekan (90:10) model karışımı ile katalizörler üzerindeki etkilerine bakılmıştır. Katalizör tipinin ve reaksiyon sıcaklığının gerçekleşecek reaksiyonlar üzerindeki dönüşümlere etkileri de incelenmiştir. 1,3,5-TMB'nin izomerizasyon ve orantısızlaştırma reaksiyonları ve n-dekanın hidrokrakingi için doğal zeolit klinoptilolitten işlevli katalizörler hazırlayarak bu tip katalizörlerin oluşumuna öncü olmuşlardır. Ayrıca hazırlama tekniklerinin haricinde tüm katalizörlerin izomerizasyon reaksiyonları için 1,3,5-TMB'nin orantısızlaştırma reaksiyonlarına kıyasla daha aktif olduğu gösterilmiştir. 1,3,5-TMB'nin dönüşümü, tüm katalizörler için sıcaklık artışıyla artmıştır. En yüksek 1,3,5-TMB dönüşümüne (>%40) ve izomerizasyon için en yüksek seçiciliğe (>%80) alüminyumdan arındırılmış ve nikel çökeltilmiş klinoptilolit katalizörü (NiDK) üzerinden ulaşılmıştır. Ayrıca her koşulda n-

dekanın tamamen reaksiyon ürünlerine dönüştüğü sonucuna varılmıştır. Bu sonuç ile tüm katalizörlerin hidrokraking aktivitesine yüksek oranda sahip olduğu söylenmektedir.

Zhao vd. (2007) yılında, C4-olefinlerin zeolitler H-ZSM-5, H-Mordenit ve H-SAPO-34 üzerindeki katalitik çatlama (kraking) reaksiyonları incelenmiştir. Zeolitler sırasıyla heksametilendiamin (HMDA), tetraetilamonyum bromür (TEABr) ve morfolin kullanılarak hidrotermal olarak sentezlenmiştir. C4-olefin çatlama reaksiyonlarındaki katalitik performansları, 15 h^{-1} gibi yüksek bir ağırlık saatlik uzay hızı altında incelenmiştir. Bu numunelerin asit dayanımlarının H-SAPO-34<H-ZSM-5<H-mordenit sırasını takip ettiği; katalitik testteki stabilitelerinin ise H-SAPO-34 \approx H-ZSM-5>H-mordenit sırasını takip ettiği bulunmuştur. Bu numuneler arasında, H-ZSM-5 zeolit, propilen üretmek için C4-olefin çatlama için en uygun katalizör olduğu görülmüştür. Küçük kristal boyutuna sahip H-ZSM-5 zeolit, akışta uzun süre büyük kristal boyutuna sahip H-ZSM-5'ten daha yüksek stabilite sergilemiştir.

Aitani vd. (2010) 1,2,4 TMB ve toluenin transalkilasyon reaksiyonunda ksilen üretimi çalışılmıştır. Katalizör olarak H-ZSM-5, H-Mordenit ve ikili H-ZSM-5/H-Mordenit katalizörlerini kullanılmıştır. Katalizörlerin dönüşüm ve seçiciliğe etkileri farklı sıcaklık, reaksiyon süresi ve besleme oranlarında farklılıklar gözlemlenmiştir. En yüksek verimdeki değerler ve katalizör eş molar toluen ve 1,2,4 TMB beslemesi ile 400°C 'de üç farklı katalizörden %25 dönüşüm ve %12,5'lik oranla en yüksek ksilen seçiciliğini Mordenit vermiştir.

Odedairo vd. (2013) yılında hafif alkollerin, benzen ile alkilasyonu reaksiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan ZSM-5 ve Mordenit zeolitlerin katalizör performansları, benzenin farklı hafif alkollerle (metanol, etanol ve izopropanol vb.) reaksiyonlarıyla kıyaslanmıştır. Reaksiyon, farklı saniyelerde ve farklı sıcaklıklarda, Benzen/Alkol'ün 1:1 oranında molce hazırlanan besleme ile akışkan yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Alkilasyon reaksiyonu etkileyen önemli etkenlerin, sıcaklık, alkol molekülünün ve katalizörlerin asit oranı olduğu belirlenmiştir. Mordenit ve ZSM-5 gerçekleşen Metanol ile benzen beslemesi için gerçekleşen reaksiyon için

aktif ve seçici katalizör etkisi verdiğini söylerlerken, benzenin etilasyonu reaksiyonu ile etilbenzen üretiminde ZSM-5'in Mordenitten daha yüksek seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır.

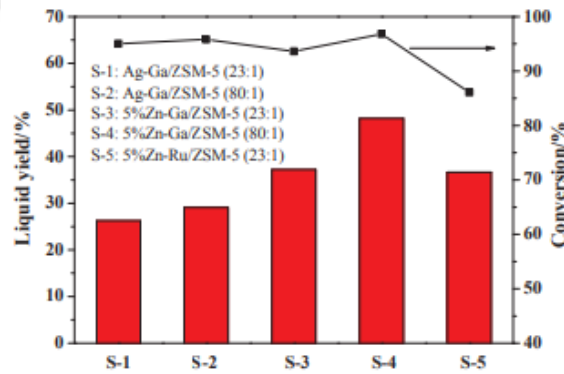
Almulla vd. (2017) Toluen ile 1,2,4-Trimetilbenzenin transalkilasyonu tepkimesinde zeolit katalizörler varlığında ksilenlerin üretimini incelemişlerdir. Zeolit yapısı, tepkime basıncı ve düşük platin derişimleri değerlendirilmiştir. Zeolit Y, Beta ve Mordenit katalizörler, H formlarına getirilmiş, Pt yüklenmiştir. Tepkime basıncının artışıyla toluen ve C₉ molekülleri katalizördeki aktif bölgelere daha kolay nüfuz edebilmiş ve tüm katalizörlerin performansı tepkime basıncıyla artmıştır. Mordenit katalizörü, kok birikimine karşı en dirençli katalizör olmasının 12 üyeli halka yapısından dolayı etkili olduğu belirtilmiştir. Katalizör aktiflikleri için Beta>MOR>Y şeklinde sıralanmıştır. Katalizörlere Pt eklenmesi ile dönüşüm ve katalizör kararlılığı üzerinde olumlu etkide bulunmuştur. Beta ve Mordenit ile ağırlıkça %40 ksilen elde edilmiştir.

Li vd. (2018) yılında, endüstriden temin edilen rafinat yağının içeriği inceleniyor. Hammaddede bulunan parafin bileşeninin, hammaddeye en büyük katkıyı yaptığı belirleniyor ve parafin bileşeni çeşitli dallı alkanlardan ve düz zincirli alkanlardan oluşur, bunlar arasında heksan, heptan ve oktan miktarı çoğunlukla parafin bileşiminin yarısını oluşturduğu verilmiştir. Katalizör olarak, özel kanal yapısına ve içsel asitliğe sahip ZSM-5, hafif hidrokarbonların dönüşümü için mükemmel katalitik performans sergilediğini söylemekte ve bu tercih edilmiştir. Metan ve parafince zengin rafinat yağının katalitik ko-aromatizasyonu, model bileşikler olarak heksan, heptan ve oktan ile çinko ve galyum modifiye ZSM-5 zeolit katalizörleri üzerinde araştırılmıştır. Heptanın metal yüklü katalizörlere göre dönüşüm ve seçicilikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir. En yüksek dönüşüm ZSM-5'te görülürken, en yüksek ksilen seçiciliği Zn-Ga/ZSM-5 katalizörünün metan varlığında verdiği verilmiştir.

Çizelge 2.7 Farklı koşullardaki çalışmalardan heptan dönüşümü, sıvı verimi ve sıvı ürün seçiciliği

Heptane	ZSM-5	5%Zn-Ga/ZSM-5		5%Zn/ ZSM-5	1%Ga/ ZSM-5	
	CH ₄	N ₂	CH ₄	CH ₄	CH ₄	
Conversion/%	97.77	96.58	98.16	96.83	97.71	
Liquid yield/%	61.06	57.42	50.68	51.17	52.30	
Selectivity/wt%	Benzene	2.98	8.82	8.06	5.24	3.08
	Toluene	13.82	22.90	21.62	23.97	15.06
	Xylene	17.16	20.34	28.88	23.27	19.31
	C ₉ -C ₁₂	66.04	47.94	41.44	47.52	62.55

Hafif alkan aromatzasyonundan türetilen benzen, toluen ve ksilen (BTX) bileşenleri metan yardımıyla yüksek oranda desteklemiştir. Metan ve N₂ koşulları altında heptan dönüşümünün önemli farklılığından dolayı, heptan aromatzasyonu üzerindeki metan ve katalitik etki kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Zn ve Ga metal türlerinin bir arada bulunması, BTX bileşenlerinin oluşumu üzerinde olumlu bir etkiye sahipken, tek tek metal yüklü katalizör, çinko ve galyumun metan ortamında BTX oluşumu üzerinde sinerjik bir etkiye sahip olduğunu düşündüren ağır aromatiklerin üretilmesine neden olmuştur (Şekil 2.18). Heptan dönüşümü, tüm katalitik çalışmalardan çoğunlukla %95'ten daha yüksek olduğu sonuçlanmıştır.



Şekil 2.18 Çeşitli katalitik çalışmalardan elde edilen rafinat yağının ve sıvı veriminin dönüşümü

Ellouh vd. (2020) yılında, hafif parafinik nafta'nın (C₅-C₆) BTX (benzen, toluen ve ksilenler) aromatiklerine dönüşümünü ağırlıkça %1,0 Pt-M/ZSM-5 (değiştirici M= ağırlıkça %1 Zn, ağırlıkça %2 Fe, La, Ga) ıslak emprenye yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Hemen hemen tüm ana ve Pt ve Pt-M ile modifiye edilmiş ZSM-5, 550°C'de (%99-100) LSR naftasının tam dönüşümünü sağlamıştır. Ana ve Pt taban modifiyeli ZSM-5, sırasıyla ağırlıkça %32 ve ağırlıkça %37 daha düşük aromatik

verimleri göstermiştir. M değiştiricilerin ise aromatzasyonu önemli ölçüde arttırdığı gözlemlendi. Bunun nedeni, iki önemli faktör, zeolitlerin asitliği ve hafif naftayı aromatlere dönüştürmek için etkili bir şekilde birlikte hareket ettikleri için Pt ve değiştirici M'nin hidrojen giderme işlevidir. En iyi performans gösteren katalizör (Pt-Ga/ZSM-5) için akış süresi (TOS) etkisi, katalizörün deaktivasyona karşı stabilitesini analiz etmek için sabit reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. 24 saat ve 550°C'lik TOS testi sırasında, hafif parafinik nafta dönüşümü %99-100 arasındaydı. 24 saatlik TOS için, toplam aromatik verimi (neredeyse sıvı verimine eşit) ağrılık olarak neredeyse %60 olarak kaldı. Genel olarak kok oluşumuna yansıyan C9+ aromatik verimi, artış olmaksızın ağrılıkça %2-3 civarında tutulmuştur. Genel olarak bu sonuçlar, Pt-Ga/ZSM-5'in aromatlere LSR nafta dönüşümü için etkili bir şekilde iyi kararlı olduğunu söylenmektedir.

Altındaş vd. (2023) yılında ağır reformatın transalkilasyonunu toluen ile gerçekleştirerek değerli aromatik bileşiklerden ksilen eldesi çalışmalarını tamamlamışlar. Ksilen üretimi için tercih ettikleri katalizörler zeolitlerden ZSM-5 ve Beta olmuştur. Bu zeolitlere ıslak emdirme ile metal yüklemesi yapılmıştır. Reaksiyon $2s^{-1}$ ve $5s^{-1}$ boşluk hızında ve 250, 300, 350 ve 400°C sıcaklıkları parametrelerinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek ağır reformat dönüşümü %98,94 ve toluen dönüşümü %9,82 H-ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 400°C ve $2s^{-1}$ WHSV'de ulaşılmıştır. Ksilen veriminin maximuma ZSM-5 katalizörü üzerinde ve koşullar en yüksek sıcaklık 400°C ve düşük akış hızında $2s^{-1}$ ulaşılmıştır. Ksilen seçimliliği en yüksek ZSM-5 katalizörü üzerinde %11, olarak sergilemiştir ve Beta zeolit katalizörlerinde ise Pd ve Ce metalleri eklenmesiyle seçimlilik artırılmıştır. % Kok birikimine ise ZSM-5 katalizörü Beta katalizörüne göre daha yüksek direnç göstermiştir.

Yapılan kaynak araştırmasının ışığında reformat 1,2,4-TMB'in çeşitli yollarla değerlendirildiği görülmüştür. Ayrıca yine literatür taramasında alkanların aromatzasyonunda verimi olduğu da görülmektedir. Bu sonuçlar değerlendirilerek, bu tez kapsamında ağır reformat atığı oranı en yüksek olan 1,2,4-TMB ile hafif alkanlardan pentanın reaksiyona girmesi düşünölmüş ve daha önce yapılmamış bir reaksiyon olan dealkilsiklizasyon reaksiyonu denenmiştir. Bu da hem literatürden çalışmamı farklı

kılmıştır hem de literatüre yeni bir öneri sunacak değer taşımaktadır. Ksilen üremi için aromatisasyonda tercih edilen katalizörler zeolit katalizörler olmuştur. Özellikle petrokimya sanayide ZSM-5 ve Mordenit zeolitleri kullanıldığı bulunmuştur ve bu tezde bu iki katalizör tercih edilmiştir. Metal yükleme için metal derişimleri %10'luk olacak şekilde Ni ve Zn metalleri tercih edilmiştir. Metal yüklemenin literatürdeki çalışmalarda ksilen verimine olumlu etki oluşturduğu görülmüştür ve bu tez çalışması ile karşılaştırdığında da aynı şekilde etkilediği söylenebilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde katalizörlerin hazırlanma basamakları, Mordenit, ZSM-5 ve Mordenit-ZSM-5 1:1, 1:2, 2:1 bizeolitler katalizörlerinin sentezleri, hazırlanan zeolit katalizörler üzerine metal emdirilmesi, katalizörlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler, katalizörlerin test edildiği deney sistemi ve sıvı ürünlerin analizi ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

3.1 Materyal

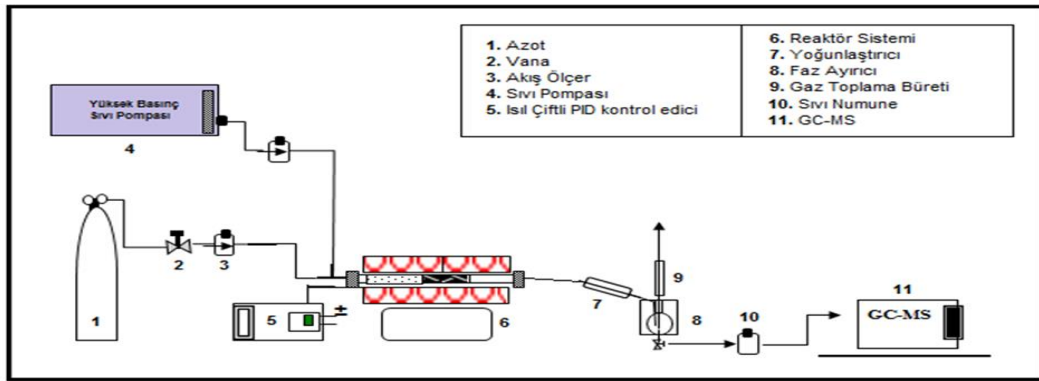
Mordenit katalizörü toz halde Zeolyst firmasından, ZSM-5 katalizörü granül halde ACS firmasından temin edilmiştir. Aldrich ve Merck firmalarından sırasıyla 1,2,4-Trimetilbenzen ve Pentan kimyasalları temin edilmiştir. Çizelge 3.1'de bileşenlerin kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 Besleme bileşenlerin özellikleri

Madde Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı, (g/mol)	Erime Noktası, °C	Kaynama Noktası, °C	Yoğunluk, g/cm ³
1,2,4-Trimetil benzen	C ₉ H ₁₂	120,19	-43,78	169	0,876
Pentan	C ₅ H ₁₂	72,15	-12,8	36,1	0,629

3.2 Deneý Düzenegi

Deneýler, atmosferik basınç altında kontrollü laboratuvar ölçekli bir deneý sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sabit yataklı gaz-katı katalitik reaktör (30 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında paslanmaz çelik), soğutucu, gaz-sıvı ayırıcı ve yüksek basınçlı sıvı pompasından sisteminde gerçekleşmiştir. Reaktörün sıcaklık kontrolü oransal-integral-türev (PID) denetleyicisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktörün izotermal bölümünde 2 cm³ katalizör sabitlendirilmiştir, kalan boş hacim seramik boncuklarla doldurulmuştur. Hidrojen, yüksek basınçlı ticari bir silindirden sağlandı. Sıvı besleme stoğu, reaktöre yüksek basınçlı sıvı pompası kullanılarak beslendirilmiştir. Hidrojen gazı ve sıvı besleme, bunlar reaktöre eklenmeden önce karıştırıldı. Karışım seramik boncuklar üzerinden yatay reaktörden geçerken sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına ulaşır ve böylece sıcaklıkları izotermal koşullara ulaştırılmıştır. Kataliz, 6 saat boyunca atmosfer basıncı altında reaktörden 5 ml/min azot gazı geçirilerek 400°C, 450 °C, 500°C ve 1,2,3 h⁻¹ WHSV parametrelerinde etkinleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan sıvı ürünler 60 m kapiler kolon bağlı Thermo-Finnigan Marka GC-MS cihazında analiz edilmiş ve oluşan ürünler tanımlanmıştır. Şekil 3.1 ve 3.2'de deneý düzenegi akış şeması ve deneý sistemi fotoğrafı verilmiştir.



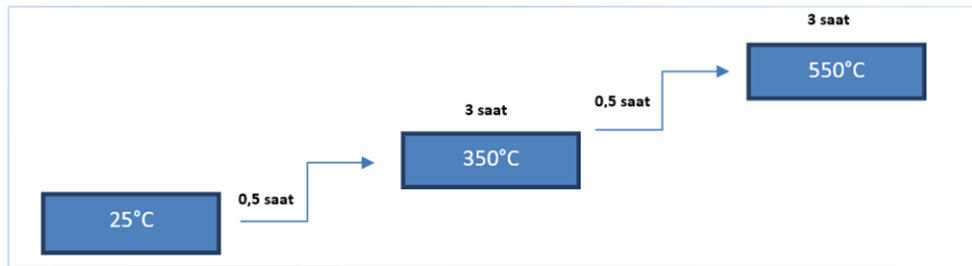
Şekil 3.1 Deneý düzenegi akış şeması



Şekil 3.2 Deney sistemi

3.3 Zeolit Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizörlerin hazırlanmasında toz haldeki Mordenitler direk kullanılarak, granül haldeki ZSM-5 de toz haline getirilerek pellet haline getirilmiştir. Pellet haline getirmek için için katalizöre Zeolit: γ - Al_2O_3 5:1 oranında olacak şekilde γ - Al_2O_3 eklenmiştir. Bizeolitler için de sırasıyla 1:1 1:2 2:1 ZSM-5/Mordenit bizeolitleri pellet halde hazırlanmıştır. Metal yükleme için de emdirme yöntemiyle metal yüklenmiş ve pellet haline getirilmiştir. Hazırlanan pelletler bir gün oda koşullarında kurutulmuştur. Daha sonra $120^\circ C$ 'de 4 saat etüvde tutularak kurutma işlemi tamamlanmıştır. Kuru hale getirilmiş katalizörler kalsinasyon (Şekil 3.3) işlemine tabi tutularak D-formunda hazırlanmıştır.



Şekil 3.3 Zeolit katalizörlerin kalsinasyonu

Seçilen bizeolit için metal yükleme yapılmıştır. Katalizöre emdirme yöntemi ile metal yüklenmiştir. Kütlece %10 Ni içeren Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit pelletlerinin

hazırlanmasında ZSM-5/Mordenit 1:2 oranındaki bizeolit için, 7 g Mordenit ve 14 g ZMS-5 olacak şekilde tartılmış ve karıştırılmıştır. Daha sonra pellet haline getirmek için katalizöre 5:1 oranında olacak şekilde 4,2 g γ -Al₂O₃ eklenmiştir. Metal yüklemesi için ayrılan kısımdan tartılan katalizör miktarının (20,53g) %10'u kadarı Ni olacak şekilde N₂NiO₆H₂O tuzundan gerekli ağırlık (11,303g) hesaplanmıştır. Behere 11,303 gram tuzdan alınıp ve saf su ile çözdürülmüştür. Hazırlanan pelletler üzerine bu çözelti yavaşça eklenmiştir. Üzeri kapatılıp 20 saat emdirme işlemine bırakılmıştır. 20 saat sonunda 4 saat 120°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuş ve kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kurutmada su molekülleri uzaklaştırılmış ve ardından kalsinasyon işleminde de N₂O₆ yapısı uzaklaştırılarak Ni⁺² yüklü katalizör elde edilmiştir. Aynı işlemler Zn⁺² yüklü zeolit katalizör için de gerçekleştirilmiştir.

3.4 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörlerin karakterizasyonu için BET, SEM, XRF ve FTIR analizleri yapılmıştır. Sonuçlar bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir. Yapısal özellikleri, Micromeritics 3 Flex gaz adsorpsiyon cihazı kullanılarak nitrojen sorpsiyon ölçümlerinden elde edilmiştir. Numunelerin özgül yüzey alanı BET yöntemine (Barrett vd. 1951; Fagerlund 1973) göre, gözenek hacmi ise BJH yöntemine (Barrett vd. 1951) göre hesaplanmıştır. PANalytical Epsilon 4 cihazı ile bizeolit XRF (X-ışınları floresans spektroskopisi) analizi yapılmıştır.

Daha sonra taramalı elektron mikroskobu (SEM), katalizörlerin yüzey morfolojisini ve kristal boyutlarının belirlenmesini sağlamıştır. EDS analizi ile de elemental analiz gerçekleştirilmiştir. Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsünde bulunan ZEISS EVO 40 marka SEM analiz cihazı kullanılarak bizeolit katalizörlerin yüzey morfolojisi ve emdirilen metallerin yüzeydeki dağılım görüntüleri alınmış ve incelenmiştir. Kullanılan cihazın dedektör tipleri SE (Secondary Electron), BSE (Back Scattered Electron), EDX (Energy Dispersive X-ray) ve VPSE (Variable Pressure Secondary Electron) dir.

Son olarak FTIR için Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği ATEK Laboratuvarında bulunan Mattson 1000 (ATI Unicam, ABD) cihazı ile FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ‘‘Bulgular ve Tartışma’’ başlığı altında detaylı bir şekilde verilmiştir.

3.5 Boşluk Hızı, Dönüşüm, Seçimlilik ve Verim Tanımlanması

Hazırlanan katalizin performansını belirlemek için besleme olarak bir 1,2,4-TMB + Pentan 1:1 oranında karışımı kullanılmıştır.

Boşluk Hızı: Beslemesinin saat başına boşluk hızları (Weight Hourly Space Velocity, WHSV) 1 2 ve 3 h⁻¹ olarak belirlenmiştir. Molce 1:1 oranındaki 1,2,4-TMB:Pentan beslemesinin akış hızı Denklem 6’da verilen denklemle hesaplanmıştır ve sırasıyla 0,033, 0,067, 0,1 ml/min olarak bulunmuştur.

Q_{Besleme}: Besleme hızı

V_{Katalizör}: katalizör hacmi (2cm³)

$$WHSV (h^{-1}) = \frac{Q_{Besleme}}{V_{Katalizör}} \quad (6)$$

$$Q_{Besleme} = 1h^{-1} \times 2cm^3 \times \frac{1h}{60min} \times \frac{1ml}{1cm^3} = 0,033 \frac{ml}{min}$$

$$Q_{Besleme} = 2h^{-1} \times 2cm^3 \times \frac{1h}{60min} \times \frac{1ml}{1cm^3} = 0,067 \frac{ml}{min}$$

$$Q_{Besleme} = 3h^{-1} \times 2cm^3 \times \frac{1h}{60min} \times \frac{1ml}{1cm^3} = 0,1 \frac{ml}{min}$$

Yüzde Dönüşüm Hesabı: Belirlenen parametrelerle yapılan deneyler sonucu alınan sıvı ürünler GC-MS cihazında analiz edilmiştir ve alınan piklerin altında kalan alanlarla hesaplamalar yapılarak kütlece yüzde değerler hesaplanmıştır. W_{1,2,4-TMB} ve W_{Pentan} beslemedeki ve ürünlerdeki 1,2,4-Trimetilbenzen ve Pentanın yüzde kütlece oranlarıdır. Reaksiyon sonucunda dönüşüm ve verim (7) – (8) (Almulla vd. 2021) denklemleri arasında gösterilen denklemler kullanılmıştır.

$$\% 1,2,4-TMB \text{ Dönüşümü} = \frac{(W_{1,2,4-TMB})_{besleme} - (W_{1,2,4-TMB})_{ürün}}{(W_{1,2,4-TMB})_{besleme}} \times 100 \quad (7)$$

$$\% Pentan \text{ Dönüşümü} = \frac{(W_{Pentan})_{besleme} - (W_{Pentan})_{ürün}}{(W_{Pentan})_{besleme}} \times 100 \quad (8)$$

%Ksilen seçimliliği reaksiyon sonucunda oluşan ürünler içinden kütlece ksilenin W_{Ksilen} diğer oluşan tüm ürünlere oranı şeklinde tanımlanmıştır ve hesaplaması denklem 9’da gösterilmiştir. Ksilen seçimliliği N_{Ksilen} ürünlerdeki molce ksilendir ve denklem 10’daki gibi hesaplanmıştır.

$$\% m/p\text{-Ksilen Verimi} = \frac{W_{m/p\text{-Ksilen}}}{(W_{1,2,4\text{-TMB}})_{besleme}} \times 100 \quad (9)$$

$$\% o\text{-Ksilen Verimi} = \frac{W_{o\text{-Ksilen}}}{(W_{1,2,4\text{-TMB}})_{besleme}} \times 100 \quad (10)$$

Ksilen seçimliliği, ürünün içindeki m/p-Ksilen ve o-Ksilen izomerleri olarak ayrı ayrı hesaplanmıştır. Ürünler içindeki molce m/p-ksilen’in oluşan diğer ürünlere molce oranlanması olarak tanımlanmıştır. Aynı şekilde o-Ksilen için de molce o-Ksilenin oluşan diğer ürünlere oranı şeklinde tanımlanmıştır (Denklem 11-12).

$$\% m/p\text{- Ksilen Seçimliliği} = \frac{N_{m/p\text{-Ksilen}}}{N_{Diğer Ürünler}} \times 100 \quad (11)$$

$$\% o\text{-Ksilen Seçimliliği} = \frac{N_{o\text{-Ksilen}}}{N_{Diğer Ürünler}} \times 100 \quad (12)$$

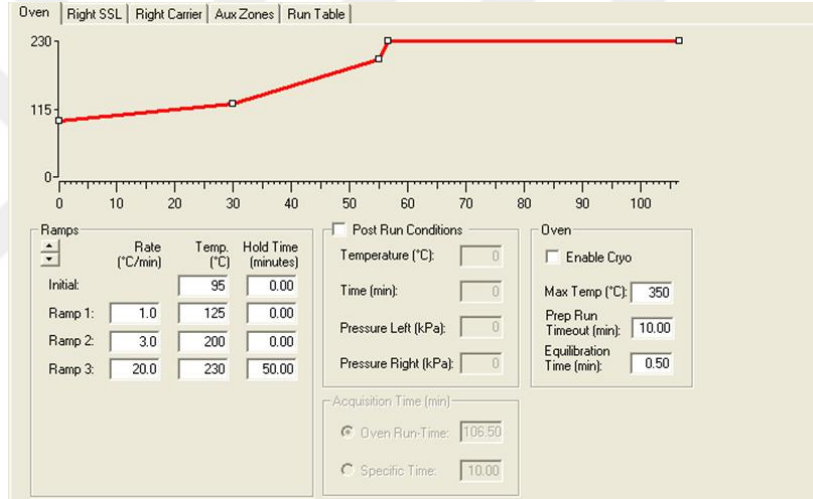
3.6 Sıvı Ürünlerin Analizi

Gaz Kromatografisi (GC), karışım içerisinde bulunan maddeleri analiz etmeye yaramaktadır. Bu kromatografi dalında hareketli ve durgun faz olarak iki faz bulunur. Gaz-sıvı ve gaz-katı şeklindedir. Adını durgun faza göre almaktadır, eğer durgun faz katı ise gaz-katı kromatografisi, eğer durgun faz sıvı ise gaz-sıvı kromatografisi denmektedir. Fakat bu kromatografi dalında ayrılması istenen maddeler ile hareketli faz arasında hiçbir etkileşme olmamaktadır. Hareketli fazın amacı sadece madde taşımaktır. Bu amaçla kullanılan gazlar inert (Helyum, azot ve Neon) olmalıdır (Anonim 2020). Gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında alınan sıvı ürünler GC-MS için olan viallere aktarılır ve Thermo Finnigan DSQ 250 marka GC-MS cihazında (Şekil 3.4) analiz ettirilmiştir Cihazın MS dedektör kısmında Zebron marka (ZB-1MS), 60 metre uzunluğunda, 0.25 mm film kalınlığında ve 0.25 mm iç çapında, -60°C-370°C sıcaklık aralığında çalışma özeliğine sahip kapiler kolon bulunmaktadır. Bu kolon için ayarlanan sıcaklık programı da Şekil 3.25’te verilmiştir. Sıvı ürünler bu programa göre analiz

edilmiş ve ardından alınan pikler üzerinde Wiley kütüphanesinden yararlanılarak oluşan ürünler tanımlanmıştır.



Şekil 3.4 GC-MS analiz cihazı



Şekil 3.5 Sıvı ürün analiz programı

3.7 Kok Tayini

Katalitik testlerin ardından kullanılan katalizörler alınıp saklama kabı içerisinde desikatörlerde saklanmıştır. Tüm deneyler tamamlandıktan sonra kullanılan katalizörler ilk önce etüvde 6 saat 200°C sıcaklıkta kurutulmuştur. 6 saat sonunda katalizör bir desikatöre alınmış ve yarım saat soğutulduktan sonra ikinci tartım yapılmıştır. Katalizör sabit tartıma gelinceye kadar 2 saat 200°C sıcaklıkta kurutma, soğutma ve tartım işlemlerine devam edilmiştir. Katalizör sabit tartıma geldikten sonraki kütle m_1 'dir. Kurutulan katalizörler kül fırınında 7 saat boyunca 25°C'ten önce 450°C daha sonra

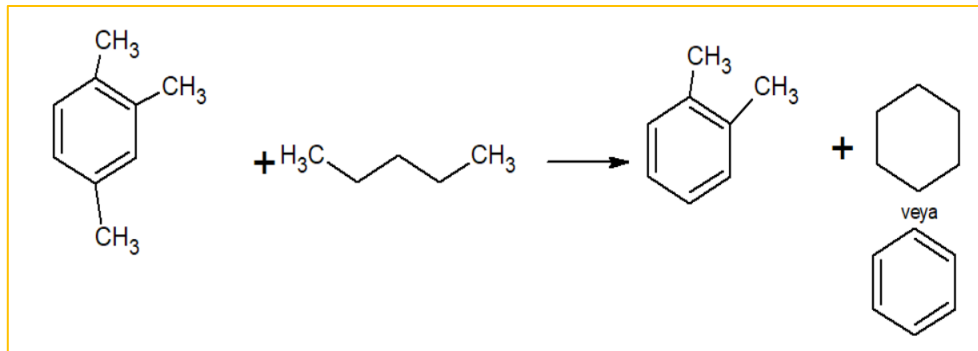
625°C dereceye çıkarılıp yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yakma işleminden sonra alınan katalizör numunesi sabit tartıma gelene kadar 2 saat 200°C kurutma devam etmiş ve sabit tartıma gelen katalizör kütlesi m_2 kabul edilmiştir. Biriken kok miktarı Denklem (13) (Rasouli vd. 2017) gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kok Miktarı} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (13)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda, tez çalışması kapsamında hazırlanan zeolit katalizörlerin karakterizasyon sonuçları ve katalitik test sonuçları verilmiştir. 3.4'te anlatılan katalizörlerin karakterizasyonları için azot adsorpsiyon analizi sonuçları, sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek açıklıkları incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) ile yüzey morfolojisi, FTIR analizleri ile yapı incelemesi ve XRF analizleri ile modifiye edilmiş metallerin oranlarının incelenmesi yapılmıştır.

Ağır reformat olan 1,2,4-TMB'nin Pentan ile verdiği ana reaksiyon denklemi Şekil 4.1'de verilmektedir. 1,2,4-TMB dealkilasyon gerçekleşerek ksilen oluşurken, pentanın siklizasyona uğraması ile benzen halkası meydana gelmiştir.

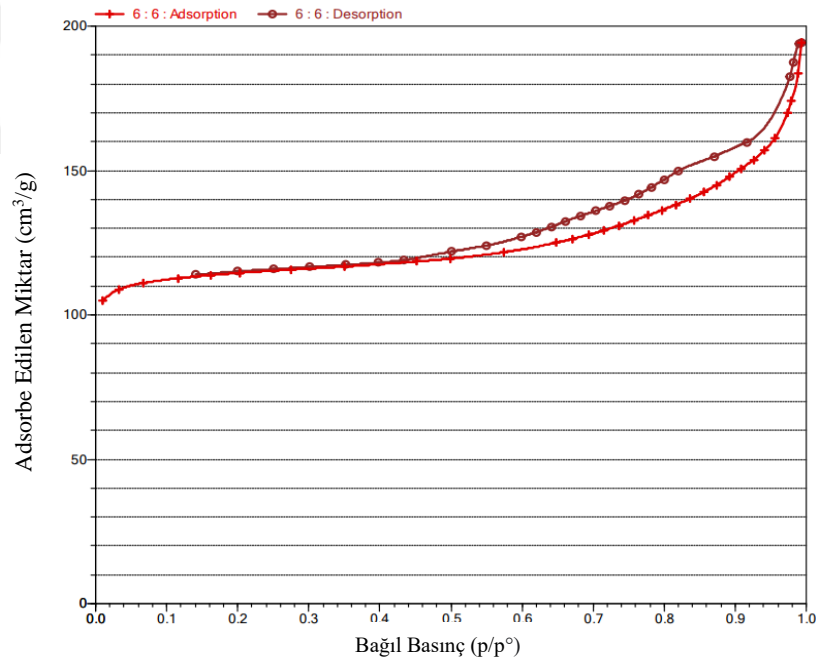


Şekil 4.1 1,2,4-TMB ile Pentan'ın dealkilsiklizasyonu

4.1 Azot Adsorpsiyon Analizi

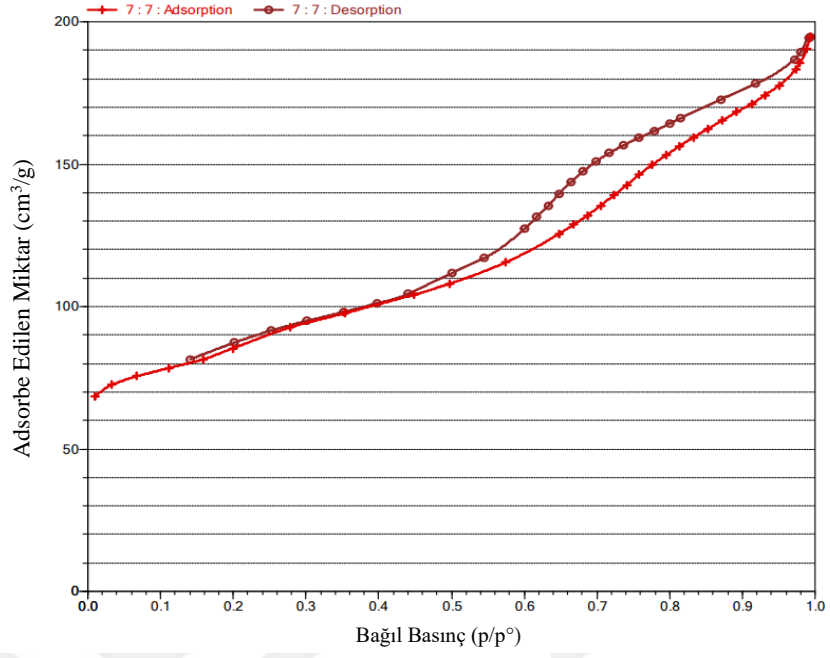
The Brunauer, Emmett and Teller Model (BET) yüzey alanı, bizeolit katalizörün gözenek dağılımı Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metoduna göre hesaplanmıştır.

Şekil 4.2’de Mordenit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği verilmiştir. BET yüzey alanı 351,9374 m²/g, BJH gözenek hacmi 0,141602 cm³/g ve BJH gözenek çapı 3,3156 nm olarak hesaplanmıştır



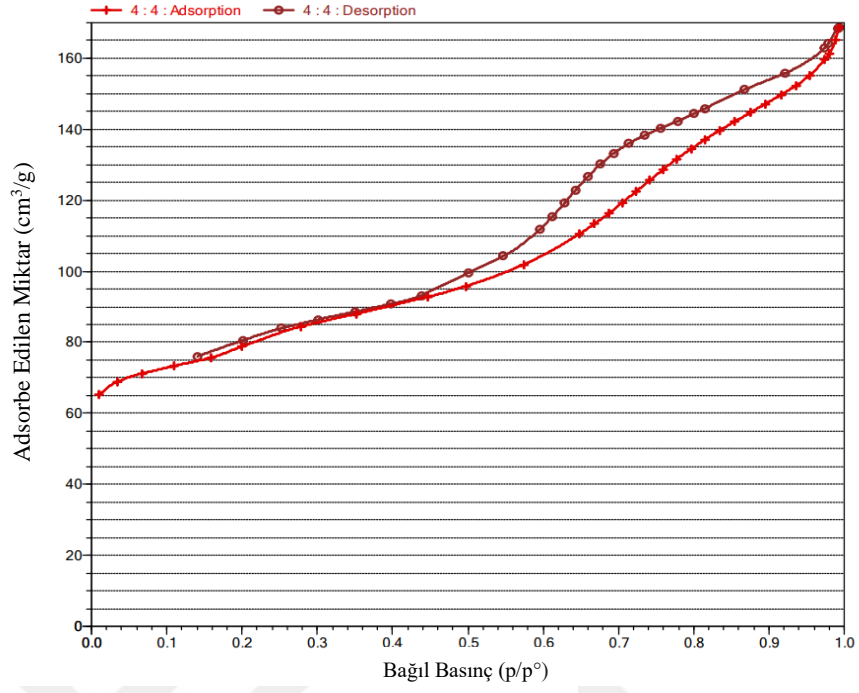
Şekil 4.2 Mordenit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği

Şekil 4.3’de ZSM-5 katalizörü için BET sorpsiyon grafiği verilmiştir. BET yüzey alanı 288 m²/g, BJH gözenek hacmi 0,23 cm³/g ve BJH gözenek çapı 4,13 nm olarak hesaplanmıştır



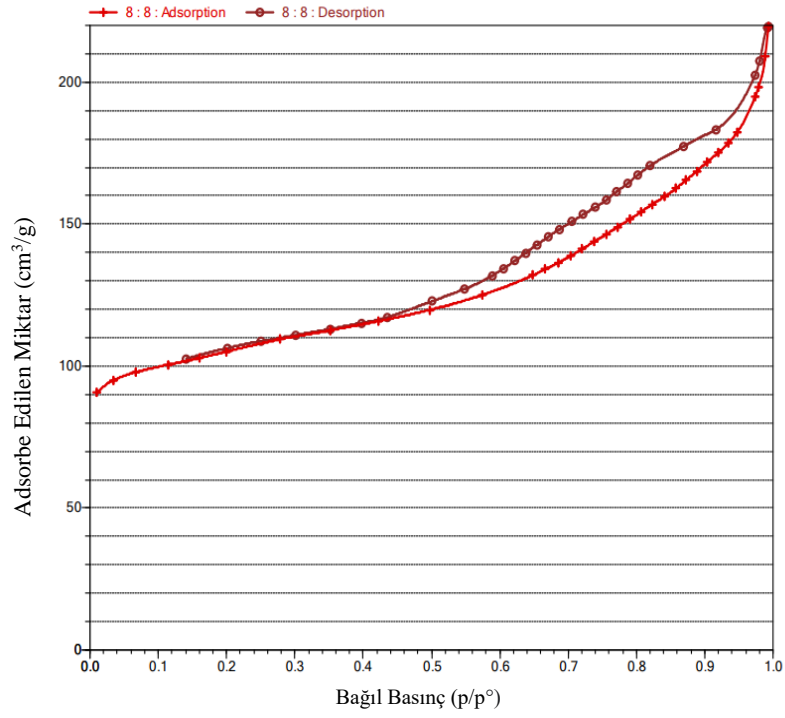
Şekil 4.3 ZSM-5 katalizörü için BET sorpsiyon grafiği

Şekil 4.4'te ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği verilmiştir. BET yüzey alanı 261 m²/g, BJH gözenek hacmi 0,2 cm³/g ve BJH gözenek çapı 4 nm olarak hesaplanmıştır.

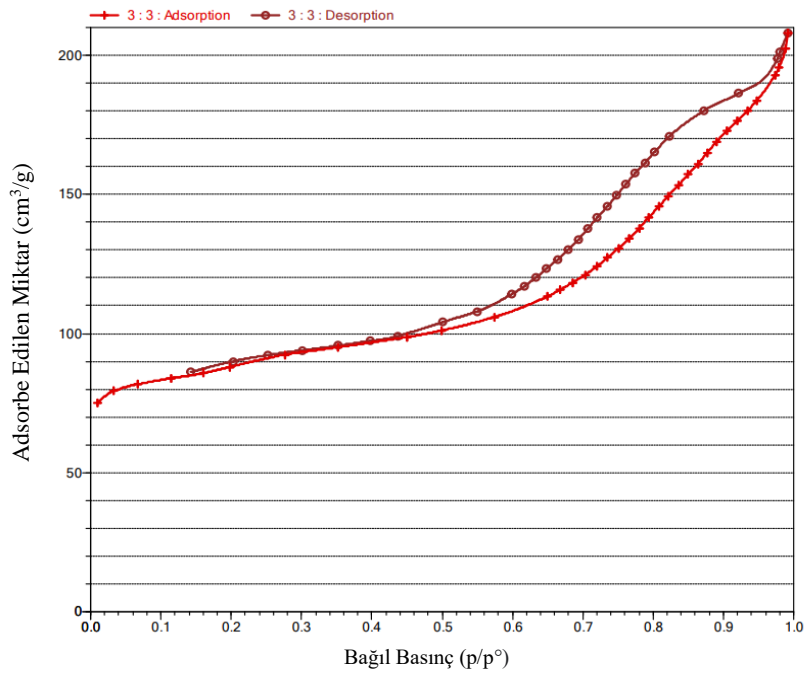


Şekil 4.4 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği

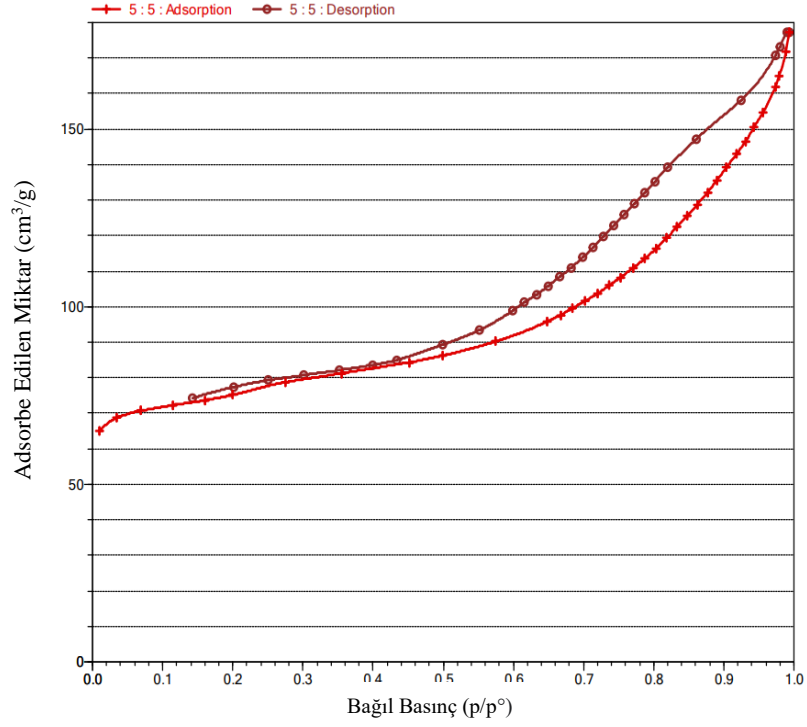
Şekil 4.5'te ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği verilmiştir. BET yüzey alanı 334 m²/g, BJH gözenek hacmi 0,22 cm³/g ve BJH gözenek çapı 4,05 nm olarak hesaplanmıştır



Şekil 4.6'da ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği verilmiştir. BET yüzey alanı $283 \text{ m}^2/\text{g}$, BJH gözenek hacmi $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve BJH gözenek çapı $4,5 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.

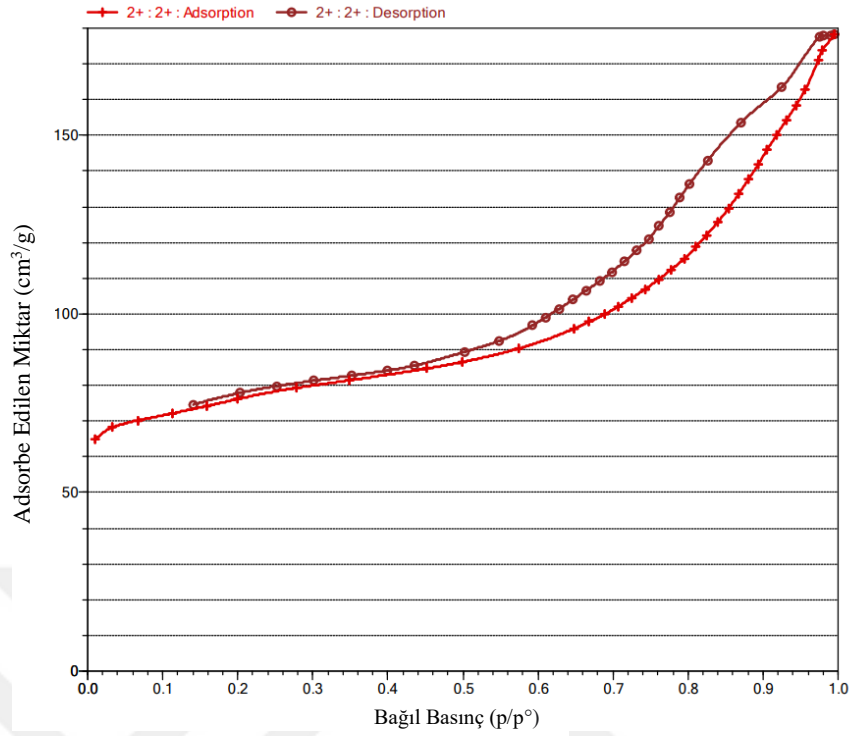


Şekil 4.7’de Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği verilmiştir. BET yüzey alanı 241 m²/g, BJH gözenek hacmi 0,2 cm³/g ve BJH gözenek çapı 4,4 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği

Şekil 4.8’de Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği verilmiştir. BET yüzey alanı 243 m²/g, BJH gözenek hacmi 0,2 cm³/g ve BJH gözenek çapı 4,5 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafiği

Verilen grafiklere bakıldığında zeolit-bizeoli-metal yükü bizeolitler katalizör için BET yöntemiyle çizilmiş adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Grafik IUPAC sınıflandırılmasına göre tip IV izotermine uygun çıkmıştır (Betihha vd. 2015). Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemiştir buna adsorpsiyon histeresisi denir (Egeblad vd. 2007). Bu durum, dar ağızlı dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması ile açıklanabilir. Genellikle mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Çizelge 4.1'de tüm katalizörlerin toplu halde BET adsorpsiyon yüzey alanı, BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı verilmiştir.

Çizelge 4.1 Zeolit katalizörlerin yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek hacmi

Katalizör	Bet adsorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	BJH gözenek hacmi, cm ³ /g	BJH gözenek çapı, nm
MORDENİT	351	0,14	3,3
ZSM-5	288	0,22	4,1
ZSM-5/MOR (1:1)	261	0,21	4
ZSM-5/MOR (1:2)	334	0,22	4
ZSM-5/MOR (2-1)	283	0,31	4,5
Ni-ZSM-5/MOR (2-1)	241	0,2	4,4
Zn-ZSM-5/MOR (2-1)	243	0,2	4,5

Zeolitlerin BET yüzey alanları incelendiğinde, metal yüklemenin yüzey alanını azalttığı bulunmuştur. Metal iyonlarının yerleşmesi ve tekrar yapılan kalsinasyon işlemi sırasında kafes yapısında kusurlar oluşturması ve yüzey alanının küçülmesine neden olmuştur.

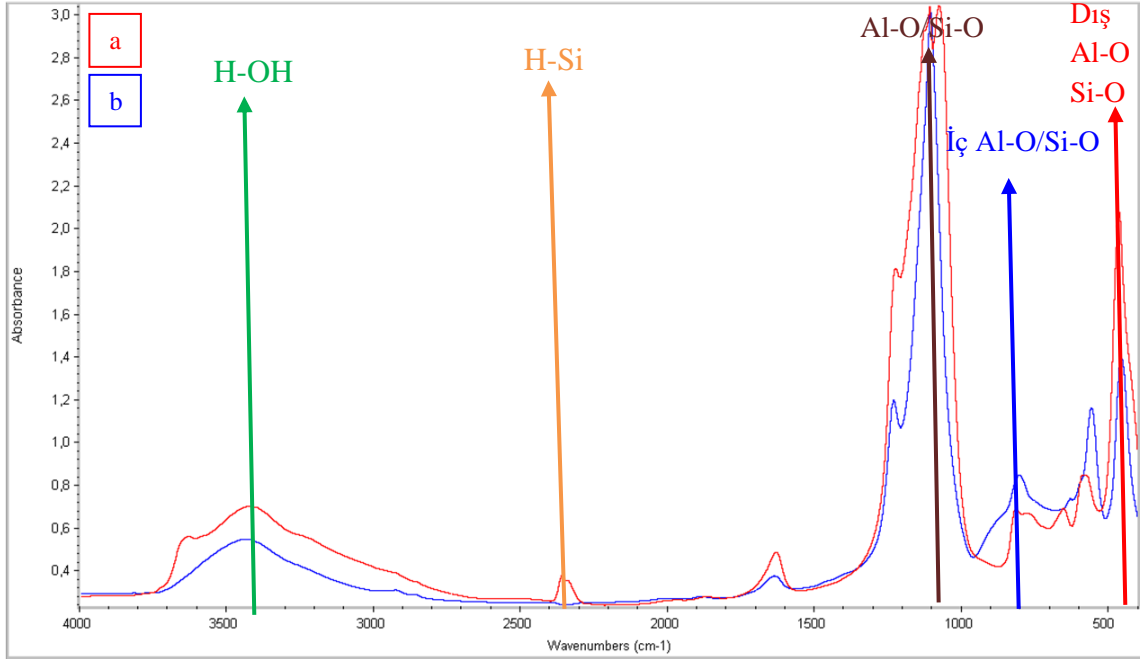
4.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Katalizörler KBr ile ağırlıkça 1:200 oranında karıştırılmıştır. Katı karışımlar 10 ton/cm² basınç altında pellet yapılmıştır. Hazırlanan pelletlerden FTIR spektrumları elde edilmiştir ve bunlar Şekil 4.9 ile Şekil 4.13 arasında verilmiştir. FTIR spektrumları ATEK laboratuvarında bulunan MATTSON 1000 markalı cihaz ile alınmıştır. FTIR analizi için zeolitlerin karakteristik FTIR pikleri için grup ve bu grupların görüldüğü dalga boyları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

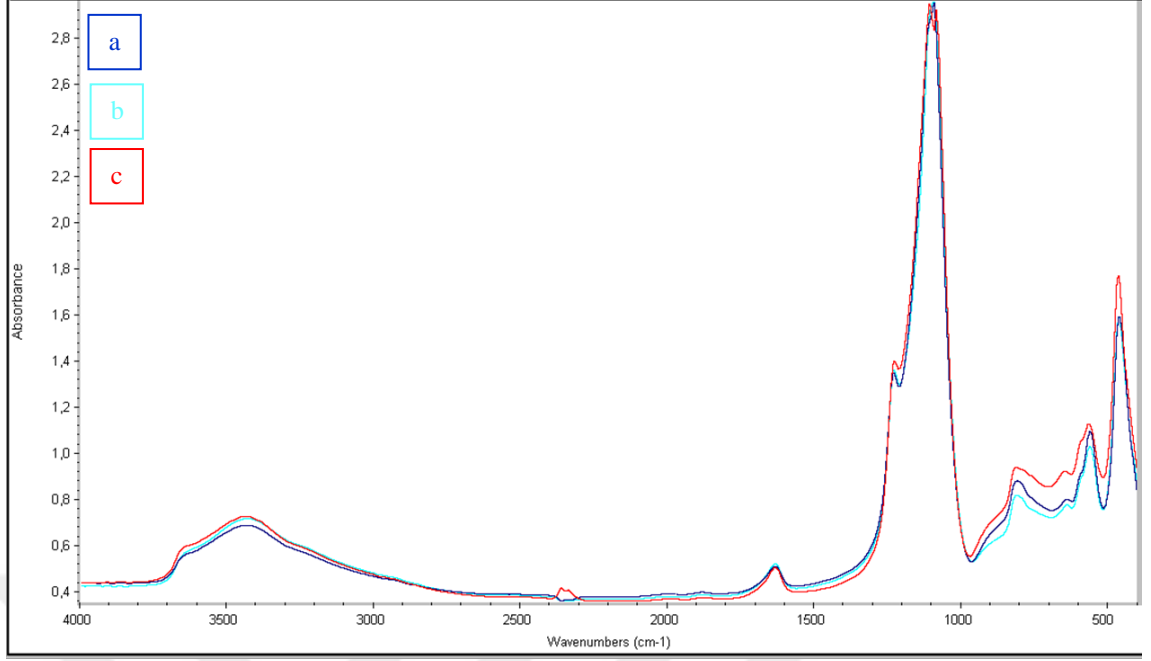
Çizelge 4.2 Zeolitlerin karakteristik FTIR pikleri

Grup	Dalga Boyu, cm^{-1}
H-OH	3400
H-Si	2350
H_2O	1620
Al-O/Si-O	1065
İç Al-O/Si-O	790
İç Al-O/Si-O çift halka	609
Dış Al-O/Si-O çift halka	450

Şekil 4.34'te görülmektedir ki 3400 cm^{-1} 'deki H-OH bantlarına denk gelmekte ve yeşil ok ile gösterilmektedir. ZSM-5 ve Mordenit piklerinde yalnızca ZSM-5 zeolitinde görülen 2350 cm^{-1} 'deki görülen H-Si bağları bulunmuştur. İki zeolitte de 1065 cm^{-1} Al-O/Si-O bağları pikleri bulunmuştur. 400 ile 1500 cm^{-1} arasındaki pikler ise her zeolitin parmak izi olarak adlandırılır ve hepsinin kendine özgü pikleri görülmektedir. 400 - 800 cm^{-1} aralığında bulunan pikler zeolitlerin kafes yapısındaki titreşimlerden kaynaklı meydana getirdiği farklı piklerdir.

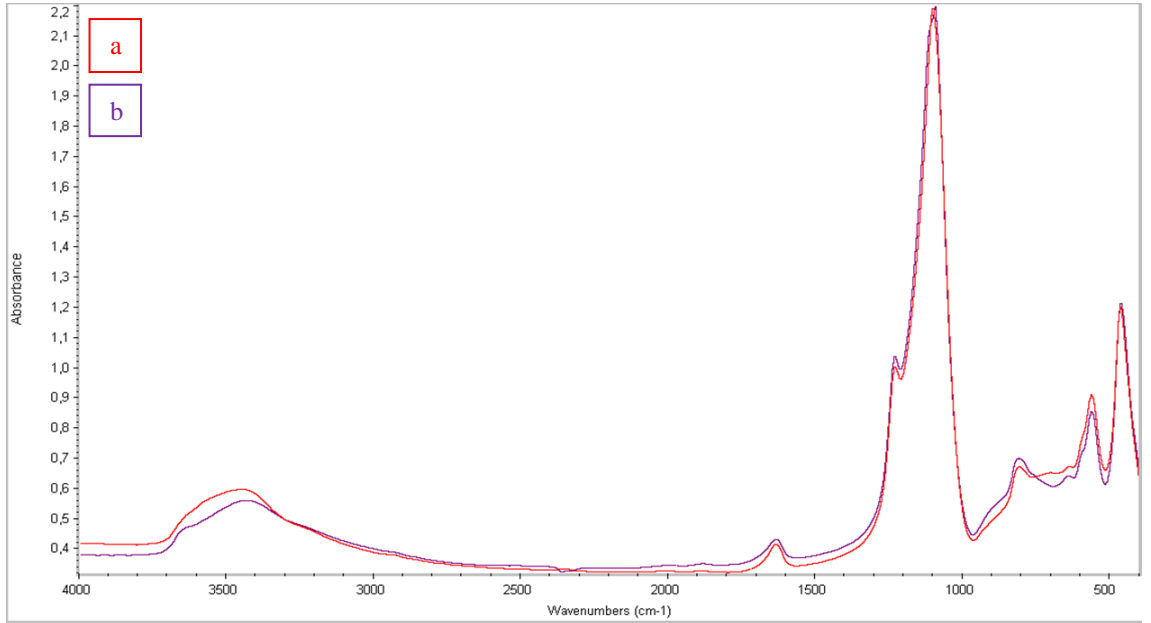


Şekil 4.9 a) ZSM-5 ve b) Mordenit zeolit katalizörleri

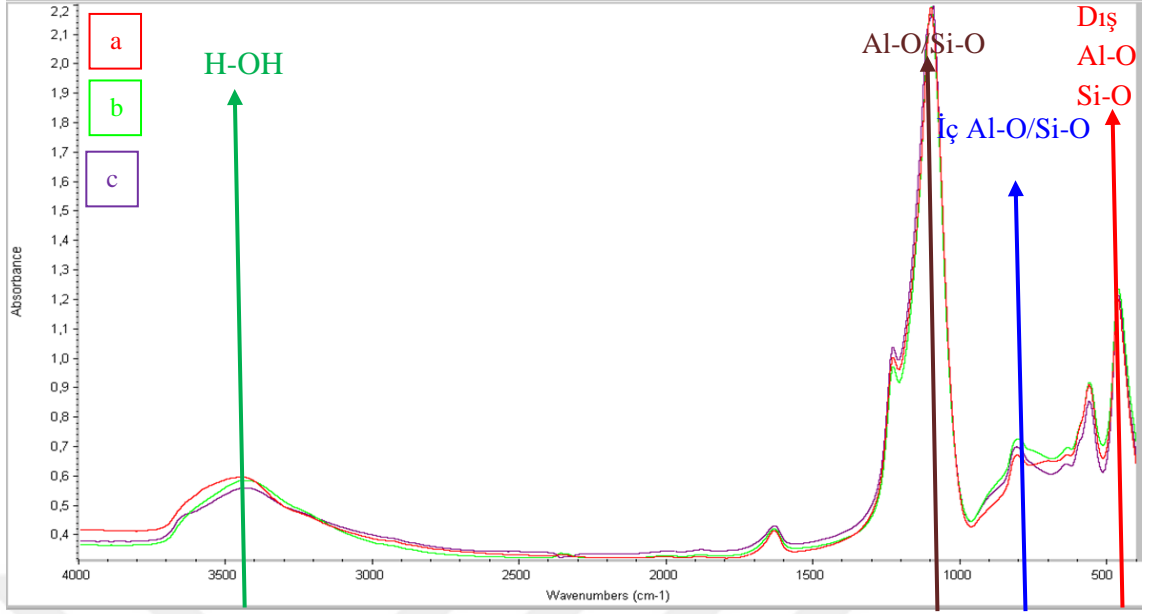


Şekil 4.10 a) ZSM-5/Mordenit 1:1 b) ZSM-5/Mordenit 1:2 ve c) ZSM-5/Mordenit 2:1

2:1 oranındaki ZSM-5/Mordenit bizeolitine yüklenen Ni ve Zn metalleri Şekil 4.36'da ve üçünün birlikte verildiği pikler Şekil 4.11'de sunulmuştur. Metal yüklenmemiş bizeolit ile yüklenmiş hallerindeki katalizörler arasında görülebilir pik farkı çok görünmemektedir bu da metal yüklemeye oluşacak pikin metal yüklenmemiş haliyle aynı yerde verdiği için aynı şekillerde görünüme sahip olmaktadır.

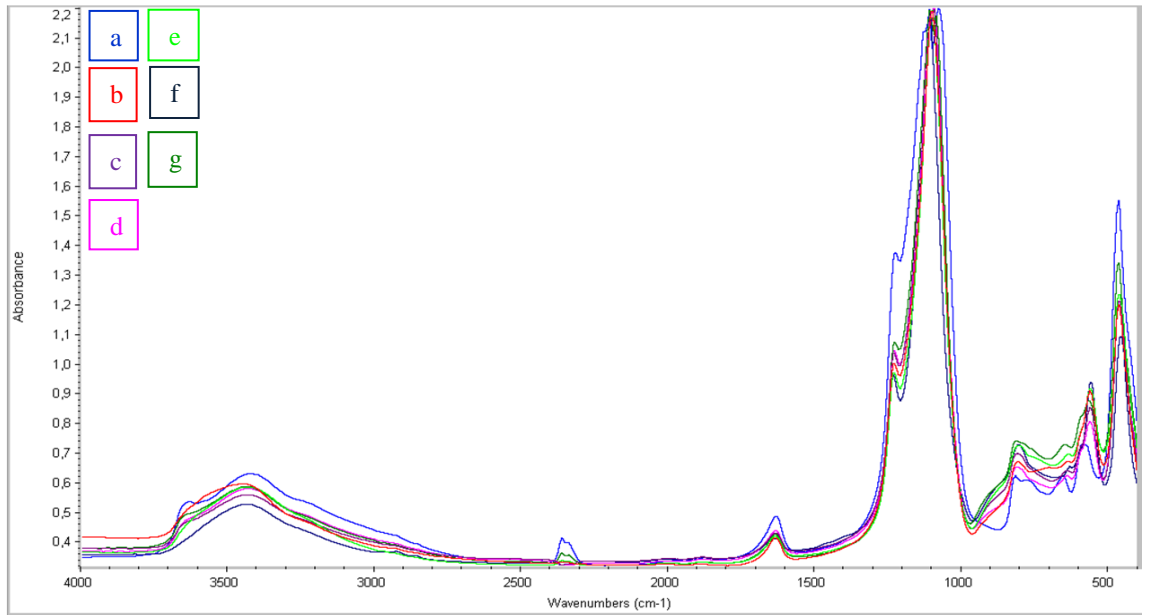


Şekil 4.11 a) Ni- ZSM-5/Mordenit ve b) Zn-ZSM-5/Mordenit



Şekil 4.12 a) ZSM-5/Mordenit 2:1 b)Ni -ZSM-5/Mordenit ve c)Zn-ZSM-5/Mordenit

Şekil 4.13'te ZSM-5, Mordenit, 1:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit, 1:2 ZSM-5/Mordenit bizeolit, 2:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit, Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit ve Zn-1:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörleri FTIR pikleri topluca verilmektedir. ZSM-5 zeoliti katalizörü haricinde genel olarak aynı yolu ve derinlikleri izlemişlerdir. ZSM-5'te daha farklı olarak daha yüksek pikler göstermiştir.



Şekil 4.13 a) ZSM-5 b)Mordenit c) 1:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit d) 1:2 ZSM-5/Mordenit bizeolit e) 2:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit f) Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit g) Zn-1:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit

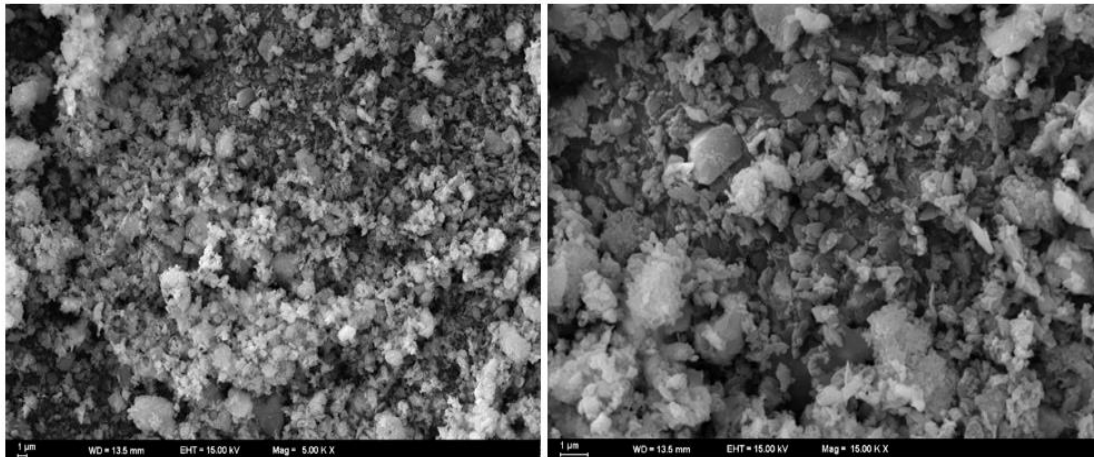
4.3 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Hazırlanan ZSM-5/Mordenit bizeoliti ve bu zeolite yüklenen metal katalizörlerin SEM karakterizasyonları Şekil 4.14'de görülen ZEISS EVO 40 marka analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.



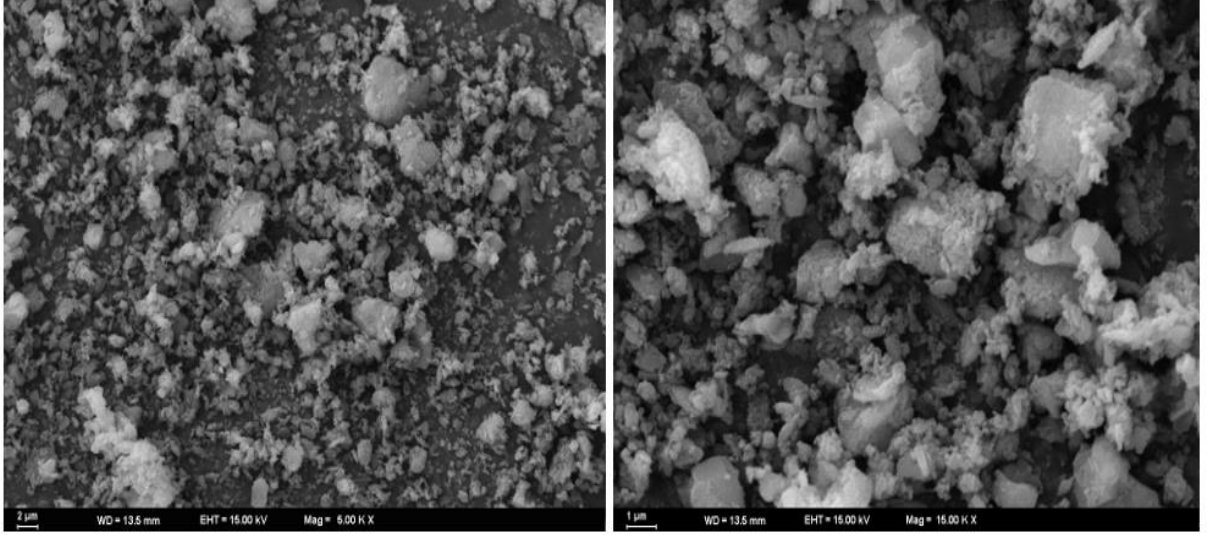
Şekil 4.14 ZEISS EVO 40 marka analiz cihazı

Hazırlanan ZSM-5/Mordenit 2:1 oranındaki bizeolit ve buna yüklenmiş metaller ile hazırlanan üç katalizörlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.15'e bakıldığında hem ZSM-5 hem de mordenit görüntüleri ayırt edilmektedir. ZSM-5 yapısının daha silindirik ve sivri uçları bulunmaktadır, mordenitin ise daha dağınık ve bozuk bir yapısı vardır. Bizeolit sentezi açıkça görülmektedir.

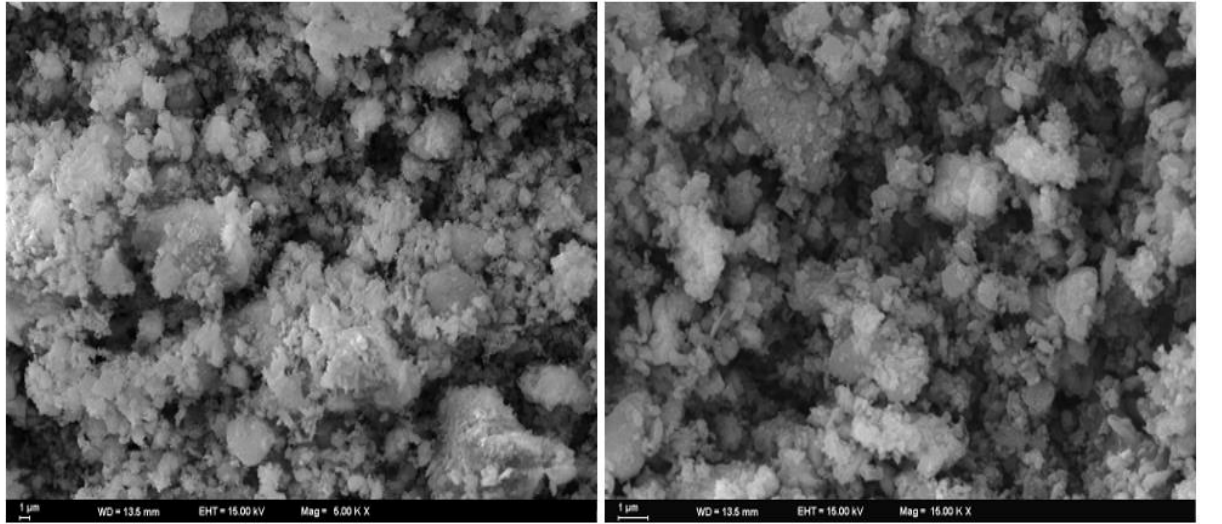


Şekil 4.15 ZSM-5/Mordenit Bizeolit SEM görüntüsü (5000x) ve (15000x)

Şekil 4.16 ve 4.17'ye bakıldığında sırasıyla Ni ve Zn metalleri yüklenmiş bizeolit SEM görüntüleri görülmektedir. Burada da her iki yapının kendisini koruduğu görülmektedir. Metal yüklemenin bizeolit yapıya zarar vermediği bulunmuştur.

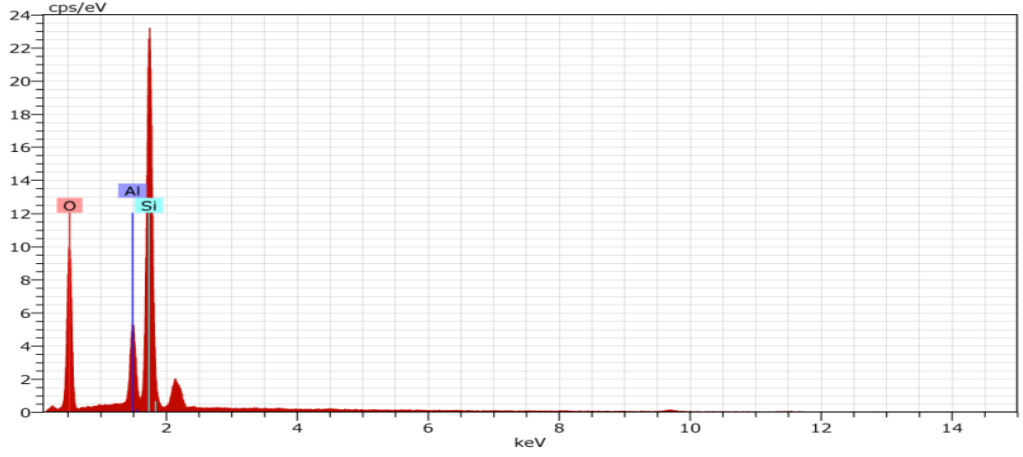


Şekil 4.16 Ni-ZSM-5/Mordenit Bizeolit SEM görüntüsü (5000x) ve (15000x)

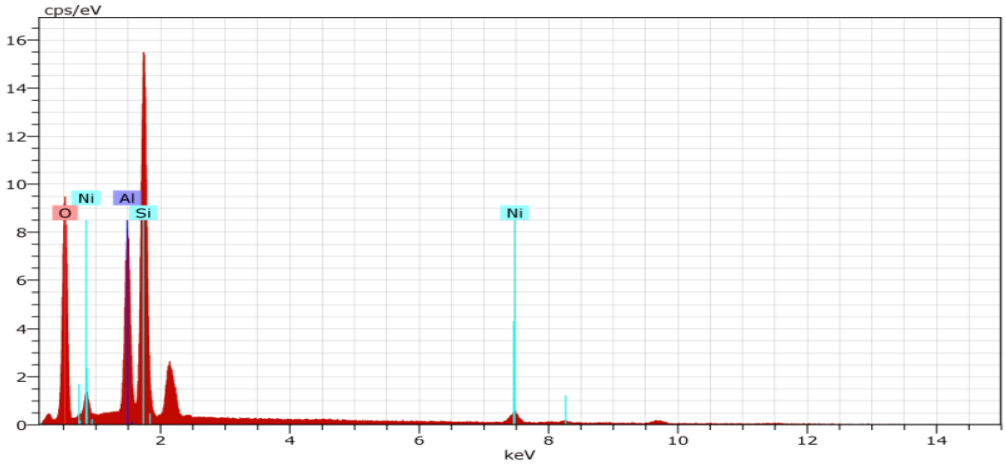


Şekil 4.17 Zn-ZSM-5/Mordenit Bizeolit SEM görüntüsü (5000x) ve (15000x)

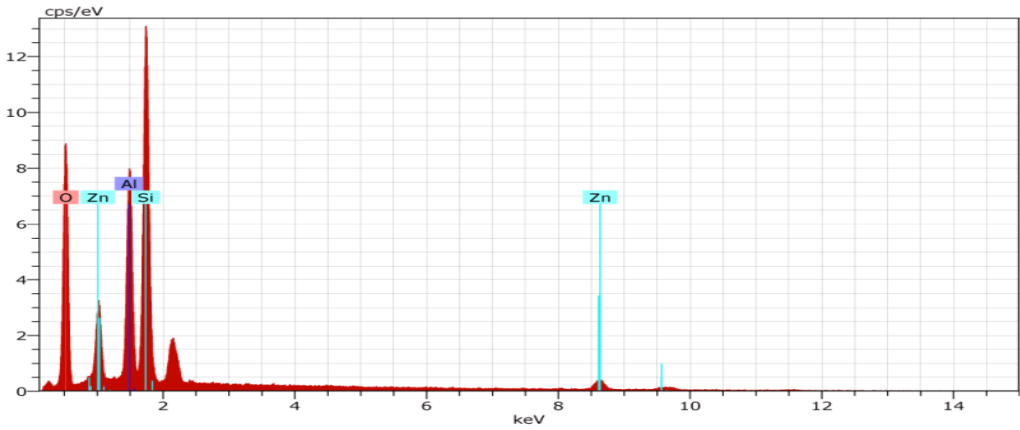
Bizeolit katalizörlerin EDS analiz spektrumları Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. Grafiklere bakarak metal eklenmemiş ve eklenmiş bizeolitlerin karşılaştırılması yapılabilmektedir. Emdirme yöntemiyle yapılan metal yüklemenin başarılı olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.18 ZSM-5/Mordenit Bizeolit EDS Spektrumu



Şekil 4.19 Ni-ZSM-5/Mordenit Bizeolit EDS Spektrumu



Şekil 4.20 Zn-ZSM-5/Mordenit Bizeolit EDS Spektrumu

EDS analizi ile elde edilen yüzde elementel bileşimleri Çizelge 4.3'te verilmektedir. Çizelge incelendiğinde emdirme yöntemiyle gerçekleştirilen metal yüklemenin başarılı

olduğu söylenebilir. Zeolitlerin %Al ve %Si değerleri farklılıklar göstermiştir bu da Si/Al oranlarının da farklılıklar olduğunu doğurmuştur. Metal yüklemenin ve kalsinasyon işleminin Si/Al oranının üzerinde etki ettiği görülmektedir. Kalsinasyon gerçekleşirken zeolitlerde desilikasyon ve dealüminasyon gerçekleşerek katalizörlerin asitliklerine ve kafes yapılarına da farklılık yol açacak etki yarattığı söylenebilir.

Çizelge 4.3 Zeolit katalizörlerin EDS analizi ile elde edilen elementel yüzdeleri

KATALİZÖR	%Al	%Si	%O	%Ni	%Zn
ZSM-5/Mordenit	6,68	30,79	62,53	-	-
Ni-ZSM-5/Mordenit	12,41	25,77	54,01	7,80	-
Zn-ZSM-5/Mordenir	14,86	24,97	48,35	-	11,82

4.4 XRF (X-ışınları fluoresans spektroskopisi) Analizi

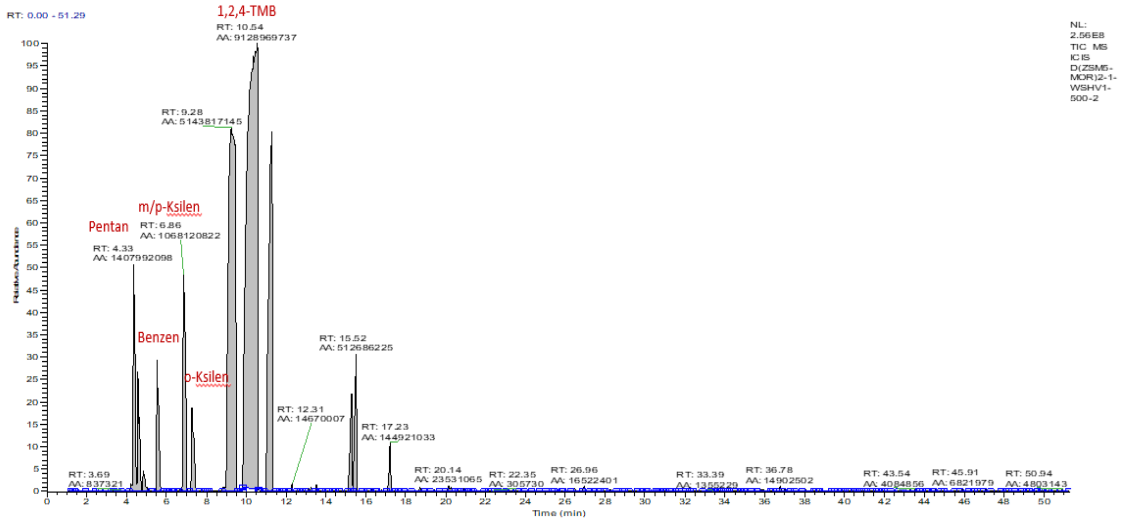
Katalizöre XRF analizi yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 4.4'te verilmektedir. Al ve Si elementlerine bakarak katalizörlere yüklenen metallerin başarıyla sentezlendiği söylenebilmektedir. Ni metali için çıkan %Ni 25,1 çıkması analizlerin yapılması için verilen katalizörlerin farklı yerlerinden kaynaklanmaktadır. Pellet halindeki katalizörlere yapılan emdirme işleminde yüzde yüz bütün katalizörlere aynı oranda emdirilememiş ve bazı pelletlerin üzerinde yüzdece daha yüksek oran bulunmuştur. Hem eşit oranda emdirilememe hem de daha yüzeyde bir alana bakıldığından yüklenen miktardan %5'lik ihmal edilebilecek farktan bile daha yüksek oranda Ni elementi bulunmuştur.

Çizelge 4.4 Katalizörün XRF analiz sonucu

KATALİZÖR	Al%	Si%	P%	Fe%	Ni %	Zn%
MORDENİT	9,8	72,0	8	0,3	-	-
ZSM-5	29,7	66,8	1,3	0,2	-	-
ZSM-5/MOR (1:1)	18,9	78,4	0,7	0,2	-	-
ZSM-5/MOR (1:2)	24,5	68,4	3,1	0,2	-	-
ZSM-5/MOR (2-1)	19,3	77,5	0,9	0,2	-	-
Ni-ZSM-5/MOR (2-1)	22,5	46,2	0,7	0,1	25,1	-
Zn-ZSM-5/MOR (2-1)	23,8	59,7	0,6	0,5	-	14,5

4.5 Katalitik Aktivite Performans Değerlendirmesi

Mordenit, ZSM-5 ve ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde dealkilsiklizasyon testleri yapılmıştır. Test sonucunda oluşan yapılan çalışmada bizeolitler içinde en yüksek p-Ksilen verimi veren bizeolit için örnek olarak GC-MS pikleri Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21 ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1’de gerçekleştirilen dealkilsiklizasyon tepkimesi GC-MS sonuçları

Alınan piklerden bileşenler tanımlanmış ve bu tanımlanan bileşenlerin altında kalan alandan hesaplamalar sonucunda kütlece yüzdeleri bulunmuş ve Çizelge 4.5’te verilmiştir.

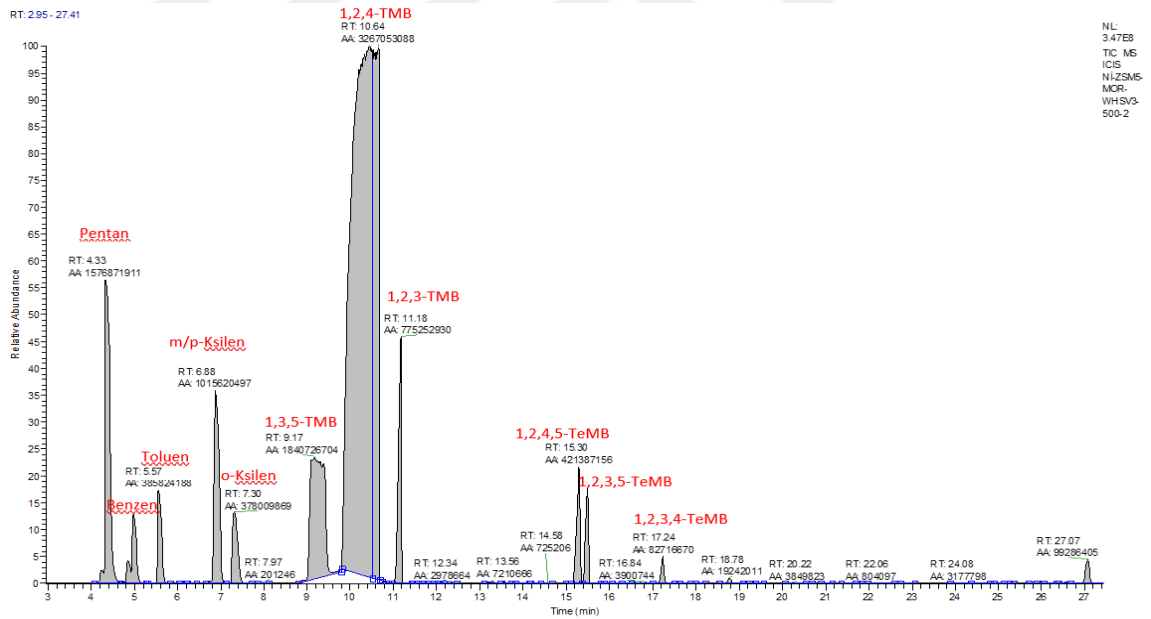
Çizelge 4.5 500°C ve WHSV 1 kromatogramı bileşen tanımlama sonuçları

Bileşen	Kalma Süresi, dk	Kütlece Yüzde, %
Pentan	4,33	6,37
Benzen	4,58	4,03
Toluen	5,53	2,21
m/p- Ksilen	6,86	4,11
o-Ksilen	7,27	1,73
1,3,5-Trimetilbenzen	9,28	23,26
Pentametilbenzen	9,7	0,11
1,2,4- Trimetilbenzen	10,54	41,29
1,2,3- Trimetilbenzen	11,29	10,85
m-Simen	12,31	0,07
p-Simen	12,72	0,07
o-Simen	13,24	0,06
1,2,4,5-Tetrametilbenzen	15,28	1,77

Çizelge 4.6 500°C ve WHSV 1 kromatogramı bileşen tanımlama sonuçları (devam)

Bileşen	Kalma Süresi, dk	Kütlece Yüzde, %
1,2,3,5-Tetrametilbenzen	15,52	2,32
1,2,3,4-Tetrametilbenzen	17,23	0,66
2-Etiltoluen	20,14	0,05
2-Metilnaftalin	26,47	0,06
1-Metil naftalin	26,96	0,07
Diğer	-	0,99

En yüksek verimi elde edilen bizeolit katalizöre eklenen Ni ve Zn metalleri içinden de Ni metalinin eklenmiş hali daha yüksek ksilen verimi vermiştir. Ni-ZSM-5/Mordenit katalizörü üzerinde gerçekleşen dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucu sıvı ürününden analiz sonucu alınan GC-MS pikleri Şekil 4.22’de verilmiştir. Alınan piklerden bileşenler tanımlanmış ve bu tanımlanan bileşenlerin altında kalan alandan hesaplamalar sonucunda kütlece yüzdeleri bulunmuş ve Çizelge 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.22 Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 3’te gerçekleştirilen dealkilsiklizasyon tepkimesi GC-MS sonuçları

Çizelge 4.7 Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 3

Bileşen	Kalma Süresi, dk	Kütlece Yüzde, %
Pentan	4,33	8,39
Benzen	4,98	1,91
Toluen	5,57	2,05
m/p- Ksilen	6,88	5,41
o-Ksilen	7,3	2,01
1,3,5-Trimetilbenzen	9,17	9,80
Pentametilbenzen	-	-
1,2,4- Trimetilbenzen	10,45	59,88
1,2,3- Trimetilbenzen	11,18	4,13
m-Simen	-	-
p-Simen	-	-
o-Simen	-	-
1,2,4,5-Tetrametilbenzen	15,3	2,24
1,2,3,5-Tetrametilbenzen	15,49	1,48
1,2,3,4-Tetrametilbenzen	17,24	0,44
2-Etiltoluen	-	-
2-Metilnaftalin	27,07	0,53
1-Metil naftalin	28,33	0,05
Diğer	-	1,67

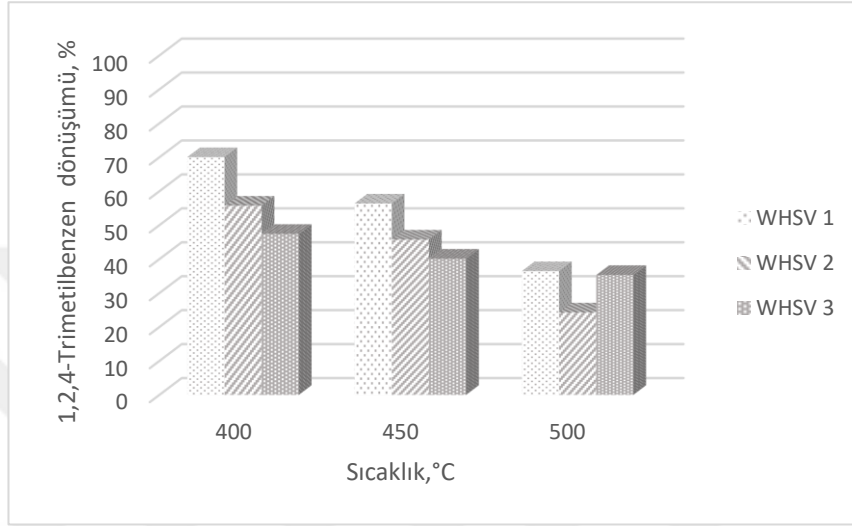
Gerçekleştirilen tüm deneylerin sıvı analiz sonuçları olarak alınan piklerin altında kalan alandan, besleme dönüşümleri, ksilen verimi ve ksilen seçimlilikleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda reaksiyon sırasında geri soğutucudan kaynaklanabilen, ürün alımı sırasında gerçekleşebilecek gaz kaçaklarından ve katalizör üzerinde biriken kokla kalıntı şeklinde kalan sıvı üründen kaynaklanabilecek bir hata oranı bulunmaktadır. Bu da yapılan hesaplamalarla ortalama %2,57 çıkmıştır. Bu sebepten ötürü oluşabilecek kaçaklar hesaplamalar sırasında ihmal edilmektedir

4.6 Katalizörlerin Dönüşüm Performansı

Mordenit, ZSM-5, ZSM-5/Mordenit 1:1, 1:2, 2:1 oranlarıyla ve Ni- ZSM-5/Mordenit, Zn-ZSM-5/Mordenit metal yüklenmiş zeolit katalizörleriyle 400°C, 450°C ve 500°C sıcaklıklarında, 1,2,3 akış hızlarıyla dealkilsiklizasyonları gerçekleştirilmiştir. 1,2,4-TMB: Pentan 1:1 oranındaki beslemesi için reformat dönüşümleri metal yüklenmemiş, 1:1, 1:2 ve 2:1 oranlı ve oranı en yüksek çıkana metal yüklenmiş zeolit katalizörler için 1,2,4-TMB sıcaklıkla dönüşümleri sıcaklıkla Şekil 4.23 ile Şekil 4.31 arasında verilmiştir.

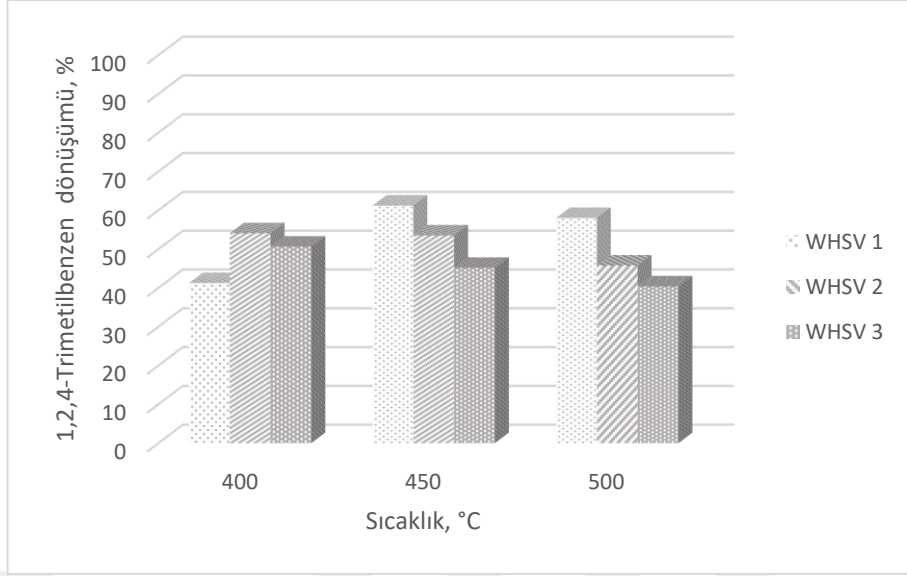
4.6.1 1,2,4-Trimetilbenzen dönüşümleri

Mordenit zeolit katalizörleri üzerinden sabit yataklı bir reaktörde dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler içinde 1,2,4-TMB dönüşümü incelenmiştir. Şekil 4.23'te Mordenit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi



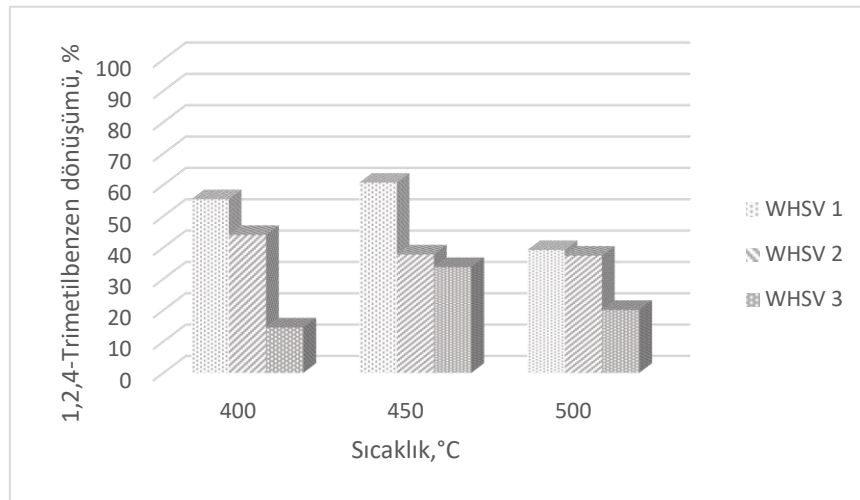
Şekil 4.23 Mordenit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

Hazırlanan D-formundaki Mordenit katalizörü ile yapılan 1,2,4-TMB dealkilsiklizasyonu reaksiyonları sonucu oluşan ürünler arasında 1,2,4-TMB dönüşümüne bakıldığında, sıcaklık artması ile 1,2,4-TMB yüzde dönüşümünün azaldığı Şekil 4.24'te görülmüştür. En yüksek 1,2,4-TMB dönüşümü 400°C'de WHSV1'de %70,03 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta WHSV2 %55,74 WHSV 3 için ise %47,43 bulunmuştur. Sıcaklığın 50°C artması ile 1,2,4-TMB dönüşümü WHSV 1'de %56,37, sıcaklığın 100°C artması ile %36,44 şeklinde azalma göstermiştir. Sıcaklığın 400°C'den 500°C'e çıkması ile WHSV2 için 1,2,4-TMB yaklaşık olarak dönüşümünde 2 kat azalma gözlemlenmiştir. WHSV3 için %17 gibi bir azalma göstermiştir.



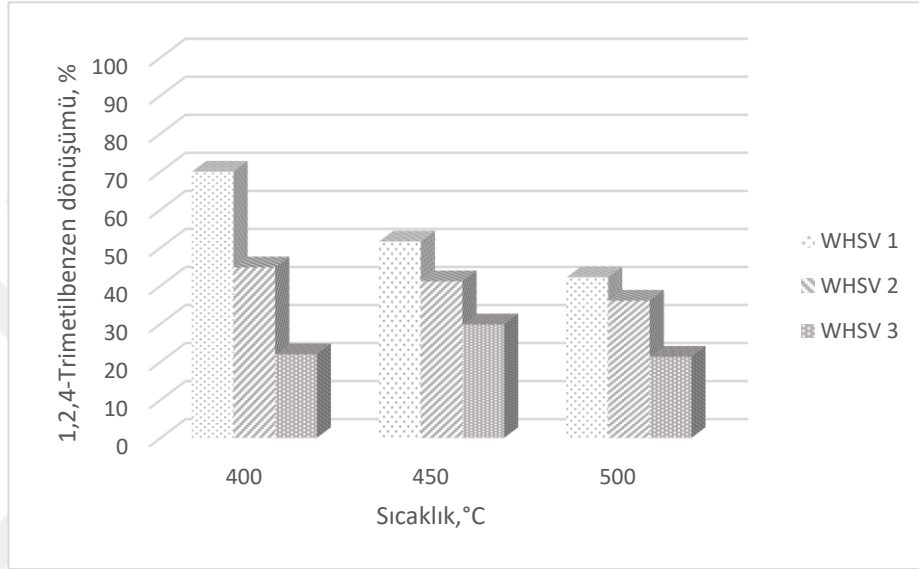
Şekil 4.24 ZSM-5 katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüştürülmesinin sıcaklıkla değişimi

Hazırlanan D-formundaki ZSM-5 katalizörü ile yapılan 1,2,4-TMB dealkilsiklizasyonu reaksiyonları sonucu oluşan ürünler arasında 1,2,4-TMB dönüştürülmesine Şekil 4.25'e bakıldığında, WHSV1'de 450°C sıcaklıkta en yüksek 1,2,4-TMB dönüştürülmesi %61,2 olarak göstermiştir. Yine WHSV 1'de 50°C sıcaklık artırılmasıyla 500°C'de %58,02'e düştüğü görülmüştür. WHSV2 de sıcaklıkla 1,2,4-TMB dönüştürülmesi azalış göstermiştir sırasıyla %54,1, %53,52, %45,77 şeklindedir. En düşük 1,2,4-TMB dönüştürülmesi %40,4 ile 500°C WHSV3'te bulunmuştur.



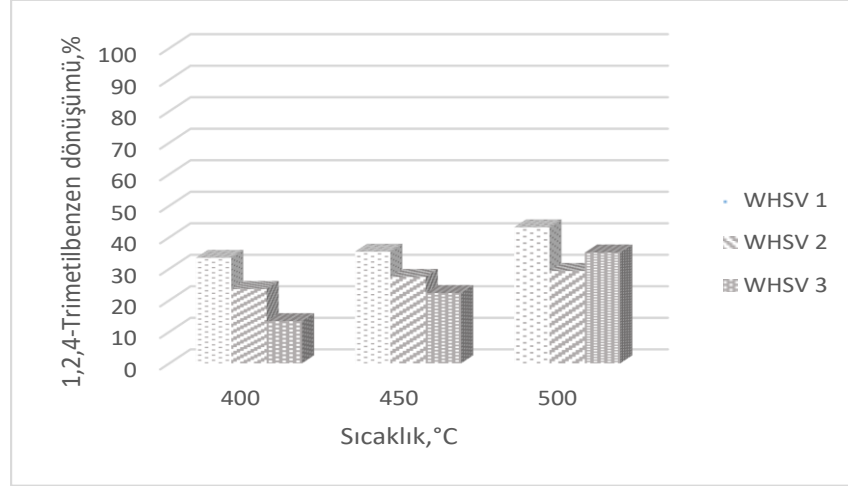
Şekil 4.25 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüştürülmesinin sıcaklıkla değişimi

Mordenit ve ZSM-5'ten hazırlanan bizeolitleri için 1:1 oranındaki bizeolit 1,2,4-TMB dönüşümüne bakıldığında (Şekil 4.25) ZSM-5 katalizöründeki gibi 450°C ve WHSV1'de en yüksek 1,2,4-TMB dönüşüm %60,67 bulunmuştur. WHSV2 için sıcaklık arttıkça dönüşümün azaldığı görülmektedir. WHSV 3 içinse sıcaklık artışıyla önce artıp daha sonra azalış göstermektedir. En az 1,2,4-TMB dönüşümü 400°C WHSV1'de bulunmuştur.



Şekil 4.26 ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

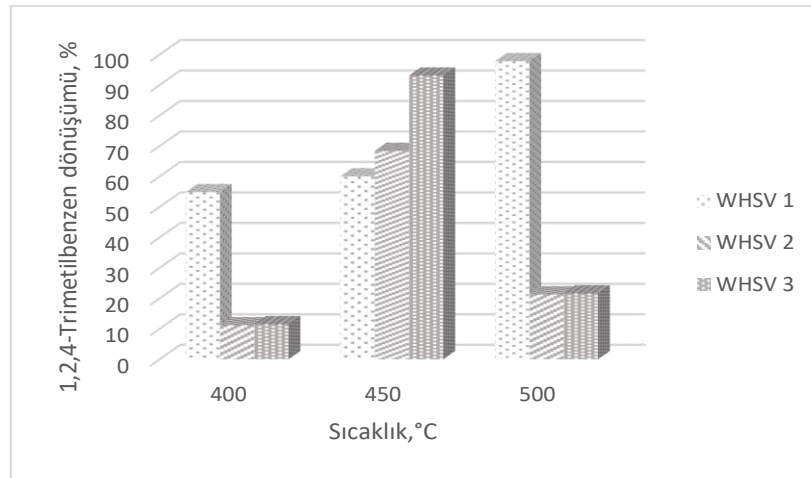
Mordenit ve ZSM-5'ten hazırlanan bizeolitlerden bir diğer oranı olan 1:2 bizeoliti 1,2,4-TMB dönüşümü grafiği (Şekil 4.26) incelendiğinde sıcaklıkla artışıyla 1,2,4-TMB dönüşümünde azalış görülmüştür. Şekil 4.51 göstermektedir ki en yüksek 1,2,4-TMB dönüşümü 400°C ve WHSV1'de %70 bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça bu dönüşüm WHSV 1 için önce %51,65'e daha sonra %42,21 olacak şekilde azalmıştır. Sıcaklık yükseldikçe, aynı sıcaklıktaki WHSV 1, WHSV 2 ve WHSV 3 arasındaki fark azalmıştır.



Şekil 4.27 ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

Mordenit ve ZSM-5'ten hazırlanan bizeolitlerden bir diğer oran olan 2:1 bizeoliti ağır reformat olan 1,2,4-TMB dönüşümü grafiği (Şekil 4.27) için 1,2,4-TMB dönüşümünde sıcaklıkça artış bulunmuştur. En yüksek 1,2,4-TMB dönüşümü 500°C ve WHSV3'te %43,15'tir. 400°C ve 450°C için WHSV arttıkça dönüşümde azalma görülmüştür. 500°C'de ise WHSV artarken önce azalış daha sonra artış görülmüştür.

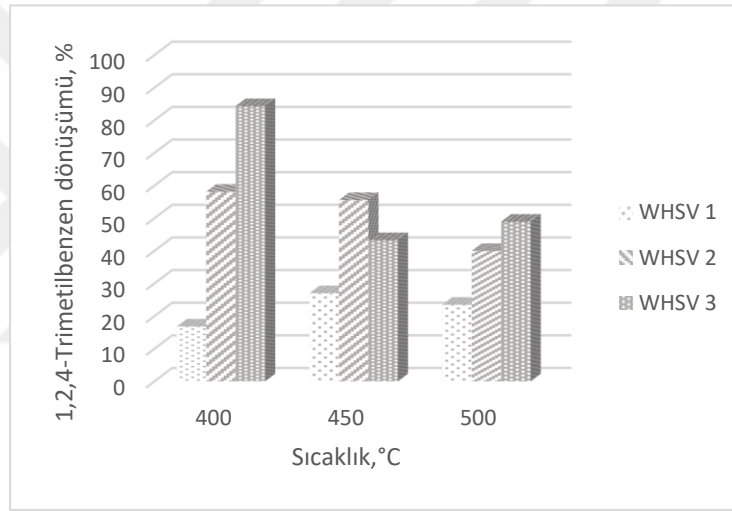
Hazırlanan bizeolitler arasında verimlere bakılıp en yüksek m/p-Ksilen verimi veren bizeolit ZSM-5/Mordenit 2:1 oranında hazırlanmış olmalıdır ve bu bizeolite Ni ve Zn metalleri yüklenmiştir. Şekil 4.28'de Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.28 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

Reaksiyon sıcaklığı arttıkça 1,2,4-TMB dönüşümünün de arttığı görülmektedir ve en yüksek dönüşüm %97,78 ile 500°C ve WHSV1 bulunmuştur. Bu da tüm zeolitler katalizörler üzerinde gerçekleştirilen reaksiyonlar arasındaki en yüksek 1,2,4-TMB dönüşümü olmuştur. Diğer sıcaklıklarda 450°C WHSV3'te %93,07 ve 400°C WHSV 1'de %54,81 şeklinde bulunmuştur. 400°C ve 500°C'de WHSV 1'den sonra dönüşümde ciddi azalma görülmektedir. 450°C de ise boşluk hızının artmasıyla 1,2,4-TMB dönüşümün arttığı görülmektedir.

Seçilen bizeolite yüklenen bir diğer metal olan Zn yüklü Zn-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi Şekil 4.29'da verilmiştir.

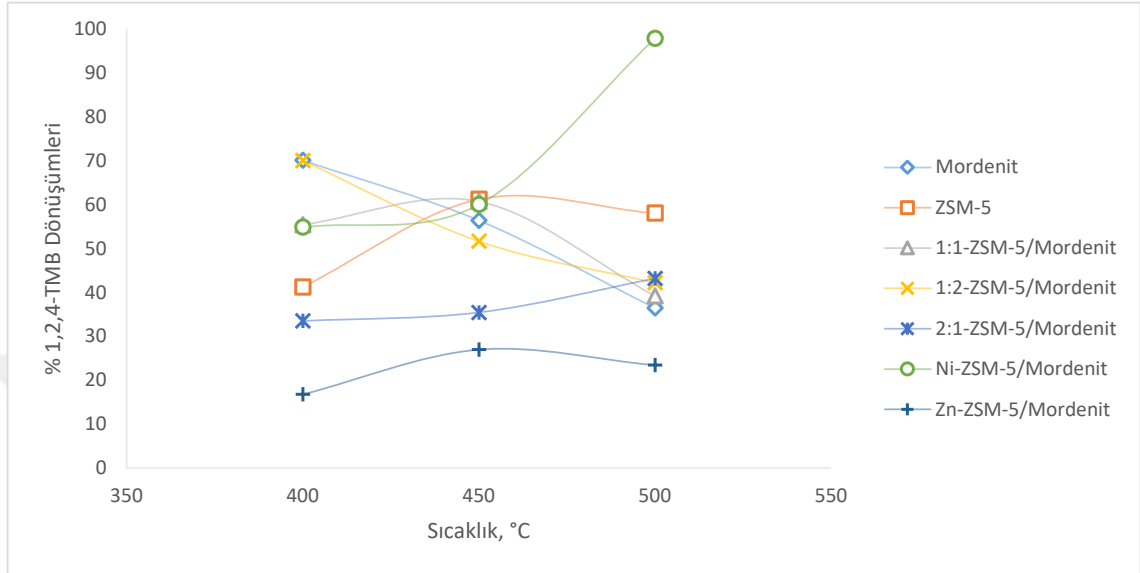


Şekil 4.29 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 1,2,4-TMB dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

Sıcaklığın artmasıyla birlikte 1,2,4-TMB dönüşümün azaldığı görülmektedir. 400°C'den sonra WHSV3 için 450°C ve 500°C sıcaklıklarda yarı yarıya bir azalma gösterip çok yakın sonuçlar vermiştir. En yüksek 1,2,4-TMB dönüşümü %84,3 ile 400°C ve WHSV3 bulunmuştur. WHSV1 ve WHSV2 için üç sıcaklıkta da Pentan dönüşümü yakın değerler bulunmuştur. WHSV1 için önce artış sonra azalış gösterirken, WHSV2'de doğrusal bir azalış görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda ve boşluk hızının $1h^{-1}$ olduğu durumda Mordenit, ZSM-5, 1:1-ZSM-5/Mordenit, 1:2-ZSM-5/Mordenit, 2:1-ZSM-5/Mordenit, Ni-ZSM-5/Mordenit ve Zn-

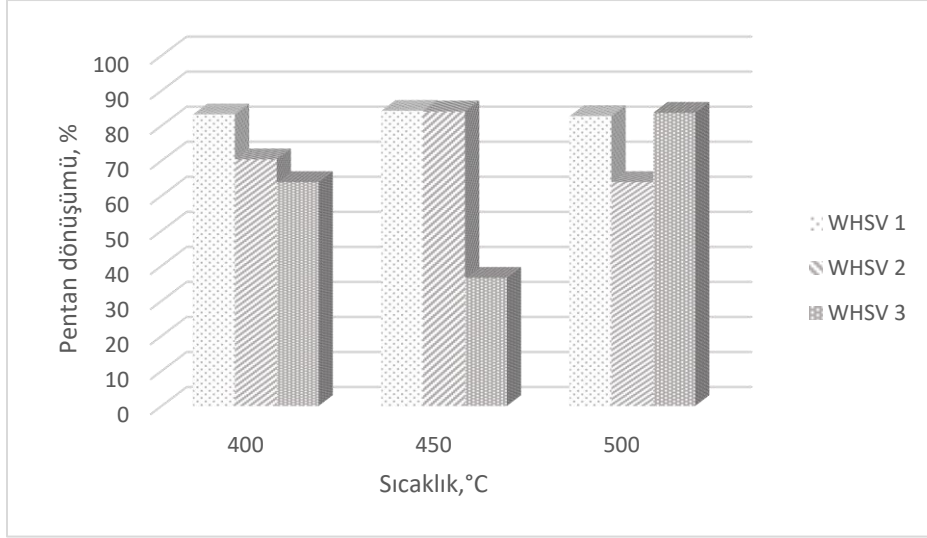
ZSM-5/Mordenit zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleşen dealkilsiklizasyon reaksiyon dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucu gerçekleşen 1,2,4-TMB yüzde dönüşümleri Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30 Tüm katalizörlerin farklı sıcaklık ve $1h^{-1}$ boşluk hızında kütlece %1,2,4-TMB dönüşümü (dealkilsiklizasyon)

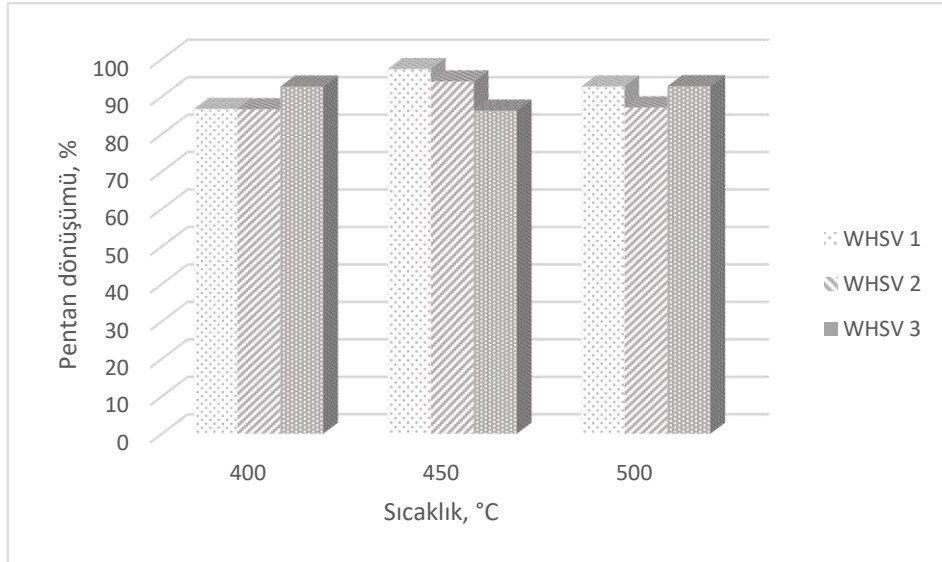
4.6.2 Pentan dönüşümleri

Mordenit zeolit katalizörleri üzerinden sabit yataklı bir reaktörde dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler içinde Pentan dönüşümü incelenmiştir. Şekil 4.31'de Mordenit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi verilmiştir. WHSV1'de $400^{\circ}C$ 'de %83,21, $450^{\circ}C$ 'de %84,22 ve $500^{\circ}C$ 'de %82,71 Pentan dönüşümü bulunmuştur. Bu çok yakın Pentan dönüşümlerine bakılarak, Mordenit katalizöründe WHSV1 akış hızında sıcaklığın Pentan dönüşümüne etkisi neredeyse olmamıştır. WHSV2 akış hızı için bakıldığında $400^{\circ}C$ 'de %70,38, $450^{\circ}C$ 'de %84,03 ve $500^{\circ}C$ 'de %63,89 Pentan dönüşümü bulunmuştur. Sıcaklıkla önce artış daha sonra azalış göstermiştir. WHSV3 akış hızı için ise sıcaklıkla $400^{\circ}C$ ve $450^{\circ}C$ derece sırasıyla %63,89 ve % 36,57 Pentan dönüşümü ile yakın sonuçlar göstermiştir. $500^{\circ}C$ 'de ise %83,66 Pentan dönüşümü ile ciddi bir yükseliş göstermiştir.



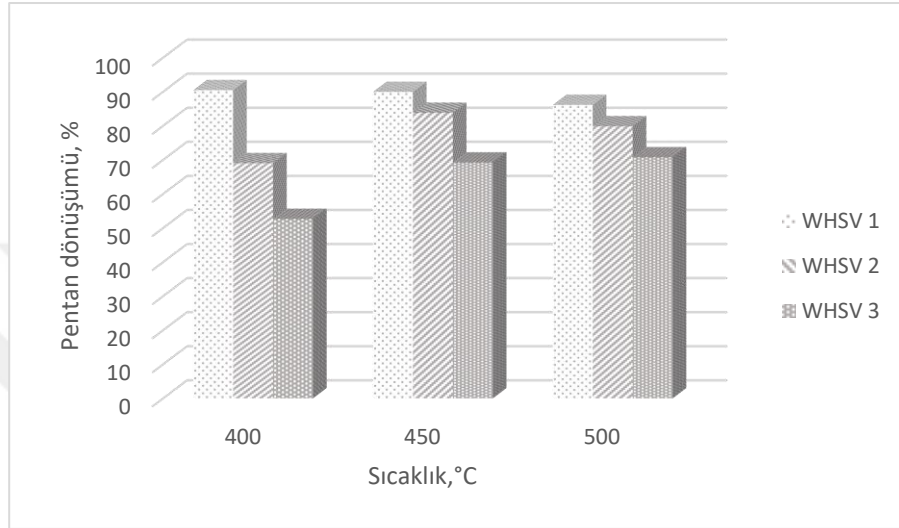
Şekil 4.31 Mordenit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucu Pentan dönüşümü en yüksek Şekil 4.32'de görüldüğü gibi %97,33 ile 450°C WHSV1'de bulunmuştur. 450°C' de akış hızı arttıkça dönüşüm azalmıştır. 400°C'de WHSV1 ve 2 de neredeyse aynı dönüşümleri vermiş, WHSV 3'te %6,03'lük bir artış göstermektedir. 500°C ise WHSV1'de %92,66'dan WHSV 2'de %5,55,'lik bir azalma göstermiştir, daha sonra WHSV3 akış hızında yeniden yükselerek %92,77 pentan dönüşümü göstermiştir.



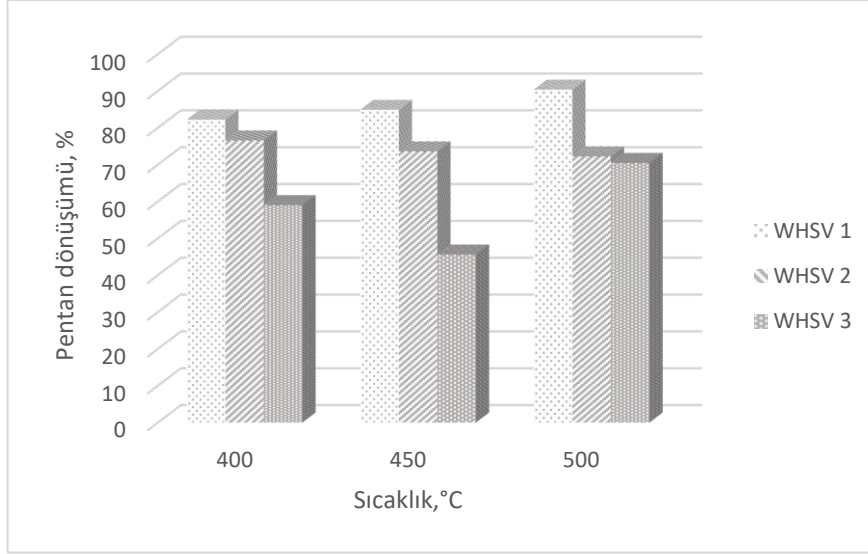
Şekil 4.32 ZSM-5 katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

ZSM-5 ve Mordenit'ten hazırlanan bizeolitler için öncelikle 1:1 oranında hazırlanan bizeolit Pentan dönüşümüne bakıldığında, Şekil 4.33 göstermektedir ki tüm sıcaklıklarda WHSV'nin artmasıyla Pentan dönüşümü azalmıştır. En yüksek Pentan dönüşümü 400°C ve WHSV 1'de %90,45 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta WHSV arttıkça oluşan Pentan dönüşüm farkı, sıcaklığın artması ile azalmıştır. En az Pentan dönüşümü ise 400°C WHSV3'te bulunmuştur.



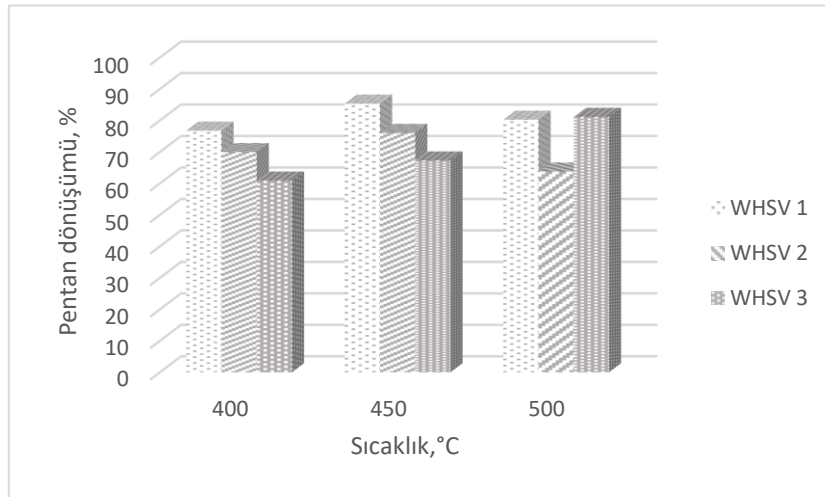
Şekil 4.33 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

ZSM-5 ve Mordenit zeolitlerinden hazırlanan 1:2 ZSM-5/Mordenit katalizörünü üzerindeki reaksiyon sonucu Pentan dönüşümü Şekil 4.34'te verilmiştir. 1:1 oranlı zeolit katalizörün verdiği dönüşüme benzer dönüşüm göstermiştir. En yüksek Pentan dönüşümüne %90,37 ile T=500°C ve WHSV3'te ulaşılmıştır. Pentanın dönüşümü ZSM-5/Mordenit katalizörü üzerinde WHSV artmasıyla azalma göstermiştir. WHSV2'deki dönüşümler üç sıcaklık için de neredeyse %1'ler mertebesinde yakın değerler bulunmuştur. En düşük dönüşüm ise %45,60 ile T=450°C ve WHSV3'te bulunmuştur.



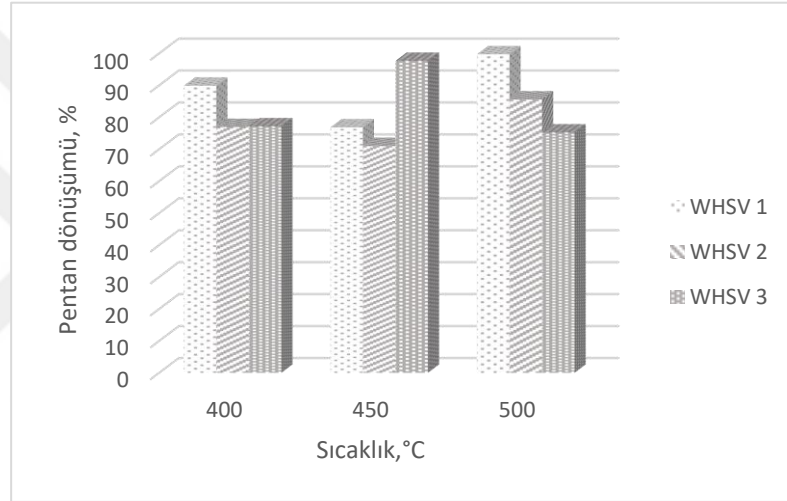
Şekil 4.34 ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.35'te ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi verilmektedir. 2:1 oranında hazırlanan ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde pentanın dealkilsiklizasyonu incelendiğinde en yüksek dönüşüm 450°C ve WHSV 1'de %85,33 olarak bulunmuştur. Aynı WHSV'de değişen sıcaklıklarda dönüşüm, 500°C %80,23 ile dönüşüm gösterirken 400°C'de %76,75'tir. Aynı sıcaklıkta boşluk hızının artmasıyla dönüşümde 400°C ve 450°C azalma görülürken, 500°C'de WHSV 2'de azalıp WHSV3'te artış gözlemlenmiştir.



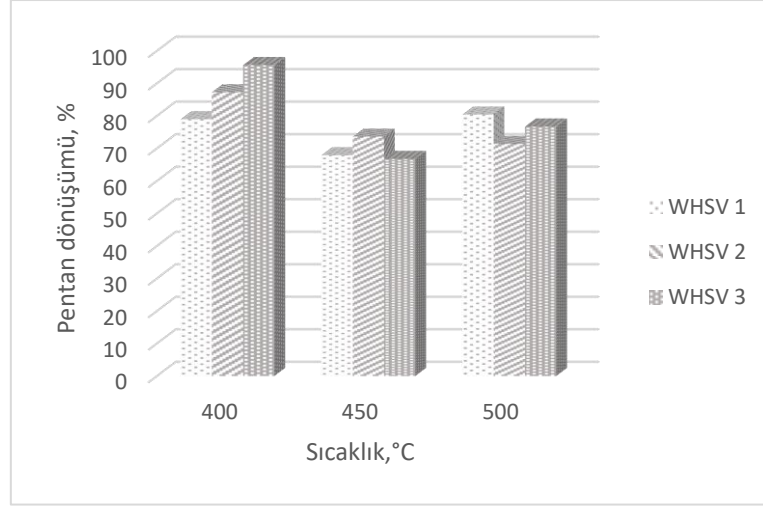
Şekil 4.35 ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

1:1, 1:2 ve 2:1 oranları olacak şekilde hazırlanan ZSM-5/Mordenit katalizörleri üzerinde, 2:1 oranında olan ZSM-5/Mordenit zeolitlerine Ni ve Zn metalleri sırayla yüklenmiştir. Ni-ZSM-5/Mordenit yüklü katalizör üzerinde gerçekleşen dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucu Pentan dönüşümü Şekil 4.36’da verilmektedir. Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi grafiği incelendiğinde 500°C ve WHSV 1’de %99,70 ile sadece kendi içinde değil bütün katalizörler içinde de en yüksek Pentan dönüşümüne ulaşıldığı görülmektedir. Metal yüklenmemiş ZSM-5/Mordenit halinden yaklaşık %19’luk bir oranla artış göstermiştir. 500°C’ de WHSV arttıkça Pentan dönüşümü azalmıştır.



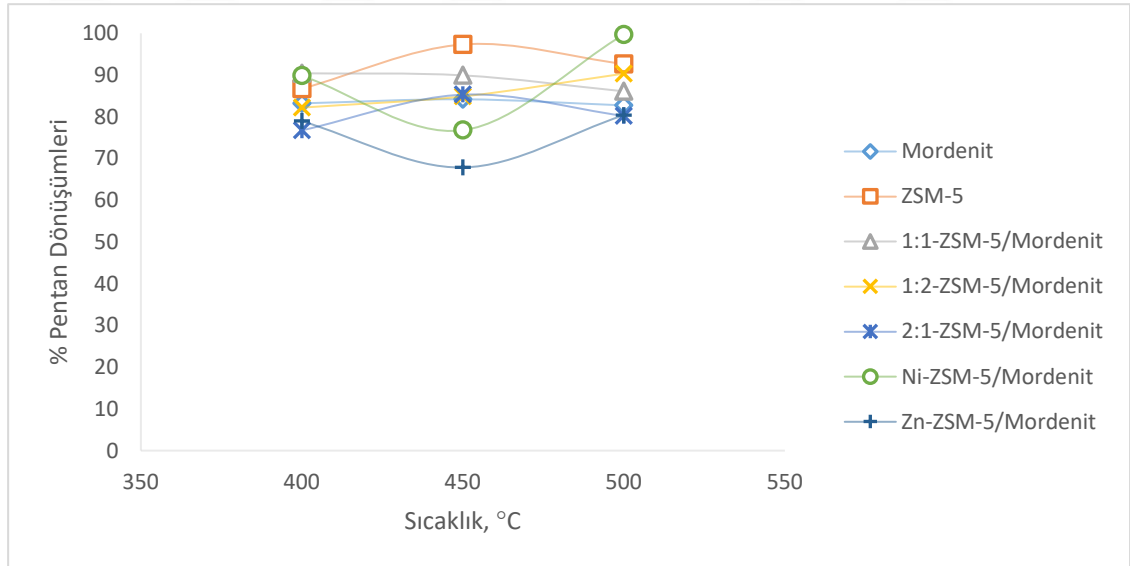
Şekil 4.36 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

Yine 2:1 oranında olan ZSM-5/Mordenit zeolitine bu kez Zn metalleri yüklenmiştir. Zn-ZSM-5/Mordenit yüklü katalizör üzerinde gerçekleşen dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucu Pentan dönüşümü Şekil 4.37’de göstermektedir ki en yüksek dönüşüm 400°C’de ve WHSV3’te %95,65 bulunmuştur. Ni yüklü zeolit katalizör kadar yüksek Pentan dönüşümü gerçekleşmemiştir ama metal yüklenmemiş haline göre daha yüksek Pentan dönüşümü gerçekleşmiştir. 400°C sıcaklıkta WHSV artmasıyla dönüşüm yüzdesi de artış göstermiştir.



Şekil 4.37 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında Pentan dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

$1h^{-1}$ boşluk hızında farklı sıcaklıklarda Mordenit, ZSM-5, 1:1-ZSM-5/Mordenit, 1:2-ZSM-5/Mordenit, 2:1-ZSM-5/Mordenit, Ni-ZSM-5/Mordenit ve Zn-ZSM-5/Mordenit zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleşen dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucu gerçekleşen Pentan dönüşümleri Şekil 4.38’de verilmiştir.

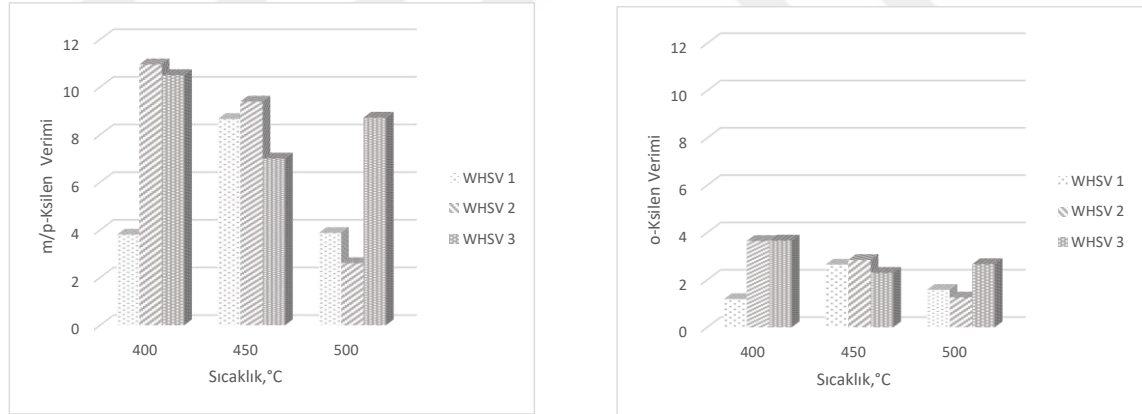


Şekil 4.38 Tüm katalizörlerin $1h^{-1}$ boşluk hızında farklı sıcaklıklardaki kütlece Pentan dönüşümü (dealkilsiklizasyon)

4.7 Ksilen Verimi

ZSM-5 ve Mordenit katalizörleri üzerinden sabit yataklı bir reaktörde dealkilsiklizasyonu ile yöntemiyle ürünler içinde ksilen verimi incelenmiştir. Zeolitlerin sade ve 1:1, 1:2 ve 2:1 oranlanmış bizeolit halleri, oranlanmış bizeolitler içinden verimi en yüksek olana yüklenmiş Ni ve Zn metalleri için Ksilen verim değerlerinin sıcaklıkla değişimi şekil 4.39-4.47 arasında verilmiştir.

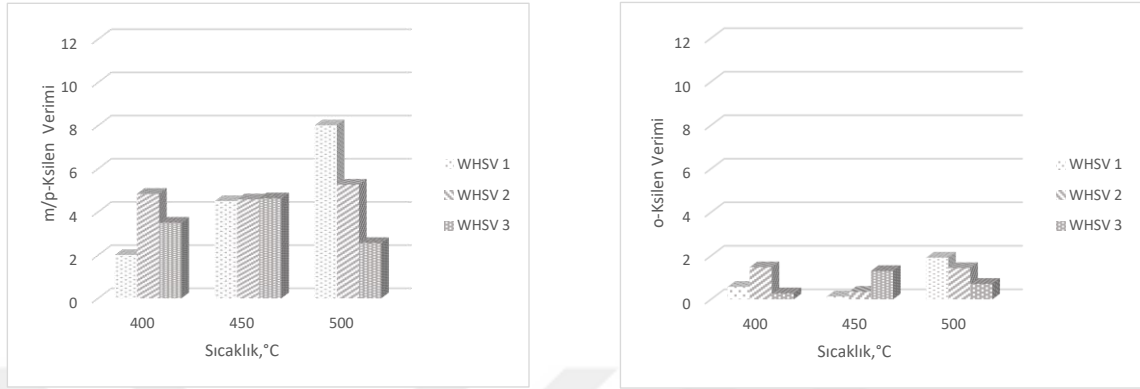
İlk olarak Şekil 4.39 göstermektedir ki Mordenit zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon için en yüksek m/p-Ksilen verimine %11 ile T: 400°C ve WHSV2’de gelmiştir. 400°C ve 450°C’lerde WHSV artmasıyla önce yükselmiş ve daha sonra azalma göstermiştir. Bu iki sıcaklıkta da en yüksek verimini WHSV2’de vermiştir. 500°C’de ise tam tersi şekilde WHSV artması ile önce azalmış daha sonra 2 katından daha fazla artış göstererek en yüksek verimi WHSV3’te göstermiştir. P-Ksilen verimleri o-Ksilen’e göre tüm sıcaklık ve WHSV’lerde daha yüksek bulunmuştur. O-Ksilende en yüksek verim %3,67 ile 400°C WHSV3’te bulunmuştur.



Şekil 4.39 Mordenit zeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi

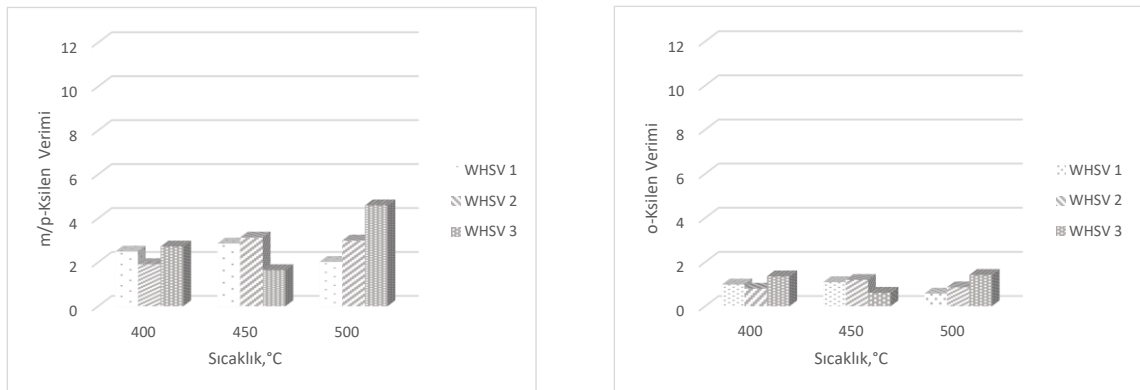
Şekil 4.40 incelendiğinde ZSM-5 zeolit katalizörler üzerinde gerçekleştirilen dealkilsiklizasyon sonucu elde edilen ksilen verimi WHSV1’de sıcaklıkla artış göstermektedir. 400°C, 450°C ve 500°C sıcaklıklarında sırasıyla %2, %4,50 ve %8,01 şeklinde bulunmuştur. En yüksek ZSM-5 katalizörü üzerindeki m/p-Ksilen verimi de %8,01 ile WHSV1 500°C’de göstermiştir. O-ksilen için de yine p-ksilenlerle kıyasla

yarısından daha az verim bulunmuştur. O-Ksilen verim burada da 500°C ve WHSV1’de görülmüştür, %1,92 şeklinde hesaplanmıştır. 500°C’deki sıcaklıkta WHSV arttıkça ksilen verimi her iki izomer için de azalma göstermiştir.



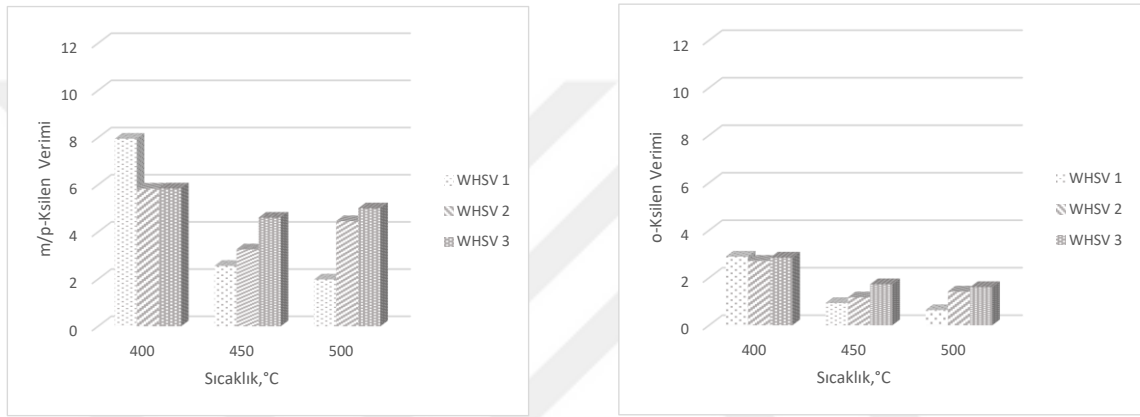
Şekil 4.40 ZSM-5 zeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi

ZSM-5 ve Mordenit’ten hazırlanan 1:1 oranındaki ZSM-5/Mordenit bizeoliti üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan ksilen verimi Şekil 4.41’de gösterilmiştir. En yüksek m/p-Ksilen verimi 500°C ve WHSV3’te %4,6 bulunmuştur. 500°C’de WHSV artmasıyla ksilen verimde artış olmuştur. 400°C’deki ksilen dönüşümleri iki ksilen izomerleri için de WHSV artmasıyla önce azalır daha sonra artış göstermiştir, 450°C’de ise tam tersi WHSV artmasıyla artış gösterip daha sonra azalarak en düşük verimi göstermiştir. O-Ksilen için de en yüksek verim 500°C ve WHSV3’te %1,42 ile görülmüştür.



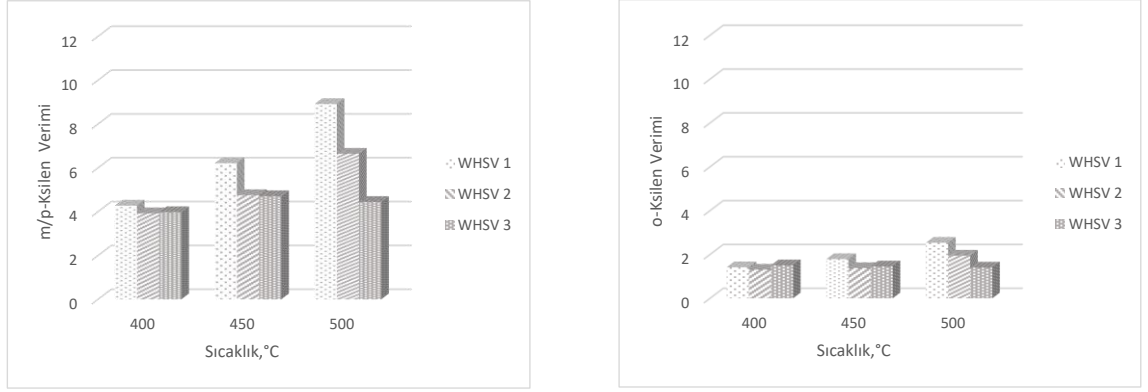
Şekil 4.41 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi

ZSM-5 ve Mordenit'ten hazırlanan 1:2 oranındaki ZSM-5/Mordenit bizeoliti üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan ksilen verimi Şekil 4.42 incelendiğinde maximum m/p-Ksilen verimi %7,95 ile 400°C WHSV1'de görülmüştür. 400°C'de WHSV'nin azalmasıyla %2'lik bir azalma gerçekleştirmiş ve WHSV2 ve WHSV3'te aynı verimleri vermiştir. 450°C ve 500°C'de aynı sıcaklıkta WHSV artmasıyla m/p-Ksilen verimini arttırmıştır. O-Ksilen verimi için de 450°C ve 500°C'de aynı sıcaklıkta WHSV artmasıyla verim arttığı görülmektedir. O-Ksilen veriminin en yüksek olduğu parametreler m/p-Ksilendeki gibi 400°C WHSV1'dir ve kütlece %2,89 hesaplanmıştır.



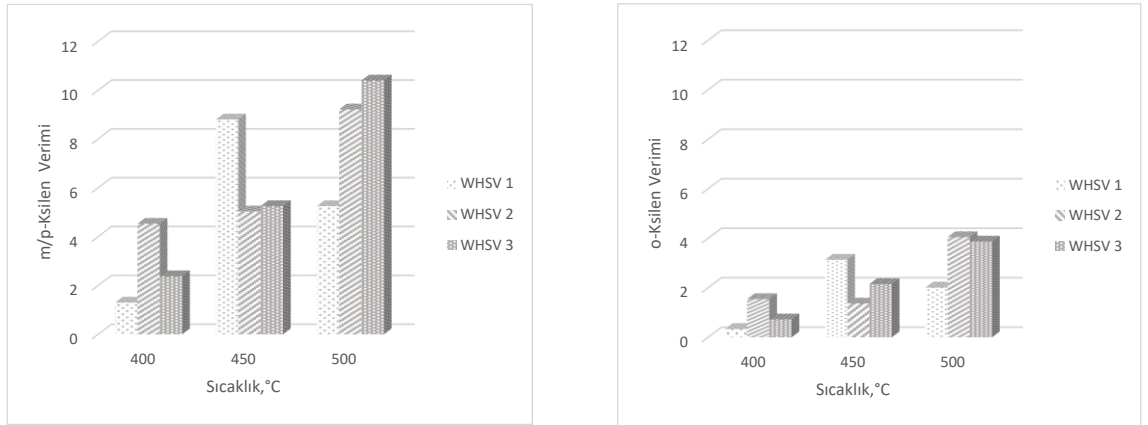
Şekil 4.42 ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi

Bizeolit hazırlanan katalizörlerin son oranı olan 2:1 ZSM/Mordenit bizeolit katalizörünün m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi Şekil 4.43'de verilmiştir. m/p-ksilen veriminin WHSV1 için tüm sıcaklıklarda en yüksek olduğu görülmektedir. Maximum m/p-Ksilen verimi %8,91 ile 500°C WHSV1'de bulunmuştur. Ayrıca bu değer hazırlanan bizeolit katalizörler içinde ulaşılmış en yüksek %verim olarak bulunmuştur. Yüklenecek olan Ni ve Zn metalleri en yüksek verime ulaşılan 2:1 oranındaki bizeolite yüklenmesine karar verilmiştir. 500°C için WHSV2 ve WHSV3 m/p-Ksilen verim değerleri sırasıyla %6,64 ve %4,44 olarak bulunmuştur. 500°C için akış hızının artmasıyla ksilen veriminin azaldığı görülmektedir. O-Ksilen için en yüksek verim yine 500°C ve WHSV1'de %2,53 şeklinde bulunmuştur.



Şekil 4.43 ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi

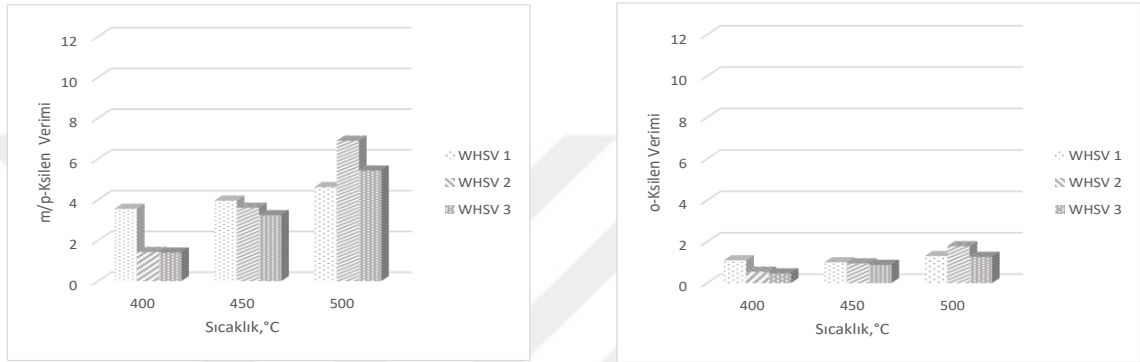
Yapılan deneyler ve analizler sonucunda ulaşılan verimler doğrultusunda metallerin bizeolit halde en yüksek verimi veren 2:1 oranlı ZSM-5/Mordenit katalizörüne yüklenmiştir. Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla d eğişi Şekil 4.44'de verilmektedir. Grafik incelendiğinde m/p-Ksilen veriminin 500°C ve WHSV3'te %10,4 ile en yüksek değere ulaştığı bulunmuştur. Bu sonuç ile metal yüklenmemiş bizeolit halinden daha fazla m/p-Ksilen verimine ulaşılmıştır. Aynı şekilde o-Ksilen için de aynı yorum yapılabilir, 500°C WHSV2'de %4,05 ile hem en yüksek verime ulaşırken hem de metal yüklenmemiş katalizör halinden daha yüksek verimine ulaşılmıştır.



Şekil 4.44 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi

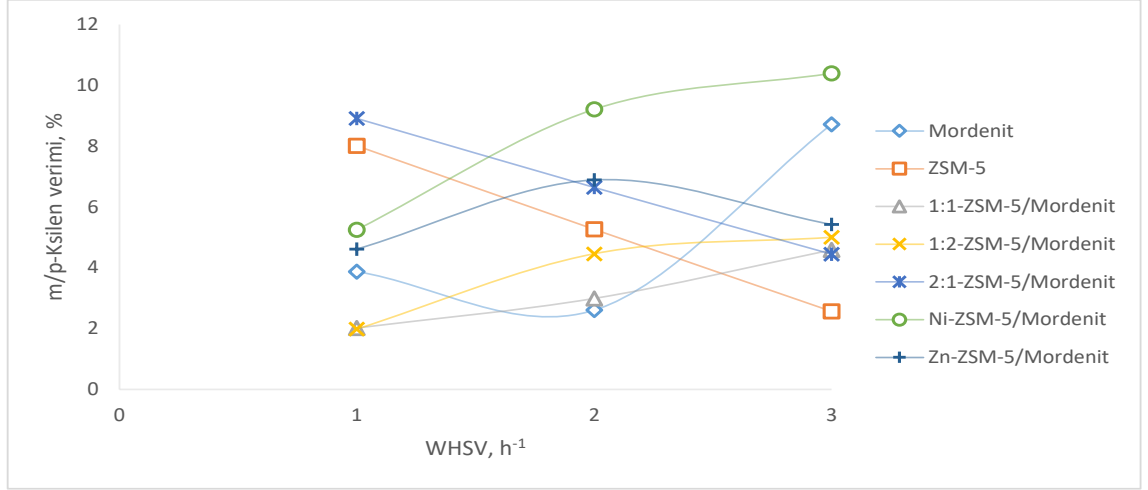
2:1 oranlı ZSM-5/Mordenit katalizörüne Zn metali yüklenmiştir ve NZn-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve

boşluk hızıyla değişimi Şekil 4.45'te verilmektedir. m/p-Ksilen verimi için grafik göstermektedir ki yine en değere 500°C sıcaklığında ulaşılmış fakat bu kez WHSV2'de bulunmuştur. Maximum m/p-Ksilen verimi %6,9 olarak bulunmuştur. Bu değer metal yüklenmemiş haline göre aynı akış hızında %0,25'lik artış göstermiştir fakat metal yüklenmemiş halinde WHSV1'de görülen en yüksek değer neredeyse yarı yarıya Zn yüklü halinde azalma göstermiştir. O-Ksilen için de en yüksek verim 500°C ve WHSV2'de bulunmuştur.



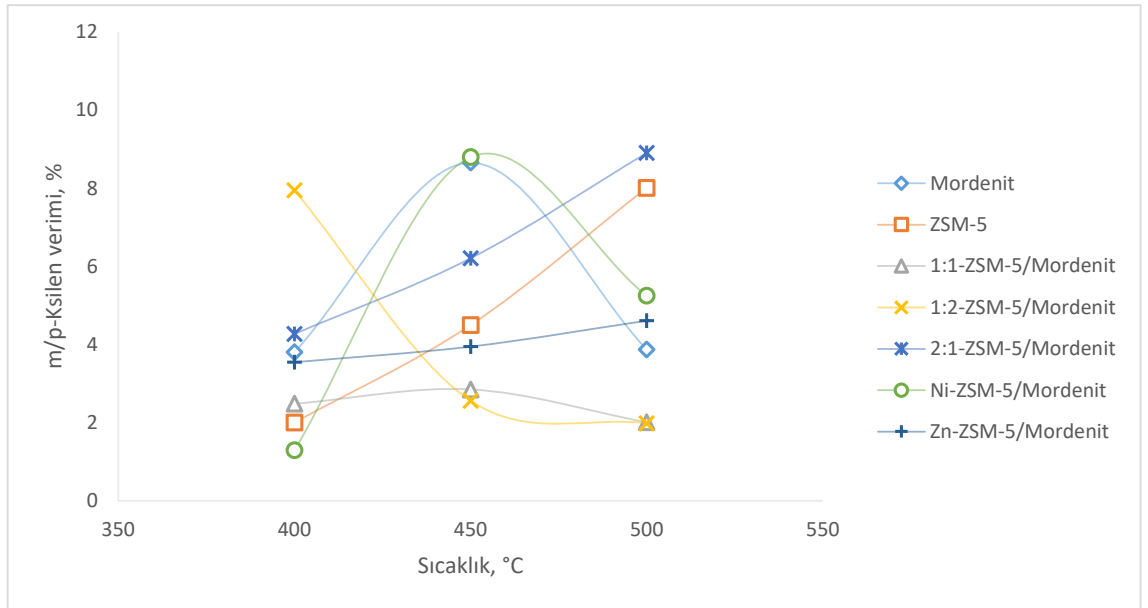
Şekil 4.45 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü için m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimlerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi

Şekil 4.46 incelendiğinde m/p-Ksilen veriminin boşluk hızının artmasıyla ZSM-5, 2:1 oranlı ZSM-5/Mordenit ve Ni- ZSM-5/Mordenit katalizörleri üzerinde azalma gözlemlenmiştir. Ni yüklü, 1:2 oranlı ZSM-5/Mordenit ve 1:2 oranlı ZSM-5/Mordenit katalizörlerde boşluk hızının artması ile hep bir artış gözlemlenirken, Mordenit katalizöründe ise boşluk hızının artması ile önce azalma daha sonra yüksek bir artış gözlemlenmiştir. En yüksek m/p-Ksilen verimine WHSV3'te ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 4.46 Tüm katalizör tipleri için 500°C'de farklı boşluk hızlarında m/p-Ksilen verimi

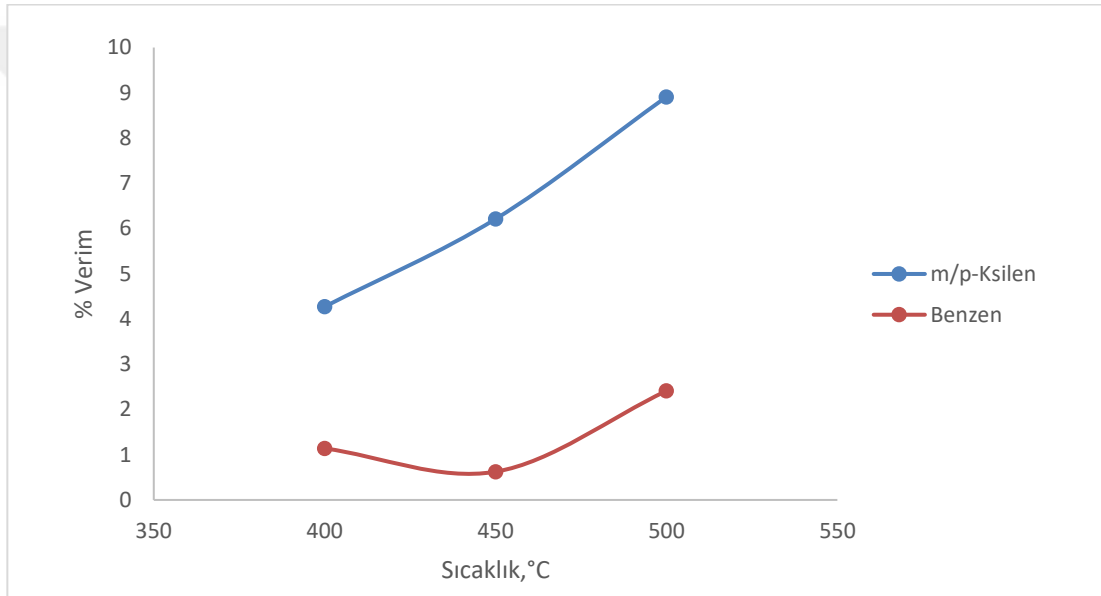
Şekil 4.47 grafiğinde ise tüm katalizör tipleri için farklı sıcaklıklarda 1 h⁻¹ boşluk hızında m/p-Ksilen verimi verilmektedir. Burada da ZSM-5, 2:1 oranlı bizeolit, Zn metal yüklü katalizörlerin sıcaklıkla m/p-Ksilen dönüşümünün arttığı görülmektedir. Mordenit, Ni yüklü katalizör ve 1:1 oranlı bizeolitin sıcaklıkla önce artıp daha sonra azaldığı bulunmuştur. 1:2 oranlı bizeolitte ise sıcaklığın artmasıyla birlikte hep azalan bir sonuç vermiştir. En yüksek m/p-Ksilen dönüşümü 2:1 oranlı bizeolite Ni metali yüklenmiş haliyle 500°C'de bulunmuştur.



Şekil 4.47 Tüm katalizör tipleri için farklı sıcaklıklarda 1 h⁻¹ boşluk hızında m/p-Ksilen verimi

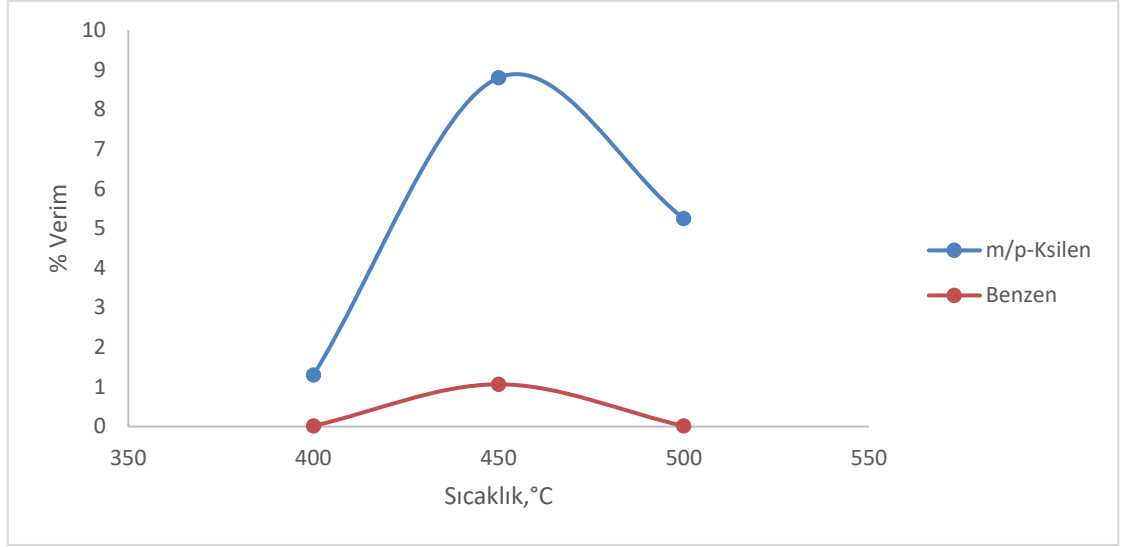
Gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ksilenle birlikte benzen üretiminin de gerçekleşmesi beklenmiştir ve amaçlanmıştır. Benzen üretimi bütün reaksiyonlarda başarılı bir şekilde üretilmiştir ve buna yönelik örnek olarak 3 farklı katalizör üzerinde ve farklı sıcaklıklardaki etkisi Şekil 4.48 ile Şekil 4.50 arasında sunulmuştur.

Şekil 4.48 incelendiğinde ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda m/p-Ksilen verimi sıcaklıkla artış göstermiştir. Benzen verimi ise sıcaklıkla önce azalıp daha sonra artış göstermiştir. Benzen verimi en yüksek %2,41 ile 500°C'de bulunmuştur.



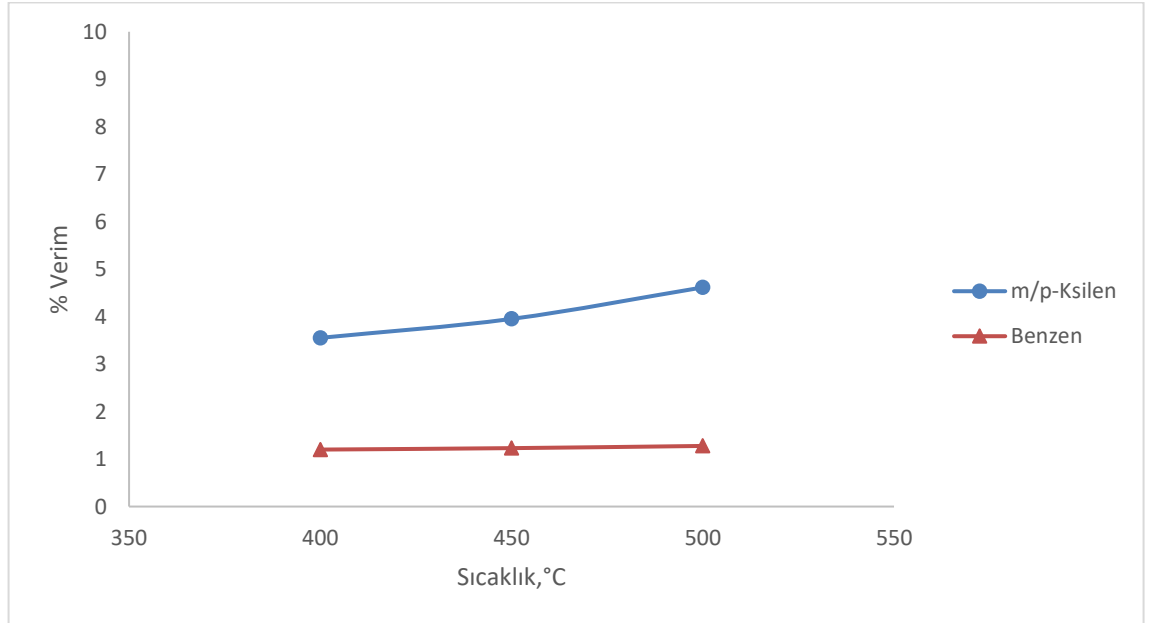
Şekil 4.48 ZSM-5/Mordenit 2:1 oranlı bizeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklıklarda $1h^{-1}$ boşluk hızında Ksilen ve Benzen verimi

Şekil 4.49'da verilen Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 oranlı bizeolit katalizörü üzerinde Ksilen ve Benzen veriminde görülmektedir ki iki ürün de 450°C'de maximum artış göstermiş, 500°C'de geri azalış göstermiştir. m/p-Ksilen ve Benzen verimi maximum sırasıyla %10,4 ve %1'dir. Benzen verimi 400°C ve 500°C'de sırasıyla %0,02 ve %0,01 verimleri vererek neredeyse aynı yüzde verim sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.49 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 oranlı bizeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklıklarda $1h^{-1}$ boşluk hızında Ksilen ve Benzen verimi

Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 oranlı hazırlanmış bizeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucunda Ksilen ve Benzen veriminde Şekil 4.50'de verilmiştir. Zn metali varlığında sıcaklığın artışıyla iki ürün aynı etkiyi göstererek verimlerde artış gözlemlenmiştir. Benzen verimi artışı çok az miktarda olmuştur. Hesaplanan değerler $400^{\circ}C$, $450^{\circ}C$ ve $500^{\circ}C$ değer için sırasıyla %1,2, %1,23 ve %1,28 şeklindedir.

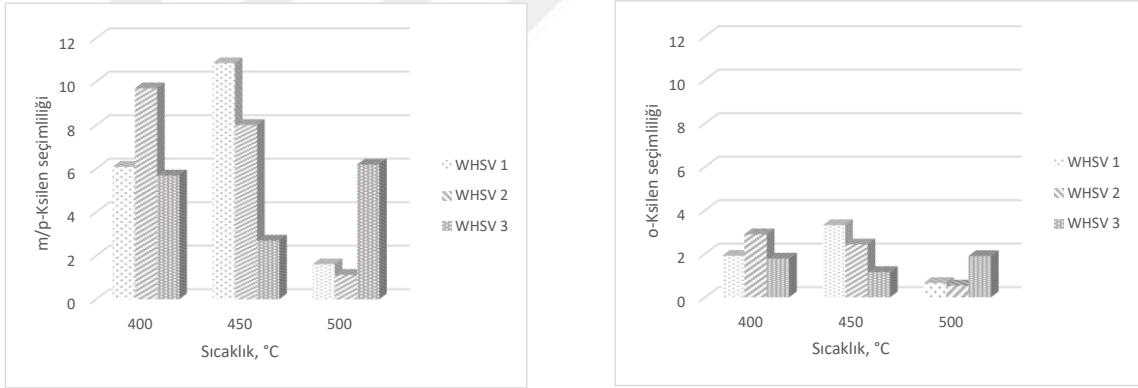


Şekil 4.50 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 oranlı bizeolit katalizörü üzerinde farklı sıcaklıklarda $1h^{-1}$ boşluk hızında Ksilen ve Benzen verimi

4.8 Ksilen Seçimliliği

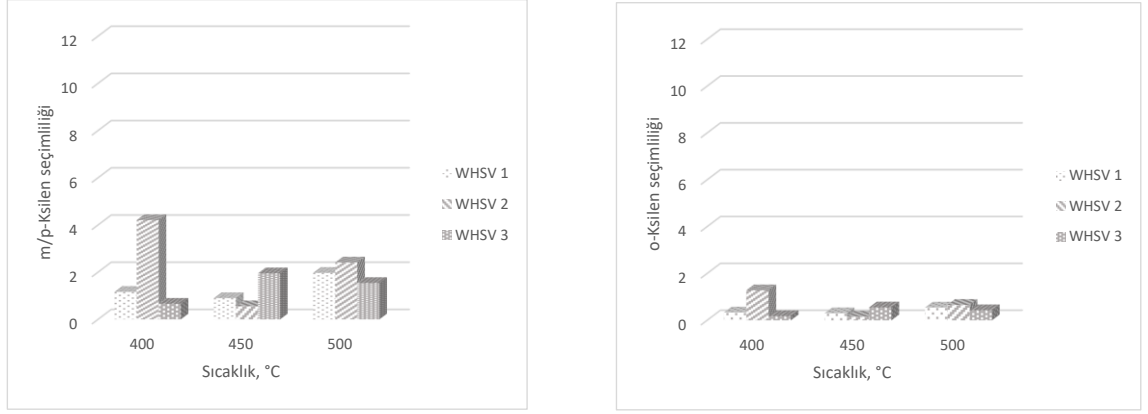
1,2,4-TMB ve Pentan'ın dealkilsiklizasyonu sonucu Ksilen ve izomerlerinin haricinde benzen, toluen, TMB izomerleri 2-Metilnaftalin ve 1-Metilnaftalin gibi ürünler de oluşmuştur. Bu ürünlerin içinde hedeflenen m/p-Ksilen seçimliliği ve o-Ksilen seçimliliği, reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasından incelenmiştir. Seçimlilik 3.5. bölümde hem tanımlanmış hem de hesaplama için denklemi verilmiştir. Tanımlanan denklem yardımı ile seçimlilik grafikleri oluşturulmuştur.

Şekil 4.51'de görülen Mordenit katalizörü m/p-Ksilen seçimliliği en yüksek 450°C'de ve WHSV1'de %10,86 olarak bulunmuştur. Ardından sırasıyla 400°C WHSV3'te %9,70 ve 500°C'de %6,19 devam etmektedir. 450°C için aynı sıcaklıkta akış hızının artırılmasıyla seçimlilik azalmaktadır. En düşük m/p-Ksilen seçimliliği ise 500°C WHSV2'de %1,12 ile bulunmuştur. O-Ksilen için en yüksek seçimlilik yine 450°C WHSV1'de bulunmuştur. m/p-Ksilen izomeri gibi aynı sıcaklıklarda benzer artış ve azalış sergilemiştir.



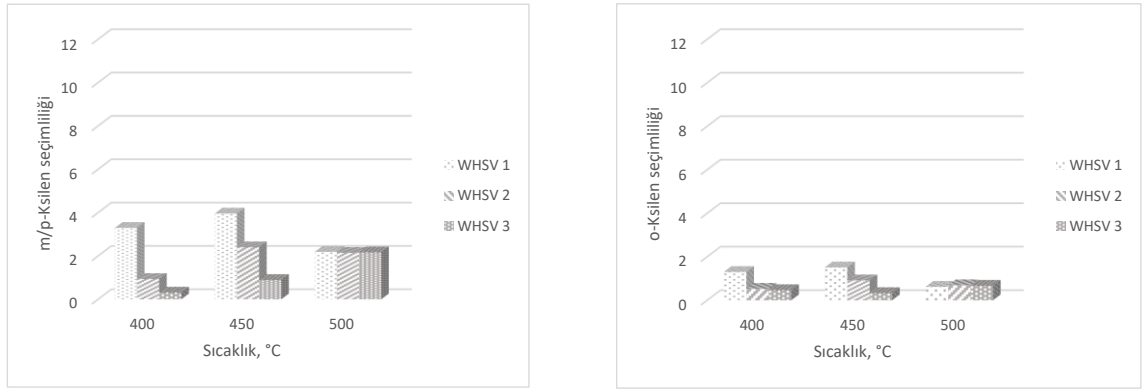
Şekil 4.51 Mordenit katalizörü ksilen seçimliliği

Şekil 4.52'de ZSM-5 katalizörü ksilen seçimliliği verilmektedir. Grafik incelendiğinde m/p-Ksilen seçimliliğinin en yüksek olduğu parametreleri T:400°C WHSV2'de bulunmuştur. Bu yüzde %4,21 olarak hesaplanmıştır. Aynı sıcaklıkta diğer WHSV'lerde bu seçimlilik sonucunda çok düşüktür. WHSV3 ile %0,66'lara kadar düşüş göstermiştir. 450°C ve 500°C sıcaklıklarında da 500°C WHSV2'de maximum %2,41'e kadar çıkabilmiştir. O-Ksilen için de aynı şekilde 400°C ve WHSV2'de en yüksek seçimlilik göstermiştir bu da %1,28'dir.



Şekil 4.52 ZSM-5 katalizörü ksilen seçimliliği

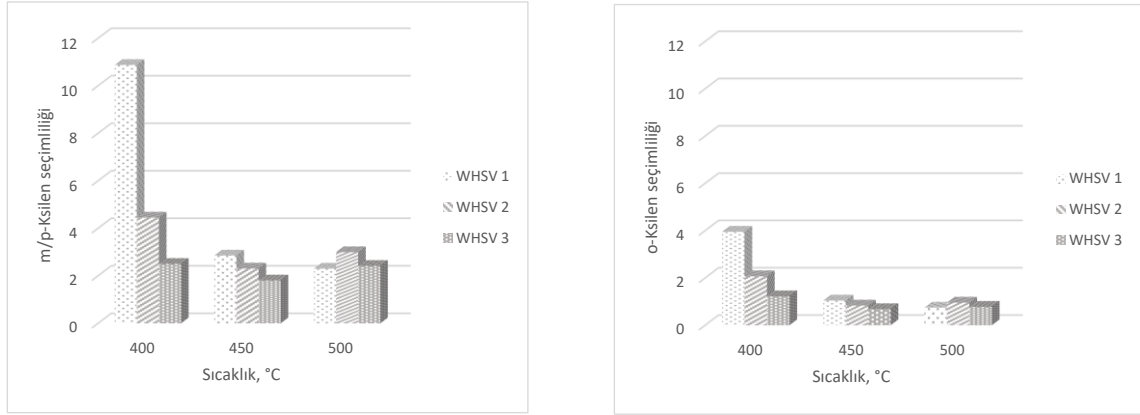
1:1 oranında hazırlanan ZSM-5/Mordenit bizeoliti üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan ürünlerden hesaplanan seçimlilik grafikleri verilmiştir. Şekil 4.53 göstermektedir ki m/p-Ksilen seçimliliğinin en yüksek olduğu %3,96 değeri için koşullar T:450°C ve WHSV1'dir. 500°C deki aynı sıcaklığa değişen WHSV artışının seçimliliğe etkisi sırasıyla %2,19 %2,14 ve %2,17 değerleri ile neredeyse etki etmemiştir. O-Ksilen için en yüksek seçimlilik koşulları T:450 WHSV1' dir ve buradaki değeri %1,51 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.53 ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü ksilen seçimliliği

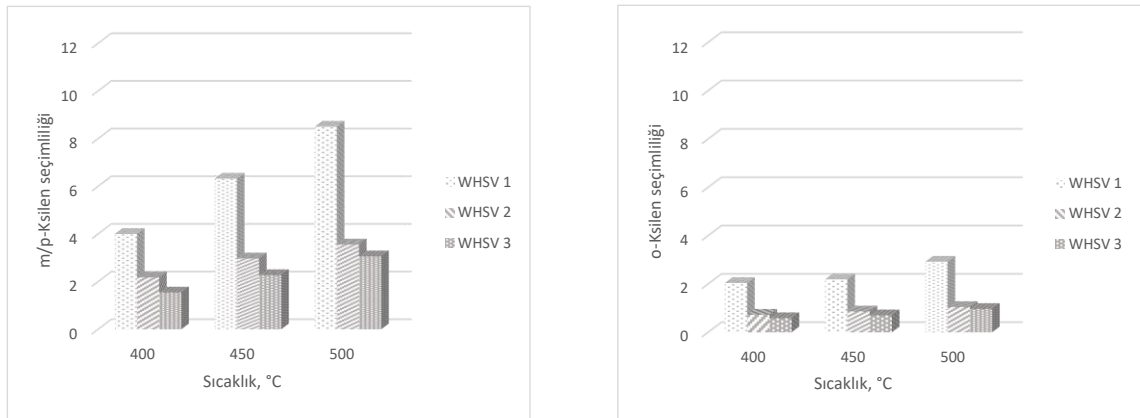
ZSM-5 ve Mordenit zeolitlerinden hazırlanan bizeolitler için 1:2 oranında ZSM-5/Mordenit bizeoliti için çizilen seçimlilik grafikleri Şekil 4.54'te verilmektedir. Grafikler incelendiğinde Ksilen seçimliliği sıcaklığın ve boşluk hızının artmasıyla seçimlilik azalma göstermiştir. Maximum m/p-Ksilen seçimliliği 400°C ve WHSV1' de %10,87'dir. Sıcaklığın 500°C'ye çıkması ile WHSV1'deki yüksek seçimlilik %2,3'lere

kadar düşmüştür. O-Ksilen için %2,89 ile aynı parametrelerde, 400°C ve WHSV1, en yüksek seçimliliğe ulaşmıştır.



Şekil 4.54 ZSM-5/Mordenit 1:2 katalizörü ksilen seçimliliği

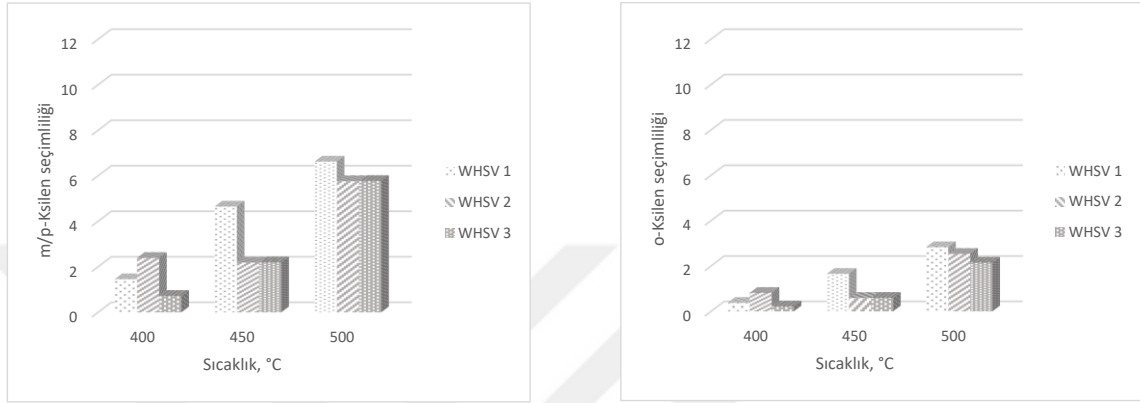
ZSM-5 ve Mordenit zeolitlerinden hazırlanan bizeolitler için 2:1 oranında ZSM-5/Mordenit bizeoliti için çizilen seçimlilik grafikleri Şekil 4.55'te verilmektedir. Sıcaklık artışıyla ksilen seçimliliği artış göstermiştir, boşluk hızının artması ile de ksilen seçimlilikleri azalmıştır. M-p/Ksilen'nin ZSM-5/Mordenit 2:1 katalizörü üzerindeki en yüksek seçimliliği %8,5 ile 500°C WHSV1'de bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça, aynı sıcaklıkta WHSV arttıkça açılan %seçimlilik farkı artmıştır. O-Ksilenin seçimlilik grafi gösteriyor ki en yüksek değeri 500°C WHSV1 vermektedir. Sıcaklıkla artış m/-Ksilene göre artışı daha azdır ve %seçimlilikler birbirlerine daha yakındır.



Şekil 4.55 ZSM-5/Mordenit 2:1 katalizörü ksilen seçimliliği

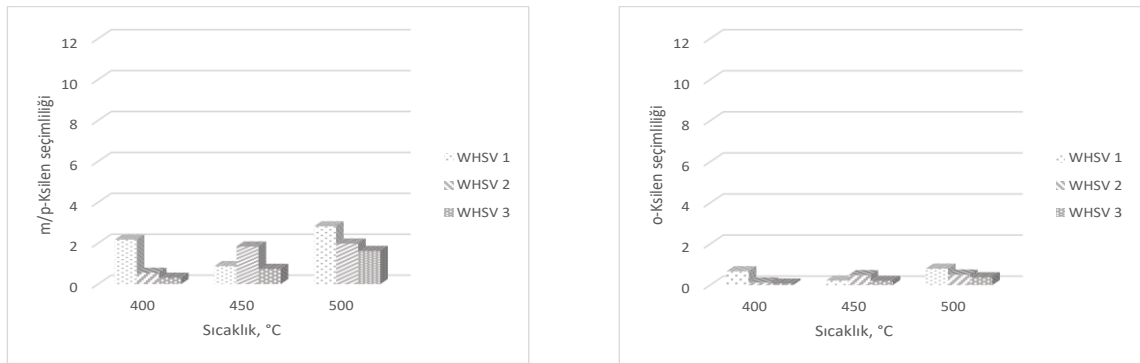
ZSM-5 ve Mordenit zeolitlerinden hazırlanan bizeolitler için 2:1 oranında ZSM-5/Mordenit bizeolitine yüklenen Ni elementli zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen

reaksiyon sonucu hesaplanan ksilen seçimlilik grafikleri Şekil 4.56’da verilmiştir. Sıcaklıkla seçimlilik artış göstermiştir. Düşük sıcaklıkta boşluk hızı arttıkça seçimlilik önce artmış sonra azalmıştır. 450°C ve 500°C WHSV1 de yüksek seçimlilik verip daha WHSV2 ve WHSV3’te azalarak neredeyse aynı değerleri vermişlerdir. M/p-Ksilen ve o-Ksilen için en yüksek seçimlilikler sırasıyla %6,62 ve %2,83 bulunmuştur.



Şekil 4.56 Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü ksilen seçimliliği

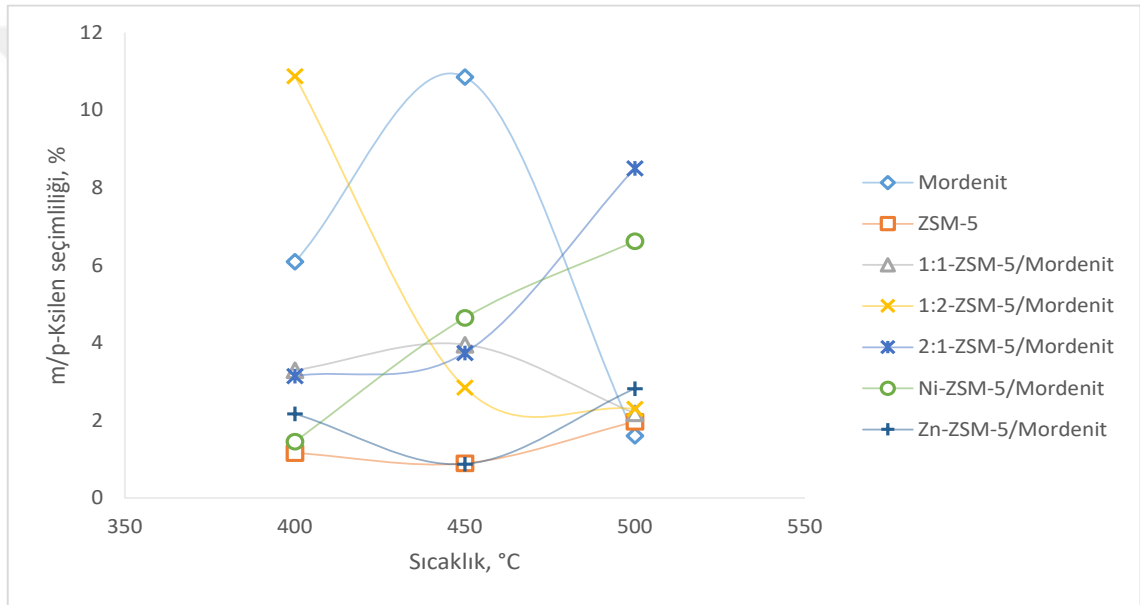
ZSM-5 ve Mordenit zeolitlerinden hazırlanan bizeolitler için 2:1 oranında ZSM-5/Mordenit bizeolitine yüklenen Zn elementli zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucu hesaplanan ksilen seçimlilik grafikleri Şekil 4.57’de verilmiştir. 400°C ve 500°C sıcaklıklarda boşluk hızı arttıkça ksilen seçimliliği azalmıştır. 450°C’de önce artış daha sonra azalış sergilemiştir. m/p-Ksilen için en yüksek seçimlilik 500°C WHSV1’de %2,8 ve o-ksilen için %0,8 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.57 Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü ksilen seçimliliği

Tüm katalizör tipleri için farklı sıcaklıklarda 1h⁻¹ boşluk hızında m/p-Ksilen seçimliliği Şekil 4.58’de toplu halde gösterilmiştir. En yüksek seçimliliği 1h⁻¹ boşluk hızında

Mordenit katalizörü 450°C’de göstermiştir. Neredeyse her bir katalizör farklı davranış göstermiştir. Mordenit zeolit katalizörü sıcaklıkla önce artış göstermiş daha sonra ciddi bir azalış göstererek ilk sıcaklıktaki seçimliliğin bile altına düşmüştür. 2:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü sıcaklıkla seçimliliği artış göstermiştir. Bu bizeolite eklenen metaller ile değişim, Ni eklenmiş hali de sıcaklıkla birlikte artış göstermekte fakat metalsiz halinin seçimlilik %’sine ulaşamamıştır. Zn metali eklenmiş bizeolit ise sıcaklık artışıyla önce düşüş göstermiş ve daha sonra artış göstererek ilk sıcaklıktaki seçimlilik %’sine ulaşmıştır. Metal eklenmemiş bizeolit hailinin Zn-ZSM-5/Mordenit metalli bizeolitinin neredeyse iki katı %seçimlilik bulunmuştur.



Şekil 4.58 Tüm katalizör tipleri için farklı sıcaklıklarda 1h⁻¹ boşluk hızında m/p-Ksilen seçimliliği

4.9 Katalizörün Kok Tayini

Kok tayini aşamaları 3.7’de bölümde anlatılan yöntem ile gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Saf zeolitlere baktığımızda Mordenit zeoliti üzerinde ZSM5’e göre daha fazla kok biriktiği bulunmuştur. Bu da gözenek yapısının, kok birikimine farklı etkisi olduğu şeklinde yorumlanabilir. Oranlanarak hazırlanmış bizeolitler için ZSM-5/Mordenit 1:1 ve 1:2 oranlarında yakın koklaşmalar bulunmuştur. ZSM-5/Mordenit 2:1 oranına bakıldığında 450°C ve 500°C yine yakın %kok değerleri

bulunmuştur fakat 400°C'ye bakıldığında ise ciddi bir %kok azalış farkı görülmektedir. Metal yüklü bizeolitlerde ise Ni metalinde Zn metaline göre daha çok %kok bulunmuştur. Katalizörlerin kendi içinde sıcaklık ve akış hızı ile incelersek kok miktarı testinin tepkime sıcaklığının artmasıyla arttığı genellenebilmektedir. Akış hızının artması ile ise %kok birikimi azaldığı yorumu yapılabilir.

Çizelge 4.8 Zeolit katalizörlerin kok tayini sonuçları

KATALİZÖR	% KOK								
	400 °C			450 °C			500 °C		
	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3
MORDENİT	0,38	0,32	0,12	0,47	0,46	0,82	0,49	0,60	0,61
ZSM-5	0,23	0,08	0,34	0,28	0,15	0,15	0,47	0,30	0,31
ZSM-5/MOR (1:1)	0,29	0,18	0,25	0,25	0,24	0,32	0,26	0,39	0,35
ZSM-5/MOR (1:2)	0,21	0,19	0,11	0,21	0,25	0,33	0,15	0,36	0,54
ZSM-5/MOR (2-1)	0,09	0,07	0,05	0,31	0,21	0,22	0,54	0,47	0,11
Ni-ZSM-5/MOR (2-1)	0,32	0,35	0,26	0,73	0,52	0,42	0,55	0,51	0,45
Zn-ZSM-5/MOR (2-1)	0,12	0,08	0,06	0,12	0,16	0,12	0,36	0,31	0,30

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu bölümde yapılan tüm analizler ve deneylerin sonuçları değerlendirilmiş ve önerilerde bulunulmuştur.

5.1 Değerlendirme

1,2,4-Trimetilbenzen ve Pentanın gerçekleşmesi istenilen dealkilsiklizasyon reaksiyonu için bu tez kapsamında çalışmalar yapılmıştır. Zeolyst firmasından Mordenit ve ARC firmasından ZSM-5 zeolitleri temin edilmiştir. Toz ve granül halde bulunan zeolitler oda sıcaklığında pellet haline getirilerek bu reaksiyonda katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizörlere BET, SEM, FTIR ve XRF analizleri yapılmıştır. Katalizör sonuçlarına göre hazırlanan zeolitlerin hedeflenen özelliklerde modifiye edilmiştir. Besleme olarak molce 1:1 oranında 1,2,4-TMB:Pentan kullanılmıştır. Katalizör ise saf halde Mordenit ve ZSM-5, 1:1 ZSM-5/Mordenit, 1:2 ZSM-5/Mordenit, 2:1 ZSM-5/Mordenit oranlarda ZSM-5/Mordenit bizeoliti ve 2:1 oranlı olana Ni ve Zn metalleri yüklenmiş Ni-ZSM-5/Mordenit ve Zn-ZSM-5/Mordenit bizeolit hallerinde katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler, üç farklı sıcaklık ve üç farklı boşluk hızında sabit yataklı gaz-katı katalitik bir reaktörde test edilmiştir.

Katalizörlere yapılan BET analizi ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek çaplarına ulaşılmıştır. BET sorpsiyon grafiklerindeki eğriler ile yapıların tip IV yapısına uygun ve bundan kaynaklı mezogözenekli yapılar olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan bizeolit ve metal yüklemenin zeolit katalizörlerin saf hallerinden daha düşük yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebepleri bizeolit haline getirirken farklı iki gözenek yapının birbiri ile tam uyum sağlayamayıp gözeneklerin kapanması ve aynı şekilde metal yükleme işleminde de metallerin gözenekleri tıkayarak yüzey alanında azalmaya yol açtığı söylenebilir. BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı ise katalizörlerin bizeolit ve metal yüklü forma getirilmiş halinin saf hallerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Yapılan form değişikliği gözenekler üzerinde etkisi olumlu olmuştur.

SEM analizinde çekilen görüntülerde 2:1 oranında hazırlanmış bizeolit ve daha sonra Ni ve Zn metalleri yüklenmiş halleri görülmektedir. Görüntüler doğrultusunda Mordenit yapısının daha düzensiz, dağınık ve bozuk uçlu görünmekte, ZSM-5 yapısı için de daha silindirik ve sivri uçları bulunmaktadır. Metal yüklemenin ardından da yine yapılarda bozulma olmadığı, kendisini koruduğu görülmektedir. Metal yüklemenin bizeolit yapıya zarar vermediği görülmüştür.

SEM görüntüleri ile alınan EDS spektrumları da grafiklerinde Al, Si, O ve yüklenen metallere Ni ve Zn yapıları görülmüştür. Ni için %7,8 için alınan veri metal yüklemenin başarı olduğu yalnızca %2,20'lik fark görülebilecek bir fark kabul edilip, ıslak emdirme sırasında yapılan adımlarda yaşanan kayıp olarak kabul edilip metal yüklemenin başarılı olduğu söylenebilir. Zn metalinin %11,8'lik sonucu da metal yüklemenin başarılı olduğu ve analiz sırasında yüzeysel alım yapıldığı için %1,80'lik fazla değer kabul edilmiştir.

Modifiye edilmiş tüm katalizörler ve 2:1 oranında hazırlanan ZSM-5/Mordenit bizeolite metal yüklenmiş hallerine FTIR analizi yapılmıştır. Grafikler incelendiğinde metal yüklenmemiş bizeolitin FTIR sonucu ile metal yüklenmiş bizeolit katalizörleri ile gözle görülür pik farklılıkları bulunmamaktadır. Çünkü metal yüklenmemiş ZSM-5/Mordenit bizeolit yapısında bulunan Al ve Si metallerinin yüklenen metallere aynı bölgede olmasından kaynaklı olduğu, yüklenen metallere farklı titreşim oluşturmayıp o da farklı yerlerde pik vermediği düşünülmektedir.

Hazırlanan katalizörlere XRF analizleri yapılmıştır ve alınan sonuçlarla 2:1 oranında hazırlanan bizeolite istenilen oranda metal yükleme işlemlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. XRF sonuçlarında Ni ve Zn metalleri % olarak hesaplanmıştır. %Ni oranı beklenen değer üzerinde bulunmuştur sonuç EDS sonuçlarından %Ni ile karşılaştırıldığında aslında yüklemenin gerçekleşmesinin doğru olduğu fakat analizler için gönderilen katalizörlerinin hepsinin aynı parça olmadığı gerçeği vardır ve yükleme yapılırken emdirme sırasında bir pellet haline gelmiş katalizörünün üzerine geçen metal tuzlu çözeltinin oranı tamamen aynı olamamıştır. XRF analizine seçilip gönderilen pellette yüzdeye vurulan Ni metalinin yüzdesinin

yüksek çıktığı düşünülmektedir. Zn için %4,5'lik fark yüzeyden alınan bir parçaya ait olmasından kaynaklı yüksek bulunmuştur.

Katalizörlerin analizlerinden sonra, sade halde bulunan Mordenit, ZSM-5, 1:1 ZSM-5/Mordenit, 1:2 ZSM-5/Mordenit, 2:1 ZSM-5/Mordenit bizeolitler ve 2:1 ZSM-5/Mordenit Ni ve Zn metalleri yüklenmiş halleri üzerinde 1,2,4-TMB ve Pentanın dealkilsiklizasyonu reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve beslemelerin dönüşümleri incelenmiştir.

Ağır reformatın Mordenit zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucunda hem sıcaklıkla hem de boşluk hızının artmasıyla dönüşüm azalmaktadır. En yüksek 1,2,4-TMB dönüşümü $T=400^{\circ}\text{C}$ ve WHSV1'de gerçekleşmiştir ve %70 bulunmuştur. Pentan dönüşümü ise sıcaklık artmasıyla ciddi fark görülmemektedir. Boşluk hızının artmasıyla 500°C haricinde azalma göstermiştir, 500°C 'de WHSV2'de azalmış ve WHSV3'te artma gerçekleşmiştir. En yüksek Pentan dönüşümü %84,2'dir. ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 1,2,4-TMB dönüşümü %61,2 olarak bulunmuştur, Pentan dönüşümü ise ZSM-5 için %97,33 olarak bulunmuştur. Sade halleri ile zeolitleri karşılaştırıldığında besleme dönüşümlerini, ağır reformat için Mordenit>ZSM-5 şeklindedir. Pentan dönüşümü için ise ZSM-5>Mordenit eşitliği ortaya çıkmaktadır.

Sade zeolit katalitik reaksiyonu sonrasında hazırlanan bizeolitlerin reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve ilk olarak 1:1 oranında hazırlanan ZSM-5/Mordenit bizeoliti için 1,2,4-TMB dönüşümü %60,6'dir. Boşluk hızının artmasıyla 1,2,4-TM dönüşümü azalmıştır. Pentan dönüşümü de aynı katalizör üzerinde %90,4 olarak görülmektedir. Sıcaklıkla ve boşluk hızının artmasıyla Pentan dönüşümü azalış göstermiştir. 1:2 ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizör üzerinde 1,2,4-TMB dönüşümü için hem sıcaklıkla hem de boşluk hızının artmasıyla dönüşümün azaldığı söylenebilmektedir. 400°C ve WHSV1'de en yüksek dönüşüm değerini %70 ile vermiştir. Pentan dönüşümü için de WHSV artmasıyla azalma göstermiştir. WHSV1'de sıcaklıkla dönüşüm azalırken, WHSV2 ve WHSV3'te Pentan dönüşümü artmaktadır. En yüksek Pentan dönüşüm 500°C 'de %90,3'dir. 2:1 ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizör üzerinde ağır reformat,

1,2,4-TMB, dönüşümü sıcaklıkla artış bulduğu söylenebilir. 500°C'de %43,1 değerini vermiştir. Aynı katalizör üzerinde Pentan dönüşümü için sıcaklıkla dönüşümün arttığı söylenebilir, 500°C'de çok az bir azalma görülmektedir bu da 450°C'de en yüksek vermesine sebep olmuştur. Maximum Pentan dönüşümü %85,33 450°C'de görülmüştür. Bizeolitler arasında ağır reformat dönüşümü kıyaslaması 1:2 ZSM-5/Mordenit > 1:1- ZSM-5/Mordenit > 2:1- ZSM-5/Mordenit şeklinde verilir. Pentan dönüşümü ise 1:1- ZSM-5/Mordenit > 1:2- ZSM-5/Mordenit > 2:1- ZSM-5/Mordenit sıralaması ile verilebilir.

2:1- ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörüne yüklenen Ni metali katalizörü, Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen dealkilsiklizasyon reaksiyonu sonucunda 1,2,4-TMB dönüşümü daha dağınık sonuçlara ulaşılmıştır, sıcaklık artmasıyla yalnızca WHSV1'de düzenli artış göstermiştir. Diğer boşluk hızlarında 450°C sıcaklığında 2 kattan daha fazla artış gösterip daha sonra 500°C sıcaklığında iki kat azalma göstermiştir. Ni-ZSM-5/Mordenit 1,2,4-TMB dönüşümünde %97,7 ile en yüksek 1,2,4-TMB dönüşümünü vermiştir. Pentan dönüşümü en yüksek %99,7 ile en yüksek sıcaklık ve en düşük WHSV'de bulunmuştur. Zn metali yüklenmiş, Zn-ZSM-5/Mordenit bizeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyonda 1,2,4-TMB dönüşümü WHSV artması ile artış göstermiştir. En yüksek dönüşümü %84,3 olarak bulunmuştur. Pentan dönüşümünde 400°C sıcaklığından sonra azalan bir grafik sergilemiştir. 450 ve 500°C sıcaklıklarında yakın dönüşüm değerleri bulunmuştur. Maximum Pentan dönüşümü %95,6'tır. Metal yüklemelerin dönüşümler üzerinde olumlu etkileri olmuştur. Özellikle Ni metalinin etkisi oldukça yüksektir, tüm katalizörler içinde en yüksek 1,2,4-TMB dönüşümü %97,7 ile Ni-ZSM-5/Mordenit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyonda olmuştur. 1,2,4-TMB dönüşümü açısından, Ni-ZSM-5/Mordenit > Zn-ZSM-5/Mordenit > Mordenit > 1:1 ZSM-5/Mordenit > ZSM-5 > 1:2 ZSM-5/Mordenit > 2:1 ZSM-5/Mordenit sıralamasına sahiptir. Pentan dönüşümü için de Ni-ZSM-5/Mordenit > ZSM-5 > Zn-ZSM-5/Mordenit > ZSM-5 > 1:1 ZSM-5/Mordenit > 1:2 ZSM-5/Mordenit > 2:1 ZSM-5/Mordenit > Mordenit şeklindedir.

Mordenit, ZSM-5,1:1-1:2-2:1 oranlı ZSM-5/Mordenit bizeolitleri ve metal yüklenen katalizörler üzerinde sıcaklığın ve boşluk hızının ksilen verimi üzerinde etkileri

incelenmiştir. İlk olarak sade halde kullanılan Mordenit ve ZSM-5 katalizörlerinin verimlerine bakıldığında Mordenit zeolit katalizörü kütlece %ksilen verimindeki başarısı göze çarpmaktadır. En yüksek verim verdiği sıcaklık 400°C olmuştur ve WHSV2’de %11 ile en yüksek ksilen verimine ulaşılmıştır. Sıcaklık artmasıyla ksilen verimi azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla mordenit katalizöründe diğer aromatik bileşiklerine (toluen gibi) dönüşüme sebep olduğu düşünülmektedir. O-Ksilen için de aynı şekilde en yük verime 400°C’de %3,6 ile ulaşmıştır. ZSM-5 zeolit katalizörü için WHS1’de artan sıcaklıkla verim de artış göstermiştir. Diğer boşluk hızlarında daha düzensiz davranış sergilemiştir. En yüksek sıcaklık ve en düşük akış hızında maximum m/p-Ksilen verimine %8 ulaşmıştır. O-Ksilen için de sıcaklıkla verim artışı gösterse de mordenit kadar yüksek verime ulaşamamıştır %2 ile 500°C’de bulunmuştur. Her iki ksilen izomeri için de kütlece verim karşılaştırması Mordenit> ZSM-5 şeklinde yapılmaktadır.

Bizeolit haline getirilmiş katalizörlere etkileri aşağıda irdelenmiştir. Her bir bizeolit oranı (ZSM-5/Mordenit 1:1, ZSM-5/Mordenit 1:2, ZSM-5/Mordenit 2:1) için değerlendirme sırayla gerçekleştirilmiştir.

1:1 oranlı hazırlanan ZSM-5/Mordenit katalizörünün ksilen verimi sıcaklıkla artmıştır. Maximum m/p-Ksilen verimi ve o-Ksilen verimi 500°C ve WHSV3’te sırasıyla %4,6 ve %1,42 bulunarak zeolitlerin sade hallerinden daha az verime ulaşılmıştır. 1:2 oranlı hazırlanan ZSM-5/Mordenit katalizörünün ksilen verimi bu kez sıcaklıkla azalma göstermiştir burada da sırasıyla 400°C’de ve WHSV1’de ulaşılan m/p ve o-ksilen verimleri %8 ve %2,8’dir 1:1 orandan daha yüksek verimler bulunmuş fakat yine de sade katalizör hallerindeki verim üzerine çıkılamamıştır. 2:1 oranlı hazırlanan ZSM-5/Mordenit katalizörünün ksilen veriminde sıcaklığın arttırılmasıyla artış ve WHSV’nin arttırılmasıyla azalma gözlemlenmiştir. Yani ksilen izomerlerinin ikisi de yüksek sıcaklık düşük akış hızında bu zeolit üzerinde verimi en yüksek vermiştir. m/-Ksilen için %9, o-Ksilen için de %2,5 değerleri bulunmuştur. Oranlanan bizeolitler içerisindeki en yüksek ksilen verimi 2:1 olan katalizörde elde edilmiştir. Elde edilen bu en yüksek bizeolit verimi dahi Mordenitin yalnız başına verdiği ksilen verimine ulaşamamıştır. Hiyerarşik bir yapı oluşturmak ve onu geliştirmek amaçlandığı için bizeolitler

içerisinden en yüksek ksilen verimini veren 2:1 bizeolite metaller yüklenerek daha yüksek ksilen verimi elde etmek istenmiştir. Bizeolitleri kendi içlerinde kıyasladığımızda 2:1 ZSM-5/Mordenit > 2:1 ZSM-5/Mordenit > 1:1ZSM-5/Mordenit şeklinde verilir.

2:1 ZSM-5/Mordenit'e sırayla Ni ve Zn metalleri ayrı ayrı yüklenerek verimleri karşılaştırılmıştır. Ni yüklü bizeolit için sıcaklık arttıkça WHSV1 dışında diğer boşluk hızları için verim artmıştır. WHSV1'de ise 450°C de artış daha sonra 500°C' ye çıktığında azalış göstermiştir. Maximum m/p-Ksilen verimine 500°C ve WHSV3'te %10,4 bulunmuştur ve metal yüklemenin Ni metali için olumlu etki etmiştir ve verimi %8,9'den %10,4'a arttırmıştır. Ni metalli bizeolit o-Ksilen verimini 500°C ve WHSV2'de %4 ile diğer ksilen izomeri içinde metalsiz bizeolite göre verimi arttırmıştır. Zn metalinin yüklü bizeolit reaksiyon sonucunda sıcaklıkla verim artışı olmuştur. Fakat boşluk hızı için aynı genelleme yapılamamaktadır. 400°C'de WHSV1'den sonra 2 ve 3'te yarı yarıya bir azalma göstererek neredeyse aynı yüzdeye ulaşılmıştır. 450°C'de ise boşluk hızı artmasıyla verim azalmıştır. 500°C'de ise önce artış daha sonra azalış davranışı sergilemiştir. m/p-Ksilen ve o-Ksilen verimleri iki izomer için de 500°C'de WHSV2'de sırasıyla %6,9 ve %1,7 olmuştur. Zn metalinin yüklenmesi beklenen ksilen etkisi görülmemiştir ve daha az verime ulaşılmıştır. Metal yüklenmemiş ve metal yüklenmiş katalizörleri Ni-ZSM-5/Mordenit > ZSM-5/Mordenit > Zn-ZSM-5/Mordenit şeklinde karşılaştırılmıştır.

Ksilenle birlikte oluşması hedeflenen benzen verimi için 2:1 ZSM-5/Mordenit, Ni ve Zn metal yüklüler için benzen verimi de hesaplanmıştır. Metal yüklenmemiş bizeolitte benzen verimi 400°C'den 450°C'ye çıkarıldığında çok az bir azalış göstermiş ve sonra 500°C'ye çıkarılırken 2 kat artış göstererek en yüksek verime ulaşmıştır. Bu değer %2,4 m/p-Ksilen olarak hesaplanmıştır. Ni-ZSM-5/Mordenit bizeolinde ise aynı ksilenle yolu izlemiştir, 450°C'de maximuma ulaşmışlardır. Benzenin en yüksek verimi %1'dir. Son olarak Zn-ZSM-5/Mordenit katalizöründe benzen verimi ksilenle benzer tavır izlemiştir, sıcaklıkla artan şeklinde fakat bu artış çok az olduğu için üç veri sıcaklık için de sabit alınabilir. 400°C, 450°C ve 500°C için benzen verimi sırasıyla %1,2 , %1,2 ve

%1,3 şeklindedir. Benzen verimi karşılaştırıldığında 2:1 ZSM-5/Mordenit > Zn-ZSM-5/Mordenit > Ni-ZSM-5/Mordenit şeklinde verilmektedir.

Sentezi gerçekleştirilen ve modifiye edilmiş farklı zeolit katalizörler üzerinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda Ksilen seçimliliği tanımlanmıştır. Sade haldeki katalizörlerden Mordenit katalizörün seçimliliğine sıcaklık etkisi tüm boşluk hızları için farklı davranış göstermiştir. WHSV1 için sıcaklıkla önce artmış daha sonra azalmış, WHSV2 için sıcaklıkla azalan bir sonuç vermiş ve WHSV3 için de sıcaklıkla önce azalıp daha sonra artış göstermiştir. En yüksek m/p-Ksilen seçimliliğine 450°C ve WHSV1’de %10,8 olarak ulaşılmıştır ve o-Ksilen seçimliliği ise %3,3 hesaplanmıştır. ZSM-5 katalizöründe ksilen seçimliliği sıcaklıkla azalmıştır. WHSV ile farklı sıcaklıklarda farklı etkilenmiştir. 400°C’de WHSV2’de en yüksek seçimliliğe ulaşılmıştır ve m/p-Ksilen seçimliliği %4,21, o-Ksilen seçimliliği %1,28’tir. Mordenitin ksilen seçimliliği ZSM-5’in ksilen seçimliliğinden 2 kattan daha yüksek bulunmuştur.

1:1 oranlı ZSM-5/Mordenit bizeoliti için sıcaklıkla önce artan daha sonra azalan etki görülmektedir. 500°C’de üç boşluk hızında da neredeyse aynı seçimliliğe ulaşılmıştır. Maximum ksilen verimliliği 450°C ve WHSV1 de görülmüştür. Sırasıyla m/p-Ksilen ve o-Ksilen seçimlilikleri %4 ve %1,51 şeklindedir. 1:2 oranlı ZSM-5/Mordenit bizeoliti için sıcaklık ksilen seçimliliği için azaldıkça azalan bir grafik çıkarmıştır. Boşluk hızı da azaldıkça aynı sıcaklık gibi azalan bir grafik vermiştir. En yüksek m/p-Ksilen seçimliliğine 400°C WHSV1’de %10,8 ve o-Ksilen için de 400°C WHSV1’de %2,8 ile ulaşılmıştır. Sade halde en yüksek verimi veren Mordenit katalizöründen de daha yüksek seçimliliği vererek, tüm katalizörler arasında en yüksek ksilen seçimliliğine 1:2 ZSM-5/Mordenit formunda ulaşılmıştır. 2:1 ZSM-5/Mordenit bizeolitinde en yüksek verime ulaşılmıştı, seçimlilikte diğer katalizörlerden daha yüksek sonuç verememiştir. Sıcaklık artmasıyla bu bizeolit katalizöründe ksilen seçimliliği de artmıştır. WHSV artmasıyla ise seçimlilik düşmüştür. Yani en yüksek sıcaklık ve en düşük boşluk hızında (500°C, WHSV1) en yüksek seçimliliği m/p-Ksilen için %8,5 ve o-Ksilen için %2,9’dur.

Seçimlilik için son olarak hazırlanan bizeolite, metal yüklemenin nasıl etkilediği irdelenmiştir. Ni-ZSM-5/Mordenit katalizörü parametrelerine baktığımızda, sıcaklığın

arttırılmasının ksilen seçimliliğini olumlu etkilediği ve arttırdığı görülmektedir. Boşluk hızı arttıkça da 450°C ve 500°C derece azalış gösterip sonra sabit kalmıştır. 500°C’de ve WHSV1’de en yüksek seçimliliği %6,62 ile metal yüklenmemiş zeolitlerden daha yüksek seçimlilik gösterememiştir. Zn-ZSM-5/Mordenit bizeoliti için 400°C ve 500°C sıcaklıklarda boşluk hızı arttıkça ksilen seçimliliği azalmıştır. 450°C’de önce artış daha sonra azalış sergilemiştir. Maximuma ulaştığı ksilen seçimliliği %2,82 ile 500°C ve WHSV1’de en düşük seçimliliği göstermiştir. Metal yüklenmemiş formla kıyaslayacak olursak 2:1 ZSM-5/Mordenit > Ni-ZSM-5/Mordenit > Zn-ZSM-5/Mordenit şeklindedir.

Ve son olarak katalizörlere reaksiyon sonrası gerçekleştirilen kok tayininin sonuçlarında, ZSM-5 zeolit katalizörleri üzerinde Mordenit zeolit katalizörü üzerindeki göre daha az kok birikimi meydana gelmiştir. ZSM-5 zeolitinin yüzey alanı Mordenit zeolitinden daha azdır bu sebeple daha az kok birikimi gerçekleşmiştir. Ancak gözenek çapının ve gözenek hacminin Mordenit’e göre daha büyük olmasından kaynaklı kok birikimi daha çok beklenirken daha az olması da ZSM-5 zeolit katalizörünün kok birikimine karşı daha fazla direnç sağladığı Zhao vd. (2005) çalışması ile uyumludur. Bizeolit haline getirilmiş katalizörler sade hallerine göre kok oluşumu daha az görülmektedir. Sıcaklıkla kok direnci, düşmekte ve %kok birikimi artmaktadır. WHSV artmasıyla da %kok birikimi azalmaktadır. Ni metal yüklenmiş bizeolitin kok oluşumunu arttırmıştır. Zn metalinin yüklenmesi ise kok birikimini azaltarak en düşük %kok oranını vermiştir. % Kok oranı Mordenit > Ni- ZSM-5/Mordenit > 1:2 ZSM-5/Mordenit > 1:1 ZSM-5/Mordenit > Zn- ZSM-5/Mordenit şeklindedir. Genelleyebilecek şekilde sıcaklığın artmasıyla koklaşmanın artması ve WHSV azalmasıyla (WHSV1’de 0,033ml/min yavaşlığında pompayla basılması) koklaşmanın artması beslemenin katalizör üzerinde geçirdiği sürenin uzunluğu ve yüksek sıcaklığın katalizörü daha yüksek %kok birikimine sebep olduğu şekilde yorumlanmıştır.

5.2 Öneriler

Gerçekleştirilen dealkilsiklizasyon reaksiyonu ilk kez denenmiştir. İlk kez yapılan bu reaksiyon için bulunan Ksilen veriminin ve ksilen seçimliliğın arttırılması için reaksiyon parametleri değiştirilerek yeni sonuçlar geliştirilebilir.

Ksilen üretiminin haricinde bu reaksiyon ile hedef değerli aromatiklerden olan benzen de üretmek olmuştı. Bulunan verim parametre hedef değerli aromatiklerden olan Ksilen üretiminin haricinde benzen de üretmek olmuştı. Ksilenle birlikte benzen verimine bakıldığında, Ksilene oranda verimi çok az bulunmuştur. Bu reaksiyon için Ksilen üretimiyle eş benzen üretimi arttırımı için araştırma yapılabilir. Yine ilk kez denenen bu reaksiyon için belirlenen parametreler değiştirilerek nasıl geliştirilebilir araştırılabilir.

Zeolit katalizörler, bizeolitler halinde ve bizeolite metal yüklemesi yapılarak verim artması hedeflenmiştir. Fakat metal yüklemeyle Mordenit zeolit katalizörünün boş haliyle elde edilen verimin üzerine çıkılamamıştır. Bunun için farklı metaller yüklemesi yapılarak veya metal yükleme yöntemi değiştirilerek reaksiyonlar yeniden gerçekleştirilip etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

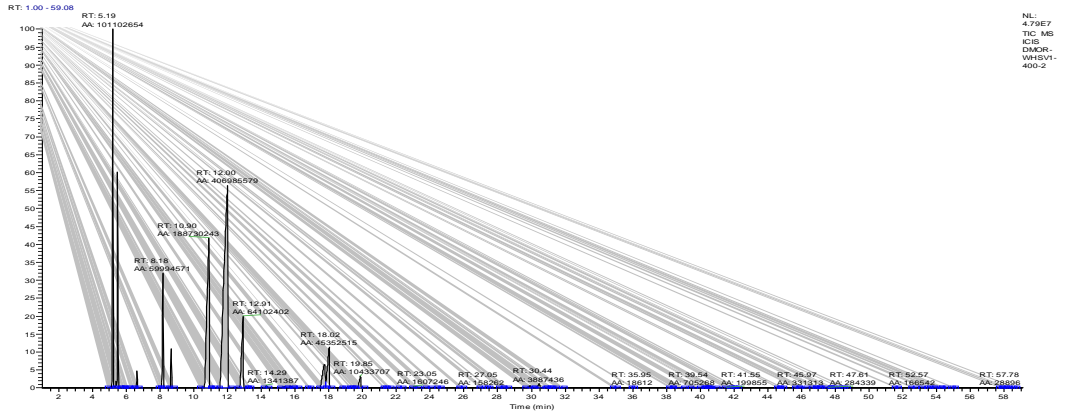
- Ahmad, I., Khan, R., Ishaq, M., Khan, H., Ismail, M., Gul, K., Ahmad, W. 2016. Valorization of spent lubricant engine oil via catalytic pyrolysis: Influence of barium strontium ferrite on product distribution and composition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122: 131-141.
- Aitani, A.M. Ali, A.M. Waziri, S. M. Al-Khattaf, S. 2010. Production of Xylenes from Toluene and 1,2,4- Trimethylbenzene over ZSM-5 and Mordenite Catalysts in a Fluidized-Bed Reactor. *Chemical Engineering Technology* (33), 1193-1202.
- Alp, E. 2005. Aromatik Bileşiklerin Zeolit Katalizörler Üzerinde Transalkilasyonu ve Disproporsiyonu. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 143, Ankara.
- Alper J., 2016. Rapporteur, National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. The Changing Landscape of Hydrocarbon Feedstocks for Chemical Production: Implications for Catalysis: Proceedings of a Workshop. Washington.
- Anonymous. 2020. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Açık Ders Ankara EK Doküman GC-MS-I/GC-MS-II, Ankara.
- Anonymous. 2018. Ulusal Biyoteknoloji Bilgi Merkezi. CID 8003, Pentan için PubChem Bileşik Özeti. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pentane>. Erişim tarihi: 22 Ocak 2023.
- Altındaş, C., Sher, F., Smječanin, N., Lima, E. C., Rashid, T., Hai, I. U., & Karaduman, A. 2023. Synergistic interaction of metal loaded multifactorial nanocatalysts over bifunctional transalkylation for environmental applications. *Environmental Research*, 216, 114479.
- Bai R., Song Y., Li Y., Yu J., 2019, Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts, *Trends in Chemistry*, Volume 1, Issue 6, Pages 601-611, ISSN 2589-5974.
- Beşergil, B., 2007. Ham petrolden petrokimyasallara el kitabı. Tükelmat A.Ş., ISBN: 978975-01762-0-3, İzmir.
- Cejka J., Kotrla J., Krejc A., 2007, Disproportionation of trimethyl benzenes over large pore zeolites: catalytic and adsorption study, *Applied Catalysis A: General* 277, 191–199.
- Dr. Rainer Herges, Kirsten Klose, Alkanes: Structure and Constitution, ChemGaroo, Wiley Vch, 1-4.

- Ellouh M., Qureshi Z., Aitani A., Akhtar M., Jin Y., Koseoglu O., and Alasiri H., 2020, Light Paraffinic Naphtha to BTX Aromatics over Metal Modified Pt/ZSM-5, *ChemistrySelect*, 5, 13807– 13813
- Gary, J.H., Handwerk, G.E., Kaiser, M.J. 2007. *Petroleum refining technology and economics*. CRC Press Taylor & Francis Group, Fifth edition, New York.
- Göksu D Ş., 2017, Ağır Ham Petrolün Kraking Veriminin İyileştirilmesi, Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Gülen J., Zorbay F, Arslan S, 2012, *Karaelmas Science and Engineering Journal* 2(1), 63-68.
- Gürünlü B., Haziran 2012., Fischer Tropsch Sentezi İçin Zeolit Destekli Demir Katalizörlerin Geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hailu Z, Gebreyohans M (2017) Effect of Temperature on Regeneration of Deactivated Catalytic Reforming Catalyst (Pt/Al₂O₃). *J Chem Eng Process Technol* 8: 352.
- Hajimirzaee, S., Soleimani Mehr, A., & Kianfar, E., 2020. Modified ZSM-5 Zeolite for conversion of LPG to aromatics. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1-14.
- Harold Hart H., Leslie E, Craine David J, Hart Christopher M. Hadad. 2011, *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, 12. Baskıdan Çeviri. (Çeviri Editörleri: Tahsin Uyar, Recai İnam).
- Jenkins, J.H.; Stephens, 1980, T.W. Kinetics of catalytic reforming. *Hydrocarb. Process.*, 11,163–167.
- Jin, T., Xia, D.-H, Xiang, Y.-Z., Zhou, Y.-L. 2009. The Effect of Metal Introduced Over ZSM-5 Zeolite for C₉ Heavy Aromatics Hydrodealkylation. *Petrol. Sci. Technol.*, 27(16), 1821-1835
- Kandyala, R., Raghavendra, S. P. C., & Rajasekharan, S. T. 2010. Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures. *Journal of oral and maxillofacial pathology: JOMFP*, 14(1), 1.
- Karaduman A., Alp E., Yeniova H. & Alibeyli R., 2007, Poly-functional Catalyst Development for Benzene Production from Alkyl-aromatic Mixture via Hydrodealkylation, *Petroleum Science and Technology*, 25:479–490.

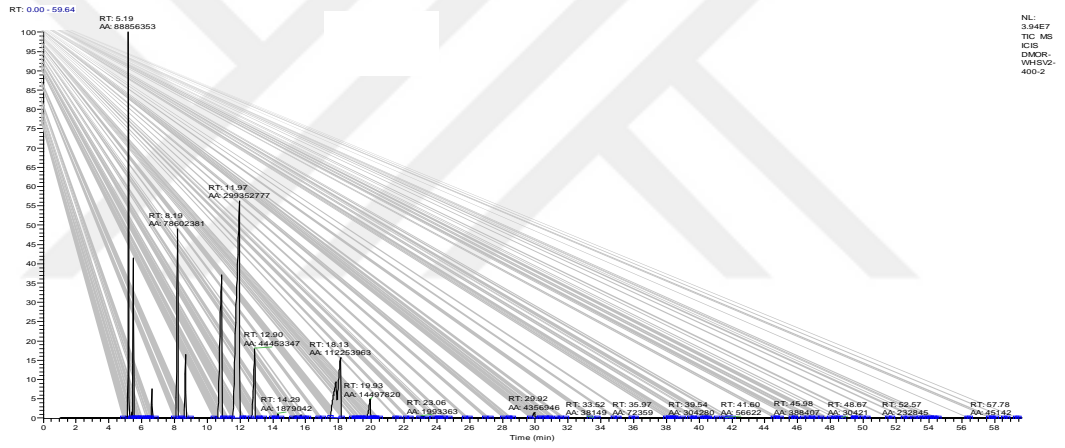
- Keçeciler B.,2014, Petrol Rafinerisi Katalitik Dönüşüm Ünitesinde İşlenen Naftanın Kinetik Modellemesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Kim, T., Kim G-P., Jang J., Shim S. E, Ahn W-S, Baeck S-H. 2016. An investigation on the selective hydrodealkylation of C9+ aromatics over alkali-treated Pt/H-ZSM-5 zeolites. *Catal. Sci. Technol.*,6(14), 5599–5607.
- Kubicka D., Kikhtyanin O., 2015, Opportunities for zeolites in biomass upgrading—Lessons from the refining and petrochemical industry, *Catalysis Today*, 243 10–2.
- Kuleli, Ö. 1981. Petrol arıtım teknolojisi. Çağlayan Basımevi, 1. Baskı, İstanbul. Primo, A., & Garcia, H. (2014). Zeolites as catalysts in oil refining. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7548-7561.
- Li Q., Zhangb F., Jarvisa J., Peng P., Yungc M., Wang A., Zhaob K., Songa H., 2018 Investigation on the light alkanes aromatization over Zn and Ga modified HZSM-5 catalysts in the presence of methane, *Fuel*, 219, 331–339.
- Loka C., Doornb J., Almansac G., 2019, Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 113, 109248.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu Cilt 1, DPT, Ankara (DPT 1996).
- Martinez, A. ve Lopez, C. (2005). The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the situ conversion of Fischer Tropsch products over hybrid catalysts. *Applied Catalysis A: General* 294. 251-259.
- Matar, S., Hatch, L.F. 2001. *Chemistry of petrochemical processes*. GPP (Gulf Professional Publishing), 2 nd Edition, USA.
- Odedairo, T., & Al-Khattaf, S. 2013. Comparative study of zeolite catalyzed alkylation of benzene with alcohols of different chain length: H-ZSM-5 versus mordenite. *Catalysis today*, 204, 73-84.
- Pablo del Campo, Cristina Martínez and Avelino Corma Activation and conversion of alkanes in the confined space of zeolite-type materials *Chem. Soc. Rev.*, 2021,50, 8511-8595.
- Perego C., Pollesel P. 2009. Advances in Aromatics Processing Using Zeolite Catalysts, In: *Advances in Nanoporous Materials Volume 1*, Ernst, S. (ed.), Elsevier, 97-149, Oxford.

- Robert J., and Caserio M., (1977) Basic Principles of Organic Chemistry, second edition. W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, CA.
- Sadeghbeigi, R. 2012. Fluid catalytic cracking handbook. An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units. Elsevier Inc., Thrid edition, New York.
- Seddon D., Paraffin Oligomerisation To Aromatics, Hindsford Pty. Ltd., 116 Koomalla Cres., Mount Eliza, VICTORIA 3930 Australia.
- Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu, DPT, Ankara (DTP2001).
- Shakoor M., Cataytic Reforming of Heavy Naphta Analysis and Simulation, 2011. Diyala Journal of Engineering Sciences, Vol. 04, No. 02.
- Sharifi, N., Falamaki, C., & Ahangari, M. G. 2019. Alkane cyclization: a DFT study on the effect of chlorinated γ -alumina. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93(1), 18-22.
- Sheng J., Yan B., Lu W., Qiu B., Gao X, Wang D., and Lu A., 2020. Oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins on metal-free catalysts, *Chem Soc Rev*, 50, 1438-1468.
- Yorulmaz Y., 1983. Petrol işleme teknolojisi ve rafineri ürünleri. ODTÜ Mühendislik Fakültesi, Yayın No: 71, Ankara.
- Yücel H. and Çulfaz A. 1984. Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları. *Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, 3(10), 0-20
- Zhao, G. L., Teng, J. W., Xie, Z. K., Yang, W. M., Chen, Q. L., & Tang, Y. 2007. Catalytic cracking reactions of C4-olefin over zeolites H-ZSM-5, H-mordenite and H-SAPO-34. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 170, pp. 1307-1312). Elsevier.
- Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid state ionics*, 131(1-2), 175-188.

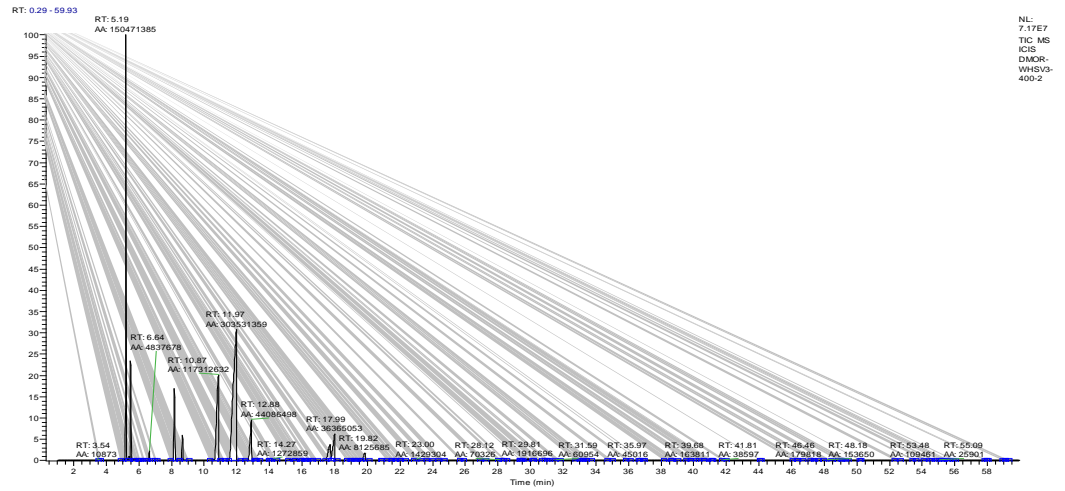
EK 1 GC-MS Pikleri



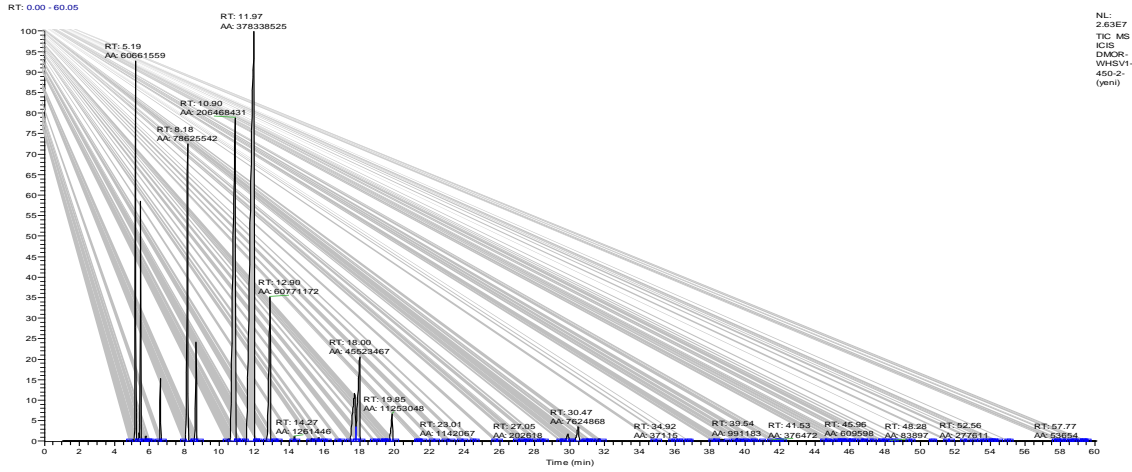
Mordenit zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 1 kromotogramı



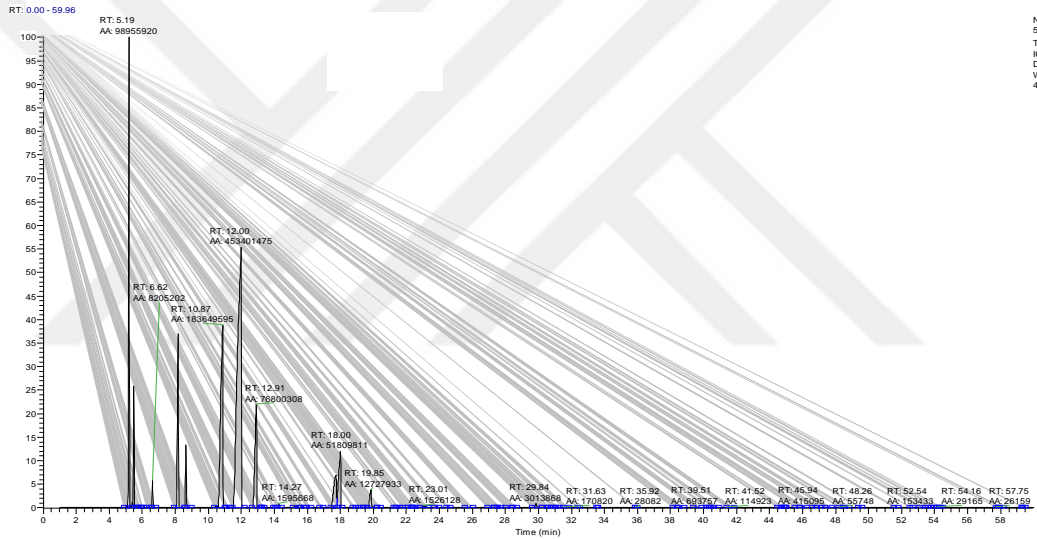
Mordenit zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 2 kromotogramı



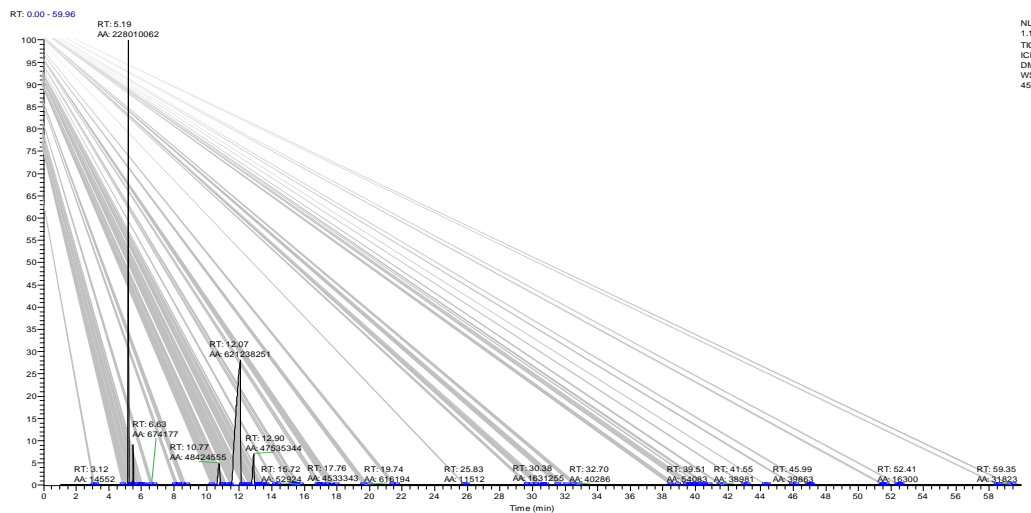
Mordenit zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 3 kromotogramı



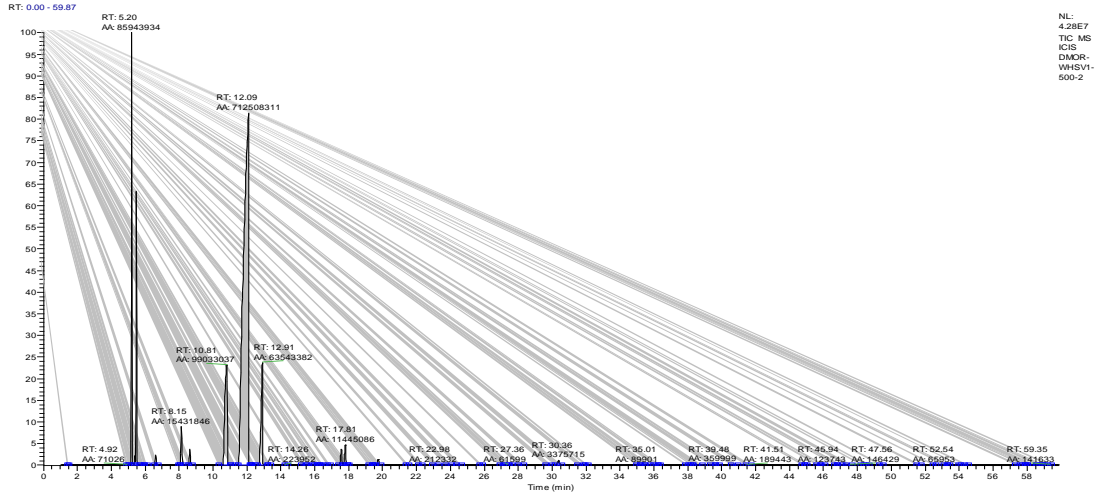
Mordenit zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 1 kromotogramı



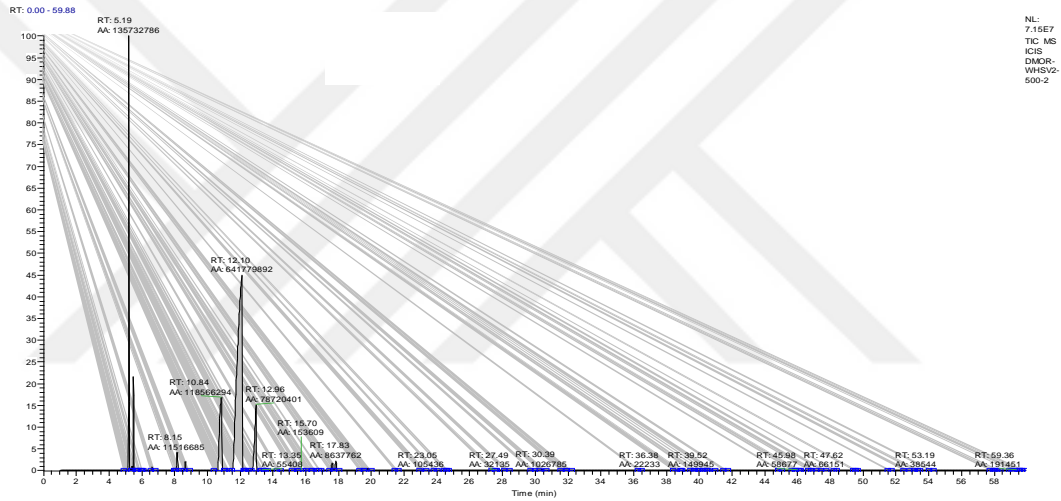
Mordenit zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 2 kromotogramı



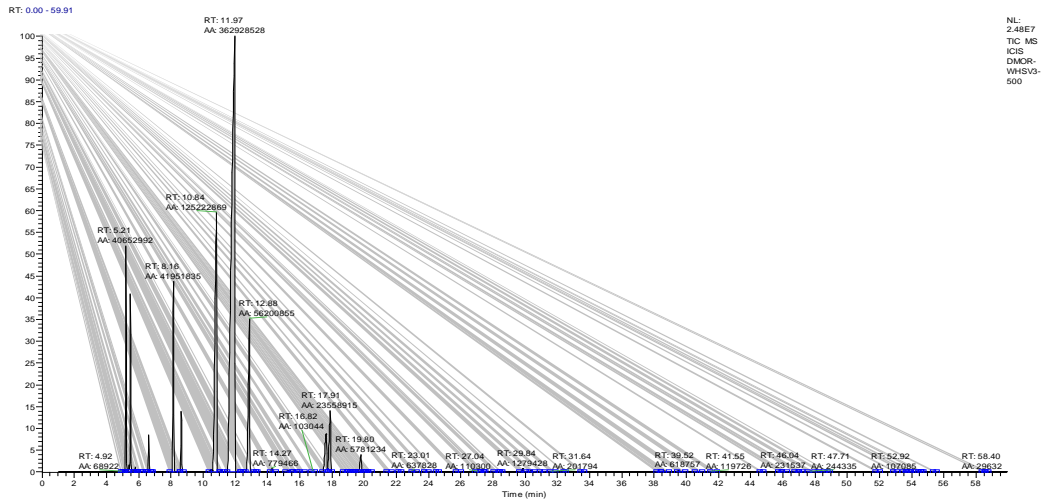
Mordenit zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 3 kromotogramı



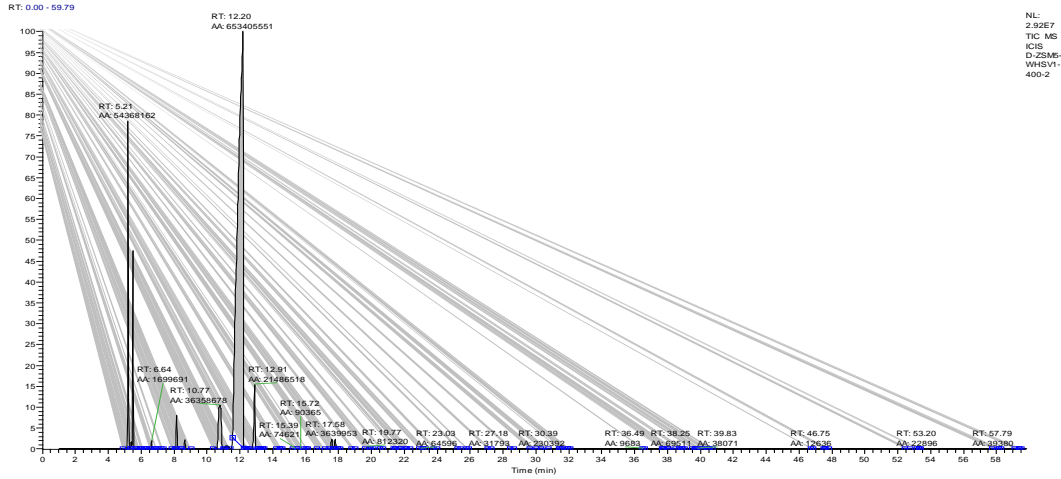
Mordenit zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 1 kromotogramı



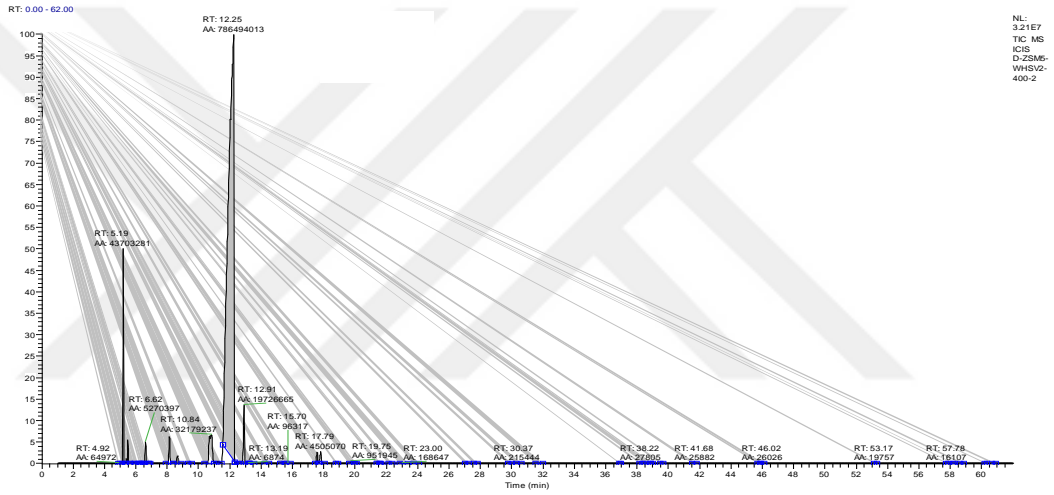
Mordenit zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 2 kromotogramı



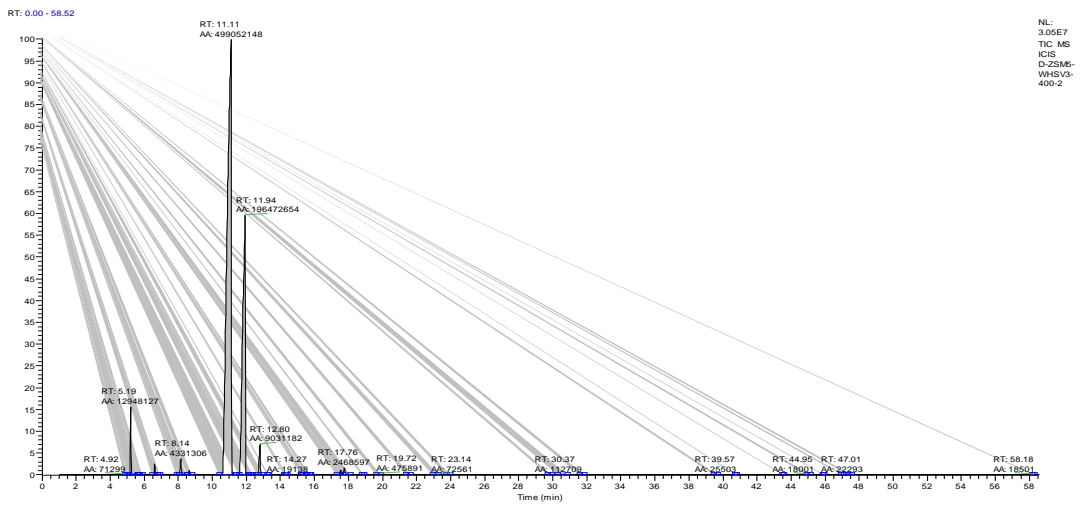
Mordenit zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 3 kromotogramı



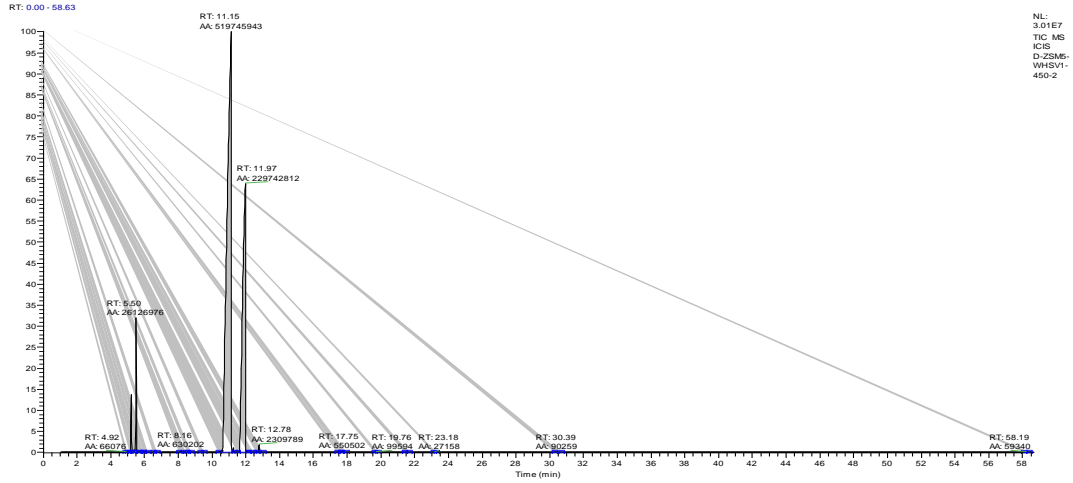
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 1 kromotogramı



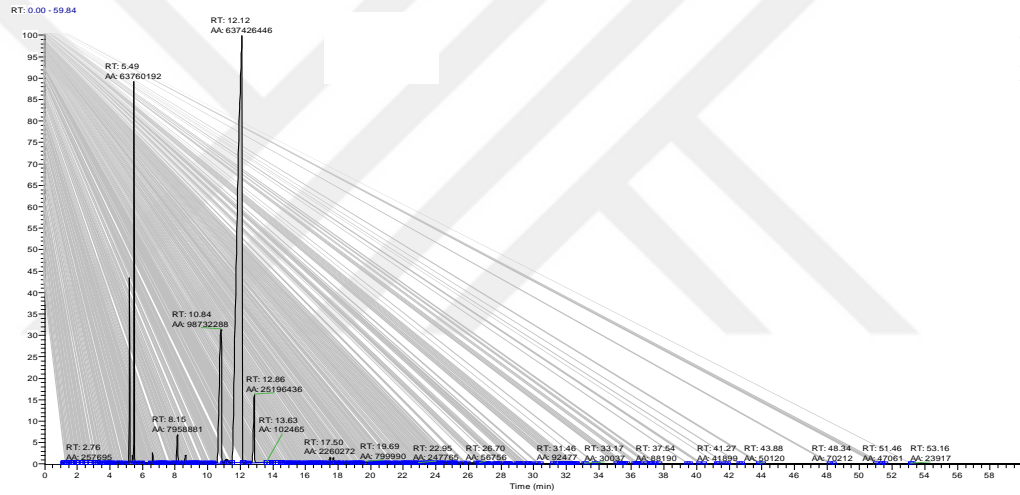
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 2 kromotogramı



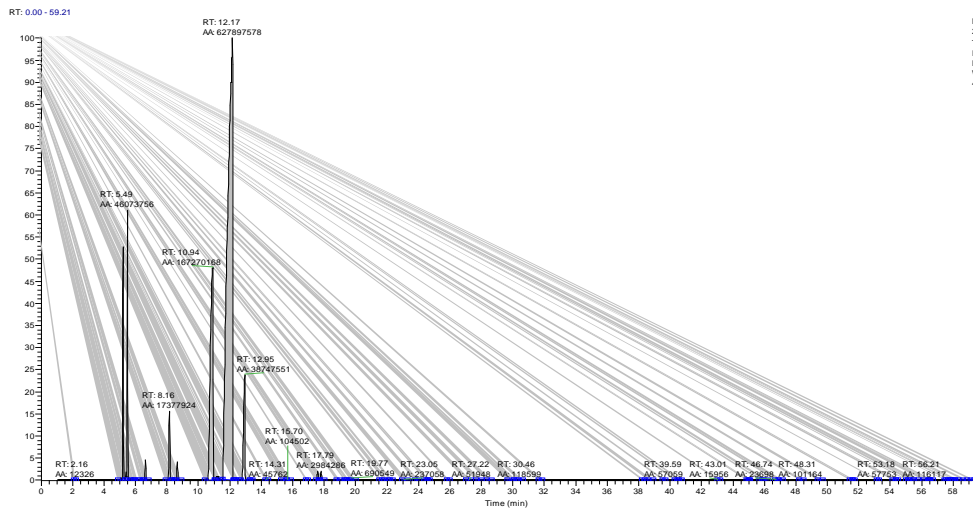
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 3 kromotogramı



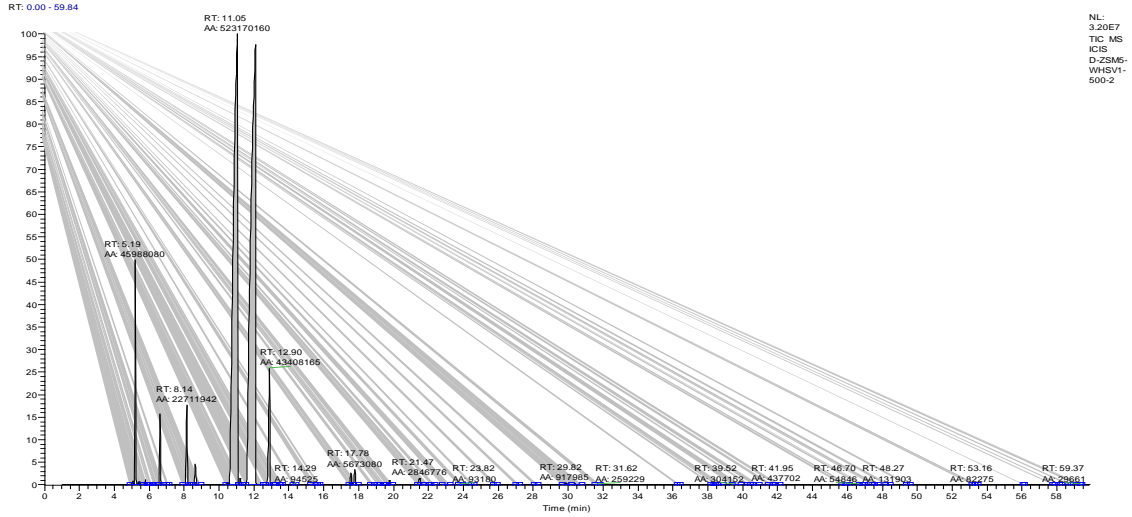
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 1 kromotogramı



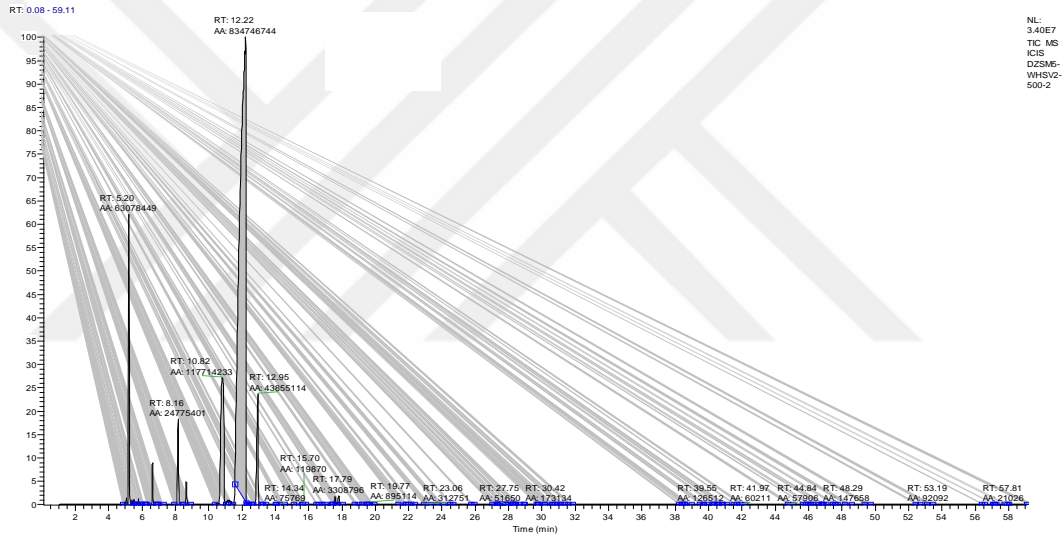
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 2 kromotogramı



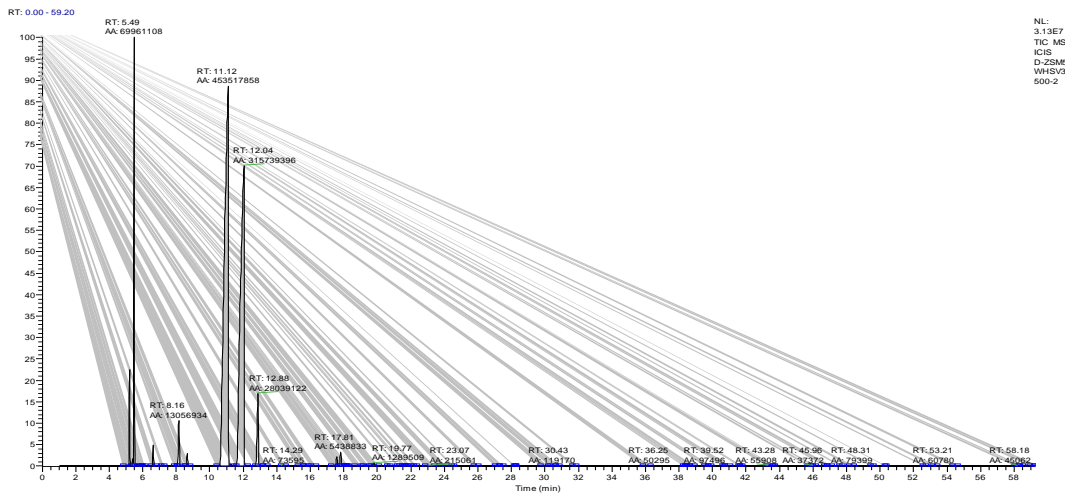
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 3 kromotogramı



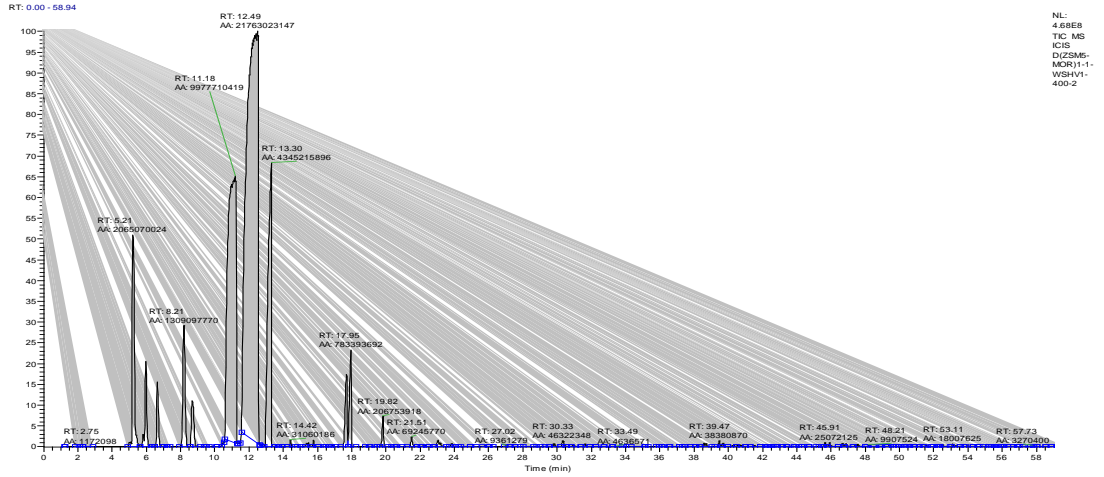
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 1 kromotogramı



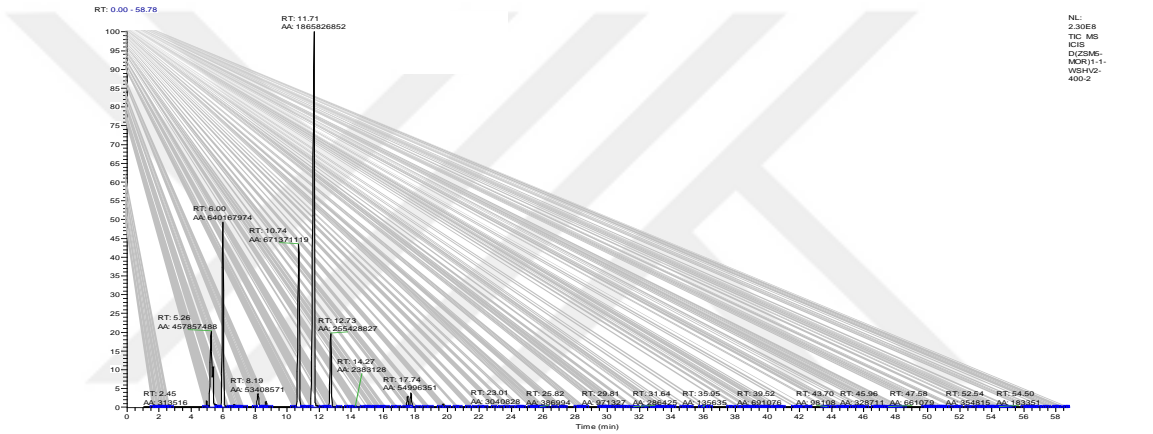
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 2 kromotogramı



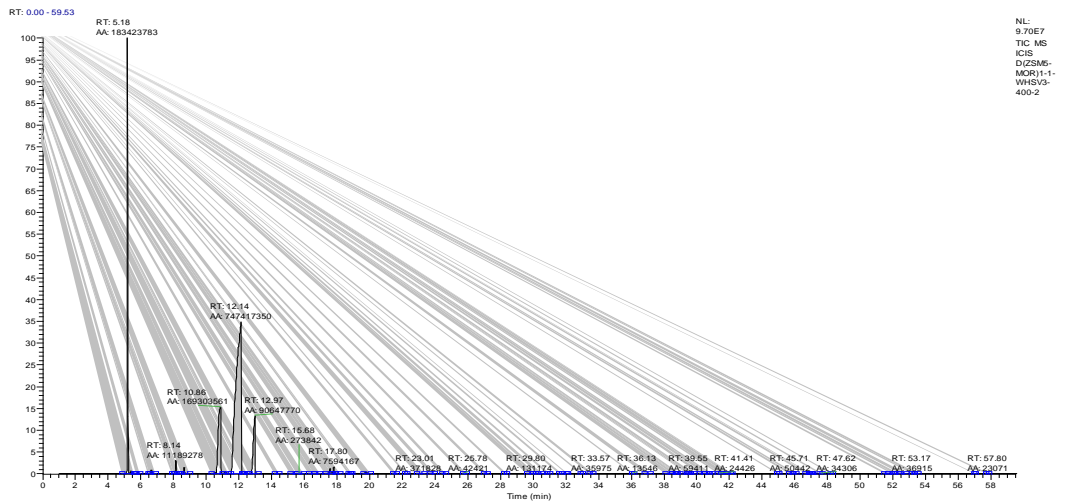
ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 3 kromotogramı



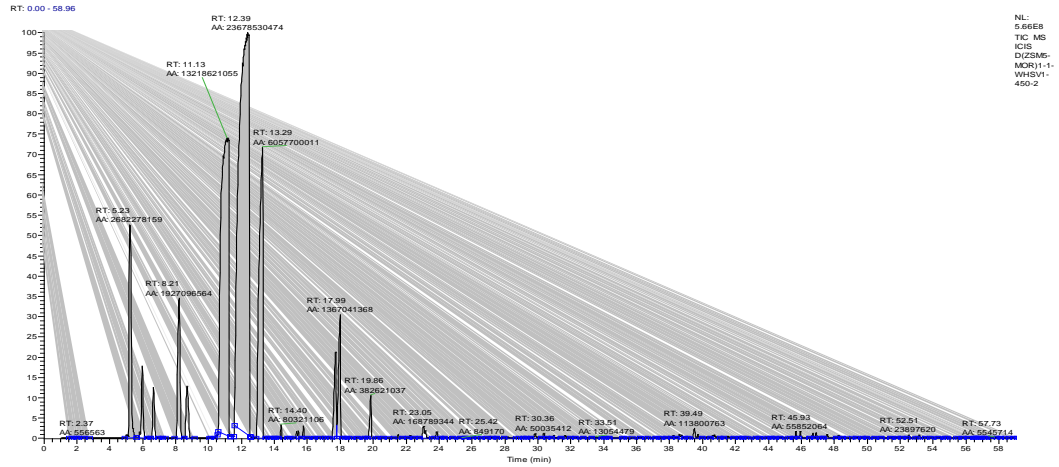
ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 1 kromotogramı



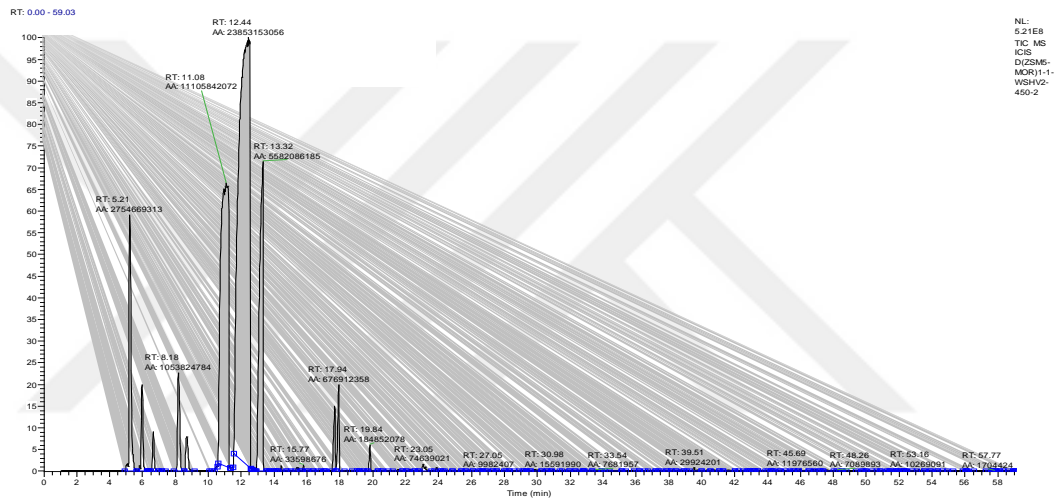
ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 2 kromotogramı



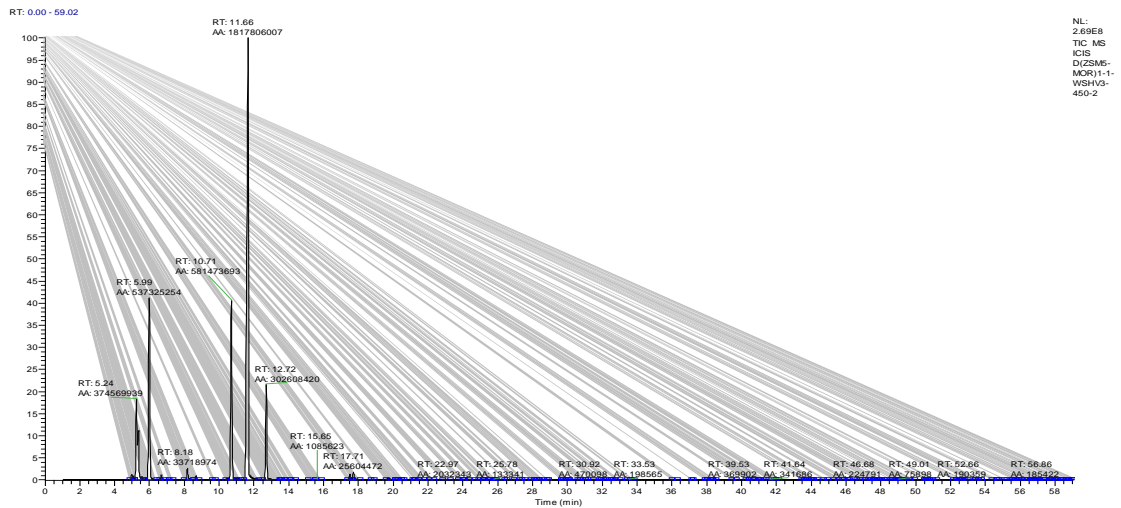
ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 3 kromotogramı



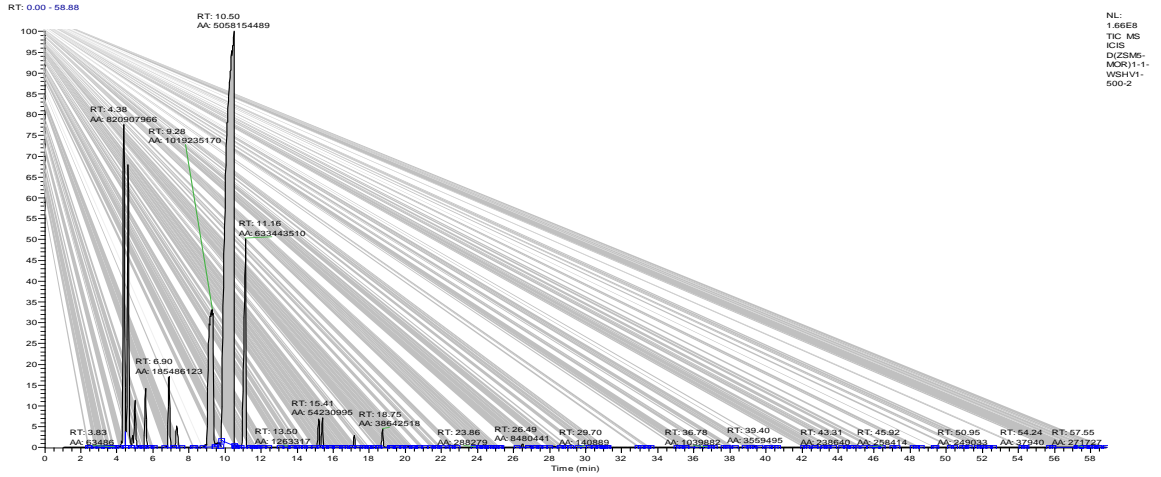
ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 1 kromotogramı



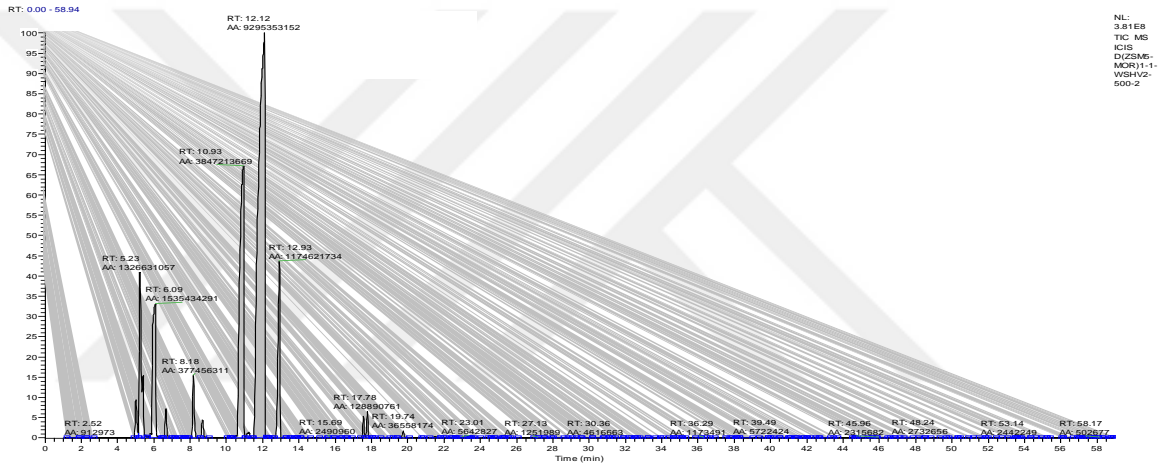
ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 2 kromotogramı



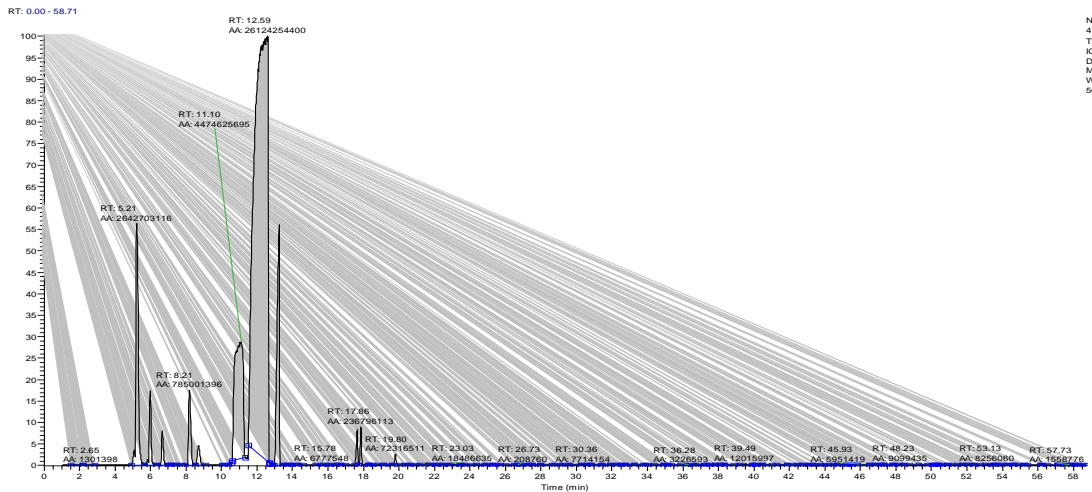
ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 3 kromotogramı



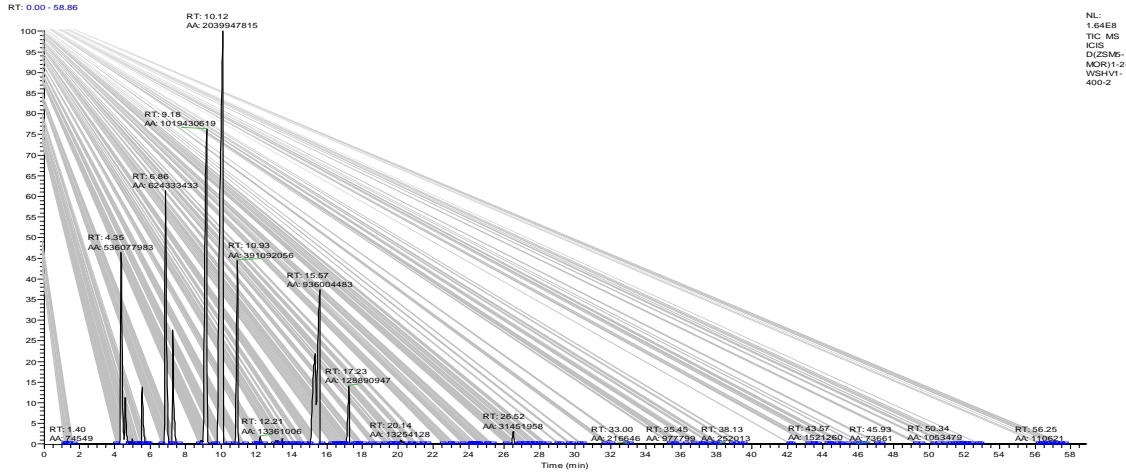
ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 1 kromotogramı



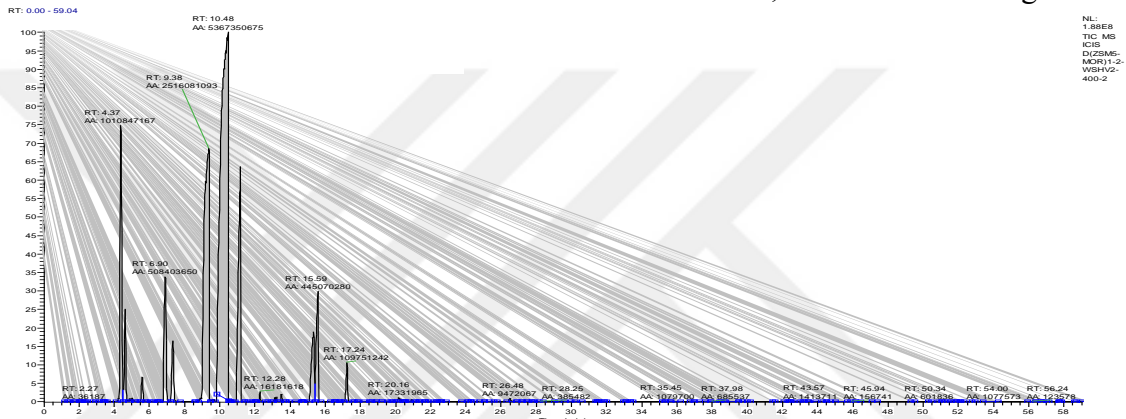
ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 2 kromotogramı



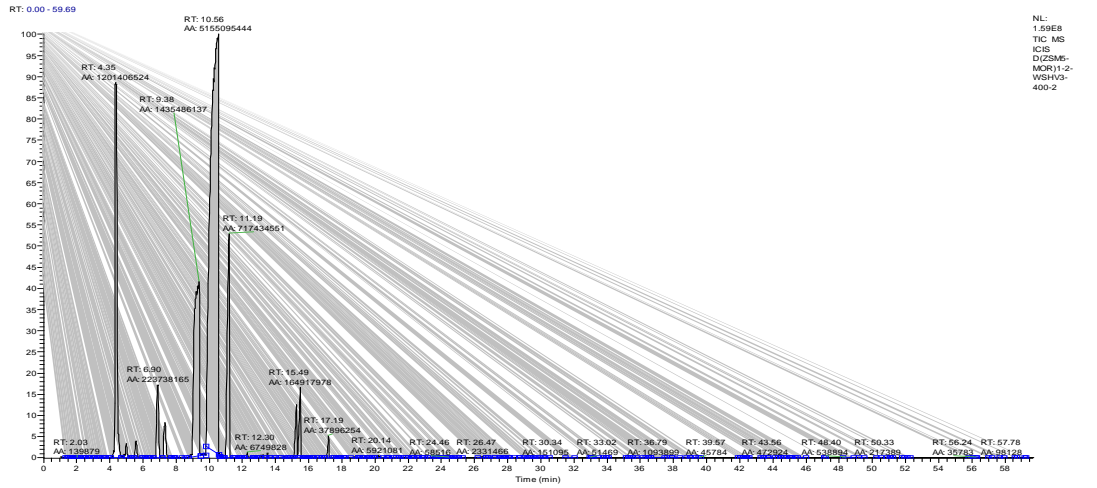
ZSM-5/Mordenit 1:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 3 kromotogramı



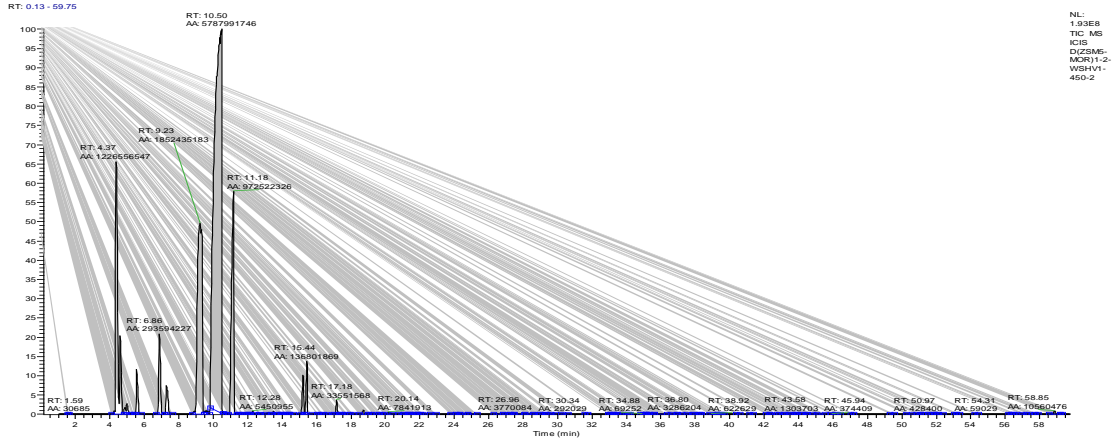
ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 1 kromotogramı



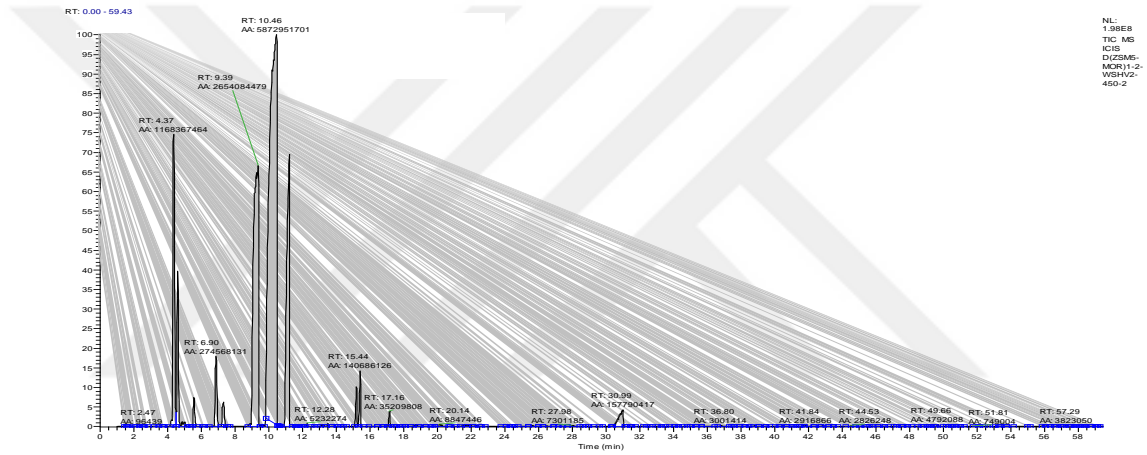
ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 2 kromotogramı



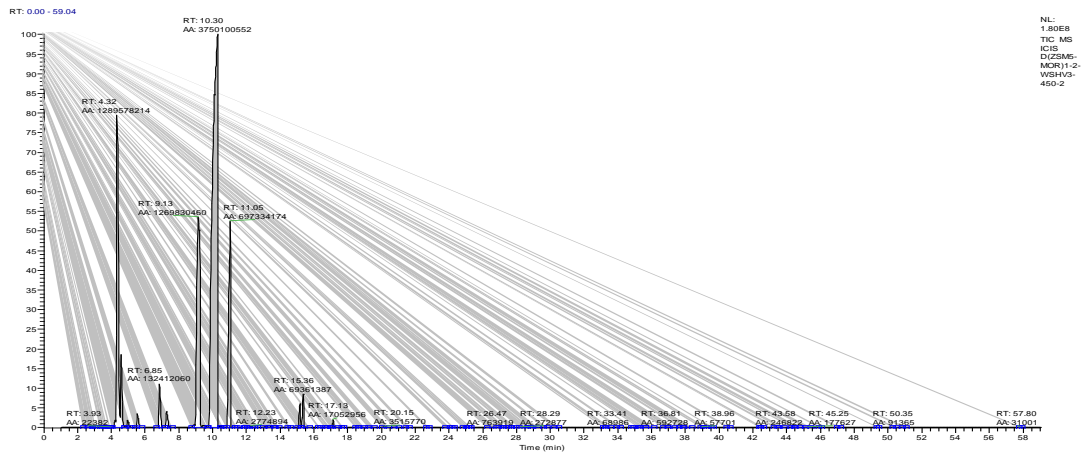
ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 3 kromotogramı



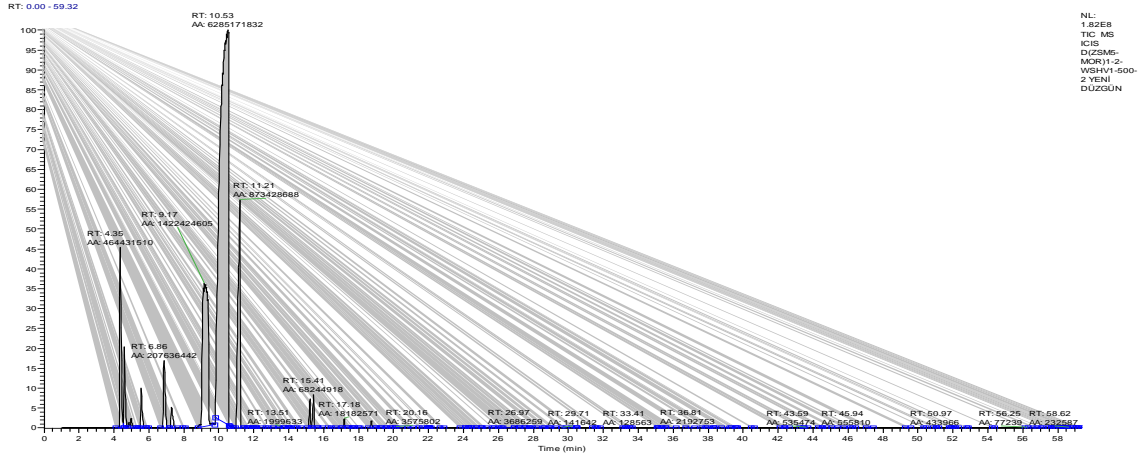
ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 1 kromotogramı



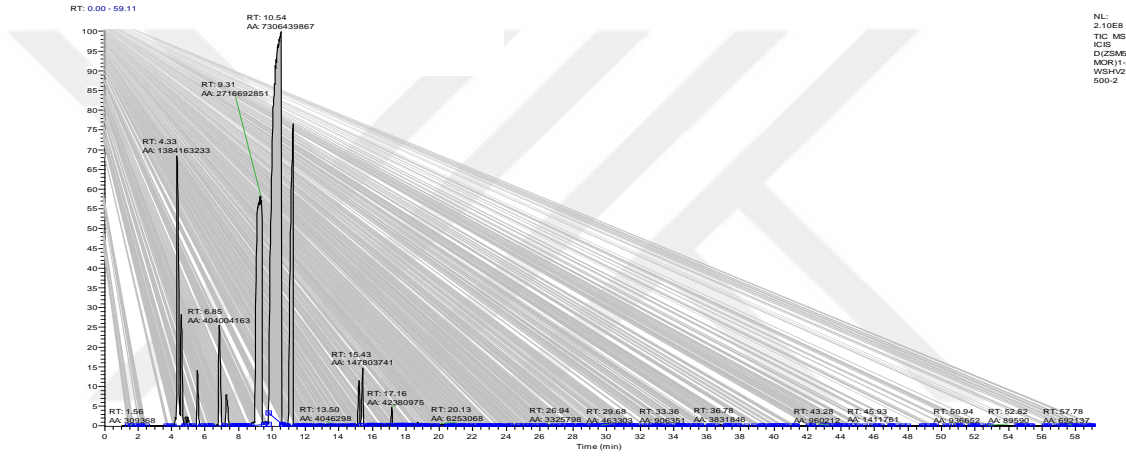
ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 2 kromotogramı



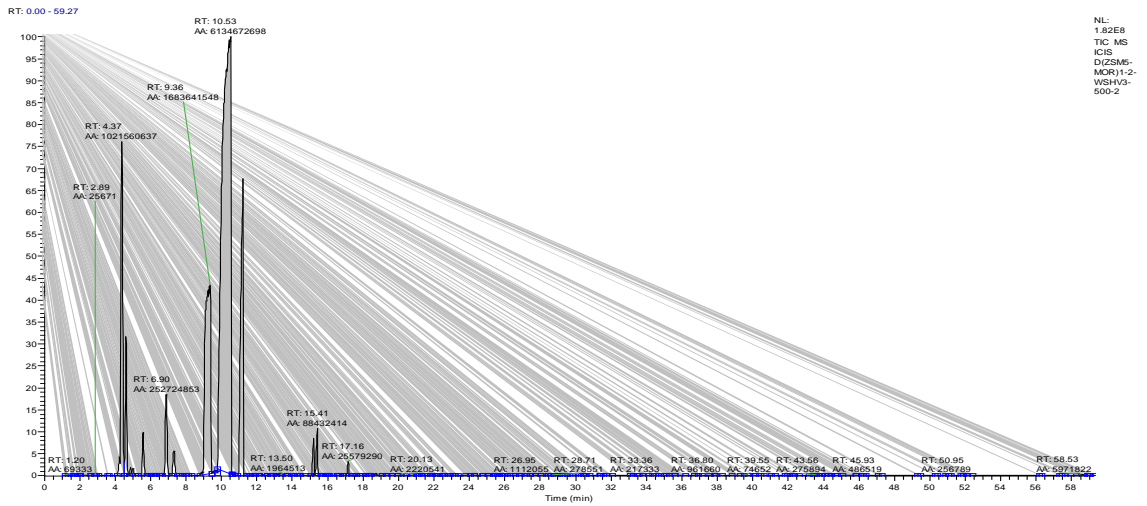
ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 3 kromotogramı



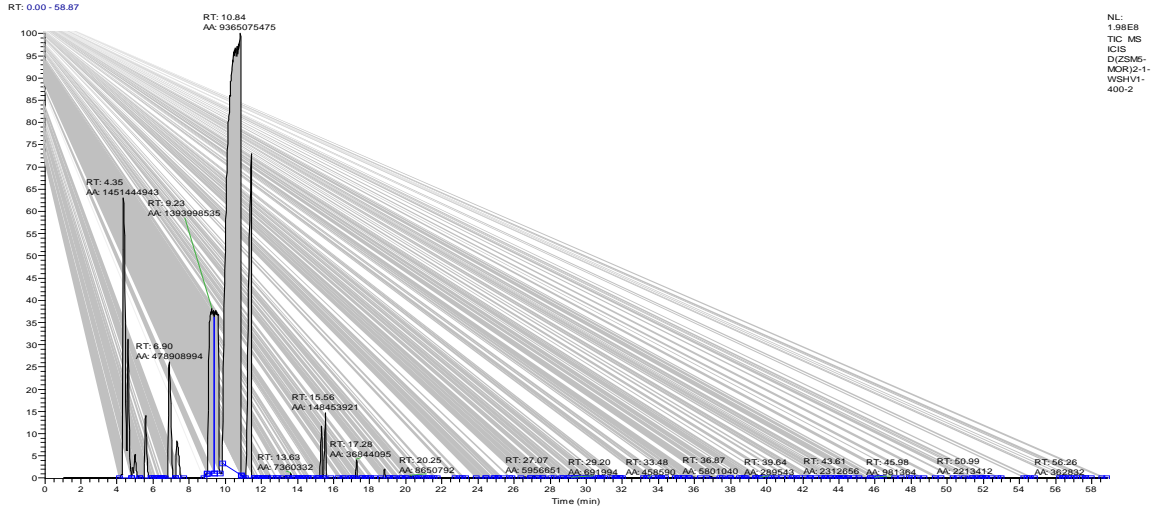
ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 1 kromotogramı



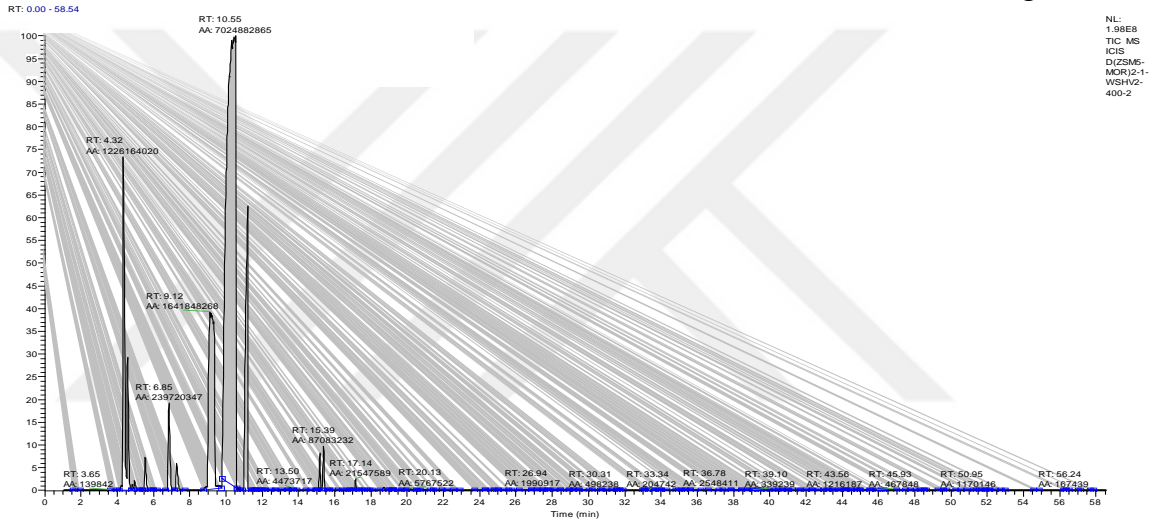
ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 2 kromotogramı



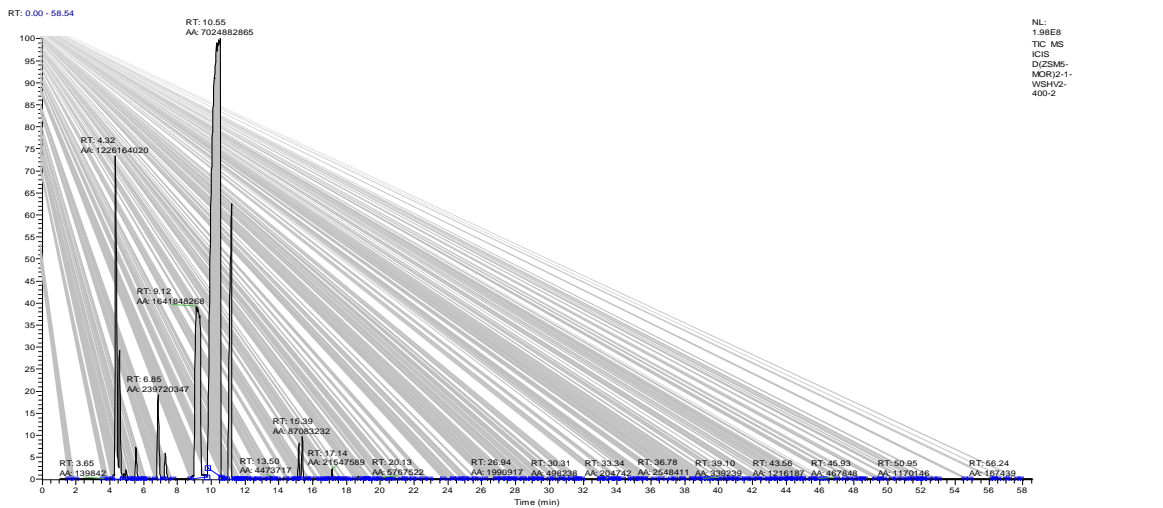
ZSM-5/Mordenit 1:2 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 3 kromotogramı



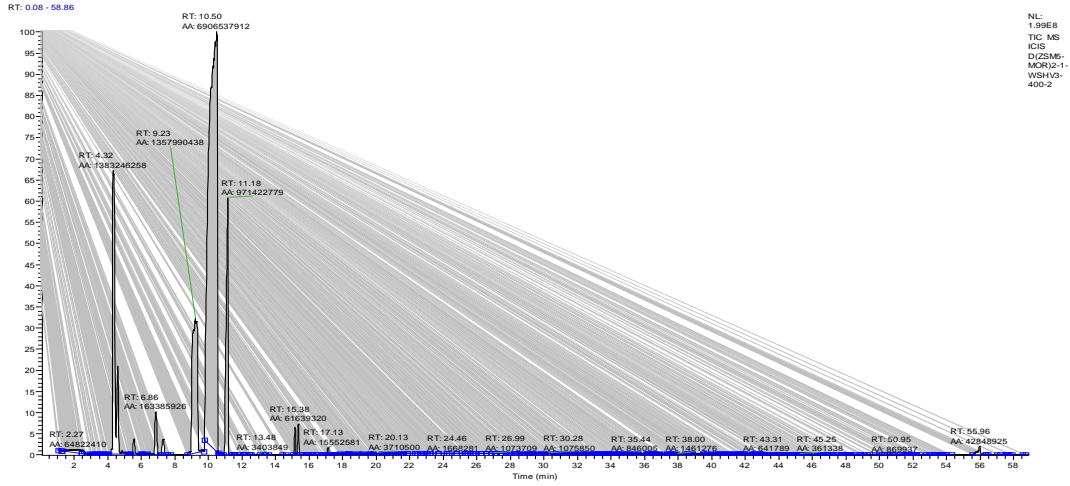
ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 1 kromotogramı



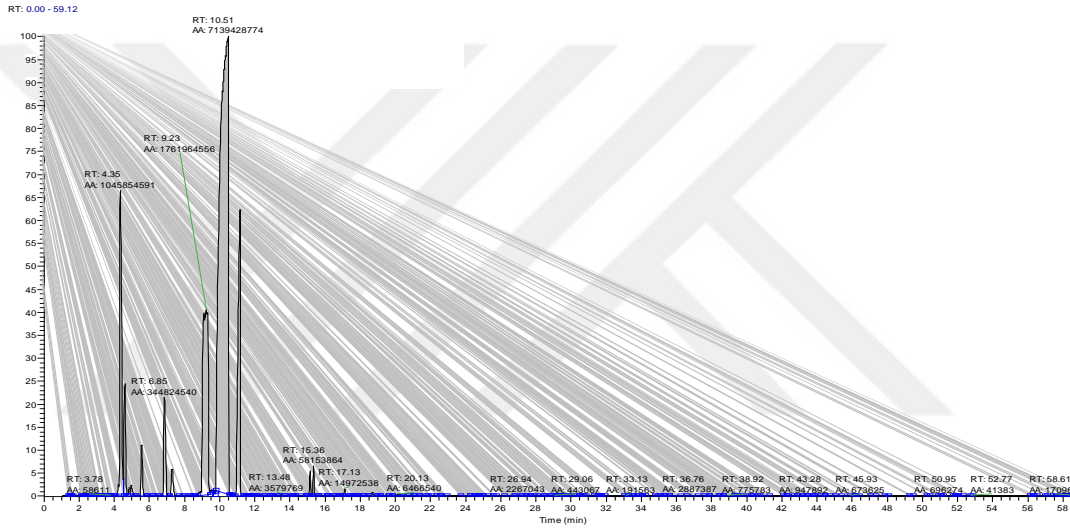
ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 2 kromotogramı



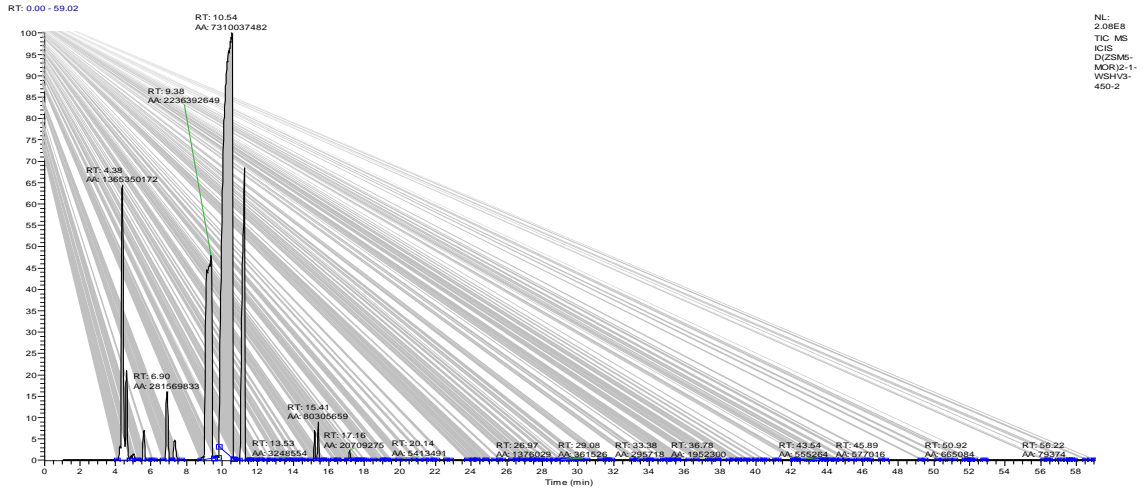
ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 3 kromotogramı



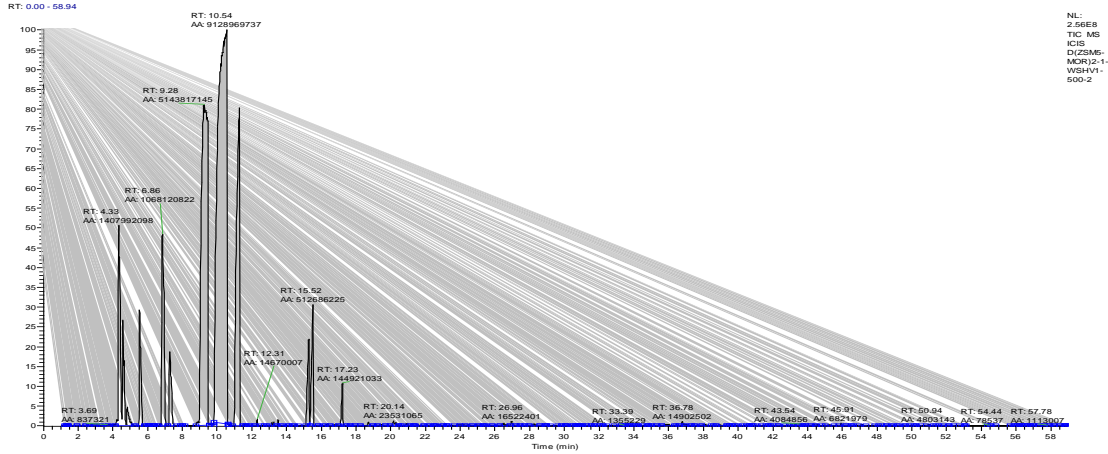
ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 1 kromotogramı



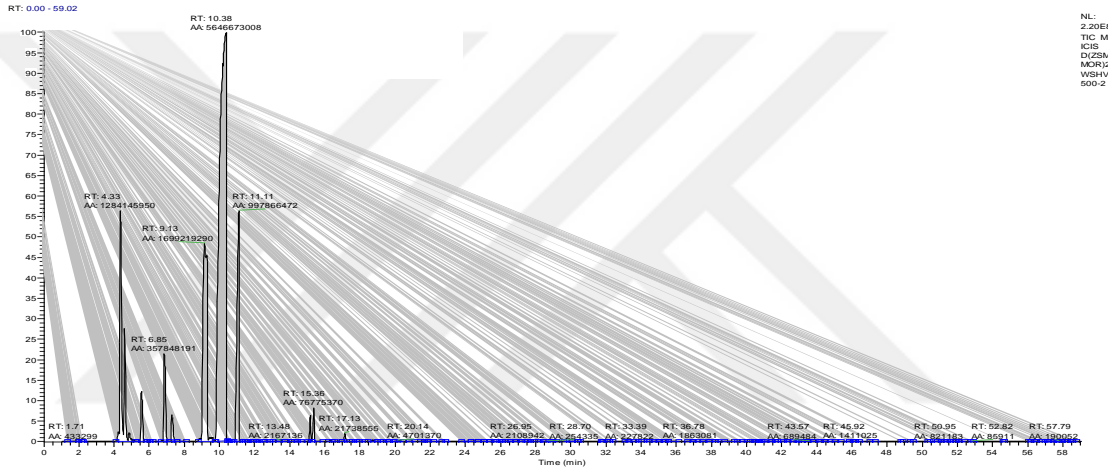
ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 2 kromotogramı



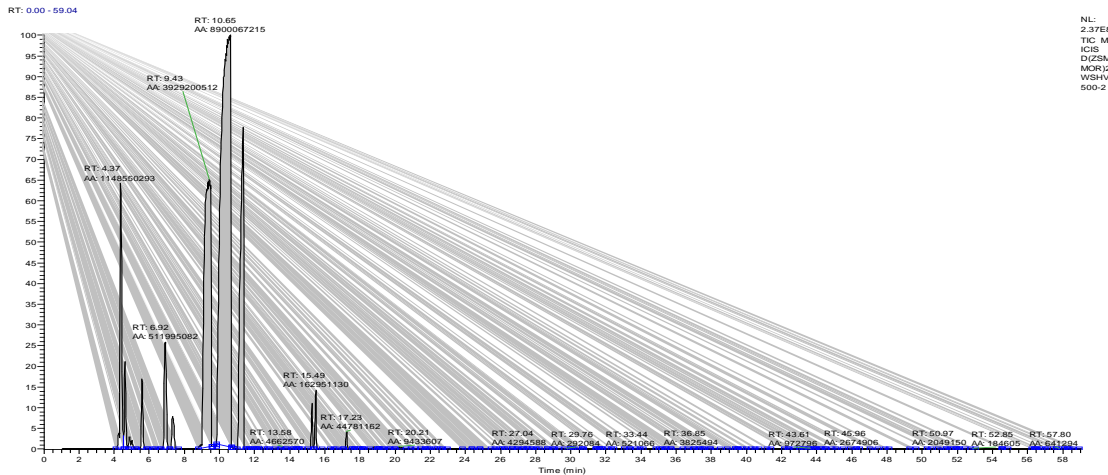
ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 3 kromotogramı



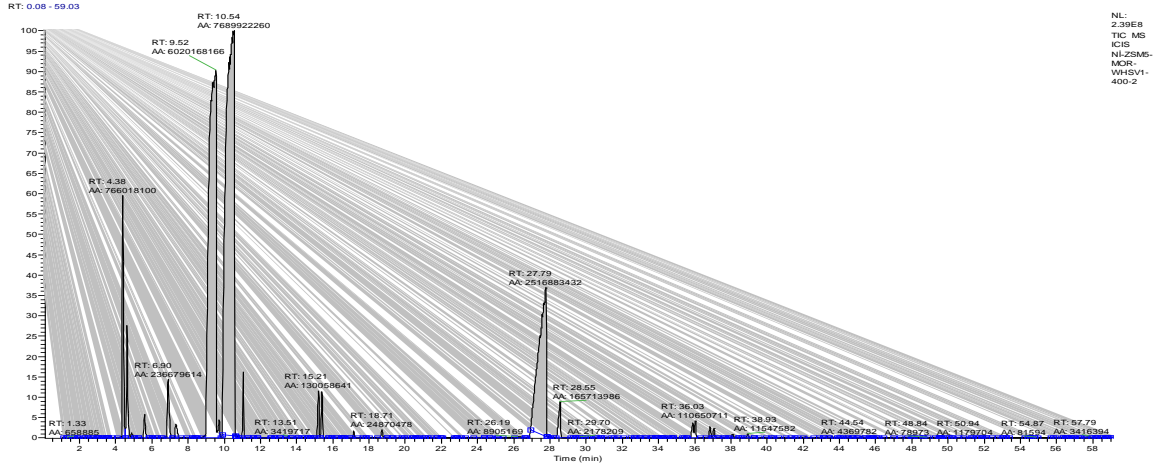
ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WSHV 1 kromotogramı



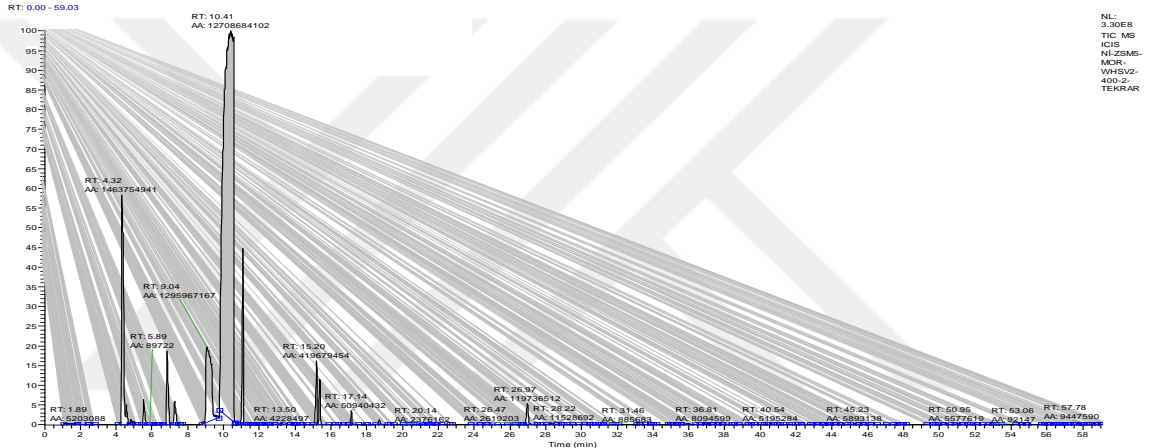
ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WSHV 2 kromotogramı



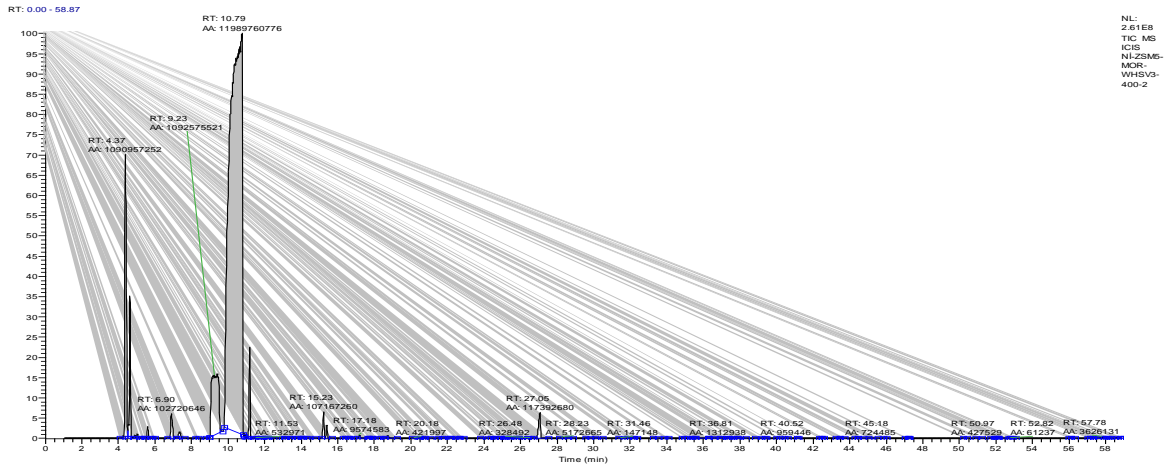
ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WSHV 3 kromotogramı



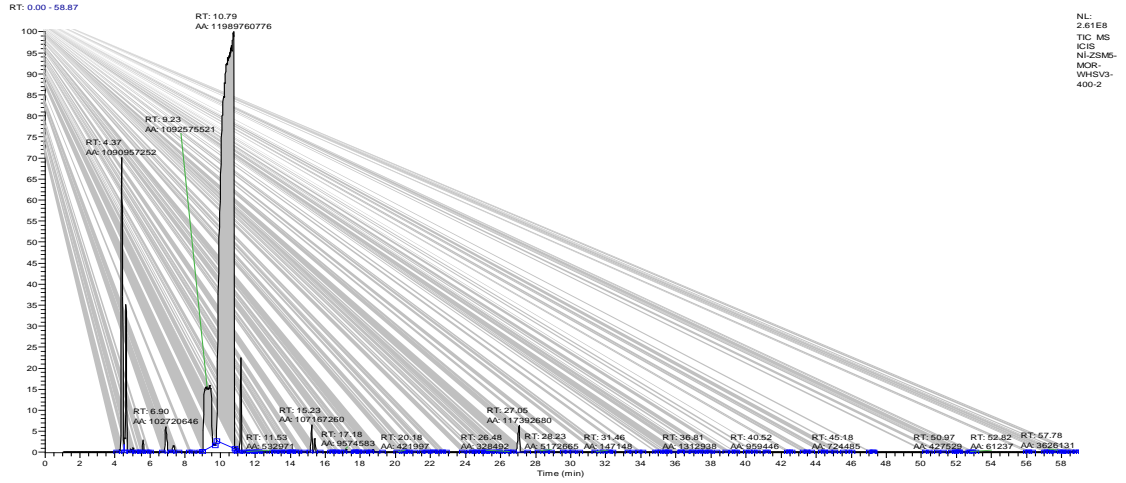
Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 1 kromotogramı



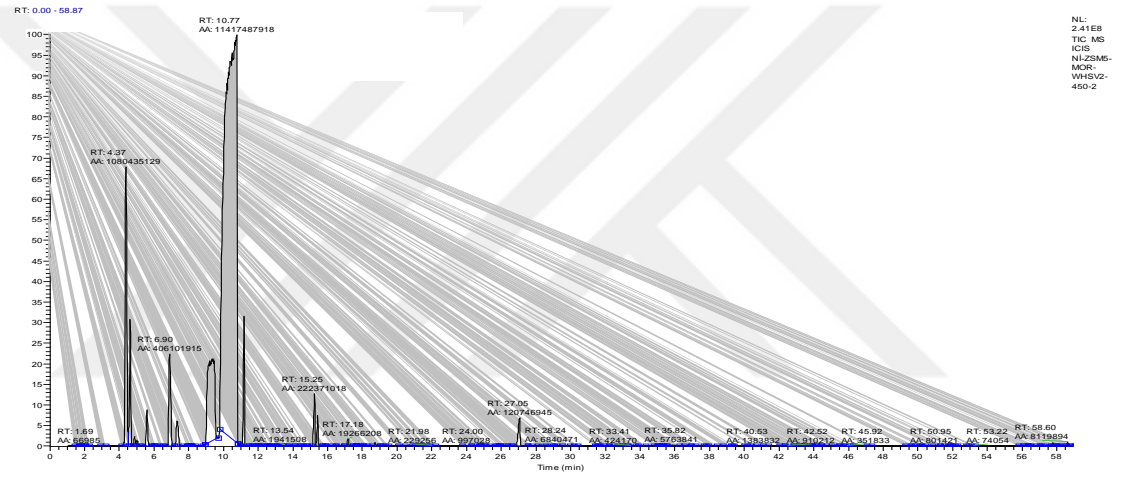
Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 2 kromotogramı



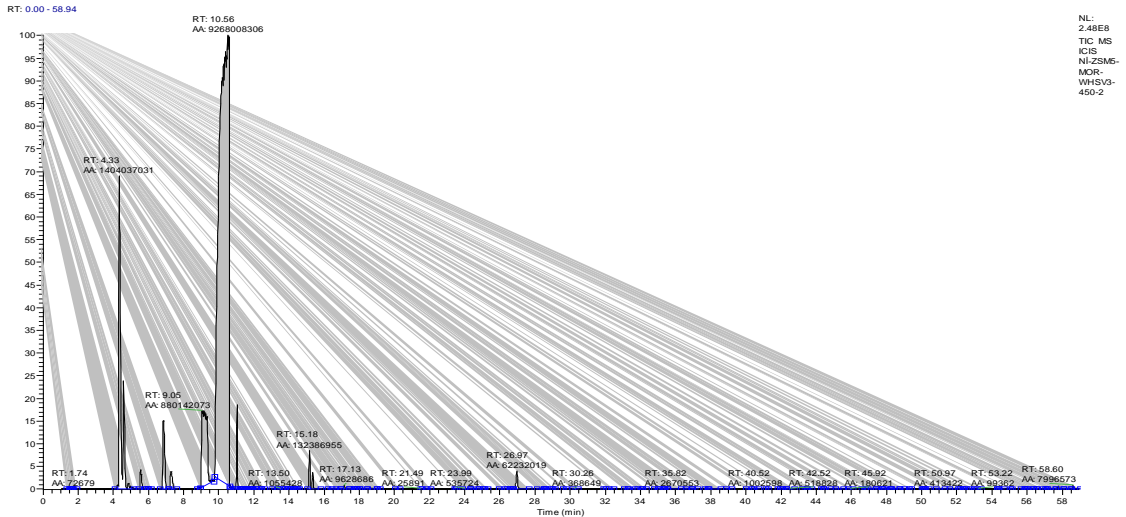
Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 3 kromotogramı



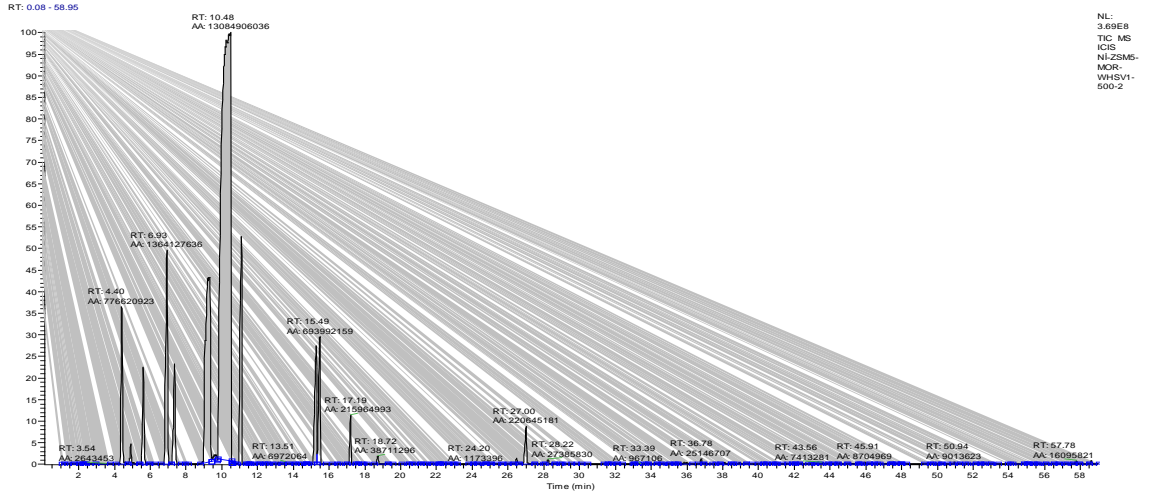
Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 1 kromotogramı



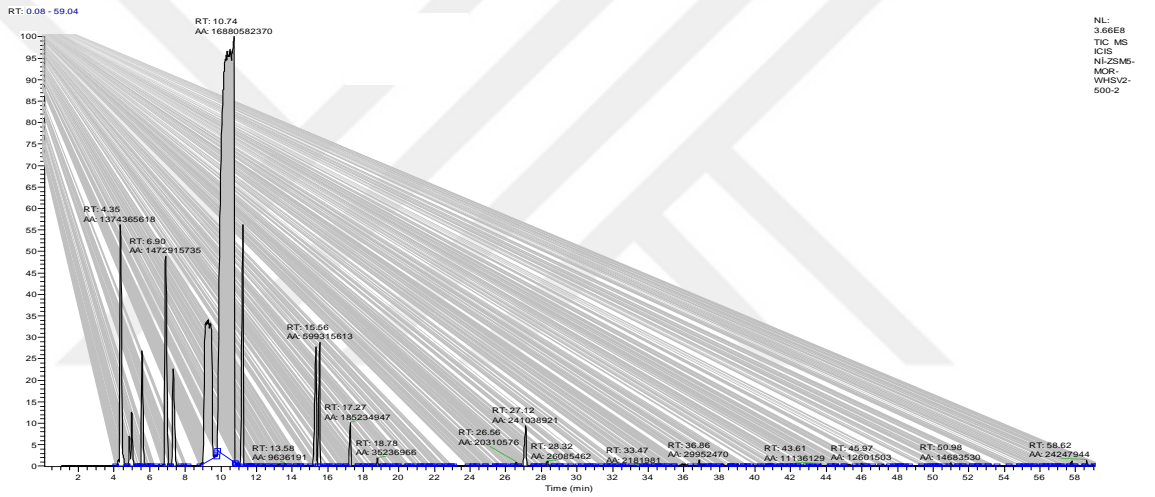
Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 2 kromotogramı



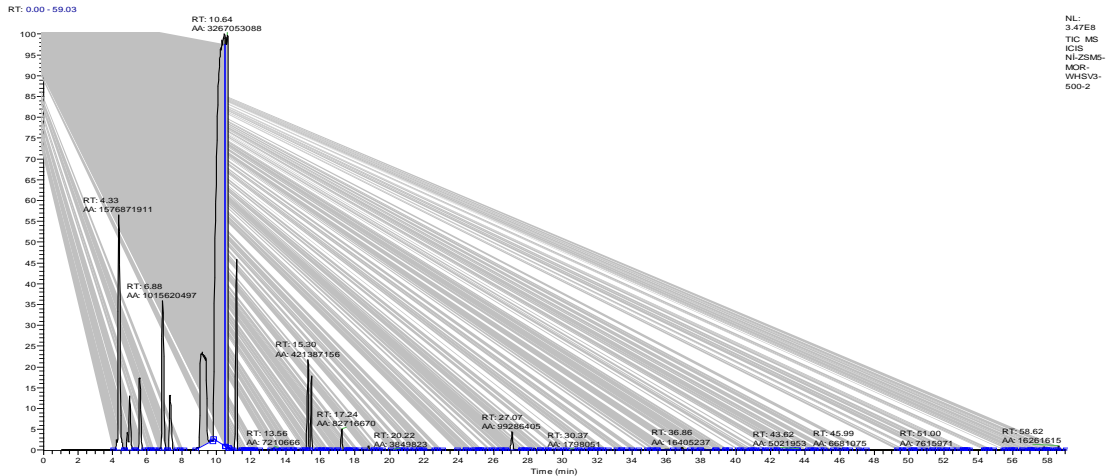
Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 3 kromotogramı



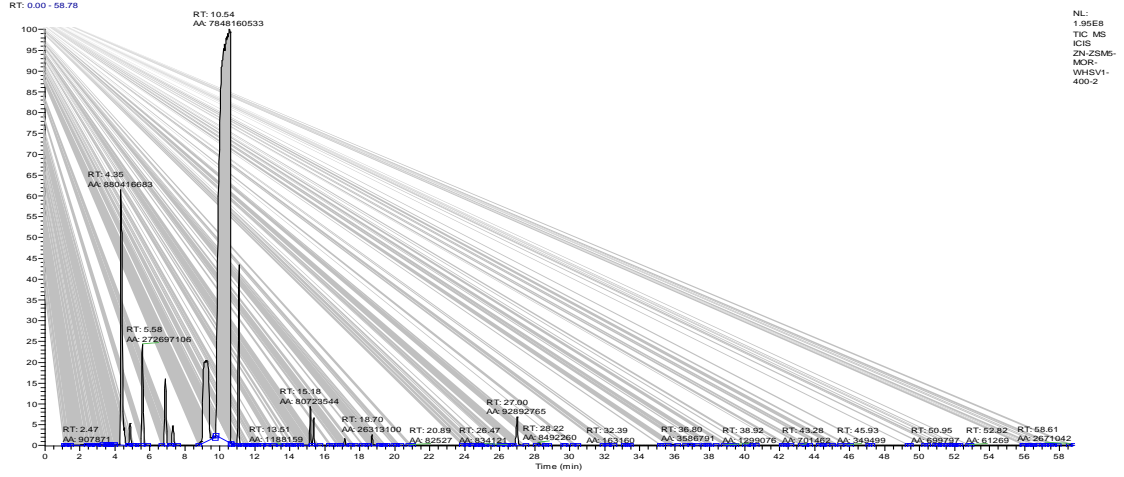
Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 1 kromotogramı



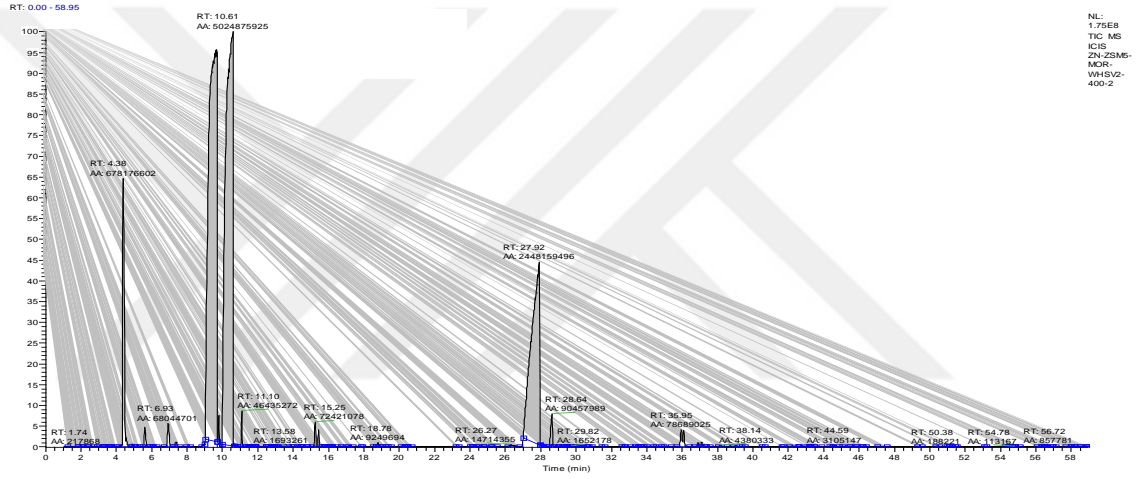
Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 2 kromotogramı



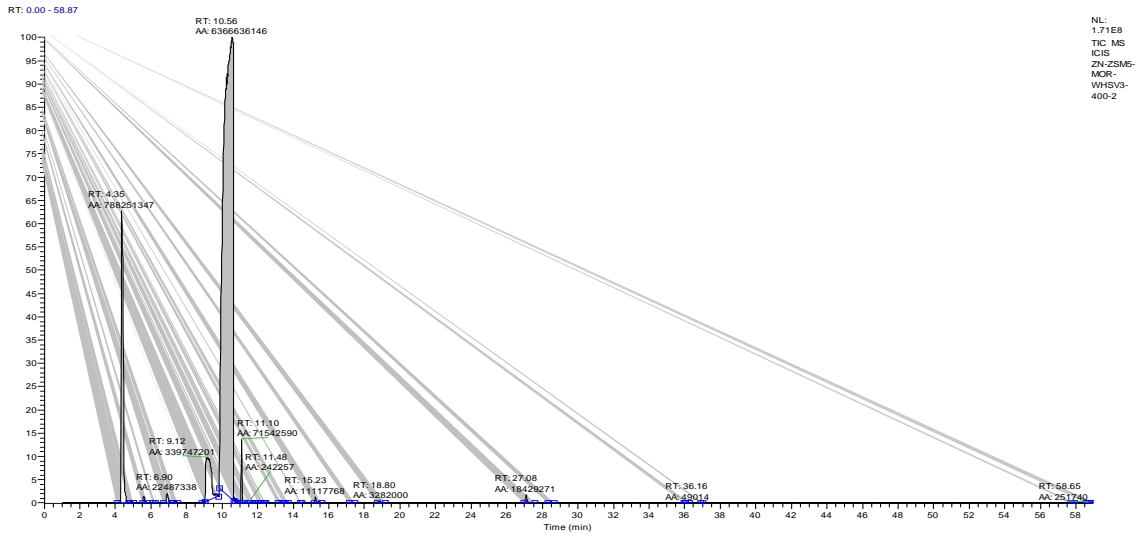
Ni-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 3 kromotogramı



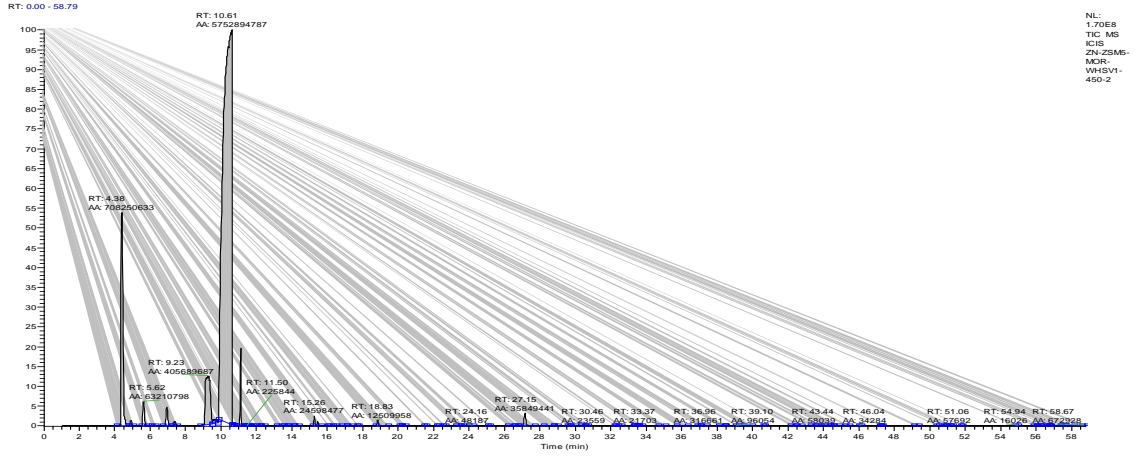
Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 1 kromotogramı



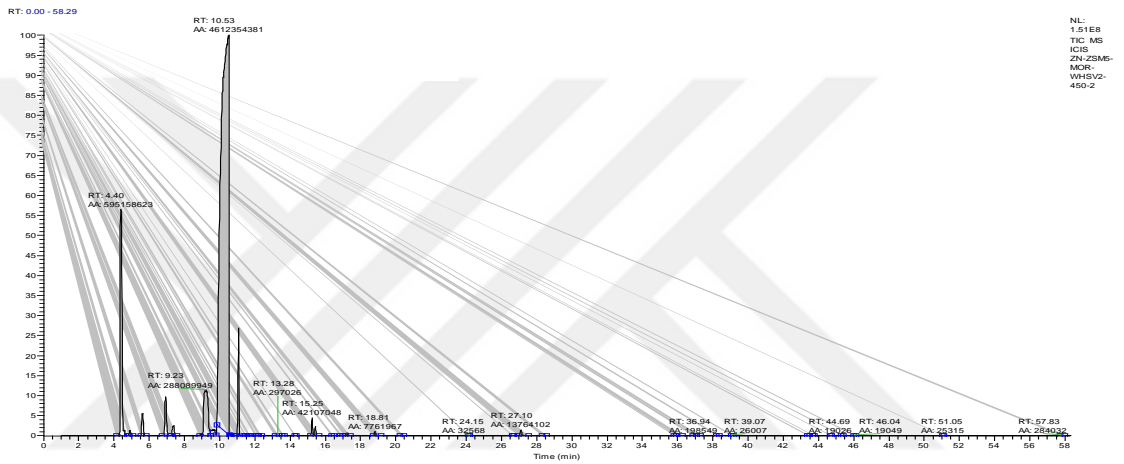
Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 2 kromotogramı



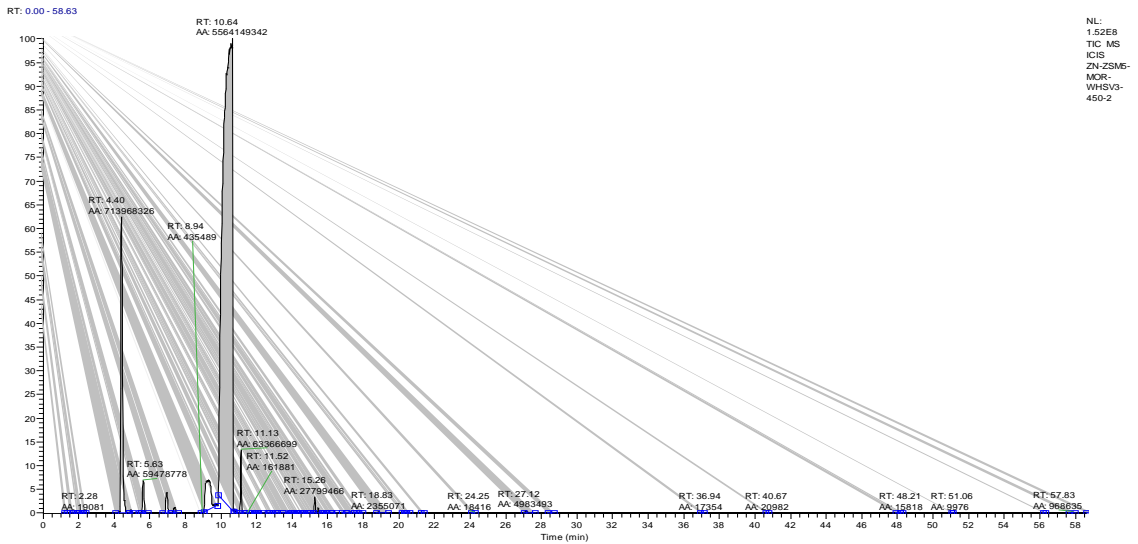
Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV 3 kromotogramı



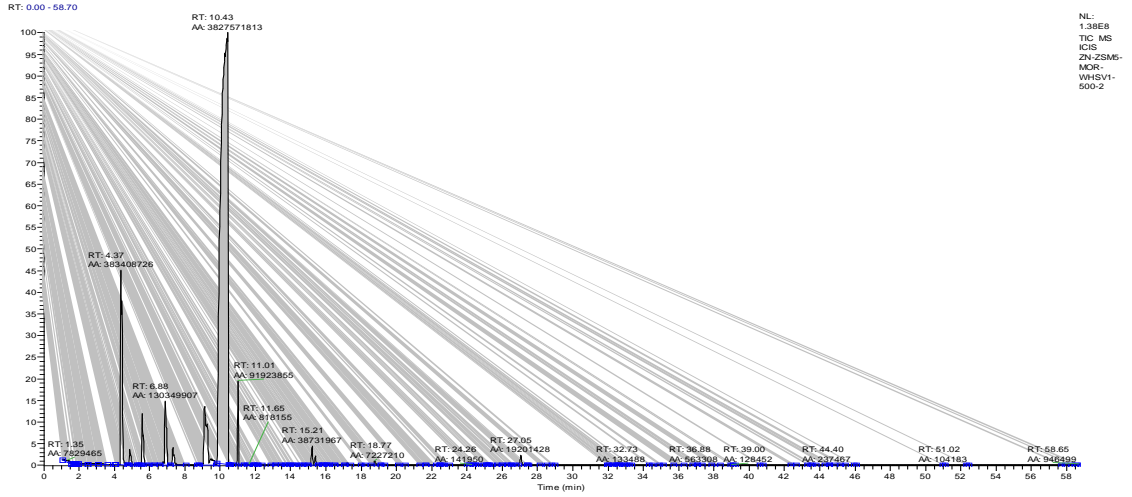
Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 1 kromotogramı



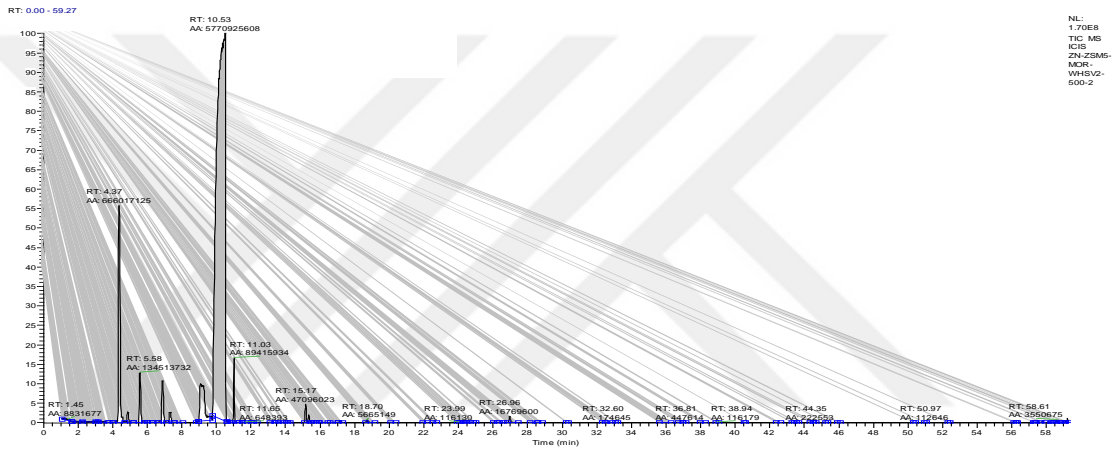
Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 2 kromotogramı



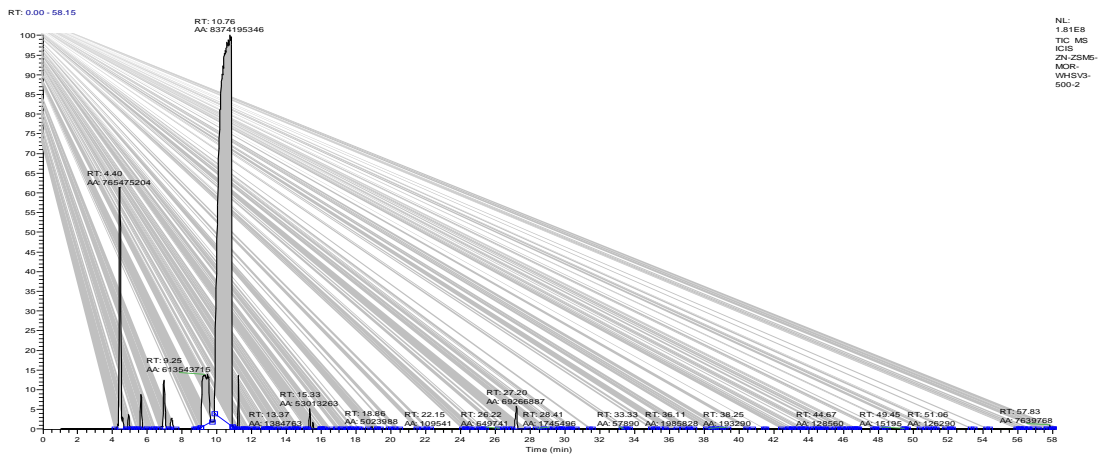
Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV 3 kromotogramı



Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 1 kromotogramı



Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 1 kromotogramı



Zn-ZSM-5/Mordenit 2:1 bizeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV 1 kromotogramı