

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Y ZEOLİT ÜZERİNDE DİMETİLNAFTALİNLERİN ÜRETİMİNE
METAL YÜKLEMENİN VE KALSİNASYON SICAKLIĞININ
ETKİSİ**

Aysel NİFTALİYEVA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2015**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Aysel NİFTALİYEVA tarafından hazırlanan “**Y Zeolit Üzerinde Dimetilnaftalinlerin Üretimine Metal Yüklemenin ve Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi**” adlı tez çalışması 16/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ
Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD

Üye: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ
Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD

Üye: Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

Bu tez,
eğitimimi tamamlamamda bana büyük destekler
sağlayan ailem NİFTALİYEVLER'e atfedilmiştir.

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

16.06.2015

Aysel NİFTALİYEVA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Y ZEOLİT ÜZERİNDE DİMETİLNAFTALİNLERİN ÜRETİMİNE METAL YÜKLEMENİNVE KALSİNASYON SICAKLIĞININ ETKİSİ

Aysel NİFTALİYEVA

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Polietilen naftalat (PEN) polimeri, poliester ailesinin nispeten yeni bir üyesidir. Bu polimer Polietilen teraftalata alternatif bir malzeme olmanın yanında yüksek oksijen geçirme direnci, yüksek ısı dayanımı, young modülü, yüksek camsı geçiş sıcaklığı, düşük oligomer ekstraksiyon değeri, yüksek radyasyon direnci gibi özellikleri nedeniyle kullanım alanı daha geniş bir polimerdir. Ancak, üretiminde kullanılan 2,6-dimetil naftalinin (2,6-DMN) üretim maliyetinin yüksek olması dolayısı ile gerektiği gibi yaygınlaşmamaktadır. Bu nedenle literatürde, 2,6-DMN seçimliliğinin artırılması ve üretim maliyetinin azaltılması üzerine çalışmalar yoğunlaşmış durumdadır.

Bu tez kapsamında, Y zeolit üzerinde dimetil naftalinlerin üretimine metal ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, Zeolyst (USA) firmasından temin edilmiş Y zeolit ve %10 oranında Cu, La, Ni, %0.1 oranında ise Rb ve Pd metalleri yüklü Y zeolit katalizörler hazırlanmış ve 2-MN'nin metilasyonu ve disproporsiyonu tepkimelerinde test edilmiştir. Ayrıca, hazırlanan La/Y zeolit katalizörlerinde kalsinasyon sıcaklığının değişimi ile oluşan ürünlerin değişimi incelenmiştir. Dimetil naftalinlerin üretiminde, 2-MN'in metanol ile metilasyonu ve 2-MN'inin disproporsiyonu deneylerinde çözücü olarak 1,3,5-trimetil benzen kullanılmıştır. Oluşan sıvı ürünler ThermoFinnagan DSQ 250 markalı, GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu için SEM, XRF, XRD, FTIR ve BET analizleri yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, boşluk hızının, sıcaklığın, metal yüklemenin ve kalsinasyon sıcaklığının 2-MN dönüşümüne, 2,6-DMN verimine, 2,6-DMN seçimliliğine ve 2,6-

DMN/2,7-DMN oranına etkisi incelenmiştir. Hazırlanan bütün katalizörler için 2-MN dönüşümünün boşluk hızı (WHSV) artışıyla azalırken, sıcaklık artışı ile Pd ve Rb metallerinin yüklenmesiyle arttığı, La, Cu ve Ni yüklenmesiyle katalizörün çabuk deaktive olmasından dolayı azaldığı görülmüştür. Y zeolit katalizörler üzerinde 2-MN dönüşümü metilasyon reaksiyonlarında %15-%79 arasında, disproporsiyon reaksiyonlarında ise %14 - %60 arasındadır. Kalsinasyon sıcaklığının artırılması ise 2-MN dönüşümünü azaltmıştır. Metilasyon yönteminde Y zeolite Rb metalinin, disproporsiyon yönteminde ise Pd ve Rb metallerinin yüklenmesi 2,6-DMN verimini artırmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının 550 °C'den 750°C'ye çıkarılmasıyla 2,6-DMN veriminin arttığı görülmüştür. Y zeolit ve metal yüklü Y zeolit katalizörleri kullanıldığında 2,6-DMN/2,7-DMN oranları disproporsiyon ve metilasyon reaksiyonlarında 1.0 ve üzerinde bulunmuştur. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının artırılmasının 2,6-DMN/2,7-DMN oranını artırdığı görülmüştür. 2,6-DMN seçimliliği, en yüksek Rb metali modifiye edilmiş Y zeolitte %16 civarlarında iken disproporsiyon reaksiyonlarında ise en yüksek %10 olarak Pd yüklü Y zeolit katalizöründe bulunmuştur. Hem metilasyon hem disproporsiyon reaksiyonlarında en düşük seçimlilik değeri Ni yüklü Y zeolit katalizöründe sırasıyla %9 ve %1.5 olarak çıkmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının 750°C'ye çıkarılmasıyla 2,6-DMN seçimliliğinin arttığı gözlenmiştir.

Haziran 2015, 153 sayfa

Anahtar Kelimeler: polietilen naftalat, 2,6-dimetil naftalin, 2-metil naftalin, metilasyon, disproporsiyon, zeolit katalizöler, Y zeolit.

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF METAL LOADING AND CALCINATION TEMPERATURE ON PRODUCTION OF DMN's OVER Y ZEOLITE CATALYST

Aysel NIFTALIYEVA

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Polyethylene naphthalate (PEN) is a relatively new member of the polyester family. These polymer is a alternative material of polyethylene terephthalate, as well as having a wide usage due to properties such as high oxygen permeability, high heat resistance, young's modulus, high glass transition temperature, low oligomer extraction, and high resistance to radiation. However, 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN), which used in the production, can not widespread as necessary on account of the high production costs. Therefore, works in literature, were focused on increasing selectivity of 2,6-DMN and decrease production cost.

In this thesis, the effect of metals loading and calcination temperature to the synthesis of dymethylnaphthalenes over Y zeolite are intended. For this purpose, Y zeolite which were available from Zeolyst (USA) company and 10% Cu, La, Ni, and 0.1% Pd, Rb metals doped Y zeolite catalysts were prepared and tested in the methylation and disproportionation of 2-MN. Also, the changes of the products by changing the calcination temperature were investigated over the La/Y zeolite catalyst. In the production of dimethyl naphthalene, 1,3,5-trimethyl benzene were used as a solvent in the methylation of 2-MN with methanol and disproportionation of 2-MN experiments. The obtained reaction liquid products were analyzed by ThermoFinnagan DSQ 250 brand GC-MS device. For characterization of catalysts SEM, XRF, XRD, FTIR and BET analysis were performed.

In experiments, the effect of space velocity, temperature, metal loading and calcination temperature over 2-MN conversion, 2,6-DMN yield, 2,6-DMN selectivity and 2,6-DMN/2,7-DMN ratio was examined. In the all prepared catalysts the conversion of 2-MN was decreased by increasing of the space velocity (WHSV), on the other hand by the increasing of the temperature the conversion was increased in Pd and Rb metals doped catalysts but the conversion was decreased in La, Cu and Ni metals doped catalysts due to quickly deactivate. Over Y zeolite catalysts the conversion of 2-MN was between 15%-79% for methylation reaction and 14%-60% for disproportionation reactions. Increasing the calcination temperature was decreased the conversion of 2-MN. The yield of 2,6-DMN was increased with loading Rb metal over Y zeolite in methylation method, while the loading Pd and Rb metals over Y zeolite in disproportionation method. Also, the yield of 2,6-DMN was increased by the increasing of calcination temperature from 550°C to 750°C. The ratios of 2,6-DMN/2,7-DMN was found 1.0 and over for methylation and disproportionation reactions over zeolite Y and metal loaded zeolite Y. The 2,6-DMN / 2,7-DMN ratio was increased by increasing the calcination temperature. Selectivity of 2,6-DMN were found approximate 16% for methylation reactions in Rb metals loaded zeolite Y, while 13% for disproportionation reactions Pd loaded zeolite Y catalyst. Both in the methylation and disproportionation reactions, the lowest selectivity was found 9% and 1.5% respectively in Ni doped zeolite Y catalysts. By increasing the calcination temperature to 750°C, the selectivity of 2,6-DMN was increased.

June 2015, 153 pages

Key Words: Polyethylene naphthalate, 2,6-dimethylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, methylation, disproportionation, zeolite catalysts, zeolite Y.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusunun belirlenmesinde, deneysel çalışmaların yönlendirilmesinde, sonuçların değerlendirilmesinde, yüksek lisans eğitimi boyunca insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarına bilgisiyle ışık tutan Sayın Yrd. Doç. Dr. Emir H. ŞİMŞEK'e (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü yardımını benden esirgemeyen, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm arkadaşım Araş. Gör. Fatih GÜLEÇ'e (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Türkiye Cumhuriyeti'nde eğitimimi devam ettirmemde, bu günlere gelmemde yardımlarını ve desteklerini her zaman sağlayan babam Neymet NİFTALİYEV, annem Gülmire NİFTALİYEVA, abim Ramil NİFTALİYEV ve ablam Sevinc NİFTALİYEVA'ya teşekkür etmeyi borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana gösterdiği büyük destek ve sabrından dolayı Orxan ZAHİDOV'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, tezimi maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK, Proje No: 112M297) teşekkürlerimi sunarım.

Aysel NİFTALİYEVA

Ankara, Haziran 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Polietilen naftalat ve Polietilen tereftalat.....	3
2.2 Dimetil naftalinlerin üretimi.....	5
2.2.1 Dimetilnaftalinlerin sentezinde kullanılan hammaddeler.....	5
2.2.2 DMN'lerin sentezinde kullanılan reaksiyonlar.....	8
2.3 Zeolitler.....	12
2.3.1 Zeolitlerin tarihi	13
2.3.2 Doğal ve sentetik zeolitler.....	14
2.3.3 Zeolitlerin yapısı.....	14
2.3.4 Zeolitlerin sınıflandırılması.....	18
2.3.5 FAUJASİT tipi zeolitler (Y zeolit).....	23
2.3.6 Zeolitlerin önemli özellikleri	28
2.3.7 Zeolitlerin kullanım alanları	31
2.3.8 Zeolitlerin modifikasyonu.....	33
2.4 Zeolitlere Yüklenen Metaller.....	35
2.5 Kaynak Araştırması.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
3.1 Materyal.....	42
3.2 Deney Sistemi.....	43
3.3 Katalizör Hazırlama.....	45

3.4 Sıvı Ürünlerin Analizi.....	48
3.5 Boşluk Hızı, Dönüşüm, Seçimlilik ve Verim Tanımlanması.....	49
3.6 Kok tayini.....	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu	53
4.1.1 Azot adsorpsiyon analizi.....	54
4.1.2 Taramalı elektron mikroskobu.....	58
4.1.3 FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) analizi.....	62
4.1.4 ICP-OES ve XRF analizleri.....	64
4.1.5 X-Işınları difraksiyon spektroskopisi analizi.....	65
4.2 Katalizörlerin Testleri.....	69
4.2.1 2-MN dönüşümleri.....	73
4.2.2 2,6-DMN verimi	84
4.2.3 2,6-DMN/2,7-DMN oranları.....	93
4.2.4 2,6-DMN seçimliliği.....	102
4.2.5 Farklı kalsinasyon sıcaklığı etkileri	113
4.3 Katalizörlerin Kok Tayini.....	116
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	118
5.1 Değerlendirme.....	118
5.2 Öneriler.....	123
KAYNAKLAR.....	124
EK 1 GC-MS Pikleri.....	132
ÖZGEÇMİŞ.....	152

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angström
°C	Santigrat derece
α	Alfa
%	Yüzde
β	Beta
γ	Gama
R	Alkil grubu
t	Zaman
st	Saat
T	Termodinamik sıcaklık derecesi

Kısaltmalar

PEN	Polietilen Naftalat
PET	Polietilen Tereftalat
1-MN	1-Metilnaftalin
2-MN	2-Metilnaftalin
DMN	Dimetil naftalin
TMN	Trimetil naftalin
2,6-DMN	2,6-Dimetil naftalin
2,7-DMN	2,7-Dimetil naftalin
FAU	Faujasit
WHSV	Boşluk hızı (Weight Hourly Space Velocity)
BET	Brauner Emmett Teller Methodu
SEM	Taramalı elektron mikroskop
FT-IR	Fourier transform infrared
GC-MS	Gaz Kromatografisi
XRD	X-ışını difraksiyon spektroskopisi
XRF	X-ışınları fluoresans spektroskopisi
1,3,5TMB	1,3,5-Trimetilbenzen
Me	Metal

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	PEN ve PET'in bazı özelliklerinin karşılaştırılması.....	3
Şekil 2.2	PEN'in yapısı.....	4
Şekil 2.3	PET'in yapısı.....	4
Şekil 2.4	PEN'in üretim basamakları.....	4
Şekil 2.5	Naftalinlerin isimlendirilmesi.....	5
Şekil 2.6	2-MN'den dimetilnaftalinlerin sentezi.....	7
Şekil 2.7	Alkilasyon reaksiyon mekanizması.....	9
Şekil 2.8	Metilasyon reaksiyon mekanizması	10
Şekil 2.9	Disproporsiyon reaksiyon mekanizması	10
Şekil 2.10	Transalkilasyon reaksiyon mekanizması	11
Şekil 2.11	İzomerizasyon reaksiyon mekanizması	11
Şekil 2.12	2-metilnaftalinin metilasyonu.....	12
Şekil 2.13	Zeolitlerde temel yapı birimi $SiO_4(AIO_4)$ dörtyüzlülerinin farklı şekillerde gösterimi.....	15
Şekil 2.14	Zeolitlerin ikincil yapı ünitelerinin oluşumu.....	16
Şekil 2.15	Zeolitlerin ikincil yapı üniteleri.....	17
Şekil 2.16	Si içeren birincil ve ikincil yapı birimlerinin oluşumu.....	17
Şekil 2.17	Aynı ikincil yapı ünitesine sahip üç farklı zeolit yapısı.....	18
Şekil 2.18	Zeolitlerin yapısındaki halka genişliği.....	21
Şekil 2.19	Zeolit X, Y, A ve ZSM-5'in halka yapı özellikleri ve gözenek boyutları.....	25
Şekil 2.20	Y zeolitinin yapısı ve 3 boyutlu kanalının görüntüsü.....	25
Şekil 2.21	Y zeolit sentezinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.22	Hidrokarbon reaktanlar ile zeolitlerin moleküler elek özelliğinin tasviri.....	30
Şekil 2.23	Şekil seçici geçişte bileşimin oluşum kısıtlamaları.....	30
Şekil 2.24	Şekil seçici ürün oluşumu.....	31
Şekil 2.25	Brensted ve Lewis asidi konumları.....	34
Şekil 3.1	Deney sistemi.....	44

Şekil 3.2	Deney sisteminin akım şeması.....	44
Şekil 3.3	Toz halde ve pellet yapılmış katalizörler.....	46
Şekil 3.4	Katalizörlere metal yükleme basamakları.....	46
Şekil 3.5	Kalsinasyon sıcaklık programı.....	47
Şekil 3.6	Kalsinasyon sıcaklığı değiştirilmiş deneylerde kullanılan kalsinasyon programı.....	47
Şekil 3.7	GC-MS sistemi.....	48
Şekil 3.8	GC-MS kolon sıcaklık programı.....	49
Şekil 3.9	Kok giderimi için kullanılan kalsinasyon sıcaklık programı.....	51
Şekil 4.1	Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon izotermi.....	54
Şekil 4.2	Cu/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri.....	55
Şekil 4.3	La/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri.....	55
Şekil 4.4	Ni/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri.....	56
Şekil 4.5	Pd/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri.....	56
Şekil 4.6	Rb/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri.....	57
Şekil 4.7	Katalizör karakterizasyonu yapılan SEM cihazı.....	59
Şekil 4.8	Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri.....	59
Şekil 4.9	Cu/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri.....	60
Şekil 4.10	La/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri.....	60
Şekil 4.11	Ni/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri.....	61
Şekil 4.12	Pd/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri.....	61
Şekil 4.13	Rb/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri.....	62
Şekil 4.14	Y zeolitlerin FTIR analiz sonuçları.....	63
Şekil 4.15	Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonuçları.....	65
Şekil 4.16	Cu/Y zeolit katalizörünün XRD sonuçları.....	66
Şekil 4.17	La/Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonucu.....	67
Şekil 4.18	Ni/Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonuçları.....	67
Şekil 4.19	Pd/Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonuçları.....	68
Şekil 4.20	Rb/Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonuçları.....	68
Şekil 4.21	Metilasyon besleme çözeltisi GC-MS analizi.....	69
Şekil 4.22	Disproporsiyon besleme çözeltisi GC-MS analizi.....	70
Şekil 4.23	2,6-DMN ve 2,7-DMN piklerinin yakınlaştırılmış hali.....	70

Şekil 4.24	Cu/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleştirilen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları.....	71
Şekil 4.25	La/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleştirilen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları.....	72
Şekil 4.26	Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon).....	73
Şekil 4.27	Cu/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon).....	74
Şekil 4.28	La/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon).....	75
Şekil 4.29	Ni/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon).....	75
Şekil 4.30	Pd/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon).....	76
Şekil 4.31	Rb/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon).....	77
Şekil 4.32	Y Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st-1 boşluk hızında kütlece %2- MN dönüşümü (metilasyon).....	78
Şekil 4.33	Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon).....	79
Şekil 4.34	Cu/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon).....	80
Şekil 4.35	La/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon).....	80
Şekil 4.36	Ni/Y zeolit katalizörü üzerinden sonucu farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon).....	81
Şekil 4.37	Pd/Y zeolit katalizörü üzerinden sonucu farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon).....	82
Şekil 4.38	Rb/Y zeolit katalizörü üzerinden sonucu farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon).....	82
Şekil 4.39	Y Zeolit tipi katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st ⁻¹ boşluk hızında kütlece %2-MN dönüşümü (disproporsiyon).....	83

Şekil 4.40	Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon).....	84
Şekil 4.41	Cu/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon).....	85
Şekil 4.42	La/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon).....	85
Şekil 4.43	Ni/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon).....	86
Şekil 4.44	Pd/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon).....	87
Şekil 4.45	Rb/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon).....	87
Şekil 4.46	Y katalizörü için farklı sıcaklık ve 1st^{-1} boşluk hızında kütlece 2,6-DMN verimi (metilasyon).....	88
Şekil 4.47	Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon).....	89
Şekil 4.48	Cu/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon).....	90
Şekil 4.49	La/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon).....	90
Şekil 4.50	Ni/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon)	91
Şekil 4.51	Pd/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon).....	91
Şekil 4.52	Rb/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon).....	92
Şekil 4.53	Y katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st^{-1} boşluk hızında kütlece 2,6-DMN verimi (disproporsiyon).....	93
Şekil 4.54	Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon).....	94
Şekil 4.55	Cu/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon).....	94

Şekil 4.56	La/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon).....	95
Şekil 4.57	Ni/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon).....	95
Şekil 4.58	Pd/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon).....	96
Şekil 4.59	Rb/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon).....	97
Şekil 4.60	Y katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st^{-1} boşluk hızında 2,6-DMN/2,7-DMN oranları (metilasyon).....	97
Şekil 4.61	Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon).....	98
Şekil 4.62	Cu/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon).....	99
Şekil 4.63	La/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon).....	99
Şekil 4.64	Ni/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon).....	100
Şekil 4.65	Pd/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon).....	100
Şekil 4.66	Rb/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon).....	101
Şekil 4.67	Y zeolit katalizörleri için farklı sıcaklık ve 1st^{-1} boşluk hızında 2,6-DMN/2,7-DMN oranları (disproporsiyon).....	102
Şekil 4.68	Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon).....	103
Şekil 4.69	Cu/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon).....	104
Şekil 4.70	La/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon).....	104
Şekil 4.71	Ni/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon).....	105

Şekil 4.72	Pd/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon).....	105
Şekil 4.73	Rb/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon).....	106
Şekil 4.74	Y zeolit tipi katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st-1 boşluk hızında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon).....	107
Şekil 4.75	Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon).....	108
Şekil 4.76	Cu/Y katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon).....	109
Şekil 4.77	La/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon).....	109
Şekil 4.78	Ni/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon).....	110
Şekil 4.79	Pd/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon).....	111
Şekil 4.80	Rb/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon).....	111
Şekil 4.81	Y zeolit tipi katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st ⁻¹ boşluk hızında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon)	112
Şekil 4.82	750°C'de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit için 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi.....	114
Şekil 4.83	750°C'de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit için kütlece 2,6-DMN verimi.....	114
Şekil 4.84	750°C'de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları.....	115
Şekil 4.85	750°C'de kalsinasyon yapılmış La/Yzeolit için 2,6-DMN seçimliliği.....	116

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Naftalin ve türevleri.....	5
Çizelge 2.2	1-Metilnaftalinin ve 2-metilnaftalinin fiziksel özellikleri.....	7
Çizelge 2.3	Farklı Me atomları için toplam Me-O bağlarının uzunluğu.....	15
Çizelge 2.4	Zeolitlerin ikincil yapı ünitesine göre sınıflandırılması.....	20
Çizelge 2.5	Zeolitlerin dörtyüzlü sayısına göre maksimal kanal açıklıkları.....	21
Çizelge 2.6	Zeolitlerin Si/Al oranları.....	22
Çizelge 2.7	Faujasit mineralinin dünyada bulunan bazı kimyasal bileşimleri...	24
Çizelge 2.8	Y zeolitlerin bazı fiziksel özellikleri.....	26
Çizelge 2.9	Zeolitlerin katalizör olarak önemli kullanım alanları.....	33
Çizelge2.10	Geçiş metallerinin değişken yükseltgenme basamakları.....	35
Çizelge 3.1	Çıkış maddelerinin fiziksel özellikleri.....	42
Çizelge 3.2	Kullanılan Y zeolitinin özellikleri.....	45
Çizelge 3.3	Kullanılan metal tuzları ve fiziksel özellikleri.....	43
Çizelge 3.4	Metal yüklü katalizörler ve kodları.....	48
Çizelge 4.1	Y zeolit ve metal ile emdirilmiş Y zeolitlerin BJH yöntemine göre hesaplanmış gözenek hacimleri, gözenek çapları ve BET yüzey alanları.....	58
Çizelge 4.2	Zeolitlerin karakteristik FTIR pikleri.....	63
Çizelge 4.3	Katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları.....	64
Çizelge 4.4	Katalizörlerin XRF analiz sonuçları.....	65
Çizelge 4.5	Cu/Y zeolit katalizörlerinin GC-MS kromatogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri (metilasyon).....	72
Çizelge 4.6	La/Y zeolit katalizörlerinin GC-MS kromatogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri.....	73
Çizelge 4.7	Zeolit katalizörlerin kok tayini sonuçları.....	117

1. GİRİŞ

Bu tez kapsamında üretimi araştırılan 2,6-dimetil naftalin, nispeten yeni bir polimer olan polietilen naftalat (PEN) üretiminde ana girdi maddesi olarak kullanılmaktadır. PEN, yüksek ısı dayanımı, yüksek gerilme mukavemeti, yüksek camsı geçiş sıcaklığı, oksijen geçirme direnci, yüksek radyasyon direnci ve oligomer ekstraksiyon değeri gibi özellikleri ile PET'ten çok daha iyi sonuçlar gösteren nispeten yeni bir polimerdir (Millini vd. 2003, Tsutsui vd. 2004, Bai vd. 2009, Wu vd. 2010, Zhao vd. 2010, Li vd. 2011, Niftaliyeva ve Karaduman 2015). PEN çok iyi özelliklere sahip olmasına rağmen, üretim maliyetinin yüksek olması dolayısı ile PET ile rekabet edememektedir. Bununla birlikte, PEN ticari olarak BP Amoco, Exxon Mobile/Kobe gibi şirketler tarafından üretilmektedir. Sentez proseslerinde birçok farklı tepkimeler, katalizörler ve ayırma işlemleri mevcuttur. Çalışılması güç olan bu tarz sistemlere nispeten, daha az tepkimeli, daha az atıklı, basit ve temiz sentez yolu ile PEN üretimi araştırılmaktadır. 2,6-dimetilnaftalin (2,6-DMN)'den çıkarak PEN üretimi arzu edilen bir yöntem olarak öne çıkmış durumdadır. Bu yöntemde en çok araştırılan kısım 2-MN veya naftalinden 2,6-DMN sentezidir. 2,6-dimetil naftalin üretimi esnasında diğer 9 izomeride oluşmakta ve bunların içinde de özellikleri 2,6-DMN'e çok yakın olan 2,7-DMN de oluşmaktadır (Pu ve İnui 1996, Niftaliyeva vd. 2015). Bu yüzden 2,6-DMN üretimi üzerine yapılan çalışmalarda seçiciliğin yanı sıra 2,6-DMN/2,7-DMN oranı da önemli bir parametre olarak incelenmektedir. PEN'in maliyetinin düşürülmesi için 2,6-DMN seçicililiğinin artırılması ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranının artırılması üzerine son yıllarda birçok araştırma yapılmaktadır (Jin vd. 2006, Chen vd. 2007, Jin vd. 2008, Li vd. 2011).

Literatürde, 2,6-DMN çoğunlukla naftalinden veya 2-MN'den çıkılarak üretilmektedir. Bu üretimde farklı şekil ve gözenek boyutuna sahip çok çeşitli katalizörler araştırılmaktadır. Bu katalizörlerin içinde mezogözenekli olmaları, iyon değiştirme kapasitelerinin olması, yüksek yüzey alanlı olmaları dolayısıyla zeolit katalizörler önem arz etmektedir.

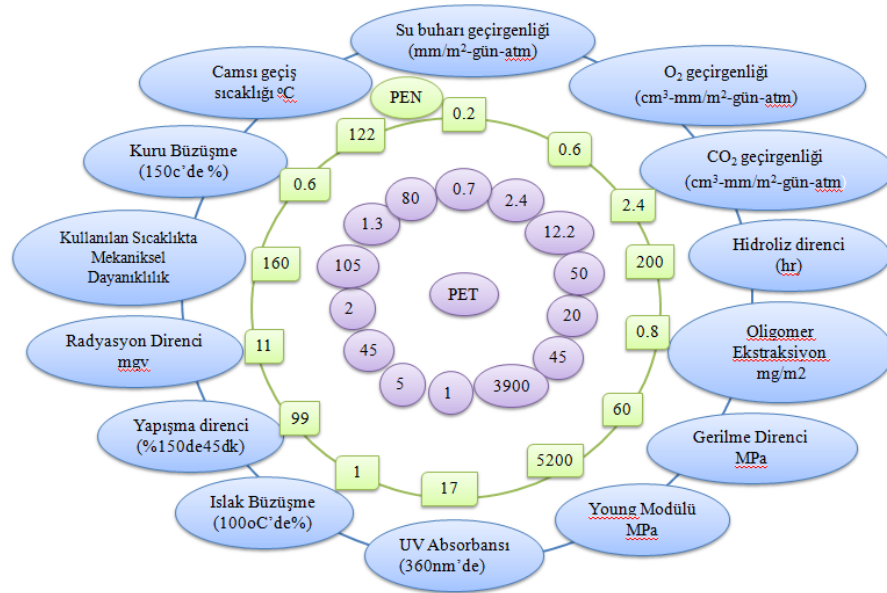
Bu tez çalışmasında, farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında Y zeolit katalizörü üzerinde metilasyon ve disproporsiyon yöntemleri ile dimetil naftalinlerin (DMN) özellikle 2,6-dimetil naftalinin (2,6-DMN) üretiminde farklı metal yüklenmiş Y zeolit katalizörlerinin ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Önceden hazırlanan zeolit katalizörler metal yüklenmemiş ve farklı geçiş metalleri yüklenerek 2-MN'in metilasyon ve disproporsiyon deneylerinde test edilmiştir. Geçiş metalleri homojen ve heterojen katalitik aktiviteye sahip olmaları, değişken yükseltgenme basamakları ve kompleks iyon formları oluşturdıklarından dolayı tercih edilmektedir. Yapılan tez çalışmasında Y zeolit (Zeolyst, ABD) katalizörüne Cu, La, Ni, Pd ve Rb metalleri yüklenerek 2-MN'den 2,6-DMN sentezi için sabit yataklı bir reaktörde test edilmiştir. 2,6-DMN üretimine sıcaklığın, boşluk hızının, kalsinasyon sıcaklığının, metal yüklemenin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS cihazında analiz edilmiş ve 2-MN dönüşümleri, 2,6-DMN verimleri, 2,6-DMN/2,7-DMN oranları ve 2,6-DMN seçiciliği incelenmiştir. Ayrıca, hazırlanan zeolit katalizörler SEM, BET, FTIR, ICP-OES, XRF ve XRD analizlerine tabi tutulmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

Tezin bu bölümünde, polietilen naftalat (PEN), polietilen tereftalat (PET), naftalin ve türevleri, dimetilnaftalinlerin sentez yolları, zeolitler, zeolitlerin yapısı ve özellikleri, Y zeolit, Y zeolitinin sentezi hakkında genel bilgiler verilecek ve bu konuda yapılmış önceki çalışmalar özetlenmiştir.

2.1 Polietilen Naftalat ve Polietilen Tereftalat

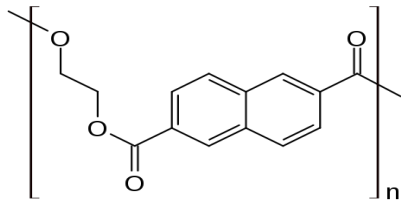
Polietilenaftalat (PEN) ve Polietilentereftalat (PET) yapısal olarak polyeşterler grubuna dahildirler. PEN, polietilentereftalata (PET) alternatif olarak geliştirilmiş önemli bir polimerdir. PEN'in önemi PET'e göre çok yüksek ısı dayanımı, yüksek gerilme mukavemeti, yüksek camsı geçiş sıcaklığı, oksijen geçirme direnci, yüksek radyasyon direnci ve oligomer ekstraksiyon değeri gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Willige 2002), (Şekil 2.1).



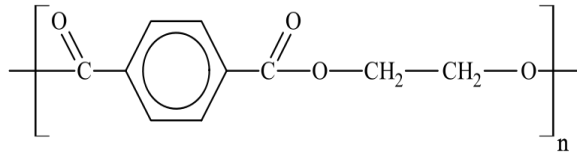
Şekil 2.1 PEN ve PET'in bazı özelliklerinin karşılaştırılması (Anonymous 2015c)

PEN özellikle, yüksek sıcaklık direnci nedeniyle organik hafıza kartı gibi elektrik ve elektronik teknolojisinde uygulama alanı bulmaktadır (Rwei 1999). PEN'in camsı geçiş

sıcaklığı şişelerin sterilizasyon yıkanmasına ve sıcak gıdalarla dolmasına dayanacak kadar yüksektir. PEN kopolimerleri ve bazı yüksek performanslı PEN karışımları bira, bebek mamaları, reçel ve jöle gibi yiyecek ve içecek ambalajları için uygun özelliklere sahiptir (Tsutsui ve Ijichi 2008). Şekil 2.2 ve şekil 2.3’de görüldüğü gibi kimyasal olarak, PET ve PEN arasındaki fark, bileşiğin yapısında ek bir çift naftalat halkasının olmasındadır (Tonelli 2002).



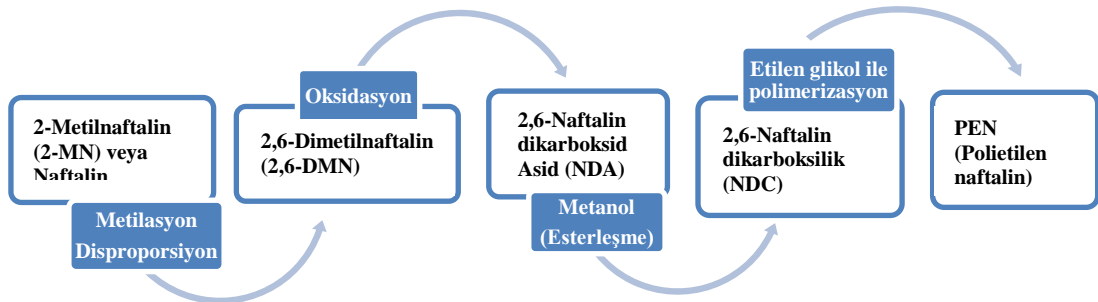
Şekil 2.2 PEN’in yapısı



Şekil 2.3 PET’in yapısı

PEN çok iyi özelliklere sahip olmasına rağmen, üretiminde kullanılan 2,6-DMN’in sentezinin yüksek maliyetli olmasından dolayı PET ile rekabet edememektedir.

PEN, 2-MN ve naftalinden çıkarak farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Yapılan tez çalışmasında 2-MN’in metilasyonu ve disproporsiyonu yöntemleri ile PEN’in ana maddesi olan 2,6-DMN’in sentezi gerçekleştirilmiştir. 2,6-DMN’den çıkarak polietilen naftalatinin üretim basamakları şekil 2.4’de verilmiştir.

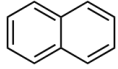
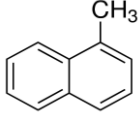
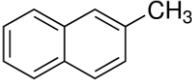
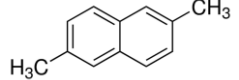


Şekil 2.4 PEN’in üretim basamakları

2.2 Dimetil Naftalinlerin Üretimi

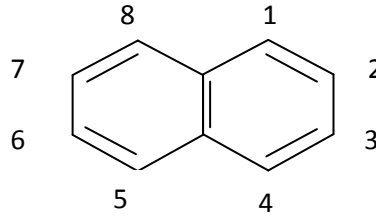
Dimetilnaftalinler, özellikle bu çalışmada kullanılan 2,6-DMN, naftalin ve monometilnaftalinlerden farklı reaksiyonlarla üretilmektedir. Bu başlık altında naftalin ve türevlerinin yanı sıra dimetilnaftalinlerin sentezlenmesinde kullanılan reaksiyonlardan bahsedilmiştir. Çizelge 2.1’de naftalin ve en çok kullanıma sahip naftalin türevleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 Naftalin ve türevleri

Maddeler	Naftalin	1-metilnaftalin	2-metilnaftalin	2,6-dimetilnaftalin
Formülü				

2.2.1 Dimetilnaftalinlerin sentezinde kullanılan hammaddeler

Naftalin: Naftalin ilk defa 1819 yılında kömür katranından üretilen has bir kokuya sahip beyaz kristal yapıda, çift benzen halkalı bir aromatik bileşendir. Moleküler formülü $C_{10}H_8$ olup, iki karbonuna hidrojen bağlı değildir. Bu karbonlar arasındaki çift bağların yerleri, sabit olmayıp, titreşim halinde yer değiştirirler. Saf naftalin $80.1^{\circ}C$ ’de erir ve $218^{\circ}C$ ’de kaynamaktadır. Suda, soğuk alkolde çözünmez, fakat sıcak alkolde ve eterde çözünürler. Sublime olma özelliği vardır. Alkil grubu eklenerek mono metil naftalinler, dimetil naftalinler gibi alkil naftalinler elde edilebilir. Alkil naftalinlerin isimlendirilmesi şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Naftalinlerin isimlendirilmesi

Metilnaftalinler: Basit olarak naftalin yapısı ile metil grubunun birleşmesi ile oluşurlar. Metilnaftalinin çeşitleri ise metil grubunun bağlandığı yer ile sayısına göre farklılık gösterir. Bu farklılık metilnaftalinin fiziksel ve kimyasal yapısında da gözlenebilmektedir. Bütün aromatik bileşiklerde olduğu gibi metilnaftalinler de toksik, kansorejen bir maddelerdir (Perry 1933). Metil naftalinler kömürün koklaşması ile elde edilen çarından, petrolün katran atıklarından, asfalttan, yanmalı motorların emisyonundan, sigara ve odun dumanından elde edilebilir. Metilnaftalinlerden en çok bilinen ve üretilenleri 1-metilnaftalin, 2-metilnaftalin, 2,6-dimetilnaftalindir.

1-Metilnaftalin: 11 karbon atomu ve 10 hidrojen ($C_{11}H_{10}$) atomundan oluşan 1-metilnaftalin ayrıca α -metilnaftalin olarak da bilinmektedirler. Normal şartlar altında renksiz, sıvı bir maddelerdir. Benzen, etanol, dietileter içinde kolayca çözülür. Doğal olarak kömür katranında bulunmaktadır. Endüstride kimya sanayinde kullanılan ısı değiştiricilerde, ısı transfer sıvısı olarak, polivinil klorürde plastikleştirici olarak ve çoğunlukla 2-metilnaftalinin izomerizasyonu ile üretilmesinde kullanılmaktadır. Kaynama sıcaklığı $244.4^{\circ}C$, erime sıcaklığı ise $-30.5^{\circ}C$ 'dir (Perry 1933).

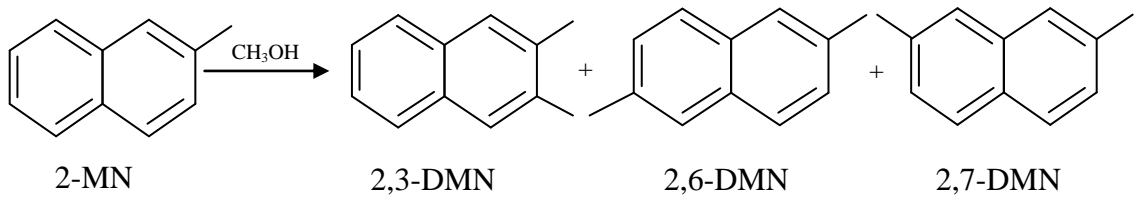
2-Metilnaftalin: 2-metilnaftalin de 1-metilnaftalin gibi 11 karbon ve 10 hidrojen atomundan oluşmaktadır. 1-metilnaftalinden farklı metil grubunun (CH_3) halkanın 2. karbonundan bağlanmasıdır. β -metilnaftalin olarak da bilinmektedir. 2-metilnaftalin normal şartlar altında renksiz, katı, kristal yapıda bir maddedir. 1-metilnaftalinden kolayca ayrıştırılabilen yanıcı bir maddedir. Benzen, etanol, karbondisülfid içinde çözünür, ancak 1-metilnaftalinden farklı olarak su içinde çözünmez. Kömür katranı içindeki metilnaftalin fraksiyonlarının kristallendirilmesi ile elde edilir, yaklaşık %1.5-2 oranında bulunur. Ayrıca 1-metilnaftalinin izomerizasyonu ile de üretilmektedir. Genel olarak, 1-MN ve 2-MN'lerin kimyasal ve fiziksel özellikleri çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 1-Metilnaftalinin ve 2-metilnaftalinin fiziksel özellikleri

Özellik	1-metilnaftalin	2-metilnaftalin
Molekül Ağırlığı	142.2 g	142.2 g
Erime Noktası	-22°C	34.6°C
Kaynama Noktası	244.6°C	241°C
Fiziksel Hal	Sıvı	Katı
Yoğunluk (20°C)	1.0202 g/ml	1.0058 g/ml
Renk	Renksiz	Renksiz
Organik çözücülerde çözünürlüğü	Alkol, eter ve benzende çözünür	Alkol, eter ve benzende çözünür
Buhar Basıncı	0.054 mmHg	0.068 mmHg
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı	529°C	-

Erime sıcaklığı 34.6°C, kaynama sıcaklığı ise 241.1°C'dir. K3 vitaminin sentezlenmesinde, 1-MN ile karışımı yapıp ısı transfer sıvılarında, boya üretiminde ara madde olarak, monomere yüksek dayanım özelliği katan 2,6 naftalindikarboksilikasit sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca 2,6-dimetilnaftalin üretiminde kullanılarak ticari değerini artırmaktadır (Perry 1933).

2-MN'den üretilen dimetil naftalinler 2,6-dimetilnaftalin, 2,7-dimetilnaftalin, 1,3-dimetilnaftalin, 1,7- dimetilnaftalin, 1,6 dimetilnaftalin vb. gibi 10 izomerlidir. Şekil 2.6'da 2-MN'den dimetilnaftalinlerin sentezi gösterilmiştir.



Şekil 2.6 2-MN'den dimetilnaftalinlerin sentezi

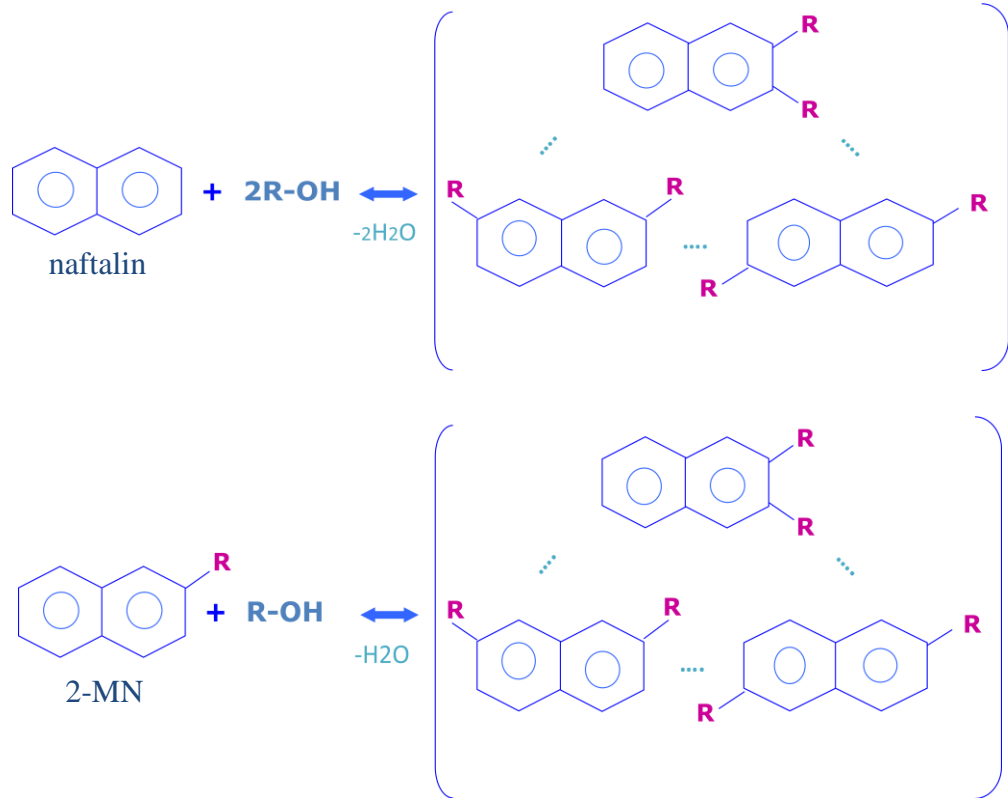
Bu izomerlerden 2,6-dimetil naftalin PEN üretiminde kullanıldığı için önem arz etmektedir. Ancak, 2,6-DMN üretim sorunları nedeniyle ekonomik olarak üretilmemektedir.

2,6-Dimetilnaftalin: 2,6-dimetilnaftalin, naftalin halkasının 2. ve 6. karbonlarına metal grubu bağlanmış bir naftalin türevidir. Dolayısıyla 12 karbon, 12 hidrojen atomundan oluşmaktadır. Erime sıcaklığı 110°C, kaynama sıcaklığı 261°C'dir. Normal şartlarda renksiz kristal bir maddedir. Etanolde çok az çözünür, suda hiç çözünmez. Kömür katranındaki metilnaftalin fraksiyonlarının içinde çok eser miktarda bulunmakta, distilasyon ve kristalleştirme işlemleri ile elde edilebilmektedir. Ayrıca 2-metilnaftalinin metilasyonu, disproporsiyonu ve transalkilasyonu ile elde edilir. 2,6-dimetilnaftalin, sıvı fazda oksidasyon reaksiyonu ile 2,6-naftalindikarboksilik asit hazırlamak için temel olarak kullanılmaktadır. Naftalindikarboksilik asit, PEN gibi yüksek performanslı polimerlerin üretiminde kullanılan bir monomerdir. PEN üretiminde 2-MN'in metilasyonu veya disproporsiyonu sonucu 2,6-dimetilnaftalinin yanında 9 tane de izomerleri oluşmaktadır. DMN'lerin izomerleri dört gruba ayrılabilir (Hussmann ve McMahan 1988): 1,5-DMN; 1,6-DMN; 2,6-DMN (2,6-grup), 1,8-DMN; 1,7-DMN; 2,7-DMN (2,7-grup), 1,4-DMN; 1,3-DMN; 2,3-DMN (2,3-grup) ve 1,2-DMN. Bu izomerler arasında 2,6-DMN ve 2,7-DMN'nin özellikleri yakın olduğundan 2-MN'den çıkarak üretimde 2,6-DMN/2,7-DMN'nin oranı önem arz etmektedir.

2.2.2 DMN'lerin sentezinde kullanılan reaksiyonlar

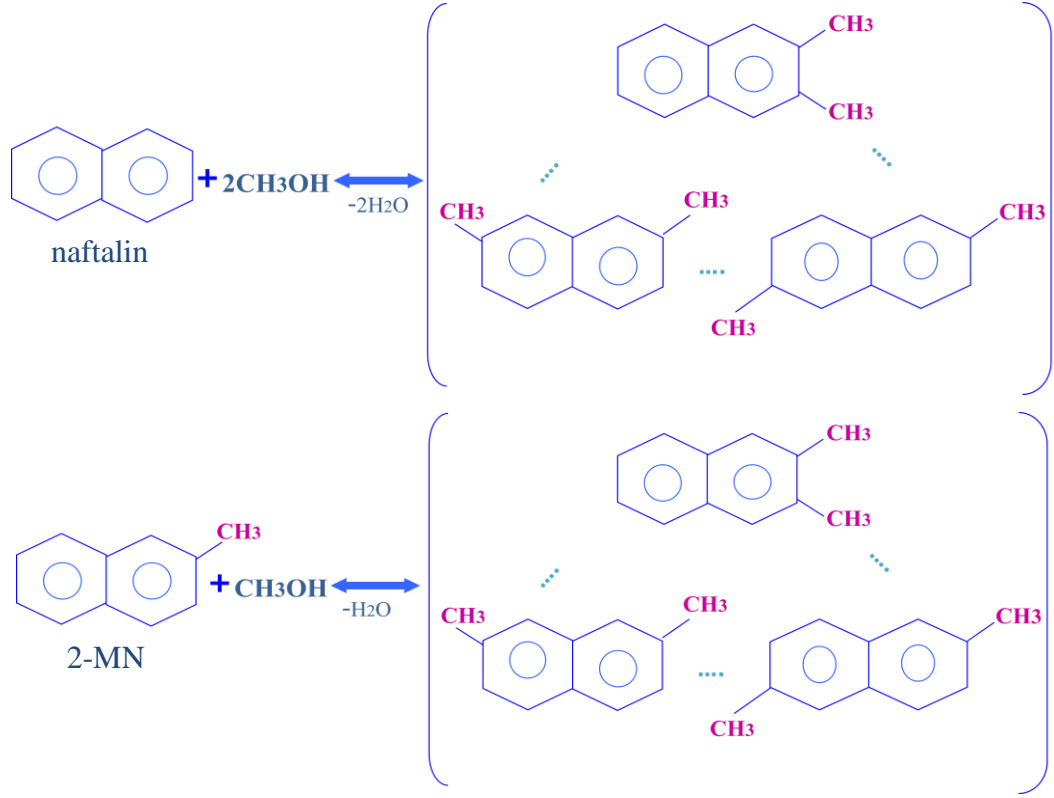
Alkilnaftalinlerin sentezi naftalin ve 2-metil naftalinlerin alkilasyonu, metilasyonu, disproporsiyonu, transalkilasyonu ve alkilnaftalinlerin izomerizasyonu ile yapılmaktadır.

Alkilasyon: Alkilasyon reaksiyonu naftalin ve türevlerinin bir hidrojen atomununun alkil köküyle değiştirme işlemidir (R=alkil grubu). Şekil 2.7'de naftalin ve alkil naftalinlerin alkilasyon reaksiyonu verilmiştir.



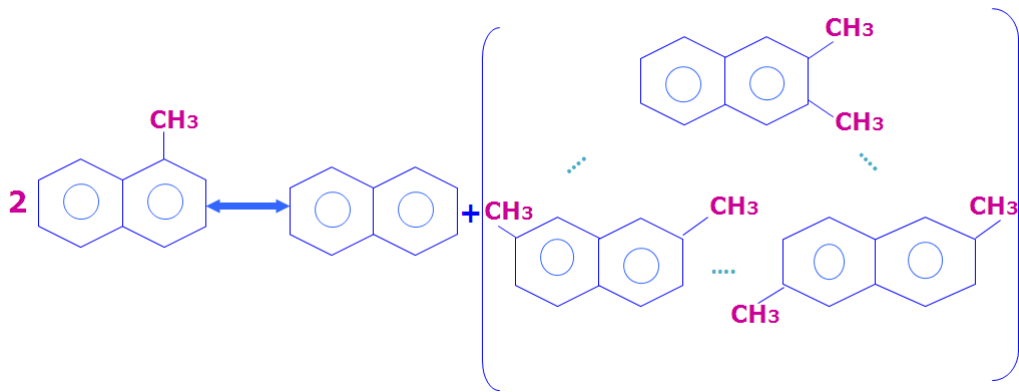
Şekil 2.7 Alkilasyon reaksiyon mekanizması

Metilasyon: $R=CH_3$ olduğunda bu metilasyon reaksiyonunu vermektedir. Metilasyon reaksiyonu, bir metil grubu bileşiğin benzen halkasına birleşerek su çıkarması ile sonuçlanan bir yöntemdir. Naftalin ve metil naftalinlerin metilasyon reaksiyonları şematik olarak şekil 2.8’de gösterilmiştir.



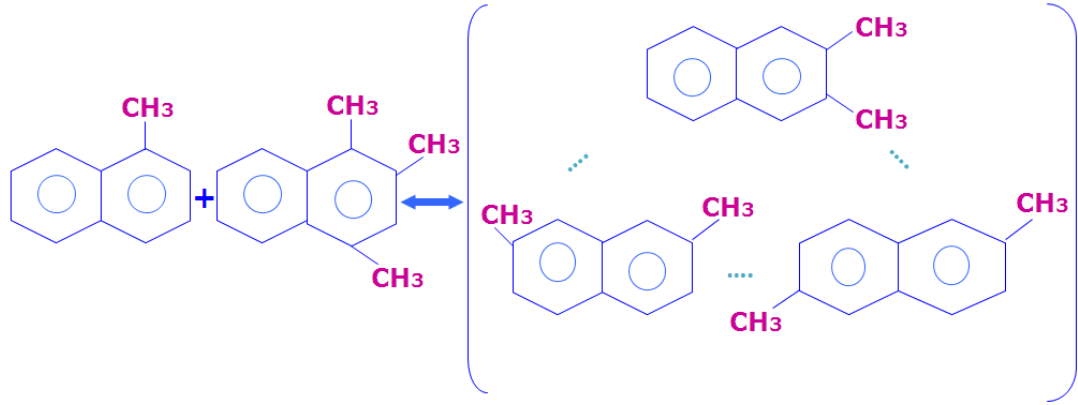
Şekil 2.8 Metilasyon reaksiyon mekanizması

Disproporsiyon: Disproporsiyon reaksiyonu bir metil aromatik bileşiğin iki molünün birbirleri arasında sahip oldukları metil grubunun transferidir. Şekil 2.9’da disproporsiyon reaksiyonu verilmiştir.



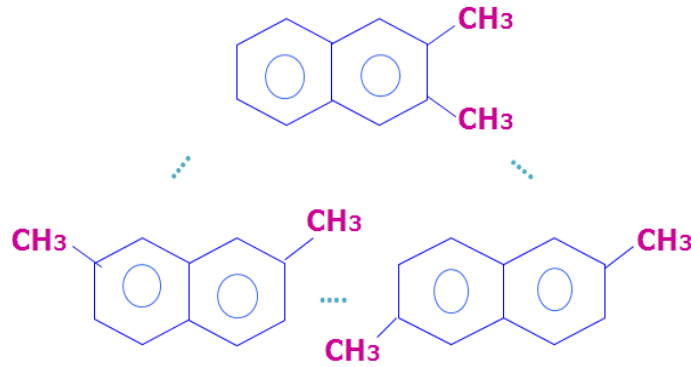
Şekil 2.9 Disproporsiyon reaksiyon mekanizması

Transalkilasyon: Transalkilasyon reaksiyonu, iki farklı metil aromatik bileşimin birbirleri arasında sahip oldukları metil gruplarının transferidir. Şekil 2.10'da transalkilasyon reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Transalkilasyon reaksiyon mekanizması

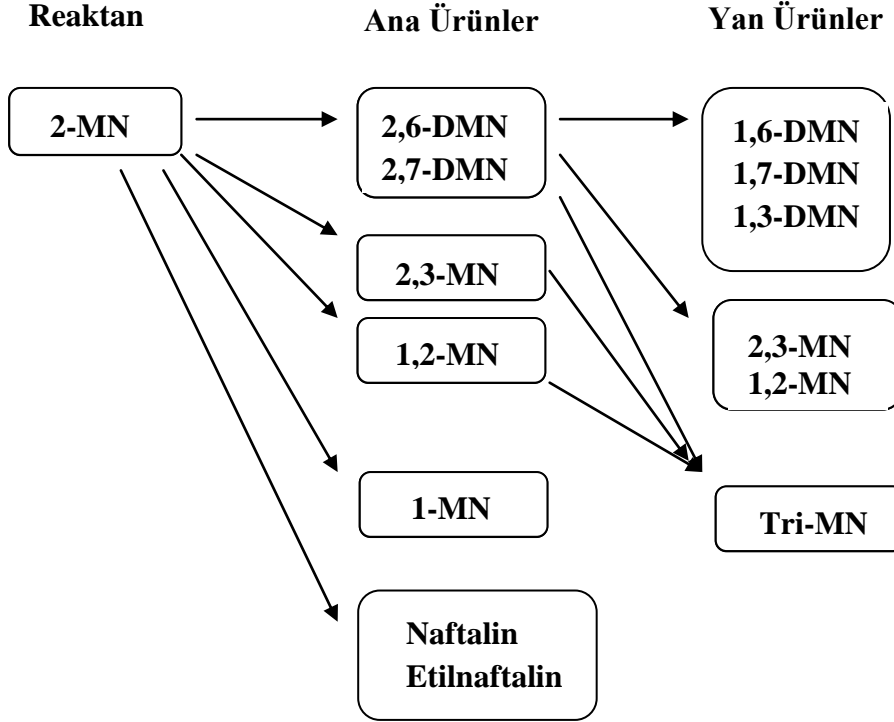
İzomerizasyon: Dimetilnaftalinlerin izomerizasyonu da diğer istenilen DMN'ler sentezlenmektedir. Şekil 2.11'de dimetilnaftalinlerin izomerizasyon reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 2.11 İzomerizasyon reaksiyon mekanizması

Yapılan bu tez çalışması kapsamında zeolit katalizörler üzerinden 2-MN'nin metilasyonu ve disproporsiyonu incelenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar 2-MN'den çıkarak 2,6-DMN sentezi sırasında 2,6-DMN'den başka 9 adet diğer DMN oluşumu olduğunu göstermektedirler (Pu ve İnui 1996, Niftaliyeva vd. 2015). Şekil 2.12 2-

MN'nin metilasyonu reaksiyonunda oluşan ana ve yan ürünleri göstermektedir (Vasudha 2008).



Şekil 2.12 2-metilnaftalinin metilasyonu

2.3 Zeolitler

1756 yılında İsveçli mineralog Baron Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. Zeolit, "Zeo" ve "Lithos" kelimelerinin birleşmesi ile oluşturulmuş bir kelimedir. Kaynayan taş anlamına gelmektedir. Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatlarıdır. Zeolitlerin genel formülü $(M^+, M^{+2})O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O$ ile ifade edilebilir. Burada M^{+1} bileşikli kation olup genellikle Na^+ , K^+ , bazen ise Li^+ olur. M^{+2} ise 2 bileşikli katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} , bazen de Ba^{+2} , Sr^{+2} olurlar (Gülen vd. 2012). Başka sözle zeolitler IA ve IIA grub elementlerinin gözenekli alüminosilikatlarıdır. Zeolitler, yüksek ion değiştirme, yüksek adsorplama kapasitesine ve katalitik olarak üstün özelliklere sahip minerallerdir (Cubillas ve Anderson 2010).

2.3.1 Zeolitlerin tarihi

Zeolitlerin tarihi 1756'da İsveçli mineralog Cronstedt'in stilbit ($\text{NaCa}_4(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72}\cdot 28(\text{H}_2\text{O})$) zeolit mineralini keşf etmesi ile başladı. Cronstedt zeolitleri, alkali ve toprak alkali elementlerin hidratlaşmış alüminosilikatlarını içeren minerallerin yeni bir sınıfı olarak tanıtmıştır (Kulprathipanja 2010). Zeolitlerin hidrasyon ve dehidrasyon özelliklerini 1840 yılında Damour, tersinir olarak iyon değiştirme özelliğini ise 1858 yılında Eichorn göstermiştir. 1896 yılında Friedel susuz zeolitlerin yapısının açık süngerimsi çerçevelerden oluştuğunu söyledikten sonra alkol, benzen ve kloroform gibi çeşitli sıvıların, 1909 yılında Grandjean'ın ise amonyak, hava, hidrojen ve diğer moleküllerin zeolitler tarafından adsorplandıklarını gösterdiler. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff ilk defa olarak zeolitlerin moleküler elek özelliğini gösterdiler. Onlar susuz şabazit kristallerinin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti gibi küçük organik molekülleri adsorpladıklarını ancak aseton, eter ve benzeni dışarıda bıraktıklarını tespit etmişlerdir. Zeolitlerin bu özelliğine göre 1932 yılında Mc. Bain tarafından zeolitler için 'moleküler elek' terimi kullanılmaya başlandı. 1930'ların ortalarında zeolitlerin artık iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve yapısal özelliklerinin yanı sıra çok sayıda zeolit sentezlenebildiği bulunmuştur (Kulprathipanja 2010). O yıllarda zeolitler doğal olarak az bulunan mineraller arasında sayılıyorlardı. Uygulanma alanlarının genişlemesi için gerekli miktarda elde edilemediği için çalışmalar zeolitleri yapay sentezlemek üzerine yoğunlaşmaya başlamıştır. Barrerin başladığı çalışmayı 1940'larda A.B.D.'de bulunan Union Carbide şirketinin Linde bölümünden M. Milton devam ettirerek havanın ayrılması ve saflaştırılması yaklaşımı ile zeolit sentezine çalışmıştır. 1949 ve 1954 yılları arasında Milton ve iş arkadaşı Donald W. Brec doğada çok az miktarda bulunan, yapısal olarak faujasit mineraline benzeyen, ticari açıdan önemli olan A, X ve Y zeolitlerini keşfettiler (Alp 2005). Ayrıca 1959'da Y zeolit Carbid tarafından izomerizasyon katalizörü olarak pazara sunuldu (Kulprathipanja 2010). Zamanla yapay zeolitler daha geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarında kullanılmaya başlandı.

2.3.2 Doğal ve sentetik zeolitler

Zeolitler, doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılır. Bu gün için 50 adet doğal zeolit minerali ve 150'den fazla sentetik zeolit minerali mevcuttur. Doğal zeolitler doğada volkanik tüflerin değişimi ile oluşan mineral grubudur (Anonim 2015). Eskiden doğal zeolitler sedimanter kayalarda yaygın bulunması ve kolay elde edilip işlenebilir olmalarından yapı malzemesi olarak kullanılmıştır. Yapay zeolitlere göre çok ucuz olmasına rağmen istenilen saflıkta ve geniş gözenek çapında olmaması aynı zamanda aynı zeolitin özelliklerinin bulunan farklı yataklarda değişim gösterebilmesinden dolayı özellikle yaygın olarak kullanılmamıştır. Son yıllarda ise endüstriyel ortamda doğal zeolitlerin kullanımı artmaya başlanılmıştır. Özellikle kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık ve maden-metalurji gibi alanlarda tercih edilmektedirler (Baran 2012).

İlk defa 1949'da sentezlenen sentetik zeolitler A, X ve Y zeolitleri olmuştur. Devamında 1967-1969 yıllarında Beta ve ZSM-5 zeolitlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonralar bu katalizörler üzerinde araştırmalar yapılmıştır (Kulprathipanja 2010). A, X, Y zeolitleri ticari bakımdan bu gün önem taşıyan zeolitlerdendir. Araştırmalara göre 2008 yılına kadar sanayide yaklaşık 367000 ton Y zeolit katalitik kreaking işleminde kullanılmıştır. Son otuz yıl içinde yaklaşık 150 tür yapay zeolit laboratuvarlarda sentez edilmiştir. Sentetik zeolitler bir laboratuvar ortamında silica ve alüminanın alkali ve toprak alkali hidroksitlerinden veya metal tuzlarından farklı koşullarda hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilmektedir. Adsorplama, katalizör ve iyon değiştirici özelliklerinden dolayı sentetik zeolitler daha geniş kullanım alanına sahiptirler.

2.3.3 Zeolitlerin yapısı

Üç boyutlu kristal yapıya sahip silikatlar grubuna dahil olan zeolitler yapısında alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Mg, Ca, Ba, Sr vb.) elementler bulunan kristal alümina silikatlarıdır (Baran 2012). Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 (AlO_4) dörtyüzlüsüdür. Buna birincil yapı ünitesi (BBU: Basic Building Unit) denilmektedir

(Şekil 2.13). Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan, nispeten düşük elektronegatifliğe sahip silisyum (Si^{4+}), alüminyum (Al^{3+}), fosfor (P^{5+}), çinko (Zn^{2+}) atomu vb. gibi katyonlar, köşelerde ise oksijen anyonları (O^{2-}) bulunur (Scott vd. 2003).



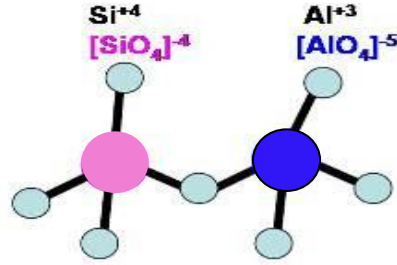
Şekil 2.13 Zeolitlerde temel yapı birimi SiO_4 (AlO_4) dörtyüzlülerinin farklı şekillerde gösterimi

Zeolit yapısında bulunan Me-O bağının uzunluğu metal katyonuna bağlıdır. $[\text{SiO}_4]$ tetrahedral için bağ uzunluğu $d(\text{Si-O}) \approx 1.59-1.64 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir. $[\text{AlO}_4]$ tetrahedral için bağ uzunluğu genelde $d(\text{Al-O}) \approx 1.73 \text{ \AA}$ olmaktadır ve çizelge 2.3’de farklı metal atomları için toplam Me-O bağlarının uzunlukları verilmiştir (Scott vd. 2003).

Çizelge 2.3 Farklı metal atomları için toplam Me-O bağlarının uzunluğu

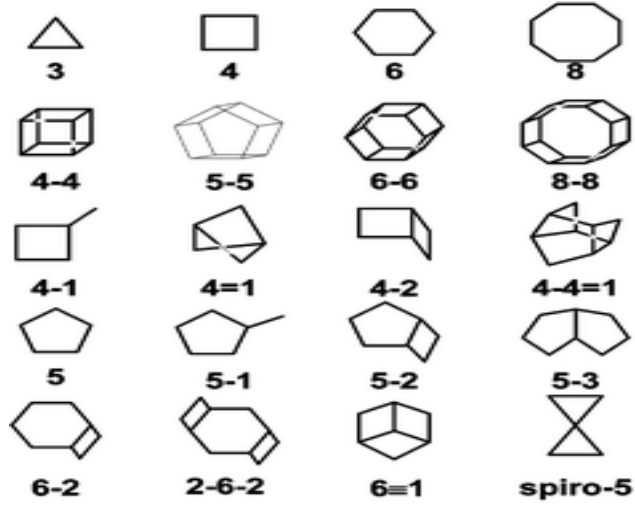
Atomik Çift	Bağ uzunluğu $d(\text{Me-O}), \text{ \AA}$
Si-O	1.58-1.64
Al-O	1.70-1.73
B-O	1.44-1.52
P-O	1.52
Be-O	1.58
Li-O	1.96
Ge-O	1.73-1.76
Ga-O	1.84-1.92
Zn-O	1.95

Silisyum atomunun maksimum değeri (valansı) +4 ve her bir oksijen atomunun valansı -2 olduğundan bir silisyum atomu kendisini çevreleyen dört oksijen atomunun ancak -4 değerliğini [+4 +4 (-2)] karşılar. Böylece her oksijenin -1 değeri kalır ve bu da her oksijenin bağlı bulunduğu ikinci dörtyüzlü merkezindeki silisyum ile dengelenir. Bununla da AlO_4 ve SiO_4 tetrahedrallerinin her birinin kenarda tek kalan oksijenlerini kendi aralarında paylaşarak farklı sayıda AlO_4 veya SiO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini (SBU: Secondary Building Unit) oluştururlar (Şekil 2.14). İkincil yapı birimleri Meier tarafından 1968 yılında ortaya konulmuştur.



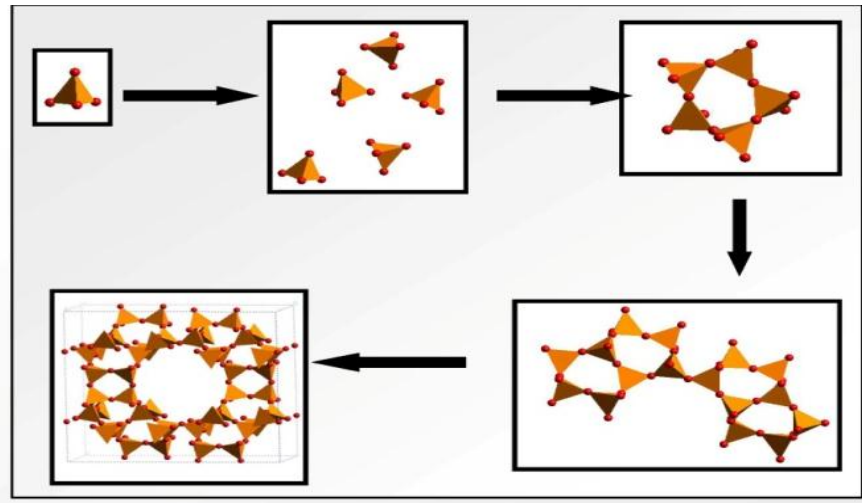
Şekil 2.14 Zeolitlerin ikincil yapı ünitelerinin oluşumu

Zeolitin ikincil yapısını oluşturan her bir halka, içinde bulunan n tetrahedral sayısına uygun n halka olarak adlandırılır. En yaygın halkalar 4, 5, 6, 8, 10 ya da 12 tetrahedrallerden oluşan halkalardır ancak bazı malzemelerin sahip olduğu halkalar 14, 18, 20'e kadar dörtyüzlüden hazırlanmıştır. Şekil 2.15'de çeşitli ikincil yapı üniteleri görülmektedir. İkincil yapı üniteleri 4, 6, 8 gibi tek halkalı, 4-4, 6-6, 8-8 gibi çift halkalı ve 4-1, 5-1, 4-4-1 gibi kompleks yapılardır. 3, 7 ya da 9 halkalı zeolitler ise nadir bulunmaktadır (Scott vd. 2003). Bu tetrahedrallerin oluşturduğu ikincil yapı üniteleri en fazla 16 Si ve/veya Al atomundan oluşmaktadır.



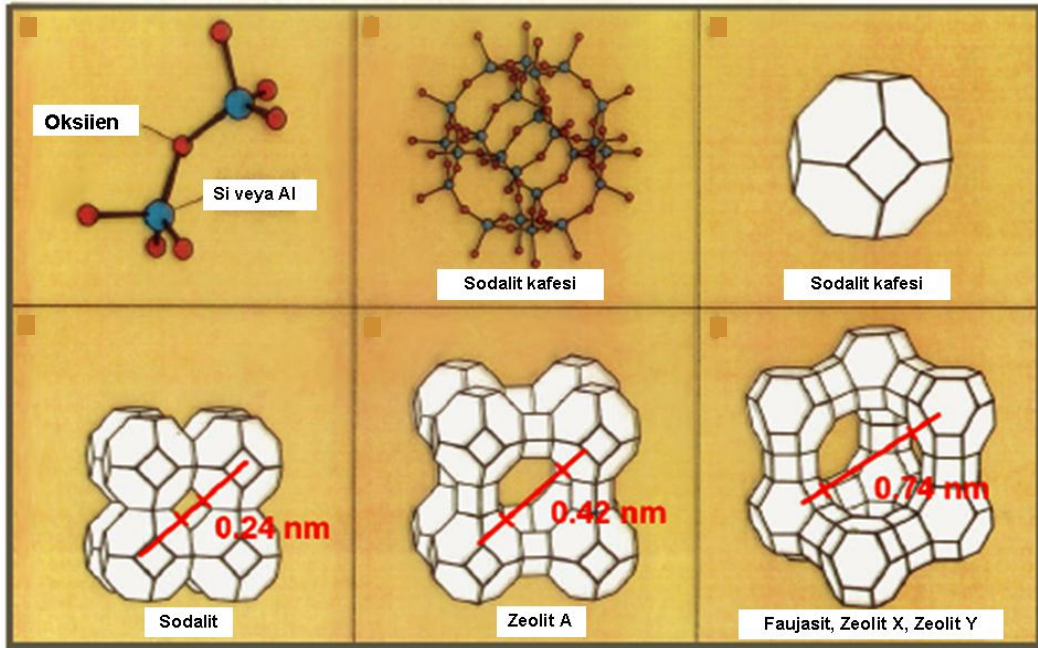
Şekil 2.15 Zeolitlerin ikincil yapı üniteleri

Bu ikincil yapı ünitelerinin birleşmesi sayesinde zeolitın yapısında uzun zincirler oluşmaktadır. Oluşan kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral (8 yüzlü) vb. gibi polihedraller (çok yüzlüler) üç boyutta ve farklı şekillerde birleşip farklı çap ve boyutlarda kanallar veya boşluklarla zeolitlerin sonuç yapısını oluştururlar (Baran 2012). Şekil 2.16'da Si içeren zeolit yapısının birincil ve ikincil yapı birimlerinden oluşumunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.16 Si içeren birincil ve ikincil yapı birimlerinin oluşumu

Aynı ikincil yapı ünitelerinden ve hatta aynı polihedrallerden oluşmalarına rağmen, zeolitler, konumlarda farklı oturumlar sergileyebilmektedirler. Bu nedenle zeolitin kristal yapısında, gözenek boyutunda ve kanal yapısında büyük değişimler oluşmaktadır. Örneğin; sodalit, zeolit A ve zeolit Y (Faujasit) truncated octahedr olarak bilinen β -kafeslerden oluşmuşlardır. β -kafeslerin yapılarında hem dört üyeli hem de altı üyeli halkalar bulunur. Bu kafesin iç çapı yaklaşık 6\AA 'dır. β -kafes'in dört üyeli halkaları ile diğer bir β -kafesin dört üyeli halkaları sayesinde kurulmuş köprü sonucu A zeolitinin yapısı (α -kafes) oluşur. Eğer iki β -kafes arasındaki köprü altı üyeli halkalar ile kurulacak olursa süper kafes olarak bilinen zeolit Y oluşur (Öz 2003). Bu değişimler şekil 2.17'deki zeolit yapıları üzerinde daha iyi anlaşılabilir.



Şekil 2.17 Aynı ikincil yapı ünitesine sahip üç farklı zeolit yapısı (Anonymous 2015a)

2.3.4 Zeolitlerin sınıflandırılması

Zeolitler temel olarak, morfolojilerine, kristal yapılarına, kimyasal bileşimi ve etkin gözenek çapına göre sınıflandırılabilir (Anonymous 2015a).

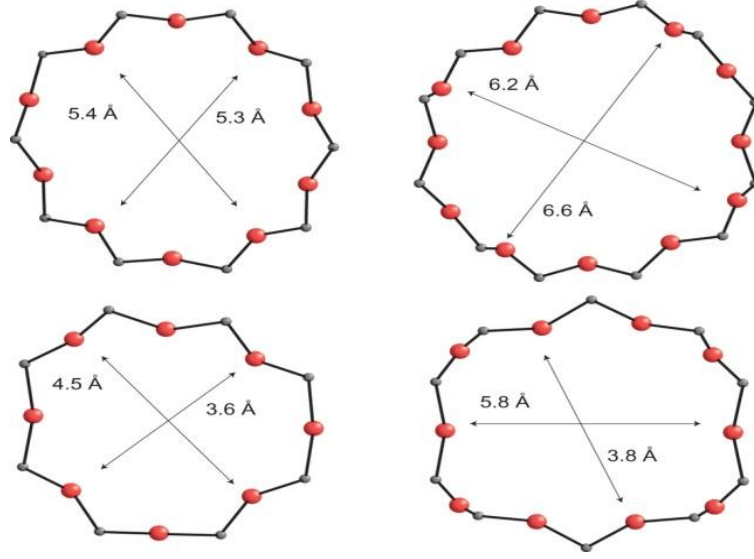
İlk sınıflandırma: Zeolitlerin sınıflandırılması ilk defa Bragg tarafından yapılmıştır. O zeolitleri 4 ana grupta sınıflandırmıştır: üç boyutlu yapıya sahip mineraller (analsim, sabazit, gmelinit, harmotom, levinit, mordenit), zayıf alümina silikat bağlara sahip tabakalı yapıda olanlar (epistilbit, höylandit, stilbit), zayıf zincirler bağlı fiber yapıları olanlar (edingtonit, mezolit, natrolit, skolesit, tomsonit) ve sınıflandırılmamış mineraller. Bu sınıflandırmanın geçerliliği 1970 yılına kadar sürmüştür (Baran 2012).

İkincil yapı ünitelerine göre sınıflandırma: Zeolitleri, Breck (1974) yılında ikincil yapı ünitelerine göre yedi ana grupta sınıflandırmıştır. Breck'in yapısal ve fizikokimyasal özellikleri esas alarak ikincil yapı birimine göre yapmış olduğu bu sınıflandırma günümüzde en çok kullanılan sınıflandırmadır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4 Zeolitlerin ikincil yapı ünitesine göre sınıflandırılması

GRUP	İKİNCİL YAPI ÜNİTESİ	GRUP MİNERALLERİ YAPISI	POLİEDER KAFES TİPİ	KANAL
1	TEK 4'LÜ HALKA	Analsim Harmotom Filispit Gismondin Zeolit-P	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ (10 yüzlü)	Bir Üç Üç Üç Üç
2	TEK 6'LI HALKA	Erionit Offetit Zeolit-T Levynit Omaga Soladil	€ 23 yüzlü € 14 yüzlü € 14 yüzlü Elipsoidal 17 yüzlü 14 yüzlü β	Üç Üç Üç İki Bir Üç
3	ÇİFT 4'LÜ HALKA	Zeolit-A Zeolit-N-A Zeolit-2K-A		Üç Üç Üç
4	ÇİFT 6'LI HALKA	Faujasit Zeolit-x Zeolit-Y Şabazit Gmelinit	β 26 yüzlü β 26 yüzlü β 26 yüzlü 20 yüzlü 14 yüzlü	Üç Üç Üç Üç Üç
5	KOMPLEKS 4-1 (T_5O_{16}) ÜNİTESİ	Natrolit Skolesit Mezalit Tamsonik Gonnardit Edingtonit		İki İki İki İki İki İki
6	KOMPLEKS 5-1 (T_8O_{16}) ÜNİTESİ	Mordenit Dakhiordit Ferrierit Epistilbit Bikitait		İki Bir Bir Bir Bir
7	KOMPLEKS 4-4-1 ($T_{10}O_{20}$) ÜNİTESİ	Hölandit Klinoptilolit	β β	Üç Üç

Gözenek çapına göre sınıflandırma: Zeolitlerin en önemli iki özelliğinden biri kristal yapısında var olan ve homojen bir yapı sergileyen gözeneklerdir. Şekil 2.18'de bazı zeolitlerin yapısındaki gözenek genişliği gösterilmiştir.



Şekil 2.18 Zeolitlerin yapısındaki halka genişliği (Wieslaw 2013)

Zeolitlerdeki iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve katalitik etki mekanizmaları esas olarak zeolit yapısının gözeneklerinde (boşluklar veya kanallar) gerçekleşmektedir. Zeolitlerdeki bu gözenekler, toplam hacmin %50'sini kaplamaktadır. Gözenek açıklıklarının boyutları halkadaki dörtyüzlü sayısı ile belirlenir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 Zeolitlerin dörtyüzlü sayısına göre maksimal kanal açıklıkları

Dörtyüzlü sayı	Maksimum Kanal Açıklık Boyutu (Å)
4	1.6
6	2.8
8	4.3
10	6.3
12	8.0
18 (henüz keşfedilmedi)	15

Çizelgeden de görüldüğü gibi 4 ve 6'lı halkaların boyutları çok küçük olduğundan ancak su gibi küçük boyutlu molekülleri kanallarından geçebilirler. Zeolitlerin moleküler elek özelliği de bu duruma bağlı olarak önem taşımaktadır.

Birim hücre boyutuna göre sınıflandırma: Bu sınıflandırma Breck ve Flannigan tarafından geliştirilmiştir (Anonimous 2015a). Birim hücre zeolit yapısını oluşturan en temel yapı taşıdır. $N_{Si} + N_{Al} = 192$ ve $Al/Birim\ hücre = 111.52$ (Anonimous 2015a).

Kimyasal özelliklerine göre sınıflandırma: Zeolitler yapılarındaki Si/Al oranına göre 1982 yılında Flanigen tarafından sınıflandırılmıştır (Anonimous 2015a). O zeolitleri kabaca, düşük Si/Al oranındaki zeolitler, orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler, yüksek Si/Al oranındaki zeolitler ve silikasız zeolitler olarak sınıflandırmıştır (Çizelge 2.6). Bu sınıflandırmadaki düşük Si/Al oranına sahip zeolitler en yüksek katyon miktarına sahiptir. Ayrıca düşük ve orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler hidrofilik, yüksek Si/Al oranındaki zeolitler ise hidrofobik özelliğe sahiptirler. Bu nedenle hidrofilik özellikteki zeolitlerle organikler (doğal gaz vb.) içerisinde suyu ayırmak mümkün olurken hidrofobik özelliğe sahip zeolitlerle organik bileşikleri sudan ayırmak mümkün değildir (Baran 2012).

Çizelge 2.6 Zeolitlerin Si/Al oranları (Anonimous 2015a)

Silikasız	Si/Al = 8	Si-MEL (silicalite-2), Si- MFI (silicalite-1), Si-FER vb.
Yüksek	Si/Al = 5-500	ZSM-5, Erionit, MFI, BEA, FER vb.
Orta	Si/Al = 2-5	Klinoptilolit, Mordenit, Sabazit, Zeolit-Y, Zeolit-L, Zeolit-X, Omega Erionit, MOR vb.
Düşük	Si/Al = 1-1.5	A, X, Sodalit vb.

Si/Al oranı az olan zeolitlerin asitlere karşı direnç de azdır. Çünkü yapıdaki alüminyum atomları asitle muamele sırasında yapıyı terk etmektedir. Bundan başka, Si/Al oranı yüksek olan zeolitlerin ise termal dayanımı yüksektir, fakat iyon değişimi kapasitesi ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesi azdır. Çünkü yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa bundan kaynaklanacak negatif yük miktarı da az olacak ve uygun olarak bunu dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir (Baran 2012).

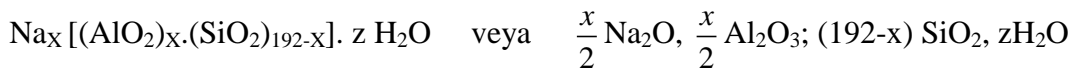
İçerdikleri oksijen sayısına göre sınıflandırma: Uluslararası Zeolit Birliği (IZA)'nın yapı komisyonu periyodik olarak yeni tetrahedral yapılar içeren zeolitleri bir birinden ayıran 3 harfli kod ile işaretlemişler. Örneğin, FAU faujasit mineralinin üç harfli kodudur. Bu farklı tetrahedral yapılar resmi yapı türleri olarak bilinmektedir. Seçilen üç harfli kodlar ile 135 farklı yapı tipi bulunmaktadır. Bu 135 farklı yapı tipleri içerdikleri oksijen sayısına göre beş ana gruba ayrılmıştır (Chen vd. 1996).

Yapılan tez çalışmasında, çizelge 2.4'de verilen zeolitlerin ikincil yapı ünitelerine göre sınıflandırmada çift 6 halka yapısına sahip faujasit zeolit minerali ile aynı yapıda olan sentetik Y zeoliti kullanılmıştır.

2.3.5 FAUJASİT tipi zeolitler (Y zeolit)

Faujasit, 1842 yılında A.A. Donour tarafından bulunmuş ve volkanların menşei üzerine çalışmalar yapmış Fransız yazar ve mineralog Barthelemy Faujas de Saint-Fond'un (1741-1819) onuruna adlandırılmıştır.

Zeolit X, Y ve USY (Ultra-Stable-Y= Aşırı Kararlı Y) aynı yapı tipine (FAU) sahip ancak yapı bileşimi ve özelliklerine göre farklı olan büyük gözenekli zeolitlerdir. Bu üç tip çok önemli sentetik zeolitler çok az bulunan faujasit minerali ile aynı yapıya sahiptirler (Scott vd. 2003). IUPAC ismi FAU olan Faujasit (X ve Y) zeolitinin kimyasal formülü genel olarak $(Na_2, Ca, Mg)_{29}[Al_{58}Si_{134}O_{384}] \cdot 240H_2O$ şeklindedir. Sodyum formülü Y zeolitinin kimyasal formülünü aşağıdaki gibi gösterebiliriz:



Birim hücre başına düşen Al sayısı 48-64 arasında değişim göstermektedir. Burada Na/Al oranı 0.7-1.1 aralığında değişmektedir (Breck 1974). Böylece kurutulmuş katkısız zeolitlerin kimyasal bileşimleri birim hücre başına Al atomlarının sayı olan tek

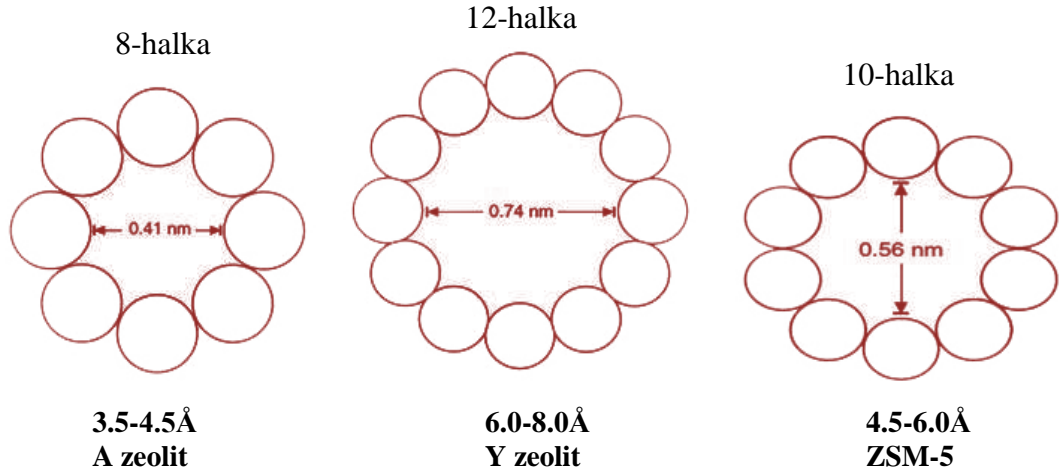
bir parametre (x) ile karakterize edilebilir. Zeolit Y için Si/Al=2.3 ve USY için bu oran 5.6 ve daha yüksektir (Scott vd. 2003).

Doğal faujasit zeoliti: Faujasit mineralı yaygın olarak camsı volkanitlerin kabarcık duvarlarında bulunmaktadır. Küçük faujasit kristalleri yüzey ve deniz suyunun püskürmesi sonucu volkanik tüflerin değişmesi ve hidrasyonu sonucu kristalleşmektedir. Wise (1982) değişebilen katyonları çevreleyen suyun miktarının çok olması nedeniyle faujasitin yüzey koşulları altında, su açısından zengin bir çözeltiden kristalize edildiğini bulmuştur. Faujasit nadir bulunan orta silis zeolitlerden olup bazı otantik yerleşimlerde, yaygın olarak bazaltik volkanitlerin olduğu alanlarda bulunur. Mikro-kristaller halinde kolaylıkla Sasbach- Almanya, İtalya ve Kaliforniya-Kanada- ABD’de bol miktarda bulunmaktadır. Doğal olarak (Çizelge 2.7) faujasit mineralının dünyada bulunan bazı kimyasal bileşimleri aşağıda verilmiştir (Rudy 1992).

Çizelge 2.7 Faujasit mineralinin dünyada bulunan bazı kimyasal bileşimleri (Rudy 1992)

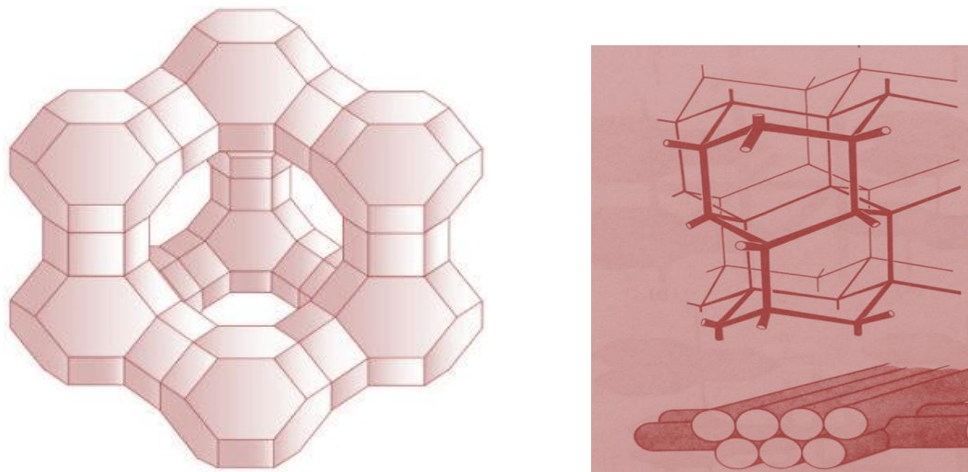
Almanya	$\text{Na}_{0.80}\text{Ca}_{0.65}\text{Mg}_{0.50}\text{K}_{0.14}[\text{Al}_{3.25}\text{Si}_{8.75}\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Almanya	$\text{Ca}_{1.26}\text{Na}_{0.51}\text{Mg}_{0.20}\text{K}_{0.07}\text{Sr}_{0.02}[\text{Al}_{3.67}\text{Si}_{8.37}\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Almanya	$\text{Ca}_{1.15}\text{Na}_{0.58}\text{Mg}_{0.34}\text{K}_{0.04}\text{Sr}_{0.02}[\text{Al}_{3.66}\text{Si}_{8.35}\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Kaliforniya, ABD	$\text{Na}_{1.04}\text{Ca}_{0.95}\text{Mg}_{0.22}\text{K}_{0.02}[\text{Al}_{3.40}\text{Si}_{8.60}\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
ABD	$\text{Na}_{1.29}\text{Ca}_{0.78}\text{K}_{0.36}[\text{Al}_{3.56}\text{Si}_{8.50}\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
İtalya	$\text{Na}_{1.76}\text{Ca}_{1.22}\text{Mg}_{0.09}\text{K}_{0.18}[\text{Al}_{4.37}\text{Si}_{7.59}\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Sentetik Y zeoliti: Faujasit tipi zeolitlerin hepsi açık yapıya sahiptir. Diğer alüminasilikatlar gibi (Al, Si)O₄ tetrahedralarından oluşmaktadır. Yapıyı oluşturan halkalar 12 tetrahedraldan (Şekil 2.19) ve kristal boyunca uzanan geniş kanallar sisteminden oluşmaktadır (Rudy 1992).



Şekil 2.19 Zeolit A, Y ve ZSM-5'in halka yapı özellikleri ve gözenek boyutları

Y zeolit kübik bir yapıya sahiptir, birim hücre parametresi $a=24.64\text{Å}-24.65\text{Å}$ 'dur. Birbiri ile kesişen, 12 üyeli oksijen halkasına sahip, gözenek açıklığı 7.4 Å olan bir sisteme sahiptir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Y zeolitinin yapısı ve 3 boyutlu kanalının görüntüsü (Breck 1974)

Zeolit yapısının 3 boyutlu kanallarında (Şekil 2.22) tamamen su molekülleri tarafından çevrelenmiş, değiştirilebilir katyonlar yerleşmiştir (Rudy 1992). Her bir hücreye 260 kadar H₂O molekülü yerleşebilir (Douglas 1997). Y zeolitinin bazı fiziksel özellikleri çizelge 2.8’de gösterilmiştir (Rudy 1992).

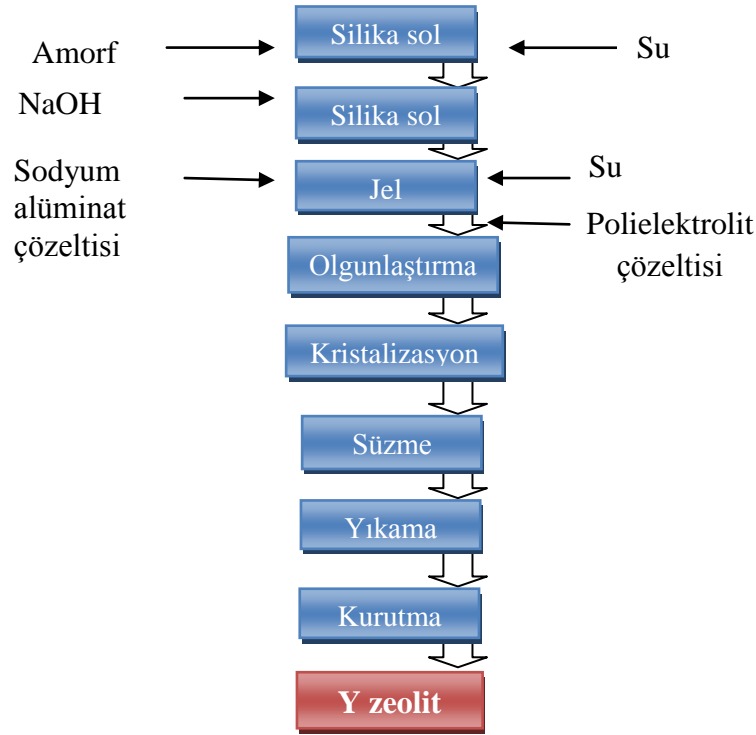
Çizelge 2.8 Y zeolitlerin bazı fiziksel özellikleri (Breck 1974, Rudy 1992)

Özellikler	
Renk:	renksizden beyaza
Parlaklık:	camsı
Yoğunluk:	1.92 g/cm ³
H ₂ O yerleşimi:	özel yerleşimi yok
Adsorpladığı en büyük madde:	(C ₄ H ₉) ₃ N
Birim hücre sabitliği:	a=24.85-24.61 Å
Birim hücre hacmi:	14.901-15.347 Å ³
Kafes tipi:	β, 26-hedron (II)
Kanal sistemi:	3 boyutlu

Faujasit ile aynı yapıya sahip sentetik Y zeoliti farklı karışımlar kullanılarak sentezlenebilmektedir. Örneğin, Köroğlu vd. Y zeolit katalizörü sentezlenmesi üzerine yaptıkları (Köroğlu 2014) deneylerde silika (SiO₂) kaynağı olarak, amorf silika, alümina (Al₂O₃) kaynağı olarak da alüminyum hidroksit ((AlOH)₃) kullanılmıştır. Amorf silika, beyaz renkli olup, sülfürik asit prosesi ile çöktürülmüş çok ince toz şeklindedir. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere, amorf silikadan koloidal silika solları hazırlanmıştır. Alümina kaynağı için sodyum alüminat (NaAlO₂) çözeltisi hazırlanarak kullanılmıştır.

Polielektrolitlerin (poliakrilamid ve hidrolizlenmiş poliakrilamid) saf su ile %0.2’lik çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden, bir elektronik pipetle toplam sentez hacminde 10 ppm olacak şekildeki miktar, üretim prosesinin olgunlaştırma aşamasından önce ilave edilmiştir. Sentezler, polietilen beherde yapılmış ve sentez karışımı teflonla kaplanmış bir karıştırıcı ile mekanik olarak karıştırılmıştır. Jel hazırlama ve olgunlaştırma aşamaları oda sıcaklığında (20-24°C) yapılmıştır.

Kristalizasyon işlemi ise etüvde gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemi saf su ile yapılmış ve nemli zeolit örnekleri 100°C sıcaklıkta ve 48 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Zeolit Y sentezi şekil 2.21’de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.21 Y zeolit sentezinin şematik gösterimi (Köroğlu 2014)

Bu tür sentetik zeolitlerin sentezi için alümina kaynağı olarak aktif alümina, gama alümina, alüminyum hidroksit ve sodyum alüminat, silika kaynağı olarak silika, sodyum silikat, silika jeller, silisik asid, sulu kolloidal silika solleri ve reaktif amorf katı silika kullanılarak üretilebilir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 4.5 ve daha yüksek olan saf zeolit Y'nin sentezi için son iki grup silika kaynakları kullanılır. Sodyum hidroksit ise, Na^+ iyonunu temin eder ve pH kontrolüne yardımcı olur (Breck 1964). Y zeolit sodyum silikat ve alüminatlardan oldukça kolay bir şekilde sentezlenebildiğinden genellikle yapıda metal katyonu olarak sodyum bulunur.

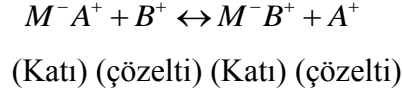
Aşırı kararlı Y zeolit tipleri (USY), yüksek sıcaklık ve buharla muameleye karşı yüksek seviyede dirençlidirler. Bu tip zeolitler, genellikle en az %4 bir R_2O ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ veya

diğer alkali metal iyonu) içeriği ile karakterize edilir. Tercih edilen ağırlık %1'den az, birim hücre boyutu 24.5 Å'dan az, Si/Al mol oranı ise 3.5-7.0 arasındadır. Aşırı kararlı Y tipi zeolitler amonyum nitrat gibi amonyum tuzunun sulu çözeltisi ile zeolitin içeriğindeki alkali metal ağırlığı en az %4 kadar düşürölünceye kadar karıştırılarak hazırlanabilir. İçeriği değiştirilmiş zeolitler sonradan 540-815°C aralığında birkaç saat kalsine edilir, soğutulur ve daha sonra zeolitin içeriğindeki alkali metal ağırlık miktarını %1'den daha az olana kadar yine amonyum tuzunun sulu çözeltisi ile karıştırılır, ardından yıkama ve aynı şartlarda kalsinasyon işlemeine tabii tutularak aşırı kararlı Y zeolit (USY) sentezlenir (Michiels ve Herdt 1987).

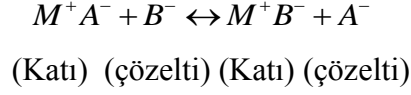
2.3.6 Zeolitlerin önemli özellikleri

Anlatıldığı üzere zeolitler, çok geniş kullanıma sahip maddelerdir. Ancak katalitik olarak kullanımında üç önemli özellikleri öne çıkmaktadır. Bunlar iyon değiştirme, adsorpsiyon-desorpsiyon ve dehidratasyondur. Bu özellikler hakkında aşağıda kısaca bilgiler verilmiştir.

İyon değiştirme: Bir çözelti içindeki çözünmeyen katı fazı (iyon değiştirici) ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alış verişı olayıdır. İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. Yapı olarak iki kısımdan; üç boyutlu hidrokarbon ağı ya da (matrix) elastik kısım ve hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplardan oluşmaktadır. Organik ađ sabittir ve genel olarak laboratuarda kullanılan çözücülerde çözünmezler ve tüm pratik amaçlar için kimyasal inerttirler. Fakat matrixe bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir. Bu nedenle eğer bir değiştirici parçası, iyon içeren sulu çözeltiye konulursa bu iyonlarla değişime uğrayabilir. Örneğin, İçinde B⁺ katyonları bulunan bir su çözeltisine M⁻A⁺ iyon değiştiricisi (M⁻ kristal yapıda sabit olan çözünmeyen anyonu ve A⁺ ise değişebilir katyonu temsil etmektedir) konulursa aşağıdaki iyon değiştirme reaksiyonu (katyon değiştirme reaksiyonu) meydana gelir,

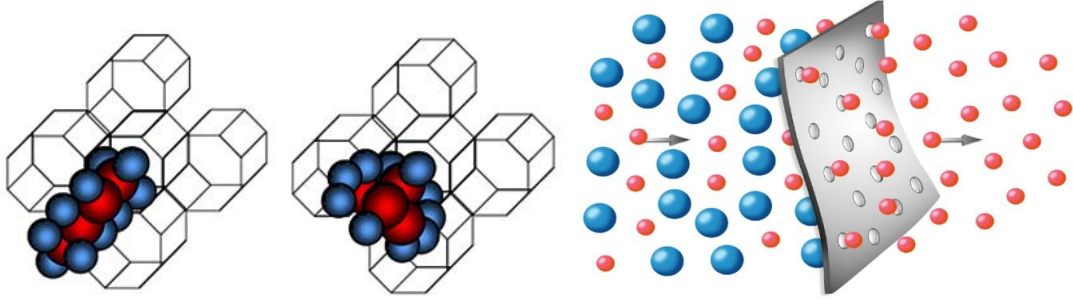


Eğer M^+A^- iyon değiştiricisi içerisinde B^- iyonları bulunan su çözeltisine konulursa aşağıdaki anyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir (Öykü ve Ercüment 2013),



Adsorpsiyon-Desorpsiyon Özelliği: Zeolitler doğal olarak bulduklarında veya sentezlendiklerinde yapılarında bulunan su zeolitlerin ısıtılması sonucu buharlaşarak yapıdan uzaklaştırılır. Buharlaştırılan suyun zeolit yapısında bıraktığı boşluklar adsorpsiyon sonucu bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Genellikle 350°C-400°C’de ısıtılan zeolitler, kristal yapıları bozulmadan mikro kanallarındaki suyu kaybederler. Bu kanalların çapı çok küçük olduğundan moleköl yapıları o oranda küçük olan gaz ve çözeltileri bünyelerine alabilirler. Bu özelliklerinden dolayı zeolitlere moleküler elek adı verilmiştir. Zeolitlerin moleküler elek veya şekil seçicilik özelliği, sert yapı sistemine sahip olan zeolitlerin gözeneklerine dahil olan maddeler arasında farkın konulmasına dayanmaktadır. Homojen dağılıma sahip gözenekli yapı, bir karışım içerisinden sadece gözeneklerden geçebilecek büyüklükteki belirli moleküllerin adsorbe edilmesini sağlamaktadır. Gözenek açıklığından daha büyük moleküller zeolit dışında kalır. Zeolitler, diğer moleküler elek özelliğine sahip mineraller (aktive karbon, silica jel vb.) ile karışılaştırıldıklarında geniş gözenek açıklığı dağılım aralığına sahip olmaları ve buna bağlı olarak daha fazla boyut için seçimli olmaları nedeniyle moleküler elemeye dayanan uygulamalar için daha avantajlıdır (Öykü ve Ercüment 2013). Aşağıda kısaca açıklandığı gibi, şekil seçicilik üç ana alt bölümde sınıflandırılmaktadır (Anonymous 2015a).

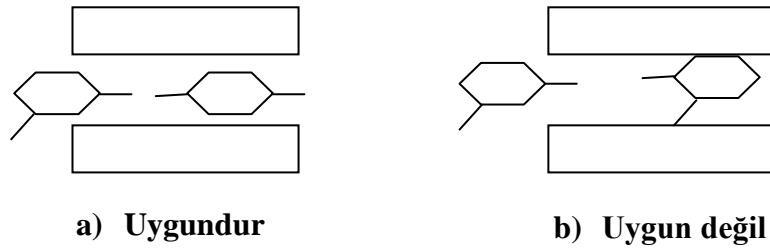
Girdi şekil seçimliliği: Bu seçimlilik türünde girdinin boyutunun katalizörün gözeneklerinden küçük olması istenmektedir. Örnek olarak şekil 2.22’de n-butan ve izo-butanın zeolit üzerinden şekil seçiciliği gösterilmiştir (Anonimous 2015a).



Şekil 2.22 Hidrokarbon reaktanlar ile zeolitlerin moleküler elek özelliğinin tasviri (Anonimous 2015a)

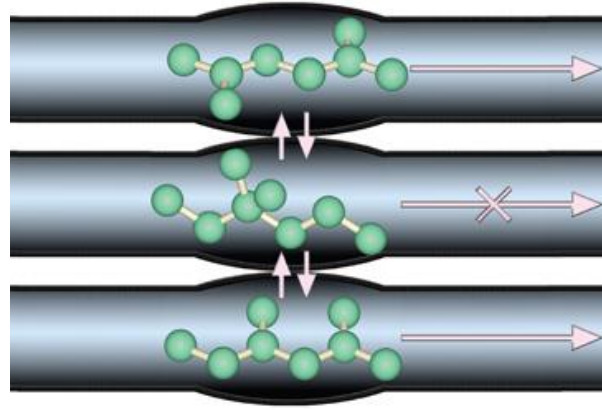
Bazı zeolitlerin gözenek boyutlarına göre adsorplayabildikleri maddeler 3A (gözenek boyutu 3 Å): NH₃, H₂O; 4A (gözenek boyutu 4 Å): H₂O, CO₂, SO₂, H₂S, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, etanolü ve 5A (gözenek boyutu 5 Å): n-C₄H₁₀’a kadar hidrokarbonları ve C₄H₉OH’a kadar alkolleri adsorbe edebilir.

Geçiş şekil seçimlilik: Bu seçimlilik, geçiş durumunda olan bileşim tiplerinin gözenek boyutunu etkilemesidir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Şekil seçici geçişte bileşimin oluşum kısıtlamaları (Anonimous 2015a)

Ürün seçimliliği: Bu seçimlilikte gözeneklerdeki tepkime sonucu oluşan ürünlerin gözenek boyutundan küçük olmaları istenmektedir (Şekil 2.24) (Berend ve Theo 2008).



Şekil 2.24 Şekil seçici ürün oluşumu (Berend ve Theo 2008)

Dehidratasyon özelliği: Sıcaklık artışı ile zeolitlerin orijinal kristal yapılarının korunması çok önemlidir. Hölandit, lamontit, natrolit ve stilbit türü zeolitler 300°C'ye kadar ısıtıldıklarında yapılarında bozunma gözükmemektedir. Bu tür zeolitlerin dehidratasyon değerleri küçük olduğundan ancak bu sıcaklık derecesinin altında dehidratasyona tabii tutulabilirler. Diğer doğal zeolitler ve yapay zeolitlerin tamamında ise dehidratasyon değerleri yüksektir ve 700-800°C'ye kadar ısıtıldıklarında bile içyapı ve orijinal kristal düzenlerini korurlar (Yaşar 2010).

2.3.7 Zeolitlerin kullanım alanları

1940 yılından başlayarak zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabilirliği ortaya çıkmasına rağmen, sadece volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinirliğinden dolayı geniş kullanım alanına sahip olamamışlardır. Ancak 1950 yılından sonra zeolitlerin yalnız volkanik kayalarda değil denizsel ve gölsel tüflerde de varlığının saptanması ile zeolitlerin kullanım alanları genişlenmeye başlamıştır. Dünya zeolit tüketimi yılda 750 000 ton olup, bu tüketimin %70'i deterjanlarda, %10 katalizör ve adsorban üretiminde, %8 desikant (nem çekici) üretiminde, %12 ise diğer alanlardadır (Köktürk 1995). Zeolitler, moleküler elek karbonlar, tabakalı killer, gözenekli metal oksitler ve mezogözenekli seramikler gibi gözenekli malzemelerin hazırlanması ve karakterizasyonu, kimyasal ve fiziksel yollarla modifiye edilmeleri,

özellikleri ve kullanım alanları ile endüstriyel uygulamaları giderek önem kazanmaktadır.

Zeolitlerin adsorplama kapasiteleri diğer adsorplayıcılardan farklı olarak sıcaklıkla daha az değişmektedir ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama özelliklerine sahiptirler. Zeolitler adsorplayıcı kimi arıtma ve ayırma işlemlerinde geniş kullanım alanına sahiptirler. Zeolitler iyon değiştirici özelliklerine dayanarak topraktaki kirliliğin kontrolünde, deterjanlarda fosfatlar yerine, nükleer santralında kullanılabilirler.

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

Zeolitlerin katalizör özelliklerine dayanan kullanım alanları: Zeolitler, ya oldukları gibi ya özellikleri geliştirilerek bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Diğer katalizörlere göre kristal yapılarında bulunan Si ve Al dörtyüzlülerinin da belirli ve tekrarlanabilir dizilişlerinin olması zeolitlere olan dikkati artırmaktadır. Katalizör olarak doğal zeolitler yapay zeolitlerle rekabet edememektedir. Bunun sebebi, yapay zeolitlerle kıyaslandığında doğal zeolitlerin etkin pencere boyutlarının ve adsorplama kapasitelerinin düşük olmasıdır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılmasının iyon değişim yoluyla özelliklerinin değiştirilebilir olması, aktiflik, seçicilik, kararlılık vb. özelliklerini uzun süre koruyabilmeleri, rejenerasyonlarının oldukça kolay ve tekrarlanabilir olması ve sıcaklık, basınç vb. dış etkilere karşı dayanıklı olmalarından kaynaklanmaktadır (Öykü ve Ercüment 2013). Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı alanlar ve kullanılan zeolitler çizelge 2.9'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.9 Zeolitlerin katalizör olarak önemli kullanım alanları

Proses	Zeolit Katalizörler
Kraking	RE-Y; HY; Mg, RE-Y
Hidrokraking	Ni, Mo, W ya da Pt-Pd yüklenmiş HY, Mordenit, Erionit
İzomerleşme	Pd yüklenmiş HY, RE-Y, ZSM-5
Reforming	Ni ve Co yüklenmiş zeolit X
Alkilleme	CaY, LaX
Hidrojenleme	Ni-Co ya da Pt yüklenmiş CaX
NO _x indirgenmesi	Mordenit
Metil alkolden benzin eldesi	ZSM-5

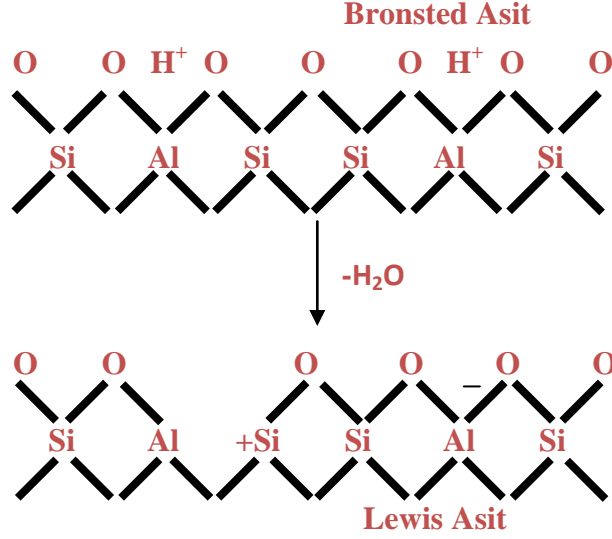
Çizelgeden de görüldüğü gibi tez kapsamında kullanılan yapay Y zeolit, katalizör olarak kraking ve alkillemede geniş kullanıma sahiptir. Petrol ayırmada kullanılan bu zeolit katalizörlerin çoğu, özellikle Y zeolit katalitik krakingde, gaz ve kimyasal proseslerin uygulamalarında büyük ölçekte kullanılmakta ve bu alanda gelişmektedir (Bekkum vd. 1991).

Y zeolit, alkillemeden başka ilk ticari girişten sonra yaklaşık 40 yıldır sıvı katalitik krakingde kullanılan katalizörler arasında birincil zeolit katalizörü olmaya devam etmektedir. Birçok araştırma programları alternatif malzemeleri test etmek için tanımlamaya teşebbüs ederken (Nagim vd. 2011), Y zeolit katalitik kararlılıkla büyük ölçüde en yüksek oktanlı en büyük benzin verimini sağlamaya devam etmektedir.

2.3.8 Zeolitlerin modifikasyonu

Zeolitlerin asidik özellikleri onların katalizör olarak kullanımında çok önem arz etmektedir. Zeolitlerin asitlikleri üç parametre ile tanımlanır: asit kuvveti, asit konumu yoğunluğu ve asit konumu türü. Şekil 2.25’de asit konumunun iki türü gösterilmiştir:

Proton veren Bronsted asit konumları ve elektron çifti alanı Lewis asidi konumları (Vasudha 2008).



Şekil 2.25 Bronsted ve Lewis asidi konumları

Zeolitlerin kristal yapısında kuvvetli aktif asidik merkezlerin oluşturulması 2 yolla mümkündür. Bunlardan biri iyon değişime diğeri ise dealüminasyondur (Alp 2005). Zeolitlerde iyon değişimi; kararlılık, seçicilik, adsorpsiyon, katalitik aktiflik ve zeolitin iyon değişim kapasitesine bağlı olarak değişim göstermektedir. Zeolitin iyon değişim kapasitesi, bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğeridir. Düşük Si/Al oranına sahip olan zeolit türlerinde iyon değişim kapasitesi yüksek olur (Breck 1974).

Dealüminasyon işlemi ise zeolitin yapısındaki Al atomlarının bir kısmının yapıdan çıkartılmasıdır. Çıkartılan Al atomları sayesinde zeolitin yapısındaki SiO₂/Al₂O₃ oranının artması ile zeolitin gözenek çapları bir miktar büyümüş olur. Zeolitlerden katalizör hazırlanması sırasında dealüminasyon işlemi genellikle katyon değişimi işlemlerinden önce yapılır. Ancak bazı zeolitlerde kristal yapıları çok sert olduğundan kristal yapının derinlerinde bulunan Al atomlarının uzaklaştırılabilmesi için dealüminasyon işleminden önce NH₄⁺ katyonu ile iki kademeli bir katyon değişiminin yapılması tercih edilir (Öz 2003).

2.4 Zeolitlere Yüklenen Metaller

Katalizörlere geçiş metallerinin yüklenmesi günümüzde aktif bir araştırma alanıdır. Geçiş metalleri, değişken yükseltgenme basamakları, kompleks iyon formları oluşturabilmelerinden ötürü homojen ve heterojen katalitik aktiviteye sahiptirler. Etilenin asetaldehide oksidasyonu, olefinlerin aldehitlere hidroformilasyonu, alkollerin karbonilasyonu, olefinlerin hidrojenasyon ve izomerizasyonu, olefinlerin homologasyonu ve siklodimerizasyonu, çeşitli alkilasyon reaksiyonları ve su gas değişimi gibi birçok reaksiyonlarda geçiş metal ionları aktif ve seçkindir (Naccache ve Taarit 1984).

Katı yüzeyine yerleşmiş geçiş metalleri katı yüzeyindeki atomlar ile reaktan molekülleri arasında bağ oluşumu sağlarlar (ilk sıra geçiş metalleri bağ için 3d ve 4s elektronlarını kullanırlar). Bu durum reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltır. Bazı geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10 Geçiş metallerinin değişken yükseltgenme basamakları

Metal	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zr
Yükseltgenme Basamağı					+7					
				+6	+6	+6				
			+5	+5	+5	+5	+5			
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3		
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1		

Zeolit içine katılması ve zeolit katalizörleri için nikel, kobalt, platin, altın, paladyum, molibden, tungesten, krom ve benzerleri gibi yaygın hidrojenasyon ve oksidasyon bileşenleri içeren metaller arzu edilmektedir. Geçiş metallerinden paladyum veya platin genel olarak faujasit tipi zeolitlere yüklenmektedir. Bu yükleme işlemi zeolitteki Na^+ iyonunun $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ sulu çözeltilerinde veya $\text{PtCl}_2(\text{PdCl}_2)$ amonyum çözeltilerinde

oluşan $Pt(NH_3)^{2+}$ ya da $Pd(NH_3)^{2+}$ kationları ile değişimi sonucu gerçekleşmektedir. Zeolitte istenen değişim seviyesi paladyum ya da platin tuzlarının gerekli bir miktarını içeren bir çözelti içinde denge sağlaması için izin verilerek elde edilir. Geçiş metal iyonu görünür ışığı emebilirliğinden dolayı çoğu geçiş metallerinin bileşikleri renklidir.

2.5 Kaynak Araştırması

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda 2-MN'den disproporsiyon ve metanol ile metilasyon tepkimeleri ile 2,6-DMN üretimi ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranı, 2-MN dönüşümü araştırılmıştır. Literatürde bu konuda çok çalışmalar bulunmaktadır (Millini vd. 2003, Tsutsui vd. 2004, Bai vd. 2009, Wu vd. 2010, Zhao vd. 2010, Li vd. 2011).

Matsuda vd. (1990) yılında yaptıkları çalışmada, metilnaftalinlerin (MN) 300°C'de HY, H-mordenit (HM) ve HZSM-5 katalizörleri üzerinden disproporsiyonunu incelemişlerdir. HY katalizörü yüksek disproporsiyonlaşma göstermiştir. HM ve HZSM-5 zeolitlerinin disproporsiyonlaşma faaliyetleri HY'den daha düşük olduğu bulunmuştur. HZSM-5 üzerinde disproporsiyonlaşma sonucu termodinamik ulaşılabilir seviyeyi aşmayan 2,6-DMN ve 2,7-DMN karışımı elde edilmiştir. Reaktan olarak 1-MN kullanıldığında HZSM-5 katalizörünün deaktivasyonu gözlemlenmiştir. Bunun aksine, izomerizasyon aktivitesi her iki reaktanda aşamalı bir şekilde düşmüştür. Sonuçlar göstermiştir ki, 2-MN HZSM-5'in iç asit konumlarına erişip, kanal içinde disproporsiyona uğradığı zaman dış yüzeyde 1-MN'nin disproporsiyonu ve MN'nin izomerizasyonu gerçekleşmektedir. 2-MN'in disproporsiyonu sonucu sentezlenen DMN'ler arasında 2,6-DMN ve 2,7-DMN oluşum yüzdesine bakacak olursak 2,6-DMN oluşum yüzdesi HY, HM ve HZSM-5 katalizörleri için sırasıyla %18, %29.9 ve %23.4 olarak bulunmuştur. 2,7-DMN için ise bu değerler sırasıyla %18, %17.2 ve %24.9 olarak çıktığı görülmüştür.

Pu ve Inui'nin (1996) yılında, metilnaftalinlerin metilasyonunda, daha zayıf asidik özelliklere sahip, Fe-MFI, Zn-MFI ve metal yüklenmeyen MFI silikatlar ZSM-5 ile karşılaştırıldığında, yüksek aktivlik ve yüksek 2,6-dimetilnaftalin seçiciliği

sergilediklerini ileri sürmüşlerdir. Ancak bununla birlikte, bu katalizörler ZSM-5'ten daha hızlı deaktive oldukları görülmüştür. 2,6-seçiciliğinin artırılması kuvvetli asit konumlarında 2,6-dimetilnaftalinin 1,6-dimetilnaftaline izomerizasyonunun önlenmesi ile başarılmıştır. ZSM-12, Beta (BEA) ve Y zeolit gibi bazı büyük gözenekli zeolitler, aynı zamanda metilnaftalin metilasyonunda kullanılmaktadır. Bunun gibi büyük gözenekli zeolitlerde şekil seçicilik gözenek boyutu arttıkça azalmaktadır, ancak, daha yüksek bir 2,6-dimetilnaftalin verimi orta gözenekli zeolitlerde elde edilmiştir. Kullanılan tüm zeolitler üzerinde sentezlenen izomerler arasında 2,6-dimetilnaftalin konsantrasyonları, termodinamik denge konsantrasyonundan daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, BEA üzerinde kok birikmesi katalizörün deaktive olmasına neden olmuştur ki, bunu da etkili bir β -metilnaftalinin bir çözücüsü olarak tetralin kullanılarak önleyebiliriz. Pu ve Inui β , β -dimetilnaftalin izomerlerinin ayrılmasında BEA (zeolit beta) zeolitinin adsorplama kapasitesini ve adsorplama seçiciliğini artırmak için geçiş elementleri ile modifiye edilebileceğini görmüşler. 2-Metilnaftalin dönüşümü ZSM-5 için %5, Fe-MFI ve Zn-MFI için uygun olarak %2.9 ve %2.0, metal yüklenmeyen katalizörler için ise %1.6 olarak bulunmuştur. 2,6-dimetilnaftalin seçiciliği ve 2,6-dimetilnaftalin/2,7-dimetilnaftalin oranı en yüksek metal yüklenmeden kullanılan MFI katalizörlerinde uygun olarak %48 ve 1.5 olarak elde edilmiştir.

Lillwitz (2001) yılında, polietilen naftalatın monomerlerinden biri olan 2,6-naftalindikarboksilik asit sentezi üzerine çalışma yapmıştır. Bu çalışmada 2,6-naftalindikarboksilik asit sentezi için çıkış maddesi olan 2,6-dimetilnaftalinin kimyasal sentezi için değişik yöntemler değerlendirilmiştir. 2,6-DMN ara ürününün fiziksel özellikleri, 2,6-NDA ve 2,6-NDC, dibazik naftalat monomer saflaştırma yöntemleri ile birlikte verilmiştir. Ayrıca PEN'in kullanılma alanları ele alınmış olup PET ile kıyaslanması yapılmıştır.

Robert ve Wincenty (2003) yılında, zeolit katalizörler üzerinde izopropilnaftalinin disproporsiyonunu çalışmışlar. Çalışmalarında, H-Mordenite, H-beta ve amorf alüminyum silika katalizörleri, 150°C-300°C arasında test edilmiş ve yüksek β - β seçiciliğinde diizopropilnaftalin (DIPN) ürünü gözlemlemişlerdir. 2,6-DIPN/2,7-DIPN mol oranı uygulanan zeolit gözenek yapısına ve sıcaklığa bağlı olduğu anlaşılmıştır.

2,6DIPN/2,7DIPN oranının düşük sıcaklıklarda 1 değerinin üzerinde, ancak sıcaklık artışı ile oranın 1 değerinin altına düştüğü gözlemlenmiştir. En yüksek 2,6-DIPN/2,7-DIPN oranı HM katalizöründe 250°C'de 1.85 olarak bulunmuştur. HB katalizöründe ise en yüksek 2,6-DIPN/2,7-DIPN oranı yine 250°C'de 0.91 olarak görülmüştür. H-mordenit katalizörü sonucunda 2,6-DIPN'nin, HY ve H-beta zeolit katalizörlerinin sonucunda ise 2,7-DIPN izomerinin daha fazla oluştuğu gözlemlenmiştir. Her iki katalizör için sıcaklık artışı ile IPN dönüşümünün arttığı görülmüştür. HM katalizöründe IPN dönüşümünün en yüksek değeri 300°C'de %48.2, HB katalizöründe ise 250°C'de %48.1 olarak bulunmuştur. H-Beta katalizörü kullanıldığında 2,6-DIPN verimi ise 38.3 (mol%)'e kadar artmıştır.

Park vd. (2005) yılında, yüksek basınçlı dolgu yatak reaktörde H-Mordenit(HM), H-Beta(H β), USY ve H-MCM22 gibi geniş gözenekli zeolitlerin dealümine formları üzerinde 1,2,4-trimetilbenzen, metanol ve 2-metil naftalin (2-MN)'in gaz faz metilasyonunu incelemişlerdir. Katalizörlere asit muamelesi, dealüminasyon gibi işlemler uygulanmış ve katalitik olarak 350°C sıcaklıkta, 3.0 MPa basınç altında, WHSV = 2.5 h⁻¹ akış hızında, 5 saatlik buhar işleminin ardından, 1:10:3 molar 2-MN:1,2,4-TMB:MeOH beslenmiş bir sistemde test edilmiştir. Yapılan testler sonucunda, HM için 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1.4 ve 2,6-DMN verimi %0.8 olarak bulunmuşlardır. HM dealümine edildikten sonra 2,6-/2,7-DMN oranının 2.4'e yükseldiğini ve 2,6-DMN seçimliliğinin %36.6 olduğu ileri sürülmektedir. Asit uygulanmış ve dealümine edilmiş HM zeolitinde ise yüksek dönüşüm ve yüksek 2,6-DMN verimi (%5.4) sağladığı görülmüştür. H β zeolitinin aktivitesi diğer katalizörlere göre daha yüksek ve 2-MN dönüşümü %89.1 değerinde bulunmuştur. Ancak dealüminasyon ve asit uygulaması yapıldığında H β zeolitinin daha az aktif ve 2-MN dönüşümünün de düştüğünü söylenmiştir. Asit uygulamasının USY için 2-MN dönüşümünü artırdığı ancak H-MCM22 için dönüşüme dikkate değer etki yapmadığı görülmüştür.

Zhao vd. (2006) yılında, inceledikleri HY zeolit katalizörü üzerinde C₁₁-C₁₂ uzun zincirli alkenler ile 2-metilnaftalinin sıvı faz alkilasyonunda HY zeolitinin mükemmel bir katalitik performans gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Bu katalizörde alkenlerin %90'dan fazla dönüştüğü ve istenen mono alkilmetilnaftalin %100 seçicilik ile elde

edildiği söylenmektedir. HY zeolit katalizörünün uzun zincirli alkenler ile α -metilnaftalin alkilasyonu için pratik bir katalizör olarak düşünülmüştür.

Lijun vd. (2008) yılında yaptıkları çalışmada, mezogözenekli ZSM-5, NaOH ile işlenerek hazırlanmış ve 2,6-dimetilnaftalenin (2,6-DMN) seçici sentezinde test edilmiştir. Sonuçlar, mezogözeneklerin desilikasyon nedeniyle oluştuğunu göstermiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri ve ömürleri işlem süresiyle önemli ölçüde geliştirilmiştir. Sonuçlardan düşünülmektedir ki, alkalin işlemi yapılmış ZSM-5 mezogözeneklerinde katalitik aktiflik daha yüksek ve kullanım ömrü daha uzun olduğu görülmüştür. Yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı, 2,6-DMN seçiciliği ve 2,6-DMN verimi Zr emdirilmiş ZSM-5 katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir. 2-MN dönüşümünün ise metal yüklenmesiyle azaldığı görülmüştür.

Wang vd. (2008) yılında, asit ve alkalin emdirilmiş HY zeolitler üzerinden tert-butil alkol ile naftalinin sıvı faz alkilasyonunu çalışmışlardır. En yüksek naftalin dönüşümü (%90) ile hidroklorik asit (HY-H) ile emdirilmiş HY zeolitte elde edilmiştir. 2,6-ditert-butilnaftalin (DTBN), seçici olarak oksalik asit (OY) , asit ve alkali (OSY-BS-H) ile emdirilmiş HY zeolitler üzerinden sentezlenmiştir ve 2,6-DTBN/2,7-DTBN oranları sırasıyla 5.93 ve 6.11 olarak bulunmuştur. 2,6-DMN seçimliliği ve zeolit yapıları arasındaki ilişkiler, katalizörlerin asitlikleri, ürünlerin özellikleri bulunmuştur.

Zhao vd. (2008) yılında sabit yataklı bir reaktörde yaptıkları çalışmada 2-metilnaftalinin HZSM-5 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 83$), 550°C sıcaklıkta hidrotermal işlem yapılmış HZSM-5(550) ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 83$) ve 550°C sıcaklıkta hidrotermal işlem yapılmış katalizörler üzerine HCl damlatılmış HZSM-5(550A) ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 131$) katalizörleri üzerinden metilasyonunda hidrotermal işlemin 2,6-dimetilnaftalinin seçimliliğini artırdığı görülmüştür. Besleme olarak, metanol ve çözücü madde olarak ise 1,3,5-trimetilbenzen kullanılmıştır. 2-MN dönüşümünün hidrotermal işlemin ardından azaldığını ve en yüksek dönüşümünün HZSM-5 katalizöründe %20.3 olarak çıktığı görülmüştür. Hidrotermal muamelenin 2,6-dimetilnaftalinin (2,6-DMN) oluşumunu ve seçimliliğini artırdığı görülmektedir. 550°C 'de hidrotermal işlem sonucunda 2,6-DMN

verimi %7.1, 2-MN dönüşümü %13.9 ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1.7 olarak bulunmuştur. En yüksek 2,6-DMN dağılımının ise yine hidrotermal olunmuş HSZM-5 katalizöründe %54.9 olarak çıktığı görülmüştür. 2-MN metilasyonundaki TOS işleminin HZSM-5 (550A) katalizörüne katalitik etkisine bakarsak TOS işlem saatini artırdıkça 2-MN dönüşümü azalmış bunun aksine DMN'lerin seçimliliği, özellikle 2,6-DMN seçimliliği %57.5'e kadar, 2,6-DMN verimini ise %7.1'e kadar, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ise 1.7'e kadar artmıştır.

Lucas vd. (2009) yılında yaptıkları araştırmada 2-MN'in sıvı fazda alkilasyonunu ele almışlardır. Çalışmada alkilasyon için uzun zincirli olafinleri ve katalizör olarak da H-Y, H-ZSM-5, H-Beta, AIMCM-41 gibi katalizörler kullanmışlardır. Bütün katalizör sistemleri azot emme analiz, X-ışını kırınımı ve NH₃-TPD ile karakterize edilmiştir. İzopol, zirkonyum oksit ve titanyum oksit üzerinde desteklenen hetero iyonlarının toplam yüzey asiditesi nedeniyle katalitik açıdan aktif olduğu bulunmuştur. Çok iyi dönüşümlü tüm olefinler (>% 92) ile monoalkilmethilnaftalinin yüksek seçiciliği (>% 95) optimum reaksiyon koşulları altında elde edilmiştir. Katalizörlerin her hangi bir aktivlik kaybı olmadan birkaç kere geri dönüşümlü kullanılabilir olduğu belirlenmiştir. Denenen katalizörlerin içinde en yüksek dönüşüme %25 ile H-Y ve %15 ile H-Beta'da ulaşmışlar. H-ZSM-5 ve AIMCM-41'in aktivitelerinin düşük olduğunu ileri sürmektedirler.

Marchena vd. (2013) yılında yapmış oldukları çalışmada, amonyum Y(NH₄Y) ve amonyum ZSM₅(NH₄ZSMN₅) zeolitlerine emdirme yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda tungsto fosforik asit (TPA) muamelesini incelemişler. Yapılan çalışmalar sonucunda, NH₄Y zeoliti NH₄ZSM₅ zeolitinden daha düşük asidite göstermektedir. TPA miktarı artıkça zeolitlerin yüzey alanlarının düştüğü görülmüştür.

Zhang vd. (2014) yılında emdirilmiş zeolit katalizörler üzerinden metanol ile naftalinin metilasyonu sonucu oluşan 2,6-dimetilnaftalinin kararlılığını artırmak üzerine çalışmalar yapmışlar. Deneysel atmosferik basınçta %0.1PdO modifiye edil HZSM-5, HB, HUSY ve SAPO-11 gibi farklı zeolit katalizörler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu

zeolitler arasında özel gözenek yapısından dolayı SAPO-11, naftalinin metilasyonundan oluşan 2,6-dimetilnaftalin sentezinde yüksek şekil seçicilik ve kararlılık göstermiştir. Aynı zamanda diğer katalizörlerden farklı olarak PdO emdirilmiş SAPO-11 katalizöründe yüksek 2,6-DMN seçimliliği, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ve uzun katalizör ömrü olduğu görülmüştür.

Yapılan kaynak araştırmaları ışığında, bütün bu katalizörler ile yapılan çalışmalarda en büyük sorun verimin ve seçimliliğin düşük olmasıdır. Bu tez kapsamında, Y zeolit katalizörlerle 2-MN'nin metilasyon ve disproporsiyon tepkimeleri incelenmiş, tepkime sonucunda oluşan ürünler analiz edilmiştir. Sıcaklığın, boşluk hızının (WHSV), metal yüklemenin ve kalsinasyon sıcaklığının 2-MN dönüşümüne, 2,6-DMN verimine, 2,6-DMN/2,7-DMN oranına ve 2,6-DMN seçimliliğine etkileri araştırılmıştır.

Y zeolitlerin kullanıldığı tez kapsamında elde edilen sonuçların literatürde yer alan bu yönlü çalışmalarla (Park vd. 2005, Wang vd. 2008, Zhang vd. 2014) karşılaştırılması yapılacak olursa, 2-MN dönüşümü açısından literatürdeki değer %54 iken, tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucunda bulunan değerler %80'lere kadar çıkmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 2,6-DMN/2,7-DMN oranı açısından literatürdeki (1.18-1.3) değerlerden yüksek (1.78) sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, 2,6-DMN dağılımı açısından düşük (4.05) ve 2,6-DMN seçimliliği (13.23) açısından ise yüksek değerler elde edilmiştir.




3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde deney sırasında kullanılan materyaller, Y zeolit katalizör pelletlerinin hazırlanma basamakları, zeolitler üzerine metal emdirilmesi anlatılarak deney sistemi ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.

3.1 Materyal

2-Metilnaftalinden 2,6-dimetilnaftalin sentezinin araştırıldığı tez kapsamında metal yüklenmemiş ve metal yüklü Y zeolit katalizörler üzerinde 2-metilnaftalinin metilasyonu ve disproporsiyonu incelenmiştir. Metilasyon yöntemi ile yapılmış çalışmalarda besleme olarak metanol, 2-metilnaftalin ve mezitilen kullanılmıştır. Disproporsiyon yönteminde ise 2-MN ve çözücü olarak benzen kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların fiziksel özellikleri çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Çıkış maddelerinin fiziksel özellikleri

Bileşik	Molekül Yapısı	Firma	Saflığı	Özellikler			
				Molekül Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (25°C.g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Metanol	CH ₃ -OH	SIGMA-ALDRICH	≥% 99.7	32.04	0.7900	-97	64.6
Mezitilen		SIGMA-ALDRICH	≥%98	120.19	0.8675	-44.8	164.7
2-MN		ALDRICH (Chemistry)	≥%97	142.19	1.0100	36	242
Benzen		ALDRICH (Chemistry)	≥%99	78.11	0.874	5.5	80.1

Metal yüklü zeolit katalizörün sentezinde kullanılan Y zeolit Zeolyst firmasından (ABD) temin edilmiştir. Temin edilen Y zeolitinin özellikleri çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Kullanılan Y zeolitin özellikleri

Zeolit	Yüzey Alanı (m ² /g)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı	Elde edildiği Firma	İyon Durumu
Y Zeolit (CBV720)	780	30	ZEOLYST	Hidrojen

Metal emdirme sırasında, hazırlanan pelletlere emdirilmek üzere çeşitli metallerin nitrat tuzları kullanılmıştır. Kullanılan metal tuzları, temin edildikleri firma ve özellikleri çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Kullanılan metal tuzları ve fiziksel özellikleri*

Bileşik	Özellik				
	Elde edildiği firma	Saflığı	Molekül Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (g/ml)	Erime Noktası (°C)
Ni(NO₃)₂·6H₂O	ACROS ORGANICS	%98	290.80	2.050	56
Pd(NO₃)₂·2H₂O	SIGMA-ALDRICH	%98	266.46	1.118	100°C üzerinde bozunur
Cu(NO₃)₂·3H₂O	SIGMA-ALDRICH	%98	241.6	2.05	114
La(NO₃)₃·6H₂O	Fluka Analytical	%99	433.01	1.67	65
RbNO₃	ACROS ORGANICS	%99.8	147.47	1.01	-

*R.H. Perry, D. Green, 1984. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Ed., McGraw-Hill, New York.

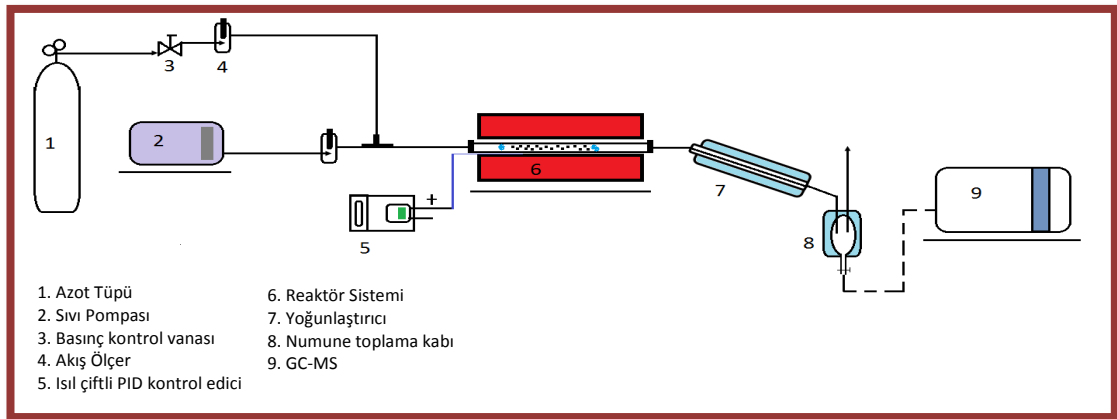
3.2 Deney Sistemi

Kinetik deneylerde şekil 3.1’de verilen sürekli akımda çalışan sabit yataklı reaktör yerleştirilmiş deney sistemi kullanılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi reaktöre bir sıvı ve bir gaz besleme akımı gelmektedir. Sıvı reaktöre, akış kontrollü bir sıvı kromatografi pompası yardımıyla, gaz ise basınçlı tüplerden kütleli akış ölçerden geçirilerek verilmektedir. Bu iki akım reaktöre girmeden önce birleştirilip reaktöre beslenmektedir. Reaktör, gaz sızdırmaz bağlantıları olan 30 cm uzunluk ve 1 cm çapında paslanmaz çelikten hazırlanmıştır. Bir yüksek sıcaklık fırını içine yerleştirilmiş katalitik reaktörü istenilen sıcaklıkta tutmak için PID sıcaklık kontrol edici kullanılmaktadır. Reaktörde sıcaklık ölçümlerinde Ni-CrNi ısı çiftleri kullanılmaktadır. Hazırlanan Y zeolit

katalizör pelletlerinden 2 cm^3 (0.7 g) alınarak sabit yataklı reaktörün izoterm bölgesine, önüne ve arkasına destek için özel elekler olacak şekilde yerleştirilmiştir. Reaktörün katalizör yatağından önceki kısmına ön ısıtma için seramik partiküller yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan reaktör, borusal yüksek sıcaklık fırının içinden geçirilerek bir ucu yoğunlaştırıcıya ve diğer ucu besleme hattına sızdırmaz bir şekilde bağlanmıştır. Şekil 3.1’de deney sistemi, şekil 3.2’de ise deney sisteminin akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.1 Deney sistemi



Şekil 3.2 Deney sisteminin akım şeması

Yüksek sıcaklık fırını ısıtılarak, reaktörün istenilen sıcaklığa ısınması sağlanmaktadır. Bu işlemlerle eş zamanlı olarak etilen glikolün sıcaklığını -10°C 'ye düşüren sirkülör çalıştırılmıştır. Katalizör aktivasyonu için reaktör sıcaklığı 500°C 'ye ayarlanmıştır. Bu

sıcaklıkta katalizör yarım saat süreyle 5 ml/dk N₂ akış hızında aktivasyona tabi tutulmuştur. Aktivasyonu yapılmış katalizörler, artık istenilen sıcaklıkta deney yapmaya hazır hale gelmiştir. Deney esnasında metilasyon yönteminde molar bileşimi 1:5:5 olan 2-MN:Meziten:Metanol, disproporsiyon yönteminde ise 1:1 molar bileşiminde olan 2-MN:Benzen beslemesi sisteme bir yüksek basınç sıvı pompası ile verilmektedir. Besleme çözeltisi sisteme 0.033 ml/dk 0.067 ml/dk ve 0.1 ml/dk olarak 3 farklı akış hızında beslenmekte ve 3 farklı sıcaklıkta denenmektedir (350°C, 400°C, 450°C). Oluşan ürünlerden birer saat aralıklarla dört adet numune alınmış ve GC-MS'de analiz edilip ürün tanımlanması yapılmıştır.

3.3 Katalizör hazırlama

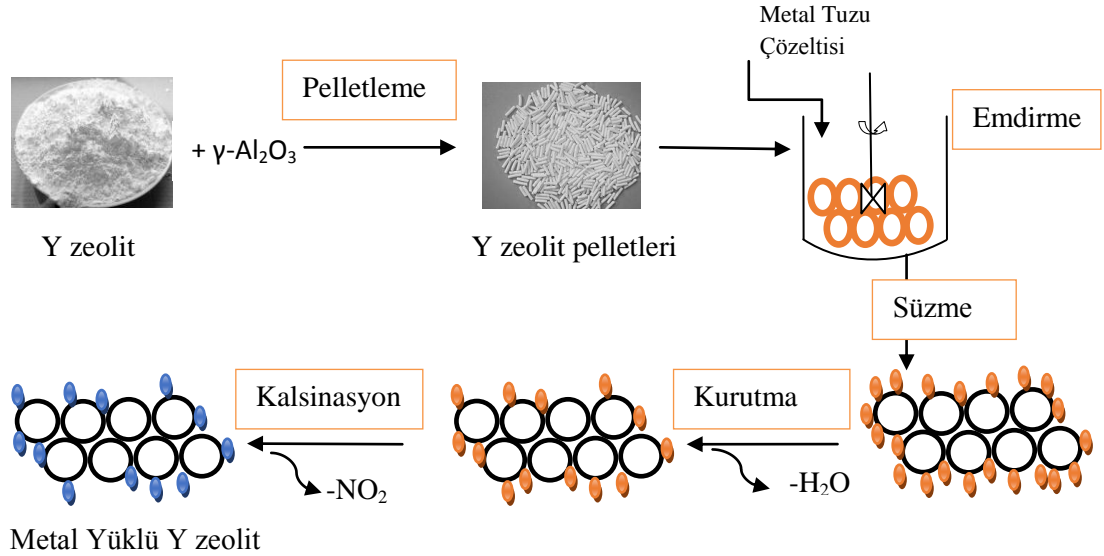
Katalizör sentezlenmesi işleminde sistematik bir yol izlenmiştir. İlk aşamada toz halinde olan Y zeolit katalizör pellet haline getirilmiştir. Pellet haline gelen katalizörlere metal emdirilmiş ve kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Y zeolit katalizörünü pellet haline getirmek için katalizöre 5:1 oranında γ -Al₂O₃ katılarak pellet hazırlanmıştır. Bunun için bağlama özelliğinin iyi olması için mümkün olduğu kadar ince öğütülmüş γ -Al₂O₃'dan 3 g tartılarak üzerine kütlece 5 katı (15 g) toz Y zeolit katalizörü eklenmiştir. Karışıma saf su ilave edilerek hamur kıvamı alıncaya kadar karıştırılmıştır. Bu viskoz karışım bir şırınga yardımıyla pellet haline getirilmiş ve kurutulmuştur. Kurutma bir gün oda koşullarında açık havada bekletme ve 120°C'da 4 saat süreyle etüvde ısıtma şeklinde yapılmıştır. Kuru hale getirilmiş katalizörler kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Toz halde olan ve pellet haline getirilmiş katalizörlerin resimleri şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3 Toz halde ve pellet yapılmış katalizörler

Zeolit yapılarına metal yüklemek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler arasından emdirme yöntemi hem uygulanabilirliği hem de verimli yükleme nedeniyle sıkça tercih edilmektedir. Bu sebeple, zeolitlere metal yükleme yöntemi olarak emdirme yöntemi seçilmiş ve buna göre katalizörler sentezlenmiştir. Şekil 3.4’de katalizörlere metal yükleme işlemi gösterilmiştir.

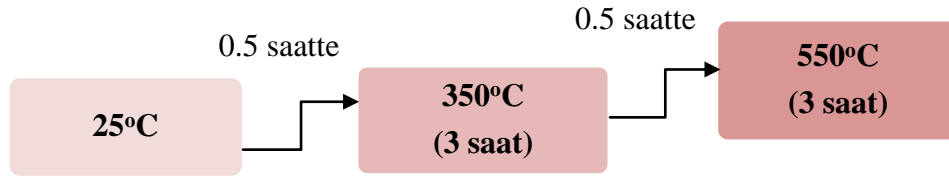


Şekil 3.4 Katalizörlere metal yükleme basamakları

Hazırlanan katalizörlerin metal yüklenmesi işlemleri yapılmış ve örnek olarak Cu yüklenmiş Y zeolit katalizörü üzerinden aşağıdaki gibi anlatılmıştır.

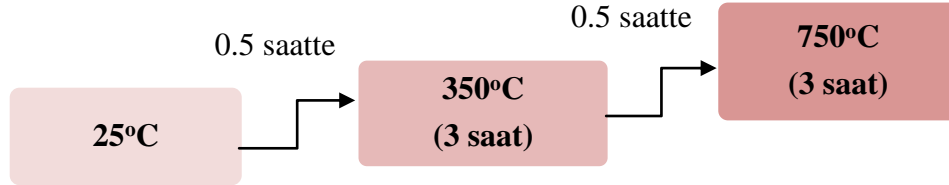
Kütlece %10 Cu içeren Cu/Y pelletlerinin hazırlanmasında 2g Y zeolit tartılmıştır. Üzerine 5:1 oranında olacak şekilde 0.4g γ -Al₂O₃ ilave edilmiştir. Toplam katalizör

miktarının (2.4g) %10'u kadarı Cu olacak şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzundan gerekli ağırlık (1.015g) hesaplanmıştır. Bir beherde 1.015g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiği saf suda çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti üzerine katalizör pelletleri ilave edilmiştir. Karışım 20 saat süreyle emdirme işlemine bırakılmıştır. 20 saat sonunda 4 saat süreyle 120°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuş ve kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kurutmanın ardından şekil 3.5'de gösterilen kalsinasyon sıcaklık programı kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Kalsinasyon sıcaklık programı

Kalsinasyon sıcaklık programının değişikliğinin dönüşüm üzerinde etkisini gözlemlemek için beş tip farklı metal yüklenmiş zeolit katalizörler arasında La yüklü Y zeolit üzerinden kalsinasyon sıcaklığı şekil 3.6'da verilen programa göre değiştirilerek deneyler tekrar edilmiştir.



Şekil 3.6 Kalsinasyon sıcaklığı değiştirilmiş deneylerde kullanılan kalsinasyon programı

Yukarıda verilen yöntemlerle hazırlanmış Y tipi zeolit katalizörlerin metal yüklü pelletlerinin kodlanmış hali çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Metal yüklü katalizörler ve kodları

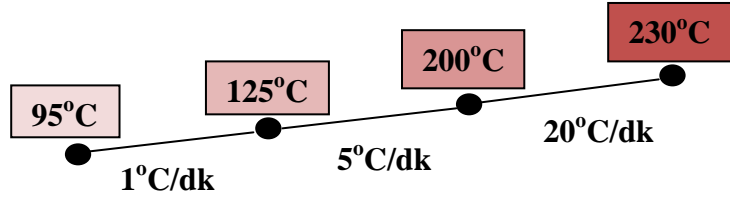
Katalizör Kodu	Katalizör Tanımı	Zeolit
Y zeolit	Metal yüklenmemiş Y zeolit pelletleri	Y Zeolit
Cu/Y	Kütlece %10 Cu içeren Y zeolit pelletleri	
La/Y	Kütlece %10 La içeren Y zeolit pelletleri	
Rb/Y	Kütlece %0.1 Rb içeren Y zeolit pelletleri	
Ni/Y	Kütlece %10 Ni içeren Y zeolit pelletleri	
Pd/Y	Kütlece %0.1 Pd içeren Y zeolit pelletleri	

3.4 Sıvı Ürünlerin Analizi

Deney sonucu oluşan sıvı ürünlerin analizi şekil 3.7’de verilen Thermo Finnigan DSQ 250 marka GC-MS cihazında yapılmıştır. Cihazda, MS detektör, Zebtron marka (ZB-1MS), 60 metre uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında, 0.25 film kalınlığında ve -60°C - 370°C sıcaklık aralığında çalışabilen kapiler kolon kullanılmıştır. Kolon sıcaklık programı şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.7 GC-MS sistemi



Şekil 3.8 GC-MS kolon sıcaklık programı

Sıvı ürünler yukarıda verilen programa göre analiz edildikten sonra GC-MS’de oluşan ürünlerin tanımlaması yapılmıştır. Bu tanımlamada, GC-MS’in Wiley kütüphanesinden yararlanılmıştır.

3.5 Boşluk hızı, dönüşüm, seçicilik ve verim tanımlanması

Bu başlık altında, 2-MN’in metilasyonu ve disproporsiyonu reaksiyonlarında kullanılan boşluk hızı, ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarında oluşan piklerden hesaplanan 2-MN dönüşümü, 2,6-DMN seçiciliği ve 2,6-DMN veriminin hesap yöntemleri verilmiştir.

Boşluk hızı: Tez çalışmasında belirlenen katalizörler üzerinde 2-MN’in metilasyon ve disproporsiyon tepkimelerinde kullanılan ağırlık tabanlı saat başına boşluk hızlarının (Weight Hourly Space Velocity, WHSV) 2cm^3 ’lük katalizör için hesabı eşitlik 3.1 yardımı ile yapılmıştır. Çalışmalar, 1, 2, 3 st^{-1} boşluk hızlarında gerçekleştirilmiştir. Bu boşluk hızları için hesaplar aşağıda gösterilmiştir. Burada Q_{besleme} , besleme hızını, $V_{\text{katalizör}}$ ise katalizör hacmini (2cm^3) göstermektedir.

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

$$WHSV=1\text{st}^{-1}(\text{WHSV1}) \text{ için; } Q_{\text{besleme}} = 1\text{st}^{-1} * 2\text{cm}^3 * \frac{1\text{st}}{60\text{dk}} = 0.033 \frac{\text{ml}}{\text{dk}}$$

$$WHSV=2\text{st}^{-1}(\text{WHSV2}) \text{ için; } Q_{\text{besleme}} = 2\text{st}^{-1} * 2\text{cm}^3 * \frac{1\text{st}}{60\text{dk}} = 0.067 \frac{\text{ml}}{\text{dk}}$$

$$WHSV=3\text{st}^{-1}(\text{WHSV3}) \text{ için; } Q_{\text{besleme}} = 3\text{st}^{-1} * 2\text{cm}^3 * \frac{1\text{st}}{60\text{dk}} = 0.1 \frac{\text{ml}}{\text{dk}}$$

%2-MN dönüşümü: Tez çalışmasında belirlenen katalizörler üzerinde 2-MN'in metilasyon ve disproporsiyon tepkimelerinden elde edilen sıvı ürünlerin ve beslemelerin GC-MS analizleri yapılmıştır. Yapılan GC-MS analizleri sonucunda elde edilen kromatogramlarda oluşan piklerin altında kalan alanlar dedektör cevap faktörü (yüzde alan değerleri ile kütlece yüzde değerleri kullanılarak çizilen grafiğin eğimi (0.98)) kullanılarak kütlece % değerlere çevrilmiştir. Besleme içerisinde bulunan kütlece %2-MN ile, ürünlerin içerisinde reaksiyona girmeyen 2-MN'in kütlece yüzdesi kullanılarak %2-MN dönüşümü eşitlik 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% 2 - MN = \frac{M_{2-MN,0} - M_{2-MN}}{M_{2-MN}} * 100 \quad (3.2)$$

Literatüre uygun olarak, %2-MN, kütlece %2-MN dönüşümü, $M_{2-MN,0}$, reaktöre girmeden önce 2-MN'in kütlece yüzdesi, M_{2-MN} , reaktör çıkışında 2-MN'in kütlece yüzdesi olarak tanımlanmaktadır (Matsuda vd. 1990).

%2,6-MN verimi: Ürün piklerinde bulunan 2,6-DMN pik alanı dedektör cevap faktörü kullanılarak kütlece %2,6-DMN verim değerlerine geçilmiştir. 2,6-DMN ve 2,7-DMN alanlarından dedektör cevap faktörü ile kütlece % değerlerine geçilmiş bu değerler kullanılarak 2,6-DMN/2,7-DMN oranları bulunmuştur.

%2,6-DMN seçimliliği: %2,6-DMN seçimliliği reaksiyon sonucunda oluşan ürünler içerisindeki 2,6-DMN oranı şeklinde tanımlanmış ve eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

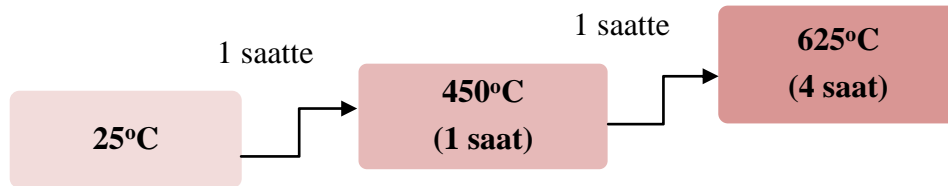
$$\% S_{2,6-DMN} = \frac{N_{2,6-DMN}}{N_{1-MN+DMNs+TMNs}} * 100 \quad (3.3)$$

Eşitlikte verilen $\% S_{2,6-DMN}$ 2,6-DMN'in seçimliliği, $N_{2,6-DMN}$ ürünlerin içindeki 2,6-DMN miktarı, $N_{1-MN+DMNs+TMNs}$ reaksiyon sonucunda oluşan ürünleri (1-MN, DMNs ve TMNs'in toplamı) tanımlamaktadır.

Hazırlanan zeolit katalizörler üzerinde 2-MN'in metilasyonunun ve disproporsiyonunun gerçekleştirildiği tez kapsamında belirtilen hesap yöntemleri kullanılarak kütlece %2-MN dönüşümü, 2,6-DMN/2,7-DMN oranları, kütlece %2,6-DMN verimi ve %2,6-DMN seçimliliği değerleri hesaplanmış sıcaklık değişimine bağlı olarak grafiğe geçirilmiştir.

3.6 Kok Tayini

Kok tayini yapılacak, deneylerde kullanılmış katalizörden bir miktar tartılarak sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroze alınmıştır. Katalizörün kokunu yakma işleminden önce deneysel çalışma sırasında katalizör üzerinde biriktiği düşünülen girdilerin/ürünlerin ve nemin uzaklaştırılması için katalizör 6 saat süreyle 200°C sıcaklıkta kurutulmuştur. 6 saat sonunda katalizör bir desikatöre alınmış ve yarım saat süreyle soğutulduktan sonra ikinci tartım yapılmıştır. Daha sonra katalizör yine 200°C sıcaklıkta 2 saat süreyle kurutulmuş ve bu süre sonunda yarım saat soğutulduktan sonra üçüncü tartım yapılmıştır. Katalizör sabit tartıma gelinceye kadar 2 saat süreyle 200°C sıcaklıkta kurutma, soğutma ve tartım işlemlerine devam edilmiştir. Katalizör sabit tartıma geldikten sonra tartılan kütle m_1 olarak etiketlenmiştir. Sabit tartıma gelmiş katalizör numunesinin yüzeyinde bulunan koku yakmak için katalizör şekil 3.9'da gösterilen sıcaklık programında yakılmıştır.



Şekil 3.9 Kok giderimi için kullanılan sıcaklık programı

Yakma işleminden sonra katalizör bir saat süreyle desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Yakılan katalizör numunesi sabit tartıma gelene dek 2 saat süreyle 200°C kurutma, desikatörde soğutma ve tartım işlemleri yapılmıştır. Sabit tartıma gelen

katalizör kütlesi m_2 olarak etiketlenmiştir. Katalizörün % kok miktarı eşitlik 3.4 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kok miktarı} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (3.4)$$

m_1 = Kurutma işleminden sonra tartılan katalizör kütlesi (g)

m_2 = Yakma ve kurutma işlemleri sonunda tartılan katalizör kütlesi (g)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde hazırlanmış olan metal yüklenmemiş ve metal yüklenmiş Y zeolit katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları ve katalitik test sonuçları ayrı ayrı başlıklar halinde verilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu başlığı altında verilen azot adsorpsiyon analizi sonuçları ile modifiye edilen katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek açıklıkları incelenmiştir. Bundan başka, taramalı elektron mikroskobu analizi ile yüzey morfolojisi, FTIR ve XDR analizleri ile yapı incelemesi, XRF ve ICP-OES analizleri ile emdirilmiş metallerin oranlarının incelenmesi yapılmıştır.

Katalizörlerin testleri başlığı altında, metal modifiye edilmemiş Y zeolit ve metal emdirilmiş Y zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen metilasyon ve disproporsiyon deney sonuçlarında elde edilen 2-MN dönüşümünün, 2,6-DMN veriminin, 2,6-DMN/2,7-DMN oranının ve 2,6-DMN seçimliliğinin sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi grafikler şeklinde verilmiştir.

Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının 750°C'e çıkarılmasıyla hazırlanan La emdirilmiş Y zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen metilasyon deney sonuçlarında elde edilen 2-MN dönüşümünün, 2,6-DMN veriminin, 2,6-DMN/2,7-DMN oranının ve 2,6-DMN seçimliliğinin 550°C sıcaklığında yapılan kalsinasyon sonuçları ile farkları bu bölüm başlığında anlatılmıştır.

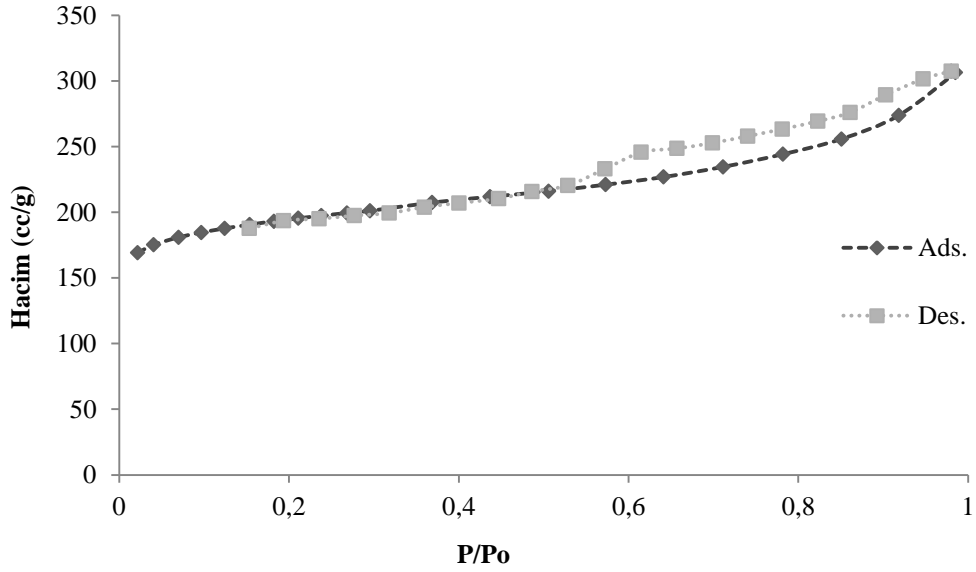
4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Tezin bu bölümünde Y zeolit katalizörlerinin karakterizasyonunda azot adsorpsiyon analizi (BET sorpsiyon izotermi ve BJH yöntemine göre hesaplanmış gözenek boyut dağılımları), SEM, FTIR, XRF, ICP-OES ve XRD analizleri yapılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiş, sonuçlar grafik ve tablolar şeklinde verilmiştir.

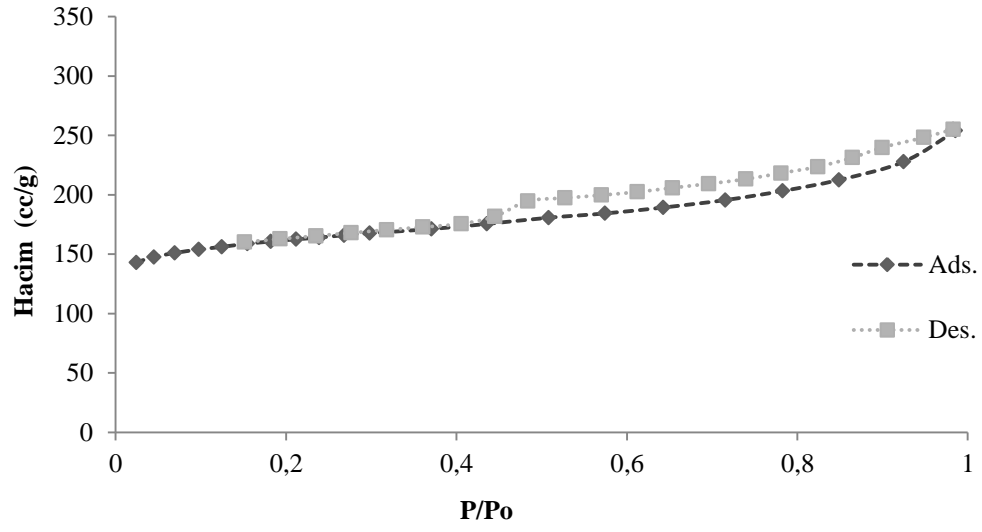
4.1.1 Azot adsorpsiyon analizi

Hazırlanan katalizörlerin, Quantachrome NOVA 2200 serisi hacimsel gaz adsorpsiyon cihazı kullanılarak yapılan analiz sonucunda BET metoduna (The Brunauer, Emmett and Teller Model) göre sorpsiyon izotermi çizilmiş ve yüzey alanları, BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metoduna göre ise gözenek dağılımları hesaplanmıştır.

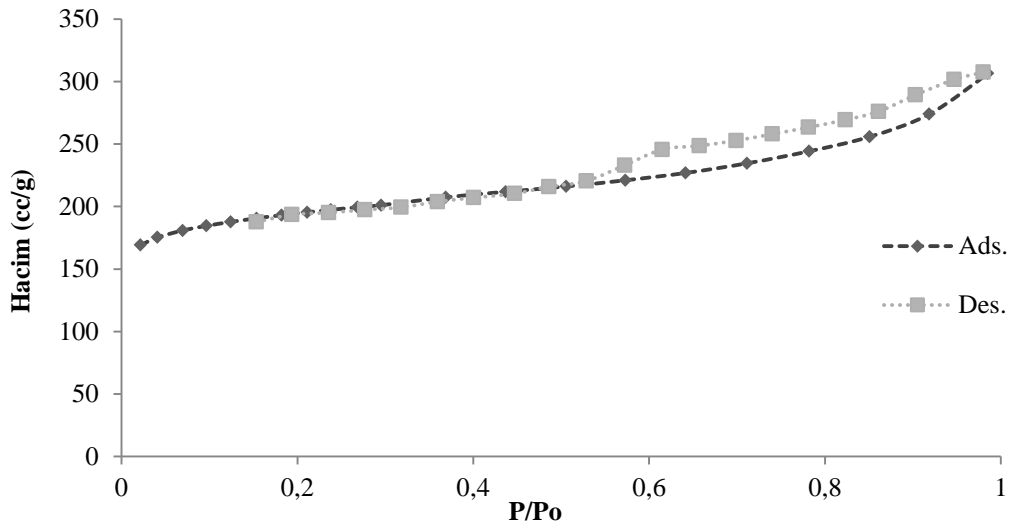
Metal yüklenmemiş ve Cu, La, Ni, Pd ve Rb metalleri yüklenmiş Y zeolit katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi şekil 4.1-4.6 arasında sırasıyla verilmiştir. Y, Cu/Y, La/Y, Ni/Y, Pd/Y ve Rb/Y katalizörleri için BET yüzey alanları sırasıyla 726 m²/g, 517.6 m²/g, 517.8 m²/g, 624.2 m²/g, 632.6 m²/g ve 599.9 m²/g şeklindedir. Aynı zamanda Y zeolit, metal ile emdirilmiş Y zeolitlerin BJH yöntemine göre hesaplanmış gözenek hacimleri, gözenek çapları ve BET yüzey alanları çizelge 4.1’de verilmiştir.



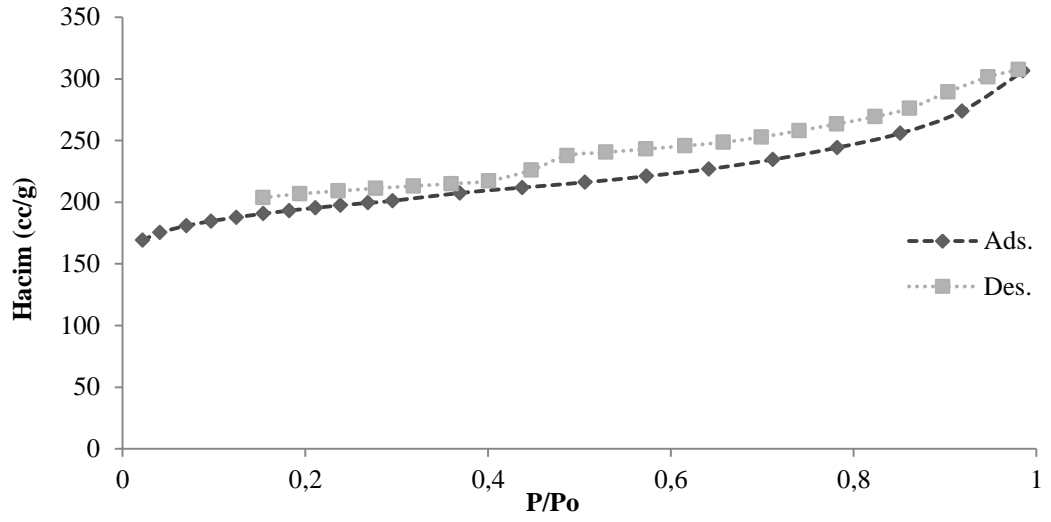
Şekil 4.1 Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon izotermi



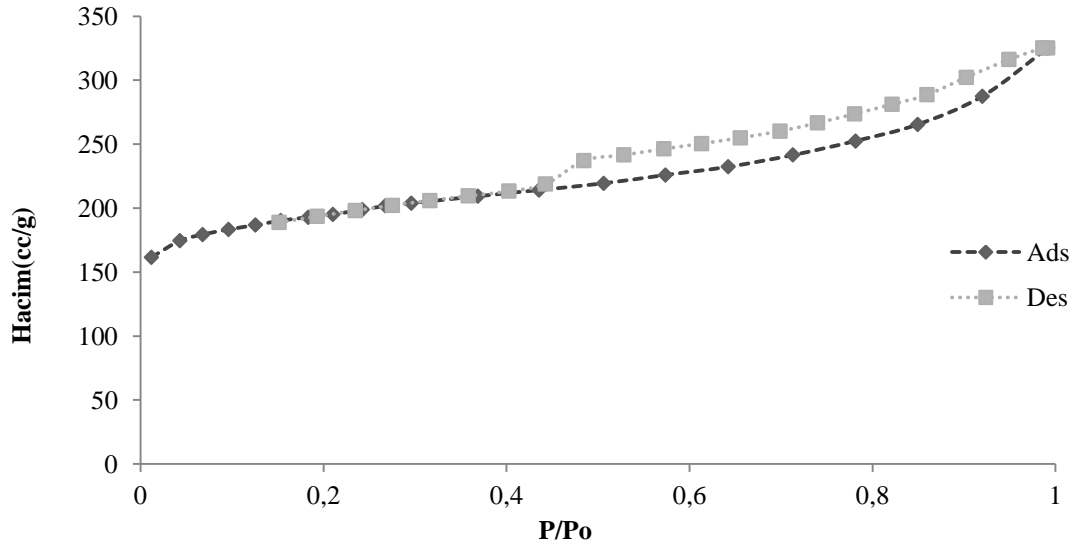
Şekil 4.2 Cu/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri



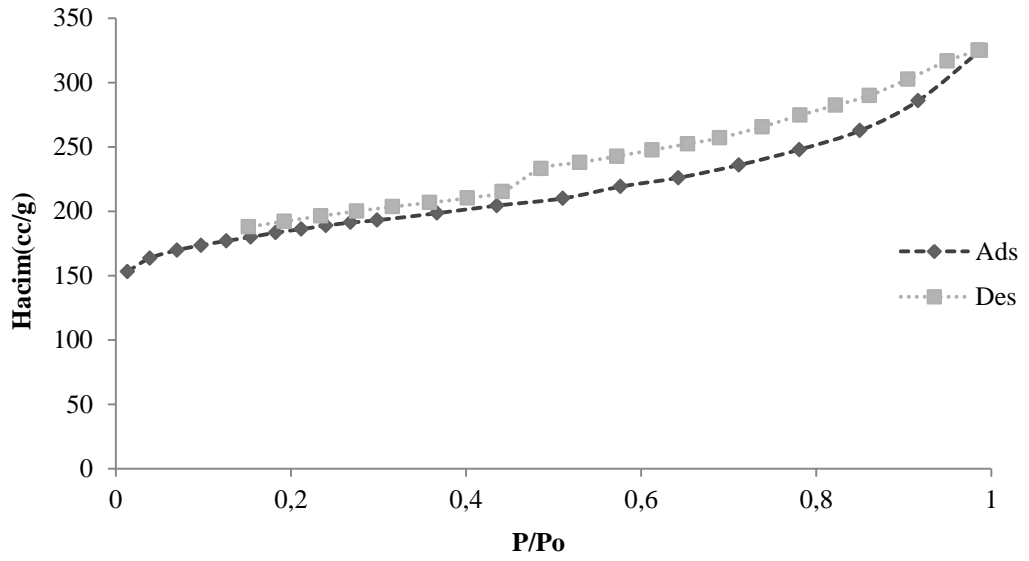
Şekil 4.3 La/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri



Şekil 4.4 Ni/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri



Şekil 4.5 Pd/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri



Şekil 4.6 Rb/Y zeolit katalizörü için BET sorpsiyon grafikleri

Şekil 4.1 – 4.6 arasında çizilen grafiklerde temel olarak benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yukarıda zeolit katalizörlerin BET yöntemiyle çizilmiş adsorpsiyon, desorpsiyon izotermi verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi, grafiklerin hepsi IUPAC sınıflandırılmasına göre IV tip izoterme uygun çıkmıştır. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğrilere benzemektedir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemiştir ki buna adsorpsiyon histerезisi denir. Bu durum, dar ağızlılardan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması ile açıklanabilir. Genellikle mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu şekilde olmaktadır.

Çizelge 4.1 Y zeolit ve metal ile emdirilmiş Y zeolitlerin BJH yöntemine göre hesaplanmış gözenek hacimleri, gözenek çapları ve BET yüzey alanları

Zeolit Katalizör	BJH gözenek hacmi(cm³/g)	BJH gözenek çapı (adsorpsiyon, Å)	BET yüzey alanı (adsorpsiyon, m²/g)
Y zeolit	0.1145	37.08	726
Cu/Yzeolit	0.1983	37.10	517.6
La/Yzeolit	0.2216	37.28	517.8
Ni/Yzeolit	0.2122	37.32	624.2
Pd/Yzeolit	0.289	37.07	632.6
Rb/Yzeolit	0.287	37.07	599.9

Çizelgeden de görüldüğü gibi, ZEOLYST firmasından satın alınan ve herhangi bir modifikasyona uğramamış Y zeolitinin yüzey alanı 726 m²/g'dır. BET yüzey alanının metal yükleme işleminin ardından azaldığı görülmüştür. Bu olay zeolitinin yapısını oluşturan gözeneklerin metal yükleme işleminin ardından metal atomları ile kapanmasıyla açıklanmaktadır.

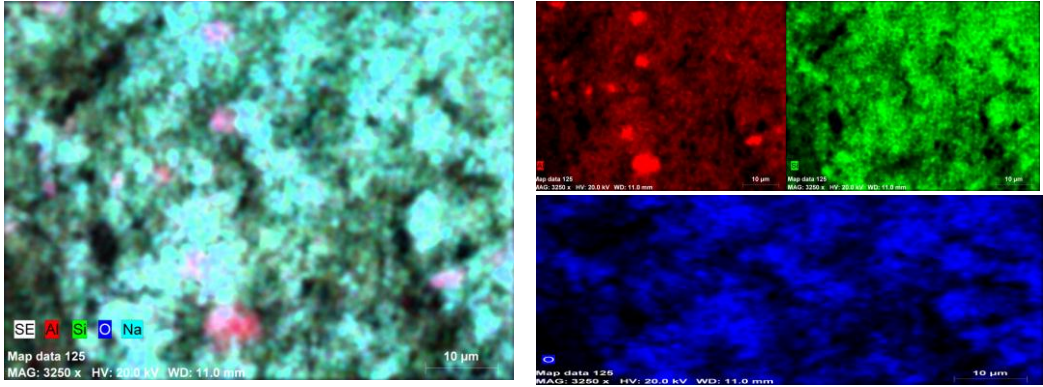
4.1.2 Taramalı elektron mikroskobu analizi

Hazırlanan Y zeolit ailesi katalizörlerin SEM karakterizasyonu şekil 4.7'de görülen ZEISS EVO 40 marka analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.



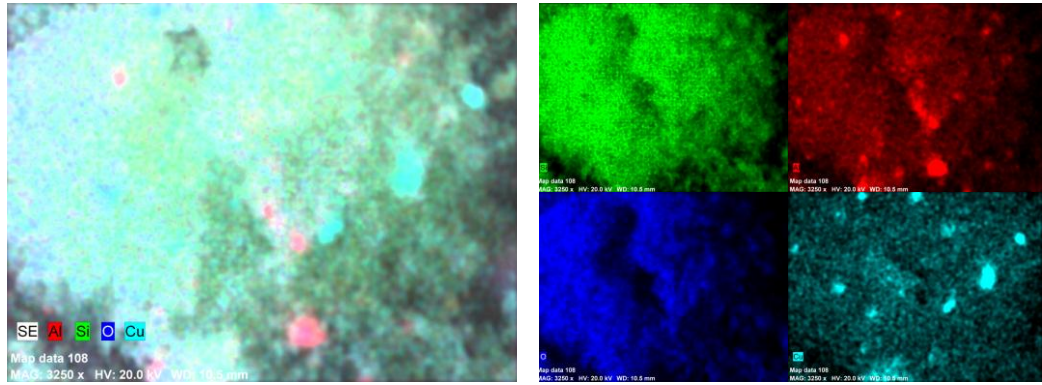
Şekil 4.7 Katalizör karakterizasyonu yapılan SEM cihazı

Y zeolitlere kütlece %10 oranında Cu, La, Ni ve %0.1 oranında Pd ve Rb metalleri emdirilerek sentezlenen katalizörlere SEM analizleri yapılmıştır. Sonuçlar şekil 4.8-4.13 arasında sırasıyla verilmiştir.



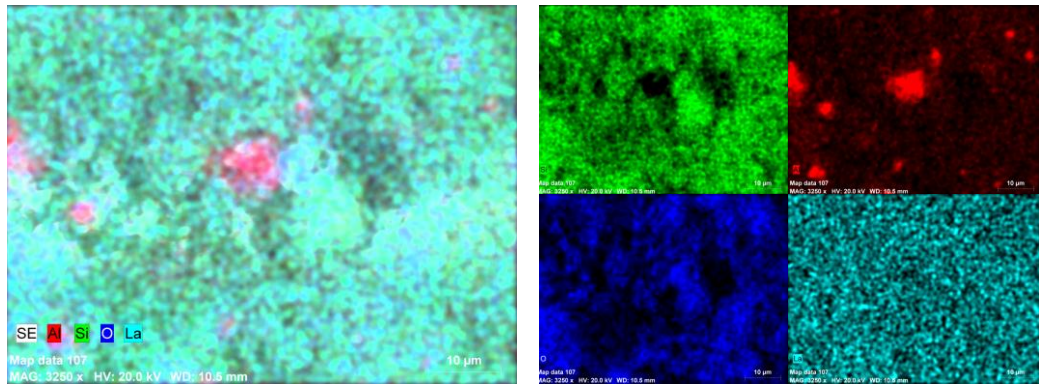
Şekil 4.8 Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri

Y zeolit katalizörünün SEM sonuçlarına bakarsak, zeolit yapıda bulunan Al, Si ve O'nin yapıda dağılımları gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, alüminyum metali yapıda topaklanma göstermiş, ancak Si metali homojen dağılım sergilemiştir.



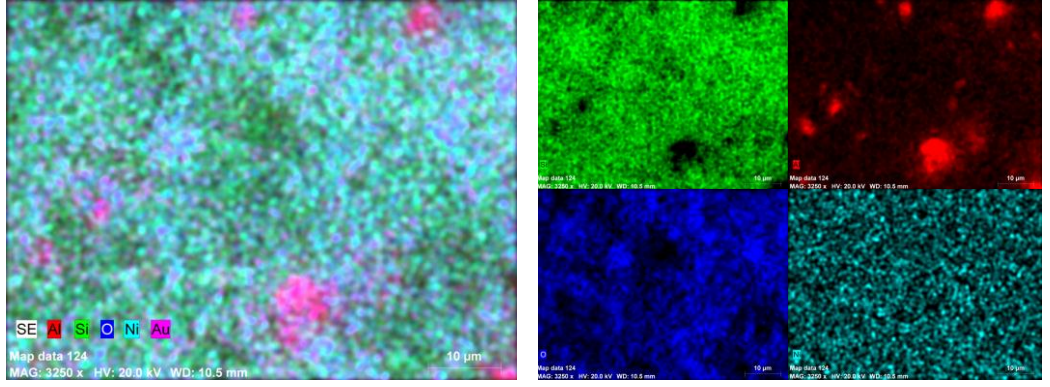
Şekil 4.9 Cu/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri

Cu emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinin SEM analiz sonuçları, Y zeolit katalizöründe olduğu gibi burada da Al metalinin topaklanma gösterdiği bundan başka yapıya yüklenen Cu metalinin de homojen dağılım sergilediğini ancak bazı kısımlarda topaklanmaların olduğunu göstermektedir.



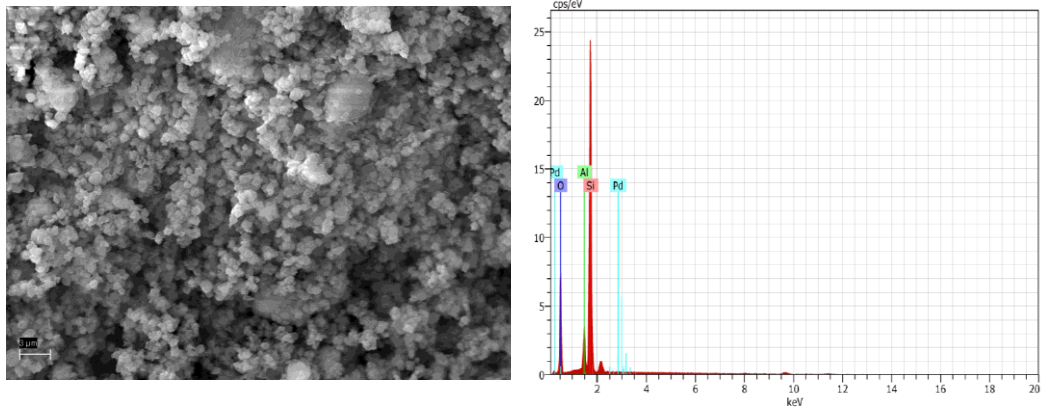
Şekil 4.10 La/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri

La emdirilmiş Y zeolit katalizörünün SEM analiz sonuçları incelenirse, yapıya yüklenmiş La'nın homojen bir şekilde dağıldığı ancak Y zeolit katalizöründe olduğu gibi alüminyum metalinin topaklanma sergilediği görülmüştür.



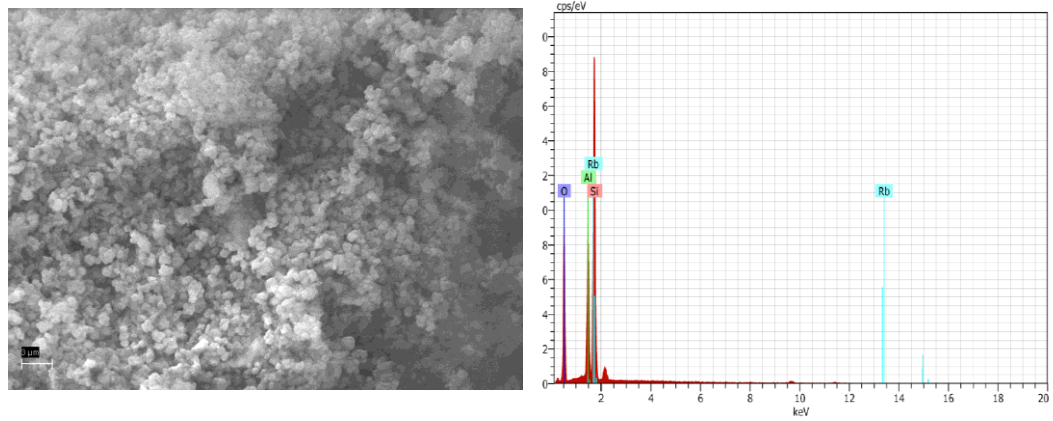
Şekil 4.11 Ni/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri

Y zeolit katalizörüne Ni metali yüklenerek yapılan SEM analiz sonuçları yüklenen Ni metalinin La gibi homojen dağılım sergilediği görülmüştür. Si ve Al'un ise yapıda topaklanmalar gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.12 Pd/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri

Pd emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinin SEM analiz sonuçları yükleme işleminin başarılı olduğu ve yüklenen metallerin haritalamada pikler verdiğini göstermektedir.



Şekil 4.13 Rb/Y zeolit'in SEM görüntüsü ve nokta haritalama analizleri

Y zeolitin yapısına Rb metalinin emdirilmesi sonucu yapılan SEM analizleri de Pd metalinin sonuçlarında olduğu gibi metal emdirme yönteminin başarılı olduğunu ve yüklenmesi istenilen Rb metalinin haritalamada pikler verdiğini göstermektedir.

Y zeolit katalizörü için çekilen SEM analiz sonuçlarından Cu metali dışında emdirilen diğer metallerin Y zeolit yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ancak Cu metalinin emdirilmesiyle yapıda topaklanmaların olduğu görülmektedir. Bundan başka Y zeolitin yapısında bulunan Al metalinin de yapıda topaklanma gösterdiği görülmüştür.

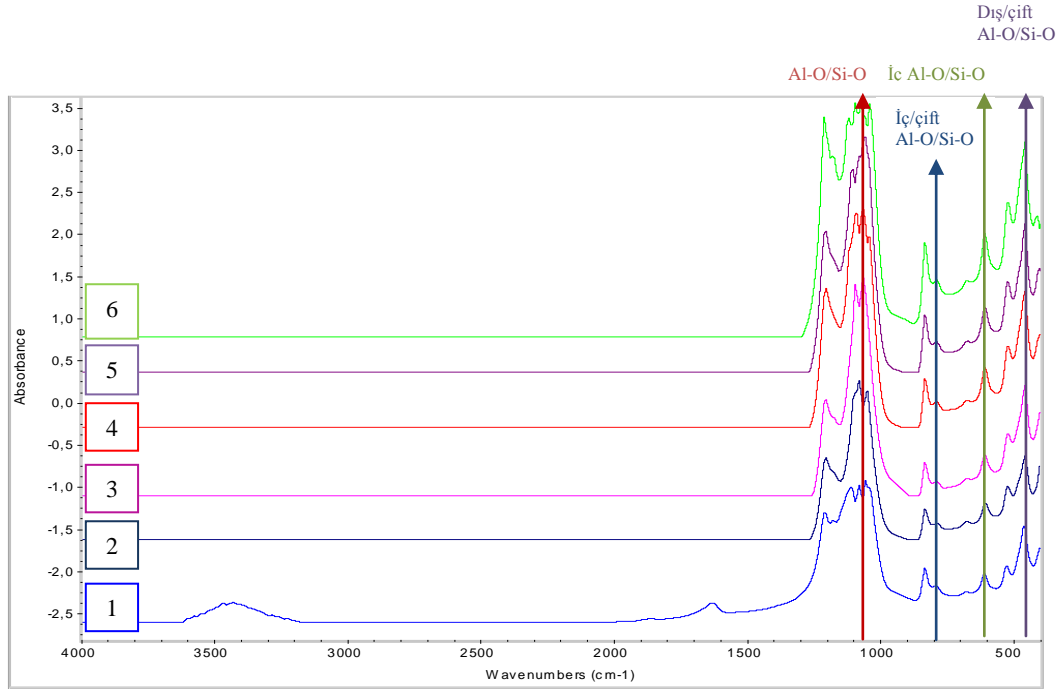
4.1.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi analizi

Hazırlanmış Y zeolit katalizörlerinin FTIR analizleri MATTSON 1000 markalı cihazda yapılmıştır. FTIR analizinden elde edilen spektrumlardaki piklerin ne olduğu ile ilgili yapılan kaynak araştırması sonucunda bulunan grup ve dalga boyları çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi Y zeolitin parmak izi bölgesi 450cm^{-1} - 1600cm^{-1} dalga boyu aralığındadır. Parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür ve karakteristik gerilme piklerini verir.

Çizelge 4.2 Y zeolitinin karakteristik FTIR pikleri

GRUP	Dalga Boyu
İzole OH gerilmesi	700 cm^{-1}
Hidrojen bağlı H_2O , O-H gerilimi	3400 cm^{-1}
H_2O bağı	1620 cm^{-1}
Al-O/Si-O	1065 cm^{-1}
İç Al-O/Si-O	790 cm^{-1}
İç Al-O/Si-O çift halka	609 cm^{-1}
Dış Al-O/Si-O çift halka	450 cm^{-1}

Saf Y zeolit ve Cu, La, Ni, Pd, Rb yüklenmiş Y zeolitlerin FTIR analiz sonuçları şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14 Y zeolitlerin FTIR analiz sonuçları

1.Y zeolit, 2.Cu/Y, 3.La/Y, 4.Ni/Y, 5.Pd/Y, 6.Rb/Y

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi 1065cm^{-1} 'deki pik, zeolitinin yapısında bulunan Al-O/Si-O köprülerinin iç titreşimlerine karşılık gelmektedir. Metal yüklenmemiş Y zeolit katalizöründe 3400cm^{-1} 'de gözlenen pik zeolit tarafından adsorplanmış nemden

kaynaklanmaktadır. Sonuçlara bakıldığında, metal yüklenmemiş Y zeolitin FTIR sonucu ile metal yüklenmiş Y zeolit katalizörleri arasında bir fark yokmuş gibi gözükmektedir. Bunun nedeni olarak metal yüklenmemiş Y zeolitin yapısında bulunan Al ve Si metallere yüklenen metallerle aynı bölgede pik vermesi düşünülmektedir.

4.1.4 ICP-OES ve XRF analizleri

Hazırlanan Y zeolit ailesine ait katalizörlerin ICP-OES analizleri yapılmış ve sonuçlar çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları

Element	Dimens.	Yzeolit	Cu/Y	La/Y	Ni/Y	Pd/Y	Rb/Y
Al	%	11.22	3.379	2.68	4.94	5.61	4.05
Si	%	23.79	35.21	27.78	38.19	31.56	34.09
Ni	%	-	-	-	9.05	-	-
Cu	%	-	10	-	-	-	-
La	%	-	-	9.9	-	-	-
Pd	%	-	-	-	-	0.09	-
Rb	%	-	-	-	-	-	0.10

Çizelge değerleri incelerseniz, zeolit katalizörlere metal yükleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

XRF (X-ışınları floresans spektroskopisi) analizi: Tez kapsamında Spectro XLAB 2000 PEDXRF isimli cihazda metal yüklenmiş ve metal yüklenmemiş bir grup zeolit katalizörlerin XRF analizleri yapılmış ve sonuçlar çizelge 4.4’de verilmiştir.

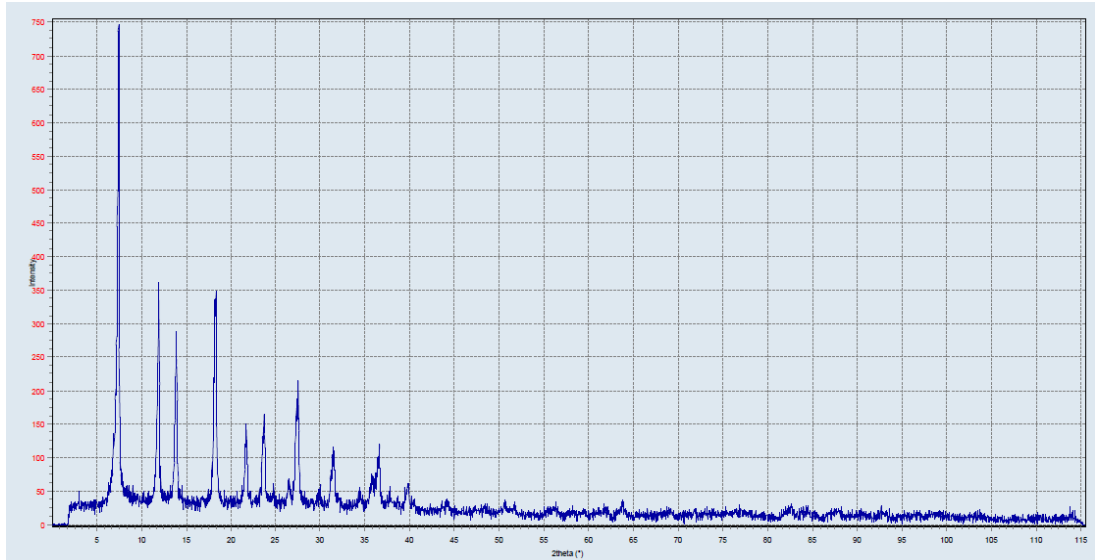
Çizelge 4.4 Katalizörlerin XRF analiz sonuçları

Element	Yzeolit	Cu/Y	La/Y	Ni/Y	Pd/Y	Rb/Y
Al %	14.225	4.099	4.777	5.641	5.94	3.78
Si%	32.361	32.161	38.200	36.925	32.05	33.59
Ni %	-	-	-	9.047	-	-
Cu%	-	10.03	-	-	-	-
Pd%	-	-	-	-	0.09	-
Rb%	-	-	-	-	-	0.10

Yapılan XRF analiz sonuçlarının verildiği çizelgede Y zeolite metallerin emdirilme işleminin başarılı olduğu görülmüştür. La metalinin ise cihazdan kaynaklanan sınırlamadan dolayı gözükmediği düşünülmektedir.

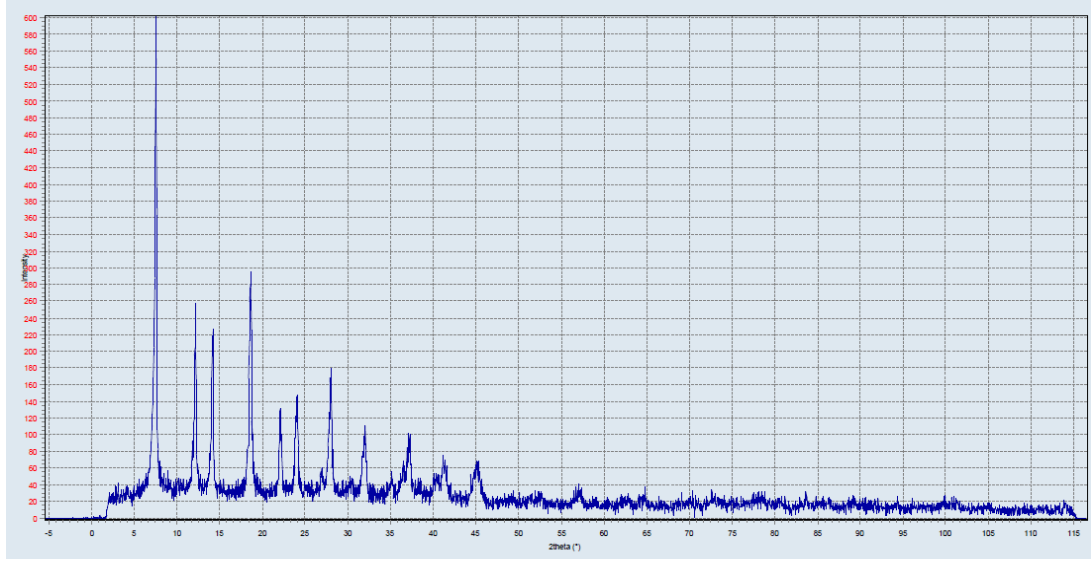
4.1.5 X-Işınları difraksiyon spektroskopisi analizi

Tez çalışması kapsamında kullanılan katalizörlerin XRD incelemesi Inel laboratuvar difratometresinde yapılmıştır. XRD analizi yapılmış Y zeolit katalizörleri için sonuçlar şekil 4.15- 4.20 aralığında görülmektedir.



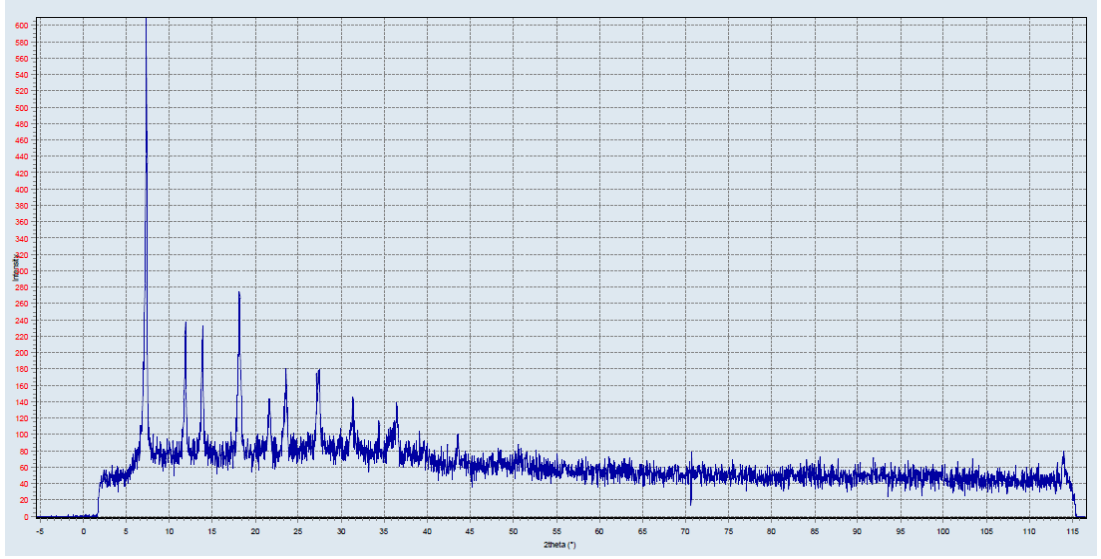
Şekil 4.15 Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonuçları

Y zeolit katalizörlerinin XRD analiz sonuçlarına bakıldığında kristal yapıya ait karakteristik pikler çıktığı görülmüştür. En yüksek pik yoğunluğu, 2θ açısının 7 olduğu noktada 750 civarı bulunmuştur. $2\theta = 7^\circ, 12^\circ, 14^\circ, 18^\circ, 22^\circ, 24^\circ, 27^\circ, 32^\circ, 36^\circ$ ve 40° noktalarında oluşan piklerin Y zeolitin yapısını oluşturan pikler olduğu görülmektedir. Cu/Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.



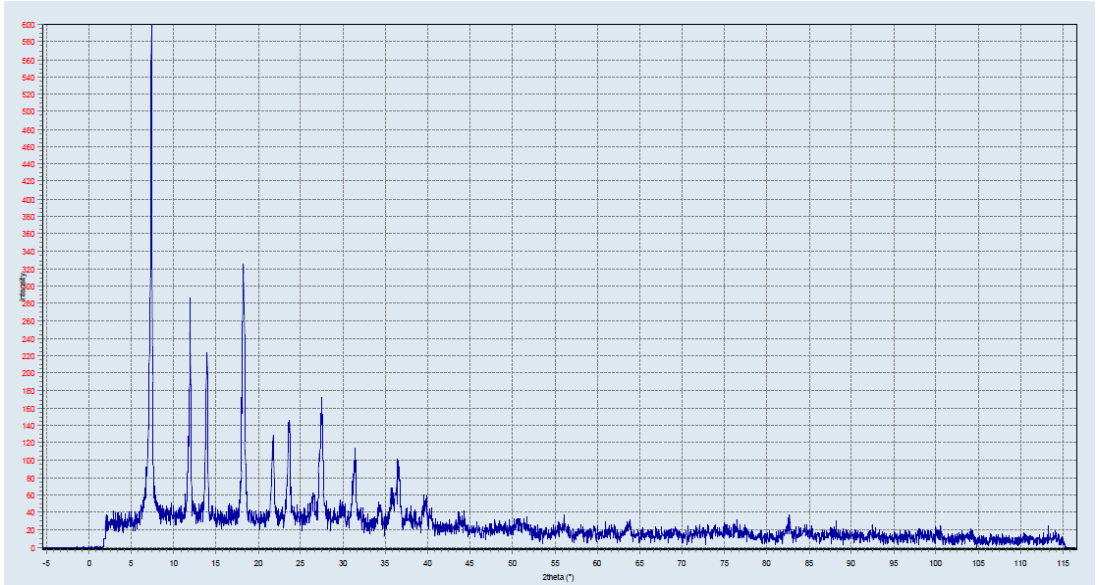
Şekil 4.16 Cu/Y zeolit katalizörünün XRD sonuçları

Cu emdirilmiş Y zeolit katalizörünün XRD sonuçları incelendiğinde, metal emdirilmemiş Y zeolitten farklı olarak $2\theta=35^\circ, 42^\circ, 45^\circ$ 'de karakteristik 3 pik görülmektedir. Şekil 4.17'de ise La metali emdirilmiş Y zeolit katalizörünün XRD sonuçları görülmektedir.



4.17 La/Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonucu

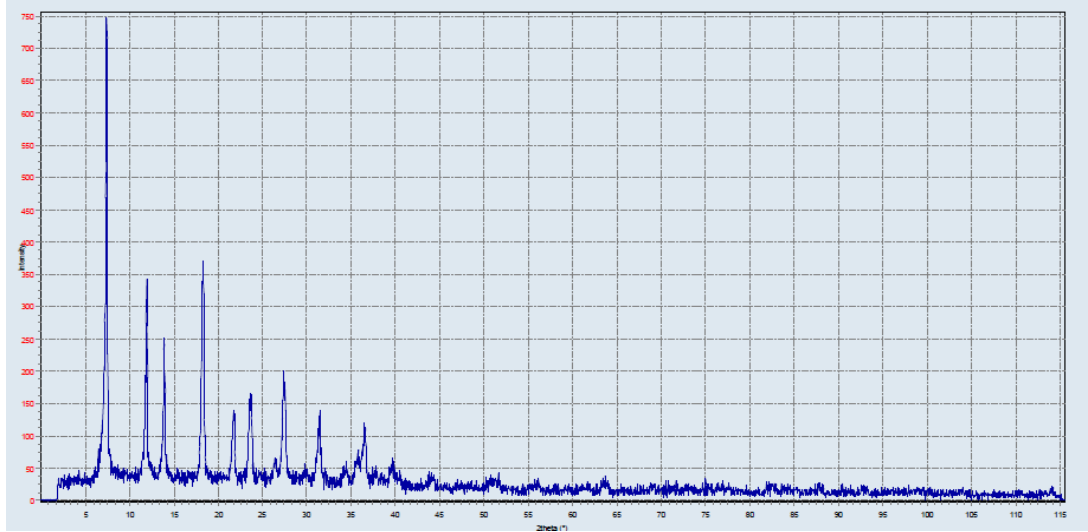
Sonuçlar incelendiğinde, La emdirilmiş Y zeolit katalizöründe $2\theta=44^\circ$ 'de karakteristik pik, grafik sıklasının büyük olmasından dolayı küçükde olsa görülmektedir.



Şekil 4.18 Ni/Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonuçları

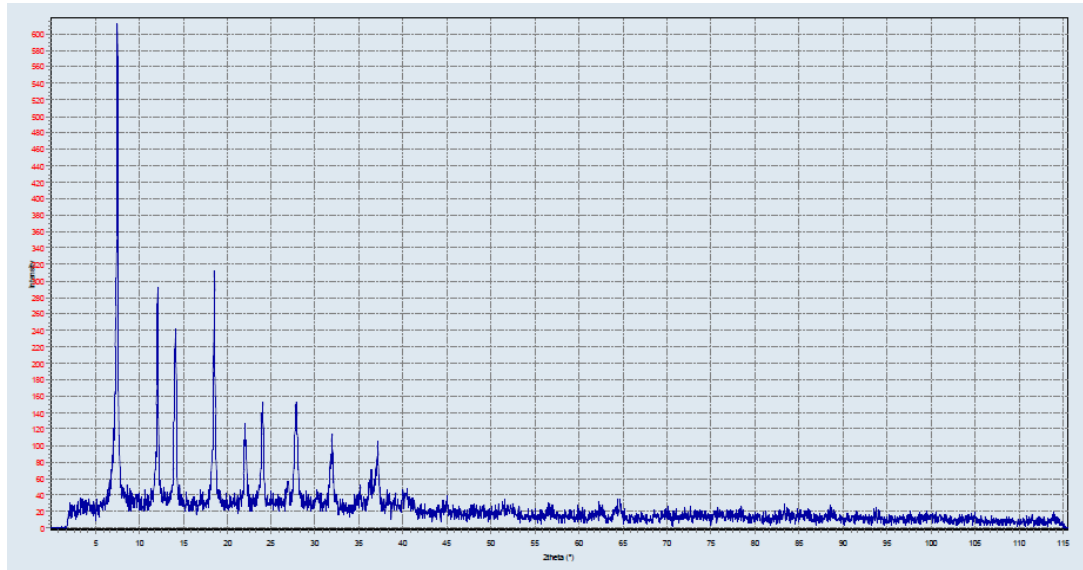
Ni yüklenmiş Y zeolit katalizörlerinin XRD sonuçlarında $2\theta=37^\circ, 42^\circ$ ve 63° 'de karakteristik pikler oluşmaktadır (Lin vd. 2014). Ancak, Y zeolitinin pik skalası çok

yüksek olduğu için ve Ni metalinin pik şiddeti küçük olduğu için skalada pik görülememektedir.



Şekil 4.19 Pd/Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonuçları

Pd modifiye edilmiş Y zeolit katalizörlerinin XRD sonuçlarında da Ni/Y zeolit gibi skalanın yüksek olması ve yüklenen metalin pik şiddetinin küçük olmasından dolayı skalada metal piki görülememektedir.

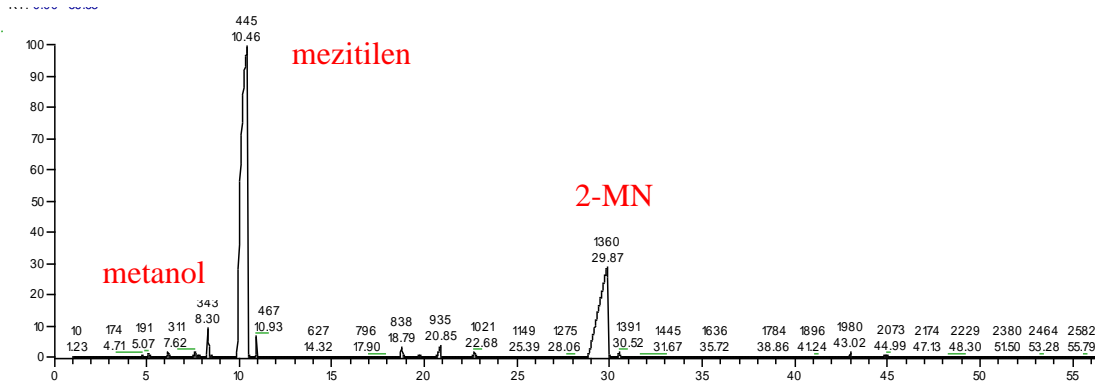


Şekil 4.20 Rb/Y zeolit katalizörünün XRD analiz sonuçları

Y zeolit katalizörü ile metal yüklenmiş zeolit katalizörlerinin XRD analiz sonuçları karşılaştırıldığında, Cu/Y ve La/Y zeolit katalizörlerinin XRD sonuçlarında skalada belirgin karakteristik pikler görülmüştür. Ni/Y, Pd/Y ve Rb/Y zeolit katalizörlerinin XRD sonuçlarında ise Y zeolitten farklı pik görülememektedir. Bunun nedeni olarak Y zeolitin pik skalasının çok yüksek olduğu ve yüklenen bu metallerin pik şiddeti küçük olduğu için skalada pik vermedikleri düşünülmektedir.

4.2 Katalizörlerin Testleri

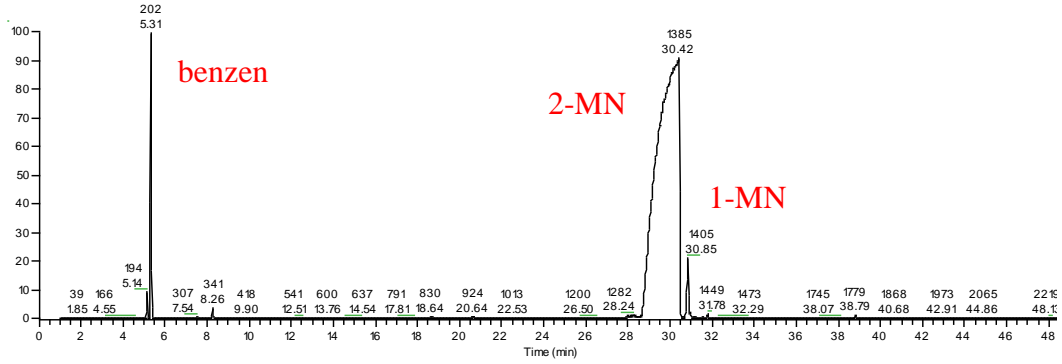
Hazırlanan Y zeolit katalizörlerle 2-MN'in disproporsiyon ve metilasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS cihazında analiz edilerek reaksiyonlar sonucunda sentezlenen ürünler belirlenmiştir. Katalitik çalışmalar başlamadan önce GC-MS cihazında besleme ve oluşabilecek nihai ürünlerin tanımlanması yapılmıştır. Metilasyon reaksiyonunda kullanılan besleme GC-MS cihazında analiz edilmiş ve analiz sonuçları şekil 4.21'de verilmiştir. Bu kromotogramda kalma süresi 5.07 dakika olan pik metanol, kalma süresi 10 dakika olan pik mezitilen ve 29.87 dakika olan pik ise 2-MN'e aittir.



Şekil 4.21 Metilasyon besleme çözeltisi GC-MS analizi

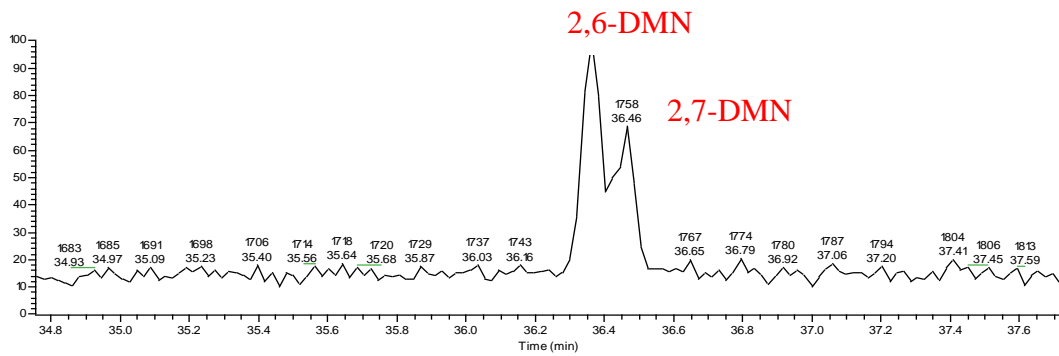
Şekil 4.22'de ise gerçekleştirilen disproporsiyon reaksiyonunda kullanılan beslemenin GC-MS analiz piki verilmiştir. Bu kromotogramda 5.31 dakika kalma süresinde alınan

pik benzen, 30.42 dakikada alınan pik 2-MN, 30.85 dakikada oluşan pik ise 2-MN'nin izomerizasyonu sonucu oluşan 1-MN pikini göstermektedir.



Şekil 4.22 Disproporsiyon besleme çözeltisi GC-MS analizi

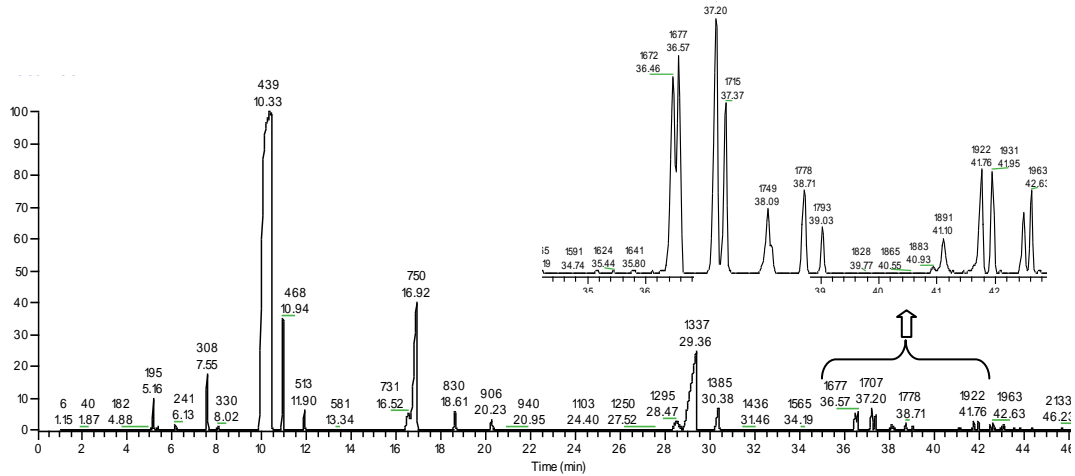
Ürünlerin analizi yapılmadan önce oluşabilecek ürünlerin tanımlanması yapılmıştır. Bunun için reaksiyon sonucu reaktör çıkış akımında yoğunlaştırıcıdan alınan sıvı ürün içinde bulunabilecek bileşikleri içeren bir karışım oluşturulmuştur. Bunlar metanol, mezitilen, 2-MN, 2,6-DMN ve 2,7-DMN maddeleridir. Ayrıca, bu çalışma kaynama noktaları birbirine çok yakın olan 2,6-DMN ve 2,7-DMN'nin birbirinden ayrılıp ayrılmadığının görülmesi için de önem arz etmektedir. Bu iki izomerin birbirinden ayrıldığı şekil 4.23'de net bir şekilde görülmektedir. Bu piklerden 36.36 dakikada alınan kaynama noktası düşük olan (262°C) 2,6-DMN'e, 36.46 dakikada alınan ise kaynama noktası 263°C olan 2,7-DMN'e aittir.



Şekil 4.23 2,6-DMN ve 2,7-DMN piklerinin yakınlaştırılmış hali

Standart kimyasallardan yararlanılarak GC-MS cihazında besleme kimyasallarının ve ürünler içerisinde oluşması beklenen kimyasalların analizleri yapıp GC-MS kromotogramında kaçınıcı dakikada pik verdikleri belirlendikten sonra planlanan tez çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen sıvı ürünler GC-MS cihazında analiz edilmiştir.

Y Zeolit testleri: Y zeolit katalizörü üzerinde Cu, La, Ni, Pd ve Rb metalleri metal emdirme yöntemiyle yüklenmiş ve bu katalizörler üzerinde metilasyon ve disproporsiyon testleri yapılmıştır. Kullanılan toplam 6 katalizörden Cu modifiye edilmiş Y zeolit katalizörü üzerinde yapılan metilasyon çalışmalarda en yüksek pik veren sıcaklık ve WHSV’de yapılan test sonucunda oluşan GC-MS pikleri şekil 4.24’de verilmiştir. Cu metali yüklenmiş Y zeolit katalizörlerinin metilasyonu tepkimesinde kromotogramda oluşan piklerin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri ise çizelge 4.5’de verilmiştir. Diğer katalizör ve sıcaklıklar için oluşan GC-MS kromotogramları EK 1’de verilmiştir.

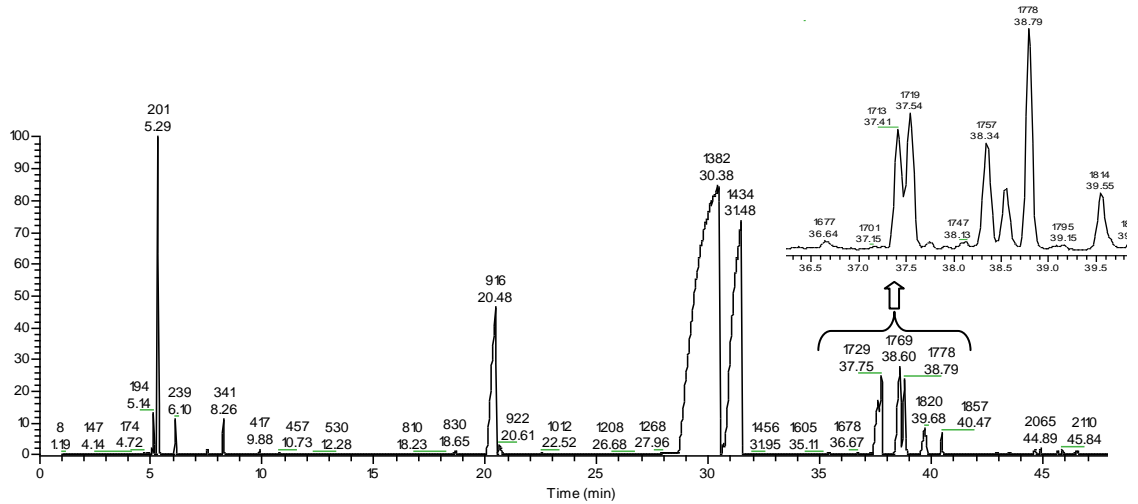


Şekil 4.24 Cu/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleştirilen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları

Çizelge 4.5 Cu/Y zeolit katalizörlerinin GC-MS kromotogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri (metilasyon)

Kalma Süresi (KS)	Madde	Kütlece %
7.55	Metanol	2.114
10.37	Mezitilen	60.52
29.36	2-MN	10.231
30.38	1-MN	1.273
36.48	2,6-DMN	0.891
36.59	2,7-DMN	0.710
37.11	1,3-DMN	0.373
37.21	1,4-DMN	0.282
39.05	1,6-DMN	0.142
40.93	1,2-DMN	0.023
43.12	2,3-DMN	0.617
43.79	1,8-DMN	0.0573
>43.79	TMN,bilinmeyen	22.77
	Toplam	100

Şekil 4.25’de 450°C’de, WHSV 1’de La emdirilmiş Y zeolit katalizörü üzerinde gerçekleştirilen disproporsiyon tepkimesinin GS-MS pikleri verilmiştir. Kromotogramda oluşan piklerin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri çizelge 4.6’da verilmiştir.



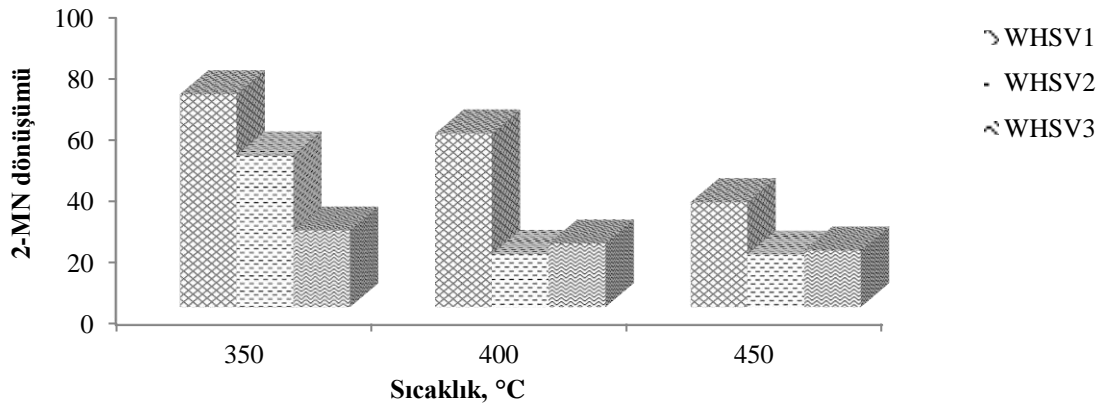
Şekil 4.25 La/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleştirilen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları (disproporsiyon)

Çizelge 4.6 La/Y zeolit katalizörlerinin GC-MS kromotogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri (disproporsiyon)

Kalma Süresi (KS)	Madde	Kütlece %
5.31	Benzen	4.92
30.46	2-MN	58.09
31.44	1-MN	20.92
37.56	2,6-DMN	1.728
37.73	2,7-DMN	1.325
38.58	1,3-DMN	3.810
39.19	1,4-DMN	0.0033
39.68	1,6-DMN	0.873
40.45	1,2-DMN	0.338
40.79	2,3-DMN	0.0028
43.72	1,8-DMN	0.0078
>43.72	TMN, bilinmeyen	7.99
	Toplam	100

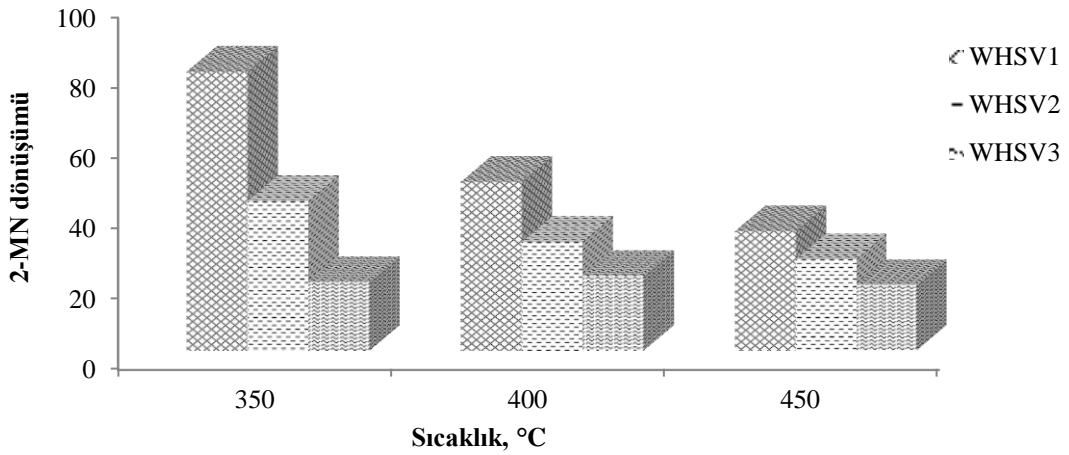
4.2.1 Kütlece yüzde 2-MN dönüşümleri

Y zeolit katalizörleri üzerinden sabit yataklı bir reaktörde metilasyon yöntemiyle 2-MN'nin reaksiyonu sonucu oluşan ürünler içinde %2-MN'in dönüşümleri incelenmiştir. Metal yüklenmiş ve yüklenmemiş Y zeolit katalizörler için 2-MN dönüşümlerinin sıcaklıkla değişimi şekil 4.26-4.32 arasında verilmektedir.



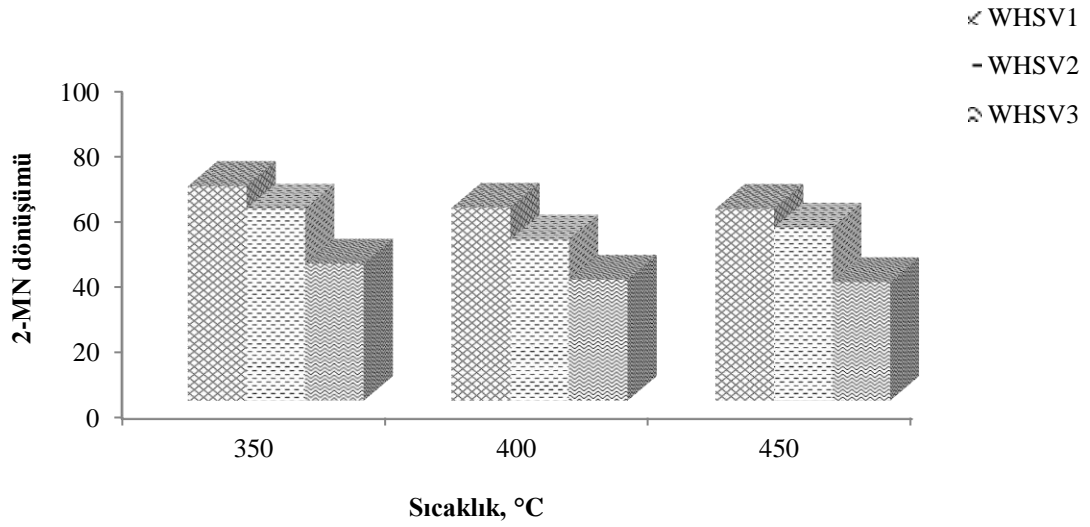
Şekil 4.26 Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon)

Metal yüklenmemiş Y zeolit katalizörü ile yapılan 2-MN metilasyon reaksiyonları sonucu oluşan ürünler arasında 2-MN dönüşümüne baktığımızda, sıcaklık artması ile 2-MN'nin yüzde dönüşümünün azaldığı görülmüştür. En yüksek 2-MN dönüşümü 350°C'de WHSV 1'de %70 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta WHSV 2 ve WHSV 3 için ise bu değerler sırasıyla %49 ve %25 olarak belirlenmiştir. WHSV 1 için sıcaklığın 50°C artması ile 2-MN dönüşümü %56'a, sıcaklığın 100°C artması ile ise %34'e kadar azalma göstermiştir. Sıcaklığın 350°C'den 450°C'e çıkması ile WHSV 2 için 2-MN dönüşümünde 2 kat azalma gözlemlenmiştir.



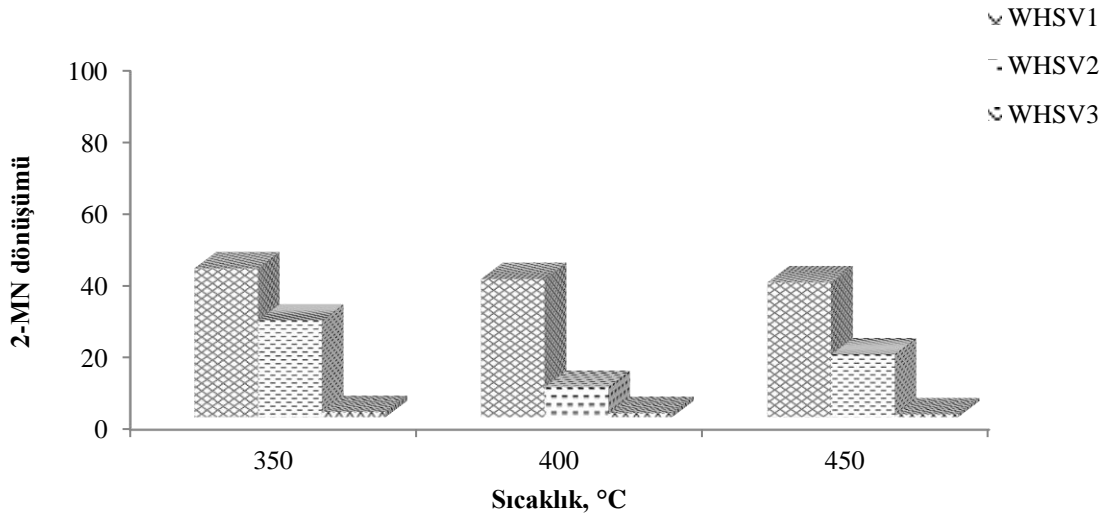
Şekil 4.27 Cu/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon)

%10 Cu emdirilmiş edilmiş Y zeolit katalizörleri üzerinden 2-MN metilasyonu incelendiğinde, oluşan ürünler arasında 2-MN dönüşümleri metal emdirilmemiş Y zeolit katalizörlerine benzer sonuçlar sergilemektedirler. Yani, bu katalizörde de en yüksek 2-MN dönüşümü 350°C'de, en düşük akış hızı (WHSV1) kullanıldığında yine %80 olarak elde edilmiştir. Yine aynı sıcaklıkta, akış hızı arttıkça dönüşümün 2-4 kat azaldığı görülmüştür. Sıcaklık artması ile 2-MN dönüşümünün uygun olarak azaldığı gözlemlenmiştir.



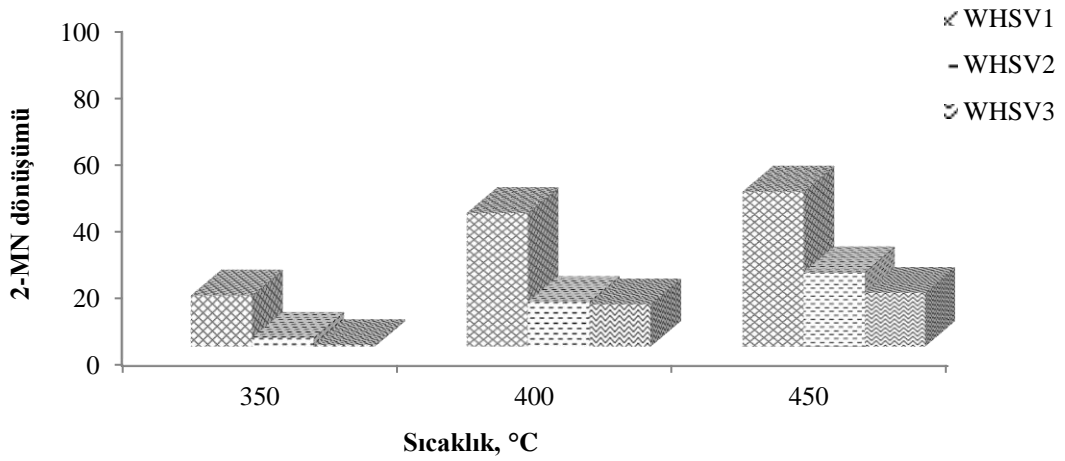
Şekil 4.28 La/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüştürümünün sıcaklıkla değışimi (metilasyon)

La yüklü Y zeolit katalizörü kullanılan deney sonuçlarında sıcaklık artımı ile dikkat çekici bir değışikliğin olmadığı, sadece çok az oranda 2-MN dönüştürmelerinin azaldığı görülmüştür. Yine Y zeolit katalizöründe olduğu gibi en yüksek dönüştürüm 350°C’de WHSV 1’de %66 olarak bulunmuştur. Akış hızının 2 ve 3 kat artması ile dönüştürümün sırasıyla %58’e ve %42’ a kadar düştüğü belirlenmiştir. En düşük dönüştürüm 450°C’de WHSV 3’de %36 olarak çıkmıştır.



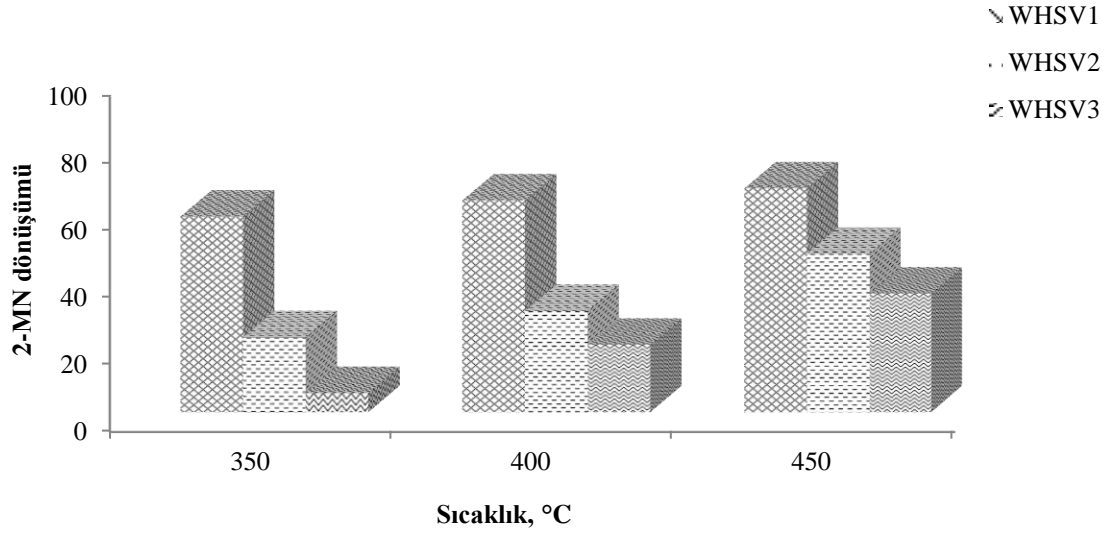
Şekil 4.29 Ni/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüştürümünün sıcaklıkla değışimi (metilasyon)

Y zeolit katalizörüne Ni metali yüklenmiş ve 2-MN'in metilasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Şekil 4.29'da sergilenen bu sonuçlardan 2-MN dönüşümünün Y zeolit ailesine has olarak sıcaklık artışı ile azaldığı ancak bu azalmanın çok da büyük olmadığı görülmüştür. 350 °C'de en yüksek dönüşüm WHSV1 akış hızında %41 olarak çıkmıştır. Akış hızını artırdıkça dönüşümün WHSV2 için %26, WHSV 3 için ise dikkate alınmayacak kadar düşük, %1,47 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.30 Pd/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon)

Pd emdirilmiş Y zeolit katalizörü üzerinden yürütülen metilasyon reaksiyonu sonucunda şekil 4.30'da görülen sonuçlar elde edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklık artması ile 2-MN dönüşümü artmış ve boşluk hızının artması ile azalmıştır. WHSV1 olduğu durumlarda 350°C'de 2-MN dönüşümü %15 olarak bulunmuştur. Aynı boşluk hızında sıcaklığın 50°C artması ile 2-MN dönüşümü %40'a, 100°C artması ile ise bu katalizör için en yüksek değere, %47'e ulaşmıştır. WHSV2 ve WHSV3 olduğu durumlarda da sıcaklığın artması ile 2-MN dönüşümlerinin sırasıyla 2-3 kat arttığı görülmüştür.



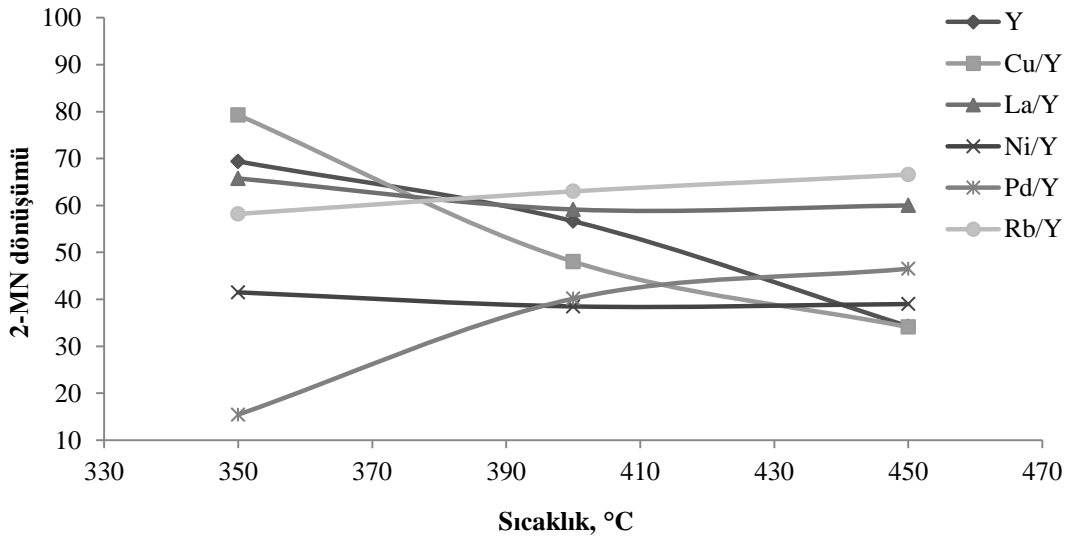
Şekil 4.31 Rb/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (metilasyon)

Rb metalı emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinin test sonuçlarına bakarsak, en yüksek 2-MN dönüşümünün tüm sıcaklık değerleri için boşluk hızının 1 olduğu durumlarda çıktığı, sıcaklığın artması ile dönüşümün arttığı, boşluk hızının artması ile azaldığı görülmüştür. 350°C’de WHSV1 olduğu durumda 2-MN dönüşümü %58, WHSV2 olduğu durumda 2 kat az %22, WHSV3 olduğu durumda ise %5 olarak sonuç göstermiştir. Sıcaklığın 50°C artması ile 2-MN dönüşümü WHSV1’de %63, WHSV2’de %30, WHSV3’de ise %20, sıcaklığın 100°C artması ile WHSV1’de %66, WHSV2’de %50, WHSV3 olduğu durumlarda ise %35 olarak çıkmıştır.

Y zeolit ve metal emdirilmiş Y zeolit olarak toplam 6 farklı katalizörün 2-MN metilasyonunda testi sonucu, Pd ve Rb emdirilmiş Y zeolit katalizörlerden farklı olarak diğer katalizörlerde sıcaklığın artması ile 2-MN dönüşümlerinin azaldığı görülmüştür. Y zeolite has olan bu farklılık, Y zeolit katalizörleri için katalizör ömrünün kısa olduğu ve kullanılan katalizörün çabuk deaktivasyona uğradığını göstermektedir. Yapılan literatür araştırması da bu sonuçlarımızı desteklemektedir (Park vd. 2005, Zhang vd. 2014). Deney yapımı sırasında ilk deneyin yapılışına 350°C ile başladığından bu sıcaklıktaki dönüşümlerin daha yüksek olduğu, sıcaklık arttıkça zeolit deaktive olduğundan kütlece yüzde 2-MN dönüşümünün azaldığı düşünülmektedir. Pd ve Rb, diğer metallerle kıyaslandığında daha aktif metal olduklarından zeolitlerin deaktive olmasını önledikleri

düşünülmektedir. Bu nedenle Pd ve Rb emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinin metilasyon testi sonucu 2-MN dönüşümlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

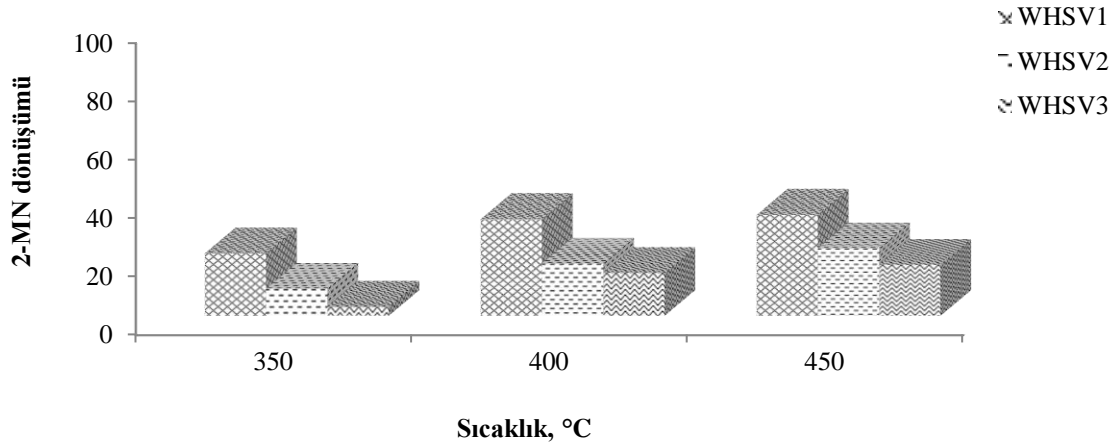
Değişik sıcaklıklarda ve boşluk hızının 1st^{-1} olduğu durumda Y, Cu/Y, La/Y ve Ni/Y, Pd/Y ve Rb/Y zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleşen metilasyon reaksiyon sonuçları şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.32 Y Zeolit katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st^{-1} boşluk hızında kütlece %2-MN dönüşümü (metilasyon)

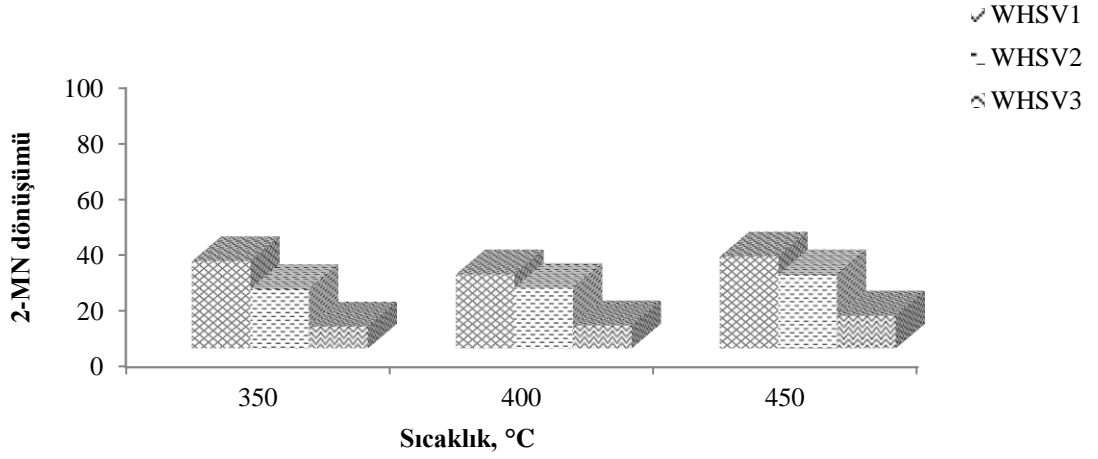
Şekilde sıcaklığın artmasıyla kütlece %2-MN dönüşümü Y zeolit ve Cu/Y zeolit katalizörler kullanıldığında azalmış, La/Y, Ni/Y, Pd/Y ve Rb/Y zeolit katalizörler kullanıldığında artmıştır. 350°C 'de yapılan çalışmalar Y zeolit katalizörünün yapısına metal yüklenmesinin dönüşüm değerini düşürdüğü ya da değiştirmedeği görülmektedir. En yüksek dönüşüm değeri 350°C 'de %79, 400°C 'de %63, 450°C 'de %66,5 civarındadır. Düşük sıcaklıklarda metal yüklemesi yapılmamış ya da Cu metali yüklenmiş zeolit katalizörler yüksek sıcaklıklarda La, Pd ve Rb metali yüklü Y zeolit daha iyi sonuçlar vermektedir. Y zeolit katalizöründe düşük sıcaklık değerlerinde 2-MN dönüşümü daha yüksek olduğu söylenebilir.

Y zeolit katalizörü üzerinde Cu, La, Ni, Pd ve Rb metalleri metal emdirme yöntemiyle yüklenmiş ve bu katalizörler üzerinde disproporsiyon testleri yapılmıştır. Y zeolit ve Cu, La, Ni, Pd ve Rb metalleri emdirilmiş Y zeolit katalizörleri üzerinden 2-MN'in disproporsiyon reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin kütlece yüzde 2-MN dönüşümleri şekil 4.33-4.39 aralığında verilmiştir.



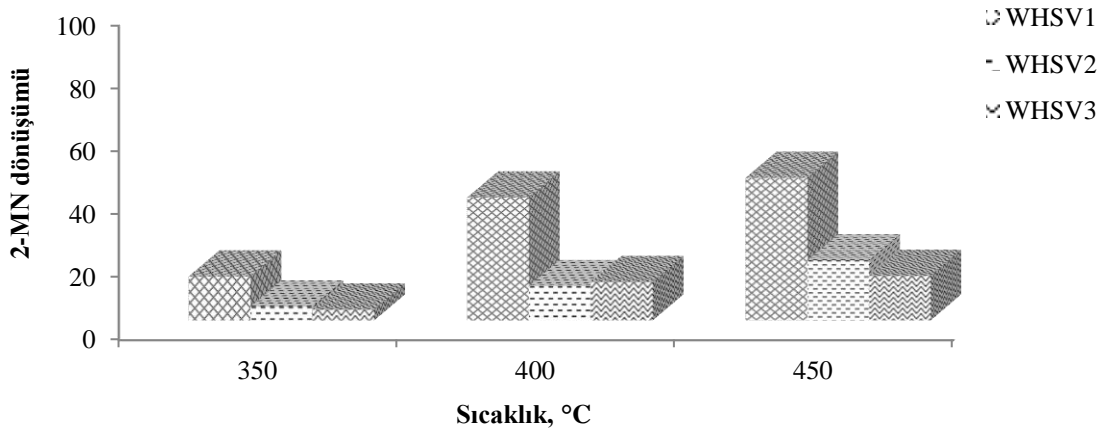
Şekil 4.33 Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon)

2-MN'in disproporsiyonunda Y zeolit katalizörü test edildiğinde diğer katalizörlerde olduğu gibi en yüksek 2-MN dönüşümünü 450°C'de en düşük akış hızında %34 olarak sergilediği görülmüştür. 350°C'de WHSV1 için dönüşüm %21, akış hızını 2 kata artırdığımızda ise dönüşümün 2 kat azaldığı görülmüştür. Sıcaklığın 400°C'ye çıkarılması ile WHSV1'de bu değer %33'ye, WHSV2'de ise %18'ye arttığı görülmektedir. WHSV3 için ise 350°C'de 2-MN dönüşümünün %3 civarında olduğu, sıcaklığın 50°C artması ile bu değer %14'e, 100°C artması ile ise %17'ye ulaştığı görülmektedir.



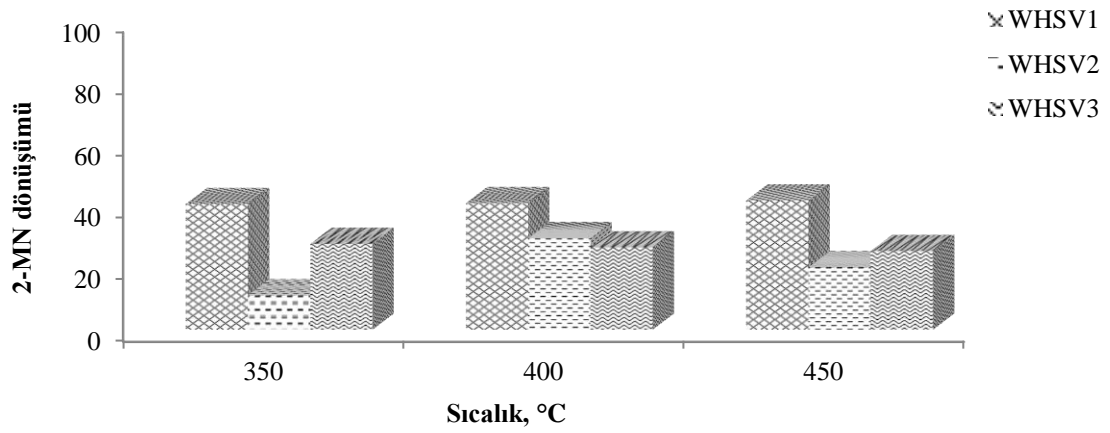
Şekil 4.34 Cu/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon)

Y zeolit katalizörüne Cu modifiye edilmesi sonucu oluşan ürünlerin 2-MN dönüşümleri incelendiği zaman metal yüklemenin 2-MN dönüşümünü dikkat çekici bir oranda değiştirmedeği görülmüştür. Dönüşümlerin yine akış hızının artması ile azaldığı, ancak sıcaklıkla çok da büyük değişiklikler olmadığı görülmüştür. Yine de en yüksek 2-MN dönüşümünün, diğer sıcaklıklardan çok az farkla, 450°C’de ve WHSV1’de %33 olarak çıktığı görülmüştür. Akış hızının WHSV1’den WHSV2’e çıkarılması ile dönüşümün %27’e düştüğü gözlemlenmiş ve aynı sıcaklıkta akış hızının 3 kat artması ile dönüşümün 3 kat azaldığı bulunmuştur. Diğer sıcaklıklarda da dönüşümlerin dikkat çekmeyecek kadar az artışı ile hemen hemen aynı olduklarını söyleyebiliriz.



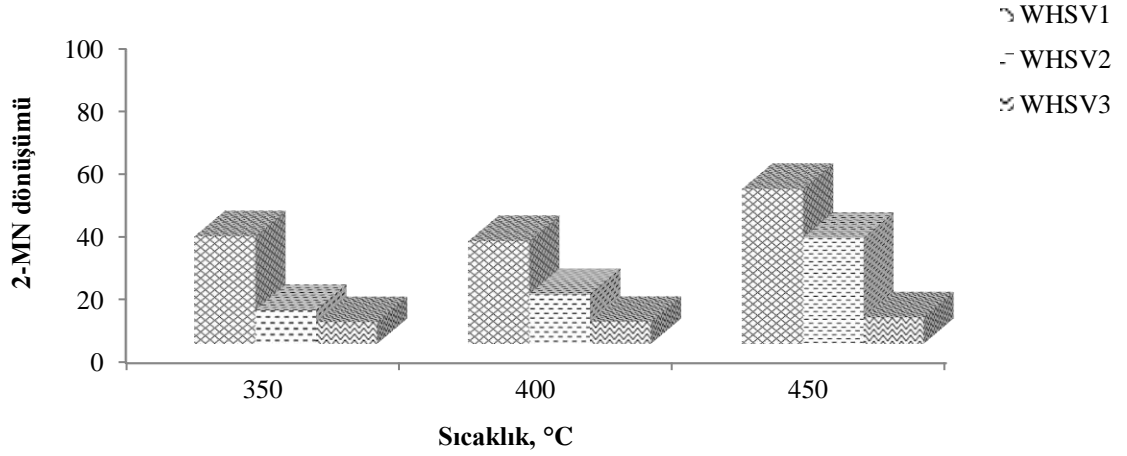
Şekil 4.35 La/Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon)

2-MN disproporsiyonunda Y zeolit katalizörüne La metali yüklenmesi ile yapılan deney sonuçları Cu ile karşılaştırıldığında La metalinin daha yüksek kütlece yüzde 2-MN dönüşümleri sergiledikleri görülmektedir. Ayrıca, disproporsiyon yöntemiyle denenen La emdirilmiş Y zeolitte 2-MN dönüşümünün %45 olarak bulunduğu görülmüştür. Aynı sıcaklıkta akış hızının 2 kat artması ile 2-MN dönüşümünün 2.25 kat azaldığı gözlemlenmiştir. Bu katalizörde de dönüşümün 350°C sıcaklıkta, WHSV1 hızında %13 olduğu, sıcaklığın 400°C'ye çıkması ile dönüşümün %40'a, sıcaklığın 450°C'ye çıkması ile ise dönüşümün %45'e arttığı görülmektedir.



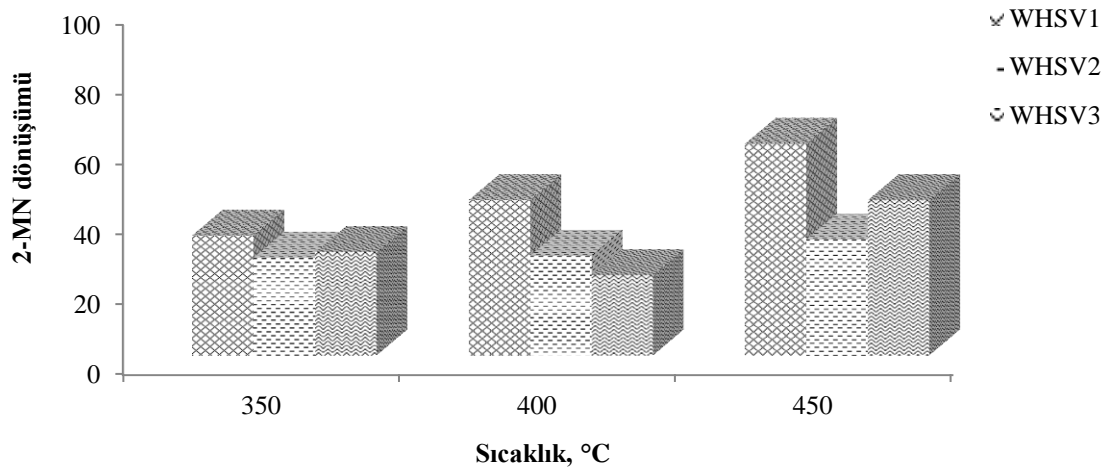
Şekil 4.36 Ni/Y zeolit katalizörü üzerinden sonucu farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon)

Y zeolit katalizörüne Ni modifiye edilmesinin dönüşümü çok etkilemediği görülmüştür. 350°C'de en düşük akış hızında kütlece yüzde 2-MN dönüşümünün %40 olarak çıktığı, akış hızının 2 kat artması ile dönüşümün 4 kat azalarak %10 civarında bulunduğu görülmüştür. Sıcaklığın artışı ile WHSV1'de her hangi bir değişikliğin olmadığı, sıcaklığın 350°C'den 400°C'ye ve 450°C'ye çıkarılması ile değişikliklerin yüksek akış hızlarında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.37 Pd/Y zeolit katalizörü üzerinden sonucu farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon)

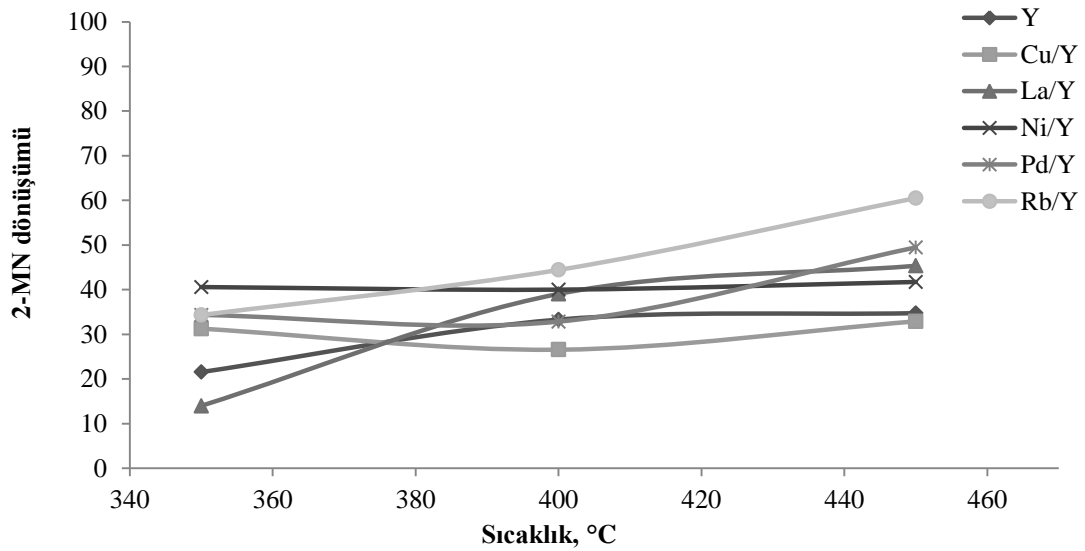
Pd emdirilmiş Y zeolit katalizörü üzerinden gerçekleştirilen disproporsiyon deney sonuçları şekil 4.37’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile 2-MN dönüşümleri artmış ve bu katalizör için en yüksek 2-MN dönüşümü 450°C’de, en düşük boşluk hızında %50 olarak bulunmuştur. WHSV2 olduğu durumlarda 350°C’den sıcaklığın 400°C’ye artması ile 2-MN dönüşümünün 3 kat arttığı görülmüştür. WHSV3 olduğu durumlarda ise sıcaklığın artması ile 2-MN dönüşümünde dikkat çekecek değişikliğin olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.38 Rb/Y zeolit katalizörü üzerinden sonucu farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi (disproporsiyon)

Rb emdirilmiş Y zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleştirilmiş deney sonuçları şekil 4.38'de gösterilmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi sıcaklığın 350°C'den 450°C'ye artması ile WHSV1 olduğu durumda 2-MN dönüşümünün 2 kat arttığı görülmüştür. Yine aynı sıcaklık aralığında WHSV3 için 2-MN dönüşümünün %30'dan %45'e kadar arttığı bulunmuştur. WHSV2 olduğu durumda ise kaydadeğer bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak disproporsiyon yöntemi ile gerçekleştirilen deney sonuçlarında sıcaklığın artması ile 2-MN dönüşümlerinin arttığını söyleyebiliriz.

Değişik sıcaklıklarda ve boşluk hızının 1st^{-1} olduğu durumda Y, Cu/Y, La/Y, Ni/Y, Pd/Y ve Rb/Y zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleşen disproporsiyon reaksiyon sonuçları şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39 Y Zeolit tipi katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st^{-1} boşluk hızında kütlece %2-MN dönüşümü (disproporsiyon)

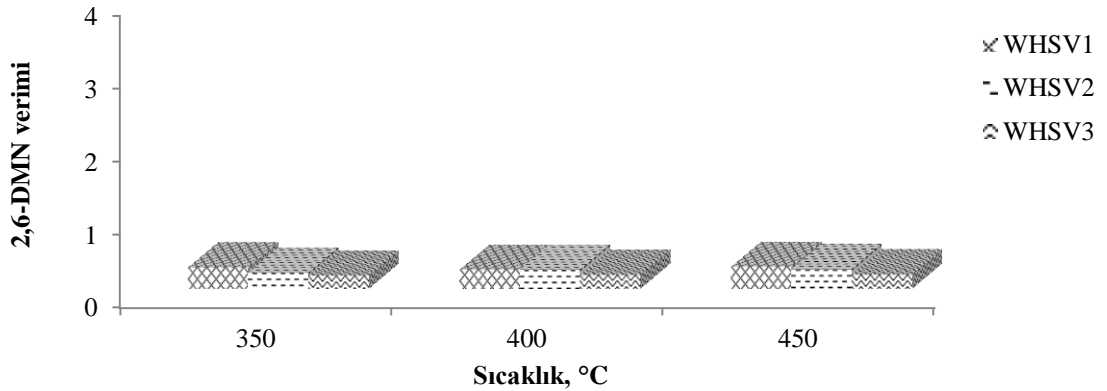
Disproporsiyon yöntemi ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek 2-MN dönüşümü 450°C sıcaklığında WHSV1 olduğu durumda %60.5 olarak Rb metali emdirilmiş Y zeolit katalizöründe çıkmıştır. Şekil incelendiğinde, 350°C'de Y zeolit yapısına La yüklenmesi kütlece %2-MN dönüşümünü düşürürken Cu, Ni, Pd ve Rb yüklenmesi artırmıştır. 350°C'de en yüksek dönüşüm değeri %41 olarak Ni/Y zeoliti üzerinde

gerçekleşmiştir. 450°C sıcaklıkta kütlece %2-MN dönüşüm değerleri Rb/Y>Pd/Y>La/Y>Ni/Y>Cu/Y=Y zeolit şeklindedir.

Y zeolit ve metal yüklenmiş Y zeolit katalizörleri üzerinden 2-MN'in metilasyonu ve disproporsiyonuyla ilgili genel bir yorum yaparsak, anlatıldığı gibi metilasyon yönteminde Y zeolit katalizörünün kullanım ömrü az olduğundan sıcaklığın artmasına rağmen Pd ve Rb gibi aktif metaller yüklenmiş Y zeolit katalizörleri hariç diğer katalizörlerde 2-MN dönüşümünün azaldığı ve en yüksek dönüşümün sürekli kullanılan Cu emdirilmiş Y zeolit katalizörü üzerinden 350°C'de WHSV1'de %79 olarak bulunduğu görülmüştür. 2-MN'in disproporsiyon sonuçlarına bakıldığında ise metilasyondan farklı olarak sıcaklığın artması ile dönüşümün de arttığı gözlemlenmiştir. Disproporsiyon yönteminde ise en yüksek dönüşümün 450°C'de, boşluk hızının 1st⁻¹ değerinde %60.52 ile Rb emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinde çıktığı görülmüştür.

4.2.2 2,6-DMN verimi

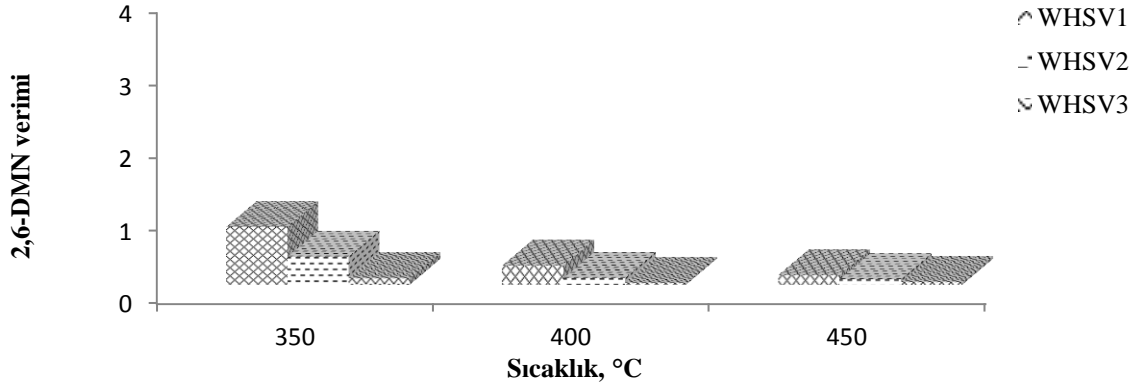
Y zeolit, Cu, La, Ni, Pd ve Rb modifiyeli Y zeolit katalizörlerle yapılan metilasyon test sonuçlarında kütlece 2,6-DMN verimi şekil 4.40-4.46 arasında verilmiştir.



Şekil 4.40 Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon)

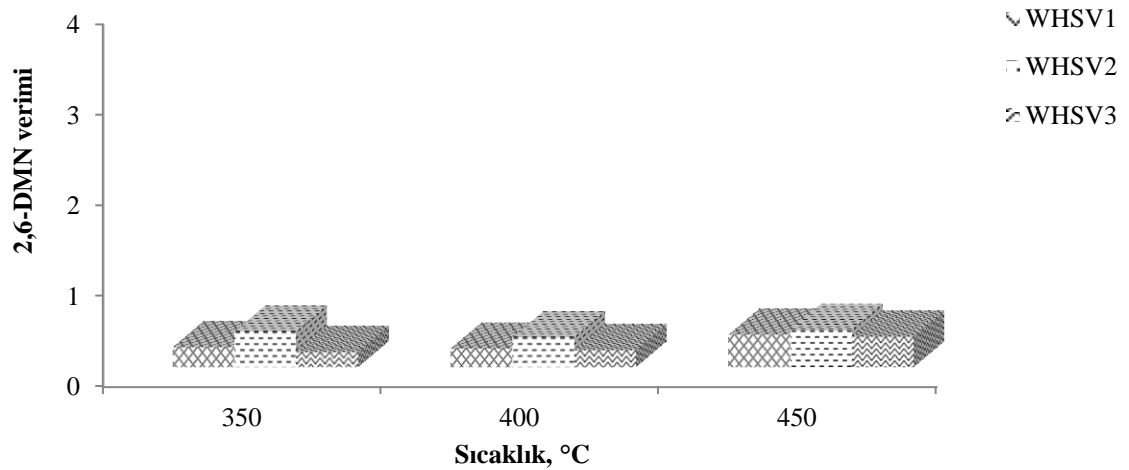
Y zeolit için kütlece 2,6-DMN verimini gösteren şekil 4.40'da görüldüğü üzere, diğerlerinden farklı olarak verim her sıcaklıkta birbirine yakın çıkmıştır. Ancak en

yüksek değere 450°C ve WHSV1’de 0.3 olarak ulaşılmıştır. Y zeolit için sıcaklık arttıkça kütlece 2,6-DMN veriminin arttığı görülmüştür.



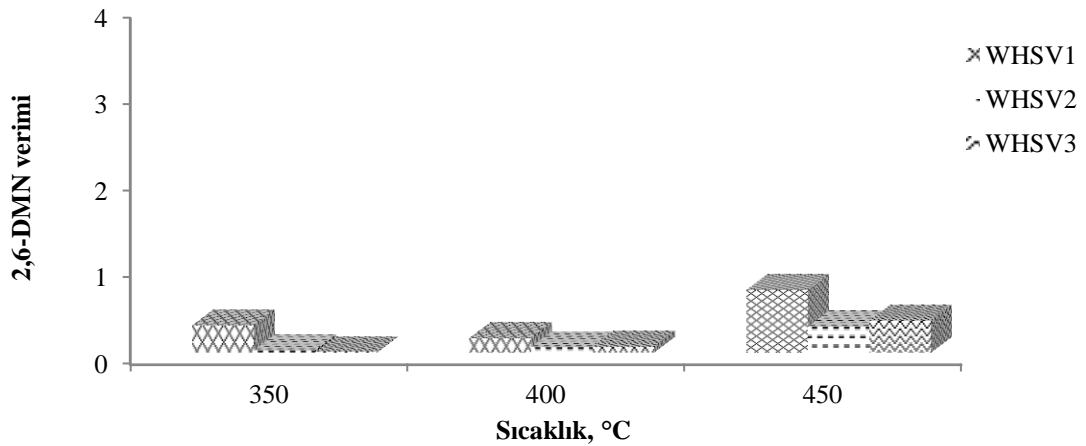
Şekil 4.41 Cu/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon)

Şekil 4.41’de diğer grafiklerden farklı olarak verimin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. En yüksek değer 350°C ve WHSV1’de 0.79 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile verimin %12’ye kadar düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni Y zeolite Cu metalinin yüklenmesi ile katalizörün çabuk deaktive olduğu düşünülmektedir. WHSV değeri arttıkça, kütlece 2,6-DMN veriminde azalma gözlemlenmiştir.



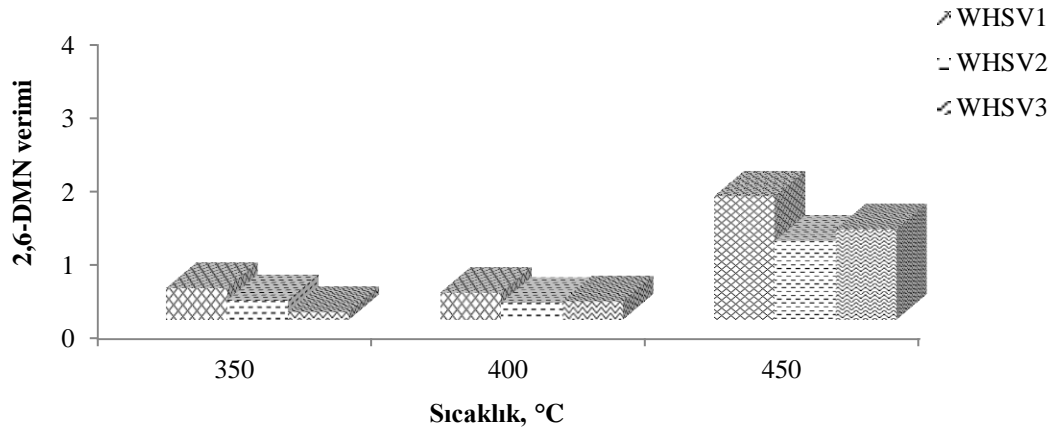
Şekil 4.42 La/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon)

La/Y zeolit grafiğinde (Şekil 4.42) 350°C’de WHSV arttıkça 2,6-DMN veriminin azalması beklenirken önce 0.39 kadar artmıştır daha sonra 0.17 kadar azalma görülmüştür. Aynı şekilde 400°C ve 500°C’de de akış hızının artmasıyla ilk önce artmış, daha sonra azalmıştır. En yüksek değer, 450°C ve WHSV2’de 0.41 olarak bulunmuştur. Boşluk hızının 2st⁻¹ olduğu durumda sıcaklığın 350°C’den 450°C’ye artması ile kütlece %2,6-DMN veriminin %0.22’den %0.36’a kadar arttığı, boşluk hızının 3 st⁻¹ değerinde ise bu artışın 2 kata kadar olduğu görülmüştür.



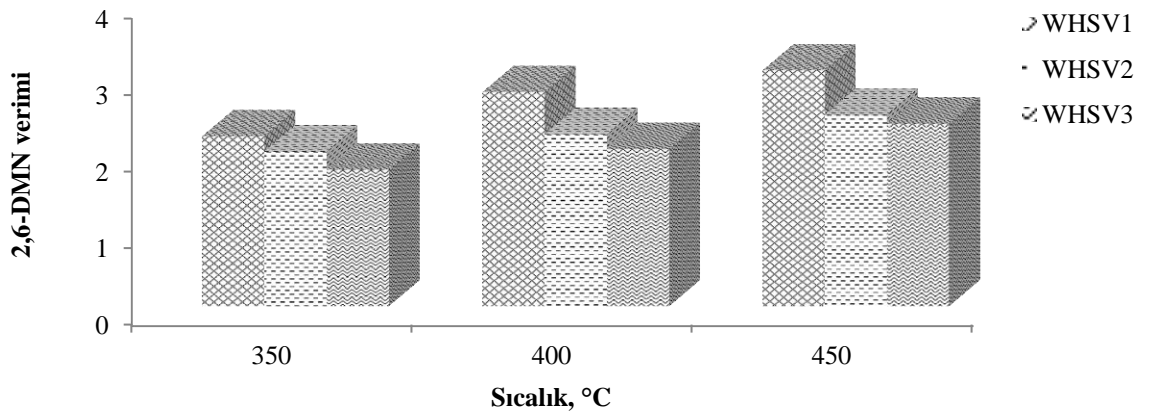
Şekil 4.43 Ni/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon)

WHSV1 olduğu durumda, 350°C sıcaklıkta kütlece 2,6-DMN verimi %0.32, sıcaklığın 400°C’e artırılması ile verimin %0.72’ye arttığı görülmüştür. Diğer Y zeolitlerle karşılaştırıldığında yüksek boşluk hızlarında Ni/Y zeolit için kütlece 2,6-DMN verimi daha düşüktür, ancak sıcaklığın artması ile verimin de arttığı görülmüştür. Ayrıca, WHSV2 olduğu durumda, 350°C’de kütlece 2,6-DMN verimi %0.03 olduğu halde sıcaklığın 50°C artması ile bu değer %0.06’ya, sıcaklığın 100°C artması ile ise bu değer %0.30’a arttığı bulunmuştur. Bu katalizör için ulaşılan en yüksek değer 450°C ve WHSV1’de 0.72 olduğu bulunmuştur.



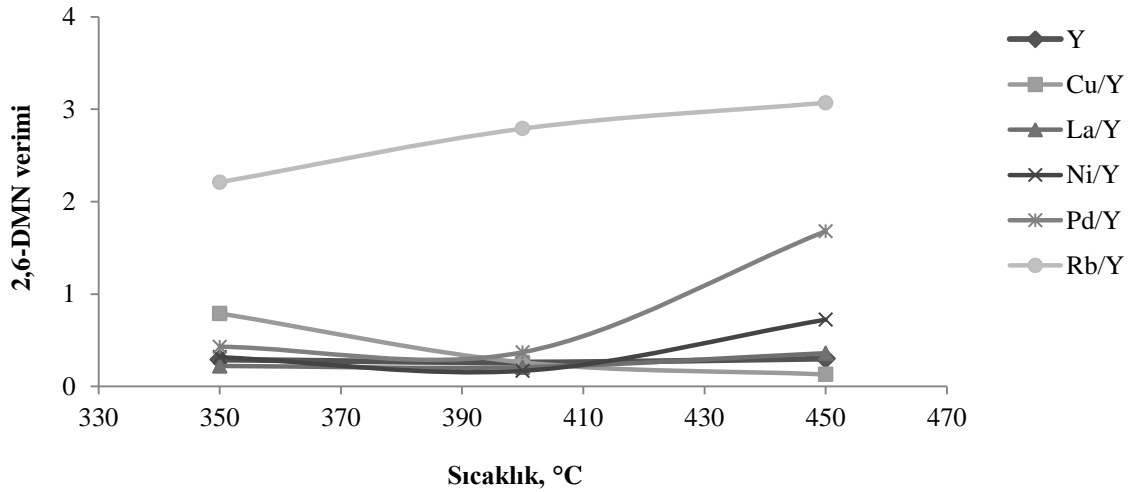
Şekil 4.44 Pd/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon)

Pd metali emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinin test sonuçlarında en yüksek kütlece 2,6-DMN verimini 450°C sıcaklığında ve boşluk hızının 1st^{-1} olduğu durumda %1.68 olarak çıktığı görülmüştür. Boşluk hızının 2st^{-1} olduğu durumlarda 350°C sıcaklık için kütlece 2,6-DMN verimi %0.26 değerinde, sıcaklığın 450°C'ye artması ile ise bu değer %1.07'ye kadar arttığı bulunmuştur. WHSV3 olduğu durumda da düşük sıcaklıkla kıyaslandığında sıcaklığın artması ile verimin 10 kat artarak %0.11'den %1.1'e ulaştığı görülmüştür.



Şekil 4.45 Rb/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (metilasyon)

Rb metali emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinin metilasyon test sonuçlarına bakarsak diğer katalizörler arasında, bütün boşluk hızlarında en yüksek kütlece 2,6-DMN verimini sağlayan bu katalizör olduğu görülmüştür. Ayrıca, beklendiği gibi sıcaklık artışı ile verimin de arttığı ancak boşluk hızının artması ile azaldığı görülmüştür. Ancak en düşük boşluk hızında bile oluşan kütlece 2,6-DMN veriminin diğer katalizörlerden çok yüksek sonuç gösterdiği belirlenmiştir. 350°C sıcaklığında WHSV1 olduğu durumda kütlece 2,6-DMN verimi 2.21, WHSV2 olduğu durumda verim %2.0, WHSV3 olduğu durumda ise %1.77 bulunmuştur. Sıcaklığın 50°C artması ile WHSV1, 2 ve 3 için kütlece 2,6-DMN verimimleri uygun olarak %2.79, %2.24, %2.05 olarak çıkmıştır. Sıcaklığın 100°C artması ile ise WHSV1 durumunda Y zeolit katalizörleri arasında en yüksek kütlece 2,6-DMN verimini gösteren değere, %3.07'ye ulaştığı görülmüştür. Yine aynı sıcaklıkta WHSV2 ve 3 olduğu durumlarda ise verimin diğer sıcaklıklarla kıyasta artarak sırasıyla %2.49 ve %2.38'e kadar ulaştığı görülmüştür.

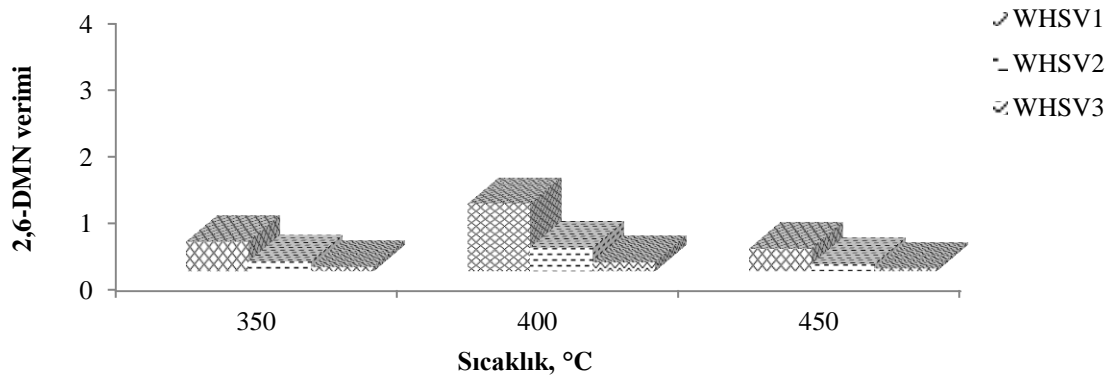


Şekil 4.46 Y katalizörü için farklı sıcaklık ve 1st⁻¹ boşluk hızında kütlece 2,6-DMN verimi (metilasyon)

Şekil incelendiğinde, 350°C'de Y zeolitine La yüklenmesi kütlece 2,6-DMN verimini azaltırken, Cu, Ni, Pd ve Rb yüklenmesi verimi arttırmıştır. Saf Y zeolitte 2,6-DMN verimi % 0.29, Cu, La, Ni, Pd ve Rb emdirilmiş Y zeolitte sırasıyla %0.79, %0.22, %0.316, %0.43, %2.21 bulunmuştur. 400°C'de Rb metali emdirilmiş Y zeolit katalizörü hariç diğer katalizörlerin 2,6-DMN verimlerinde bir azalma, sıcaklığın 450°C'ye artması ile Cu modifiye edilmiş Y zeolit hariç bütün katalizörlerde ise artış olduğu

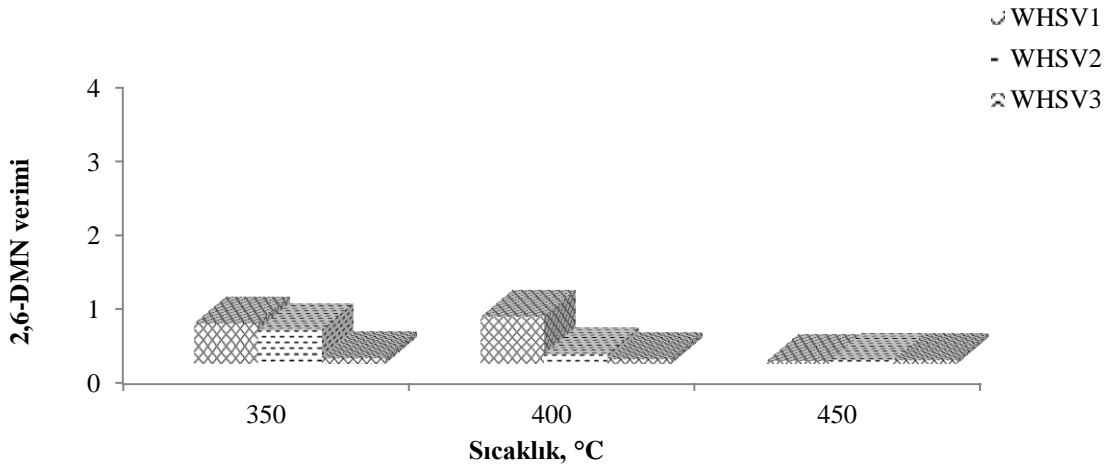
gözlemlenmiştir. 450°C’de en yüksek verim Rb emdirilmiş Y zeolitinde %3.07 bulunmuştur. İkinci en yüksek verim ise yine aynı sıcaklıkta Pd emdirilmiş Y zeolit katalizöründe çıkmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi Y zeolit katalizörüne Rb metalinin emdirilmesi bütün sıcaklıklar için en yüksek kütlece 2,6-DMN veriminin oluşmasını sağlamıştır.

Şekil 4.47- 4.53 arasında Y zeoliti için yapılan disproporsiyon test sonuçlarında oluşan kütlece 2,6-DMN değerleri verilmiştir. Saf Y zeoliti, Cu, La, Ni, Pd ve Rb modifiyeli Y zeolitleri ile yapılan deneylerin sonucunda grafiklerde de görüldüğü üzere en yüksek kütlece 2,6-DMN verimi Pd emdirilmiş Y zeolitinde %4.05 olarak bulunmuştur.



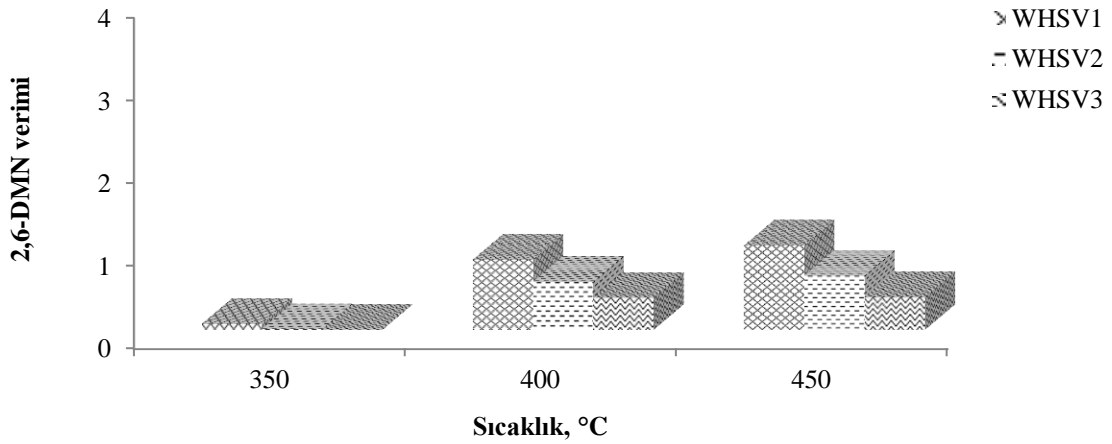
Şekil 4.47 Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon)

Y zeoliti için 350°C, 400°C ve 450°C sıcaklıklarda yapılan disproporsiyon deneyleri sonucunda şekil 4.47 grafiği elde edilmiştir. Bu grafikte de görüldüğü gibi WHSV değeri arttıkça, verim miktarı azalmıştır. Ancak sıcaklık 350°C’den 400°C’ye arttığı zaman verimde artma gözlenirken, 400°C’den 450°C’ye çıkıldığında WHSV3 değerinde azalma gözlenmiştir. En yüksek değere 400°C ve diğer katalizörlerde olduğu gibi WHSV1’de ulaşılmıştır (1.01).



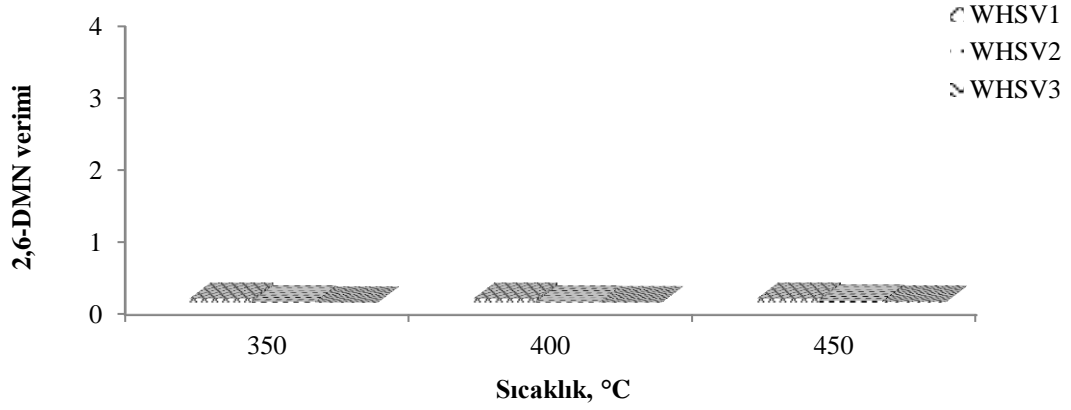
Şekil 4.48 Cu/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon)

Y zeolitinde olduğu gibi Cu/Y zeolit grafiğinde de beklendiği gibi öncelikle artma gözlenmiştir, daha sonra 450°C’de verimin azaldığı görülmüştür. Y zeoliti için genel olarak 450°C ve üstü sıcaklıklarda çalışılması, yüksek verim almak açısından mümkün değildir denilebilir. En yüksek değere 400°C’de 0.64 olarak ulaşılmıştır.



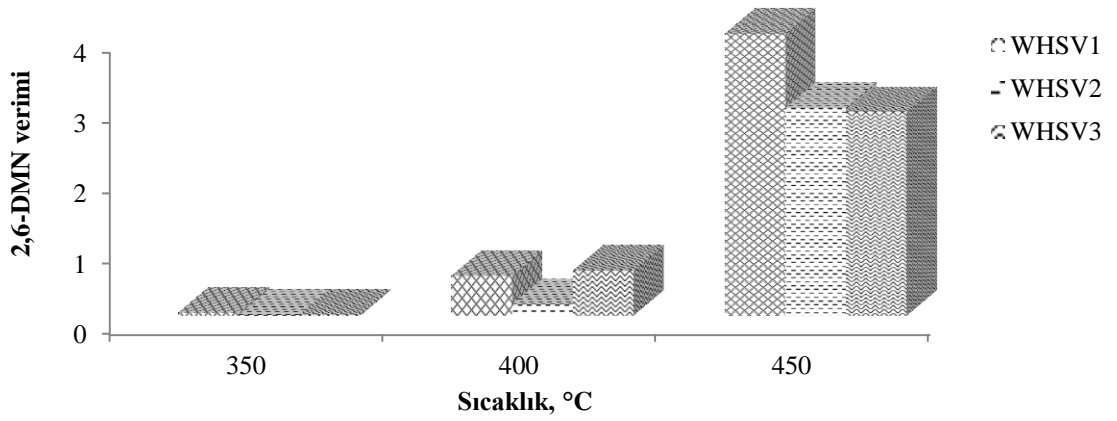
Şekil 4.49 La/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon)

Şekil 4.49’da La/Y zeolitin 2,6-DMN verimine karşılık sıcaklık grafiği verilmiş olup, grafik değerleri incelendiğinde en yüksek değer 450°C, WHSV1’de %1.02 olduğu bulunmuştur. Yapılan disproporsiyon testlerinde genel olarak kütlece 2,6-DMN verimi WHSV arttıkça azalmış, sıcaklık arttıkça artmıştır.



Şekil 4.50 Ni/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon)

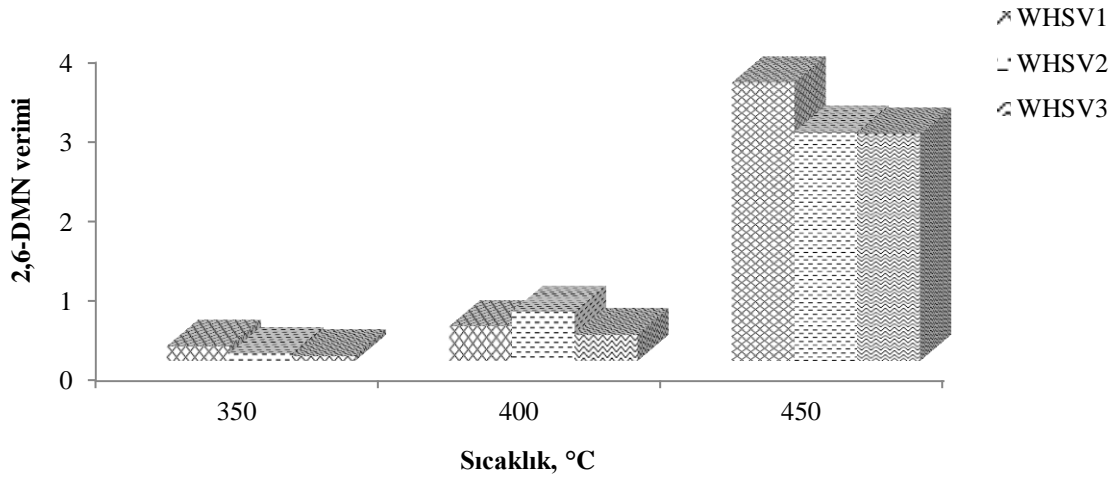
Şekilden de görüldüğü gibi kütlece 2,6-DMN verimi WHSV arttıkça azalmış, sıcaklık arttıkça artmıştır. Özellikle WHSV1 durumlarında 2,6-DMN verimi diğer WHSV'lere göre daha yüksek pik vermektedir. Bu katalizör için en yüksek verim 450°C'de ve WHSV1'de %0.05 olarak diğer katalizörlerden en düşük değeri göstermektedir. WHSV2 durumu için en yüksek verim değeri yine aynı sıcaklıkta %0.03, WHSV3 durumu için ise %0.009 gibi çok az sonuç göstermektedir.



Şekil 4.51 Pd/Y zeoliti için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon)

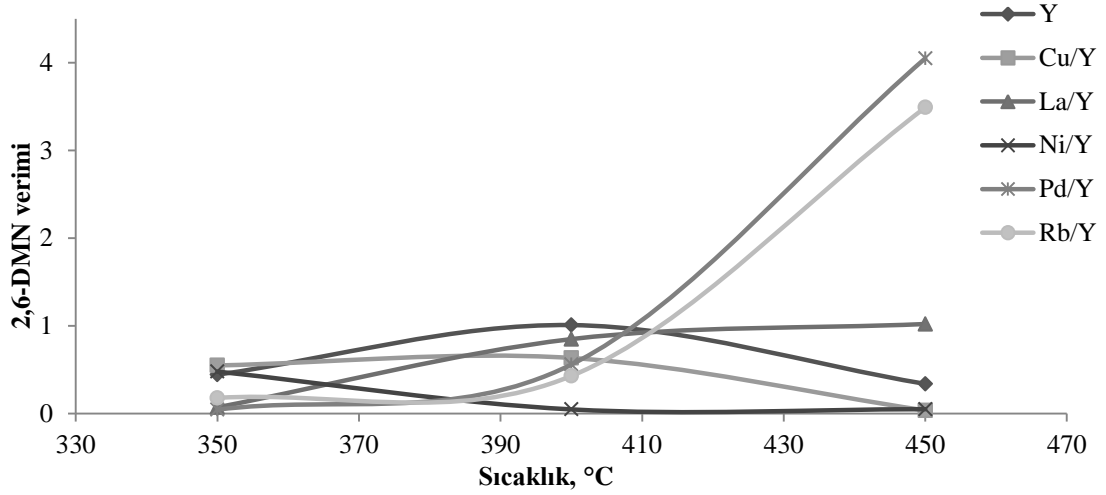
Pd metali emdirilmiş Y zeolitin disproporsiyon test sonuçlarında da beklenildiği gibi sıcaklık artışı ile verimin arttığı, boşluk hızı arttıkça azaldığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda bu katalizör için disproporsiyon deneylerinde yüksek verim alınmadığı

ancak sıcaklık arttıkça verimin 100 kat arttığı bulunmuştur. 350°C’de WHSV1’de kütlegece 2,6-DMN verimi %0.05 çıktığı halde sıcaklığın 100°C atması ile verimin %4.05’e kadar arttığı bulunmuştur. Pd emdirilmiş Y zeolitin yapılan disproporsiyon deneylerinde en yüksek verim gösteren katalizör olduğu görülmüştür. Ayrıca, sıcaklığın artması ile bu dikkat çeken artışın diğer boşluk hızlarında da olduğu görülmüştür.



Şekil 4.52 Rb/Y zeoliti için kütlegece 2,6-DMN veriminin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişimi (disproporsiyon)

Y zeolit katalizörüne Rb metalinin emdirilmesi ile yapılan deneylerde sıcaklığın artması ile verimin Pd metalinde olduğu gibi büyük oranda arttığı görülmüştür. Sıcaklığın 350°C’den 400°C’ye artması ile WHSV1 için verimin 2.5 kat, 450°C’ye artması ile ise verimin 19 kat arttığı bulunmuştur. Bu katalizör için en yüksek kütlegece 2,6-DMN veriminin 450°C’de WHSV1’de %3.49 olarak çıktığı görülmüştür. WHSV2 ve WHSV3 için de en yüksek verimler yine bu sıcaklıkta sırasıyla, %2.87 ve %2.85 olarak bulunmuştur.



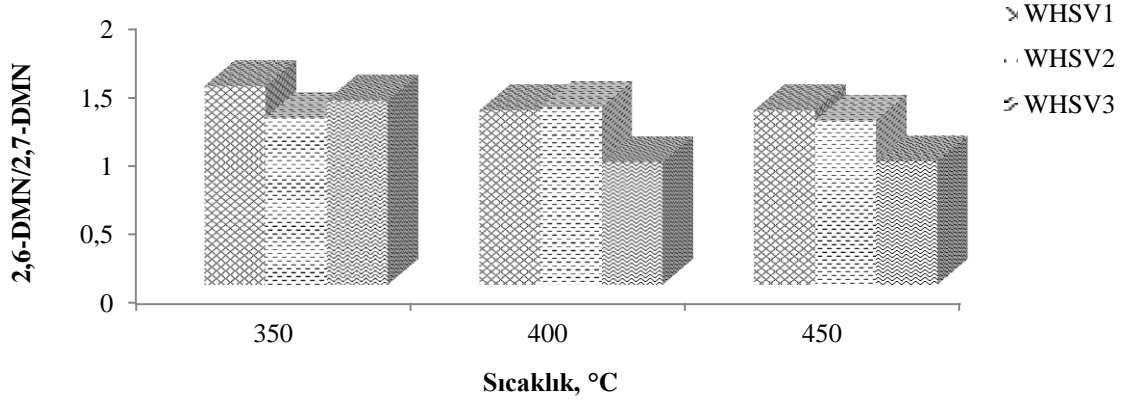
Şekil 4.53 Y katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st^{-1} boşluk hızında kütlece 2,6-DMN verimi (disproporsiyon)

Şekil incelendiğinde sabit boşluk hızında sıcaklığın artmasıyla Y zeolit ve Cu emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinde 2,6-DMN verimi artarken, daha sonra azalmıştır. Ni emdirilmiş Y zeolit katalizöründe ise sıcaklık artışı ile verimin azaldığı görülmüştür. La, Pd ve Rb emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinde ise sıcaklığın artması kütlece 2,6-DMN verimini artırmış bu artış Pd ve Rb emdirilmiş katalizörler denendiği zaman daha belirgin olmuştur. Metilasyon yönteminde en yüksek verimi Rb metali emdirilmiş Y zeolit katalizörü vermesine karşın, şekilden de görüldüğü gibi disproporsiyon yöntemi ile test edilen katalizörlerde en yüksek verimi %4.05 ile Pd yüklenmiş Y zeolit katalizörü sağlamıştır. Düşük sıcaklıklarda Y zeolite La, Pd ve Rb metallerinin yüklenmesi verimi azaltmış, Cu ve Ni metallerinin yüklenmesi ise verimi artırmıştır. Yüksek sıcaklıklarda ise bu olayın tam tersi gözlemlenmiştir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda Y zeolite La, Pd ve Rb metallerinin yüklenmesi kütlece 2,6-DMN verimini arttırmış, Cu ve Ni yüklenmesi ise verimi azaltmıştır.

4.2.3 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

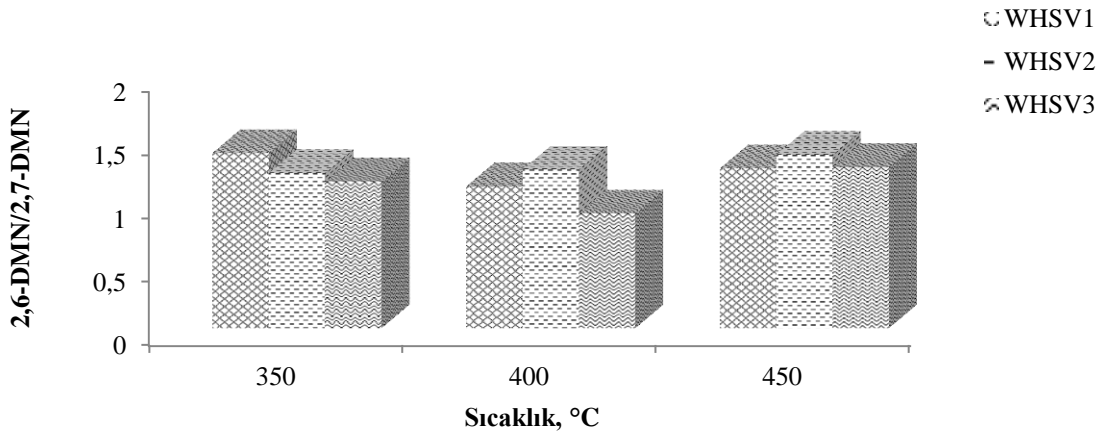
Cu, La, Ni, Pd, Rb ile emdirilmiş ve saf halde bulunan altı farklı Y zeoliti için şekil 4.54-4.60 aralığında 2,6-DMN/2,7-DMN oranları verilmiştir. En yüksek değer Rb modifiyeli Y zeolitinde 350°C WHSV2 akış hızında 1.85 olarak bulunmuştur. Bütün

katalizörler için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının literatüre uygun olarak 1 değerinin üzerinde çıktığı bulunmuştur.



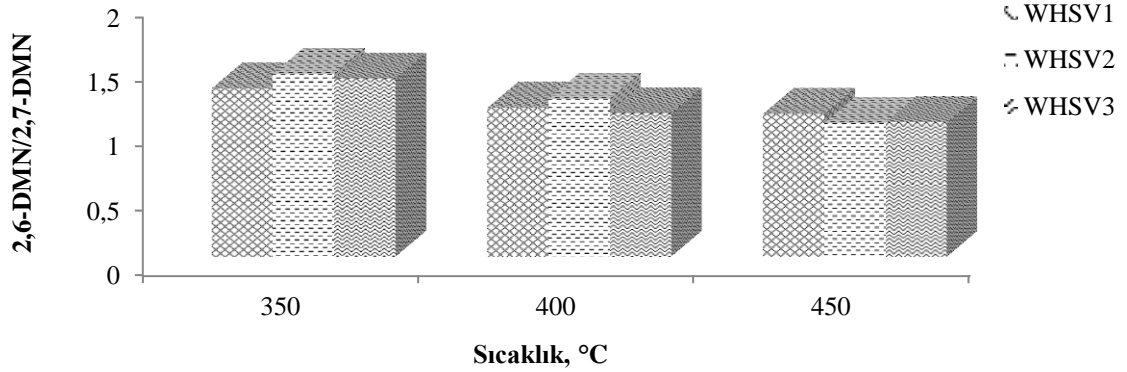
Şekil 4.54 Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon)

Şekil 4.54 incelendiğinde Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında farklı sonuçlar verdiği görülmektedir. 350°C’de WHSV1 boşluk hızında 1.45 değerine ulaşılırken WHSV2’de 1.22, WHSV3’te artarak 1,34 değerine ulaşmıştır. Genel olarak sıcaklık arttıkça bir azalma söz konusudur. 350°C WHSV1 değerinde 1.45 iken, 450°C WHSV1 boşluk hızında 1.27 bulunmuştur.

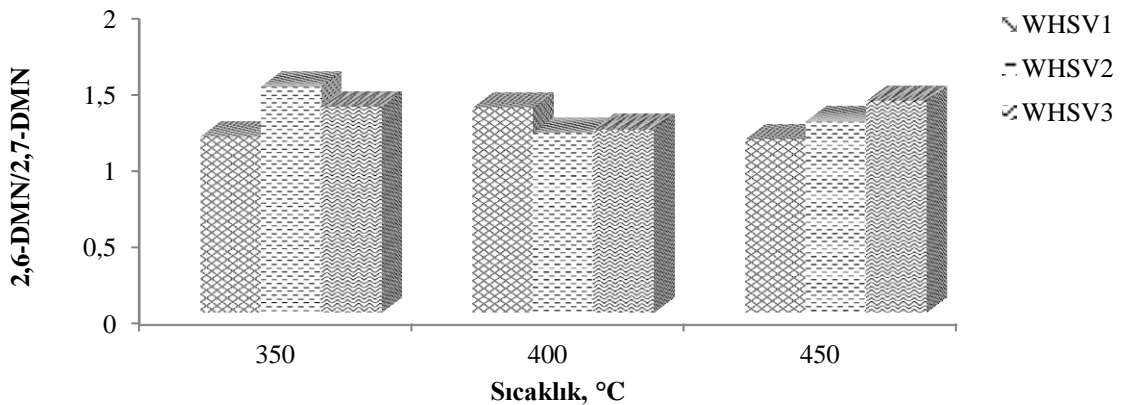


Şekil 4.55 Cu/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon)

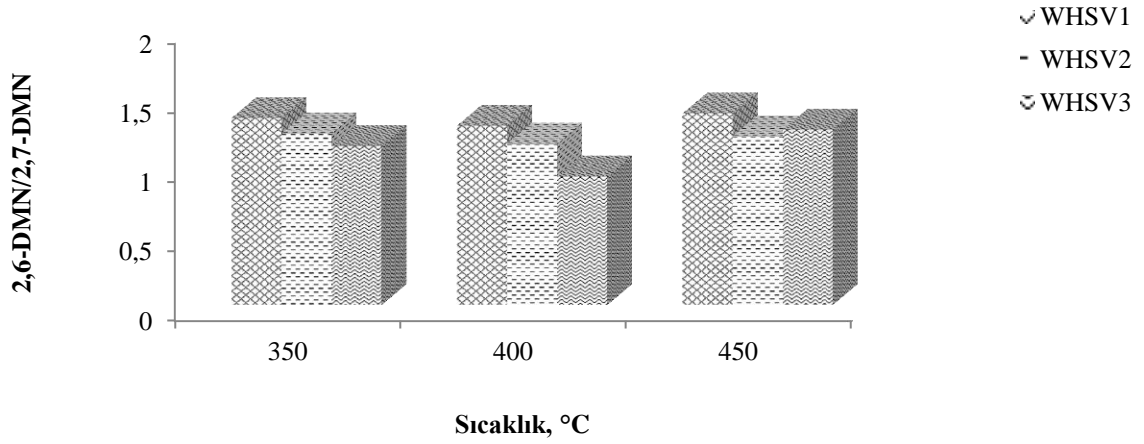
Şekil 4.55’de görüldüğü gibi Cu/Y zeolit grafiğinde de dalgalanmalar söz konusudur. En yüksek değere 350°C, WHSV1 boşluk hızında 1.38 olarak ulaşılmıştır. Aynı sıcaklıkta boşluk hızı arttıkça 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1.38’den 1.22 (WHSV2) ve 1.15 (WHSV3) değerine düşüş göstermiştir. 400°C’de en yüksek değere WHSV2 boşluk hızında 1.25 olarak ulaşılırken, 450°C’de bu değer 1.36’dır.



Şekilde sıcaklık arttıkça 2,6-DMN/2,7-DMN oranında kısmen azalma görülmektedir. 350°C’de WHSV1 boşluk hızından WHSV2’ye çıkıldığında 0.11 kadar bir artma görülürken, WHSV3 boşluk hızında bu değer 0.05 kadar azala görülmüştür. Aynı şekilde diğer sıcaklıklarda dalgalanmalar söz konusudur. Diğer 2,6-DMN/2,7-DMN grafiklerinde olduğu gibi bu oran için bir genelleme yapmak mümkün değildir.

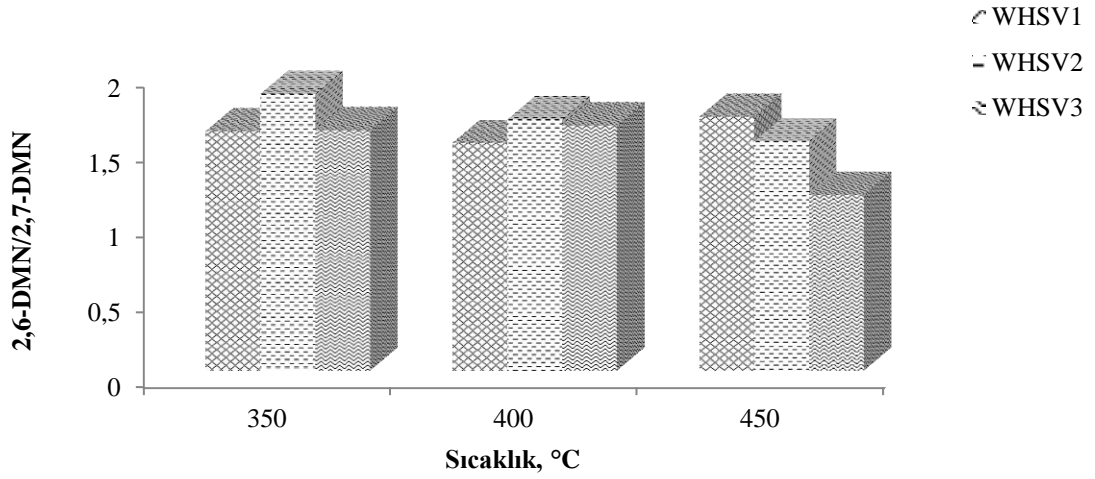


Şekil 4.57 incelendiğinde Ni emdirilmiş Y zeolit katalizörün, önceki Y zeolitlere göre daha yüksek oran verdiği görülmüştür. En yüksek değere 1.48 ile WHSV2 boşluk hızında 350°C’de ulaşılmıştır. 400°C’de en yüksek değere 1.34 ile WHSV1’de, 450°C’de ise 1.38 ile WHSV3’de ulaşıldığı görülmektedir. Sonuç olarak sıcaklığın değişmesi ile 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarında dikkat çeken bir değişikliğin olmadığını söyleyebiliriz.



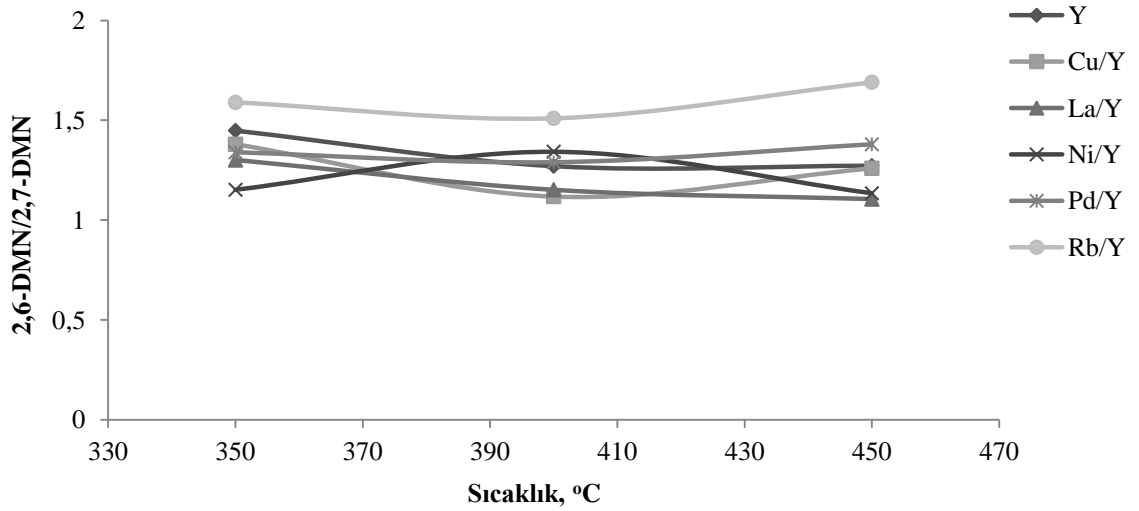
Şekil 4.58 Pd/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon)

Pd metali emdirilmiş Y zeolit katalizörleri ile yapılan metilasyon test sonuçları grafiğine bakıldığında tüm boşluk hızlarında sıcaklık arttıkça 2,6-DMN/2,7-DMN oranının arttığı ancak bu değişimin kayda değer nitelikte olmadığı görülmektedir. 350°C, 400°C ve 450°C sıcaklıklar için en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının WHSV1’de, sırasıyla 1.35, 1.29 ve 1.38 olarak bulunduğu görülmüştür. Diğer boşluk hızları da bütün sıcaklıklar için benzer sonuçlar göstermiştir.



Şekil 4.59 Rb/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (metilasyon)

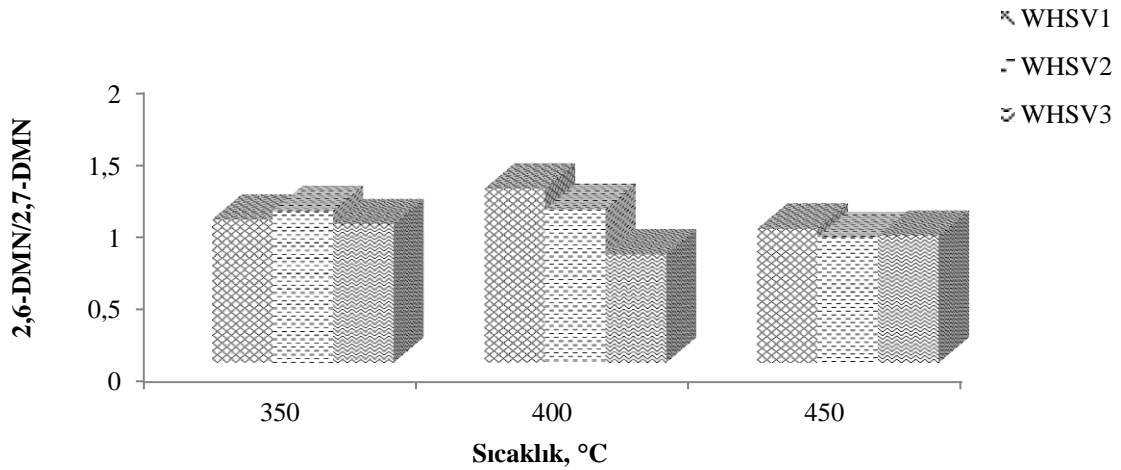
Şekil 4.59’da verilen grafikte Pd/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi verilmiştir. Metilasyon yöntemi ile gerçekleştirilen Y zeolit katalizörleri arasında en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 350°C’de, WHSV2’de 1.86 olarak Rb emdirilmiş Y zeolit katalizöründe bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile bütün boşluk hızlarında kısmen düşüş gözlemlenmiştir. 400°C’de en yüksek oranın WHSV2’de 1.67, 450°C’de ise WHSV1’de 1.69 olarak çıktığı görülmüştür.



Şekil 4.60 Y katalizörleri için farklı sıcaklık ve 1st⁻¹ boşluk hızında 2,6-DMN/2,7-DMN oranları (metilasyon)

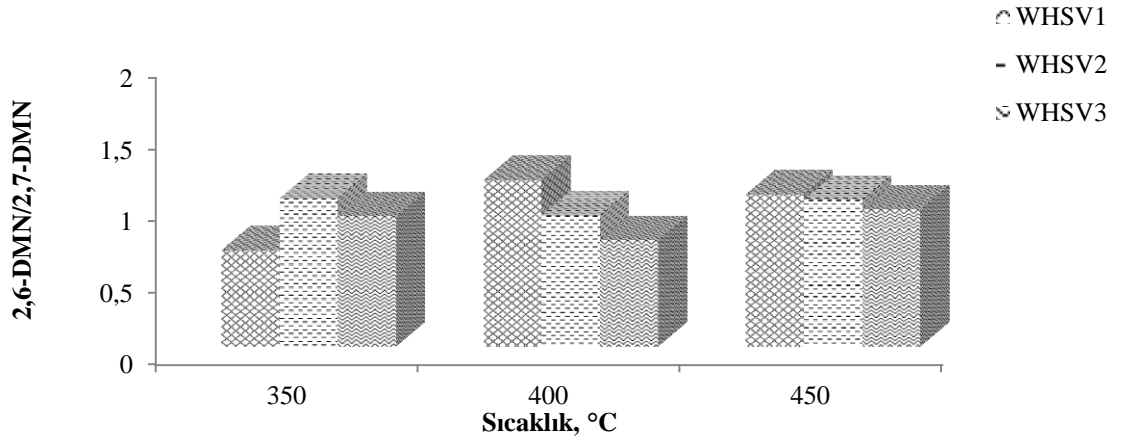
Yapılan metilasyon testleri sonucunda, Y zeolit ve metal yüklenmiş Y zeolit katalizörlerinin 2,6-DMN/2,7-DMN oranları şekil 4.60'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde 350°C'de yapıya emdirilmiş Rb metali hariç diğer metallerin oranı düşürdüğü, 450°C'de ise Pd ve Rb metalleri hariç diğer metallerin Y zeolit katalizörüne göre daha düşük 2,6-DMN/2,7-DMN oranı verdikleri görülmektedir. Y zeolit, Cu/Y ve La/Y zeolit için en yüksek oranın 350°C'de, Ni/Y zeolit için 400°C'de, Pd ve Rb için ise 450°C'de çıktığı görülmüştür. Şekil dikkate alındığında metilasyon reaksiyonlarında, tüm sıcaklıklar için en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranını 1.69 olarak Rb metali yüklü Y zeolit katalizörünün verdiği görülmüştür.

Metal emdirilmemiş Y zeolit ve metal emdirilmiş Y zeolit katalizörleri ile yapılan disproporsiyon testleri sonucunda 2,6-DMN/2,7-DMN oranının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi şekil 4.61-4.67 arasında verilmiştir.



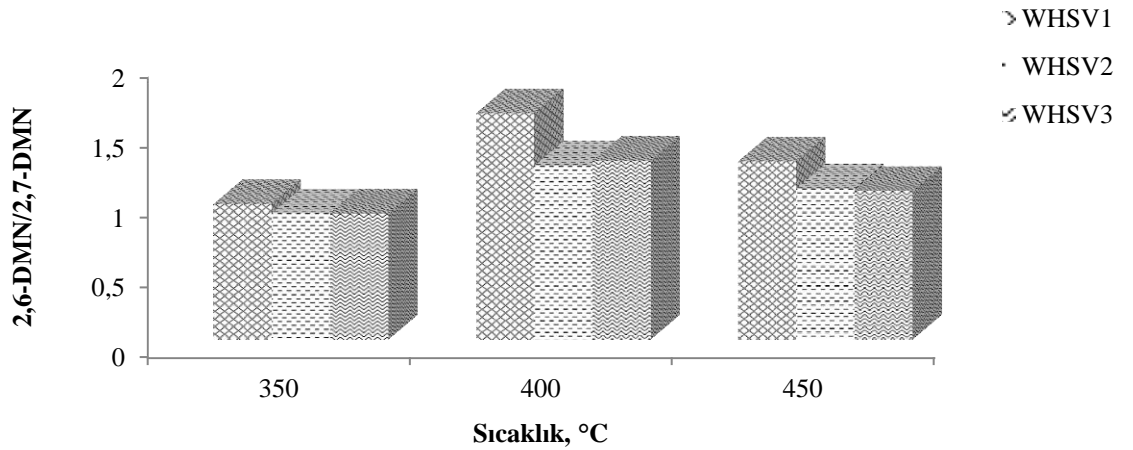
Şekil 4.61 Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon)

Şekil 4.61'e bakıldığında, 2,6-DMN/2,7-DMN oranında WHSV arttıkça, sadece 400°C'de belirgin bir şekilde azalma görülmüştür. Diğer sıcaklıklarda dalgalanmalar vardır. En yüksek değer 400°C ve WHSV1'de 1.20 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.62 Cu/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon)

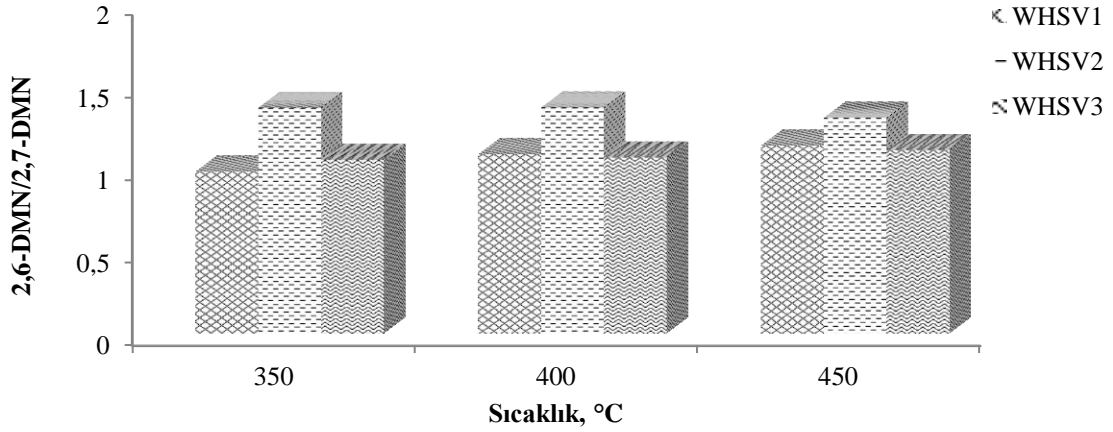
2,6-DMN/2,7-DMN oranının sıcaklığa karşı çizildiği şekil 4.62’de 400°C ve 450°C’de WHSV arttıkça bu oranın azaldığı görülmektedir. 350°C’de ise önce artıp, daha sonra azalmıştır. En yüksek değer ise saf Y zeolitte olduğu gibi 400°C ve WHSV1’de 1.16 olarak bulunmuştur. WHSV2 için en yüksek değer 350°C’de, WHSV3 için ise 450°C’de çıktığı görülmüştür.



Şekil 4.63 La/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon)

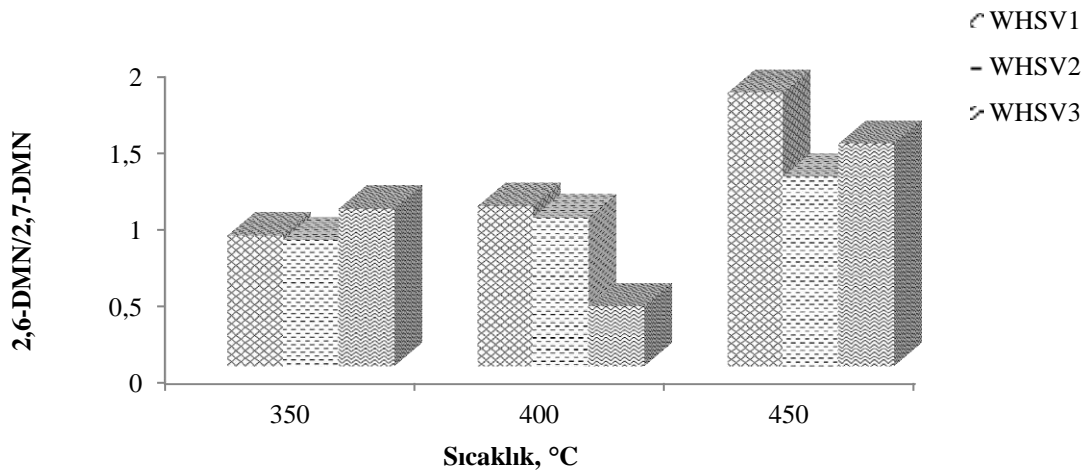
La ile emdirilmiş Y zeolitinin disproporsiyon test sonucunda 2,6-DMN/2,7-DMN oranları 350°C’de WHSV1’de 0.96 olarak, WHSV2 ve WHSV3’de ise 0.9 civarında bir birine çok yakın sonuçlar göstermiştir. En yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 400°C ve

WHSV1’de 1.61 olarak bulunmuştur. 450°C’de en yüksek oran WHSV1 olduğu durumda 1.27 olarak, WHSV2 ve WHSV3 durumlarında ise 1.07 civarında birbirine çok yakın sonuçlar göstermiştir.



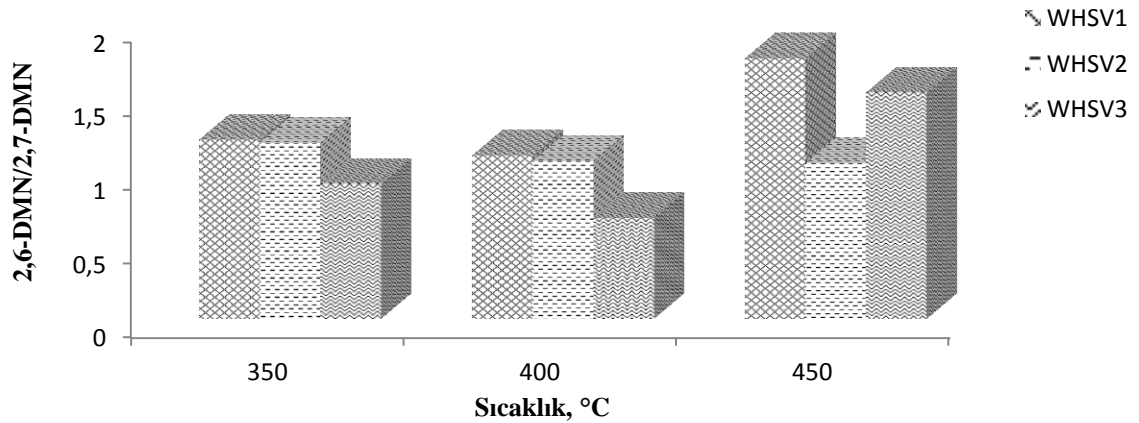
Şekil 4.64 Ni/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon)

Ni/Y zeolit katalizörü üzerinde gerçekleşen disproporsiyon reaksiyonu sonucunda elde edilen 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklığa karşı grafiği incelendiğinde, Ni/Y zeolitinin bütün sıcaklıklarda paralel davranış sergilediği, her üç sıcaklık için en yüksek değer birbirine çok yakın çıktığı (1.30-1.36) görülmektedir. Sonuç olarak, Y zeolit katalizörü ile kıyaslandığında Y zeolit yapısına Ni metali yüklemenin 2,6-DMN/2,7-DMN oranını artırdığını söyleyebiliriz.



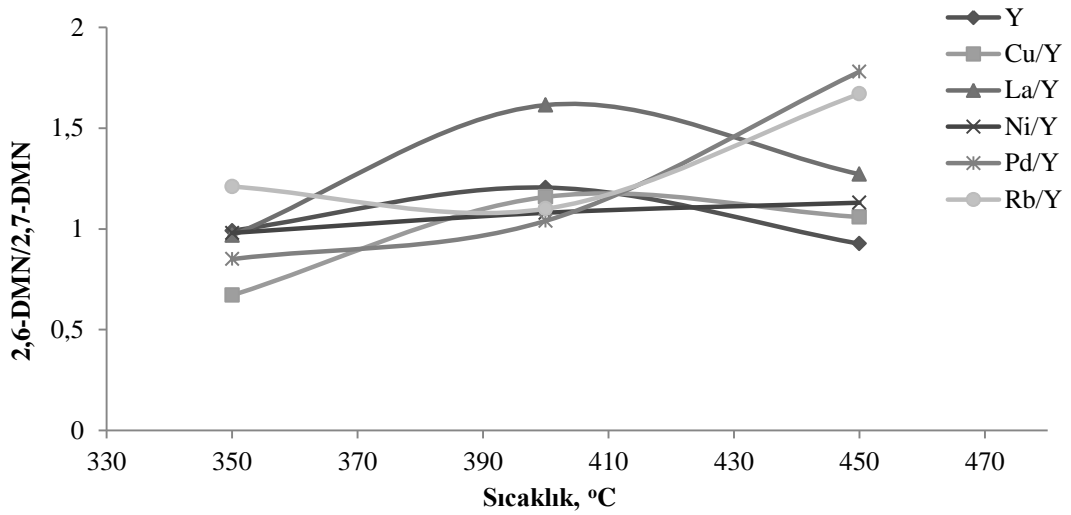
Şekil 4.65 Pd/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon)

Şekil 4.65’de Pd/Y zeolit katalizörü için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının boşluk hızına ve sıcaklığa karşı grafiği yer almaktadır. Sıcaklığın artması ile WHSV1 ve WHSV2’de oranın arttığı, WHSV3’de ise oranının dalgalanma gösterdiği görülmüştür. Sıcaklığın 350°C’den 400°C’ye artması ile WHSV1 ve WHSV2’de çok az artışın olduğu, sıcaklığın 450°C’ye artması ile ise WHSV1 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranının 1.04’ten 1.78’e, WHSV2 için 0.97’den 1.23’e kadar arttığı görülmüştür. Sonuç olarak 2,6-DMN/2,7-DMN oranının sıcaklık artışı ile arttığı ve boşluk hızı artışı ile azaldığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.66 Rb/Y zeoliti için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimi (disproporsiyon)

Şekil 4.66 incelendiğinde, Rb metali emdirilmiş Y zeolit katalizörünün disproporsiyon testinde 2,6-DMN/2,7-DMN oranları, boşluk hızının artmasıyla azalma göstermiştir. Genel olarak bakıldığında Rb/Y zeolit katalizöründe gerçekleşen oran değerleri Pd/Y zeolit katalizörü ile benzer sonuçlar göstermiştir. 350°C, WHSV1 boşluk hızında oran 1.21 iken, bu değer sıcaklığın 450°C’ye çıkarılmasıyla 1.76’ya çıkmıştır. Aynı şekilde WHSV3 boşluk hızında 0.91’den 1.53’e kadar artış göstermiştir. Bunlardan farklı olarak, WHSV2’de ise sıcaklığın artışı ile oranın 1.19’tan 1.05’e kadar azalma gösterdiği görülmüştür.



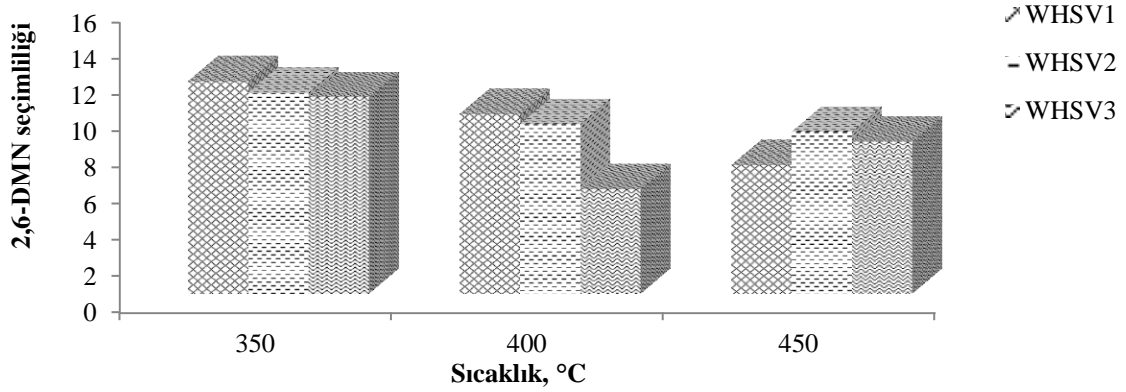
Şekil 4.67 Y zeolit katalizörleri için farklı sıcaklık ve 1st^{-1} boşluk hızında 2,6-DMN/2,7-DMN oranları (disproporsiyon)

Y zeoliti ve metal yüklenmiş hallerinin disproporsiyon test sonuçları sabit WHSV1 boşluk hızı ve farklı sıcaklıklarda çizildiğinde grafik şekil 4.67'deki gibi olmaktadır. Grafik incelendiğinde Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranı sıcaklıkla artıp azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (350°C) Y zeolite ancak Rb metalinin yüklenmesi oranı artırmaktadır. Diğer metallerin metal yüklenmemiş Y zeolite kıyasta yüksek oran göstermedikleri görülmektedir. Y zeolit, La/Y, Cu/Y ve Ni/Y zeolit katalizörlerinde oranın sıcaklığın 400°C 'ye artması ile arttığı, 450°C 'ye artmasıyla ise azaldığı, böylece bu katalizörler için en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranının 400°C 'de çıktığını söyleyebiliriz. Pd ve Rb için ise sıcaklık artması ile oranın da arttığı ve Y zeolit katalizörleri arasında en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranını veren (sırasıyla 1.78 ve 1.67) katalizörler olduğu görülmüştür.

4.2.4 2,6-DMN seçiciliği

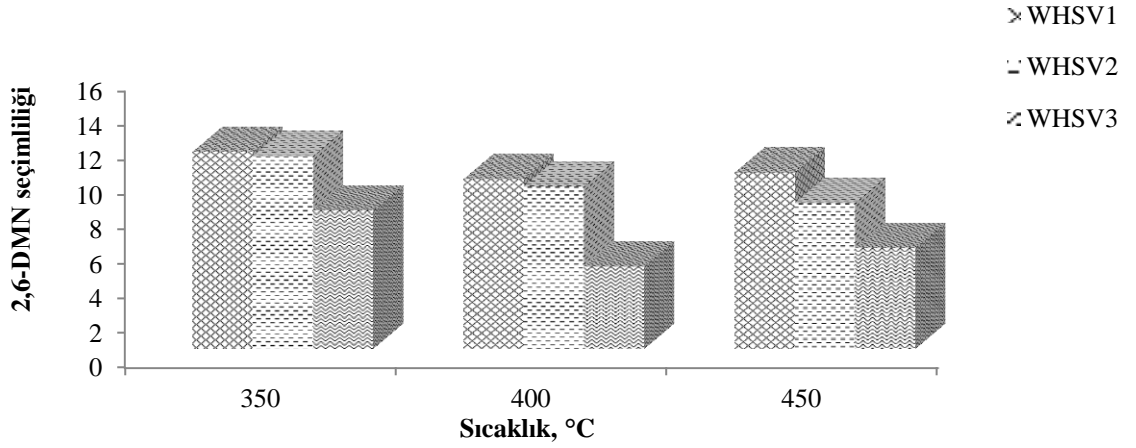
Yapılan çalışmalar sonucunda Y zeolit ve Me/Y zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN'in metilasyonu ve disproporsiyonu reaksiyonları gerçekleştirilmiş, oluşan ürünler arasında hedeflenen 2,6-DMN'in seçicilikleri incelenmiştir. 2,6-DMN seçiciliğinin hesabı '**Katalizörlerin Testleri**' bölümünde anlatıldığı gibi 2,6-DMN'nin reaksiyon sonucunda oluşan ürünlere oranı şeklinde tanımlanmıştır.

Metal yüklenmemiş Y zeolit, Kütlece %10 oranında Cu, La ve Ni, %0.1 oranında Pd ve Rb metalleri yüklenmiş Y zeolit üzerinde gerçekleştirilen metilasyon tepkimesi sonucunda farklı sıcaklık ve farklı boşluk hızlarında elde edilen 2,6-DMN seçimliliği değerleri şekil 4.68- 4.83 arasında verilmiştir.



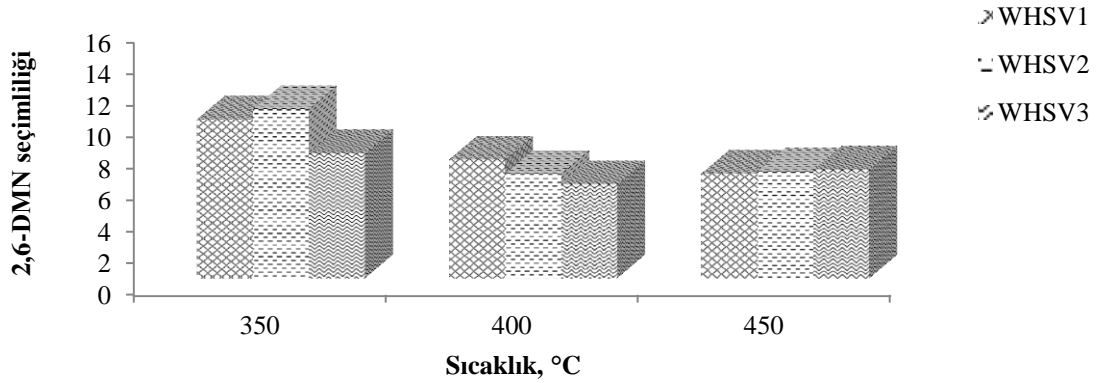
Şekil 4.68 Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon)

Şekil 4.68 incelendiğinde 2,6-DMN seçimliliği sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Boşluk hızının artmasıyla düşük sıcaklıklarda seçimlilik azalırken yüksek sıcaklıklarda bu değer çok fazla değişmemiştir. Y zeolit katalizörü üzerinde 2,6-DMN seçimliliği en yüksek 350°C'de WHSV1'de %11.72 olarak bulunmuştur. Yine aynı boşluk hızında sıcaklığın artması ile seçimlilik değerinin 400°C'de %9.91, 450°C'de ise %7 civarındadır. Sıcaklığın 350°C'den 400°C'ye çıkması ile WHSV2 için seçimliliğin %11'den %9.35'e, sıcaklığın 450°C'ye çıkması ile ise %8.9'a kadar azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.69 Cu/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon)

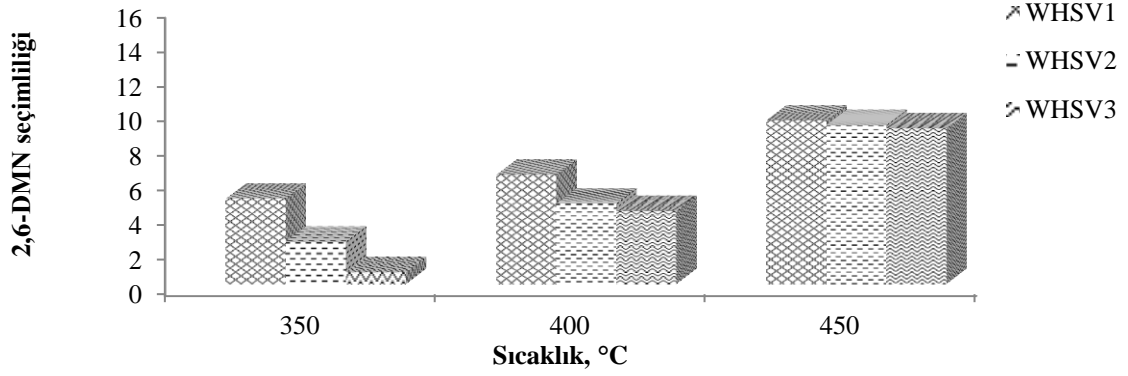
Şekil incelendiğinde, Cu metali yüklenmiş Y zeolit katalizöründe 2,6-DMN seçimliliği sıcaklık ve boşluk hızının artmasıyla azalmıştır. Metal yüklenmemiş Y zeolit ile Cu/Y zeolit karşılaştırıldığında 2,6-DMN seçimliliği değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sebeple yapıya Cu metali yüklenmesinin 2,6-DMN seçimliliğini artırmadığı söylenebilir. Bu katalizör için en yüksek seçimliliğin 350°C’de, WHSV1’de %11.41 olarak çıktığı bulunmuştur.



Şekil 4.70 La/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon)

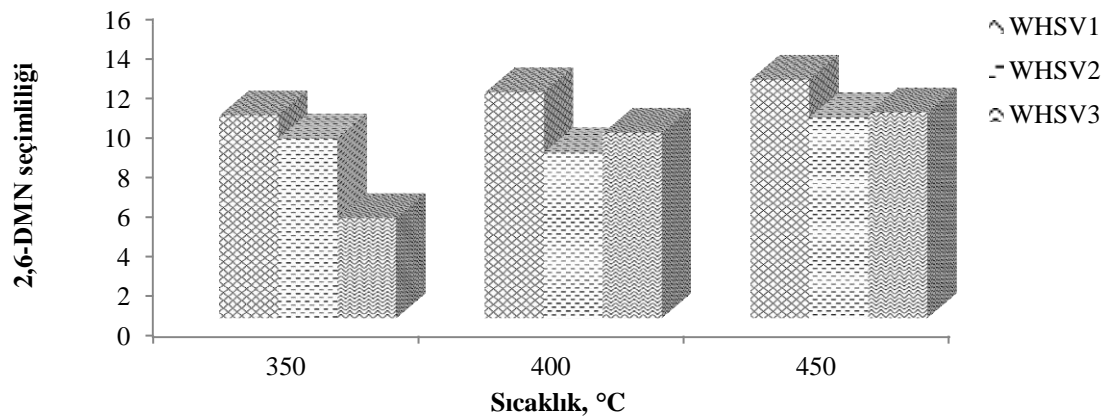
Şekil 4.70 incelendiğinde, Y zeolit yapısına La emdirilmesi 2,6-DMN seçimliliğini düşük sıcaklıklarda (350°C) değiştirmedeği yüksek sıcaklıklarda (400-450°C) azalttığı görülmektedir. Boşluk hızının değişimiyle seçimliliğin azaldığı ancak bu azalmanın kayda değer şekilde olmadığı söylenebilir. Sıcaklığın 350°C olduğu durumda 2,6-DMN

seçimliliğinin %10 civarlarında, 400°C ve 450°C de ise %6.6 civarlarında olduğu görülmektedir.



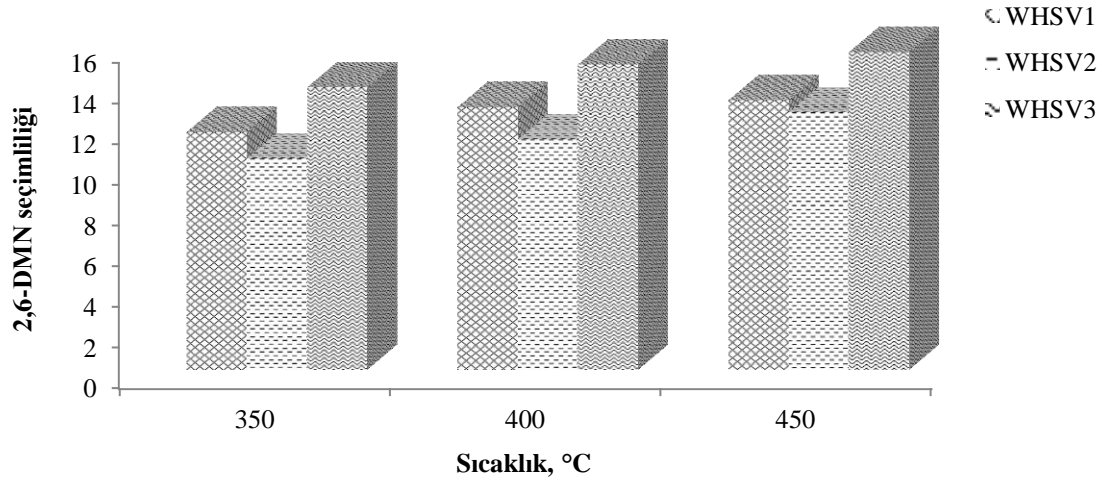
Şekil 4.71 Ni/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon)

Y zeolit yapısına Ni metalinin yüklenmesi ile 2,6-DMN seçimliliği sıcaklıkla artmış boşluk hızı ile azalmıştır (Şekil 4.71). WHSV1 olduğu durum için 350°C’de seçimliliğin %4.9, sıcaklığın 50°C artması ile bu değerin %6.28’e, sıcaklığın 100°C artmasıyla ise seçimliliğin %9.42’ye ulaştığı görülmektedir. WHSV2 olduğu durumda 2,6-DMN seçimliliği 350°C sıcaklıkta %2.43 iken, 400°C’de %4.62, 450°C’de ise %9.15’dir. Ni/Y ile metal yüklenmemiş Y zeolit katalizörleri sonucunda elde edilen 2,6-DMN seçimliliği karşılaştırıldığında yapıya Ni metalinin yüklenmesi seçimliliği düşürmüştür.



Şekil 4.72 Pd/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon)

Şekil 4.72 incelendiğinde, Y zeolit katalizörüne Pd metali yüklenmesinin düşük sıcaklıklarda (350°C) 2,6-DMN seçimliliğini dikkat çekicek şekilde değiştirmediğini, ancak sıcaklığın 450°C'ye artması ile Y zeolitten farklı olarak Pd/Y zeolitte seçimliliğin artarak %12.02'ye ulaştığı görülmüştür. Düşük boşluk hızlarında sıcaklığın 350°C'den 450°C'ye artması ile kayda değer bir değişikliğin olmadığı ancak boşluk hızının 3st⁻¹ durumunda seçimliliğin 2 kat artarak %10.35'e ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak yüksek sıcaklıklarda çalışılacağı zaman Y zeolit katalizörüne Pd metali emdirilmesinin 2,6-DMN seçimliliğini artıracığı, düşük sıcaklıklarda çalışılacağı zaman ise Pd metali emdirilmesinin gereksiz olduğu görülmektedir.

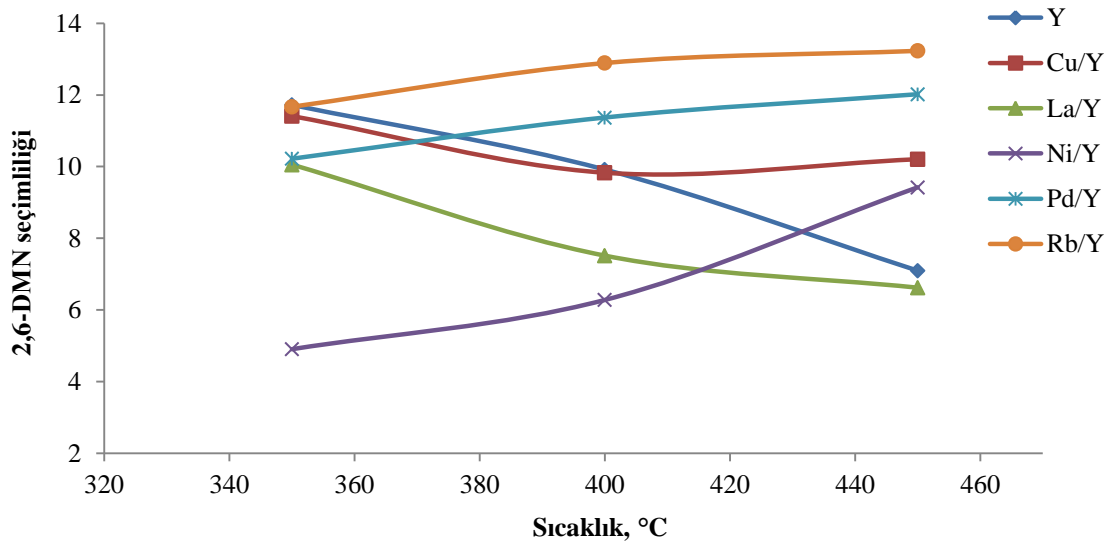


Şekil 4.73 Rb/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon)

Y zeolit katalizörüne Rb metali yüklenmesi sonucu oluşan piklere bakılacak olursa (Şekil 4.73), her üç sıcaklık için 2,6-DMN seçimliliklerinin paralel sonuçlar verdiği görülmektedir. Y zeolitten farklı olarak sıcaklık artışı ile seçimliliğin de arttığı ve düşük sıcaklıklar için Y zeolitine Rb metalinin emdirilmesinin seçimliliği çok etkilemese de yüksek sıcaklıklarda artım daha dikkat çekici olduğu görülmüştür. Y zeolit katalizörleri arasında en yüksek 2,6-DMN seçimliliği Rb metali emdirilmiş Y zeolitinde çıkmıştır. Ayrıca, Rb/Y zeolitinde en yüksek seçimlilik %15.6 olarak 450°C'de ve WHSV3'de bulunmuştur. Genel olarak diğer katalizörlerle kıyaslandığında Y zeolitine Rb metalinin yüklenmesi özellikle boşluk hızının 3st⁻¹ olduğu durum için seçimliliği artırmıştır. Diğer katalizörlerden farklı olarak, Rb/Y zeolitinde bu durum her üç sıcaklık için

görülmektedir. Bundan başka 350°C’de WHSV2’de seçimliliğin değeri %10.36 olduğu halde sıcaklığın 100°C artması ile seçimliliğin de %12.63’e arttığı görülmüştür.

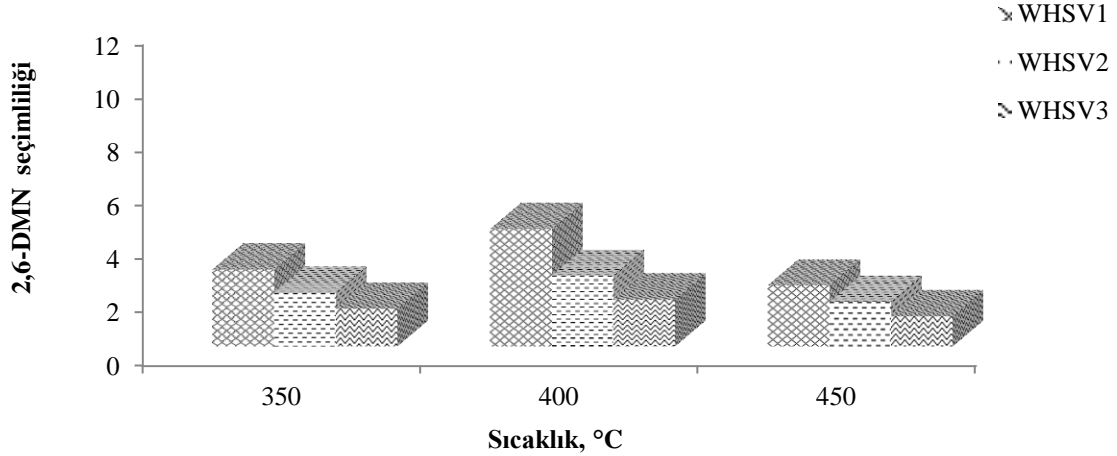
Değişik sıcaklıklarda ve boşluk hızının 1st⁻¹ olduğu durumda metal yüklenmemiş Y zeolit ve Me/Y zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleşen metilasyon reaksiyonu sonuçları şekil 4.74’de verilmiştir.



Şekil 4.74 Y zeolit tipi katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st⁻¹ boşluk hızında 2,6-DMN seçimliliği (metilasyon)

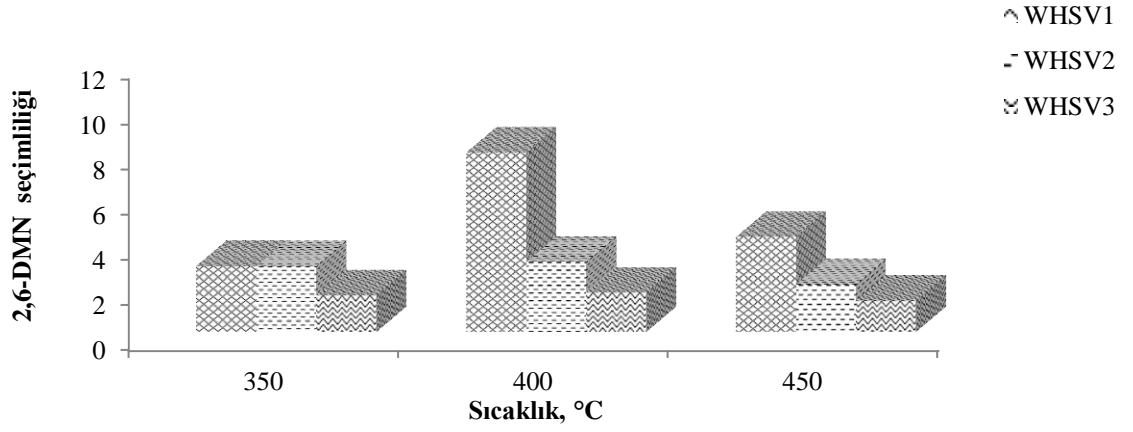
Şekil 4.74 incelendiğinde, 350°C’de 2,6-DMN seçimliliği Y zeolit yapısına La, Ni ve Pd metalleri yüklenmesiyle düşmüş, Cu ve Rb metali yüklenmesiyle sabit kalmıştır. 350°C sıcaklıkta 2,6-DMN seçimliliği için katalizörler sıralanacak olursa; Y=Rb/Y=Cu/Y>La/Y>Ni/Y>Pd/Y şeklinde, sıcaklığın 400°C’ye çıkarılmasıyla bu sıralama Rb/Y>Pd/Y>Y=Cu/Y>La/Y>Ni/Y şeklinde, sıcaklığın 450°C’ye çıkarılmasıyla Rb/Y>Pd/Y>Cu/Y>Ni/Y>Y>La/Y şeklindedir. Genel olarak yorumlamak gerekirse 2-MN’in metilasyon tepkimesinde düşük sıcaklıklarda yapıya metal yüklenmesi 2,6-DMN seçimliliğini artırmazken yüksek sıcaklıklarda Rb, Pd, Cu veya Ni yüklenmesi seçimliliği metal yüklenmemiş Y zeolite oranla artırdığı söylenebilir. Metal yüklenmemiş ve metal emdirilmiş Y zeolit katalizörleri arasında yapılan metilasyon testlerinde, WHSV1’de en yüksek 2,6-DMN seçimliliğini 450°C sıcaklığında %13.23, WHSV3’de ise yine aynı sıcaklıkta %15.6 olarak bulunmuştur.

Metal yüklenmemiş Y zeolit, Cu/Y, La/Y, Ni/Y, Pd/Y ve Rb/Y zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen disproporsiyon tepkimesi sonucunda farklı sıcaklık ve farklı boşluk hızlarında elde edilen 2,6-DMN seçimliliği değerleri şekil 4.75-4.81 arasında verilmiştir.



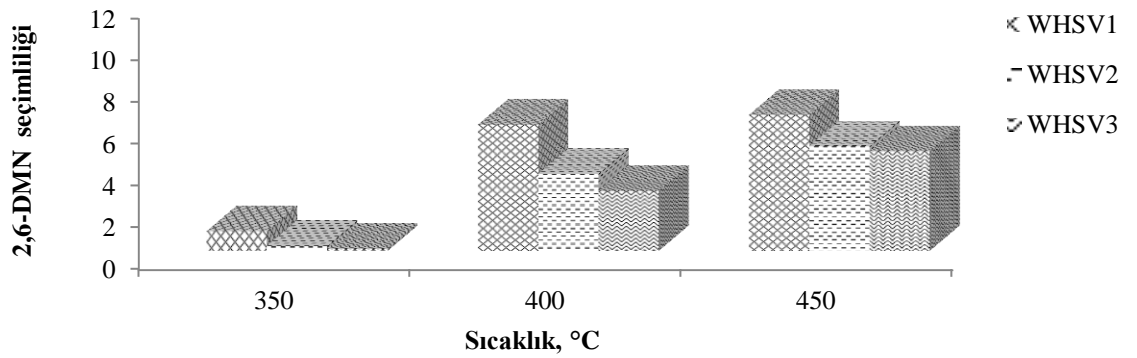
Şekil 4.75 Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon)

Şekil incelendiğinde, metal yüklenmemiş Y zeolit katalizörü üzerinde 2,6-DMN seçimliliği sıcaklık artışı ile önce artmış sonra azalmıştır. Tüm sıcaklık değerlerinde boşluk hızının artmasıyla 2,6-DMN seçimliliği azalmıştır. Her üç sıcaklık için en yüksek seçimliliğin WHSV1’de çıktığı görülmüştür. WHSV1 için Y zeolit katalizörü üzerinde sıcaklığın 350°C’den 400°C’ye çıkmasıyla 2,6-DMN seçimliliği ortalama %2.88’den %4.39 değerine çıkmış, devam eden sıcaklıkta %2.28 değerine düşmüştür. Boşluk hızının 2st^{-1} durumunda 350°C’de seçimliliğin %2.01, sıcaklığın 50°C artması ile seçimliliğin %2.46’ya ulaştığı, sıcaklığın 100°C artması ile ise seçimliliğin %1.66’a düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.76 Cu/Y katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon)

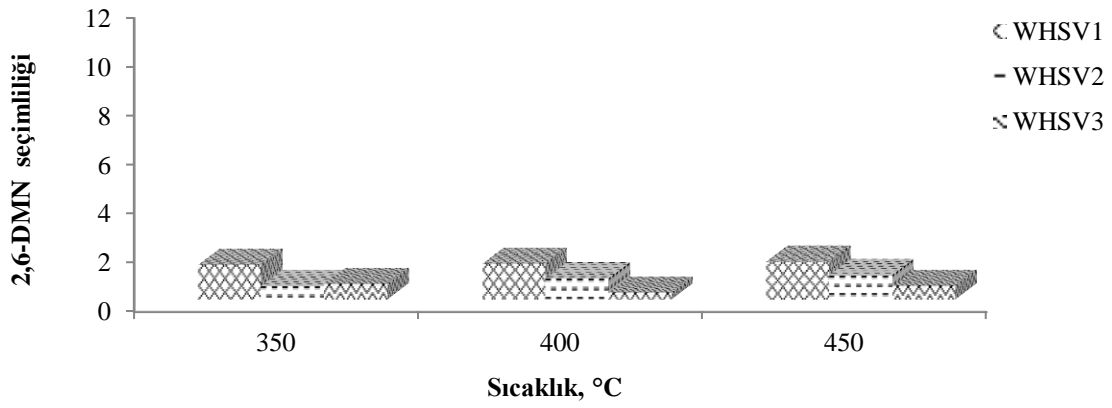
Şekil 4.76 incelendiğinde, Cu/Y zeolitinde %2,6-DMN seçimliliği metal yüklenmemiş Y zeolitte olduğu gibi sıcaklıkla önce artmış sonra azalmış, boşluk hızının artışıyla azalmıştır. Y zeolit yapısına Cu yüklenmesi 2,6-DMN seçimliliğini metal yüklenmemiş Y zeolite oranla her üç sıcaklık için artırmıştır. Sıcaklığın 350°C olduğu durumda 2,6-DMN seçimliliğinin WHSV1’de %2.92 olduğu sıcaklığın 400°C’ye çıkmasıyla bu değer %7.9’e çıktığı, 450°C’de ise tekrar yaklaşık %4.21 değerine düştüğü görülmektedir. Her üç sıcaklık için en yüksek artışı WHSV1 boşluk hızı göstermektedir, diğer boşluk hızlarında sıcaklık artışı ile kaydadeğer bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.77 La/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon)

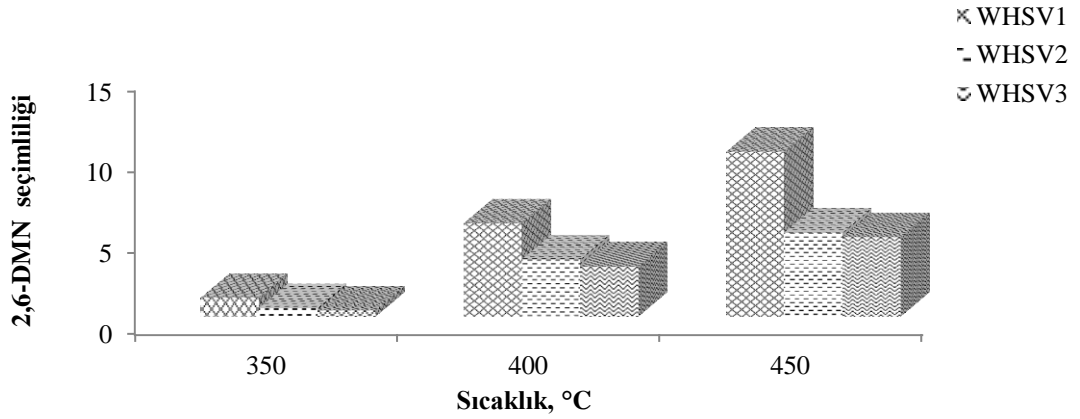
Y zeolit yapısına La metalinin yüklenmesi ile elde edilen 2,6-DMN seçimliliği değerleri şekil 4.77’de yer almaktadır. Şekilde, 2,6-DMN seçimliliği sıcaklığın

artmasıyla artmış boşluk hızının artmasıyla azalmıştır. La/Y zeoliti üzerinde sıcaklığın 350°C olduğu durumda 2,6-DMN seçimliliği WHSV1’de %0.95 ile en düşük değerdedir. Aynı boşluk hızında sıcaklığın 400°C’ye çıkarılmasıyla seçimlilik değeri yaklaşık %6.03 değerine, sıcaklığın 450°C’ye çıkarılmasıyla ise seçimlilik %6.5 değerine çıkmaktadır. Y zeolit yapısına La metali yüklenmesiyle düşük sıcaklıklarda (350°C) ve WHSV2’de 2,6-DMN seçimliliği %0.24 olurken, sıcaklığın 400°C’ye çıkarılmasıyla seçimlilik değeri %3.7’e, sıcaklığın 450°C’ye çıkarılmasıyla %5 değerine çıkmıştır.



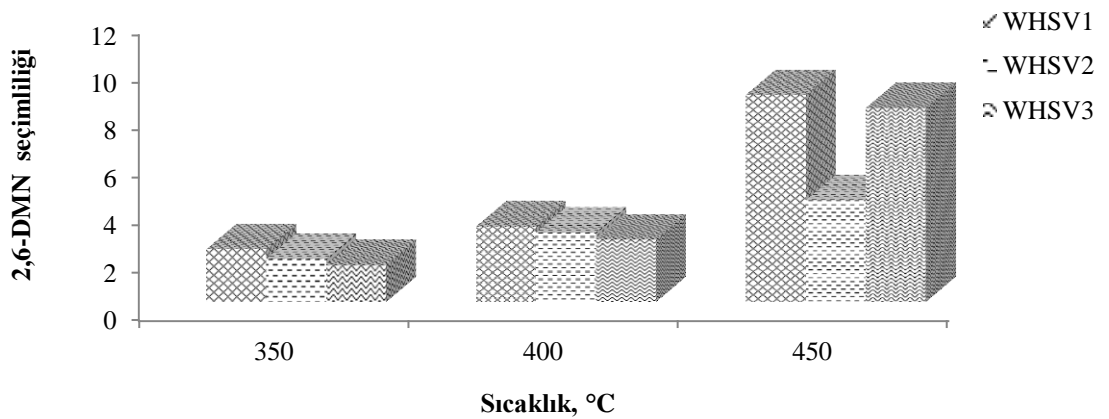
Şekil 4.78 Ni/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon)

Belirtilen zeolit üzerine Ni metalinin yüklenmesiyle elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde sıcaklığın değişmesiyle 2,6-DMN seçimliliğinde çok da büyük olmayan artım söz konusudur. Ayrıca, her üç sıcaklık için en yüksek seçimlilik değerini WHSV1 boşluk hızı vermektedir. Diğer boşluk hızları için ise ortalama 2,6-DMN seçimlilik %1 değerinin altındadır. Sonuç olarak Y zeolit katalizörüne Ni yüklenmesinin 2,6-DMN seçimliliğini düşürdüğünü ve en yüksek seçimliliğin 450°C, WHSV1’de %1.54 olarak çıktığı görülmüştür.



Şekil 4.79 Pd/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon)

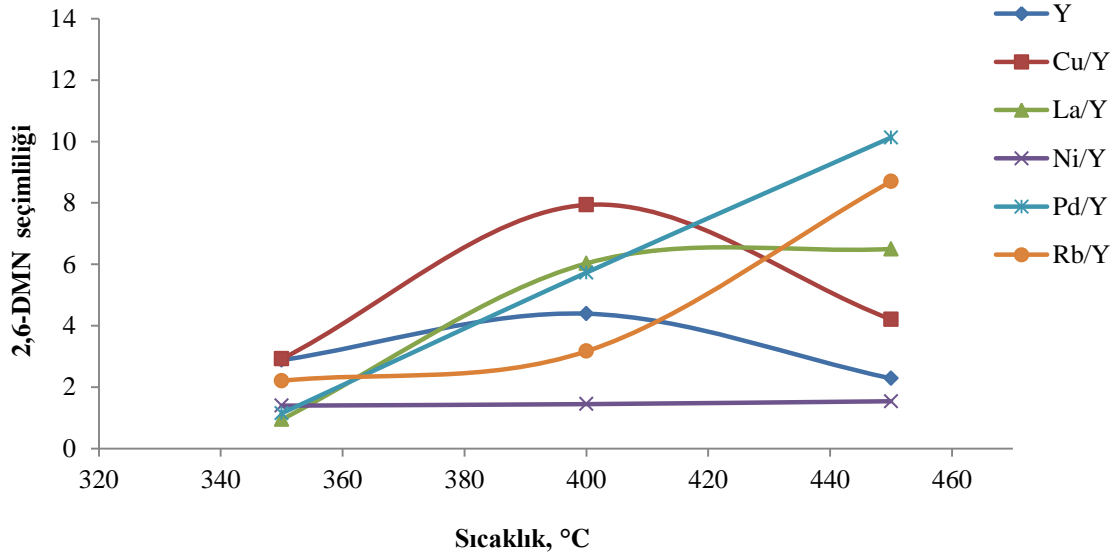
Pd emdirilmiş Y zeolit katalizörünün disproporsiyon test sonuçlarına bakılacak olursa, sıcaklığın artması ile seçimliliğin de arttığı ve Y zeolit katalizörleri arasında %10.13 olarak (WHSV1’de) en yüksek seçimlilik değerine ulaştığı görülmüştür. 350°C’de WHSV1’de seçimliliğin %1.15 olduğu halde sıcaklığın 50°C artması ile yine aynı boşluk hızında seçimliliğin 5 kat arttığı, sıcaklığın 100°C artmasıyla ise seçimliliğin 10 kat arttığı görülmüştür. WHSV2 için düşük sıcaklıklarda (350°C) seçimliliğin %0.51, yüksek sıcaklıklarda (450°C) ise 10 kat artarak %5.16 olduğu bulunmuştur. Pd/Y zeolit katalizöründe boşluk hızı arttıkça ise seçimlilik diğer katalizörlerde olduğu gibi azalmıştır.



Şekil 4.80 Rb/Y zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon)

Şekil 4.80 incelendiğinde, Y zeolit yapısına Rb emdirilmesi düşük sıcaklıklarda (350°C ve 400°C) 2,6-DMN seçimliliğini düşürse de yüksek sıcaklıkta (450°C) 3.5 kat artırdığı görülmüştür. Rb emdirilmiş Y zeolit katalizörü, Y zeolit katalizörleri arasında Pd/Y zeolit katalizöründen sonra ikinci en yüksek 2,6-DMN seçimliliği gösteren katalizördür. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda WHSV1 ve WHSV3’de %2.5 civarında olan seçimlilik, sıcaklığın 450°C’ye çıkarılmasıyla uygun olarak %8.70 ve %8.15’e ulaştığı görülmüştür. WHSV2 durumunda ise sıcaklık artışı ile diğer boşluk hızlarında olduğu gibi olmasa da 1.5 kat kadar artış gözlemlenmiştir.

Değişik sıcaklıklarda ve boşluk hızının 1st^{-1} olduğu durumda Y zeolit, Cu/Y, La/Y, Ni/Y, Pd/Y ve Rb/Y zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleşen disproporsiyon reaksiyon sonuçları şekil 4.81’de verilmiştir.



Şekil 4.81 Y zeolit tipi katalizörler için farklı sıcaklık ve 1st^{-1} boşluk hızında 2,6-DMN seçimliliği (disproporsiyon)

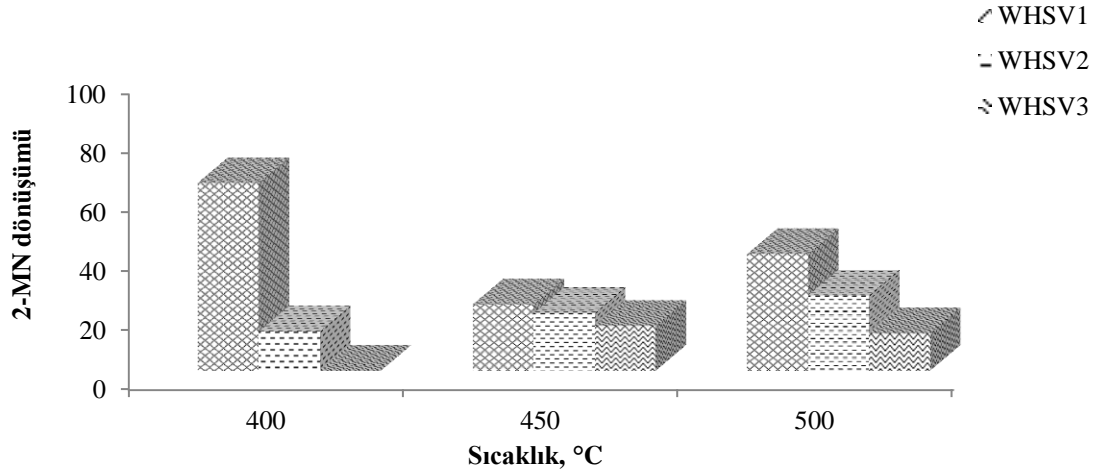
Şekil incelendiğinde, 2,6-DMN seçimliliği 350°C’de $Y=Cu/Y>Rb/Y>La/Y=Ni/Y=Pd/Y$ şeklinde sıralanırken sıcaklığın 400°C’ye çıkmasıyla, seçimlilik değeri Ni/Y zeolit katalizöründe sabit kalırken, diğer tüm katalizörlerde yüksek bir artış görülmektedir. Aynı sıcaklıkta Cu/Y zeolit katalizörü üzerinde 2,6-DMN seçimliliği %8 olarak en yüksek değeri vermiştir. Sıcaklığın 450°C’ye çıkmasıyla seçimlilik Ni/Y, Cu/Y ve Y

zeolit katalizörlerinde düşüş gösterirken, La/Y zeolitinde seçimlilik değeri yaklaşık sabit kalmıştır. Pd/Y ve Rb/Y katalizörlerinde ise seçimlilik değeri sıcaklığın 450°C'ye çıkmasıyla artmış ve Y zeolit katalizörlerinin disproporsiyon test sonuçlarında en yüksek seçimlilik değerine %10.13 ile Pd/Y zeolitin ulaştığı görülmektedir.

Y zeolit ve Me/Y zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN'in metilasyon ve disproporsiyon sonuçlarından elde edilen %2,6-DMN seçimliliği değerleri genel olarak incelendiğinde metilasyon tepkimesi sonucunda elde edilen %2,6-DMN seçimliliğinin disproporsiyon tepkimesi sonucunda elde edilen seçimlilik değerlerinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Metilasyon reaksiyonlarında bu değer en yüksek Rb metali emdirilmiş Y zeolitte %16 civarlarında iken disproporsiyon reaksiyonlarında ise en yüksek %10 olarak Pd emdirilmiş Y zeolit katalizöründe bulunmuştur. Hem metilasyon hem disproporsiyon reaksiyonlarında en düşük seçimlilik değeri Ni emdirilmiş Y zeolit katalizöründe uygun olarak %9.42 ve %1.54 olarak çıkmıştır. Sonuç olarak Y zeolitin yapısına Ni metalinin yüklenmesinin 2,6-DMN seçimliliği için uygun olmadığı, diğer yüklenen metallerin ise 2,6-DMN seçimliliğini artırdığı söylenebilir.

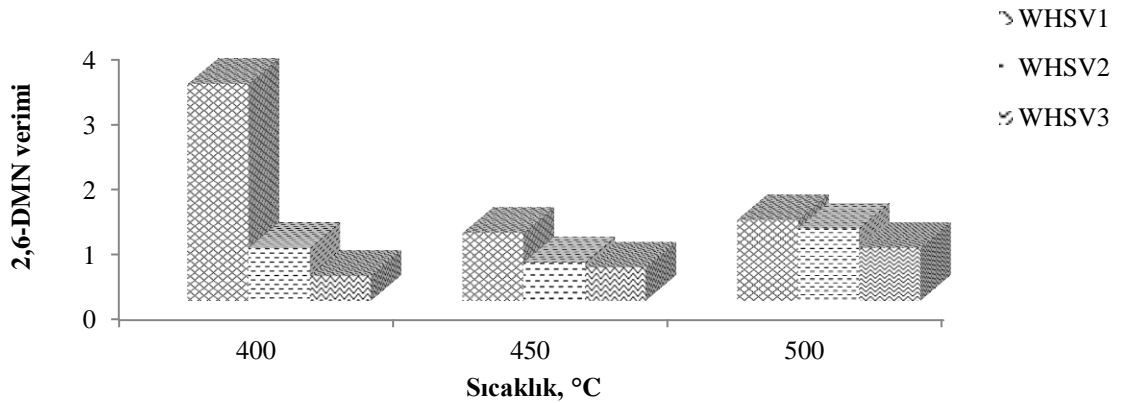
4.2.5 Farklı kalsinasyon sıcaklığı etkileri

Kalsinasyon sıcaklık programının değişikliğinin 2-MN dönüşümü, 2,6-DMN verimi, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ve 2,6-DMN seçimliliği üzerinde etkisini gözlemlemek için Y zeolit katalizörleri arasından La emdirilmiş Y zeolit katalizörler için kalsinasyon sıcaklığı değiştirilerek deneyler tekrar edilmiştir. 750°C'de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit için kütlece 2-MN dönüşümü, 2,6-DMN verimi, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ve 2,6-DMN seçimliliği şekil 4.82- 4.85 aralığında verilmiştir.



Şekil 4.82 750°C’de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit için 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

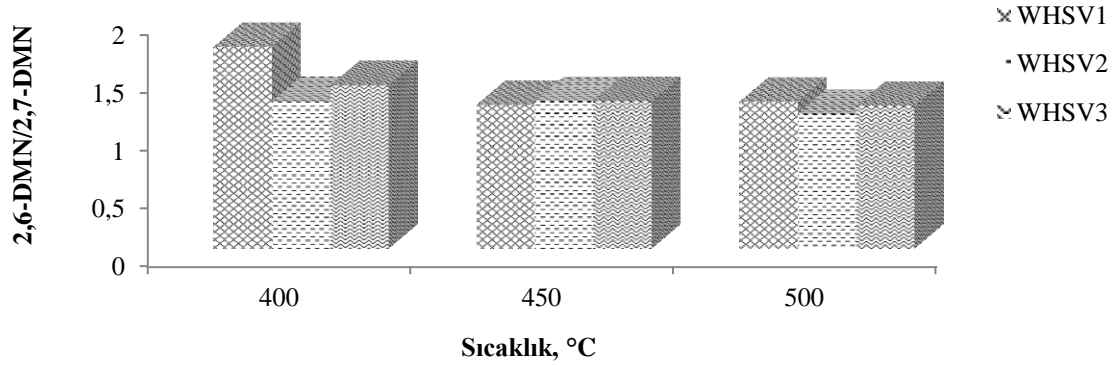
Şekil incelendiğinde genel olarak kütlece 2-MN dönüşümünde boşluk hızının artmasıyla azalma gözlemlenmiştir. 400°C’de bu düşüş yaklaşık %60 civarındadır ve en yüksek değer bu sıcaklıkta %63.5 bulunmuştur. Sıcaklıkla artması beklenen dönüşüm 500°C’de %39.5’e düşmüştür. 550°C’de kalsinasyon yapılan deney sonuçlarına bakıldığında, en yüksek değer 350°C’de %65.75 bulunmuştur. 400°C ve 500°C sıcaklıklar incelendiğinde, 550°C’de kalsinasyon yapılan deney sonuçlarından yaklaşık 2 kat daha yüksek değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.83 750°C’de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit için kütlece 2,6-DMN veriminin sıcaklıkla değişimi

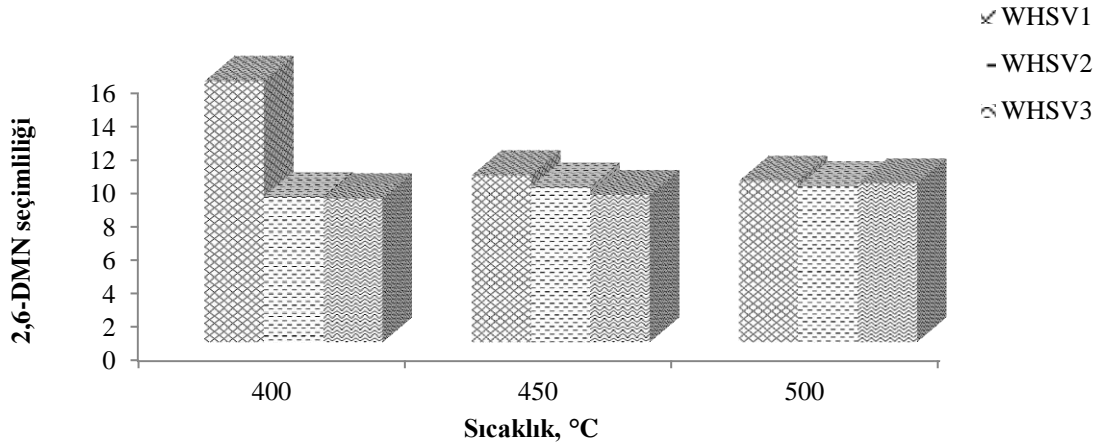
Kalsinasyon sıcaklığı arttırıldığında 2,6-DMN veriminde gözle görülür bir şekilde artış gözlemlenmiştir. Örneğin 550°C’de yapılan deney sonuçları ile karşılaştırıldığında,

şekil 4.83’de verilen sonuçlarda 450°C’de en yüksek değere %1.04’da ulaşılmışken, diğer kalsinasyon grafiğinde 450°C sıcaklığında %0.41’e ulaşılmıştır. Aynı şekilde grafiğin geneline bakılacak olursa, en yüksek değer 400°C ve WHSV1’de %3.33, 550°C kalsinasyon sıcaklığında yapılan deneylerde ise 450°C’de 1.02 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.84 750°C’de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

750°C’de kalsinasyona tabi tutulan La/Y zeoliti için çizilen şekil 4.84’de en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oran değeri 400°C ve WHSV1’de 1.74 olarak bulunmuştur. 550°C’de yapılan deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oran değerinin 350°C ve WHSV2’de 1.41 olarak bulunduğu, böylece kalsinasyon sıcaklığının artırılmasının oranı artırdığı görülmüştür.



Şekil 4.85 750°C’de kalsinasyon yapılmış La/Yzeolit için 2,6-DMN seçimliliği

Şekil 4.85 incelendiğinde, sıcaklığın 400°C’den 500°C’ye yükseltilmesi ile belirgin bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. En yüksek değer 400°C’de WHSV1 boşluk hızında %15.62 bulunmuştur. Y zeolit yapısına La emdirilerek 550°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, en yüksek değer 350°C’de WHSV2 boşluk hızında %10 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde sıcaklık ve boşluk hızı değiştiğinde seçimlilikte belirgin bir fark olmamıştır. Sonuç olarak kalsinasyon sıcaklığının 550°C’den 750°C’ye çıkartılmasıyla 2,6-DMN seçimliliğinde dikkat çeken artışın olduğu görülmüştür.

4.3 Katalizörlerin Kok Tayini

3.6 başlığı altında anlatılan kok tayini yöntemi ile bazı katalizörlerin kok tayinleri yapılmış ve sonuçlar çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Zeolit katalizörlerin kok tayini sonuçları

Katalizör	%Kok	
	Metilasyon	Disproporsiyon
Yzeolit	23.86	25.12
Cu/Yzeolit	24.75	23.45
La/Yzeolit	20.51	26,83
Ni/Yzeolit	23.56	20.14
Pd/Yzeolit	22.44	22.08
Rb/Yzeolit	24.13	22.63

Çizelge 4.7 incelendiğinde, görüldüğü gibi kullanılan zeolit katalizörler üzerinde kok çökmesi metilasyon yönteminde %20.51-%24.75, disproporsiyon yönteminde ise %20.14-%26.83 arasında değişmektedir. En düşük kok çökmesinin disproporsiyon yönteminde Ni/Y zeolit katalizöründe, en yüksek kok çökmesinin ise yine aynı yöntemde La/Y zeolit katalizöründe çıktığı görülmektedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1 Değerlendirme

Bu tez çalışmasında, Zeolyst firmasından temin edilmiş Y zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN'den metilasyon ve disproporsiyon reaksiyonları ile dimetilnaftalinlerin, özellikle PEN üretiminin ana maddesi olan 2,6-dimetilnaftalinin sentezi araştırılmıştır. Temin edilen Y zeolite Cu, La, Ni, Pd ve Rb metalleri eklenerek 2,6-DMN sentezine etkisi incelenmiştir. Ayrıca La emdirilmiş Y zeolit katalizörünün hazırlanmasında farklı kalsinasyon sıcaklığı denenerek 2,6-DMN sentezine etkisine bakılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin BET, SEM, FTIR, XRF, ICP-OES ve XRD analizleri yapılmış ve yorumlanmıştır. Deneyler belirtilen katalizörler üzerinde 3 farklı boşluk hızında ve 3 farklı sıcaklıkta denenmiş ve ürünlerin tanımlanması yapılmıştır. Yapılan çalışmaların değerlendirmesi ve çıkarılan sonuçlar bu bölümde yer almaktadır.

Y zeolit ve metal emdirilmiş Y zeolit katalizörlere yapılan BET analizleri ile çizilen sorpsiyon eğrilerinin hepsinin IUPAC sınıflandırılmasına göre IV tip izoterme uygun oldukları, yani mezogzneli oldukları görülmüştür. Metal emdirilmesinin mezo gözenekliliği bozmadığı ve BET yüzey alanının metal yükleme işleminin ardından azaldığı görülmüştür. Bu olay zeolitin yapısını oluşturan mezo gözeneklerin metal yükleme işleminin ardından metal atomları ile kapanmasıyla açıklanmaktadır.

Y zeolit katalizörleri için çekilen SEM analiz sonuçlarından Cu metali dışındaki metallerin Y zeolit yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve zeolit yapısına metal emdirilmesinin yüzey morfolojisini bozmadığı görülmektedir. Ancak Cu metali emdirilmiş. Y zeolitin SEM sonucunda metallerin topaklanma sergiledikleri görülmüştür.

Y zeolit ve metal emdirilmiş Y zeolit katalizörlere FTIR analizleri yapılmıştır. Sonuçlara bakarsak metal yüklenmemiş Y zeolitin FTIR sonucu ile metal yüklenmiş Y zeolit katalizörleri arasında bir fark görülmemektedir. Bunun nedeni olarak metal

yüklenmemiş Y zeolitin yapısında bulunan Al ve Si metallerrinin yüklenen metallerle aynı bölgede gözükmesidir.

Hazırlanan katalizörlere yapılan ICP-OES ve XRF analizleri Y zeolite istenilen oranda metal yükleme işlemlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Metal yüklenmiş ve metal yüklenmemiş Y zeolit katalizörlerine yapılan XRD analiz sonuçları karşılaştırıldığında, yapıya metal yüklenmesinin kristal yapı üzerinde çok büyük değişiklikler yapmadığı, emdirilen metallerle ait piklerin Y zeolit skalasının büyüklüğü ve emdirilen metallerin pik şiddetlerinin küçüklüğü nedeniyle belirgin gözükmediği düşünülmektedir.

Metal yüklenmemiş ve metal yüklenmiş Y zeolit katalizörleri üzerinden 2-MN'in metilasyonu çalışılmış ve oluşan ürünlerin tanımlanması yapılmıştır. Oluşan ürünler arasında besleme olarak kullanılan 2-MN'in dönüşümü incelenmiştir. Yapılan incelemelerde, boşluk hızının artışı ile 2-MN dönüşümlerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca zeolit katalizörler arasında Y zeolit katalizörüne has çabuk deaktive olma olayından dolayı Y, La/Y, Cu/Y ve Ni/Y zeolit katalizörlerinde 2-MN dönüşümlerinin sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür. Deneyin yapılışına 350°C'den başlanıldığı için adı geçen katalizörlerde en yüksek dönüşümün 350°C ve WHSV1'de sırasıyla %69.38, %65.75, %79.25, %41.48 çıktığı görülmüştür. Y zeolit yapısına Pd ve Rb metallerrinin emdirilmesiyle ise yapının çabuk deaktive olmasını önlenmiştir. Bu metaller yüklenmiş Y zeolit katalizörlerinin testi sonucunda sıcaklık artışı ile 2-MN dönüşümlerinin arttığı görülmüştür. Bu metallerrin yüklenmesiyle düşük sıcaklıkta (350°C) yapılan deney sonuçlarında ise 2-MN dönüşümleri sırasıyla %15.44 ve %58.19 çıkmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki, düşük sıcaklıklarda (350°C) 2-MN dönüşümünün yüksek olması istenen deneylerde, Y zeolit yapısına yalnız Cu metalinin emdirilmesi 2-MN dönüşümünü artıracaktır. Ancak sonuçlarda incelenen 2,6-DMN verimi bu katalizör için düşük olduğundan, yüksek 2-MN dönüşümünü sağlayan Cu/Y zeolit katalizörünün test sonuçları 2-MN'in çoğunun 2,6-dimetilnaftalin değil diğer dimetilnaftalin ve trimetilnaftalinlere dönüştüğünü göstermektedir. Sonuç olarak Y zeolit katalizörleri

üzerinde gerçekleştirilen metilasyon çalışmalarında ulaşılan en düşük dönüşüm değeri %15 ile Pd/Y, en yüksek dönüşüm ise %79 ile Cu/Y zeolit katalizöründe bulunmuştur. Metal yüklemekten başka kalsinasyon sıcaklığının değiştirilmesinin de (750°C'e çıkarılması) 2-MN dönüşümüne etkisine bakılmıştır. La/Y zeolit katalizörü üzerindeki kalsinasyon değişikliğinin 2-MN dönüşümünü düşürdüğü görülmüştür.

Y zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN'in disproporsiyonu incelenmiş ve 2-MN dönüşümünün metilasyon reaksiyonundan farklı olarak tüm katalizörler için sıcaklık artışıyla arttığı görülmüştür. Boşluk hızının artmasıyla ise dönüşümün azaldığı görülmektedir. Gerçekleştirilen deneylerde en yüksek 2-MN dönüşümü 450°C sıcaklığında WHSV1 olduğu durumda %60.5 olarak Rb metali emdirilmiş Y zeolit katalizöründe çıkmıştır. 350°C'de Y zeolit yapısına La yüklenmesi kütlece %2-MN dönüşümünü düşürürken Cu, Ni, Pd ve Rb yüklenmesi artırmıştır. 350°C'de en yüksek dönüşüm değeri %41 olarak Ni/Y zeoliti üzerinde gerçekleşmiştir. 450°C sıcaklıkta kütlece %2-MN dönüşüm değerleri Rb/Y>Pd/Y>La/Y>Ni/Y>Cu/Y=Y zeolit şeklinde olduğu belirlenmiştir. Metilasyon ve disproporsiyon reaksiyonları karşılaştırıldığında, metilasyon yönteminde daha yüksek %2-MN dönüşümlerinin çıktığı görülmüştür.

Y zeolit katalizörleri üzerinde yapılan metilasyon ve disproporsiyon çalışmalarında metal yüklemenin, sıcaklığın, boşluk hızının ve kalsinasyon sıcaklığının 2,6-DMN verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Metilasyon yöntemi ile yapılan deneylerde 350°C'de, WHSV1'de Y zeolite Cu, Ni, Pd ve Rb yüklenmesi, WHSV2'de ise La metalinin yüklenmesi kütlece %2,6-DMN verimini artırmıştır. Bu sıcaklık için en yüksek 2,6-DMN verimi Rb emdirilmiş Y zeolitte %2.21 olarak bulunmuştur. 400°C'de Rb metali emdirilmiş Y zeolit katalizörü hariç diğer katalizörlerin hepsinde Y zeolitle kıyaslandığında bir azalma görülmüş ve sıcaklığın 450°C'ye artması ile Cu emdirilmiş Y zeolit hariç tüm katalizörlerin kütlece %2,6-DMN verimlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek verimin 450°C'de Rb emdirilmiş Y zeolitinde %3.07 olduğu görülmüştür. Sonuçlardan görüldüğü gibi Y zeolit katalizörüne Rb metalinin emdirilmesi bütün sıcaklıklar için en yüksek (%2.21, %2.79, %3.07) kütlece %2,6-DMN verimlerine ulaşılmasını sağlamıştır. Rb metalinden sonra en yüksek verim

değerlerine Pd emdirilmiş Y zeolit katalizöründe ulaşılmıştır (%1.68). Kalsinasyon sıcaklığının değiştirilmesinin 2,6-DMN verimi üzerindeki etkisine bakacak olursak, kalsinasyon sıcaklığının 750°C'ye çıkarılmasıyla test edilen her üç sıcaklık için 2,6-DMN veriminin arttığı görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının değiştirilmesi 2-MN dönüşümünü azaltsa da 2,6-DMN verimini artırdığı için dönüşen 2-MN'nin çoğunlukla dimetilnaftalinlere dönüştüğünü söyleyebiliriz.

Disproporsiyon yöntemi ile yapılan çalışmalarda metal yüklemenin, sıcaklığın ve boşluk hızının 2,6-DMN verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi sabit boşluk hızında sıcaklığın artmasıyla Y zeolit ve Cu emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinde %2,6-DMN verimi artarken, daha sonra azalmıştır. Ni emdirilmiş Y zeolit katalizöründe ise sıcaklık artışı ile verimin azaldığı görülmüştür. La, Pd ve Rb emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinde ise sıcaklığın artması kütlece %2,6-DMN verimini artırmış bu artış Pd ve Rb emdirilmiş katalizörlerde daha belirgin olmuştur. Metilasyon yönteminde en yüksek verimi Rb metali emdirilmiş Y zeolit katalizörü vermesine karşın, disproporsiyon yönteminde ise en yüksek verimi %4.05 ile (450°C'de) Pd yüklenmiş Y zeolit katalizörü sağlamıştır. En düşük 2,6-DMN verimini de yine aynı katalizörde 350°C'de %0.04 olarak bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda Y zeolite La, Pd ve Rb metallerinin yüklenmesi verimi azaltmış, Cu ve Ni metallerinin yüklenmesi ise verimi artırmıştır. Yüksek sıcaklıklarda ise bu olayın tam tersi gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda Y zeolite La, Pd ve Rb metallerinin yüklenmesi kütlece %2,6-DMN verimini arttırmış, Cu ve Ni yüklenmesi ise verimi azaltmıştır.

Modifiye edilen Y zeolit katalizörleri üzerinde gerçekleştirilmiş metilasyon ve disproporsiyon testlerinde hesaplanan 2,6-DMN/2,7-DMN oranları 1.0 değerinin üzerinde çıkmıştır. Bu durum tüm katalizörlerle denenen test sonuçlarında 2,6-DMN veriminin 2,7-DMN veriminden daha fazla olduğunu göstermektedir. Metilasyon yöntemi ile yapılan çalışmalarda 350°C'de yapıya emdirilmiş Rb metali, 450°C'de ise Pd ve Rb metalleri hariç diğer metallerin Y zeolit katalizörüne göre daha düşük 2,6-DMN/2,7-DMN oranı verdikleri görülmektedir. Y zeolit, Cu/Y ve La/Y zeolit için en yüksek oranın 350°C'de, Ni/Y zeolit için 400°C'de, Pd ve Rb için ise 450°C'de çıktığı

görülmüştür. Metilasyon reaksiyonlarında, tüm sıcaklıklar için en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranını 1.69 olarak Rb metali yüklü Y zeolit katalizörünün verdiği görülmüştür. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının artırılmasının 2,6-DMN/2,7-DMN oranını artırdığı görülmüştür.

Disproporsiyon deneylerinde Y zeolit için 2,6-DMN/2,7-DMN oranı sıcaklıkla önce artıp sonra azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (350°C) Y zeolite sadece Rb metalinin yüklenmesi oranı artırmaktadır. Diğer metallerin yüklendiği Y zeolit katalizörü ile metal modifiye edilmemiş Y zeolit kıyaslandığında 2,6-DMN/2,7-DMN oranının azaldığı görülmüştür. Y, La/Y, Cu/Y ve Ni/Y zeolit katalizörlerinde oranın sıcaklığın 400°C'e artması ile arttığı, 450°C'e artmasıyla ise azaldığı, böylece bu katalizörler için en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranının 400°C'de çıktığını söyleyebiliriz. Pd ve Rb için ise sıcaklık artması ile oranın da arttığı ve Y zeolit katalizörleri arasında en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranını veren (sırasıyla 1.78 ve 1.67) katalizörler olduğu görülmüştür.

Metal modifiye edilmemiş ve metal emdirilmiş Y zeolit katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen metilasyon ve disproporsiyon deneyleri sonucunda 2,6-DMN seçimliliği tanımlanmış ve hesaplanmıştır. Y zeolit ve Me/Y zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN'in metilasyon ve disproporsiyon sonuçlarından elde edilen %2,6-DMN seçimlilik değerleri genel olarak incelendiğinde metilasyon tepkimesi sonucunda elde edilen %2,6-DMN seçimliliğinin disproporsiyon tepkimesi sonucunda elde edilen seçimlilik değerlerinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Metilasyon reaksiyonlarında bu değer en yüksek Rb metali emdirilmiş Y zeolitte %16 civarlarında iken disproporsiyon reaksiyonlarında ise en yüksek %10 olarak Pd emdirilmiş Y zeolit katalizöründe bulunmuştur. Hem metilasyon hem disproporsiyon reaksiyonlarında en düşük seçimlilik değeri Ni emdirilmiş Y zeolit katalizöründe %9.42 ve %1.54 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak Y zeolitin yapısına Ni metalinin yüklenmesinin 2,6-DMN seçimliliği için uygun olmadığı, diğer yüklenen metallerin ise 2,6-DMN seçimliliğini artırdığı söylenebilir. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığının 750°C'e çıkarılmasıyla La/Y zeolit katalizöründe 2,6-DMN seçimliliğinin arttığı ve böylece kalsinasyon sıcaklığının artırılmasının deney

sonuçlarında yüksek seçimlilikte 2,6-DMN elde edilmesine olanak sağladığını söyleyebiliriz.

Sonuç olarak, metilasyon ve disproporsiyon çalışmalarında en iyi 2,6-DMN verimi ve 2,6-DMN seçimliliği değerlerini Rb ve Pd metalleri ile emdirilmiş Y zeolit katalizörlerinin verdiğini ve kalsinasyon sıcaklığının artırılmasının verim ve seçimliliği artırdığını söyleyebiliriz.

5.2 neriler

Bu alışmada 2-MN dönüşümü açısından yüksek değerler elde edilmesine karşın 2,6-DMN verimi açısından literatür değerleri ile benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır. Yani 2,6-DMN seçimliliği istenilen seviyeye getirilememiştir. Bu yüzden bu konudaki çalışmalar devam edilmelidir. 2,6-DMN seçimliliğini atırmada, şekil seçimli, farklı asitliğe sahip ve farklı metal yüklü yeni mezo gözenek yapısına sahip zeolit katalizörler denenmelidir. Katalizör dışında reaktantlar ve metilleme ajanları da değiştirilerek yüksek seçimlilikte 2,6-DMN retimi araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

Alp, E. 2005. Aromatik Bileşiklerin Zeolit Katalizörler Üzerinde Transalkilasyonu ve Disproporsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 143, Ankara.

Anonim. 2015. Web Sitesi: <http://www.solvekimya.com> (<http://www.solvekimya.com/site/makaleler/hammadeler-ve-makaleleri/zeolit-eldesi-ve-kullanimi-hammadeler-ansiklopedisi.html>), Erişim Tarihi: 15.04.2015.

Anonymous. 2015a. Web Sitesi: <http://nptel.ac.in> (<http://nptel.ac.in/courses/103102022/18>), Erişim Tarihi: 15.04.2015.

Anonymous. 2015b. Web Sitesi: <http://www.chemie-schule.de> (<http://www.chemie-schule.de/KnowHow/Faujasit>), Erişim Tarihi: 15.04.2015.

Anonimous. 2015c. Web Sitesi: <http://pi.hyosung.com> (http://pi.hyosung.com/pi_eng/car/tirecord/tirecord_03.do), Erişim Tarihi: 16.06.2015

Bai, X., Sun, K., Wu, W., Yan, P., Yang, J. 2009. Methylation of Naphthalene to Prepare 2,6-Dimethylnaphthalene Over Acid-dealuminated HZSM-12 Zeolites. Journal of Molecular Catalysis, 314, 81-87.

Baran, E. 2012. Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green Ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 121, Kilis.

- Bekkum, H.van, Flanigen, E.M. and Jansen, J.C. 1991. Introduction to Zeolite Science and Practice. Elsevier Science Publishers B.V., 754, New York.
- Berend, S. and Theo, L.M.M. 2008. Towards a Molecular Understanding of Shape Selectivity. *Nature*, 451, 671-678.
- Breck, D. W. 1974. Zeolite Molecular Sieves. Robert E. Krieger Publishing Company, 771, Florida.
- Breck, D. W. 1964. US 3 130 007
- Chen, N.Y., Garwood, W.E. and Dwyer F.G. 1996. Shape Selective Catalysis in Industrial Applications. Marcel Dekker Inc., 282, United States of America.
- Chen, Z., Wen, G.X., Nan W.Y., Sheng, W.X. and Shan, S.C. 2007. Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol to 2,6-dimethylnaphthalene over HZSM-5 Modified by NH_4F and SrO. *Chinese Chemical Letters*, 18, 1281-1284.
- Cubillas, P. and Anderson, M.W. 2010. Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation in Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. J. Cejka, A. Corma ve S. Zones (eds), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-55, Almanyaa.
- Douglas, S.C., Alberto, A., Thomas, A., Gilberto, A., Carmine, C., Ermanno, G., Joel, D.G., Friedrich, L., Hideo, M., Ernest, H.N., Elio, P., Donald, R.P., Simona, Q., Malcolm, R., Richard, A.Sh., Ekkehart, T. and Giovanna, V. 1997. Recommended Nomenclature For Zeolite Minerals: Report of The Subcommittee on Zeolites of The International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist*, 35,1571-1606.

- Gülen, J., Zorbay, F. ve Arslan, S. 2012. Zeolitler ve Kullanım Alanları, Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi /Karaelmas Science and Engineering Journal, 2 (1), 63-68.
- Hussmann, G. P. and McMahon, P. E. 1988. US 4 783 570
- Ibrahim, K. and Hall, A. 1995. New Occurrences of Diagenetic Faujasite in the Quaternary Tuffs of Northeast Jordan. Eur. J. Minera, 7, 1129-1135.
- Jin, L., Fang, Y. and Hu, H. 2006. Selective Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene by Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol on Zr/(Al)ZSM-5. Catalysis Communications, 7, 255-259.
- Jin, L., Zhou, X., Hu, H. and Ma, B. 2008. Synthesis of 2,6-dimethylnaphthanele by Methylation of 2-Methylnaphthalene on Mesoporous ZSM-5 by Desilication. Catalysis Communications, 10, 336-340.
- Köktürk, U. 1995. Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse ve Kail (eds), 21-22 Nisan, DEU Üni., İzmir.
- Köroğlu, H.J., Yüzer, H. ve Bulutcu, A.N. 2014. Zeolit Y Kristalizasyonuna Polielektrolitlerin Etkisi, 5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-5), 2-5 Eylül, Ankara Üniversitesi, KT32, Ankara.
- Kulprathipanja, S. 2010. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. John Wiley & Sons, 584, United States of America.
- Li, C., Li, L., Wu, W., Wang, D., Toktarev, A.V., Kikhtyanin, O.V. and Echevskii, G.V. 2011. Highly selective synthesis of 2,6-dimethylnaphtalane over alkaline treated ZSM-12 zeolite, Procedia Engineering, 18, 200-205.

- Lijun, J., Xiaojiang, Z., Haoquan, H. and Bin, M., 2008. Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene by Methylation of 2-methylnaphthalene on Mesoporous ZSM-5 by Desilication. *Catalysis Communications*, 10, 336–340.
- Lillwitz, L.D. 2001. Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate: precursor to polyethylene naphthalate. *Applied Catalysis A: General*, 221, 337-358.
- Lin, T.J., Meng, X. and Shi, L. 2014. Ni-exchanged Y-zeolite: An efficient heterogeneous catalyst for acetylene hydrocarboxylation. *Applied Catalysis A: General*, 485, 163-171.
- Lucas, N., Bordoloi, A., Amrute, A.P., Kasinathan, P., Vinu, A., Bohringer, W., Fletcher, J.C.Q. and Halligudi, S.B. 2009. A Comparative Study on Liquid Phase Alkylation of 2-Methylnaphthalene with Long Chain Olefins Using Different Solid Acid Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 352, 74-80.
- Marchena, C.L., Frenzel, R.A., Gomez, S., Pierella, L.B. and Pizzio, L.R. 2013. Tungstophoric Acid Immobilized on Ammonium Y and ZSM5 Zeolites: Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131, 187-196.
- Matsuda, T., Yogo, K., Nagaura, T. and Kikughi, E. 1990. Disproportionation of Methylnaphthalenes over Zeolite Catalysts. *Sekiyu Gakkaishi*, 33, 214-220.
- Michiels, P. and De. Herdt, O.C.E. 1987. *Molecular Sieve Catalysts*. Pergamon Press, 391, United States of America.
- Millini, R., Frigerio, F., Bellussi, G., Pazzuconi, G., Perego, C., Pollesel, P. and Romano, U. 2003. A priori selection of shape- selective zeolite catalysts for the synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene. *Journal of Catalysis*, 217, 298-309.

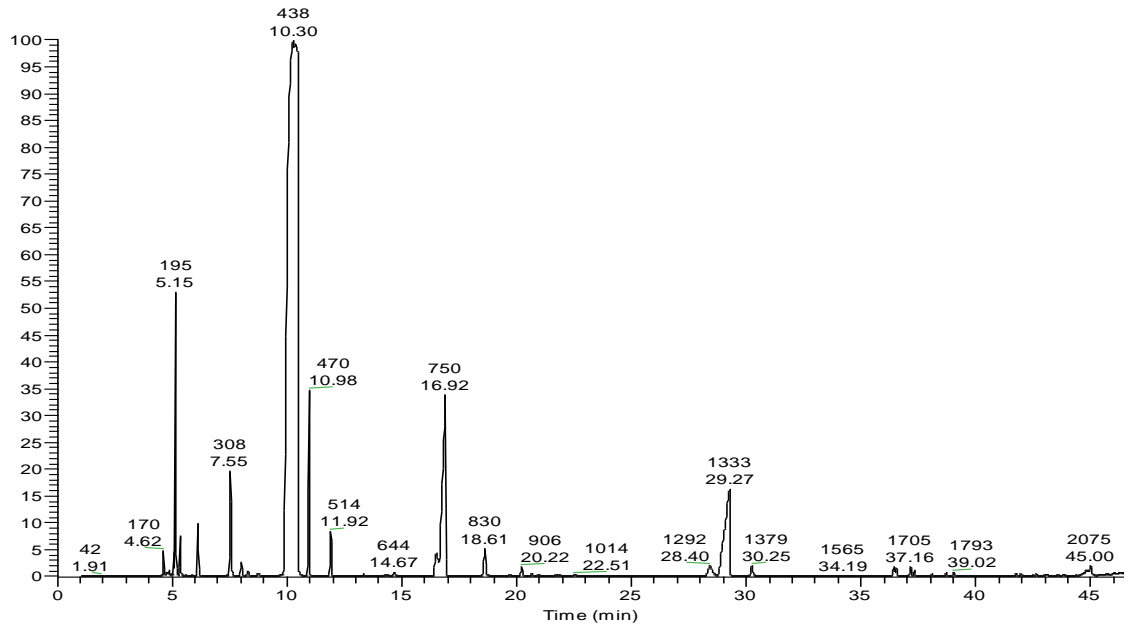
- Naccache, C. and Taarit, Y.B. 1984. Transition Metal Exchanged Zeolites: Physical and Catalytic Properties. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 396, Springer Netherlands.
- Nagim, I.A., Kulkarni, K.S. and Kulkarni, A.D. 2011. Impact of Zeolites In Petroleum Industries. Journal of Engineering Research and Studies, 2, 4, 272-275.
- Niftaliyeva, A. ve Karaduman, A. 2015. Y Zeolit Katalizörünün 2-Metil Naftalinin Disproporsiyonuna Katalitik Etkisi. Journal of Science and Technology-A, basımda.
- Niftaliyeva, A., Güleç, F., Şimşek, E.H., Güllü, M. ve Karaduman, A. 2015. Cu/Y ve La/Y Zeolit Katalizörleri Üzerinde 2-metilnaftalinin Metilasyon Kinetiği. Journal of Science and Technology-A, basımda.
- Öykü B. ve Ercüment K. 2013. Doğal Zeolitlerin Çevre Kirliliği Kontrolünde Kullanımı. Turkish Journal of Scientific Reviews, 6 (1), 169-174.
- Öz, E. 2003. Alkil Aromatik Birleşiklerin Sentetik Zeolitler Üzerinde Hidrojenasyonu. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 138, Ankara.
- Park, J.N., Wang, J., Hong, S.I. and Lee, C.M. 2005. Effect of Dealumination of Zeolite Catalysts on Methylation of 2-methylnaphthalene in a High-pressure Fixed-bed Flow Reactor. Applied Catalysis A: General, 292, 68-75.
- Perry, J.H. 1933. Chemical Engineers Handbook. Mcgraw-Hill Book Company, 1943, New-York.

- Pu, S.B. and Inui, T. 1996. Synthesis of 2,6-methylnaphthalene by methylation of Methylnaphthalene on Medium and large-pore Zeolite Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 146, 305-316.
- Reed, T.B. and Breck, D.W. 1956. Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. *Journal of the American Chemical Society*, 78 (23), 5972–5977.
- Richardson, J. 1999. *Principles of Catalyst Development*. Plenum Press, 147, New York.
- Robert, B. and Wincenty, S. 2003. Disproportionation of isopropylnaphthalene on zeolite catalysts. *J. of Catalysis*, 220, 13-22.
- Rollma, L.D., Valyocsik, E.W. and Shannon, R.D. 1983. Miscellaneous Solid-state Compounds, Zeolite Molecular Sieves. *Inorg. Synth.*, 22, 61, 227-234.
- Rudy W.T. 1992. *Zeolites of the world*. Geoscience Press Inc., 563, USA.
- Rwei S.P. 1999. Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Ethylene Naphthalate) Blends. *Polymer Engineering and Science*, 39, 12, 2475-2481.
- Scott M.A., Kathleen A.C. and Prabir K.D. 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker Inc., 270, New York.
- Şenol, Ş. 2011, Farklı Tip Zeolitler Kullanılarak Dolgulu Polimerik Membranlar Hazırlanması ve Sorpsiyon Davranışlarının incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 79, İstanbul.

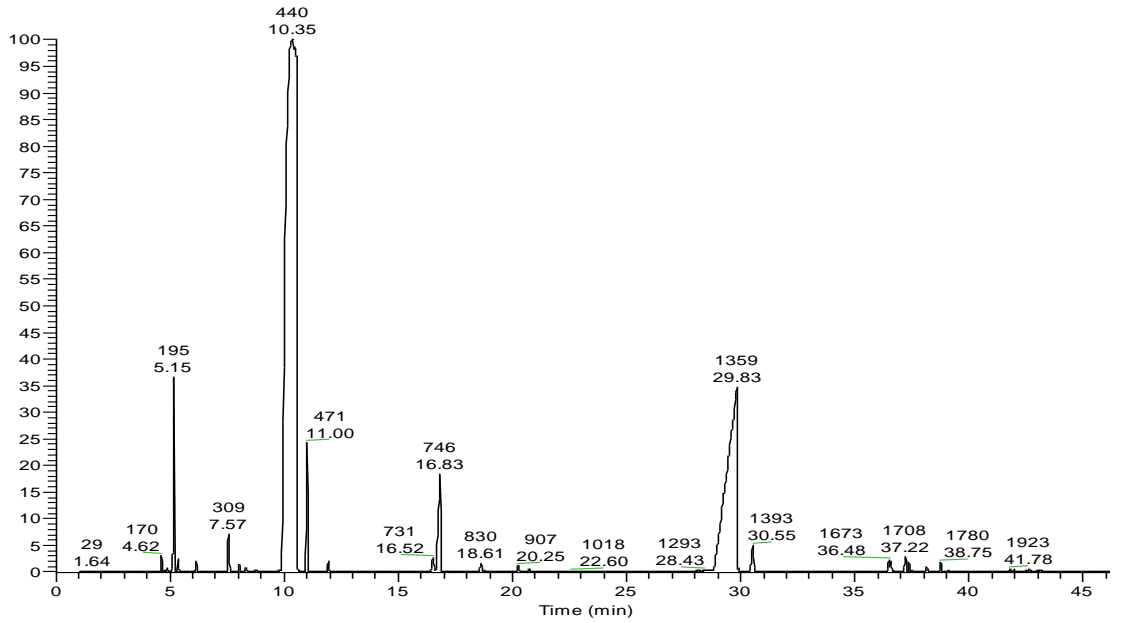
- Tonelli, A.E. 2002. PET versus PEN: what difference can a ring make?. *Polymer*, 43, 637-642.
- Tsutsui, T., Ijichi, K., Inomata, T., Setiadi, Kojima, T. and Sato, K., 2004, Enhancement of Conversion and Selectivity by temperature-swing unsteady-state Reaction Method in Shape-selective Methylation of Methyl-naphthalene with ZSM-5. *Chemical Engineering Science*, 59, 3993-3999.
- Tsutsui, T. and Ijichi, K. 2008. Enhancement of Conversion and Selectivity by Unsteady-state Operation in Shape-Selective Synthesis of 2,6-Dimethyl-naphthalene with ZSM-5. The Saudi Arabia-Japan Joint Symposium Dhahran, Saudi Arabia, November 16-17, 2008
- Vasudha, D. 2008. Fe-Modified ZSM-5 Shape Selective Catalysts For The Synthesis Of 2,6-Dimethyl-naphthalene. Submitted In Partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Master of Science. The Pennsylvania State University, Department of Energy and Mineral Engineering, 93, Pennsylvania.
- Wang, Y., Xu, L., Yu, Z., Zhang, X. and Liu, Z., 2008. Selective alkylation of naphthalene with tert-butyl alcohol over HY zeolites Modified with Acid and Alkali. *Catalysis Communications*, 9, 1982-1986.
- Weitkamp, J. and Puppe, L. 1999. *Catalysis and Zeolites*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 564, New York.
- Wieslaw, J.R., Petr, N., Russell, E.M., Paul, S.W, Valerie, R.S., Sharon, E.A., Pavla, C., Lukas, G., Miroslav, P., Arnost, Z. and Shvets, C. 2013. A family of Zeolites with Controlled Pore Size Prepared Using a top-down Method. *Nature Chemistry*, 5, 628–633.

- Willige van, R.W.G. 2002. Effects of Flavour Absorption on Foods and their Packaging Materials. PhD thesis, Wageningen University, 140, The Netherlands.
- Wu, W., Wu, W., Kikhtyanin, O.V., Li, L., Toktarev, A.B., Ayupov, A.B., Khabibulin, J.F., Echevsky, G.V. and Huang, J. 2010. Methylation of Naphthalene on MTW-type Zeolites. Influence of Template Origin and Substitution of Al by Ga. *Applied Catalysis*, 375, 279-288.
- Yaşar, G. 2010. Nano Boyutta Zeolit Destekli Metal Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu Ve Karbonmonooksidin Metanlaşması Reaksiyonunda Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler, 60, Ankara.
- Yüksel, E.F. 2005. Mikrogözenekli Katıların İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 65, Ankara.
- Zhang, Y., Feng, J., Lyu, Z. and Li, X. 2014. Improved Stability and Shape Selectivity of 2,6-Dimethylnaphthalene by Methylation of Naphthalene with Methanol on Modified Zeolites. *Modern Research in Catalysis*, 3, 19-25.
- Zhao, L., Guo, X., Liu, M., Wang, X. and Song, C. 2010. Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol over NH_4F and Pt modified HZSM-5 Catalysts. *Catalysis, Kinetics and Reactors*. 18, 742-749.
- Zhao, Z., Wang, W., Qiao, W., Wang, G., Li, Z. and Cheng, I. 2006. HY Zeolite Catalyst for Alkylation of α -Methylnaphthalene with Long-Chain Alkenes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 164-170.
- Zhao, L., Wang, H., Lui, M., Guo, X., Wang, X., Song, C. and Lui, H. 2008. Shape-selective Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol over Hydrothermal Treated HZSM-5 Zeolite Catalysts. *Chemical Engineering Science*, 63, 5298-5303.

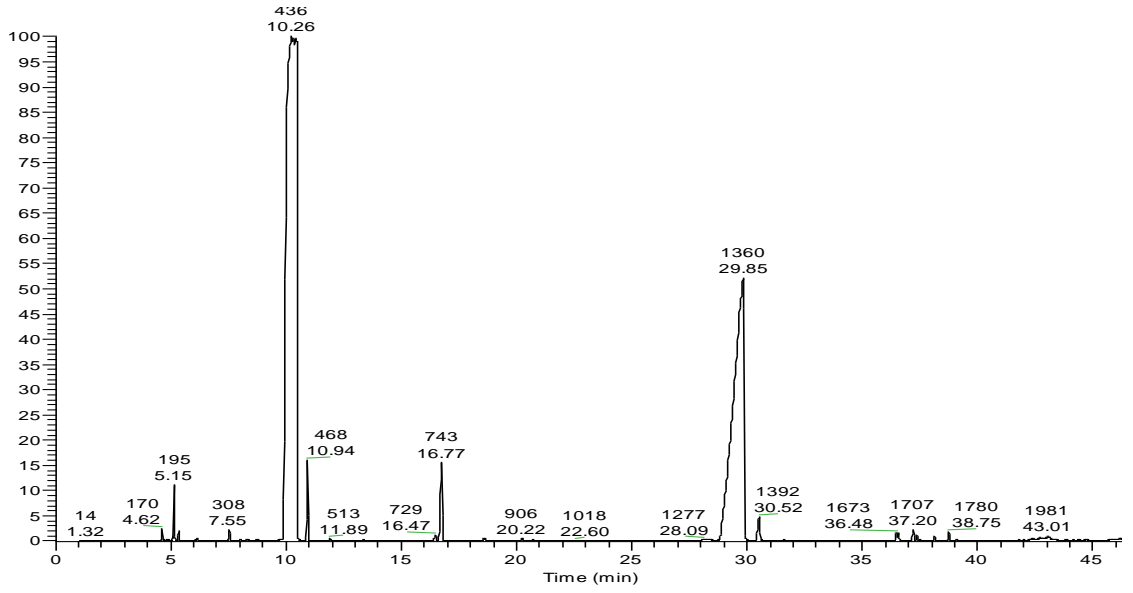
EK 1 GC-MS Pikleri



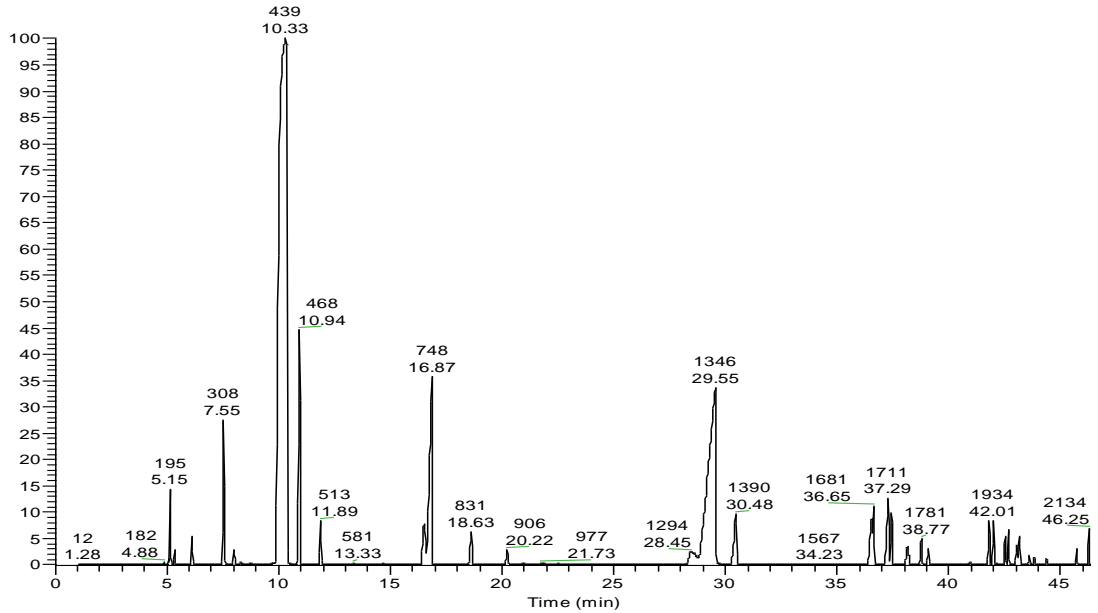
Şekil 1 Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



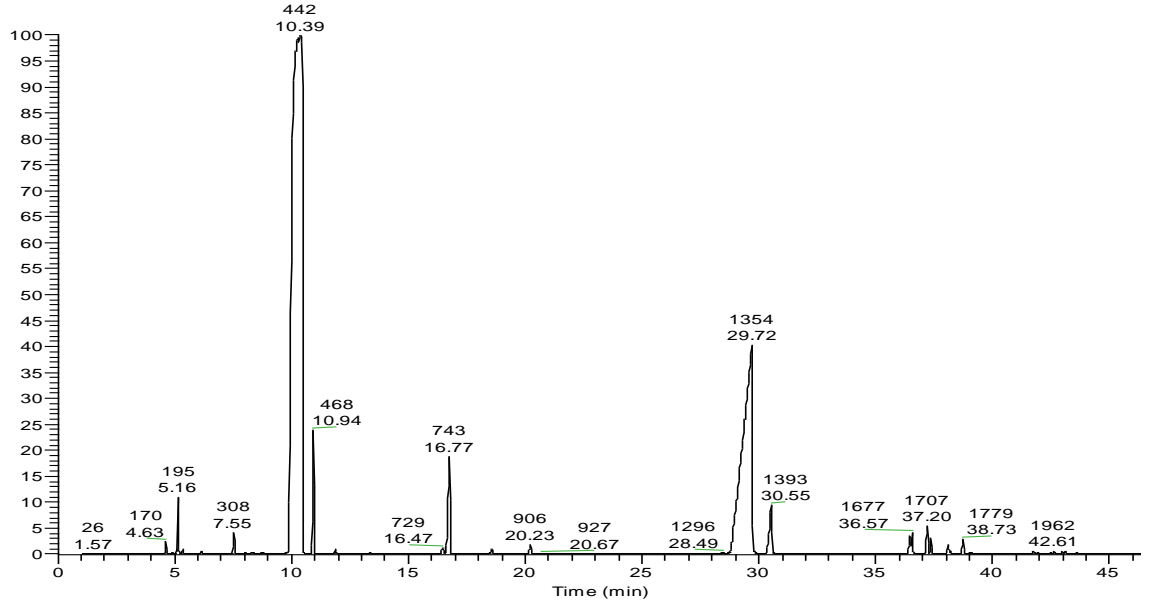
Şekil 2 Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



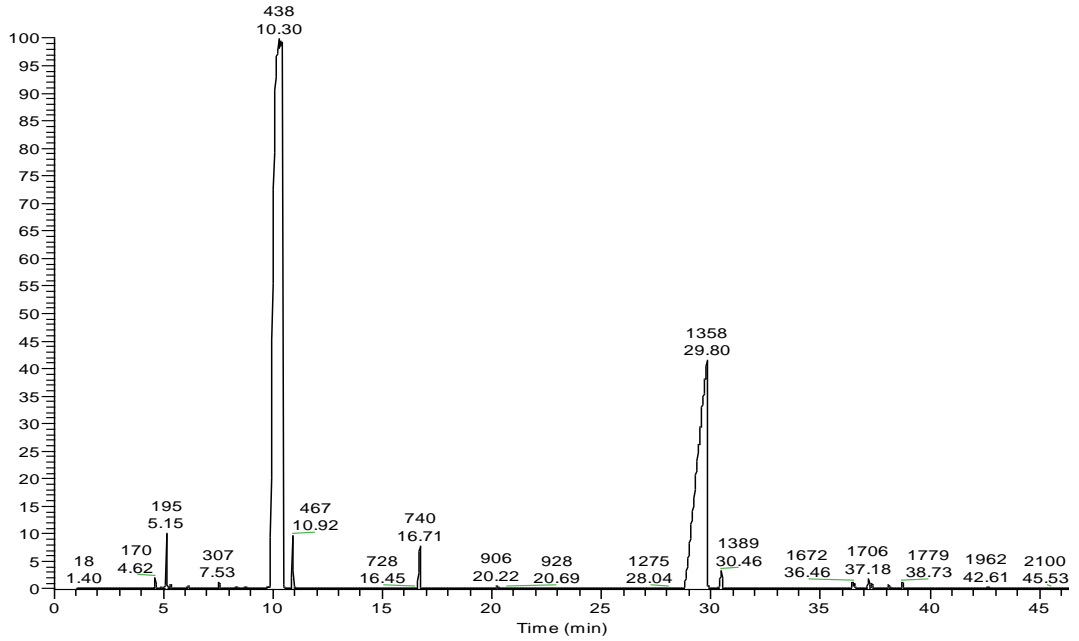
Şekil 3 Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



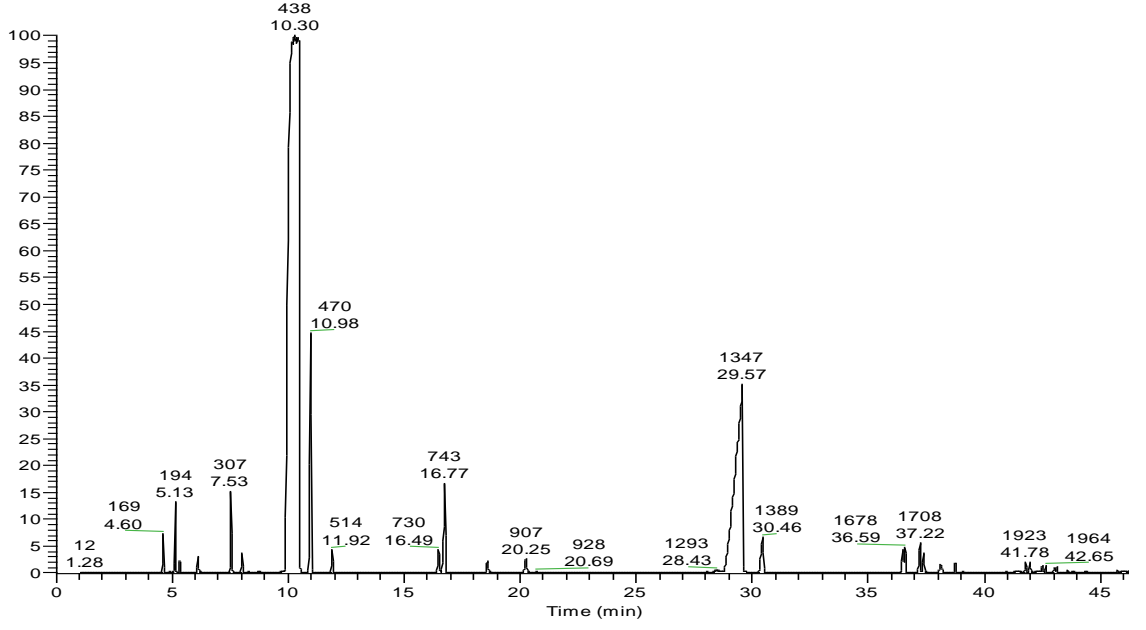
Şekil 4 Cu/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



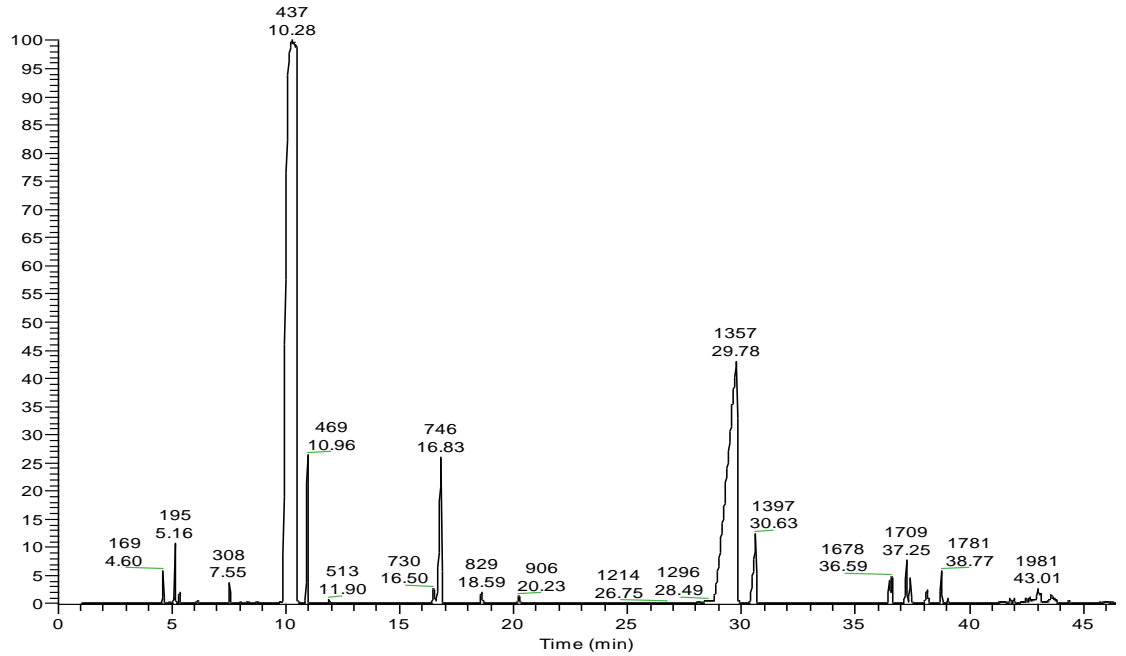
Şekil 5 Cu/Yzeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



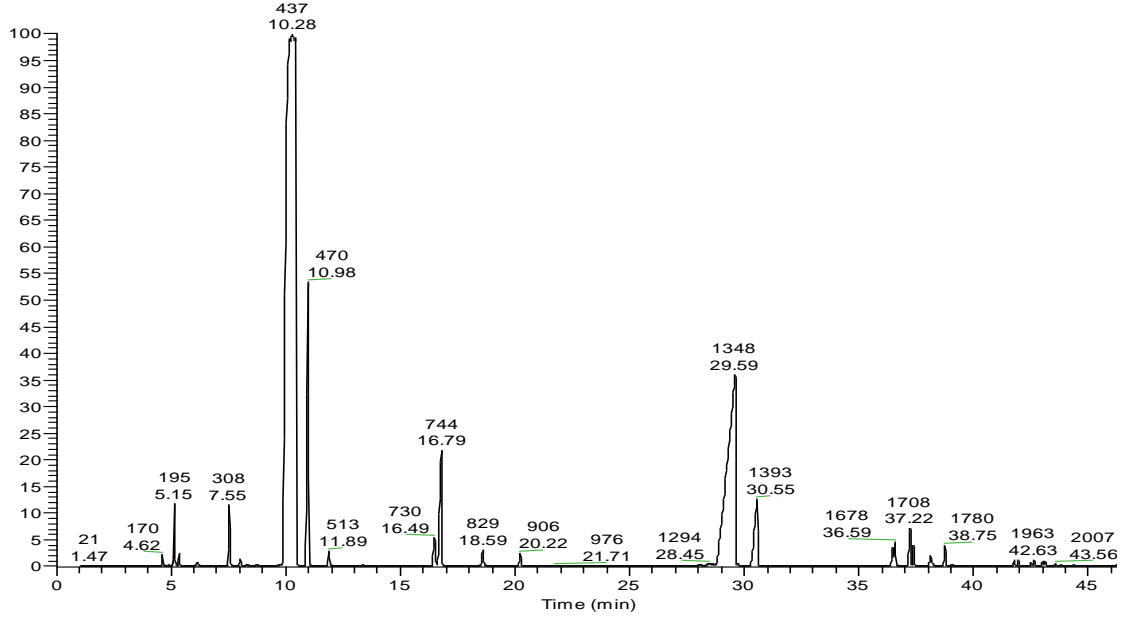
Şekil 6 Cu/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



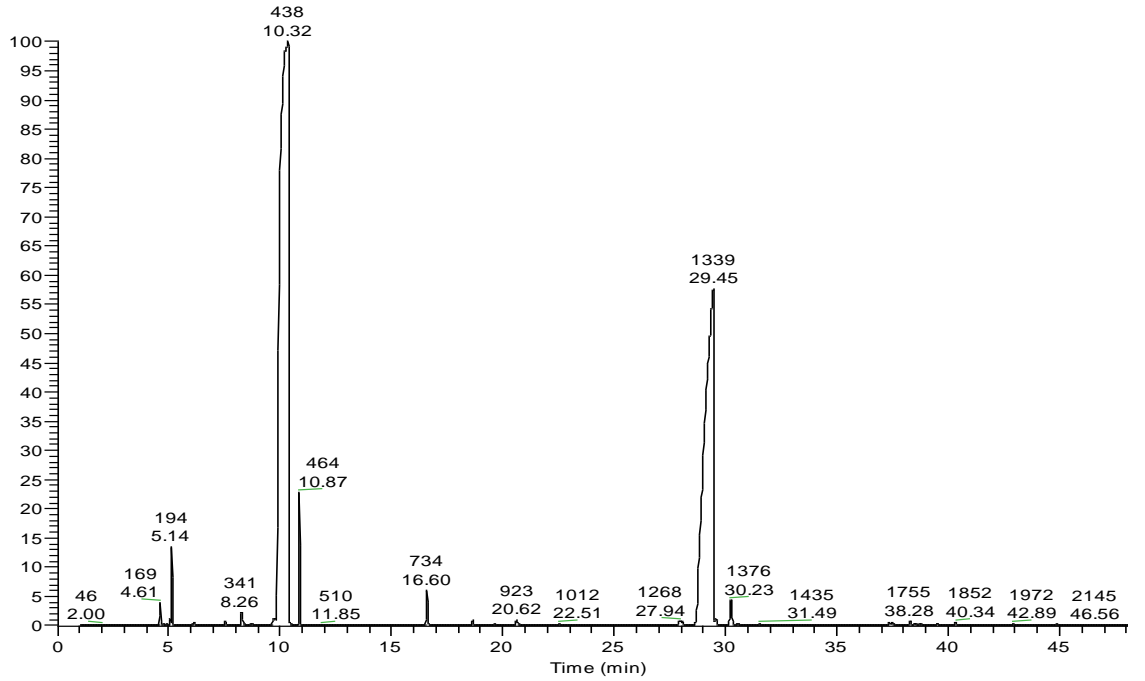
Şekil 7 La/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV2’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



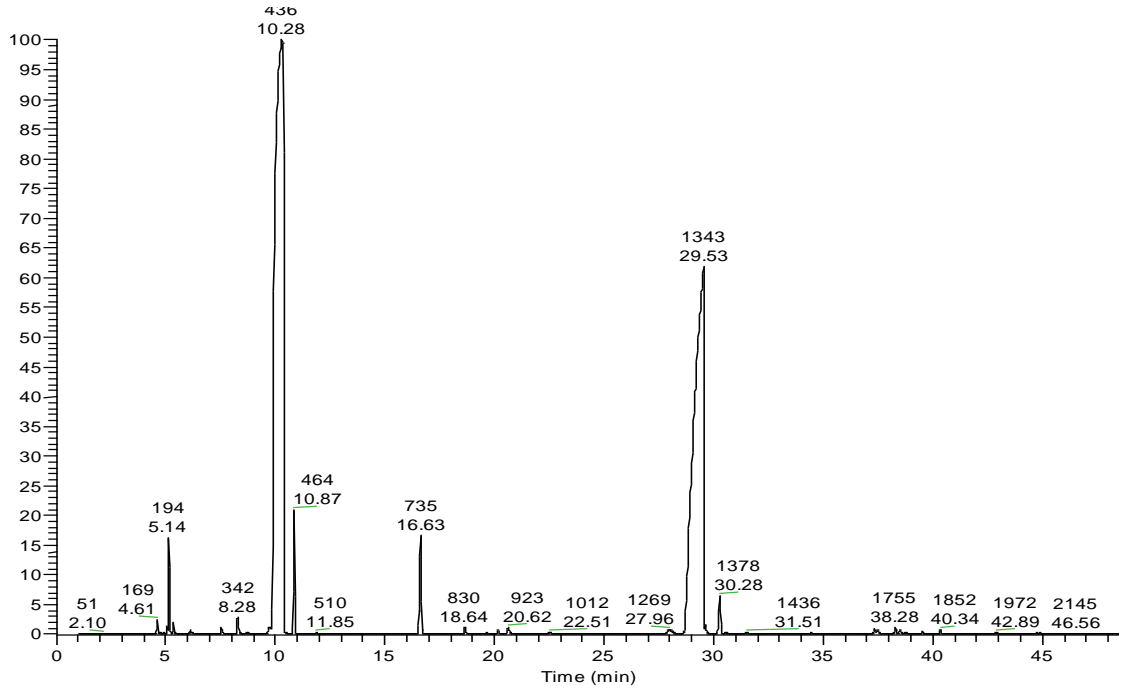
Şekil 8 La/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



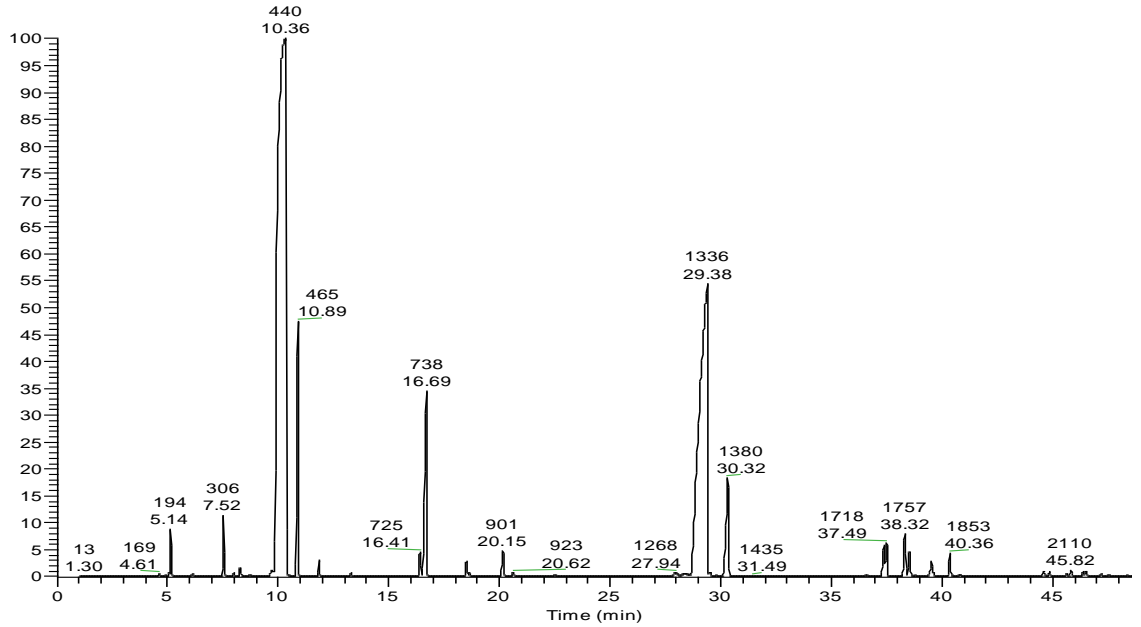
Şekil 9 La/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV2’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



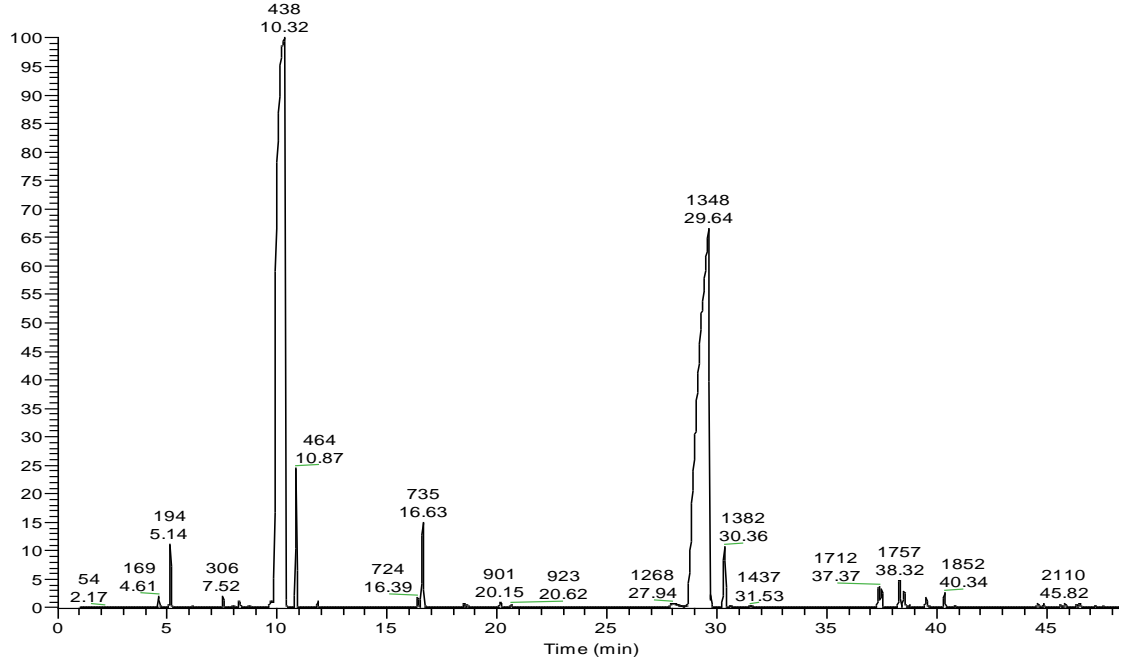
Şekil 10 Ni/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



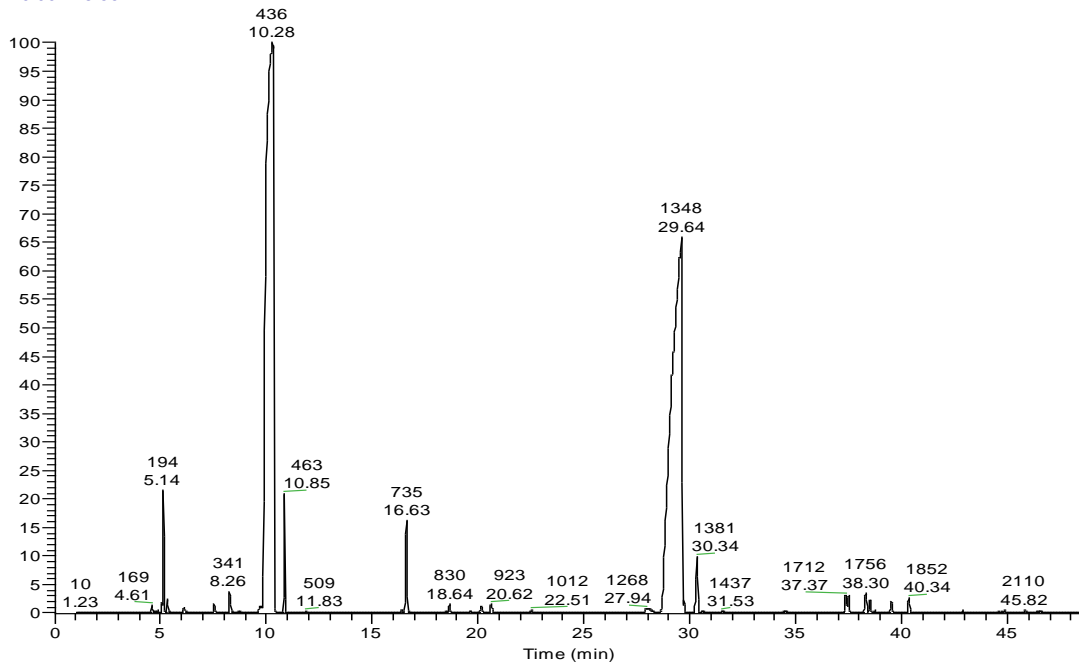
Şekil 11 Ni/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



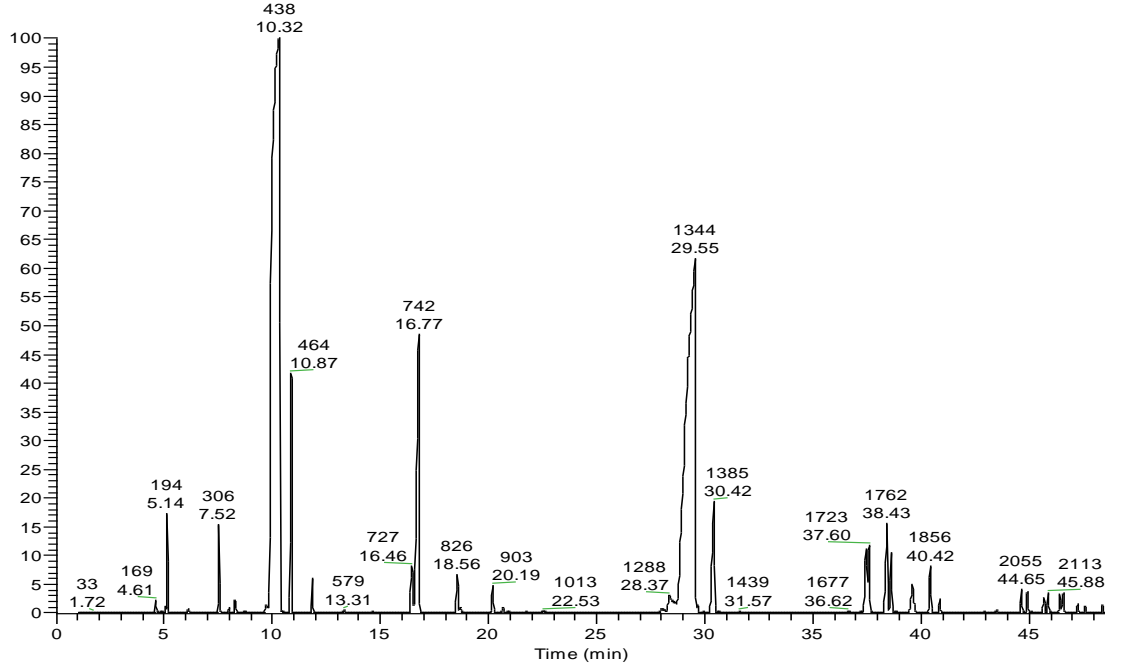
Şekil 12 Ni/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



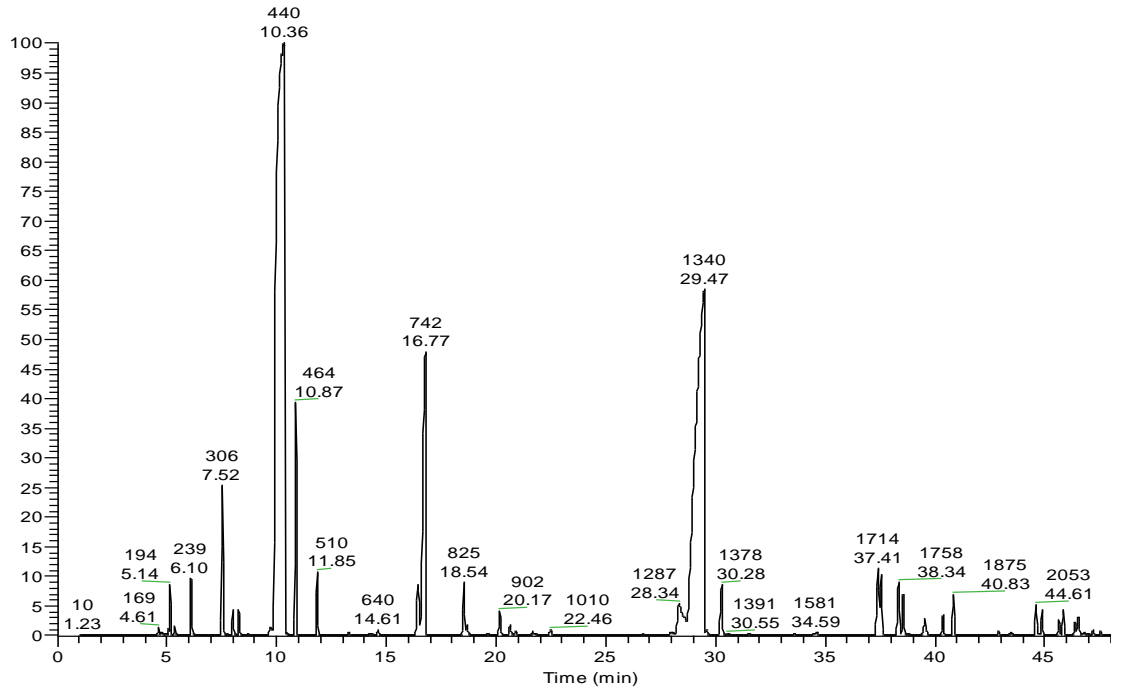
Şekil 13 Pd/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



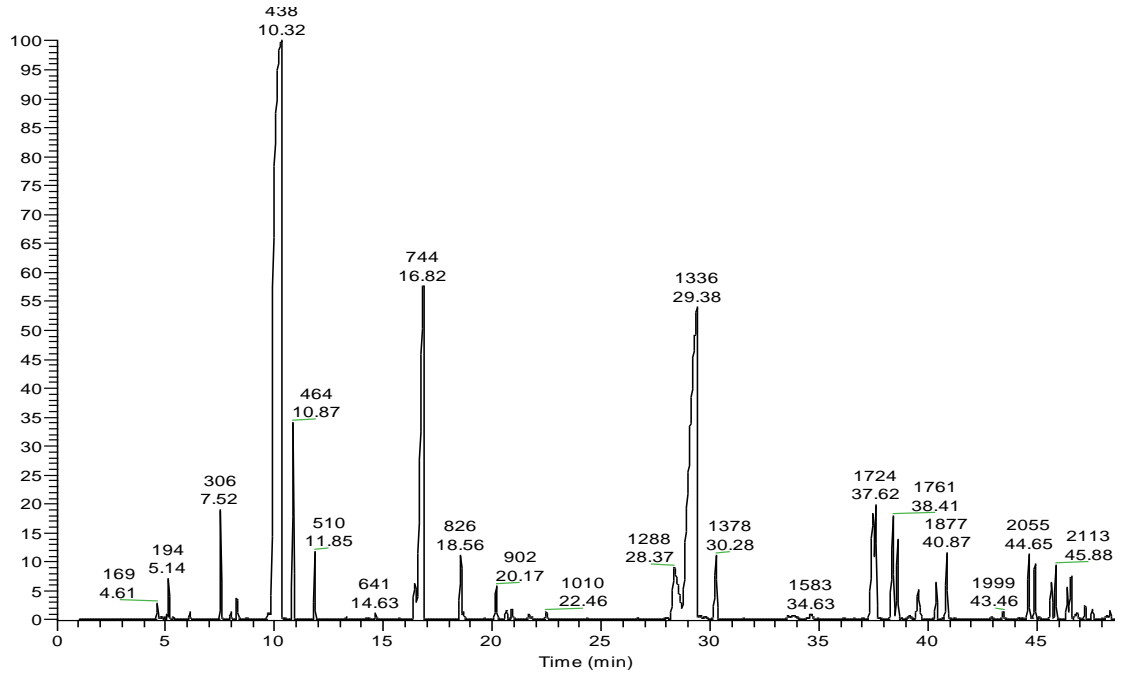
Şekil 14 Pd/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



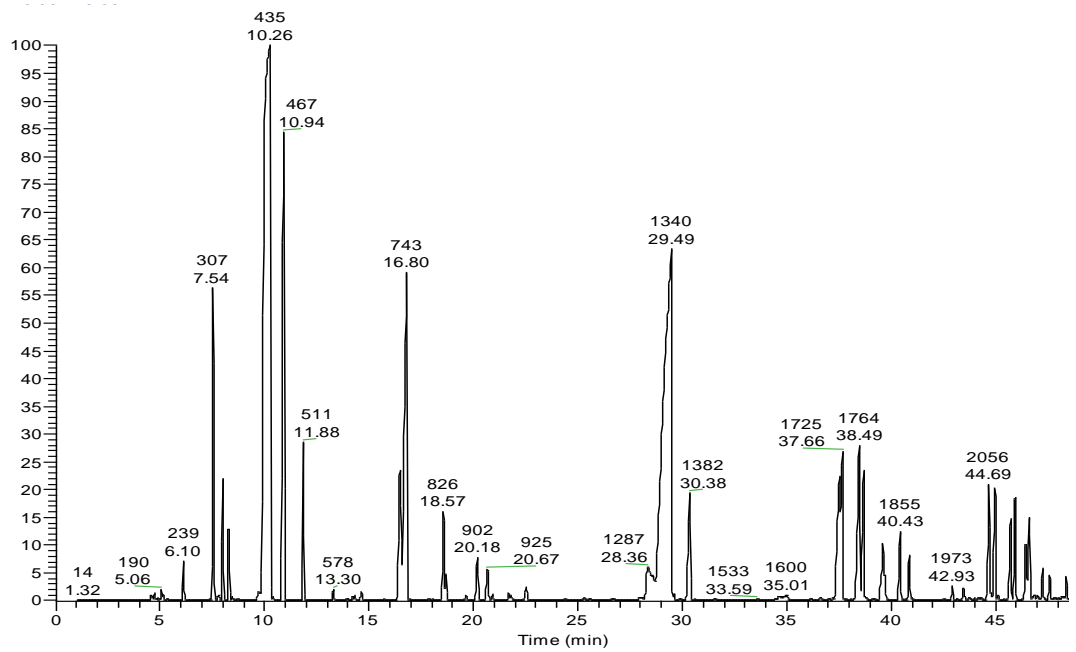
Şekil 15 Pd/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



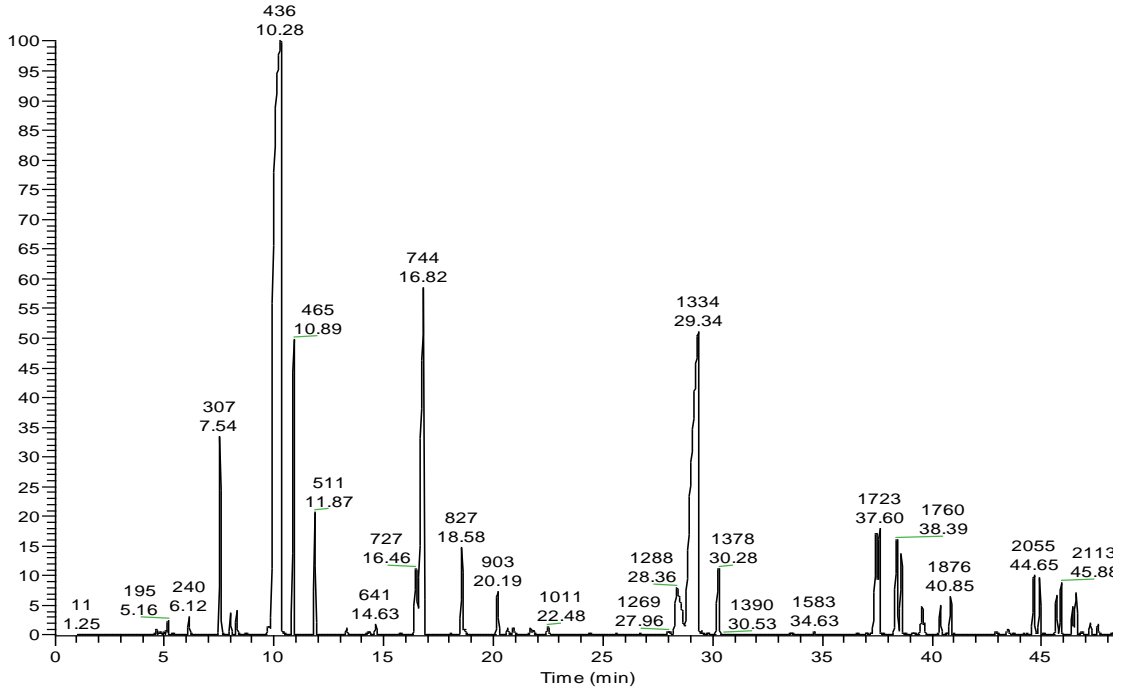
Şekil 16 Rb/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



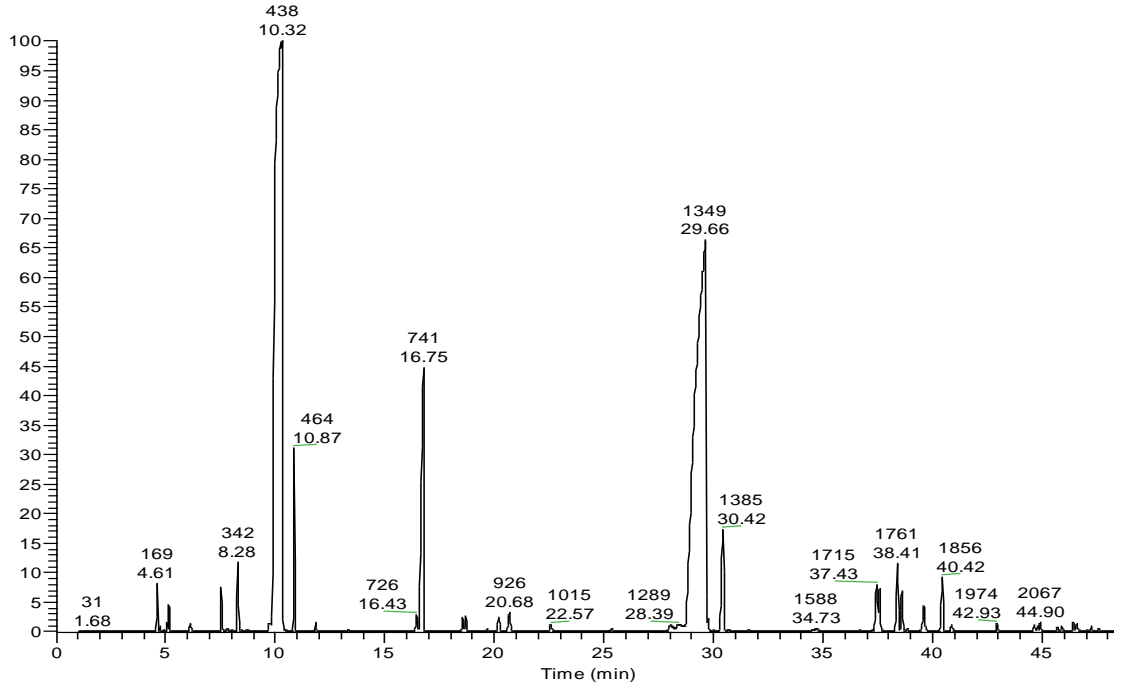
Şekil 17 Rb/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



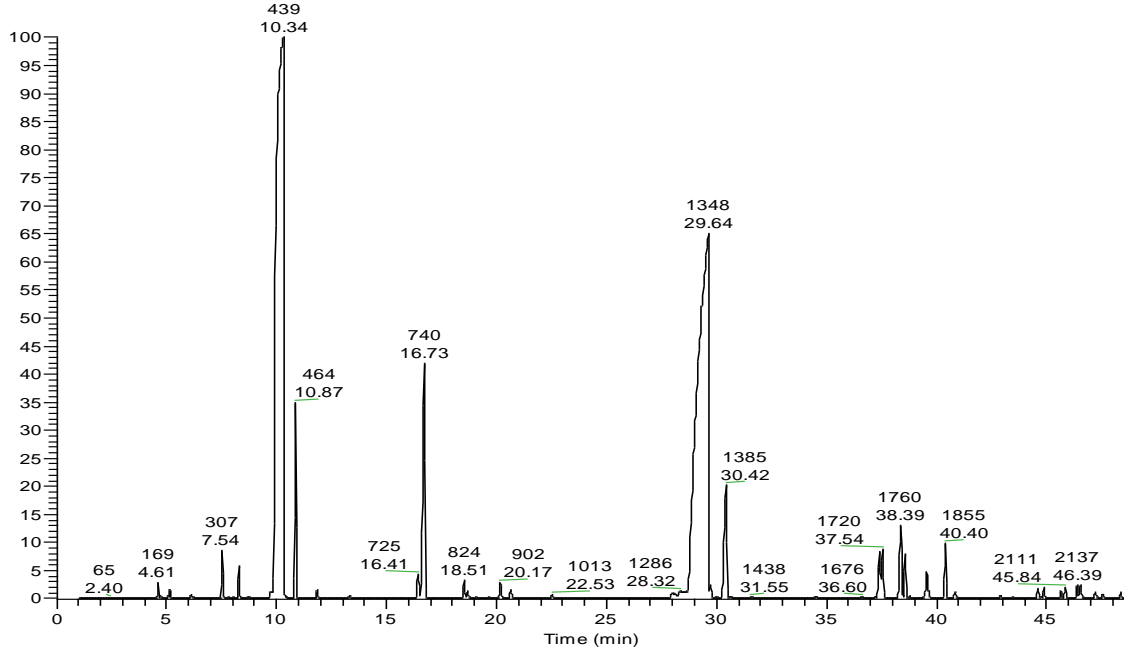
Şekil 18 Rb/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



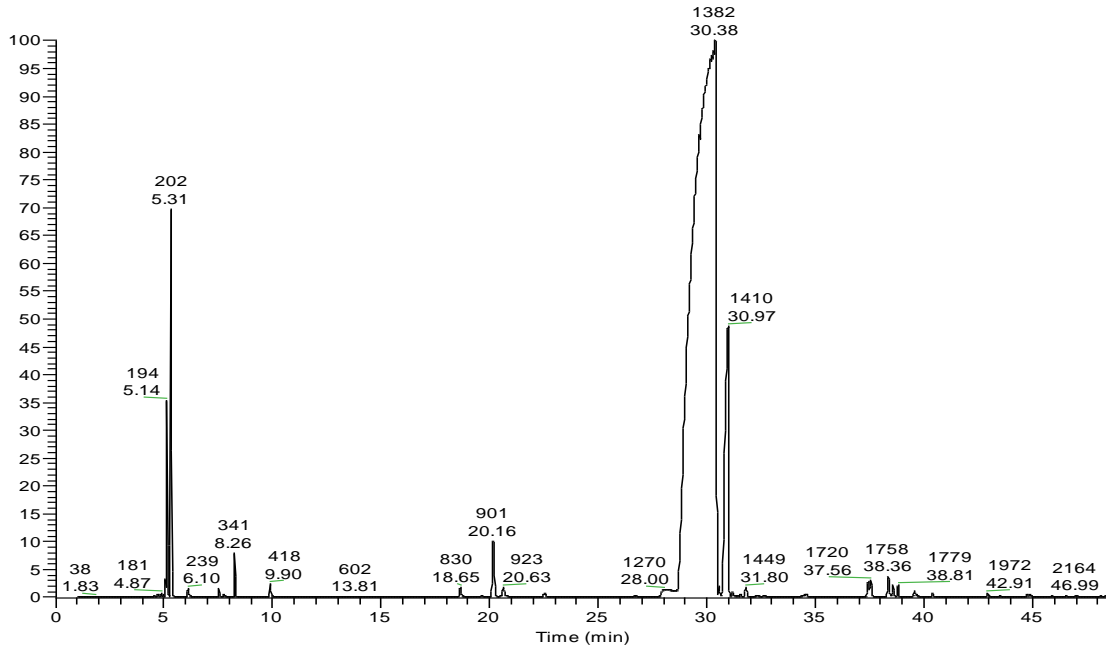
Şekil 19 750°C’de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



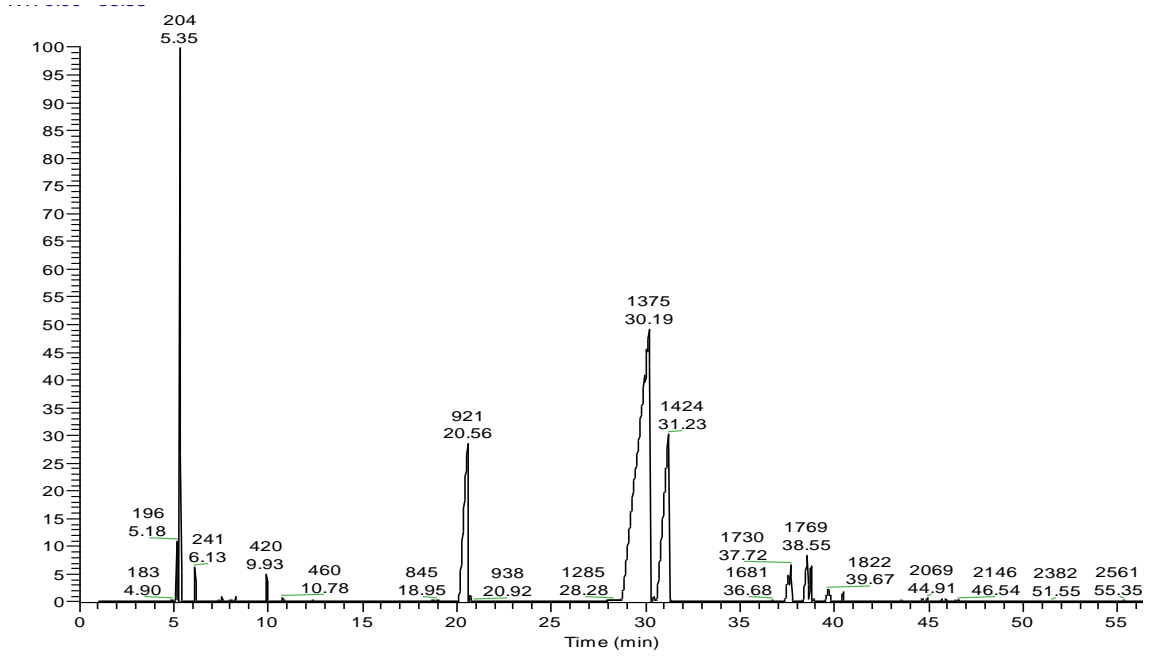
Şekil 20 750°C’de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



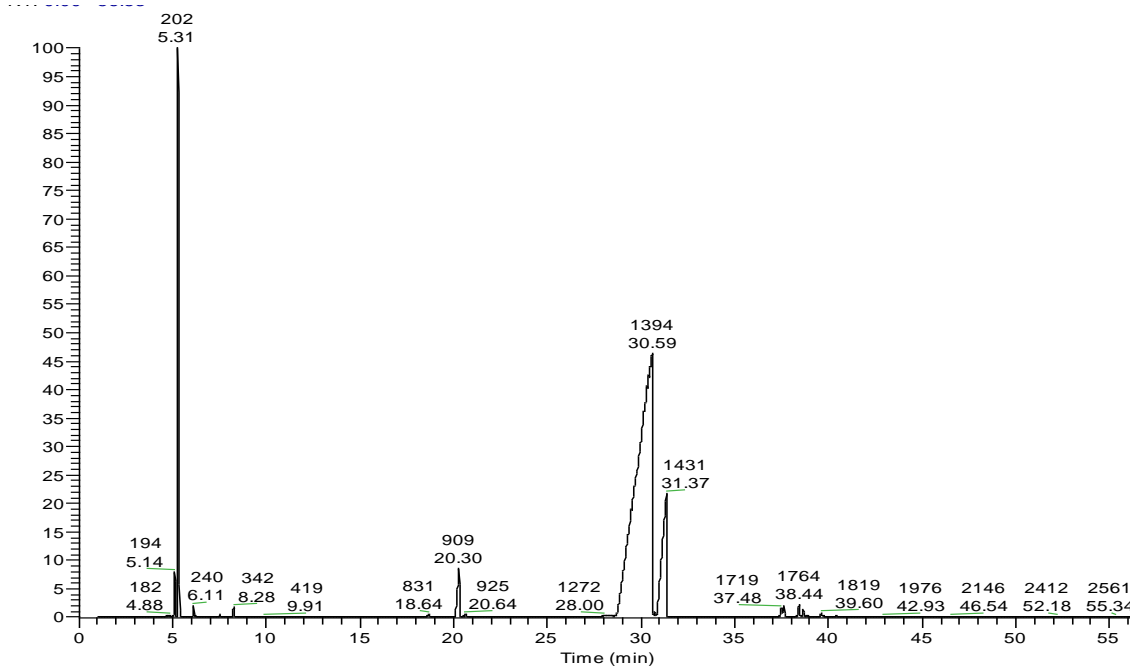
Şekil 21 750°C'de kalsinasyon yapılmış La/Y zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları



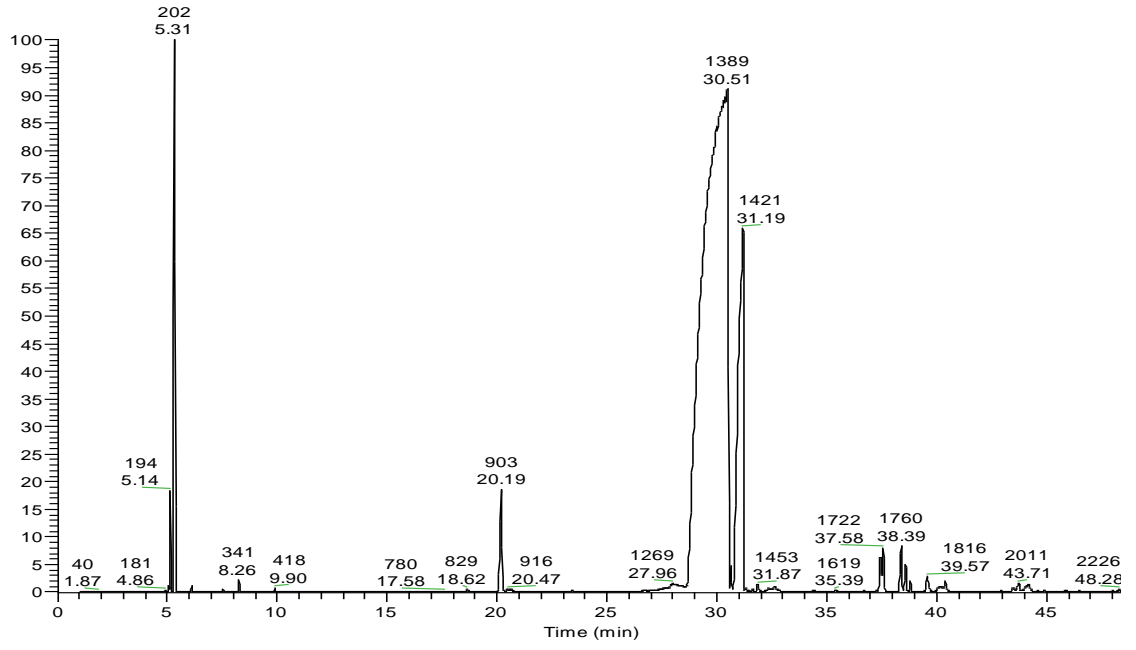
Şekil 22 Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1'de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



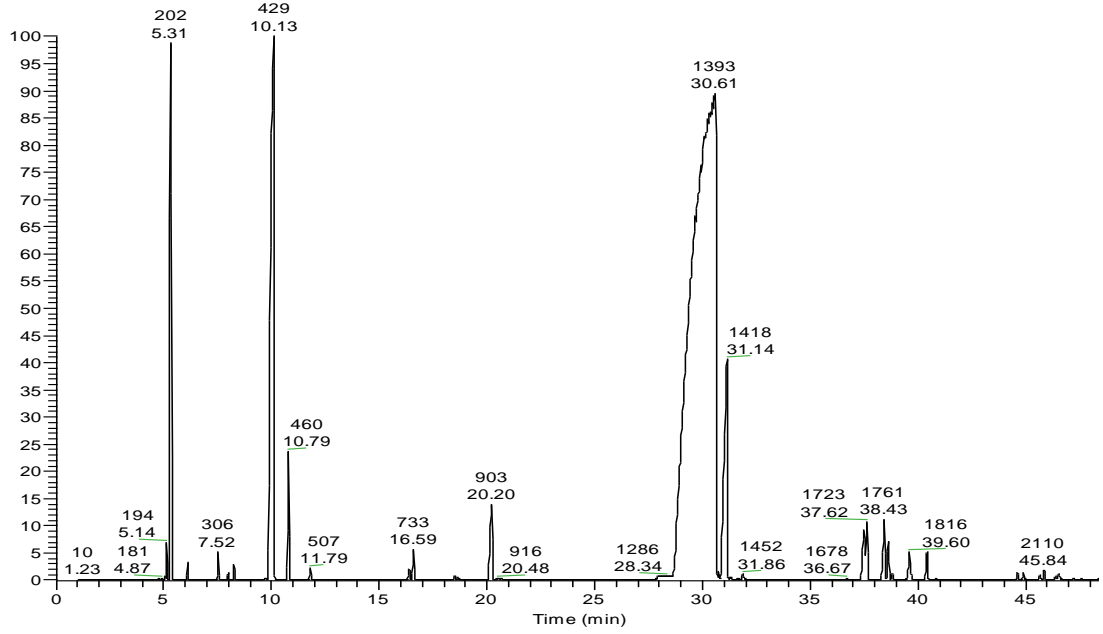
Şekil 23 Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



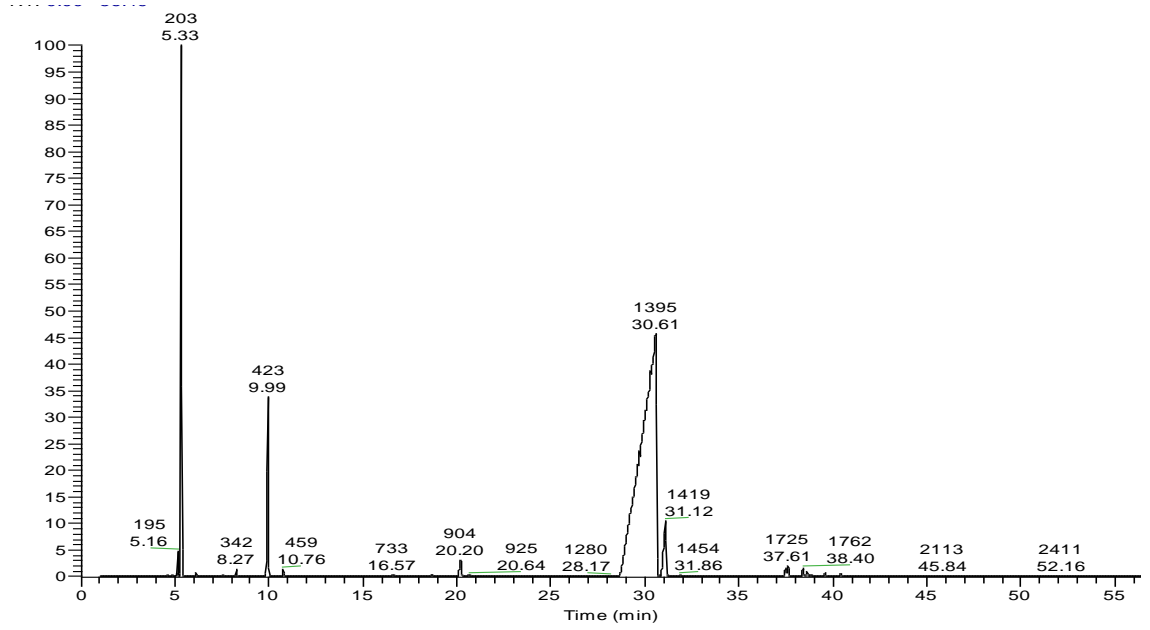
Şekil 24 Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



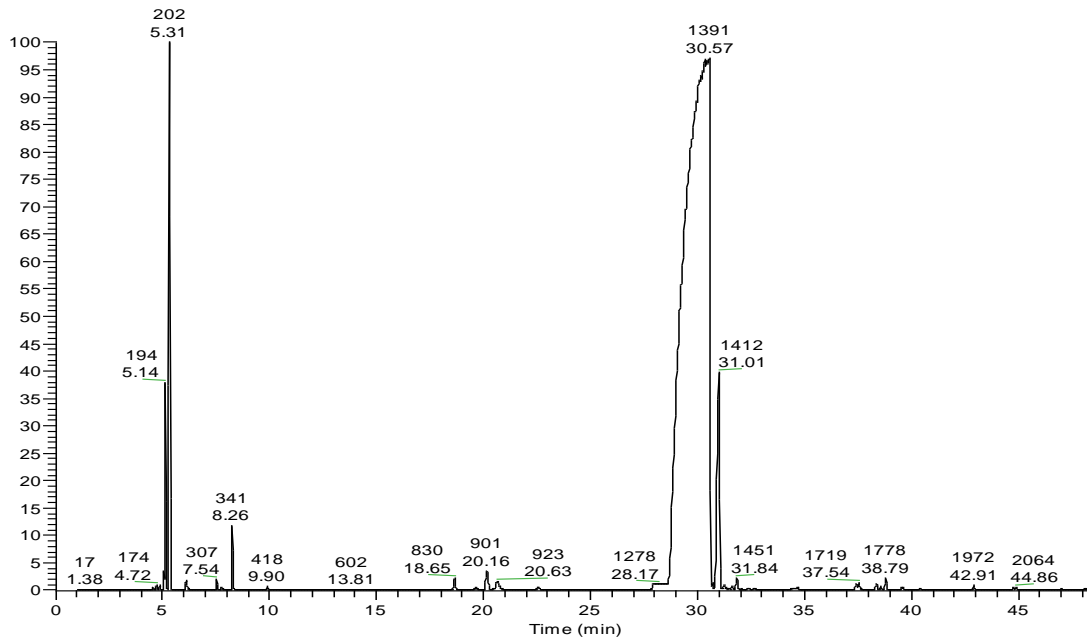
Şekil 25 Cu/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV2’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



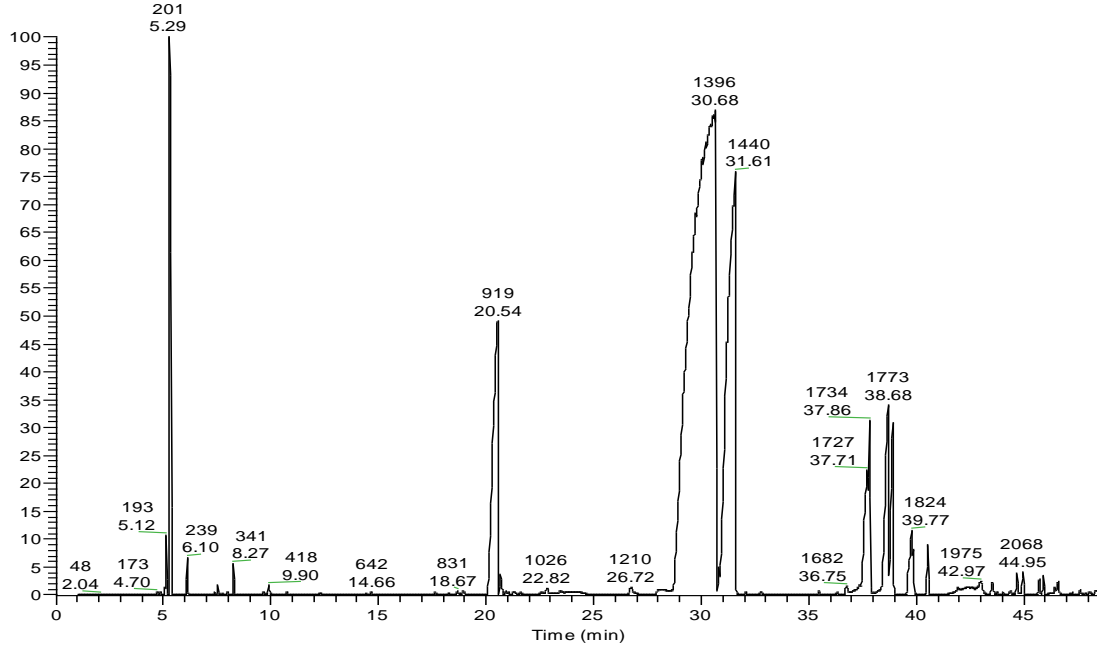
Şekil 26 Cu/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



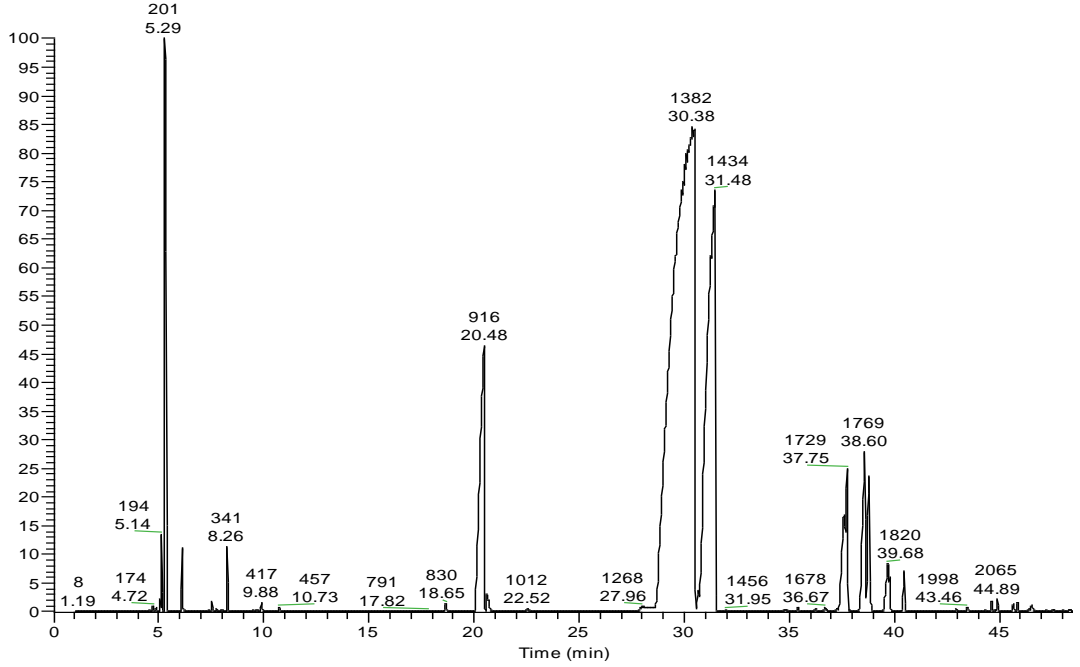
Şekil 27 Cu/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



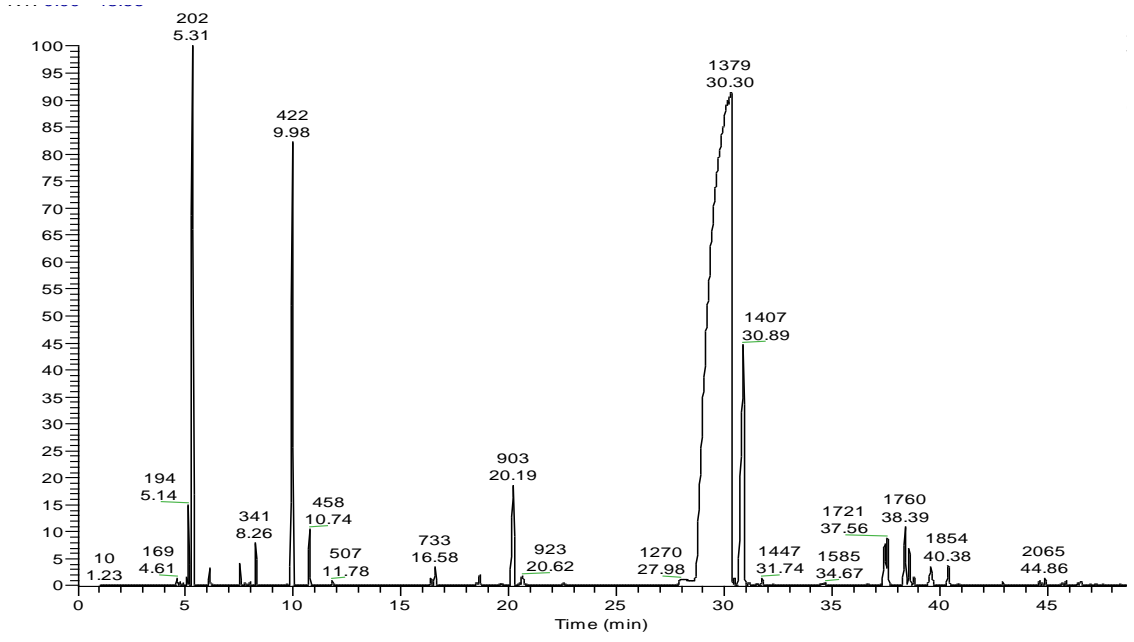
Şekil 28 La/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



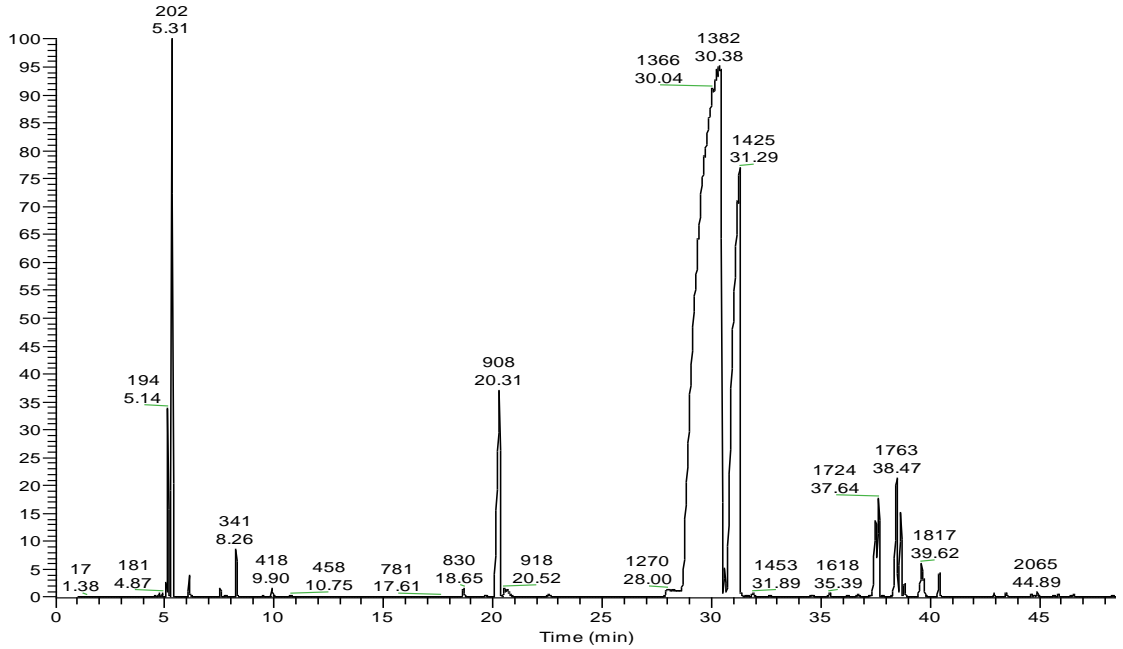
Şekil 29 La/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



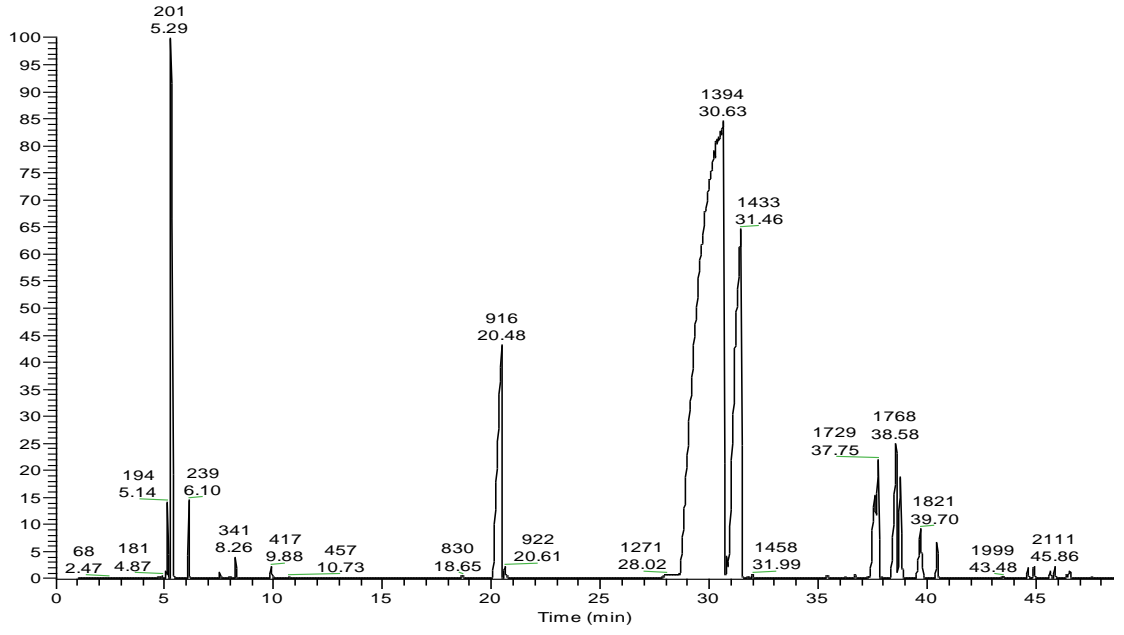
Şekil 30 La/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



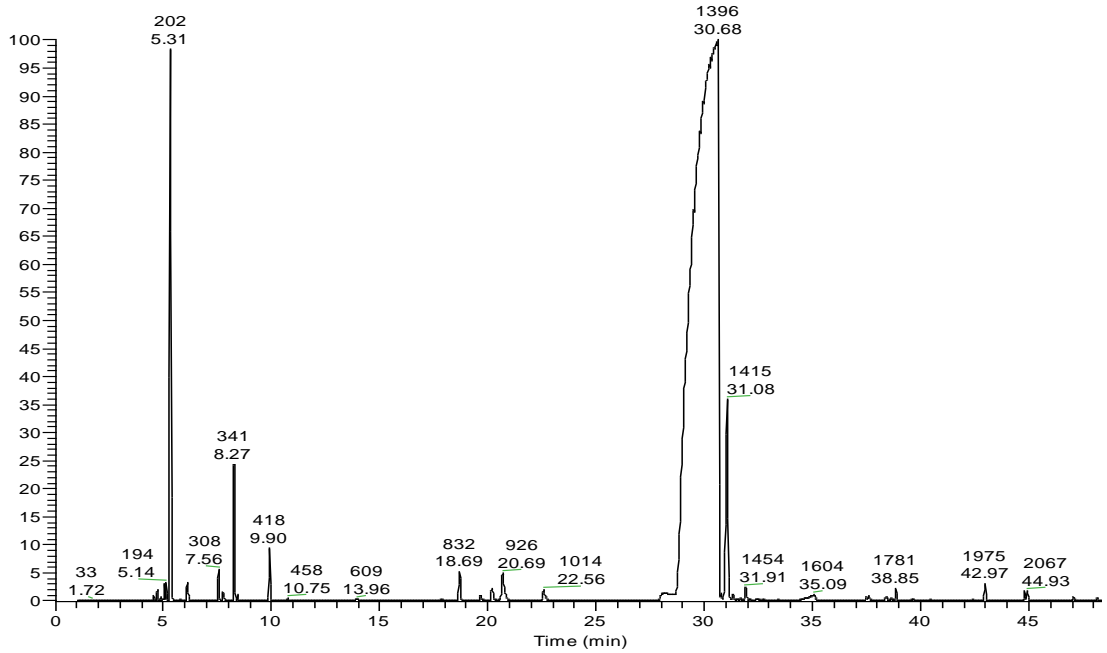
Şekil 31 Ni/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



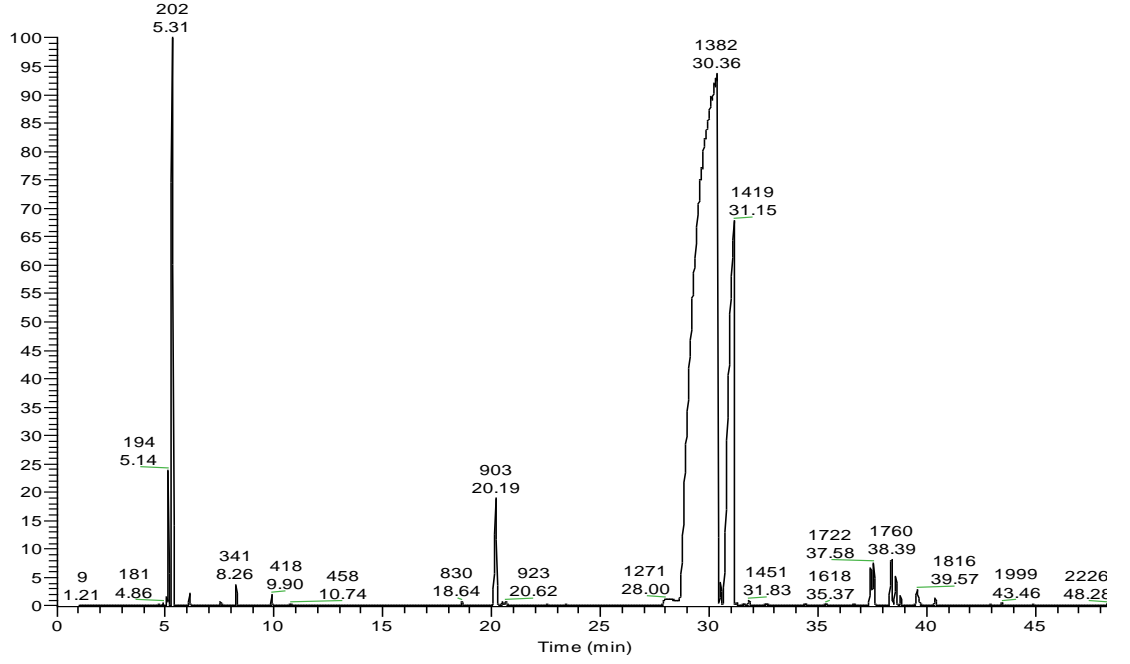
Şekil 32 Ni/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



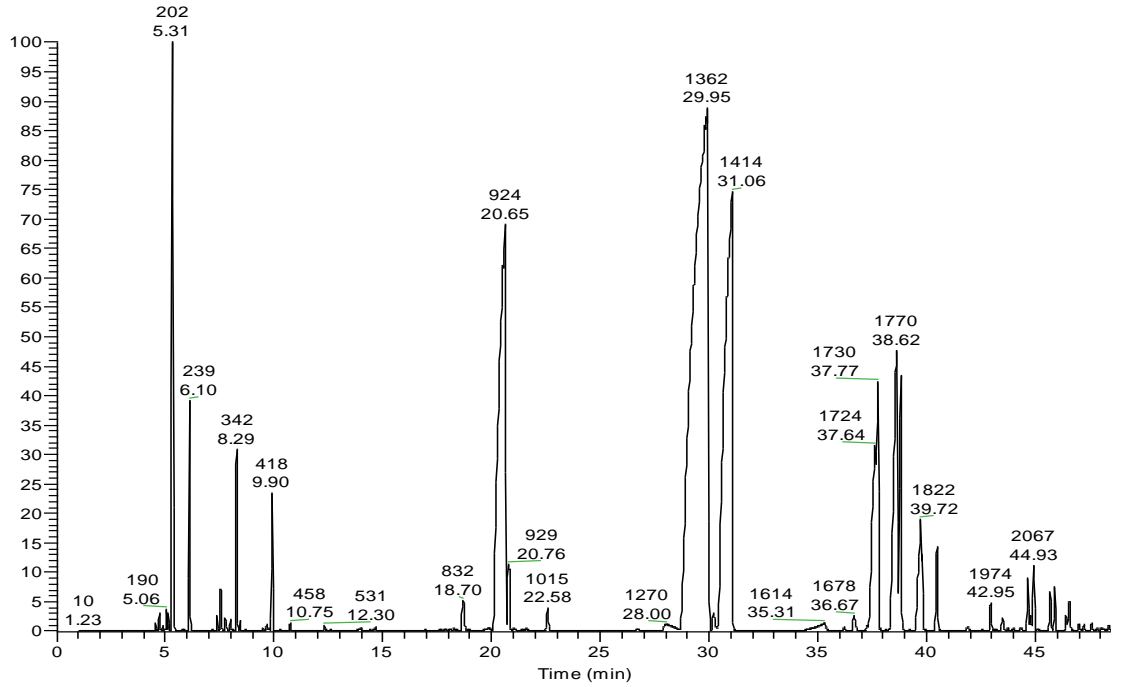
Şekil 33 Ni/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



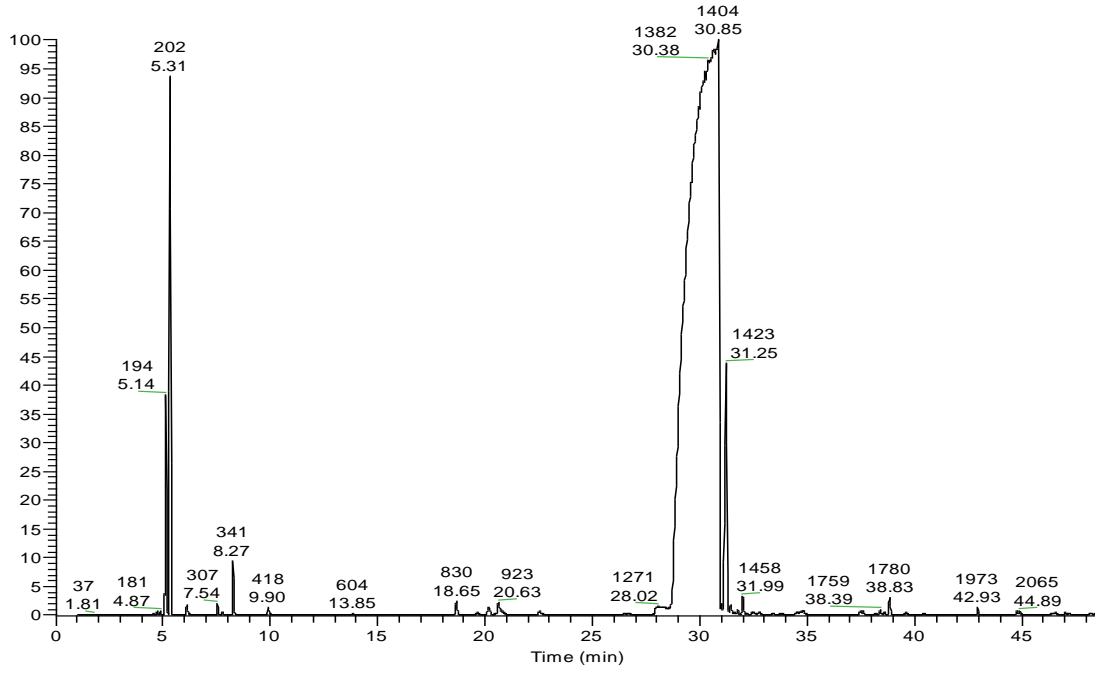
Şekil 34 Pd/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



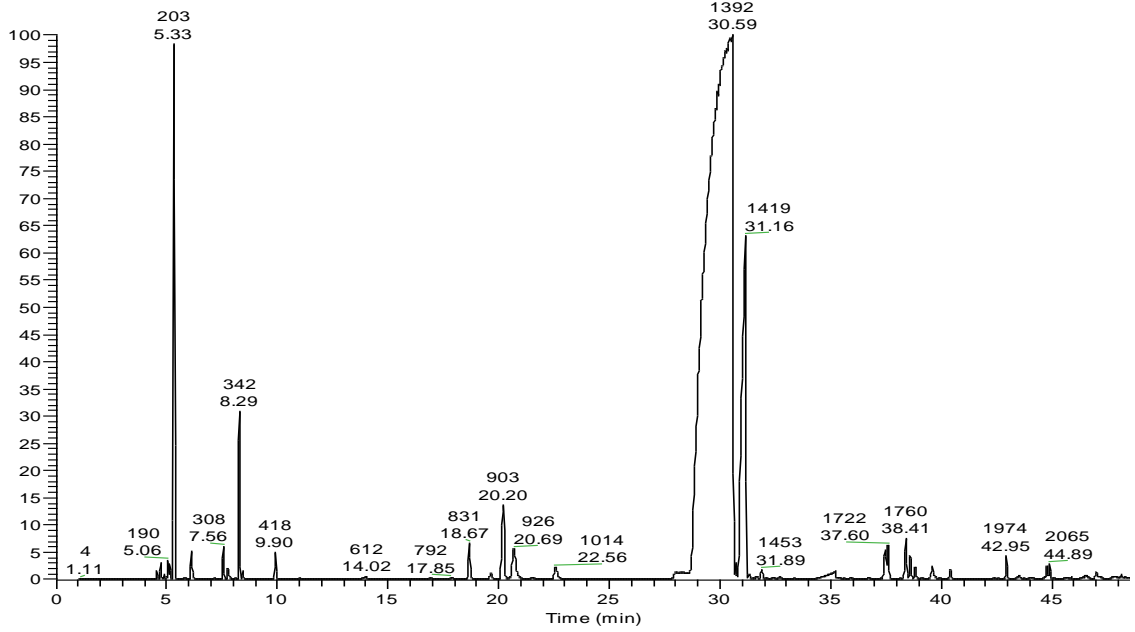
Şekil 35 Pd/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



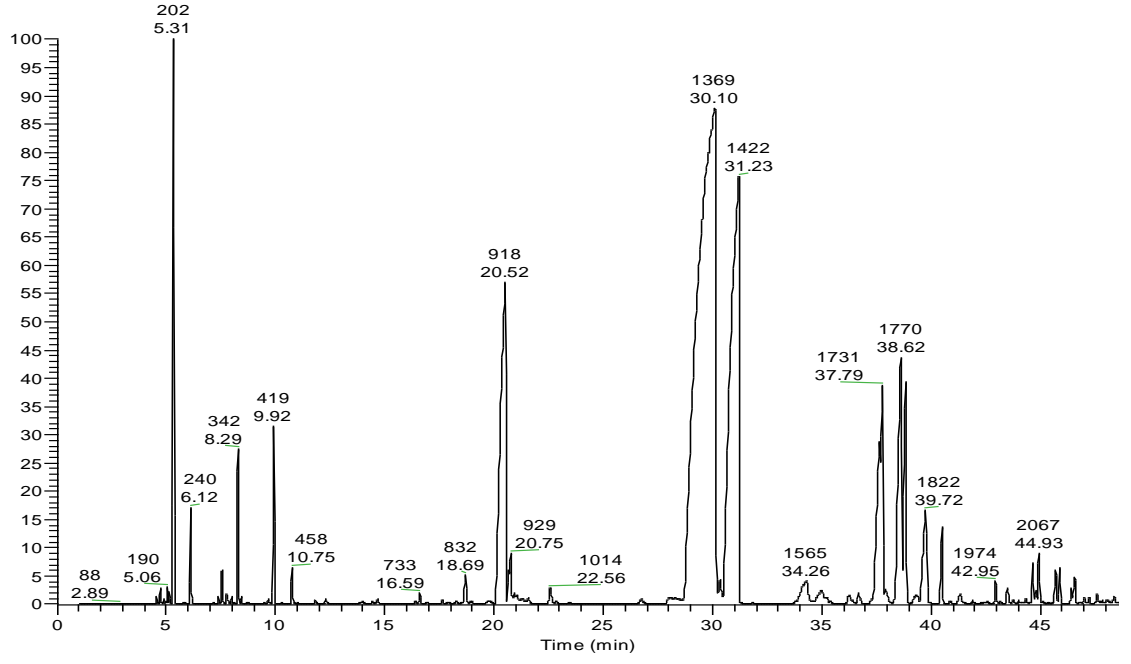
Şekil 36 Pd/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



Şekil 37 Rb/Y zeolit katalizörü üzerinde 350°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



Şekil 38 Rb/Y zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları



Şekil 39 Rb/Y zeolit katalizörü üzerinde 450°C, WHSV1’de gerçekleşen disproporsiyon tepkimesi GC-MS sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aysel NIFTALIYEVA
Doğum Yeri : Azerbaycan
Doğum Tarihi : 04.09.1989
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : 14 No'lu okul, Sumgayıt, Azerbaycan (2007)
Lisans : Sumgayıt Devlet Üniversitesi, Kimya Bölümü (2011)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Mühendisliği Anabilim Dalı
(Eylül 2013 –Haziran 2015)

YAYINLAR

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler:

1. Niftaliyeva A. ve Karaduman A., “Methylation of 2-Methylnaphthalene over Metal Doped MCM-41 Catalysis”, 13th International Conference on Microreaction Technology (IMRET13), Budapest, Hungary , 23-25 June , 2014.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

1. Niftaliyeva A. ve Karaduman A., ‘Y Zeolit Katalizörünün 2-Metil Naftalinin Disproporsiyonuna Katalitik Etkisi ’, “JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY-A Applied Sciences and Engineering”, (Basımda) 2015.
2. Niftaliyeva A., Güleç F., Şimşek E. H., Güllü M. ve Karaduman A., “Cu-Y ve La-Y Zeolit Katalizörleri Üzerinde 2-Metilnaftalinin Metilasyon

Kinetiği”, Journal Of Science And Technology-A Applied Sciences And Engineering, (Basımda) 2015.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. **Niftaliyeva A.** ve Karaduman A., “Y zeolite metal yüklemenin 2-metilnaftalin disproporsiyonuna katalitik etkisi”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK11), TÜRKİYE, 2014.
2. **Niftaliyeva A.**, Güleç F., Şimşek E. H., Güllü M. ve Karaduman A., “Cu-Y ve La-Y zeolit katalizörleri üzerinde 2-metilnaftalinin metilasyon kinetiği”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK11), TÜRKİYE, 2014.
3. **Niftaliyeva A.**, ve Karaduman A., “MCM-41 katalizörleri üzerinde 2-metilnaftalinin disproporsiyonu”, 5. Ulusal Kataliz Kongresi (5NCC), TÜRKİYE, 2014.
4. **Niftaliyeva A.**, Güllü M.ve Karaduman A., “Metal yüklü Y zeolit katalizörlerle 2-metilnaftalinden 2,6-dimetilnaftalin Sentezi”, 5. Ulusal Kataliz Kongresi (5NCC), TÜRKİYE, 2014.
5. Sarıkaya H., **Niftaliyeva A.**, Güleç F. ve Karaduman A., “Zeolit Katalizörlere Metal Emdirilmesi ve Karakterizasyonu”, 3.Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 2015.
6. Özgün A., Güleç F., **Niftaliyeva A.** ve Karaduman A., “Farklı Silika Kaynakları ile MCM-41 Katalizörünün Sentezi ve Karakterizasyonu”, 3.Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 2015.