ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÖMÜR KOK FABRİKASI YIKAMA YAĞI METİLASYONUNA ME-ZSM-5 VE ME-BETA ZEOLİTLERİN ETKİSİ

Hülya HOŞGÜL

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2020

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KÖMÜR KOK FABRİKASI YIKAMA YAĞI METİLASYONUNA ME-ZSM-5 VE ME-BETA ZEOLİTLERİN ETKİSİ

Hülya HOŞGÜL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Bu tez kapsamında, Me-zeolit katalizörleri kullanılarak kömür katranı yıkama yağı fraksiyonunda bulunan naftalin türevlerinin metilasyonu ile metil naftalinler ve dimetil naftalinlerin oranı arttırılmaya çalışılmıştır. Metil naftalinler ve dimetil naftalinler polietilen naftalatın (PEN) sentezinde önemli bir hammadde olan 2,6-dimetil naftalinin (2,6-DMN) üretiminde kullanılabilmektedir. Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonundan naftalin üretiminden sonra kalan yıkama yağı, Ni ve Cu metalleri yüklenerek hazırlanan ZSM-5 ile Beta zeolit ve saf halleri üzerinde metilasyonu, sabit yataklı katalitik bir reaktörde, 300-500 °C sıcaklık aralığında ve 1-3 st^{-1} boşluk hızlarında gerçekleştirilmiştir. Yıkama yağında bulunan naftalinin dönüşümüne, 2-MN/1-MN oranına, 2,6-DMN/2,7-DMN oranına ve 2-6-DMN seçimliliğine, boşluk hızının, katalizörün ve sıcaklığın etkisine bakılmıştır.

Gerçekleşen reaksiyon sonucu elde edilen sıvı ürünler Thermo Figan marka GC-MS cihazında, 60 m kapiler kolonda analiz edilmiş olup, ayrıca katalizörlerin karakterizasyonunda SEM, FTIR, XRF ve BET cihazları kullanılmıştır.

Deneylerden elde edilen sonuçlara göre kömür kok fabrikasından alınan yıkama yağı içerisindeki dimetil naftalin seçimlilik değerleri metilasyonla artmıştır. Naftalin dönüşümü incelendiğinde ZSM-5 katalizörler için en yüksek değer %93,93, Beta katalizörler için en yüksek değer ise %93,23 olarak bulunmuştur. 2-MN/ 1-MN oranları ZSM-5 ve Beta katalizörlerinde 1-3 arasında olduğu görülmüştür. Her iki katalizör için de MN ve DMN oluşumu gerçekleşmiş ve 2,6-DMN seçimliliğinin ZSM-5 katalizörleri için %49,66 arttığı, Beta katalizörleri için ise %23,65 arttığı görülmüştür. 2,6/ 2,7-DMN oranı ise 14' lere kadar çıkmıştır.

Şubat 2020, 103 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metilasyon, yıkama yağı, 2,6-dimetin naftalin, zeolit katalizörler, ZSM-5, Beta zeolit

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF ME-ZSM-5 VE ME-BETA ZEOLITES ON COAL COKE PLANT WASHING OIL METHYLATION

Hülya HOŞGÜL

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Within the scope of this thesis, it has been tried to increase the ratio of methyl naphthalenes and dimethyl naphthalenes by methylation of naphthalene derivatives in coal tar washing oil fraction using Me-zeolite catalysts. Methyl naphthalenes and dimethyl naphthalenes can be used in the production of 2,6-dimethyl naphthalene (2,6-DMN), an important raw material in the synthesis of polyethylene naphtalate (PEN). In this thesis, methylation of methyl naphthalenes (MN) on zeolite catalysts in washing oil taken from coke factory was investigated. For this purpose, methylation of the washing oil sample on pure form Beta, ZSM-5 zeolites and prepared by loading copper (Cu) and nickel (Ni) metals is carried out in a fixed bed catalytic reactor at a temperature range of 300-500°C and at space velocity range of 1-3 st^{-1}.

The conversion of naphthalene in the washing oil, 2-MN/ 1-MN ratio, 2,6-DMN/ 2,7-DMN ratio and 2,6-DMN selection, the effect of cavity speed, catalyst and temperature were investigated.

Liquid products obtained as a result of the reaction were analyzed in Thermo Figan brand GC-MS device, 60 m capillary column and also SEM, FTIR, XRF and BET devices were used for characterization of catalysts.

According to the results obtained from experiments, the selectivity values of dimethyl naphthalene in washing oil taken from coal coke factory increased. When the naphthalene conversion was examined, the highest value for ZSM-5 catalyst was 93,93% and the highest value for Beta catalayst was 93,23%. 2-MN/ 1-MN ratios were found to be between 1-3 in ZSM-5 and Beta catalyst. For both catalysts, MN and DMN formation occured and it was observed that the selectivity of 2,6-DMN increased 49,66% for ZSM-5 catalysts and 23,65% for Beta catalysts. The ratio of 2,6/ 2,7-DMN reached up to 14.

February 2020, 103 pages

Key Words: Methylation, washing oil, 2,6-dimethyl naphthalene, zeolite catalysts, ZSM-5, Beta zeolite.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN' a (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her aradığımda ulaşabildiğim, bilgi birikimi ve tecrübesiyle her konuda benden hiçbir yardımını esirgemeyen, yol gösteren çok sevgili arkadaşım Aysel NİFTELİYEVA' ya teşekkür ederim.

Yüksek lisansımı bitirme konusunda beni her zaman cesaretlendiren, sonsuz baskı ve yardımlarıyla sürekli beni çalışmam için teşvik eden, her konuda yanımda olduğunu bildiğim annem Vahide MADENCİOĞLU' na, sevgisini ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim babam Necdet MADENCİOĞLU' na teşekkür etmeyi borç bilirim.

Deneyler sırasında tüm desteğiyle yanımda olan Doğan SEYFİ' ye ve yardımlarını esirgemeyen Cüneyt ALTINDAŞ' a çok teşekkür ederim. Analizlerimi koşulsuz yaparak bana yardımcı olabilmek için elinden geleni yapan Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT' a ve Kimya Mühendisi Duran USLU' ya çok teşekkür ederim.

Bu yolda hep yanımda olan, bana en büyük desteği ve sabrı gösteren eşim Enes HOŞGÜL' e sonsuz teşekkür ederim.

Bu süreçte, en kıymetlim Duru' ya en güzel şekilde bakıp, gözümü arkada bıraktırmayarak en büyük yardımı yapan ikinci ailem Neşe HOŞGÜL ve Ergun HOŞGÜL' e minnettarım.

Yüksek lisans eğitimimi bitirmem için en büyük nedenim olan kızım Duru HOŞGÜL' e varlığı için binlerce kez teşekkür ederim.

Hülya HOŞGÜL
Ankara, Şubat 2020

SİMGELER DİZİNİ

Cu	Bakır
Ni	Nikel
O	Oksijen
Si	Silisyum
°C	Santigrat
T	Sıcaklık
%	Yüzde

Kısaltmalar

NYF	Naftalin Yağı Fraksiyonu
WHSV	Boşluk hızı (Weight Hourly Space Velocity)
PEN	Polietilen Naftalat
PET	Polietilen Tereftalat
MN	Metilnaftalin
1-MN	1-Metillnaftalin
2-MN	2-Metilnaftalin
DMN	Dimetilnaftalin
2,6-DMN	2,6-Dimetilnaftalin
2,7-DMN	2,7-Dimetilnaftalin
TMN	Trimetilnaftalin
TMB	Trimetilbenzen
1,3,5-TMB	1,3,5-Trimetilbenzen
st	Saat
S	Seçimlilik
GC-MS	Gaz kromotografisi
FT-IR	Foruer Transform Infra-Red
XRD	X-Işını difraksiyon sprektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
BET	Brauner Emmett Teller
Me	Metal

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Naftalinin yapısı 5
Şekil 2.2 Naftalinin metilasyonu 5
Şekil 2.3 2-MN' in metilasyonu 5
Şekil 2.4 1-Metilnaftalinin (1-MN) yapısı 6
Şekil 2.5 2-Metilnaftalinin yapısı 6
Şekil 2.6 Vikasol oluşum tepkimesi (Matveev vd. 1996) 6
Şekil 2.7 2,6-Dimetilnaftalinin yapısı 7
Şekil 2.8 PEN üretimi 8
Şekil 2.9 Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (Gülen vd 2012) 9
Şekil 2.10 Zeolitlerin temel yapı birimi olan $SiO_4(AlO_4)$ dörtyüzlülerinin farklı şekillerde gösterimi (Ata 2003) 9
Şekil 2.11 Si içeren birincil ve ikincil yapıların oluşumu (Baran 2012) 10
Şekil 2.12 İkincil yapılar (Alp 2005) 10
Şekil 2.13 İyon değiştirme mekanizması 13
Şekil 2.14 ZSM-5 kanal ve gözenek yapısı 14
Şekil 2.15 Beta zeolitlerin farklı iki yapısı (Baerlocher vd. 2007) 15
Şekil 3.1 Kalsinasyon basamakları 21
Şekil 3.2 Deney sistemi 23
Şekil 3.3 Deney sistemi akım şeması 23
Şekil 3.4 GC-MS Analiz Cihazı 24
Şekil 3.5 GC-MS cihazı sıcaklık programı 24
Şekil 3.6 Kok tayini için kullanılan sıcaklık programı 27
Şekil 4.1 ZSM-5 katalizörüne ait SEM görüntüleri 28
Şekil 4.2 Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait SEM görüntüleri 29
Şekil 4.3 Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait SEM görüntüleri 29
Şekil 4.4 Beta katalizörüne ait SEM görüntüleri 30
Şekil 4.5 Cu/ Beta katalizörüne ait SEM görüntüleri 30
Şekil 4.6 Ni/ Beta katalizörüne ait SEM görüntüleri 31
Şekil 4.7 ZSM-5 katalizörlerine ait FT-IR analiz sonuçları 32
Şekil 4.8 Beta katalizörlerine ait FT-IR analiz sonuçları 32
Şekil 4.9 ZSM-5 katalizörüne ait sorpsiyon grafiği 34
Şekil 4.10 Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait sorpsiyon grafiği 34

Şekil 4.11 Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait sorpsiyon grafiği 35
Şekil 4.12 Beta katalizörüne ait sorpsiyon grafiği 36
Şekil 4.13 Cu/ Beta katalizörüne ait sorpsiyon grafiği 36
Şekil 4.14 Ni/ Beta katalizörüne ait sorpsiyon grafiği 37
Şekil 4.15 Besleme çözeltisine ait GC-MS analiz kromotogramı 38
Şekil 4.16 ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1) 39
Şekil 4.17 Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1) 40
Şekil 4.18 Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1) 41
Şekil 4.19 ZSM-5 katalizörleri için %naftalin dönüşümleri 42
Şekil 4.20 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için %naftalin dönüşümleri 43
Şekil 4.21 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için %naftalin dönüşümleri 44
Şekil 4.22 ZSM-5 katalizörleri için %1-MN dönüşümleri 45
Şekil 4.23 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için %1-MN dönüşümleri 46
Şekil 4.24 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için %1-MN dönüşümleri 47
Şekil 4.25 ZSM-5 katalizörleri için %2-MN dönüşümleri 48
Şekil 4.26 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için %2-MN dönüşümleri 49
Şekil 4.27 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için %2-MN dönüşümleri 49
Şekil 4.28 ZSM-5 katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları 50
Şekil 4.29 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları 51
Şekil 4.30 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları 51
Şekil 4.31 ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 52
Şekil 4.32 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 53
Şekil 4.33 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 53
Şekil 4.34 ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği 54
Şekil 4.35 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği 55
Şekil 4.36 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği 55
Şekil 4.37 Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1) 56
Şekil 4.38 Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1) 57
Şekil 4.39 Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1) 57
Şekil 4.40 Beta katalizörleri için %naftalin dönüşümleri 58
Şekil 4.41 Ni/ Beta katalizörleri için %naftalin dönüşümleri 59
Şekil 4.42 Cu/ Beta katalizörleri için %naftalin dönüşümleri 60
Şekil 4.43 Beta katalizörleri için %1-MN dönüşümleri 61
Şekil 4.44 Ni/ Beta katalizörleri için %1-MN dönüşümleri 62

Şekil 4.45 Cu/ Beta katalizörleri için %1-MN dönüşümleri 62
Şekil 4.46 Beta katalizörleri için %2-MN dönüşümleri 63
Şekil 4.47 Ni/ Beta katalizörleri için %2-MN dönüşümleri 64
Şekil 4.48 Cu/ Beta katalizörleri için %2-MN dönüşümleri 64
Şekil 4.49 Beta katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları 65
Şekil 4.50 Ni/ Beta katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları 66
Şekil 4.51 Cu/ Beta katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları 66
Şekil 4.52 Beta katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 67
Şekil 4.53 Ni/ Beta katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 68
Şekil 4.54 Cu/ Beta katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 68
Şekil 4.55 Beta katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği 69
Şekil 4.56 Ni/ Beta katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği 70
Şekil 4.57 Cu/ Beta katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği 70

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK ..... **i**

ÖZET ..... **ii**

ABSTRACT ..... **iii**

TEŞEKKÜR ..... **iv**

SİMGELER DİZİNİ ..... **v**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vi**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**

1. GİRİŞ **1**

2. KURUMSAL TEMELLER **3**

2.1 Kömür Katranı Franksiyonları **3**

2.1.1 Benzen-Toluen-Ksilen (BTX) fraksiyonu **3**

2.1.2 Fenolik yağ fraksiyonu **4**

2.1.3 Asenaften yağı fraksiyonu **4**

2.1.4 Zift **4**

2.1.5 Naftalin yağı franksiyonu **4**

2.2 Zeolitler **8**

2.2.1 Zeolitlerin tarihçesi **8**

2.2.2 Zeolitlerin yapısı **9**

2.2.3 Zeolit çeşitleri **12**

2.2.4 Zeolitlerin özellikleri **12**

2.2.5 ZSM-5 zeoliti **14**

2.2.6 Beta zeolit **14**

2.3 Kaynak Araştırması **15**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **19**

3.1 Materyal **19**

3.2 Katalizörlerin Hazırlanması **20**

3.3 Katalizörlerin Karakterizasyonu **21**

3.4 Deney Sistemi **22**

3.5 Deneyin Yapılışı **23**

3.6 Sıvı Ürünlerin Analizi **24**

3.7 Hesaplama Yöntemleri **25**

3.8 Kok Tayini 26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 28
4.1 Katalizör Analizleri 28
4.1.1 SEM analiz sonuçları 28
4.1.2 FT-IR analiz sonuçları 31
4.1.3 XRF analiz sonuçları 32
4.1.4 BET analiz sonuçları 33
4.2 Katalizör Testleri 37
4.2.1 ZSM-5 katalizörlerinin testleri 38
4.2.1.1 ZSM-5 katalizörleri için kütlece % naftalin dönüşümleri 41
4.2.1.2 ZSM-5 katalizörleri için kütlece %1-MN dönüşümleri 44
4.2.1.3 ZSM-5 katalizörleri için kütlece %2-MN dönüşümleri 47
4.2.1.4 ZSM-5 katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları 50
4.2.1.5 ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 52
4.2.1.6 ZSM-5 katalizörleri için %2,6-DMN seçimlilikleri 54
4.2.2 Beta katalizörlerinin testleri 56
4.2.2.1 Beta katalizörleri için kütlece %naftalin dönüşümleri 58
4.2.2.2 Beta katalizörlerin için kütlece %1-MN dönüşümleri 60
4.2.2.3 Beta katalizörleri için kütlece %2-MN dönüşümleri 63
4.2.2.4 Beta katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları 65
4.2.2.5 Beta katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 67
4.2.2.6 Beta katalizörleri için 2,6-DMN seçimlilikleri 69
4.3 Katalizörlerin Kok Analizleri 71
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 72
KAYNAKLAR 75
EK 1 GC-MS PİKLERİ 78
EK 2 ÖRNEK HESAPLAMA 102
ÖZGEÇMİŞ 103

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kömür katran fraksiyonları (Dike 2009) 3
Çizelge 2.2 Zeolitlerin oksijen sayısına göre sınıflandırması (Chen vd. 1996) 11
Çizelge 2.3 Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı uygulamalara örnekler (Alp 2005) 14
Çizelge 3.1 Besleme çözeltisini oluşturan kimyasalların fiziksel özellikleri 19
Çizelge 3.2 Temin edilen zeolit katalizörlerin özellikleri 19
Çizelge 3.3 Kullanılan metal tuzlarının özellikleri 20
Çizelge 3.4 Tez kapsamında kullanılan katalizörlerin kodları 20
Çizelge 4.1 ZSM katalizörlerine ait XRF sonuçları 33
Çizelge 4.2 Beta katalizörlerine ait XRF sonuçları 33
Çizelge 4.3 ZSM-5 katalizörlerinin GC-MS kromotogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri 39
Çizelge 4.4 ZSM-5 katalizör testlerine ait ürün bileşimi 40
Çizelge 4.5 Ni/ ZSM-5 katalizör testlerine ait ürün bileşimi 40
Çizelge 4.6 Cu/ ZSM-5 katalizör testlerine ait ürün bileşimi 41
Çizelge 4.7 Beta katalizör testlerine ait ürün bileşimi 56
Çizelge 4.8 Ni/ Beta katalizör testlerine ait ürün bileşimi 57
Çizelge 4.9 Cu/ Beta katalizör testlerine ait ürün bileşimi 58
Çizelge 4.10 ZSM-5 katalizörlerinin kok analiz sonuçları 71
Çizelge 4.11 Beta katalizörlerinin kok analiz sonuçları 71

1. GİRİŞ

Kömür, insanlık tarihi açısından önemli bir kaynaktır. Elektrik enerjisi ve ısınma gibi kullanımları ile beraber amonyak, gübre, kauçuk, boya, plastik vb. ürünlerin temeli olan kimyasal hammaddelerin üretiminde kullanılmaktadır. Petrolün bulunması, kömürün kullanım alanlarını azaltmasına rağmen, kömür hala önemli bir enerji kaynağıdır.

Kömür katranı, kok kömürü ve külle karışık olarak elde edilen ve içerisinde birçok temel aromatik bileşik barından koyu renkli viskoz bir sıvı olup, çok değerli bir üründür. Organik kimya sanayisinde önemli yeri olan naftalin, antrasen, fenol ve türevleri gibi önemli hammaddeler üretilir. Kömür katranı bileşenlerinin analizinde yaygın olarak GC-MS (gaz kromotografisi ve kütle spektroskopisi) ve FT-IR (Foruer Transform Infrared Spectroscopy) cihazları kullanılır (Tang vd. 2013).

Kok farikasında gerçekleşen proseslerde, kömürden kok üretimi gerçekleştirilirken çeşitli yan ürünler (kok gazı, ham katran, ham benzol, naftalin ve amonyum sülfat) elde edilmektedir. Elde edilen bu yan ürünlerin ham kok gazından ayrılması ve ham kok gazının şebekeye temizlenerek gönderilmesi gerekir. Bu işlem için Demir Çelik fabrikalarında yan ürün tesisleri kurulmuştur. Yan ürün tesisleri, kok gazı tesisleri, son soğutucular, benzol yıkama kuleleri, amonyum sülfat tesisi, benzol, katran ve pres naftalin fabrikalarından oluşmaktadır. Bu tesisler içerisinden katran fabrikasında, ön soğutucu ve elektro filtrelerden gelen ham katran susuzlaştırılarak atmosferik destilasyon ile fraksiyonlarına ayrılır. Kömür, evsel yakıt, demir çelik sanayisi için kok üretimi ve gazlaştırma gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kok üretiminde kömür koklaşması sırasında katı kömür yanında sıvı katran adı verilen bir ürün de elde edilir. Bu tez kapsamında kok fabrikasından alınan yıkama yağı içerisindeki naftalin ve türevlerinin metilasyonu incelenecektir.

Polietilen naftalat (PEN), polietilenteraftalata (PET) alternatif nispeten daha yeni ve önemli bir polyesterdir. PEN' in özellikleri PET' ten daha iyi olmasına rağmen üretim

maliyetinin yüksek olması dolayısıyla yeterince yaygın kullanıma girememektedir. Maliyeti de büyük oranda 2,6-dimetilnaftalin (2,6-DMN) ara maddesinin üretimini etkilemektedir. Bu yüzden de 2,6-DMN üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Nifteliyeva ve Karaduman 2015, Güleç vd. 2017).

Literatürde, 2,6-DMN üretimi konusunda çalışmaların daha çok zeolit katalizörlerde metilasyon üzerinen yoğunlaştığı görülmüştür. Zeolit katalizörler, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, aktif konumlarının değiştirilebilmesi, yüksek yüzey alanları, gözeneklerinin boyutları, iyon değiştirme özellikleri, katalizör ve moleküler elek özelliklerinden dolayı günümüzde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Kömür kok fabrikasında nispeten değerlendirilemeyen 2,6-DMN hammadde kaynağı olan yıkama yağından 2,6-DMN üretiminin araştırılması hem çevre hem de ekonomiye katkı sağlamak bakımından önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında, ZSM-5 ve Beta zeolit katalizörlerinin saf halleri ile Cu ve Ni yüklenerek hazırlanan ZSM-5 ve Beta zeolit katalizörleri üzerinde, farklı sıcaklıklarda ve farklı akış hızlarında metilasyon tepkimeleri gerçekleştirilmiş, katalizöre metal yüklemenin, sıcaklık değişimlerinin ve farklı akış hızlarının ürünleri nasıl etkilediği incelenmiştir.

2. KURUMSAL TEMELLER

Bu bölümde kömür katranı fraksiyonları, yıkama yağı, naftalin ve türevleri anlatılmıştır. Beraberinde zeolit katalizörlerin genel özellikleri ve sınıflandırmalarına değinerek, bu tez kapsamında kullanılacak olan ZSM-5 ve Beta zeolit katalizörlerine ait özellikler verilmiştir. Devamında tez çalışmasında yapılan deneylerde oluşabilecek tepkime mekanizmalarına yer verilmiştir.

2.1 Kömür Katranı Franksiyonları

Kömür katranı fraksiyonları Çizelge 2.1' de verilmiştir. Bu bölümde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Çizelge 2.1 Kömür katran fraksiyonları (Dike 2009)

Fraksiyon	Kaynama Noktası (°C)	Ağırlık (%)
BTX (Benzen-Toluen-Ksilen) Fraksiyonu	160-195	0,5-2
Fenolik Yağ Fraksiyonu	160-195	3-6
Naftalin Yağı Fraksiyonu	195-239	8-16
Asenaften (Kreozot)Yağı Fraksiyonu	235-290	5-8
Antrasenik Yağ Fraksiyonu	290-360	10-15
Zift	Katı kalıntı	50-55

2.1.1 Benzen-Toluen-Ksilen (BTX) fraksiyonu

Kaynama noktası 160-195°C olan tek halkalı bileşenlerden oluşur. Benzen, önemli kimyasal maddelerin üretiminde (anilin, LAB, maleik anhidrit, stiren, siklohezan vb.) ve ilaç sanayiinde kullanılır. Toluen, çözücü olarak boya ve vernik sanayisinde kimyasal madde üretiminde (benzoik asit, fenol, TNT vb.); ilaç sanayisinde ve yapıştırıcı imalatında kullanılır. P-ksilen, tereftalik asit ve dimetil tereftalat üretiminde, o-ksilen ise

ftalitik anhidrit üreminde, ilaç, kozmetik ve boya sanayisinde kullanılır (www.petkim.com.tr 2016).

2.1.2 Fenolik yağ fraksiyonu

Fenol, kompozit malzeme yapımında kullanılan bakalit (fenol formaldehit reçinesi) üretiminde kullanılır. Üretilen fenolün büyük bir kısmı, teknik olarak sanayi de önemli bir yer edinen bakalit üretiminde kullanılmaktadır.

2.1.3 Asenaften yağı fraksiyonu

Asenaften yağı fraksiyonu (kreozot), renksiz ve sert kokulu kömür katranı yağıdır. Kreozot, ahşabın böcek gibi ahşaba zarar verenlerden korunarak ömrünün uzatılmasını sağlayan emprenye işlemi için kullanılır.

Asenaften fonksiyonel boyaların üretiminde kullanılırken, fenantren doğadaki birçok asidin temelini oluşturur.

2.1.4 Zift

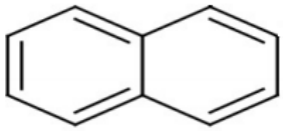
Destilasyondan geri kalan zift, briket imalinde ve ziftle katran yağlarının karışımından oluşan yol katranları olarak kullanılır. Çatı örtü veya izolasyon kağıt ve mukavvaları imalatında, viskozitesi düşürülmüş ziftler kullanılmaktadır (Erkan 1963).

2.1.5 Naftalin yağı franksiyonu

Kömür koku üretimi yapan kok fabrikasında kömür katranı fraksiyonlanmakta ve bu fraksiyonlardan biri olan naftalin yağı fraksiyonundan naftalin üretilmektedir. Naftalin üretiminde arta kalan kısım ise yıkama yağı olarak kullanılmaktadır. Bu yıkama yağının içerisinde başta naftalin olmak üzere metil naftalinler, dimetil naftalinler ve türevleri bulunmaktadır.

Naftalin

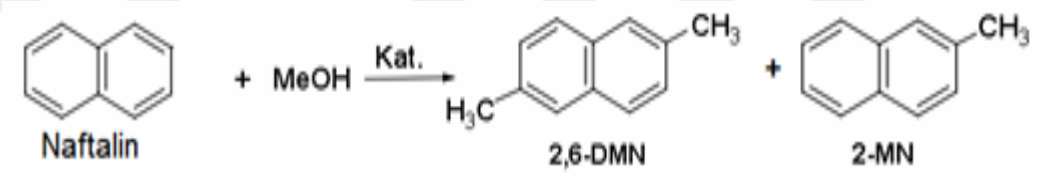
Naftalin, aromatik bir hidrokarbondur. Kimyasal formülü $C_{10}H_8$' dir. Kömürden damıtılarak elde edilen orta ve ağır yağlardan ayrıştırılır. Keskin ve karakteristik bir kokuya sahip beyaz kristalli bir katıdır.



Şekil 2.1 Naftalinin yapısı

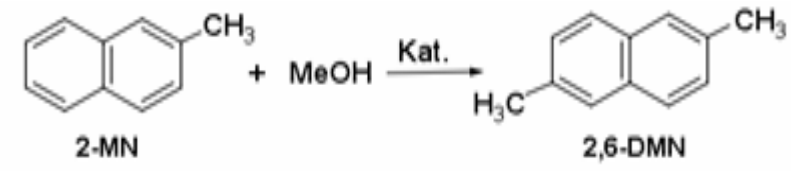
Naftalin, yapısına metil gruplarının bağlanmasıyla çeşitlenmektedir. Bağlanan metil gruplarının sayısı ve bağlanma yerleri naftalinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır. Naftalin türevleri aşağıda sıralanmıştır;

Naftalinin metanol ile metillenmesi sonucu 2-MN ve 2,6-DMN üretimi Şekil 2.2' de verilen tepkimeye göre gerçekleşir.



Şekil 2.2 Naftalinin metilasyonu

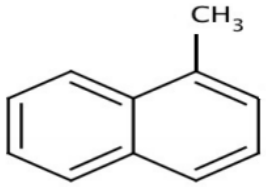
Metilasyon sonucu oluşabilecek 2-MN ise Şekil 2.3' de verilen tepkimeye göre metanol ile metillenerek yine 2,6-DMN üretimi gerçekleşir.



Şekil 2.3 2-MN' in metilasyonu

1-Metilnaftalin (1-MN)

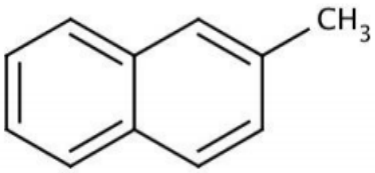
Naftalin ile bir metil grubunun bağ yapmasıyla oluşmaktadır. Kimyasal formülü $C_{11}H_{10}$' dur ve moleküler yapısı Şekil 2.4' de verildiği gibidir.



Şekil 2.4 1-Metilnaftalinin (1-MN) yapısı

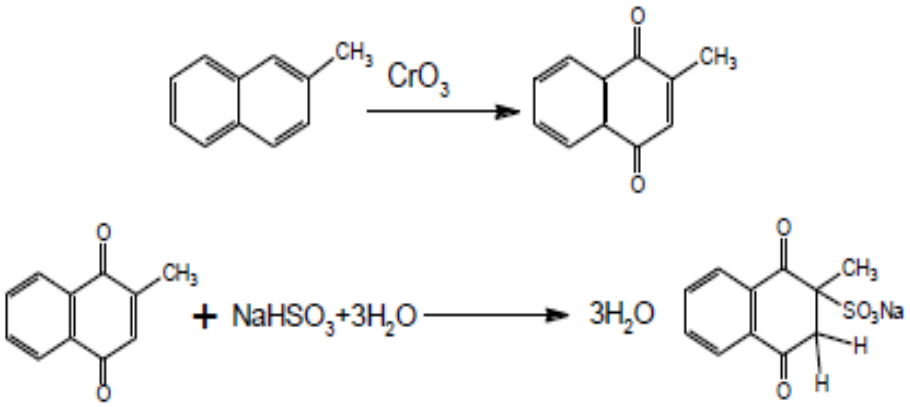
2-Metilnaftalin (2-MN)

1-metil naftalin gibi, naftalin ile bir metil grubunun bağ yapmasıyla oluşmaktadır. Sadece metil grubunun bağlandığı yerden dolayı farklılık göstermektedir. Kimyasal formülü $C_{11}H_{10}$' dur ve moleküler yapısı Şekil 2.5'de verildiği gibidir.



Şekil 2.5 2-Metilnaftalinin yapısı

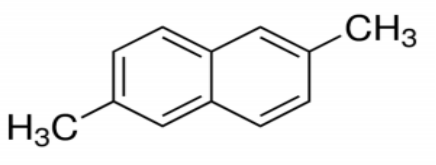
K vitamini, 2-MN kullanılarak yapay bir şekilde üretilebilmektedir. Vitamin K_3 olarak adlandırılan bu vitamin (vikasol), Cr katalizörü kullanılarak 2-MN' in oksidasyonuyla yani Şekil 2,6' da verilen tepkime ile elde edilir.



Şekil 2.6 Vikasol oluşum tepkimesi (Matveev vd. 1996)

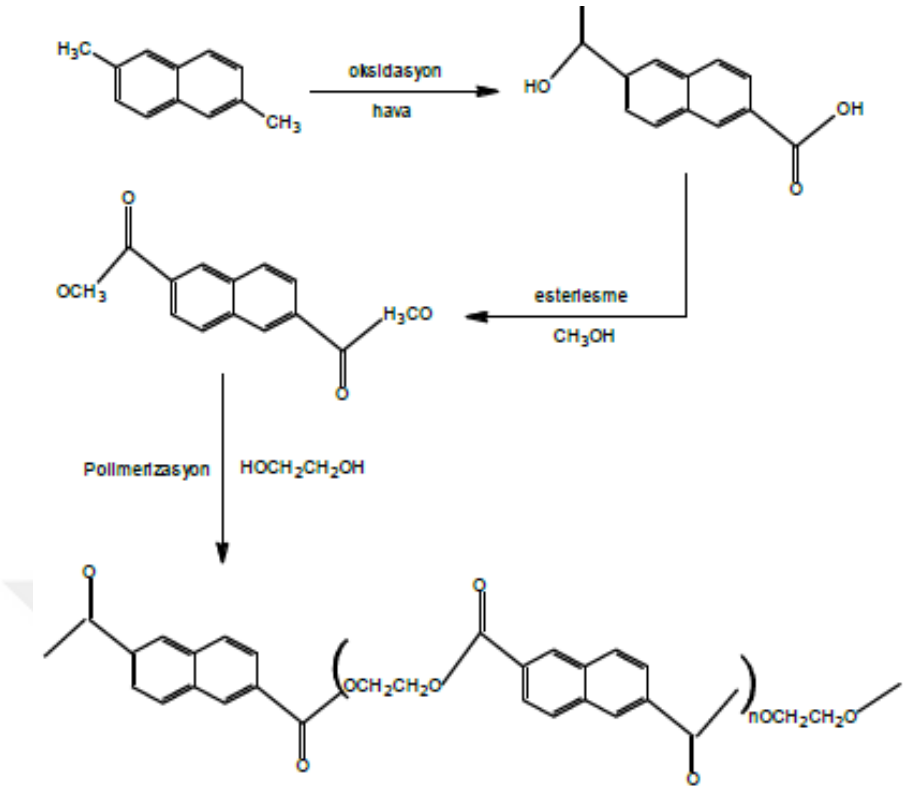
2,6-Dimetilnaftalin (2,6-DMN)

Naftalin ile iki metil grubunun bağ yapmasıyla oluşmaktadır. Metil grupları 2. ve 6. karbon atomlarına bağlanmıştır. Kimyasal formülü $C_{12}H_{12}$' dur ve moleküler yapısı Şekil 2.7' de verildiği gibidir.



Şekil 2.7 2,6-Dimetilnaftalinin yapısı

2-metil naftalinin reaksiyonu sonucu 2,6-DMN' in yanında 1,5-DMN, 1,6-DMN, 1,8-DMN, 1,7-DMN, 2,7-DMN, 1,4-DMN, 1,3-DMN, 2,3-DMN, 1,2-DMN olacak şekilde 9 adet izomer oluşmaktadır (Güleç 2015). PEN' in üretiminde kullanılan en önemli ham maddedir. Üretiminin pahalı olması ve üretimi sırasında 9 farklı izomerinin oluşmasından dolayı seçimliliğin düşük olması PEN üretiminde kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Seçimliliğin arttırılabilmesi ve bunun gibi olumsuzlukların giderilebilmesi için alternatif çözümler aranmaktadır. Bu noktada zeolit katalizörlerin 2-DMN üretiminde kullanılması birçok yönden fayda sağlamaktadır. 2,6-DMN' den PEN üretimi Şekil 2.8' de verilen tepkime ile gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.8 PEN üretimi

2,6-DMN ve 2-MN üretimi katalitik bir prosestir. Bu yüzden çeşitli katalizörler denenmektedir, bu noktada zeolit katalizörler mezogözenekli ve yüksek yüzey alanlarına sahip oldukları için ön plana çıkmaktadır. Yapılan araştırmalar, 2,6-DMN seçimliliğini, 2-MN ve naftalin dönüşümlerini ve 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranını arttırma üzerinedir. Ancak henüz istenilen değerlere ulaşılamamış ve ekonomik bir proses bulunamamıştır.

2.2 Zeolitler

Son yılların önemli ham maddelerinden biri olan ve sulu aluminosilikatlar olarak bilinen zeolitler, yapıları ve sahip oldukları kimyasal özelliklerinden dolayı kullanımı gün geçtikçe artmakta ve enerji, inşaat, tarım, hayvancılık vb. pek çok alanda kullanılmaktadır.

2.2.1 Zeolitlerin tarihçesi

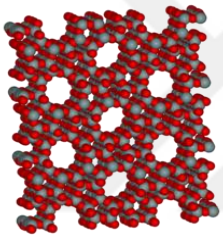
İsveçli bir mineralog olan Rredrick Cronstedt, XVI (1756) yüz yılın ortalarında ilk zeolit mineralini keşfetmiştir. Cronsted, İsveç' in Lappmark bölgesinden topladığı kristal taş

örneklerinin ısıtılması sonucunda yapısındaki suyu çıkardığı ve yapıdaki suyun çıkışı esnasında köpürme gerçekleştirdiğinden dolayı kaynayan taş anlamına gelen zeolit adını vermiştir.

1932' de Mc Bain zeolitleri 'moleküler elek' olarak adlandırmıştır. 1948' de Milton ve arkadaşları ilk sentetik zeolit sentezini gerçekleştirmişlerdir (Richard 1983).

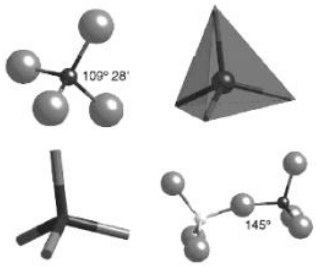
2.2.2 Zeolitlerin yapısı

Zeolitler, yapısında alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Mg, Ca, Ba vb.) elementler bulunan, sulu alümina silikat mineralleridir. Zeolitlerin genel formülü $M_{x/n}$ $[(AlO_2)_x$ $(SiO_2)_y].mH_2O$' dir. Bu formülde M: n değerlikli katyon, m: birim hücredeki su molekülleri, x/ y Al/ Si oranı' dır. Mikro gözenekli yapısıyla örnek zeolit molekülü görseli Şekil 2.9' da verilmiştir.



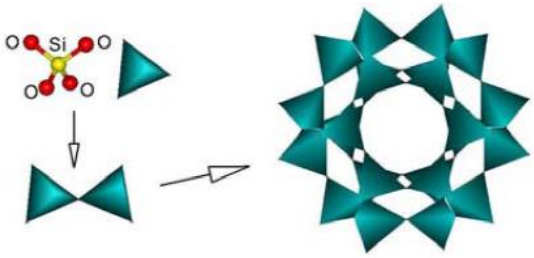
Şekil 2.9 Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (Gülen vd 2012)

En küçük yapı birimleri SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlüleri olup (birincil yapı birimleri), bu moleküllerin sonsuz düzlemde birbirleri ile bağlanmaları sonucunda zeolit yapılar (ikincil yapı birimleri) oluşmaktadır. Zeolitlerin temel yapı birimi olan dörtyüzlülerin değişik şekillerdeki gösterimi Şekil 2.10' da verilmiştir.



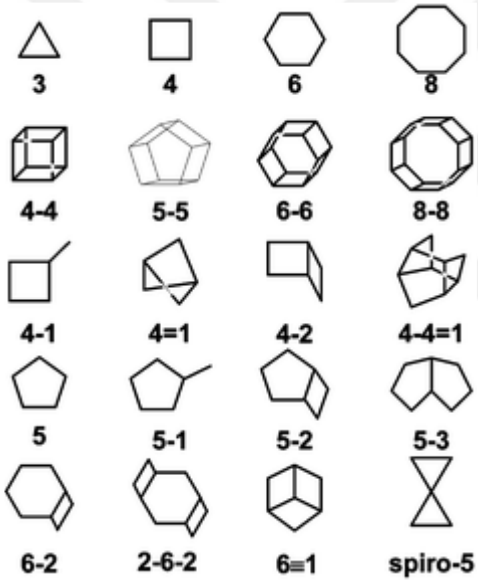
Şekil 2.10 Zeolitlerin temel yapı birimi olan $SiO_4(AlO_4)$ dörtyüzlülerinin farklı şekillerde gösterimi (Ata 2003)

Bir yapının ikincil yapı olarak sınıflandırılabilmesi için yapıdaki Si ve/ veya Al atomlarının en fazla 16 olması gerekmektedir. Si içeren birincil ve ikinci yapıların oluşumu Şekil 2.11' de verilmiştir.



Şekil 2.11 Si içeren birincil ve ikincil yapıların oluşumu (Baran 2012)

İkincil yapılar Şekil 2.12' de verilmiştir.



Şekil 2.12 İkincil yapılar (Alp 2005)

İkincil yapı birimleri bir araya gelerek polihedralları oluşturur. Oluşan polihedrallar ve ikincil yapı birimleri değişik şekillerde birleşip değişik boyutlarda kanallar/ oyuklar meydana getirir ve bu sayede zeolit kristallerinin nihai yapısı oluşur. (Ata 2003).

Zeolitler, gözenek açıklıklarına dayanarak içerdikleri oksijen sayısına göre 5 ana kategoriye bölünmüş olup, Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Zeolitlerin oksijen sayısına göre sınıflandırması (Chen vd. 1996)

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

2.2.3 Zeolit çeşitleri

Genel olarak doğal ve yapay zeolitler olmak üzere 2 sınıfa ayırmak mümkündür.

Doğal zeolitler

Farklı türde jeolojik yapılarda ve sedimanter kayaçlarda oluşmakta ve özellikle volkanik bölgelerde bulunmaktadır. Bilinen 40' dan fazla doğal zeolit vardır. Bunlardan en önemlileri klinoptilolit, höylandit, şabazit ve mordenittir denebilir.

Sentetik Zeolitler

Zeolit minerallerinin kullanımının önemi artmaya başlayınca, doğal zeolitlerin endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalması sebebiyle yapay zeolitlerin üretimi araştırılmaya başlanmıştır. Yapay zeolitler, ilk defa 1949' da laboratuvar ortamında hidrotermal işlemle sentezlenmişlerdir. Günümüzde yaklaşık 150 adet sentetik zeolit sentezi yapılmaktadır.

2.2.4 Zeolitlerin özellikleri

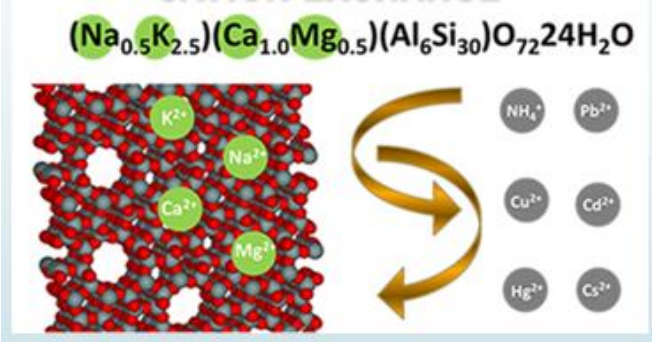
Zeolitler, yaygın kullanım alanları olan önemli maddeler olup, kolay temin edilebilir ve ucuz olması dolayısıyla çok kullanılır. Zeolitlerin kullanımda öne çıkan özellikleri:

- **Moleküler elek**

Yapılan çalışmalarda zeolitlerin, kanal çaplarından daha küçük molekülleri adsorplayabilecekleri, daha büyükleri ise kabul etmedikleri görülmüştür. Bu özelliğinden dolayı moleküler elek olarak adlandırılmışlardır. İlk olarak Şabazit, moleküler elek olarak kullanılmıştır.

- **İyon değiştirme**

Zeolitlerin yapısındaki değişebilir iyonlar (Na^+, K^+, Ca^{+2} ve Mg^{+2}) olarak bilinen iyonlar, alümina silika yapısını bozmaksızın, sulu çözeltilerdeki diğer katyonlar ile rahatlıkla yer değiştirebilmektedir. Bu özellik, endüstride geniş uygulama alanına sahiptir. İyon değiştirme mekanizması Şekil 2.13' de gösterilmiştir.



Şekil 2.13 İyon değiştirme mekanizması

Zeolit katalizörler, adsorpsiyon ve iyon değiştirme özellikleri nedeniyle kirliliği önlemek için yapılan çalışmalarda gittikçe artan bir kullanım alanına sahip olmaktadır.

- **Adsorpsiyon/ desorpsiyon özelliği**

Sıvı fazda çözünmüş haldeki bazı bileşenlerin bir katıya (adsorbent) tutunmasına dayanan ve yüzeyde görülen bir tutunma olayıdır. Bu işlemde yüzeye tutunan maddeye adsorban denir. Atık sulardan kirli maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan yaygın bir yöntemdir.

Bir adsorbentin iyi olabilmesi için, en önemli özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır (Bilgin 2013)

- **Katalizör olarak kullanılabilme**

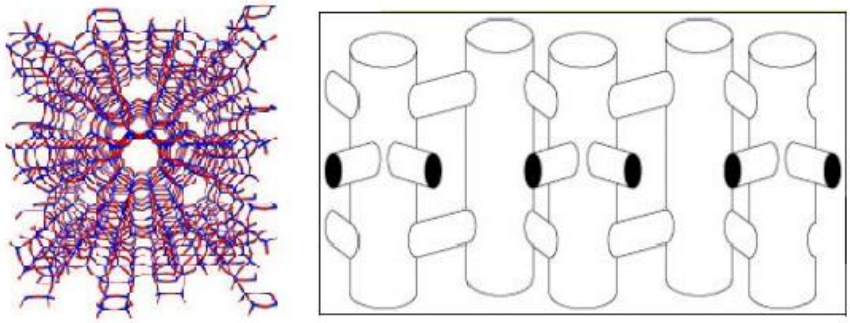
Zeolitlerin özelliklerinin (Seçicilik, kararlılık, aktiflik) değiştirilebilir olması ve belirlenen özelliklerinin uzun süre korunabilir olması, rejenerasyonlarının kolay olmasından dolayı tekrar kullanılabilir olmaları, basınç, sıcaklık gibi etkenlere dayanıklı olmaları onların katalizör olarak kullanımına neden olmaktadır ve birçok kimyasal reaksiyonda kullanılabilmektedir.

Çizelge 2.3 Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı uygulamalara örnekler (Alp 2005)

SÜREÇ	ZEOLİT KATALİZÖR
Kraking	RE-Y; HY; Mg, RE-Y
Hidrokraking	Ni, Mo, W ya da Pt-Pd yüklenmiş HY,Mordenit,Erionit
İzomerleşme	Pd yüklenmiş HY, RE-Y, ZSM-5
Reforming	Ni ve Co yüklenmiş zeolit X
Alkilleme	CaY, LaX
Hidrojenleme	Ni-Co ya da Pt yüklenmiş CaX
NO_X indirgenmesi	Mordenit
Metil alkolden benzin eldesi	ZSM-5

2.2.5 ZSM-5 zeoliti

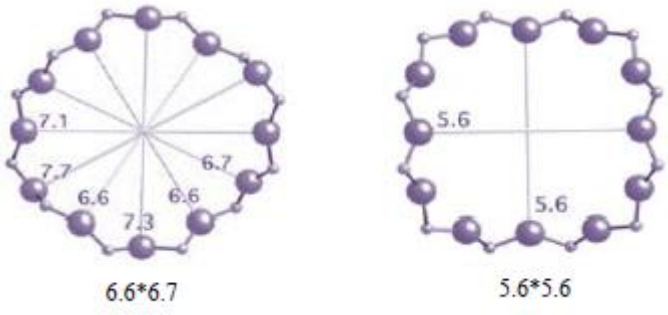
Yüksek silisyumlu kafes yapısına sahip sentetik bir zeolittir. 10 üyeli oksijen halkasına sahiptir. Yüzey alanı ~340 m^2/ g' dır. Yüksek aktivite ve yüksek hidrotermal kararlılığa sahip olması tercih sebebidir. Şekil 2.14' de ZSM-5 katalizörüne ait kanal ve gözenek yapısı verilmiştir.



Şekil 2.14 ZSM-5 kanal ve gözenek yapısı

2.2.6 Beta zeolit

Yüksek silika oranına sahip sentetik bir zeolittir. 12 üyeli oksijen halkasına sahiptir. Gözenek boyutları Şekil 2.15' de gösterildiği gibi 6.6x6.7 Å ve 5.6x5.6 Å' dır. Yüzey alanı ~680 m^2/ g' dır. Si/ Al oranının yüksek olmasından dolayı katalitik uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 2.15 Beta zeolitlerin farklı iki yapısı (Baerlocher vd. 2007)

2.3 Kaynak Araştırması

2005 yılında Park vd. 2-metilnaftalinin metilasyonuna dealüminasyonun etkisini inceleyebilmek için H-Beta (Hβ), HMCM-22, H-Mordenit (HM) ve USY gibi geniş gözenekli zeolitleri kullanmışlardır. Deney sonuçlarında, dealüminasyonun 2-7umetilnaftalin dönüşümünü, 2,6-dimetilnaftalin seçimliliğini ve 2,6-dimetilnaftalin/ 2,7-dimetilnaftalin oranını geliştirdiğini ama bekledikleri kadar arttırmadığını görmüşlerdir. 2,6-dimetilnaftalin için en yüksek verimi H-Mordenit zeoliti üzerinde %5,4 olarak bulmuşlardır.

2006 yılında Jin vd. yaptıkları çalışmada, Zr/(Al)ZSM-5 katalizörü üzerinde 2-metilnaftalinin metilasyonuyla 2,6-dimetilnaftalinlerin sentezini incelemişlerdir. Deneyleri sabit yataklı bir reaktörde metanol ile gerçekleştirmişlerdir. Reaktöre yerleştirilen 0.6 gr katalizörü, 500 °C' de 2 saat ve N_2 inert gazı ile aktivasyona tabi tutmuşlar, daha sonra 400 °C' ye soğutmuşlardır. Kütlece 1:1:3 oranında 2-MN: metanol: mezitilen kullanarak, tüm deneylerde akış hızını 0.5 h^{-1} olarak almışlardır. 2,6-DMN seçimliliğinin, ZSM-5 zeolitine Zr eklenmesiyle açıkça geliştiğini gözlemlemişlerdir. Zr/ (Al)ZSM-5 kullanıldığında, saf ZSM-5' e göre, daha yüksek DMN, 2,6-DMN ve β,β-DMN, 2,6-/ 2,7-DMN oranına ve düşük izomerizasyona ulaşmışlardır. Zr/ (Al)ZSM-5 ile yapılan deneyler sonucunda 2-MN dönüşümünü %10, 2,6-DMN seçimliliğini %56, 2,6-/2,7-DMN oranını 3.0 bulmuşlardır.

Fang vd.2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 2,6-dimetilnaftalin sentezinin şekil seçimliliğini incelemişler, fonksiyonel yoğunluk teorisini kullanarak hesaplamalı analiz yapmışlardır. Hesaplama sonuçları 2,7-DMN' in moleküler

boyutta 2,6-DMN' den biraz daha küçük olduğunu ve zeolit katalizörünün gözeneğinin daraldığında 2,6-/ 2,7-DMN oranının azalacağını göstermiştir. Ortak ifade 2,6-DMN' in DMN izomerleri içinde en küçük olduğunu ve 2,7-DMN' den daha doğrusal olduğunu söylemektedir. Ayrıca reaktivite hesaplamaları, 6. pozisyondaki 2-MN' in 7. dekinden daha reaktif olduğunu göstermiştir. Bu da 2,6-DMN' lerin 2,7-DMN' lere göre daha çok tercih edildiğini göstermektedir. Fonksiyonel yoğunluk teorisi kullanılarak yapılan hesaplama sonuçlarının, literatürdeki deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu görmüşlerdir.

2007 yılında Zang vd. NH_4F ve SrO ile modifiye edilmiş HZSM-5 üzerinde metanol ile 2,6-dimetilnaftalinin 2,metilnaftalinden metilasyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda NH_4F modifiyeli HZSM-5' in, saf HZSM-5' e göre daha iyi katalitik performans gösterdiğini görmüşlerdir. NH_4F/ HZSM-5' in SrO ile modifiye ettiklerinde ise, asidik dayanımının ve toplam asit miktarının düşmesiyle katalitik aktivitesinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, NH_4F ve SrO modifikasyonu ile, 2,6-DMN seçimliliğinin %64,8, 2-MN dönüşümünün ise %10 arttığını bulmuşlardır. 2,6-DMN seçimliliğini arttırmak için, katalizörün asitliğinin düşürülmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Jin vd. (2008) desilikasyonla mezogözenekli ZSM-5 üzerinde 2-metilnaftalinin metilasyonu ile 2,6-dimetilnaftalin sentezini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda katalitik aktivite ve kullanım ömrünün işlem süresi ile önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. 8 saat NaOH işlemine tabi tutulan mezogözenekli ZSM-5 zeoliti üzerinde 10,25 saatte %37 2-MN dönüşümüne ulaşmışlardır. İşlem görmemiş ZSM-5' te ise bu değeri %5.3 olarak bulmuşlardır. En yüksek 2,6-/2,7-DMN oranına, seçimliliğe ve 2,6-DMN verimine Zr ile modifiye edilen mezogözenekli ZSM-5' te ulaşmışlardır.

Zhao vd. (2008), sabit yataklı bir reaktörde, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, Y, Mordenit, MCM-22 ve Beta zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN metilasyonunu çalışmışlardır. Deneyler 360 ° C sıcaklıkta, 2.0 st^{-1} akış hızında ve besleme olarak 1:5:5 oranında 2-MN: metanol: 1,3,5-TMB kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal işlem görmüş HZSM-5 (550 A) için 2,6-DMN seçimliliği %59.4, 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranı 1,8 ve dönüşüm %13,4 olarak bulunmuştur.

Zhao vd. (2010) yılında yaptıkları çalışmada 2-MN' in metanol ile metilasyonunda NH_4F ve Pt ile modifiye edilmiş HZSM-5 katalizörleri kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada 2-MN, metanol, 1,2,3 trimetilbenzen karışımını analiz etmişlerdir. Pt ve NH_4F' in birlikte modifiye edildiği HZSM-5 ile yapılan deneyler sonucunda 2,6-DMN seçimliliğinin ve 2-MN dönüşümünün diğerlerine göre daha fazla arttığını görmüşlerdir.

Zhang vd. (2014) yılında yaptıkları çalışmada %0.1PdO yüklemesi yapılmış zeolit katalizörler üzerinde naftalin metilasyonu ile oluşan 2,6-DMN kararlılığının arttırılması için çalışmalar yapmışlardır. Yapılan deneylerde HZSM-5, HUSY, HB ve SAPO-11 zeolitleri %0.1PdO ile modifiye edilerek kullanılmıştır. SAPO-11 katalizörünün, özel gözenek yapısından dolayı 2,6-DMN sentezinde yüksek seçimlilik ve kararlılık gösterdiği görülmüştür. %0.1PdO yüklemesi yapılmış SAPO-11' de ise yüksek 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranı olduğu görülmüştür.

Nifteliyeva vd. 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, Y zeolit katalizörünün 2-MN disproporsiyonuna katalitik etkisini incelemiştir. Deneylerde besleme olarak molar bileşimi 1:1 olan 2-MN: Benzen karışımı kullanarak, polietilen naftalat (PEN)' in üretiminde önemli bir bileşik olan 2,6-DMN' in üretimi araştırılmıştır. 6 farklı boşluk hızı ve 2 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonucunda 400° C' de kütlece %2-MN dönüşüm oranı ortalama %30, 450° C' de ise %35 olarak bulunmuştur. Disproporsiyonun, sıcaklığın artmasıyla arttığı, akış hızının artmasıyla ise azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Katalizörler BET analizi sonucunda Tip 4 izotermine uygun çıkmış, bu da kullanılan katalizörlerin mezogözenekli olduğunu kanıtlamıştır.

Özen (2017) yaptığı tez çalışmasında, Pd ve Pd/ Cu, Pd/ Ni, Pd/ Zr yüklemesi yaptığı Beta ve Mordenit zeolit katalizörleriyle, farklı sıcaklıklarda (300, 350 ve 400 °C) ve farklı akış hızlarında (0.033, 0.067 ve 0.1 $st^{-1)}$ kömür katranı naftalin yağının metilasyonunu incelemiştir. En iyi naftalin dönüşümüne 350 °C sıcaklıkta ve 0,067 st^{-1} akış hızında, H/ MOR ile %60,53 ve 300° C sıcaklıkta ve 0.067 st^{-1} akış hızında Pd/ MOR ile %60,38 olarak ulaşılmıştır. 400 °C sıcaklıkta ve 0.1 st $^{-1}$akış hızında Pd-Cu/ BETA katalizörü

kullanılarak en iyi metilnaftalin oluşumuna %15,7 ile ulaşıldığı görülmüştür. 2,6-dimetilnaftalin/ 2,7-dimetilnaftalin oranı için en yüksek değer ise 350° C sıcaklıkta ve 0.1 st^{-1} akış hızında Pd-Ni/ MOR katalizörü kullanılarak elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde zeolit katalizörlerin hazırlanması, deneyde kullanılan kimyasalların özellikleri, deney sistemi ve kullanılan hesaplama yöntemleri detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

3.1 Materyal

Kömür kok fabrikasından alınan yıkama yağı metilasyonuna metal yüklü ZSM-5 ve Beta zeolit katalizörlerin etkisinin araştırıldığı tez kapsamında, besleme olarak 1:5:5 oranında yıkama yağı: metanol: toluen kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların fiziksel özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir. Temin edilen zeolitlerin özellikleri Çizelge 3.2' de verilmiştir. Metal yüklenmiş katalizörlerin sentezinde Cu ve Ni metallerinin nitrat tuzları kullanılmıştır. Kullanılan metal tuzlarının özellikleri ise Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Besleme çözeltisini oluşturan kimyasalların fiziksel özellikleri

Bileşik	Firma	Saflık	Molekül Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (25°C.g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Yıkama Yağı Fraksiyonu	KARDEMİR	-	-	0,92	-	195-239
Metanol	SIGMA-ALDRICH	≥% 99.7	32.04	0.7900	-97	64.6
Toluen	SIGMA-ALDRICH	% 99,9	92,14	0.864	-93	110

Çizelge 3.2 Temin edilen zeolit katalizörlerin özellikleri

Zeolit	Yüzey Alanı (m^2/g)	SiO_2/Al_2O_3 oranı	Temin Ddilen Firma	İyon Durumu
Beta Zeolit		500	ACS	Amonyum
ZSM-5	250	38	ACS	Amonyum

Çizelge 3.3 Kullanılan metal tuzlarının özellikleri

Metal Tuzu	Firma	Saflık Derecesi	Molekül Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (g/ml)
$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	SIGMA-ALDRICH	% 98.0	241.60	2.05
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ACROS ORGANICS	% 99.0	290.80	2.05

3.2 Katalizörlerin Hazırlanması

Metal Yükleme İşlemi: Metal yükleme işlemi ıslak emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

ZSM-5 ve Beta zeolit katalizörlerine %10 Cu ve %10 Ni yüklenmiştir. ZSM-5 katalizörüne kütlece %10 Cu yüklenmesi için, 1 gr ZSM-5 katalizöründen alınmıştır. Bu katalizörün kütlece %10 Cu içermesi için gereken $Cu(NO_3)3H_2O$ tuzu 0,42 gr olarak hesaplanmıştır. 0,42 gr olarak tartılan $Cu(NO_3)3H_2O$ tuzu bir miktar saf suda çözüldükten sonra üzerine 1 gr ZSM-5 katalizörü eklenmiş, daha sonra üzerini geçecek kadar saf su ilave edilmiştir. Oluşan karışım 24 saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 4 saat 120°C' de kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem Ni/ ZSM-5, Cu/ Beta ve Ni/ Beta katalizörleri için de gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında kullanılan katalizörler için kodlama Çizelge 3.4' de verilmiştir.

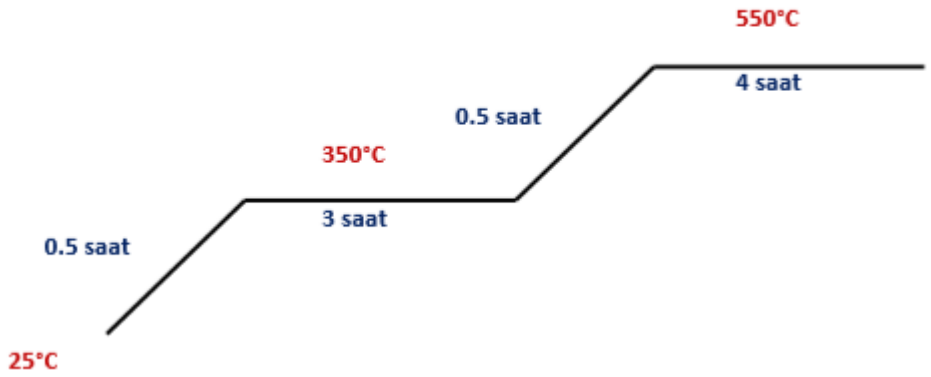
Çizelge 3.4 Tez kapsamında kullanılan katalizörlerin kodları

Genel Kod	Katalizör Kodu	Katalizör Tanımı	Zeolit
ZSM-5	ZSM-5	Metal yüklenmemiş ZSM-5 zeoliti	ZSM-5
Me/ZSM-5	Cu/ ZSM-5 Ni/ ZSM-5	Kütlece %10 Cu içeren ZSM-5 zeoliti Kütlece %10 Ni içeren ZSM-5 zeoliti	
Beta	Beta	Metal yüklenmemiş Beta zeoliti	Beta

Çizelge 3.4 Tez kapsamında kullanılan katalizörlerin kodları (devam)

Beta	Beta	Metal yüklenmemiş Beta zeoliti	Beta
Me/ Beta	Cu/ Beta	Kütlece %10 Cu içeren Beta zeoliti	
	Ni/ Beta	Kütlece %10 Ni içeren Beta zeoliti	

Kalsinasyon İşlemi: Temin edilen ZSM-5 ve Beta katalizörleri ile metal yüklenen ZSM-5 ve Beta katalizörleri deneysel çalışmalara başlamadan evvel Şekil 3.1' de basamakları verilen 8 saatlik bir kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.1 Kalsinasyon basamakları

3.3 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Bu bölümde tez kapsamında kullanılan katalizörlerin tabi tutulduğu SEM, FT-IR, XRF ve BET analiz yöntemleri anlatılmıştır.

- **SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) analizi**

Elektronları kullanarak numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü almaya yarayan bir sistemdir. Bu yöntem ile katalizörler üzerine yüklenen metallerin dağılımları incelenmiştir.

- **FT-IR (Foruer Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi) analizi**

Bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılmıştır. Analizin yapılabilmesi için numunelerden 0,01 g alınarak toz hale getirilmiş olup, daha sonra 1 g KBR ile karıştırılmıştır. Homojen bir karışım elde edebilmek için havanda dövülmüştür. Elde elden toz karışım, pelletleme makinasında yaklaşık 10 tonluk basınç uygulanarak şeffaf tablet haline getirilmiştir. Bu yönteme göre deney çalışmalarında kullanılan tüm katalizörler hazırlanmış, Mattson 1000 FT-IR cihazı ile 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralğında IR spektrumları çekilmiştir.

- **XRF (X ışınları fluoresans spektroskopisi) analizi**

Herhangi bir X ray kaynağından salınan X ışınları malzemedeki elektronlara çarparak onları yerlerinden uzaklaştırır. Bu çarpışma sonunda boşalan yeri bir üst veya daha üstteki yörüngelerden elektronlar doldurur. Bu doldurma esnasında da atoma özgü enerji seviyesine sahip ikincil bir X ışını salınır. Bu olaya X Ray Fluoresans kısaca XRF adı verilir. Bu yöntem ile katalizörlerin içinde bulunan metallerin kütlece yüzde oranları incelenmiştir.

- **BET (Braunauer-Emmett-Teller) analizi**

Gözenek boyut ve dağılımının belirlenmesi amacıyla düşük veya yüksek basınçlarda, Brauner Emmet ve Teller teorisi kullanılaran yapılan analizdir. Bu analiz ile katalizörlerin sorpsiyon grafikleri elde edilerek istenilen mezogözenek yapısına uygun olup olmadığı ve metal yüklemenin gözenek hacmini nasıl etkilediği incelenmiştir.

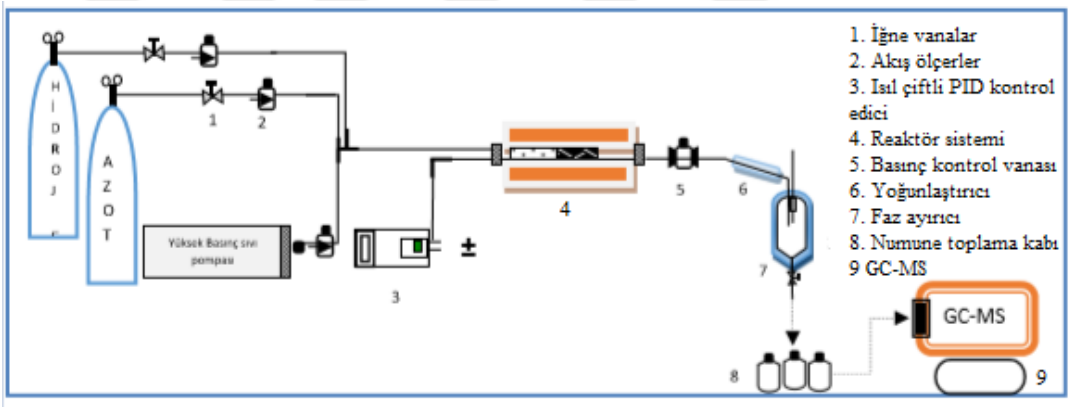
3.4 Deney Sistemi

Deneyler, sürekli işletimde sabit yataklı gaz/ katı katalitik sistemde gerçekleştirilmiştir. Sabit yatak reaktör 30 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında paslanmaz çeliktir. Reaktöre sıvı besleme bir yüksek basınç sıvı pompası ile gaz ise yüksek basınçlı tüplerden verilmektedir. Reaktör, yüksek sıcaklık fırını içine yerleştirilmiştir ve sıcaklığı kontrol edebilmek için PID sıcaklık kontrol edici kullanılmaktadır. Deney sistemi Şekil 3.2’ de verilmiştir.



Şekil 3.2 Deney sistemi

Sisteme ait akım şeması (Güleç 2015) Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3 Deney sistemi akım şeması

3.5 Deneyin Yapılışı

Kömür kok fabrikasından alınan yıkama yağı metilasyonunu gerçekleştirebilmek için kütlece 1:5:5 oranında yıkama yağı: metanol: toluen içeren besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Karışımın yoğunluğu 1,92 g/ ml olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan katalizör, 30 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında paslanmaz çelikten mamul borusal reaktöre 2 cm^3 (0.7 g) hacminde yerleştirilmiştir, ardından 500 °C' de N_2 gazı 5 ml/ dk sabit akış hızında gönderilerek bir saat aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney esnasında önceden hazırlanan besleme çözeltisi sisteme 0.033, 0.067 ve 0.1 ml/ dk olmak üzere 3 farklı akış hızında beslenmiş ve deneyler 300, 400 ve 500 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen gaz ürünler soğutucu olarak şebeke suyunun

kullanıldığı geri soğutucuda yoğunlaştırılarak sıvı ürün haline getirilmiştir. Belirlenen sürelerde sıvı ürünlerden numuneler alınmış, daha sonra bu numunelerin analizi GC-MS cihazı ile yapılmıştır.

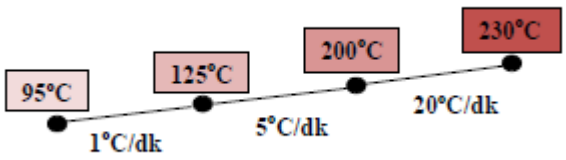
3.6 Sıvı Ürünlerin Analizi

Katalitik tepkimeler sonucu alınan sıvı ürünlerin analizi Şekil 3.4' de verilen Thermo Finnigan DSQ 250 marka GC-MS cihazında yapılmıştır. Cihazda MS dedektör, Zebron marka (ZB-1MS), 60 mt uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında, 0.25 mm film kalınlığında kapiler kolon bulunmaktadır.



Şekil 3.4 GC-MS Analiz Cihazı

Sıvı ürünler Şekil 3.5' de verilen kolon sıcaklık programına göre analiz edilmiştir. Analiz sonucu elde edilen ürünler ise GC-MS' in Wiley kütüphanesinden yararlanılarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.5 GC-MS cihazı sıcaklık programı

3.7 Hesaplama Yöntemleri

Bu bölümde akış hızları (WHSV), naftalin ve metilnaftalinlerin dönüşümleri, oluşan 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları ve 2,6-DMN seçimliliği ile ilgili hesaplama yöntemlmeri anlatılmıştır.

Besleme Akış Hızı: Her 2 cm^3' lük katalizör için 1 (WHSV1), 2 (WHSV2) ve 3 (WHSV3) st^{-1} olacak şekilde 3 farklı besleme akış hızı kullanılmıştır. Bu boşluk hızları Denklem 3.1' e göre hesaplanmıştır.

$$WHSV = \frac{Qb}{Vk} \tag{3.1}$$

WHSV= Boşluk hızı (Weight Hourly Space Velocity)

Q_b =Besleme hızını

V_k =Katalizör hacmi

1 st^{-1} (WHSV1) için örnek hesaplama aşağıdaki gibidir;

$Q_{Besleme}$= 1 st^{-1}x 2 cm^3x1 st/ 60 dk=0,033 ml/ dk

Aynı yöntemle, WHSV2 için $Q_{Besleme}$=0,067 ml/ dk ve WHSV3 için $Q_{Besleme}$=0,1 ml/ dk olarak hesaplanmıştır.

% Naftalin Dönüşümü: Tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda kromotogramda oluşan piklerin altında kalan alanlar dedektör cevap faktörü kullanılarak kütlece % değerlere çevrilmiştir. Besleme içerisinde bulunan kütlece naftalin ile ürünlerin içerisinde reaksiyona girmeyen naftalinin kütlece yüzdesi kullanılarak naftalin dönüşümü aşağıdaki Denklem 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%\,Naftalin = \frac{Mnaftalin0 - Mnaftalin1}{Mnaftalin0} x100 \tag{3.2}$$

%Naftalin: Kütlece %Naftalin Dönüşümü

$M_{naftalin0}$= Reaktöre Girmeden Önce Naftalinin Kütlece Yüzdesi

$M_{naftalin1}$= Reaktör Çıkışında Naftalinin Kütlece Yüzdesi

%1-MN ve %2-MN dönüşümleri de yukarıda verilen Denklem 3.2 ile hesaplanmıştır.

% 2,6-DMN Seçimliliği: GC-MS analizleri sonucunda elde edilen 2,6-DMN ve 2,7-DMN piklerinin altında kalan alanlardan dedektör cevap faktörü ile kütlece %2,6-DMN ve %2,7-DMN oluşum değerleri hesaplanmıştır. 2,6-DMN seçimliliği, reaksiyon sonucunda oluşan ürünler içerisindeki 2,6-DMN oranı olarak tanımlanmış ve Denklem 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

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

$\%S_{2,6\text{-}DMN}$=2,6-DMN Seçimliliği

$F_{2,6\text{-}DMN}$=Ürünlerin İçindeki 2,6-DMN Miktarı

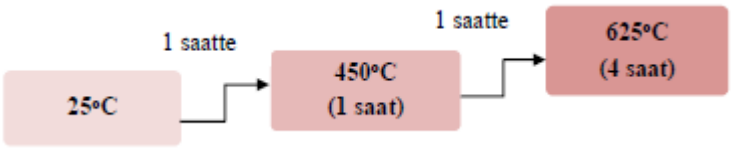
$F_{1\text{-}MN+DMNs+TMNs}$=Reaksiyon Sonucunda Oluşan Ürünlerin Toplamı

2,6-DMN/ 2,7-DMN Oranı: Elde edilen 2,6-DMN miktarlarının 2,7-DMN miktarlarına oranlanması ile hesaplanmıştır.

Gerçekleştirilen metilasyon reaksiyonu sonucunda yukarıda belirtilen hesaplamalar kullanılarak %naftalin, %1-MN ve %2-MN dönüşümlerine, 2,6-DMN seçimliliğine ve 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranlarına bakılmış olup, sıcaklık ve akış hızı değişimlerine bağlı olarak grafiğe geçirilmiştir.

3.8 Kok Tayini

Kullanılan katalizörlerin üzerinde biriken kok miktarının tayini için öncelikle katalizörlerden nemin ve kok dışında biriken uçucu maddelerin uzaklaştırılması için 6 saat, 200 °C' de kurutma işlemi yapılmıştır. Bu işlemin ardından katalizörler tekrar tartılmış ve sabit tartıma gelene kadar 2 saat süreyle 200 °C' de kurutma, soğutma ve tartım işlerimlerine devam edilmiştir. Katalizör sabit tartıma geldikten sonra tartılan kütle m_1 olarak belirlenmiştir. Katalizörün üzerinde bulunan kokun yakılması için Şekil 3.6' da gösterilen sıcaklık programı kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Kok tayini için kullanılan sıcaklık programı

Yakma işleminden sonra katalizör soğutulmuş ve tartılmıştır. Daha sonra yine sabit tartıma gelene dek 2 saat süreyle 200 °C' de kurutma, soğutma ve tartım işlemleri tekrarlanmıştır. Sabit tartıma gelen katalizör kütlesi m_2 olarak belirlenmiş olup, %kok miktarı eşitlik 3.4 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kok Miktarı} = \frac{(m1-m2)}{m1} x100 \quad (3.4)$$

m_1=Kurutma işleminden sonra tartılan katalizör kütlesi (g)

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

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

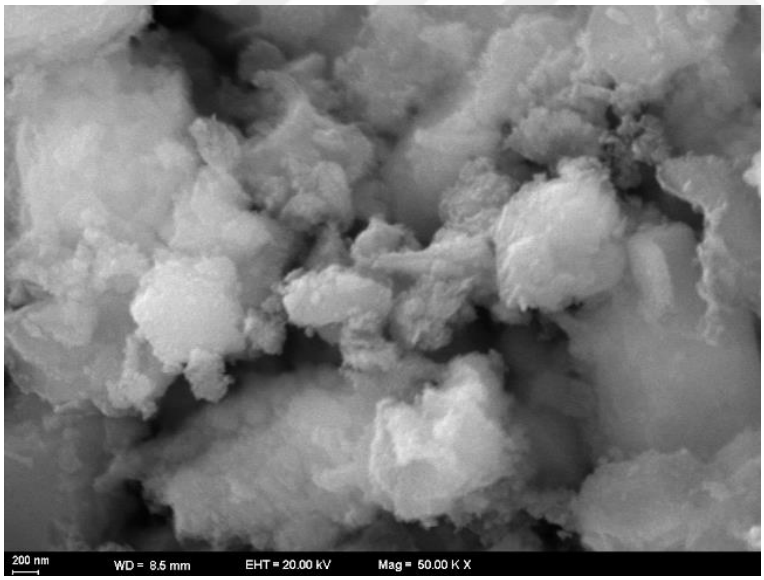
Tezin bu bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan katalizörlerin SEM, FT-IR, XRF ve BET analiz sonuçları ile birlikte GC-MS analizi sonuçları, naftalin, 1-MN ve 2-MN dönüşüm grafikleri, 2,6-DMN seçimlilikleri, 2,6/ 2,7-DMN oranları ve katalizörlerin kok tayini sonuçları incelenmiştir.

4.1 Katalizör Analizleri

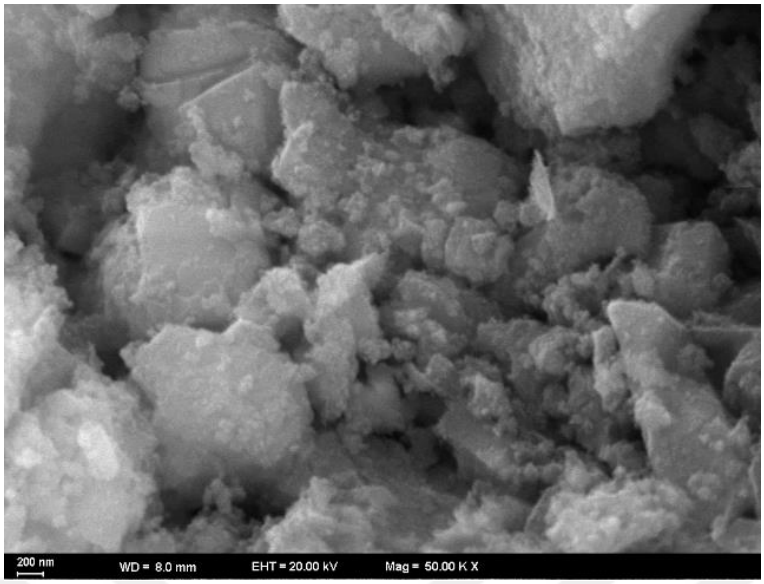
Bu bölümde SEM, FT-IR, XRF ve BET analiz sonuçları detaylı olarak verilmiştir.

4.1.1 SEM analiz sonuçları

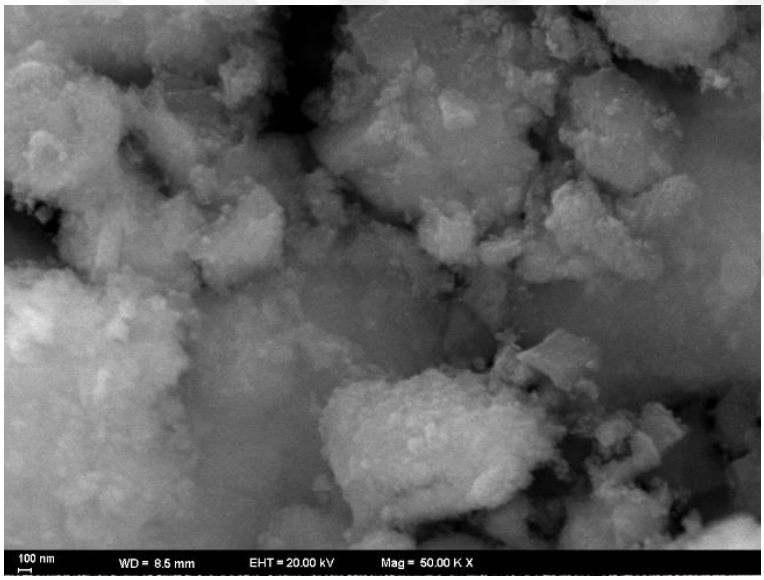
Test edilen katalizörlerin homojen yapıda olup olmadıkları ile ilgili bilgiye ulaşabilmek için SEM analiz sonuçları incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlere metal emdirilmesinin yüzey morfolojisini bozmadığı ve topaklanma görülmediği gözlenmiş olup, katalizörlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.1-4.6' da verilmiştir.



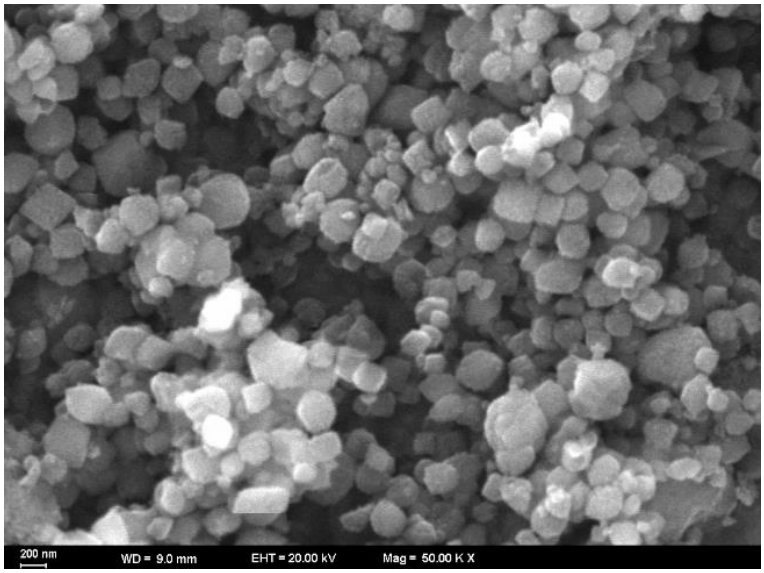
Şekil 4.1 ZSM-5 katalizörüne ait SEM görüntüleri



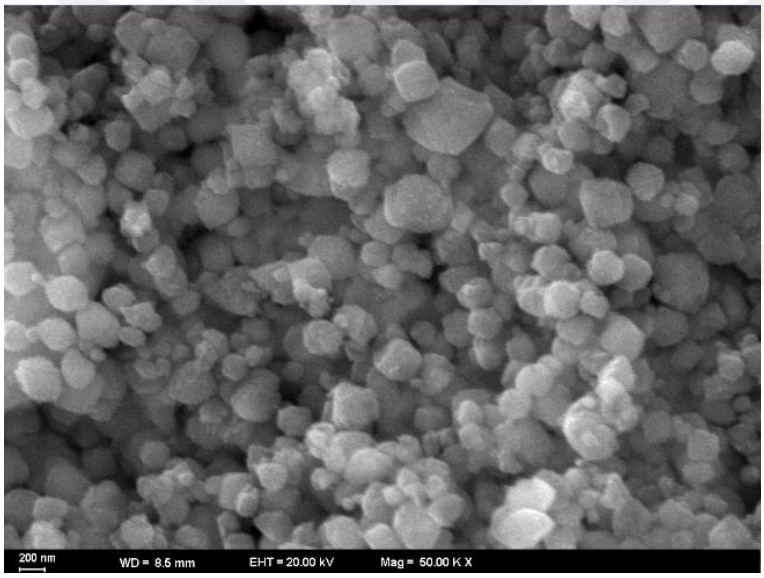
Şekil 4.2 Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait SEM görüntüleri



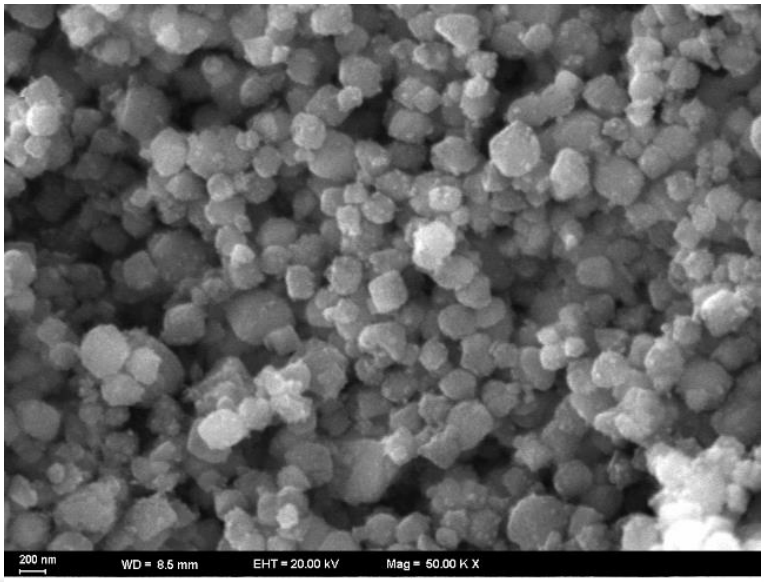
Şekil 4.3 Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait SEM görüntüleri



Şekil 4.4 Beta katalizörüne ait SEM görüntüleri



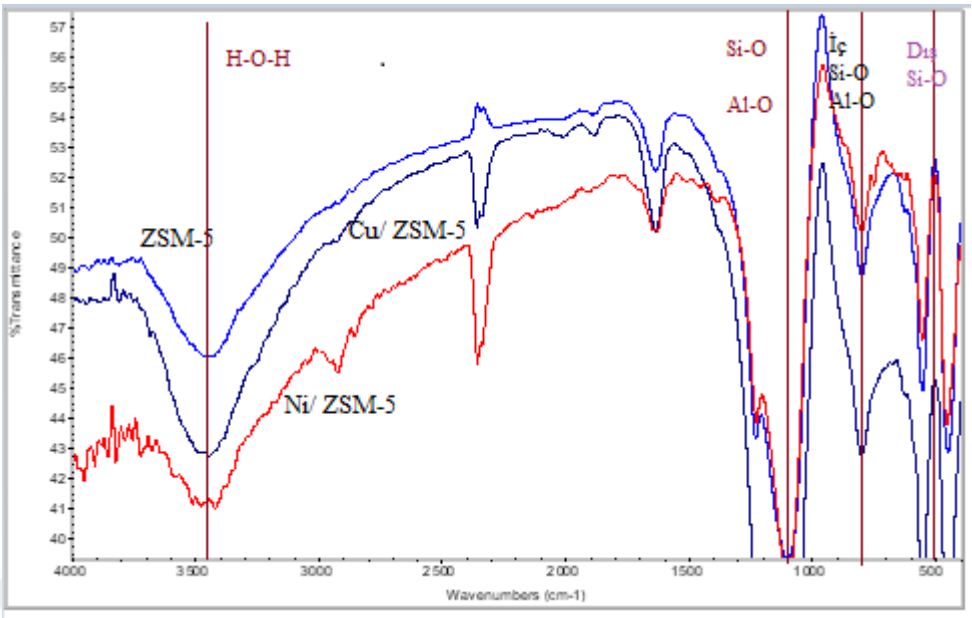
Şekil 4.5 Cu/ Beta katalizörüne ait SEM görüntüleri



Şekil 4.6 Ni/ Beta katalizörüne ait SEM görüntüleri

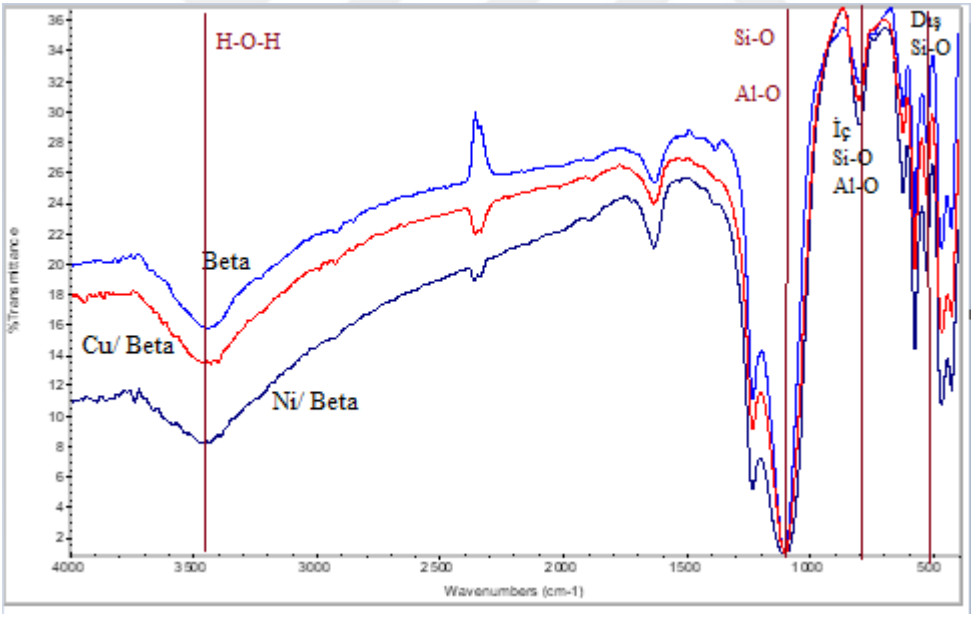
4.1.2 FT-IR analiz sonuçları

Katalizör testlerinde kullanılan ZSM-5, Ni/ ZSM-5, Cu/ ZSM-5, Beta, Ni/ Beta ve Cu/ Beta katalizörlerinin FT-IR analizleri MATTSON 1000 markalı cihazda yapılmıştır. Tüm katalizörlerde görülmesi beklenen Si-O ve Al-O bağları görülmüş olup, birbirleri ile orantılı olduğu görülmüştür. 500 cm^{-1} dalga boyu civarında dış Si-O ve Al-O, 500 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} dalga boyu arasında ise iç Si-O ve Al-O bağlarına ait pikler gözlenmektedir. ZSM-5 katalizörlerine ait FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.7’ de, Beta katalizörlerine ait FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.7 ZSM-5 katalizörlerine ait FT-IR analiz sonuçları

Beta katalizörlerine ait FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.8 Beta katalizörlerine ait FT-IR analiz sonuçları

4.1.3 XRF analiz sonuçları

ZSM-5 katalizörlerine ait XRF analiz sonuçları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1 ZSM katalizörlerine ait XRF sonuçları

	ZSM-5	Ni/ ZSM-5	Cu/ ZSM-5
Kütlece % Al	0,1608	0,2079	0,2082
Kütlece % Si	0,0606	0,0375	0,0604
Kütlece % Ni	-	2,11	-
Kütlece % Cu	-	-	2,72

Beta katalizörlerine ait XRF analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Beta katalizörlerine ait XRF sonuçları

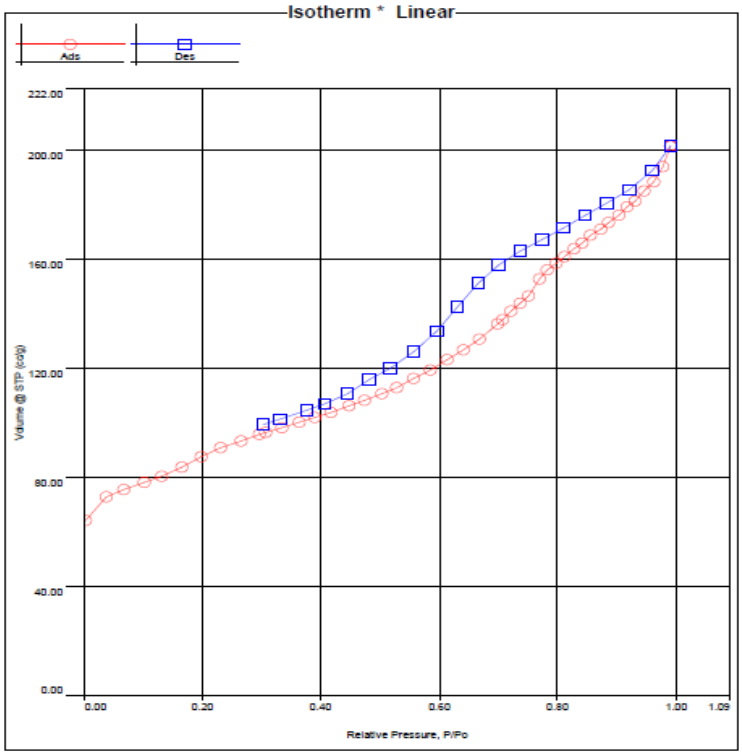
	Beta	Ni/ Beta	Cu/ Beta
Kütlece % Al	0,1828	0,2074	0,2008
Kütlece % Si	0,0203	0,0107	0,0664
Kütlece % Ni	-	2,43	-
Kütlece % Cu	-	-	2,54

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de görüldüğü üzere XRF analiz sonuçlarına göre ZSM-5 ve Beta katalizörlerine %10 oranında Ni ve Cu metali yüklenmesi beklenirken, bu oran yaklaşık %2,5 civarında bulunmuştur. Testlerin yapıldığı laboratuarda, cihazların test edilen zeolitlere göre kalibre edilememesinden dolayı sapmaların olabileceği düşünülmektedir, bu sebeple bu veriler baz alınmamıştır.

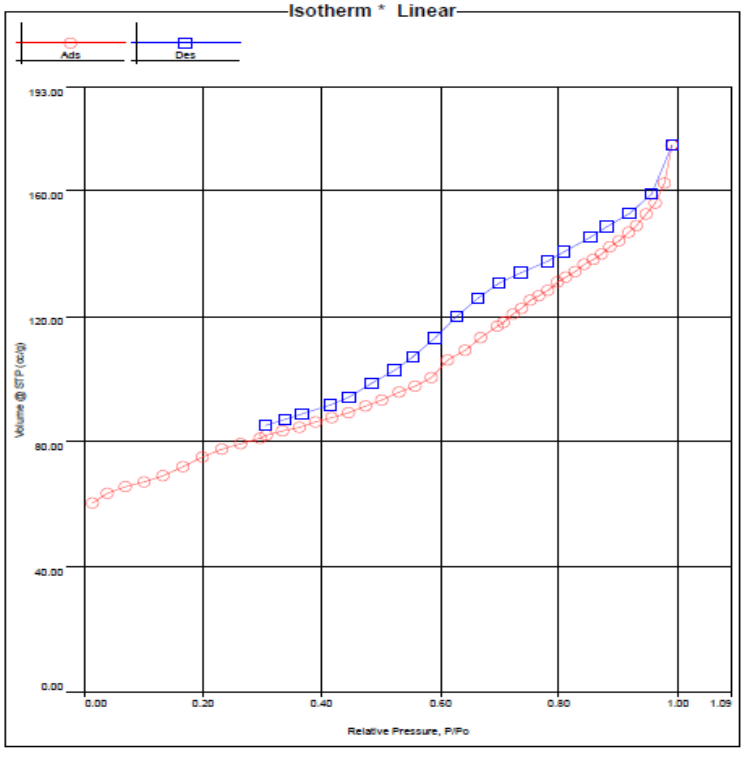
4.1.4 BET analiz sonuçları

ZSM-5 katalizörlerine ait sorpsiyon grafikleri Şekil 4.9-4.11 arasında verilmiştir. Grafikler incelendiğinde ilgili katalizörlerin mezogözenek yapısını gösteren Tip 4 adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmüştür.

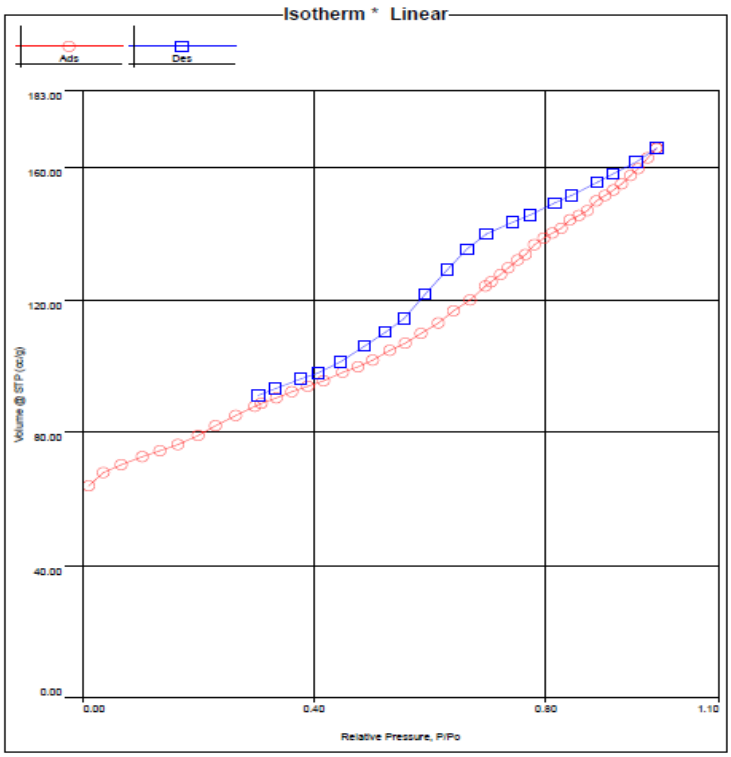
ZSM-5, Cu/ ZSM-5 ve Ni/ ZSM-5 katalizörleri için BET yüzey alanları sırasıyla 250,54 m^2, 246,35 m^2/ g ve 245,23 m^2/ g olarak bulunmuştur. Katalizöre metal yüklenmesinden kaynaklı BET yüzey alanlarında azalmalar gözlenmiştir.



Şekil 4.9 ZSM-5 katalizörüne ait sorpsiyon grafiği



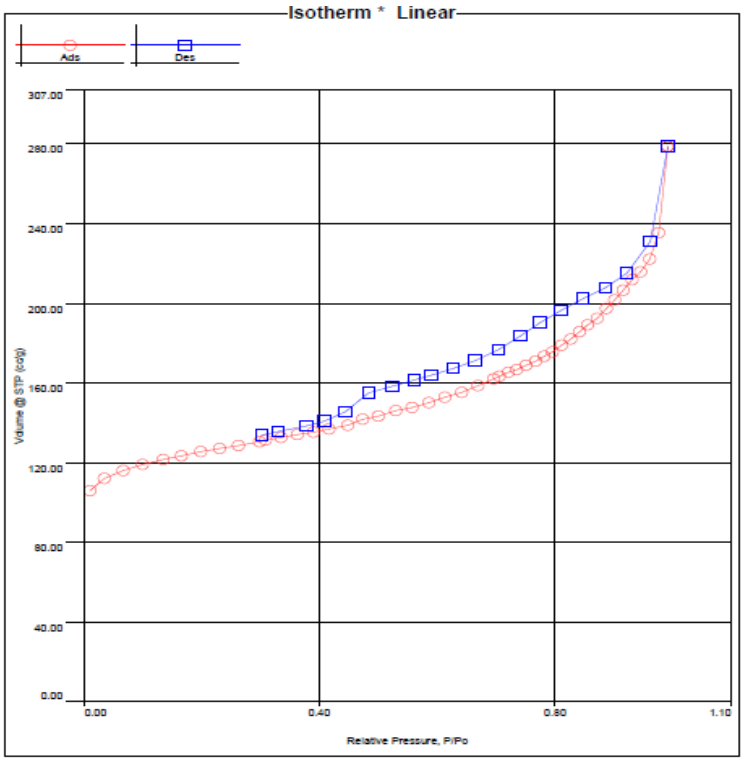
Şekil 4.10 Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait sorpsiyon grafiği



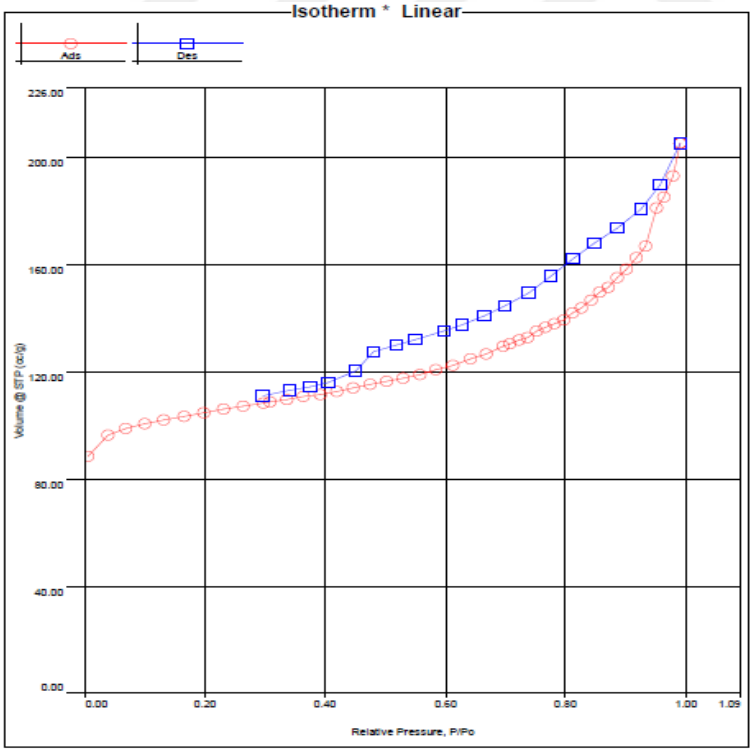
Şekil 4.11 Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait sorpsiyon grafiği

Beta katalizörlerine ait sorpsiyon grafikleri Şekil 4.12-4.14 arasında verilmiştir. ZSM-5 katalizörlerinde olduğu gibi, grafiklerin mezogözenek yapısını gösteren Tip 4 izotermine uygun olduğu görülmüştür.

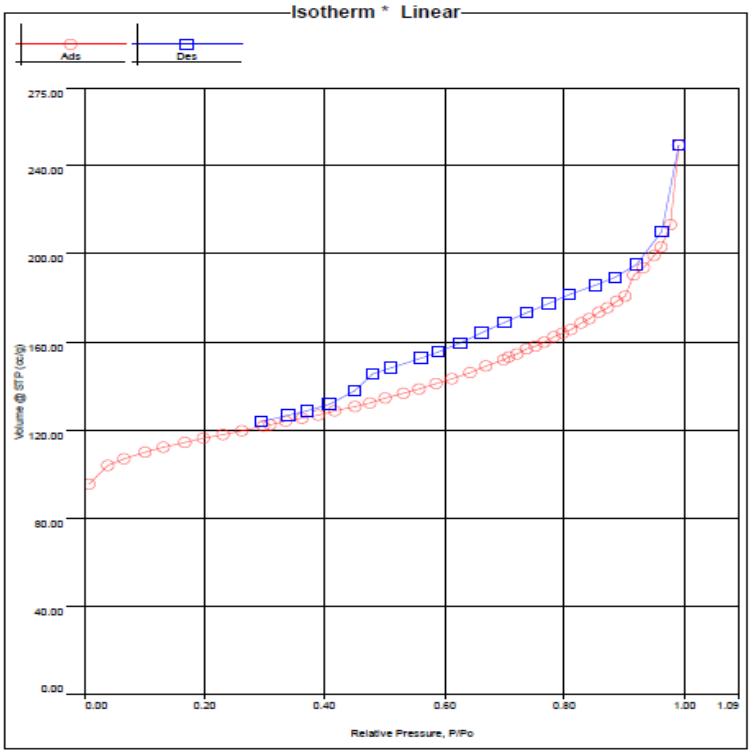
Beta, Cu/ Beta ve Ni/ Beta katalizörleri için BET yüzey alanları sırasıyla 325,26 m^2/ g, 309,40 m^2/ g ve 304,28 m^2/ g olarak bulunmuştur. Katalizöre metal yüklenmesinden kaynaklı BET yüzey alanlarında azalmalar gözlenmiştir.



Şekil 4.12 Beta katalizörüne ait sorpsiyon grafiği



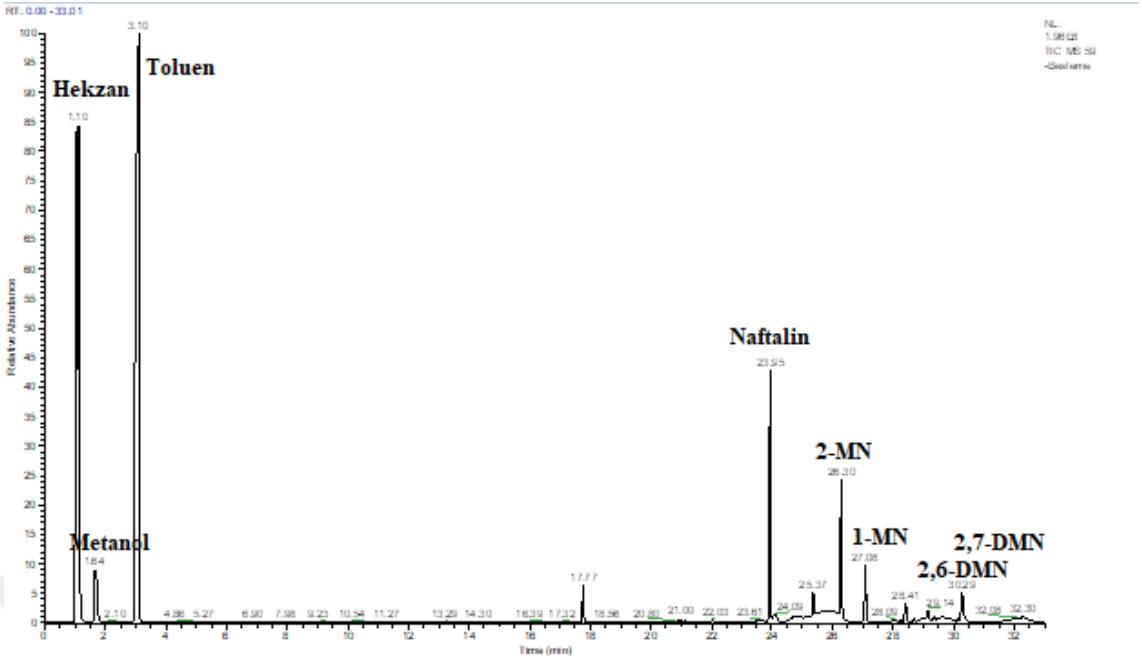
Şekil 4.13 Cu/ Beta katalizörüne ait sorpsiyon grafiği



Şekil 4.14 Ni/ Beta katalizörüne ait sorpsiyon grafiği

4.2 Katalizör Testleri

Tez kapsamında kömür kok fabrikasından alınan yıkama yağı metilasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS cihazında analiz edilerek reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler belirlenmiştir. Deneyler yapılmadan önce deneylerde kullanılacak olan besleme GC-MS cihazında analiz edilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.15' de verilmiştir. Bu kromotogramda t=1.10 dakikada alınan pik hekzan, t=1,64 dakikada alınan pik metanol, t=3.1 dakikada alınan pik tolüene, t=23,95 dakikada alınan pik naftalin, t=26,30 dakikada alınan pik 2-MN ve t=27.08 dakikada alınan pik 1-MN' e aittir.



Şekil 4.15 Besleme çözeltisine ait GC-MS analiz kromotogramı

Tezin bu bölümünde yapılan katalizör testleri sonucunda elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçları verilmiş, 1-MN ve 2-MN dönüşümleri, 2,6-DMN seçimlilikleri, 2-MN/ 1-MN ve 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları grafikler halinde verilerek yorumlanmıştır.

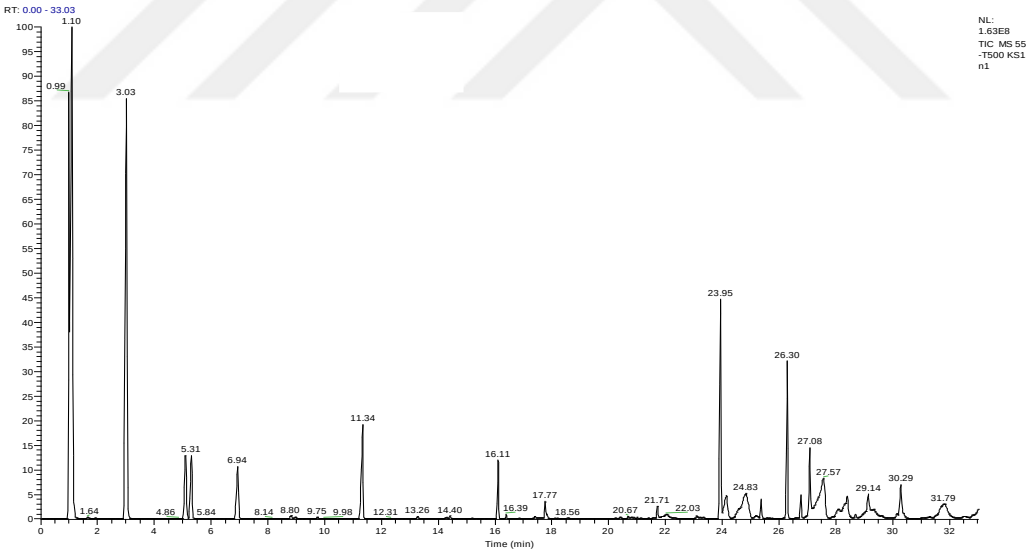
4.2.1 ZSM-5 katalizörlerinin testleri

ZSM-5 katalizör testleri sonucunda elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre piklerin tanımlanması ve diğer analizler için örnek teşkil etmesi için kütlece % değerleri ve kalma süreleri Çizelge 4.3’ de verilmiştir.

Tez kapsamında araştırılan naftalin, 1-MN, 2-MN, 2,6-DMN ve 2,7-DMN’ e ait bileşen yüzdeleri Çizelge 4.4-4.6’ da verilmiş ve besleme çözeltisi GC-MS analiz sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. ZSM-5 zeolit katalizörleri için 500°C’ de WHSV1’ deki GC-MS kromotogramları örnek olarak şekil 4.16-4.18’ de verilmiştir. Diğer sıcaklıklar ve akış hızlarına ait GC-MS pikleri ise Ek’ de yer almaktadır.

Çizelge 4.3 ZSM-5 katalizörlerinin GC-MS kromotogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri

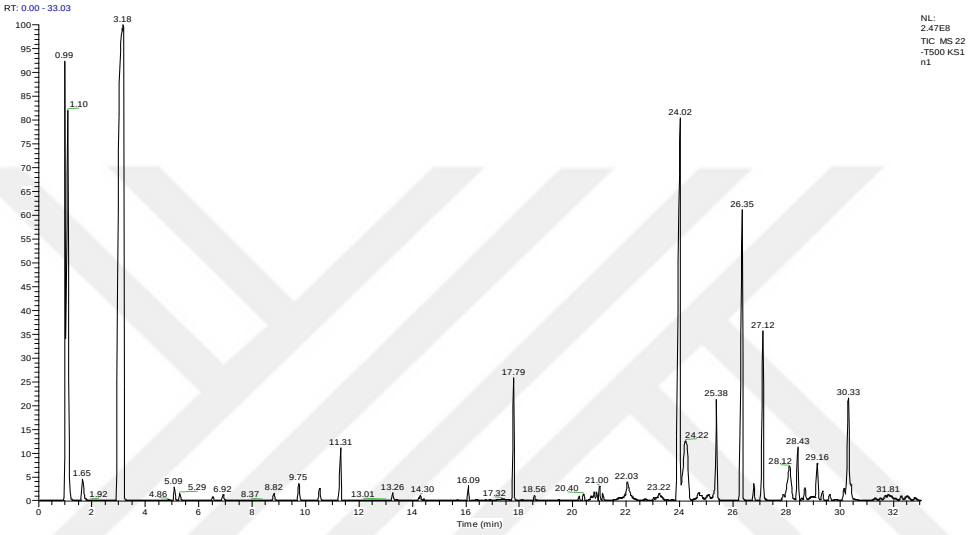
Madde	Kalma Süresi (KS)	Kütlece %
Hekzan	1,10	28,43
Benzene	1,64	0,06
Toluen	3,03	18,01
1,3-Dimetilbenzen	5,31	2,39
Inden	11,34	3,63
Metil Fenol	16,11	1,71
Dimetil Fenol	17,77	0,66
Naftalin	23,95	8,26
Metil Inden	24,83	4,14
2-Metil Naftalin	26,30	4,32
1-Metil Naftalin	27,08	2,42
Dimetil Naftalinler	29,14-31,79	7,36
Bilinmeyen		18,61
Toplam		100



Şekil 4.16 ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1)

Çizelge 4.4 ZSM-5 katalizör testlerine ait ürün bileşimi

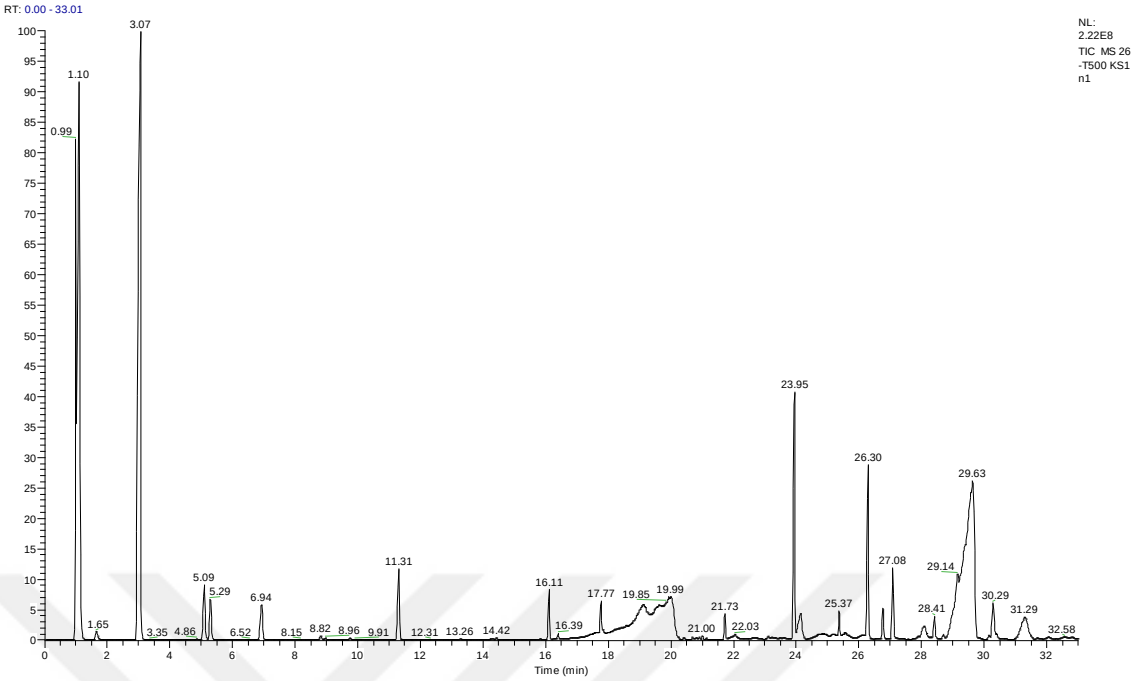
		T=300°C			T=400°C			T=500°C		
ZSM-5	Besleme	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3
%Metanol	4,589	2,619	2,664	0,024	0,609	0,244	0,660	0,086	0,097	0,315
%Naftalin	17,216	10,352	12,494	13,795	13,799	15,487	14,892	11,542	8,529	5,409
%2-MN	5,444	4,848	7,389	8,514	1,122	7,871	9,107	6,032	5,454	β,485
%1-MN	2,373	2,173	3,486	4,155	1,617	3,634	4,480	3,380	2,663	2,245
%2,6-DMN	1,929	1,819	2,858	3,613	0,867	2,986	3,757	2,493	2,331	1,264
%2,7-DMN	0,135	0,194	0,312	0,339	0,191	0,334	0,406	0,176	0,197	0,109
%Diğerleri	68,314	77,995	70,797	69,560	81,795	69,444	66,698	76,291	80,729	87,173



Şekil 4.17 Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1)

Çizelge 4.5 Ni/ ZSM-5 katalizör testlerine ait ürün bileşimi

		T=300°C			T=400°C			T=500°C		
Ni/ ZSM-5	Besleme	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3
%Metanol	4,589	5,082	5,759	6,270	1,731	3,122	4,180	0,714	1,167	3,933
%Naftalin	17,216	4,224	9,395	10,655	16,165	12,171	15,358	14,102	14,013	14,665
%2-MN	5,444	1,249	3,217	5,168	13,001	7,916	10,029	8,908	8,464	10,195
%1-MN	2,373	0,679	1,358	2,289	7,941	3,956	4,859	4,293	4,168	5,149
%2,6-DMN	1,929	0,269	0,739	1,574	8,362	2,794	4,011	3,774	3,670	5,076
%2,7-DMN	0,135	0,026	0,085	0,161	0,781	0,502	0,384	0,536	0,438	0,614
%Diğerleri	68,314	88,471	79,447	73,883	52,019	69,539	61,179	67,673	68,080	60,368



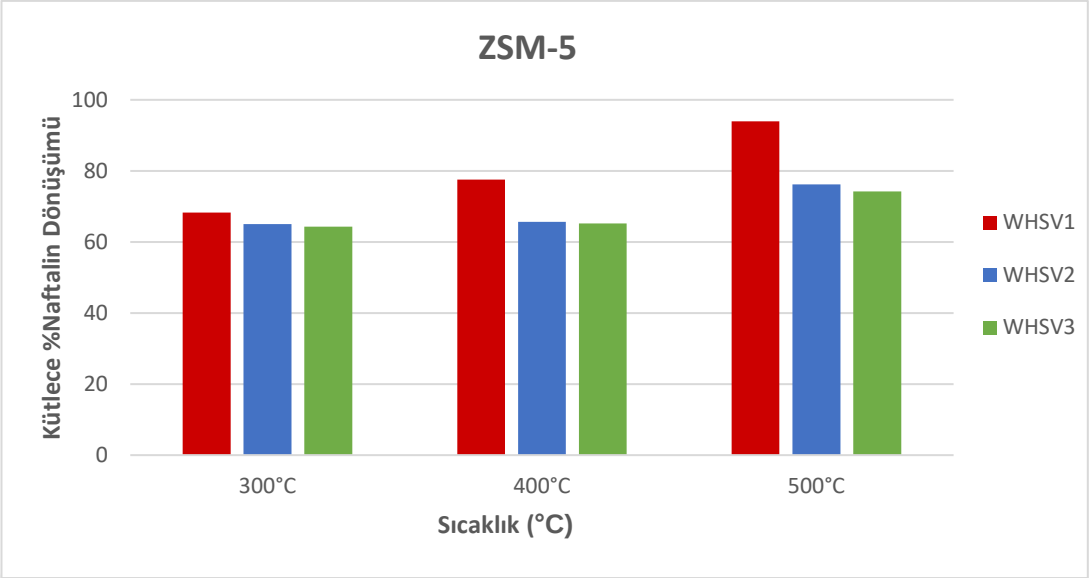
Şekil 4.18 Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1)

Çizelge 4.6 Cu/ ZSM-5 katalizör testlerine ait ürün bileşimi

		T=300°C			T=400°C			T=500°C		
Cu/ ZSM-5	Besleme	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3
%Metanol	4,589	2,665	2,471	0,036	0,394	1,067	0,845	0,327	0,043	0,294
%Naftalin	17,216	16,689	16,426	9,857	12,589	13,837	12,179	7,401	11,119	6,204
%2-MN	5,444	6,783	6,603	4,623	6,944	8,483	6,780	4,142	7,089	3,587
%1-MN	2,373	2,834	2,802	2,043	3,125	3,677	3,104	1,817	3,052	1,697
%2,6-DMN	1,929	1,763	1,675	1,580	2,609	2,897	2,442	1,420	2,026	1,162
%2,7-DMN	0,135	0,159	0,141	0,179	0,286	0,296	0,247	0,239	0,198	0,326
%Diğerleri	68,314	69,107	69,882	81,682	74,053	69,743	74,403	84,654	76,473	86,730

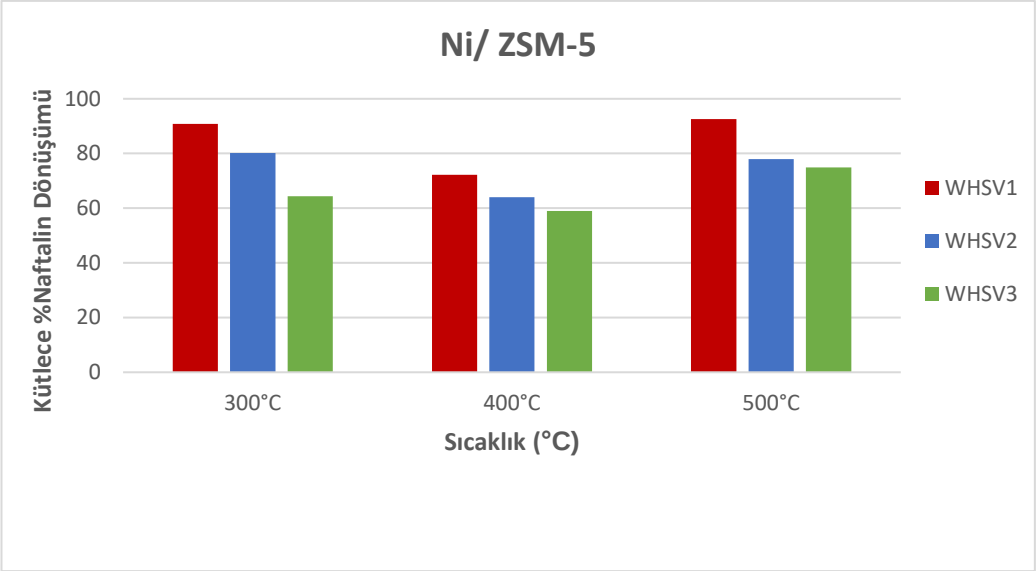
4.2.1.1 ZSM-5 katalizörleri için kütlece % naftalin dönüşümleri

ZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % naftalin dönüşümleri Şekil 4.19' da verilmiştir. Kütlece % naftalin dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 68,31, WHSV2 için % 65,07 ve WHSV3 için % 64,29, 400°C' de WHSV1 için % 77,56, WHSV2 için % 65,70 ve WHSV3 için % 65,21 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 93,93, WHSV2 için % 76,16 ve WHSV3 için % 74,22 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % naftalin dönüşümüne 500°C' de ve WHSV1' de % 93,93 olarak ulaşılmıştır. Ayrıca sonuçlara bakıldığında akış hızının artmasıyla dönüşümün azaldığı, sıcaklığın artması ile ise arttığı görülmüştür.



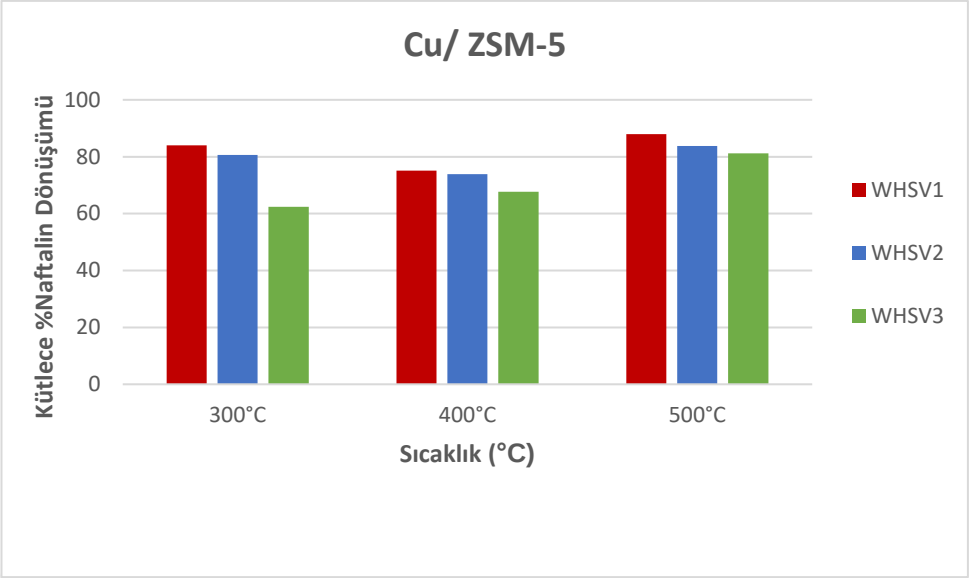
Şekil 4.19 ZSM-5 katalizörleri için %naftalin dönüşümleri

ZSM-5 katalizörüne kütlece %10 Ni metali yüklenerek hazırlanan Ni/ ZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % naftalin dönüşümleri Şekil 4.20' de verilmiştir. Kütlece % naftalin dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 90,86, WHSV2 için % 80,17 ve WHSV3 için % 64,35, 400°C' de WHSV1 için % 72,17, WHSV2 için % 64,06 ve WHSV3 için % 58,99 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 92,58, WHSV2 için % 77,94 ve WHSV3 için % 74,86 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % naftalin dönüşümüne ise 500°C' de ve WHSV1' de % 92,58 olarak ulaşılmıştır. ZSM-5 katalizör sonuçlarına benzer olarak tüm sıcaklıklarda akış hızı arttıkça dönüşüm azalmıştır. Ancak sıcaklığın artmasıyla naftalin dönüşümünde önce azalma sonra artma görülmüştür. ZSM-5 katalizörüne Ni metalinin yüklenmesi naftalin dönüşümünü azaltmıştır.



Şekil 4.20 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için %naftalin dönüşümleri

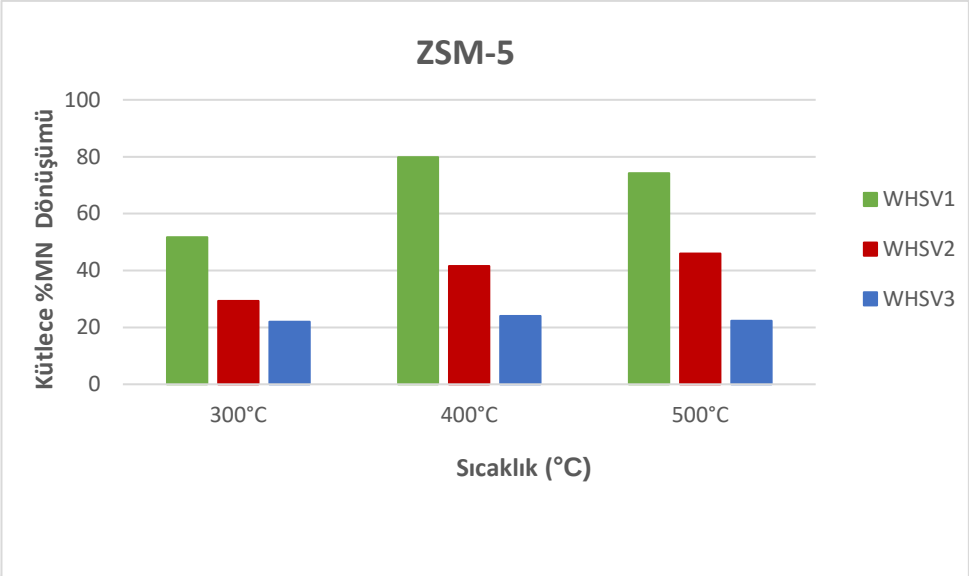
ZSM-5 katalizörüne kütlece %10 Cu metali yüklenerek hazırlanan Cu/ ZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % naftalin dönüşümleri Şekil 4.21' de verilmiştir. Kütlece % naftalin dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 84,03, WHSV2 için % 80,60 ve WHSV3 için % 62,35, 400°C' de WHSV1 için % 75,11, WHSV2 için % 73,92 ve WHSV3 için % 67,70 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 87,96, WHSV2 için % 83,76 ve WHSV3 için % 81,20 olarak bulunmuştur. Genel olarak bakıldığında ZSM-5 katalizörüne Cu metali yüklenmesinin, Ni metali yüklenmesine göre naftalin dönüşümünü daha az arttırdığı gözlenmektedir. En yüksek kütlece % naftalin dönüşümüne ise 500°C' de ve WHSV1' de % 87,96 olarak ulaşılmıştır. Ayrıca sonuçlara bakıldığında 3 sıcaklıkta da dönüşümün akış hızı arttıkça azaldığı görülmektedir. ZSM-5 katalizörüne Cu metalinin yüklenmesi naftalin dönüşümünü azalttığı görülmüştür. Ni metaline göre de daha düşük dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.21 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için %naftalin dönüşümleri

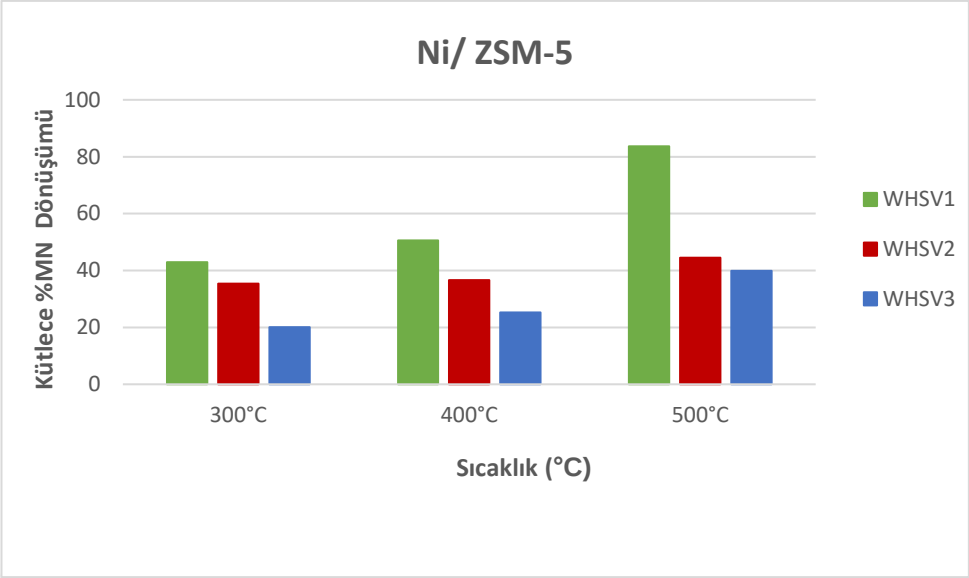
4.2.1.2 ZSM-5 katalizörleri için kütlece %1-MN dönüşümleri

ZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % 1-MN dönüşümleri Şekil 4.22' de verilmiştir. Kütlece % 1-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 51,73, WHSV2 için % 29,30 ve WHSV3 için % 21,97, 400°C' de WHSV1 için % 79,79, WHSV2 için % 41,61 ve WHSV3 için % 24,07 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 74,20, WHSV2 için % 45,99 ve WHSV3 için % 22,35 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 1-MN dönüşümüne 400°C' de ve WHSV1' de % 79,79 olarak ulaşılmıştır. Sonuçlar akış hızının artmasıyla 1-MN dönüşümünün azaldığını göstermektedir.



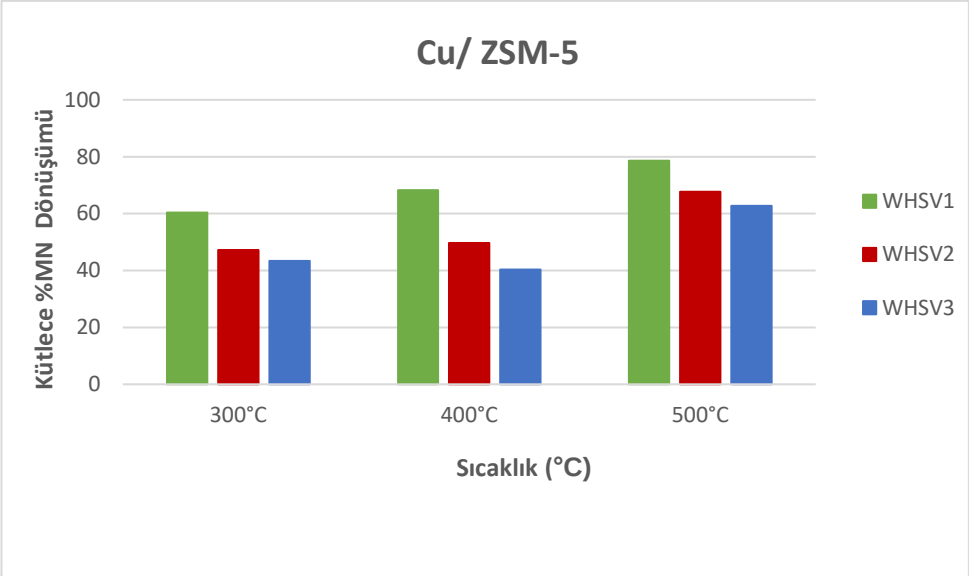
Şekil 4.22 ZSM-5 katalizörleri için %1-MN dönüşümleri

ZSM-5 katalizörüne kütlece %10 Ni metali yüklenerek Ni/ ZSM-5 ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % 1-MN dönüşümleri Şekil 23' de verilmiştir. Kütlece % 1-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 42,88, WHSV2 için % 35,42 ve WHSV3 için % 20,14, 400°C' de WHSV1 için % 50,62, WHSV2 için % 36,68 ve WHSV3 için % 25,25 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 83,61, WHSV2 için % 44,56 ve WHSV3 için % 39,85 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 1-MN dönüşümüne ise 500°C' de ve WHSV1' de % 83,61 olarak ulaşılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla dönüşümün arttığı, akış hızının artmasıyla ise azaldığı görülmüştür. ZSM-5 katalizörüne Ni metalinin yüklenmesi genel olarak bakıldığında dönüşümü çok fazla etkilemediği görülmüş ancak, saf ZSM-5 zeolitine göre daha yüksek dönüşüme ulaşılmıştır.



Şekil 4.23 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için %1-MN dönüşümleri

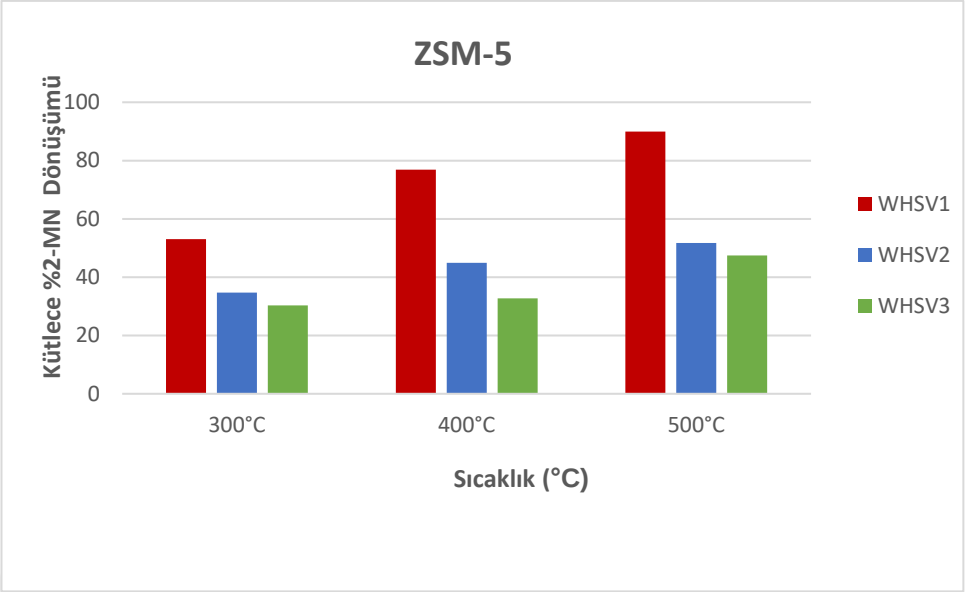
ZSM-5 katalizörüne kütlece %10 Cu metali yüklenerek Cu/ ZSM-5 ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % 1-MN dönüşümleri Şekil 4.24' de verilmiştir. Kütlece % 1-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 60,42, WHSV2 için % 47,22 ve WHSV3 için % 43,37, 400°C' de WHSV1 için % 68,29, WHSV2 için % 49,72 ve WHSV3 için % 40,29 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 78,57, WHSV2 için % 67,66 ve WHSV3 için % 62,68 olarak bulunmuştur. Genel olarak bakıldığında ZSM-5 katalizörüne Cu metali yüklenmesinin 1-MN dönüşümünü arttırdığı gözlenmektedir. En yüksek kütlece % 1-MN dönüşümüne ise 500°C' de ve WHSV1' de % 78,57 olarak ulaşılmıştır. En yüksek değere 500°C' de ulaşılmasına rağmen, Ni/ ZSM-5 ile elde edilen dönüşüme (%83,61) ulaşamamıştır. Ayrıca sonuçlar akış hızının artmasıyla dönüşümün azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.24 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için %1-MN dönüşümleri

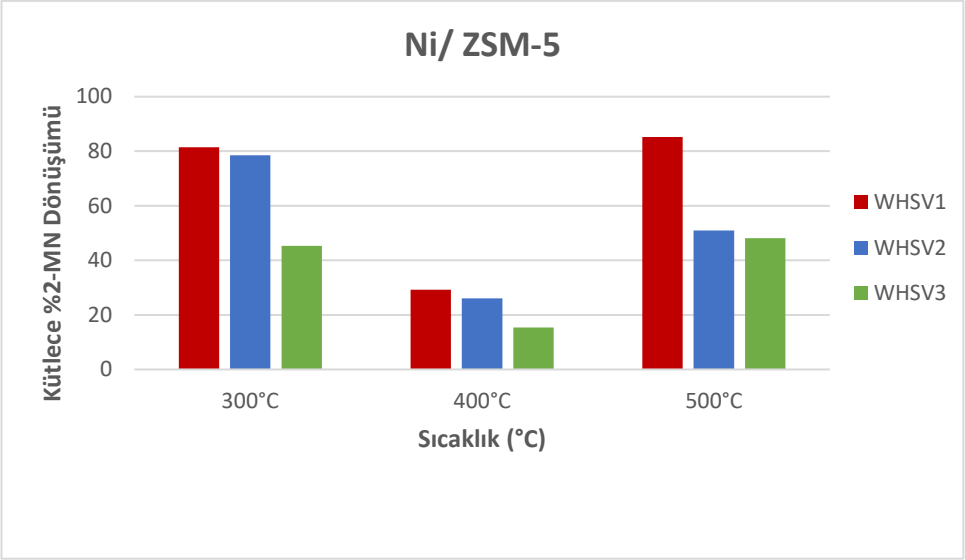
4.2.1.3 ZSM-5 katalizörleri için kütlece %2-MN dönüşümleri

ZSM-5 katalizörü ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kütlece %2-MN dönüşümleri Şekil 4.25' de verilmiştir. Kütlece % 2-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 53,07, WHSV2 için % 34,67 ve WHSV3 için % 30,30, 400°C' de WHSV1 için % 76,92, WHSV2 için % 44,88 ve WHSV3 için % 32,72 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 89,96, WHSV2 için % 51,78 ve WHSV3 için % 47,46 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 2-MN dönüşümüne 500°C' de ve WHSV1' de % 89,96 olarak ulaşılmıştır. Ayrıca sonuçlara bakıldığında beklendiği gibi sıcaklık arttıkça dönüşümün arttığı, akış hızı arttıkça ise azaldığı görülmektedir.



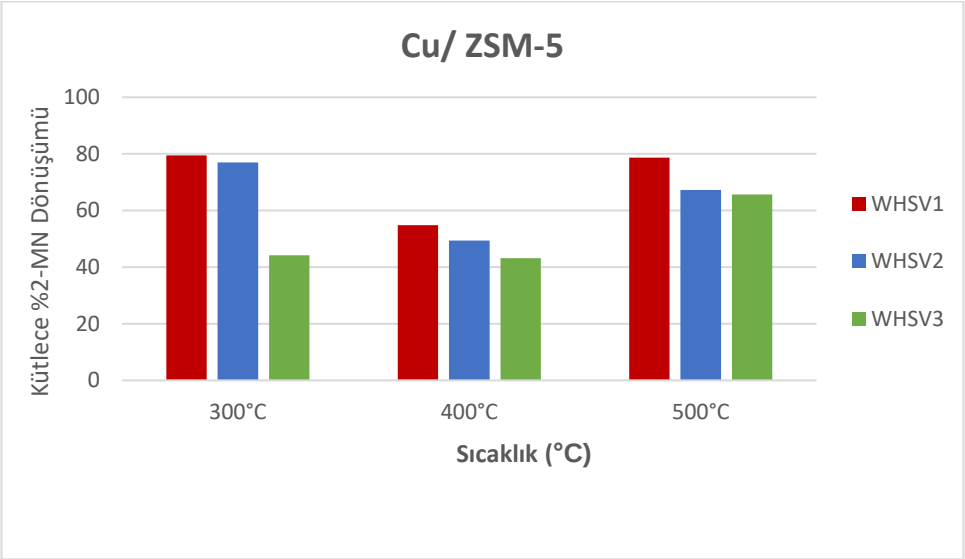
Şekil 4.25 ZSM-5 katalizörleri için %2-MN dönüşümleri

Ni/ ZSM-5 katalizörü ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kütlece %2-MN dönüşümleri Şekil 4.26' da verilmiştir. Kütlece % 2-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 81,48, WHSV2 için % 78,53 ve WHSV3 için % 45,31, 400°C' de WHSV1 için % 29,20, WHSV2 için % 26,08 ve WHSV3 için % 15,33 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 85,18, WHSV2 için % 50,93 ve WHSV3 için % 48,09 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 2-MN dönüşümüne 500°C' de ve WHSV1' de % 85,18 olarak ulaşılmıştır. ZSM-5 katalizörüne Ni metalinin yüklenmesi 300°C' de elde edilen dönüşümleri arttırdığı görülmüştür. Tüm sıcaklıklarda akış hızının artmasıyla dönüşümün azaldığı görülmüşken, sıcaklığın artmasıyla dönüşüm azalıp arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.26 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için %2-MN dönüşümleri

Cu/ ZSM-5 katalizörü ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kütlece %2-MN dönüşümleri Şekil 4.27' de verilmiştir. Kütlece % 2-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 79,48, WHSV2 için % 76,99 ve WHSV3 için % 44,15, 400°C' de WHSV1 için % 54,83, WHSV2 için % 49,44 ve WHSV3 için % 43,14 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 78,70, WHSV2 için % 67,26 ve WHSV3 için % 65,62 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 2-MN dönüşümüne 300°C' de ve WHSV1' de % 79,48 olarak ulaşılmıştır. Akış hızının artmasıyla dönüşümün azaldığı gözlenmiştir.

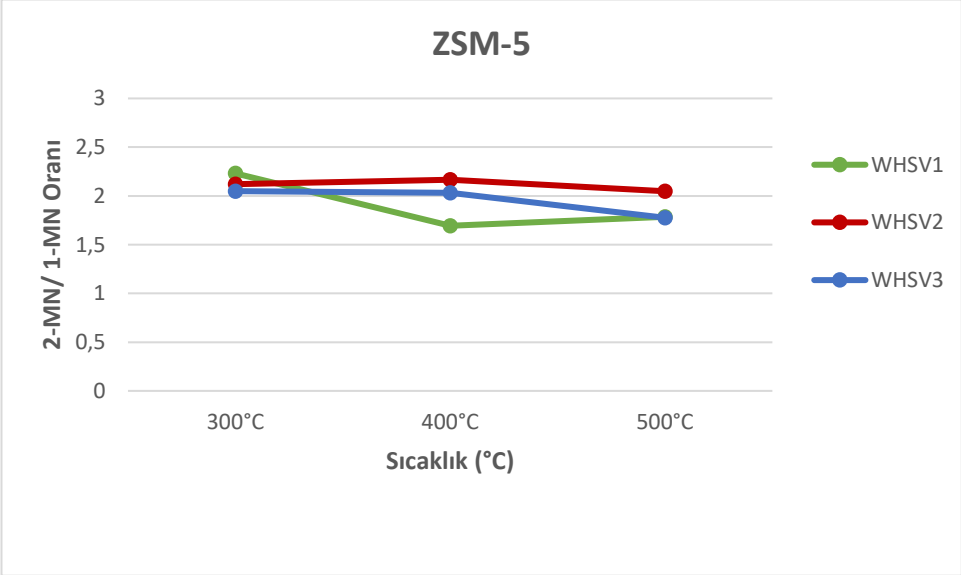


Şekil 4.27 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için %2-MN dönüşümleri

4.2.1.4 ZSM-5 katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları

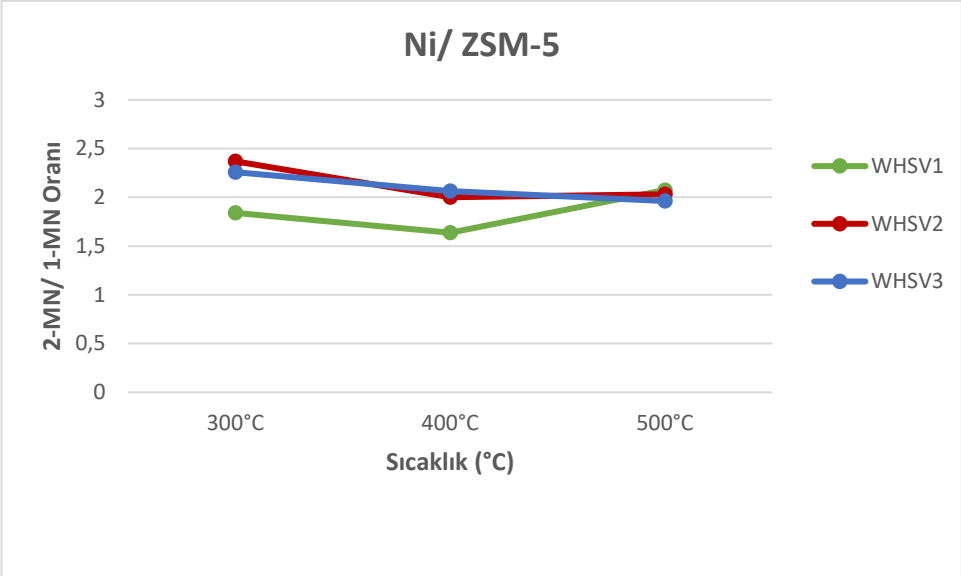
Bu çalışmada 2,6-DMN' in sentezi için önem arz eden 2-MN' in 1-MN ile oranını görebilmek için 2-MN/ 1-MN oranları hesaplanarak, Şekil 4.28-4.30' da gösterilmiştir. Bu değer besleme çözeltisi için 1,213 bulunmuştur.

ZSM-5 katalizörü için farklı sıcaklık ve akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen 2-MN/ 1-MN oranları Şekil 4.28' de verilmiştir. 300°C' de WHSV1 için 2,23, WHSV2 için 2,12 ve WHSV3 için 2,05, 400°C' de WHSV1 için 1,69, WHSV2 için 2,17 ve WHSV3 için 2,03 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için 1,78, WHSV2 için 2,05 ve WHSV3 için 1,78 olarak bulunmuştur. Grafik incelendiğinde 2-MN/ 1-MN oranlarının besleme çözeltisine göre daha düşük çıktığı görülmüştür.



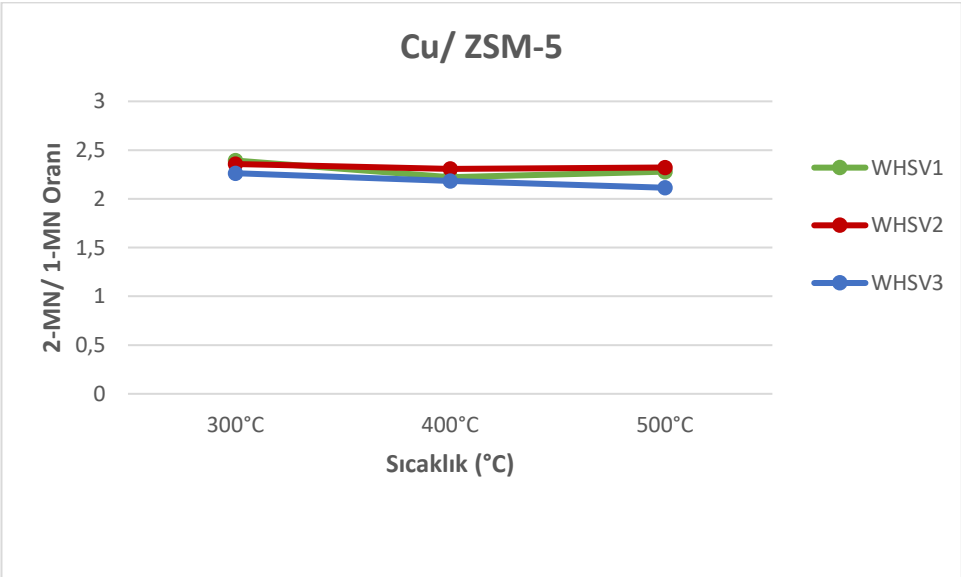
Şekil 4.28 ZSM-5 katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları

Ni/ ZSM-5 katalizörü için farklı sıcaklık ve akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen 2-MN/ 1-MN oranları Şekil 4.29' da verilmiştir. 300°C' de WHSV1 için 1,84, WHSV2 için 2,37 ve WHSV3 için 2,26, 400°C' de WHSV1 için 1,64, WHSV2 için 2,00 ve WHSV3 için 2,06 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için 2,08, WHSV2 için 2,03 ve WHSV3 için 1,96 olarak bulunmuştur. Grafiğe göre besleme çözeltisine genel olarak çok yakın değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.29 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları

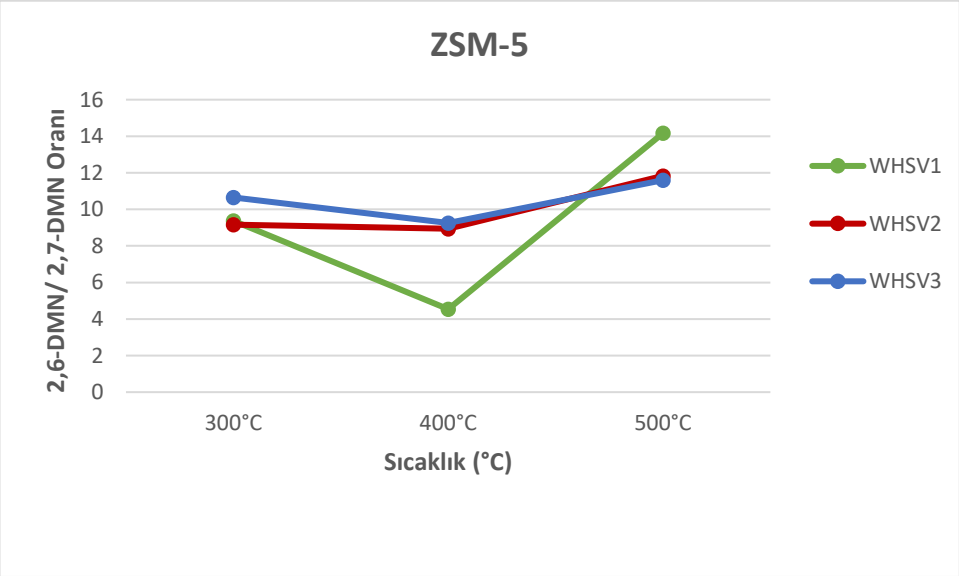
Cu/ ZSM-5 katalizörü için farklı sıcaklık ve akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen 2-MN/ 1-MN oranları Şekil 4.30' da verilmiştir. 300°C' de WHSV1 için 2,39, WHSV2 için 2,36 ve WHSV3 için 2,26, 400°C' de WHSV1 için 2,22, WHSV2 için 2,31 ve WHSV3 için 2,18 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için 2,28, WHSV2 için 2,32 ve WHSV3 için 2,11 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara bakıldığında düzensiz şekilde değişkenlik gösteren sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.30 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları

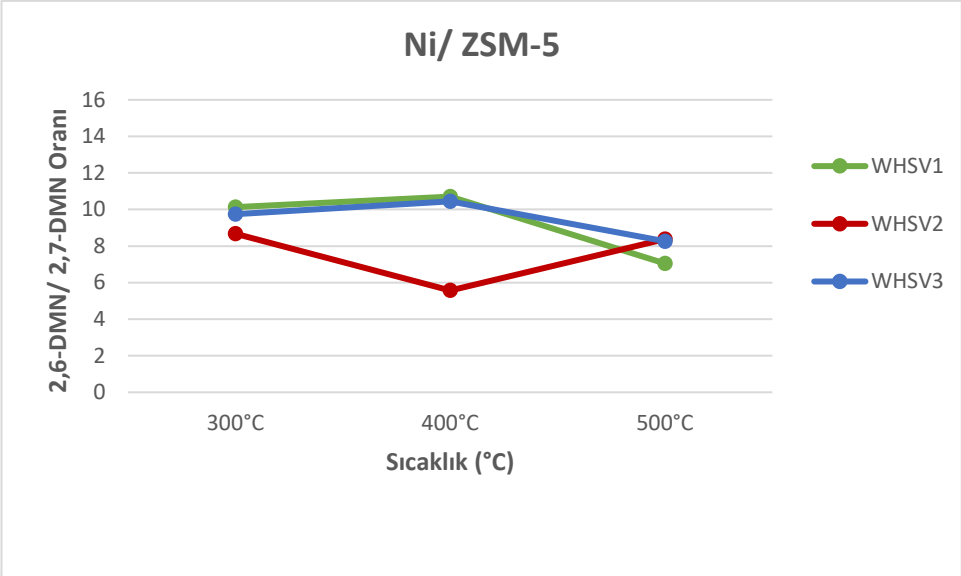
4.2.1.5 ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları

Besleme çözeltisindeki 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranı 14,29 olarak bulunmuştur. Şekil 4.31' deki grafik incelendiğinde, ZSM-5 katalizörlü test sonuçlarında ise 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 300 °C' de WHSV1' de 9,38, WHSV2' de 9,16 ve WHSV3' de 10,66, 400 °C' de WHSV1' de 4,54, WHSV2' de 8,94 ve WHSV3' de 9,25, 500 °C' de WHSV1' de 14,16, WHSV2' de 11,83 ve WHSV3' de 11,59 olarak bulunmuştur. Elde edilen oranlar besleme çözeltisine göre düşük çıkmıştır. En yüksek değere 14,16 ile 500 °C'de ulaşılmıştır.



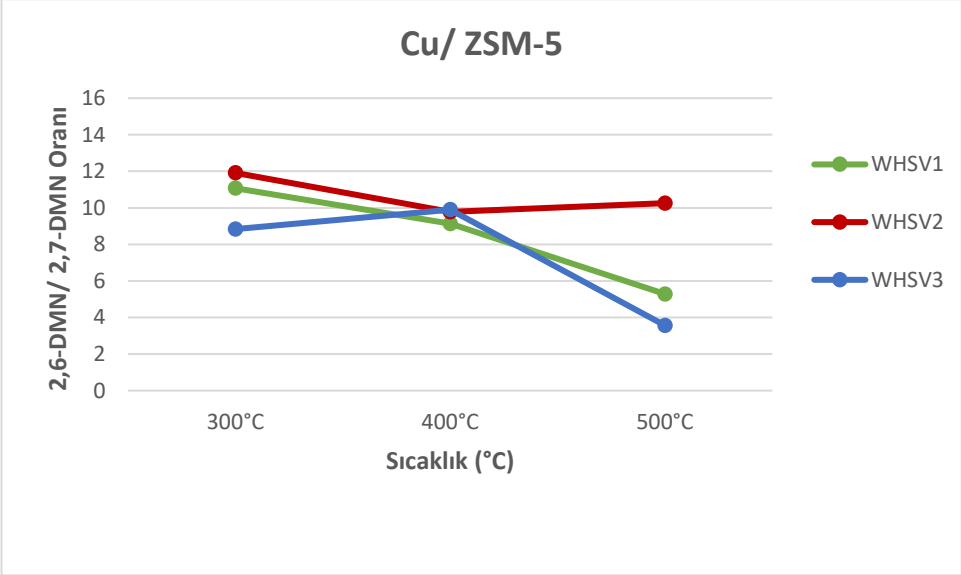
Şekil 4.31 ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları

Ni/ ZSM-5 katalizörü ile yapılan test sonuçlarına ait Şekil 4.32' de verilen grafik incelendiğinde besleme çözeltisindeki değerden düşük sonuçlar elde edilmiştir. 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 300 °C' de WHSV1' de 10,14, WHSV2' de 8,67 ve WHSV3' de 9,75, 400 °C' de WHSV1' de 10,70, WHSV2' de 5,57 ve WHSV3' de 10,45, 500 °C' de WHSV1' de 7,05, WHSV2' de 8,38 ve WHSV3' de 8,26 olarak bulunmuştur. En yüksek değere 10,70 ile 400 °C' de WHSV1' de ulaşılmıştır.



Şekil 4.32 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları

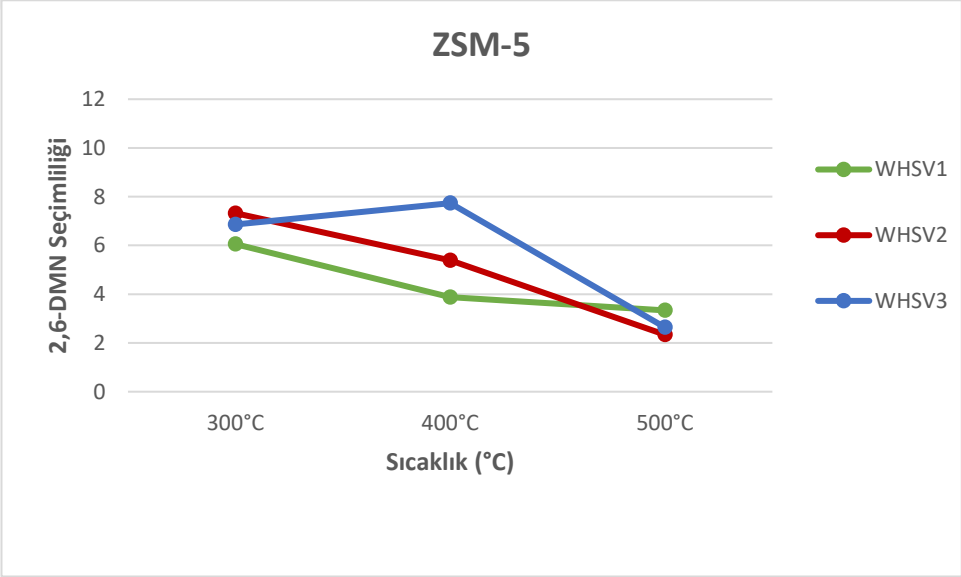
Cu/ ZSM-5 katalizörü ile yapılan test sonuçlarına ait Şekil 33' de verilen grafik incelendiğinde 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 300 °C' de WHSV1' de 11,07, WHSV2' de 11,91 ve WHSV3' de 8,84, 400 °C' de WHSV1' de 9,13, WHSV2' de 9,78 ve WHSV3' de 9,90, 500 °C' de WHSV1' de 5,28, WHSV2' de 10,25 ve WHSV3' de 3,56 olarak bulunmuştur. En yüksek değere 11,91 ile 300 °C' de WHSV2' de ulaşılmıştır.



Şekil 4.33 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları

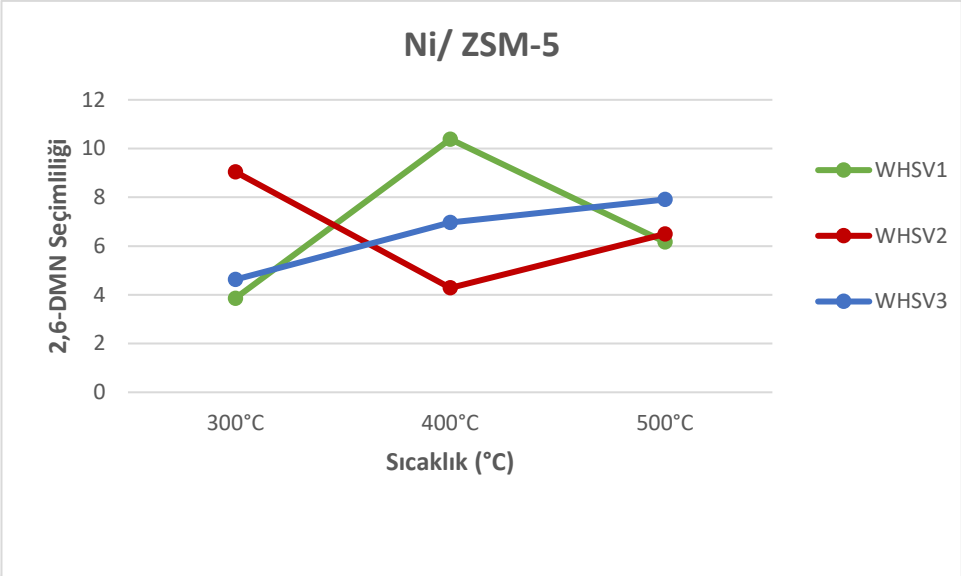
4.2.1.6 ZSM-5 katalizörleri için %2,6-DMN seçimlilikleri

ZSM-5 katalizör test sonuçlarından elde edilen grafik Şekil 4.34' de verilmiştir. Grafik incelendiğinde 2,6-DMN seçimliliği 300°C' de WHSV1' de 6,06, WHSV2' de 7,33 ve WHSV3' de 6,86; 400 °C' de WHSV1' de 3,88, WHSV2' de 5,39 ve WHSV3' de 7,74; 500 °C' de WHSV1' de 3,34, WHSV2' de 2,34 ve WHSV3' de 2,64 olarak bulunmuştur. Elde edilen en yüksek seçimlilik değeri 300°C' de WHSV2' de 7,33 olmuştur, besleme çözeltisindeki seçimlilik değeri 5,23' dür. ZSM-5 katalizörü kullanılarak seçimliliğin %28,65 arttığı söylenebilir.



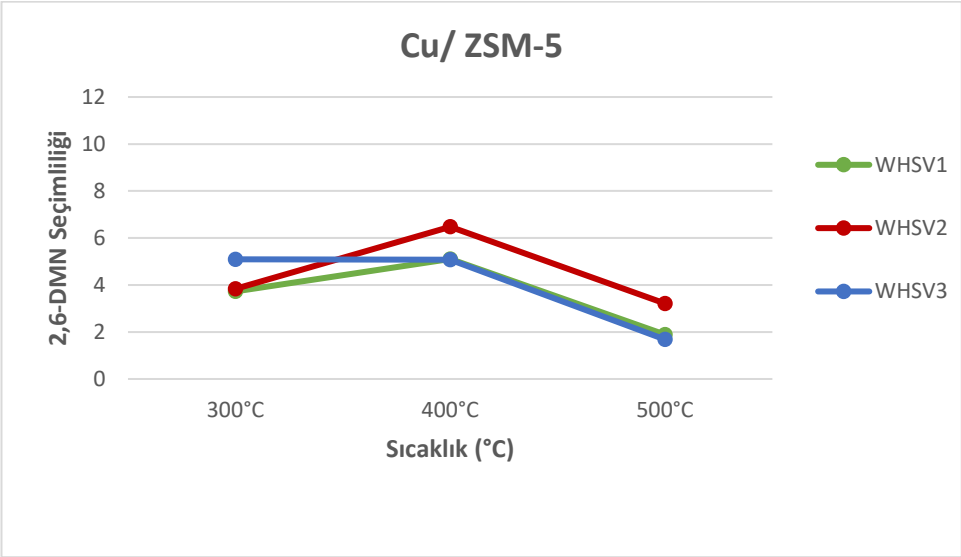
Şekil 4.34 ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği

Ni/ ZSM-5 katalizör test sonuçlarından elde edilen grafik Şekil 4.35' de verilmiştir. Grafik incelendiğinde 2,6-DMN seçimliliği 300°C' de WHSV1' de 3,86, WHSV2' de 9,04 ve WHSV3' de 4,63; 400 °C' de WHSV1' de 10,39, WHSV2' de 4,28 ve WHSV3' de 6,97; 500 °C' de WHSV1' de 6,17, WHSV2' de 6,50 ve WHSV3' de 7,91 olarak bulunmuştur. Elde edilen en yüksek seçimlilik değeri 400°C' de WHSV1' de 10,39 olmuştur, bu değer ZSM-5 katalizörü için 7,33, besleme çözeltisi için 5,23' dür. Ni/ ZSM-5 katalizörü kullanılarak seçimliliğin ZSM-5 zeolit katalizörüne göre %29,45, besleme çözeltisine göre ise %49,66 arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.35 Ni/ ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği

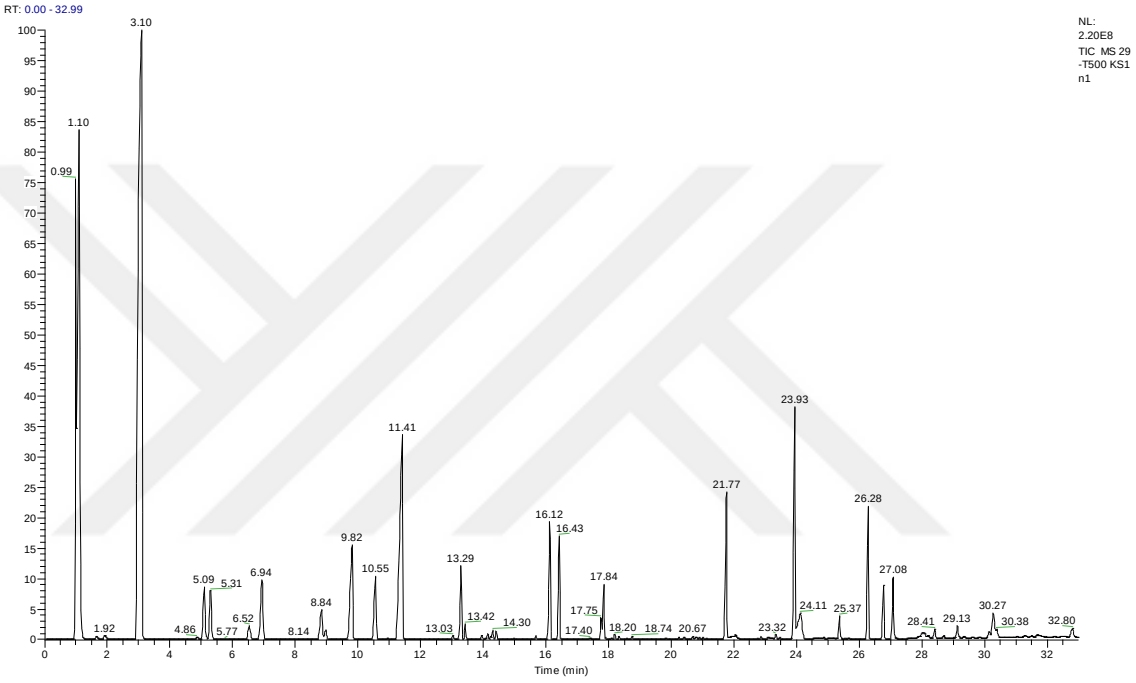
Cu/ ZSM-5 katalizör test sonuçlarından elde edilen grafik Şekil 4.36' da verilmiştir. Grafik incelendiğinde 2,6-DMN seçimliliği 300°C' de WHSV1' de 3,72, WHSV2' de 3,84 ve WHSV3' de 5,09; 400 °C' de WHSV1' de 5,11, WHSV2' de 6,48 ve WHSV3' de 5,07; 500 °C' de WHSV1' de 1,89, WHSV2' de 3,21 ve WHSV3' de 1,68 olarak bulunmuştur. Elde edilen en yüksek seçimlilik değeri 400°C' de WHSV2' de 6,48 olmuştur. ZSM-5 ve Ni/ ZSM-5 katalizörlerine göre seçimlilik değeri azalmış, ancak besleme çözeltisine göre bu değerin %19,29 arttığı görülmüştür.



Şekil 4.36 Cu/ ZSM-5 katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği

4.2.2 Beta katalizörlerinin testleri

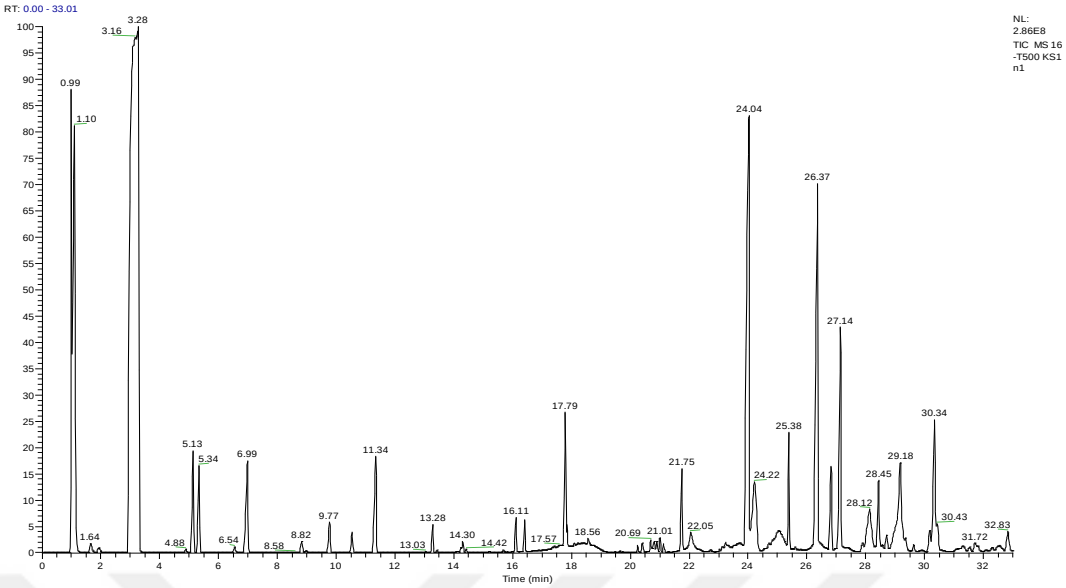
Beta katalizör testleri sonucunda elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarında belirlenen bileşen yüzdeleri Çizelge 4.4-4.6' da verilmiş ve besleme çözeltisi GC-MS analiz sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Beta zeolit katalizörleri için 500°C' de WHSV1' deki GC-MS pikleri örnek olarak Şekil 4.37-4.39' da verilmiştir. Diğer sıcaklıklar ve akış hızlarına ait GC-MS pikleri ise Ek' de yer almaktadır.



Şekil 4.37 Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1)

Çizelge 4.7 Beta katalizör testlerine ait ürün bileşimi

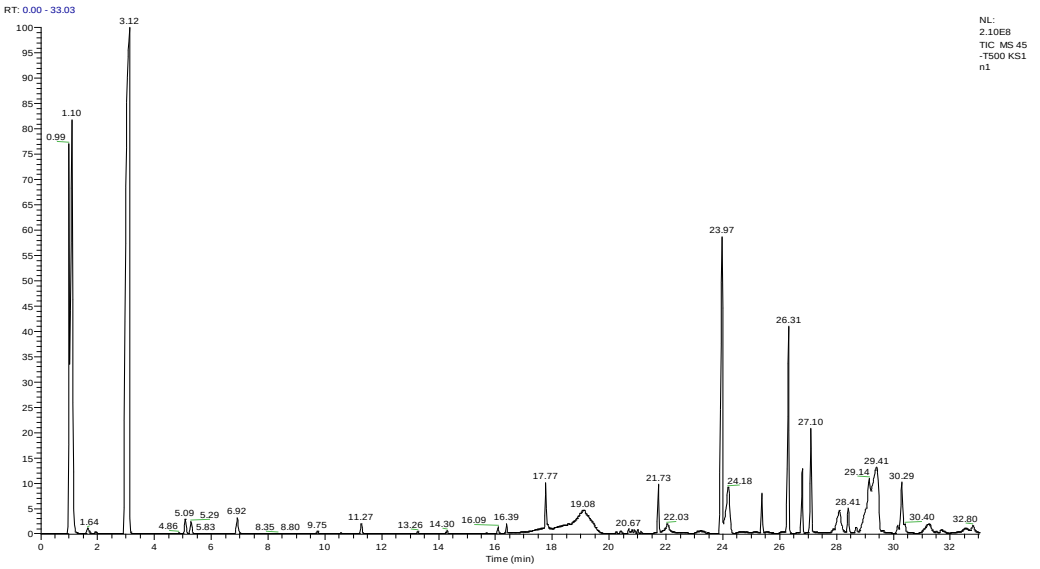
		T=300°C			T=400°C			T=500°C		
Beta	Besleme	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3
%Metanol	4,589	1,448	1,566	1,301	0,206	0,341	0,462	0,113	0,075	0,023
%Naftalin	17,216	2,022	3,483	8,108	12,243	8,573	12,201	7,609	4,930	0,472
%2-MN	5,444	1,144	1,023	4,625	4,740	1,903	6,013	3,103	2,599	0,657
%1-MN	2,373	1,203	0,618	2,375	1,495	1,034	2,963	1,696	1,547	0,344
%2,6-DMN	1,929	0,172	0,195	1,870	0,807	0,457	1,760	1,202	1,079	0,182
%2,7-DMN	0,135	0,368	0,038	0,278	0,116	0,082	0,177	0,333	0,417	0,681
%Diğerleri	68,314	93,643	93,077	81,443	80,393	87,610	76,424	85,944	89,353	97,641



Şekil 4.38 Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1)

Çizelge 4.8 Ni/ Beta katalizör testlerine ait ürün bileşimi

		T=300°C			T=400°C			T=500°C		
Ni/ Beta	Besleme	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3
%Metanol	4,589	0,742	1,203	1,159	0,586	0,627	0,577	0,182	0,163	0,170
%Naftalin	17,216	14,129	13,853	13,743	11,291	11,484	10,354	14,586	11,855	11,989
%2-MN	5,444	8,939	8,060	7,429	4,024	5,293	6,513	7,610	7,393	7,566
%1-MN	2,373	4,109	4,116	3,808	1,825	2,469	3,319	4,074	4,134	4,174
%2,6-DMN	1,929	3,538	3,421	3,022	1,075	1,623	2,578	3,084	3,532	3,719
%2,7-DMN	0,135	0,343	0,354	0,369	0,209	0,182	0,339	0,554	0,438	0,528
%Diğerleri	68,314	68,200	68,993	70,470	80,990	78,322	76,320	69,910	72,485	71,854



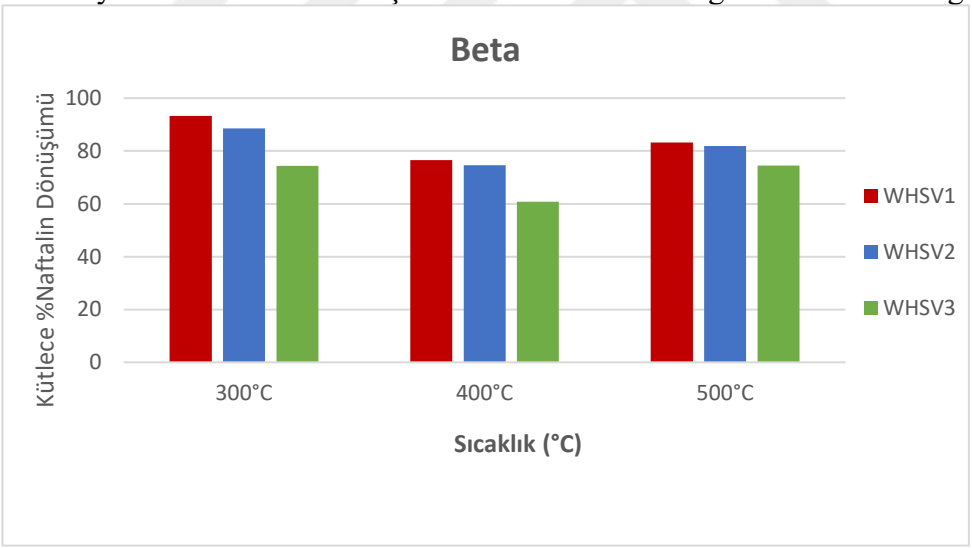
Şekil 4.39 Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV1)

Çizelge 4.9 Cu/ Beta katalizör testlerine ait ürün bileşimi

		T=300°C			T=400°C			T=500°C		
Cu/ Beta	Besleme	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3
%Metanol	4,589	1,795	2,288	2,405	0,460	0,473	0,438	0,231	0,219	0,221
%Naftalin	17,216	11,572	13,239	9,917	14,503	13,152	14,579	10,454	14,666	12,025
%2-MN	5,444	8,141	5,594	5,732	10,164	9,112	8,785	6,347	8,958	5,627
%1-MN	2,373	3,132	2,436	2,764	5,043	4,329	4,395	3,083	4,413	2,823
%2,6-DMN	1,929	1,633	1,717	2,266	4,031	2,597	3,384	2,342	3,696	1,935
%2,7-DMN	0,135	0,155	0,185	0,324	0,383	0,884	0,644	0,471	0,703	0,386
%Diğerleri	68,314	73,572	74,541	76,592	65,416	69,453	67,775	77,072	67,345	76,983

4.2.2.1 Beta katalizörleri için kütlece %naftalin dönüşümleri

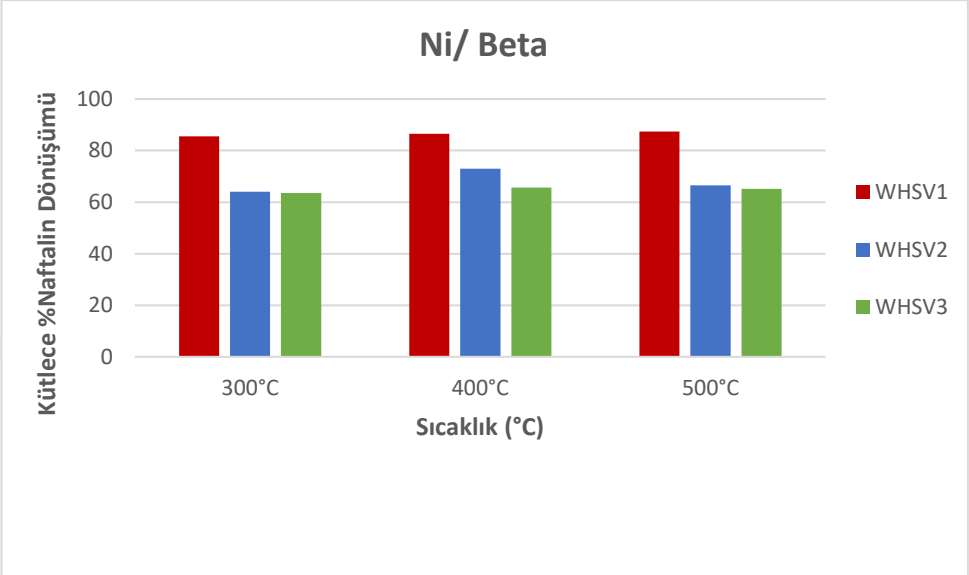
Beta katalizörü ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % naftalin dönüşümleri Şekil 4.40' da verilmiştir. Kütlece % naftalin dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 93,23, WHSV2 için % 88,48 ve WHSV3 için % 74,40, 400°C' de WHSV1 için % 76,58, WHSV2 için % 74,55 ve WHSV3 için % 60,75 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 83,26, WHSV2 için % 81,88 ve WHSV3 için % 74,43 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % naftalin dönüşümüne 300°C' de ve WHSV1' de % 93,23 olarak ulaşılmıştır. Ayrıca sonuçlara bakıldığında akış hızının artmasıyla dönüşüm azaldığını görülmektedir.



Şekil 4.40 Beta katalizörleri için %naftalin dönüşümleri

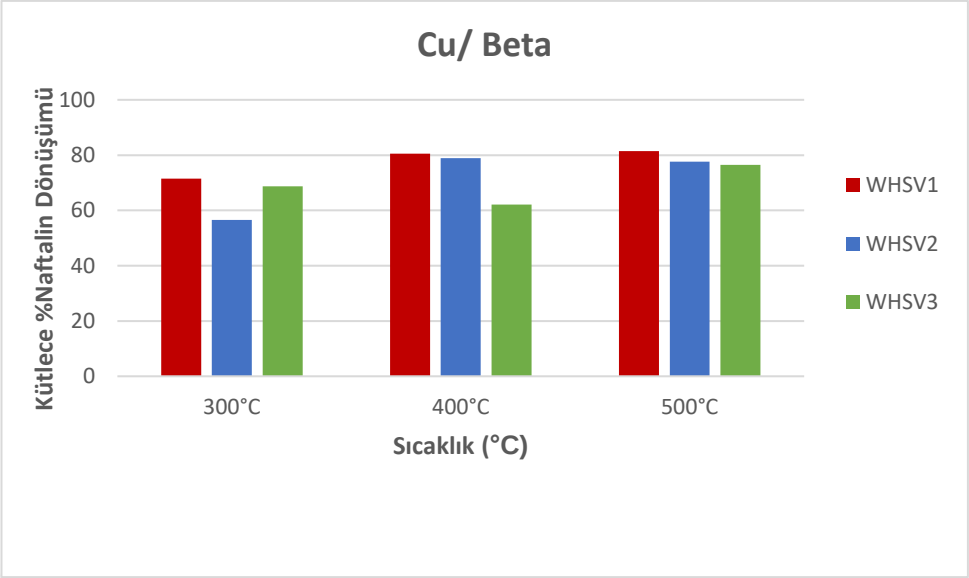
Beta katalizörüne kütlece %10 Ni metali yüklenerek Ni/ Beta ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % naftalin dönüşümleri Şekil 41' de verilmiştir. Kütlece % naftalin dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 85,53, WHSV2 için % 64,10 ve WHSV3 için % 63,56, 400°C' de WHSV1 için % 86,50, WHSV2 için % 72,95 ve WHSV3 için % 65,68 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 87,44, WHSV2 için % 66,49 ve WHSV3 için % 65,18 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % naftalin

dönüşümüne ise 500°C' de ve WHSV1' de % 87,44 olarak ulaşılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla dönüşümde benzer sonuçlar elde edilmiş, akış hızının artmasıyla ise azalmıştır. Beta katalizörüne Ni yüklenmesinin dönüşümü çok fazla etkilemediği görülmüş olup, saf Beta ile elde edilen en yüksek naftalin dönüşümüne de (%93,23) ulaşılamamıştır.



Şekil 4.41 Ni/ Beta katalizörleri için %naftalin dönüşümleri

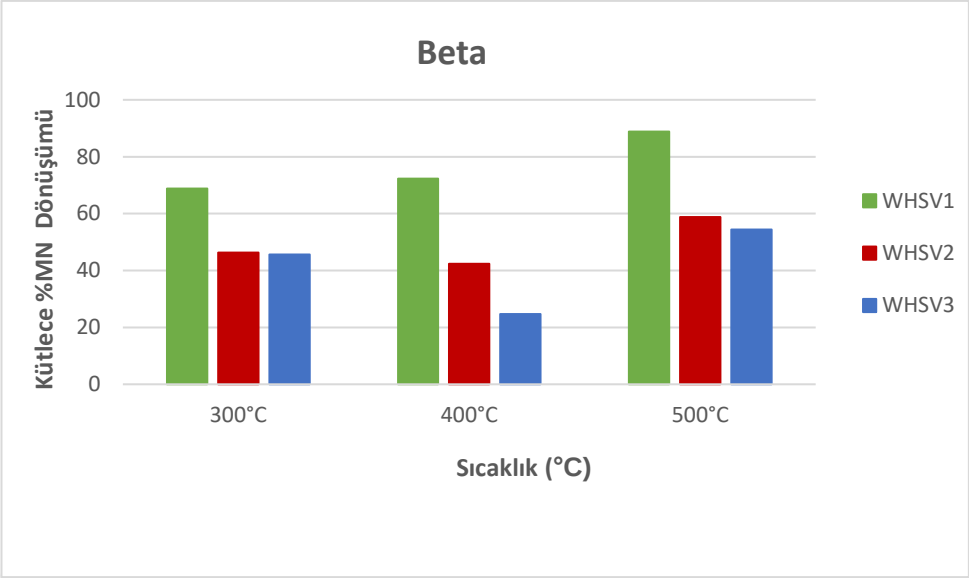
Beta katalizörüne kütlece %10 Cu metali yüklenerek Cu/ Beta ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % naftalin dönüşümleri Şekil 4.42' de verilmiştir. Kütlece % naftalin dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 71,46, WHSV2 için % 56,53 ve WHSV3 için % 68,71, 400°C' de WHSV1 için % 80,58, WHSV2 için % 78,86 ve WHSV3 için % 62,08 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 81,50, WHSV2 için % 77,69 ve WHSV3 için % 76,44 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % naftalin dönüşümüne ise 500°C' de ve WHSV1' de % 81,50 olarak ulaşılmıştır. Beklendiği üzere sıcaklık arttıkça dönüşüm artmıştır. Akış hızı arttıkça 300 °C' de önce azalıp, sonra artış gözlenmiştir, 400 °C ve 500 °C' de ise dönüşüm azalmıştır.



Şekil 4.42 Cu/ Beta katalizörleri için %naftalin dönüşümleri

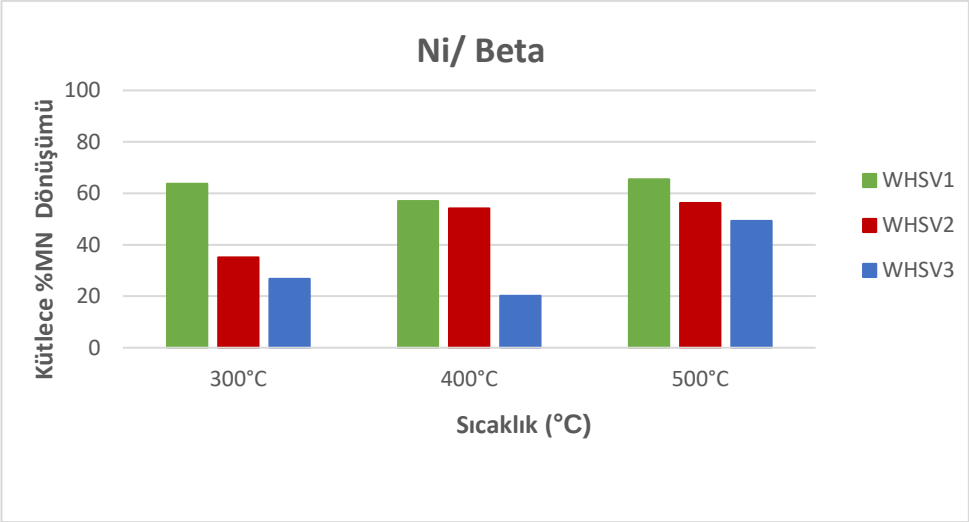
4.2.2.2 Beta katalizörlerin için kütlece %1-MN dönüşümleri

Beta katalizörü ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % 1-MN dönüşümleri Şekil 4.43' de verilmiştir. Kütlece % 1-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 68,84, WHSV2 için % 46,29 ve WHSV3 için % 45,60, 400°C' de WHSV1 için % 72,31, WHSV2 için % 42,39 ve WHSV3 için % 24,67 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 88,89, WHSV2 için % 58,74 ve WHSV3 için % 54,44 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 1-MN dönüşümüne 500°C' de ve WHSV1' de % 88,89 olarak ulaşılmıştır. Sonuçlar sıcaklık arttıkça 1-MN dönüşümünün arttığını, akış hızının arttıkça azaldığını göstermektedir.



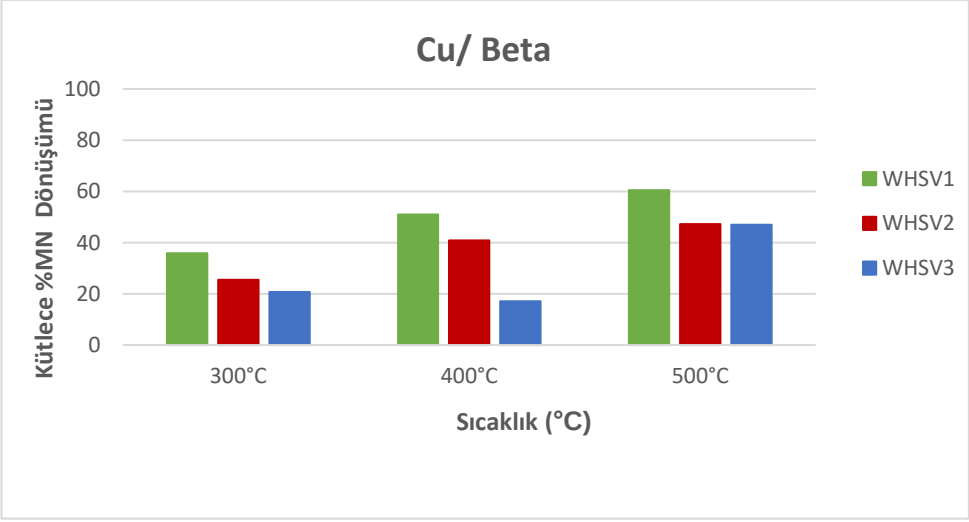
Şekil 4.43 Beta katalizörleri için %1-MN dönüşümleri

Beta katalizörüne kütlece %10 Ni metali yüklenerek Ni/ Beta ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % 1-MN dönüşümleri Şekil 4.44' de verilmiştir. Kütlece % 1-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 63,71, WHSV2 için % 35,12 ve WHSV3 için % 26,73, 400°C' de WHSV1 için % 57,05, WHSV2 için % 54,10 ve WHSV3 için % 20,20 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 65,45, WHSV2 için % 56,23 ve WHSV3 için % 49,34 olarak bulunmuştur. Genel olarak bakıldığında Beta katalizörüne Ni metali yüklenmesinin 1-MN dönüşümünü düşürdüğü gözlenmektedir. En yüksek kütlece % 1-MN dönüşümüne ise 500°C' de ve WHSV1' de % 65,45 olarak ulaşılmıştır. En yüksek değere 500°C' de ulaşılmasına rağmen, saf Beta ile elde edilen dönüşüme (%88,89) ulaşamamıştır. Ayrıca akış hızının artmasıyla dönüşüm azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.44 Ni/ Beta katalizörleri için %1-MN dönüşümleri

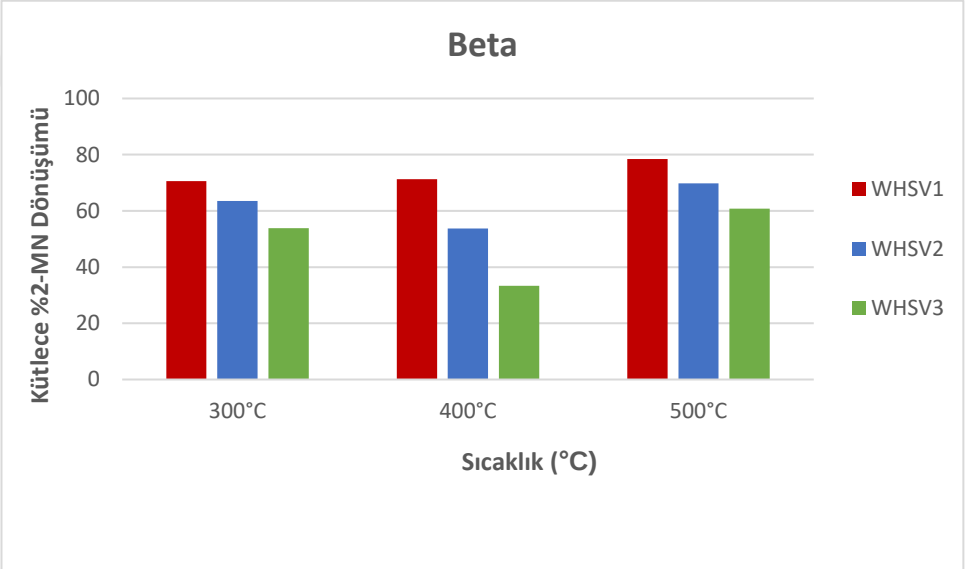
Beta katalizörüne kütlece %10 Cu metali yüklenerek Cu/ Beta ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kütlece % 1-MN dönüşümleri Şekil 4.45' de verilmiştir. Kütlece % 1-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 35,89, WHSV2 için % 25,46 ve WHSV3 için % 20,68, 400°C' de WHSV1 için % 51,00, WHSV2 için % 40,80 ve WHSV3 için % 17,05 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 60,42, WHSV2 için % 47,28 ve WHSV3 için % 46,98 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 1-MN dönüşümüne ise 500°C' de ve WHSV1' de % 60,42 olarak ulaşılmıştır. En yüksek değere 500°C' de ulaşılmasına rağmen, saf Beta ve Ni/ Beta ile elde edilen dönüşümlere (sırasıyla %88,89-%65,45) ulaşamamıştır.



Şekil 4.45 Cu/ Beta katalizörleri için %1-MN dönüşümleri

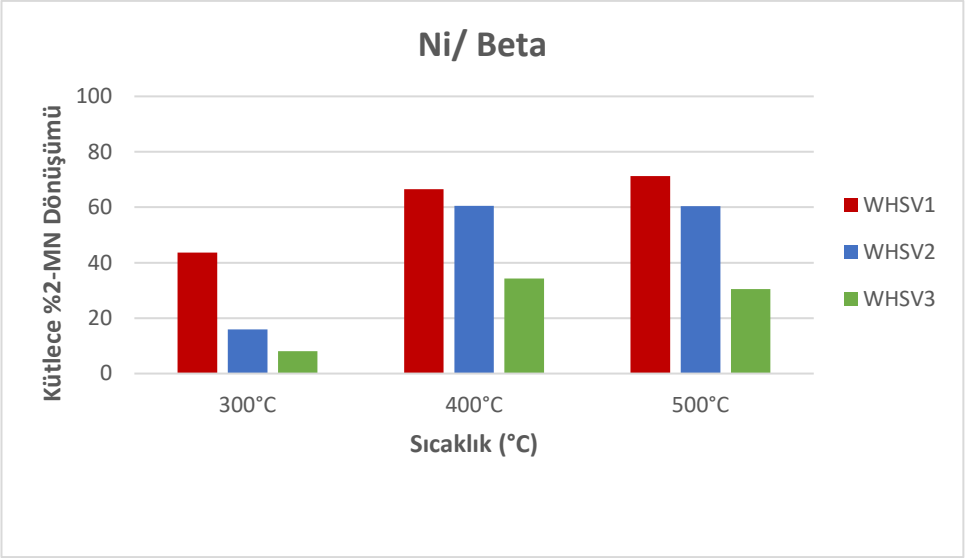
4.2.2.3 Beta katalizörleri için kütlece %2-MN dönüşümleri

Beta katalizörü ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kütlece %2-MN dönüşümleri Şekil 4.46' da verilmiştir. Kütlece % 2-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 70,58, WHSV2 için % 63,57 ve WHSV3 için % 53,83, 400°C' de WHSV1 için % 71,32, WHSV2 için % 53,79 ve WHSV3 için % 33,36 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 78,41, WHSV2 için % 69,79 ve WHSV3 için % 60,74 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 2-MN dönüşümüne 500°C' de ve WHSV3' de % 78,41 olarak ulaşılmıştır



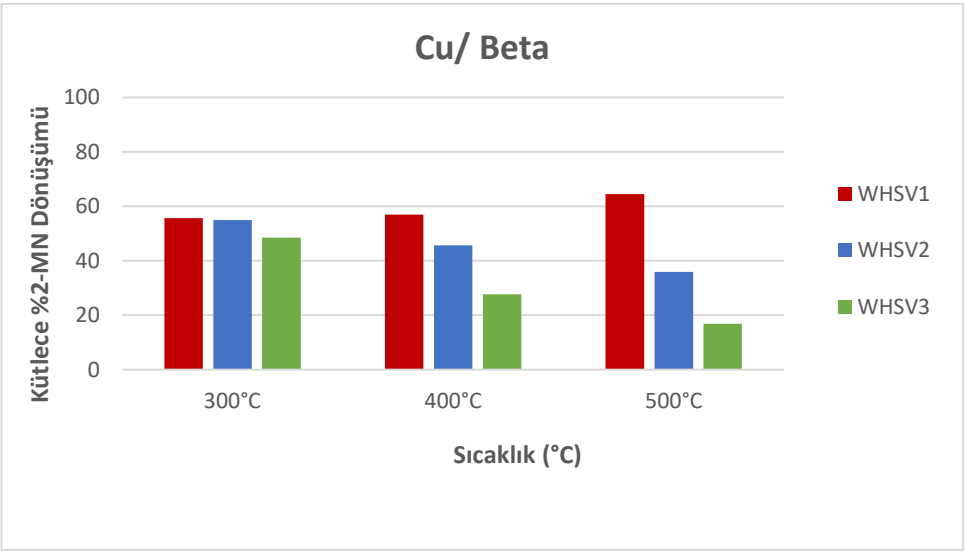
Şekil 4.46 Beta katalizörleri için %2-MN dönüşümleri

Ni/ Beta katalizörü ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kütlece %2-MN dönüşümleri Şekil 4.47' de verilmiştir. Kütlece % 2-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 43,66, WHSV2 için % 15,93 ve WHSV3 için % 8,04, 400°C' de WHSV1 için % 66,53, WHSV2 için % 60,56 ve WHSV3 için % 34,33 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 71,22, WHSV2 için % 60,34, WHSV3 için % 30,51 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 2-MN dönüşümüne 500°C' de ve WHSV1' de % 71,22 olarak ulaşılmıştır. Beklendiği üzere akış hızının artmasıyla dönüşüm azaldığı, sıcaklığın artmasıyla ise arttığı gözlenmiştir. Beta katalizörüne Ni metalinin yüklenmesi 2-MN dönüşümünü azaltmıştır.



Şekil 4.47 Ni/ Beta katalizörleri için %2-MN dönüşümleri

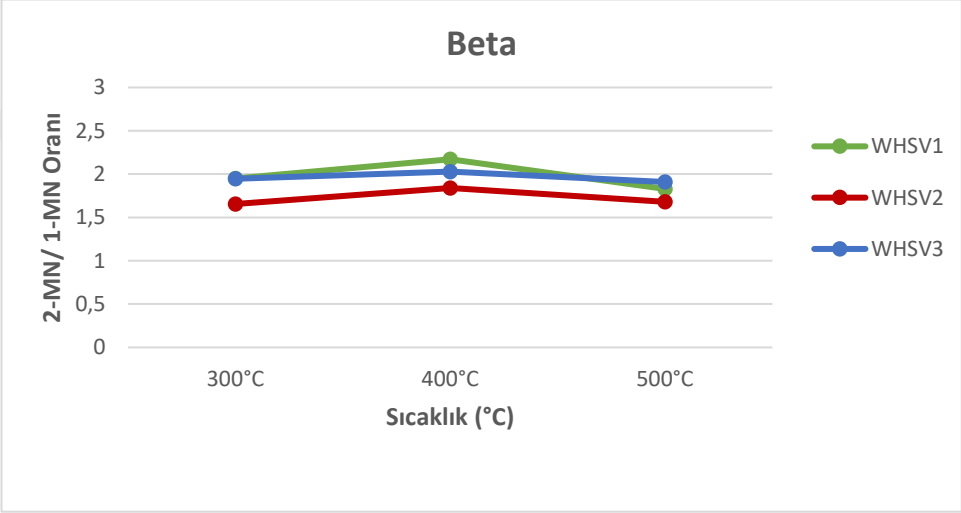
Cu/ Beta katalizörü ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kütlece %2-MN dönüşümleri Şekil 4.48' de verilmiştir. Kütlece % 2-MN dönüşümleri 300°C' de WHSV1 için % 55,67, WHSV2 için % 54,99 ve WHSV3 için % 48,50, 400°C' de WHSV1 için % 56,95, WHSV2 için % 45,69 ve WHSV3 için % 27,73 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için % 64,48, WHSV2 için % 35,93 ve WHSV3 için % 16,86 olarak bulunmuştur. En yüksek kütlece % 2-MN dönüşümüne 500°C' de ve WHSV1' de % 64,48 olarak ulaşılmıştır. Beta katalizörüne Cu metalinin yüklenmesi, 2-MN dönüşümünü azaltmıştır.



Şekil 4.48 Cu/ Beta katalizörleri için %2-MN dönüşümleri

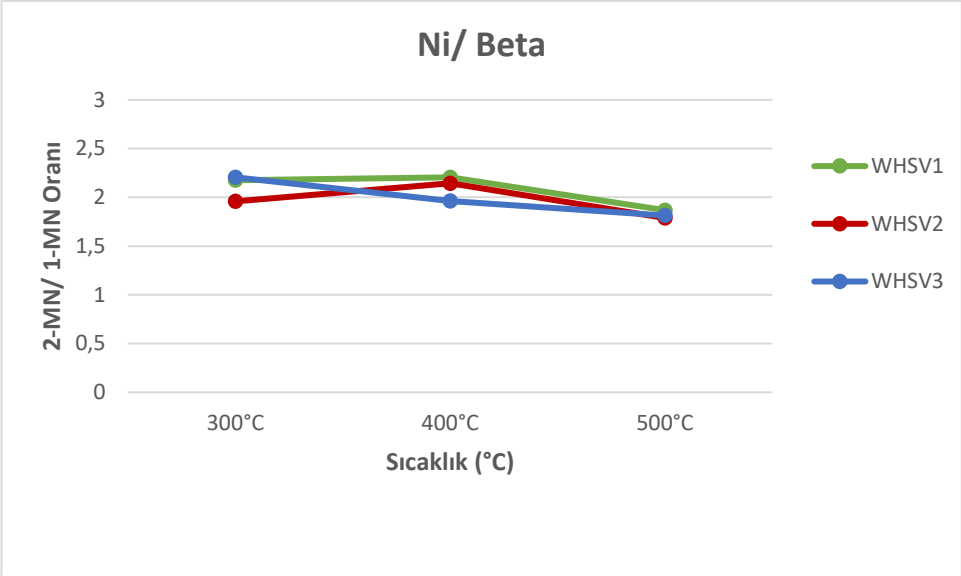
4.2.2.4 Beta katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları

Beta katalizörü için farklı sıcaklık ve akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen 2-MN/ 1-MN oranları Şekil 4.49' da verilmiştir. 300°C' de WHSV1 için 1,95, WHSV2 için 1,65 ve WHSV3 için 1,95, 400°C' de WHSV1 için 2,17, WHSV2 için 1,84 ve WHSV3 için 2,03 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için 1,83, WHSV2 için 1,68 ve WHSV3 için 1,91 olarak bulunmuştur. Grafik incelendiğinde, 2-MN/ 1-MN oranlarının tümü besleme çözeltisinin altında kalmıştır.



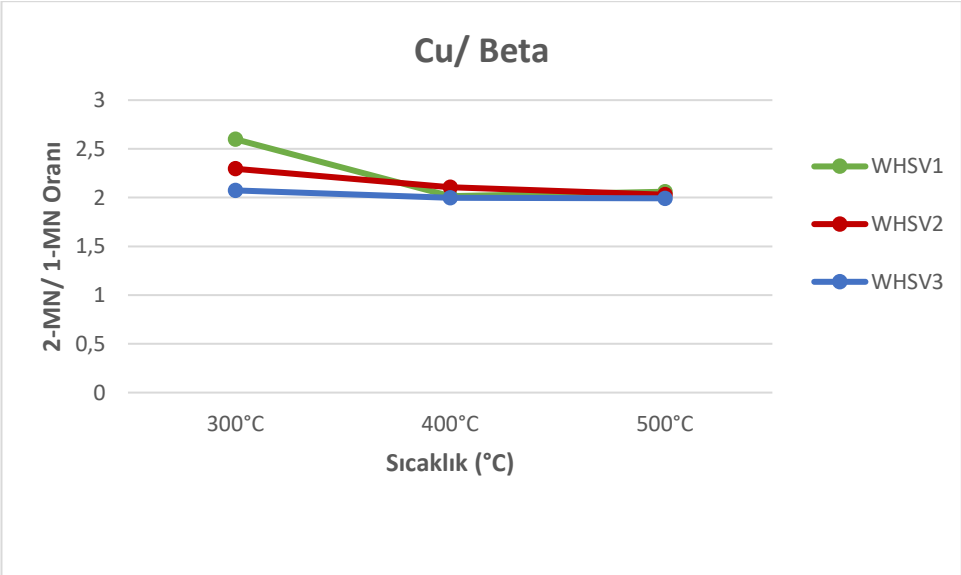
Şekil 4.49 Beta katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları

Ni/ Beta katalizörü için farklı sıcaklık ve akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen 2-MN/ 1-MN oranları Şekil 4.50' de verilmiştir. 300°C' de WHSV1 için 2,18 WHSV2 için 1,96 ve WHSV3 için 2,21, 400°C' de WHSV1 için 2,20, WHSV2 için 2,14 ve WHSV3 için 1,96 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için 1,87, WHSV2 için 1,79 ve WHSV3 için 1,81 olarak bulunmuştur. Grafik incelendiğinde genel olarak değerler besleme çözelti değerinin altında kalmıştır.



Şekil 4.50 Ni/ Beta katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları

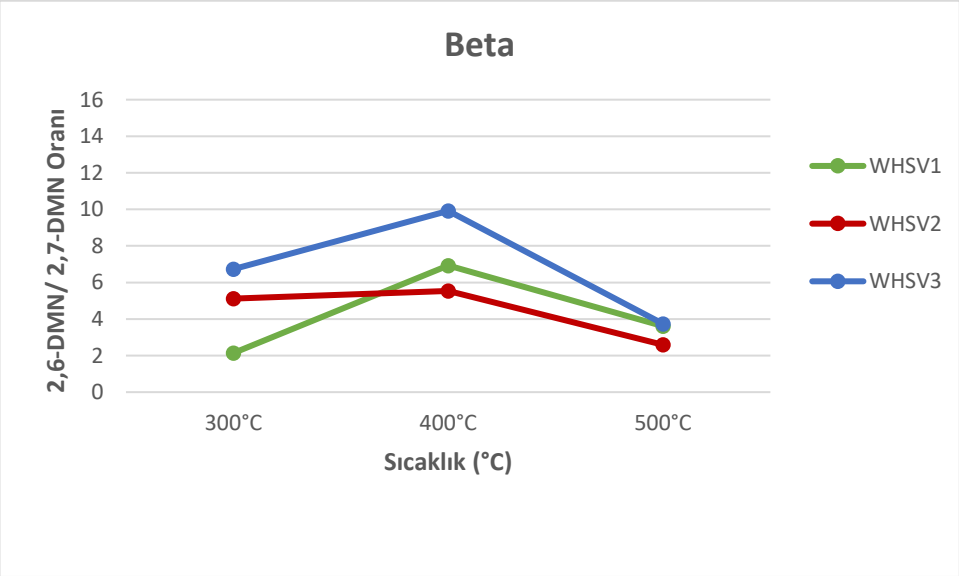
Cu/ Beta katalizörü için farklı sıcaklık ve akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen 2-MN/ 1-MN oranları Şekil 51' de verilmiştir. 300°C' de WHSV1 için 2,60, WHSV2 için 2,30 ve WHSV3 için 2,07, 400°C' de WHSV1 için 2,02, WHSV2 için 2,11 ve WHSV3 için 1,99 olarak bulunmuşken, 500°C' de WHSV1 için 2,06, WHSV2 için 2,03 ve WHSV3 için 1,99 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.51 Cu/ Beta katalizörleri için 2-MN/ 1-MN oranları

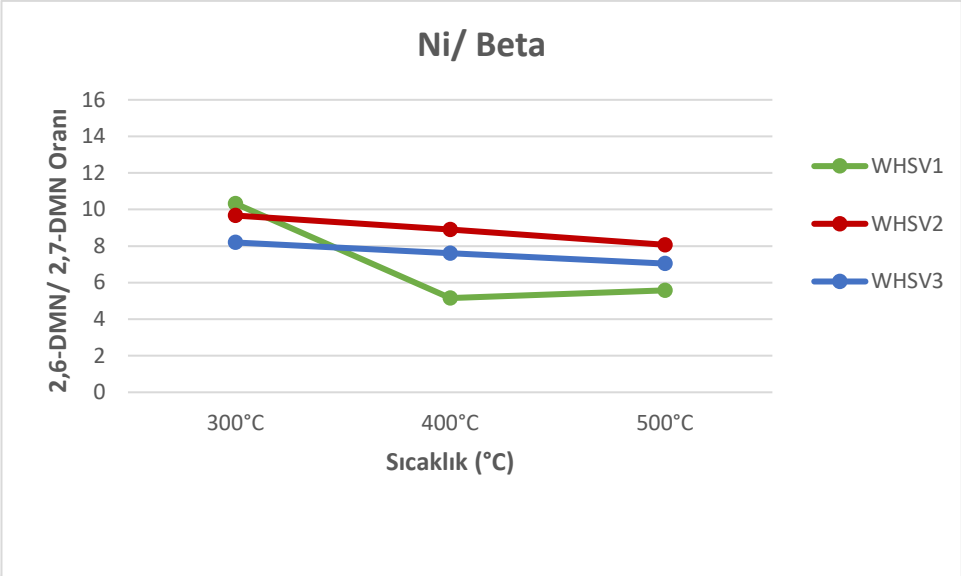
4.2.2.5 Beta katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları

Besleme çözeltisindeki 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranı 9,99 olarak bulunmuştur. Şekil 4.52' deki grafik incelendiğinde, Beta katalizörlü test sonuçlarında ise 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 300 °C' de WHSV1' de 2,14, WHSV2' de 5,11 ve WHSV3' de 6,72, 400 °C' de WHSV1' de 6,93, WHSV2' de 5,54 ve WHSV3' de 9,91, 500 °C' de WHSV1' de 3,61, WHSV2' de 2,59 ve WHSV3' de 3,74 olarak bulunmuştur. Elde edilen oranlar besleme çözeltisine göre düşük çıkmıştır. En yüksek değere 9,91 ile 400 °C' de WHSV3' de ulaşılmıştır.



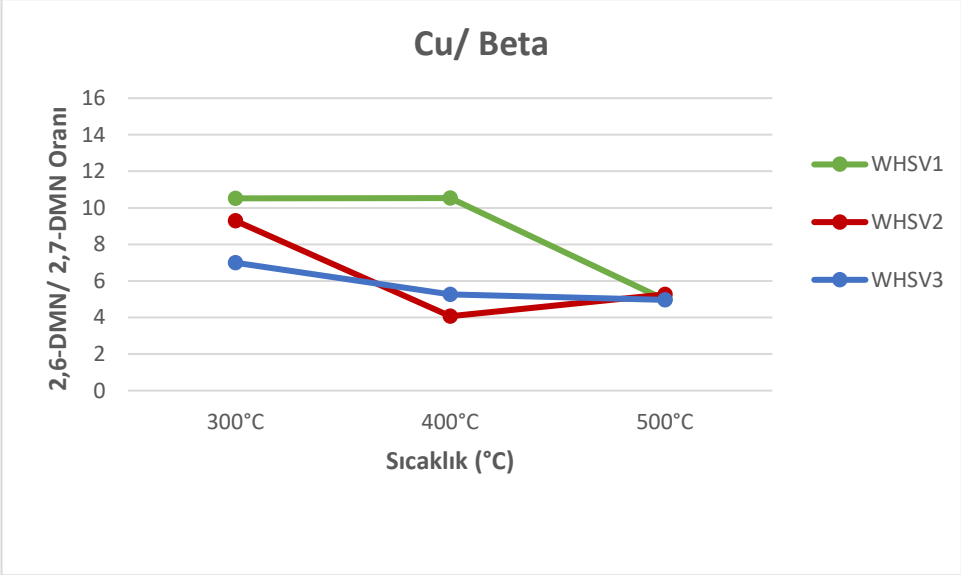
Şekil 4.52 Beta katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları

Ni/ Beta katalizörü ile yapılan test sonuçlarına ait Şekil 4.53' de verilen grafik incelendiğinde genel olarak besleme çözeltisindeki değere benzer çıktığı görülmüştür. 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 300 °C' de WHSV1' de 10,32, WHSV2' de 9,67 ve WHSV3' de 8,20, 400 °C' de WHSV1' de 5,15, WHSV2' de 8,91 ve WHSV3' de 7,60, 500 °C' de WHSV1' de 5,57, WHSV2' de 8,07 ve WHSV3' de 7,04 olarak bulunmuştur. En yüksek değere 10,32 ile 300 °C' de WHSV1' de ulaşılmıştır.



Şekil 4.53 Ni/ Beta katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları

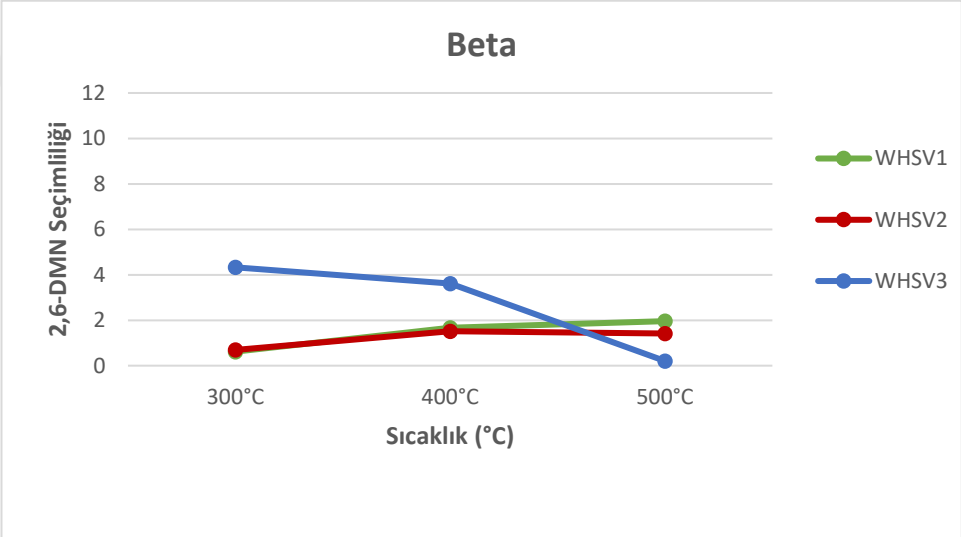
Cu/ Beta katalizörü ile yapılan test sonuçlarına ait Şekil 4.54' de verilen grafik incelendiğinde 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları 300 °C' de WHSV1' de 10,52, WHSV2' de 9,29 ve WHSV3' de 6,99, 400 °C' de WHSV1' de 10,53, WHSV2' de 4,07 ve WHSV3' de 5,26, 500 °C' de WHSV1' de 4,97, WHSV2' de 5,25 ve WHSV3' de 4,96 olarak bulunmuştur. En yüksek değere 10,53 ile 400 °C' de WHSV1' de ulaşılmıştır.



Şekil 4.54 Cu/ Beta katalizörleri için 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları

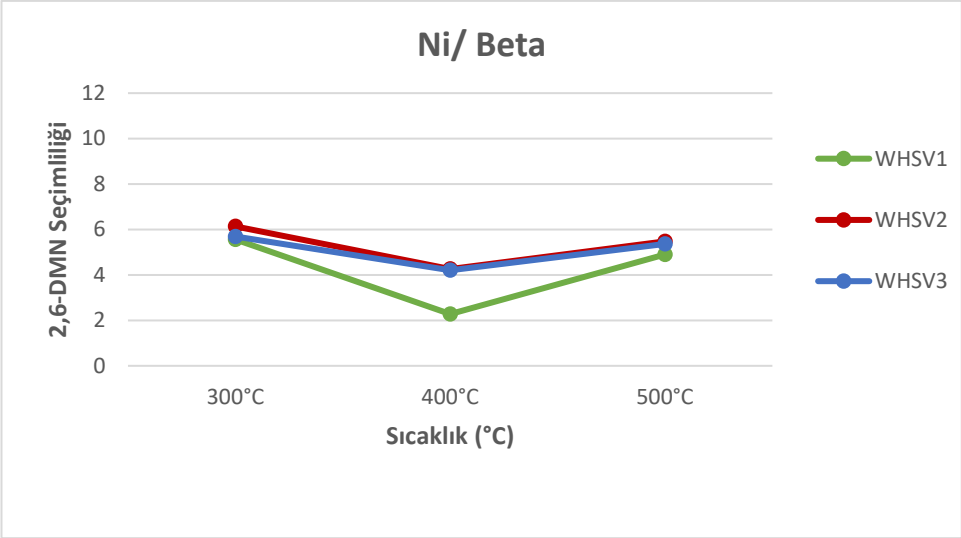
4.2.2.6 Beta katalizörleri için 2,6-DMN seçimlilikleri

Beta katalizör test sonuçlarından elde edilen grafik Şekil 4.55' de verilmiştir. Grafik incelendiğinde 2,6-DMN seçimliliği 300°C' de WHSV1' de 0,62, WHSV2' de 0,69 ve WHSV3' de 4,33; 400 °C' de WHSV1' de 1,67, WHSV2' de 1,52 ve WHSV3' de 3,62; 500 °C' de WHSV1' de 1,96, WHSV2' de 1,41 ve WHSV3' de 0,21 olarak bulunmuştur. Elde edilen en yüksek seçimlilik değeri 300°C' de WHSV3' de 4,33 olmuştur, bu değer besleme çözeltisi için 5,39' dur. Beta katalizörü kullanılarak seçimliliğin %19,67 azaldığı gözlenmiştir.



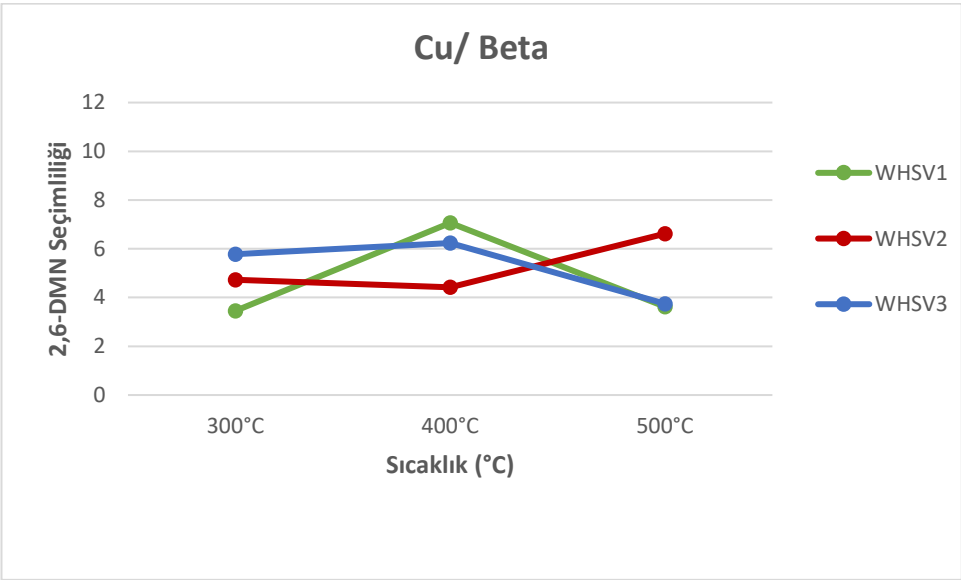
Şekil 4.55 Beta katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği

Ni/ Beta katalizör test sonuçlarından elde edilen grafik Şekil 4.56' da verilmiştir. Grafik incelendiğinde 2,6-DMN seçimliliği 300°C' de WHSV1' de 5,56, WHSV2' de 6,14 ve WHSV3' de 5,69; 400 °C' de WHSV1' de 2,28, WHSV2' de 4,26 ve WHSV3' de 4,21; 500 °C' de WHSV1' de 4,90, WHSV2' de 5,48 ve WHSV3' de 5,37 olarak bulunmuştur. Elde edilen en yüksek seçimlilik değeri 300°C' de WHSV2' de 6,14 olmuştur, bu değer Beta katalizörü için 4,33, besleme çözeltisi için 5,39' dur. Ni/ Beta katalizörü kullanılarak seçimliliğin Beta zeolit katalizörüne göre %29,48, besleme çözeltisine göre ise %12,21 arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.56 Ni/ Beta katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği

Cu/ Beta katalizör test sonuçlarından elde edilen grafik Şekil 4.57' de verilmiştir. Grafik incelendiğinde 2,6-DMN seçimliliği 300°C' de WHSV1' de 3,45, WHSV2' de 4,72 ve WHSV3' de 5,78; 400 °C' de WHSV1' de 7,06, WHSV2' de 4,42 ve WHSV3' de 6,24; 500 °C' de WHSV1' de 3,62, WHSV2' de 6,62 ve WHSV3' de 3,75 olarak bulunmuştur. Elde edilen en yüksek seçimlilik değeri 400°C' de WHSV1' de 7,06 olmuştur. Beta ve Ni/ Beta katalizörlerine göre seçimlilik değerinin sırasıyla %38 ve %13,03, besleme çözeltisine göre ise bu değerin %23,65 arttığı görülmüştür.



Şekil 4.57 Cu/ Beta katalizörleri için 2,6-DMN seçimliliği

4.3 Katalizörlerin Kok Analizleri

Kok tayini sonucu hesaplanan % kok miktarları çizelge 4.10 ve 4.11' de verilmiştir. Cu yüklü katalizörlerin kok miktarının diğerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek kok miktarı Cu/ Beta katalizöründe (%22,57), en düşük kok miktarı ZSM-5 katalizöründe (%17,98) görülmüştür. Yüklenen metaller ZSM-5 ve Beta katalizörünün koklaşmasını benzer şekilde etkilemiştir.

Çizelge 4.10 ZSM-5 katalizörlerinin kok analiz sonuçları

Katalizör	% Kok Miktarı
ZSM-5	17,98
Ni/ ZSM-5	16,55
Cu/ ZSM-5	20,18

Çizelge 4.11 Beta katalizörlerinin kok analiz sonuçları

Katalizör	% Kok Miktarı
Beta	21,13
Ni/ Beta	20,78
Cu/ Beta	22,57

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu bölümde yapılan çalışmalara ait sonuçlar değerlendirilecek olup, konu ile ilgili önerilerde bulunulacaktır.

Bu tez kapsamında kömür kok fabrikası yıkama yağı metilasyonuna metal yüklü ZSM-5 ve Beta katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Bilindiği gibi kömür koku üretimi yapan kok fabrikasında kömür katranı fraksiyonlanmakta ve bu fraksiyonlardan biri olan naftalin yağı fraksiyonundan naftalin üretilmektedir. Naftalin üretiminden arta kalan kısım ise yıkama yağı olarak kullanılmaktadır. Bu yıkama yağı içerisinde başta naftalin olmak üzere metil naftalinler, dimetil naftalinler gibi naftalin türevleri bulunmaktadır. Bu tezin amacı, metal yüklü zeolit katalizörleri kullanarak kömür katranı yıkama yağı fraksiyonunda bulunan naftalin ve türevlerinin metilasyonu ile metil naftalinler ve dimetil naftalinlerin oranını arttırmaktır. Bu amaç doğrultusunda ZSM-5 ve Beta katalizörler satın alınarak Ni ve Cu metalleri yüklenmiştir. Saf ZSM-5 ve Beta beraberinde metal yüklenen katalizörler sabit yataklı katalitik bir reaktörde 3 farklı akış hızında (0,033, 0,067 ve 0,1 st^{-1}) ve 3 farklı sıcaklıkta (300, 400, 500°C) test işlemine tabi tutulmuşlardır. Söz konusu katalizörler 500 °C' de N_2 gazı (5 ml/ dk) ile aktive edilmiştir. Besleme çözeltisi kütlece 1:5:5 oranında yıkama yağı: metanol: toluen olacak şekilde hazırlanmıştır. Karışımın yoğunluğu 1,92 g/ ml olarak bulunmuştur. Belirlenen sürelerde sıvı ürünlerden numuneler alınmış, daha sonra bu numunelerin analizi GC-MS cihazı ile yapılmıştır. Sonuçlar doğrultusunda naftalin, 1-MN ve 2-MN dönüşümleri, 1-MN/ 2-MN ve 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları ve 2,6-DMN seçimliliğine bakılmıştır.

SEM analizi yapılarak hazırlanan katalizörlere metal emdirilmesinin yüzey morfolojisini bozmadığı ve topaklanma görülmediği gözlenmiştir. FTIR analizi ile ise tüm katalizörlerde görülmesi beklenen Si-O ve Al-O bağları görülmüş olup, birbirleri ile orantılı olduğu görülmüştür. 500 cm^{-1} dalga boyu civarında dış Si-O ve Al-O, 500 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} dalga boyu arasında ise iç Si-O ve Al-O bağlarına ait pikler gözlenmiştir. XRF analizi sonuçlarında, ZSM-5 ve Beta katalizörlerine %10 yüklenmesi beklenen Ni ve Cu metallerinin, yaklaşık %2,5 civarı yüklendiği görülmüştür. Analizin yapıldığı laboratuvardaki cihazların analizi yapılan malzemeye göre kalibrasyonu yapılamadığı için sapmaların olabileceği düşünülerek bu değerler baz alınmamıştır. Bet analizi

sonucunda elde edilen sorpsiyon grafikleri doğrultusunda, katalizörlerin Tip 4 izotermine uygun olduğu ve mezogözenek yapılarının bozulmadığı görülmüştür.

ZSM-5 katalizörleri ile yapılan testlerde ulaşılan en yüksek naftalin dönüşüm sıralaması ZSM-5> Ni-ZSM-5> Cu-ZSM-5 şeklindedir. ZSM-5 katalizörüne ait en yüksek değer %93,93 (500°, WHSV1)' dir. Genel olarak naftalin dönüşüm sonuçlarına bakıldığında literatürle benzer sonuçlara ulaşılmış olup, akış hızının artmasıyla dönüşümün azaldığı, sıcaklığın artmasıyla ise arttığı görülmüştür. 1-MN dönüşümleri incelendiğinde en yüksek değere Ni/ ZSM-5 katalizöründe %83,61 olarak ulaşılmıştır (500°, WHSV1). Testler sonucunda 1-MN dönüşüm sıralaması Ni/ ZSM-5> Cu/ ZSM-5> ZSM-5 olarak bulunmuştur. 2-MN dönüşümlerinde ise en yüksek değer ZSM-5 katalizöründe %89,96 olarak bulunmuştur (500°, WHSV1). 2-MN dönüşüm sıralaması ise ZSM-5>Ni/ ZSM-5>Cu/ ZSM-5 şeklindedir. 2-MN dönüşüm grafiklerinde akış hızının artmasıyla dönüşümün azaldığı görülmüştür. 2-MN/ 1-MN oranlarına bakıldığında, sonuçların genel olarak beklendiği üzere besleme çözeltisine göre daha düşük çıktığı görülmüştür. Bu değer besleme çözeltisi için 2,29 olarak hesaplanmıştır. ZSM-5' de en yüksek değer 2,23 (300°, WHSV1), Ni-ZSM-5' de en yüksek değer 2,37 (300°, WHSV2) ve Cu-ZSM-5' de en yüksek değer ise 2,39 (300°, WHSV1) olarak bulunmuştur. 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları incelenmek üzere grafikler hazırlanmış, ürün sonuçlarına göre karşılaştırılmak üzere besleme değeri hesaplanmış ve 14,29 olarak bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranı için ZSM-5 katalizöründe elde edilen en yüksek değer 14,17, Ni/ ZSM-5 katalizöründe elde edilen en yüksek değer 10,70 ve Cu/ ZSM-5 katalizöründe elde edilen en yüksek değer ise 11,91' dir. Son olarak 2,6-DMN seçimliliği incelendiğinde, en yüksek değere Ni/ ZSM-5 ile 10,39 olarak ulaşılmıştır. Bu değer besleme çözeltisi için 5,23' dür. 2,6-DMN seçimlilik sırası Ni/ ZSM-5>ZSM-5>Cu/ ZSM-5 şeklindedir.

Beta katalizörleri ile yapılan testlerde ulaşılan en yüksek naftalin dönüşüm sıralaması Beta> Ni-Beta> Cu-Beta şeklindedir. Beta katalizörüne ait en yüksek değer %93,23 (300°, WHSV1)' dir. Genel olarak naftalin dönüşüm sonuçlarına bakıldığında akış hızının artmasıyla dönüşümün azaldığı, sıcaklığın artmasıyla ise arttığı görülmüştür. 1-MN dönüşümleri incelendiğinde en yüksek değere Beta katalizöründe %88,89 olarak ulaşılmıştır (500°, WHSV1). Beta katalizörüne metal yüklenmesi ile dönüşümün azaldığı görülmüştür. Testler sonucunda 1-MN dönüşüm sıralaması Beta> Ni-Beta> Cu-Beta

olarak bulunmuştur. 2-MN dönüşümlerinde ise en yüksek değer Beta katalizöründe %78,41 olarak bulunmuştur (500°, WHSV1). 2-MN dönüşüm sıralaması ise Beta>.Ni-Beta>Cu-Beta şeklindedir. 2-MN dönüşüm grafiklerinde de akış hızının artmasıyla dönüşümün azaldığı, sıcaklığın artmasıyla dönüşüm arttığı görülmüştür. 2-MN/ 1-MN oranlarına bakıldığında, sonuçların genel olarak besleme çözeltisine göre düşük çıktığı görülmüştür. Bu değer besleme çözeltisi için 2,29 olarak hesaplanmıştır. Beta katalizöründe en yüksek değer 2,17 (400°, WHSV1), Ni/ Beta katalizöründe en yüksek değer 2,21 (400°, WHSV1) ve Cu-Beta katalizöründe ise en yüksek değer ise 260 (300°, WHSV1) olarak bulunmuştur. 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranları incelenmek üzere grafikler hazırlanmış, ürün sonuçlarına göre karşılaştırılmak üzere besleme değeri hesaplanmış ve 14,29 olarak bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında 2,6-DMN/ 2,7-DMN oranı için Beta katalizöründe elde edilen en yüksek değer 9,91, Ni/ Beta katalizöründe elde edilen en yüksek değer 10,32 ve Cu/ Beta katalizöründe elde edilen en yüksek değer ise 10,53’ dür. Son olarak 2,6-DMN seçimliliği incelendiğinde, en yüksek değere Cu/ Beta ile 7,06 olarak ulaşılmıştır. Bu değer besleme çözeltisi için 5,23’ dür. 2,6-DMN seçimlilik sırası Cu/ Beta> Ni/ Beta> Beta şeklindedir.

Test işlemlerinden sonra katalizörlerde biriken kok miktarları tayin edilmiştir. Biriken kok miktarları incelendiğinde Cu yüklü katalizörlerin kok miktarının diğerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek kok miktarı Cu/ Beta katalizöründe (%22,57), en düşük kok miktarı ZSM-5 katalizöründe (%17,98) görülmüştür. Yüklenen metaller ZSM-5 ve Beta katalizörünün koklaşmasını benzer şekilde etkilemiştir.

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. 2019. Web Sitesi: http://www.petkim.com.tr/Sayfa/1/241/URETIM-FABRIKALAR-PTA-FABRIKASI.aspx Erişim Tarihi: 03.01.2020

Anonymus. 2019. Web Sitesi: http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/productcatalog.html?utm_source=redirect&utm_medium=promotional&utm_campaign=insite_product-catalog Erişim Tarihi: 05.01.2020

Ata, U.H. 2003. Antibakteriyel klinoptilot, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 51, İstanbul.

Baerlocher, C.H., McCusker, L.B. and Olson, D.H. 2007. Atlas of Zeolite Framework Types. Structure Commission of the International Zeolite Association. 72-73, 352-353.

Bilgin, A. 2003. Sulardaki siyanürün klinoptilolit adsoprsiyonuyla giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Chen, N.Y., Garwood, W.E. and Dwyer, F.G. 1996. Shape Selective Catalysis in Industrial Applications. Marcel Decker Inc., 282, United States of America.

Dike, İ. 2009. İsdemir A.Ş. ve Kardemir A.Ş. Kok Fabrikalarında iş kazaları açısından risk değerlendirmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilimdalı, 65, Adana.

Erkan, H.1963. Yüksek temperatür katranı ve değerlendirilmesi. Kimya Mühendisliği Mecmuası, 5, (2), 4-9

Fang. Y., Hu. H. 2006. Shape-selectivity in 2,6-dimethylnaphthalene synthesis over ZSM-5: computational anaylsis using density functional theory. Catalysis Communications 7, 264-267.

Güleç, F. 2015. Metal yüklü MCM-41 ve beta zeolit katalizörler kullanılarak 2-metilnaftalinden dimetilnaftalinlerin sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilimdalı, 192, Ankara.

Güleç, F., Özen A., Nifteliyeva A., Aydın A., Şimşek E. H., Karaduman A. 2017. A kinetic study on methylation of naphtalene over Fe/ ZSM-5 zeolite catalysts, Research on Chemical Ontermediates, (Basımda).

Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S. 2012. Zeolitler ve kullanım alanları, Karaelmas Science and Engineering Journal 2 (1), 63- 68.

Jin. L., Fang. Y., 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., Ma. B. 2008. Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation of 2-methylnaphthalene on mesoporous ZSM-5 by desilication. Catalysis Communications 10, 336-340.

Matveev, K.I., Zhizzina, E.G, Odyakov, V.F., Kotseranko, Ns.S. and Shmachkova, V.P.1996. New catalytic methods for the synthesis of vitamins K: K3, K4 and vikasol, React.Kinet. Catal.Lett, 57 (2), 375-381.

Nifteliyeva. A., Karaduman. A. 2015. Y zeolit katalizörünün 2-metil naftalinin disproporsiyonuna katalitik etkisi. Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, A- Uyg. Bil. Ve Müh., 16 (2).

Özen, A. 2017. Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun metilasyonuna metal-Beta ve metal-Mordenit katalizörlerinin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 130, Ankara.

Park, J.N., Wang, J., Hong, S.I., 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.

Richard, H. 1983. Zeolites in industrial minerals and rocks, metalurgical and petrolium engineers inc. Vol 2, New York.

Tang, W., Fang, M., Wang, H., Yu, P., Wang, Q. and Luo,Z. 2013. Mild hydrotreatment of l ow temperature coal tar distillate: Product composition. Chemical Engineering Journal, 236,529-537.

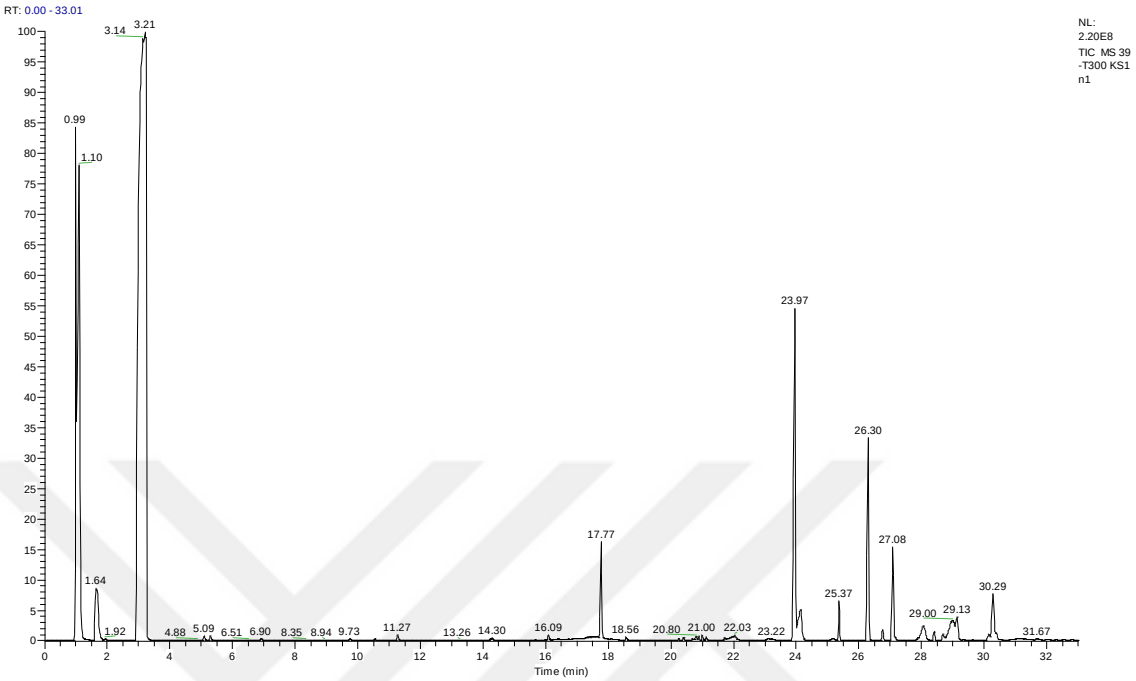
Zhang. C., Guo. W. X., Wang. N. Ya., Wang. S. X., Song. S. C. 2007. Methylation of 2-methylnaphthalene with methanol to 2,6-dimethylnaphthalene over HZSM-5 modified by NH_4F and SrO. Chinese Chemical Letters 18, 1281-1284.

Zhao. L., Wang. H., Liu. M., Guo. X., Wang. X., Song. C., Liu. H. 2008. Shape-selective methylation of 2-methylnaphthalene with methanol over hydrothermal treated HSM-5 zeolite catalysts, Chemical Engineering Science, 63. 5298-5303.

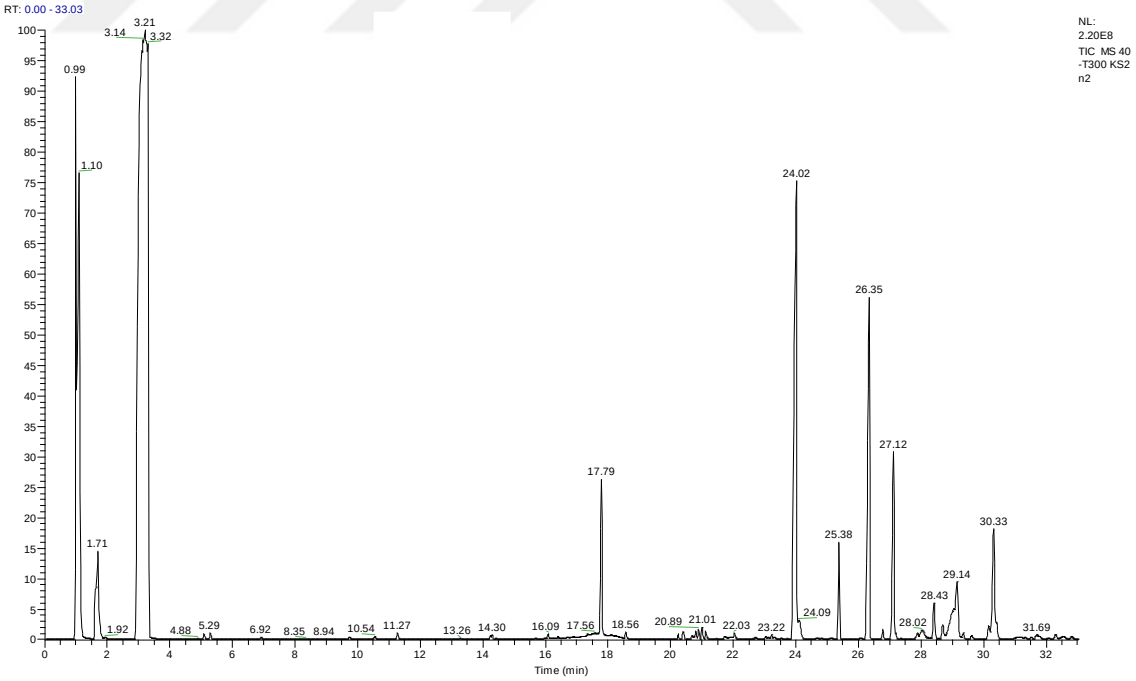
Zhao, L., Guo, X., Liu, M., Wang, X., Song, C. 2010. Methylation of 2-methylnapthalene with methanol over NH_4F and Pt modified HZSM-5 catalysts. Chinese Journal of Chemical Engineering 18 (5) 742-749.

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.

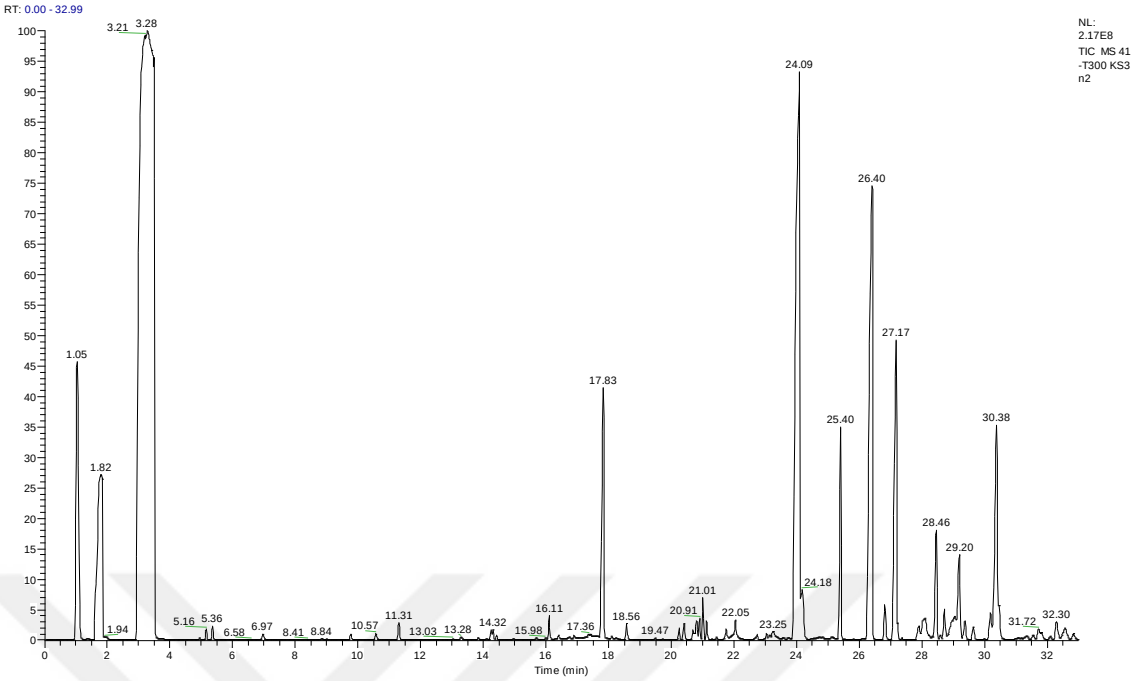
EK 1 GC-MS Pikleri



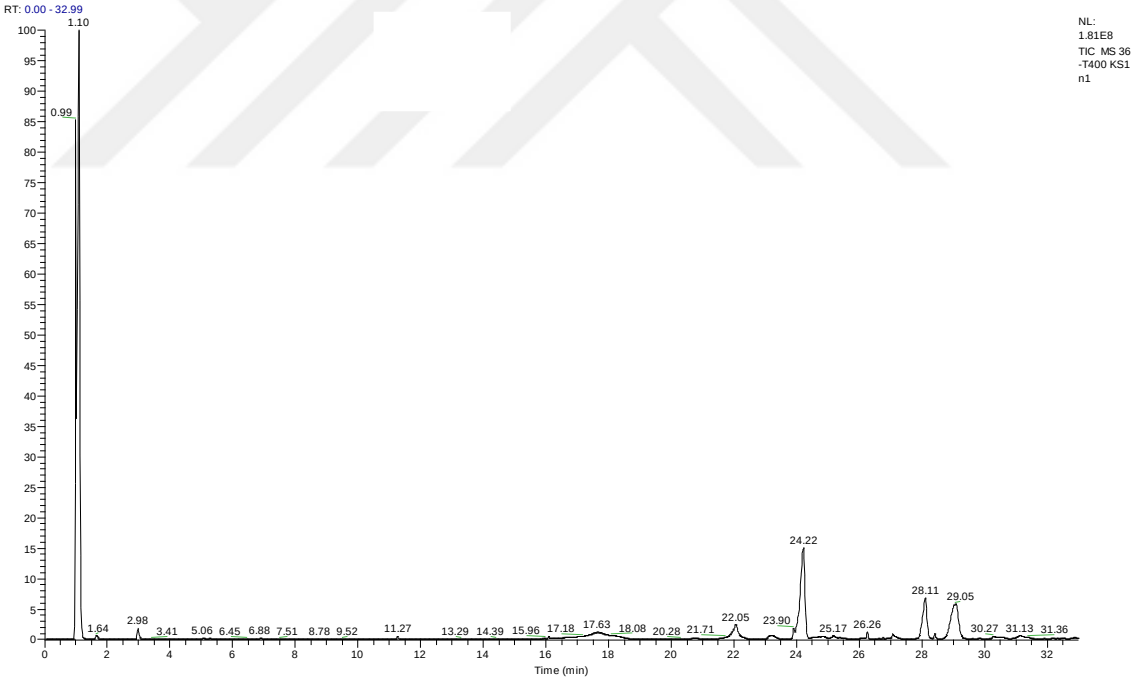
ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV1)



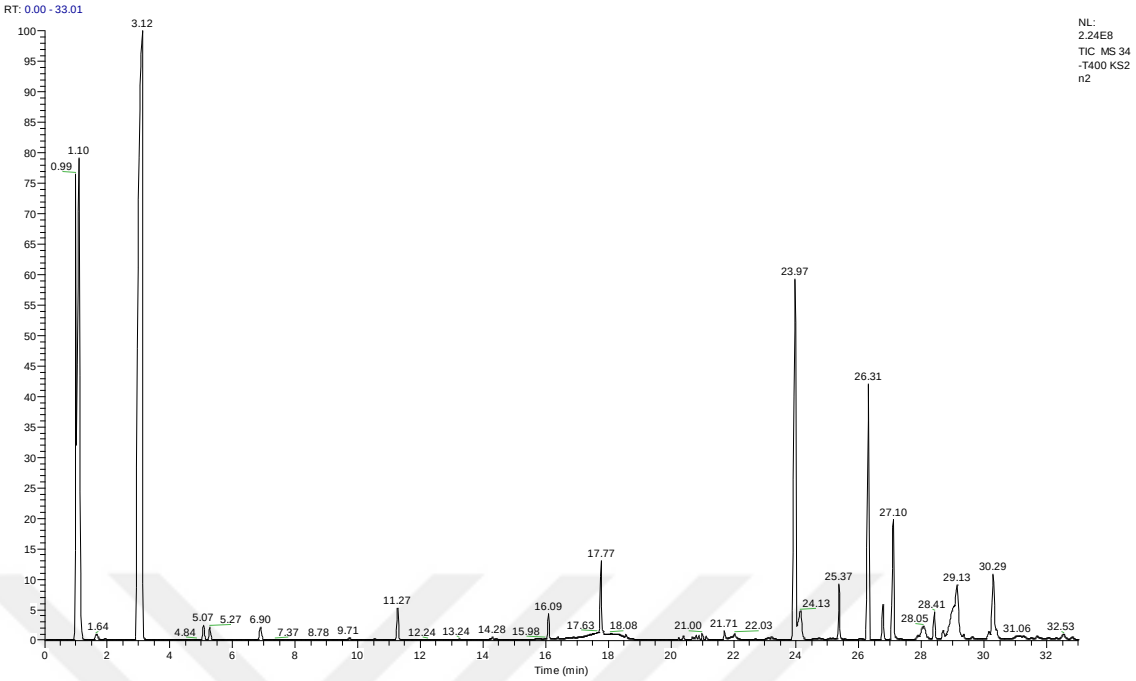
ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV2)



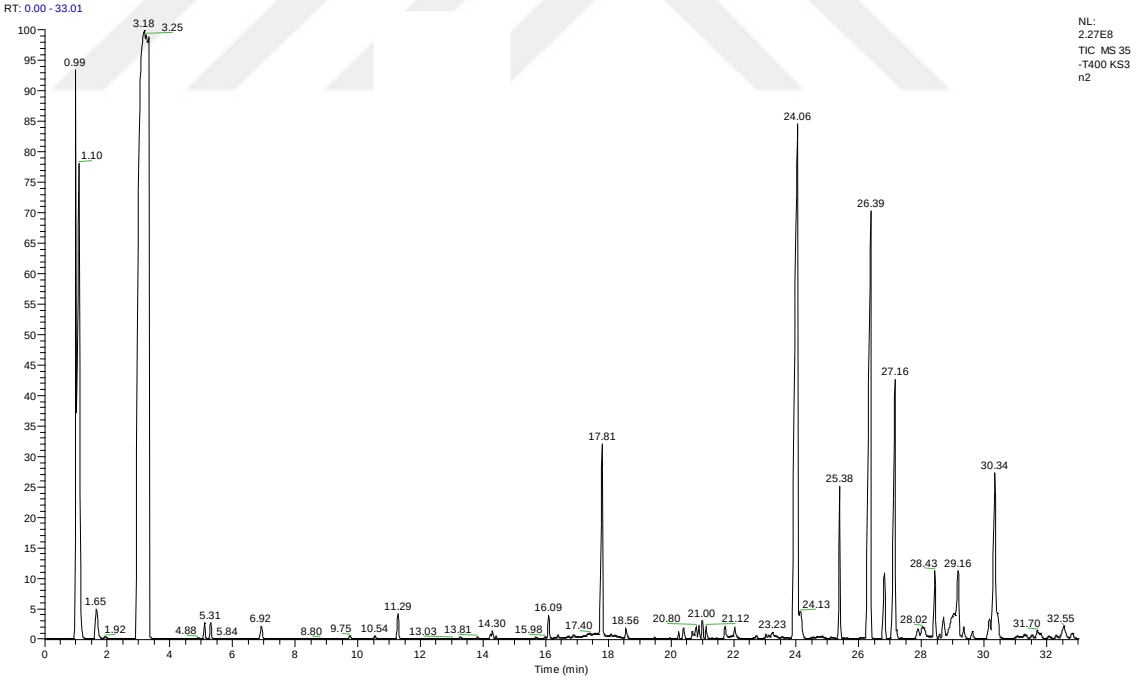
ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV3)



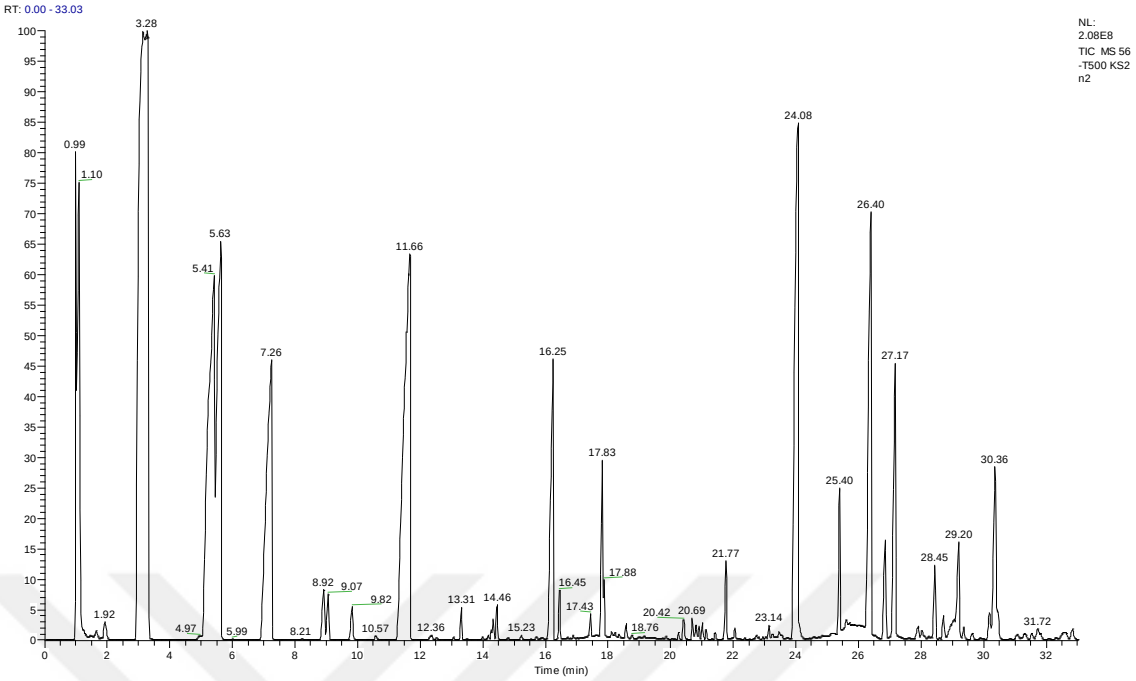
ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV1)



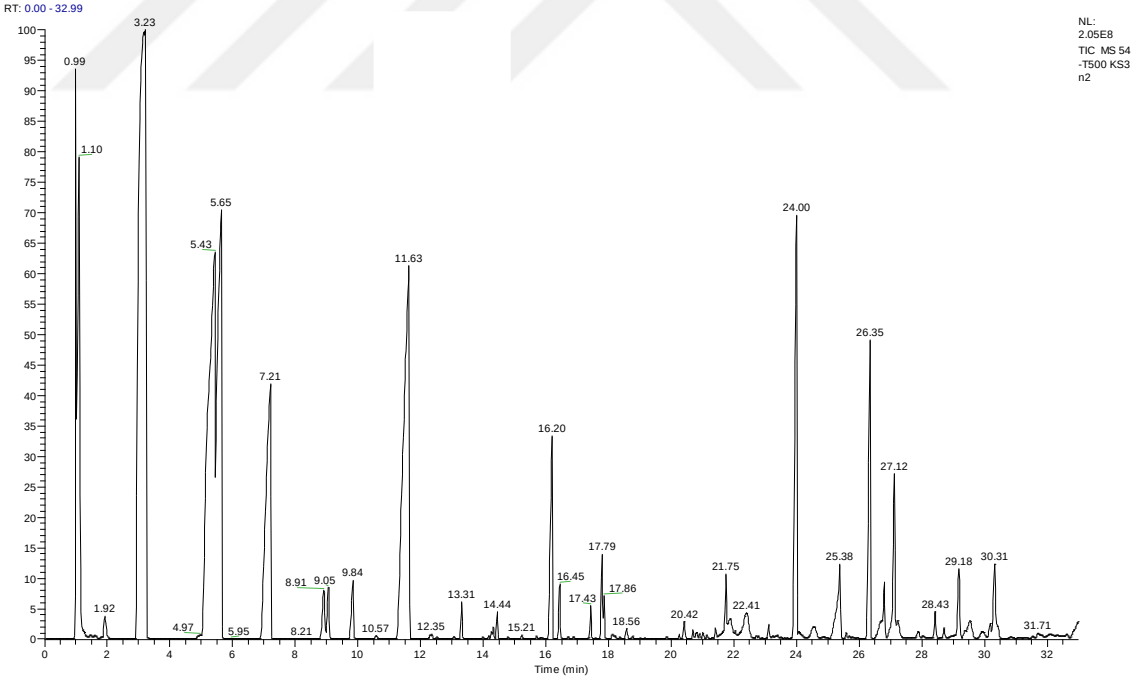
ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV2)



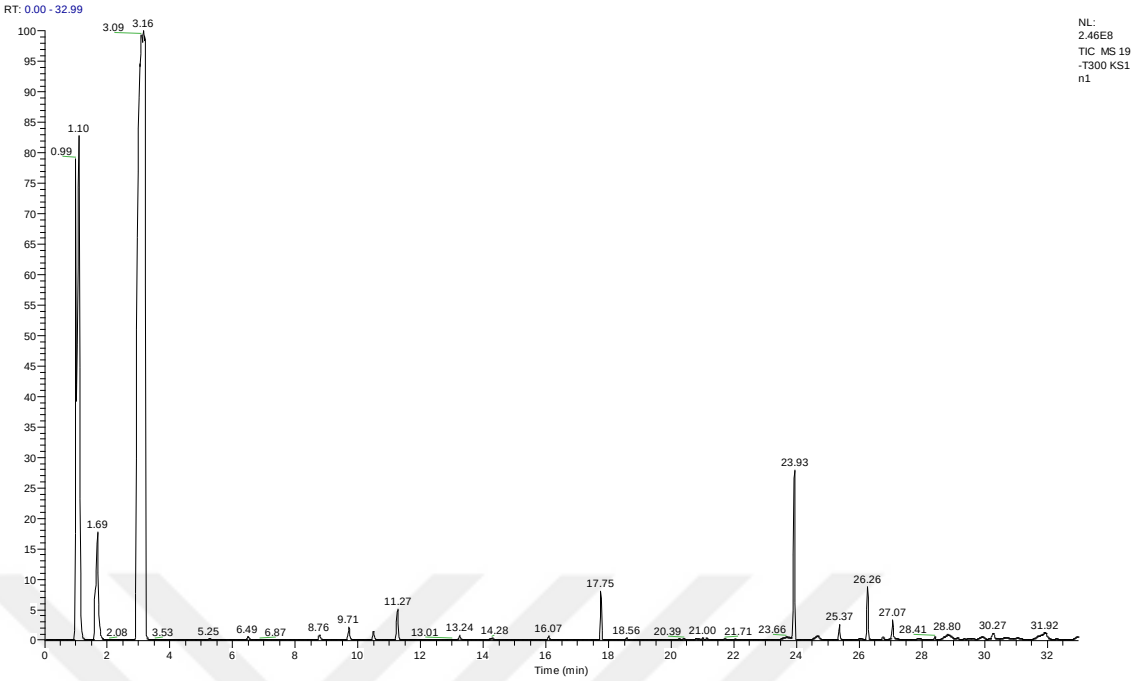
ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV3)



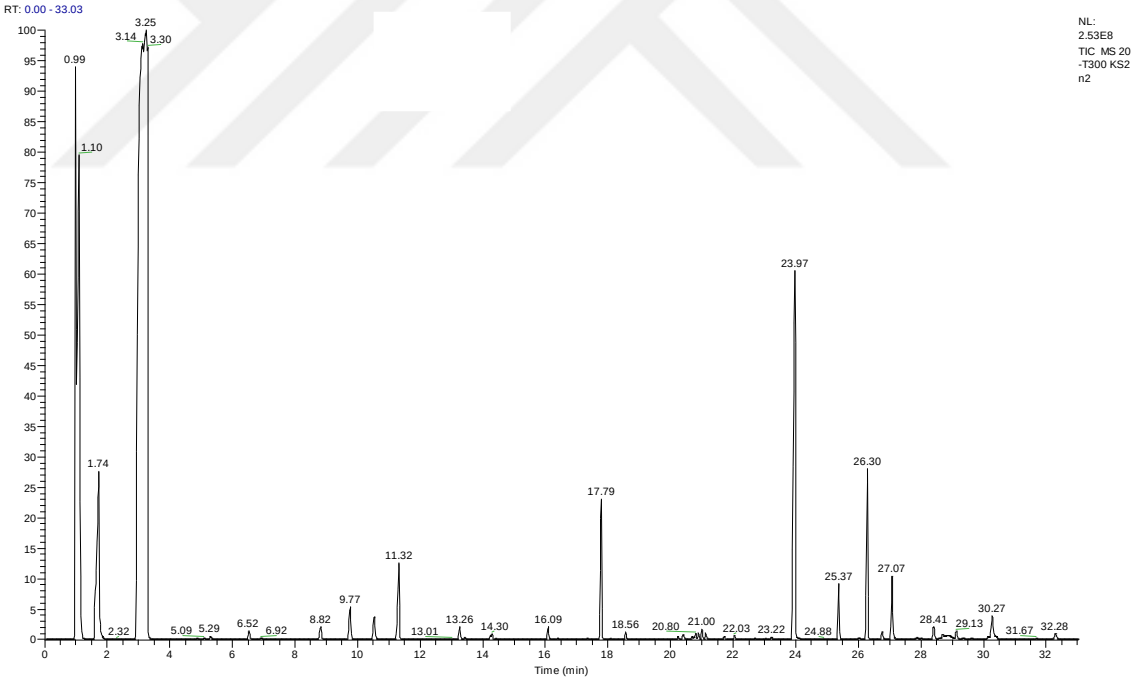
ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV2)



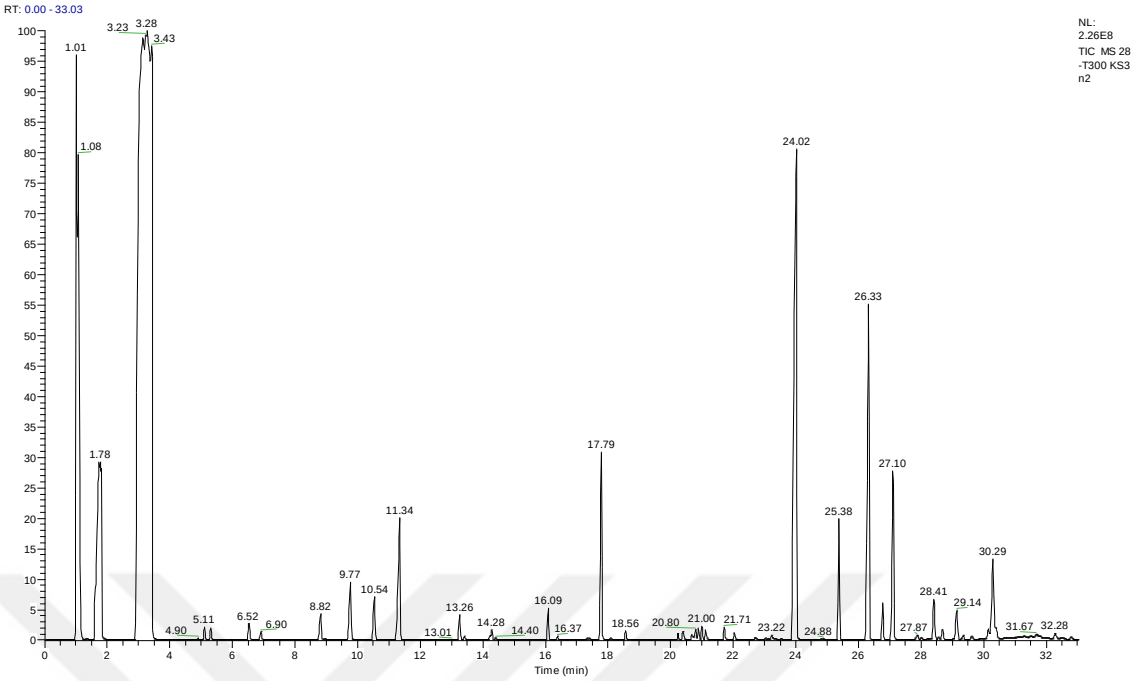
ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV3)



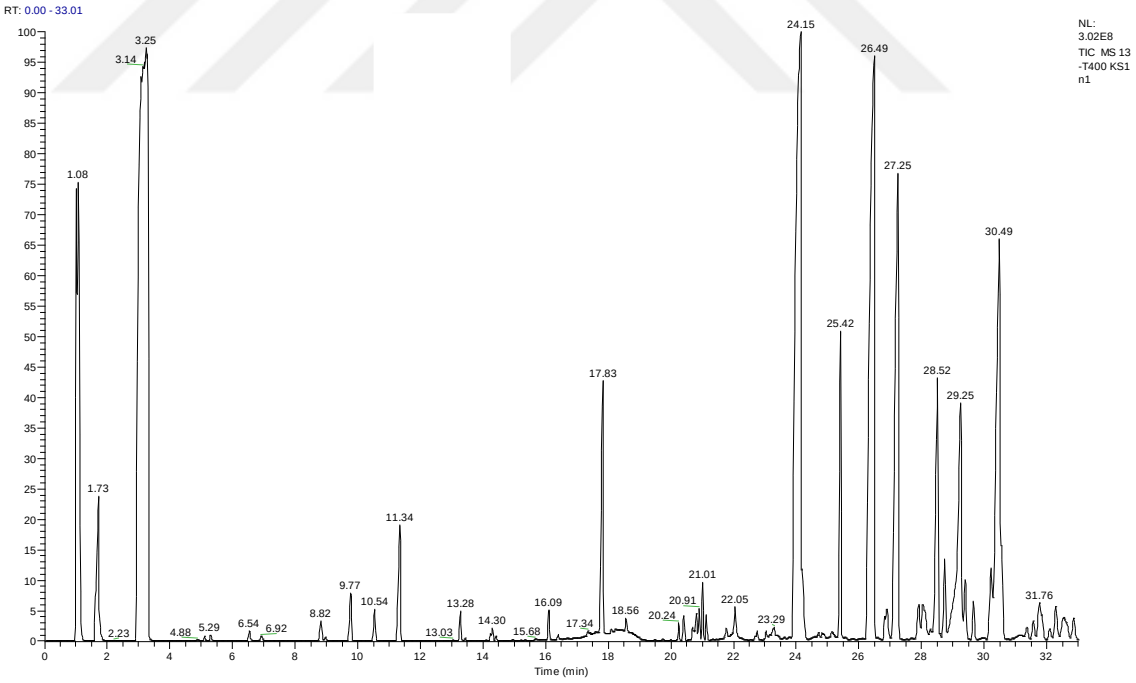
Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV1)



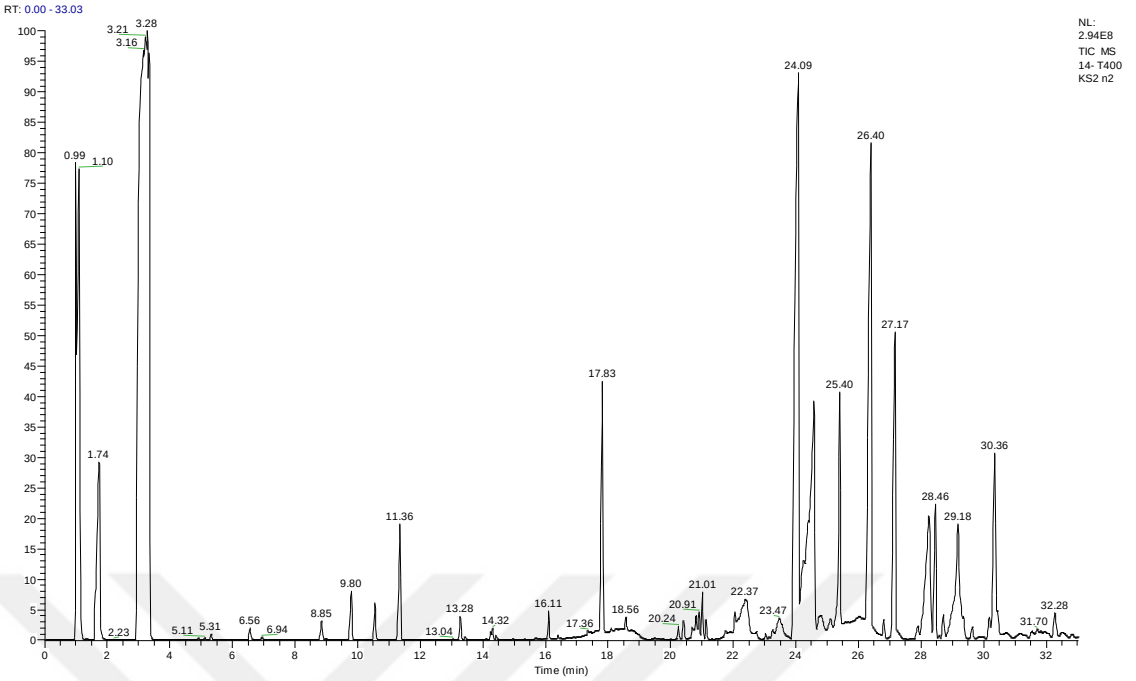
Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV2)



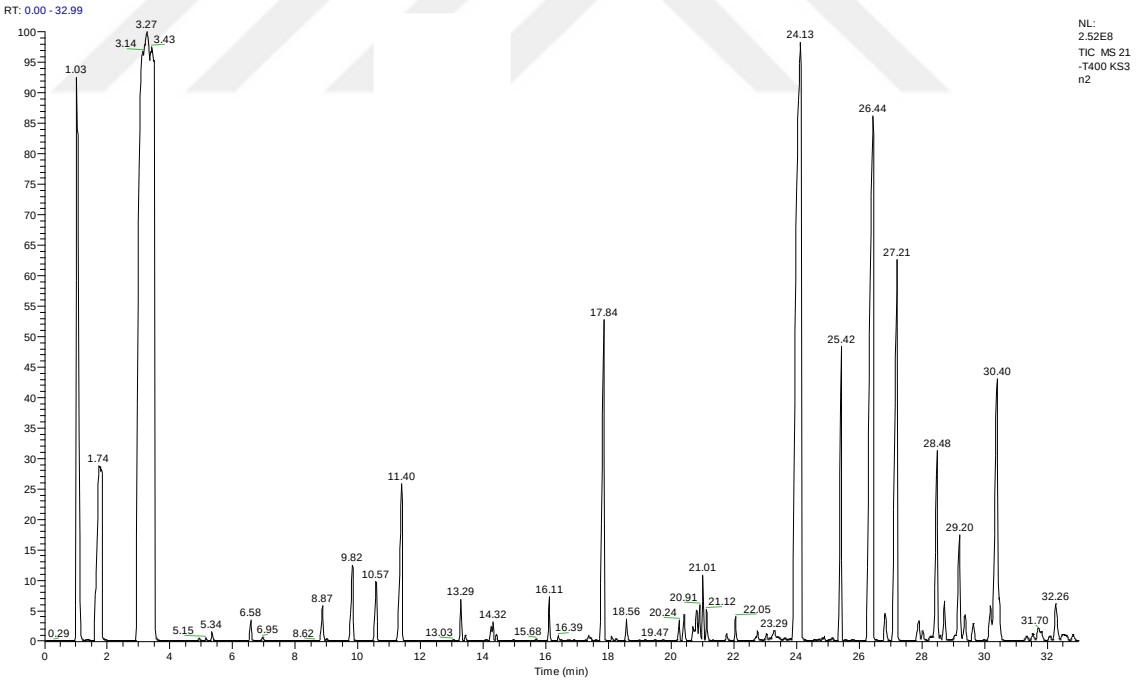
Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV3)



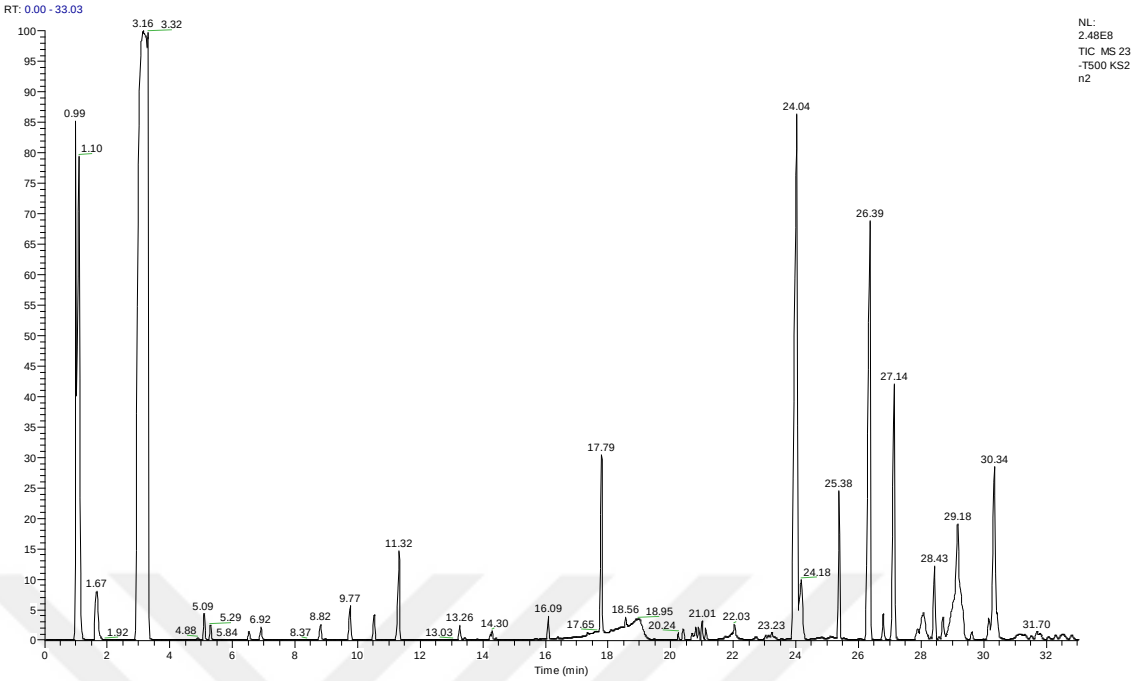
Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV1)



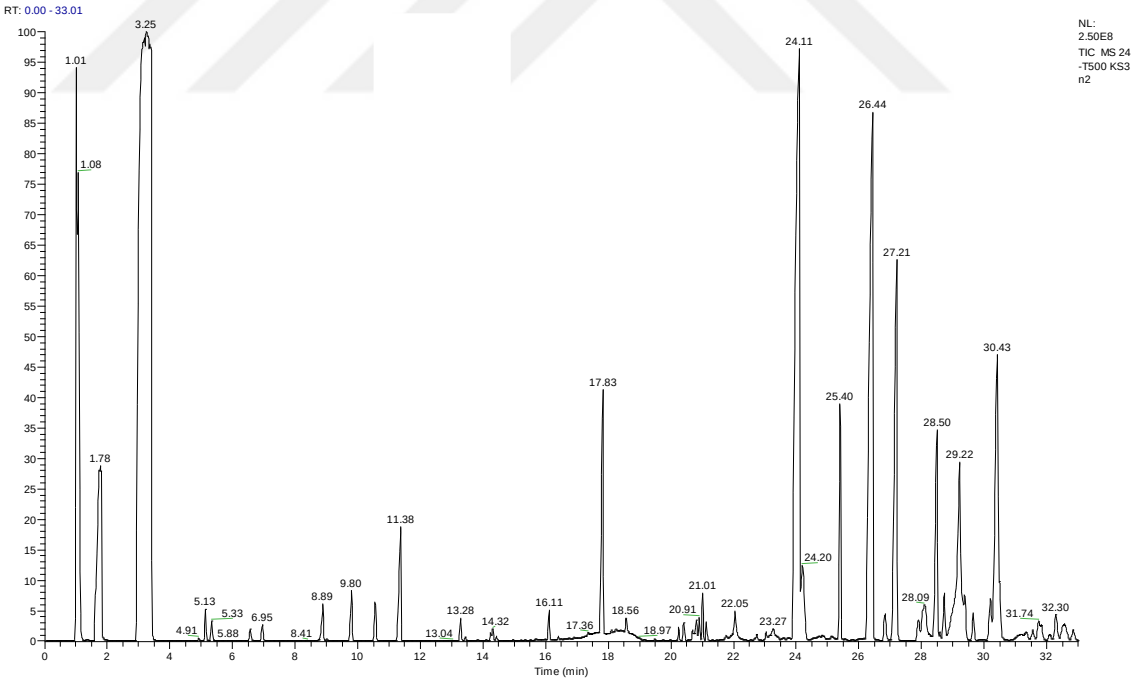
Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV2)



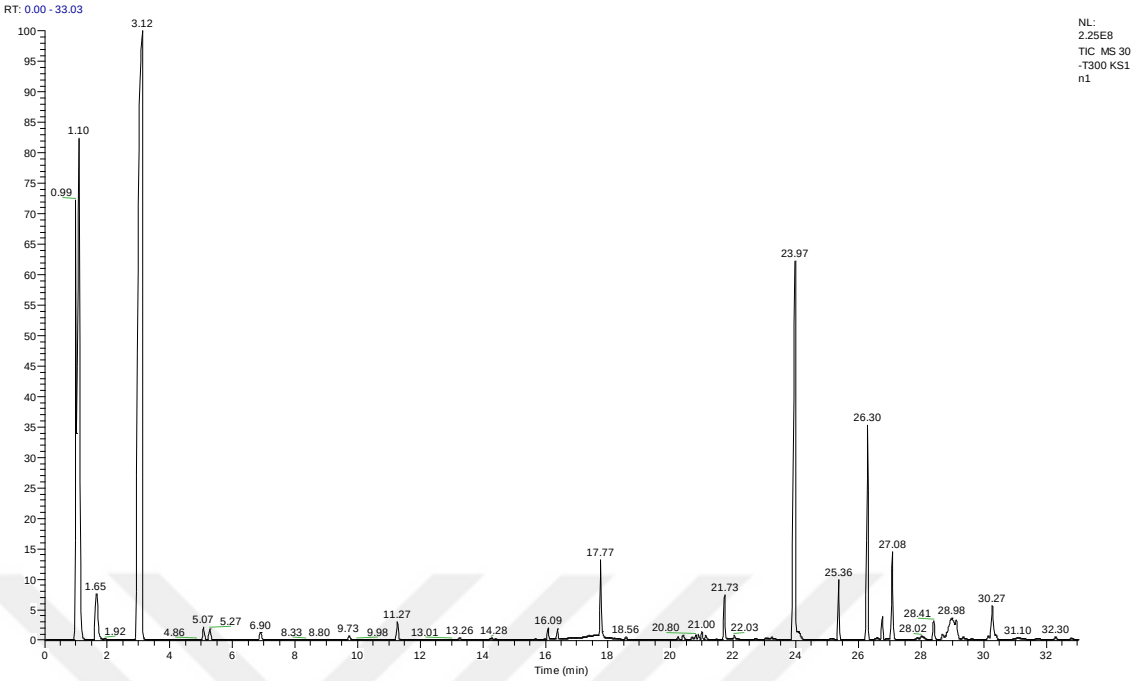
Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV3)



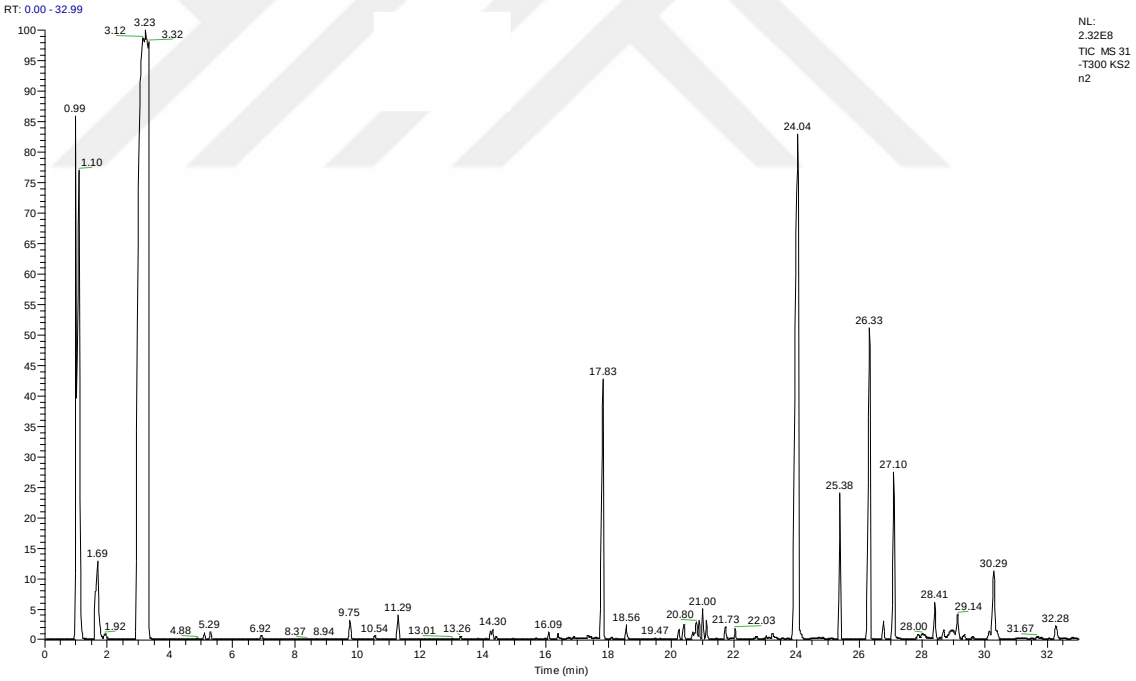
Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV2)



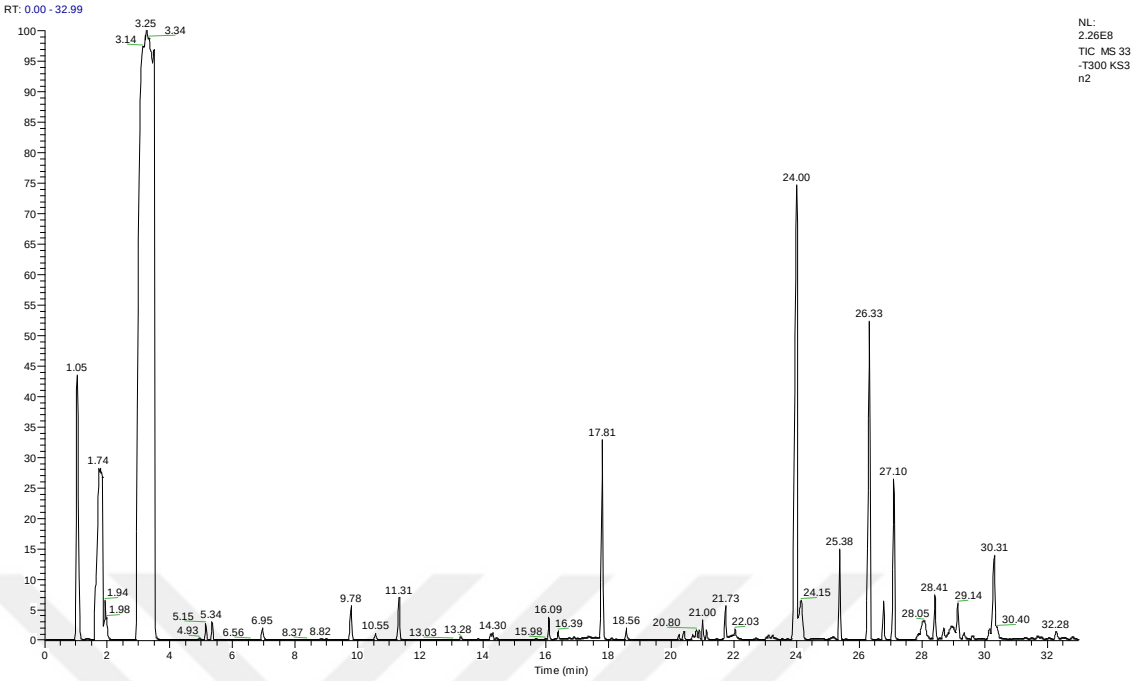
Ni/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV3)



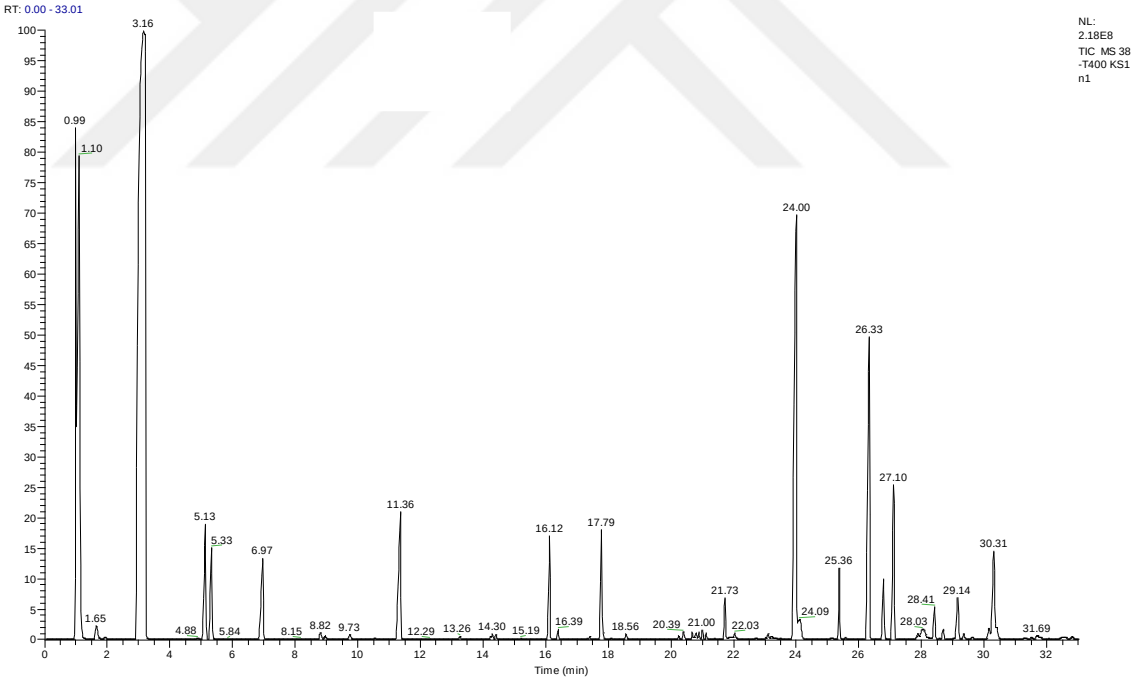
Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV1)



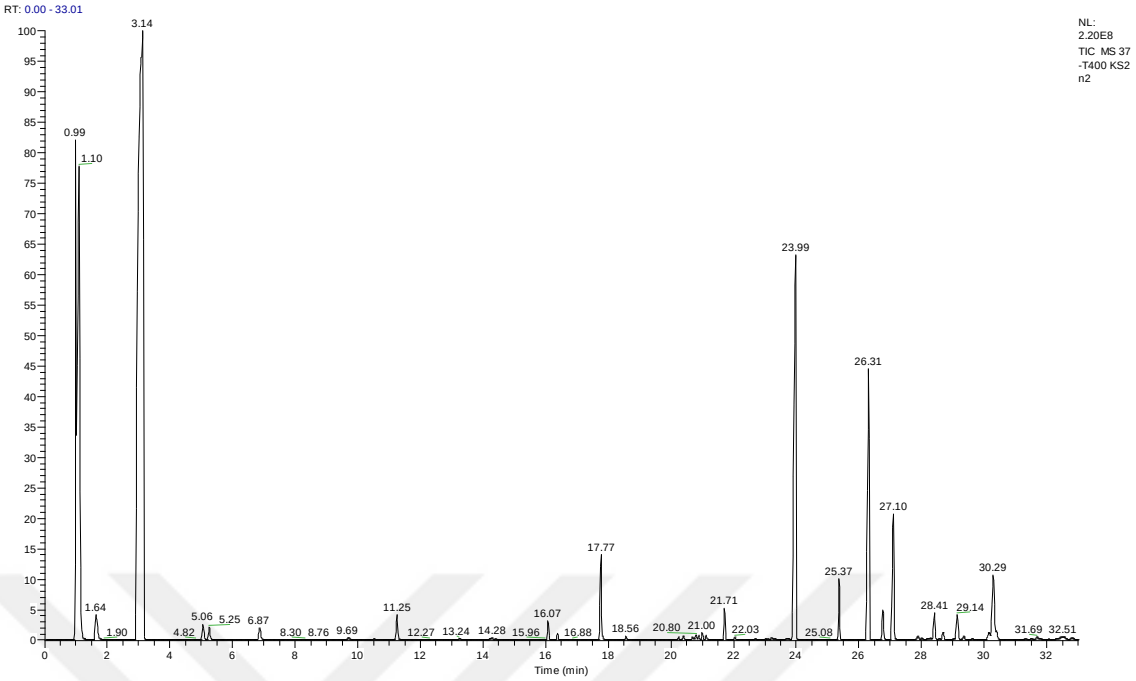
Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV2)



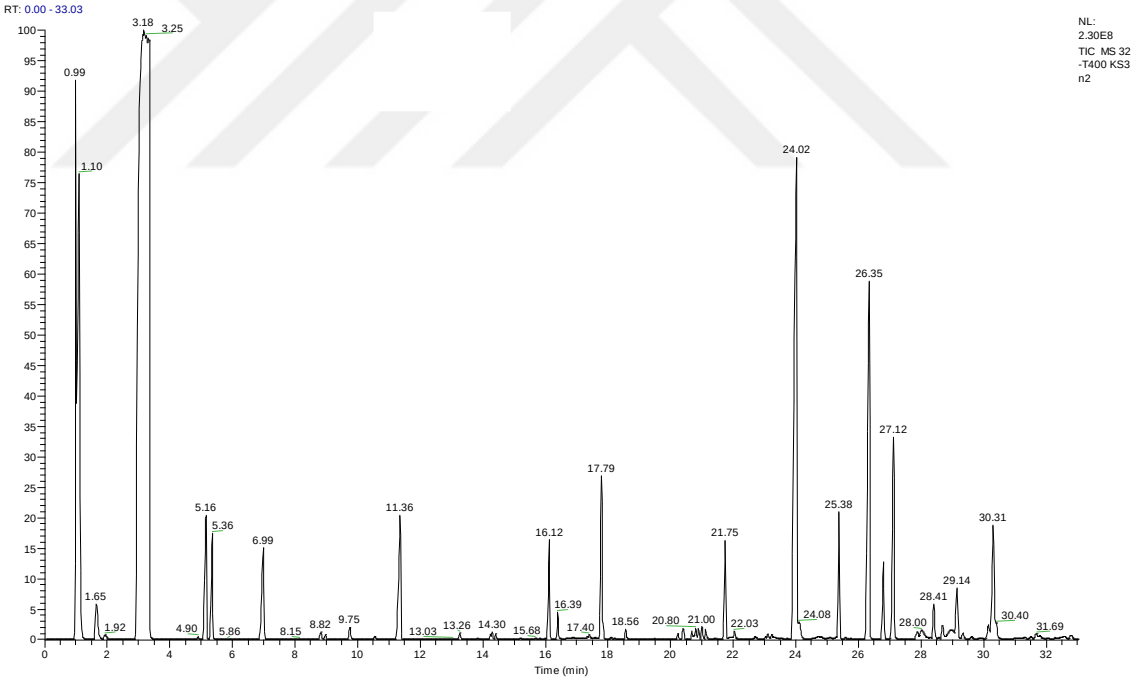
Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV3)



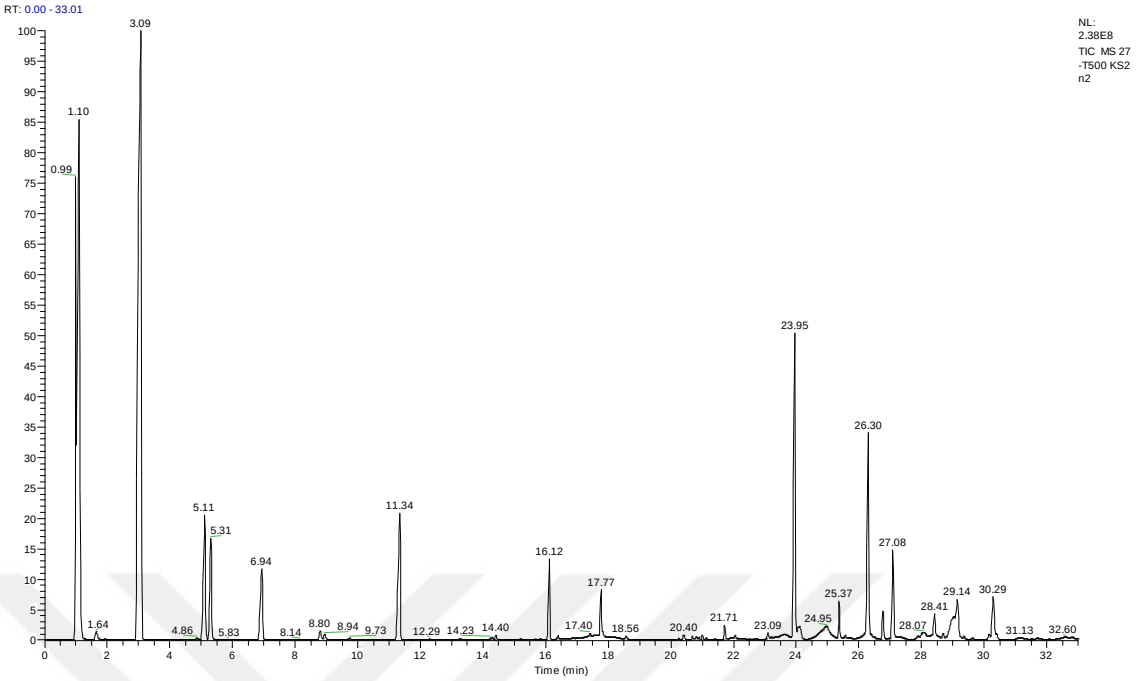
Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV1)



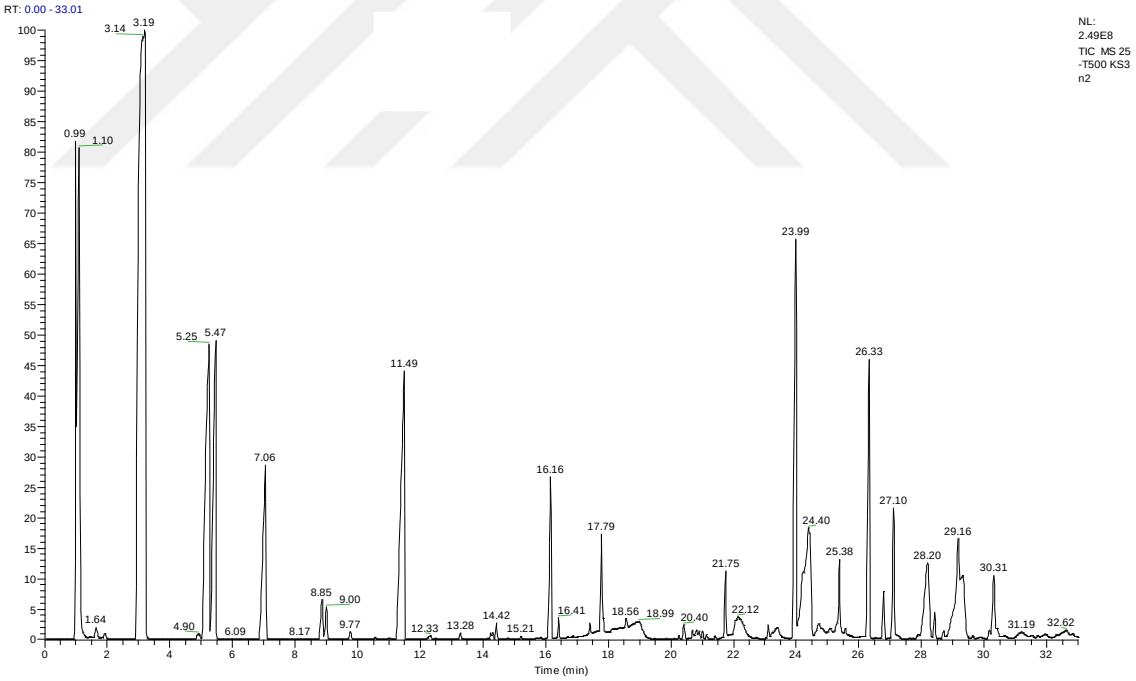
Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV2)



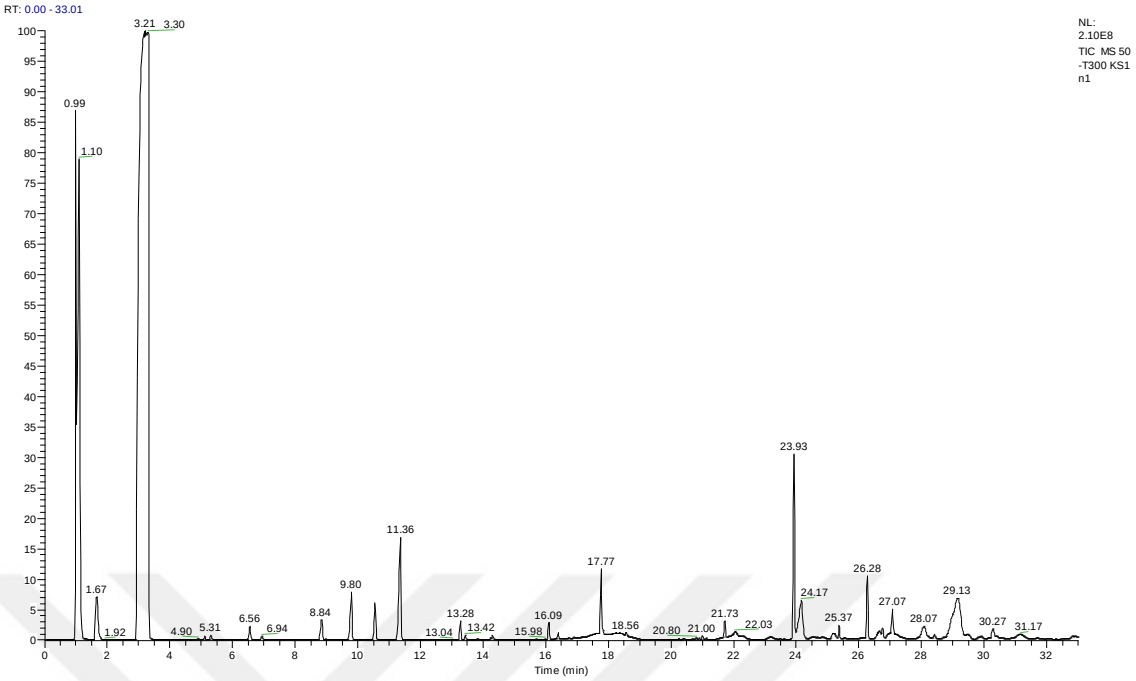
Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV3)



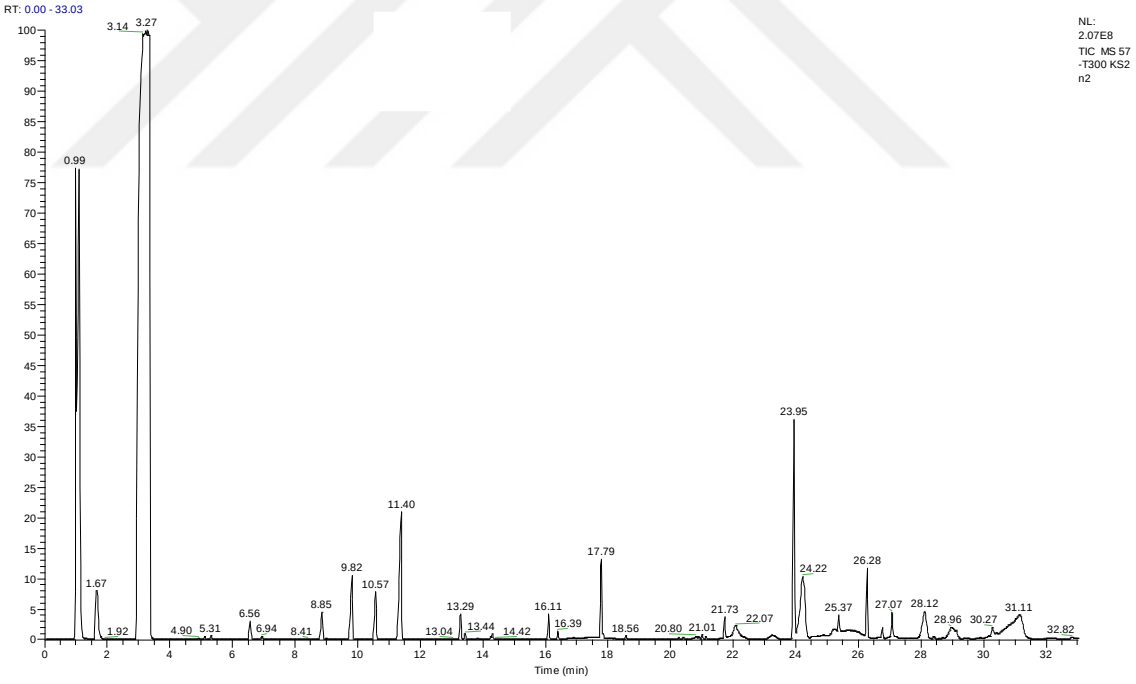
Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV2)



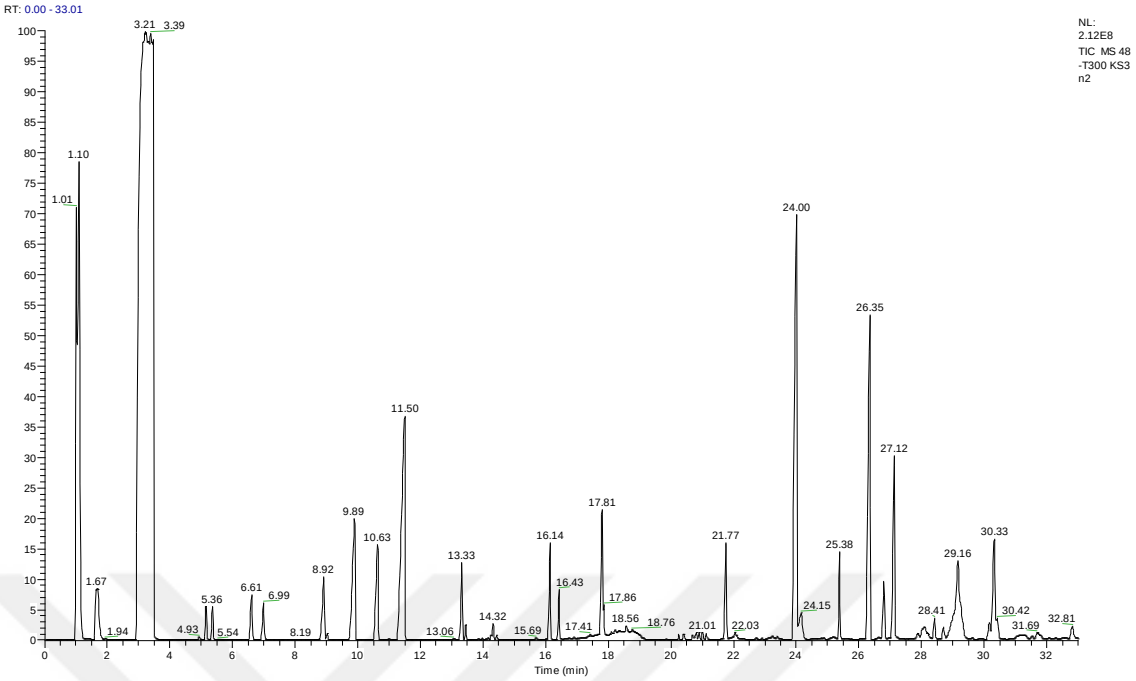
Cu/ ZSM-5 katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV3)



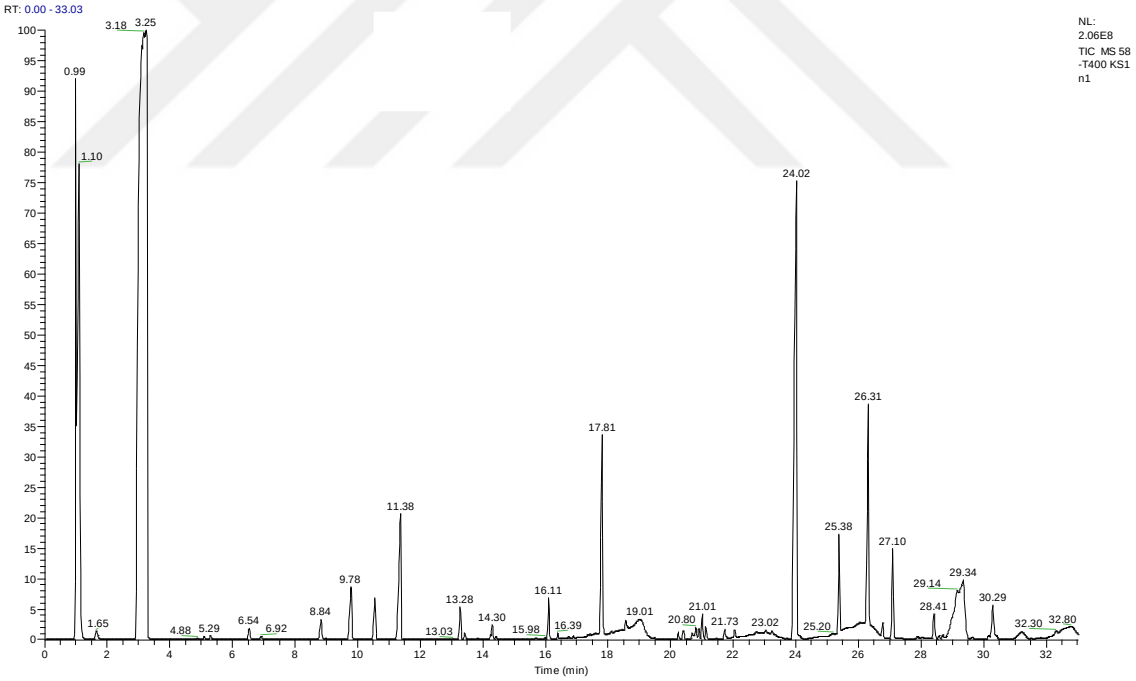
Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV1)



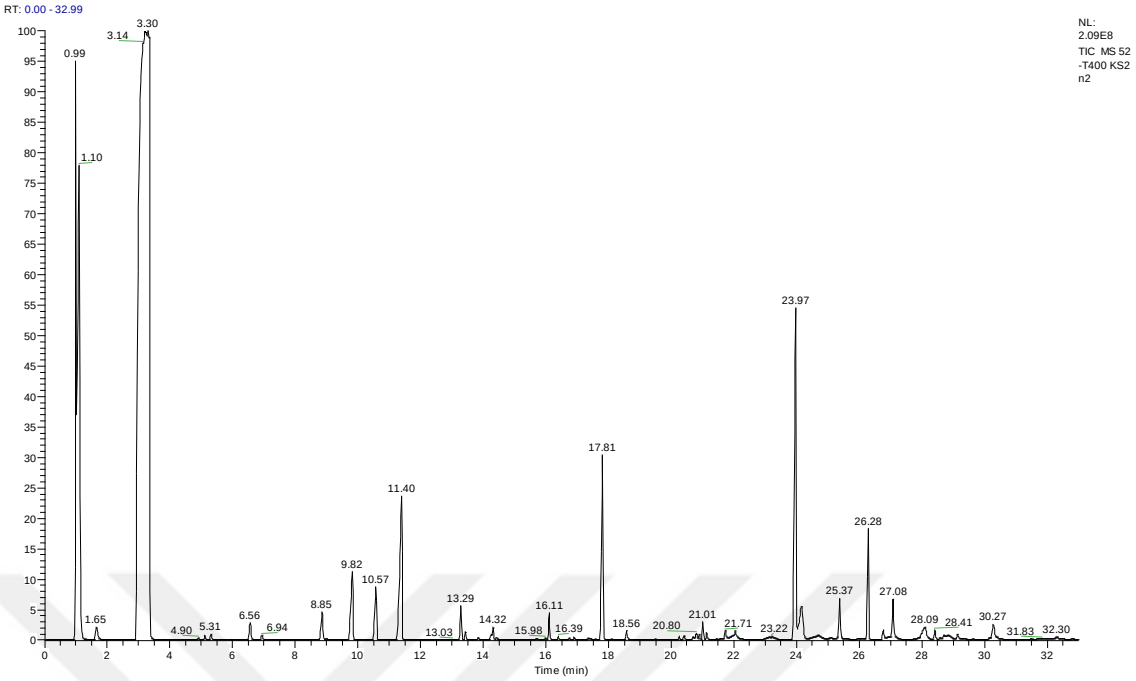
Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV2)



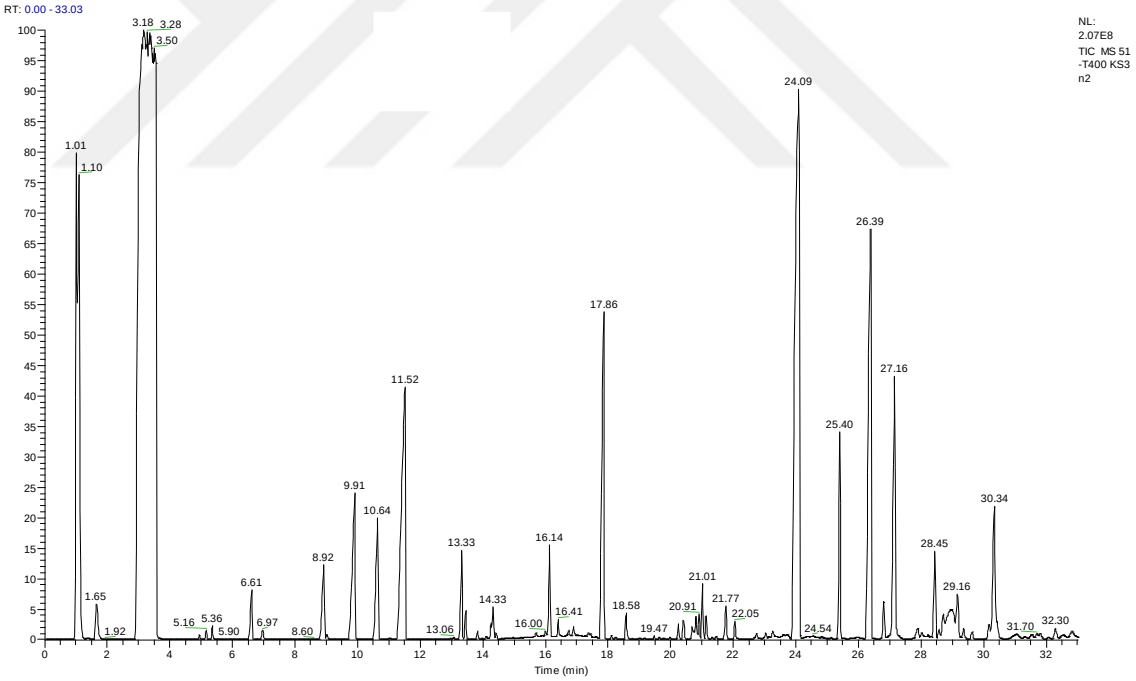
Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV3)



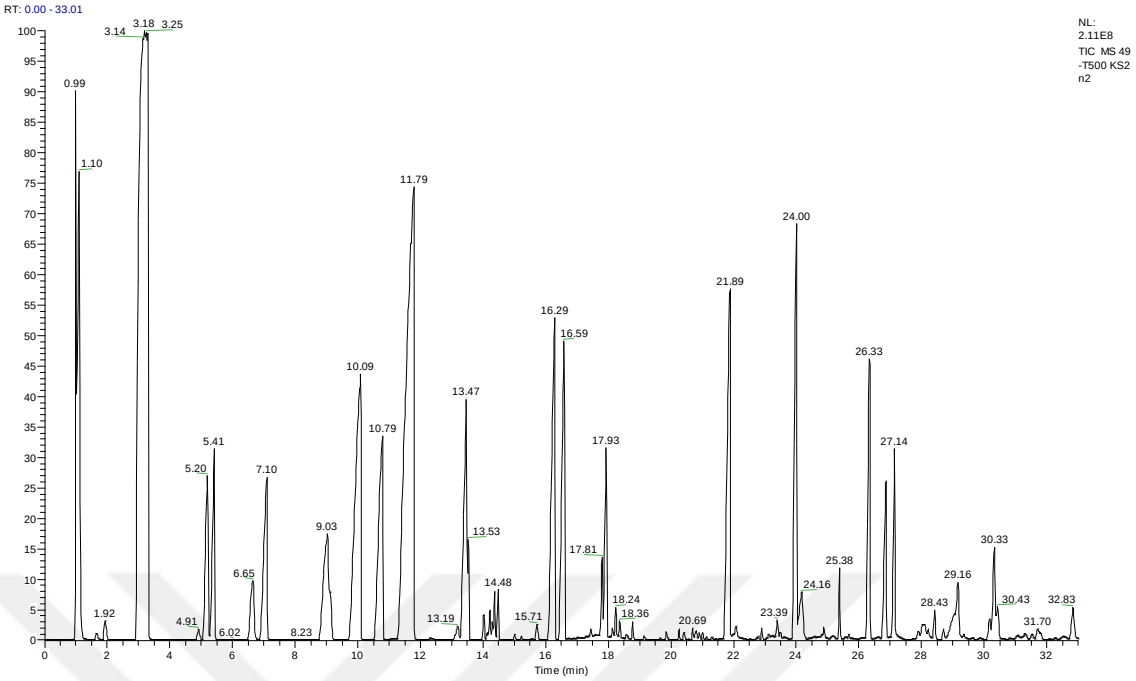
Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV1)



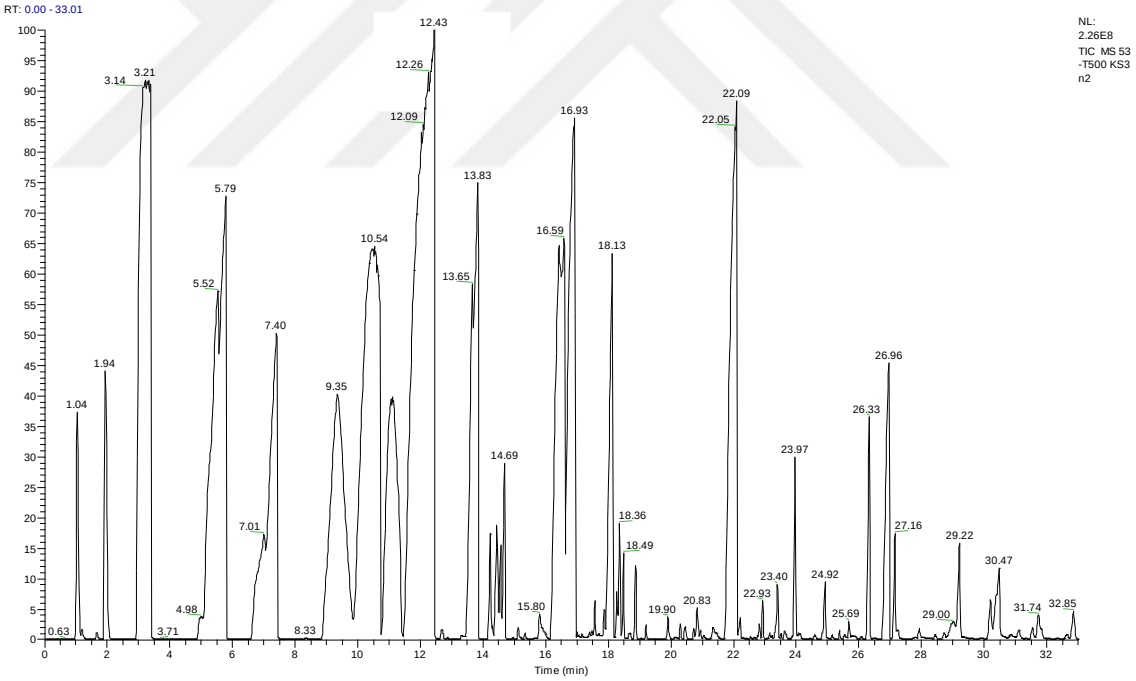
Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV2)



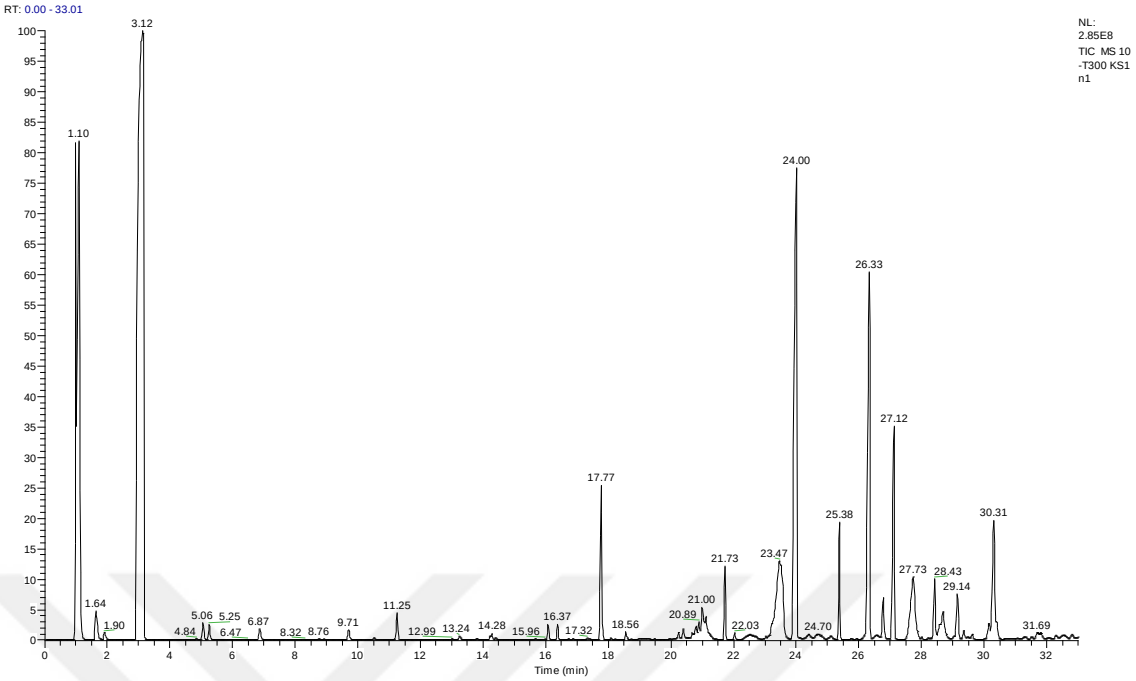
Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV3)



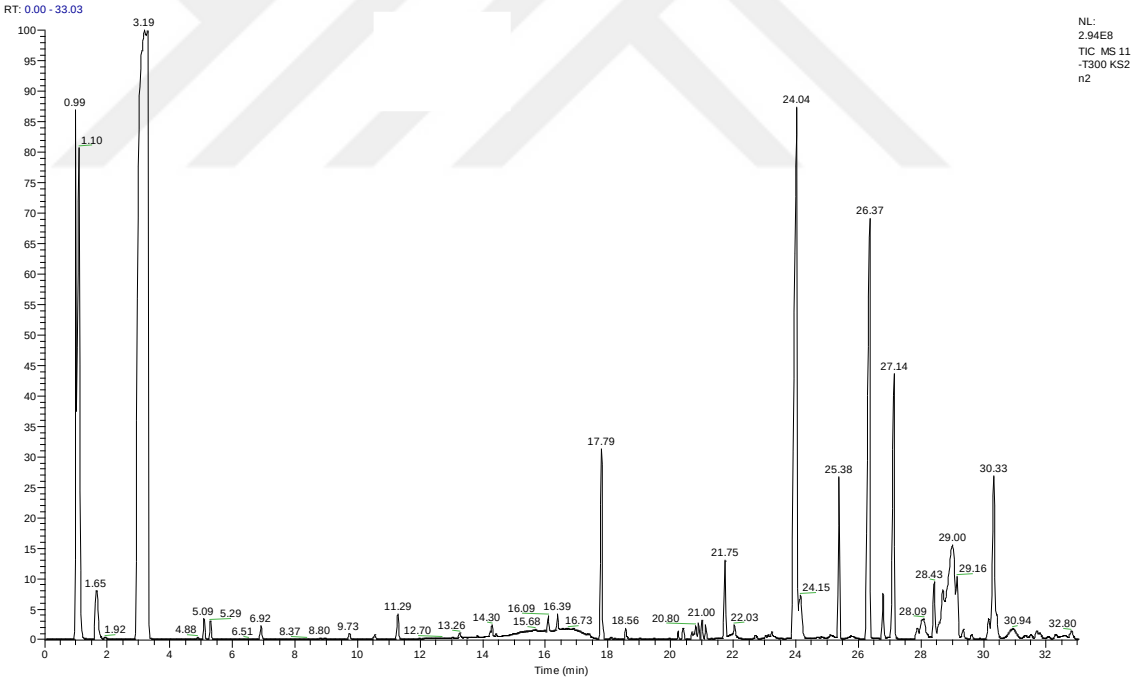
Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV2)



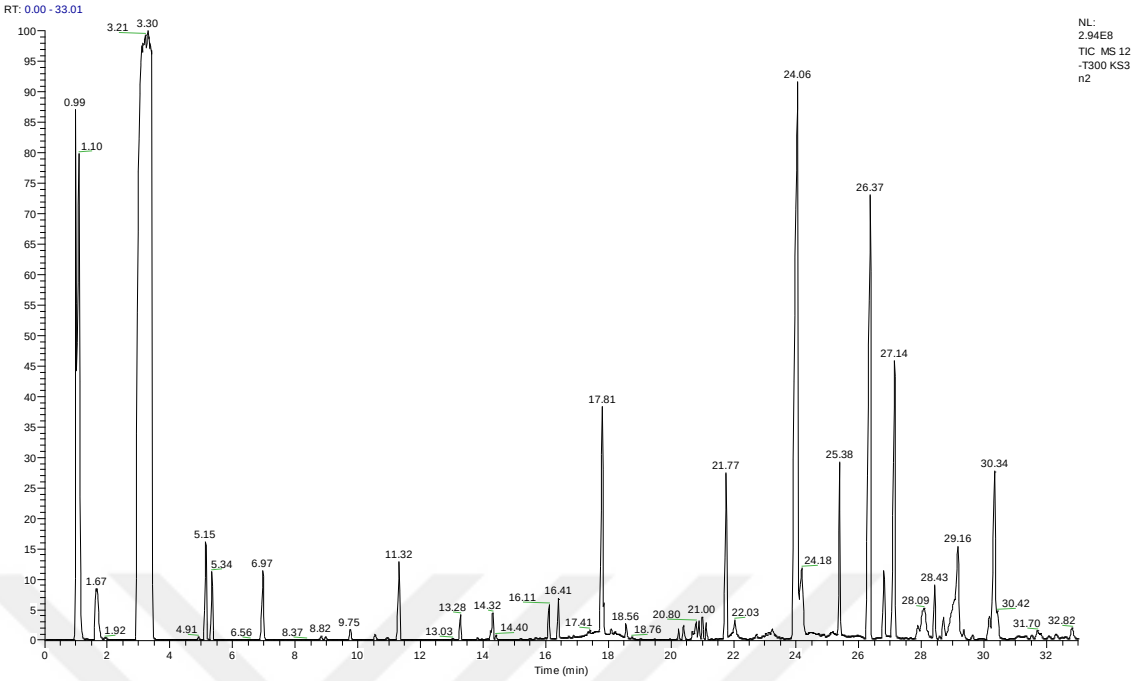
Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV3)



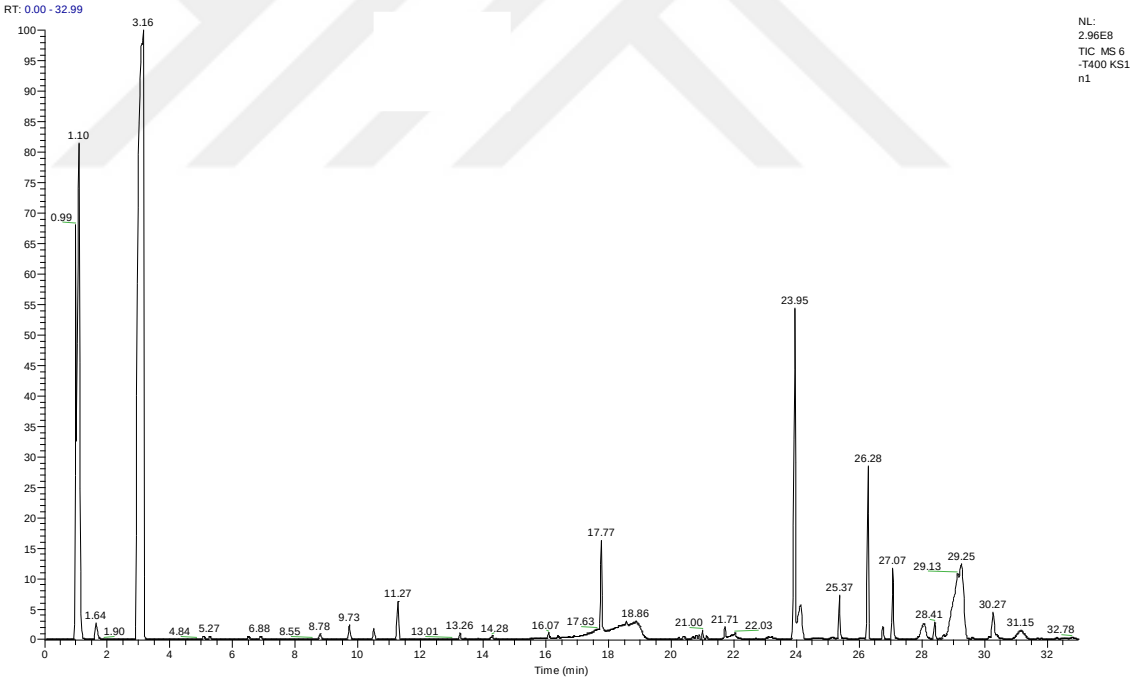
Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV1)



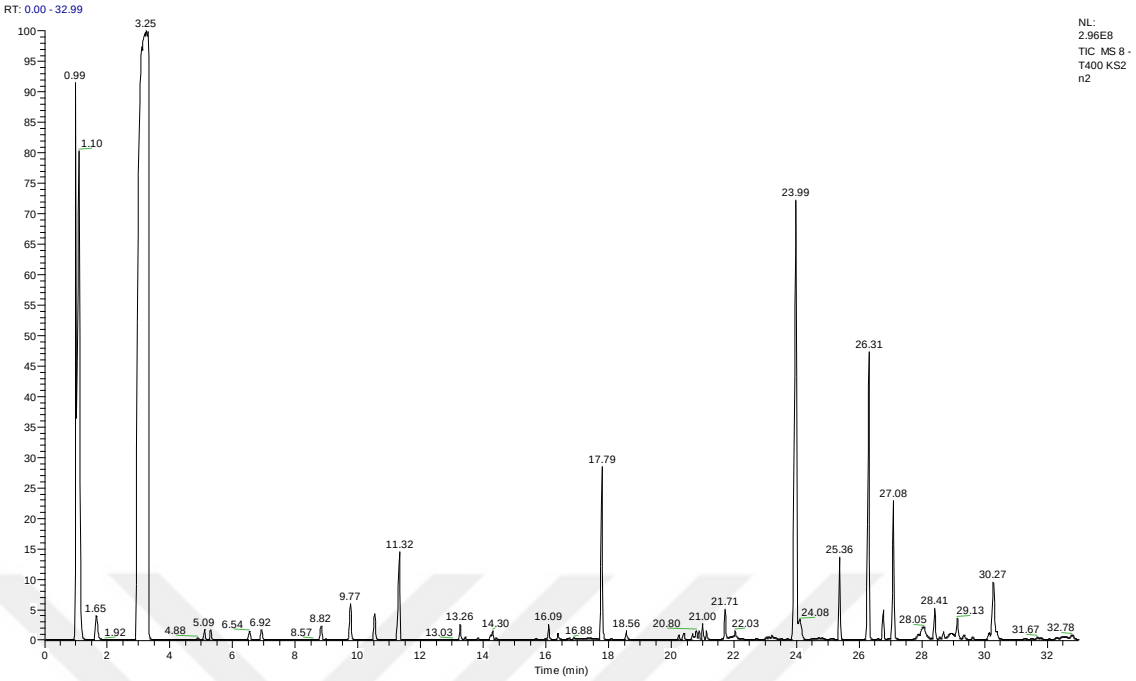
Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV2)



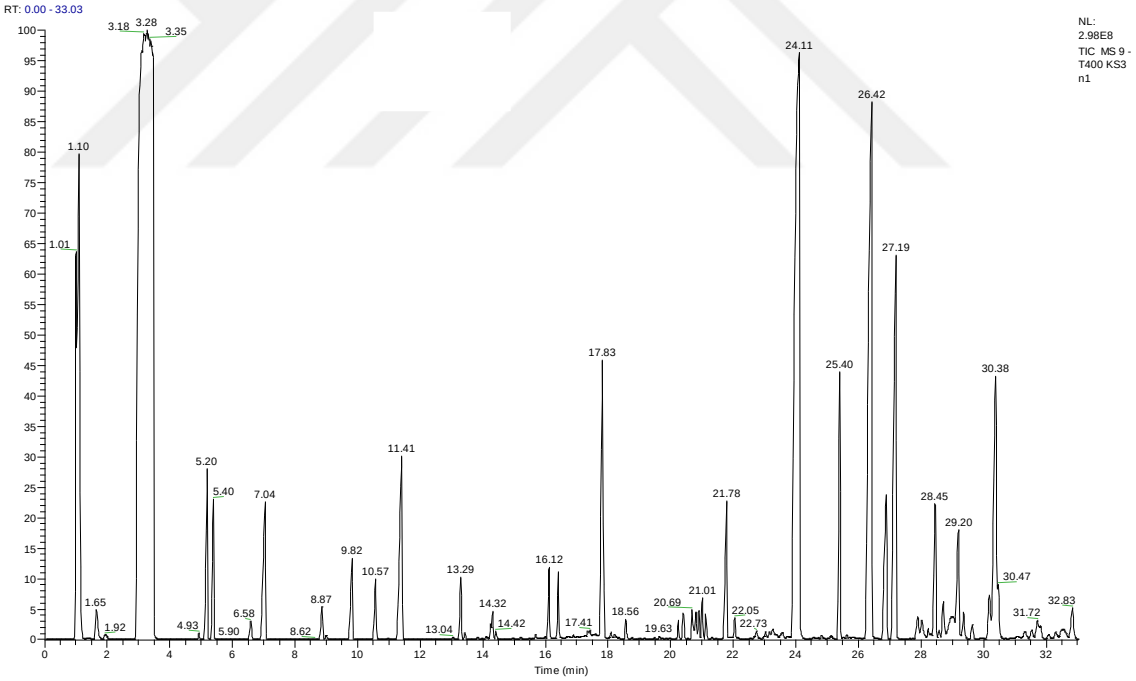
Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV3)



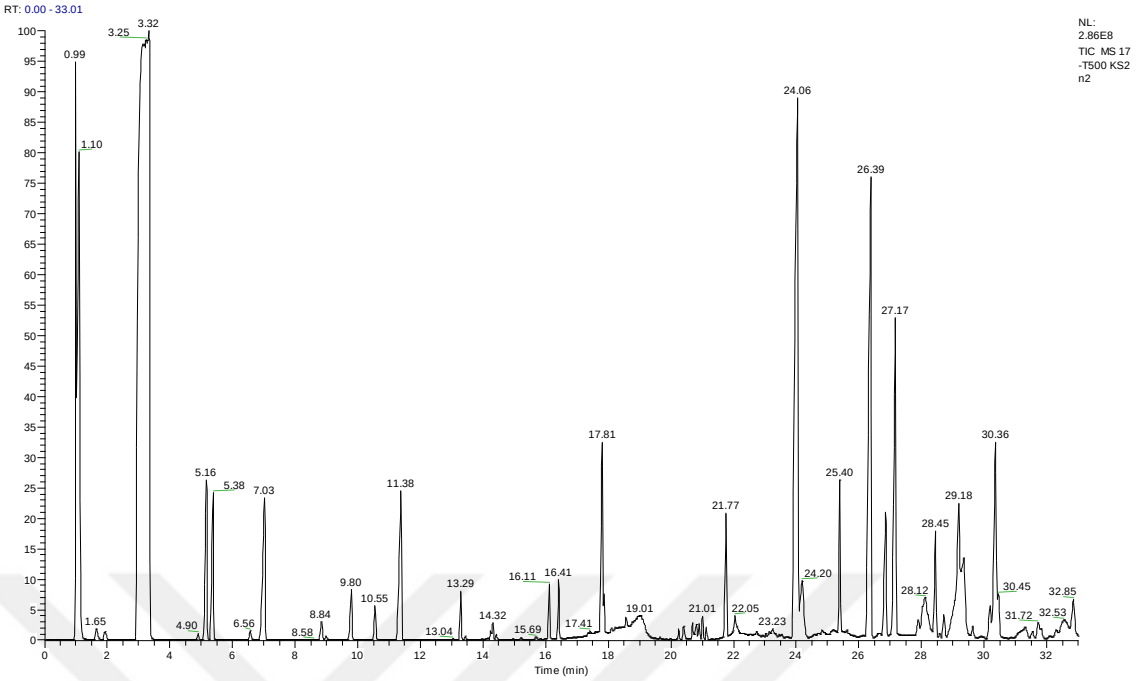
Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV1)



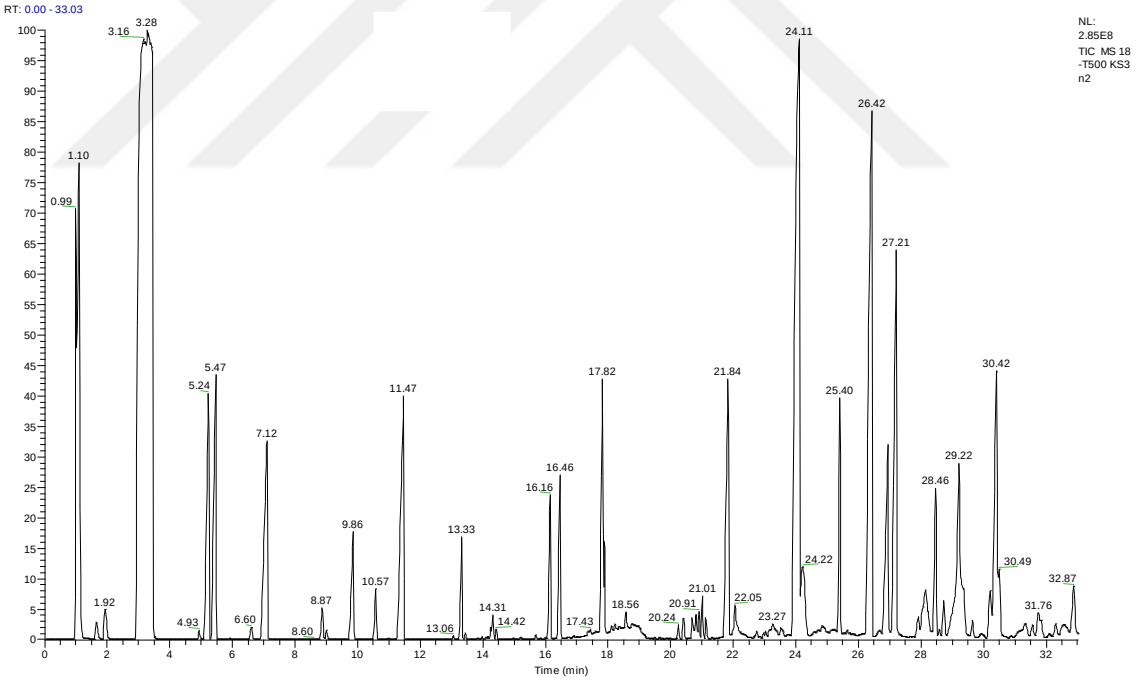
Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV2)



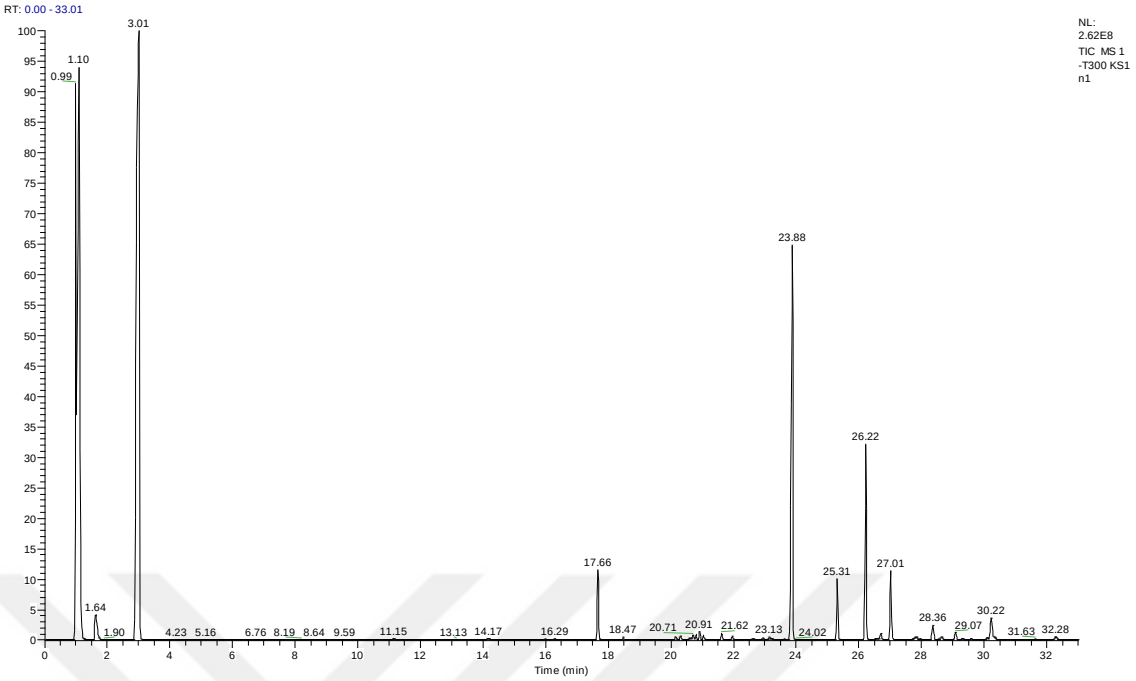
Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV3)



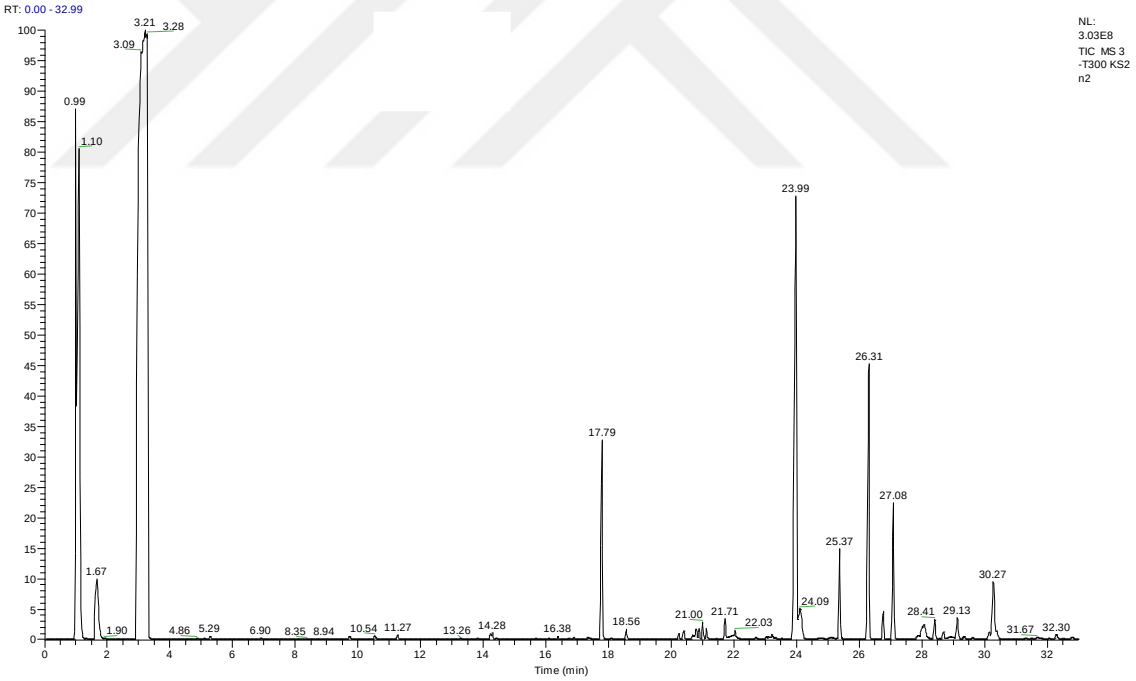
Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV2)



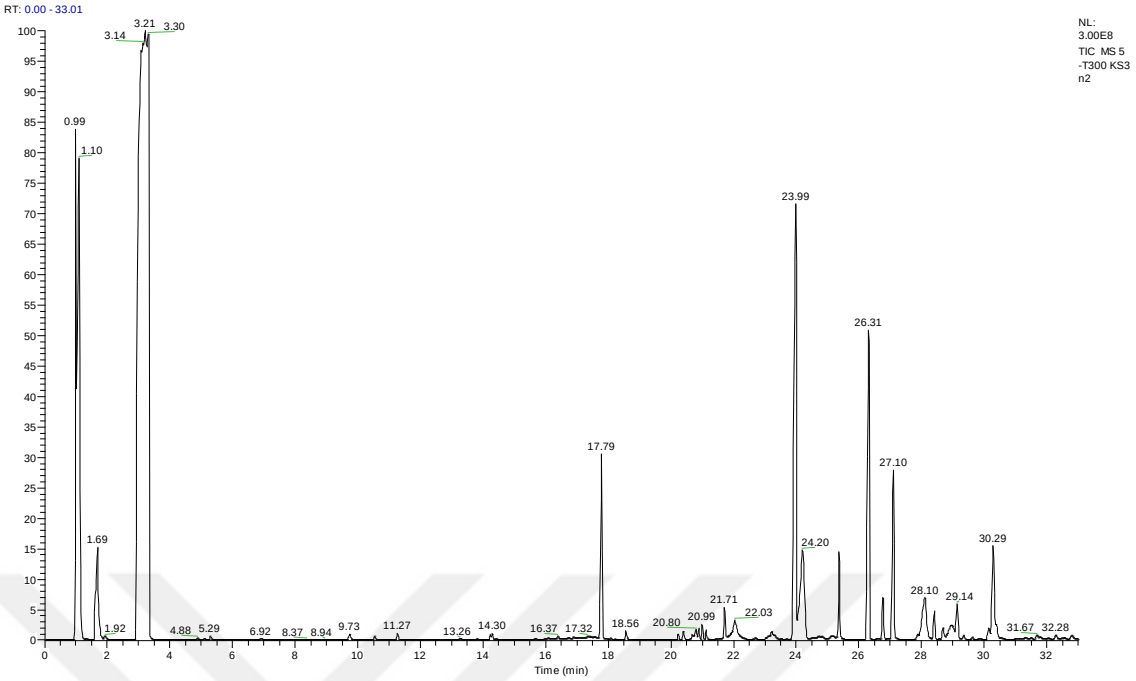
Ni/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV3)



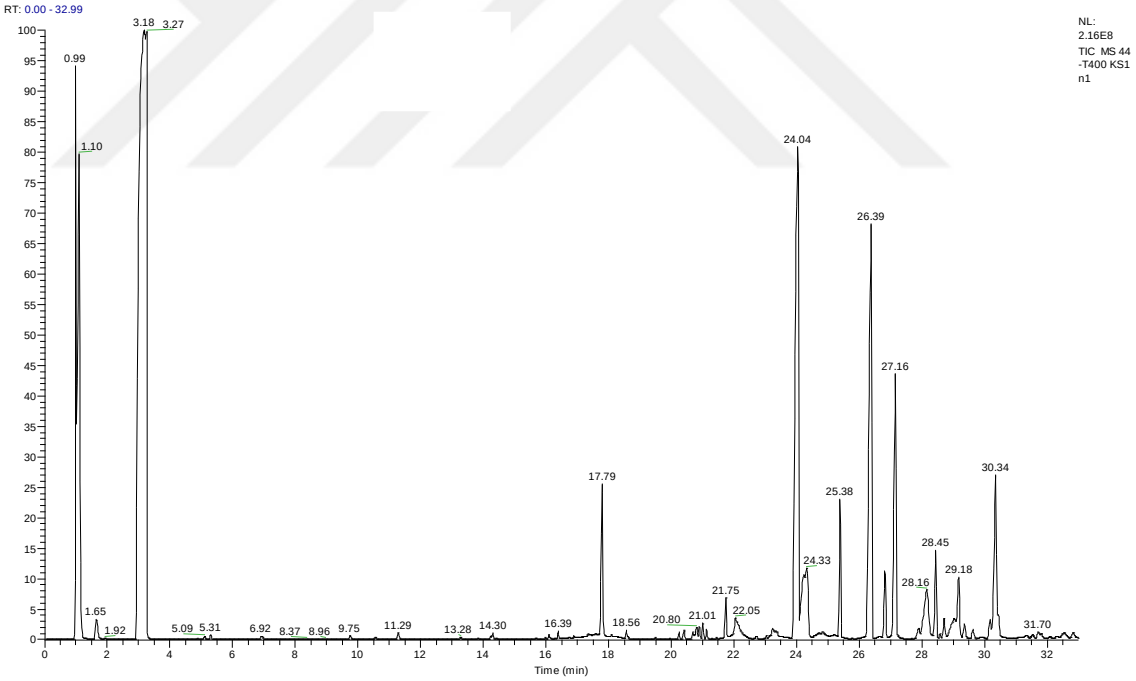
Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV1)



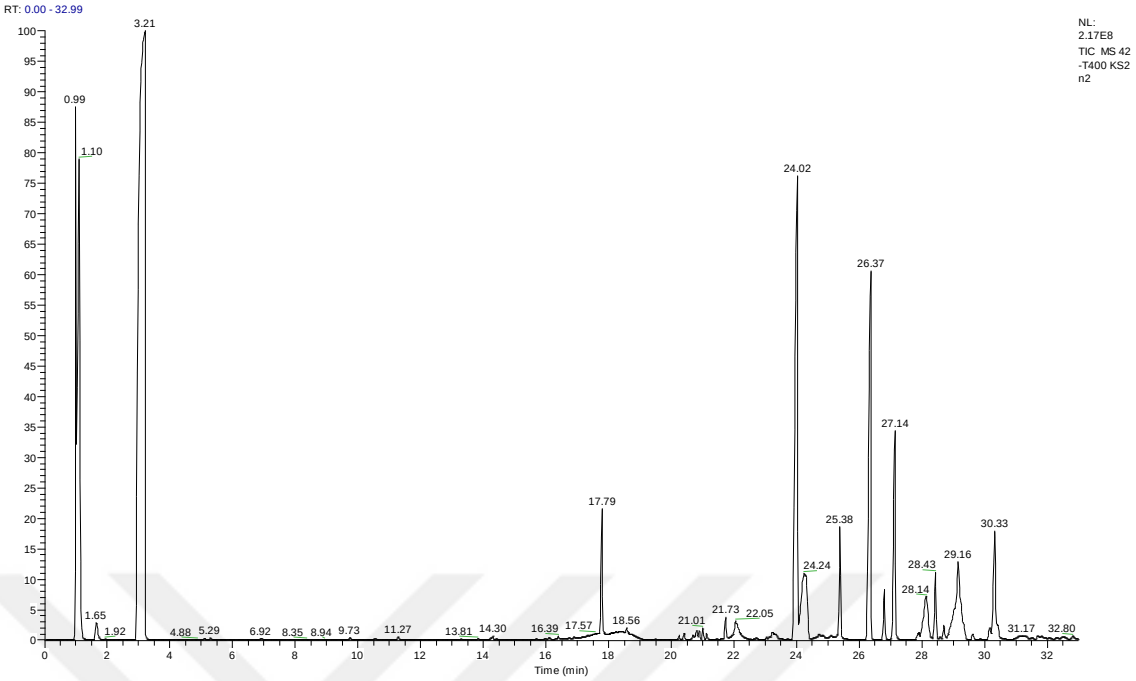
Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV2)



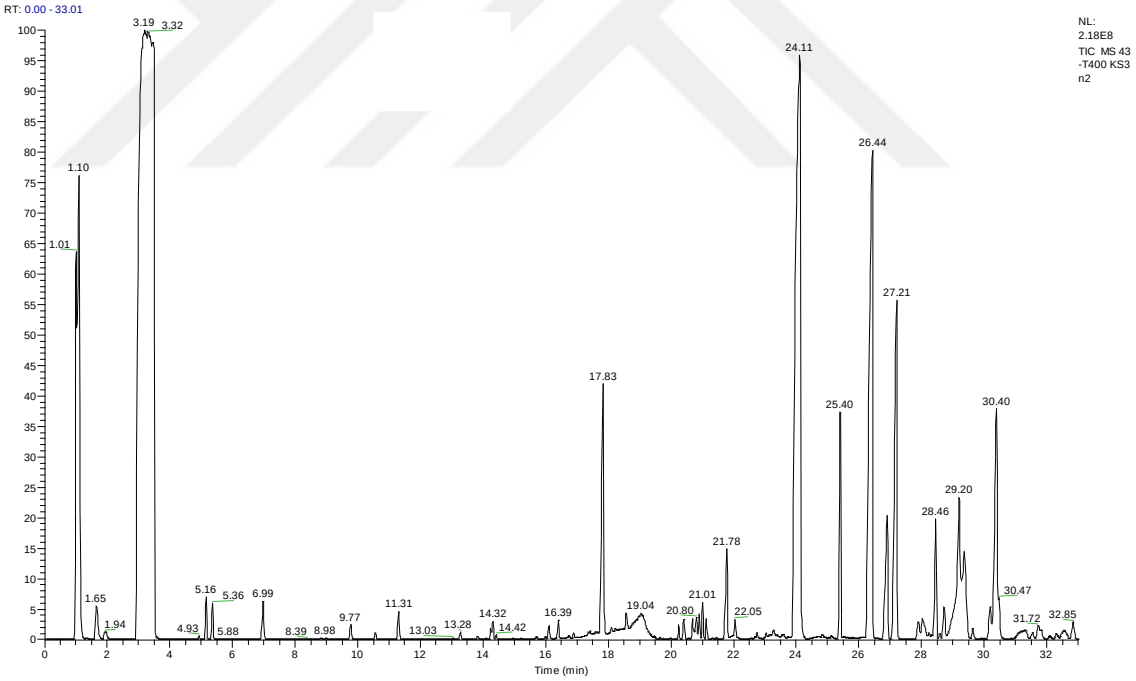
Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (300°C-WHSV3)



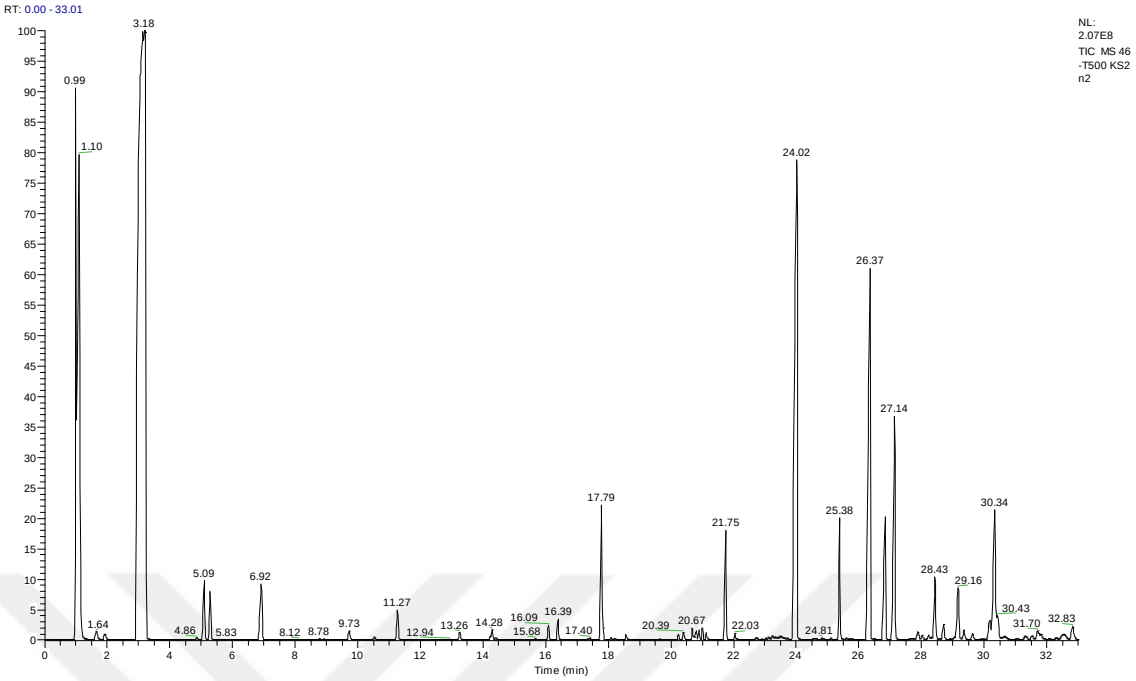
Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV1)



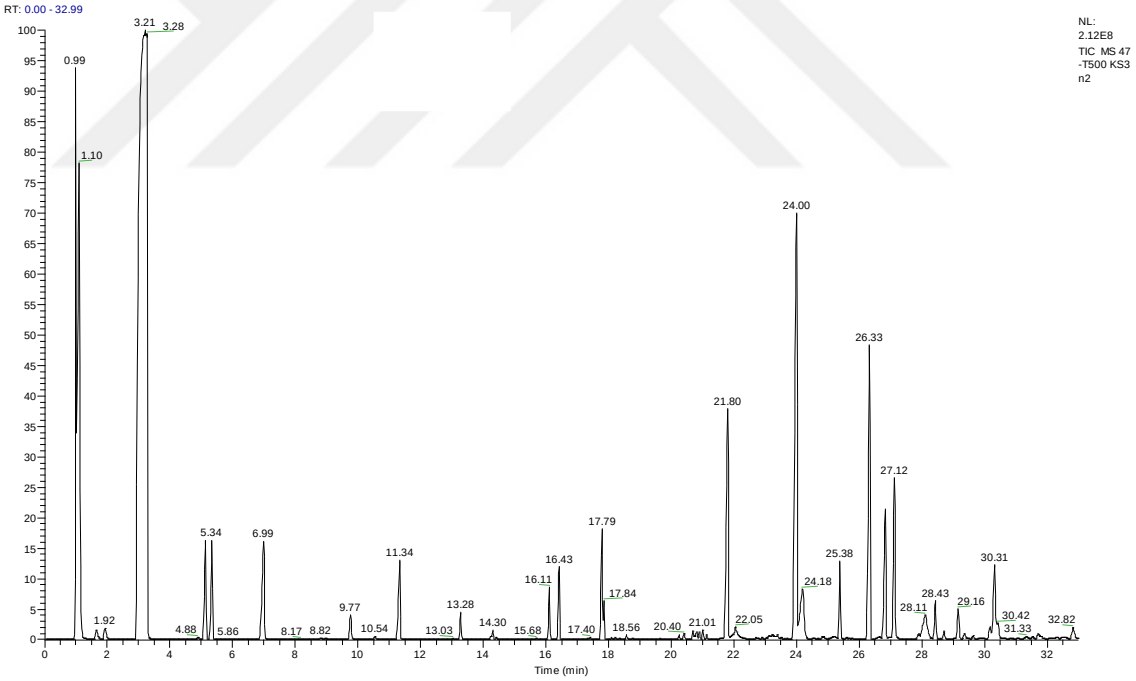
Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV2)



Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C-WHSV3)



Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV2)



Cu/ Beta katalizörüne ait ürün kromotogramı (500°C-WHSV3)

EK 2 Örnek Hesaplama

ZSM-5 katalizörü için 300 °C' de WHSV1' de naftalinin kütlece % dönüşümü hesabı

Besleme yoğunluğu 0,92 bulundu.

Dedektör cevap faktörü 1 olarak kabul edildi.

$M_{Besleme}$: 1,214 (40 (dk) * 0,033 (ml/ dk) * 0,92)

$M_{Ürün}$: 0,640 (Deney sonucu tartılarak elde edildi)

Alan: 10,352 (GC-MS analiz sonucu elde edilen alan)

x= 10,352/ 1=10,352 (GC-MS analiz sonucu elde edilen alan dedektör cevap faktörüne bölündü)

%MA= ($x*M_{Ürün}$)/ $M_{Besleme}$= 10,352*0,640/ 1,214=5,456

Besleme Alan: 17,216 (GC-MS analiz sonucu elde edilen alan)

x= 17,216/ 1= 17,216

Kütlece % dönüşüm= (x-%MA)/ x*100= (17,216-5,456)/ 17,216*100=68,311

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hülya HOŞGÜL

Doğum Yeri : Kdz. Ereğli/ ZONGULDAK

Doğum Tarihi : 11.01.1991

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kdz. Ereğli TED Koleji Vakfı Özel Okulları (2009)

Üniversite : Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği (2013)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum/ Kurumlar ve Yıl

-NA-ME Endüstri Ürünleri Sanayi ve Dış Ticaret A.Ş. (2015-Devam)

-Ankara Üniversitesi Tübitak Projesi (07.2014-12.2014)

-Betek Boya ve Kimya Sanayi A.Ş. (08.2013-09.2013)

-Ereğli Erdemir Demir ve Çelik Fabrikası T.A.Ş. (07.2011-08.2011)