

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AROMATİK BİLEŞİKLERİN ZEOLİT KATALİZÖRLER ÜZERİNDE
TRANSALKİLYASYONU VE DİSPROPORSİYONU**

Evrım ALP

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2005

Her hakkı saklıdır

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Kuramsal Temeller	3
2.1.1. Zeolitlerin tarihçesi	3
2.1.2. Zeolitlerin kimyasal bileşimleri ve kristal yapıları	5
2.1.3. Zeolitlerin kullanım alanları	11
2.1.3.1. Adsorplama özelliklerine dayanan kullanım alanları	11
2.1.3.2. İyon değiştirici özelliklerine dayanan kullanım alanları	13
2.1.3.3. Katalizör özelliklerine dayanan kullanım alanları	14
2.1.4. Doğal zeolitler ve zeolit uygulamalarındaki gelişmeler	16
2.1.5. Zeolitlerin doğada bulunuş şekilleri	18
2.1.6. ZSM türü zeolitlerin özellikleri	20
2.1.7. Zeolit yapısında bulunan katyonların önemi	21
2.1.8. Zeolitlerde SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranının önemi ve değiştirilmesi	22
2.1.9. Zeolitlerin modifikasyonu	23
2.1.10. Zeolit katalizörler üzerinde oluşan reaksiyonların mekanizmaları	24
2.1.10.1. Transalkilasyon reaksiyonunun mekanizması	24
2.1.10.2. Disproporsiyon reaksiyonunun mekanizması	25

2.1.10.3. İzomerizasyon reaksiyonunun mekanizması	25
2.1.11. Zeolitlerin karakterizasyonları	26
2.2. Kaynak Özetleri	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM	40
3.1. Materyal	40
3.1.1. Deney sistemi	40
3.1.2. Kullanılan kimyasallar	41
3.1.3. Kullanılan katalizörler	42
3.1.3.1. Kullanılan taşıyıcılar	42
3.1.3.2. Kullanılan aktif metaller R	43
3.1.3.3. Kullanılan bağlayıcılar	43
3.1.3.4. Katalizör Hazırlama Yöntemi	43
3.2. Yöntem	56
3.2.1. Mezitilen ve toluenin transalkilasyonu reaksiyonunda klinoptilolit katalizörün test edildiği deneysel çalışmalar	56
3.2.1.1. Klinoptilolit katalizörünün sisteme yüklenmesi	56
3.2.1.2. Klinoptilolit katalizörünün aktivasyon işlemi	57
3.2.1.3. Deneyin yapılışı	57
3.2.2. 1-Metilnaftalinin disproporsiyonu reaksiyonunda ZSM-5 türü katalizörlerin test edildiği deneysel çalışmalar	58
3.2.2.1. ZSM-5 türü katalizörün sisteme yüklenmesi	58
3.2.2.2. ZSM-5 türü katalizörün aktivasyon işlemi	59
3.2.2.3. Deneyin yapılışı	59
3.2.3. Yapılan analizler	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	62
4.1. Mezitilen ve Toluenin Girdi Olarak Kullanıldığı Deneysel Çalışmalar	62
4.1.1. Ürün dağılımı	62
4.1.2. Tepkimeye giren bileşiklerin dönüşümü	65
4.1.3. Seçimlilikler	70

4.2. 1-Metilnaftalinin Girdi Olarak Kullanıldığı Deneysel Çalışmalar	75
4.2.1. Ürün dağılımı	76
4.2.2. 1-Metilnaftalinin dönüşümü	78
4.2.3. Seçimlilikler	80
4.3. Katalizör özelliklerinin incelenmesi	84
4.3.1. Katalizörlerin yüzey ve gözenek özelliklerinin incelenmesi	84
4.3.2. Klinoptilolit türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarının araştırılması	87
4.3.3. ZSM-5 türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarının araştırılması	90
4.3.4. Katalizörlerin kristal yapılarının XRD yöntemi ile incelenmesi	91
5. GENEL SONUÇLAR	94
KAYNAKLAR	97
EKLER	99
EK 1	100
EK 2	135
ÖZGEÇMİŞ	143

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AROMATİK BİLEŞİKLERİN ZEOLİT KATALİZÖRLER ÜZERİNDE TRANSALKİLASYONU VE DISPROPORSİYONU

Evrım ALP

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ali KARADUMAN

Petrokimya sanayisinde naftanın pirolizi sonucu, etilen ve propilen gibi temel maddelerin üretimi sırasında, yan ürün olarak oluşan ağır aromatik atıkların içeriğini genellikle çok miktarda alkil aromatik bileşikler (alkil benzenler, alkil naftalinler, vb.) oluşturmaktadır. Hidrojenasyon prosesleri uygulanarak bu atıklardan sanayide yaygın olarak kullanılabilen ürünler elde etmek mümkündür.

Bu çalışmada, çeşitli zeolit taşıyıcılı katalizörlerin sentezlenmesi ve bu katalizörler üzerinde aromatik bileşiklerin transalkilasyonu ve disproporsiyonu yöntemleri ile petrokimya sanayisi için önemli saf aromatik bileşiklerin üretilmesi amaçlanmıştır. Katalizör sentezlenmesi için sentetik zeolitlerin yanı sıra Türkiye’de büyük rezervleri olan doğal zeolitler de taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, doğal zeolitlerden klinoptilolit, Türkiye’de büyük rezervleri olan Sivas’ dan temin edilmiştir. Sentetik zeolit olarak da Amerikan Zeolyst firmasından temin edilmiş olan NH₄ türündeki ZSM-5 (Si/Al= 50) katalizörünün modifiye edilmiş türleri kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, Sivas’ dan temin edilmiş olan klinoptilolit doğal zeolitinin bronstead (HKL), lewis (DKL) ve % 5 Co adsorplanmış (Co/HKL) türdeki katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler üzerinde mezitilenin toluen ile transalkilasyonu sonucu ksilenlerin üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla, atmosferik basınçta, mezitilen-toluen (50:50 [mol:mol]) model tepkimesi için, T= 450, 500, 550°C’ de, boşluk hızı= 0,6 saat⁻¹, 1,0 saat⁻¹, 1,5 saat⁻¹ ve H₂:Hammadde (mol oranı)= 5:1 iken katalizörler (HKL katalizörü tüm boşluk hızları için, DKL ve Co/HKL katalizörleri ise yalnızca 1,0 saat⁻¹ boşluk hızı için) test edilmiştir. Sonuç olarak, katalizör tipine ve boşluk hızına bağlı olmayarak tepkime sıcaklığının artması ile toluen+mezitilen dönüşümü artmaktadır. Tüm katalizörler üzerinde, her sıcaklıkta mezitilen dönüşümü toluen dönüşümünden genelde yüksektir. 1,0 saat⁻¹ boşluk hızında, tepkime sıcaklığının artması ile her üç katalizör üzerinde ksilenlere göre seçicilik önemli derecede düşmektedir. Aynı tepkime koşullarında ksilen seçiciliklerine göre katalizörlerin aktiviteleri: CoHKL>HKL>DKL şeklinde sıralanmaktadır. Her üç katalizör üzerinde pseydokümen+hemimellitene göre seçicilik ksilenlere göre seçicilikten çok daha yüksektir. Buna göre, hazırlanan bu üç katalizörün reaksiyonlara göre seçiciliklerinin; izomerizasyon>transalkilasyon>disproporsiyon sırasında olduğu görülmüştür. Çalışmanın ikinci aşamasında ise Amerikan Zeolysts firmasından temin edilmiş olan NH₄ türündeki ZSM-5 (Si/Al= 50) katalizöründen bronstead (HZSM-5), lewis (DZSM-5), % 2 Co ile katyon değişimi yapılmış (CoZSM-5), % 1 Co ve % 1 Zr ile katyon değişimi yapılmış (Co,ZrZSM-5) ve % 1 Co ve % 1 La ile katyon değişimi yapılmış (Co,LaZSM-5) katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler üzerinde 1-metilnaftalinin disproporsiyonu sonucu naftalinin ve dimetilnaftalinlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan bu katalizörler, atmosferik basınçta, 1-metilnaftalinin girdi olarak kullanıldığı tepkime için, T= 450, 500, 550°C’ de, boşluk hızı= 0,5 saat⁻¹ ve H₂:Hammadde (mol oranı)= 5:1 iken test edilmiştir. Sonuç olarak, incelenen katalizörler üzerinde, tepkime sıcaklığının artması ile 1-metilnaftalinin dönüşümü genel olarak artmaktadır. Tüm katalizörlerde tepkime sıcaklığının artışı ile katalizör üzerindeki naftalinin ve dimetilnaftalinlerin seçiciliğinin arttığı, ancak naftalinin seçiciliğinin dimetilnaftalinlerin seçiciliğinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir, her üç sıcaklıkta da naftalinin en yüksek seçiciliğine sahip olan katalizör Co,LaZSM-5 katalizördür. Buna karşılık dimetilnaftalinlerin HZSM-5 ve DZSM-5 katalizörleri üzerindeki seçicilikleri birbirine yakın ve diğer metal yüklü ZSM-5 katalizörlerine göre daha yüksektir.

Hazırlanan katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarları araştırılmıştır. Aynı tepkime koşullarında klinoptilolit türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarı: DKL<HKL<Co/HKL şeklinde, ZSM-5 türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarı ise: CoZSM-5<DZSM-5<Co,ZrZSM-5<HZSM-5<Co,LaZSM-5 şeklinde sıralanmaktadır. Hazırlanan katalizörlerin kristal yapıları XRD yöntemi ile incelenmiş ve sentezleme aşamasında katalizörlerin kristal yapılarının bozulmadığına karar verilmiştir. Hazırlanan tüm katalizörlerin BET analizleri sonucu sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları hakkında bilgi edinilmiştir.

2005 , 143 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Aromatik bileşikler, zeolitler, heterojen katalizörler, transalkilasyon, disproporsiyon

ABSTRACT

Master Thesis

TRANSALKYLATION AND DISPROPORTIONATION OF AROMATIC COMPOUNDS OVER ZEOLITE CATALYSTS

Evrım ALP

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ali KARADUMAN

In petrochemical industry, the result of naphtha pyrolysis, content of heavy aromatic waste which is proceed as by-product during the ethylene and propylene production are generally formed by a lot amount of aromatic compounds (alkyl benzenes, alkyl naphthalenes, etc.). By using hydrogenation processes it is possible to gain products from this heavy aromatic waste, that can be used in industry.

In this working, the aim is to synthesize catalysts with various zeolites and with transalkylation and disproportionation methods over these catalysts to produce pure aromatic compounds which are important for petrochemical industry. Synthetic zeolites and natural zeolites which have large reserves at Turkey were used as carrier for catalysts synthesizing. With this purpose, klinoptilolit which has been assured from Sivas has large reserves at Turkey is natural zeolite. ZSM-5 catalysts' modified forms which are NH₄ type have been assured from American Zeolyst Company as synthetic zeolite hava Si/Al= 50 have been used.

At the first stage of the study, klinoptilolit natural zeolite which has been assured from Sivas, bronstead (HKL), lewis (DKL) and % 5 Co adsorbed type catalysts have been synthesised. The aim is the conclusion of transalkylation mezitilene with toluene to produce xylenes over synthesised these catalysts. With this purpose, at the atmospheric pressure, for model reaction of mezitilene-toluene (50:50 [ratio::ratio]) at the T= 450, 500, 550°C and when the space velocity= 0,6 hour⁻¹, 1,0 hour⁻¹, 1,5 hour⁻¹ and while H₂: raw material mol ratio is 5, catalysts (HKL catalyst for all of the space velocity, DKL and Co/HKL catalysts for simply 1,0 hour⁻¹ space velocity) have been tested. As a result, independent to catalyst type and space velocity toluene+mezitilene conversion increase with reaction temperature increase. Generally, mezitilene conversion is higher than toluene conversion at each temperature over the all catalysts. At 1,0 hour⁻¹ space velocity, with reaction temperature increase according to the xylenes selectivity decrease at important quantity over the every three catalyst. At the same reaction condition, according to the xylenes selectivity, catalysts activity sort is Co/HKL>HKL>DKL. According to the pseydokümen+hemimellitene selectivity is many higher than according to the xylenes over the every three catalyst. Therefore, according to reactions, this three catalyst prepared selectivity sort is isomerization>transalkylation>disproportionation. At the second stage of the study, from the ZSM-5 catalyst (Si/Al= 50) which is NH₄ type has been assured from American Zeolyst Company, bronstead (HZSM-5), lewis (DZSM-5), with % 2 Co cation change was made (CoZSM-5), with % 1 Co and % 1 Zr cation change were made (Co,ZrZSM-5) and with % 1 Co and % 1 La cation change were made (Co,LaZSM-5) catalysts have been synthesised. The aim is the conclusion of disproportionation 1-methylnaphthalene to produce naphthalene and dimethylnaphthalenes over synthesised these catalysts. These catalysts which have been prepared with this purpose, at the atmospheric pressure, 1-methylnaphthalene used as input for reaction at the T= 450, 500, 550°C and when the space velocity is 0,5 hour⁻¹ and H₂: raw material mol ratio is 5:1, have been tested. As a result, generally, with reaction temperature increase 1-methylnaphthalene conversion increase over the catalysts wich are examined. At the all catalysts, with reaction temperature increase, naphthalene and dimethylnaphthalenes selectivity increase over the catalyst but to be observed naphthalene selectivity is higher than dimethylnaphthalenes selectivity. At the every three temperature Co,LaZSM-5 catalyst has naphthalene's the highest selectivity dimethylnaphthalenes' selectivity near to the each other over the HZSM-5 and the DZSM-5 catalysts and are higher than according to the other metal charge ZSM-5 catalysts.

At the surface of the prepared catalysts occured coke amounts were researched. At the same reaction condition, coke amount occure at the surface of klinoptilolit's species catalysts sort is DKL<HKL<Co/HKL, however, coke amount occure at the surface of ZSM-5's species catalysts sort is CoZSM-5<DZSM-5<Co,ZrZSM-5<HZSM-5<Co,LaZSM-5. Crystal structure of prepared catalysts were examined with XRD method and we decided that crystal structure of catalysts weren't changed. The conclusion of prepared all of catalysts BET analyze, we had information about synthesised catalysts' surface area and pore size distribution.

2005 , 143 pages

Key Words: Aromatic compounds, zeolites, heterogenous catalysts, transalkylation, disproportionation

TEŞEKKÜR

Aromatik bileşiklerin zeolit katalizörler üzerinde transalkilasyonunun ve disproporsiyonunun incelendiği bu alıŐma, Ankara Üniversitesi BAP tarafından 2002 07 45 007 no'lu proje kapsamında desteklenmiŐtir.

Yüksek lisans çalıŐmam süresince, bana araştırma olanağı sağlayan ve çalıŐmamın her safhasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren ve destek olan danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali KARADUMAN'a, deneysel çalıŐmalarım sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Rafig ALİBEYLİ'ye, manevi desteklerini esirgemeyen ATEKLAB üyelerine teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, maddi ve özellikle manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme teŐekkürü bir borç bilirim.

Evrım ALP

Ankara, Őubat 2005

SİMGELER DİZİNİ

USY	Ultrastable Y tipi zeolit
T	Toluen
TMB	Trimetilbenzen
B	Benzen
K	Ksilen
M	Mezitilen
P+H	Pseydokümen+ Hemimelliten
TeMB	Tetrametilbenzen
T+M	Toluen+Mezitilen
N	Naftalin
MN	Metilnaftalin
DMN	Dimetilnaftalin
X	Dönüşüm
s	Seçimlilik
FID	Alev İyonizasyon Dedektörü
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
XRD	X Işınımı Kırınım Deseni

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Zeolitlerin, birincil yapı üniteleri olan tetrahedrallerden polihedronlara kadar olan oluşum süreci	6
Şekil 2.2. Zeolitlerdeki ikincil yapı üniteleri (SBU)	8
Şekil 2.3. Klinoptilolit zeolitinin kimyasal yapısı	10
Şekil 2.4. ZSM-5 zeolitinin kimyasal yapısı	11
Şekil 2.5. Klinoptilolit doğal zeolitinin gözenek yapısı	19
Şekil 3.1. Deney sistemi	41
Şekil 3.2. Katyon değişimi sonucu katalizörün yapısında oluşan değişim	44
Şekil 3.3. Kalsinasyon işlemi sonucu katalizörün yapısında oluşan değişimler	46
Şekil 3.4. Klinoptilolit katalizörünü hazırlama yöntemi	46
Şekil 3.5. H^+ katyonunun Co^{2+} katyonu ile yer değiştirmesi	48
Şekil 3.6. HKL katalizöründen Co/HKL katalizörünün hazırlanması	48
Şekil 3.7. NH_4 ZSM-5 katalizöründen HZSM-5 ve DZSM-5 katalizörlerinin sentezi	50
Şekil 3.8. NH_4^+ katyonunun Co^{2+} , La^{3+} ve Zr^{2+} katyonları ile yer değiştirmesi	51
Şekil 3.9. NH_4 ZSM-5 katalizöründen CoZSM-5 katalizörünün sentezi	53
Şekil 3.10. NH_4 ZSM-5 katalizöründen Co,LaZSM-5 katalizörünün sentezi	54
Şekil 3.11. NH_4 ZSM-5 katalizöründen Co,ZrZSM-5 katalizörünün sentezi	55
Şekil 3.12. Klinoptilolit katalizörünün reaktöre yerleştirilmesi	56
Şekil 3.13. ZSM-5 türü katalizörün reaktöre yerleştirilmesi	59
Şekil 4.1. Toluen ile mezitilenin transalkilasyonu	62
Şekil 4.2. Mezitilenin izomerizasyonu	64
Şekil 4.3. Toluenin ve trimetilbenzenlerin disproporsiyonu	64
Şekil 4.4. Katalizör tipine göre toluenin dönüşümünün sıcaklık ile değişimi	67
Şekil 4.5. Katalizör tipine göre mezitilenin dönüşümünün sıcaklık ile değişimi	67
Şekil 4.6. Katalizör tipine göre toluen+mezitilenin toplam dönüşümünün sıcaklık ile değişimi	68

Şekil 4.7. Boşluk hızına göre HKL katalizörü üzerindeki toluen dönüşümünün sıcaklık ile değişimi	69
Şekil 4.8. Boşluk hızına göre HKL katalizörü üzerindeki mezitilen dönüşümünün sıcaklık ile değişimi	69
Şekil 4.9. Boşluk hızına göre HKL katalizörü üzerindeki toluen+mezitilen toplam dönüşümünün sıcaklık ile değişimi	70
Şekil 4.10. HKL katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi	71
Şekil 4.11. DKL katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi	71
Şekil 4.12. Co/HKL katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi	72
Şekil 4.13. T= 450°C'deki seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi	73
Şekil 4.14. T= 500°C'deki seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi	73
Şekil 4.15. T= 550°C'deki seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi	74
Şekil 4.16. HKL katalizörü için T= 450°C'deki seçimlilik üzerine boşluk hızının etkisi	74
Şekil 4.17. HKL katalizörü için T= 500°C'deki seçimlilik üzerine boşluk hızının etkisi	75
Şekil 4.18. HKL katalizörü için T= 550°C'deki seçimlilik üzerine boşluk hızının etkisi	75
Şekil 4.19. 1-Metilnaftalinin disproporsiyonu	76
Şekil 4.20. 1-Metilnaftalinin izomerizasyonu	76
Şekil 4.21. Naftalin halkasının hidrojenasyon bozunması	78
Şekil 4.22. Sıcaklığa göre 1-Metilnaftalinin dönüşümünün katalizör tipi ile değişimi	79
Şekil 4.23. Katalizör tipine göre 1-Metilnaftalinin dönüşümünün sıcaklık ile değişimi	79
Şekil 4.24. T = 450°C'deki seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi	81
Şekil 4.25. T = 500°C'deki seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi	81

Şekil 4.26. T = 550°C’deki seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi	82
Şekil 4.27. HZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi	82
Şekil 4.28. DZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi	83
Şekil 4.29. CoZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi	83
Şekil 4.30. Co,ZrZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi	84
Şekil 4.31. Co,LaZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi	84
Şekil 4.32. Sivas Klinoptilolit’in XRD spektrumları	92
Şekil 4.33. NH ₄ KL’in XRD spektrumları	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Zeolitlerin sınıflandırılması	9
Çizelge 2.2.	Zeolit Katalizörlerin Başlıca Uygulama Alanları	15
Çizelge 3.1.	Kullanılan kimyasalların özellikleri	41
Çizelge 3.2.	Klinoptilolit türü katalizörler için deney koşulları	58
Çizelge 3.3.	ZSM-5 türü katalizörler için deney koşulları	60
Çizelge 4.1.	Değişik klinoptilolit katalizörleri için Gaz Kromatografisi analizi sonucu elde edilen ürün dağılımı (% ağırlıkça)	63
Çizelge 4.2.	Değişik klinoptilolit katalizörleri üzerinde % dönüşüm değerleri	66
Çizelge 4.3.	Değişik ZSM-5 türü katalizörler için Gaz Kromatografisi analizi sonucu elde edilen ürün dağılımı (% ağırlıkça)	77
Çizelge 4.4.	1-Metilnaftalin dönüşüm oranları, %	79
Çizelge 4.5.	Klinoptilolit türü katalizörler için gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu ve BET yüzey alanları	86
Çizelge 4.6.	ZSM-5 türü katalizörler için gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu ve BET yüzey alanları	87
Çizelge 4.7.	Tepkime koşullarında klinoptilolit türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarı	89
Çizelge 4.8.	Tepkime koşullarında ZSM-5 türü katalizörün yüzeyinde oluşan kok miktarı	91

1. GİRİŞ

Naftanın pirolizi ile etilen üretim prosesinden ağır aromatik atıklar alınmaktadır. Bu atıklarda, C₉-C₁₀ alkil benzenler gibi tek halkalı aromatikler ve naftalin, alkil naftalinler ve bifenil gibi çok halkalı aromatik hidrokarbonlar bulunmaktadır. Ayrıca, bu atıklar az miktarda aromatik olmayan hidrokarbonlar ve kükürtlü bileşikler de içermektedir. Elde edilen bu aromatik atıkların petrokimya sanayisi için daha önemli aromatik hidrokarbonlara dönüştürülmesi üzerine yoğun çalışmalar vardır (Honcock 1982). Aromatik atıklar çeşitli proseslerle önemli petrokimyasallara dönüştürülmektedir ve bu proseslerden biri de hidrojenasyon prosesleridir. Bu prosesle sanayide yaygın olarak kullanılabilen petrokimyasal ürünler elde etmek mümkündür. Buna ilaveten petrol rafinasyonunda reforming ünitesinden ve piroliz ünitelerinden elde edilen benzin içerisinde çok miktarda toluen ve trimetilbenzen bulunmaktadır (Öz 2003). Bu bileşiklerin de sanayi değeri daha yüksek olan ksilenlere dönüştürülmesi amacı ile yapılan hidrojenasyon prosesleri önem arz etmektedir. Ksilenler sanayide plastik ürünlerin üretiminde, poliester sanayinin girdileri olan saf tereftalik asit ve dimetil tereftalat üretimlerinde, vb. alanlarda kullanılmaktadır. Literatürde ksilen üretimi ile ilgili yapılan araştırmada, ksilenlerin, toluenin disproporsiyonu ve toluen ve trimetilbenzenin çeşitli oranlardaki karışımlarının transalkilasyonu sonucu elde edildiği görülmüştür. Ayrıca yapılan kaynak araştırmasında, trimetilbenzenlerin toluen ile transalkilasyon reaksiyonunun daha çok sentetik zeolit katalizörler üzerinde gerçekleştiği ve doğal zeolitlerin kullanım alanlarının ise kısıtlı olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu çalışmanın ilk aşamasında, mezitilen (1,3,5-trimetilbenzen) ve toluen karışımı girdi olarak kullanılarak düşük basınçlı bir deney sisteminde transalkilasyona tabi tutulmuş ve ksilenlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Katalizör taşıyıcısı olarak da doğal zeolitlerden Sivas klinoptilolit kullanılması tercih edilmiştir.

Bunların yanı sıra, ağır aromatik atıklardan sanayide yaygın olarak kullanılan naftalin ve dimetilnaftalinlerin saf olarak üretilmesi de ekonomik açıdan önem arz etmektedir. Naftalin sanayide ftalik anhidrit, tetralin, vb. üretiminde kullanılmaktadır. Dimetilnaftalinler ise (özellikle 2,6 dimetilnaftalin) poliesterlerin üretiminde kıymetli hammadde olan 2,6 dinaftik asidin üretiminde kullanılmaktadır. Yapılan kaynak

araştırmasında, aromatik bileşiklerden zeolit katalizörlerle disproporsiyon yolu ile naftalinin ve dimetilnaftalinlerin saf olarak üretilmesi konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmanın ikinci aşamasında, 1-metilnaftalin girdi olarak kullanılarak düşük basınçlı bir deney sisteminde disproporsiyona tabi tutulmuş ve bunun sonucu olarak da naftalinin ve dimetilnaftalinlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Katalizör taşıyıcısı olarak da sentetik zeolitlerden ZSM-5 kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Kuramsal Temeller

Bu bölümde, doğal ve sentetik zeolitlerin genel bir takım özellikleri ve kullanım alanları ve karşılaşılabilecek temel reaksiyon tipleri hakkında bilgi verildikten sonra bu konularda daha önce yapılmış çalışmalar özetlenecektir.

2.1.1. Zeolitlerin tarihçesi

İlk zeolit minerali 1756 yılında keşfedilmiştir. İsveçli minerolog Rredrick Cronstedt İsveç'in Lappmark bölgesinde Svappari bakır ocaklarında iyi oluşmuş, değişik türde kristal örnekleri toplar. Bu kristaller, ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyu çıkarırken köpürmesinden dolayı Cronstedt tarafından Yunanca 'kaynayan taş' anlamına gelen 'zeolit' olarak adlandırılır. Çok geçmeden yerbilimciler volkanik kayaların kovuklarında büyük, güzel görünümlü, değişik türde zeolit kristallerini bulurlar. Böylece 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana, volkanik kayaların oyuk ve kavuklarında bulunan türden zeolit kristalleri mineral koleksiyonlarında ve yerbilimi müzelerinde yerlerini alırlar. Yapılan çalışmalar sonucu; doğada 35 tür zeolit mineraline rastlanır, ancak bunların yerbilimleri açısından önemi yada ne işe yaradıkları konusunda uzun süre bir şey bilinmez (Tsitsishvili 1992).

Zeolitlerin ne işe yarayabilecekleri konusunda ipucu, ilk zeolit mineralinin keşfinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, kimyacı Weigel ve Steinhoff'un araştırmaları sonucu ortaya çıkmıştır. Weigel ve Steinhoff 1925 yılında suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını ancak büyük molekülleri içerilerine kabul etmediklerini bulurlar. Zeolitler; molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliklerinden dolayı 1982'de McBain tarafından 'molekül elekleri' olarak adlandırılır. 1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorplama ve iyon değiştirme özelliklerine ilişkin yayınlar başlıca iki kaynaktan oluşmaya başlar. Bu kaynaklar İngiltere'de Borner'in ve Japonya'da Sameshima'nın laboratuvarlarıdır. Çoğunlukla çabazit ve mordenit türü

zeolitler üzerinde yapılan bu çalışmalar zeolitlerin ilginç adsorplama özellikleri olduğunu ortaya koyarlar. Ancak bazalt kayaların oyuklarında bulunabilen bu mineraller o yıllarda ender bulunan mineraller arasında sayılırlar ve endüstriyel uygulama için gerekli miktarda üretimleri yapılamamaktadır. Bu durumda zeolitleri yapay olarak üretmek düşünülür. Önce İngiltere’de Barrer ve daha sonra da A.B.D.’de Union Carbide firmasının Linde bölümünden Milton, zeolitlerin hidrotermal sentezi üzerinde deneylere başlarlar. İlk sentez çalışmaları yüksek sıcaklıklarda ve çözünürlükleri fazla olmayan maddelerle yapılır. Bu çalışmaların pek başarılı oldukları söylenemez. Elde edilen kristallerin gözenekleri küçük ve gözenek pencereleri dardır. Daha sonra çözünür maddelerle ve düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalar başarılı olur. Milton ve çalışma arkadaşlarının amacı havanın oksijenini azotundan ayırabileceği düşünülen çabazit zeolitini yapmaktır. Çalışmalar sırasında doğada bulunmayan ancak çabazitden daha üstün molekül eleme özelliği olan bir zeolit türü üretilir. Zeolit A olarak adlandırılan bu zeolit bugün de en yüksek miktarlarda üretimi yapılan zeolitlerden biridir. Linde bölümü 1960’lı yıllarda zeolit A’nın yanısıra, doğada çok az miktarda bulunan faujasit mineralinin yapısal benzeri olan zeolit X ve Y kristallerini üretmeyi başarır. A, X ve Y zeolitleri ticari bakımdan bugün en çok önem taşıyan zeolitlerdir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda yaklaşık 150 zeolit türü sentezlenmiştir (Tsitsishvili 1992).

Bir yandan yapay zeolit üretimi ile ilgili çalışmalar sürerken öte yandan yerbilimciler zeolitlerin gerçekten ender bulunan mineraller olup olmadıklarını araştırmaya başlarlar. 1950’li yıllarda; X-ışını kırınım tekniği, çalışmalarında yerbilimcilere yardımcı bir teknik olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yerbilimciler, petrografik mikroskopla baktıklarında gözlenebilir boyutta kristaller içermediğini gördükleri, ‘tuf’ ya da ‘değişime uğramış volkanik kül’ olarak adlandırdıkları örneklerin X-ışını kırınım yörüngelerini alırlar. ‘Tuf’, ‘volkanik kül’ ya da ‘cam’ olarak adlandırılan örneklerin bir bölümünün klinoptilolit, erionit, mordenit, filipsit, analsim ve diğer zeolitler bakımından zengin olduğu anlaşılır Öyle ki, on-yirmi yıl öncesinin ender bulunur bir mineral grubu sayılan zeolitlerin sadece bir türü olan klinoptilolitin, sedimanter kayalarda en yaygın bulunan silikat bileşiği olduğu yargısına varılır. Bugün A.B.D., Japonya, Sovyetler Birliği, İtalya, Yeni Zelanda başta olmak üzere, Yugoslavya,

Bulgaristan ve Türkiye’de saf ve zengin mineral yataklarının varlığı bilinmektedir (Tsitsishvili 1992).

2.1.2. Zeolitlerin kimyasal bileşimleri ve kristal yapıları

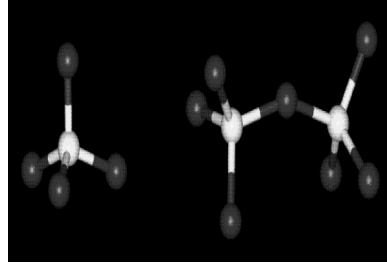
Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel yapısal formülleri;



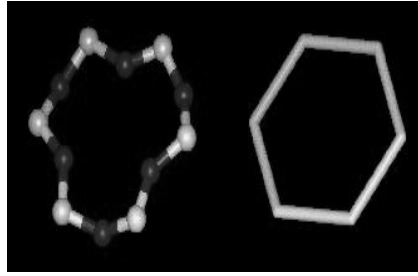
olarak verilebilir. Burada M^+ , Na^+ ya da K^+ gibi tek değerlikli bir katyon, M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerli bir katyondur. SiO_2 / Al_2O_3 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi (birincil yapı ünitesi) SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum yada alüminyum iyonu ve köşelerde de oksijen iyonları bulunur.

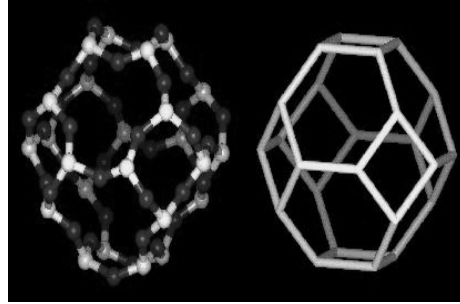
Şekil 2.1.’de beyaz ile gösterilen yerlerde Si ve/veya Al iyonları, siyah ile gösterilen yerlerde ise oksijen iyonları bulunmaktadır. Şekil 2.1.(a).’da SiO_4 ve/veya AlO_4 ’lerden oluşan birincil yapı ünitesi ve iki birincil yapı ünitelerinin birleşerek ikincil yapı ünitelerini oluşturması görülmektedir. Şekil 2.1.(b).’de oluşan bu çeşitli ikincil yapı üniteleri daha sonra kendi aralarında birleşerek büyük yapılar olan polihedronları oluşturmaktadır (Şekil 2.1.(c).).



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.1. Zeolitlerin, birincil yapı üniteleri olan tetrahedrallerden polihedronlara kadar olan oluşum süreci

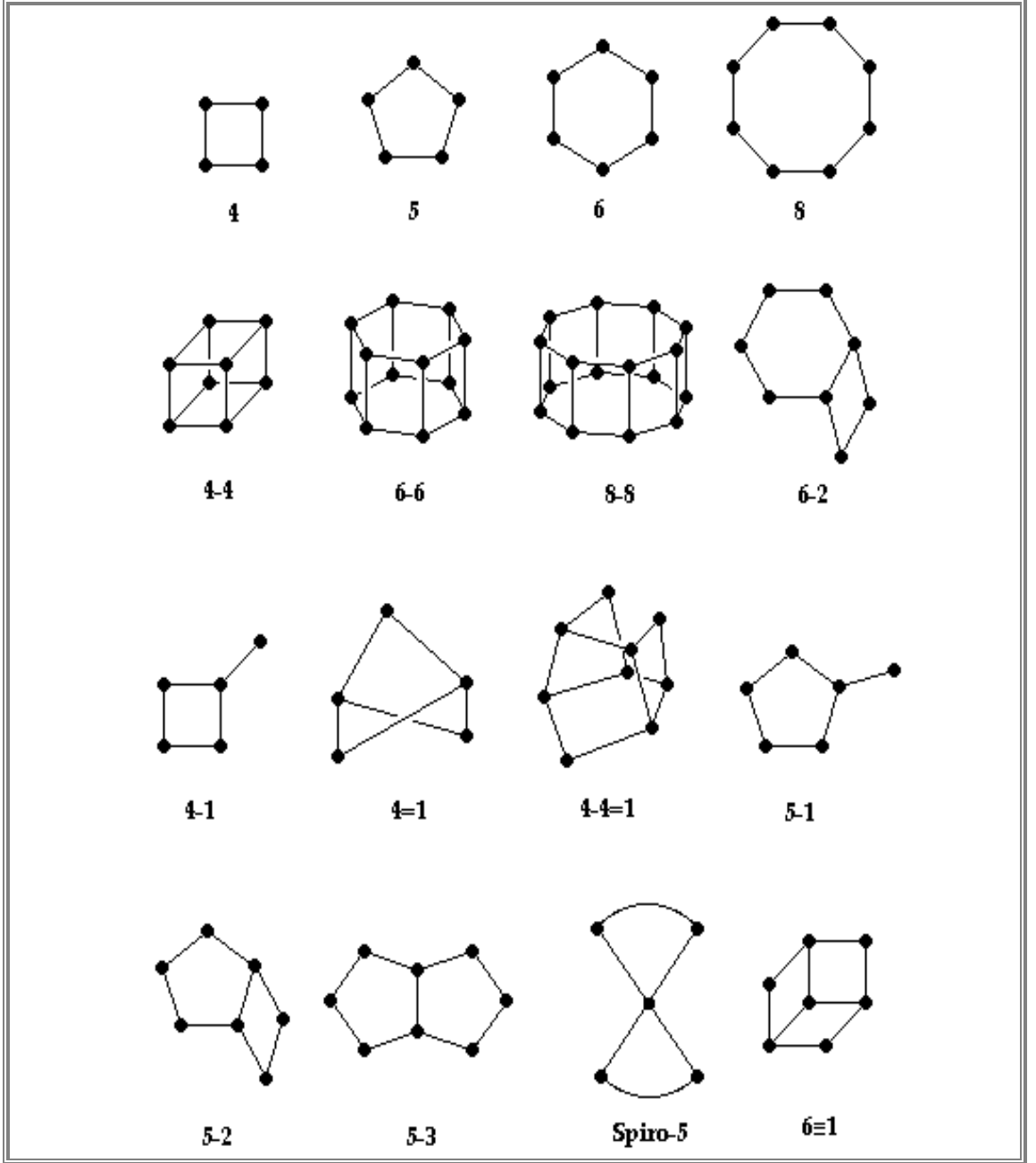
Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Dörtüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlarca sağlanır (Yücel ve Çulfaz 1984).

Kimyasal kompozisyonları çok benzer olmasına rağmen her bir zeolit türü kendi özel kristal yapısına sahiptir. Çoğu yapılar basit geometrik şekilde birleşmiş SiO_4 , AlO_4 tetrahedralleri olarak görülür. Katyonların kanal içinde yerdeğiştirebilmeleri zeolitlere 'moleküler elek' özelliği kazandırır. Bu kanallar tetrahedrallerin birleşmesinden oluşan çok yüzeylilerin (polihedron) üç yönlü bağlanması şeklindedir.

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolit de kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere boyutları 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerir. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6, 7 Angstrom dolayındadır. Dört ya da altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar, çünkü altı elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2.5\AA kadardır ve ancak çok küçük moleküller (örneğin su) bu pencerelerden geçebilir.

Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir. Bu kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Zeolitlerin boşluk sistemleri bir, iki ya da üç boyutta uzanabilir. Zeolitlerin kristal yapılarının, yapı üniteleri bakımından tanımlanması ve

zeolitlerin sınıflandırılması, D.W.Breck (1974) tarafından yapılmıştır. Zeolitler 4'lü, 6'lı ve 8'li ikincil yapı ünitelerini içermektedir. Bunlar tek halkalı (4,6,8), çift halkalı (4-4,6-6,8-8) ve kompleks (4-1,5-1,4-4-1) yapılarıdır. Şekil 2.2.'de zeolitlerdeki çeşitli ikincil yapı üniteleri görülmektedir. İkincil yapı üniteleri en fazla 16 Si ve/veya Al atomundan oluşabilir.



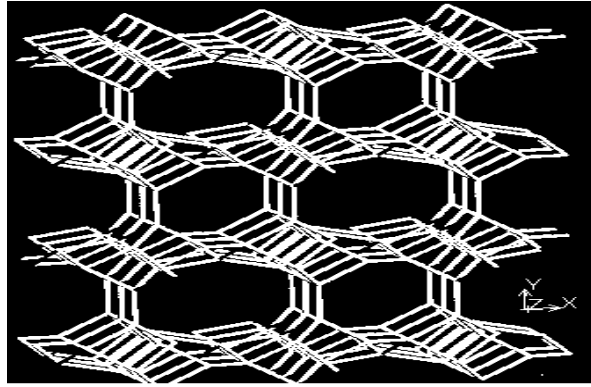
Şekil 2.2. Zeolitlerdeki ikincil yapı üniteleri (SBU)

Çizelge 2.1. Zeolitlerin sınıflandırılması (Chen *et al.* 1996)

IUPAC Kodu	Gözenek Sistemi	Halka Sayısı	Gözenek Açıklığı (Å)	Gözenek/Kanal Yapısı
CHA	8-üyelik oksijen halkası ÇABAZİT	8	3.8*3.8	Kesişen
RHO	RHO	8	3,6	Kesişen
KFI	ZK-5	8	3.9	Kesişen
ERI	ERİONİT	8	3.6*5.1	Kesişen
	ZSM-34	8	?	Kesişen
LTA	Linde A (ZK-4)	8	4.1	Kesişen
PAR	10-üyelik oksijen halkası PARTHEİTE	10	3.5*6.9	Tek – boyutlu
LAU	LAUMONTİTE	10	4.0*5.3	Tek – boyutlu
AEL	SAPÖ-11	10	3.9*6.3	Tek – boyutlu
TON	Theta-1 (ZSM-22)	10	4.4*5.5	Tek – boyutlu
MTT	ZSM-23	10	4.5*5.2	Tek – boyutlu
	ZSM-48	10	5.3*5.6	Tek – boyutlu
EUO	ZSM-50 (EU-1)	10	4.1*5.7	Tek – boyutlu
NES	NU-87	10	4.7*6.0	İki boyutlu kesişen
MFI	ZSM-5	10	5.1*5.5	Kesişen
			5.3*5.6	
MEL	ZSM-11	10	5.3*5.4	Kesişen
FER	Çift Gözenek Sistemi Ferrierit(ZSM-35,FU-9)	10	4.2*5.4	Tek – boyutlu
		8	3.5*4.8	10:8 kesişen
HEU	Heulandit	10,8	3.0*7.6	Tek – boyutlu
			3.3*4.6	
		8	2.6*4.7	10:8 kesişen
KLI	Klinoptilolit	10	4.4*7.2	Tek-boyutlu
		8	4.1*4.7	10:8 kesişen
MFS	ZSM-57	10	5.1*5.4	Tek – boyutlu
		8	3.3*4.8	10:8 kesişen
STI	STİLBİT	10	4.9*6.1	Tek – boyutlu
		8	2.7*5.6	10:8 kesişen
OFF	OFFRETİT	12	6.7	Tek – boyutlu
		8	3.6*4.9	12:8 kesişen
MOR	Mordenit	12	6.5*7.0	Tek – boyutlu
		8	2.6*5.7	10:8 kesişen
GME	GMELİNİT	12	7.0	Tek – boyutlu
		8	3.6*3.9	İki – boyutlu
MAZ	MAZZİT (ZSM-4)	12,8	7.4,3.4*5.6	Tek – boyutlu
	MCM-22	12	7.1	Altı halka ile kapalı
		10	oval	iki – boyutlu
BOG	BOGGSİT	12,10	7,5.2*5.8	kesişen
	SSZ-26	12,10		
	SSZ-35	12,10		
MTW	12-üyelik oksijen halkası ZSM-12	12	5.5*5.9	Tek – boyutlu
BEA	Beta	12	7.6*6.4	Kesişen
			5.5*5.5	
LTL	Linde L	12	7.1	Tek – boyutlu
EMT	EMC-2	12	7.1	Tek – boyutlu
		12	7.4*6.5	12:12 kesişen
FAU	Faujasit (X,Y)	12	7.4	Kesişen
		12	7.4*6.5	12:12 kesişen
VFI	Büyük Gözenekli Sistem VPI-5	18	12.1	Tek – boyutlu
	M41-S		16-100	Tek – boyutlu

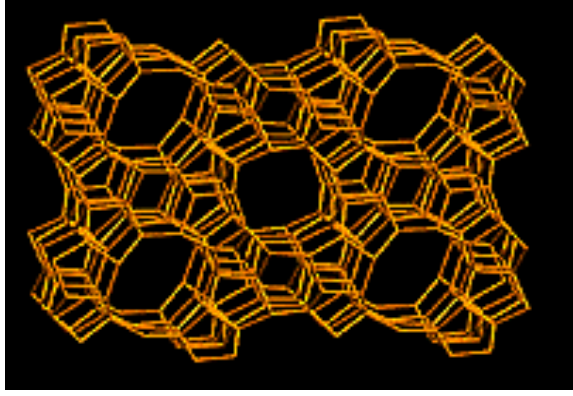
Bu gözenek açıklıklarına dayanarak zeolitler içerdikleri oksijen sayısına göre beş ana kategoriye bölünmüştür. Çizelge 2.1. incelenerek bu ayırım daha iyi anlaşılabilir. Bu yüksek lisans çalışmasında, Çizelge 2.1.'de adı geçen zeolitlerden klinoptilolit doğal zeoliti ve ZSM-5 sentetik zeoliti katalizör olarak kullanılmıştır. Bu iki zeolitin çeşitli yapısal özellikleri aşağıda verilmiştir. Buna göre;

Kimyasal formülü $(Na_3K_3) [(Al_6Si_{30}O_{72})] \cdot 24 H_2O$ olan klinoptilolit zeoliti monoklinik bir kristallenme göstermektedir ve kimyasal yapısı Şekil 2.3.'de görüldüğü gibidir. Klinoptilolit zeoliti, birbiri ile kesişen 10 ve 8 üyeli oksijen halkasına ve gözenek açıklıkları $4.4 \times 7.2 \text{ \AA}$ ve $4.1 \times 4.7 \text{ \AA}$ olan tek boyutlu bir sisteme sahiptir.



Şekil 2.3. Klinoptilolit zeolitinin kimyasal yapısı (<http://www.iza-sc.ethz/IZA-SC/Atlas/data/models/KLI mod.html>).

Kimyasal formülü $Na_n [Al_n Si_{96-n} O_{192}] \sim 16 H_2O$; $n < 27$ olan ZSM-5 zeoliti ortorombik bir kristallenme göstermektedir ve kimyasal yapısı Şekil 2.4.'de görüldüğü gibidir. ZSM-5 zeoliti, birbiri ile kesişen 10 üyeli oksijen halkasına ve gözenek açıklığı $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ ve $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ olan üç boyutlu bir sisteme sahiptir.



Şekil 2.4. ZSM-5 zeolitinin kimyasal yapısı (<http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/models/MFI mod.html>)

2.1.3. Zeolitlerin kullanım alanları

Genel olarak zeolitlerin kullanım alanlarını üç ana grupta toplayabiliriz. Bunlar;

- i) Adsorplama Özelliklerine Dayanan Kullanım Alanları
- ii) İyon Değişirici Özelliklerine Dayanan Kullanım Alanları
- iii) Katalizör Özelliklerine Dayanan Kullanım Alanları

2.1.3.1. Adsorplama özelliklerine dayanan kullanım alanları

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri, bal peteğine benzer tek düze, mikro gözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu mikro gözenekler yine mikro pencerelerle birleşip bir, iki ya da üç boyutlu boşluk sistemleri oluştururlar. Üç boyutlu sistemlere yapay A ve X zeolitleri örnek gösterilebilir. Diğer bazı zeolitler de ise boşluk sistemleri kanallar biçimindedir. Mordenit zeolitinin bir boyutlu kanallar biçiminde bir boşluk yapısına sahip olduğu söylenebilir.

Zeolitlerde pencere çapları zeolitinin ve içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3-13Å° arasında değişir. Bu boyutlar bir çok gaz ve sıvı molekülünün büyüklükleri ile benzer

düzydedir. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay bazı sulu mineraller de olduğu gibi kristal yapının bozunmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. 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. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliğinden dolayı “molekül elekleri” adı verilmiştir. Zeolitler tek düze bir gözenek yapısına sahip olmaları ile diğer adsorblayıcılardan ayrılırlar. Zeolitler, ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğın temelinde kristal yapısının anyonik niteliğı ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektroskopik alan vardır. Zeolitlerin bu iki adsorplama özelliğı bundan 15-20 yıl önce hayal bile edilemeyen bazı arıtma ve ayırma işlemlerini bugün mümkün kılmıştır. Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüzeye tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma biçiminde düşünmek daha doğru olur. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısı boşluklarının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genellikle % 1 kadardır.

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri, düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir. Bu durum zeolitlerin gazlar ve sıvılar içinde düşük derişimleri olan bazı safsızlıkların arıtılmasında geniş ölçüde kullanıma yol açmıştır.

Zeolitlerin adsorbant olarak önemli bir diğer özelliğı de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorblayıcılara oranla sıcaklıkla daha az değışmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır.

Zeolitlerin adsorblayıcı olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir:

- a- Arıtma İşlemleri
- b- Ayırma İşlemleri

Arıtma, gaz ya da sıvı bir akımın içinde bulunması istenilmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Genel olarak safsızlıkların arıtılacak akım içerisindeki oranı % 3 ya da daha azdır. Örnek olarak su, kükürlü hidrojen, karbondioksit gibi gazların petrol ve petrokimya hammadde ya da ürünlerinden zeolitler kullanılarak arıtılması verilebilir.

Ayırma işlemlerinde ise adsorplanan madde, karışımın önemli bir bölümünü oluşturur ve genel olarak % 3-50 oranında bulunur. Genel olarak arıtma uygulamalarının zeolitlerin polar ya da polarize olabilen moleküllere olan yüksek kapasite ve seçiciliği özelliklerine ve ayırma işlemlerinin ise zeolitlerin molekül eleme özelliğine dayandığı söylenebilir.

Adsorplama alanında zeolitlerin kullanımı yapay zeolitlerin hakimiyeti altındadır (Yücel ve Çulfaz 1984).

2.1.3.2. İyon değiştirici özelliklerine dayanan kullanım alanları

Zeolitlerin endüstride ve evlerde kullanılan suların sertliğini gidermek amacıyla kullanılması için 1950'lerde yapılan çalışmalar, bu alanda aynı amaçla geliştirilen organik iyon değiştirici reçinelerin özellikle rejenerasyonda daha üstün olduklarını ortaya çıkarmıştır. Ancak son yıllarda çevre kirlenmesinin önlenmesine yönelik çalışmalar sonucu zeolitlerin iyon değiştirme özelliklerine dayalı çalışmalar geliştirilmiştir.

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 kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Bu uygulamada zeolitlerin rejenera

edilerek yeniden kullanılmaması gerekmekte ve bu nedenle zeolitlerin iyon rejenerasyonunda karşılaşılan güçlükler deterjan uygulamasında söz konusu olmamaktadır. Bu uygulamada yapay zeolitler A ve X üstün özellikli zeolitlerdir. En yüksek iyon değiştirme kapasitesi olan zeolit A aynı zamanda Ca^{++} iyonları için kristal yapısının belirlediği bir seçiciliğe de sahiptir ve bu nedenlerle deterjan katkı maddesi olarak kullanılan ilk zeolit olmuştur. Doğal zeolitlerin ise gerek iyon değiştirme kapasitelerinin düşük olması ve gerekse düzgün olmayan morfolojilerinin yarattığı sorunlar nedeni ile bu alanda uygulanabilmeleri güç olmaktadır.

Zeolitlerin iyon değiştirme uygulamalarının geliştirilmesinde doğal zeolitlerin önemli yeri olmuştur. Nükleer endüstride sezyum ve stronsiyum radyoizotoplarının ayrılıp geri kazanılmasında doğal zeolitlerden çabazit, mordenit ve klinoptilolitlerin kullanılması bu konuda ilk uygulamalardır. Bu zeolitlerin üstün seçicilik ve kararlılık özellikleri zeolitlerin diğer iyon değiştirme uygulamalarının geliştirilmesine ön ayak olmuştur. Klinoptilolit amonyum iyonlarına karşı gösterdiği üstün seçicilik bu zeolitin atık suların arıtılmasında kullanılabileceğini göstermiştir. Yapay zeolitlerden Linde F ve Linde W bu araştırmalar sonucunda sentez edilip geliştirilmişlerdir. Yapay ve doğal zeolitlerin amonyum iyonlarının atık sulardan arıtılması uygulamasında ki üstünlüğü, bu zeolitlerin katyon seçiciliğinin çok yüksek olmasından dolayıdır. Oysa aynı amaçla kullanılması düşünülen organik iyon değiştirici reçinelerin katyon değiştirme seçicilikleri çok fazla değildir (Yücel ve Çulfaz 1984).

2.1.3.3. Katalizör özelliklerine dayanan kullanım alanları

Zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler ve alkanların parçalanması ve izomerleşmesiyle aromatik hidrokarbonların alkillenmesi gibi karbonyum iyonunun oluştuğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Amorf silika-alümina katalizörlere göre zeolitler değişik özellikler gösterirler. 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. Çoğu durumlarda katalitik etkinlik gösteren merkezler yapıdaki katyonların bulunduğu

yerler olarak gösterilebilir. 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.

İki fonksiyonlu (dual function) zeolit katalizörler, zeolit katyonlarının metal iyonları ile değiştirilmesi ve bu metal iyonlarının elementel metale indirgenmesi ile hazırlanabilir. Bunun bir örneği hidrokraking katalizörü olarak kullanılan platinli zeolit Y'dir. Zeolitlerin katalizör olarak başlıca uygulamaları Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Zeolit katalizörlerin başlıca uygulama alanları

SÜREÇ	ZEOLİT KATALİZÖR
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
NO _x indirgenmesi	Mordenit
Metil alkolden benzin eldesi	ZSM-5

Petrol sanayinde kullanılan diğer zeolit katalizörler mordenit ve ZSM-5'dir. 1970'lerde Mobil firması tarafından bulunan ZSM-5 bugün en çok ilgi çeken katalizörler arasındadır. Silika bakımından zengin, etkin pencere boyutları 6A° olan ZSM-5 katalizörü metil alkolden bir basamakta benzin elde edilmesi gibi çok önemli bir sürecin

geliştirilmesini sağlamıştır. Bu yöntemle kömürden üretilen sentez gazının metanol üretiminde kullanılması ve metanolden benzin üretilmesi, kömürden sıvı yakıt üretimi teknolojisine yeni bir boyut getirmiştir. Çeşitli tepkimelerde katalitik etkinlik gösteren diğer zeolitler arasında ofretit, ferrierit, çabazit, gmelinit, erionit ve zeolit L sayılabilir.

Genel olarak doğal zeolitler katalizör olarak yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Doğal zeolitlerin etkin pencere boyutlarının daha küçük olması ve adsorplama kapasitelerinin daha düşük olması bu durumun nedenleri arasında sayılabilir. Ayrıca çoğu doğal zeolitde bir safsızlık olarak bulunan demirin birçok katalitik tepkimede olumsuz etkileri olmakta ve bu durum doğal zeolitlerin katalizör olarak kullanımlarını güçleştirmektedir. Bununla birlikte doğal zeolitlerin başarıyla kullanıldığı bazı çalışmalar vardır. Macaristan'da %65-70 oranında mordenit ve klinoptilolit içeren doğal zeolitlerden hazırlanan katalizör ksilen izomerleştirmesinde kullanılmaktadır. (Yücel ve Çulfaz 1984).

Bu yüksek lisans çalışmasında, zeolitlerin katalizör özelliklerine dayanan kullanım alanları üzerinde durulmuştur.

2.1.4. Doğal zeolitler ve zeolit uygulamalarındaki gelişmeler

Volkanik küllerin ve değişime uğramış tüflü kayaçların çimento özelliği taşıyan katkı maddesi olarak kullanımı ilk çağlardan buyana yapıla gelmektedir. Bu malzeme aynı zamanda düşük yoğunluklu kesme taş olarak bina yapımında yüzyıllardır kullanılmaktadır. Bu malzemelerin çoğu kez zeolit içerdikleri ise ancak son otuz yıl içinde belirlenebilmiştir. Sedimanter kayalarda zeolit oluşumlarının yaygınlığı ve zeolit malzemenin madencilik açısından kolay çıkartılabilme ve kolay işlenebilme özelliklerinin yanı sıra doğal zeolitler, yapay zeolitlerle temel olarak aynı fiziksel ve kimyasal özellikleri taşımaktadırlar. İyon değişimi, adsorplama ve molekül eleme, silisçe zengin bir kimyasal bileşim ve kristal yapı, doğal ve yapay zeolitlerin ortak özellikleridir.

Doğal zeolitler ucuz malzeme olmaları nedeniyle şimdiye kadar genellikle birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmışlardır. Öte yandan doğal zeolitler katalizör yada adsorbent malzeme olarak değişik kimyasal süreçlerde kullanım alanları bulmuşlardır. Bu süreçlerde yapay zeolitler rejenere edilerek defalarca çevrimsel olarak kullanılmaktadır ve yararlı ömürleri birkaç yıl mertebesinde olmaktadır. Bu nedenle birim fiyatı 1000 \$/ton ya da daha fazla olan yapay zeolitlerin adsorbent ya da katalizör olarak kullanıldıkları kimyasal sürecin toplam maliyetine katkısı sınırlı kalmaktadır. Zeolit malzemenin bir kez kullanılıp atılmasının söz konusu olduğu uygulamalarda ise malzeme maliyeti önemli olmaktadır. Bu tür kullanım alanlarında doğal zeolitlerin ucuz malzeme olma üstünlüğünün değerlendirilmesi gerekir. Bu uygulamalarda örnek olarak doğal zeolitlerin yapay gübre katkı maddesi ve toprak düzenleyicisi olarak kullanımları gösterilebilir.

Amonyum ve potasyum iyonlu zeolitler doğal gübre olarak kullanılabilirler. Toprak için besleyici değer taşıyan amonyum ve potasyum iyonları doğal zeolite iyon değiştirme yolu ile verilir. Organik katyon reçineleri ya da yapay zeolitler bu uygulama için söz konusu olmayacak düzeyde pahalı malzemelerdir. Öte yandan doğal zeolitlerin kimyasal üretim süreçlerindeki kullanımları için önemli bir engel oluşturabilen saf malzeme olmayışlarının bu uygulamada önemi yoktur. Bu uygulamada doğal zeolitler NH_4^+ ve K^+ iyonları toprağa denetlenebilen bir hızda vermelerinin yanı sıra, toprağın nem düzenleyicisi olarak da yararlı olmaktadır. Doğal klinoptilolit bu amaçla Japonya'da yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin yapay gübre taşıyıcı ya da katkısı olarak kullanım potansiyeli yılda milyonlarca ton malzemeyi gerektirebilecek düzeydedir. Bu tür ve boyutta kullanımlar için yapay zeolitler söz konusu değildir.

Doğal zeolitlerin geliştirilmekte olan diğer kullanım alanı da yem katkı maddesi yapımıdır. Doğal klinoptilolit ve mordenit tavuk ve domuz yeminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Amonyak iyonuna seçiciliği olan zeolit geviş getiren büyükbaş hayvanların sindirim sisteminde azotun daha verimli olarak kullanımını sağlamaktadır. Zeolitleri yem katkı maddesi olarak kullanımı da ucuz malzeme gerektirmesi nedeniyle ancak doğal zeolitler için uygulanabilir olmaktadır (Yücel ve Çulfaz 1984).

2.1.5. Zeolitlerin doğada bulunuş şekilleri

Doğada 40 tür doğal zeolit vardır. 150'den fazla yapay zeolit sentezlenmiş durumdadır. En çok rastlanılan doğal zeolit mineralleri:

Analsim: $\text{Na}[(\text{AlSi}_2\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Kübik kristallenme gösterir. Cam parıltılı saydam, renksiz, beyaz ve kırmızımsıdır. Magma taşları oyuklarında görülür.

Filipsit: $(\text{Na},\text{K})_{10}[(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64})] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, Ortorombik kristalleşmeye sahiptir. Cam parıltılı, yarı saydam grimsi, sarımsı, kırmızımsıdır. Bazalt boşluklarında bulunur.

Çabazit: $(\text{Na},\text{Ca})_2[(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hegzagonal kristalleşme gösterir. Cam parıltılı, saydam, yarı saydam renksiz, kırmızımsıdır. Bazalt boşluklarında bulunur.

Heulandit: $\text{Ca}[(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Monoklinal, kristalleşmeye sahip sedef parıltılıdır.

Lamantit: $\text{Ca}_4[(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Monoklinal kristallenme gösterir. Renksiz, donuk sarı, donuk mavidir.

Natrolit: $\text{Na}_2[(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Monoklinal kristallenme gösterir. Beyaz ve sarımsıdır. Bazalt ve fondit oyuklarında görülür.

Stilbit: $\text{Ca}[(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Monoklinal, sistemde kristalleşmiştir. Beyaz, kahverengi, kırmızımsıdır. Bazalt oluk ve yarıklarında bulunur.

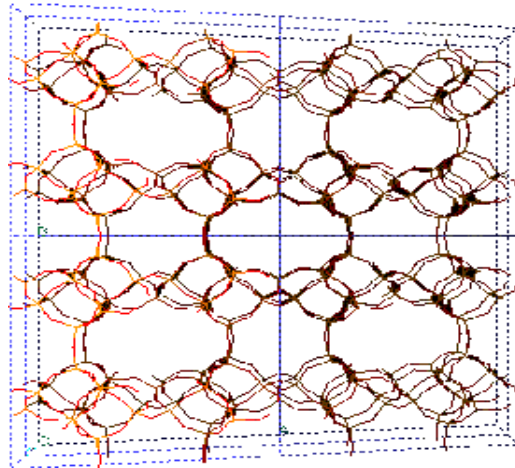
Erionit: $(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_9[(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

Klinoptilolit: $(\text{Na}_3\text{K}_3)[(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})].24\text{H}_2\text{O}$ (Breck 1974)

Bu çalışmanın ilk aşamasında, adı geçen bu doğal zeolitlerden klinoptilolit üzerinde çalışılmıştır. Klinoptiloliti tercih etmemizin nedeni, diğer doğal zeolitlerle karşılaştırıldığında gözenek boyutu ve Si/Al oranının daha büyük olmasıdır.

Klinoptilolit, gözenekli yapıya ve büyük yüzey alanına sahip olmasına rağmen asidik merkezlere sahip olmadığı için doğada bulunduğu şekliyle kullanıldığında kimyasal tepkimeleri aktifleyemez. Bu nedenle de tüm doğal zeolitler için olduğu gibi klinoptilolitin de kristal yapısında kuvvetli aktif asidik merkezlerin oluşturulması gerekir. Bunun için birinci yol iyon değişimi, ikinci yol ise dealüminasyon işlemidir.

Klinoptilolit, heulandit ile çok yakın iki minarel türüdür ve birbirlerine karıştırılmaktadır. Farklılıkları, klinoptilolitin potasyum miktarının bir miktar daha yüksek, silis miktarının ise çok az fazla olmasıdır.



Şekil 2.5. Klinoptilolit doğal zeolitinin gözenek yapısı

Klinoptilolitin yapısı heulandite çok benzemekte ve tabakalı yapıdadır. Her ikisi de tektosilikat yapısındadır ve her oksijen ya silis ya da alüminyum iyonu ile çevrilmiştir. $[\text{Al}+\text{Si}]/\text{O} = \frac{1}{2}$ 'dir. Tabakalı yapı gösterir. Tabakalar birbirlerine birkaç yerinden bağlıdır ve araları oldukça açıktır. Tabakalar 8-10 kenarlı açık halkalardan

oluşmaktadır. Bu halkalar, istiflenerek tabakalar oluşturur, tabakalar da istiflenerek kristal içinde kanal ve boşluklar oluşturur. Kanalların boyutları, bazı molekülleri geçirip bazılarını geçirmediği için kimyasal elek görevi görmektedir.

2.1.6. ZSM türü zeolitlerin özellikleri

ZSM türlü sentetik zeolitler, yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahiptirler. Bu tip zeolitler; kaynaklarda ‘ultrasil’ ve ‘pentasil’ olarak da adlandırılmaktadır. Bu zeolitlerin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı genelde 12-100 aralığında değişmektedir. Ancak daha yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranına (300-3000) sahip olanları da vardır.

ZSM tipi zeolitler son 15-20 yıl süresinde fajazit, mordenit vb. gibi zeolitlerin yerine sanayide çok çeşitli kimyasal proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

ZSM zeolitleri, hidrotermal koşullarda organik bileşikler içeren alüminyum ve silisyum jellerin bazik ortamda ve kristalizasyonu ile sentezlenmektedir. Bu organik bileşikler alifatik, alisiklik veya aromatik aminler, alifatik alkoller vb. de olabilir. Sentez zamanı; kullanılan organik bileşiğin türüne, girdi maddelerin derişimlerine, oranlarına ve sentez koşullarına bağlı olarak çok değişik $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranına, kristal yapısına, yüzey ve gözenek özelliklerine sahip ZSM zeolitleri sentezlemek mümkündür.

ZSM türü zeolitler, bilinen diğer zeolit türlerinden (fajazit, mordenit, vb.) farklı olarak, aşağıda belirtilen, önemli üstünlüklere sahiptirler:

- kristal yapısının çok yüksek sıcaklığa (1000°C'ye kadar) dayanıklı olması,
- büyük gözeneklerin olmaması nedeniyle çok halkalı aromatik bileşikler ile daha az koklaşması,
- katalitik aktivitelerine kükürtlü bileşiklerin fazla etki göstermemesi.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında ise, ZSM türü sentetik zeolitlerden ZSM-5 üzerinde çalışılmıştır. Sentetik zeolitlerden ZSM-5'i tercih etmemizdeki neden ise, ZSM-5 katalizörünün yüksek silisyumlu kafes yapısına sahip olmasıdır. ZSM-5 katalizörü genel olarak bakıldığında, yüksek aktiviteye, koklaşmaya karşı yüksek dirence ve yüksek hidrotermal kararlılığa sahiptir. Ancak alkil aromatiklerin ZSM-5 gözeneklerinin içine girebilmesi imkansız gibi gözükmektedir. Bu durum da yapmaya çalıştığımız amacı oldukça zorlar bir niteliktedir. Bu nedenle, iyon değişimi ve dealüminasyon gibi modifikasyonlar sonucu ZSM-5 katalizörünün sahip olduğu gözenek boyutu büyütülerek disproporsiyon reaksiyonunu gerçekleştirebilecek seviyeye getirilmiştir.

2.1.7. Zeolit yapısında bulunan katyonların önemi

Zeolitlerin kristal yapılarında bulunan her AlO_4 dörtyüzlüsü yapıya eksi bir yük getirir ve bu yükün katyonlar tarafından dengelenmesi gerekir. Bu nedenle yapıda bulunan katyonların önemi aşağıda vurgulanmaya çalışılmıştır.

Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar başka iyonları içeren çözeltilerle temasa gelmeleri durumunda bu iyonlarla yerdeğiştirebilirler. Bu yöntemle bir zeolitin değişik katyonlar içeren türleri hazırlanabilir. Sulu ortamda hareket edebilen katyonlar zeolitlerin içerdiği su ısıtılarak uçurulduğunda zeolit gözenek ve kanallarında belirli yerleri seçer ve sabit duruma geçebilirler. Katyonlarca seçilen bu yerler zeolitin pencerelerine yakın ise zeolitin pencere boyutu bir ölçüde daraltılmış olur. Böylece katyon değiştirilmesi ile bir zeolitin etkin pencere boyutu değiştirilebilir. Sekiz oksijen iyonu içeren pencerelerle birleşen üç boyutlu bir gözenek sistemi olan zeolit A' da pencere çapı yaklaşık $5A^\circ$ 'dur. Ancak zeolit A sodyum katyonları içerdiğinde, bu katyonların bazıları pencere yakınlarında yer alırlar ve pencereleri bir ölçüde kapatarak etkin pencere boyutunu $4A^\circ$ 'a indirirler. Eğer sodyum iyonları potasyum iyonları ile yer değiştirirse, bu iyonlar sodyumdan daha büyük boyutlu olduklarından etkin pencere çapı daha da küçülerek $3A^\circ$ 'a iner. Eğer bu

katyonların yerini kalsiyum iyonları alırsa, bir kalsiyum iyonu değerlikçe iki sodyum yada potasyum iyonuna eşdeğer olduğundan, pencere önünde ki katyonlar çekilir ve etkin pencere çapı 5\AA olur. Böylece katyon değiştirme ile aynı zeolit değişik pencere boyutlarında ve dolayısıyla değişik molekül eleme özellikleri olan türleri hazırlanabilir.

Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki elektrik yükü dağılımını etkiler. Bu nedenle katyon değiştirme yolu ile zeolit adsorplama özellikleri ve katalitik etkinlikleri değiştirilebilir (Yücel ve Çulfaz 1984).

2.1.8. Zeolitlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının önemi ve değiştirilmesi

Bazı zeolitlerde AlO_4 dörtyüzlüleri SiO_4 ile değiştirilebilir ve bu durum kristal yapısında bir değişikliğe neden olmaz. Başka bir deyişle bazı zeolitlerin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı belirli sınırlar içerisinde değiştirilebilir. Zeolit A ve zeolit X' de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yaklaşık olarak ikidir. Bu oran zeolitler için ulaşılabilecek en yüksek alüminyum miktarıdır. Löwenstein kuralı uyarınca bir oksijen iyonu iki alüminyum iyonuna bağlanamaz, yani Al-O-Al bağları oluşturulamaz. Bu durumda zeolit A ve X, en yüksek katyon kapasitesi olan zeolitlerdir. Bu özelliklerinden dolayı zeolit A ve X bilinen gözenekli maddeler arasında en heterojen iç yüzeyli olan maddelerdir. Bu zeolitler su gibi polar moleküller ile polarize olabilen moleküllere yüksek ilgi ve seçicilik gösterirler, kurutma ve saflaştırma uygulamalarında geniş ölçüde kullanılmaları bu özelliğe dayanır.

Alüminyum bakımından zengin zeolitlerin genellikle aside ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azdır. Bunun nedeni, dörtyüzlülerde bulunan alüminyum yerlerinin su buharına, suya ve aside karşı zayıf olmasından ileri gelir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı arttıkça zeolitlerin asitlere ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları arttığı gözlenmiştir. Örneğin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yaklaşık 10 olan mordenit zeoliti sıcaklığa ve asitlere karşı yüksek kararlılık gösterir. Zeolit X ile aynı kristal yapıda olan zeolit Y' de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3-6

arasındadır ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 2-3 arasında olan zeolit X' e oranla sıcaklığa karşı daha dayanıklıdır. Bu ve diğer bazı özelliklerinden dolayı zeolit Y, parçalanma, hidrojenle parçalanma ve izomerleşme katalizörü olarak kullanılmaktadır.

Bazı zeolitlerde alüminyumun bir bölümü mineral asitleri aracılığıyla ya da kompleks oluşturma yolu ile yapıdan uzaklaştırılabilir. Örnek olarak mordenitin kristal yapısındaki alüminyumun % 90'a kadar olan bölümünün mineral asitler kullanılarak yapıdan uzaklaştırılması ve SiO_2 bakımından zengin mordenit türleri hazırlanması gösterilebilir. Bu işlem mordenitin kristal yapısında önemli bir değişikliğe neden olmaz. Klinoptilolit mineralinde de benzer yöntemlerle kristal yapıda ki alüminyum azaltılabilir. Ancak belirli bir oranda alüminyum çıkartılmasından sonra kristal yapıda bazı değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Diğer bir yöntem de amonyak ile katyonları değiştirilmiş olan zeolitin ısıtarak amonyağın uçurulmasıdır. Böylece katyondan yoksun molekül elekleri hazırlanabilir ve petrokimya alanında katalitik tepkimeler için kullanılabilirler (Yücel ve Çulfaz 1984).

2.1.9. Zeolitlerin modifikasyonu

Zeolitlerin katalizör olarak kullanımı sırasında, genel olarak kullanılan modifikasyonları; iyon değişimi ve dealüminasyondur.

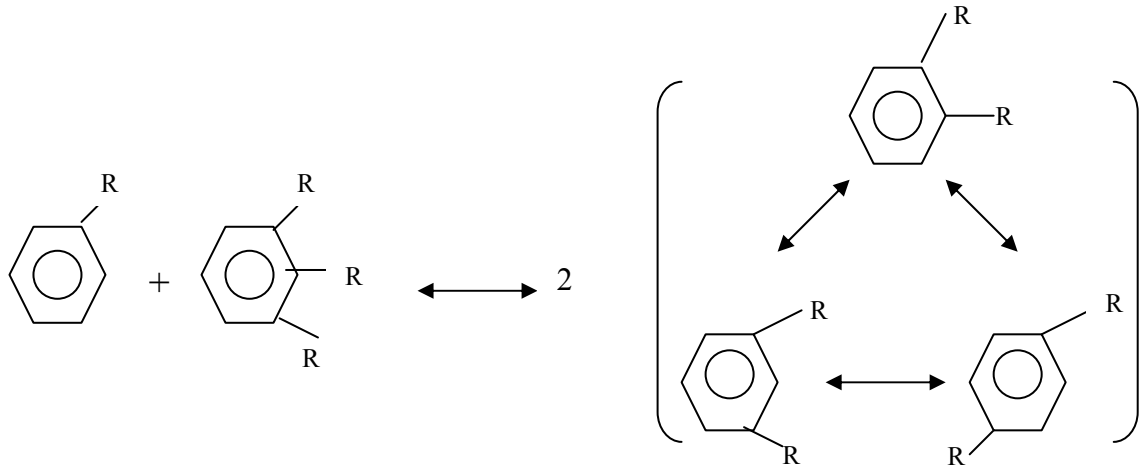
Zeolitlerin kristal yapısında kuvvetli aktif asidik merkezlerin oluşturulması için birinci yol iyon değişimidir. Zeolitlerde iyon değişimi; kararlılık seçicilik, adsorpsiyon, katalitik aktiflik ve zeolitin iyon değişim kapasitesine bağlı olarak değişir. Zeolitin iyon değişim kapasitesi, bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğeridir. Zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Yüksek iyon değişim kapasitesi, düşük Si/Al oranlarına sahip olan zeolitlerde olur. Zeolitler iyon değişimi esnasında değişik iyonlara karşı farklı seçicilik gösterirler. Bu seçicilik zeolitin türüne göre değişir (Breck 1974).

Zeolitlerde kristal yapıda kuvvetli aktif asidik merkezlerin oluşturulması için ikinci bir yol ise dealüminasyon işlemidir. Buna göre, zeolitin yapısındaki Al atomlarının bir kısmı yapıdan çıkartılır. Dealüminasyon işlemi ile yapıdaki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı artarken zeolitin gözenek çapları bir miktar büyümüş olur. Zeolitlerden katalizör hazırlanması sırasında dealüminasyon işlemi genellikle katyon değişmesi işlemlerinden önce yapılır. Ancak bazı zeolitlerde kristal yapıları çok sert olduğundan dealüminasyonun daha etkin yapılabilmesi yani kristal yapının derinlerinde bulunan alüminyum atomlarının uzaklaştırılabilmesi için dealüminasyon işleminden önce NH_4^+ katyonu ile iki kademeli bir katyon değişiminin yapılması tercih edilir.

2.1.10. Zeolit katalizörler üzerinde oluşan reaksiyonların mekanizmaları

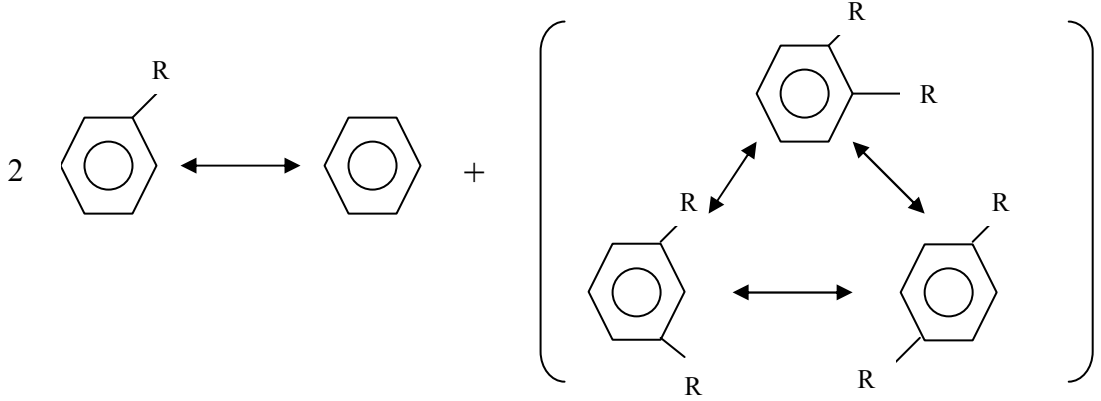
Bu çalışma sırasında oluşması olası reaksiyonların mekanizmaları aşağıda görüldüğü gibidir.

2.1.10.1. Transalkilasyon reaksiyonunun mekanizması



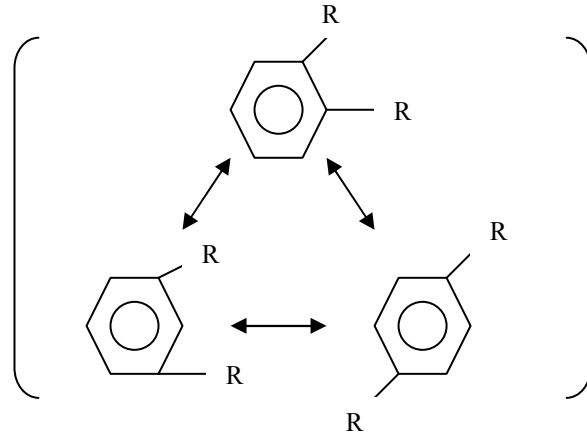
Transalkilasyon reaksiyonu, iki farklı alkil aromatik bileşiğin birbirleri arasında sahip oldukları alkil gruplarının transferidir. Örneğin; toluen ile trimetilbenzenlerin transalkilasyonu sonucu ksilenler oluşmaktadır.

2.1.10.2. Disproporsiyon reaksiyonunun mekanizması



Disproporsiyon reaksiyonu, bir alkil aromatik bileşiğin iki molünün birbirleri arasında sahip oldukları alkil grubunun transferidir. Örneğin; toluenin disproporsiyonu sonucu benzen ve ksilenler oluşmaktadır.

2.1.10.3. İzomerizasyon reaksiyonunun mekanizması



İzomerizasyon reaksiyonu, bir alkil aromatik bileşiğin alkil grubunun benzen halkası üzerinde transferi olarak tanımlanabilir. Örneğin; ksilenin izomerizasyonu sonucu o-; m-; p- ksilenler oluşmaktadır.

2.1.11. Zeolitlerin karakterizasyonları

Prensipte katıları araştırmakta kullanılan bütün metodlar zeolitler için de kullanılabilir. Bununla beraber, modern fizikokimyasal metodların zeolitlerin özelliklerine uydurularak çeşitli ilerlemeler sağlanmıştır.

Zeolit kristallerinin boyut ve şekilleri veya kümeleşmeleri bir çok deneme için araştırma konusu olmuştur. Bu sorun mikroskopi ile aşılmıştır. Küçük parçacık boyutlarından dolayı, genellikle taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Zeolit süspansiyonlarında ki parçacık dağılımı ise lazer saçılması veya Coulter sayaç metodu ile saptanmaktadır.

Yapı tipini ve faz saflığını anlamak için en önemli teknik XRD' dir. Yeni bir materyalin yapısı saptandığında, yeterince geniş olan kristaller için tek-kristal X-ray yapı analizi yapılır. Zeolitlerin termal kararlılığı DTA ile saptanabilir.

Zeolitler, klasik ıslak kimyasal metodlarla elementler için analizlenebilirler. Fakat genellikle fiziksel metodlar önerilir. Örneğin; XRF (X-ray fluorescence analysis), AA (atomic absorption spectroscopy) ve ICP (inductively coupled plasma spectroscopy) gibi. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), bir zeolit kristalinin dış atomik tabakalarında ki bileşimiyle ilgili bilgi verir.

Zeolitlerde ki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının dağılımı çok önemlidir. Eğer örneğin sahip olduğu Al kafes yapısının bir parçası değilse, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı dağılımını bulmak için ^{29}Si -MAS-NMR spektroskopisi kullanılır. Kafes yapısının bir parçası ise, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı dağılımını bulmak için ^{27}Al -MAS-NMR spektroskopisi kullanılır. Gözenek sistemi hakkında bilgi almak için adsorpsiyon ölçümleri kullanılmaktadır. ^{129}Xe -MAS-NMR spektroskopisi, büyük gözenekli zeolitlerde boşluk sistemlerinin araştırılması için karşımıza çıkan yeni bir metottur.

2.2. Kaynak Özetleri

Dumitriu *et al.* (1996), toluen ve trimetilbenzenlerin transalkilasyonu sonucu ksilen elde etmek amacı ile farklı Si/Al oranlarında üç adet USY katalizörü ve HNaY katalizörü kullanmışlardır. USY zeolitlerini PQ Zeolites B.V. firmasından hazır olarak temin etmişlerdir. HNaY zeolitini ise NH₄NaY zeolitinin 300°C'de 15 saat boyunca kalsinasyonu ile hazırlamışlardır.

Reaksiyonu, puls tipli bir mikro reaktörde [(paslanmaz çelik) dış çap: 6 mm, iç çap: 3.5 mm ve uzunluk: 80 mm], dört farklı reaksiyon sıcaklığında (275-300-350-400°C), T/TMB = 1/1 (molce), akış hızı = 30 ml/dk iken taşıyıcı gaz olarak azot kullanılarak, P=140kPa'da gerçekleştirilmişlerdir. Reaksiyondan önce katalizörün 500°C'de , 2.5 saat süreyle hava akışında aktivasyonu yapmışlardır.

Reaksiyonu etkileyen parametrelerden en önemli dört tanesini incelemişlerdir. Bunlar; sıcaklık, dealüminasyon derecesi, yapıdaki asit konumlarının durumu ve oluşan kok miktarıdır.

Buhar ultrastabilizasyonu ile dealüminasyon prosesi Bronsted ve Lewis asit konumlarının konsantrasyonunu değiştirmiştir ve böylece toluen ile trimetilbenzenin transalkilasyonu ve trimetilbenzenlerin disproporsiyonu arasındaki oranı etkilemiştir.

Sonuç olarak, ılımlı reaksiyon koşulları altında, transalkilasyon prosesinin yüksek dönüşümlere ulaşabileceğini, ayrıca ılımlı bir dealüminasyon derecesinin Y-faujasit tipi katalizörlerde yüksek bir aktiviteye ve kararlılığa sebep olduğunu bulmuşlardır.

Das *et al.* (1994), toluen ve C₉ aromatiklerini girdi olarak kullanarak transalkilasyon ve disproporsiyon tepkimesi sonucu ksilenlerin oluşumunu amaçlamışlardır. Bu amaca göre bu reaksiyonları üç farklı tipte zeolit katalizörü üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Bu katalizörler; H-ZSM-5 (Si/Al = 40), H-mordenit (Si/Al = 15) ve H-beta (Si/Al = 30) dır. Reaksiyonlarda kullanılmış olan H-ZSM-5 ve H-mordenit zeolitleri ticari

örneklerdir. H-beta zeolit katalizörü ise, NH₄-beta zeolitinin 450°C’de kalsinasyonu ile hazırlanmışlardır.

Reaksiyonu, sürekli, sabit yataklı bir reaktörde, 400°C’de, H₂ / HC = 4, WHSV = 3.6 h⁻¹ iken hidrojen gazını taşıyıcı gaz olarak kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Katalitik deneylerde 1-2 gram pelletlenmiş, ezilmiş, 12-18 mesh boyutuna elenmiş katalizörler kullanmışlardır.

Sonuç olarak, ksilen oluşumuna göre en aktif katalizör H-beta katalizörüdür (Aktiflik sırası: H-ZSM-5 < H-mordenit < H-beta). Bu aktiflikte; Si/Al oranı, kanal boyutları ve gözenek yapısı etkisi çok önemlidir. Beta zeoliti üzerinde ksilen oluşumu ≈ max. 50:50 toluen ve C₉ dağılımı ile gerçekleşmiştir. Beslemenin % 100 C₉ Aromatiklerden oluştuğu durumda üründeki ksilenin büyük bölümünü o-ksilen oluşturmaktadır. C₉ Aromatikleri içinde 1,3,5 TMB + Toluen en yüksek ksilen verimine sahiptir.

Anunziata *et al.* (1997), mezitilen ve naftalinin transalkilasyonu sonucu 2-metilnaftalin elde etmek amacı ile aynı Si/Al oranlarında, fakat farklı dış yüzey alanlarına sahip (Si/Al = 20; dış yüzey alanı (1) = 30m²/g; dış yüzey alanı (2) = 130m²/g) H-ZSM-11 zeolit katalizörü kullanmışlardır. ZSM-11’i proton formuna dönüştürmek için 1M’lık amonyum klorür çözeltisi ile 80°C’de 40 saat süre ile amonyum değişimi yapmışlardır. Bunu takiben azot akışında 16 saat ve hava akışında 10 saat kalsinasyon yapmışlardır ve bunun sonucu olarak H-ZSM-11 zeolit katalizörü elde etmişlerdir.

Reaksiyonu, düşey piston akışlı kuvars bir mikro reaktörde [iç çap : 0,7cm ve uzunluk: 45cm], 360-540°C sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde yüksek saflıkta mezitilen ve naftalin kullanmışlardır. Reaksiyondan önce, katalizörün azot akışı altında 15 dakika süre ile aktivasyonunu yapmışlardır.

Transalkilasyon reaksiyonu sonucu ana ürün 2-metilnaftalinin yanı sıra mezitilenin izomerizasyonu ve disproporsiyonu gibi reaksiyonların da oluştuğunu görmüşlerdir. Bu reaksiyonların ışığı altında katalizörlerin dış ve toplam yüzey alanlarının katalitik aktivite ve seçimliliğe olan etkisini araştırmışlar ve dış yüzey alanının 2-metilnaftalinin

üretimini etkilediğini belirlemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça mezitilenin dönüşümü hem disproporsiyon ile hem de izomerizasyon ile artmıştır. Ancak mezitilenin disproporsiyon hızının izomerizasyon hızından daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Asit konumları ve asit konumları arasındaki mesafe katalizör aktivitesini etkilemektedir.

Sonuç olarak, 2-metilnaftalinin üretimi için en uygun sıcaklık aralığının 380-480°C arasında olduğunu saptamışlardır.

Hulea *et al.* (1997), toluenin trimetilbenzenle SAPO-5 katalizörler üzerinde transalkilasyonunu araştırmışlardır. İşletim koşullarına göre SAPO-5 katalizörlerin aktif konumları üzerinde meydana gelen disproporsiyon ve izomerizasyon yan reaksiyonlarını incelemişlerdir. SAPO-5 katalizörlerini iki örnek halinde hazırlamışlardır. Bunlar; S1: $\text{Si}_{0.254}\text{Al}_{0.383}\text{P}_{0.363}\text{O}_2$ ve S2: $\text{Si}_{0.077}\text{Al}_{0.489}\text{P}_{0.434}\text{O}_2$ 'dir

Transalkilasyon deneylerini 4 mm çapında puls tipli bir mikro reaktörde, 573-723 K sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Tanecik boyutu 0.25-0.43 mm olan 20 mg katalizör kullanmışlardır. 30 ml/dk akış hızında azotu taşıyıcı gaz olarak kullanmışlardır. Reaksiyondan önce katalizörler 2.5 saat boyunca 823 K' de hidrojen akışı ile aktive edilmiş ve daha sonra azot akışı altında reaksiyon sıcaklığına soğutulmuştur.

Test edilen SAPO-5 örneklerinin (S1 ve S2) katalitik aktiviteleri ksilen verimi üzerinde ifade edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça katalitik aktivite ve asit konumlarının konsantrasyonu, ksilen verimi ve asit konumlarının numaraları eşzamanlı olarak artmıştır, bu etki 698 K sıcaklığına kadar devam etmiştir. Reaksiyonda S2 örneği asit konumlarının daha yüksek yoğunluğundan ötürü daha aktiftir.

Sonuç olarak, SAPO-5 katalizörleri toluen ve trimetilbenzenin transalkilasyonu ile ksilen oluşumu için fark edilebilir bir aktiflik göstermiştir. Klasik moleküler elekler ile karşılaştırıldığında bu katalizörlerin aktif konumları oldukça zayıftır. Bu aktif

merkezler akil gruplarının yer değiştirdiği reaksiyonlar için oldukça çekicidir. En yüksek ksilen verimi girdi olarak 1,2,4-trimetilbenzen kullanıldığında elde edilmiştir. Ksilen izomerizasyonu diğer her bir reaksiyondan daha hızlı ilerlemiştir.

Röger *et al.* (1998), H-ZSM-5 (Si/Al = 25) katalizörünü kullanarak 1,2,4-trimetilbenzenin reaksiyon ağını incelemişlerdir. Genel olarak bu reaksiyon ağını incelerken özellikle disproporsiyon, izomerizasyon ve dealkilasyon reaksiyonları üzerinde durmuşlardır. H-ZSM-5 katalizörünü, NH₄-ZSM-5 zeolitinin 773 K sıcaklıkta, 5 saat boyunca kalsinasyonu ile hazırlamışlardır.

Reaksiyonu, düşey sabit yataklı bir reaktörde, 3 gram katalizör kullanarak, 723 K sıcaklıkta, 3.5 kPa basınç altında, WHSV = 0.0086 – 36 h⁻¹'de, gerçekleştirmişlerdir.

Yaptıkları deneysel çalışmalar sonucunda, H-ZSM-5 üzerinde 1,2,4-trimetilbenzen'nin dönüşümünün oldukça karmaşık bir reaksiyon ağı içerdiğini ve bunun sonucu olarak çok sayıda ikincil ve yan reaksiyonlar olduğunu saptamışlardır. Düşük dönüşümlerde (% 5-10) istenmeyen bu yan reaksiyonların minimuma indiğini ve ayrıca izomerizasyon reaksiyonunun diğer reaksiyonlara kıyasla katalizör üzerinde daha hızlı gerçekleştiğini bulmuşlardır.

Lee *et al.* (1998), toluenin 1,2,4-trimetilbenzen ile transalkilasyonunu büyük gözenekli katalizörlerden H-mordenit (Si/Al = 22.5), H-omega (Si/Al = 5.6) ve H-beta (Si/Al = 12.5; 37.5) üzerinde incelemişlerdir. Zeolit H-beta; PQ firmasından, H-mordenit ise Engelhard firmasından temin edilmiş olan ticari örneklerdir. H-omega'yı Figueras vd. tarafından tanımlanan yöntem ile Na-türünden sentezlemişlerdir.

Reaksiyonu, sabit yataklı bir reaktörde, 400°C'de, helyum gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılarak, WHSV = 2.8 h⁻¹'de , toluen/1,2,4-trimetilbenzen (molce) = 1, He/besleme (molce)= 12.0 iken gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonu gerçekleştirmeden önce katalizörün 500°C'de, helyum akışında, 30 dk süre ile aktivasyonunu yapmışlardır.

Yapılan deneyler sonucunda, H-omega ve H-mordenit'in asitliklerinin H-beta ile karşılaştırıldığında oldukça büyük olduğunu görmüşlerdir. Ancak bronsted asit konumları küçük gözeneklerde ve boşluklarda olduğundan toluen ve trimetilbenzen bu konumlara giremez. H-mordenit ve H-beta, H-omega ile karşılaştırıldığında transalkilasyon reaksiyonu için yüksek aktivite ve kararlılık göstermiştir. Buna göre dealümine edilmemiş katalizörlerin aktivitesi: H-mordenit > H-omega ≈ H-beta şeklindedir. Dealüminasyon sonrasında asit konumlarının kaybı sonucu H-beta'nın aktivite ve kararlılığı azalırken, H-mordenitin ve H-omeganınki devam etmiştir. Dealüminasyon sonucu yapı daha açık konuma gelmiştir. Sonuç olarak, H-mordenitin bu reaksiyon için daha seçimli olduğuna karar vermişlerdir.

Ogata *et al.* (1998), 1-metilnaftalinin hidrokonversiyonu için demir sülfatlardan yüksek nitelikte katalizör üretmeye çalışmışlardır. Bu amaçla ferro sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve ferrik sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)'dan yararlanmışlar. Demir sülfatlara katalitik aktivitelerini artırmak amacıyla elementel katı S (Sülfür) katılmış ve demir sülfatlar artırılmadan kullanılmıştır. 1- metil naftalin (1-MN)'in ferro sülfat katalizörler ile hidrokonversiyonunda yeterli S'ün hazırlanmasındaki ana ürünler, 1-metil tetralin (1-MT) ve 5-metil tetralin (5-MT)'dir. 1-metil dekalinler (1-MD) 1-MN moleküllerindeki aromatik halkaların hidrojenlenmiş türevlerinden az miktarda türetilmiştir. Yeterli kükürdün (S) varlığında ürünler içindeki 5-MT / 1-MT'in oranları her zaman yaklaşık 1.1'dir.

Reaksiyonu, paslanmaz çelikten yapılmış, manyetik olarak karıştırılan ve kesikli bir reaktör sistemi olan otoklavda gerçekleştirmişlerdir. Taşıyıcı gaz olarak 10 MP basıncında hidrojen kullanmışlardır. Hidrokonversiyon reaksiyonu 350°C'de 1 saat ısıtılarak gerçekleştirmişlerdir.

Sonuç olarak, 1-MN'in hidrokonversiyonunda kükürdün olmadığı reaksiyon sisteminde demir sülfatların katalitik aktiviteleri çok düşüktür. Yeterli kükürt eklenmesi ile ferro sülfatın hidrojenasyon aktivitesi artmıştır, ancak ferrik sülfatın hidrojenasyon aktivitesi kükürdün eklenmesi ile artmamıştır. Aşırı kükürdün varlığında 350°C'in üzerinde ferro sülfatlar Fe_{1-x}S 'e dönüşmüştür. Ferrik sülfat kolay bir

şekilde $Fe_{1-x}S$ 'e dönüştürülmemiştir. Bu $Fe_{1-x}S$ 'ler ferro sülfattan oluşmuştur ve 1-MN hidrojenasyonu için yüksek aktivite göstermiştir. Fakat 1-MN hidrojenasyonu bu $Fe_{1-x}S$ 'ler ile ilerleyememiştir. 1-MN'in hidrokonversiyon sonuçlarından ferro sülfatın aromatik hidrokarbonun hidrojenlenmesi için kullanışlı katalizörlerden biri olduğuna karar vermişlerdir.

Magnoux *et al.* (1999), toluenin 1-hepten ile sıvı faz alkilasyonunu HFAU zeolit ($Si/Al = 6$) katalizör üzerinde araştırmışlar, kok oluşum modelini ve niteliğini belirlemişlerdir. HFAU zeolit katalizörünü Beijing Üniversitesi tarafından temin etmişlerdir.

Reaksiyonu, kesikli bir reaktörde $90^{\circ}C$ ' de, besleme toplam hacmi 10 ml, toluen/hepten mol oranı 3, 0.100-0.250 g ve tanecik boyutu 0.2-0.4 mm olan pellet zeolit kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Karışım, reaksiyona girmeden önce zeolit örneklerini $300^{\circ}C$ ' de 2 saat süreyle kuru hava akışında aktifleştirmişlerdir.

Biheptiltoluenler yüksek dönüşümde (% 30 dan daha yüksek) düşük miktarda oluşmasına rağmen monoheptiltoluenler hızlı bir şekilde oluşmuştur. Ürünler zeolit mikroskopik gözenekleri içinde çok kuvvetli bir şekilde tutulmuştur ve ürünler sıvı fazda gözlenmiştir. Toplam hepten tüketiminden sonra gözenekler içinde monoheptiltoluenlerin tutulması için reaksiyon zamanı ile bir artma, bi ve triheptiltoluenlerin tutulması için bir azalma vardır. Reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak 0.25 g HFAU üzerindeki kok oluşumu ve alkilasyon ürünleri içerisinde hepten dönüşümü gösterilmiştir. Kok bileşimi ve miktarından zeolit gözenekleri içindeki monoheptiltoluenlerin, biheptiltoluenlerin ve triheptiltoluenlerin miktarını (mmol) belirlemişlerdir.

Halgeri *et al.* (1999), büyük gözenekli, yüksek silika ve kristal yapıdaki alümina silikat olan beta zeolit katalizör üzerinde önemli bazı reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Bu reaksiyonlar; benzenin kümene izopropilasyonu, toluenin simene izopropilasyonu, kümenin diizopropilbenzene alkilasyonu, C_7 ve C_9 aromatik akımlarının transalkilasyonu ve disproporsiyonundan ksilenlerin üretimi ve etilbenzenin varlığında

ksilen izomerizasyonudur. Tüm bu katalitik deneylerde, sentezlenen zeolit beta'nın proton türünü kullanmışlardır. H-beta zeolit katalizörünü, NH₄-beta zeolitinin 773K'de kalsinasyonu ile hazırlamışlardır.

Reaksiyon deneylerini, sürekli, sabit yataklı bir reaktör sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Katalitik deneylerde 1-2 g zeolit kullanmışlardır.

498 K'de, benzen : izopropanol = 8 : 1, WHSV = 3.5 h⁻¹ de benzenin kümene izopropilasyonu beta zeolit ve ZSM-5 üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Kümen seçiciliğinin beta zeolit üzerinde çok daha yüksek olduğu bulmuşlardır.

498 K'de, kümen : izopropanol = 6 : 1, WHSV = 5 h⁻¹ de kümenin diizopropilbenzene izopropilasyonu beta zeolit üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Akış zamanı arttıkça diizopropilbenzen seçiciliği artarken kümen dönüşümü yavaş yavaş azalmıştır.

498 K'de, toluen : izopropanol = 4 : 1 (mol oranı), WHSV = 5.5 h⁻¹ de toluenin simene izopropilasyonu zeolit beta (Si / Al = 40) ve ZSM-5 (Si / Al =48) üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Simen seçiciliğinin beta zeolit üzerinde çok daha yüksek olduğu bulmuşlardır.

460°C'de 25 kg/cm³ basınçta, WHSV = 2.6 h⁻¹ ve H₂ / besleme = 6 koşullarında, beta, ZSM-5 ve dealümine edilmiş mordenit zeolitler üzerinde toluenin disproporsiyonu ve C₇ ve C₉ aromatiklerinin transalkilasyonundan ksilenlerin oluşumunu gerçekleştirmişlerdir. Tüm zeolitler için Si/Al = 35'dir. C₇ ve C₉ aromatiklerinin en yüksek dönüşümünün beta zeolit üzerinde olduğu görmüşlerdir.

385°C'de, 8 kg/cm² basınçta, H₂ / besleme = 4 ve WHSV = 10 h⁻¹ koşullarında ksilen izomerizasyonunu zeolit beta ve ZSM-5 katalizörleri üzerinde gerçekleştirmişlerdir ve zeolit beta'nın daha aktif olduğunu bulmuşlardır.

Sonuç olarak, zeolit beta ticari proseslerde, kümen, diizopropilbenzen ve simen sentezleri, C₇ ve C₉ aromatik akımlarının disproporsiyonu ve transalkilasyonu için seçici bir katalizördür.

Rombi *et al.* (1999), metil naftalinin izomerizasyonu sırasında çeşitli HNaY zeolit katalizörlerinin (Si/Al = 2.4) kademeli deaktivasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Aktif bozunma, kok içeriğinin ve akma zamanının bir fonksiyonu olarak ifade etmişlerdir. Sıcaklık etkisi ve kok çökme hızı üzerindeki iyon değiştirme derecesini incelemişlerdir.

Reaksiyonu, sürekli sabit yataklı kuvars cam bir mikro reaktörde, atmosferik basınçta, hidrojen akışı altında ve WHSV = 6 h⁻¹ de gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyondan önce katalizörün 773 K'de azot akışı altında 12 saat boyunca aktivasyonu yapmışlardır. Katalitik deneylerde 573-663 K sıcaklık aralığında çalışmışlardır.

Sonuç olarak, deaktivasyon hızı, sıcaklığın ve yüzey asitliğinin artması ile düşmüştür. Reaksiyon süresi ve bileşimi arttığı zaman daha çok aromatik bileşikler için kok oluşumu gerçekleşmiştir. Kok oluşum hızı oldukça hızlıdır, ancak en azından birinci mertebe tepkime ana reaksiyonundan daha yavaştır. Deaktivasyon prosesi, kanalların bölgelerine doğru geçişlerin büyüyerek tıkanmasına neden olur ve kaviteler kok molekülleri içerir. Daha düşük reaksiyon sıcaklığı ve daha az asidik yüzeyde katalizör zehirlenmesi için gerekli kok miktarı daha düşüktür.

Dumitriu *et al.* (2002), toluenin trimetilbenzen ile katalitik trasalkilasyonunda AlPO-5 iskeleti içinde çeşitli geçiş metallerinin (Si, Mg, Mn, Zn ve Co) yer değiştirmesi ile hazırlanan katalizörlerin katalitik reaksiyona etkisini incelemişlerdir. Farklı metallerin alümina fosfat moleküler eleklerinde yer alması ile katalitik özelliklerde önemli değişimler elde etmişlerdir.

Reaksiyonu, puls tipli bir mikro reaktörde [(paslanmaz çelik) dış çap: 6 mm, iç çap: 3.5 mm ve uzunluk: 80 mm)] gerçekleştirmişlerdir. Partikül boyutu 0.25-0.43 mm olan 40 mg katalizör kuvars yün pistonlar arasına yerleştirmişlerdir. Reaksiyondan

önce katalizörü 500°C 'de 2.5 saat süre ile hava akışında aktifleştirmişler ve daha sonra reaksiyon sıcaklığını azot akışında soğutmuşlardır. Azotu 30 ml/dk akış hızında, 140 kPa basınçta kullanmışlardır. Deneyle 400°C'de, Toluen:Trimetilbenzen = 1:1 mol oranında gerçekleştirmişlerdir.

MeAPO-5 katalizörlerinin aktiflik sırası diğer bir değişle asitlik sırası SiAPO>MgAPO>MnAPO>ZnAPO>CoAPO şeklinde azalır. Reaksiyon sıcaklığının ksilenlerin verimi üzerine etkisini ve referans katalizör olarak seçilen SiAPO-5'in varlığında toluenin dönüşümünü incelemişlerdir. Toluenin SiAPO-5 üzerinde disproporsiyonunun yüksek sıcaklıklarda, transalkilasyonunun ise daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiğini görmüşlerdir. Koklaşma direncini, toluenin 1,2,4-trimetilbenzenle SiAPO-5 ve MgAPO-5 katalizörleri üzerinde 400°C'de transalkilasyon reaksiyonu için araştırmışlardır. AFI katalizörlerin koklaşma direncini ölçebilmek için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10.8$ ve asitliği 0.744 mmol NH_3/g olan mordenit zeolit kullanmışlardır. AFI yapılarının koklaşmaya mordenitden daha iyi direnç gösterdiğini görmüşlerdir. Asitlik farkları, $\text{HM} \geq \text{SiAPO-5} \geq \text{MgAPO-5}$ şeklindedir.

Sonuç olarak, dönüşüm değerleri katalizör bileşimi ile ve özellikle kafes içinde yerine geçmiş metalin niteliği ile değişmiştir. Çalışılan reaksiyon koşulları altında girdilerin toplam dönüşümü yaklaşık % 73 mol'dür. MeAPO katalizörleri transalkilasyon reaksiyonları için koklaşmada iyi bir direnç oldukları kadar belirli bir seçicilik de göstermişlerdir. Tüm deneyler için 1,2,4-trimetilbenzenin 1,3,5-trimetilbenzenden daha çok reaktif olduğu ispatlamışlardır. Girdilerin disproporsiyonu sırasında ksilenlerin ve trimetilbenzenlerin de izomerizasyonu yan reaksiyonlarını gözlemişlerdir. Asitlik ölçümleri ve katalitik testler arasında ilişki kurulduğunda izomerizasyon reaksiyonu zayıf asit konumlarında aktif olduğu sırada, transalkilasyon ve disproporsiyon reaksiyonlarının orta ve kuvvetli asit konumlarında meydana geldiğini görmüşlerdir.

Tsai *et al.* (2002), toluen ile 1,3,5-trimetilbenzenin transalkilasyonu sonucu ksilenlerin oluşumunu amaçlamışlardır. Bu amaca yönelik olarak mordenit ($\text{Si}/\text{Al} = 22.9$), ZSM-12 ($\text{Si}/\text{Al} = 20.0$), beta ($\text{Si}/\text{Al} = 12.5$) ve USY ($\text{Si}/\text{Al} = 14.0$) tipi sentetik zeolitler ile

çalışmışlardır. Katalizörlere ağırlıkça % 5'lik Pt yüklemek için iki yöntem kullanmışlardır. Bunlar; H_2PtCl_2 ile iyon değişimi ve $Pt(NH_3)_4Cl_2$ ile empregnasyon yöntemleridir.

Reaksiyonu, sürekli, sabit yataklı bir mikro reaktörde, 673K'de, 21.4 kg/cm^2 basınç altında, $WHSV = 2-6.3 \text{ h}^{-1}$ 'de, hidrojeni taşıyıcı gaz olarak kullanarak, H_2 /besleme (molce) = 3 iken gerçekleştirmişlerdir.

Yapılan deneyler sonucu katalizörlerin aktivitelerini incelemişlerdir. Buna göre; $H-ZSM-12 > H-Beta > H-Mordenit \gg USY$ 'dir. Katalizör kararlılıklarının ise; $USY > HZSM-12 > H-Beta \gg H-Mordenit$ şeklinde olduğunu görmüşlerdir. Metal içeriğini, beslemedeki kirliliği ve buhar işlemini incelemek için iki farklı yöntem (empregnasyon ve iyon değişimi) ile hazırlanmış Pt/Mordenit üzerinde deneyler yapmışlardır. Katalizörün deaktivasyonundan, kirliliklerin yapıya kuvvetli bir şekilde adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bununla birlikte bu adsorpsiyon işlemi tersinir olarak görünmektedir. Ayrıca n-dekan varlığında katalizörün aktivitesi üzerine kirliliğin etkisi ihmal edilebilecek düzeydedir. Metal empregnasyon yöntemi ile iyon değişimi yöntemine nazaran daha fazla hidrojenasyon aktivitesi ve bununla beraber düşük saflıkta benzen ürünü gözlemişlerdir. Buhar işlemi sonucu, benzen saflığı, Pt(IMP)/mordenit ile artarken Pt(IE)/mordenit ile azalmıştır. Sülfürleme işlemi, Pt(IMP)/ZSM-12 üzerinde denemişler ve başarılı bir yöntem olduğu saptamışlardır. Buna göre, metal empregnasyon yönteminin daha üstün gözüküğünü vurgulamışlardır.

Sulikowski *et al.* (2003), dealümine edilmiş faujasit Y zeolitinin üzerini kuvvetli bir asit olan 12-wolframfosforik asit ($H_3PW_{12}O_{40}$) ile destekleyerek, heteropoli asit (HPA) / zeolit hibrit katalizörünün katalitik özelliklerini iki gaz faz reaksiyonu olan, toluenin disproporsiyonu ve toluen ve 1,2,4-trimetilbenzenin transalkilasyonu için incelemişlerdir.

Disproporsiyon ve transalkilasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için 10 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında düşey paslanmaz çelik bir boru şeklindeki bir

mikro reaktör sistemi kullanmışlardır. Katalizör parçacıkları (0.05g), SiC yongalarının eşit hacimi ile karıştırılmış ve mikro reaktör içine yüklenmiştir. Katalizörün aktivasyonunu 723 K'de 1 saat süre ile $30 \text{ cm}^3\text{dk}^{-1}$ akış hızında kuru helyum ile gerçekleştirmişlerdir. Katalitik testleri 573-723 K sıcaklık aralığında, atmosferik basınç altında ve $30 \text{ cm}^3\text{dk}^{-1}$ akış hızında kuru helyum ile yapmışlardır.

Sonuç olarak, saf zeolit matrisin her iki reaksiyon çalışmasında da aktif olduğunu görmüşlerdir. Saf zeolit üzerine heteropoli asit moleküllerinin yüklenmesi ile asitlik belirgin bir şekilde artmış ve tüm hibrit katalizörleri her iki proste de artırılmış katalitik aktivite sergilemiştir. Yükleme etkisi, düşük heteropoli asit (katalizör içerisinde ağırlıkça % 10 PW_{12} 'nin altında) yüklendiğinde de görülmüştür. Katalizörlerin bilinen şekil seçiciliği her iki çalışılan reaksiyonda da düşük sıcaklıklarda görülmüştür.

Mavrodinova *et al.* (2003) (I), yapmış oldukları çalışmanın ilk bölümünde, toluenin kümen ile transalkilasyon reaksiyonunu Si / Al oranı 2.5, 5.6, 12.3 ve 21.2 olan iskelet ile Y zeolitleri dizisi üzerinde 453 K ve 493 K'de gerçekleştirmişlerdir. Örnekleri, $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ kristali ile katı durumda NH_4Y (Si/Al = 2.5) zeolitinin kademeli dealüminasyonu tarafından hazırlamışlardır. Bronsted tipi asit konumlarının termal kararlılığındaki ve dayanıklılığındaki bir artışta silikon tarafından alüminyum iskeletinin yer değiştirmesi ile dealüminasyonu gerçekleştirmişlerdir.

Katalitik deneyleri, buhar fazda sürekli gaz akışlı bir mikro reaktörde atmosferik basınçta gerçekleştirmişlerdir. Öncelikle katalizörlerin N_2 akışında 723 K'de 4 saat süre ile aktivasyonunu yapmışlardır. Toluen:kümen = 7 (mol oranı)'dir ve $\text{WHSV} = 0.5\text{-}7.5 \text{ h}^{-1}$ aralığındadır.

Katalizörlerin alüminyum içerikleri arttıkça asit dayanıklılıklarının azaldığını görmüşlerdir. Buna göre asit dayanıklılıklarının azalış sırası şu şekildedir: $\text{HY} (21.2) > \text{HY} (12.3) > \text{HY} (5.6) > \text{HY} (2.5)$. Dealümine edilmiş Y zeolitleri için elde edilen deneysel verilere göre kümen-toluen transalkilasyon reaksiyonunda

katalizörlerin katalitik performansları asit konumlarının yoğunluğu ve dayanıklılığı tarafından kontrol edilmiştir. Çalışılan reaksiyon koşullarında en yüksek kümen dönüşümü için istenen Bronsted konumlarının dayanıklılığı ve numarası dealümine edilmiş HY (5.6) ve HY (12.3) için en uygundur. Sonuç olarak, özellikle daha düşük reaksiyon sıcaklığındaki ürünlerin ve reaktiflerin adsorpsiyon ve birikiminin hızlandırılmış prosesinden dolayı zayıf asit konumlarının daha fazla miktarı ile HY (2.5) katalizörü, kümen ve toluen arasındaki reaksiyonda düşük aktivite göstermiştir. Daha güçlü asit konumlarının daha fazla miktarı ile dealümine edilmiş HY (5.6) ve HY (12.3) katalizörleri yan aromatik ürünlerin oluşmasına öncülük etmiş, bu da simenlerin daha düşük oluşmasına neden olmuştur. HY (21.2) katalizörünün, çok seyreltilmiş asit merkezleri ile simen oluşumunda en iyi seçiciliğe sahip olduğunu görmüşlerdir.

Mavrodinova *et al.* (2003) (II), yapmış oldukları çalışmanın ikinci bölümünde, toluenin kümen ile transalkilasyon reaksiyonunda, dealümine edilmiş katı-durum HY zeolitlerinin katalitik davranışları üzerinde farklı cinste (InO^+ yada AlO^+) tanımlanan Lewis asit konumlarının etkileri ve InO^+ konsantrasyonunun değişimi üzerinde durmuşlardır. Lewis asit konumlarının oluşmasında InO^+ için indirgen katı-durum iyon değişiminden yada AlO^+ olduğu takdirde buhar salınımından yararlanmışlardır. Dealümine edilmiş HY zeoliti olarak HY (3.7), HY (5.6) ve ultra kararlı zeolit USY (3.4)'yi kullanmışlardır.

Katalitik deneyleri, atmosferik basınçta, hidrojen akışında, 453 K ve 493 K sıcaklıkta, $\text{WHSV} = 1.4-6.0 \text{ h}^{-1}$ aralığında ve buhar fazlı sürekli gaz akış bir mikro reaktörde gerçekleştirmişlerdir.

Sonuç olarak, tek değerlikli InO^+ ve AlO^+ tarafından modifiye edilen zeolitler ilk örnekler ile karşılaştırıldıklarında artırılmış katalitik aktiviteye sahip olduğunu görmüşlerdir, bu etki simenlerin oluşumu ile dealkilasyon, oligomerizasyon, kriting ve alkilasyon yan reaksiyonlarının da oluşumuna neden olmuştur. Ardışık reaksiyonlardan mono ve yer değişmiş bi aromatik oluşmuştur, bu da Lewis asit konumlarının varlığındaki kümen-toluen transalkilasyonu üzerinde

dealkilasyon / alkilasyon mekanizmasının baskın olduğunu göstermiştir. Ayrıca modifiye edilmiş katalizörlerin daha yüksek aktivitesi ile aktif konumların dayanıklılığı da artmıştır.

Yapmış olduğumuz kaynak araştırmasında da görüldüğü üzere, etilen üretimi prosesinden elde edilen ağır aromatik atıklar transalkilasyon, disproporsiyon ve izomerizasyon gibi hidrojenasyon prosesleri ile sanayi değeri daha yüksek olan hidrokarbonlara dönüştürülmüştür. Bu prosesler sırasında katalizör taşıyıcısı olarak da çoğunlukla sentetik zeolit katalizörler kullanılmıştır, doğal zeolitlerin kullanım alanları ise kısıtlıdır. Bu nedenle bu çalışmada, toluen ve mezitilen karışımının transalkilasyon reaksiyonu için katalizör taşıyıcısı olarak doğal zeolitlerle çalışılması tercih edilmiştir. Bunun için de Türkiye’de büyük rezervleri olan klinoptilolit ile çalışılmıştır, bu da ekonomik açıdan önem arz etmektedir. Ayrıca, aromatik bileşiklerden zeolit katalizörlerle disproporsiyon yolu ile naftalinin ve dimetilnaftalinlerin saf olarak üretilmesi konusunda literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmanın ikinci kısmında 1-metilnaftalinin disproporsiyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizör taşıyıcısı olarak ise, yüksek silisyumlu kafes yapısına, yüksek aktiviteye, koklaşmaya karşı yüksek dirence ve yüksek hidrotermal kararlılığa sahip ZSM-5 sentetik zeoliti kullanılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde, deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği sistem ve bu sistemde kullanılan kimyasallar verilmiştir. Ardından katalizörlerin hazırlanması hakkında bilgi verildikten sonra deneylerin yapıları ve gerçekleştirilen analizler üzerinde durulmuştur.

3.1. Materyal

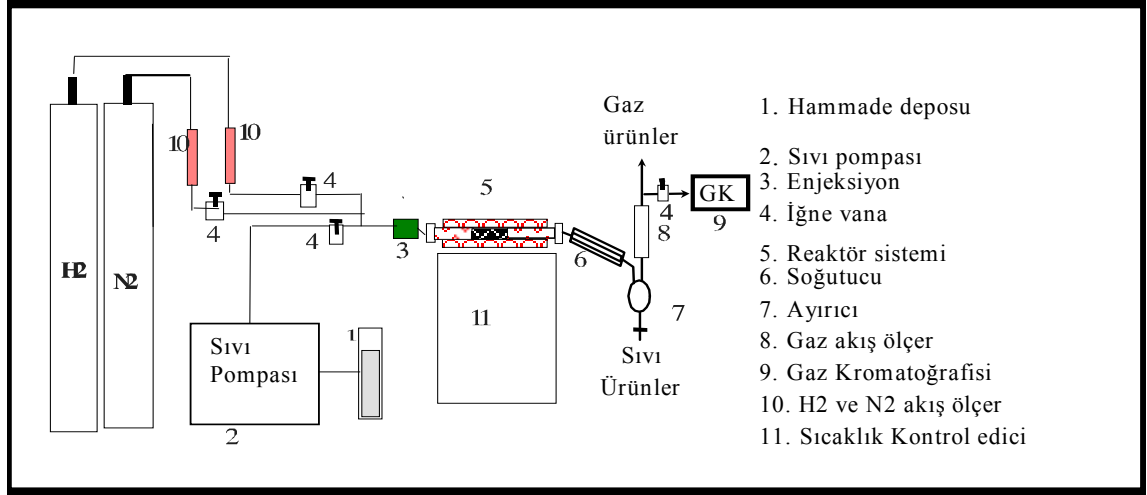
Bu çalışmanın ilk aşamasında, mezitilen (1,3,5-TMB) ve toluen model karışımı girdi olarak kullanılmış ve Maden Teknik Arama Enstitüsünden temin edilmiş olan Sivas klinoptilolit modifiye edildikten sonra, hazırlanan bu katalizör mezitilen ve toluenin transalkilasyon reaksiyonunda test edilerek, ksilenlerin oluşumu amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında ise 1-metilnaftalin girdi olarak kullanılmış ve Amerikan Zeolyst firmasından satın alınan Si / Al = 50 oranına sahip ZSM-5 katalizörü modifiye edildikten sonra, hazırlanan bu katalizör 1-metilnaftalinin disproporsiyonu reaksiyonunda test edilerek, naftalinin ve dimetilnaftalinlerin oluşumu amaçlanmıştır.

3.1.1. Deney sistemi

Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği deney sistemi Şekil 3.1.'de görüldüğü gibidir. Sistem, atmosferik basınç altında çalıştırılmıştır. Deneylerde hidrojen, hidrojen tüpünden, sıvı hammadde ise yüksek basınç sıvı pompası ile sisteme beslenmiştir. Hidrojen akış hızı reaktör girişinde rotametreden ve hammadde giriş hızı pompadan ayarlanmıştır. Akış hızları reaktör çıkışında da ölçülerek kontrol sağlanmıştır. Hidrojen ve hammadde reaktöre girmeden önce karışmıştır. Karışım, yatay yerleştirilmiş borusal reaktörün girişine yerleştirilmiş inert (seramik) üzerinden geçerek katalizör yatağına kadar tepkime sıcaklığına kadar ısınmıştır. Buhar halinde reaktörden çıkan ürünler, suyla soğutularak ayırma bölümüne gelmiş, gelen karışımdan gaz ve sıvı ürünler ayrılmıştır. Sıvı ürünler gaz kromatografisinde analizlenmiştir. Katalizör reaktörün izoterm işletilebildiği bölgeye yerleştirilmiştir.

Reaktör sıcaklığı ise, reaktörün yerleştirildiği fırının sıcaklığının ölçüldüğü PID kontrol edici ile kontrol edilmiştir.



Şekil 3.1. Deney sistemi (Öz 2003)

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmanın ilk aşamasında, transalkilasyon reaksiyonunda kullanılmak amacı ile tek halkalı aromatik bileşiklerden olan mezitilen (1,3,5-TMB) ve toluen model karışımı girdi olarak kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, disproporsiyon reaksiyonunda kullanılmak amacı ile çift halkalı aromatik bileşiklerden olan 1-metilnaftalin girdi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalar sırasında kullanılan kimyasalların özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların özellikleri

Madde adı	Kimyasal formülü	Molekül ağırlığı	Erime noktası(°C)	Kaynama noktası(°C)	Yoğunluğu (ρ)	Firma
Mezitilen	$C_6H_3(CH_3)_3$	120,20	-44,7	164,7	0,8637	Merck
Toluen	$C_6H_5CH_3$	92,14	-95	110,6	0,8660	Merck
1-Metilnaftalin	$C_{10}H_7CH_3$	142,20	-30,5	244,7	1,0250	Acros

3.1.3. Kullanılan katalizörler

3.1.3.1. Kullanılan taşıyıcılar

Çalışmanın ilk aşamasında, transalkilasyon reaksiyonunda kullanılmak amacı ile Maden Teknik Arama Enstitüsünden temin edilmiş olan Sivas klinoptilolit kullanılmıştır. Doğal zeolitlerden klinoptiloliti tercih etmemizdeki neden ise bu zeolitin gözenek boyutunun ve Si/Al oranının diğer doğal zeolitlere oranla daha büyük olmasıdır. Klinoptilolit, gözenekli yapıya ve büyük yüzey alanına sahip olmasına karşılık asidik merkezlere sahip olmadığı için doğada bulunduğu şekliyle kullanıldığında reaksiyonu gerçekleştirememektedir (Yücel ve Çulfaz 1984). Bu nedenle tüm doğal zeolitlerde olduğu gibi klinoptilolitin de kristal yapısında kuvvetli aktif asidik merkezlerin oluşturulması için iyon değişimi ve dealüminasyon gibi modifikasyonlar katalizör üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyonlar sonucu klinoptilolit katalizörü transalkilasyon reaksiyonunu gerçekleştirebilecek seviyeye getirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, disproporsiyon reaksiyonunda kullanılmak amacı ile Amerikan Zeolyst firmasından satın alınan ZSM-5 katalizörü kullanılmıştır. Bu katalizörün özellikleri; Türü: CBV 5524 G (ZSM-5), Si / Al = 50, Nominal katyon formu: NH_4^+ , Na_2O (% w) = 0,005 Yüzey alanı = 425 m²/g dir. Sentetik zeolitlerden ZSM-5'i tercih etmemizdeki neden ise ZSM-5 katalizörünün yüksek silisyumlu kafes yapısına sahip olması ve şekil seçimliliği göstermesidir. ZSM-5 katalizörü genel olarak bakıldığında, yüksek aktiviteye, koklaşmaya karşı yüksek dirence ve yüksek hidrotermal kararlılığa sahiptir. Ancak alkil aromatiklerin ZSM-5 gözeneklerinin içine girebilmesi imkansız gibi gözükmektedir. Bu durum da yapmaya çalıştığımız amacı oldukça zorlar bir niteliktedir. Bu nedenle, iyon değişimi ve dealüminasyon gibi modifikasyonlar sonucu ZSM-5 katalizörünün sahip olduğu gözenek boyutu büyütülerek disproporsiyon reaksiyonunu gerçekleştirebilecek seviyeye getirilmiştir.

3.1.3.2. Kullanılan aktif metaller

Transalkilasyon reaksiyonunda kullanılan klinoptilolit katalizörünün protonlaşmış (HKL) türü üzerine katalizörün aktif konumlarını etkileyebileceği düşünülen VIII B grubu metallereinden % 5 Co yüklemesi yapılmıştır.

Disproporsiyon reaksiyonunda kullanılan ZSM-5 katalizörü üzerine katyon değişimi yöntemi ile üç türlü metal yüklemesi yapılmış ve üç farklı ZSM-5 katalizörü hazırlanmıştır. İlk olarak, ZSM-5 katalizörü üzerine VIII B grubu metallereinden % 2 Co yüklemesi yapılmıştır. İkinci olarak, ZSM-5 katalizörü üzerine VIII B ve III B grubu metallereinden % 1 Co ve % 1 La yüklemesi yapılmıştır. Üçüncü olarak ise, ZSM-5 katalizörü üzerine VIII B ve IV B grubu metallereinden % 1 Co ve % 1 Zr yüklemesi yapılmıştır. Hazırlanan bu metal yüklü katalizörlerin aktiviteleri, 1-metilnaftalinin disproporsiyon reaksiyonu için test edilmiştir.

3.1.3.3. Kullanılan bağlayıcılar

Bağlayıcı olarak γ -Al₂O₃ kullanılmıştır. Kullanılan ticari γ -Al₂O₃, Saint-Gobain Norpro firmasından temin edilmiştir. Toz halindeki ZSM-5 türlü zeolit katalizörlerin pelletlenmesi için katalizör miktarının % 20'si kadar γ -Al₂O₃ bağlayıcı olarak katalizör içine katılmış ve pelletleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

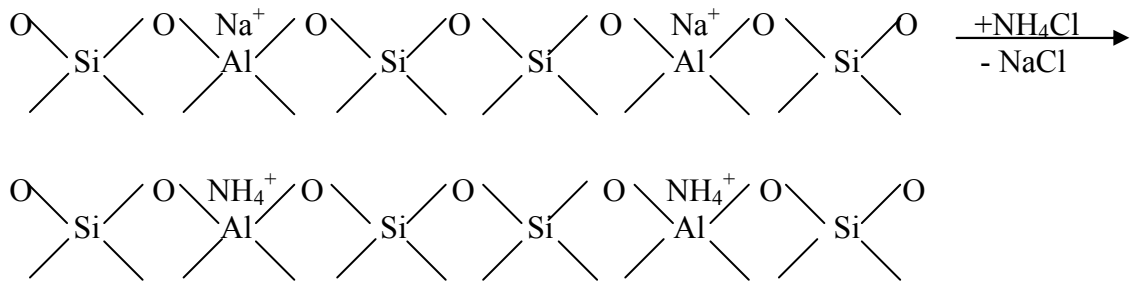
3.1.3.4. Katalizör Hazırlama Yöntemi

Mezitilen ve toluenin transalkilasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek için kullanılan klinoptilolit katalizörünün modifiye edilmiş şekilleri ile çalışılmıştır. Katalizörler aşağıdaki yöntemi takiben hazırlanmışlardır.

Klinoptilolit katalizörünü transalkilasyon reaksiyonunu gerçekleştirebilecek seviyeye getirebilmek için, birinci yol zeolitin kristal yapısındaki Al atomlarının bir kısmını yapıdan çıkartmaktır, yani dealimünasyon yapmaktır. Bu durumda hem yapıdaki SiO₂/Al₂O₃ oranı artar, hem de zeolitin gözenek çapları bir miktar büyümüş olur. İkinci

bir yol ise klinoptilolitin kristal yapısında bulunan aktif olmayan Na^+ ve K^+ kationlarının yerine daha yüksek elektrik yüküne sahip kationların (Ni, Co, Mo vb) salınmasıdır. Ama klinoptilolitin kristal yapısındaki Na^+ ve K^+ kationlarının direk olarak başka aktif metal kationlarla yer değişmesi çok zordur. Bundan dolayı önce Na^+ ve K^+ kationları NH_4^+ kationları ile ve sonra da NH_4^+ kationları gereken metal kationları ile değiştirilir. Zeolitlerin dealüminasyonu genellikle kation değişmesi işlemlerinden önce yapılır. Ama doğal zeolitlerin kristal yapıları çok sert olduklarından onların daha derin dealimünasyonunu elde etmek için dealimünasyondan önce NH_4^+ kationu ile 2 kademeli kation değişmesi daha önemlidir.

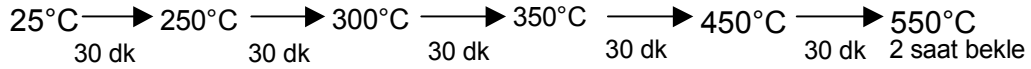
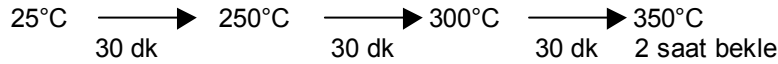
Önce taş halindeki klinoptilolit zeolitleri havanda iyice ezildikten sonra elekten elenerek gerekli fraksiyonuna (100-200 μk) getirilmiştir. Klinoptilolitin gerekli bu fraksiyonu, gözeneklerindeki nemin uzaklaştırılması için 120°C sabit sıcaklıkta 4 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Sonra NH_4Cl 'ün % 2 sulu çözeltisi ile 90°C 'de sürekli karıştırmakla klinoptilolitin Na^+ ve K^+ kationlarının bir kısmının 2 kademeli NH_4^+ kationuna değiştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Kademeler arasında yalnız NH_4Cl çözeltisi değiştirilmiştir. Kation değişiminden sonra katalizörün yapısında oluşan değişim Şekil 3.2.'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Kation değişimi sonucu katalizörün yapısında oluşan değişim

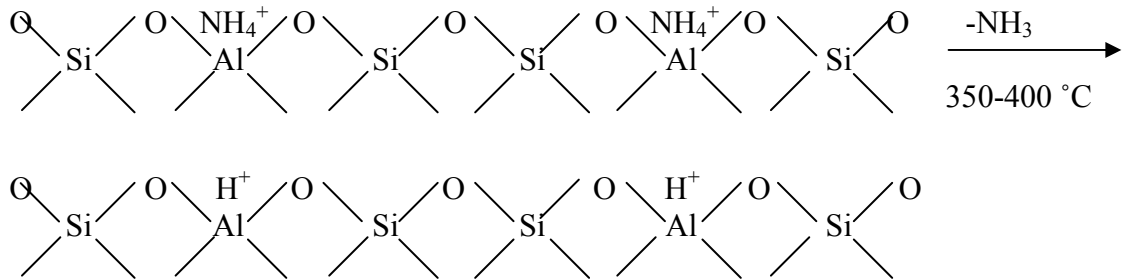
Kation değişimi işleminden sonra katalizörün yapısında kalabilecek klor iyonlarından kurtulmak amacı ile yıkama suyuna indikatör olarak % 1'lik (w/v) $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ 'den birkaç damla ilave edilmiştir. Çökelti oluşumu gözlemlendiği takdirde yıkama işlemine devam edilmiştir. $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ ilave edildiğinde çözelti berrak halde kalana kadar bu işlem yinelenmiştir. Yıkama suyunda oluşabilecek madde kayıplarına karşı süzme işlemi

yapılmıştır. Daha sonra katalizör 120°C sabit sıcaklıkta 2 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Sonraki aşamada zeolitin HCl'nin sulu çözeltisi ile 4 saat süresince 80°C sıcaklıkta dealimünasyon yapılmıştır. Sonra zeolit yıkanmış, kurutulmuş ve Na⁺ ve K⁺ kationlarının yapıdan daha derin çıkmasını sağlamak için yeniden 2 kademeli NH₄Cl'le kation değişimine tabi tutulmuştur. Sonra klinoptilolit yıkanmış ve kurutulmuştur. Daha sonra katalizör, yüksek sıcaklıkta çalışabilen bir kül fırınında 2 kademeli olarak kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur (350°C'de 2 saat ve 550°C'de 2 saat). Sonuç olarak, klinoptilolit katalizörünün 350°C'de kalsinasyon işleminden sonra yapıda bulunan NH₃ çıkararak, HKL, yani protonlaşmış türdeki (Bronsted asiti) aktif olabilen klinoptilolit hazır katalizörü elde edilmiştir. 350°C'de kalsinasyon olunmuş HKL katalizörünün bir kısmı 550°C'de kalsine edilerek DKL, yani dekatyonlaşmış türdeki (Lewis asiti) aktif olabilen klinoptilolit hazır katalizörü elde edilmiştir. Kalsinasyon işlemi aşağıdaki sıcaklık programlarını takiben gerçekleştirilmiştir.

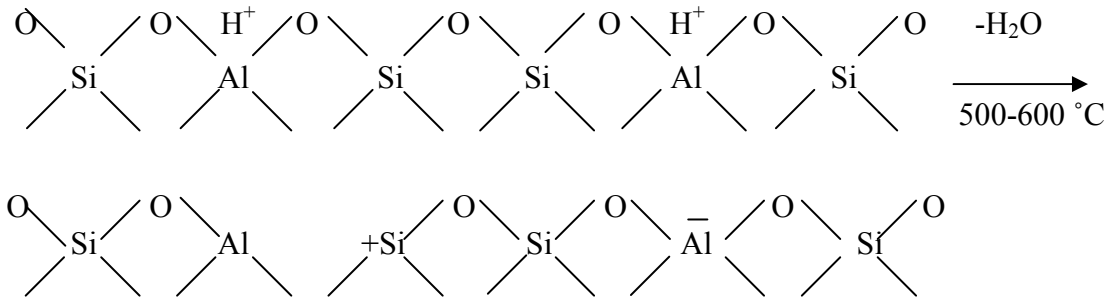


Kalsinasyon işlemi sonucu katalizörün yapısında oluşan değişimler Şekil 3.3.'de görülmektedir.

Bronsted asitinin (protonlaşmış türün) oluşması:

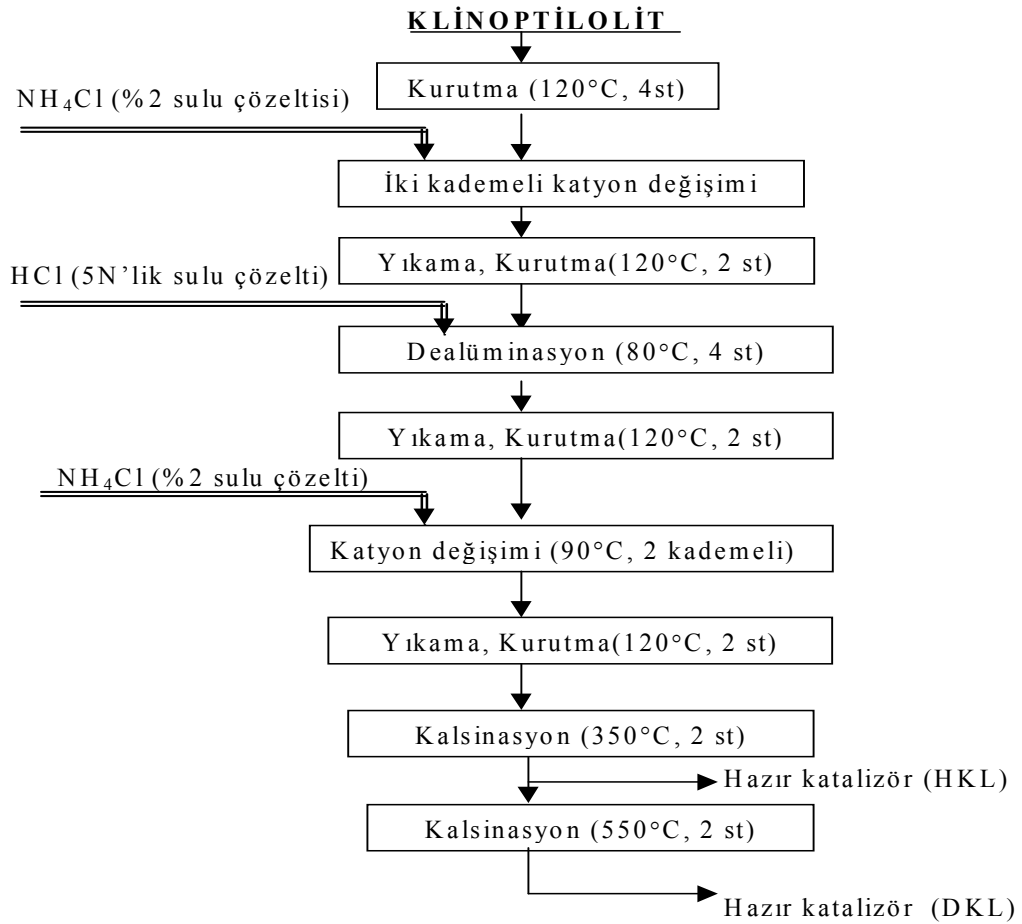


Lewis asitinin (dekatyonlaşmış türün) oluşması:



Şekil 3.3. Kalsinasyon işlemi sonucu katalizörün yapısında oluşan değişimler

Ayrıca, klinoptilolit katalizörünün hazırlanmasında uygulanan yöntemin akım şeması Şekil 3.4.'de verilmektedir.



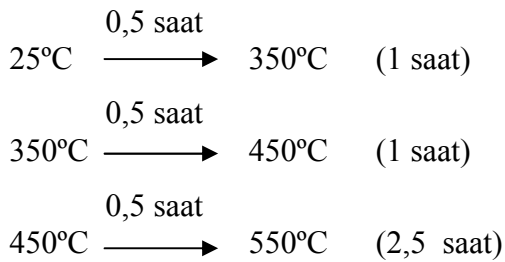
Şekil 3.4. Klinoptilolit katalizörünü hazırlama yöntemi

Transalkilasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere hazırlanan HKL ve DKL katalizörlerinden HKL katalizörünün bir kısmı üzerine empregnasyon yöntemi ile katalizörün aktif konumlarını etkileyebileceği düşünülen % 5 Co yüklemesi yapılmıştır. Aşağıda HKL katalizörü üzerine empregnasyon ile Co/HKL katalizörünün sentezi verilmektedir. Sonuç olarak, hazırlanan bu üç katalizör (HKL, DKL ve Co/HKL) atmosferik basınç altında çalışan deney sisteminde, mezitilen ve toluenin transalkilasyon reaksiyonunun için test edilmiştir.

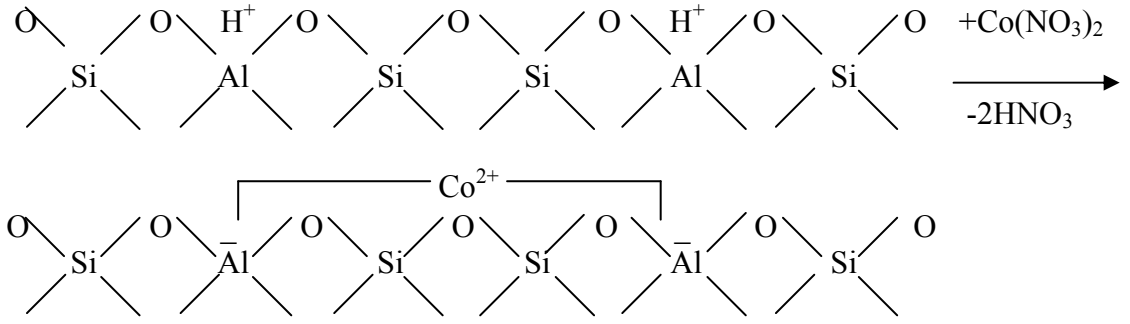
HKL katalizörü üzerinde empregnasyon ile Co/HKL katalizörünün sentezi

Hazırlanan HKL katalizörünün aktivitesini artırmak amacı ile HKL katalizörüne % 5 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içeren metal adsorplanması hedeflenmiştir. Co/HKL katalizöründen 6 gram hazırlanmıştır. Bunun için ilk önce 0,3 gram $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak 12 ml saf suda çözülmüştür. Daha sonra bu çözeltiye 5,7 gram HKL katalizörü eklenerek 10-15 dakikada bir karıştırmak sureti ile üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak bir gün boyunca empregnasyon sürecine bırakılmıştır.

Empregnasyon işlemini takiben, % 5 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adsorplamış HKL katalizörü, etüvde 120°C 'de, 4 saat süre ile kurutulmuştur. Daha sonra katalizör porselen bir kroze konularak kalsinasyon işlemi için yüksek sıcaklıkta çalışabilen bir kül fırınına yerleştirilmiştir ve aşağıdaki sıcaklık programını takiben kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

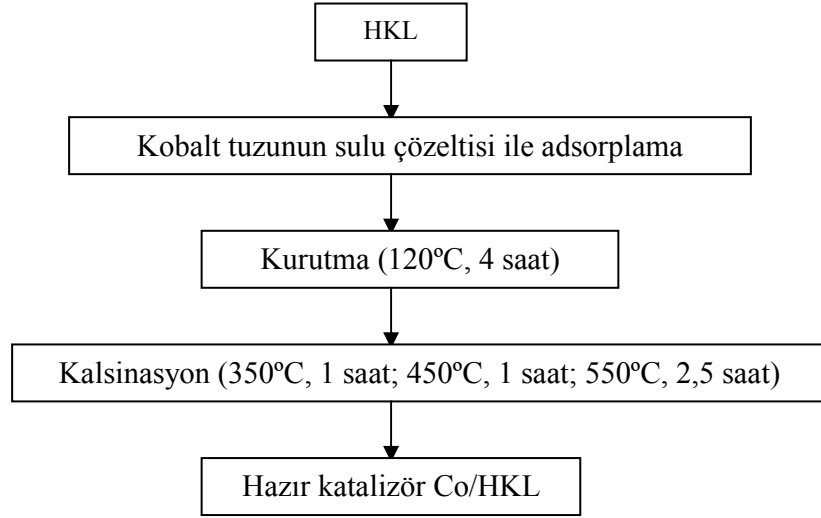


Kalsinasyon işlemi sonucu katalizörün yapısında oluşan değişim Şekil 3.5.'de verilmiştir. Burada, HKL katalizörünün H^+ katyonunun Co^{2+} katyonu ile yer değiştirmesi görülmektedir.



Şekil 3.5. H⁺ katyonunun Co²⁺ katyonu ile yer değiştirmesi

Ayrıca, Co/HKL katalizörünün sentezlenmesinde uygulanan yöntemin akım şeması da Şekil 3.6.'da verilmiştir.

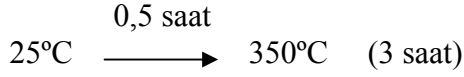


Şekil 3.6. HKL katalizöründen Co/HKL katalizörünün hazırlanması

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, 1-metilnaftalinin disproporsiyon reaksiyonunu gerçekteştirmek için, Amerikan Zeolyst firmasından satın alınmış olan NH₄ZSM-5 katalizörünün modifiye edilmiş şekilleri ile çalışılmıştır. Katalizörler aşağıdaki yöntemi takiben hazırlanmışlardır. Buna göre;

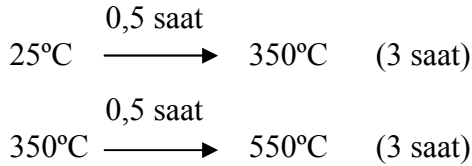
Toz halinde bulunan NH₄ZSM-5 katalizöründen 7 gram tartılmıştır. Daha sonra katalizör porselen bir krozeeye konularak, 350°C 'de 3 saat kalsinasyon işlemi için

yüksek sıcaklıkta çalışabilen kül fırınına yerleştirilmiştir ve aşağıdaki sıcaklık programını takiben kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

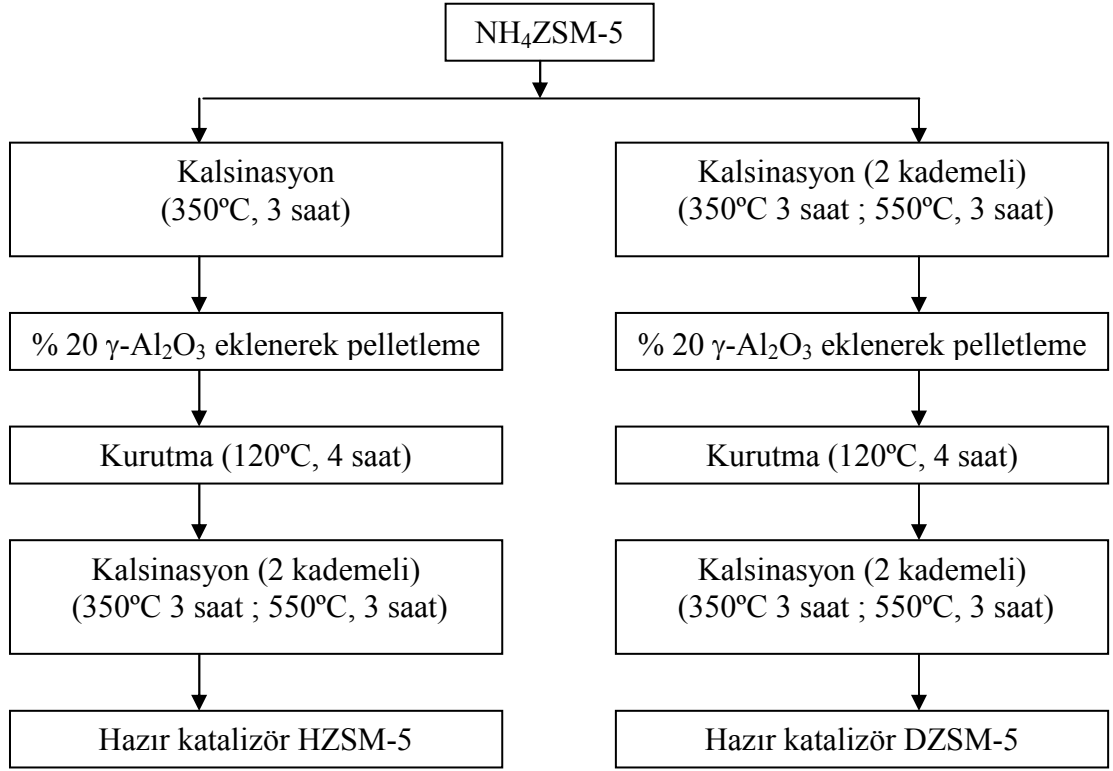


350°C’de kalsinasyon işleminden sonra HZSM-5 yani protonlaşmış türdeki (Bronsted asiti) ZSM-5 katalizörü elde edilmiştir.

Daha sonra, toz halinde bulunan NH₄ZSM-5 daha tartılmıştır. Katalizör porselen bir kroze konularak, 550°C’de 3 saat kalsinasyon işlemi için kül fırınına yerleştirilmiştir ve aşağıdaki sıcaklık programını takiben kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.



550°C’de kalsinasyon işleminden sonra DZSM-5 yani dekatyonlaşmış türdeki (Lewis asiti) ZSM-5 katalizörü elde edilmiştir. Yapılan bu kalsinasyon işlemleri sırasında (1) kimyasal bağlı suyun ve karbondioksitin kaybedilmesi (2) gözenek boyut dağılımının değişmesi (3) aktif konum oluşumu (4) yüzey şartlanması ve (5) kimyasal özelliklerin stabilizasyonu sağlanır (Richardson, 1999). NH₄ZSM-5 katalizöründen HZSM-5 ve DZSM-5 katalizörlerinin sentezi Şekil 3.7.’de verilmiştir.

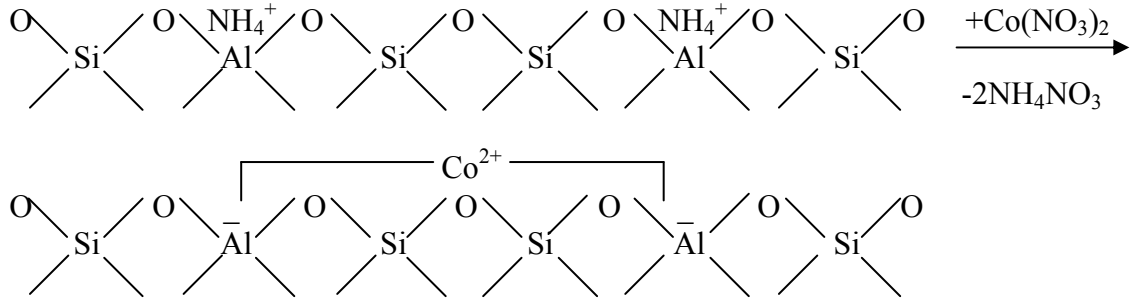


Şekil 3.7. $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ katalizöründen HZSM-5 ve DZSM-5 katalizörlerinin sentezi

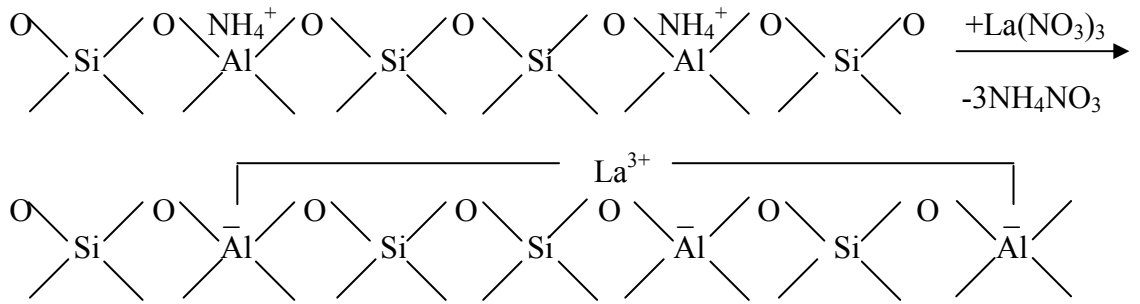
Toz halindeki HZSM-5 ve DZSM-5 katalizörlerinin hazırlanmasından sonra, ZSM-5 katalizörünün aktivitesini artırmak amacı ile, toz halindeki $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ katalizörü kation değişimine tabi tutulmuştur. Bunun için öncelikle $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ katalizörünün % 2'lik $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile kation değişimi yapılmıştır. İkinci olarak, $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ katalizörü % 1'lik $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve % 1'lik $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu çözeltilerinin karışımı ile kation değişimine tabi tutulmuştur. Üçüncü olarak ise, $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ katalizörü %1'lik $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve %1'lik $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ metal tuzu çözeltilerinin karışımı ile kation değişimine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak üç farklı türde metal yüklü ZSM-5 katalizörleri hazırlanmıştır.

Katalizörünün NH_4^+ kationunun Co^{2+} , La^{3+} ve Zr^{2+} kationları ile yer değiştirme reaksiyonları Şekil 3.8.'de görülmektedir.

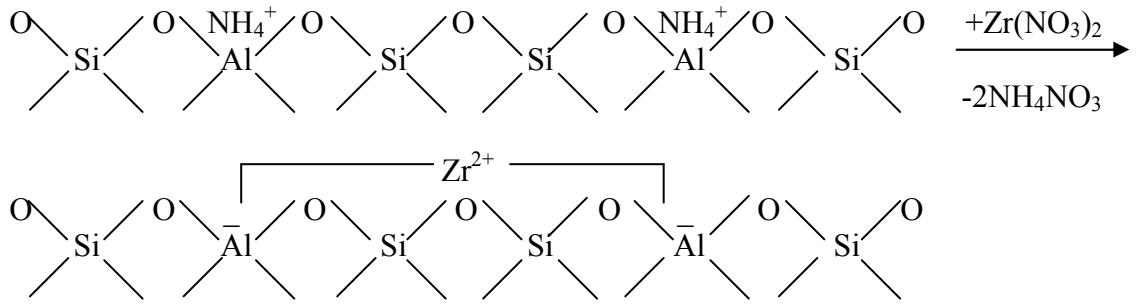
NH_4^+ kationunun Co^{2+} kasyonu ile yer değiştirmesi



NH_4^+ kationunun La^{3+} kasyonu ile yer değiştirmesi:



NH_4^+ kationunun Zr^{2+} kasyonu ile yer değiştirmesi:



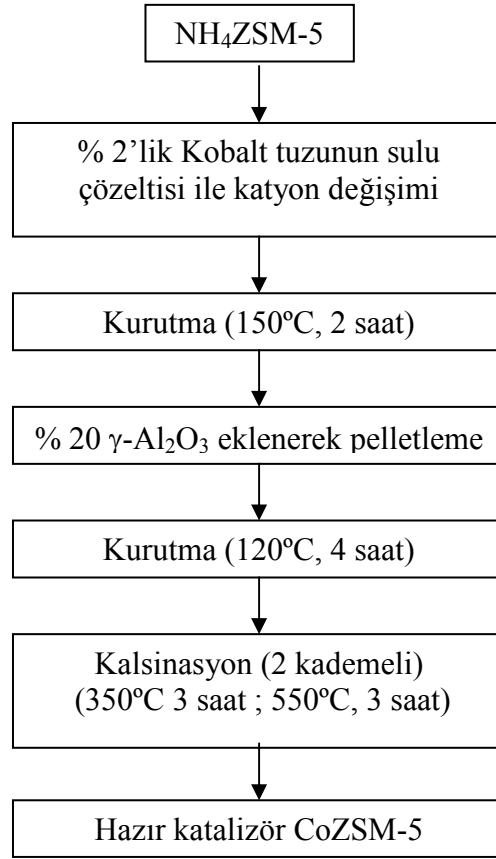
şekil 3.8. NH_4^+ kationunun Co^{2+} , La^{3+} ve Zr^{2+} kasyonları ile yer değiştirmesi

Üç farklı türde metal yüklü ZSM-5 katalizörünün sentezi için 15'er gram NH_4ZSM-5 katalizörü kullanılmıştır. Birinci olarak, % 2 Co yüklü ZSM-5 katalizörünün sentezi yapılmıştır. Bunun için öncelikle kation değişiminde kullanılacak olan 750 ml damıtık suyun % 2'si kadar yani 15 gram $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzu tartılmıştır. Daha sonra bu tuz 750 ml'lik damıtık suda çözülmüştür. Çözünme işlemi gerçekteştirildikten sonra kation değişimi işlemi için bir balon joje içine 15 gram toz halindeki NH_4ZSM-5 katalizörü konulmuş ve bu katalizör üzerine $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 'nun % 2'lik sulu çözeltilisi

ilave edilmiştir. Sonra sistem katyon değişimi için karıştırılmaya başlanmıştır. Bu arada sıcaklığın 85-90°C sıcaklık aralığında kalması sağlanmış ve bu sıcaklıkta 4 saat süre ile sürekli karıştırma yapılmıştır. Süre tamamlandıktan sonra ısıtıcı kapatılmış ve balon joje içindeki katalizörün sulu karışımı altına soğuk su banyosu konulmuş ve bu arada karıştırma işlemi sürdürülmüştür. Katalizör karışımının sıcaklığı 35°C olana kadar karıştırmaya ve soğuk su banyosunda tutmaya devam edilmiştir. Katalizör karışımının sıcaklığı 35°C olduktan sonra karışım vakum altında süzümüştür. Katalizör üzerinde kalan NO_3^- iyonlarının uzaklaştırılması için katalizör 500'er ml dört adet damıtık su ile yıkanarak vakum altında süzümüştür. Daha sonra katalizör etüvde 150°C sabit sıcaklıkta, 2 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra katalizör tartılmış ve 13,54 gram gelmiştir. Katalizörlerin aktiflikleri reaktörde test edilirken, katalizörlerin sürüklenmemeleri amacı ile pelletlenmeleri gerekmektedir. Bu nedenle kurutulmuş CoZSM-5 katalizörü, katalizör: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oranı ağırlıkça 5:1 olacak şekilde tartılmıştır. Bu amaçla 2,71 gram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Pelletleme işleminden önce, CoZSM-5 katalizörü porselen bir havanda iyice ince toz haline gelene kadar ezilmiştir. Aynı şekilde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de iyice ezilerek çok ince toz haline getirilmiştir, çünkü; ne kadar toz halinde olursa bağlama özelliği de o kadar fazla olur. Ezme işleminden sonra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve CoZSM-5 birbirine karıştırılmıştır ve saf su ile hamur kıvamına getirilmiştir. Pelletleme işlemi bir enjektör yardımı ile yapılmıştır. Kuruması için pelletler bir gün süre ile açık havada, oda sıcaklığında bırakılmıştır. Kuruyan pelletler bir maket bıçağı yardımı ile kesilmiştir. Pellet haline getirilen CoZSM-5 katalizörü, önceden 120°C sıcaklığa ısıtılmış etüvde 4 saat süre ile 120°C sabit sıcaklıkta kurutulmuştur. Buharlaşma hızı düşük olduğu sürece düşük sıcaklıklar düşük yüzey kayıpları verirler (Richardson, 1999). Bu yüzden hazırlanan katalizörlerde yüksek sıcaklık gradyanlarından kaçınılmıştır. Daha sonra CoZSM-5 katalizörü porselen bir kroze konularak kalsinasyon işlemi için kül fırınına yerleştirilmiştir ve aşağıdaki sıcaklık programını takiben kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

0,5 saat
25°C → 350°C (3 saat)
0,5 saat
350°C → 550°C (3 saat)

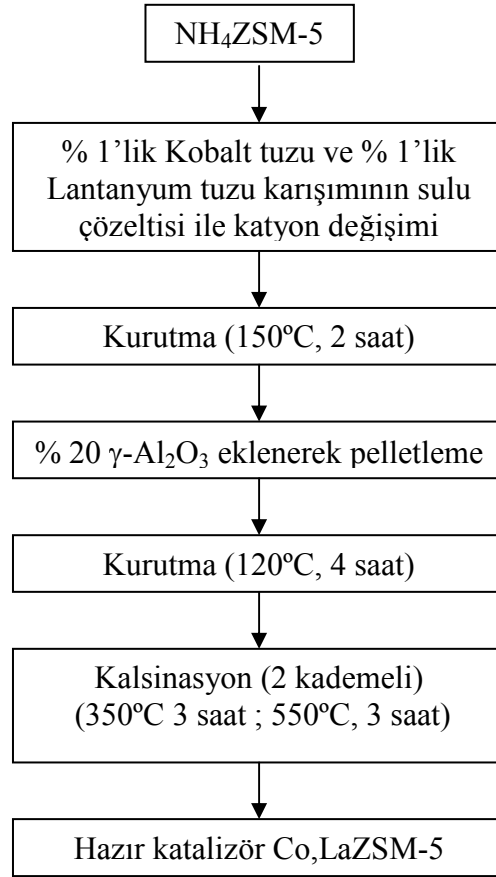
Kalsinasyon işleminden sonra elde edilen CoZSM-5 hazır katalizörü tartılmış ve 13,91 gram gelmiştir. NH₄ZSM-5 katalizöründen CoZSM-5 katalizörünün sentezi Şekil 3.9.'da verilmiştir.



Şekil 3.9. NH₄ZSM-5 katalizöründen CoZSM-5 katalizörünün sentezi

İkinci olarak, % 1 Co ve % 1 La yüklü ZSM-5 katalizörünün sentezi yapılmıştır. Bunun için öncelikle kation değişiminde kullanılacak olan 750 ml damıtık suyun % 1'i kadar yani 7,5 gram Co(NO₃)₂.6H₂O ve 750 ml damıtık suyun % 1'i kadar yani 7,5 gram La(NO₃)₃.6H₂O metal tuzları tartılmıştır. Daha sonra bu metal tuzlarının karışımı 750 ml'lik damıtık suda çözülmüştür. Çözünme işlemi gerçekleştikten sonra kation değişimi işlemi için balon jöje içine 15 gram toz halindeki NH₄ZSM-5 katalizörü konulmuş ve bu katalizör üzerine Co(NO₃)₂.6H₂O'nun % 1'lik ve La(NO₃)₃.6H₂O'nun % 1'lik sulu çözeltisi karışımı ilave edilmiştir. Daha sonra, CoZSM-5 katalizörünün hazırlanmasında takip edilen; kation değişimi, pelletleme, kurutma ve kalsinasyon işlemleri Co,LaZSM-5 katalizörü için de aynen tekrar edilmiştir. Kurutma işleminden

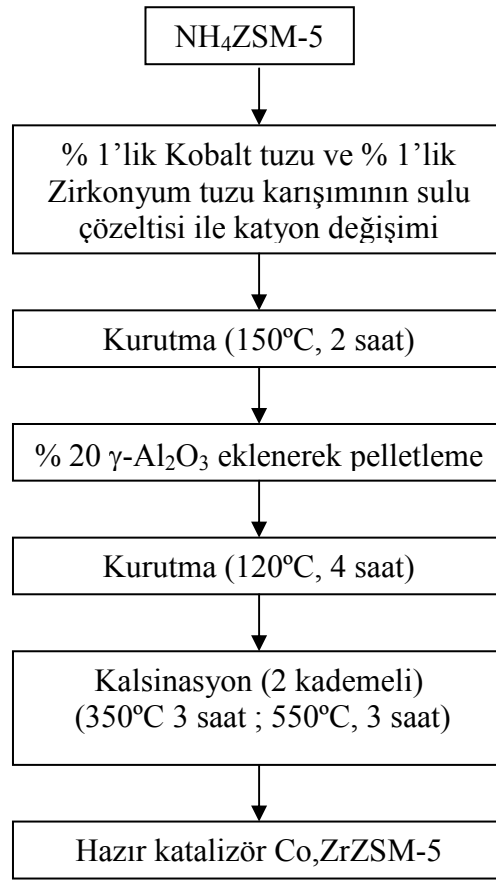
sonra Co,LaZSM-5 katalizörü tartılmış ve 12,14 gram gelmiştir. Bu katalizörün % 20'si kadar yani, 2,43 gram γ -Al₂O₃ bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Kalsinasyon işleminden sonra elde edilen hazır Co,LaZSM-5 hazır katalizörü tartılmış ve 13,15 gram gelmiştir. NH₄ZSM-5 katalizöründen Co,LaZSM-5 katalizörünün sentezi Şekil 3.10.'da verilmiştir.



Şekil 3.10. NH₄ZSM-5 katalizöründen Co,LaZSM-5 katalizörünün sentezi

Üçüncü olarak ise, % 1 Co ve % 1 Zr yüklü ZSM-5 katalizörünün sentezi yapılmıştır. Bunun için öncelikle kation değişiminde kullanılacak olan 750 ml damıtık suyun % 1'i kadar yani 7,5 gram Co(NO₃)₂.6H₂O ve 750 ml damıtık suyun % 1'i kadar yani 7,5 gram Zr(NO₃)₂.6H₂O metal tuzları tartılmıştır. Daha sonra bu metal tuzlarının karışımı 750 ml'lik damıtık suda çözülmüştür. Çözünme işlemi gerçekleştikten sonra kation değişimi işlemi için balon joje içine 15 gram toz halindeki NH₄ZSM-5 katalizörü konulmuş ve bu katalizör üzerine Co(NO₃)₂.6H₂O'nun % 1'lik ve Zr(NO₃)₂.6H₂O'nun % 1'lik sulu çözeltisi karışımı ilave edilmiştir. Daha sonra, CoZSM-5 katalizörünün

hazırlanmasında takip edilen; kation değişimi, pelletleme, kurutma ve kalsinasyon işlemleri Co,ZrZSM-5 katalizörü için de aynen tekrar edilmiştir. Kurutma işleminde sonra Co,ZrZSM-5 katalizörü tartılmış ve 13,71 gram gelmiştir. Bu katalizörün % 20'si kadar yani, 2,74 gram γ -Al₂O₃ bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Kalsinasyon işleminde sonra elde edilen Co,ZrZSM-5 hazır katalizörü tartılmış ve 14,73 gram gelmiştir. NH₄ZSM-5 katalizöründen Co,ZrZSM-5 katalizörünün sentezi Şekil 3.11.'de verilmiştir.



Şekil 3.11. NH₄ZSM-5 katalizöründen Co,ZrZSM-5 katalizörünün sentezi

CoZSM-5, Co,LaZSM-5 ve Co,ZrZSM-5 hazır katalizörlerinin sentezinden sonra, daha önceden hazırlanmış olan toz halindeki 7 gram HZSM-5 ve 7 gram DZSM-5 katalizörlerinin pelletlenmesi, kurutulması ve kalsinasyonu, metal yüklü ZSM-5 katalizörlerinin sentezinde takip edilen yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, beş farklı türde ZSM-5 katalizörü 1-metilnaftalinin disproporsiyon reaksiyonunda test edilmek üzere hazır hale getirilmiştir.

3.2. Yöntem

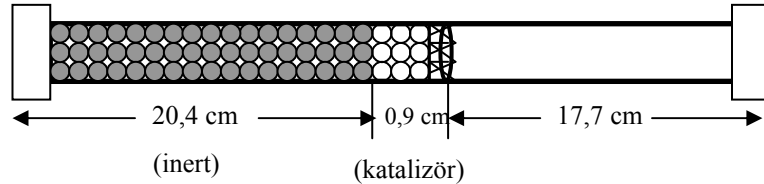
Bu kısımda, iki aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve bunu takiben yapılan analizler hakkında bilgi verilmiştir.

3.2.1. Mezitilen ve toluenin transalkilasyonu reaksiyonunda klinoptilolit katalizörün test edildiği deneysel çalışmalar

Burada, mezitilen ve toluenin transalkilasyonu reaksiyonunda kullanılan klinoptilolit katalizörünün, atmosferik basınçta çalışan deney sistemindeki reaktöre yüklenmesi ve katalizörün aktivasyonunu takiben yapılan deneysel çalışmalar hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

3.2.1.1. Klinoptilolit katalizörünün sisteme yüklenmesi

Hazırlamış olduğumuz klinoptilolit katalizörünün 1 cm^3 'ü cam bir huni yardımı ile yavaş yavaş sürekli akımda işletilen sabit bir reaktöre yüklenmiştir. Reaktörün çapı 1 cm, uzunluğu ise 30 cm'dir. Yapılan deneylerde izotermal olarak çalışılması planlandığından, katalizör aşağıda gösterilen Şekil 3.12.'ye göre reaktöre yerleştirilmiştir. Buna göre reaktörün 0,9 cm' lik kısmında reaksiyonlar gerçekleşmiştir.



Şekil 3.12. Klinoptilolit katalizörünün reaktöre yerleştirilmesi

Katalizörün reaktörün içinde yerleştirildiği yerin doğruluğu, metal bir çubuk reaktör içine sokularak, bir cetvel yardımı ile kontrol edilmiştir. Daha sonra reaktörün boş

kalan üst kısmı tamamen inert (seramik) ile doldurulmuş ve inert kısmın üstü bir elek yardımı ile kapatılarak dökülmesi engellenmiştir. Hazırlıklar tamamlandıktan sonra reaktör sisteme yerleştirilmiştir. Sistemde kaçak olup olmadığı hidrojen gazı ile kontrol edilmiştir.

3.2.1.2. Klinoptilolit katalizörünün aktivasyon işlemi

Sistemde kaçak olmadığından emin olduktan sonra ısı çiftler yerlerine yerleştirilmiştir. Reaktör ısı kaybına karşı cam yünü ile yalıtılmıştır. Hidrojenin sisteme giriş yaptığı yerdeki vana yardımı ile hidrojenin akış hızı $10 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızına ayarlanmıştır. Aktivasyon işlemi atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında sıcaklık programı uygulanmıştır. Bu sıcaklık programı aşağıdaki yöntemi takiben gerçekleştirilmiştir.

25°C → 350°C (1 saat)

350°C → 400°C (1 saat)

400°C → 450°C (2 saat)

3.2.1.3. Deneyin yapılışı

Deneysel çalışmalarda klinoptilolit katalizörünün üç farklı türü test edilmiştir. Bunlar; HKL, DKL ve Co/HKL katalizörleridir. Bu katalizörler üzerinde çeşitli sıcaklıklarda izotermal olarak çalışılmıştır. Deney koşulları Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Aktivasyon işleminden sonra sıcaklık deneysel yöntemine uygun sıcaklığa getirilmiş ve hidrojen akış hızı rotametre yardımı ile istenilen değere ayarlanmıştır. Sistemin sıcaklığı dengeye geldikten sonra yüksek basınçlı sıvı pompası yardımıyla belirlenen akış hızında sisteme hammadde beslenmiştir. 1 saat sonra ilk sıvı örnek alınmış ve bunu takiben her 1 saatte bir örnek alınmıştır. Çalışılan her sıcaklık için üç sıvı örnek alınmıştır. Bu işlem sırasıyla her hammadde akış hızı ve her sıcaklık için tekrar edilmiştir.

Çizelge 3.2. Klinoptilolit türü katalizörler için deney koşulları

Sıcaklık	450°C, 500°C, 550°C
Basınç	Atmosfer basıncı
Boşluk hızı	(0,6st ⁻¹), (1,0st ⁻¹), (1,5st ⁻¹)
Hammadde akış hızı	(0,010cm ³ /dk), (0,017cm ³ /dk), (0,025cm ³ /dk)
Hidrojen akış hızı	(10,1cm ³ /dk), (16,8cm ³ /dk), (25,2cm ³ /dk)
H ₂ :Hammadde (mol oranı)	5:1
Katalizör miktarı	1cm ³ (~0,9 gram)
Hammadde	Mezitilen:Toluen (50:50 mol oranında)

Çizelge 3.2.'de adı geçen boşluk hızı aşağıdaki formüle göre tanımlanmıştır.

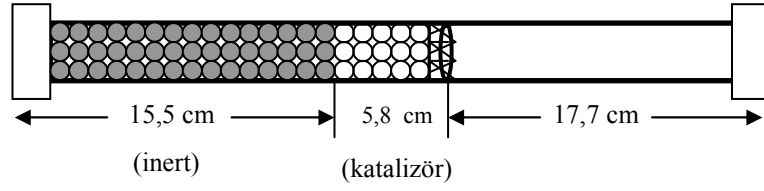
$$\text{Boşluk hızı (V; saat}^{-1}\text{)} = \text{Hammadde akış hızı (V}_{\text{Hammadde}}\text{)} / \text{Katalizör hacmi (V}_{\text{Katalizör}}\text{)}$$

3.2.2. 1-Metilnaftalinin disproporsiyonu reaksiyonunda ZSM-5 türü katalizörlerin test edildiği deneysel çalışmalar

Bu kısımda, 1-metilnaftalinin disproporsiyonu reaksiyonunda kullanılan ZSM-5 türü katalizörlerin atmosferik basınçta çalışan deney sistemindeki reaktöre yüklenmesi ve katalizörün aktivasyonunu takiben yapılan deneysel çalışmalar hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

3.2.2.1. ZSM-5 türü katalizörün sisteme yüklenmesi

Hazırlamış olduğumuz ZSM-5 türü katalizörün 2 gramı (4,5 cm³) cam bir huni yardımı ile yavaş yavaş reaktöre yüklenmiştir. Yapılan deneylerde izotermal olarak çalışılması planlandığından, katalizör aşağıda gösterilen Şekil 3.13.'e göre reaktöre yerleştirilmiştir. Buna göre reaktörün 5,8 cm' lik kısmında reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



Şekil 3.13. ZSM-5 türü katalizörün reaktöre yerleştirilmesi

Katalizörün reaktörün içinde yerleştirildiği yerin doğruluğu, metal bir çubuk reaktör içine sokularak, bir cetvel yardımı ile kontrol edilmiştir. Daha sonra reaktörün boş kalan üst kısmı tamamen inert (seramik) ile doldurulmuş ve inert kısmın üstü bir elek yardımı ile kapatılarak dökülmesi engellenmiştir. Hazırlıklar tamamlandıktan sonra reaktör sisteme yerleştirilmiştir. Sistemde kaçak olup olmadığı hidrojen gazı ile kontrol edilmiştir.

3.2.2.2. ZSM-5 türü katalizörün aktivasyon işlemi

Sistemde kaçak olmadığından emin olduktan sonra ısı çiftleri yerlerine yerleştirilmiştir. Reaktör ısı kaybına karşı cam yünü ile yalıtılmıştır. Hidrojenin sisteme giriş yaptığı yerdeki vana yardımı ile hidrojenin akış hızı $10 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızına ayarlanmıştır. Aktivasyon işlemi atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında sıcaklık programı uygulanmıştır. Bu sıcaklık programı aşağıdaki yöntemi takiben gerçekleştirilmiştir.

25°C → 350°C (1 saat)

350°C → 400°C (1 saat)

400°C → 450°C (2 saat)

3.2.2.3. Deneyin yapılışı

Deneyisel çalışmalarda ZSM-5 katalizörünün beş farklı türü test edilmiştir. Bunlar; HZSM-5, DZSM-5, CoZSM-5, Co,ZrZSM-5, Co,LaZSM-5 katalizörleridir. Bu

katalizörler üzerinde çeşitli sıcaklıklarda izotermal olarak çalışılmıştır. Deney koşulları Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

Aktivasyon işleminden sonra sıcaklık deneysel yöntemle uygun sıcaklığa getirilmiş ve hidrojen akış hızı rotametre yardımı ile 33,11 cm³/dk'ya ayarlanmıştır. Sistemin sıcaklığı dengeye geldikten sonra yüksek basınçlı sıvı pompası yardımıyla 0,038 cm³/dk akış hızı ile sisteme hammadde beslenmiştir. Yarım saat sonra ilk sıvı örnek alınmış ve bunu takiben her yarım saatte bir örnek alınmıştır. Çalışılan her sıcaklık için üç sıvı örnek alınmıştır. Bu işlem sırasıyla her sıcaklık için tekrar edilmiştir.

Çizelge 3.3. ZSM-5 türü katalizörler için deney koşulları

Sıcaklık	450°C, 500°C, 550°C
Basınç	Atmosfer basıncı
Boşluk hızı	0,5 st ⁻¹
Hammadde akış hızı	0,038 cm ³ /dk
Hidrojen akış hızı	33,11 cm ³ /dk
H ₂ :Hammadde (mol oranı)	5:1
Katalizör miktarı	4,5 cm ³ (2 gram)
Hammadde	1-Metilnaftalin

3.2.3. Yapılan analizler

Alınan sıvı örnekler Varian 3400 gaz kromatografide SE-30 dolgulu kolon ve FID dedektör kullanılarak analizlenmiştir. Analiz koşulları aşağıda görüldüğü gibidir.

Taşıyıcı gaz = 30 cm³ / dk akış hızında azot

Enjeksiyon sıcaklığı = 220°C

Dedektör (FID) sıcaklığı = 300°C

Kolon sıcaklık programı = Kolon başlangıç sıcaklığı 40°C'dir. Kolon ısıtılırken 40°C'de 10 dakika bekletilmiştir. Kolonun son sıcaklığı 210°C'dir. Sıcaklığın

40°C'den 210°C'ye gelmesi için dakikada 10°C ısıtma hızı ile kolon ısıtılmıştır. Sıcaklık 210°C 'ye çıktıktan sonra bu sıcaklıkta kolon 5 dakika bekletilmiştir.

Hazırlanmış olan katalizörlerin yüzey ve gözenek özelliklerinin incelenmesi Quantachrome NOVA marka Otomatik Gaz Sorpsiyon Sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Deneyleerde kullanılmış katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarları tartı yöntemi ile araştırılmıştır.

Çalışma kapsamında hazırlanmış olan katalizörlerin kristal yapılarının XRD yöntemi ile incelenmesi Rigaku difratometresinde yapılmıştır. Katalizörlerin X ışını kırınım desenleri 2.0-60 2θ aralığında, 0.02 adım aralığında, 2 saat süre ile 40kV ve 30mA akımda belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

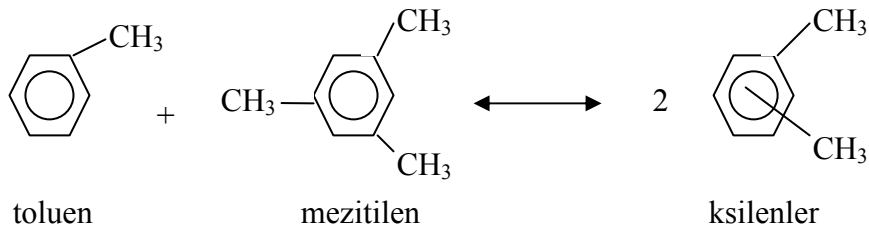
4.1. Mezitilen ve Toluenin Girdi Olarak Kullanıldığı Deneysel Çalışmalar

Atmosferik basınçta çalışan deney sisteminde mezitilen ve toluen model karışımı girdi olarak kullanılarak klinoptilolit katalizörünün test işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda, sıvı ürünlerin gaz kromatografisinde analizlenmesi sonucu elde edilen % ürün dağılımının ve girdilerin dönüşümünün katalizör tipiyle, sıcaklıkla ve boşluk hızı ile olan değişimi verilmiş ve ayrıca oluşan ürünlerin seçimlilikleri hakkında ayrıntılı inceleme yapılmıştır.

4.1.1. Ürün dağılımı

Çizelge 4.1.'de, incelenen değişik klinoptilolit katalizörleri üzerinde mezitilenin toluen ile transalkilasyon reaksiyonu sonucu oluşan % ürün dağılımı verilmiştir. Çizelge 4.1.'den de görüldüğü gibi, bu tepkimede amaçlanan ürünlerin (yani ksilenlerin) yanı sıra benzen, pseydokümen, hemimelliten ve tetrametilbenzenler de oluşmaktadır.

Çizelge 4.1.'den de görüldüğü üzere, toluenin mezitilenle transalkilasyonu tepkimesi sonucunda ksilenler oluşmaktadır. Oluşan bu tepkime Şekil 4.1.'de görüldüğü gibidir.

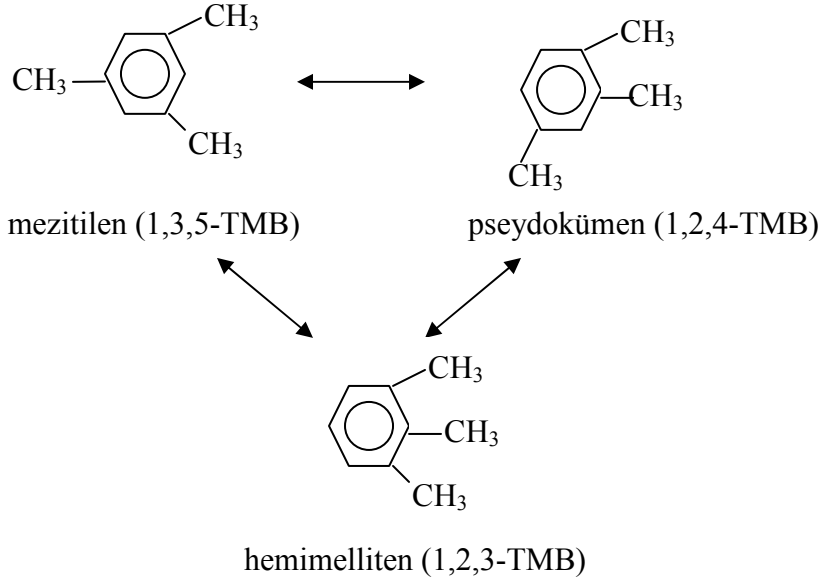


Şekil 4.1. Toluen ile mezitilenin transalkilasyonu

Çizelge 4.1. Değişik klinoptilolit katalizörleri için Gaz Kromatografisi analizi sonucu elde edilen ürün dağılımı (% ağırlıkça)

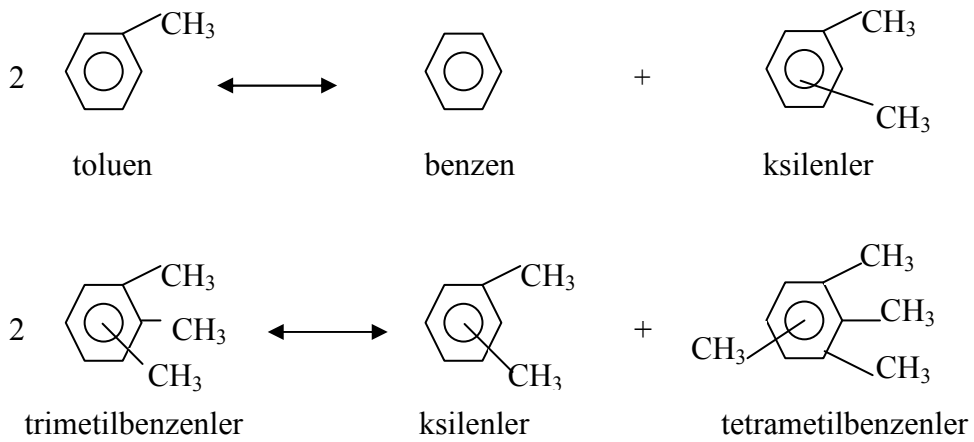
Bileşenler	HKL									DKL			Co/HKL		
	0,6st ⁻¹			1,0st ⁻¹			1,5st ⁻¹			1,0st ⁻¹			1,0st ⁻¹		
	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C
B	0,25	0,40	0,60	0,10	0,22	0,37	0,07	0,14	0,26	0,07	0,18	0,33	0,56	0,71	1,07
T	39,71	40,58	40,44	38,74	38,38	38,45	37,63	38,19	39,10	37,52	37,01	35,71	41,33	39,41	34,16
K'ler	6,20	3,76	2,52	2,67	1,83	1,35	1,59	1,08	0,82	0,96	1,10	1,24	1,92	2,17	4,10
M	41,09	36,52	33,98	48,13	44,45	40,23	53,71	49,46	45,75	51,79	47,78	42,97	49,56	45,69	41,71
P+H	11,58	15,43	17,03	9,22	11,85	14,27	5,91	8,00	8,88	8,56	10,71	14,47	5,35	8,64	13,42
TeMB'ler	0,18	0,31	0,43	0,14	0,26	0,33	0,09	0,14	0,19	0,10	0,22	0,29	0,28	0,38	0,54

Ksilenlerin yanısıra, sıvı ürünler önemli miktarda pseydokümen ve hemimelliten de içermektedir, bu da mezitilenin tüm katalizörler üzerinde izomerizasyon tepkimesine maruz kaldığını kanıtlamaktadır. Buna göre mezitilenin izomerizasyon tepkimesi de Şekil 4.2.'de görülmektedir.



Şekil 4.2. Mezitilenin izomerizasyonu

Çizelge 4.1'den aynı zamanda görüldüğü gibi, toluenin ve trimetilbenzenlerin az da olsa bir kısmı disproporsiyon tepkimelerine maruz kalmakta ve sonuçta sırasıyla benzen ve tetrametilbenzenler oluşmaktadır. Oluşan bu tepkimeler Şekil 4.3.'de görülmektedir.



Şekil 4.3. Toluenin ve trimetilbenzenlerin disproporsiyonu

4.1.2. Tepkimeye giren bileşiklerin dönüşümü

Klinoptilolit katalizörü üzerinde transalkilasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek amacı ile tepkimeye giren toluen ve mezitilen bileşikleri için % dönüşüm değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$X_{\text{Toluen}} = (C_{\text{Giren Toluen}} - C_{\text{Çıkan Toluen}}) / C_{\text{Giren Toluen}} \quad (\text{Levenspiel 1972})$$

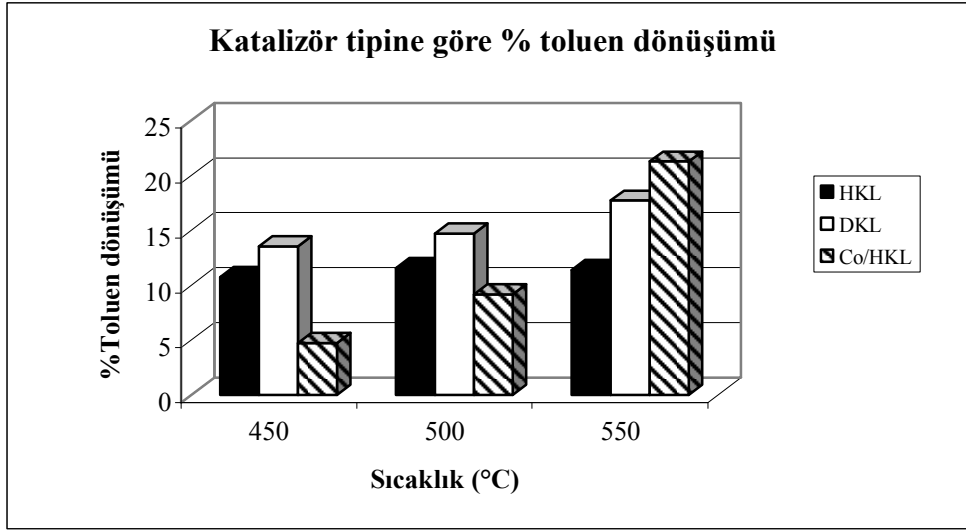
$$X_{\text{Mezitilen}} = (C_{\text{Giren Mezitilen}} - C_{\text{Çıkan Mezitilen}}) / C_{\text{Giren Mezitilen}}$$

$$X_{\text{Toluen+Mezitilen}} = (C_{\text{Giren Toluen+Mezitilen}} - C_{\text{Çıkan Toluen+Mezitilen}}) / C_{\text{Giren Toluen+Mezitilen}}$$

Klinoptilolit katalizörleri üzerinde değişik sıcaklıklarda toluenin, mezitilenin ve toluen+mezitilenin toplam dönüşüm değerleri Çizelge 4.2.'de ve Şekil 4.4 - Şekil 4.9.'da verilmektedir. Şekil 4.4 - Şekil 4.6.'da verilen % dönüşüm değerleri $V = 1,0 \text{ st}^{-1}$ boşluk hızı için hesaplanan değerlerdir. Şekil 4.4.'de görüldüğü gibi, HKL katalizörü üzerinde sıcaklık artışı ile toluen dönüşümü hemen hemen değişmezken, DKL ve Co/HKL katalizörleri üzerinde önemli dercede artmaktadır. Ayrıca en yüksek toluen dönüşümü (% 21,29), Co/HKL katalizörü üzerinde 550°C sıcaklıkta elde edilmektedir. Katalizörler 550°C sıcaklıktaki ve $1,0 \text{ st}^{-1}$ boşluk hızındaki toluen dönüşümüne göre $\text{Co/HKL} > \text{DKL} > \text{HKL}$ şeklinde sıralanabilir.

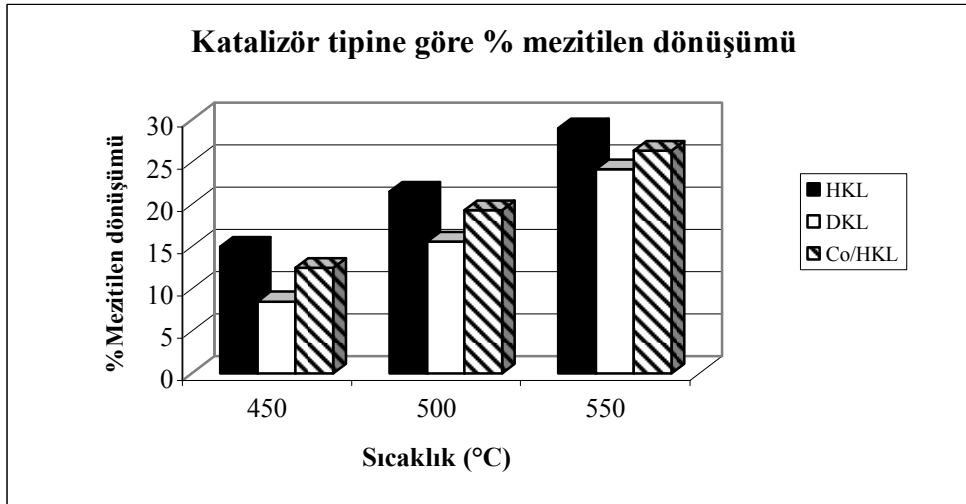
Çizelge 4.2. Değişik klinoptilolit katalizörleri üzerinde % dönüşüm değerleri

Bileşenler	HKL									DKL			Co/HKL		
	0,6st ⁻¹			1,0st ⁻¹			1,5st ⁻¹			1,0st ⁻¹			1,0st ⁻¹		
	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C
T	8,51	6,51	6,82	10,74	11,56	11,41	13,30	12,01	9,90	13,55	14,73	17,72	4,76	9,19	21,29
M	27,41	35,48	39,96	14,96	21,48	28,92	5,11	12,62	19,17	8,50	15,58	24,08	12,44	19,28	26,32
T+M	19,21	22,90	25,58	13,13	17,17	21,32	8,66	12,35	15,15	10,69	15,21	21,32	9,11	14,90	24,13



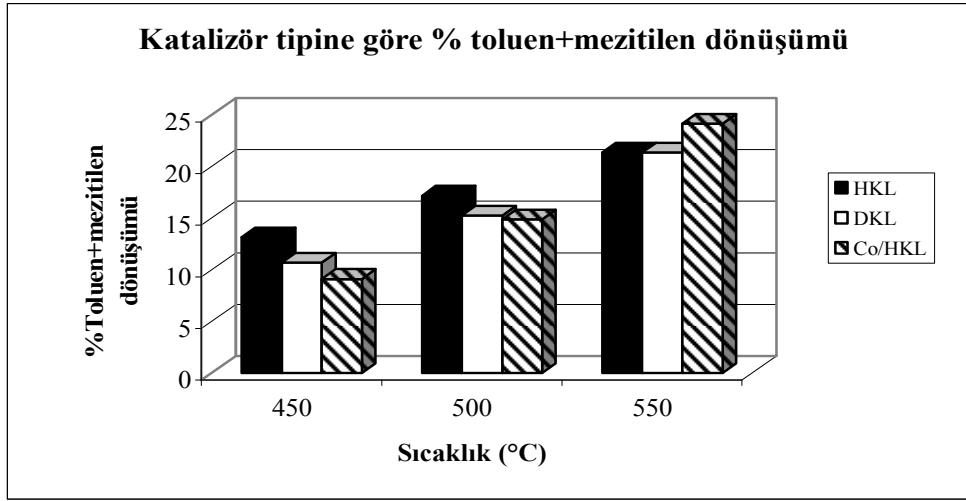
Şekil 4.4. Katalizör tipine göre toluenin dönüşümünün sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.5.'de görüldüğü gibi, katalizör tipinden bağımsız olarak tepkime sıcaklığının artışı ile, mezitilen dönüşümü önemli derecede artmaktadır. En yüksek mezitilen dönüşümü (% 28,92) HKL katalizörü üzerinde 550°C sıcaklıkta elde edilmiştir.



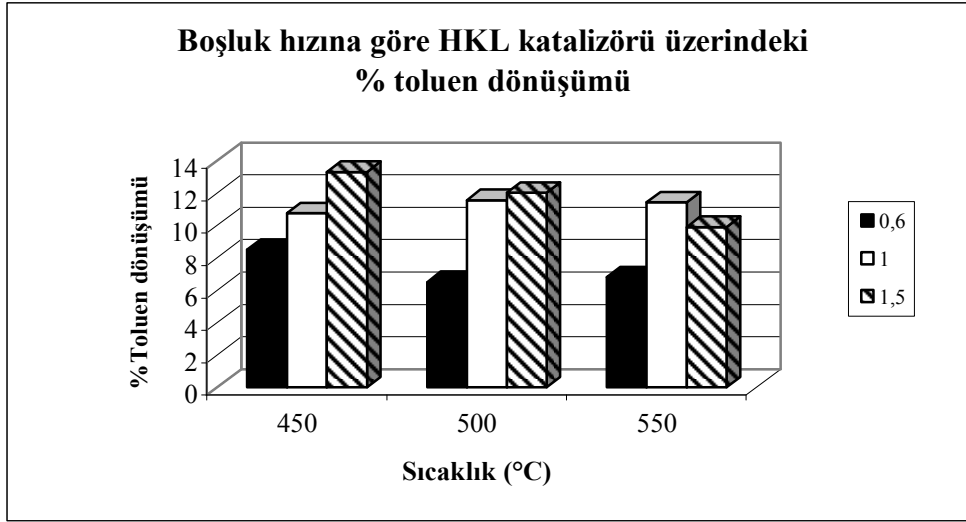
Şekil 4.5. Katalizör tipine göre mezitilenin dönüşümünün sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.6.'da toluen+mezitilenin toplam dönüşümünün, katalizör tipinden bağımsız olarak tepkime sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmektedir. En yüksek toluen+mezitilen dönüşümü (% 24,13) Co/HKL katalizörü üzerinde 550°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

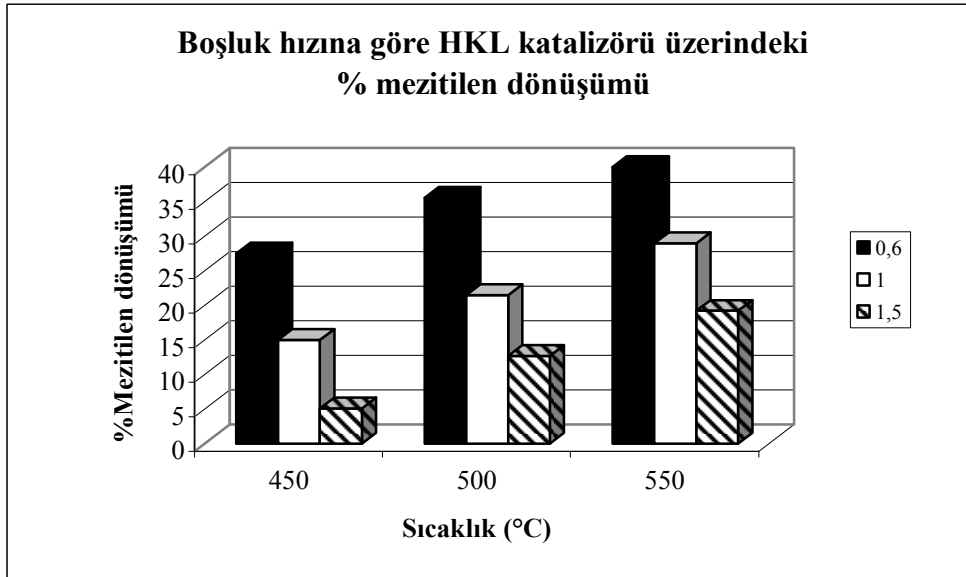


Şekil 4.6. Katalizör tipine göre toluen+mezitilenin toplam dönüşümünün sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi, farklı boşluk hızlarında HKL katalizörü üzerinde sıcaklık artışı ile toluen dönüşümü ya azalmakta, ya da ($1,0 \text{ st}^{-1}$ boşluk hızı için) değişmemektedir. Ayrıca HKL katalizörü üzerindeki en yüksek toluen dönüşümü (% 13,30) $V= 1,5 \text{ st}^{-1}$ boşluk hızında ve 450°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Şekil 4.8.'de görüldüğü gibi, HKL katalizörü üzerinde boşluk hızından bağımsız olarak sıcaklığın artışı ile mezitilen dönüşümü artmaktadır. Ayrıca, HKL katalizörü üzerinde toluenin aksine, aynı sıcaklıkta boşluk hızının azalmasıyla (yani tepkime süresinin artışıyla) mezitilen dönüşümü önemli derecede artmaktadır. Bu durum, ister sıcaklık, isterse de temas süresinin artışı ile, mezitilenin toluenden farklı olarak psevdokümen ve hemimellitene kadar izomerizasyon olabilmesidir. En yüksek mezitilen dönüşümü de (% 39,96) HKL katalizörü üzerinde $0,6 \text{ st}^{-1}$ boşluk hızında elde edilmiştir. Ayrıca şekillerde görüldüğü gibi, katalizör tipine ve tepkime sıcaklığına bağlı olmayarak aynı koşullardaki mezitilen dönüşümü toluen dönüşümünden genelde yüksektir.

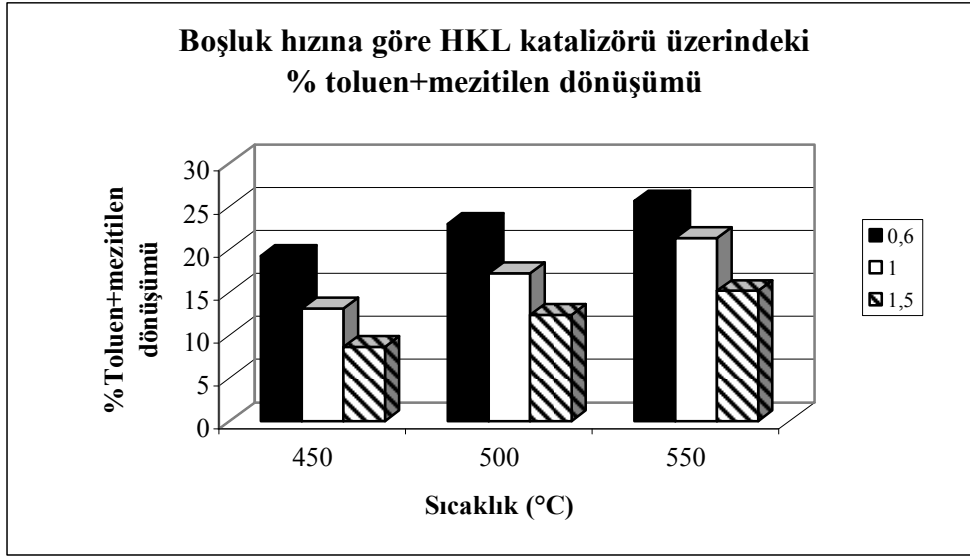


Şekil 4.7. Boşluk hızına göre HKL katalizörü üzerindeki toluen dönüşümünün sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.8. Boşluk hızına göre HKL katalizörü üzerindeki mezitilen dönüşümünün sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.9.'da, aynı sıcaklıkta boşluk hızının artmasıyla toluen+mezitilenin toplam dönüşümünün düştüğü görülmektedir. En yüksek toluen+mezitilen dönüşümü (% 25,58) $V= 0,6 \text{ st}^{-1}$ boşluk hızında 550°C sıcaklıkta elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Boşluk hızına göre HKL katalizörü üzerindeki toluen+mezitilen toplam dönüşümünün sıcaklık ile değişimi

4.1.3. Seçimlilikler

Bu kısımda, toluenin mezitilenle transalkilasyonu sonucu elde edilen ürünlerin seçimliliklerinin katalizör tipi ile, tepkime sıcaklığı ile ve boşluk hızı ile değişimi üzerinde durulacaktır. Seçimlilik hesapları aşağıdaki formüle göre yapılmıştır.

$$s = \text{Oluşan ürün mol sayısı} / \text{Dönüşen girdi mol sayısı} = dC_{\text{ürün}} / -dC_{\text{Girdi}} \text{ (Levenspiel 1972)}$$

Bu formüle göre, reaksiyon sırasında elde edilen ürünlerin seçimlilikleri aşağıda görüldüğü gibidir:

$$S_{\text{Benzen}} = \text{Oluşan benzen mol sayısı} / \text{Dönüşen toluen+mezitilen mol sayısı}$$

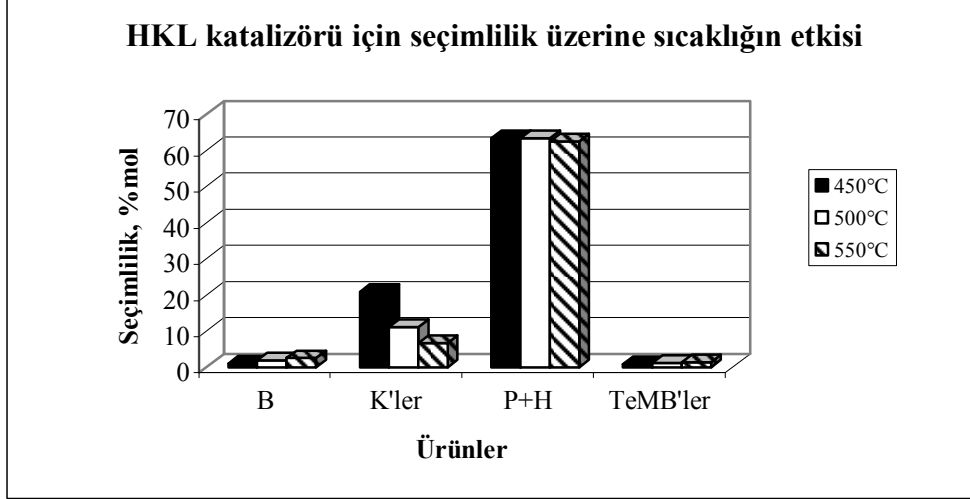
$$S_{\text{Ksilenler}} = \text{Oluşan ksilenler mol sayısı} / \text{Dönüşen toluen+mezitilen mol sayısı}$$

$$S_{\text{Pseydokümen+Hemimelliten}} = \text{Oluşan P+H mol sayısı} / \text{Dönüşen toluen+mezitilen mol sayısı}$$

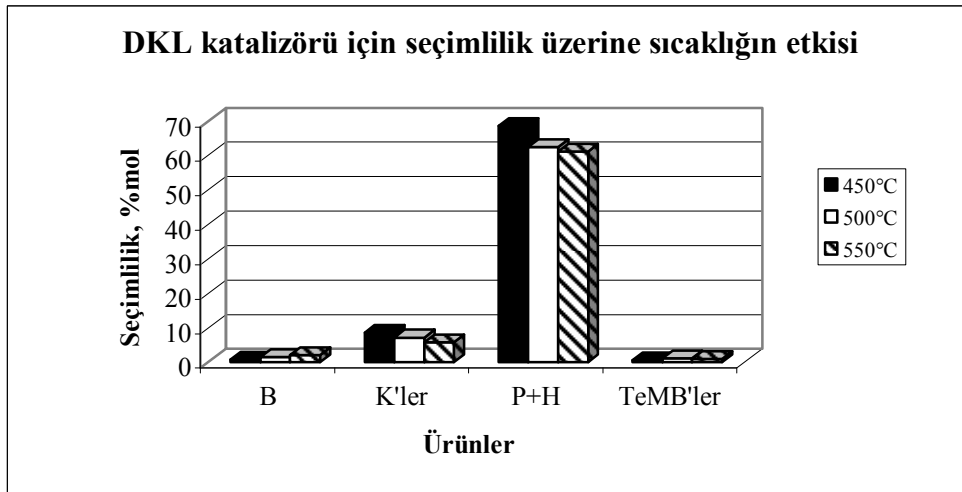
$$S_{\text{Tetrametilbenzenler}} = \text{Oluşan TMB'ler mol sayısı} / \text{Dönüşen toluen+mezitilen mol sayısı}$$

İncelenen klinoptilolit katalizörleri üzerinde, toluen+mezitilenin toplam dönüşümüne göre hesaplanmış ürün seçimlilikleri Şekil 4.10 - Şekil 4.18.'de verilmiştir. Şekil 4.10 - Şekil 4.12.'den görüldüğü gibi, 1,0 st⁻¹ boşluk hızında tepkime sıcaklığının 450°C'den

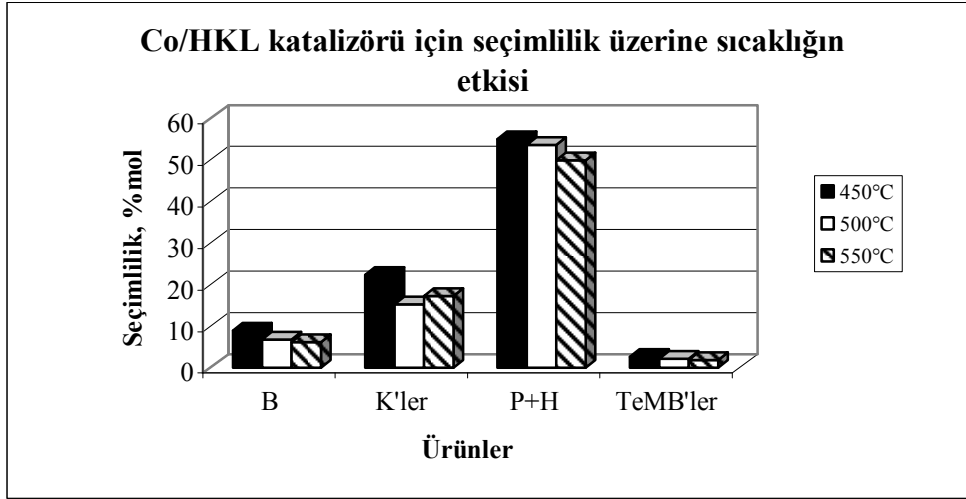
550°C'ye kadar artmasıyla her üç katalizör üzerinde ksilenlere göre seçimlilik önemli derecede düşmektedir. Aynı tepkime koşullarında ksilen seçimliliklerine göre katalizörlerin aktiviteleri Co/HKL > HKL > DKL şeklinde sıralanabilir.



Şekil 4.10. HKL katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi

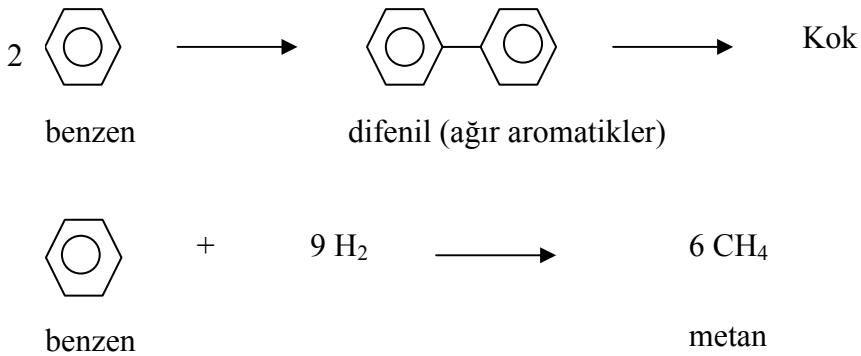


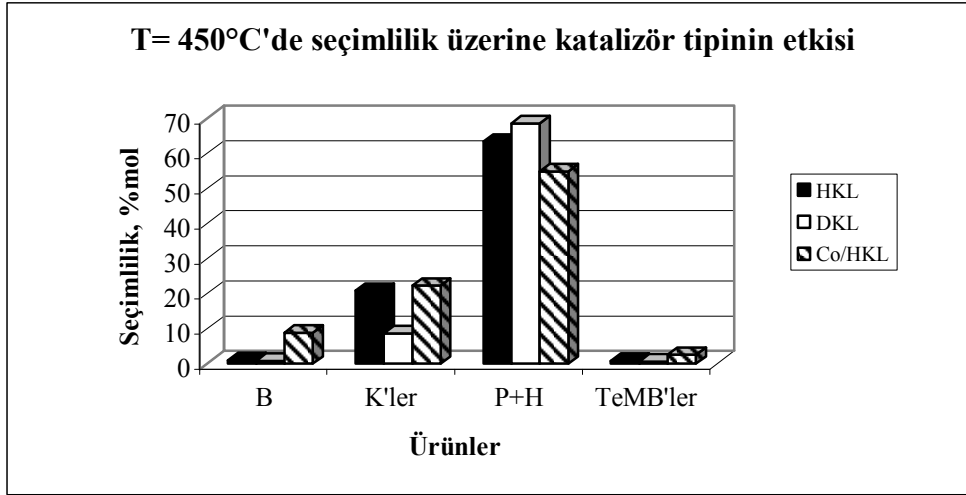
Şekil 4.11. DKL katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi



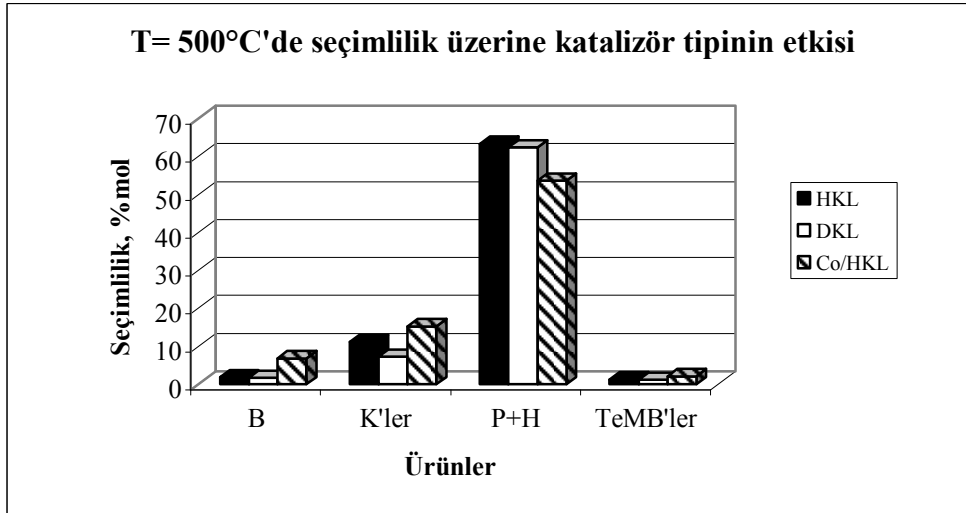
Şekil 4.12. Co/HKL katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi

Ayrıca, Şekil 4.10 - Şekil 4.12.'de görüldüğü gibi katalizör tipinden bağımsız olarak pseydokümen + hemimellitene göre toplam seçimlilik de tepkime sıcaklığının artışı ile çok az düşmektedir. Her üç katalizör üzerinde pseydokümen + hemimellitene göre seçimlilik ksilenlere göre seçimlilikten çok daha yüksektir. Şekillerde benzene ve tetrametilbenzenlere göre seçimliliklerin çok az olduğu ve tepkime sıcaklığının artışı ile genelde arttığı görülmektedir. Aynı zamanda her üç katalizör üzerinde sıcaklık artışı ile sıvı ürünlere göre toplam seçimlilik düşmektedir. Bu durum, tepkime sıcaklığının artışı ile katalizör yüzeyinde koklaşma ve aromatik halkanın hidrojenasyonlu bozundurulması gibi tepkimelerin hızlanması ile yorumlanabilir.

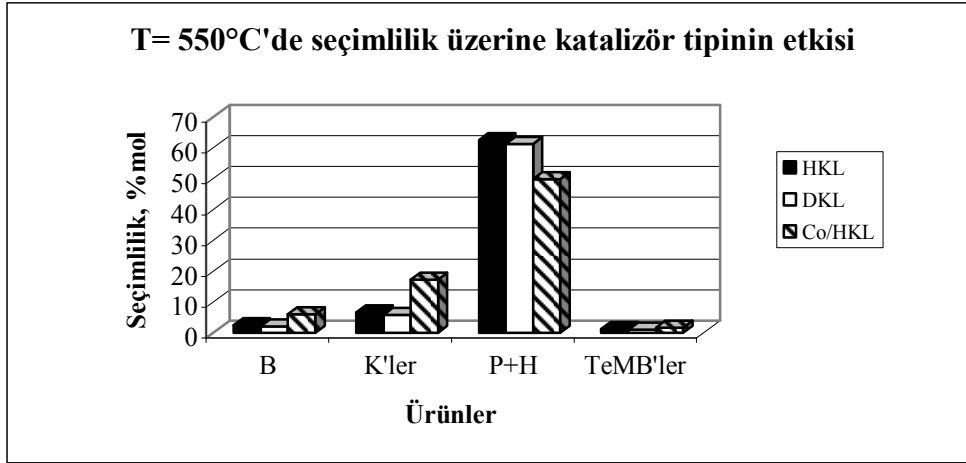




Şekil 4.13. T= 450°C’de seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi

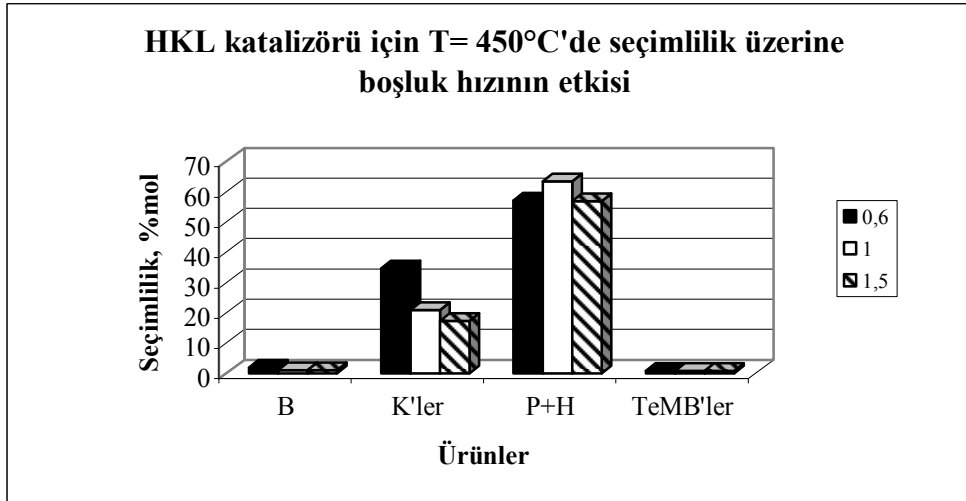


Şekil 4.14. T= 500°C’de seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi

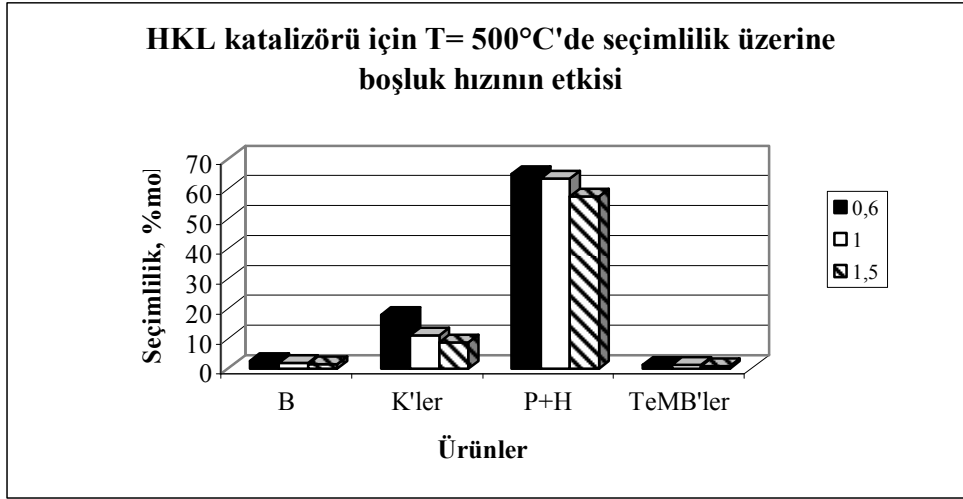


Şekil 4.15. T= 550°C'de seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi

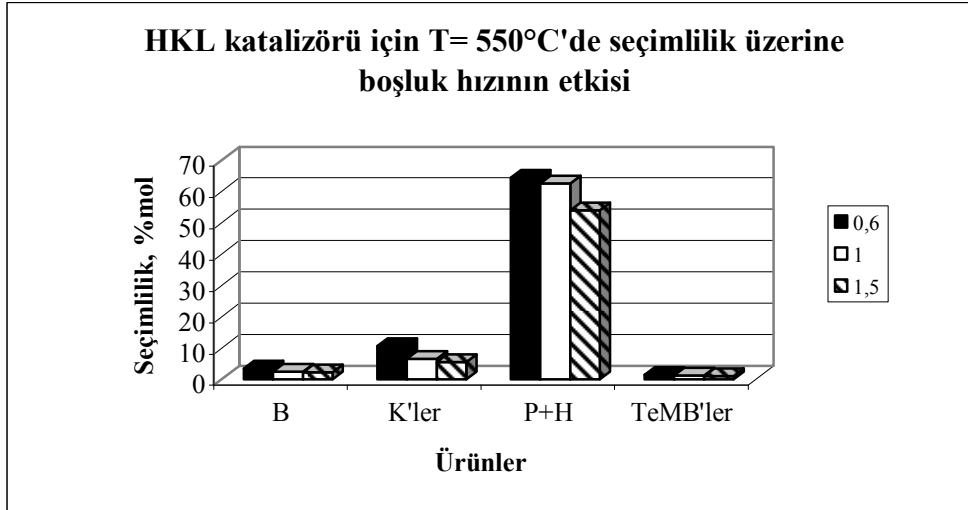
Şekil 4.16 – Şekil 4.18.'de HKL katalizörü için farklı tepkime sıcaklıklarındaki seçimlilikler üzerine boşluk hızının etkisi görülmektedir. Şekillerde, tepkime sıcaklığına bağlı olmayarak, boşluk hızının $0,6 \text{ st}^{-1}$ 'den $1,5 \text{ st}^{-1}$ 'e kadar artışı ile ksilenlere ve psevdokümen + hemimellitene göre seçimliliklerin düştüğü görülmektedir. En yüksek ksilen seçimliliği (% 34,509) HKL katalizörü üzerinde 450°C sıcaklıkta ve $0,6 \text{ st}^{-1}$ boşluk hızında elde edilmektedir.



Şekil 4.16. HKL katalizörü için T= 450°C'de seçimlilik üzerine boşluk hızının etkisi



Şekil 4.17. HKL katalizörü için T= 500°C'de seçimlilik üzerine boşluk hızının etkisi



Şekil 4.18. HKL katalizörü için T= 550°C'de seçimlilik üzerine boşluk hızının etkisi

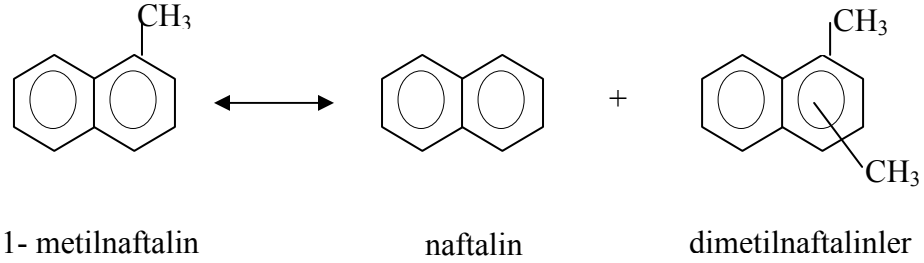
4.2. 1-Metilnaftalinin Girdi Olarak Kullanıldığı Deneysel Çalışmalar

Atmosferik basınçta çalışan deney sisteminde 1-metilnaftalin girdi olarak kullanılarak ZSM-5 katalizörünün test işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda, sıvı ürünlerin gaz kromatografisinde analizlenmesi sonucu elde edilen % ürün dağılımının ve girdi dönüşümünün katalizör tipiyle ve sıcaklıkla olan değişimi verilmiş ve ayrıca oluşan ürünlerin seçimlilikleri hakkında ayrıntılı inceleme yapılmıştır.

4.2.1. Ürün dağılımı

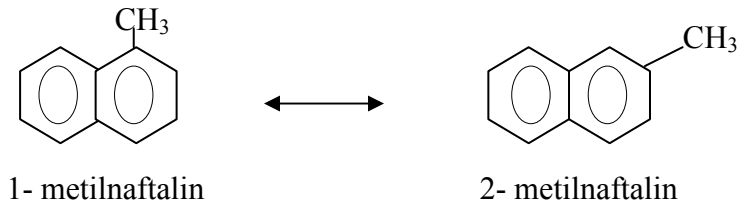
Çizelge 4.3.'de, incelenen değişik ZSM-5 katalizörleri üzerinde 1-metilnaftalinin disproporsiyon reaksiyonu sonucu oluşan % ürün dağılımı verilmiştir. Çizelge 4.3.'den de görüldüğü gibi, bu tepkimede amaçlanan ürünlerin (yani naftalin ve dimetilnaftalinlerin) yanı sıra benzen, toluen ve 2-metilnaftalin de oluşmaktadır.

Çizelge 4.3.'den de görüldüğü üzere, 1-metilnaftalinin disproporsiyonu tepkimesi sonucunda naftalin ve dimetilnaftalinler oluşmaktadır (Şekil 4.19.).



Şekil 4.19. 1-Metilnaftalinin disproporsiyonu

Çizelge 4.3.'den görüldüğü gibi, 1-metilnaftalinin büyük bir kısmı izomerizasyon tepkimesine maruz kalarak 2-metilnaftaline dönüşmektedir. Bu dönüşüm Şekil 4.20.'de görülmektedir.

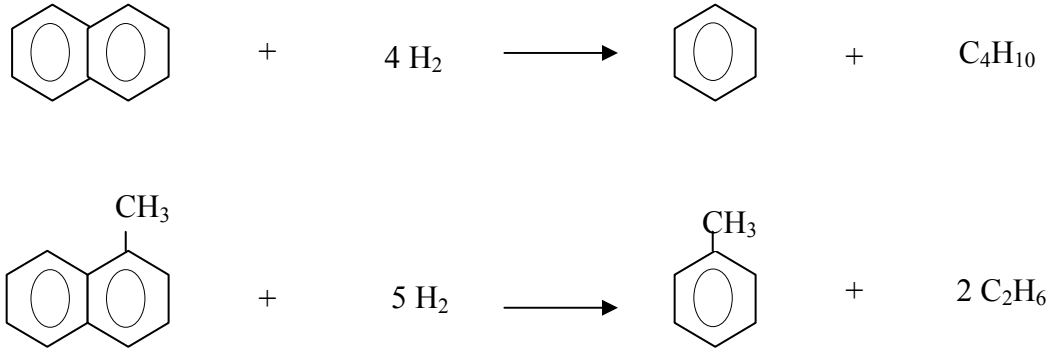


Şekil 4.20. 1-Metilnaftalinin izomerizasyonu

Çizelge 4.3. Değişik ZSM-5 türü katalizörler için Gaz Kromatografisi analizi sonucu elde edilen ürün dağılımı (% ağırlıkça)
(P = 1 atm, V = 0,5 st⁻¹)

Bileşenler	HZSM-5			DZSM-5			CoZSM-5			Co,ZrZSM-5			Co,LaZSM-5		
	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C
Benzen	0,18	0,32	0,48	0,21	0,32	0,42	0,37	0,61	1,02	0,23	0,35	0,52	0,25	0,68	1,08
Toluen	0,39	0,58	0,61	0,530	0,53	0,57	0,74	0,99	0,97	0,70	0,62	0,68	0,76	1,16	0,96
Naftalin	3,61	6,69	11,39	3,20	7,05	10,35	2,91	9,59	17,09	3,43	6,19	12,33	3,74	10,26	19,08
2-Metilnaftalin	80,44	75,30	67,78	80,75	74,65	68,97	79,15	72,06	64,46	80,13	76,40	66,50	80,43	73,13	61,59
1-Metilnaftalin	11,53	9,75	10,22	11,04	10,30	10,24	13,95	12,00	10,41	12,46	11,02	11,94	12,05	10,80	10,67
Dimetilnaftalinler	2,85	5,36	6,44	3,27	5,16	6,38	1,61	2,09	2,90	2,04	3,42	4,86	1,77	1,97	3,30

Ayrıca, katalizörlerin izomerizasyon aktiviteleri onların disproporsiyon aktivitelerinden çok fazla yüksektir. Çizelge 4.3.'de görüldüğü gibi, sıvı ürünler az miktarda benzen ve toluen gibi tek halkalı aromatik bileşikler de içermektedir. Bu durumun, naftalin halkasının çok az bir kısmının hidrojenasyon bozunması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu tepkimelere bir örnek olarak Şekil 4.21.'i göstermek mümkündür.



Şekil 4.21. Naftalin halkasının hidrojenasyon bozunması

4.2.2. 1-Metilnaftalinin dönüşümü

1-Metilnaftalin için % dönüşüm aşağıdaki formülle tanımlanmıştır.

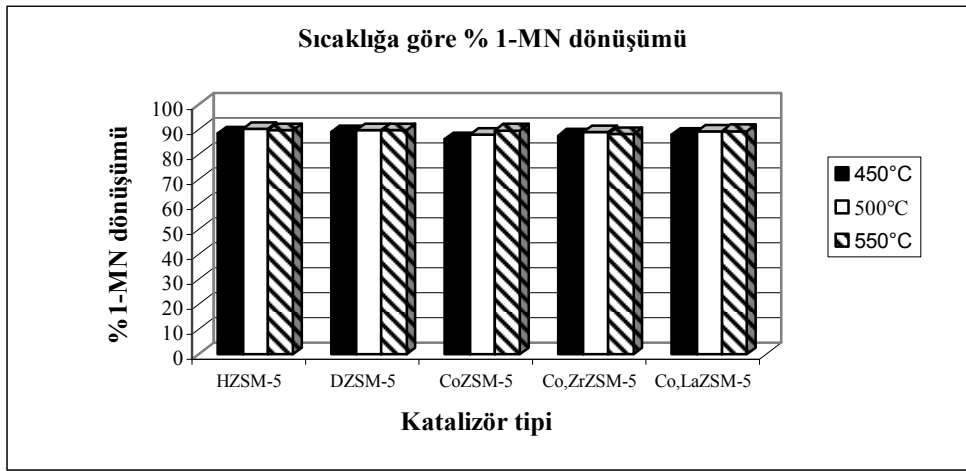
$$X_{1\text{-Metilnaftalin}} = (C_{\text{Giren 1-Metilnaftalin}} - C_{\text{Çıkan 1-Metilnaftalin}}) / C_{\text{Giren 1-Metilnaftalin}} \quad (\text{Levenspiel 1972})$$

Genel olarak 1-metilnaftalinin dönüşümü, % 88-90 (Çizelge 4.4.) arasında değişmektedir. Çizelge 4.4., Şekil 4.22. ve Şekil 4.23.'de görüldüğü gibi, incelenen katalizörler üzerinde genel olarak bakıldığında tepkime sıcaklığının 450°C'den 500°C'ye artışıyla 1-metilnaftalinin dönüşümü artmaktadır. Katalizör tipine göre 1-metilnaftalinin sıcaklıkla dönüşüm değerlerine bakıldığında % dönüşüm değerleri arasında çok fazla fark olmadığı görülmektedir. Genel olarak bakıldığında metal yüklü ZSM-5 katalizörleri üzerinde 1-metilnaftalinin dönüşümü, metal yüklü olmayan HZSM-5 ve DZSM-5 katalizörlerine göre biraz daha düşüktür. HZSM-5 katalizörü üzerinde 1-metilnaftalinin dönüşümü diğer katalizörlere göre biraz daha fazladır. Çizelge 4.4.'de görüldüğü üzere değişik türdeki ZSM-5 katalizörleri üzerinde

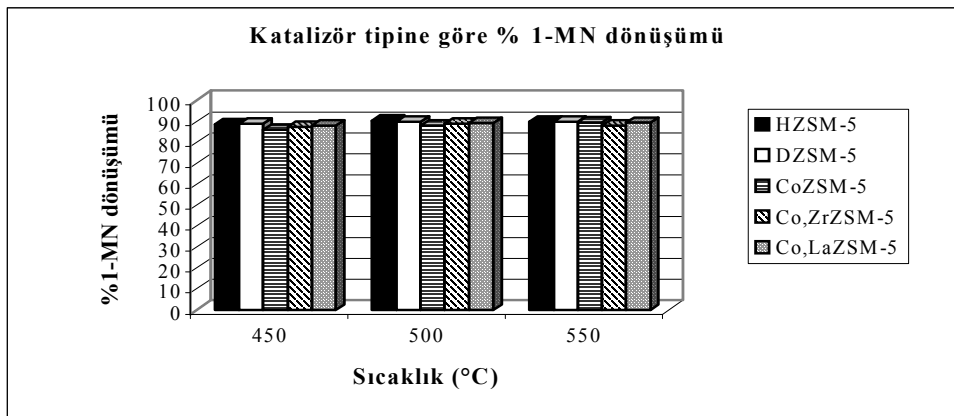
1-metilnaftalinin dönüşümünün çok fazla değişmemesi katalizörlerin aktivitelerinin birbirine yakın olduğunu bize göstermektedir.

Çizelge 4.4. 1-Metilnaftalin dönüşüm oranları, %

Sıcaklık (°C)	HZSM-5	DZSM-5	CoZSM-5	Co,ZrZSM-5	Co,LaZSM-5
450	88,47	88,96	86,05	87,54	87,95
500	90,26	89,71	88,00	88,98	89,20
550	89,78	89,77	89,59	88,07	89,33



Şekil 4.22. Sıcaklığa göre 1-Metilnaftalinin dönüşümünün katalizör tipi ile değişimi



Şekil 4.23. Katalizör tipine göre 1-Metilnaftalinin dönüşümünün sıcaklık ile değişimi

4.2.3. Seçimlilikler

Bu kısımda, 1-metilnaftalinin disproporsiyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin seçimliliklerinin katalizör tipi ile ve tepkime sıcaklığı ile değişimi üzerinde durulacaktır. Seçimlilik hesapları aşağıdaki formüle göre yapılmıştır.

$$s = \text{Oluşan ürün mol sayısı} / \text{Dönüşen girdi mol sayısı} = dC_{\text{ürün}} / -dC_{\text{Girdi}} \text{ (Levenspiel 1972)}$$

Bu formüle göre, reaksiyon sırasında elde edilen ürünlerin seçimlilikleri aşağıda görüldüğü gibidir:

$$S_{\text{Benzen}} = \text{Oluşan benzen mol sayısı} / \text{Dönüşen 1-metilnaftalin mol sayısı}$$

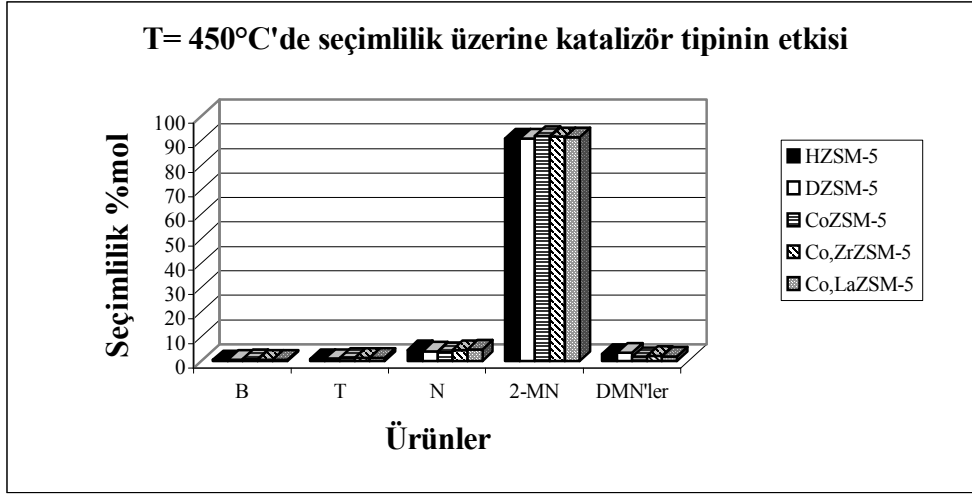
$$S_{\text{Toluen}} = \text{Oluşan toluen mol sayısı} / \text{Dönüşen 1-metilnaftalin mol sayısı}$$

$$S_{\text{Nafalin}} = \text{Oluşan naftalin mol sayısı} / \text{Dönüşen 1-metilnaftalin mol sayısı}$$

$$S_{\text{2-Metilnaftalin}} = \text{Oluşan 2-metilnaftalin mol sayısı} / \text{Dönüşen 1-metilnaftalin mol sayısı}$$

$$S_{\text{Dimetilnaftalinler}} = \text{Oluşan DMN'ler mol sayısı} / \text{Dönüşen 1-metilnaftalin mol sayısı}$$

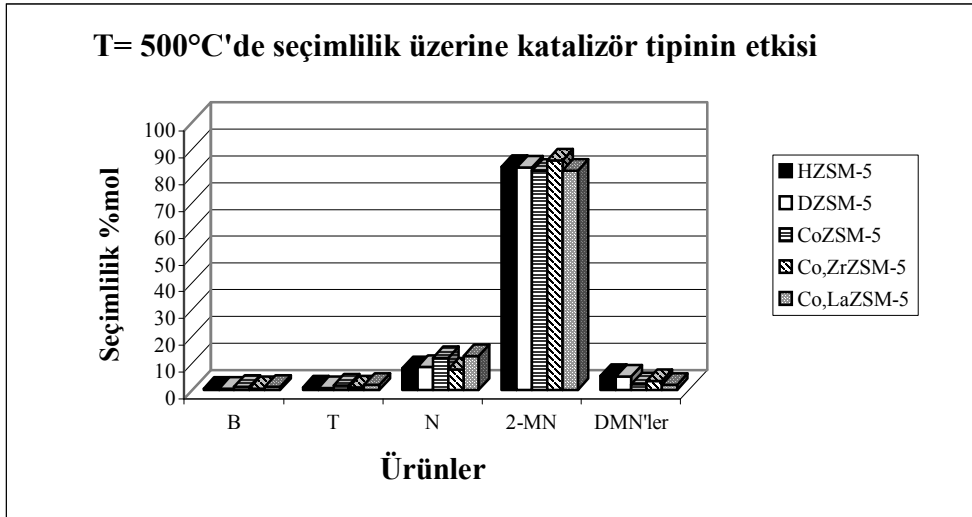
İncelene katalizörlerin değişik tepkime sıcaklıklarındaki ürün seçimlilikleri Şekil 4.24., Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'da verilmektedir. Her üç sıcaklıktaki seçimliliklere ait şekillerde görüldüğü gibi, ZSM-5 katalizörleri arasında naftalinin en yüksek seçimliliğine sahip katalizör Co₂LaZSM-5 katalizörüdür. Buna karşılık dimetilnaftalinlerin HZSM-5 ve DZSM-5 katalizörleri üzerindeki seçimlilikleri birbirine yakın ve diğer metal yüklü ZSM-5 katalizörlerine göre daha yüksektir.



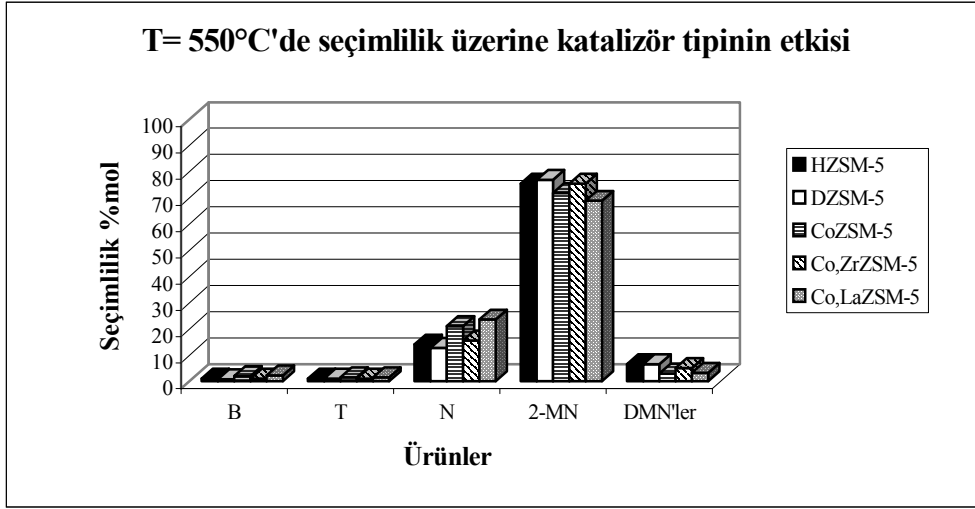
Şekil 4.24. T = 450°C'de seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi

Ayrıca tüm katalizörlerde tepkime sıcaklığının artışı ile katalizör üzerindeki naftalinin ve dimetilnaftalinlerin seçimliliğinin arttığı, ancak naftalinin seçimliliğinin dimetilnaftalinlerin seçimliliğinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Şekillerden de görüldüğü gibi, katalizörlerin benzen ve toluene göre seçimlilikleri çok az bir miktarda oluşmuştur ve sıcaklık arttıkça bu seçimliliklerde çok az bir miktarda artış vardır.



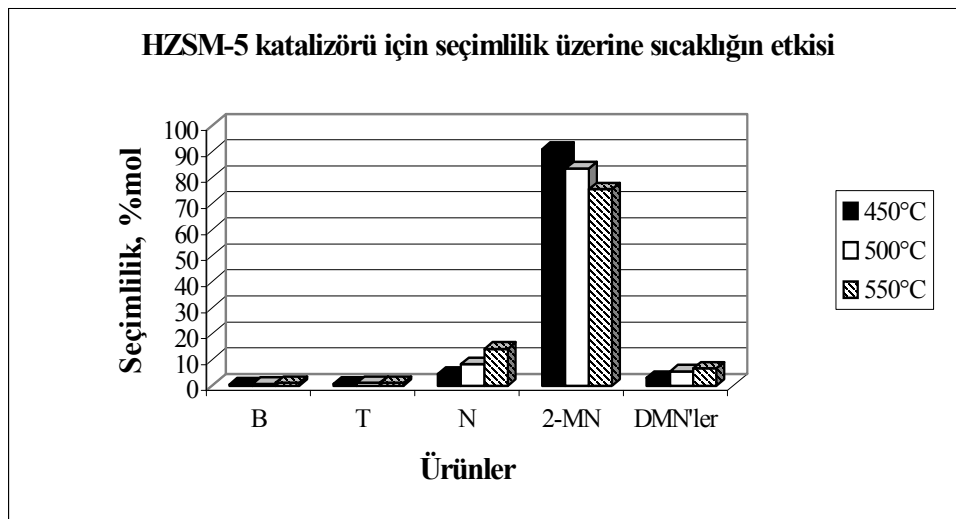
Şekil 4.25. T = 500°C'de seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi



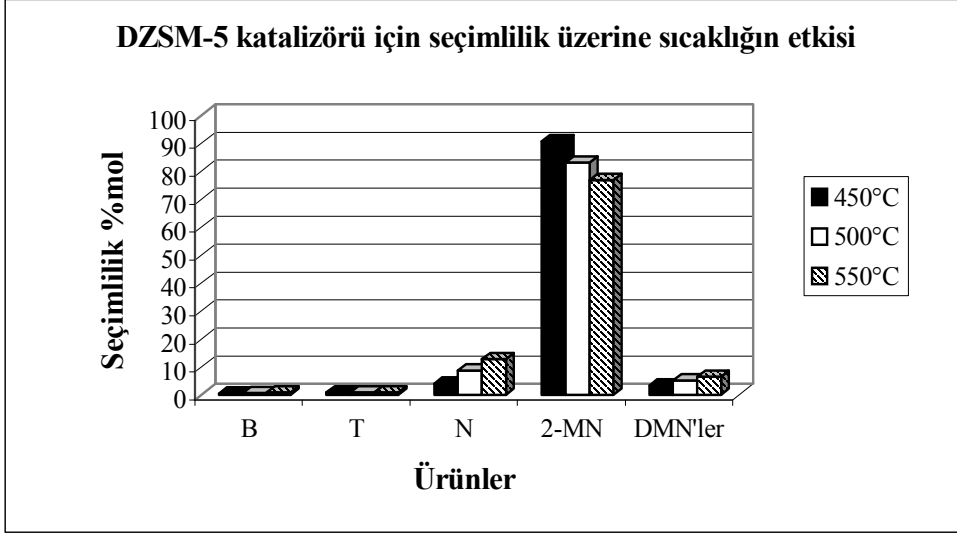
Şekil 4.26. T = 550°C'de seçimlilik üzerine katalizör tipinin etkisi

Aynı zamanda şekillerde, 2-Metilnaftalinin seçimliliğinin tüm katalizörlerde ve tüm sıcaklıklarda, diğer ürün seçimliliklerinden oldukça büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca tepkime sıcaklığının artışı ile katalizör üzerindeki 2-Metilnaftalinin seçimliliği azalmıştır.

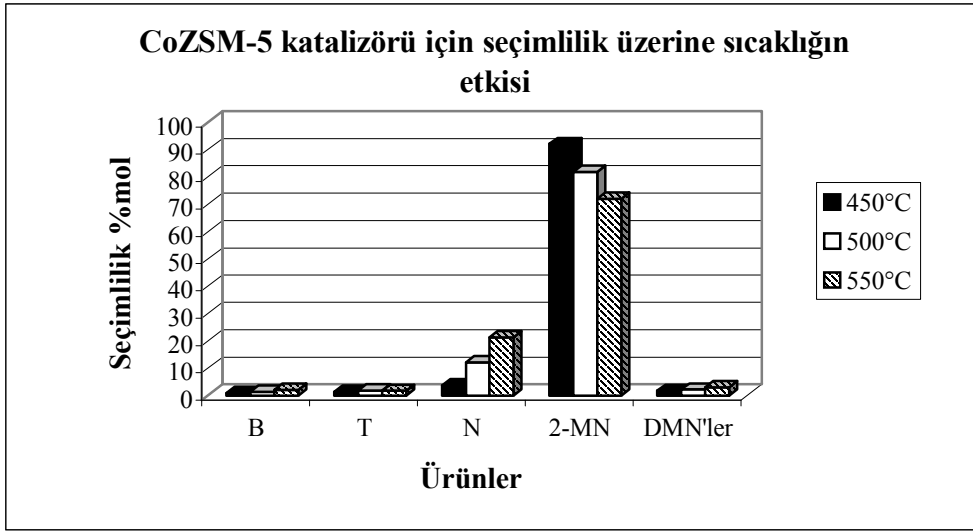
Ayrı ayrı her bir katalizör için seçimlilik üzerine tepkime sıcaklığının etkisi Şekil 4.27 - Şekil 4.31.'de verilmektedir.



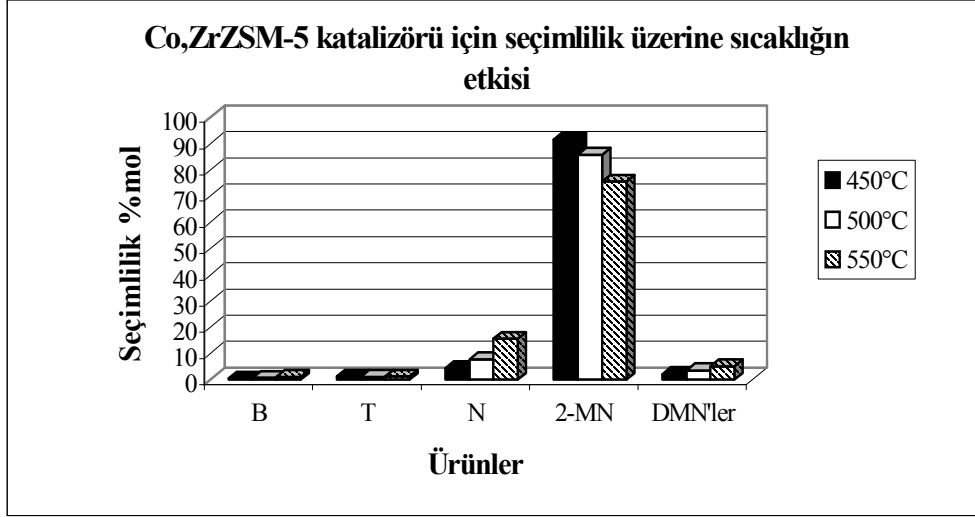
Şekil 4.27. HZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi



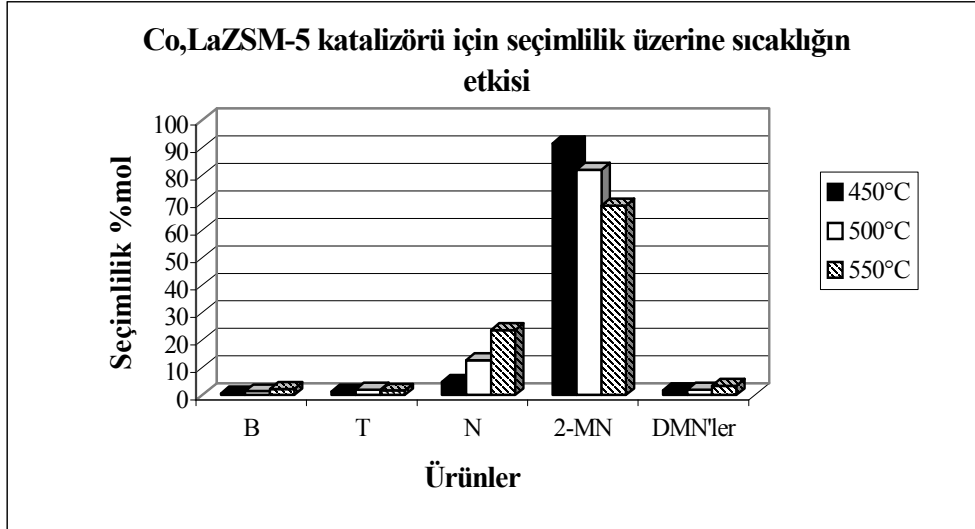
Şekil 4.28. DZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 4.29. CoZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 4.30. Co,ZrZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 4.31. Co,LaZSM-5 katalizörü için seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi

4.3. Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi

4.3.1. Katalizörlerin yüzey ve gözenek özelliklerinin incelenmesi

Hazırlanmış olan katalizörlerin yüzey ve gözenek özellikleri Quantachrome NOVA marka Otomatik Gaz Sorpsiyon Sisteminde incelenmiştir. Yapılan inceleme ile katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı belirlenmiştir. Buna göre, katalizörlerin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ayrıntılı olarak EK 2’de verilmiştir. EK 2’ye göre klinoptilolit türü katalizörlerde adsorplanan gaz

miktarı, HKL katalizörü için, ZSM-5 türü katalizörlerde ise DZSM-5 katalizörü için en yüksek değere ulaşmaktadır. Ayrıca, ZSM-5 türü katalizörlerde adsorplanan gaz miktarı, klinoptilolit türü katalizörlerde adsorplanan gaz miktarından oldukça yüksektir.

Desorpsiyon işlemleri gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için yapılmıştır. Tüm katalizörler için elde edilen izotermler, adsorpsiyon izotermleri ile aynı yolu izlememektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin aynı yolu izlemesi, katı örneklerin gözenek yapıları ile ilgilidir. Bu tip izotermler gözeneksiz katılar veya oldukça büyük gözenekli katılarda görülebilir.

Desorpsiyon verileri kullanılarak BJH yöntemi ile katalizörlerin gözenek boyut dağılımları elde edilmiştir. Buna göre, katalizörlerin gözenek boyut dağılımları ayrıntılı olarak EK 2’de verilmiştir.

Klinoptilolit türü katalizörler için BET yüzey alanları Çizelge 4.5.’de verilmiştir. Çizelge 4.5.’e göre, işlem görmemiş Sivas klinoptilolitinde mikro gözeneklerin gözükmemesi ve toplam yüzey alanının düşük olması ilgi çekmektedir. Klinoptilolit, NH_4Cl ’ le ve HCl asitle kimyasal işlemlere ve sıcaklık işlemlerine 350°C ’de (HKL için) ve 550°C ’de (DKL için) tabi tutulduğunda mikro gözenekler oluşmakta ve toplam yüzey alanı da önemli miktarda artmaktadır. Kullanılmamış ve kullanılmış+koku yakılmış Co/HKL katalizörlerinde mikro gözeneklerin tekrar kaybolması Co’ın klinoptilolit yüzeyine adsoplama yöntemi ile kaplanması ve dolayısıyla da gözeneklerde (özellikle de mikro gözeneklerde) film oluşturması ve onları kapatabilmesi ile yorumlanabilmektedir.

Çizelge 4.5. Klinoptilolit türü katalizörler için gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu ve BET yüzey alanları

Katalizörler	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	Ortalama Gözenek Boyutu, Å	Mikro Gözeneklerin Yüzey Alanı, m ² /g	Dış Yüzey Alanı, m ² /g	Toplam Yüzey Alanı, m ² /g
Sivas Klinoptilolit	0,08059	39,45	0,0	18,99	18,99
HKL	0,09996	39,50	41,79	47,62	89,40
DKL	0,07631	39,46	12,91	43,87	56,78
Co/HKL	0,07346	34,74	0,0	31,06	31,06
Kullanılmış ve koku yakılmış Co/HKL	0,09618	21,94	0,0	31,42	31,42

ZSM-5 türü katalizörler için BET yüzey alanları ise Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Çizelge 4.6.'da görüldüğü gibi, NH₄ZSM-5 zeoliti üzerinde değişik fiziksel ve kimyasal işlemlerin yapılması sonucu katalizörlerin ortalama gözenek boyutları önemli değişikliklere uğramamaktadır. Ancak, NH₄ZSM-5'in kalsinasyon işlemi sonucu 350°C'de HZSM-5'e ve 550°C'de DZSM-5'e dönüştürülmesi sonucu gözenek hacmi 1,9 kat artmakta ve her iki katalizörde sabit olarak 0,1930 ve 0,1935 cm³/g seviyesine ulaşmaktadır. Bunun yanı sıra NH₄ZSM-5'deki NH₄⁺ katyonlarının Co veya Co+Zr veya Co+La gibi metallerin katyonları ile yer değiştirmesi ile gözenek hacmi önemli derecede (≈ %65) artmaktadır ve bu durum ilgi çekmektedir. Çizelgeden aynı zamanda görüldüğü gibi, işlem görmemiş NH₄ZSM-5 diğer katalizörlere nispeten daha yüksek mikro gözenek yüzey alanına ve aksine en düşük dış yüzey alanına sahiptir. HZSM-5, DZSM-5 ve CoZSM-5 katalizörlerinde mikro gözeneklerin yüzey alanı önemli derecede düşmektedir, ancak dış yüzey alanı ise ≈1,5 kat artmaktadır. Ayrıca, HZSM-5, DZSM-5 ve CoZSM-5 katalizörlerinde mikro gözeneklerin yüzey alanının, dış yüzey alanının ve tabiki toplam yüzey alanının çok yakın olması ilgi çekmektedir. Çizelge 4.6.'da görüldüğü gibi, ZSM-5 zeolitinin kristal yapısına Co metalinin yanı sıra Zr ve La gibi atom ağırlığı büyük olan ağır metal katyonlarının girmesi katalizörlerin dış yüzey alanını pek fazla etkilememekte, mikro gözenek hacimlerini ise önemli derecede (özellikle de Co,LaZSM-5 katalizöründe) azaltmaktadır. Çizelgeden aynı

zamanda görüldüğü gibi, kullanılmış ve koku yakılmış Co,LaZSM-5 katalizörünün gözenek hacmi, mikro gözeneklerin yüzey alanı ve dış yüzey alanı, kullanılmamış Co,LaZSM-5 katalizörüne göre daha yüksektir. Bu durum ise, katalizör yüzeyindeki kokun yakılmasının daha yüksek sıcaklıkta (600-625°C) gerçekleştirilmesi ve dolayısıyla da katalizörün gözenek yapısında değişiklikler olabilmesi ile yorumlanabilmektedir.

Çizelge 4.6. ZSM-5 türü katalizörler için gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu ve BET yüzey alanları

Katalizörler	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	Ortalama Gözenek Boyutu, Å	Mikro Gözeneklerin Yüzey Alanı, m ² /g	Dış Yüzey Alanı, m ² /g	Toplam Yüzey Alanı, m ² /g
NH ₄ ZSM-5	0,1021	39,64	253,7	61,84	315,5
HZSM-5	0,1935	39,78	209,1	96,28	305,4
DZSM-5	0,1930	39,66	213,8	94,86	308,6
CoZSM-5	0,1771	35,18	211,4	94,07	305,4
Co,ZrZSM-5	0,1693	39,63	163,9	91,67	255,6
Co,LaZSM-5	0,1689	39,76	129,4	83,40	212,8
Kullanılmış ve koku yakılmış Co,LaZSM-5	0,1826	39,69	188,8	102,70	291,5

4.3.2. Klinoptilolit türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarının araştırılması

Klinoptilolit türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarının araştırılması amacıyla öncelikle, deneylerde kullanılmış klinoptilolit türü katalizörlerden yaklaşık 0,5 g tartılmıştır. Bilindiği gibi, deneylerde klinoptilolit katalizörlerinin üç farklı türü test edilmiştir. Bunlar; HKL, DKL ve Co/HKL katalizörleridir. Deneylerde HKL katalizörü için 0,6 st⁻¹, 1,0 st⁻¹ ve 1,5 st⁻¹ boşluk hızlarında, DKL ve Co/HKL katalizörleri için ise 1,0 st⁻¹ boşluk hızında çalışılmıştır. HKL katalizörünün yüzeyinde oluşan kok miktarının araştırılması için; 0,6 st⁻¹ boşluk hızında kullanılmış HKL katalizörü için 450°C en düşük tepkime sıcaklığı ve 550°C en yüksek tepkime sıcaklığında, 1,0 st⁻¹ boşluk

hızında kullanılmış HKL katalizörü için çalışılan 450°C, 500°C ve 550°C tepkime sıcaklıklarında, 1,5 st⁻¹ boşluk hızında kullanılmış HKL katalizörü için ise 450°C en düşük tepkime sıcaklığı ve 550°C en yüksek tepkime sıcaklığında kok tayini yapılmıştır. DKL ve Co/HKL katalizörlerinin kok tayinleri ise çalışılan en yüksek tepkime sıcaklığı olan 550°C'deki kullanılmış türleri için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Kok araştırması yapılacak katalizör numuneleri belirlendikten sonra, deneylerde kullanılmış katalizörlerden yaklaşık 0,5 g tartılarak katalizörler teker teker porselen krozelere yerleştirilmiştir. Katalizörlerin kokunu yakma işleminden önce, yapılan deneyler sırasında katalizörler üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünlerin katalizörler üzerinde azda olsa birikmiş olabileceği düşünülerek bu ürünlerin ve katalizörler üzerinde bulunan nemin uzaklaştırılması için, katalizörler önceden 200°C'ye ısıtılmış etüvde 6 saat kurutulmuştur. 6 saat sonunda katalizörler soğuması için desikatöre konulmuş, desikatörde yarım saat bekletildikten sonra katalizörlerin ikinci tartımı yapılmıştır. Daha sonra katalizörler yine önceden 200°C'ye ısıtılmış etüvde bu kez 2 saat kurutulmuştur, aynı koşullarda soğutma ve ardından tartı işlemi gerçekleştirilerek üçüncü tartım yapılmıştır. Sabit tartıma gelen kadar katalizörlerin 2 saat etüvde ısıtma, desikatörde soğutma ve tartı işlemleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin miktarları sabit olduktan sonra alınan bu son tartı m₁ olarak adlandırılmıştır.

Etüvde kurutma işleminden sonra katalizörlerin yüzeyinde bulunan kokun yanması amacıyla katalizörler kül fırınına yerleştirilmiştir ve aşağıdaki sıcaklık programını takiben yakma işlemi gerçekleştirilmiştir.

25°C $\xrightarrow{1 \text{ saat}}$ 450°C
450°C $\xrightarrow{1 \text{ saat}}$ 625°C (4 saat)

Kok yakma işlemi sonunda katalizörler soğuması için desikatöre konmuştur, desikatörde bir saat bekletildikten sonra katalizörlerin tartımı yapılmıştır. Daha sonra katalizörler, önceden 200°C'ye ısıtılmış etüvde 2 saat kurutulmuştur, kurutma işleminden sonra katalizörler desikatörde yarım saat süre ile soğutulmuştur ve akabinde

tartımları yapılmıştır. Sabit tartıma gelene kadar katalizörlerin, 2 saat etüvde ısıtma, desikatörde soğutma ve tartı işlemleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin miktarları sabit olduktan sonra alınan bu son tartı m_2 olarak adlandırılmıştır.

Katalizörlerin % Kok miktarı aşağıdaki formülle tanımlanmıştır.

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

m_1 : Etüvde kurutma işleminden sonra elde edilen katalizör miktarı (g)

m_2 : Kül fırınında kokunu yakma ve ardından etüvde kurutma işleminden sonra elde edilen katalizör miktarı (g)

Yukarıdaki formüle göre, her bir kullanılmış katalizör için hesaplanan % Kok miktarı Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Tepkime koşullarında klinoptilolit türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarı

Katalizör tipi	m_1 (g)	m_2 (g)	Kok miktarı (% ağırlıkça)
HKL (0,6st ⁻¹ ve 450°C'deki)	0,4848	0,4702	3,01
HKL (0,6st ⁻¹ ve 550°C'deki)	0,4908	0,4802	2,16
HKL (1,0st ⁻¹ ve 450°C'deki)	0,4819	0,4664	3,22
HKL (1,0st ⁻¹ ve 500°C'deki)	0,4913	0,4770	2,91
HKL (1,0st ⁻¹ ve 550°C'deki)	0,4815	0,4708	2,22
HKL (1,5st ⁻¹ ve 450°C'deki)	0,4899	0,4757	2,90
HKL (1,5st ⁻¹ ve 550°C'deki)	0,4939	0,4827	2,27
DKL (1,0st ⁻¹ ve 550°C'deki)	0,4857	0,4771	1,77
Co/HKL (1,0st ⁻¹ ve 550°C'deki)	0,4885	0,4623	5,36

Çizelge 4.7.'de görüldüğü gibi, aynı koşullarda ($T= 550^\circ\text{C}$, boşluk hızı= 1,0 st⁻¹) yüzeylerindeki kok miktarına göre her üç katalizörü aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

DKL < HKL < Co/HKL

Ayrıca tüm deneysel çalışmalarda elde edilen en düşük kok miktarı (% 1,77) DKL katalizörü üzerinde, en yüksek kok miktarı ise (% 5,36) Co/HKL katalizörü üzerindedir. Aynı zamanda Çizelge 4.7.'den görüldüğü gibi, 550°C'de HKL katalizörü üzerinde değişik boşluk hızlarında oluşan kok miktarı çok az değişmektedir. Yani, boşluk hızının 0,6 st⁻¹'den 1,5 st⁻¹'e kadar artışı ile kok miktarı % 2,16'dan % 2,27'ye kadar değişmektedir. Bunun yanı sıra, HKL katalizörü üzerinde 1,0 st⁻¹ boşluk hızında tepkime sıcaklığının 450°C'den 550°C'ye kadar artışıyla, kok miktarı beklendiği gibi artmakta değil, aksine % 3,22'den % 2,22'ye kadar azalmaktadır.

4.3.3. ZSM-5 türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarının araştırılması

ZSM-5 türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarının araştırılması amacıyla öncelikle, deneylerde kullanılmış ZSM-5 türü katalizörlerden yaklaşık 1 g tartılmıştır. Kok miktarını araştırmak için, çalışılan 450°C, 500°C ve 550°C tepkime sıcaklıklarında kullanılmış metal yüklü olmayan katalizörlerden HZSM-5 ve metal yüklü olan katalizörlerden Co,LaZSM-5 katalizörlerinin her üç tepkime sıcaklığı için kok tayini yapılmıştır. Diğer katalizörlerin yani; DZSM-5, CoZSM-5 ve Co,ZrZSM-5 katalizörlerinin kok analizleri çalışılan en yüksek tepkime sıcaklığı olan 550°C'deki kullanılmış türleri için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Kok araştırması yapılacak katalizör numuneleri belirlendikten sonra, deneylerde kullanılmış katalizörlerden yaklaşık 1 g tartılarak katalizörler teker teker porselen krozelere yerleştirilmiştir. Ardından, klinoptilolit türü katalizörlerin kok araştırmasında uygulanan tüm aşamalar ZSM-5 türü katalizörler için de gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, tepkime koşullarında ZSM-5 türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarı Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Çizelge 4.8.'de görüldüğü gibi, aynı koşullarda en düşük kok miktarı (% 1,53) HZSM-5 katalizörü yüzeyinde 450°C sıcaklıkta oluşmaktadır. Aynı zamanda tepkime sıcaklığının 450°C'den 550°C'ye kadar artışıyla HZSM-5 ve Co,LaZSM-5 katalizörleri yüzeyinde oluşan kok miktarı sırasıyla % 1,53'den % 3,09'a ve % 2,09'dan % 3,34'e ulaşmaktadır, bu da bize tepkime sıcaklığı arttıkça katalizör yüzeyinde oluşan kok miktarının arttığını

göstermektedir. Ayrıca 550°C’de oluşan kok miktarına göre katalizörleri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

CoZSM-5 < DZSM-5 < Co,ZrZSM-5 < HZSM-5 < Co,LaZSM-5

Çizelge 4.8. Tepkime koşullarında ZSM-5 türü katalizörün yüzeyinde oluşan kok miktarı

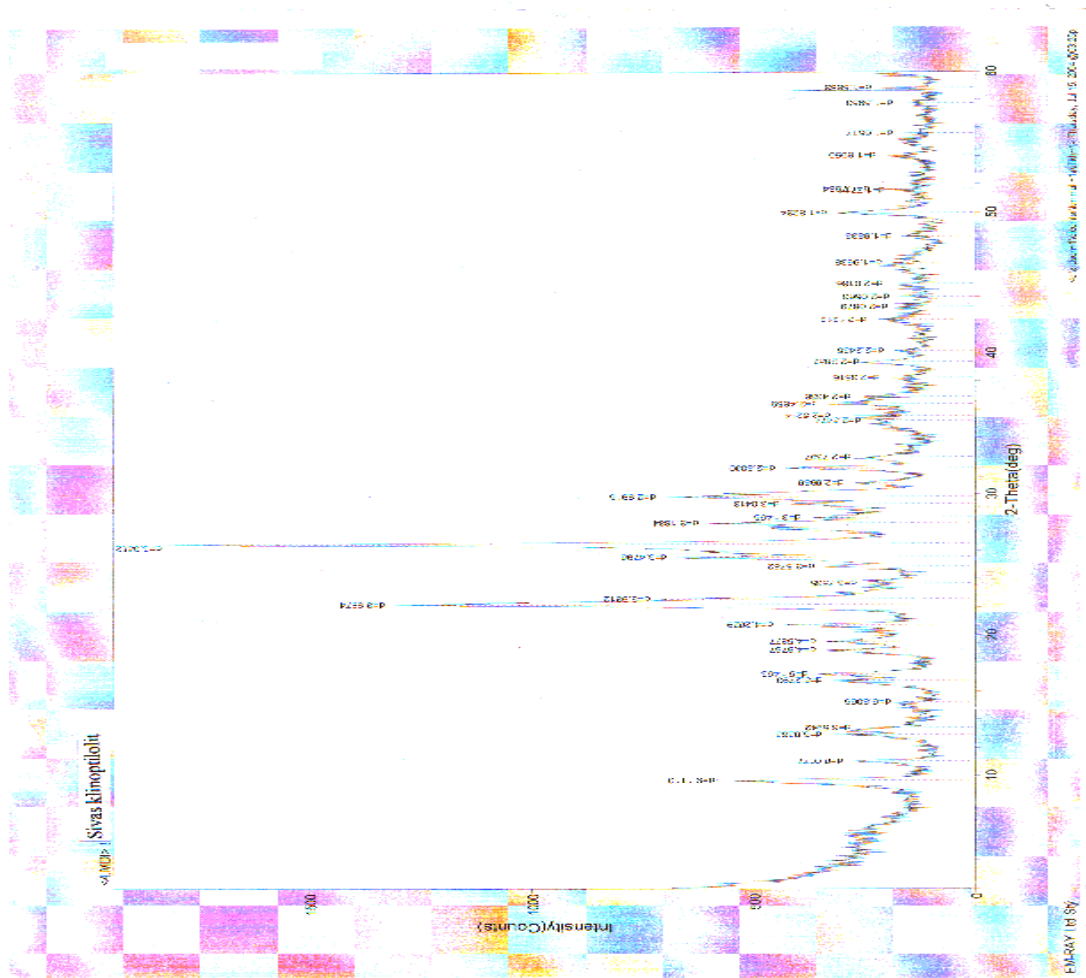
Katalizör tipi	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Kok miktarı (% ağırlıkça)
HZSM-5 (450°C’deki)	0,9906	0,9754	1,53
HZSM-5 (500°C’deki)	0,9959	0,9766	1,94
HZSM-5 (550°C’deki)	0,9983	0,9675	3,09
DZSM-5 (550°C’deki)	1,0170	0,9889	2,76
CoZSM-5 (550°C’deki)	1,0088	0,9870	2,16
Co,ZrZSM-5 (550°C’deki)	1,0088	0,9785	3,00
Co,LaZSM-5 (450°C’deki)	0,9971	0,9763	2,09
Co,LaZSM-5 (500°C’deki)	0,9985	0,9703	2,82
Co,LaZSM-5 (550°C’deki)	0,9993	0,9659	3,34

4.3.4. Katalizörlerin kristal yapılarının XRD yöntemi ile incelenmesi

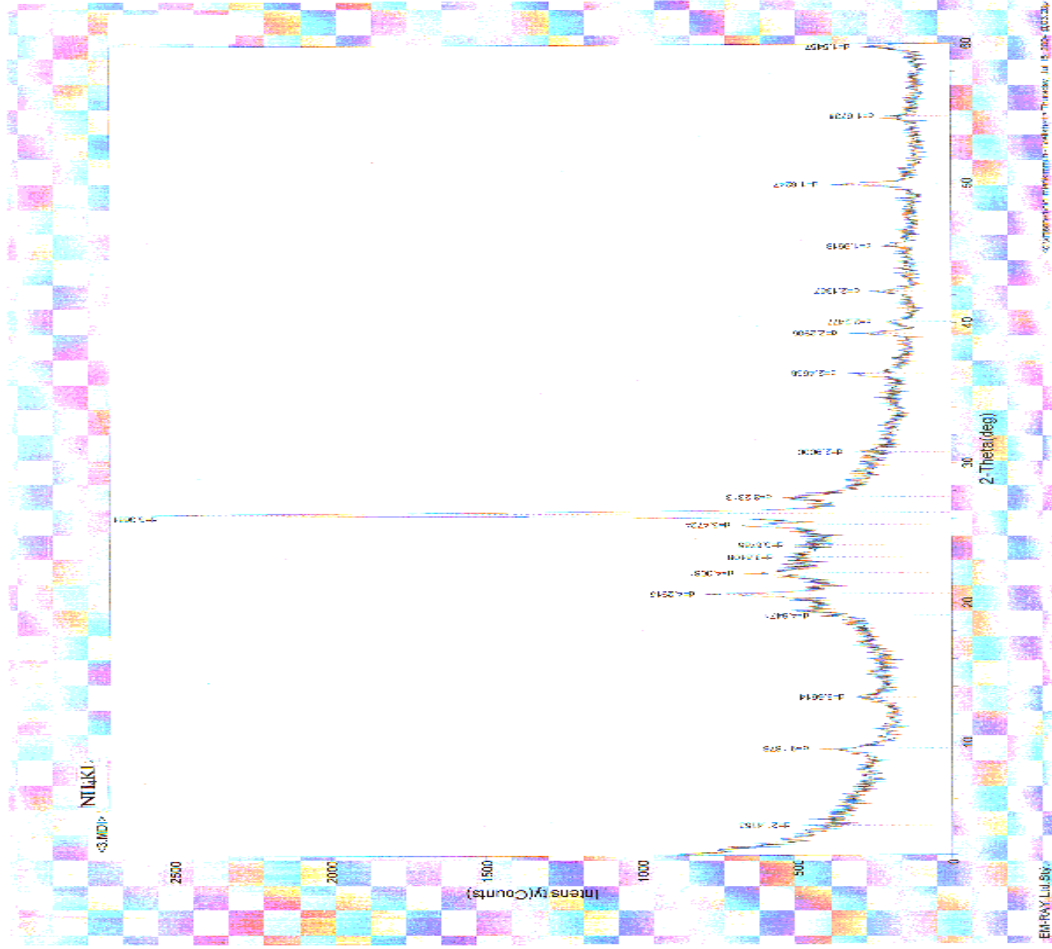
Katalizörlerin XRD incelemesi Rigaku difratometresinde yapılmıştır. Katalizörlerin X ışını kırınım desenleri 2.0-60 2θ aralığında, 0.02 adım aralığında, 2 saat süre ile 40kV ve 30mA akımda belirlenmiştir.

Yapılan XRD incelemesi sonuçları ayrıntılı olarak EK 1’de verilmiştir. EK 1’de öncelikle, klinoptilolit ve onun temelinde hazırlanmış katalizörlerin XRD ile incelenmesi sonuçları verilmiştir. Buna göre EK 1’de, HKL, DKL ve Co/HKL’in XRD spektrumları görülmektedir. Sivas klinoptilolit NH₄Cl’le kation değişimi ve HCl’le dealüminasyon işlemlerine tabi tutulduktan sonra, klinoptilolit kristal yapısında önemli değişiklikler olmaktadır. Bu değişiklikler Şekil 4.32. ve Şekil 4.33.’de görülmektedir. Ayrıca bu işlemler sonucunda elde edilen NH₄KL’in kristal yapısının kuvarsın kristal yapısına çok yakın olduğu görülmüştür ve bu durum çok ilgi çekmektedir. NH₄KL’le kıyaslamak amacı ile sentetik kuvarsın (SiO₂) XRD spektrumu

da EK 1’de verilmiştir. NH_4KL ’in sonraki işlemleri sonucu HKL ve DKL katalizörlerinin elde edilmesi ile zeolitin kristal yapısında önemli değişiklikler görülmektedir. Daha sonra, kullanılmamış ve deneylerde kullanılmış Co/HKL katalizörlerinin mukayeseli XRD spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda görüldüğü gibi, Co/HKL katalizörünün kristal yapısı HKL katalizörünün kristal yapısı ile aynıdır. Aynı zamanda, deney koşullarında denenmesi Co/HKL katalizörünün kristal yapısını etkilememektedir.



Şekil 4.32. Sivas Klinoptilolit XRD spektrumları



Şekil 4.33. NH₄KL'in XRD spektrumları

Sentetik zeolit NH₄ZSM-5 ve onun temelinde elde edilmiş katalizörlerin XRD ile incelemesi sonuçları da EK 1'de verilmiştir. Buna göre EK 1'de, NH₄ZSM-5, HZSM-5, DZSM-5, CoZSM-5, Co,ZrZSM-5 ve Co,LaZSM-5 katalizörlerinin XRD spektrumları görülmektedir. Bu spektrumları kıyaslayacak olursak, NH₄ZSM-5 zeolitinin iyon değişimi ve kalsinasyon işlemleri (350°C ve 550°C sıcaklıklarda) sonucu kristal yapısında önemli değişiklikler olmamaktadır. Ayrıca EK 1'de, deneylerde kullanılmış veya koku giderilmiş ZSM-5 türü katalizörlerden bazılarının XRD spektrumları da verilmiştir. Spektrumlardan görüldüğü gibi, NH₄ZSM-5 zeoliti temelinde hazırlanmış katalizörlerin disproporsiyon tepkimeleri koşullarında denenmesi ve yüzeylerinde oluşan kokun oksidatif rejenerasyon yolu ile giderilmesi onların kristal yapılarını etkilememektedir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmanın ilk aşamasında, Maden Teknik Arama Enstitüsünden temin edilmiş olan Sivas klinoptilolit doğal zeolitinin bronstead (HKL), lewis (DKL) ve % 5 Co adsorplanmış (Co/HKL) türdeki katalizörleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu katalizörler üzerinde mezitilenin toluen ile transalkilasyonu sonucu ksilenlerin elde edilmesi için gerekli en uygun katalizörün ve en uygun tepkime koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, atmosferik basınçta, mezitilen-toluen (50:50 [mol:mol]) model tepkimesi için, $T = 450, 500, 550^{\circ}\text{C}$ 'de, boşluk hızları = $0,6 \text{ saat}^{-1}, 1,0 \text{ saat}^{-1}, 1,5 \text{ saat}^{-1}$ ve H_2 :Hammadde (mol oranı) = 5:1 iken katalizörler (HKL katalizörü tüm boşluk hızları için, DKL ve Co/HKL katalizörleri ise yalnızca $1,0 \text{ saat}^{-1}$ boşluk hızı için) test edilmiştir.

Sonuç olarak, ksilen oluşumu açısından incelendiğinde en seçimli katalizörün 450°C 'de ve $V = 1 \text{ saat}^{-1}$ 'de kullanılmış Co/HKL (% 22,33) olduğu karar görülmüştür. $1,0 \text{ saat}^{-1}$ hammadde akış hızında tepkime sıcaklığının artması ile her üç katalizör üzerinde ksilenlere göre seçimlilik önemli derecede düşmektedir. Aynı tepkime koşullarında ksilen seçimliliklerine göre katalizörlerin aktiviteleri: Co/HKL>HKL>DKL şeklinde sıralanmaktadır. Her üç katalizör üzerinde pseydokümen+hemimellitene göre seçimlilik ksilenlere göre seçimlilikten çok daha yüksektir. Buna göre, hazırlanan bu üç katalizörün reaksiyonlara göre seçimliliklerinin: izomerizasyon>transalkilasyon>disproporsiyon sırasında olduğu görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise Amerikan Zeolyts firmasından temin edilmiş olan NH_4 türündeki ZSM-5 (Si/Al = 50) katalizöründen bronstead (HZSM-5), lewis (DZSM-5), % 2 Co ile katyon değişimi yapılmış (CoZSM-5), % 1 Co ve % 1 Zr ile katyon değişimi yapılmış (Co,ZrZSM-5) ve % 1 Co ve % 1 La ile katyon değişimi yapılmış (Co,LaZSM-5) katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler üzerinde 1-metilnaftalinin disproporsiyonu sonucu naftalinin ve dimetilnaftalinlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan bu katalizörler, atmosferik basınçta, 1-metilnaftalinin girdi olarak kullanıldığı tepkime için, $T = 450, 500, 550^{\circ}\text{C}$ 'de, boşluk hızı = $0,5 \text{ saat}^{-1}$ ve H_2 :Hammadde (mol oranı) = 5:1 iken test edilmiştir. Sonuç

olarak, incelenen katalizörler üzerinde, tepkime sıcaklığının artması ile 1-metilnaftalinin dönüşümü genel olarak artmıştır. Tüm katalizörlerde tepkime sıcaklığının artışı ile katalizör üzerindeki naftalinin ve dimetilnaftalinlerin seçimliliğinin arttığı, ancak naftalinin seçimliliğinin dimetilnaftalinlerin seçimliliğinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir, her üç sıcaklıkta da naftalinin en yüksek seçimliliğine sahip olan katalizör Co,LaZSM-5 katalizörüdür. En yüksek naftalin seçimliliği de 550°C sıcaklıkta Co,LaZSM-5 katalizörü üzerinde % 23,69 olarak elde edilmiştir. Buna karşılık dimetilnaftalinlerin HZSM-5 ve DZSM-5 katalizörleri üzerindeki seçimlilikleri birbirine yakın ve diğer metal yüklü ZSM-5 katalizörlerine göre daha yüksektir. En yüksek dimetilnaftalinlerin seçimliliği de 550°C sıcaklıkta HZSM-5 katalizörü üzerinde % 6,53 olarak elde edilmiştir. Çalışılan her sıcaklıkta ve incelenen tüm katalizörler üzerinde naftalinin seçimliliğinin dimetilnaftalinlerin seçimliliğinden daha yüksek olmasının nedeni ise, naftalinin, 1-metilnaftalinin disproporsiyonu tepkimesinin yanı sıra, 1-metilnaftalinin hidrolealkilasyonu tepkimesi sonucu da elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Dimetilnaftalinler ise sadece 1-metilnaftalinin disproporsiyonu tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Ayrıca, 2-metilnaftalin seçimliliğinin tüm katalizörlerde ve tüm sıcaklıklarda, diğer ürün seçimliliklerinden oldukça yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek 2-metilnaftalin seçimliliği de 450°C'de CoZSM-5 katalizörü üzerinde % 91,98 olarak elde edilmiştir. Bu da bize, hazırlanmış olduğumuz ZSM-5 türü zeolit katalizörlerin disproporsiyon reaksiyonundan çok, izomerizasyon reaksiyonunda daha aktif olduğunu göstermiştir.

Hazırlanan katalizörlerin BET analizleri sonucu katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları hakkında bilgi edinilmiştir. Klinoptilolit HKL ve DKL'e dönüştürülmesi ile mikro gözenekler oluşmuş ve toplam yüzey alanı da önemli miktarda artmıştır. Kullanılmamış ve kullanılmış+koku yakılmış Co/HKL katalizörlerinde mikro gözeneklerin tekrar kaybolması Co' ın klinoptilolit yüzeyine adsoplama yöntemi ile kaplanması ve dolayısıyla da gözeneklerde (özellikle de mikro gözeneklerde) film oluşturması ve onları kapatabilmesi ile yorumlanabilmektedir. ZSM-5 türü katalizörler için NH₄ZSM-5 zeoliti üzerinde değişik fiziksel ve kimyasal işlemlerin yapılması sonucu katalizörlerin gözenek boyutları önemli değişikliklere uğramamaktadır. İşlem görmemiş NH₄ZSM-5 diğer katalizörlere nispeten daha yüksek mikro gözenek yüzey

alanına ve aksine en düşük dış yüzey alanına sahiptir. HZSM-5, DZSM-5 ve CoZSM-5 katalizörlerinde mikro gözeneklerin yüzey alanı önemli derecede düşmektedir, ancak dış yüzey alanı ise $\approx 1,5$ kat artmaktadır. ZSM-5 zeolitinin kristal yapısına Co metalinin yanı sıra Zr ve La gibi atom ağırlığı büyük olan ağır metal katyonlarının girmesi katalizörlerin dış yüzey alanını pek fazla etkilememektedir. Kullanılmış ve koku yakılmış Co,LaZSM-5 katalizörünün mikro gözeneklerin yüzey alanı ve dış yüzey alanı, kullanılmamış Co,LaZSM-5 katalizörüne göre daha yüksektir.

Hazırlanan katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarı araştırılmıştır. Aynı tepkime koşullarında ($T = 550^{\circ}\text{C}$, boşluk hızı = $1,0 \text{ st}^{-1}$ için) klinoptilolit türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarları: $\text{DKL} < \text{HKL} < \text{Co/HKL}$ şeklinde sıralanmaktadır. $T = 550^{\circ}\text{C}$ 'de ZSM-5 türü katalizörlerin yüzeyinde oluşan kok miktarları ise $\text{CoZSM-5} < \text{DZSM-5} < \text{Co,ZrZSM-5} < \text{HZSM-5} < \text{Co,LaZSM-5}$ şeklinde sıralanmaktadır.

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapıları XRD yöntemi ile incelenmiş ve sentezleme aşamasında katalizörlerin kristal yapılarının bozulmadığına karar verilmiştir.

KAYNAKLAR

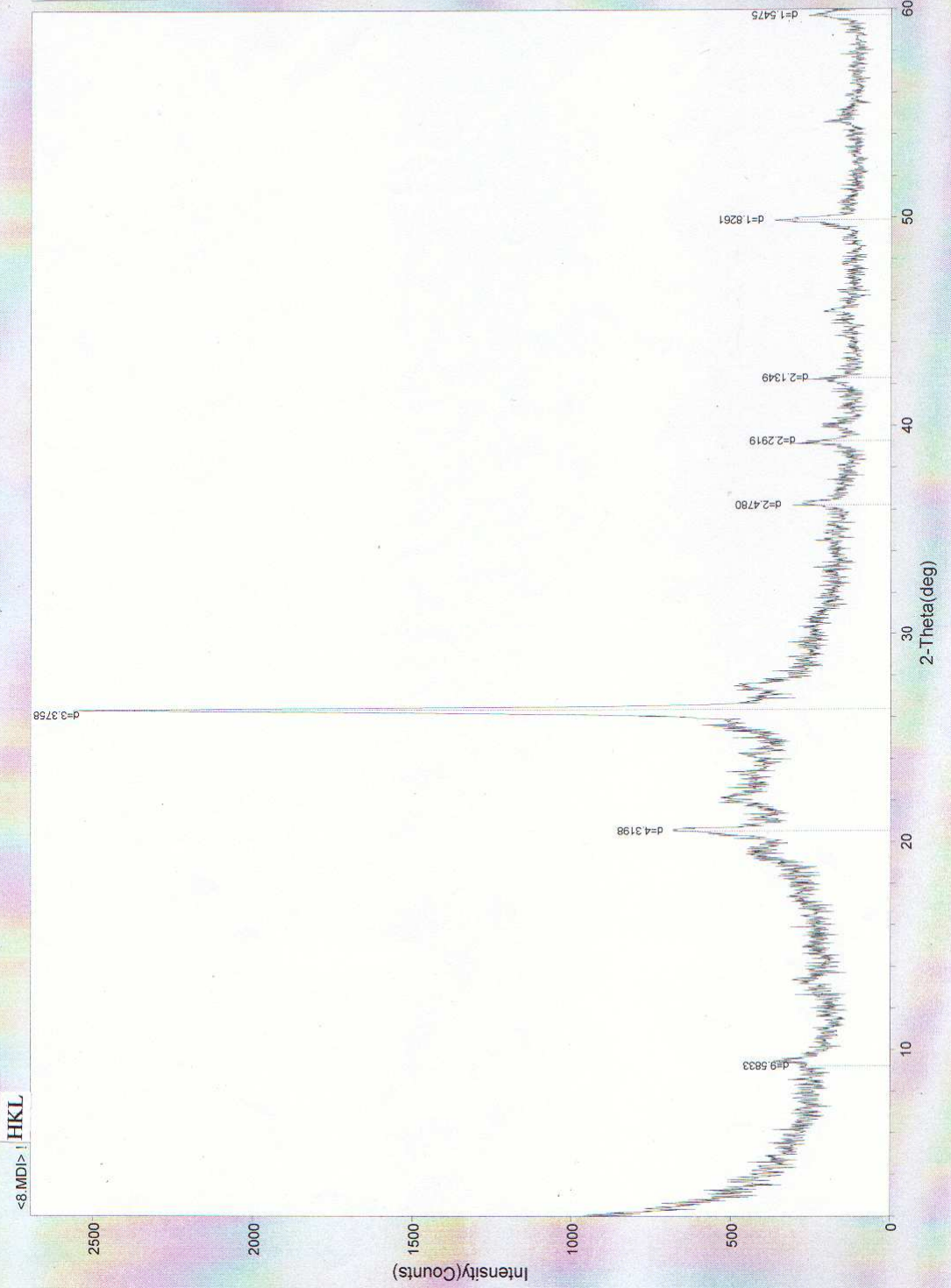
- Anunziata, A. and Pierella, B. 1997. Transalkylation of naphthalene with mesitylene over H-ZSM-11 zeolite. *Catalysis Letters*, 44, 259-263.
- Breck., D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry and Use*. Wiley.N.Y.
- Chen, N.Y., Garwood, W.E. and Dwyer, F.G. 1996. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. Marcel Decker Inc., 282, United States of America.
- Da, Z., Magnoux, P. and Guisnet, M. 1999. Liquid phase alkylation of toluene with 1-heptene over a HFAU zeolite : evidence for transalkylation between toluene and non-desorbed products. *Applied Catalysis A: General*, 182, 407-411.
- Das, J., Bhat, Y.S. and Holgeri, A.B. 1994. Transalkylation and Disproportionation of Toluene and C₉ Aromatics over Zeolite Beta. *Catalysis Letters*, 23, 161 – 168.
- Dumitriu, E., Hulea, V., Kaliaguine and Huang, 1996. Transalkylation of the alkylaromatic hydrocarbons in the presence of ultrastable Y zeolites Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes. *Applied Catalysis A:General*, 135, 57-81.
- Dumitriu, E., Guimon, C., Hulea, V., Lutic, D. and Fechete, I. 2002. Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes catalyzed by various AFI catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 237, 211-221.
- Halgeri, A.B. and Das, J. 1999. Novel catalytic aspects of beta zeolite for alkyl aromatics transformation. *Applied Catalysis A: General*, 181, 347-354.
- Honcock, E. G. 1982. *Toluene, xylenes and their industrial derivatives*. Elsevier Science Publishing Company, New York, 157-171.
- Hulea, V., Bilba, N., Lupascu, M., Dumitriu, E., Nibou, D., Lebaili, S. and Kessler, H. 1997. Study of the transalkylation of aromatic hydrocarbons over SAPO-5 catalysts. *Microporous Materials*, 8, 201-206.
- Kirk and Othmer, 1991. *Molecular Sieves*. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 16, 888-925.
- Lee, Y., Park, S. and Rhee, H. 1998. Transalkylation of toluene and 1,2,4 - Trimethylbenzene over large pore zeolite. *Catalysis Today*, 44, 223 – 233.
- Levenspiel, O. 1972. *Chemical Reaction Engineering*. New York, 46, 168.
- Mavrodinova, V., Popova, M., Pal Borbely, G., Mihalyi, R.M. and Minchev, Ch. 2003. Transalkylation of toluene with cumene over zeolites Y dealuminated in solid-state. Part I. Effect of the alteration of Broensted acidity. *Applied Catalysis A: General*, 248, 181-196.
- Mavrodinova, V., Popova, M., Pal Borbely, G., Mihalyi, R.M. and Minchev, Ch. 2003. Transalkylation of toluene with cumene over zeolites Y dealuminated in solid-state. Part II. Effect of the introduced Lewis acid sites. *Applied Catalysis A:General*, 248, 197-209.
- Ogata, E., Wei, X.Y., Horie, K., Nishijima, A., Saito, I. and Ukegama, K. 1998. Catalysis of iron sulphates on hydroconversion of 1- methyl naphthalene. *Catalysis Today*, 43 (3-4), 161-169.
- Öz, E. 2003. Alkil aromatik bileşiklerin sentetik zeolitler üzerinde hidrojenasyonu. Yüksek lisans tezi, 24-45.

- Richardson, J. 1999. Principles of Catalyst Development. Plenum Press, New York, 147.
- Rombi, E., Monaci, R. and Solinas, V. 1999. Kinetics of catalyst deactivation. An example: methylnaphthalene transformation. *Catalysis Today*, 52, 321-330.
- Röger, H.P., Möller, K.P. and O'Connor, C.T. 1998. The Reaction Network in the Conversion of 1,2,4-Trimethylbenzene over HZSM-5. *Journal of Catalysis*, 176, 68-75.
- Sulikowski, B. and Rachwalik, R. 2003. Catalytic properties of heteropoly acid / zeolite hybrid materials : toluene disproportionation and transalkylation with 1,2,4-trimethylbenzenes. *Applied Catalysis A: General*, 1-10.
- Tsai, T., Chen, W., Liu, S., Tsai, C. and Wang, I. 2002. Metal zeolites for transalkylation of toluene and heavy aromatics. *Catalysis Today*, 73, 39-47.
- Tsitsishvili, G.V., Andrisnikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D. 1992. *Natural Zeolites*. Ellis Horwood.
- Yücel, H. and Çulfaz, A. 1984. Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları. *Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, 3(10), 0-20.

E K L E R

EK 1	XRD Sonuları	100
EK 2	BET Sonuları	135

EK 1 (devam)



<8.MDI> | HKL

EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<8.MD> !

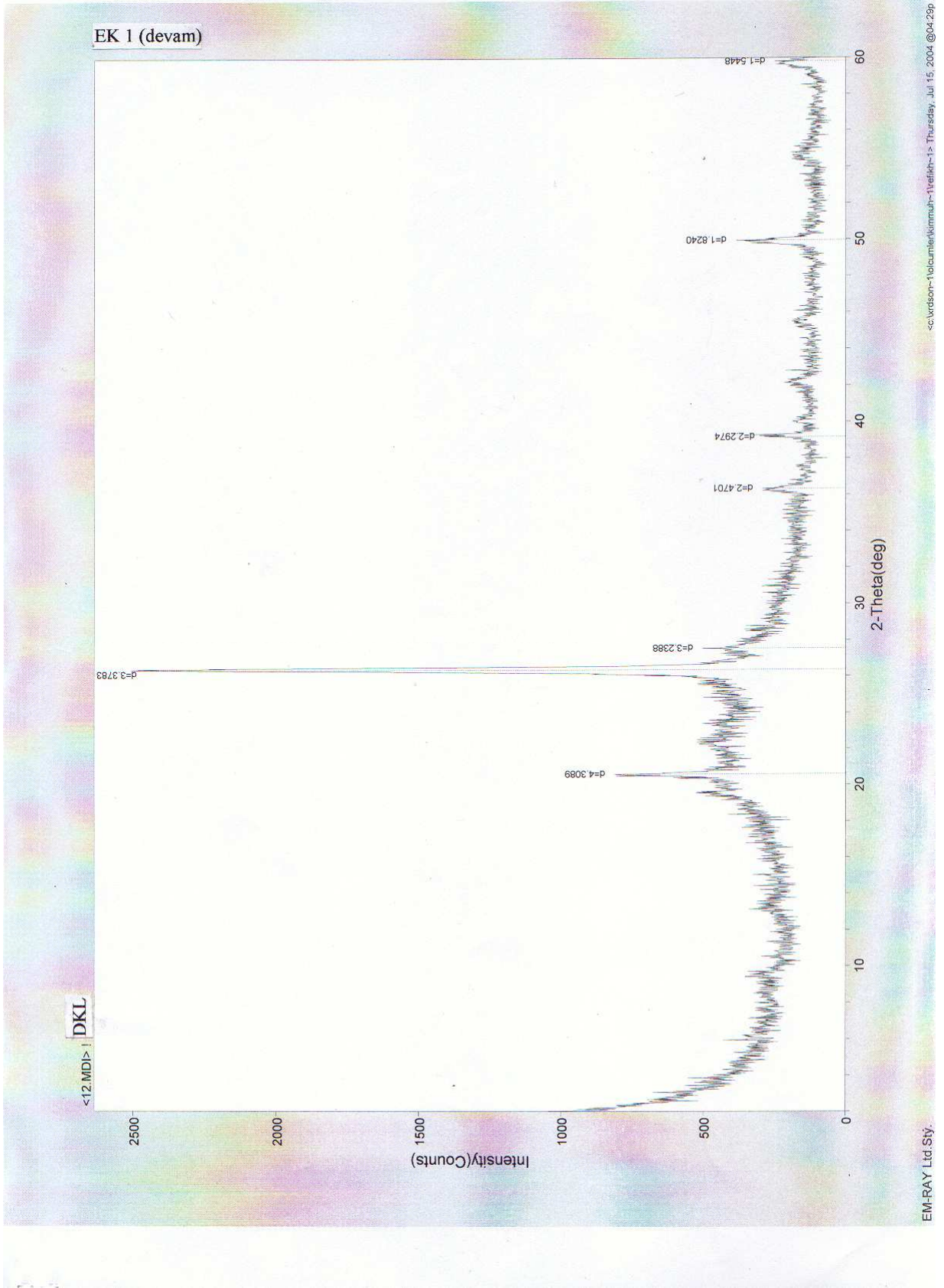
Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 2567, Anode = CU

Date: 07-06-04@16:37

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	3.257	27.1086	475	105	4.9	4	0.6	0.030	<>								1
2	3.659	24.1263	400	107	5.0	7	1.1	0.048	<>								2
3	6.158	14.3409	274	89	4.1	4	0.5	0.028	<>								3
4	8.582	10.2946	230	87	4.0	4	0.6	0.034	<>								4
5	9.163	9.6430	219	64	3.0	6	0.8	0.063	<>								5
6	9.401	9.4002	221	152	7.0	12	1.8	0.058	<>								6
7	9.481	9.3207	219	144	6.7	27	4.5	0.150	<>								7
8	9.597	9.2078	217	120	5.6	11	1.7	0.067	<>								8
9	9.820	8.9996	207	70	3.2	4	0.5	0.035	<>								9
10	13.201	6.7014	192	91	4.2	9	1.5	0.078	<>								10
11	13.365	6.6193	195	112	5.2	13	2.1	0.092	<>								11
12	16.458	5.3817	219	61	2.8	5	0.7	0.058	<>								12
13	18.460	4.8022	280	63	2.9	3	0.5	0.038	<>								13
14	19.202	4.6183	311	116	5.4	7	1.1	0.046	<>								14
15	19.433	4.5641	329	124	5.7	10	1.5	0.060	<>								15
16	19.559	4.5348	338	109	5.1	10	1.6	0.070	<>								16
17	19.679	4.5076	347	100	4.6	5	0.7	0.034	<>								17
18	20.401	4.3495	369	198	9.2	29	4.8	0.116	<>								18
19	20.638	4.3001	370	310	14.4	74	12.2	0.190	<>								19
20	20.859	4.2551	371	96	4.4	7	1.1	0.054	<>								20
21	21.930	4.0497	390	147	6.8	9	1.4	0.046	<>								21
22	22.141	4.0115	388	142	6.6	20	3.2	0.109	<>								22
23	22.322	3.9794	393	104	4.8	10	1.6	0.076	<>								23
24	22.480	3.9518	392	71	3.3	4	0.5	0.035	<>								24
25	22.619	3.9278	389	121	5.6	6	1.0	0.038	<>								25
26	23.261	3.8209	408	69	3.2	4	0.5	0.037	<>								26
27	23.398	3.7988	403	110	5.1	5	0.7	0.030	<>								27
28	24.140	3.6836	378	72	3.3	4	0.6	0.041	<>								28
29	24.298	3.6601	376	101	4.7	5	0.7	0.034	<>								29
30	25.020	3.5561	383	110	5.1	5	0.7	0.030	<>								30
31	25.565	3.4615	463	94	4.4	4	0.6	0.033	<>								31
32	25.642	3.4712	474	116	5.4	5	0.7	0.030	<>								32
33	26.380	3.3758	409	2158	100.0	601	100.0	0.223	<>								33
34	27.330	3.2605	354	126	5.8	8	1.3	0.050	<>								34
35	27.519	3.2385	339	151	7.0	34	5.6	0.179	<>								35
36	28.917	3.0851	250	73	3.4	4	0.6	0.037	<>								36
37	29.598	3.0157	233	87	4.0	4	0.6	0.034	<>								37
38	30.756	2.9046	205	68	3.2	4	0.5	0.037	<>								38
39	34.543	2.5944	160	77	3.6	5	0.7	0.043	<>								39
40	36.223	2.4778	148	159	7.4	20	3.3	0.099	<>								40
41	36.420	2.4649	145	128	5.9	13	2.2	0.081	<>								41
42	39.166	2.2982	116	194	9.0	33	5.4	0.133	<>								42
43	39.277	2.2919	117	146	6.8	22	3.6	0.119	<>								43
44	39.940	2.2554	121	96	4.4	8	1.2	0.059	<>								44
45	40.078	2.2479	122	91	4.2	9	1.4	0.075	<>								45
46	42.018	2.1485	112	55	2.5	8	1.2	0.103	<>								46
47	42.242	2.1377	111	149	6.9	18	2.9	0.092	<>								47
48	42.299	2.1349	110	113	5.2	7	1.0	0.043	<>								48
49	44.318	2.0422	106	67	3.1	5	0.7	0.052	<>								49
50	44.923	2.0161	109	78	3.6	4	0.6	0.039	<>								50
51	45.059	2.0104	111	72	3.3	5	0.7	0.048	<>								51
52	45.485	1.9925	104	106	4.9	13	2.2	0.098	<>								52
53	46.415	1.9547	102	58	2.7	4	0.6	0.050	<>								53
54	49.682	1.8342	108	109	5.1	10	1.6	0.072	<>								54
55	49.898	1.8261	123	240	11.1	63	10.4	0.209	<>								55
56	50.014	1.8222	123	180	8.3	27	4.5	0.119	<>								56
57	54.603	1.6794	100	110	5.1	13	2.1	0.092	<>								57
58	54.901	1.6710	98	72	3.3	8	1.2	0.083	<>								58
59	55.045	1.6669	97	56	2.6	5	0.7	0.061	<>								59
60	59.700	1.5476	157	100	4.6	16	2.5	0.120	<>								60
61	59.777	1.5458	163	74	3.4	6	0.9	0.061	<>								61
@	End-of-List																



EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<12.MDI> I

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 2510, Anode = CU

Date: 07-07-04@12.40

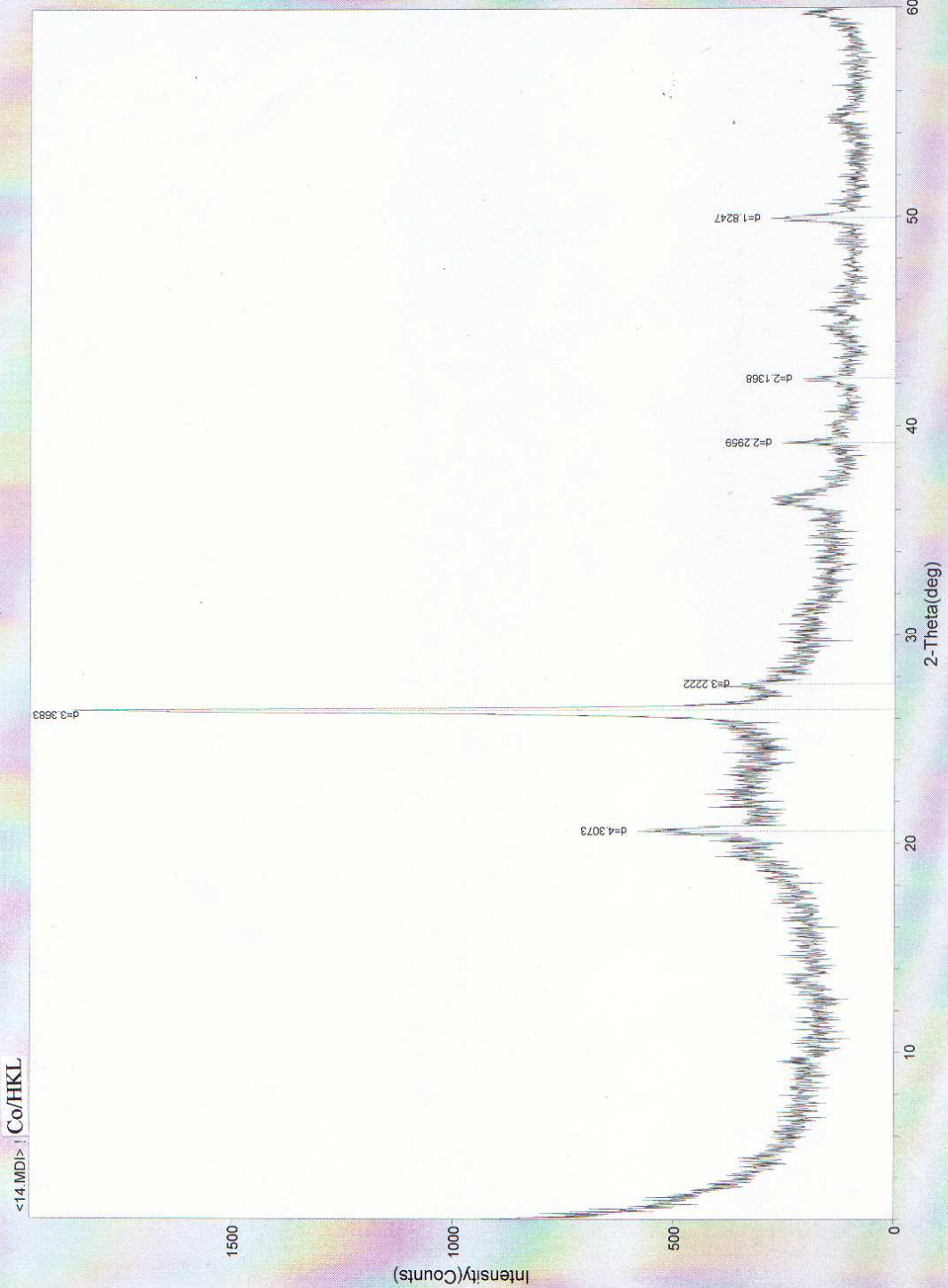
Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	3.057	28.8807	567	106	5.0	4	0.5	0.024	<>								1
2	3.854	22.9068	431	119	5.6	4	0.6	0.025	<>								2
3	5.258	16.7940	317	73	3.5	4	0.5	0.035	<>								3
4	5.945	14.8552	281	146	6.9	6	0.9	0.031	<>								4
5	6.197	14.2500	289	71	3.4	4	0.5	0.038	<>								5
6	7.703	11.4681	246	67	3.2	4	0.5	0.038	<>								6
7	9.426	9.3748	232	118	5.6	8	1.2	0.050	<>								7
8	9.562	9.2420	227	106	5.0	10	1.5	0.070	<>								8
9	9.716	9.0958	224	116	5.5	5	0.7	0.031	<>								9
10	10.559	8.3711	198	95	4.5	6	0.8	0.044	<>								10
11	11.384	7.7799	196	77	3.6	4	0.5	0.033	<>								11
12	13.148	6.7283	208	129	6.1	8	1.2	0.046	<>								12
13	13.438	6.5836	227	83	3.9	5	0.8	0.046	<>								13
14	13.578	6.5162	226	81	3.8	4	0.5	0.032	<>								14
15	15.037	5.8868	231	92	4.4	4	0.6	0.031	<>								15
16	17.139	5.1695	259	81	3.8	4	0.6	0.037	<>								16
17	17.667	5.0161	274	89	4.2	4	0.6	0.033	<>								17
18	18.379	4.8233	310	100	4.7	4	0.5	0.025	<>								18
19	19.398	4.5722	375	115	5.4	5	0.7	0.032	<>								19
20	19.562	4.5342	382	141	6.7	12	1.9	0.066	<>								20
21	20.420	4.3456	411	192	9.1	23	3.6	0.092	<>								21
22	20.597	4.3087	408	402	19.0	75	12.0	0.148	<>								22
23	20.862	4.2546	403	90	4.3	4	0.6	0.035	<>								23
24	22.259	3.9905	398	115	5.4	12	1.8	0.079	<>								24
25	22.497	3.9489	408	112	5.3	5	0.7	0.032	<>								25
26	23.397	3.7989	405	95	4.5	4	0.6	0.034	<>								26
27	24.642	3.6097	367	93	4.4	4	0.5	0.028	<>								27
28	24.839	3.5816	369	128	6.1	6	0.8	0.032	<>								28
29	25.057	3.5509	376	94	4.5	5	0.7	0.038	<>								29
30	25.163	3.5362	379	84	4.0	4	0.6	0.036	<>								30
31	26.361	3.3781	398	2112	100.0	618	100.0	0.234	<>								31
32	27.238	3.2713	340	93	4.4	4	0.6	0.033	<>								32
33	27.517	3.2388	324	176	8.3	29	4.6	0.129	<>								33
34	27.604	3.2288	320	100	4.7	15	2.4	0.117	<>								34
35	28.797	3.0976	244	103	4.9	5	0.7	0.032	<>								35
36	30.960	2.8860	200	93	4.4	4	0.5	0.026	<>								36
37	34.919	2.5674	156	61	2.9	4	0.5	0.044	<>								37
38	36.247	2.4763	140	150	7.1	38	6.0	0.198	<>								38
39	36.376	2.4678	137	110	5.2	25	4.0	0.182	<>								39
40	36.579	2.4545	133	67	3.2	5	0.7	0.051	<>								40
41	37.620	2.3890	117	56	2.7	4	0.6	0.054	<>								41
42	39.280	2.2918	123	207	9.8	20	3.2	0.077	<>								42
43	40.018	2.2512	125	58	2.7	7	1.0	0.085	<>								43
44	42.143	2.1424	123	90	4.3	16	2.5	0.136	<>								44
45	42.315	2.1342	124	76	3.6	5	0.8	0.052	<>								45
46	42.797	2.1112	123	84	4.0	4	0.5	0.031	<>								46
47	45.496	1.9920	108	79	3.7	19	2.9	0.184	<>								47
48	45.605	1.9875	109	74	3.5	14	2.1	0.142	<>								48
49	47.642	1.9072	90	53	2.5	4	0.6	0.053	<>								49
50	49.659	1.8343	116	74	3.5	6	0.9	0.062	<>								50
51	49.801	1.8294	117	210	9.9	28	4.5	0.106	<>								51
52	49.957	1.8241	104	279	13.2	35	5.7	0.100	<>								52
53	50.216	1.8153	102	65	3.1	6	0.8	0.064	<>								53
54	54.418	1.6847	97	90	4.3	9	1.4	0.079	<>								54
55	54.622	1.6788	99	84	4.0	10	1.6	0.094	<>								55
56	54.796	1.6739	96	94	4.5	19	3.0	0.155	<>								56
57	55.110	1.6651	108	72	3.4	5	0.7	0.047	<>								57
58	58.524	1.5759	85	68	3.2	4	0.5	0.036	<>								58
59	59.661	1.5485	86	157	7.4	48	7.8	0.244	<>								59

@ End-of-List

EK 1 (devam)



EK 1 (devam)

<14.MD> |

[JADE - Peak ID Report]

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 1863, Anode = CU

Date: 07-07-04@13:26

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	2.283	38.6710	693	107	7.0	4	0.8	0.027	<>								1
2	2.500	35.3117	604	86	5.6	4	0.7	0.028	<>								2
3	3.062	28.8339	475	85	5.5	3	0.5	0.021	<>								3
4	4.799	18.3971	280	67	4.4	3	0.5	0.027	<>								4
5	4.959	17.8043	276	74	4.8	5	0.9	0.044	<>								5
6	7.380	11.9682	191	56	3.6	3	0.6	0.037	<>								6
7	7.966	11.0895	186	71	4.6	3	0.6	0.028	<>								7
8	8.242	10.7188	185	48	3.1	3	0.5	0.038	<>								8
9	9.523	9.2795	171	79	5.1	4	0.8	0.035	<>								9
10	9.601	9.2046	169	94	6.1	6	1.3	0.048	<>								10
11	9.721	9.0910	166	67	4.4	7	1.5	0.078	<>								11
12	10.282	8.5964	156	61	4.0	3	0.6	0.033	<>								12
13	10.455	8.4548	158	72	4.7	4	0.9	0.043	<>								13
14	11.496	7.6913	159	64	4.2	3	0.6	0.035	<>								14
15	12.160	7.2727	151	66	4.3	3	0.6	0.032	<>								15
16	12.778	6.9221	160	70	4.5	3	0.5	0.027	<>								16
17	12.902	6.8560	163	50	3.2	3	0.6	0.041	<>								17
18	13.146	6.7292	157	66	4.3	3	0.6	0.032	<>								18
19	13.356	6.6236	166	77	5.0	4	0.8	0.035	<>								19
20	13.579	6.5157	166	77	5.0	5	1.1	0.050	<>								20
21	13.760	6.4302	167	86	5.6	4	0.7	0.028	<>								21
22	14.559	6.0792	175	72	4.7	3	0.6	0.030	<>								22
23	14.657	6.0388	177	83	5.4	3	0.5	0.022	<>								23
24	16.316	5.4282	193	57	3.7	3	0.5	0.032	<>								24
25	17.163	5.1623	208	69	4.5	3	0.6	0.029	<>								25
26	18.721	4.7359	255	58	3.8	3	0.6	0.037	<>								26
27	19.292	4.5970	274	83	5.4	6	1.2	0.053	<>								27
28	19.407	4.5701	278	125	8.1	7	1.6	0.044	<>								28
29	19.604	4.5247	284	96	6.2	6	1.3	0.046	<>								29
30	19.779	4.4848	290	77	5.0	4	0.8	0.035	<>								30
31	19.886	4.4609	294	73	4.7	4	0.8	0.037	<>								31
32	20.458	4.3376	301	216	14.0	25	5.6	0.091	<>								32
33	20.602	4.3075	302	278	18.1	56	12.4	0.159	<>								33
34	20.716	4.2841	297	263	17.1	32	7.1	0.095	<>								34
35	21.764	4.0802	301	119	7.7	6	1.2	0.035	<>								35
36	21.880	4.0588	308	65	4.2	3	0.6	0.035	<>								36
37	22.097	4.0194	309	74	4.8	4	0.7	0.035	<>								37
38	22.257	3.9908	314	69	4.5	3	0.7	0.034	<>								38
39	22.400	3.9658	318	109	7.1	4	0.8	0.027	<>								39
40	22.838	3.8907	296	64	4.2	3	0.6	0.035	<>								40
41	23.315	3.8121	307	80	5.2	4	0.7	0.033	<>								41
42	23.651	3.7587	297	73	4.7	3	0.6	0.030	<>								42
43	23.729	3.7465	300	60	3.9	3	0.5	0.030	<>								43
44	23.943	3.7135	290	67	4.4	3	0.6	0.032	<>								44
45	24.379	3.6481	285	102	6.6	4	0.7	0.024	<>								45
46	26.439	3.3684	324	1539	100.0	444	100.0	0.230	<>								46
47	27.478	3.2433	275	65	4.2	3	0.6	0.034	<>								47
48	27.561	3.2337	271	129	8.4	8	1.7	0.046	<>								48
49	27.663	3.2221	265	82	5.3	7	1.5	0.065	<>								49
50	28.258	3.1556	223	64	4.2	3	0.5	0.028	<>								50
51	28.883	3.0887	203	57	3.7	3	0.5	0.034	<>								51
52	29.691	3.0064	191	66	4.3	3	0.5	0.028	<>								52
53	30.582	2.9208	182	78	5.1	3	0.5	0.025	<>								53
54	30.943	2.8876	173	60	3.9	4	0.7	0.040	<>								54
55	32.398	2.7611	137	50	3.2	3	0.6	0.046	<>								55
56	32.799	2.7283	128	59	3.8	3	0.6	0.034	<>								56
57	33.206	2.6958	119	58	3.8	3	0.6	0.035	<>								57
58	33.516	2.6715	116	64	4.2	3	0.6	0.031	<>								58
59	33.584	2.6663	117	63	4.1	3	0.6	0.033	<>								59
60	33.743	2.6541	120	73	4.7	4	0.7	0.034	<>								60
61	34.057	2.6303	124	53	3.4	3	0.5	0.035	<>								61
62	34.344	2.6090	128	75	4.9	3	0.6	0.026	<>								62
63	34.775	2.5776	135	58	3.8	3	0.5	0.033	<>								63
64	36.180	2.4807	141	86	5.6	10	2.1	0.087	<>								64
65	36.299	2.4729	140	137	8.9	18	4.0	0.104	<>								65
66	36.603	2.4530	140	140	9.1	33	7.4	0.188	<>								66

EK 1 (devam)

<14 MDI> I

[JADE - Peak ID Report]

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 1863, Anode = CU

Date: 07-07-04@13:26

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

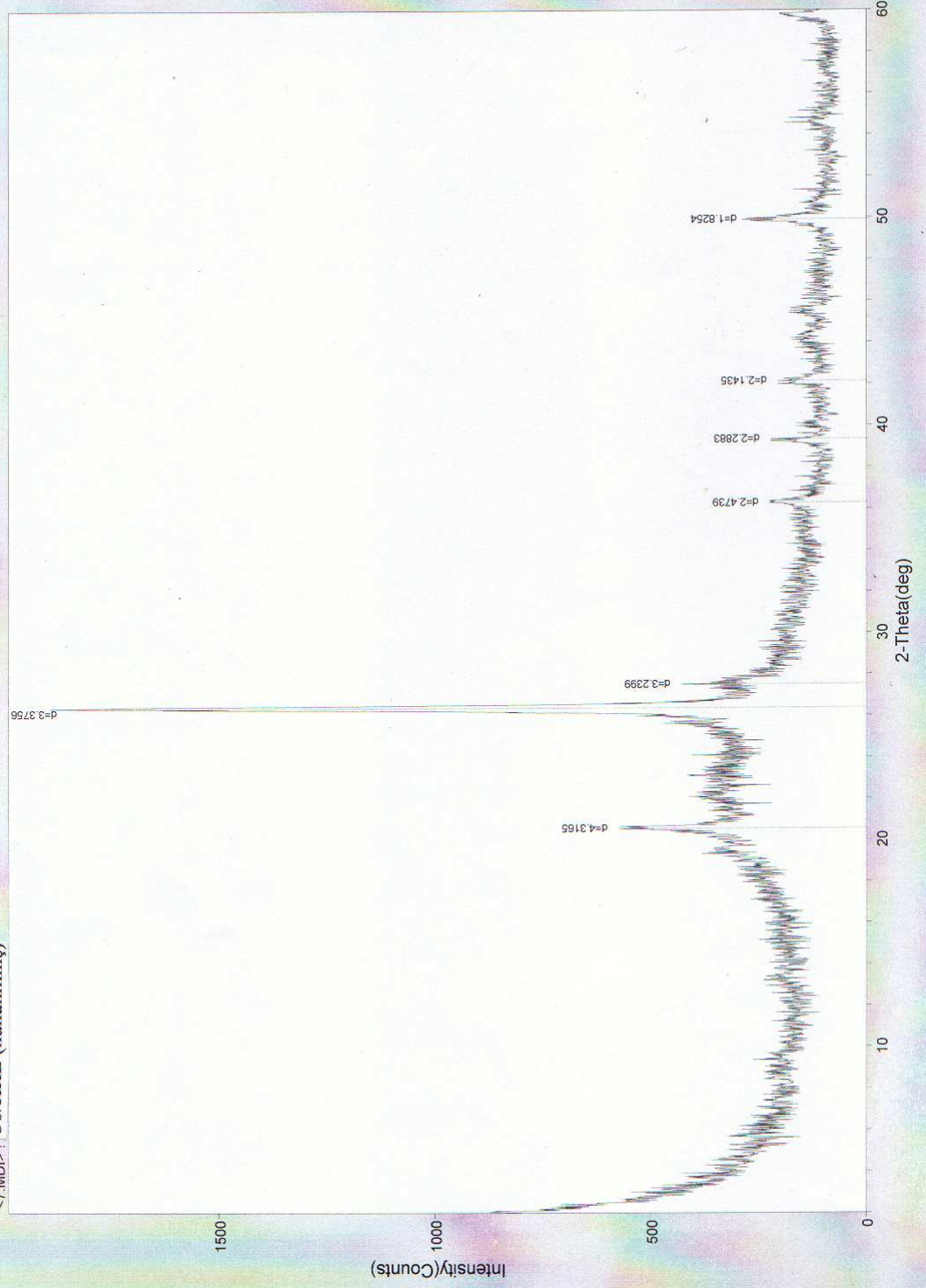
Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
67	36.961	2.4301	125	78	5.1	12	2.7	0.123	<>								67
68	39.206	2.2959	111	142	9.2	21	4.6	0.116	<>								68
69	39.362	2.2872	104	79	5.1	11	2.3	0.102	<>								69
70	40.698	2.2151	97	63	4.1	3	0.6	0.033	<>								70
71	42.143	2.1425	93	110	7.1	17	3.6	0.117	<>								71
72	42.261	2.1367	94	113	7.3	18	3.9	0.123	<>								72
73	44.602	2.0299	94	63	4.1	8	1.8	0.102	<>								73
74	44.762	2.0230	95	72	4.7	7	1.4	0.068	<>								74
75	45.539	1.9903	93	100	6.5	16	3.5	0.125	<>								75
76	45.673	1.9847	91	79	5.1	5	1.1	0.048	<>								76
77	46.378	1.9562	85	65	4.2	3	0.6	0.030	<>								77
78	46.683	1.9441	84	49	3.2	3	0.5	0.038	<>								78
79	49.822	1.8287	102	151	9.8	15	3.3	0.077	<>								79
80	49.940	1.8247	93	187	12.2	55	12.3	0.232	<>								80
81	50.099	1.8193	93	114	7.4	15	3.3	0.104	<>								81
82	50.622	1.8017	97	63	4.1	3	0.6	0.034	<>								82
83	53.618	1.7079	79	41	2.7	3	0.6	0.052	<>								83
84	54.482	1.6828	84	69	4.5	3	0.5	0.026	<>								84
85	54.581	1.6800	85	62	4.0	6	1.3	0.072	<>								85
86	54.778	1.6744	82	78	5.1	16	3.6	0.162	<>								86
87	54.881	1.6715	82	71	4.6	8	1.6	0.082	<>								87
88	59.683	1.5480	141	72	4.7	7	1.4	0.069	<>								88
89	59.819	1.5448	148	62	4.0	3	0.6	0.036	<>								89

@ End-of-List

EK 1 (devam)

<7.MDI> | Co/HKL (kullanılmış)



EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<7.MDI>!

Date: 07-06-04@16:08

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 1890, Anode = CU

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	3.018	29.2521	439	104	6.6	4	0.7	0.024	<>								1
2	3.753	23.5238	345	72	4.6	3	0.6	0.030	<>								2
3	3.916	22.5432	332	91	5.8	3	0.6	0.024	<>								3
4	4.538	19.4564	270	87	5.5	4	0.7	0.028	<>								4
5	4.607	19.1663	265	78	4.9	4	0.8	0.035	<>								5
6	5.035	17.5355	257	63	4.0	3	0.6	0.032	<>								6
7	5.689	15.5223	232	88	5.6	4	0.7	0.029	<>								7
8	6.180	14.2890	219	71	4.5	3	0.6	0.030	<>								8
9	8.801	10.0396	175	62	3.9	3	0.6	0.033	<>								9
10	9.063	9.7493	167	66	4.2	5	1.0	0.053	<>								10
11	9.382	9.4190	183	77	4.9	3	0.6	0.030	<>								11
12	12.945	6.8330	153	80	5.1	3	0.6	0.029	<>								12
13	13.219	6.6923	152	85	5.4	8	1.6	0.068	<>								13
14	13.401	6.6017	153	77	4.9	10	2.0	0.094	<>								14
15	13.786	6.4181	162	51	3.2	4	0.7	0.049	<>								15
16	15.015	5.8955	164	69	4.4	3	0.5	0.027	<>								16
17	15.156	5.8410	165	82	5.2	4	0.7	0.031	<>								17
18	15.600	5.6758	170	63	4.0	3	0.6	0.036	<>								18
19	18.961	4.6765	253	57	3.6	3	0.6	0.038	<>								19
20	19.198	4.6192	266	64	4.0	3	0.6	0.035	<>								20
21	19.339	4.5859	272	108	6.8	5	0.9	0.030	<>								21
22	19.601	4.5252	284	69	4.4	6	1.2	0.062	<>								22
23	20.384	4.3532	292	151	9.6	23	5.0	0.121	<>								23
24	20.560	4.3162	289	284	18.0	76	16.5	0.214	<>								24
25	20.799	4.2673	285	105	6.6	14	2.9	0.100	<>								25
26	20.958	4.2353	283	70	4.4	4	0.8	0.040	<>								26
27	21.420	4.1450	286	81	5.1	4	0.8	0.037	<>								27
28	21.561	4.1181	293	60	3.8	3	0.5	0.033	<>								28
29	21.983	4.0400	293	90	5.7	4	0.8	0.035	<>								29
30	22.098	4.0193	295	115	7.3	10	2.1	0.068	<>								30
31	22.302	3.9830	306	84	5.3	6	1.1	0.050	<>								31
32	22.517	3.9454	308	69	4.4	3	0.6	0.030	<>								32
33	23.133	3.8417	311	102	6.5	5	1.1	0.039	<>								33
34	23.376	3.8023	308	72	4.6	3	0.6	0.029	<>								34
35	24.097	3.6902	303	100	6.3	4	0.7	0.025	<>								35
36	25.620	3.4741	348	122	7.7	4	0.9	0.026	<>								36
37	25.723	3.4605	355	98	6.2	5	0.9	0.034	<>								37
38	26.381	3.3756	309	1581	100.0	460	100.0	0.232	<>								38
39	27.301	3.2639	283	80	5.1	3	0.6	0.028	<>								39
40	27.507	3.2399	286	161	10.2	10	2.1	0.047	<>								40
41	27.581	3.2314	261	102	6.5	9	1.8	0.065	<>								41
42	27.784	3.2083	249	84	5.3	5	0.9	0.039	<>								42
43	29.267	3.0490	184	63	4.0	3	0.5	0.029	<>								43
44	30.839	2.8970	161	52	3.3	3	0.5	0.037	<>								44
45	33.097	2.7044	129	64	4.0	3	0.6	0.033	<>								45
46	36.283	2.4739	121	102	6.5	26	5.6	0.201	<>								46
47	36.461	2.4622	118	75	4.7	7	1.4	0.067	<>								47
48	36.859	2.4365	113	64	4.0	3	0.5	0.029	<>								48
49	39.256	2.2931	96	124	7.8	23	4.8	0.142	<>								49
50	39.338	2.2885	96	124	7.8	11	2.3	0.068	<>								50
51	39.598	2.2741	87	70	4.4	4	0.8	0.043	<>								51
52	39.942	2.2553	96	64	4.0	4	0.7	0.039	<>								52
53	40.078	2.2479	94	66	4.2	6	1.2	0.066	<>								53
54	41.987	2.1501	99	104	6.6	9	1.9	0.067	<>								54
55	42.122	2.1435	99	104	6.6	17	3.5	0.124	<>								55
56	42.240	2.1378	98	92	5.8	19	3.9	0.157	<>								56
57	44.094	2.0521	102	68	4.3	5	1.0	0.055	<>								57
58	44.341	2.0412	103	54	3.4	6	1.2	0.085	<>								58
59	45.403	1.9959	102	75	4.7	5	1.1	0.052	<>								59
60	45.651	1.9856	100	73	4.6	10	2.1	0.105	<>								60
61	49.598	1.8365	99	64	4.0	4	0.8	0.047	<>								61
62	49.901	1.8260	103	184	11.6	46	9.9	0.197	<>								62
63	51.343	1.7781	87	80	5.1	3	0.5	0.025	<>								63
64	53.218	1.7197	74	66	4.2	4	0.8	0.044	<>								64
65	54.203	1.6908	84	56	3.5	3	0.5	0.034	<>								65
66	54.580	1.6800	82	105	6.6	10	2.1	0.074	<>								66

EK 1 (devam)

<7.MDI> |

[JADE - Peak ID Report]

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 1890, Anode = CU

Date: 07-06-04@16:08

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

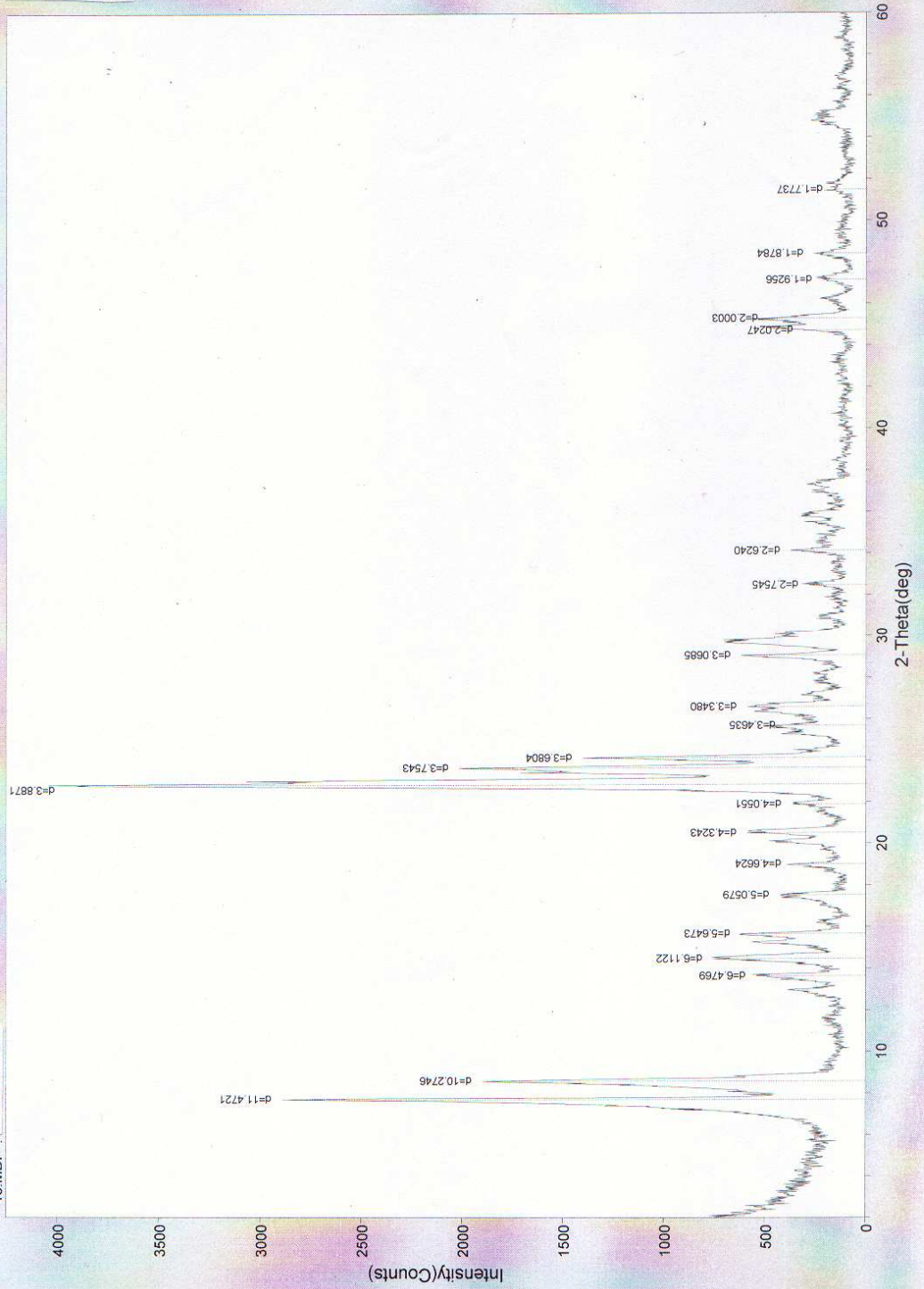
Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
67	54.804	1.6737	78	99	6.3	6	1.1	0.042	<>								67
68	55.136	1.6644	84	73	4.6	4	0.8	0.042	<>								68
69	57.533	1.6006	73	74	4.7	4	0.8	0.038	<>								69
70	59.703	1.5475	124	59	3.7	9	1.8	0.111	<>								70
71	59.835	1.5444	135	65	4.1	4	0.7	0.039	<>								71

@ End-of-List

EK 1 (devam)

<13.MDI> NH₄ZSM-5



EK 1 (devam)

<13.MDI>!

[JADE - Peak ID Report]

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 4050, Anode = CU

Date: 07-07-04@13:03

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	6.901	12.7990	221	256	6.7	74	5.9	0.229	<>								1
2	7.282	12.1287	232	775	20.2	407	32.8	0.419	<>								2
3	7.700	11.4721	476	2414	62.8	474	38.2	0.157	<>								3
4	8.599	10.2745	165	1732	45.1	704	56.9	0.325	<>								4
5	8.840	9.9954	150	497	12.9	98	7.9	0.157	<>								5
6	11.424	7.7391	120	73	1.9	7	0.5	0.072	<>								6
7	11.604	7.6198	119	94	2.4	10	0.8	0.081	<>								7
8	12.743	6.9408	154	93	2.4	13	1.0	0.111	<>								8
9	12.977	6.8166	168	215	5.6	35	2.8	0.129	<>								9
10	13.484	6.5612	176	244	6.3	31	2.5	0.100	<>								10
11	13.715	6.4514	175	382	9.9	54	4.3	0.111	<>								11
12	14.260	6.2060	192	151	3.9	22	1.8	0.115	<>								12
13	14.540	6.0869	208	549	14.3	156	12.6	0.227	<>								13
14	15.279	5.7942	189	371	9.7	94	7.6	0.202	<>								14
15	15.641	5.6610	96	527	13.7	155	12.5	0.235	<>								15
16	16.204	5.4655	125	112	2.9	11	0.8	0.074	<>								16
17	16.336	5.4217	114	116	3.0	9	0.7	0.056	<>								17
18	17.022	5.2048	96	127	3.3	31	2.5	0.195	<>								18
19	17.403	5.0917	109	304	7.9	96	7.7	0.252	<>								19
20	17.521	5.0576	111	309	8.0	71	5.7	0.183	<>								20
21	18.984	4.6709	133	254	6.6	47	3.8	0.147	<>								21
22	20.119	4.4100	241	232	6.0	31	2.5	0.106	<>								22
23	20.521	4.3243	136	447	11.6	100	8.1	0.179	<>								23
24	20.619	4.3041	123	457	11.9	107	8.6	0.187	<>								24
25	21.505	4.1287	153	90	2.3	14	1.1	0.120	<>								25
26	21.904	4.0544	185	175	4.6	30	2.4	0.135	<>								26
27	22.859	3.8871	207	3843	100.0	1238	100.0	0.258	<>								27
28	23.039	3.8571	207	2863	74.5	768	62.0	0.214	<>								28
29	23.462	3.7886	804	903	23.5	121	9.7	0.106	<>								29
30	23.680	3.7542	704	1309	34.1	287	23.2	0.175	<>								30
31	24.161	3.6805	146	1254	32.6	354	28.5	0.225	<>								31
32	25.286	3.5193	196	217	5.6	31	2.4	0.111	<>								32
33	25.678	3.4664	238	262	6.8	42	3.3	0.126	<>								33
34	26.381	3.3757	235	315	8.2	68	5.5	0.173	<>								34
35	26.603	3.3480	225	358	9.3	100	8.1	0.223	<>								35
36	26.756	3.3292	198	289	7.5	29	2.3	0.078	<>								36
37	27.164	3.2800	184	133	3.5	13	1.0	0.076	<>								37
38	27.295	3.2646	170	97	2.5	9	0.7	0.071	<>								38
39	27.801	3.2063	145	105	2.7	16	1.3	0.122	<>								39
40	27.962	3.1883	144	89	2.3	21	1.7	0.185	<>								40
41	28.219	3.1598	142	118	3.1	18	1.4	0.121	<>								41
42	29.076	3.0685	170	443	11.5	83	6.7	0.149	<>								42
43	29.819	2.9938	154	546	14.2	136	10.9	0.198	<>								43
44	30.100	2.9664	139	308	8.0	43	3.5	0.111	<>								44
45	30.862	2.8950	111	129	3.4	9	0.7	0.050	<>								45
46	30.964	2.8857	111	119	3.1	26	2.0	0.170	<>								46
47	32.520	2.7510	112	201	5.2	40	3.2	0.156	<>								47
48	32.581	2.7461	112	178	4.6	23	1.8	0.101	<>								48
49	34.143	2.6239	126	241	6.3	47	3.7	0.154	<>								49
50	34.495	2.5979	127	116	3.0	25	2.0	0.169	<>								50
51	34.582	2.5916	127	120	3.1	25	2.0	0.163	<>								51
52	35.402	2.5334	128	105	2.7	14	1.1	0.101	<>								52
53	35.515	2.5256	129	171	4.4	25	2.0	0.117	<>								53
54	35.784	2.5073	130	187	4.9	46	3.7	0.193	<>								54
55	35.939	2.4968	131	166	4.3	31	2.5	0.147	<>								55
56	36.943	2.4312	120	143	3.7	12	0.9	0.065	<>								56
57	37.043	2.4249	119	144	3.7	28	2.2	0.152	<>								57
58	37.321	2.4074	113	177	4.6	49	3.9	0.219	<>								58
59	37.433	2.4005	112	128	3.3	25	2.0	0.154	<>								59
60	43.201	2.0924	88	89	2.3	10	0.7	0.083	<>								60
61	43.401	2.0832	88	55	1.4	13	1.0	0.180	<>								61
62	44.898	2.0172	94	423	11.0	92	7.4	0.173	<>								62
63	45.279	2.0011	107	483	12.6	143	11.5	0.236	<>								63
64	45.980	1.9722	101	59	1.5	7	0.6	0.092	<>								64
65	46.241	1.9617	96	127	3.3	13	1.0	0.081	<>								65
66	47.160	1.9256	80	130	3.4	37	2.9	0.224	<>								66

EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<13.MDI> !

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 4050, Anode = CU

Date: 07-07-04@13:03

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

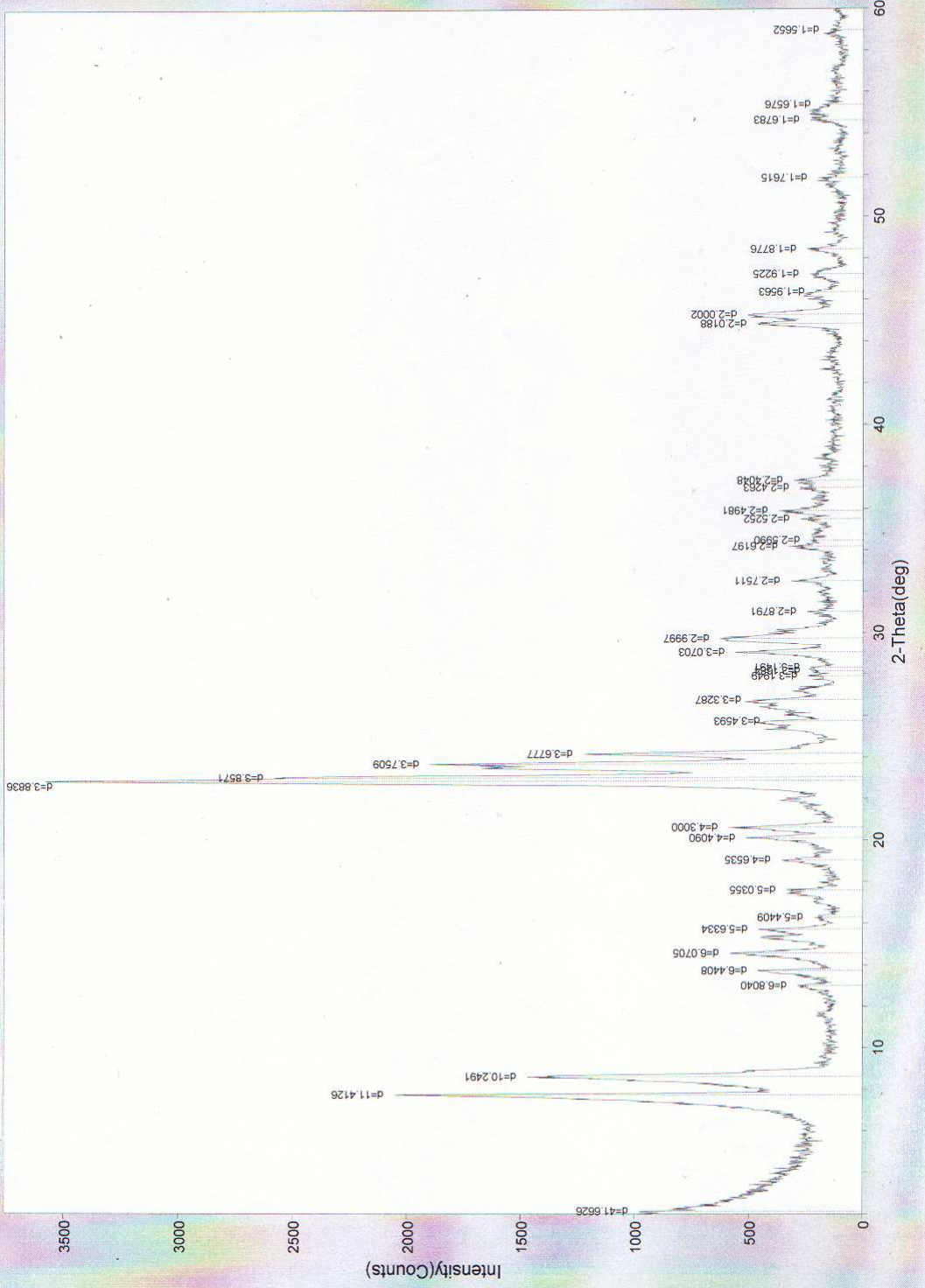
Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
67	47.281	1.9209	78	165	4.3	48	3.8	0.228	<>								67
68	48.420	1.8784	82	171	4.4	40	3.2	0.186	<>								68
69	49.762	1.8308	77	46	1.2	8	0.6	0.126	<>								69
70	51.441	1.7749	75	128	3.3	28	2.2	0.173	<>								70
71	51.599	1.7698	74	99	2.6	22	1.8	0.178	<>								71
72	51.764	1.7646	73	120	3.1	47	3.8	0.312	<>								72
73	54.585	1.6799	104	113	2.9	12	0.9	0.081	<>								73
74	54.801	1.6738	100	170	4.4	60	4.8	0.281	<>								74
75	55.060	1.6665	96	157	4.1	16	1.2	0.078	<>								75
76	55.257	1.6610	94	133	3.5	15	1.2	0.088	<>								76
77	56.843	1.6184	78	65	1.7	11	0.8	0.125	<>								77
78	56.956	1.6154	76	77	2.0	8	0.6	0.077	<>								78
79	58.818	1.5687	78	79	2.1	7	0.5	0.067	<>								79

@ End-of-List

EK 1 (devam)

<5.MDI> | HZSM-5



EK 1 (devam)

<5.MDI> |

[JADE - Peak ID Report]

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.4(sec), Max-I = 3580, Anode = CU

Date: 07-06-04@14:39

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	2.119	41.6626	454	521	15.5	102	7.1	0.156	<>								1
2	7.201	12.2658	223	407	12.1	163	11.3	0.319	<>								2
3	7.340	12.0330	236	592	17.6	184	12.8	0.247	<>								3
4	7.740	11.4126	489	1563	46.5	282	19.6	0.144	<>								4
5	8.281	10.6681	168	547	16.3	346	24.1	0.505	<>								5
6	8.620	10.2492	142	1326	39.5	591	41.1	0.356	<>								6
7	8.859	9.9737	138	384	11.4	91	6.3	0.189	<>								7
8	12.922	6.8452	152	120	3.6	28	1.9	0.183	<>								8
9	13.001	6.8040	154	126	3.7	19	1.3	0.118	<>								9
10	13.522	6.5429	176	119	3.5	19	1.3	0.125	<>								10
11	13.737	6.4408	187	268	8.0	40	2.7	0.117	<>								11
12	14.580	6.0705	190	388	11.5	95	6.6	0.195	<>								12
13	15.318	5.7796	172	273	8.1	74	5.1	0.214	<>								13
14	15.580	5.6829	163	209	6.2	48	3.3	0.183	<>								14
15	15.718	5.6334	158	294	8.7	63	4.4	0.171	<>								15
16	16.278	5.4409	133	75	2.2	10	0.7	0.107	<>								16
17	17.441	5.0805	123	205	6.1	56	3.8	0.215	<>								17
18	17.598	5.0355	124	206	6.1	37	2.6	0.143	<>								18
19	18.922	4.6862	155	120	3.6	18	1.2	0.119	<>								19
20	19.056	4.6535	160	192	5.7	38	2.6	0.156	<>								20
21	20.123	4.4090	227	281	8.4	50	3.5	0.142	<>								21
22	20.639	4.3000	198	387	11.5	80	5.5	0.164	<>								22
23	21.921	4.0512	204	156	4.6	22	1.5	0.111	<>								23
24	22.021	4.0331	210	122	3.6	13	0.8	0.079	<>								24
25	22.880	3.8836	219	3361	100.0	1435	100.0	0.341	<>								25
26	23.040	3.8571	219	2363	70.3	800	55.8	0.271	<>								26
27	23.521	3.7792	748	924	27.5	194	13.5	0.167	<>								27
28	23.701	3.7509	683	1215	36.1	243	16.9	0.160	<>								28
29	24.180	3.6777	158	1064	31.7	356	24.8	0.267	<>								29
30	25.341	3.5118	201	231	6.9	35	2.4	0.119	<>								30
31	25.660	3.4688	229	243	7.2	48	3.3	0.158	<>								31
32	26.438	3.3684	210	240	7.1	84	5.8	0.279	<>								32
33	26.679	3.3386	182	333	9.9	109	7.5	0.260	<>								33
34	27.182	3.2779	193	112	3.3	10	0.7	0.068	<>								34
35	27.902	3.1949	134	101	3.0	13	0.9	0.103	<>								35
36	28.141	3.1684	139	83	2.5	17	1.1	0.156	<>								36
37	28.317	3.1491	143	82	2.4	9	0.6	0.080	<>								37
38	29.059	3.0703	189	366	10.9	75	5.2	0.162	<>								38
39	29.759	2.9997	189	433	12.9	162	11.3	0.299	<>								39
40	30.099	2.9665	167	215	6.4	35	2.4	0.127	<>								40
41	31.036	2.8791	134	106	3.2	10	0.7	0.071	<>								41
42	32.361	2.7642	135	67	2.0	13	0.9	0.147	<>								42
43	32.520	2.7511	133	179	5.3	38	2.6	0.168	<>								43
44	34.120	2.6256	143	152	4.5	28	1.9	0.143	<>								44
45	34.200	2.6197	144	178	5.3	24	1.6	0.106	<>								45
46	34.480	2.5990	146	79	2.4	18	1.2	0.174	<>								46
47	35.440	2.5308	155	83	2.5	12	0.8	0.108	<>								47
48	35.521	2.5252	156	114	3.4	16	1.1	0.107	<>								48
49	35.822	2.5046	160	178	5.3	28	1.9	0.124	<>								49
50	35.919	2.4981	161	204	6.1	31	2.1	0.119	<>								50
51	37.021	2.4263	155	117	3.5	26	1.8	0.174	<>								51
52	37.243	2.4123	153	129	3.8	44	3.0	0.267	<>								52
53	37.364	2.4048	152	148	4.4	29	2.0	0.154	<>								53
54	44.860	2.0188	134	326	9.7	94	6.5	0.228	<>								54
55	45.299	2.0002	149	353	10.5	121	8.4	0.274	<>								55
56	46.186	1.9639	146	114	3.4	9	0.6	0.059	<>								56
57	46.280	1.9601	142	113	3.4	22	1.5	0.155	<>								57
58	46.376	1.9563	138	67	2.0	14	0.9	0.158	<>								58
59	47.062	1.9293	112	103	3.1	13	0.9	0.095	<>								59
60	47.240	1.9225	105	125	3.7	44	3.1	0.282	<>								60
61	48.441	1.8776	86	156	4.6	39	2.7	0.198	<>								61
62	51.500	1.7730	87	71	2.1	15	1.0	0.168	<>								62
63	51.722	1.7659	86	114	3.4	21	1.4	0.143	<>								63
64	51.858	1.7616	83	112	3.3	17	1.1	0.117	<>								64
65	54.642	1.6783	97	131	3.9	24	1.6	0.141	<>								65
66	55.080	1.6660	89	146	4.3	71	4.9	0.387	<>								66

EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<5.MDI> !

Date: 07-06-04@14:39

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.4(sec), Max-I = 3580, Anode = CU

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

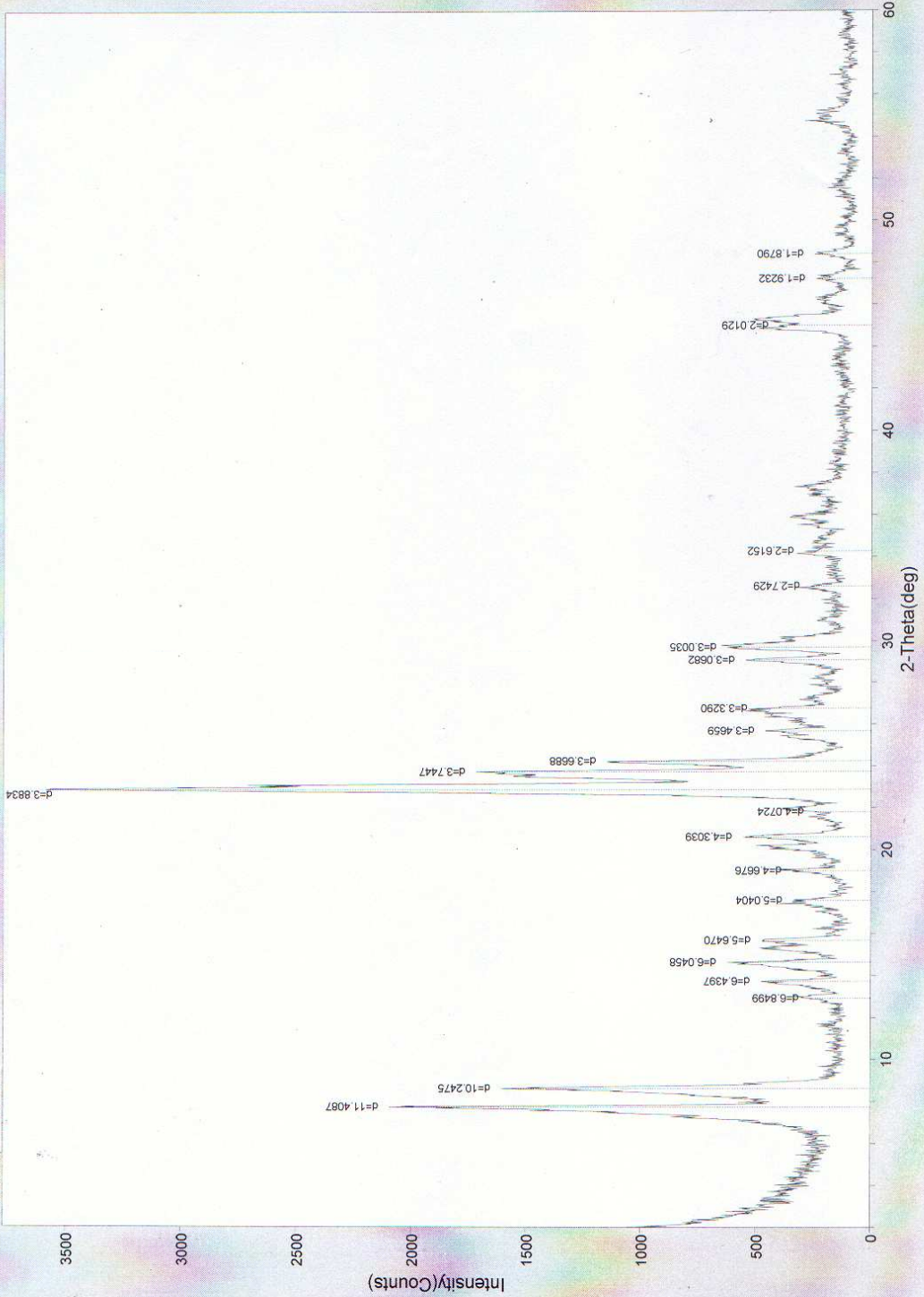
Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
67	55.198	1.6627	90	100	3.0	27	1.9	0.213	<>								67
68	55.380	1.6576	95	85	2.5	11	0.8	0.101	<>								68
69	58.798	1.5691	78	94	2.8	15	1.0	0.121	<>								69
70	58.963	1.5652	79	63	1.9	9	0.6	0.108	<>								70

@ End-of-List

EK 1 (devam)

<-9.MDI> | DZSM-5



EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<9.MD> |

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 3590, Anode = CU

Date: 07-07-04@09:59

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	2.061	42.8375	483	494	14.7	261	22.1	0.422	<>								1
2	7.099	12.4413	240	330	9.8	98	8.2	0.235	<>								2
3	7.300	12.1001	240	620	18.4	203	17.2	0.262	<>								3
4	7.481	11.8067	409	741	22.0	207	17.5	0.223	<>								4
5	7.741	11.4111	451	1642	48.7	305	25.9	0.149	<>								5
6	8.360	10.5674	154	676	20.1	259	22.0	0.306	<>								6
7	8.622	10.2474	158	1445	42.9	597	50.7	0.330	<>								7
8	8.860	9.9723	151	396	11.8	96	8.1	0.194	<>								8
9	12.999	6.8052	162	185	5.5	27	2.3	0.116	<>								9
10	13.482	6.5621	170	110	3.3	19	1.6	0.136	<>								10
11	13.739	6.4399	171	302	9.0	59	5.0	0.156	<>								11
12	14.363	6.1617	191	172	5.1	30	2.5	0.138	<>								12
13	14.637	6.0468	203	417	12.4	58	4.9	0.111	<>								13
14	15.320	5.7787	189	288	8.5	80	6.8	0.222	<>								14
15	15.681	5.6467	166	304	9.0	83	7.0	0.217	<>								15
16	17.363	5.1032	112	171	5.1	21	1.8	0.097	<>								16
17	17.442	5.0801	112	281	8.3	49	4.1	0.137	<>								17
18	17.580	5.0406	112	221	6.6	54	4.6	0.194	<>								18
19	19.074	4.6490	140	277	8.2	30	2.5	0.087	<>								19
20	20.063	4.4221	227	210	6.2	25	2.1	0.095	<>								20
21	20.213	4.3897	245	252	7.5	19	1.6	0.059	<>								21
22	20.622	4.3034	210	343	10.2	76	6.4	0.175	<>								22
23	21.962	4.0438	202	188	5.6	32	2.7	0.135	<>								23
24	22.882	3.8833	221	3369	100.0	1179	100.0	0.280	<>								24
25	23.099	3.8473	221	2492	74.0	554	47.0	0.178	<>								25
26	23.541	3.7761	764	793	23.5	181	15.4	0.183	<>								26
27	23.740	3.7448	683	1034	30.7	161	13.7	0.124	<>								27
28	24.237	3.6691	147	1000	29.7	339	28.8	0.271	<>								28
29	25.456	3.4962	215	178	5.3	53	4.5	0.238	<>								29
30	25.682	3.4659	242	215	6.4	38	3.2	0.140	<>								30
31	26.363	3.3779	242	218	6.5	27	2.3	0.098	<>								31
32	26.642	3.3432	209	334	9.9	125	10.5	0.298	<>								32
33	26.757	3.3290	201	286	8.5	73	6.1	0.202	<>								33
34	27.181	3.2781	196	111	3.3	11	0.9	0.072	<>								34
35	27.322	3.2615	178	99	2.9	15	1.2	0.117	<>								35
36	27.876	3.1979	156	111	3.3	9	0.7	0.062	<>								36
37	28.180	3.1641	161	102	3.0	8	0.6	0.056	<>								37
38	28.294	3.1515	162	81	2.4	8	0.7	0.078	<>								38
39	29.080	3.0682	181	362	10.7	85	7.2	0.186	<>								39
40	29.818	2.9939	183	467	13.9	160	13.5	0.273	<>								40
41	30.197	2.9571	167	230	6.8	32	2.7	0.109	<>								41
42	30.997	2.8826	137	96	2.8	13	1.1	0.105	<>								42
43	32.561	2.7477	141	176	5.2	36	3.0	0.163	<>								43
44	34.159	2.6227	162	161	4.8	24	2.0	0.117	<>								44
45	34.261	2.6151	158	129	3.8	20	1.7	0.123	<>								45
46	35.536	2.5242	169	151	4.5	12	1.0	0.061	<>								46
47	35.883	2.5005	169	184	5.5	36	3.0	0.156	<>								47
48	36.918	2.4327	157	113	3.4	10	0.8	0.070	<>								48
49	37.339	2.4063	152	181	5.4	38	3.2	0.168	<>								49
50	37.401	2.4025	152	141	4.2	21	1.7	0.115	<>								50
51	44.880	2.0180	130	360	10.7	108	9.1	0.239	<>								51
52	45.262	2.0018	142	368	10.9	145	12.3	0.315	<>								52
53	45.481	1.9927	157	180	5.3	23	1.9	0.099	<>								53
54	46.061	1.9689	149	71	2.1	10	0.8	0.103	<>								54
55	46.223	1.9624	142	95	2.8	24	2.0	0.201	<>								55
56	46.342	1.9576	137	106	3.1	11	0.9	0.077	<>								56
57	47.120	1.9271	107	90	2.7	15	1.2	0.130	<>								57
58	47.222	1.9232	103	137	4.1	23	1.9	0.134	<>								58
59	47.380	1.9171	98	135	4.0	26	2.2	0.150	<>								59
60	48.402	1.8790	86	161	4.8	40	3.4	0.199	<>								60
61	48.612	1.8714	86	87	2.6	7	0.5	0.056	<>								61
62	51.424	1.7755	84	69	2.0	10	0.8	0.112	<>								62
63	51.570	1.7708	85	105	3.1	7	0.6	0.051	<>								63
64	54.640	1.6783	94	109	3.2	22	1.8	0.155	<>								64
65	54.742	1.6754	96	194	5.8	45	3.8	0.184	<>								65
66	55.081	1.6659	92	151	4.5	27	2.3	0.141	<>								66

EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<9.MDI> |

Date: 07-07-04@09:59

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 3590, Anode = CU

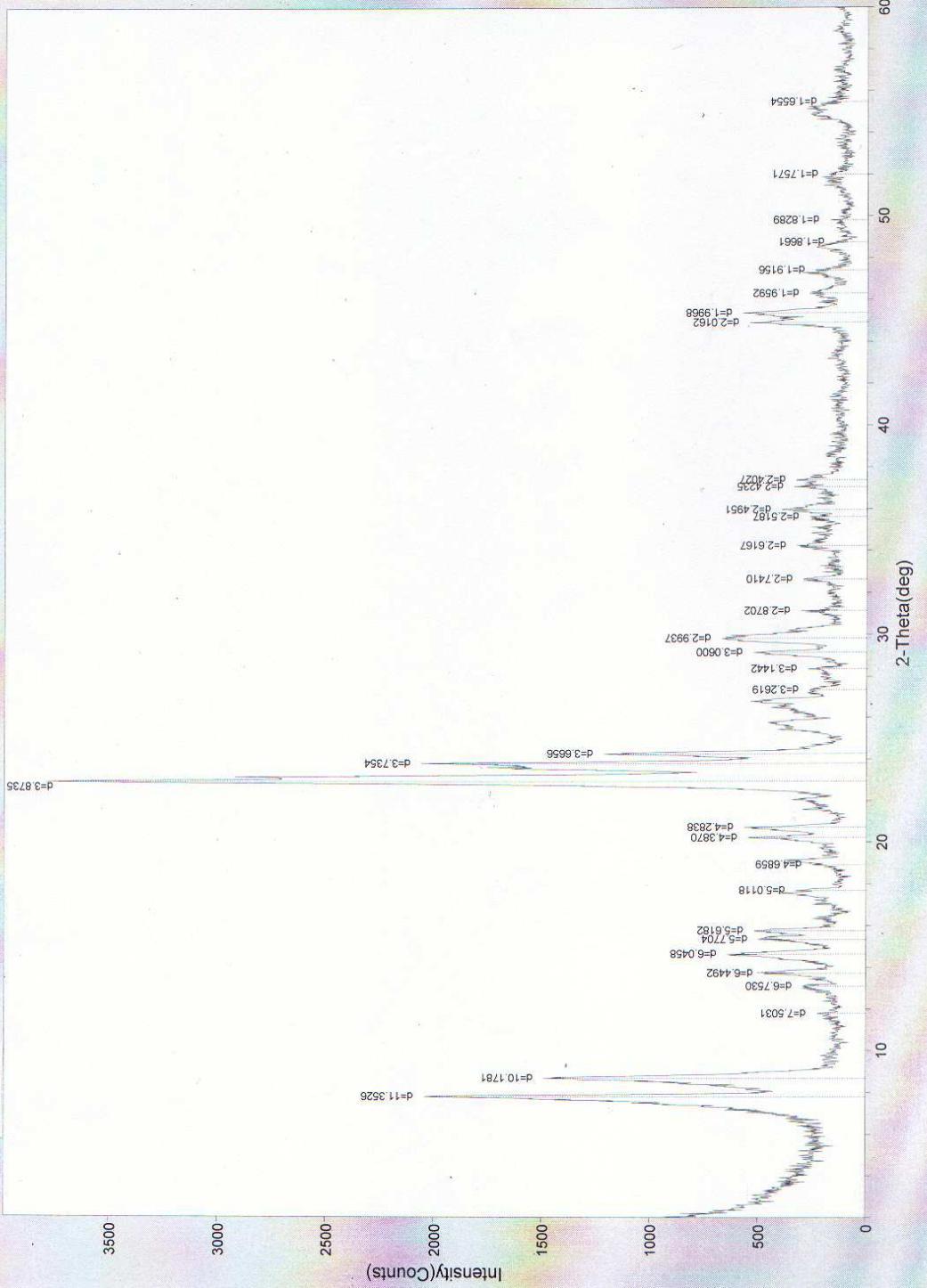
Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
67	55.238	1.6616	94	146	4.3	28	2.4	0.153	<>								67
@	End-of-List																

EK 1 (devam)

<6.MDI> | CoZSM-5



EK 1 (devam)

<6.MDI> !

[JADE - Peak ID Report]

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 3793, Anode = CU

Date: 07-06-04@15:38

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	7.062	12.5064	251	299	8.3	66	4.9	0.176	<>								1
2	7.163	12.3313	251	392	10.9	60	4.4	0.121	<>								2
3	7.500	11.7771	393	684	19.0	196	14.6	0.229	<>								3
4	7.781	11.3526	441	1602	44.5	412	30.7	0.205	<>								4
5	8.340	10.5936	174	543	15.1	221	16.4	0.324	<>								5
6	8.681	10.1781	160	1327	36.9	549	40.9	0.331	<>								6
7	8.958	9.8637	153	414	11.5	85	6.3	0.163	<>								7
8	11.785	7.5031	118	102	2.8	11	0.8	0.081	<>								8
9	13.002	6.8033	159	134	3.7	20	1.5	0.118	<>								9
10	13.099	6.7530	164	123	3.4	17	1.2	0.107	<>								10
11	13.719	6.4492	170	297	8.3	58	4.3	0.156	<>								11
12	14.404	6.1443	176	227	6.3	45	3.3	0.158	<>								12
13	14.640	6.0458	180	457	12.7	135	10.0	0.236	<>								13
14	15.342	5.7704	172	321	8.9	76	5.6	0.189	<>								14
15	15.761	5.6182	145	368	10.2	100	7.4	0.216	<>								15
16	16.340	5.4203	128	112	3.1	12	0.9	0.085	<>								16
17	16.422	5.3935	121	102	2.8	10	0.7	0.075	<>								17
18	17.222	5.1447	104	129	3.6	30	2.2	0.180	<>								18
19	17.560	5.0463	104	299	8.3	87	6.5	0.232	<>								19
20	17.682	5.0118	104	216	6.0	38	2.8	0.137	<>								20
21	18.923	4.6859	129	114	3.2	10	0.7	0.066	<>								21
22	19.156	4.6294	139	234	6.5	24	1.8	0.082	<>								22
23	20.081	4.4181	226	101	2.8	8	0.5	0.057	<>								23
24	20.225	4.3870	243	300	8.3	44	3.2	0.115	<>								24
25	20.718	4.2838	118	442	12.3	106	7.9	0.191	<>								25
26	21.941	4.0477	173	87	2.4	23	1.6	0.202	<>								26
27	22.062	4.0258	182	158	4.4	20	1.5	0.100	<>								27
28	22.382	3.9688	127	186	5.2	32	2.3	0.134	<>								28
29	22.940	3.8735	196	3597	100.0	1341	100.0	0.298	<>								29
30	23.158	3.8376	196	2724	75.7	723	53.9	0.212	<>								30
31	23.621	3.7635	801	952	26.5	204	15.1	0.171	<>								31
32	23.801	3.7354	718	1342	37.3	254	18.9	0.151	<>								32
33	24.261	3.6656	133	1080	30.0	333	24.8	0.246	<>								33
34	24.559	3.6218	133	174	4.8	37	2.8	0.170	<>								34
35	25.422	3.5007	173	234	6.5	43	3.2	0.145	<>								35
36	25.760	3.4556	202	251	7.0	61	4.5	0.192	<>								36
37	26.341	3.3806	216	137	3.8	33	2.4	0.191	<>								37
38	26.481	3.3630	200	237	6.6	79	5.9	0.265	<>								38
39	26.779	3.3263	185	348	9.7	91	6.7	0.207	<>								39
40	27.318	3.2619	182	78	2.2	13	0.9	0.126	<>								40
41	28.140	3.1685	129	81	2.3	13	0.9	0.122	<>								41
42	28.362	3.1442	122	145	4.0	23	1.7	0.122	<>								42
43	29.160	3.0600	174	346	9.6	66	4.9	0.152	<>								43
44	29.820	2.9937	183	484	13.5	189	14.1	0.312	<>								44
45	29.958	2.9802	175	448	12.5	122	9.0	0.216	<>								45
46	30.220	2.9549	144	213	5.9	51	3.7	0.188	<>								46
47	31.135	2.8702	134	166	4.6	10	0.7	0.046	<>								47
48	32.643	2.7410	133	157	4.4	31	2.3	0.157	<>								48
49	34.061	2.6300	152	98	2.7	9	0.6	0.066	<>								49
50	34.240	2.6167	143	177	4.9	46	3.4	0.204	<>								50
51	34.462	2.6003	144	99	2.8	20	1.5	0.158	<>								51
52	35.615	2.5187	155	105	2.9	10	0.7	0.075	<>								52
53	35.964	2.4951	158	232	6.4	54	4.0	0.183	<>								53
54	36.157	2.4822	161	122	3.4	14	1.0	0.091	<>								54
55	37.064	2.4235	159	174	4.8	24	1.7	0.107	<>								55
56	37.398	2.4027	150	173	4.8	30	2.2	0.138	<>								56
57	43.460	2.0805	96	67	1.9	8	0.5	0.084	<>								57
58	44.920	2.0182	125	415	11.5	107	8.0	0.206	<>								58
59	45.381	1.9968	141	432	12.0	135	10.0	0.249	<>								59
60	46.303	1.9592	142	121	3.4	32	2.3	0.208	<>								60
61	47.160	1.9256	106	104	2.9	17	1.2	0.128	<>								61
62	47.300	1.9202	102	195	5.4	48	3.6	0.196	<>								62
63	47.421	1.9156	98	139	3.9	25	1.8	0.140	<>								63
64	48.319	1.8820	83	87	2.4	11	0.8	0.097	<>								64
65	48.521	1.8747	81	152	4.2	50	3.7	0.262	<>								65
66	48.759	1.8661	79	68	1.9	8	0.6	0.092	<>								66

EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<6.MD> !

Date: 07-06-04@15:38

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 3793, Anode = CU

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

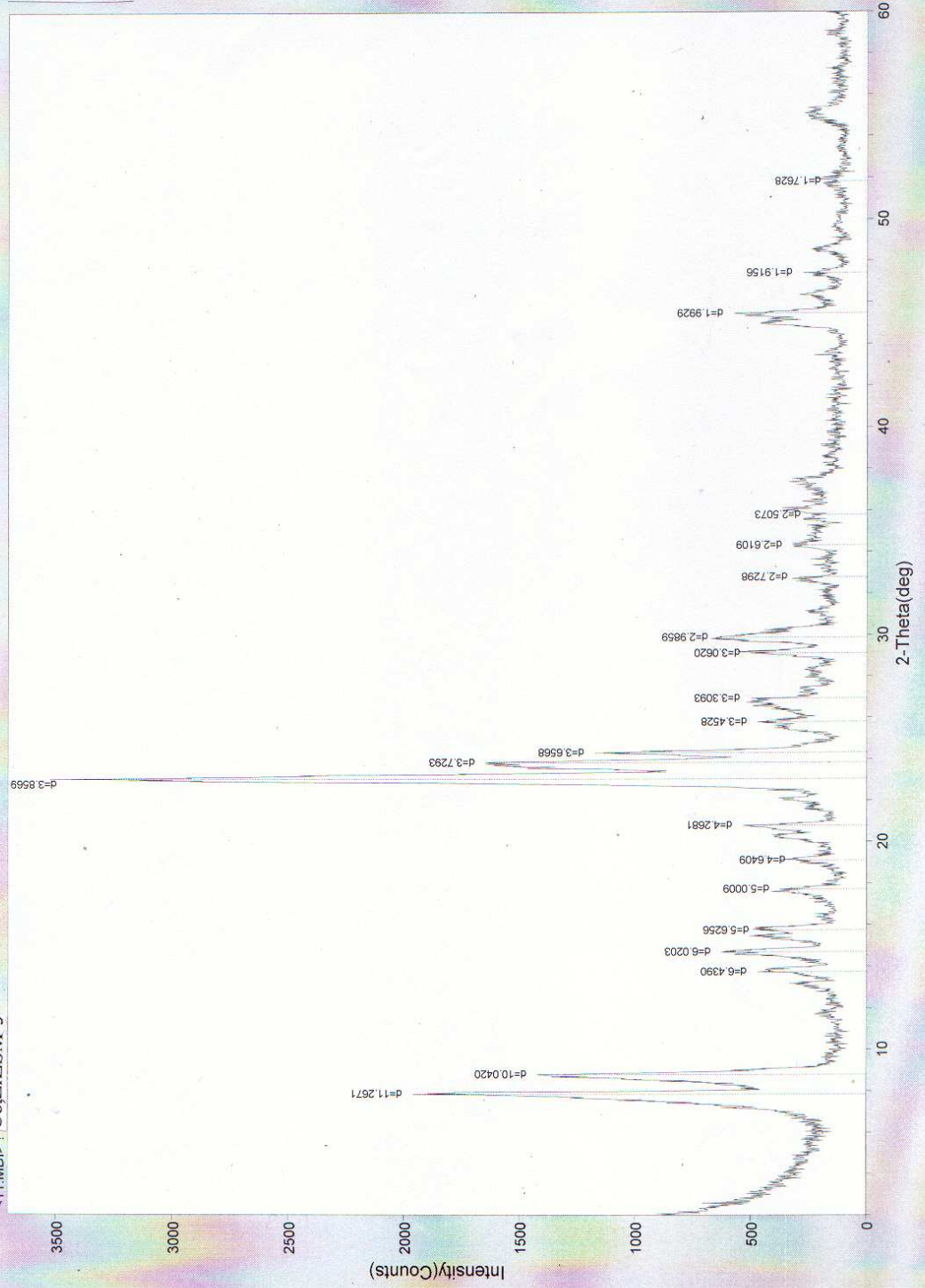
Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
67	49.661	1.8343	74	69	1.9	13	0.9	0.146	<>								67
68	49.818	1.8289	74	96	2.7	8	0.5	0.060	<>								68
69	51.478	1.7737	81	119	3.3	13	0.9	0.084	<>								69
70	51.663	1.7678	86	101	2.8	17	1.2	0.128	<>								70
71	51.870	1.7612	92	118	3.3	7	0.5	0.047	<>								71
72	52.001	1.7571	92	85	2.4	16	1.2	0.146	<>								72
73	54.644	1.6782	95	138	3.8	10	0.7	0.055	<>								73
74	54.859	1.6721	98	159	4.4	53	3.9	0.264	<>								74
75	55.141	1.6643	96	184	5.1	41	3.0	0.174	<>								75
76	55.462	1.6554	103	80	2.2	11	0.8	0.104	<>								76

@ End-of-List

EK 1 (devam)

<11.MDI> | Co₂ZrZSM-5



EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<11.MD>:!

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 3530, Anode = CU

Date: 07-07-04@12:08

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	7.198	12.2701	227	396	12.0	112	7.7	0.226	<>								1
2	7.421	11.9019	227	633	19.3	195	13.4	0.246	<>								2
3	7.842	11.2652	502	1458	44.3	402	27.6	0.220	<>								3
4	8.799	10.0420	153	1267	38.5	580	39.9	0.366	<>								4
5	9.018	9.7977	127	450	13.7	106	7.3	0.187	<>								5
6	11.726	7.5408	109	111	3.4	15	1.0	0.107	<>								6
7	13.037	6.7851	170	97	3.0	10	0.7	0.081	<>								7
8	13.177	6.7133	180	150	4.6	18	1.2	0.092	<>								8
9	13.580	6.5150	177	113	3.4	15	1.0	0.100	<>								9
10	13.745	6.4373	179	288	8.8	64	4.4	0.178	<>								10
11	13.900	6.3856	181	242	7.4	34	2.3	0.110	<>								11
12	14.702	6.0204	198	425	12.9	112	7.7	0.210	<>								12
13	15.339	5.7718	194	216	6.6	39	2.6	0.142	<>								13
14	15.461	5.7264	188	315	9.6	78	5.3	0.197	<>								14
15	15.781	5.6110	174	313	9.5	92	6.3	0.235	<>								15
16	17.260	5.1335	124	119	3.6	18	1.2	0.118	<>								16
17	17.601	5.0348	118	289	8.8	71	4.8	0.195	<>								17
18	17.720	5.0011	116	254	7.7	44	3.0	0.136	<>								18
19	19.006	4.6656	139	148	4.5	19	1.3	0.099	<>								19
20	19.142	4.6328	145	225	6.8	46	3.1	0.161	<>								20
21	20.240	4.3839	274	123	3.7	23	1.5	0.146	<>								21
22	20.320	4.3668	159	244	7.4	44	3.0	0.144	<>								22
23	20.680	4.2914	154	269	8.2	99	6.8	0.292	<>								23
24	20.796	4.2678	159	371	11.3	85	5.8	0.183	<>								24
25	22.021	4.0331	219	141	4.3	17	1.1	0.095	<>								25
26	22.118	4.0157	227	150	4.6	12	0.8	0.060	<>								26
27	23.040	3.8570	242	3288	100.0	1453	100.0	0.354	<>								27
28	23.218	3.8279	242	2211	67.2	568	39.1	0.206	<>								28
29	23.583	3.7694	883	584	17.8	66	4.5	0.090	<>								29
30	23.840	3.7293	769	878	26.7	195	13.4	0.177	<>								30
31	24.319	3.6570	151	1022	31.1	312	21.4	0.244	<>								31
32	24.639	3.6102	151	172	5.2	25	1.7	0.114	<>								32
33	25.500	3.4902	202	195	5.9	56	3.8	0.229	<>								33
34	25.600	3.4768	214	179	5.4	31	2.1	0.137	<>								34
35	25.780	3.4529	235	232	7.1	47	3.2	0.161	<>								35
36	26.403	3.3729	260	150	4.6	13	0.9	0.068	<>								36
37	26.561	3.3531	238	252	7.7	42	2.8	0.131	<>								37
38	26.740	3.3311	225	292	8.9	58	4.0	0.157	<>								38
39	26.914	3.3099	214	283	8.6	36	2.5	0.101	<>								39
40	28.300	3.1509	170	97	3.0	18	1.2	0.148	<>								40
41	29.200	3.0558	210	347	10.6	71	4.9	0.163	<>								41
42	29.841	2.9916	219	451	13.7	138	9.5	0.245	<>								42
43	30.262	2.9510	168	272	8.3	57	3.9	0.168	<>								43
44	31.161	2.8679	155	108	3.3	13	0.9	0.096	<>								44
45	32.581	2.7460	146	157	4.8	12	0.8	0.060	<>								45
46	32.699	2.7364	148	172	5.2	25	1.7	0.116	<>								46
47	34.318	2.6109	161	156	4.7	22	1.4	0.108	<>								47
48	34.398	2.6050	158	162	4.9	29	1.9	0.139	<>								48
49	34.562	2.5930	153	114	3.5	10	0.7	0.069	<>								49
50	34.780	2.5773	154	103	3.1	48	3.3	0.371	<>								50
51	36.018	2.4914	184	176	5.4	38	2.6	0.171	<>								51
52	36.122	2.4845	188	175	5.3	19	1.3	0.083	<>								52
53	37.104	2.4210	166	101	3.1	9	0.6	0.071	<>								53
54	37.379	2.4038	155	178	5.4	27	1.8	0.121	<>								54
55	37.514	2.3955	149	171	5.2	27	1.8	0.123	<>								55
56	44.980	2.0137	117	343	10.4	101	6.9	0.235	<>								56
57	45.360	1.9977	151	376	11.4	82	5.6	0.173	<>								57
58	45.477	1.9928	156	417	12.7	88	6.0	0.168	<>								58
59	46.365	1.9567	152	138	4.2	26	1.8	0.148	<>								59
60	46.542	1.9497	140	83	2.5	8	0.5	0.073	<>								60
61	47.266	1.9215	110	123	3.7	18	1.2	0.111	<>								61
62	47.421	1.9156	106	167	5.1	26	1.7	0.121	<>								62
63	47.577	1.9096	102	91	2.8	9	0.6	0.071	<>								63
64	48.541	1.8739	93	147	4.5	43	2.9	0.232	<>								64
65	51.558	1.7712	95	75	2.3	10	0.6	0.097	<>								65
66	51.717	1.7661	94	93	2.8	18	1.2	0.148	<>								66

EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<11.MDI> !

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 3530, Anode = CU

Date: 07-07-04@12:08

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

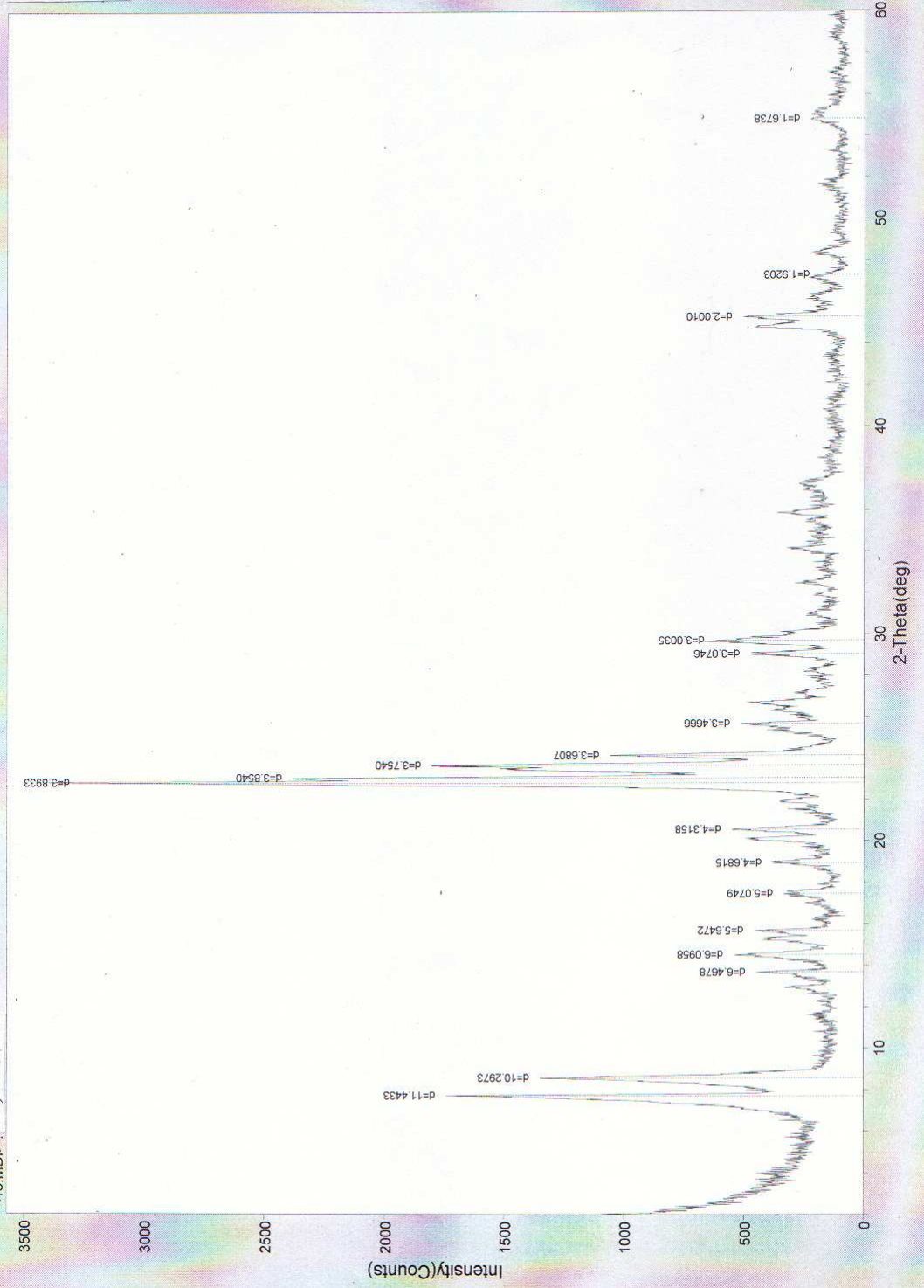
Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
67	51.922	1.7596	91	136	4.1	11	0.7	0.060	<>								67
68	54.623	1.6788	103	84	2.6	8	0.5	0.070	<>								68
69	55.101	1.6654	106	161	4.9	74	5.0	0.363	<>								69
70	55.359	1.6582	113	140	4.3	20	1.3	0.109	<>								70

@ End-of-List

EK 1 (devam)

<15.MDI> | Co₂LaZSM-5



EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<15.MDI> |

Date: 07-07-04@13:57

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 3400, Anode = CU

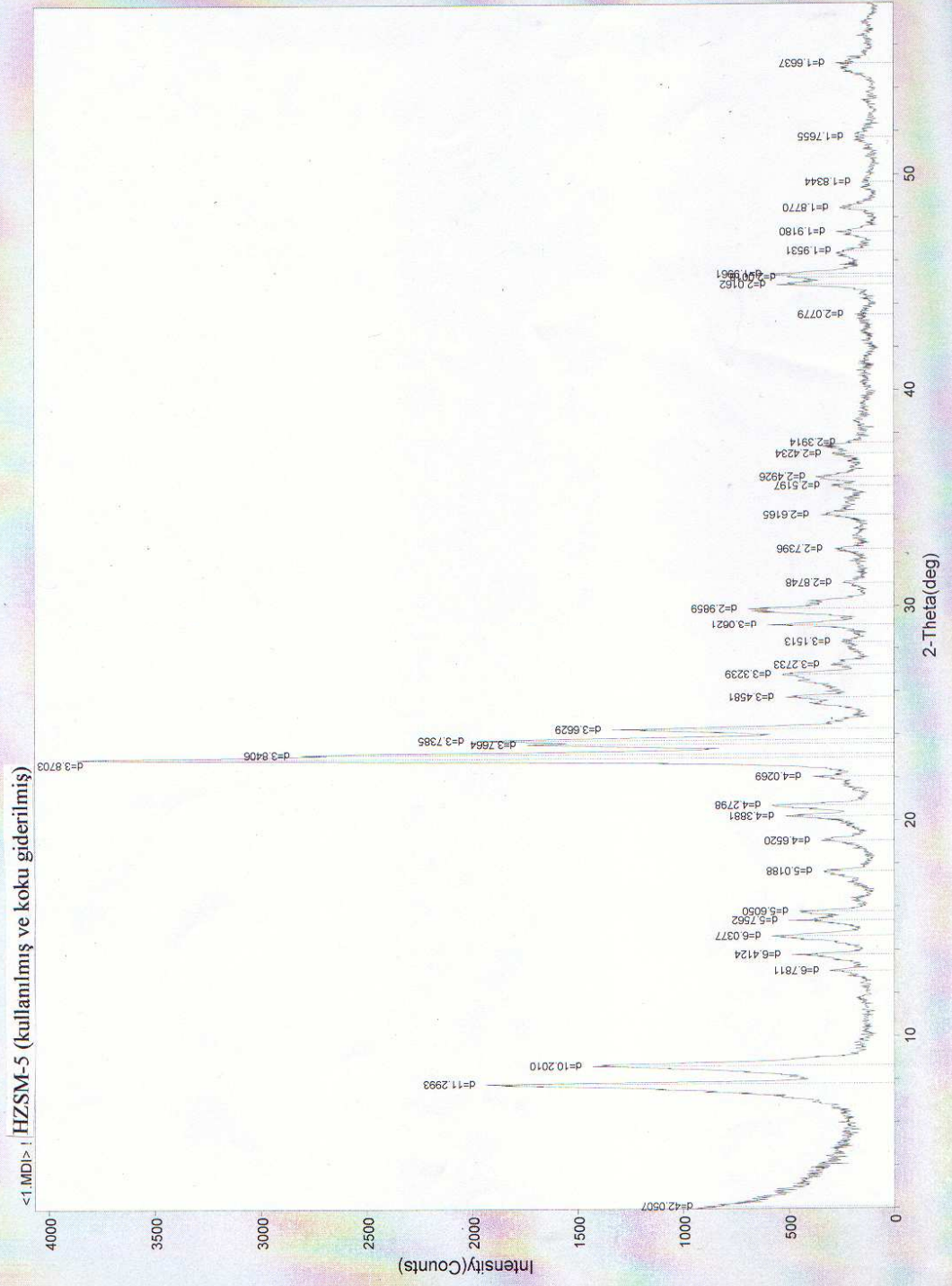
Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562-CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	7.082	12.4710	223	284	8.9	81	7.5	0.228	<>								1
2	7.440	11.8720	354	536	16.8	236	21.9	0.352	<>								2
3	7.719	11.4435	392	1348	42.3	244	22.6	0.144	<>								3
4	8.320	10.6184	162	535	16.8	280	26.0	0.418	<>								4
5	8.580	10.2974	149	1198	37.6	533	49.5	0.356	<>								5
6	8.840	9.9948	146	371	11.6	68	6.3	0.146	<>								6
7	11.619	7.6099	134	96	3.0	11	1.0	0.089	<>								7
8	12.942	6.8350	150	177	5.6	31	2.8	0.138	<>								8
9	13.560	6.5248	160	133	4.2	33	3.0	0.196	<>								9
10	13.680	6.4675	160	283	8.9	46	4.2	0.128	<>								10
11	14.520	6.0954	181	356	11.2	93	8.6	0.207	<>								11
12	15.245	5.8072	185	238	7.5	58	5.4	0.194	<>								12
13	15.679	5.6473	163	290	9.1	56	5.2	0.153	<>								13
14	17.460	5.0751	124	206	6.5	62	5.8	0.240	<>								14
15	17.578	5.0413	123	194	6.1	32	2.9	0.130	<>								15
16	18.716	4.7371	127	76	2.4	7	0.6	0.067	<>								16
17	18.944	4.6807	134	243	7.6	45	4.1	0.146	<>								17
18	19.016	4.6631	137	246	7.7	39	3.6	0.126	<>								18
19	20.137	4.4059	244	246	7.7	38	3.5	0.123	<>								19
20	20.563	4.3157	214	333	10.5	64	5.9	0.153	<>								20
21	21.553	4.1196	172	141	4.4	8	0.7	0.041	<>								21
22	21.902	4.0547	197	150	4.7	29	2.6	0.151	<>								22
23	22.840	3.8903	215	3185	100.0	1076	100.0	0.270	<>								23
24	23.058	3.8540	215	2168	68.1	547	50.8	0.202	<>								24
25	23.539	3.7763	694	823	25.8	236	21.9	0.229	<>								25
26	23.681	3.7540	642	1161	36.5	225	20.9	0.155	<>								26
27	24.161	3.6806	136	921	28.9	322	29.9	0.280	<>								27
28	24.459	3.6363	136	177	5.6	44	4.0	0.196	<>								28
29	25.359	3.5093	190	210	6.6	24	2.2	0.089	<>								29
30	25.677	3.4666	222	288	9.0	42	3.9	0.116	<>								30
31	26.300	3.3858	225	158	5.0	20	1.8	0.099	<>								31
32	26.718	3.3338	189	298	9.4	64	5.9	0.170	<>								32
33	27.142	3.2826	187	100	3.1	14	1.3	0.112	<>								33
34	27.241	3.2710	176	84	2.6	10	0.9	0.091	<>								34
35	28.179	3.1642	138	109	3.4	15	1.4	0.108	<>								35
36	28.276	3.1535	137	90	2.8	15	1.3	0.126	<>								36
37	29.019	3.0744	163	307	9.6	69	6.4	0.178	<>								37
38	29.682	3.0073	173	504	15.8	135	12.5	0.214	<>								38
39	29.797	2.9959	168	362	11.4	62	5.7	0.137	<>								39
40	30.139	2.9627	138	209	6.6	43	4.0	0.163	<>								40
41	30.904	2.8911	135	102	3.2	12	1.1	0.092	<>								41
42	31.060	2.8770	134	93	2.9	11	1.0	0.089	<>								42
43	31.884	2.8044	129	78	2.4	8	0.7	0.074	<>								43
44	32.360	2.7643	131	82	2.6	7	0.6	0.066	<>								44
45	32.477	2.7545	131	156	4.9	17	1.5	0.084	<>								45
46	34.027	2.6326	152	91	2.9	10	0.8	0.080	<>								46
47	34.178	2.6213	151	169	5.3	21	1.9	0.099	<>								47
48	35.880	2.5007	165	195	6.1	35	3.2	0.141	<>								48
49	36.966	2.4297	151	99	3.1	8	0.7	0.058	<>								49
50	37.275	2.4103	146	121	3.8	34	3.1	0.222	<>								50
51	37.366	2.4046	150	103	3.2	17	1.5	0.126	<>								51
52	44.783	2.0221	105	348	10.9	116	10.7	0.265	<>								52
53	45.281	2.0010	143	360	11.3	97	8.9	0.214	<>								53
54	46.138	1.9658	143	97	3.0	11	1.0	0.088	<>								54
55	46.379	1.9561	132	91	2.9	12	1.0	0.099	<>								55
56	47.177	1.9249	101	126	4.0	38	3.4	0.235	<>								56
57	48.404	1.8790	81	132	4.1	38	3.5	0.229	<>								57
58	51.364	1.7774	85	75	2.4	8	0.7	0.085	<>								58
59	51.561	1.7711	84	89	2.8	12	1.1	0.107	<>								59
60	51.678	1.7673	84	109	3.4	25	2.3	0.180	<>								60
61	54.800	1.6738	89	131	4.1	51	4.7	0.310	<>								61
62	55.022	1.6676	92	128	4.0	55	5.1	0.341	<>								62
63	55.123	1.6648	88	119	3.7	17	1.6	0.113	<>								63
64	55.302	1.6598	92	101	3.2	20	1.8	0.151	<>								64
65	57.075	1.6124	81	69	2.2	6	0.6	0.069	<>								65

@ End-of-List

EK 1 (devam)



<1.MDI> | HZSM-5 (kullanılmış ve koku giderilmiş)

EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<1.MD> |

Date: 07-06-04@12:27

Scan Parameters: Range = 2.0-57.94/0.02, Dwell = 0.5(sec), Max-I = 3872, Anode = CU

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

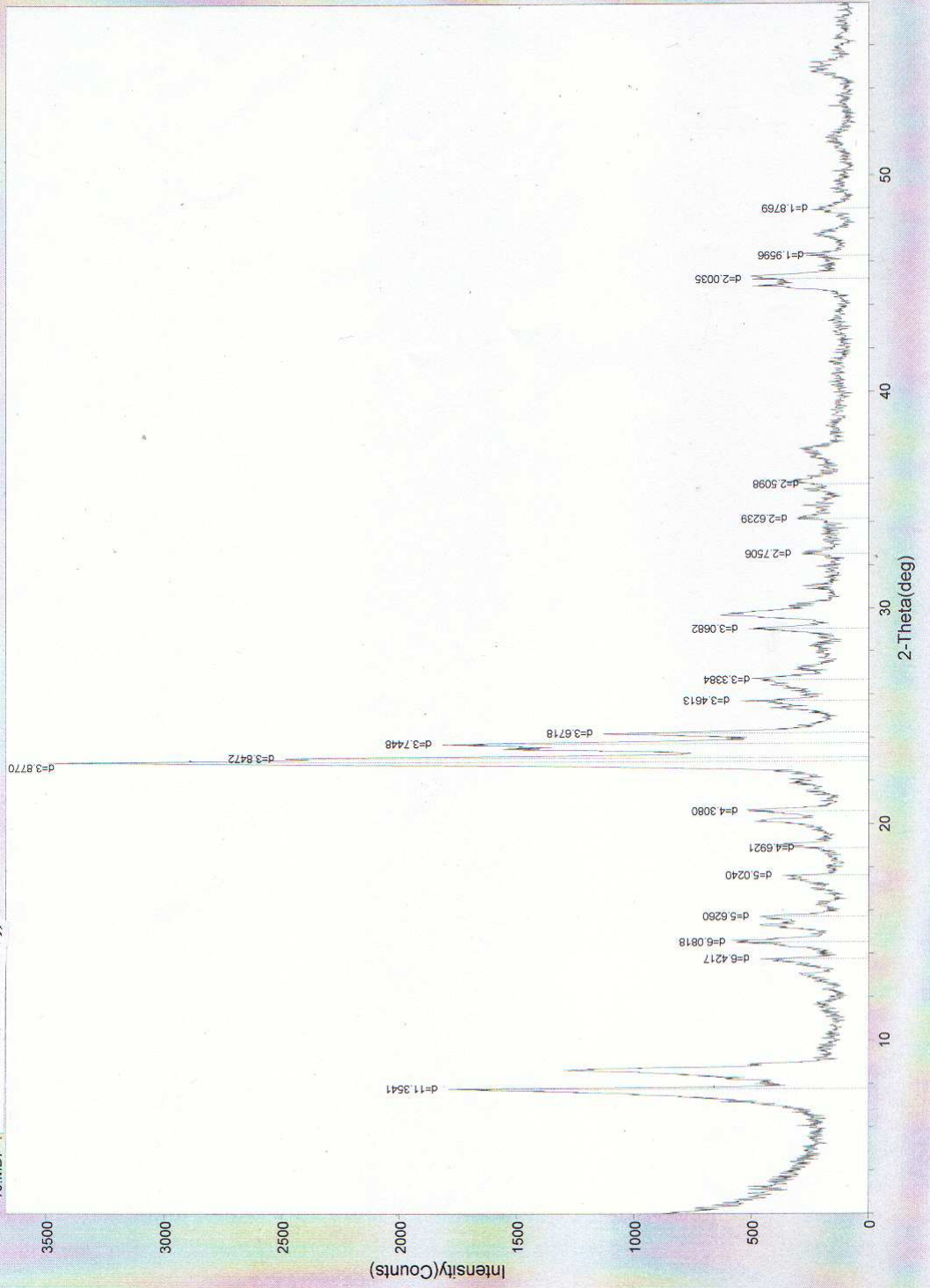
#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	2.099	42.0507	421	479	13.2	245	15.7	0.409	<>								1
2	7.240	12.2001	211	357	9.8	173	11.1	0.387	<>								2
3	7.442	11.8691	356	540	14.8	146	9.3	0.215	<>								3
4	7.818	11.2993	411	1523	41.8	349	22.3	0.183	<>								4
5	8.420	10.4920	150	630	17.3	300	19.2	0.380	<>								5
6	8.661	10.2010	150	1278	35.1	606	38.8	0.379	<>								6
7	8.940	9.8838	143	337	9.3	92	5.9	0.218	<>								7
8	13.045	6.7811	168	132	3.6	19	1.2	0.114	<>								8
9	13.602	6.5044	168	118	3.2	19	1.2	0.124	<>								9
10	13.798	6.4124	162	320	8.8	51	3.2	0.126	<>								10
11	14.343	6.1701	158	116	3.2	20	1.3	0.138	<>								11
12	14.659	6.0377	162	414	11.4	114	7.3	0.220	<>								12
13	15.380	5.7562	159	337	9.3	31	2.0	0.073	<>								13
14	15.798	5.6050	142	304	8.3	66	4.2	0.172	<>								14
15	17.441	5.0804	110	148	4.1	46	2.9	0.248	<>								15
16	17.657	5.0188	109	223	6.1	57	3.6	0.203	<>								16
17	19.062	4.6520	134	208	5.7	51	3.2	0.193	<>								17
18	20.220	4.3881	226	286	7.9	51	3.2	0.141	<>								18
19	20.737	4.2798	206	370	10.2	72	4.6	0.155	<>								19
20	22.055	4.0269	212	172	4.7	16	1.0	0.072	<>								20
21	22.960	3.8703	231	3641	100.0	1560	100.0	0.343	<>								21
22	23.140	3.8406	231	2581	70.9	754	48.3	0.234	<>								22
23	23.602	3.7664	829	909	25.0	184	11.8	0.162	<>								23
24	23.781	3.7385	755	1231	33.8	260	16.7	0.169	<>								24
25	24.279	3.6629	167	1167	32.1	359	23.0	0.246	<>								25
26	25.478	3.4932	221	175	4.8	38	2.4	0.173	<>								26
27	25.741	3.4581	242	270	7.4	52	3.3	0.154	<>								27
28	26.500	3.3608	231	223	6.1	73	4.6	0.260	<>								28
29	26.799	3.3239	201	325	8.9	92	5.9	0.226	<>								29
30	27.221	3.2733	195	101	2.8	9	0.6	0.070	<>								30
31	28.297	3.1513	157	87	2.4	10	0.6	0.086	<>								31
32	29.139	3.0621	197	397	10.9	80	5.1	0.159	<>								32
33	29.900	2.9859	184	502	13.8	141	9.0	0.224	<>								33
34	30.140	2.9627	167	245	6.7	72	4.6	0.235	<>								34
35	30.259	2.9513	140	264	7.3	44	2.8	0.132	<>								35
36	31.084	2.8748	141	97	2.7	17	1.0	0.134	<>								36
37	32.659	2.7396	139	141	3.9	25	1.6	0.140	<>								37
38	34.243	2.6165	144	200	5.5	53	3.4	0.211	<>								38
39	34.522	2.5959	148	98	2.7	16	1.0	0.129	<>								39
40	35.600	2.5197	163	129	3.5	17	1.1	0.105	<>								40
41	36.001	2.4926	171	191	5.2	45	2.9	0.187	<>								41
42	37.066	2.4234	160	126	3.5	30	1.9	0.190	<>								42
43	37.440	2.4000	149	187	5.1	44	2.8	0.186	<>								43
44	37.580	2.3914	145	73	2.0	12	0.8	0.128	<>								44
45	43.517	2.0779	102	76	2.1	12	0.7	0.117	<>								45
46	44.920	2.0162	142	406	11.2	87	5.5	0.170	<>								46
47	45.261	2.0018	160	340	9.3	136	8.7	0.319	<>								47
48	45.399	1.9961	166	402	11.0	132	8.4	0.261	<>								48
49	46.221	1.9625	162	96	2.6	11	0.7	0.088	<>								49
50	46.340	1.9577	156	112	3.1	32	2.0	0.222	<>								50
51	46.456	1.9531	149	89	2.4	13	0.8	0.110	<>								51
52	47.204	1.9239	113	119	3.3	20	1.3	0.131	<>								52
53	47.357	1.9180	108	158	4.3	45	2.8	0.225	<>								53
54	48.458	1.8770	87	163	4.5	51	3.3	0.250	<>								54
55	48.714	1.8677	87	83	2.3	9	0.5	0.080	<>								55
56	49.656	1.8344	84	60	1.6	9	0.6	0.115	<>								56
57	51.583	1.7704	93	89	2.4	17	1.1	0.150	<>								57
58	51.736	1.7655	93	85	2.3	14	0.9	0.131	<>								58
59	51.864	1.7614	93	85	2.3	28	1.7	0.254	<>								59
60	54.940	1.6699	95	149	4.1	76	4.9	0.407	<>								60
61	55.159	1.6637	97	171	4.7	22	1.4	0.100	<>								61

@ End-of-List

EK 1 (devam)

CoZSM-5 (kullanılmış)

<10.MJD>



EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<10.MDI> !

Scan Parameters: Range = 2.0-57.96/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 3497, Anode = CU

Date: 07-07-04@11:45

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	7.181	12.3005	224	403	12.4	66	5.6	0.129	<>								1
2	7.422	11.9005	348	462	14.2	152	13.1	0.262	<>								2
3	7.779	11.3560	394	1396	42.9	257	22.1	0.147	<>								3
4	8.323	10.6150	188	462	14.2	262	22.6	0.453	<>								4
5	8.660	10.2023	188	1109	34.1	431	37.2	0.311	<>								5
6	8.880	9.9497	164	349	10.7	84	7.2	0.192	<>								6
7	11.379	7.7700	127	76	2.3	8	0.7	0.083	<>								7
8	11.556	7.6511	128	82	2.5	10	0.8	0.088	<>								8
9	11.661	7.5823	129	101	3.1	10	0.8	0.077	<>								9
10	12.924	6.8441	158	102	3.1	18	1.5	0.136	<>								10
11	13.092	6.7568	161	132	4.1	13	1.1	0.078	<>								11
12	13.519	6.5445	162	145	4.5	29	2.5	0.158	<>								12
13	13.683	6.4665	173	234	7.2	45	3.9	0.152	<>								13
14	13.779	6.4216	174	283	8.7	30	2.5	0.083	<>								14
15	14.401	6.1456	188	189	5.8	39	3.3	0.164	<>								15
16	14.636	6.0474	194	386	11.9	61	5.2	0.126	<>								16
17	15.355	5.7657	186	274	8.4	81	7.0	0.235	<>								17
18	15.739	5.6260	165	295	9.1	73	6.3	0.197	<>								18
19	16.275	5.4416	144	79	2.4	9	0.8	0.090	<>								19
20	17.420	5.0866	121	169	5.2	56	4.8	0.263	<>								20
21	17.634	5.0254	122	241	7.4	33	2.8	0.108	<>								21
22	18.963	4.6759	143	177	5.4	22	1.8	0.096	<>								22
23	19.061	4.6522	146	247	7.6	40	3.4	0.128	<>								23
24	20.143	4.4047	251	232	7.1	42	3.6	0.142	<>								24
25	20.602	4.3077	156	351	10.8	92	7.9	0.209	<>								25
26	20.679	4.2917	207	310	9.5	57	4.9	0.145	<>								26
27	21.904	4.0545	216	121	3.7	10	0.8	0.060	<>								27
28	22.080	4.0225	226	111	3.4	8	0.7	0.057	<>								28
29	22.919	3.8770	244	3253	100.0	1157	100.0	0.284	<>								29
30	23.099	3.8473	244	2243	69.0	536	46.3	0.191	<>								30
31	23.521	3.7792	749	808	24.8	155	13.3	0.153	<>								31
32	23.740	3.7448	677	1140	35.0	245	21.1	0.171	<>								32
33	24.219	3.6718	165	962	29.6	279	24.1	0.232	<>								33
34	25.398	3.5039	198	219	6.7	40	3.4	0.143	<>								34
35	25.641	3.4713	218	212	6.5	51	4.4	0.191	<>								35
36	25.717	3.4612	224	319	9.8	45	3.8	0.111	<>								36
37	26.286	3.3876	233	127	3.9	9	0.7	0.055	<>								37
38	26.441	3.3681	225	192	5.9	49	4.2	0.204	<>								38
39	26.741	3.3310	200	297	9.1	82	7.0	0.219	<>								39
40	27.255	3.2693	193	107	3.3	19	1.6	0.135	<>								40
41	28.241	3.1574	161	92	2.8	11	0.9	0.093	<>								41
42	29.082	3.0680	189	318	9.8	62	5.3	0.154	<>								42
43	29.604	3.0150	196	274	8.4	37	3.1	0.105	<>								43
44	29.722	3.0034	190	440	13.5	112	9.6	0.203	<>								44
45	30.160	2.9607	147	193	5.9	27	2.3	0.111	<>								45
46	30.921	2.8895	140	123	3.8	9	0.7	0.055	<>								46
47	31.058	2.8771	138	142	4.4	12	1.0	0.067	<>								47
48	32.575	2.7465	148	135	4.2	23	1.9	0.134	<>								48
49	34.177	2.6213	151	152	4.7	21	1.7	0.105	<>								49
50	34.778	2.5774	171	112	3.4	7	0.6	0.047	<>								50
51	35.536	2.5241	149	124	3.8	15	1.3	0.096	<>								51
52	35.880	2.5007	157	196	6.0	44	3.8	0.179	<>								52
53	36.135	2.4837	163	97	3.0	7	0.5	0.050	<>								53
54	36.985	2.4285	151	96	3.0	13	1.1	0.103	<>								54
55	37.222	2.4136	146	124	3.8	25	2.1	0.160	<>								55
56	37.399	2.4026	141	152	4.7	32	2.7	0.167	<>								56
57	44.903	2.0170	131	362	11.1	88	7.5	0.193	<>								57
58	45.221	2.0035	132	361	11.1	135	11.6	0.298	<>								58
59	45.360	1.9977	139	364	11.2	99	8.5	0.216	<>								59
60	46.301	1.9593	144	119	3.7	9	0.7	0.054	<>								60
61	46.397	1.9554	136	154	4.7	14	1.1	0.068	<>								61
62	47.300	1.9202	102	131	4.0	38	3.2	0.226	<>								62
63	47.461	1.9141	100	100	3.1	10	0.8	0.078	<>								63
64	48.404	1.8789	89	154	4.7	32	2.7	0.165	<>								64
65	49.400	1.8434	82	81	2.5	9	0.7	0.081	<>								65
66	49.726	1.8320	79	68	2.1	7	0.6	0.075	<>								66

EK 1 (devam)

<10.MDI> |

[JADE - Peak ID Report]

Scan Parameters: Range = 2.0-57.96/0.02, Dwell = 0.3(sec), Max-I = 3497, Anode = CU

Date: 07-07-04@11:45

Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

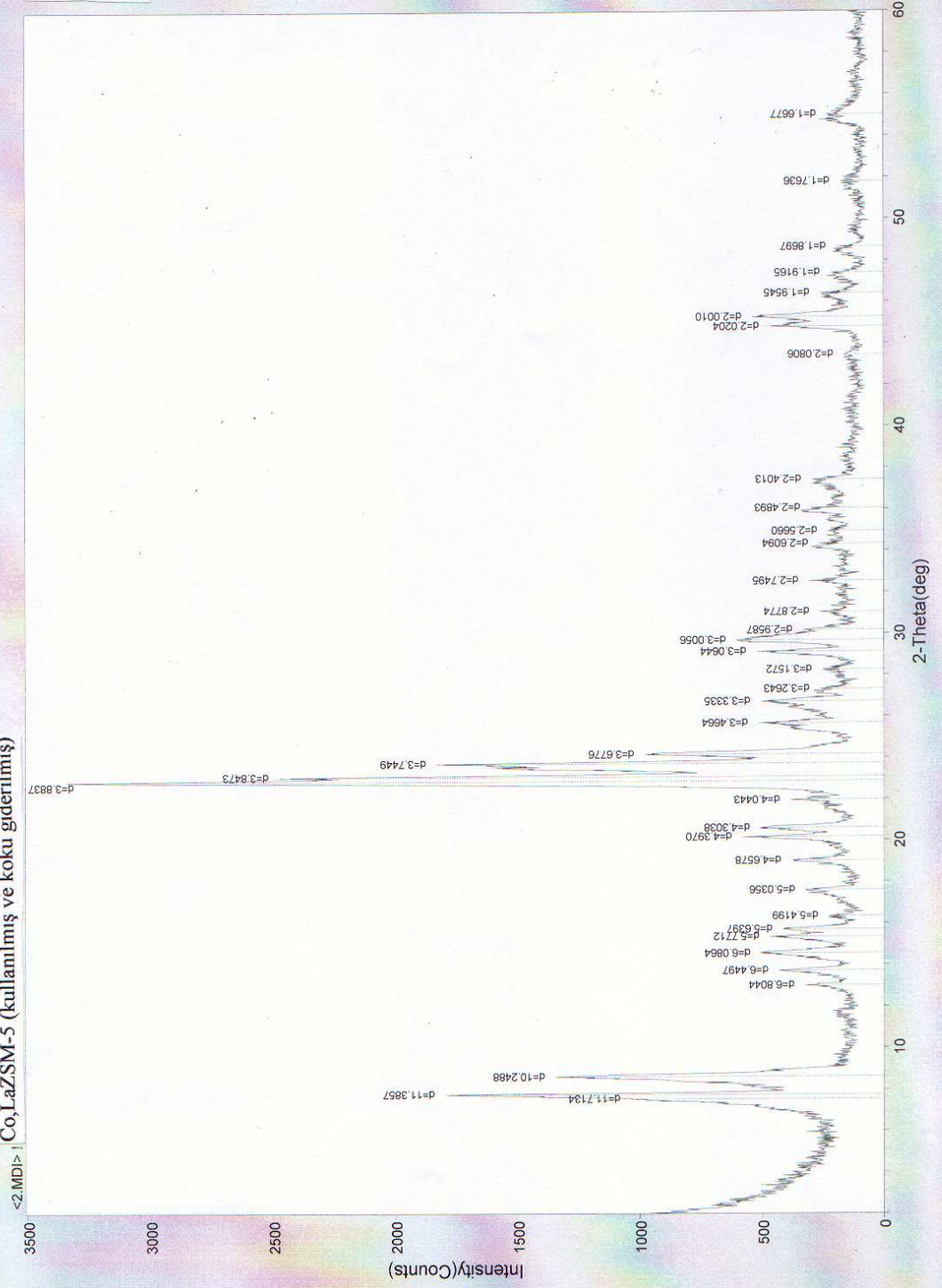
Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
67	51.265	1.7806	82	61	1.9	6	0.5	0.079	<>								67
68	51.524	1.7723	82	98	3.0	8	0.7	0.063	<>								68
69	51.740	1.7654	86	94	2.9	19	1.6	0.155	<>								69
70	51.846	1.7620	86	87	2.7	7	0.5	0.056	<>								70
71	54.642	1.6783	90	100	3.1	11	0.9	0.085	<>								71
72	54.817	1.6733	96	151	4.6	31	2.6	0.162	<>								72
73	54.998	1.6682	101	152	4.7	26	2.2	0.134	<>								73
74	55.237	1.6616	81	169	5.2	44	3.8	0.208	<>								74
75	55.342	1.6587	83	87	2.7	20	1.7	0.180	<>								75
76	56.461	1.6284	78	59	1.8	12	1.0	0.161	<>								76

@ End-of-List

EK 1 (devam)

Co,LaZSM-5 (kullanılmış ve koku giderilmiş)



EK 1 (devam)

[JADE - Peak ID Report]

<2.MDI>!

Scan Parameters: Range = 2.0-60.0/0.02, Dwell = 0.4(sec), Max-I = 3342, Anode = CU

Date: 07-06-04@12:54

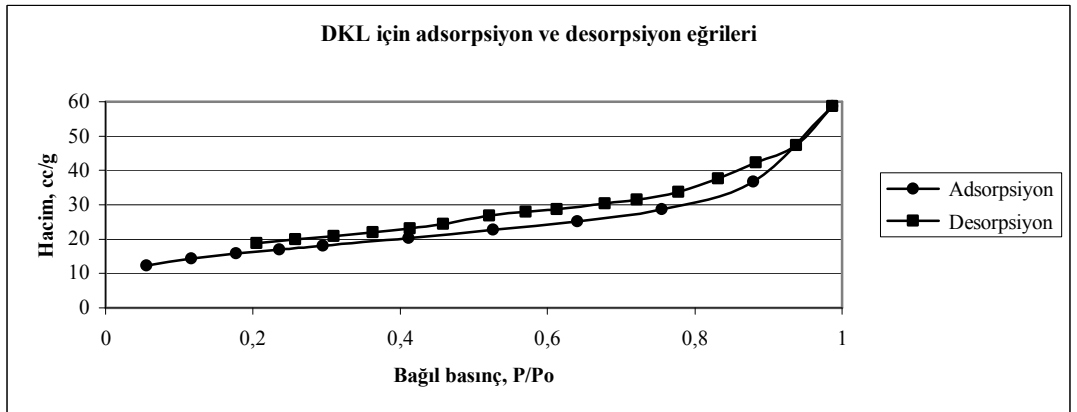
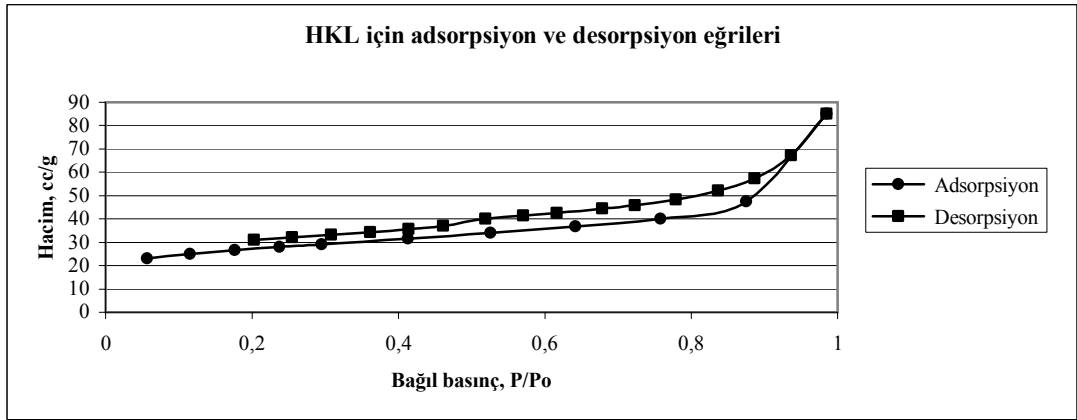
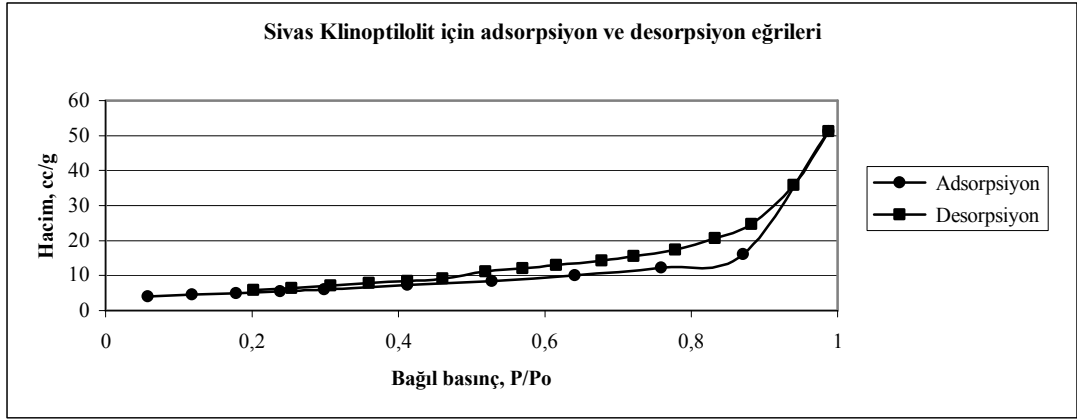
Search Parameters: Filter = 11(pts), Threshold = 3.0(esd), Peak-Cutoff = 0.5%, 2-Theta Zero Offset = 0.0(deg)

Note: Intensity data from raw counts, Summit peak location, Wavelength for computing d-spacing = 1.540562<CU, K-alpha1>

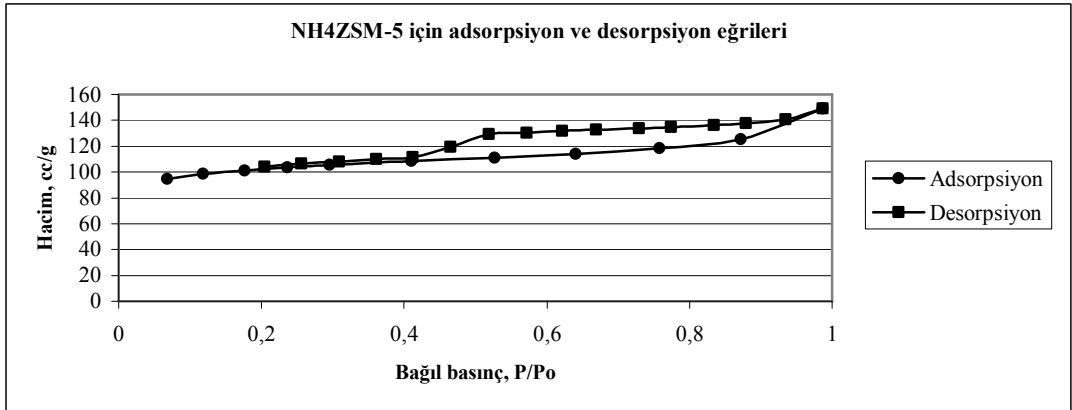
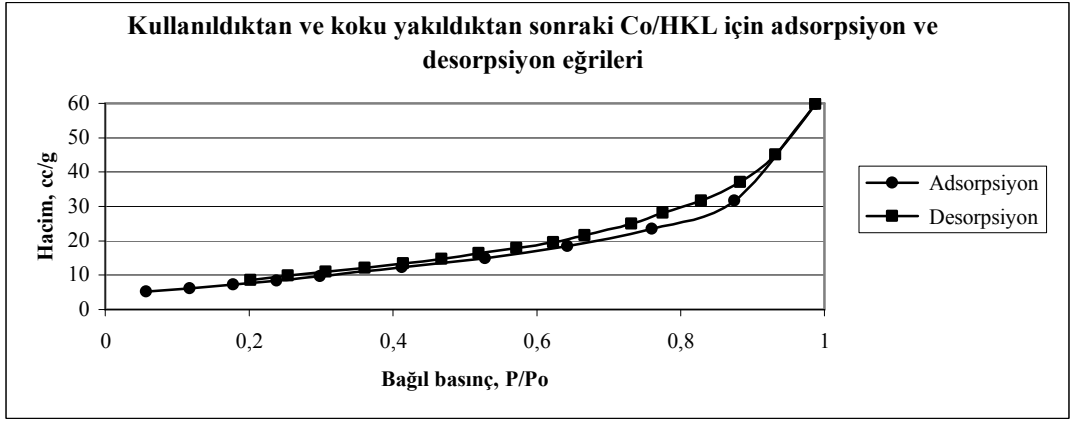
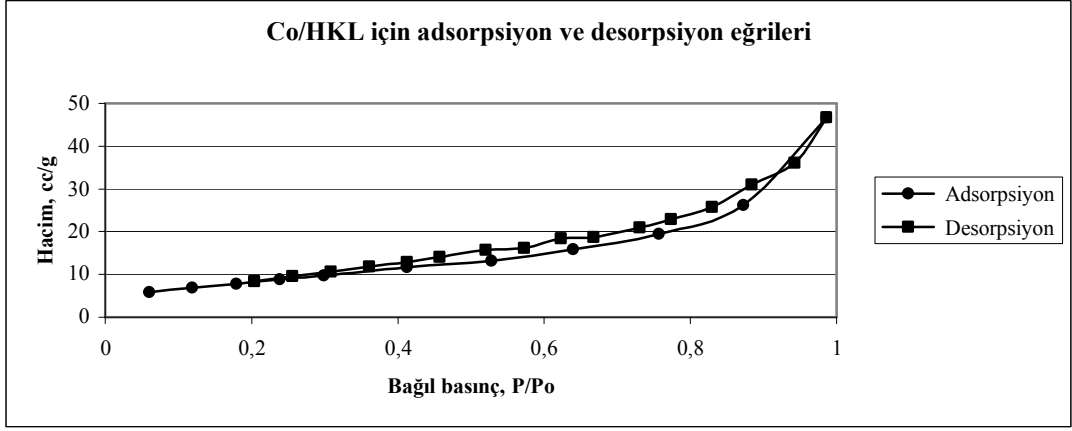
#	2-Theta	d(A)	BG	Int	I%	Area	A%	FWHM	Phase-ID	d(A)	I%	h	k	l	2-Theta	Delta-2T	#
1	7.161	12.3341	228	300	9.6	128	11.0	0.340	<>								1
2	7.541	11.7134	415	617	19.8	244	20.9	0.316	<>								2
3	7.758	11.3857	448	1347	43.2	256	22.0	0.152	<>								3
4	8.621	10.2488	163	1179	37.8	462	39.6	0.313	<>								4
5	8.938	9.8853	137	333	10.7	58	5.0	0.139	<>								5
6	13.000	6.8044	159	159	5.1	22	1.8	0.106	<>								6
7	13.718	6.4497	166	259	8.3	54	4.6	0.165	<>								7
8	14.300	6.1885	173	145	4.7	23	2.0	0.127	<>								8
9	14.541	6.0864	180	318	10.2	96	8.2	0.239	<>								9
10	15.160	5.8393	185	140	4.5	17	1.5	0.097	<>								10
11	15.340	5.7712	177	285	9.1	82	7.0	0.229	<>								11
12	15.700	5.6397	164	244	7.8	59	5.0	0.192	<>								12
13	16.243	5.4526	138	84	2.7	8	0.6	0.068	<>								13
14	16.341	5.4199	135	85	2.7	8	0.7	0.075	<>								14
15	17.457	5.0758	122	183	5.9	57	4.8	0.246	<>								15
16	17.598	5.0356	118	197	6.3	39	3.3	0.158	<>								16
17	18.841	4.7061	138	130	4.2	13	1.1	0.076	<>								17
18	19.038	4.6578	147	225	7.2	48	4.1	0.170	<>								18
19	20.179	4.3970	247	328	10.5	39	3.3	0.094	<>								19
20	20.620	4.3038	225	275	8.8	64	5.5	0.186	<>								20
21	21.959	4.0443	209	169	5.4	17	1.4	0.078	<>								21
22	22.879	3.8837	226	3116	100.0	1164	100.0	0.299	<>								22
23	23.099	3.8473	226	2249	72.2	578	49.6	0.205	<>								23
24	23.541	3.7761	758	824	26.4	180	15.4	0.174	<>								24
25	23.739	3.7449	675	1155	37.1	197	16.9	0.136	<>								25
26	24.181	3.6776	163	812	26.1	312	26.8	0.307	<>								26
27	25.420	3.5010	208	172	5.5	52	4.4	0.239	<>								27
28	25.678	3.4664	231	277	8.9	55	4.6	0.156	<>								28
29	26.439	3.3683	220	168	5.4	39	3.3	0.185	<>								29
30	26.720	3.3335	199	299	9.6	78	6.7	0.208	<>								30
31	27.202	3.2756	189	91	2.9	14	1.2	0.122	<>								31
32	27.298	3.2643	180	75	2.4	9	0.7	0.093	<>								32
33	28.242	3.1572	137	108	3.5	17	1.4	0.122	<>								33
34	29.042	3.0721	182	250	8.0	50	4.3	0.160	<>								34
35	29.116	3.0644	190	325	10.4	58	5.0	0.143	<>								35
36	29.700	3.0056	189	409	13.1	139	11.9	0.271	<>								36
37	30.181	2.9587	139	186	6.0	37	3.1	0.157	<>								37
38	30.939	2.8879	139	71	2.3	11	0.9	0.124	<>								38
39	31.055	2.8774	139	116	3.7	14	1.2	0.093	<>								39
40	32.539	2.7495	136	164	5.3	16	1.4	0.077	<>								40
41	34.162	2.6225	153	137	4.4	25	2.1	0.142	<>								41
42	34.338	2.6094	147	113	3.6	13	1.1	0.091	<>								42
43	34.938	2.5660	159	63	2.0	7	0.5	0.077	<>								43
44	35.918	2.4982	157	175	5.6	43	3.6	0.194	<>								44
45	36.051	2.4893	159	133	4.3	10	0.8	0.055	<>								45
46	36.961	2.4300	158	77	2.5	10	0.8	0.098	<>								46
47	37.225	2.4134	149	139	4.5	37	3.1	0.208	<>								47
48	37.420	2.4013	142	146	4.7	25	2.1	0.134	<>								48
49	43.459	2.0806	97	58	1.9	10	0.8	0.134	<>								49
50	44.823	2.0204	95	365	11.7	116	9.9	0.252	<>								50
51	45.281	2.0010	144	388	12.5	130	11.1	0.267	<>								51
52	46.220	1.9625	139	111	3.6	21	1.8	0.149	<>								52
53	46.419	1.9545	131	121	3.9	13	1.1	0.085	<>								53
54	47.086	1.9284	115	85	2.7	13	1.1	0.121	<>								54
55	47.241	1.9225	108	120	3.9	36	3.0	0.234	<>								55
56	47.397	1.9165	101	109	3.5	16	1.4	0.117	<>								56
57	48.224	1.8855	86	79	2.5	9	0.7	0.083	<>								57
58	48.383	1.8797	85	115	3.7	36	3.0	0.246	<>								58
59	48.538	1.8741	85	113	3.6	30	2.5	0.209	<>								59
60	48.658	1.8697	85	100	3.2	12	1.0	0.093	<>								60
61	51.541	1.7717	91	64	2.1	16	1.4	0.198	<>								61
62	51.796	1.7636	88	82	2.6	7	0.6	0.067	<>								62
63	54.762	1.6749	99	156	5.0	42	3.6	0.215	<>								63
64	55.018	1.6677	94	131	4.2	72	6.1	0.435	<>								64
65	55.280	1.6604	96	94	3.0	26	2.2	0.218	<>								65

@ End-of-List

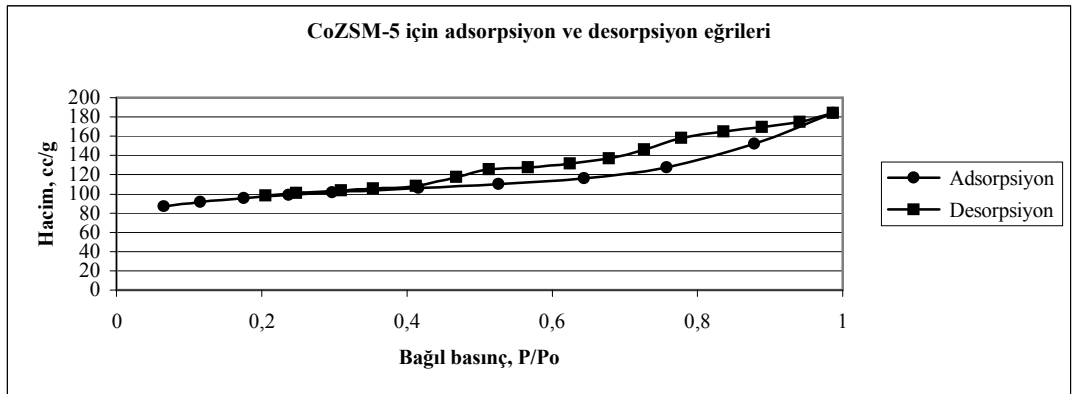
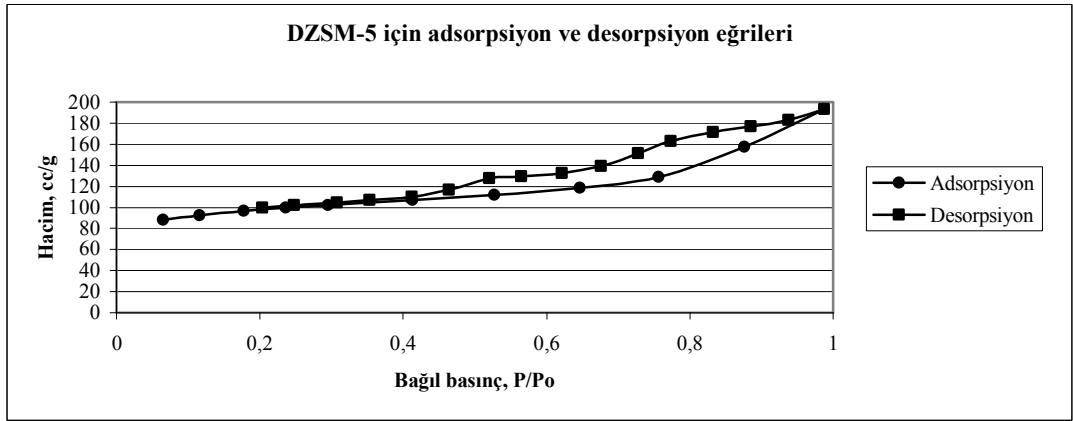
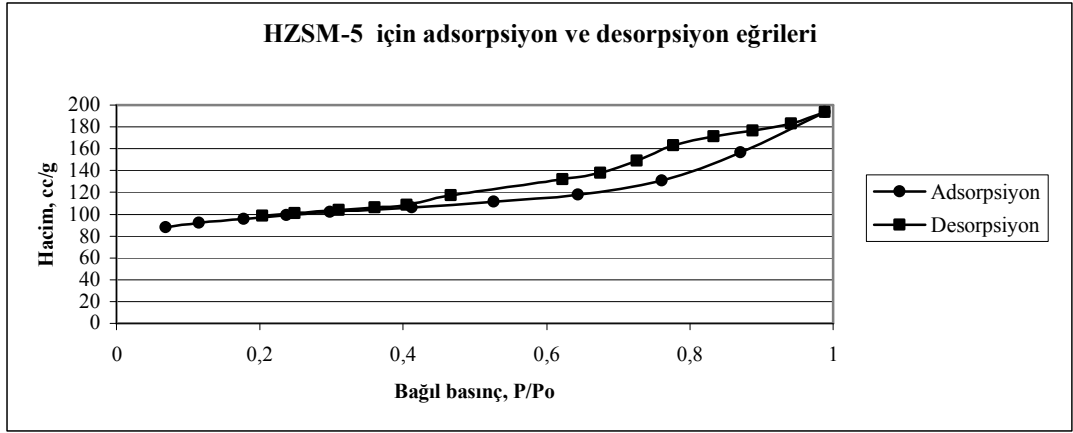
EK 2 Katalizörlerin Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermeleri



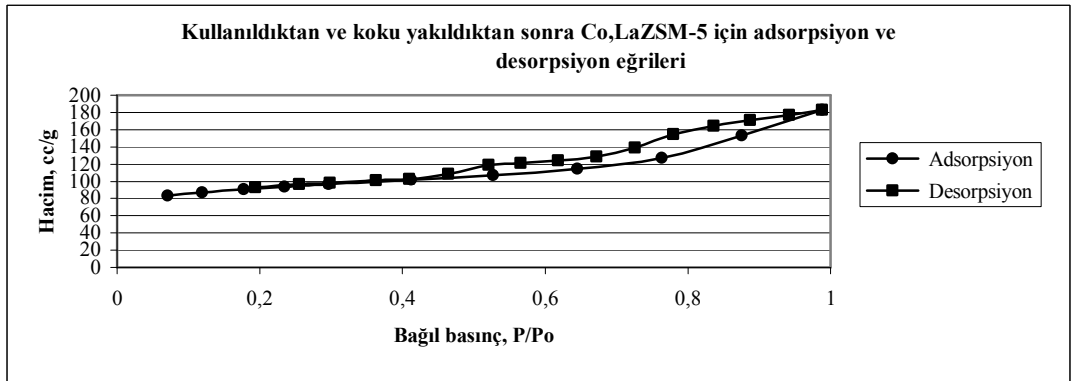
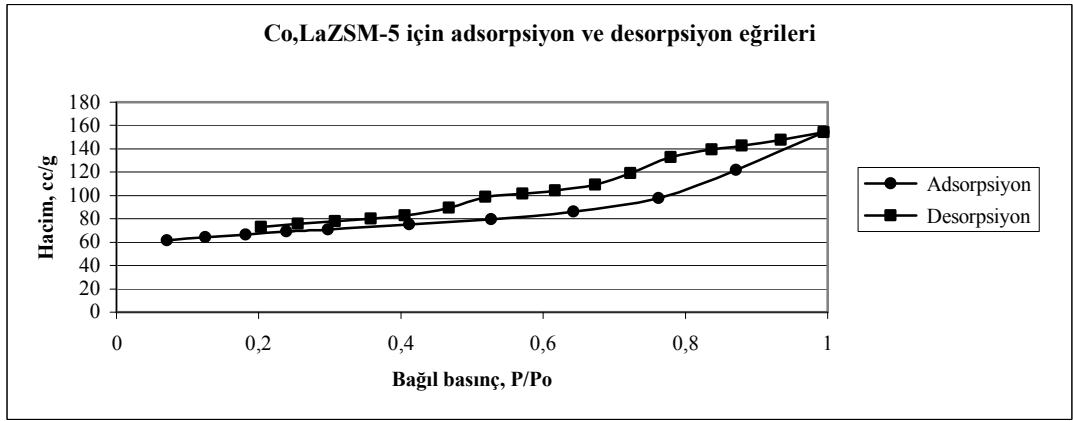
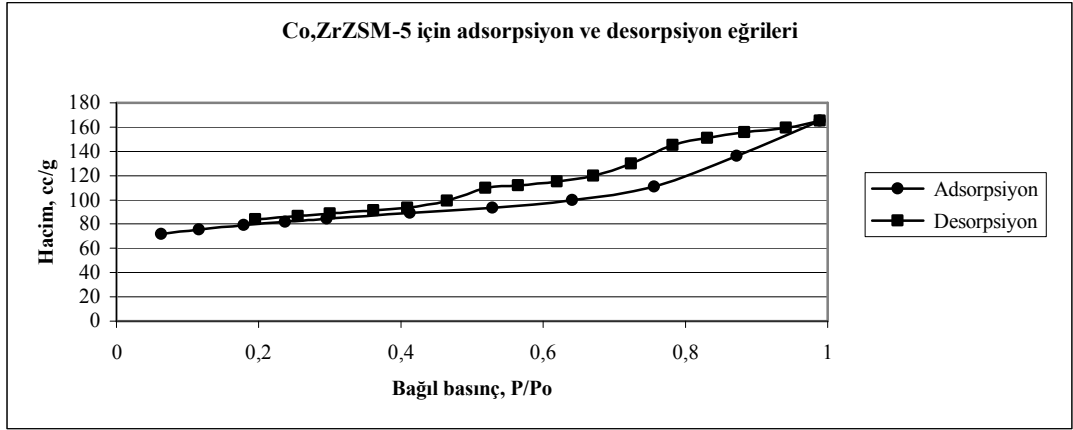
EK 2 (devam)



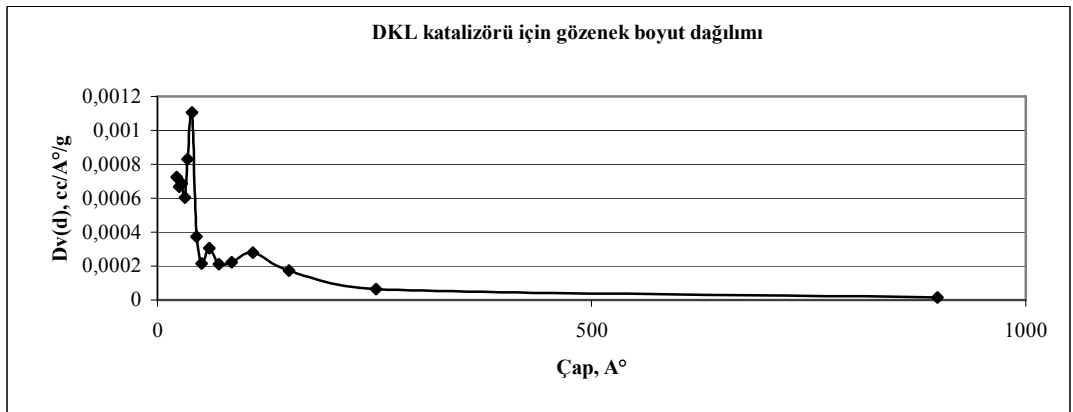
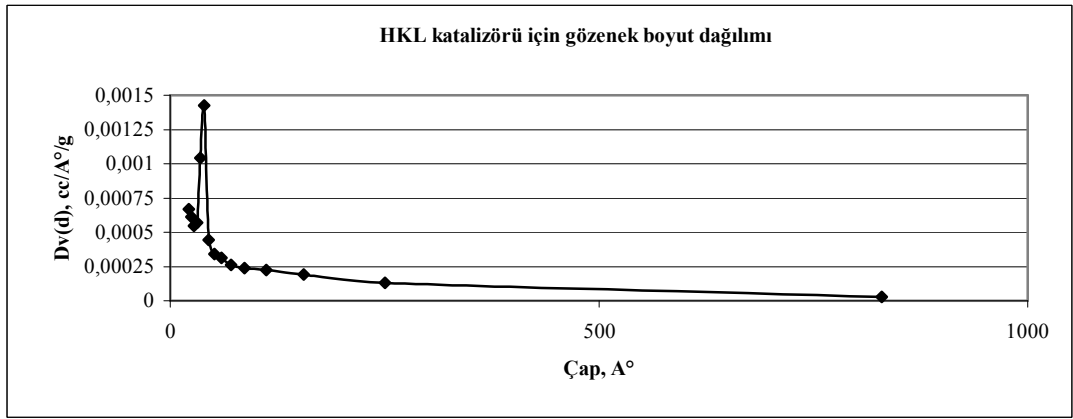
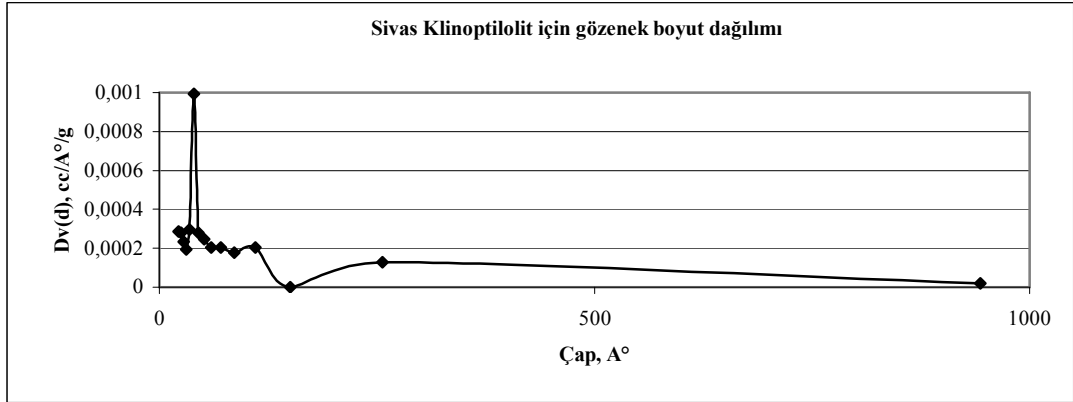
EK 2 (devam)



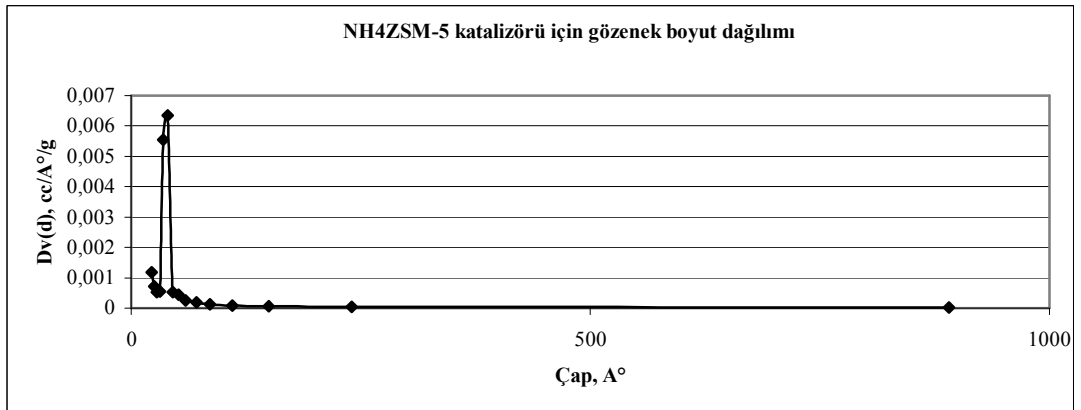
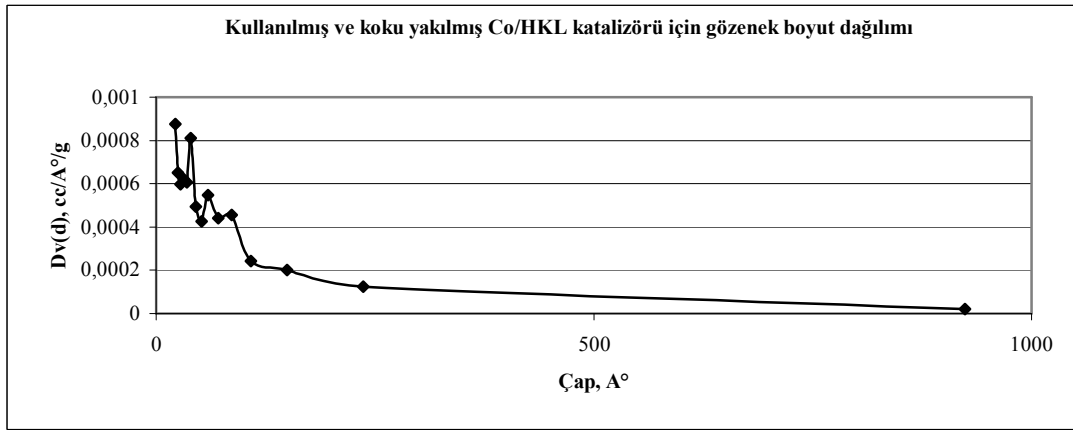
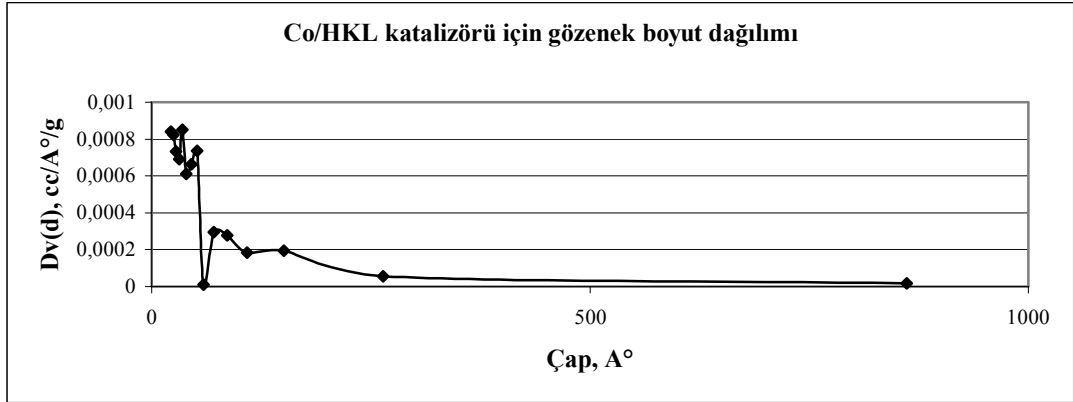
EK 2 (devam)



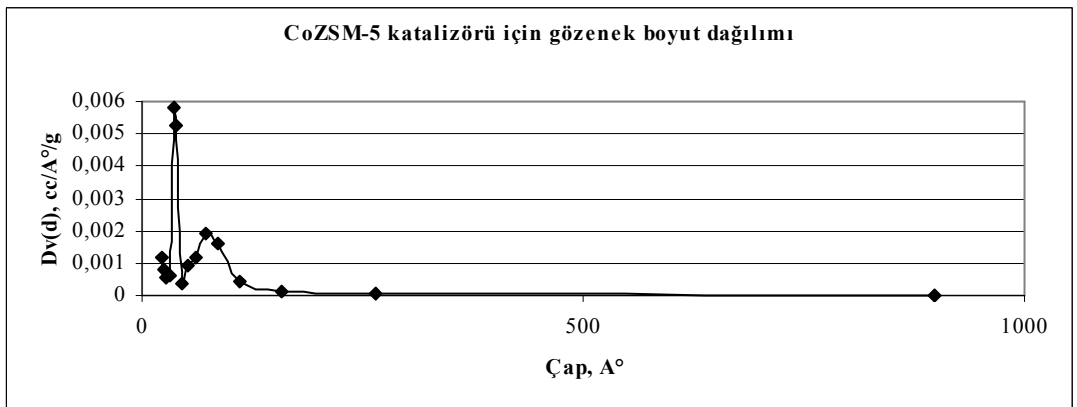
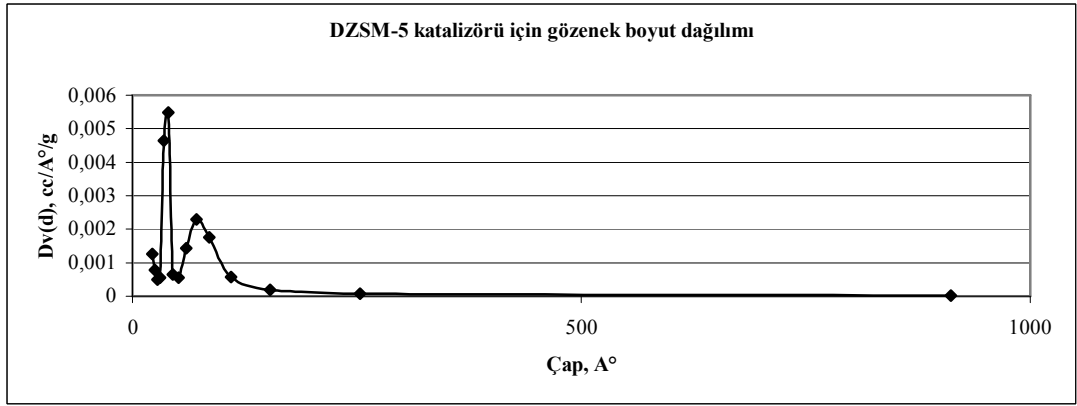
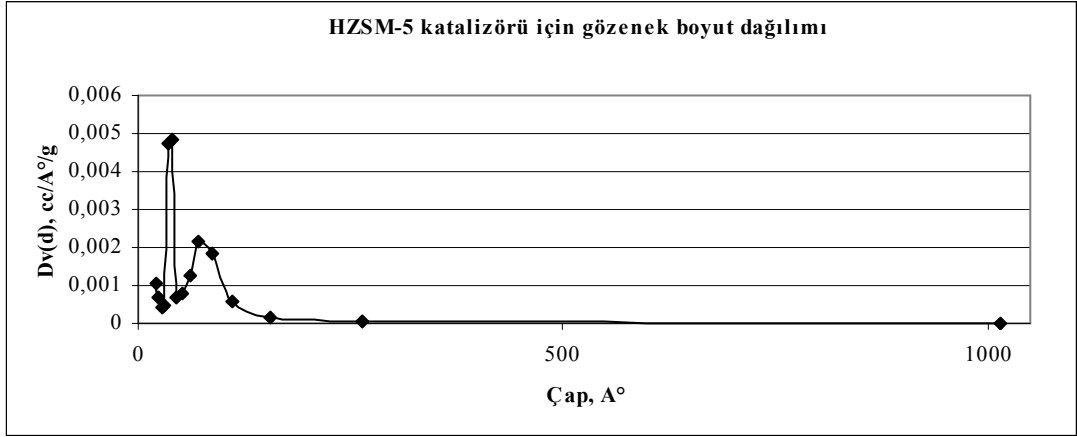
EK 2 (devam) Katalizörlerin Gözenek Boyut Dağılımları



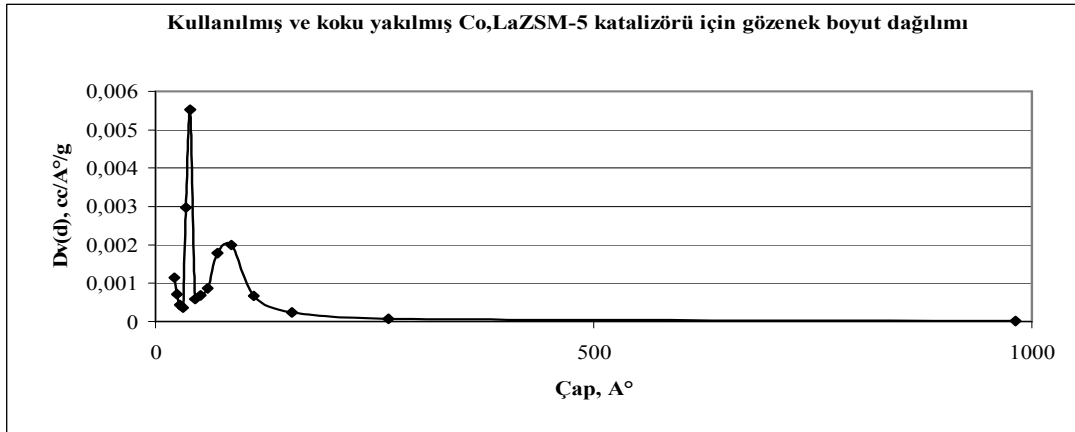
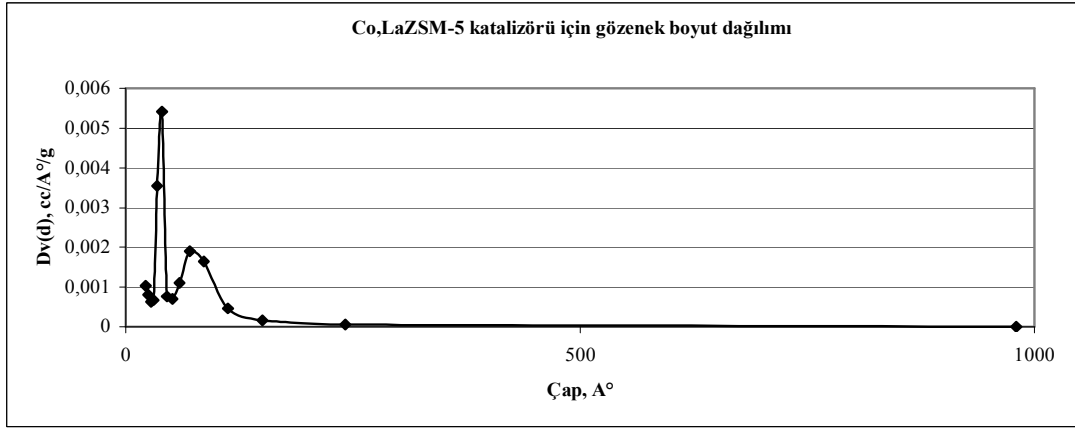
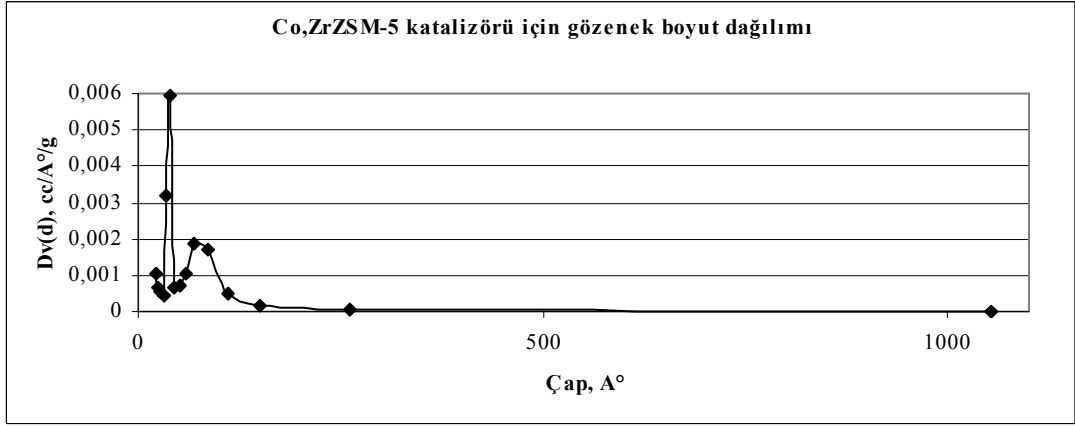
EK 2 (devam)



EK 2 (devam)



EK 2 (devam)



ÖZGEÇMİŞ

Ankara’ da 1978 yılında doğdu. İlk öğrenimini Muş’ da, orta ve lise öğrenimini Zonguldak’ da tamamladı. 1997 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2001 yılında Kimya Mühendisi ünvanı ile mezun oldu.

2002 yılının Eylül ayında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

2004 yılının Eylül ayında İzmir Ege Üniversitesi’nde yapılmış olan VI. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi’nde “ Doğal zeolit katalizörleri üzerinde toluenin 1,3,5-trimetilbenzenle transalkilasyonu” ve “Alkilaromatik karışımlardan hidrodealkilasyon yolu ile benzen üretimi için çok fonksiyonlu katalizör geliştirilmesi” konulu iki adet tebliği bulunmaktadır.