ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BENZENİN İZOPROPANOL İLE ALKİLASYONUNA METAL YÜKLÜ MORDENİT VE ZSM-5 KATALİZÖRLERİNİN ETKİSİ

Aysima YİĞİT

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2020

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Aysima YİĞİT tarafından hazırlanan "**Benzenin İzopropanol ile Alkilasyonuna Metal Yüklü Mordenit ve ZSM-5 Katalizörlerinin Etkisi**" adlı tez çalışması 29/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. İrfan AR
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Emir H. ŞİMŞEK
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

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

29.01.2020



Aysima YİĞİT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BENZENİN İZOPROPANOL İLE ALKİLASYONUNA METAL YÜKLÜ MORDENİT VE ZSM-5 KATALİZÖRLERİNİN ETKİSİ

Aysima YİĞİT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Benzen, dünyada yılda 50 milyon tondan fazla üretimi yapılan, bilinen en eski organik bileşiklerden biridir. Benzenden üretilen ürünler arasında ikinci sırayı alan kümen, fenol ve aseton üretiminde temel hammadde olmasından dolayı önemli bir kimyasaldır. Kümen, ticari olarak benzenin propilenle katı fosforik asit gibi asidik katalizörler varlığında alkilasyon reaksiyonuyla üretilmektedir. Fakat, bu tip katalizörlerin çevreye olan zararından dolayı zeolit katalizörlerin kullanımı dikkat çekmektedir. Propilen ise alkilasyon katalizörlerinde karbon kalıntılarının ana kaynağıdır. Dolayısıyla alkilasyon ajanı olarak alken yerine alkol kullanıldığında katalizörlerin uzun ömürlü olduğu gözlemlenmiştir. Tüm bu dezavantajlar göz önünde bulundurularak, çalışmada benzenin izopropanol ile alkilasyonunda zeolit katalizörler çalışılmıştır. Mordenit ve ZSM-5 zeolit katalizörlerine % 5 ve % 10 oranlarında Ni ve Cu metali yüklemenin reaksiyona etkisi incelenmiştir. Katalitik testler sabit yataklı reaktörde 3 farklı sıcaklık (150^{o}C, 200^{o}C, 250^{o}C) ve 3 farklı boşluk hızında ($1st^{-1}$, $2st^{-1}$, $3st^{-1}$) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünler GC-MS cihazında analizlenerek, sıcaklık ve boşluk hızlarının benzen dönüşüm ve kümen seçimliliklerine etkisine bakılmıştır. Katalizörlerin karakterizasyonu için XRF, SEM, EDX ve BET analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçlarına göre, hidrojen formundaki katalizörlere metal yüklemenin benzen dönüşüm ve kümen seçimliliklerine olumlu etki ettiği görülmüştür. HMOR katalizörünün seçimlilik oranları maksimum % 40-50 bandında seyrederken, Ni ve Cu metalleri yüklendikten sonra bu oranlar % 90-100 bandına çıkmıştır. Benzen dönüşümlerinin genellikle en yüksek değerlerini 150^{o}C'de WHSV1 boşluk hızında aldığı görülmüştür. Boşluk hızı arttıkça benzen dönüşümleri genellikle azalmıştır. Her katalizör için seçimlilik değerleri farklı oranlarda artış ya da azalış gösterirken, en yüksek kümen seçimliliklerin genellikle 250^{o}C'de WHSV3 boşluk hızında elde edilmiştir.

Ocak 2020, 92 sayfa

Anahtar Kelimeler: Benzen alkilasyonu, kümen, zeolit katalizörler, mordenit, ZSM-5

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECT OF METAL LOADED MORDENITE AND ZSM-5 CATALYSTS ON THE ALKYLATION OF BENZENE WITH ISOPROPANOL

Aysima YİĞİT

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Benzene is one of the oldest known organic compounds in the world with more than 50 million tons of production per year. Cumene, which takes the second place among the benzene products, is an important chemical material because it is the main raw material in the production of phenol and acetone. Cumene is commercially produced by alkylation reaction of benzene with propylene in the presence of acidic catalysts such as solid phosphoric acid. However, the use of zeolite catalysts is remarkable due to the environmental damage of this type of catalyst. Propylene is the main source of carbon residues in alkylation catalysts. Therefore, it has been observed that the catalysts are long lasting when alcohol is used instead of alkene as an alkylation agent. Considering all these disadvantages, zeolite catalysts were studied in the alkylation of benzene with isopropanol. The effect of loading of 5 % and 10 % Ni and Cu metal to Mordenite and ZSM-5 zeolite catalysts was investigated. Catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor at 3 different temperatures (150^{o}C, 200^{o}C, 250^{o}C) and space velocities (1st^{-1}, 2st^{-1}, 3st^{-1}). The products obtained as a result of the reaction were analyzed by GC-MS and the effect of temperature and weight hourly space velocities on benzene conversion and cumene selectivity was investigated. XRF, SEM, EDX and BET analysis were performed for characterization of catalysts. According to the results of experimental studies, metal loading on the catalysts have positive effect on benzene conversion and cumene selectivity. The selectivity values of HMOR catalyst were in the maximum range of 40-50%, and after Ni and Cu metals were loaded, these ratios increased to 90-100%. Benzene conversions were generally found to have the highest values at 150^{o}C at the WHSV1 (weight hourly space velocity). Benzene conversions are generally reduced as the weight hourly space velocities increases. While the selectivity values for each catalyst increased or decreased at different rates, the highest cumene selectivities were generally obtained at WHSV3 of 250°C.

January 2020, 92 pages

Key Words: Benzene alkylation, cumene, zeolite catalysts, mordenite, ZSM-5

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarıma yön veren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, her zaman her koşulda beni destekleyen ve yanımda olan babam Şenel TUNÇ, annem Sibel M. TUNÇ, kardeşim H. Batuhan TUNÇ ve eşim Özgür Y. YİĞİT'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden desteklerini esirgemeyen Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyelerine, çalışmam kapsamında yaptığım analizlere katkı sağlayan Prof. Dr. Yusuf Kaan Kadıoğlu (Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği ANAbilim Dalı) ve Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

Ankara Üniversitesi Teknoloji Araştırma Laboratuvarı (ATEKLAB)'nda bulunduğum süre boyunca çalışmalarıma yardımcı olan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Aysima YİĞİT
Ankara, Ocak 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **3**
2.1 Benzen ve Kullanım Alanları **3**
2.2 Kümen ve Üretim Yöntemleri **5**
2.2.1 Kümen üretim yöntemleri **6**
2.3 Zeolit Katalizörler **8**
2.3.1 Zeolitlerin tarihi **8**
2.3.2 Zeolitler **9**
2.3.3 Benzen alkilasyonunda zeolitler **12**
2.4 Kaynak Araştırması **13**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **22**
3.1 Materyal **22**
3.2 Yöntem **23**
3.2.1 Katalizör hazırlama basamakları **23**
3.2.2 Katalizörlerin karakterizasyonu **26**
3.2.3 Deney sistemi **27**
3.2.4 Deneyin yapılışı **29**
3.2.5 Sıvı ürünlerin analizi **29**
3.2.6 Hesaplama yöntemleri **31**
3.2.7 Kok tayini **32**
4. ARAŞTIRMA BULGULARI **34**
4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu **34**
4.1.1 XRF analizi **34**
4.1.2 SEM ve EDX analiz sonuçları **35**
4.1.3 BET analiz sonuçları **40**

4.2 Katalizörlerin Testleri 46
4.2.1 Mordenit katalizör testleri 48
4.2.1.1 Mordenit katalizörler için % benzen dönüşümleri 49
4.2.1.2 Mordenit katalizörler için kümen seçimlilikleri 53
4.2.2 ZSM-5 katalizörlerin testleri 58
4.2.2.1 ZSM-5 katalizörler için % benzen dönüşümleri 59
4.2.2.2 ZSM-5 katalizörler için kümen seçimlilikleri 63
4.4 Katalizörlerin Kok Tayini 67
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 68
5.1 Değerlendirme 68
5.2 Öneriler 72
KAYNAKLAR 73
EK 1 GC-MS Pikleri 76
ÖZGEÇMİŞ 91

KISALTMALAR DİZİNİ

IPB	İzopropilbenzen
IPA	İzopropanol
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
DTG	Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz
GC-MS	Gaz Kromotografi-Kütle Spektroskopisi
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
BET	Brunauer Emmett Teller Metodu
XRF	X-Işınları Fluoresans Spektrometresi
EDX	Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi
DIPB	Diizopropilbenzen
PB	Propilbenzen
WHSV	Boşluk hızı
MOR	Mordenit zeolit katalizör kodu
ZSM-5	Zeolite Socony Mobile-5 katalizör kodu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Benzenden elde edilen ürünler (Anonim 2012) 3
Şekil 2.2 Benzen ve türevlerinin üretim dağılımı (Anonim 2018) 4
Şekil 2.3 Kıtalara göre benzen market gelişimi (2019-2024) (Anonim 2018) 4
Şekil 2.4 Kıtalara göre kümen üretim dağılımı (Anonim 2007) 5
Şekil 2.5 Kümen üretimi grafiği (2014-2025) (Anonim 2017) 6
Şekil 2.6 Friedel-Crafts alkilasyonuyla kümen eldesi reaksiyonu 7
Şekil 2.7 Benzenin izopropanol ile alkilasyon reaksiyonu 7
Şekil 2.8 Zeolitlere ait tetrahedral yapı (Sarıkaya 2018, Tuzcuoğlu 2003) 10
Şekil 2.9 Zeolitlerin ikincil yapıtaşları (Bekkum vd. 1991) 11
Şekil 2.10 Mordenit zeolitinin yapısal görünümü (Anonim 2018a) 12
Şekil 2.11 ZSM-5 zeolitinin yapısal görünümü (Weitkamp 2000) 13
Şekil 2.12 Harcanan katalizörlerin TG ve DTG eğrileri 15
Şekil 3.1 Katalizörlere uygulanan kalsinasyon programı 24
Şekil 3.2 Kalsinasyon için kullanılan fırın 24
Şekil 3.3 ZEISS EVO 40 marka SEM cihazı 27
Şekil 3.4 Sabit yataklı gaz/katı katalitik deney sistemi 28
Şekil 3.5 Katalitik reaksiyonların yürütüldüğü deney sisteminin akış şeması 28
Şekil 3.6 Thermo-Finnigan marka GC-MS cihazı 30
Şekil 3.7 Alkilasyon reaksiyonunda elde edilen sıvı ürünlerin analizi için kullanılan sıcaklık programı 30
Şekil 3.8 Kok yakma işleminde kullanılan sıcaklık programı 32
Şekil 4.1 HMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 36
Şekil 4.2 5-NiMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 36
Şekil 4.3 10-NiMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 36
Şekil 4.4 5-CuMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 37
Şekil 4.5 10-CuMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 37
Şekil 4.6 HZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 38
Şekil 4.7 5-NiZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 38
Şekil 4.8 10-NiZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 39
Şekil 4.9 5-CuZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 39
Şekil 4.10 10-CuZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri 39

Şekil 4.11 HMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 40
Şekil 4.12 5-NiMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 41
Şekil 4.13 10-NiMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 41
Şekil 4.14 5-CuMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 42
Şekil 4.15 10-CuMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 42
Şekil 4.16 HZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 43
Şekil 4.17 5-NiZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 44
Şekil 4.18 10-NiZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 44
Şekil 4.19 5-CuZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 45
Şekil 4.20 10-CuZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği 45
Şekil 4.21 Besleme çözeltisinin GC-MS analiz pikleri 47
Şekil 4.22 HMOR katalizörünün sıvı ürün pikleri (250^{o}C WHSV1) 48
Şekil 4.23 HMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 49
Şekil 4.24 5-NiMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 50
Şekil 4.25 10-NiMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 50
Şekil 4.26 5-CuMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 51
Şekil 4.27 10-CuMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 52
Şekil 4.28 HMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 53
Şekil 4.29 5-NiMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 54
Şekil 4.30 10-NiMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 55
Şekil 4.31 5-CuMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 56
Şekil 4.32 10-CuMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 57
Şekil 4.33 HZSM-5 katalizörünün sıvı ürün pikleri (250^{o}C WHSV1) 58

Şekil 4.34 HZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 59
Şekil 4.35 5-NİZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 60
Şekil 4.36 10NİZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 61
Şekil 4.37 5-CuZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 62
Şekil 4.38 10-CuZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü 62
Şekil 4.39 HZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 64
Şekil 4.40 5-NiZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 64
Şekil 4.41 10-NiZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 65
Şekil 4.42 5-CuZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 66
Şekil 4.43 10-CuZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği 66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Zeolitlerin x/y oranlarına göre sınıflandırılması(Güleç 2015) 10
Çizelge 2.2 Benzenin propilasyonu sonucu elde edilen kimyasal maddelerin GC-MS analizi sonucu bileşen yüzdeleri……..……..14
Çizelge 2.3 TG analizinde harcanan katalizörlerin kütle kayıpları (%3 O2/N2 karışımı) 14
Çizelge 2.4 H-Beta ve SAPO-5 katalizörlerinin (WHSV:3.4 st^{-1}, Benzen:IPA:8:1(mol)) aktivitelerinin karşılaştırılması……..……16
Çizelge 2.5 Farklı sıcaklıklarda ürün dağılımı 18
Çizelge 2.6 SAPO-5'in katalitik aktivitesinin sıcaklıkla değişimi (Benzen:İzopropanol mol oranları:8:1, WHSV:6.8 st^{-1})……..……19
Çizelge 3.1 Besleme çözeltisini oluşturan bileşiklerin özellikleri 22
Çizelge 3.2 Kullanılan zeolit katalizörlerin özellikleri 22
Çizelge 3.3 Katalizörde metal yüklemede kullanılacak tuzların özellikleri 23
Çizelge 3.4 Deneysel çalışmada kullanılan katalizörlerin kodları 25
Çizelge 4.1 Mordenit tipi zeolit katalizörlerin XRF analizi sonuçları 35
Çizelge 4.2 ZSM-5 tipi zeolit katalizörlerin XRF analizi sonuçları 35
Çizelge 4.3 Mordenit tipi zeolit katalizörlerinin EDX analiz sonuçları 37
Çizelge 4.4 ZSM-5 tipi zeolit katalizörlerinin EDX analiz sonuçları 40
Çizelge 4.5 Mordenit katalizörlerin BET yüzey alanları 43
Çizelge 4.6 Mordenit katalizörlerin BET yüzey alanları 46
Çizelge 4.7 Katalizörlerin kok tayini 67

1. GİRİŞ

Kümen, dünyada fenol ve aseton üretiminde hammadde olması nedeniyle büyük öneme sahiptir. Son yıllarda artan fenol piyasasıyla birlikte kümen talebi artmaktadır. Kümen, dünyadaki fenol üretiminin % 90'dan fazlasını karşılamaktadır (Liu vd. 2016).

Basit yapılı fenoller maden kömür katranından elde edilse de bugün uygun fiyatlı olarak benzenden sentezlenmektedir. Kümenin oksidasyonu yöntemi ile de üretilen fenoller, epoksitler ve polikarbonatın çıkış maddesi olan Bisfenol A, bakalit gibi fenol formaldehit reçinesi ve naylon üretiminde kullanılan siklohegzanonun üretiminde kullanılmaktadır (Anonim 2017).

Endüstride fenol-aseton üretimi için kümen sentezi iki ürünün (fenol ve aseton) eş zamanlı olarak bir reaktanttan (kümen) elde edildiği yüksek hacimli petrokimyasal işlemlerden biridir. Aseton ise Bisfenol-A ve boya, metil metakrilat üretiminde, boya sektöründe çözücü olarak, kozmetik sektöründe ise bilindiği üzere oje çıkartıcı olarak kullanılmaktadır (Zakoshansky 2007).

Endüstride kümen üretimi, benzenin propilen ile alkilasyonu reaksiyonuyla üretilmektedir. Olefinler, alkilasyon katalizörlerinde karbon kalıntılarının ana kaynağı olarak bilinmektedir. Alkilasyon reaksiyonlarında, alkilasyon ajanı olarak olefin yerine alkol kullanımı katalizörlerin daha uzun ömürlü olduğu gözlemlenmiştir (Barman vd. 2005). Katı fosforik asit ve alüminyum klorür katalizörleri varlığında sabit yataklı reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Kullanılan katı fosforik asit ve alüminyum klorür katalizörleri korozyona ve çevre problemlerine neden olduğu için zeolit katalizörlerin kullanımı dikkat çekmektedir.

Zeolitler, iyon değiştirme, adsorpsiyon-desorpsiyon, moleküler elek ve katalizör özelliklerine sahiptir. İyon değiştirme özelliğinden yararlanılarak, zeolitlere metal yüklenebilmektedir. Matel yüklemelerinde geçiş metalleri, değişken yükseltgenme basamakları ve homojen - heterojen katalizör özelliklerine sahip oldukları için tercih edilmektedir.

Çalışmada öncelikli endüstride önemli bir hammadde olan kümenin, benzenin izopropanol ile alkilasyonu reaksiyonundan eldesi araştırılmıştır. Bu kapsamda, sabit yataklı reaktör kullanılarak gerçekleştirilen gaz-katı katalitik reaksiyonunda Ni ve Cu metalleri yüklü Mordenit ve ZSM-5 zeolit katalizörlerin reaksiyona etkisi incelenmiştir. Tez çalışmasında, alkilasyon yöntemiyle üretilen ürünlere reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığın, boşluk hızının etkisi çalışılmıştır. Katalitik reaksiyon sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS cihazı ile analizlenerek bileşik içerikleri ve miktarları belirlenmiştir. Benzen dönüşüm ve kümen seçimlilik yüzdeleri analizler doğrultusunda hesaplanarak yorumlanmıştır.

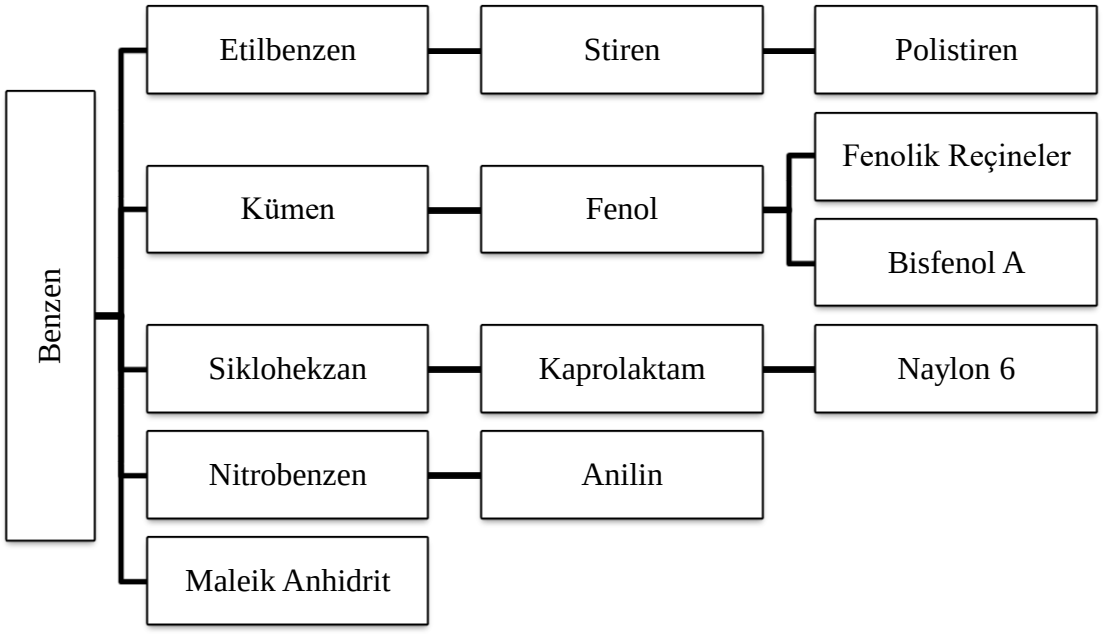
2. KURAMSAL TEMELLER

Bu bölümde; benzen kullanım alanları, kümen ve üretim yöntemleri, zeolitler ile çalışmada kullanılan zeolit katalizörler hakkında genel bilgiler aktarıldıktan sonra bahsi geçen konularda literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

2.1 Benzen ve Kullanım Alanları

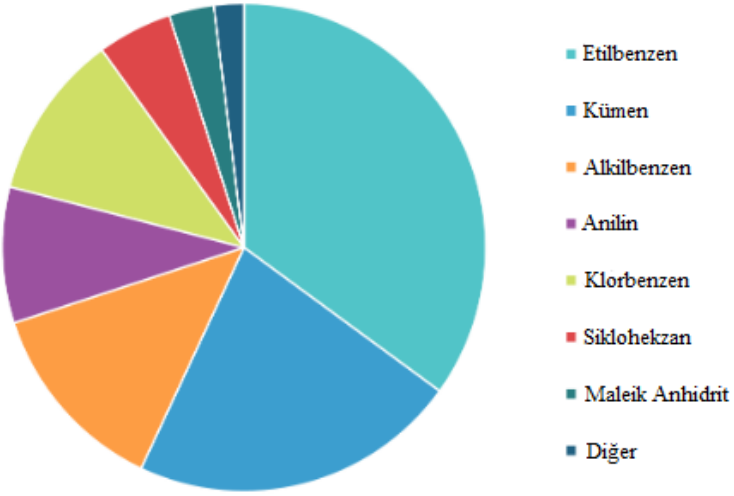
Benzen, bilinen en eski organik bileşiklerden biri olup, dünyada yılda 50 milyon tondan fazla üretimi yapılan çok önemli bir kimyasal maddedir. Benzen petrolden, doğal gaz ve taşkömürü katranından üretilebilmektedir. Çözücü olarakta kullanılan benzen, stiren, etilbenzen, kümen, siklohekzan, nitrobenzen gibi önemli kimyasal maddelerin üretiminde kullanılmaktadır. (Anonim 2012).

Benzen ve etilenin katalizör varlığında alkilasyonuyla, etilbenzenin dehidrojenasyonu ile stiren oluşmaktadır. Benzenin propilen ve izopropanol ile katalitik alkilasyonu yöntemiyle kümen elde edilmektedir. Kümenin oksidasyonu ile fenol üretilmektedir. Benzenden üretilen ürünler Şekil 2.1 ‘de detaylı olarak verilmektedir.



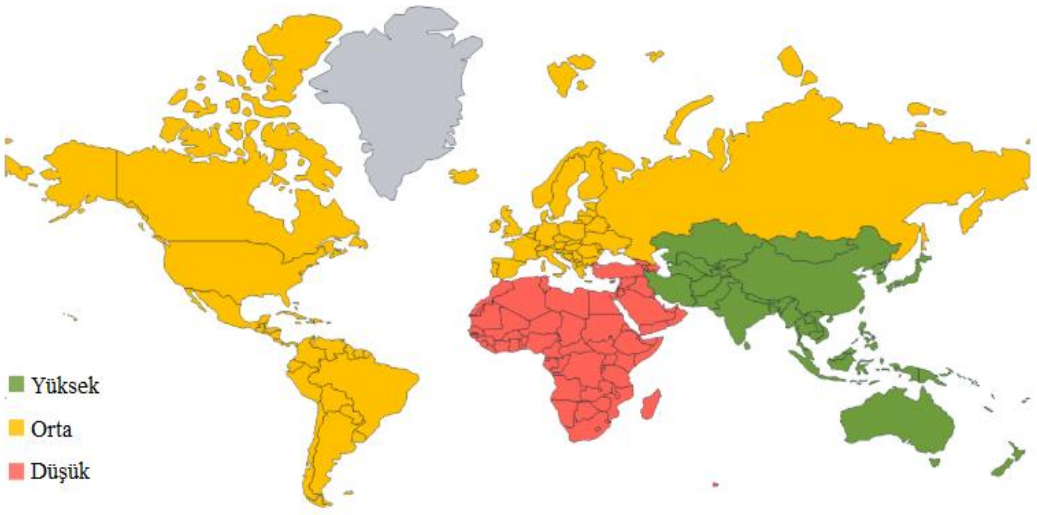
Şekil 2.1 Benzenden elde edilen ürünler (Anonim 2012)

2018 verilerine göre dünyada benzenden en çok elde edilen ürün olarak etilbenzen ilk sırayı alırken, ikinci sırayı kümen takip etmektedir. Şekil 2.2'de benzen ve türevlerinin dünyadaki üretim dağılımlarının grafiği verilmiştir.



Şekil 2.2 Benzen ve türevlerinin üretim dağılımı (Anonim 2018)

Şekil 2.3'te 2019-2024 yılları arasındaki dünyadaki benzen market gelişimi verilmektedir. Asya, halen benzen küresel tüketiminin yaklaşık %50'sine öncülük etmektedir. Araştırma verilerine göre, bölgenin, Çin ve Hindistan gibi ülkelerindeki elektronik ev aletleri, ambalaj ve inşaat gibi son kullanıcılar için artan pazarlarla birlikte, öngörülen dönemde en hızlı büyüyen pazar olması beklenmektedir (Anonim 2018).



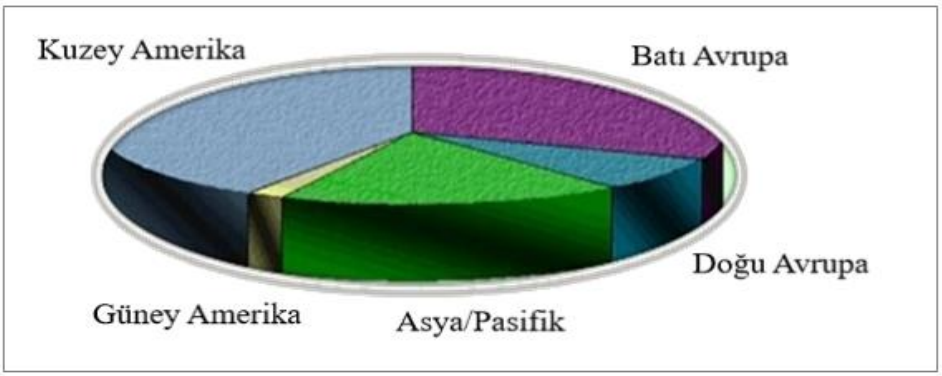
Şekil 2.3 Kıtalara göre benzen market gelişimi (2019-2024) (Anonim 2018)

Dünyada tüketimi bu denli önemli olan benzenden, en çok üretilen ikinci kimyasal olan kümenin eldesi dikkat çeken bir konu olmaktadır.

2.2 Kümen ve Üretim Yöntemleri

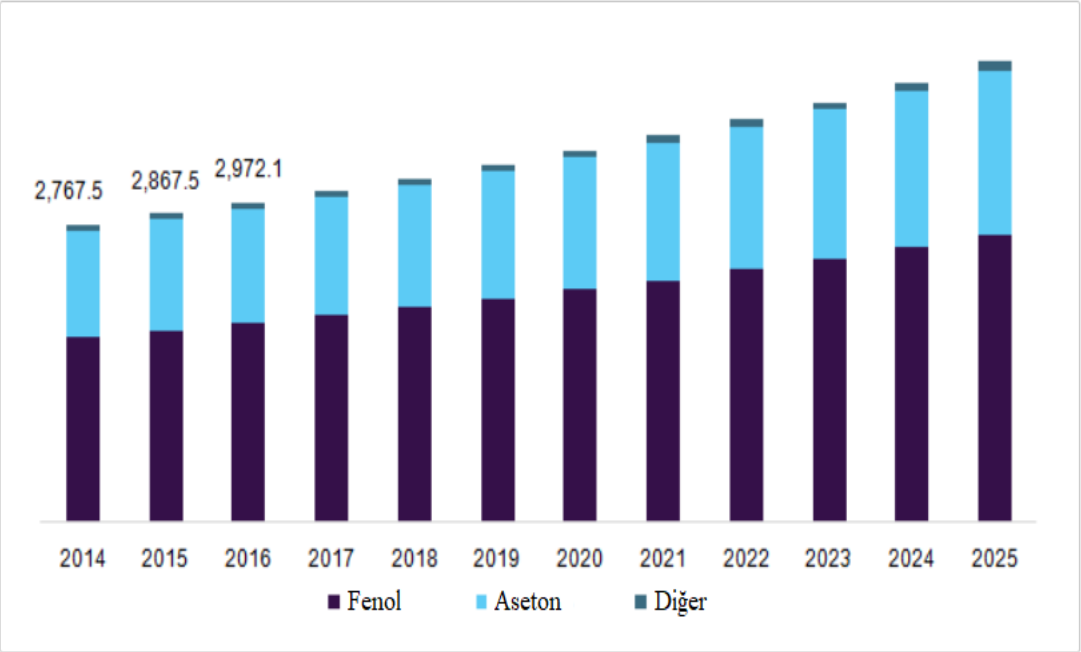
Izopropilbenzen olarak bilinen kümen, rafine yakıtlar ve ham petrolün bir bileşenidir. Bu aromatik bileşik, endüstride fenol ve asetonun üretiminde önemli bir hammaddedir. Son yıllarda, dünyadaki fenol ihtiyacının %90'ından fazlası kümen tarafından karşılanmaktadır (Liu 2016).

Endüstride önemli bir hammadde olan kümen üretiminin dünyadaki dağılımının incelendiği grafik Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 Kıtalara göre kümen üretim dağılımı (Anonim 2007)

Şekil 2.4'te kıtalara göre kümen üretimleri incelendiğinde, en çok üretim yapılan bölgenin Kuzey Amerika olduğu, bunu ise Batı Avrupa ve Asya'nın takip ettiği görülmektedir.

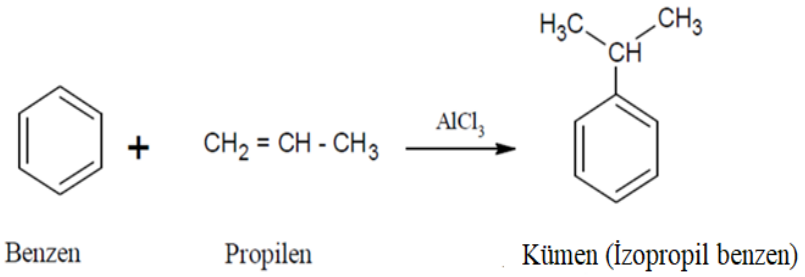


Şekil 2.5 Kümen üretimi grafiği (2014-2025) (Anonim 2017)

Şekil 2.5'te ABD piyasasında kümen üretimi ve üretiminin %50'den fazlasının fenol üretimi için kullanıldığını göstermektedir. 2016 yılında üretim 2.972,1 kiloton olarak belirlenmiş ve tahmin süresi boyunca istikrarlı bir oranda büyümesi beklenmektedir. Ülkede çelik, demir ve kauçuk üretimi için artan kümen kullanımı ile birlikte artan emaye, vernik ve boya talebinin pazar büyümesini hızlandırması beklenmektedir (Anonim 2017).

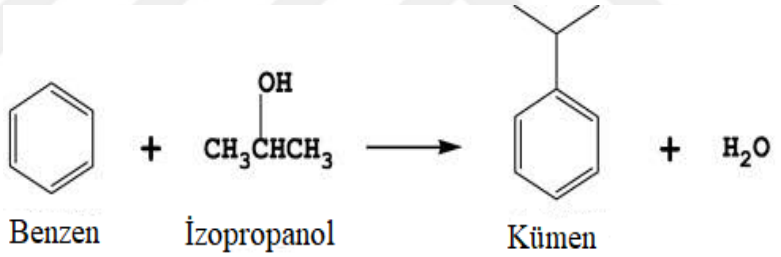
2.2.1 Kümen üretim yöntemleri

Kümen ticari olarak Friedel-Crafts alkilasyon yöntemi ile üretilmektedir. Friedel-Crafts alkilasyon reaksiyonları, alkil zincirlerinin aromatik halkaya tutturulması için önemli bir reaksiyondur. Benzenin Friedel-Crafts alkilasyonunda alkilasyon ajanı olarak propilen kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 Friedel-Crafts alkilasyonuyla kümen eldesi reaksiyonu

Şekil 2.6'da görüldüğü üzere ticari olarak üretilen kümen için benzen propilasyonu yöntemi kullanılmaktadır. Alkilasyon reaksiyonunda katalizör olarak $AlCl_3$-HCl kullanılmaktadır. Bu reaksiyonun önemli özelliği düşük benzen geri dönüşümüdür. Diğer bir reaksiyonda ise yine benzenin propilen ile alkilasyonu katı fosforik asit varlığında gerçekleştirilmektedir. Bu proseslere ek olarak, zeolit katalizörü kullanılarak izopropanol ve benzenin alkilasyonu ticari prosesi son yıllarda önem kazanmaktadır. (Bokade ve Kharul, 2009).



Şekil 2.7 Benzenin izopropanol ile alkilasyon reaksiyonu

Kümenin üretimi için alkilasyon reaksiyonlarında yıllardan beri fosforik asit, alüminyum klorür, hidrojen florür ve bor triflorür gibi birçok katalizör kullanılmaktadır. Fakat alüminyum klorür gibi katalizörler çevreye zarar vermektedir. Bu yüzden zeolit katalizörler tercih edilmektedir (Schmidt 2005).

Benzenin propilen ile alkilasyonunda genellikle sabit yataklı reaktörler kullanılmaktadır. Benzenin alkilasyonunda propilen kullanımının yüksek besleme molar oranları ve yüksek enerji tüketimi dezavantajı olmaktadır.

Benzenin propilen ile alkilasyonu, kümen üretimi için endüstriyel olarak önemli bir reaksiyon olmasına rağmen, alkilasyon ajanı olarak propilen kullanımı alkilasyon

katalizörleri üzerinde kok birikintilerinin temelini oluşturmaktadır. Ayrıca, asidik katalizörlerin varlığı propilen polimerizasyonunu arttırmaktadır. Bu yüzden propilen polimerizasyonunu önlemek için büyük miktarda benzene ihtiyaç duyulmaktadır (Liu vd. 2016).

Alkilasyon ajanı olarak izopropanol kullanıldığında, kümenden fenol üretiminde yan ürün olan aseton, izopropanola indirgeme reaksiyonuyla geri dönüştürülebilmektedir. Daha sonra izopropanol, kümen üretmek üzere benzen ile doğrudan tepkimeye girmektedir. Asetonun geri dönüşümü nedeniyle proses ekonomik açıdan iyileştirmeye açıktır. Bu yüzden alkilasyon ajanı olarak propilen kullanmak yerine, benzen alkilasyonu için izopropanol kullanılmasının, kümen üretimi için enerji açısından daha verimli olduğu gözlemlenmiştir (Liu vd. 2016).

Olefinler, alkilasyon katalizörlerinde karbon kalıntılarının ana kaynağıdır. Dolayısıyla alkilasyon ajanı olarak olefin yerine alkol kullanıldığında katalizörlerin uzun ömürlü olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, propilen, asidik katalizörler varlığında polimerize olma eğilimindedir. Bunu önlemek amacıyla olefinin düşük derişimini muhafaza etmek için büyük miktarda benzen kullanılması gerekliliğini ortaya çıkartmıştır (Barman vd. 2005).

Tüm bu dezavantajlar, ticari olarak kümen üretiminde kullanılan Friedel-Crafts alkilasyon reaksiyonunun yerine, benzenin izopropilasyonunun tercih edilmesinin günümüzde uygulanabilirliğinin daha ümit vadedici olduğunu gözler önüne sermektedir. Ayrıca Friedel-Crafts reaksiyonunda kullanılan asidik katalizörler yerine zeolit katalizörlerin kullanımı daha çevreci ve katalizör ömrü açısından daha olumlu bir yaklaşım sergilemektedir.

2.3 Zeolit Katalizörler

2.3.1 Zeolitlerin tarihi

Zeolitler ilk olarak İsveçli minerolog Rredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında keşfedilmiştir. Zeolitler Yunanca ‘kaynayan taş’ anlamına gelmektedir. İlerleyen zamanlarda, Weigel ve Steinhoff tarafından 1925 yılında suyu uzaklaştırılmış zeolitlerin

küçük organik molekülleri adsorpladıklarını ancak büyük molekülleri içerilerine kabul etmedikleri bulunmuştur. Zeolitler; molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı 1982 yılında McBain tarafından 'molekül elekleri' olarak adlandırılmıştır (Alp 2005).

Yapılan çalışmalarda, doğada 40 tür zeolit mineraline rastlandığı bilinmektedir. Fakat, bu zeolitlerin yer bilimleri açısından nasıl bir öneme sahip olduğu ve ne işe yaradıkları uzun süreler boyunca bilinememiştir (Güleç 2015).

Zeolit mineralleri, ancak bazalt kayaların oyuklarında bulunabilmektedir ve o yıllarda ender bulunan mineraller arasında sayılmaktadırlar. Endüstriyel uygulamalar için gerekli miktarda üretimleri yapılamamaktadır. Bu durumda göz önünde bulundurularak zeolitleri yapay olarak üretmek düşünülmüştür. Bu kapsamda başlatılan çalışmalar kapsamında günümüze kadar bir çok yapay zeolit üretilmiştir (Alp 2005). Yapay zeolitler ilk sentezlenmeye başlandığından günümüze kadar 400'ün üzerinde elde edilmiştir (Tuzcuoğlu 2003).

2.3.2 Zeolitler

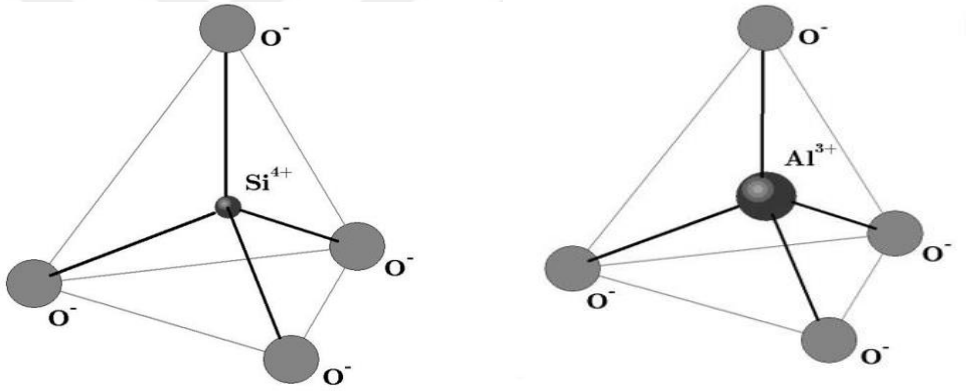
Zeolitler yapısında K, Na gibi alkali ve Ca, Mg, Sr, Ba gibi toprak alkali elementler bulunan kristal alümina silikatlardır. Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır. Zeolitlerin en temel yapısal formülü " $Mx/n\ [(AlO2)x(SiO2)y]wH2O$ " şeklindedir. Formüle göre M; alkali ve toprak alkali metalleri (Na+, K+, Mg+2, Ca+2…), n; katyonun değerliğini, w; birim hücredeki su molekülü sayısı, x/y; Al-Si oranını göstermektedir. (Güleç 2015, Niftaliyeva 2015).

Zeolit türlerine göre x/y oranı 1-100 aralığında değer almaktadır. Yüksek silika zeolitlerde bu değer 10-100 arasında değer alır. Düşük, orta ve yüksek x/y oranına sahip zeolitlere bazı örnekler çizelge 2.6'de yer almaktadır (Güleç 2015).

Çizelge 2.1 Zeolitlerin x/y oranlarına göre sınıflandırılması(Güleç 2015)

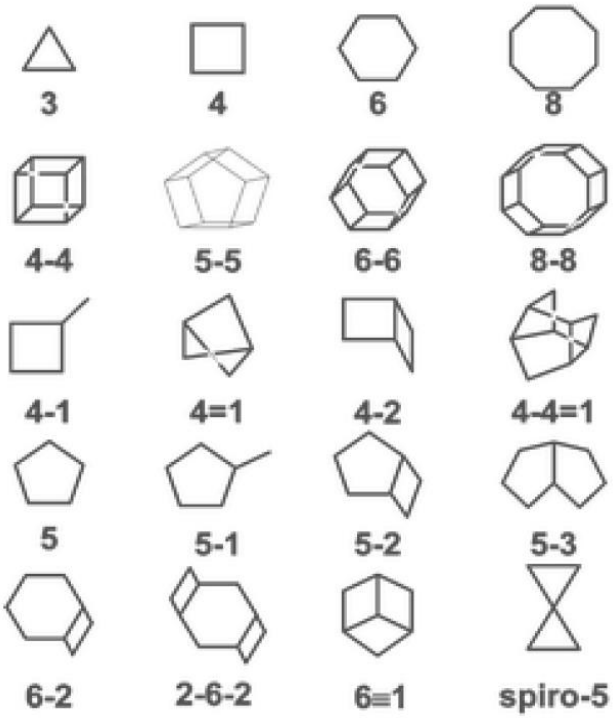
Si/Al Oranı	x/y	Zeolit
Düşük	1.0-1.5	X ve A
Orta	2.0-5.0	a) Doğal zeolitler; Erionit, Chabazite, Clinoptilolite, Mordenite
		b) Sentetik Zeolitler; Y, L, geniş gözenekli Mordenit, Omega
Yüksek	10-100	a) Termo kimyasal iskelet modifikasyonu; Y, Mordenite, Erionite
		b) Doğrudan Sentez; ZSM-5

$[SiO4]^{-4}$ ve $[AlO4]^{-5}$ dörtyüzlüleri zeolitlerin birincil yapıtaşıdır. Tetrahedral iskelet yapılarının her köşesinde bulunan oksijenleri paylaşarak bağlanmaktadır (Sarıkaya 2018, Tuzcuoğlu 2003).



Şekil 2.8 Zeolitlere ait tetrahedral yapı (Sarıkaya 2018, Tuzcuoğlu 2003)

Birincil yapı ünitelerinin bir araya gelmesiyle tek ve çift dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş halkalı ikincil yapıtaşlarını oluşturmaktadır. Zeolitlerin ikincil yapıtaşları ise Şekil 2.9'da verilmiştir (Güleç 2015).



Şekil 2.9 Zeolitlerin ikincil yapıtaşları (Bekkum vd. 1991)

Zeolitlerin, adsorpsiyon, iyon değiştirme, katalizör ve moleküler elek gibi temel özellikleri onların kullanım alanlarını her geçen gün geliştirmektedir. Adsorpsiyon tanım olarak moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi durumudur. İyon değiştirme ise çözeltide bulunan çözünmeyen katı fazı ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alış verişi olarak adlandırılmaktadır. (Güleç 2015).

Zeolitlerin, iyon değişimi yoluyla özelliklerinin değiştirilebilir olması, belirlenen özelliklerinin uzun süre korunabilir olması, rejenerasyonlarının kolay olmasından dolayı tekrar kullanılabilir olmaları, sıcaklık, basınç gibi dış etkenlere karşı dayanıklı olmaları onların katalizör olarak kullanımına neden olmaktadır (Alp 2005).

Moleküler elek özelliği zeolitlerin sahip olduğu bir diğer önemli özelliktir. Moleküler elek, maddenin geçiş özelliğini boyutuna göre kısıtlamasıdır. Bu özelliğinden kaynaklı ayırma işlemlerinde zeolitler tercih edilmektedir (Sarıkaya 2018).

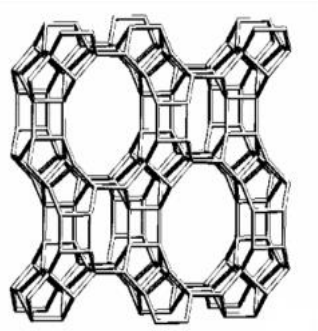
Zeolitler doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğal ve yapay zeolitlerin ortak özellikleri; molekül eleme, adsorplama, zengin Si içeriği, iyon değiştirme özellikleridir. Doğal zeolitleri yapay zeolitlerden, safsızlıklar, kısıtlı gözenek hacmi ve kısıtlı katalitik özellikleri ayırmaktadır.

Destekli katalizörler ise büyük bir bölümünü geçiş metalleri oluşturduğu katalitik olarak aktif materyaller içeren komplekslerdir. Değişken yükseltgenme basamaklarına sahip geçiş metalleri zeolit yüzeyindeki atomlar ile bağ yapmaktadır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşüren bu durum, katalizörlerin mekanik özelliklerini iyileştiriken, aktif alanlar oluşumuna katkı sağlayarak polifonksiyonel özellik kazandırmaktadır (Güleç 2015).

2.3.3 Benzen alkilasyonunda zeolitler

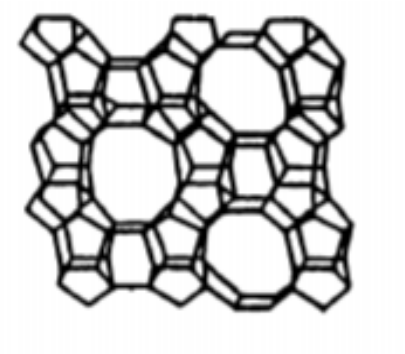
Zeolitlerin iyon değiştirme, adsorpsiyon-desorpsiyon, katalizör ve moleküler elek gibi temel özellikleri onları daha tercih edilebilir kılmaktadır. Benzenin izopropanol ile alkilasyonu reaksiyonunda ise yıllardan beri kullanılan asidik katalizörler yerine daha çevreci seçenek olarak zeolit katalizörlerin kullanımı son yıllarda yaygınlaşmıştır. Bu kapsamda, çalışmada Mordenit ve ZSM-5 zeolit katalizörleri kullanılmıştır.

Mordenit Zeoliti: Mordenit zeolit (MOR), çift gözenekli yükksek silika moleküler elektir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen Mordenit 12 halkalı, 7.1 Ao gözenek açıklığına sahip bir zeolittir. Katalizör özelliğinden dolayı, Mordenit zeoliti hidrokraking, hidro-izomerizasyon, alkilasyon gibi önemli endüstriyel reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.10'da mordenit zeolitinin yapısı verilmiştir.



Şekil 2.10 Mordenit zeolitinin yapısal görünümü (Anonim 2018a)

ZSM-5 Zeoliti: ZSM-5, 10 halkalı, gözenek çapı 5.1-5.6 arasında olan zeolittir. MFI yapısına sahiptir ve endüstride toluene disproporsiyonunda, etilbenzen sentezi ve ksilen izomerizasyonunda kullanılan heterojen bir katalizördür (Weitkamp 2000). Şekil 2.11'da ZSM-5 zeolitinin yapısı verilmiştir.



Şekil 2.11 ZSM-5 zeolitinin yapısal görünümü (Weitkamp 2000)

2.4 Kaynak Araştırması

Benzenin alkilasyon reaksiyonlarından elde edilen kümen, fenol ve asetonun birlikte üretiminde tek hammadde olması nedeniyle endüstriyel olarak önem arz etmektedir. Literatürde, benzenin alkilasyonu reaksiyonlarında iki tip alkilasyon ajanı kullanılmaktadır. Bunlardan biri propilen diğeri ise izopropanoldur. Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan malzeme ve yöntemler ile birlikte katalizörler ve etkileri incelenmiştir.

Junjie vd. tarafından 2001 yılında Beta zeolit kullanarak benzenin propilasyonu reaksiyonu incelenmiştir. 180-200^{o}C'de sıvı fazda yürütülen deneyler, 3.5 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Katalitik testler sabit yataklı reaktörde yapılmıştır.
Pilot ölçekte optimum parametreler altında gerçekleştirilen reaksiyonda kullanılan Beta zeolitler, 1000 saat akış hızında BPA-1000 ve 8000 saat akış hızında BPA-8000 olarak adlandırılmıştır. Yapılan faklı akış hızlarında GC-MS sonuçlarına göre elde edilen bileşen yüzdeleri Çizelge 2.2 'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Benzenin propilasyonu sonucu elde edilen kimyasal maddelerin GC-MS analizi sonucu bileşen yüzdeleri

Bileşen(%ağırlık)	**BPA-1000**	**BPA-8000**
Kümen	37.4	0
Diizopropilbenzen	56.9	14.0
Triizopropilbenzen	5.61	30.0
Tetraizopropilbenzen	0	11.3
Tetrahidronaftalin	0	17.3

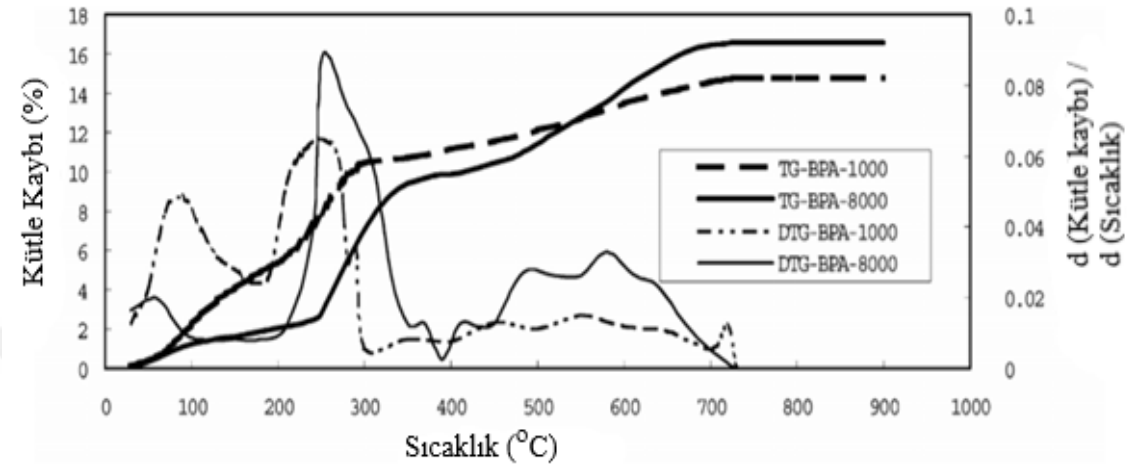
Modifiye edilmiş Beta zeolit, düşük sıcaklık ve sıvı faz altında benzenin propilasyonu için kayda değer performans gösterdiği gözlemlenmiştir. Deaktivasyon, zeolit kristali içindeki kok birikimi nedeniyle, pilot ölçekte 8000 saat akış hızında reaksiyon sonrasında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2.2 incelendiğinde, 1000 saat akış hızında pilot ölçekte gerçekleşen reaksiyonda kümen bileşen % 37.4 iken, 8000 akış hızında gerçekleşen reaksiyonda kümene rastlanmamıştır. BPA-8000'de ise tetraizopropilbenzen ve tetrahidronaftalin kütlece yüzdeleri sırasıyla % 11.3 ve % 17.2 olarak bulunmuştur.

TG analiz sonuçlarına göre katalizörlerin kütle kayıplarını içeren tablo Çizelge 2.3'te verilmiştir. Düşük sıcaklıkta (293-493 K) katalizör kütle kayıpları BPA-1000 de daha fazla iken, sıcaklık arttıkça BPA-8000'de katalizör kayıplarının daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 2.3 TG analizinde harcanan katalizörlerin kütle kayıpları (%3 O2/N2 karışımı)

Sıcaklık(K)	**BPA-1000 Kütle kaybı (%)**	**BPA-8000 Kütle kaybı (%)**
293-493	5.31	1.96
463-673	5.84	7.97
673-1003	3.21	6.65
Toplam	14.80	16.58

BPA-1000'e (% 14.8) kıyasla BPA-8000'in daha fazla kütle kaybına rağmen (kütlenin% 16.58'i) DTG eğrilerinin benzer olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 2.12’ de ise TG ve DTG eğrilerinin grafiği verilmiştir.



Şekil 2.12 Harcanan katalizörlerin TG ve DTG eğrileri

TG eğrileri incelendiğinde, BPA-8000 için kütle kaybı %16,58 iken BPA-1000 için kütle kaybı % 14,8 olmuştur. BPA-8000 kütle kaybı BPA-1000 ile karşılaştırıldığında daha fazla iken, DTG eğrilerinin benzer olduğu görülmüştür. BPA-8000 için DTG eğrisine bakıldığında, 363 K, 653 K ve 883 K sıcaklıklarında pik görülürken, BPA-1000 için pikler biraz daha düşük sıcaklıklarda görülmüştür.

Sridevi vd. tarafından 2001 yılında H-Beta ve SAPO-5 katalizörleri üzerinde benzenin propilasyon kinetiğinin karşılaştırılması çalışılmıştır. Bu çalışma da alkilasyon ajanı olarak izopropanol kullanılmıştır. H-beta ve SAPO-5 katalizörleri üzerinde izopropanol ile benzenin buhar faz izopropilasyonunu içeren reaksiyon kinetikleriyle karşılaştırmalı bu çalışmada, bu iki potansiyel katalizörün endüstriyel olarak önemli kümen sentezi performansını değerlendirmek için kullanılmıştır. Katalizör aktiviteleri 378-513 K sıcaklık aralığında karşılaştırılmıştır. Bir laboratuvar ölçekli sabit yataklı reaktör deneyler için atmosferik basınçta kullanılmıştır.

H-Beta ve SAPO-5 katalizörlerinin (WHSV:3.4 st^{-1}, Benzen:IPA:8:1(mol)) aktivitelerinin karşılaştırılması Çizelge 2.4'te verilmiştir. Çizelge de sıcaklıkla ağırlıkça % ürün verimlerinin detaylı tablosu verilmiştir. Çizelgeye göre, kümen verimi, SAPO-5 serisi için asitlikleriyle aynı seviyede azalmıştır. SAPO-5/4 ile elde edilen kümen verimi ve seçimlilikleri ve H-Beta ile karşılaştırmaları aşağıda verilmiştir. SAPO-5 üzerindeki seçimliliğin yanı sıra kümen verimi, 513 K'de H-Beta ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir.

Çizelge 2.4 H-Beta ve SAPO-5 katalizörlerinin (WHSV:3.4 st^{-1}, Benzen:IPA:8:1(mol)) aktivitelerinin karşılaştırılması

Zeolit	**H-Beta**	**H-Beta**	**SAPO-5/4**
Sıcaklık(K)	513	483	513
Ürün verimi (% ağırlık)			
Benzen	81.20	80.68	80.56
Toluen	0.29	0.08	0.05
Kümen	16.54	17.37	17.97
NPB	0.42	0.09	0.12
1,3-DIPB	0.69	0.37	0.84
1,4-DIPB	0.23	0.04	0.36
Total DIPB	0.92	0.41	1.20
Kümen Seçimliliği(%)	88.71	90.37	92.53

Izopropanol dönüşümünde sözde birinci mertebeden kinetik varsayılırsa, güç yasası denklemi verilere makul ölçüde uyduğu görülmüştür. Değişken asitlikteki bir dizi SAPO-5 moleküler elekten izopropanolün kaybolması için aktivasyon enerjisi (Ea) ve Arrhenius frekans faktörü (ln A_0) gibi kinetik parametreler ve zeolit β 383 K'de değerlendirilmiştir. Reaksiyon hızı Beta katalizöründe en aktif SAPO-5 katalizörünün reaksiyon hızından aynı sıcaklıkta daha yüksek olduğu görülmüştür. Ea ve ln A_0 arasındaki dengeleme etkisinin varlığı SAPO-5 katalizörleri üzerinde test edilmiştir. H-beta, SAPO-5'e kıyasla düşük sıcaklıkta maksimum teorik dönüşüm elde etmektedir. Bununla birlikte, C_9 ve C_{10} aromatiklerin oluşması nedeniyle kümenin seçimliliğinin SAPO-5'e kıyasla Beta üzerinde düşük olduğu bulunmuştur.

Girotti vd. (2003) tarafından Beta zeolit üzerinden benzenin izopropanol ile alkilasyonunun fiziksel durum ve su konsantrasyonunun katalizör performanslarına etkisi incelenmiştir.

Benzenden kümene direkt alkilasyonda alkilasyon aracı olarak izopropanol kullanılarak, doğru seçilmiş koşullar altında mevcut endüstriyel propilen kullanımıyla karşılaştırılan performanslar elde edilmiştir. Reaksiyon Beta zeolit temelli katalizörün varlığında gerçekleştirilmiştir. Katalitik performanslar, sabit benzen ile izopropanol molar oranındaki sıcaklık ve basınçtan etkilendiği görülmüştür. Özellikle, katalizör etkinliği ve katalizör deaktivasyon hızı, tepkime sistemindeki LV denge durum denklemleri tarafından öngörüldüğü üzere, reaksiyon karışımının sıvı faz fraksiyonundaki su içeriğine bağlı olduğu görülmüştür. Alkilasyon aracı olarak izopropanolün başarılı bir şekilde kullanılması, aseton /fenol dengesiz talebi durumunda öngörülebilir olduğu gibi fenol üretiminde aseton geri dönüşümüne yol açtığı saptanmıştır. Katalitik testler sabit yataklı reaktörde yapılmıştır. Test sonucunda benzen/kümen oranı 6 civarında çıkmıştır ve endüstriyel kümen üretimine yaklaşık çıktığı saptanmıştır. Çıkan sonuçlarda direkt benzenin izopropanol ile alkilasyonu, benzenin propilen ile alkilasyonuna göre tercih edildiği gözlemlenmiştir.

Fu vd. (2005) tarafından Kızılötesi ile MCM-22 zeolit katalizörü üzerinden benzenin propilen ile alkilasyonu incelenmiştir. Benzen ile propilenin MCM-22 zeolit katalizörü üzerinden alkilasyon reaksiyonu için, iki farklı işletim prosedürü için tamamen farklı sonuçlar elde edilebileceği gözlemlenmiştir. Reaktöre benzen daha sonra propilen pompalanırsa (işlem 1) alkilasyon prosesi normal olarak yürürtülürken, propilenle başlayıp ardından benzen pompalanırsa (işlem 2) reaksiyon gözlemlenmediği görülmüştür.

Kızılötesi teknolojisi, işlem süreçlerini simule etmek için tasarlanmış ve iki modu araştırmak için kullanılmıştır. İki işlemin mekanizmaları şöyledir:
1. işlemde, benzen molekülleri ilk önce MCM-22 zeolitinin asidik bölgelerinde adsorbe edilmiş, propilen girildiğinde propilen molekülleri benzenleri iterek asidik bölgeleri yakaladığı görülmüştür. Aynı zamanda propilenin emilen benzen molekülleri ile

reaksiyona girdiği gözlemlenmiştir. Bu eş zamanlı reaksiyon mekanizmasıdır.
2.işlemde, giren propilenin moleküler olarak asidik bölgelerde absorbe edildiği ve polimer türlerini oluşturmak için diğer propilen molekülleri ile reaksiyona girdiği gözlemlenmiştir. Polimerler gözenekleri tıkamıştır ve benzenin alkilasyon reaksiyonunun gerçekleşemeyeceği şekilde asitli bölgeleri kapladığı gözlemlenmiştir.

Barman vd. (2005) tarafından buhar fazda benzenin izopropil alkol ile alkilasyonu çalışılmıştır. Çalışmada NaX zeoliti iyon değiştirme yöntemiyle Ce yüklemenin etkisine bakılmıştır. Sıcaklık, benzen dönüşümü üzerine benzen ile izopropil alkol arasındaki besleme oranı gibi çeşitli proses parametrelerinin etkileri ve kümen seçimliliği araştırılmıştır.

Benzen dönüşümüne karşı katalizörlerde seryum konsantrasyonlarının ve benzen-izopropil alkol mol oranının 4:1 olduğu ve 473 K'lik bir sıcaklıkta benzen dönüşümü ve kümen seçimliliği, NaX zeolitinde seryum içeriğindeki artış ile birlikte artmakta olduğu gözlemlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda ürün dağılımı Çizelge 2.5'te verilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, diizopropil benzen (DIPB), kümene transalkillenir, böylece kümenin seçimliliği artmaktadır ve DIPB'nin seçimliliği ise azalmaktadır.

Çizelge 2.5 Farklı sıcaklıklarda ürün dağılımı

Reaksiyon Sıcaklığı(K)	Kümen	p-DIPB	m-DIPB	Oligomerler
433	84.0	5.2	9.8	1.0
453	87.2	4.7	7.0	1.1
473	90.5	3.3	5.0	1.2
498	94.0	2.1	2.5	1.4
523	95.7	0.8	1.5	2.0
573	96.2	0.5	0.5	2.8

Upadhyayula (2008) tarafından izopropanol ile benzen alkilasyonunun kinetiği, SAPO-5 katalizörü üzerinden buhar fazında incelenmiştir. Katalitik testler sabit yataklı reaktörde yapılmıştır. Çizelge 2.6'da SAPO-5 üzerinden katalitik aktivitesine sıcaklığın etkisi gösterilmektedir.

Çizelge 2.6 SAPO-5'in katalitik aktivitesinin sıcaklıkla değişimi (Benzen:İzopropanol mol oranları:8:1, WHSV:6.8 st^{-1})

Reaksiyon Sıcaklığı(K)	İzopropanol Dönüşümü (% mol)	Kümen Seçimliliği (% mol)
383	7.74	95.50
388	12.56	93.49
393	18.57	83.59
398	23.93	80.78
403	29.82	80.71

Çizelge incelendiğinde, izopropanolün dönüşümünün 110^{o}C'de 130^{o}C'ye sıcaklık artışı ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında kümen seçimliliği de yüksektir. Kümen seçimliliği, dikkate alınan aralıktaki sıcaklık artışı ile düşüş eğilimi gösterir. Sıcaklıkla azalan kümen seçimliliğinin nedeni, di-izopropil benzen izomerlerinin oluşumunun olduğu düşünülmektedir.

SAPO-5, izopropanol ile benzenin alkillenmesi ile kümen sentezi için iyi aktivite ve seçimlilik gösterir. Önemli ölçüde, tepkime ürünlerinde n-propil benzen oluşmaz bu da bir araştırmacı için SAPO-5'i kümen sentezi için alternatif bir potansiyel katalizör olarak görmeye teşvik eder, ancak bu çok istenmeyen n-propil benzenin orta gözenekli zeolitlerde oluştuğu bilinmektedir.

Kümen alkol dönüşümünün düşük olduğu (% 30'un altında) düşük sıcaklık aralığında kok oluşumu ve gözenek tıkanmasına bağlı olarak katalizör deaktivasyonu söz konusudur. Bu deaktivasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin ana reaksiyon için olan enerjiden

daha düşük olduğu bilinmektedir.

Odedairo vd. (2012) tarafından benzenin hafif alkollerle alkillasyonu reaksiyonu çalışılmıştır. ZSM-5 ve mordenit zeolitlerin katalizör performansları, benzenin farklı hafif alkollerle (metanol, etanol ve izopropanol) reaksiyonunda kıyaslanmıştır. Deneyler, 3, 5, 7, 10, 13, 15 ve 20 saniye boyunca 200, 250, 300, 350 ve 400 ° C'de 1/1 mol oranında benzen / alkol içeren bir akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, alkol molekülünün doğası ve katalizörlerin asit oranı, alkilasyon reaksiyonlarında önemli rol oynadığı bilinmektedir. Metanol ile benzen alkilasyon reaksiyonunda, hem mordenit hem de ZSM-5 aktif ve seçici katalizörken, etilbenzen için benzenin etilasyonu reaksiyonunda ZSM-5 mordenitten daha yüksek EB seçimliliği göstermiştir.

İzopropanol, yüksek sıcaklıkta diğer alkollere kıyasla aktive etmek daha zorken, düşük sıcaklıkta her iki katalizör içinde benzen izopropilasyonunda tercih edilebilmektedir. Benzen alkilasyonunu inceleyerek farklı zincir uzunluğundaki alkollerin, alkil boyutu (yani metil, etil ve propil) arttıkça, alkilasyon reaksiyonu için optimum sıcaklığın azaldığı bulunmuştur.

Liu vd. (2016) tarafından benzenin beta-zeolit üzerinde izopropanol ile alkilasyonu reaksiyonu çalışılmıştır. Kullanılan üretim yöntemi kümen eldesi için daha uygun maliyetli bulunmuştur. Çalışma sonuçlarına göre, benzen alkilasyon döngüleri sırasında, kümen seçimliliği artarken, benzen dönüşüm katalizör deaktivasyonu nedeniyle keskin bir düşüş göstermiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu kapsamında XRD, SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, beta-zeolit katalizörün kristalin ve parçacık büyüklüğünün, alkilasyon boyunca neredeyse sabit kaldığını göstermektedir. Reaksiyon sırasında asitlik miktarı büyük ölçüde azalmıştır. Böylece, spesifik yüzey alanı ve asitlikteki azalma, katalizör deaktivasyonuna ve benzen dönüşümündeki azalmaya neden olduğu görülmüştür.

Zou vd. (2016) tarafından sıvı fazlı izopropilasyon yoluyla kümen üretimi çalışılmıştır. Çalışmalar seramik membranlı reaktörde yürütülmüştür ve beta zeolit kullanılmıştır.

ölçüde etkilenmiştir. Katalitik performans ve filtrasyon prosesi üzerinde farklı gözenek boyutları araştırılmıştır. Gözenek boyutu katalitik performans açısından benzen dönüşümü ve kümen seçimliliği üzerine etkisi gözlenmezken, filtrasyon hızını önemli ölçüde etkilenmiştir. Sonuçlar, beta zeolit katalizörün ~ % 2.8'de bir benzen dönüşümünü ve % 98.1'in üzerinde bir kümen seçimliliği sağladığını ve seramik membranın, tüm izopropilasyon işlemi boyunca daha iyi filtreleme performansı ve mükemmel stabilite sergilediğini göstermiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümü çalışmalarda kullanılan deney sistemi, kullanılan malzemeler ve özellikleri, katalizör özellikleri ve hazırlanma basamakları, deneysel yöntemler ve yapılan analizler ile analiz sonuçlarının hesaplanmasına ilişkin bilgiler içermektedir.

3.1 Materyal

Benzenin izopropanol ile alkilasyonu reaksiyonuna metal yüklü mordenit ve ZSM-5 katalizörlerinin etkisi incelenen bu çalışmada, hazırlanan besleme çözeltisi benzen ve izopropanolden oluşmaktadır. Bileşenlerin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Besleme çözeltisini oluşturan bileşiklerin özellikleri

Kimyasal	**Firma**	**Saflık**	**Molekül Ağırlığı (g/mol)**	**Erime Noktası (°C)**	**Kaynama Noktası (°C)**
Benzen	Merck	≥ 99.9 %	78.11	5.5	80.1
2-Propanol	Merck	≥ 99.8 %	60.1	-89.5	82.4

Alkilasyon reaksiyonu sırasında kullanılan Mordenit ve ZSM-5 zeolit katalizörleri Zeolyst firmasından temin edilmiştir. Katalizörlerin özellikler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Kullanılan zeolit katalizörlerin özellikleri

Katalizör	**Firma**	**Yüzey Alanı (m2/g)**	**SiO2/Al2O3 mol oranı**	**İyon Durumu**
Mordenit	Zeolyst	500	20	Amonyum
ZSM-5	Zeolyst	400	280	Amonyum

Kullanılan zeolit katalizörlere metal yüklemesi yapılarak alkilasyon reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu işlemde kullanılan metal tuzlarının özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Katalizörde metal yüklemede kullanılacak tuzların özellikleri

Metal Tuzu	**Firma**	**Saflık (%)**	**Molekül Ağırlığı (g/mol)**	**Yoğunluk (g/ml)**
Ni(NO3)2.6H2O	Acros Organics	99.9	290.80	2.05
Cu(NO3)2·3H2O	Merck	98.0	241.60	2.05

3.2 Yöntem

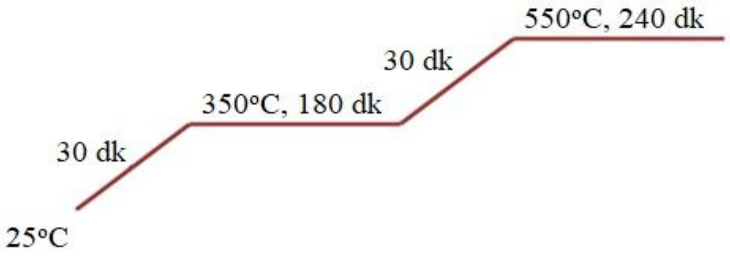
Tezin bu bölümünde, alkilasyon reaksiyonunun yürütüldüğü deney düzeneği, katalitik deneylerde kullanılan katalizörlerin hazırlanışı, katalizörler test sistemi ve uygulanan analiz yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

3.2.1 Katalizör hazırlama basamakları

Deneylerde kullanılan zeolit katalizörlerine metal yükleme işlemi, ıslak emdirme metodu kullanılarak yürütülmüştür. Bu prosesin temeli, bir çözücü içinde çözünen metal tuzlarının katalizöre karıştırıcı yardımıyla eklenerek uygulanmasına dayanmaktadır. Seneylerde Mordenit ve ZSM-5 katalizörleri kullanılmış ve bu katalizörlere Ni ve Cu metalleri yüklenmiştir. Katalizör hazırlama basamakları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Kalsinasyon Prosesi: Amonyum formundaki katalizörler, proton formuna geçirilmek için kalsinasyon prosesine tabii tutulmaktadır. Bu kapsamda, amonyum formundaki katalizörler belirlenen miktarda tartılarak, Şekil 3.1'de verilen sıcaklık programı

kullanılarak kalsine edilmiştir. 25°C'den başlayan sıcaklık programı sonunda 550°C'ye çıkmıştır ve burada yaklaşık 4 saat beklemiştir. Bu proses toplamda 8 saat sürmektedir. Proseste kullanılan kül fırını ise Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Katalizörlere uygulanan kalsinasyon programı



Şekil 3.2 Kalsinasyon için kullanılan fırın

Katalizörlere Metal Yükleme Prosesi: Proton formunda Mordenit ve ZSM-5 katalizörlerine metal tuzu şeklinde alınan Ni [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] ve Cu [$Cu(NO_3)_2.3H_2O$] metalleri %5 ve %10 oranlarında yüklenmiştir. Bu işlem için öncelikle toz formunda alınan ve belirli miktarda tartılan zeolit katalizörlere istenilen oranlarda yükleme yapılması için gereken metal tuzu miktarları hesaplanmıştır. Belirlenen miktarlarda alınan metal

tuzları önce saf su içerisinde çözülmüştür. Daha sonra oluşan çözelti Mordenit ve ZSM-5 katalizörlerine ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti ultrasonik karıştırıcı yardımıyla 2 saat karıştırılmıştır. Çözelti daha sonra çökmesi için 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oda sıcaklığında bekletilen çözelti 120^{o}C'lik fırında 4 saat kadar kurutulmuştur. Kurutma prosesi sonrası katalizörler aynı şekilde 8 saat süren kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Kalsinasyon prosesi sonrasında % 5 ve % 10 oranlarında Ni ve Cu metalleri yüklü Mordenit ve ZSM-5 zeolit katalizörleri elde edilmiştir.

Pelletleme Prosesi: Son aşama da ise elde edilen katalizörler katalitik deneylerde kullanılmadan önce 10 tonluk basınç altında preslenerek pellet halini almıştır. Pelletler silindir şeklinde 1,3 cm çap ve 0,1 cm boyundadır.

Katalizörlerin Adlandırılması: Çizelge 3.4'te hazırlanan katalizörlerin çalışma içerisindeki kodlaması verilmiştir.

Çizelge 3.4 Deneysel çalışmada kullanılan katalizörlerin kodları

Zeolit Katalizör	**Adlandırılması**
Hidrojen formunda Mordenit	HMOR
Kütlece % 5 Ni yüklü Mordenit	5-NiMOR
Kütlece % 10 Ni yüklü Mordenit	10-NiMOR
Kütlece % 5 Cu yüklü Mordenit	5-CuMOR
Kütlece % 10 Cu yüklü Mordenit	10-CuMOR
Hidrojen formunda ZSM-5	HZSM-5
Kütlece % 5 Ni yüklü ZSM-5	5-NiZSM-5
Kütlece % 10 Ni yüklü ZSM-5	10-NiZSM-5
Kütlece % 5 Cu yüklü ZSM-5	5-CuZSM-5
Kütlece % 10 Cu yüklü ZSM-5	10-CuZSM-5

3.2.2 Katalizörlerin karakterizasyonu

Katalizörlerin hazırlanmasından sonraki aşamada katalizörlerin karakterizasyonu gerekmektedir. Bu kapsamda kullanılan zeolit katalizörlerin metal yüklemenin, yüklenen miktarların kontrolünün, katalizörlerin yüzey alanlarını belirlemenin, katalizör yüklü alanların morfolojisini incelemek amacıyla XRF, SEM, EDX ve BET karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

X-Işını Floresans Analizi (X-Ray Fluoresans, XRF): X ışınları kullanılarak maddenin bileşimlerini tanımlama da kullanılan bu yöntem katalizör içerisindeki elementlerin ve miktarlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu kapsamda, katalizörlerin içerisinde bulunan Al, Si ve yüklenen Ni, Cu metallerinin tayininde ve oranlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Belirlenen miktarlarda alınan katalizörler hidrolik preslerde sıkıştırılarak pellet haline getirilmiş ve bu şekilde analizi gerçekleştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (Scanning Electron Microscope, SEM): Elektron kaynağının verdiği elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda alınan görüntülerin incelenmesi prensibine dayanan analizdir. ZEISS EVO 40 marka SEM cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır (Şekil 3.3). Ürün morfolojisi, katalizörlere metal yyüklemenin dağılımı nasıl etkilediği incelenmiştir. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi Analizi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) yine aynı cihazda incelenmiştir. EDX Analizi ile katalizörlere yüklenen metallerin kütlece yüzdelerine bakılarak metal oranlarının yüklenebilirliği incelenmiştir.



Şekil 3.3 ZEISS EVO 40 marka SEM cihazı

Yüzey Alanı Ölçümü Analizi (Brunauer-Emmett-Teller, BET): N_2 gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapan yöntemdir. Analizler, Quantachrome NOVA 2200 serisi yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analiz sonucunda, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri BET yöntemiyle çizilmiş ve yüzey alanları hesaplanmıştır. Katalizörlere metal yüklemenin katalizör yüzey alanına etkisi incelenmiştir.

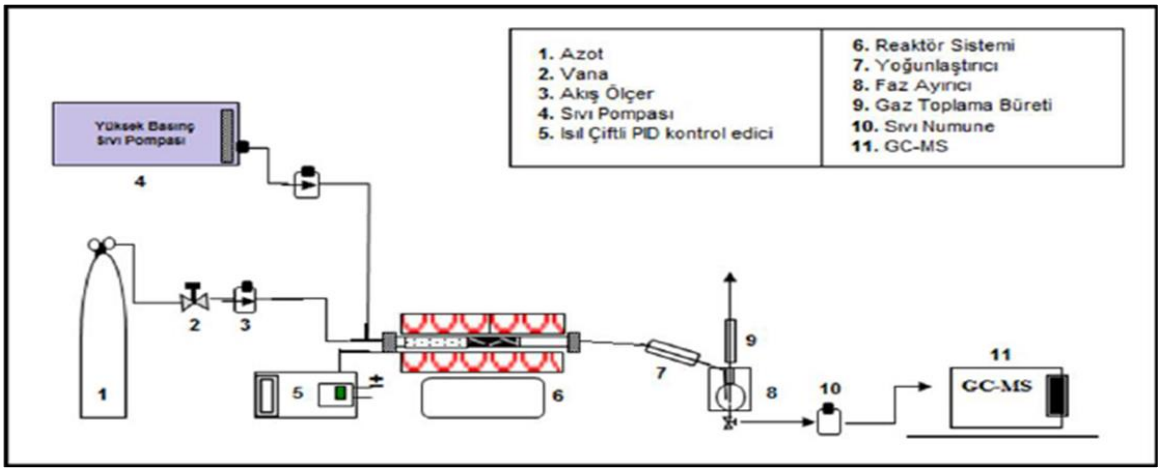
3.2.3 Deney sistemi

Benzenin izopropanol ile alkilasyonu katalitik reaksiyonu 1 cm iç çapında 30 cm uzunluğunda sabit yataklı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4'te deney sistemi verilmiştir. İlk olarak, fırın içerisinde bulunan borusal reaktöre 2 cm^3 hacme sahip olan pelletlenmiş katalizörler yerleştirilmiştir. Katalizörlerin yerleştirilmesinin ardından reaktör fırına yerleştirilmiştir. 500^oC'de 30 ml/dk akış hızında N_2 gazı 1 saat boyunca sisteme aktarılarak katalizörler aktivasyon prosesine tabii tutulmuştur. Daha sonra, PID sıcaklık kontrol edici kullanılarak reaktör sıcaklığının istenilen değerde tutulması sağlanmıştır. Molce 7:1 oranında benzen:izopropanol besleme çözeltisi reaktöre akış kontrollü sıvı kromotografi pompası (ISCO, Model 2350) ile verilmiştir. Besleme

çözeltisi 0.033, 0.067 ve 0.1 ml/dk (1,2,3 st^{-1} WHSV) akış hızlarıyla sisteme pompalanmıştır. Reaktörde gerçekleşen katalitik reaksiyonlar sonucunda oluşan gaz ürün soğutucu akışkan olarak su kullanılan bir yoğuşturucu yardımı ile yoğunlaştırılmıştır. Elde edilen sıvı ürünler analizlenmek üzere alınmıştır. Şekil 3.5'te deney sisteminin akış şeması yer almaktadır.



Şekil 3.4 Sabit yataklı gaz/katı katalitik deney sistemi



Şekil 3.5 Katalitik reaksiyonların yürütüldüğü deney sisteminin akış şeması

3.2.4 Deneyin yapılışı

Deneylerde benzen ve izopropanol gaz-katı katalitik reaksiyonu çalışılmıştır. Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen deneyler için system kurulumu gerçekleştirildikten sonra, benzen:izopropanol besleme çözeltisi hazır hale getirilmiştir. Her set için deney başlatıldığında, fırın içerisinde bulunan borusal reaktöre hazırlanan katalizörler 2 cm^3 hacim kaplayacak şekilde yerleştirilmiştir. N_2 akışı 30 ml/dk olup olmadığı ve kaçak durumu kontrol edildikten sonra fırın sıcaklığı 500^oC'ye ayarlanılarak 1 saat sürecek aktivasyon prosesine başlanmıştır. Süreç bitiminde system istenilen sıcaklıklara getirilerek PID sıcaklık kontrol edici ile süreç takibi yapılmıştır. Deney sisteminde reaksiyonlar, 3 farklı sıcaklık (150^oC, 200^oC, 250^oC) ve her sıcaklık için üç farklı akış hızında (0.033 ml/dk, 0.067 ml/dk, 0.1 ml/dk) gerçekleştirilmiştir. Gaz–katı katalitik reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürünler içinde soğutucu akışkan olarak su bulunan yoğunlaştırıcı sisteminden ürünler sıvı olarak elde edilmektedir. Reaksiyon sonucunda, her akış hızı için 3, her sıcaklık için ise toplamda 9 adet olmak üzere bir katalizör için toplamda 27 adet sıvı ürün analizlenmek üzere alınmıştır.

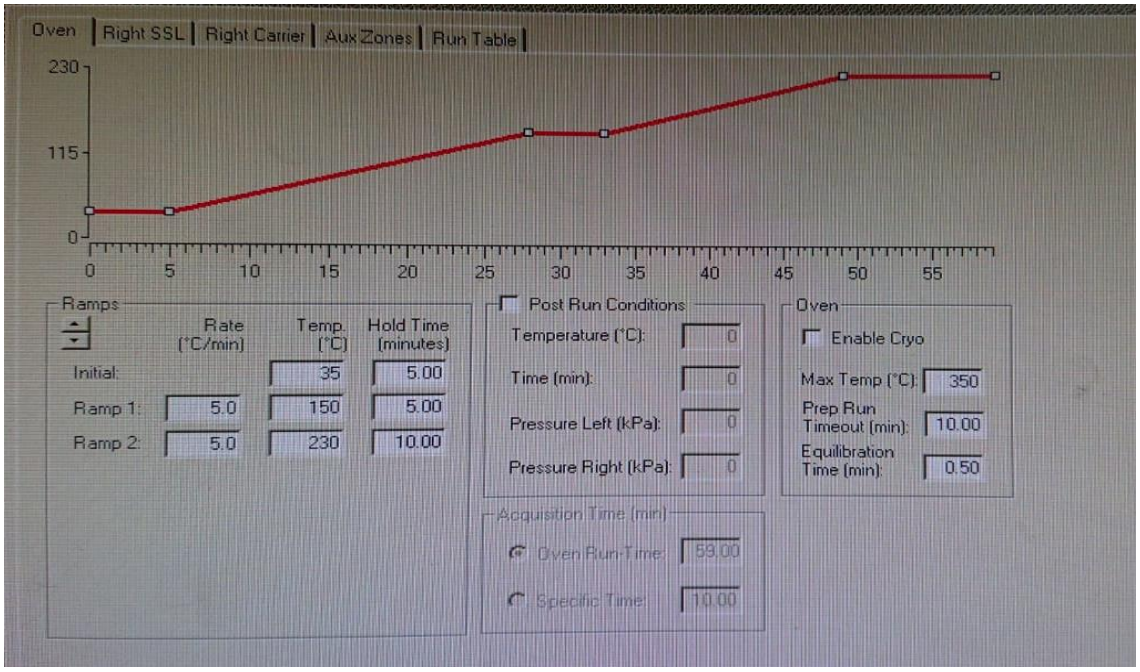
3.2.5 Sıvı ürünlerin analizi

Katalitik testler sonucunda elde edilen sıvı ürün analizleri Thermo Finnigan DSQ marka GC-MS analiz cihazında analiz edilmiştir. Analiz cihazının görseli Şekil 3.6'da verilmiştir. Cihaz, Zebron (ZB-IMS) markalı, 60 m uzunluğunda, 0.25 iç çapa ve 0.25 film kalınlığında kapiler kolona sahiptir.



Şekil 3.6 Thermo-Finnigan marka GC-MS cihazı

Benzen ve izopropanolun alkilasyonu sonucu yoğuşturucudan alınan sıvı ürünlerin analizinin yapıldığı kolon sıcaklık programı Şekil 3.7'de verilmiştir. Analiz sonucunda sıvı ürün bileşenleri MS kütüphanesi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sonucunda bileşenlerin tanımlanması yapılmış ve sıvı ürün miktar hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7 Alkilasyon reaksiyonunda elde edilen sıvı ürünlerin analizi için kullanılan sıcaklık programı

3.2.6 Hesaplama yöntemleri

Deney basamakları gerçekleştirildikten sonra elde edilen sıvı ürünler analizlenmiştir. Sıvı ürün analizi GC-MS cihazında yapıldıktan sonra sonuçlar alınarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Tezin bu kısmında benzenin izopropanol ile alkilasyonu reaksiyonunda kümen üretimi için hesaplanan boşluk hızları (WHSV), sıvı ürün analizlerinden hesaplanan benzen dönüşümü ve kümen seçimliliği hesaplama yöntemleri anlatılmıştır.

Besleme Akış Hızı Hesabı: Çalışmalarda, 3 farklı akış hızında besleme çözeltisi sisteme verilmiştir. Katalizör hacmi hesaplamalarda 2 cm^3 olarak alınmıştır. Eşitlik 3.1 kullanılarak değerler yerine konulmuştur.

Hesaplamalarda kullanılan WHSV (Weight Hourly Space Velocity) boşluk hızını, Q hacimsel akış hızını, Vk ise katalizör hacmini göstermektedir.
WHSV1, WHSV2, WHSV3 sırasıyla 1 st^{-1}, $2st^{-1}$, $3st^{-1}$ olarak kabul edilmiş ve katalizörler için akış hızları hesaplanmıştır.

$$WHSV = \frac{Q}{V_k} \qquad (3.1)$$

WHSV1 (WHSV = 1 st^{-1}) için hesaplama örneği aşağıdaki gibidir.

Eşitlik 3.1 temel alınarak;

Q_1 = 1 st^{-1} x 2 cm^3 x 1 st/60 dk = 0,033 ml/dk şeklinde hesaplanmıştır.

Aynı şekilde WHSV2 hesabı için Q_2 = 0,067 ml/dk bulunurken,

WHSV3 için hesaplandığında ise Q_3 = 0,1 ml/dk olarak hesaplanmıştır.

% Benzen Dönüşümü: Katalitik testler sonucu elde edilen sıvı ürünler ve besleme çözeltisinin içindeki % benzen miktarları GC-MS analizleri sonucunda saptanmıştır. Eşitlik 3.2 kullanılarak analiz sonucu elde edilen değerler yerine konulduğunda % benzen dönüşümleri elde edilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan $M_{benzen0}$ beslemede bulunan benzene kütlesini, $M_{benzen1}$ ise sıvı üründe bulunan benzen kütlesini ifade etmektedir.

$$\%\ Benzen\ Dönüşümü = \frac{M_{benzen0} - M_{benzen1}}{M_{benzen0}}\ x\ 100 \qquad (3.2)$$

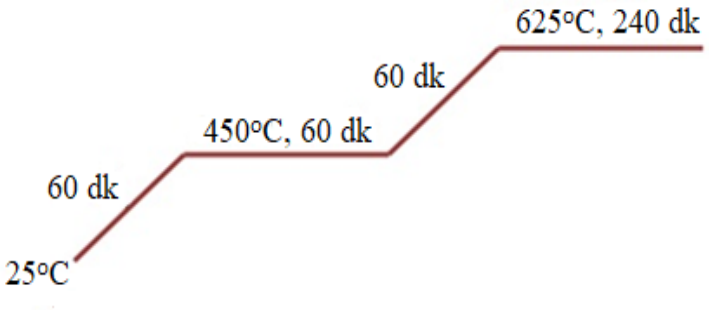
% Kümen Seçimliliği: Kümen(izopropilbenzen) seçimliliği, sıvı ürün içindeki kümenin, izopropilbenzen türevlerine bölümü olarak tanımlanmıştır. Kümen seçimlilik hesabı eşitlik 3.3' te verilmiştir.

$$\%\ S_{KMN} = \frac{P_{KMN}}{P_{KMN+DIPBS}}\ x\ 100 \qquad (3.3)$$

3.2.7 Kok tayini

Kullanılan katalizörler üzerinde biriken kok miktarlarını belirlemek amacıyla kok tayini yapılmıştır. Bu kapsamda, deneyler bittikten sonra her bir katalizör için 0,509 g krozeye konulmuş ve sabit tartıma getirilmiştir. Daha sonra işleme katalizörlerin üzerindeki uçucu maddeler ve nemin uzaklaştırılması amacıyla katalizörler 200°C sıcaklıkta 6 saat kurutmaya bırakılmıştır. Katalizörler soğuduktan sonra ikinci tartımları alınmıştır. Daha sonra tekrar 200°C sıcaklıkta 2 saat süre kurutulmuş, soğuduktan sonra üçüncü tartımı alınmıştır. Katalizörler sabit tartıma getirilene kadar bu süreç 200°C sıcaklıkta 2 saat kurutma , soğuduktan sonra tartım alma şeklinde devam etmiştir.

Sabit tartıma getirilen zeolit katalizörler koku yakmak amacıyla tekrar fırına konulmuştur. Şekil 3.8'de koku yakmak için kullanılan sıcaklık programı verilmiştir.



Şekil 3.8 Kok yakma işleminde kullanılan sıcaklık programı

Kok yakma işlemi tamamlandıktan sonra katalizörler tekrar tartılmıştır. Eşitlik 3.4'e göre % kok miktarları hesaplanmıştır.

$$\%\ Kok\ miktarı = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1}\ x100 \quad (3.4)$$

m_1 kurutma işleminden sonra sabit tartıma getirilen katalizör kütlesini (g),

m_2 ise kok yakma işleminden sonraki katalizör kütlesini (g) temsil etmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez kapsamında benzeninin izopropanol ile alkilasyon reaksiyonu sabit yataklı reaktörde metal yüklü zeolit katalizörler varlığında reaksiyon sıcaklığı, farklı metal ve metal yükleme oranları ile boşluk hızlarının reaksiyona etkisi çalışılmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi sonuçlarına göre benzen dönüşümü ve kümen seçimlilikleri yüzdeleri hesaplanmıştır. Tezin bu kısmında ise yürütülmüş deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler ve katalizörlerin karakterizasyon sonuçları incelenmiştir.

4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Katalizörlerin karakterizasyon aşamalarında katalizörlerin % bileşenleri belirlemek amacıyla XRF, mikroskop görüntülerine bakmak için SEM, metal oranlarını belirlemek amacıyla EDX ve katalizör yüzey alanlarını belirlemek için BET analizi yapılmıştır.

4.1.1 XRF analizi

Sabit yataklı reaktör kullanılarak benzenin alkilasyon reaksiyonunda test edilen Mordenit ve ZSM-5 zeolit katalizörlerinin XRF (X-Işınları Floresans Spektrometresi) analizleri yapılmıştır. XRF analizi, X ışını kullanılarak katalizörün bileşen kompozisyonunu belirlemede kullanılan yöntemdir. Analiz kapsamında katalizörlere farklı oranlardaki Cu ve Ni metallerin yüklendiği görülmüştür. XRF Analizinde toz katalizörler hidrolik presler yardımıyla tablet haline getirildikten sonra analizlenmektedir. X-ışınları Floresans Spektrometresi, ana elementleri (Al, Si gibi) (%) ağırlık cinsinden verirken, geçiş elementlerini (Cu, Ni gibi) ppm seviyesinde vermektedir.

Çizelge 4.1'de Mordenit zeolit katalizörlerin XRF sonuçları verilmiştir. XRF analiz sonuçlarına göre %5 ve %10 oranlarında Cu ve Ni metallerinin Mordenit katalizörlere yüklendiği görülmüştür.

Çizelge 4.1 Mordenit tipi zeolit katalizörlerin XRF analizi sonuçları

	HMOR	5-NiMOR	10-NiMOR	5-CuMOR	10-CuMOR
Kütlece % Al	3,32	2,35	2,26	2,42	2,14
Kütlece % Si	44,25	35,75	34,59	35,49	29,04
Kütlece % Cu	-	-	-	5,29	11,11
Kütlece % Ni	-	4,16	9,70	-	-

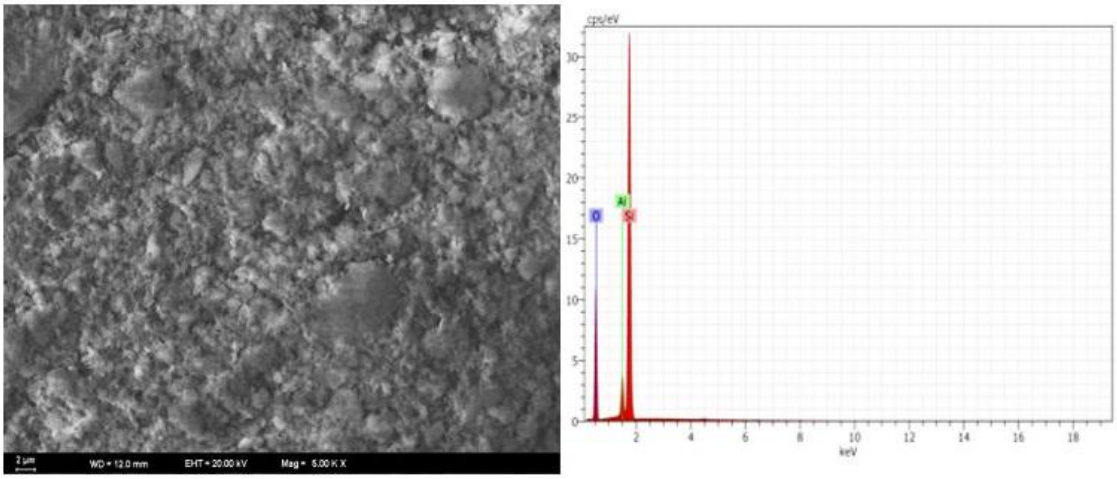
Çizelge 4.2'de ZSM-5 zeolit katalizörlerin XRF sonuçları verilmiştir. XRF analiz sonuçlarına göre %5 ve %10 oranlarında Cu ve Ni metallerinin ZSM-5 katalizörlere yüklendiği görülmüştür.

Çizelge 4.2 ZSM-5 tipi zeolit katalizörlerin XRF analizi sonuçları

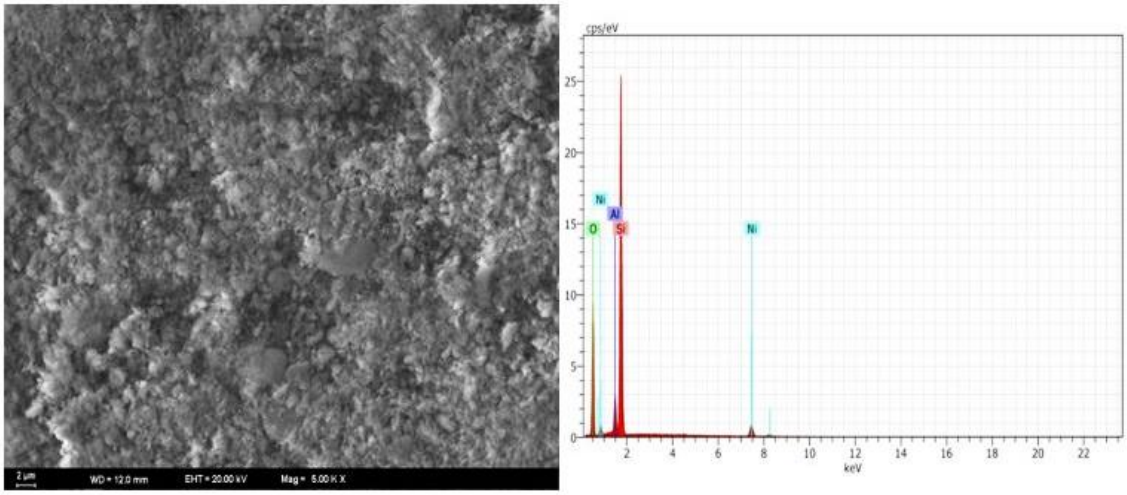
	HZSM5	5-NİZSM5	10-NiZSM5	5-CuZSM5	10-CuZSM5
Kütlece % Al	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Kütlece % Si	56,79	42,24	32,81	49,34	35,98
Kütlece % Cu	-	-	-	5,69	8,13
Kütlece % Ni	-	4,82	8,48	-	-

4.1.2 SEM ve EDX analiz sonuçları

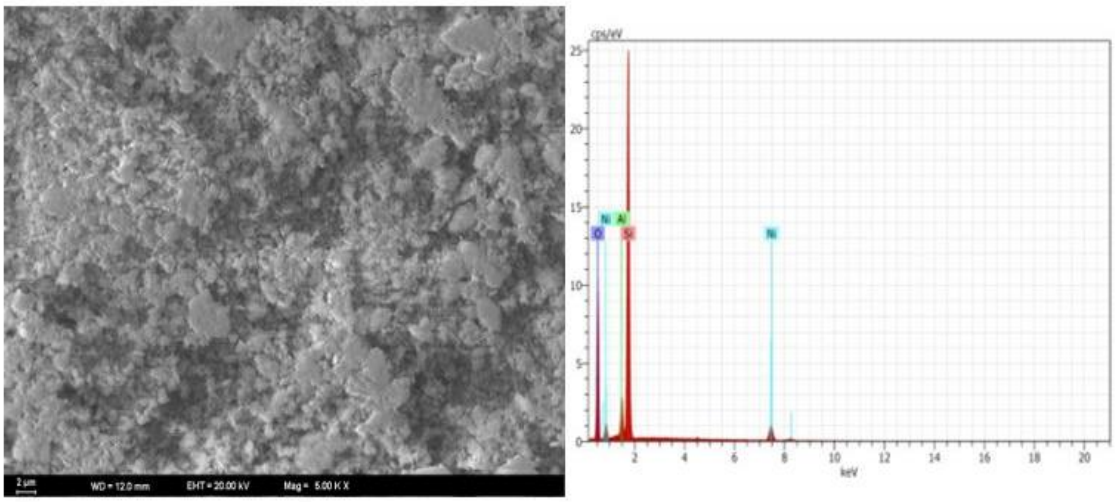
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), elektronlar kullanılarak numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alamayı sağlayan sistemdir. SEM analizinin kullanılmasının amacı katalizörlerin topografik yapılarını ve homojenliğini incelemektir. Ek olarak EDX analizi ile katalizörlere istenilen oranlarda metal yüklenebilirliğinin kontrolü sağlanmıştır. Mordenit katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDX grafikleri Şekil 4.1 - Şekil 4.5 arasında verilmiştir.



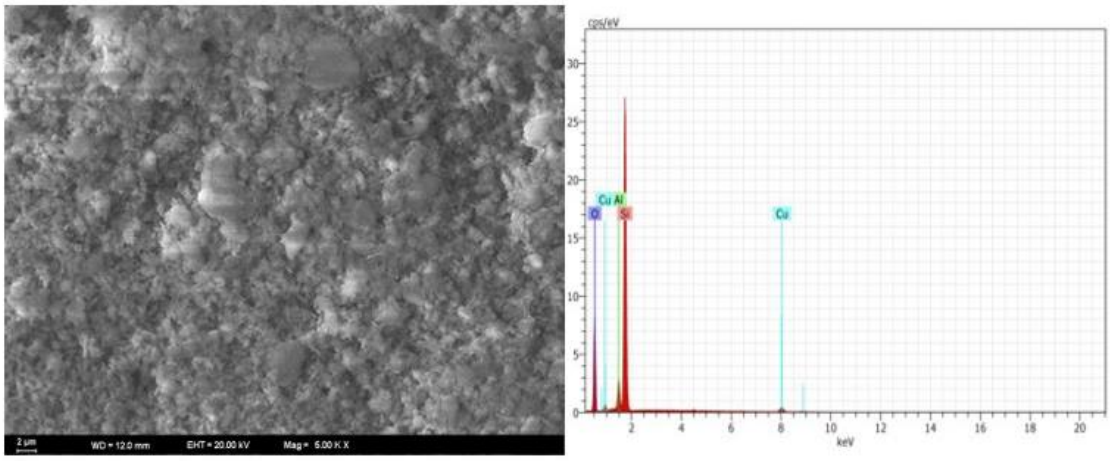
Şekil 4.1 HMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



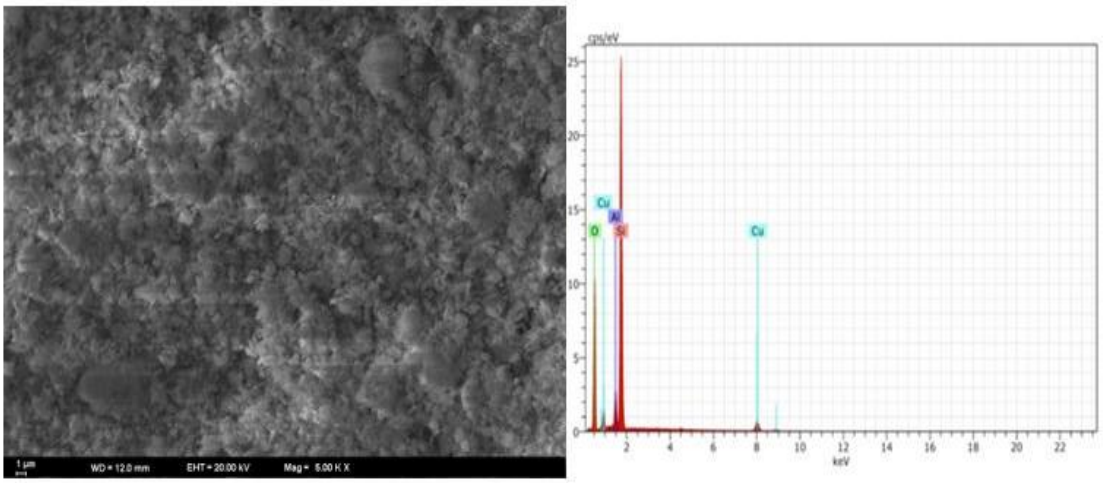
Şekil 4.2 5-NiMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.3 10-NiMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.4 5-CuMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



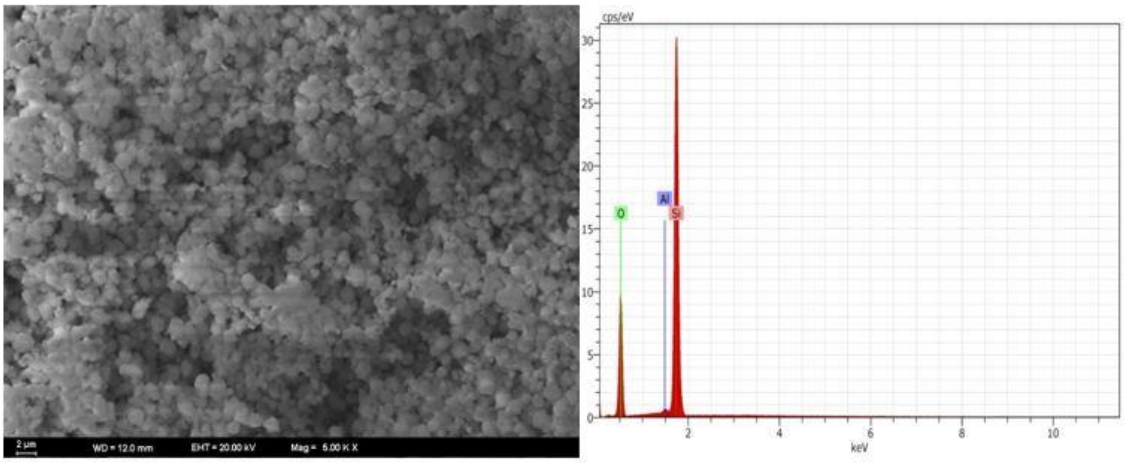
Şekil 4.5 10-CuMOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri

Mordenit katalizörlerin EDX analiz sonuçları Çizelge 4.3' te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre istenilen oranlarda metal yüklemesinin gerçekleştiği görülmüştür.

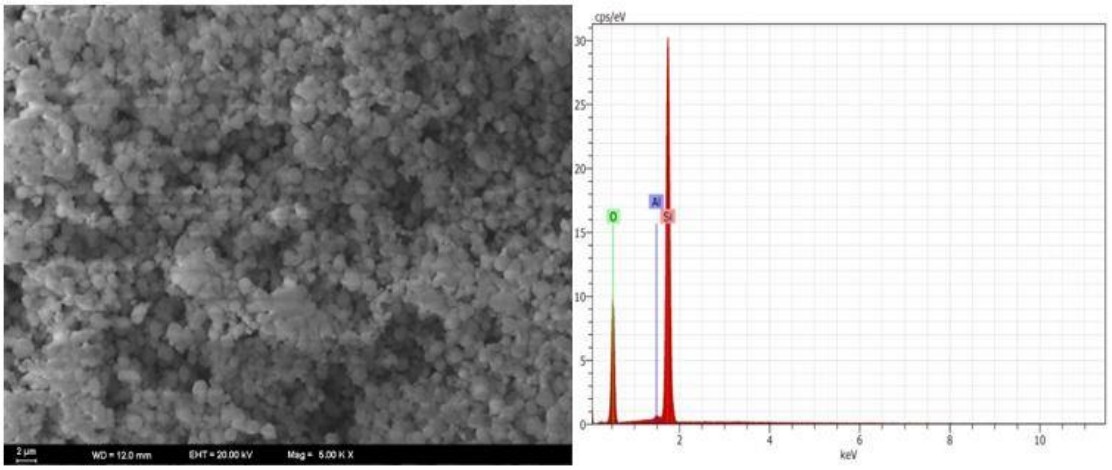
Çizelge 4.3 Mordenit tipi zeolit katalizörlerinin EDX analiz sonuçları

	HMOR	5-NİMOR	10-NiMOR	5-CuMOR	10-CuMOR
Kütlece % O	56,09	53,99	52,52	48,98	50,66
Kütlece % Al	4,87	4,23	3,90	4,99	4,60
Kütlece % Si	39,04	35,20	33,60	40,93	34,61
Kütlece % Cu	-	-	-	5,11	10,13
Kütlece % Ni	-	6,58	9,97	-	-

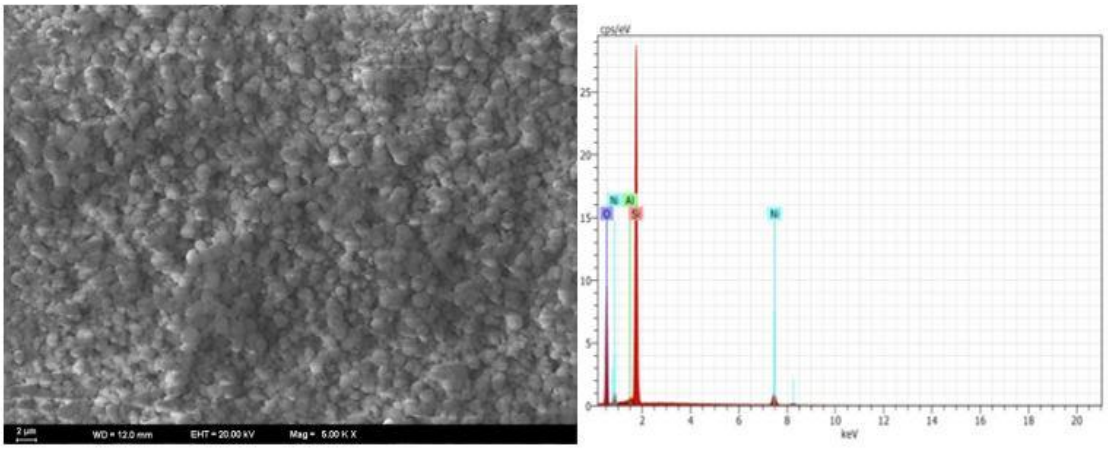
ZSM-5 katalizörlerine ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları Şekil 4.6 – Şekil 4.10 arasında verilmiştir.



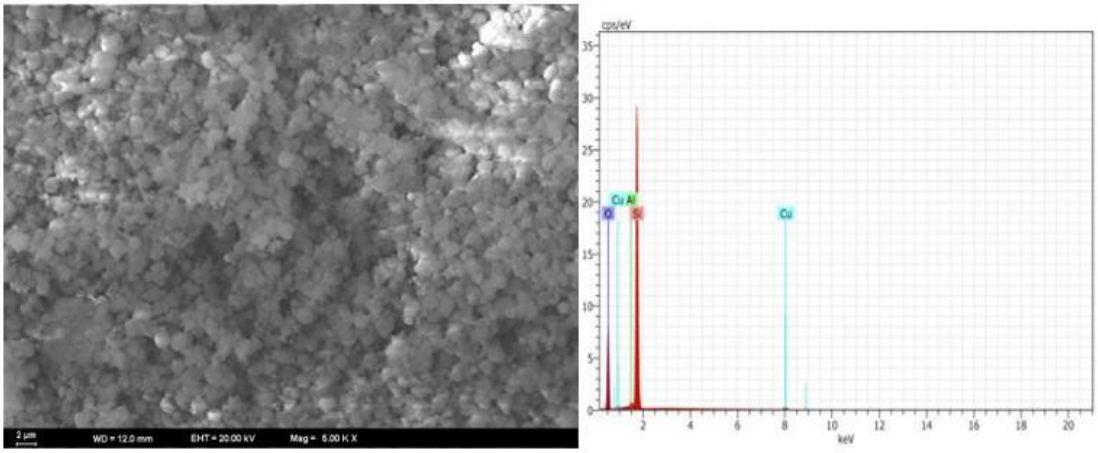
Şekil 4.6 HZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



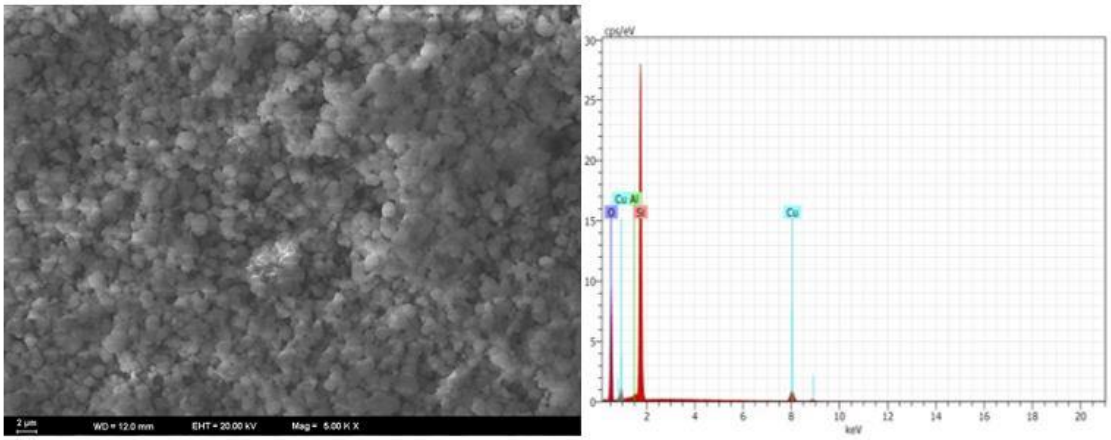
Şekil 4.7 5-NiZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.8 10-NiZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.9 5-CuZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.10 10-CuZSM-5 katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri

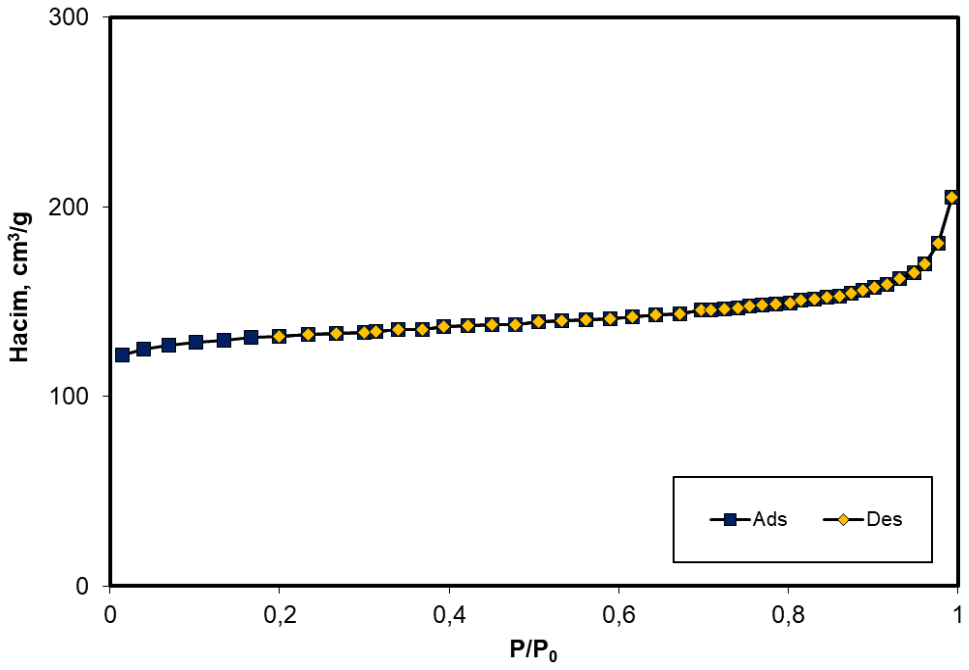
ZSM-5 katalizörlerin EDX analiz sonuçları Çizelge 4.4' te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre istenilen oranlarda metal yüklemesinin gerçekleştiği görülmüştür.

Çizelge 4.4 ZSM-5 tipi zeolit katalizörlerinin EDX analiz sonuçları

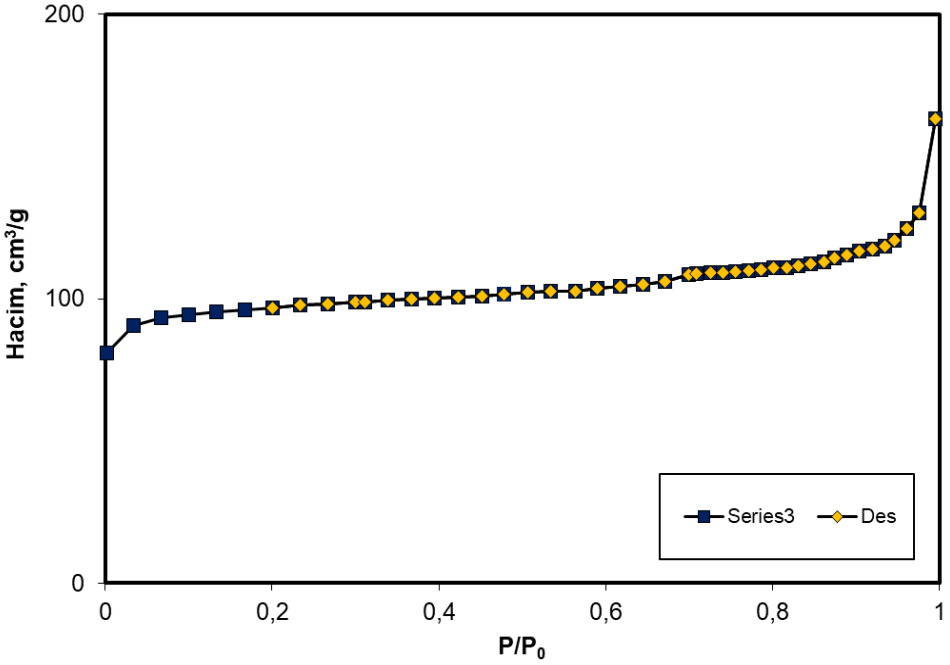
	HZSM-5	5-NİZSM-5	10-NiZSM-5	5-CuZSM-5	10-CuZSM-5
Kütlece % O	56,76	58,92	51,60	51,36	50,48
Kütlece % Al	0,80	0,58	0,67	0,82	0,90
Kütlece % Si	42,43	35,48	37,74	42,16	38,43
Kütlece % Cu	-	-	-	5,67	10,19
Kütlece % Ni	-	5,03	9,99	-	-

4.1.3 BET analiz sonuçları

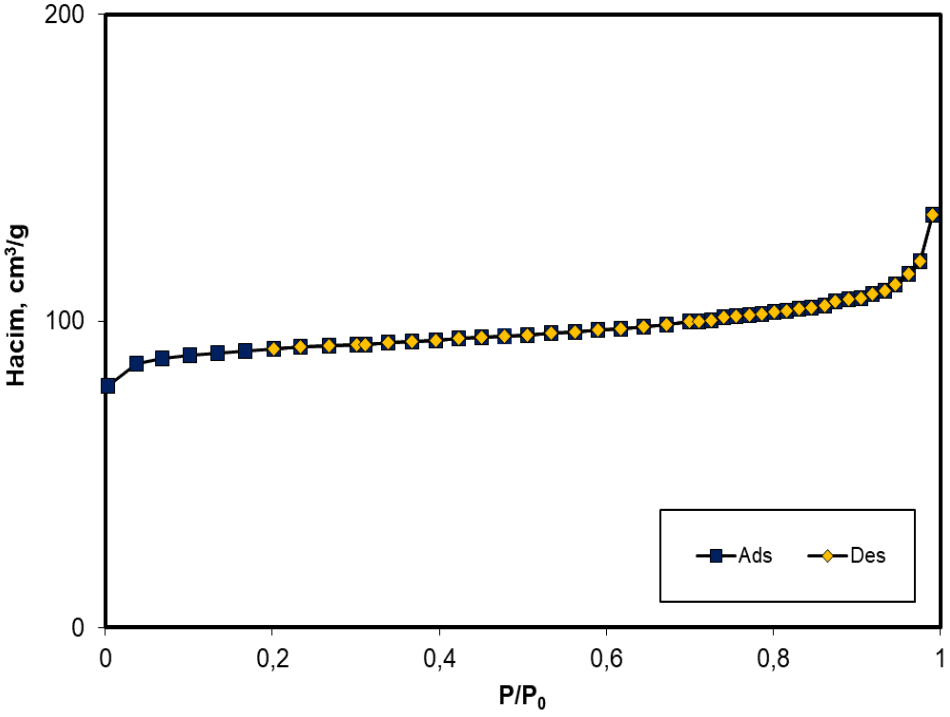
Hidrojen formunda ve metal yüklenmiş katalizörlerinin sorpsiyon grafikleri Şekil 4.11 - 4.15 arasında verilmiştir. N2 adsorpsiyon analizi Quantachrome NOVA cihazı kullanılarak yapılmıştır. BET yöntemi kullanılarak yüzey alanları ve sorpsiyon grafikleri çizilmiş, BJH yöntemiyle ise gözenek çapı ve hacimleri hesaplanmıştır.



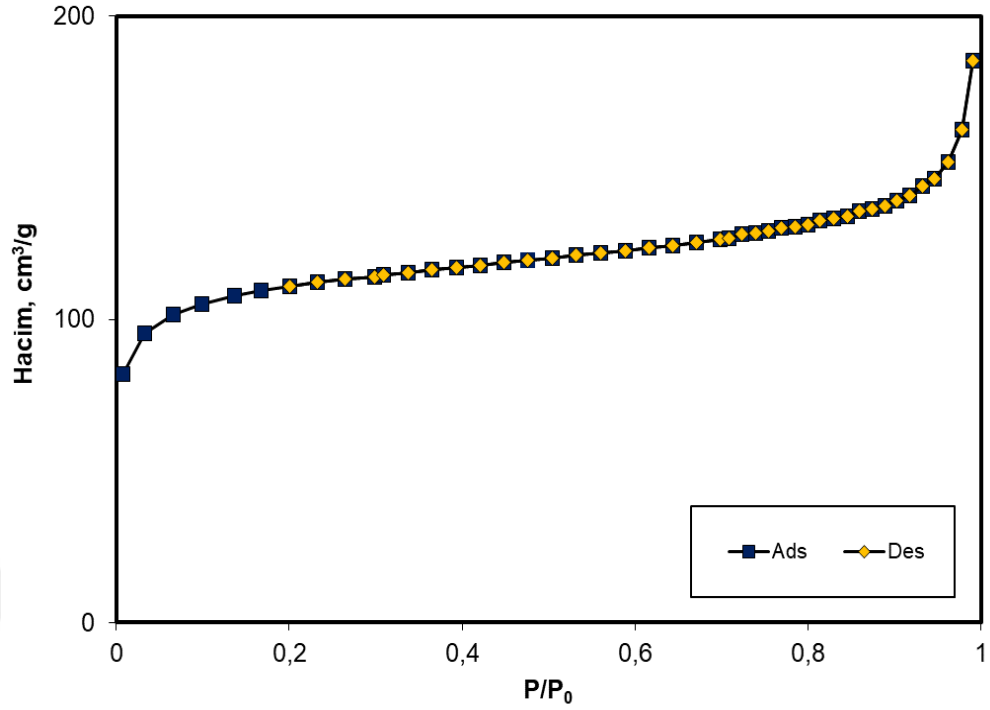
Şekil 4.11 HMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği



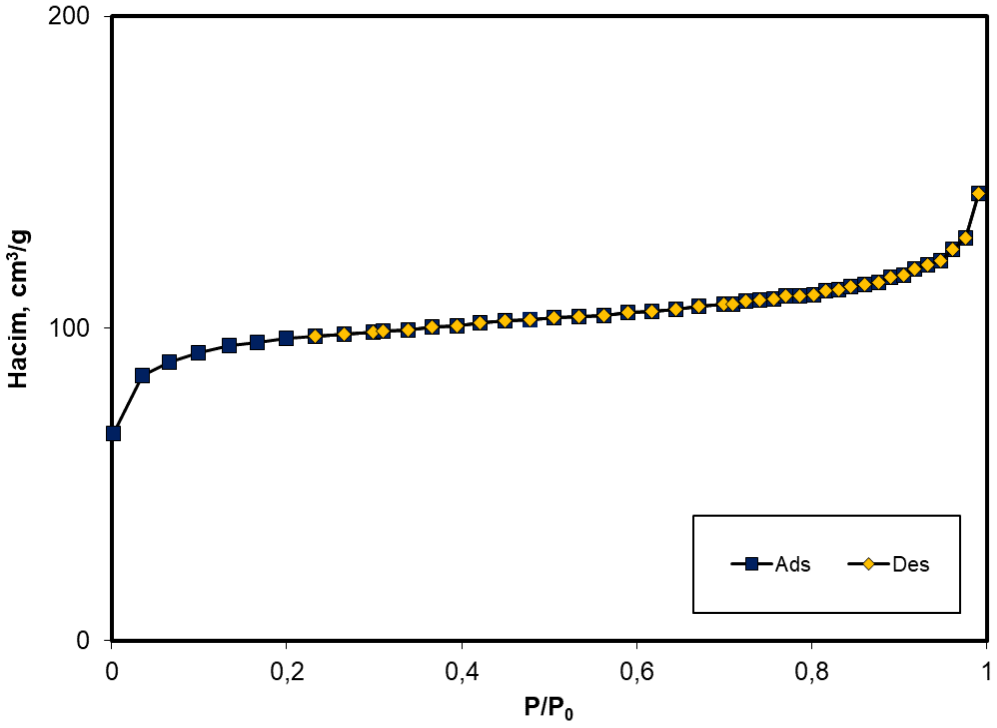
Şekil 4.12 5-NiMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği



Şekil 4.13 10-NiMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği



Şekil 4.14 5-CuMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği



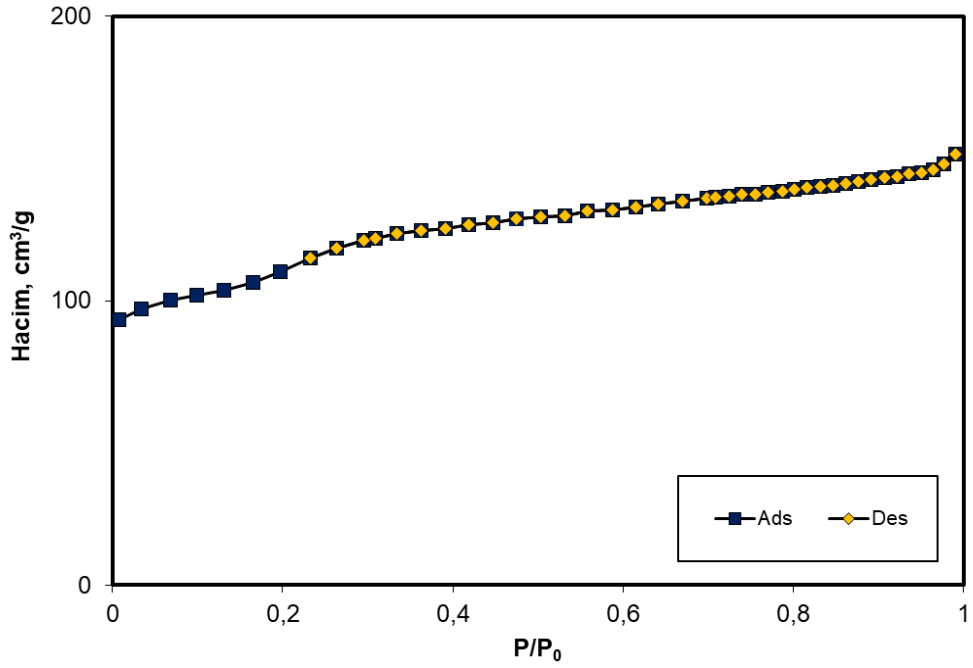
Şekil 4.15 10-CuMOR katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği

Mordenit katalizörlerinin BET yüzey alanları, BJH gözenek hacmi ve çapı Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında, Zeolyst firmasından alınan Mordenit katalizörünün yüzey alanı 315.887 m^2/g'dır. Farklı oranlarda ve farklı metal yüklemek beklendiği üzerine yüzey alanlarında düşüşe neden olmuştur. Aynı şekilde gözenek çapları katalizörlere metal yüklendiğinde kayda değer olmamakla birlikte azalmıştır.

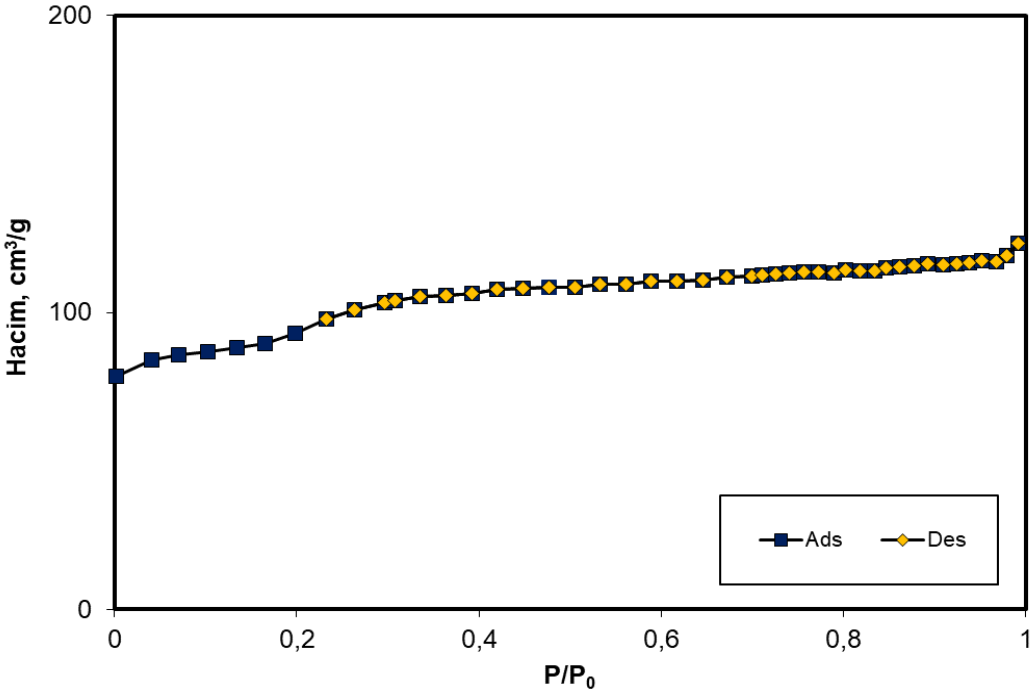
Çizelge 4.5 Mordenit katalizörlerin BET yüzey alanları

Katalizör	BET yüzey alanı (adsorpsiyon,m2/g)	BJH gözenek çapı (adsorpiyon, Å)	BJH gözenek hacmi (adsorpsiyon, cm3/g)
HMOR	315.887	20.10	0.3175
5-NiMOR	232.052	21.78	0.2527
10-NiMOR	216.748	19.20	0.2081
5-CuMOR	274.538	20.89	0.2869
10-CuMOR	235.754	18.78	0.2214

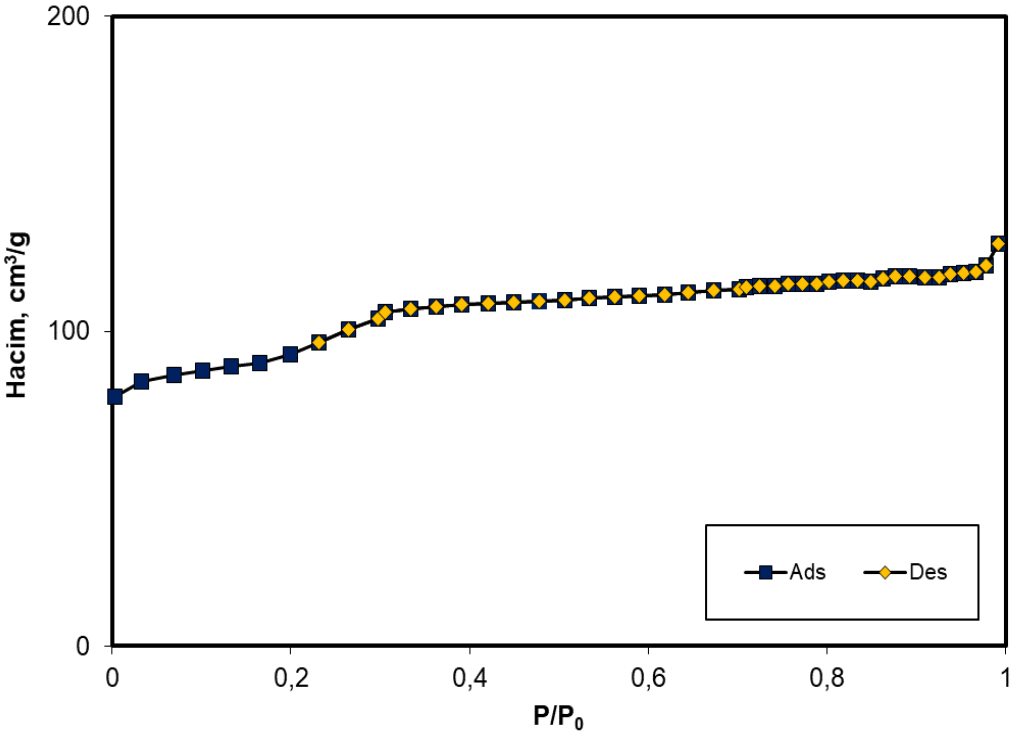
ZSM-5 katalizörlerine ait N2 absorpsiyon desorpsiyon grafikleri Şekil 4.16 – 4.20 arasında verilmiştir.



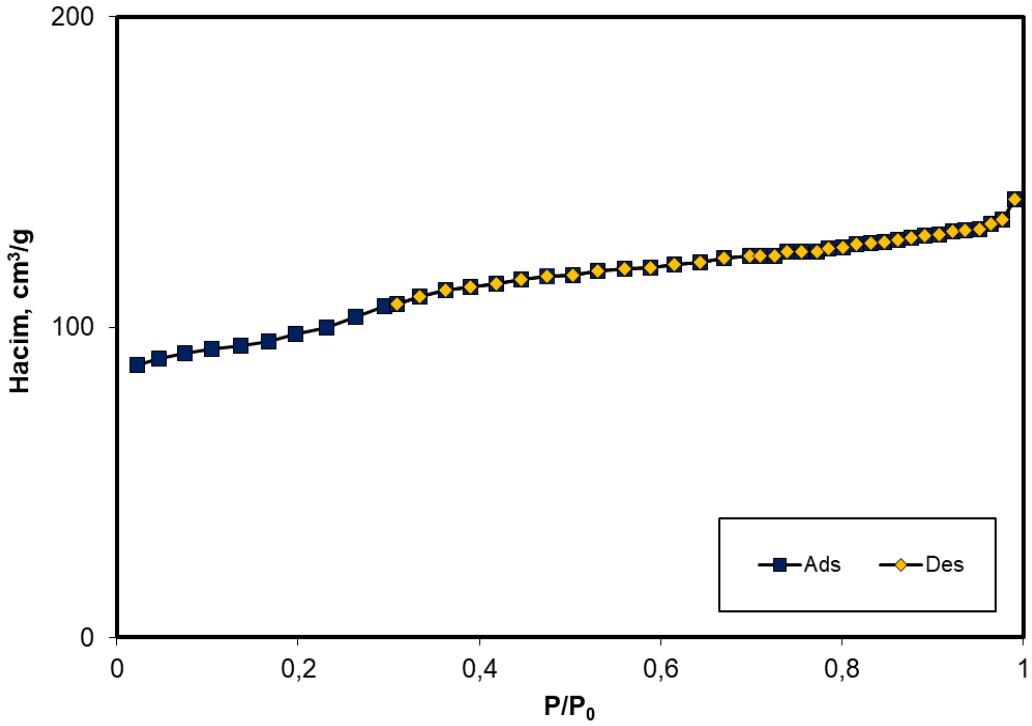
Şekil 4.16 HZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği



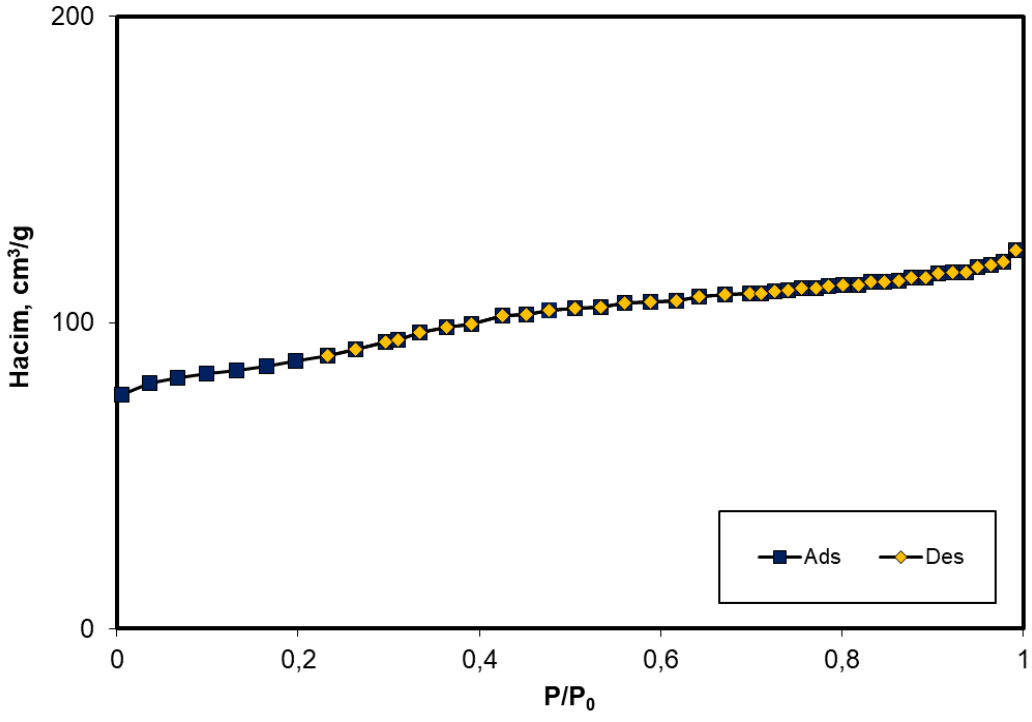
Şekil 4.17 5-NiZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği



Şekil 4.18 10-NiZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği



Şekil 4.19 5-CuZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği



Şekil 4.20 10-CuZSM-5 katalizörüne ait BET sorpsiyon grafiği

Çizelge 4.6'da ZSM-5 katalizörlerinin BET yüzey alanları, BJH gözenek hacmi ve çapı verilmiştir. Zeolyst firmasından alınan ZSM-5 katalizörünün BET analiziyle hesaplanan yüzey alanı 299.158 m^2/g'dır. Katalizörün hidrojen formuyla metal yükleme karşılaştırıldığında, metal yüklenen katalizörlerin yüzey alanlarında ve gözenek çaplarında azalma görülmüştür.

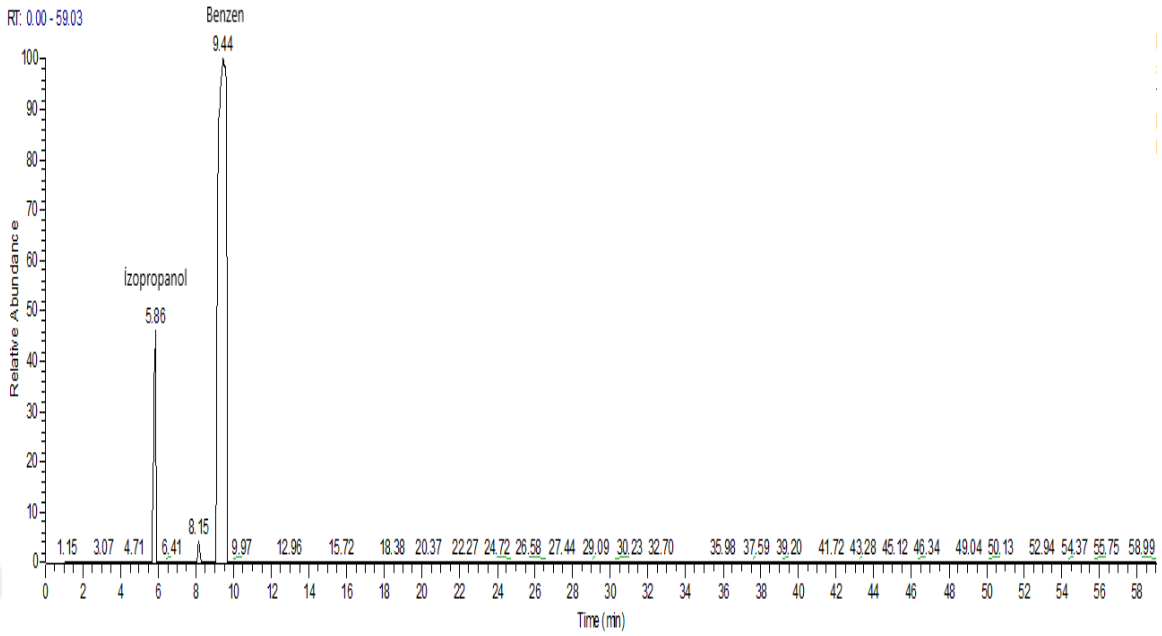
Çizelge 4.6 Mordenit katalizörlerin BET yüzey alanları

Katalizör	BET yüzey alanı (adsorpsiyon,m2/g)	BJH gözenek çapı (adsorpiyon, Å)	BJH gözenek hacmi (adsorpsiyon, cm3/g)
HZSM-5	299.158	15.67	0.2343
5-NiZSM-5	250.882	19.08	0.1521
10-NiZSM-5	254.343	15.56	0.1979
5-CuZSM-5	268.283	16.28	0.2184
10-CuZSM-5	238.247	16.06	0.1913

Analiz sonuçları genel değerlendirildiğinde, Mordenit ve ZSM-5 katalizörlerine ait adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri mezogözenekli katılardaki izotermi gösteren Tip 4'e uygun olduğu görülmüştür.

4.2 Katalizörlerin Testleri

Çalışmada, benzenin izopropanol ile alkilasyon reaksiyonunda Mordenit ve ZSM-5 katalizörlerin, farklı metal ve farklı yükleme oranlarının benzen dönüşüm ve kümen seçimliliğine etkisi test edilmiştir. Katalitik testler sonucunda elde edilen sıvı ürün hesaplamaları GC-MS analizleri ışığında yapılmıştır. Öncelikle elde edilen ürünlerin tanımlaması yapılması amacıyla, ürün analizleri yapılarak pik noktaları ve kalma süreleri belirlenmiştir. İlk aşama olarak hazırlanan besleme çözeltisinin analizi yapılmıştır. Kullanılan analiz methodu ile bileşen tayini yapılmıştır. Alkilasyonda kullanılan besleme çözeltisinin GC-MS pikleri Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21 Besleme çözeltisinin GC-MS analiz pikleri

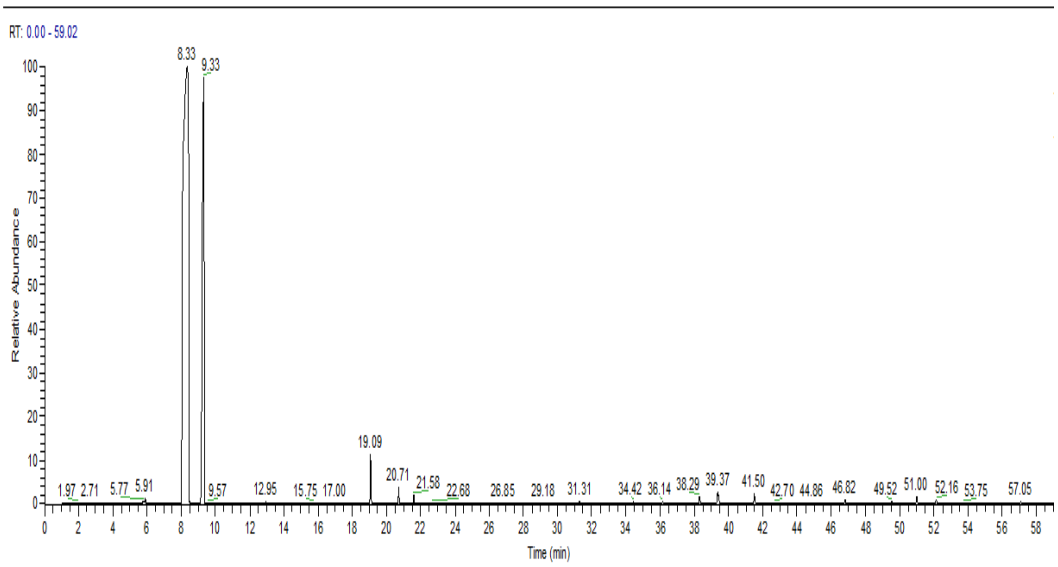
Şekil 4.21'de görülen besleme çözeltisine ait GC-MS piklerinini görüldüğü kalma süreleri kullanılan sıcaklık programlarına göre farklılık göstermektedir. Çalışmada kullanılan sıcaklık programına göre besleme çözeltesi kromotogramında izopropanol için kalma süresi 5,86 dk ve benzen için 9,44 dk'dır.

Benzer şekilde her katalizör için analizlenen ürünlerin, GC-MS analiz kromotogramlarının altında kalan alanlar dedektör cevap faktörüyle çarpılması koşuluyla her bir bileşen için kütlece % hesabı yapılmıştır.

Katalitik testler sonucunda alınan ürünlerin GC-MS pikleri ışığında her katalizör için farklı sıcaklık ve besleme hızlarında benzen dönüşüm ve kümen seçimlilik oranları, besleme çözeltisindeki oranları ile karşılaştırılarak tezin bu bölümünde sunulmuştur ve elde edilen veriler yorumlanmıştır.

4.2.1 Mordenit katalizör testleri

Mordenit katalizörüne % 5 ve % 10 oranlarında Ni ve Cu metalleri ıslak emdirme methodu kullanılarak yüklenmiş ve benzenin izopropanol ile alkilasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Testler sonucunda elde edilen ürünler yoğunlaştırıcı yardımıyla sıvı ürün olarak elde edilmiş ve bu ürünler GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Analizlenen ürünlerin sonucunda sıcaklık, boşluk hızı ve farklı oranlarda metal yüklemenin benzen dönüşüm ve kümen seçimliliklerine etkisine bakılmıştır.



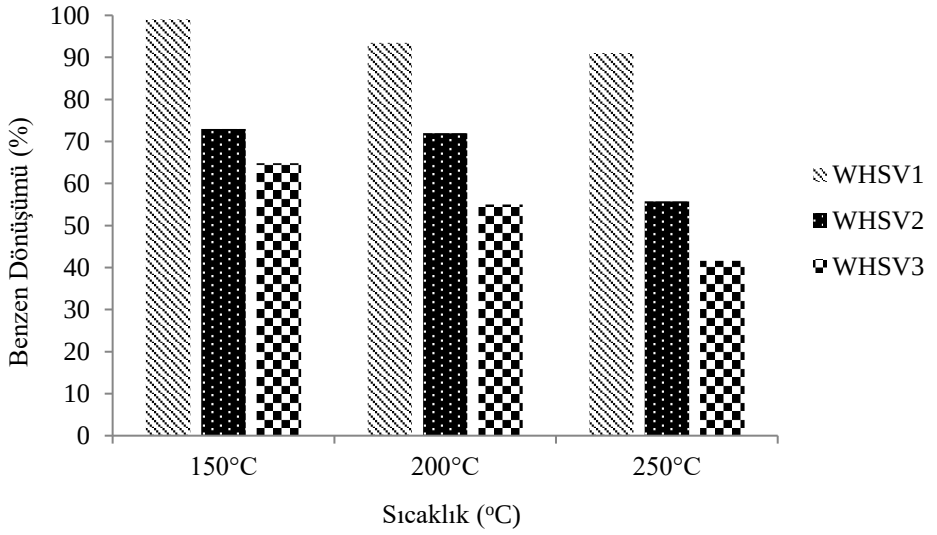
Şekil 4.22 HMOR katalizörünün sıvı ürün pikleri (250^{o}C WHSV1)

Hidrojen formundaki Mordenit katalizörü üzerinde gerçekleşen reaksiyon sonucu elde edilen sıvı ürünlerin kromotogramı Şekil 4.22'de verilmiştir. Kromotogram HMOR katalizörünün 250^{o}C WHSV1 boşluk hızına aittir. Analiz sonucunda görüldüğü üzere kalma süreleri IPA için 5,91 dk; benzen için 8,33 dk; kümen için 19,09 dk; 1,3 DIPB için 20,71 dk; 1,4 DIPB için 21,58 dk'dır. Diğer GC-MS pikleri EK 1'de verilmiştir.

Analiz sonucunda elde edilen kromotogramların altındaki alanlar, detektör cevap faktörü ile çarpılarak ürünlerin kütlece yüzdeleri hesaplanmıştır. Daha sonra her bir katalizör için benzen dönüşüm ve kümen seçimlilikleri hesaplanmıştır.

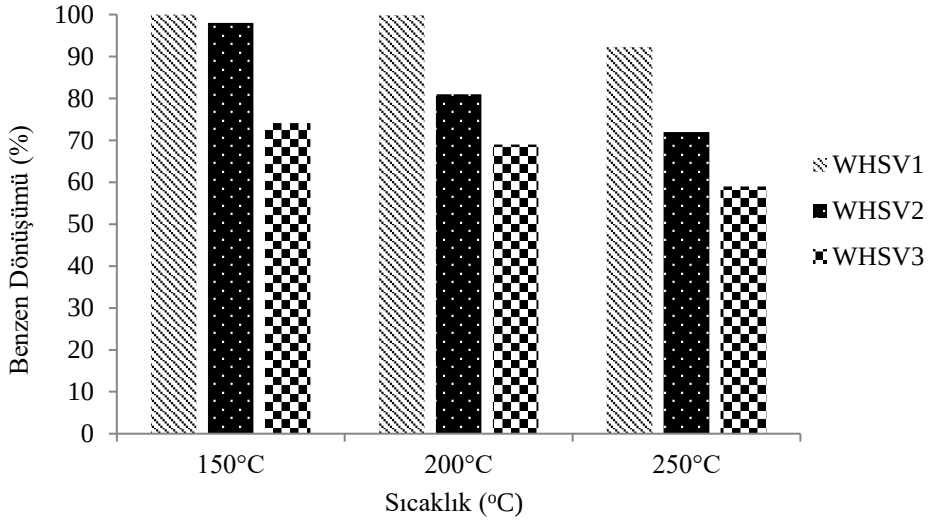
4.2.1.1 Mordenit katalizörler için % benzen dönüşümleri

Sabit yataklı reaktörde çalışılan benzenin izopropanol ile alkilasyon reaksiyonunda Mordenit katalizörler H-formunda, % 5 ve % 10 oranlarında Ni ve Cu metalleri eklenerek kullanılmıştır. Metal yüklenmiş ve yüklenmemiş Mordenit katalizörlerinin % benzen dönüşümleri hesaplanarak, boşluk hızı ve sıcaklık değişimine göre Şekil 4.23 – 4.27 arasında verilmiştir.



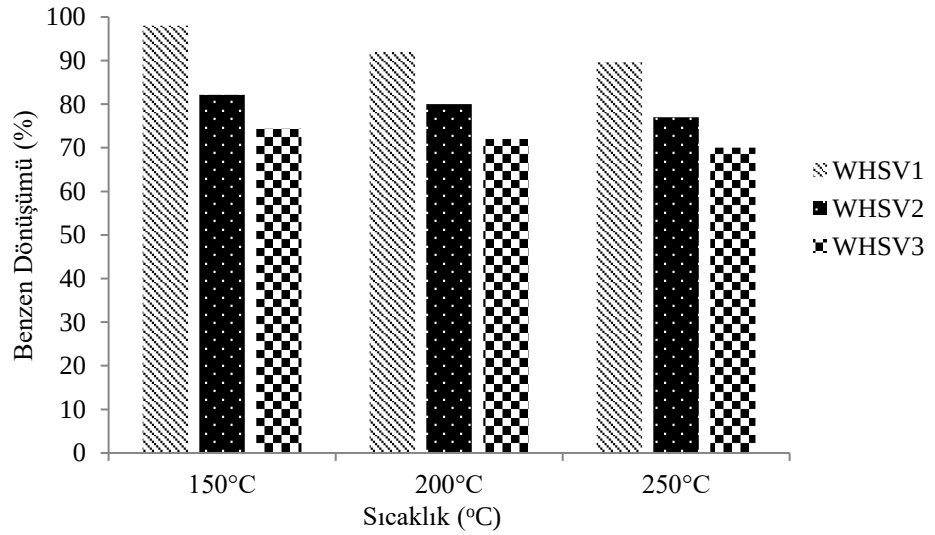
Şekil 4.23 HMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

Şekil 4.23'te Mordenit katalizörünün farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında % benzen dönüşümleri verilmiştir. Grafiğe göre en yüksek benzen dönüşümü % 99 ile 150°C, WHSV1'de gözlemlenmiştir. 150°C'de boşluk hızlarının 2 kat artmasıyla birlikte benzen dönüşümünün azaldığı görülmüştür. WHSV1' de % 99'larda olan benzen dönüşümü WHSV2'de % 74 ve WHSV3'de % 65'lere kadar gerilemiştir. Aynı şekilde 200°C'ye bakacak olursak boşluk hızlarının artmasıyla birlikte benzen dönüşümlerinin düştüğü görülmüştür. 250°C'de akış hızları arttığında benzen dönüşümleri azalmıştır.



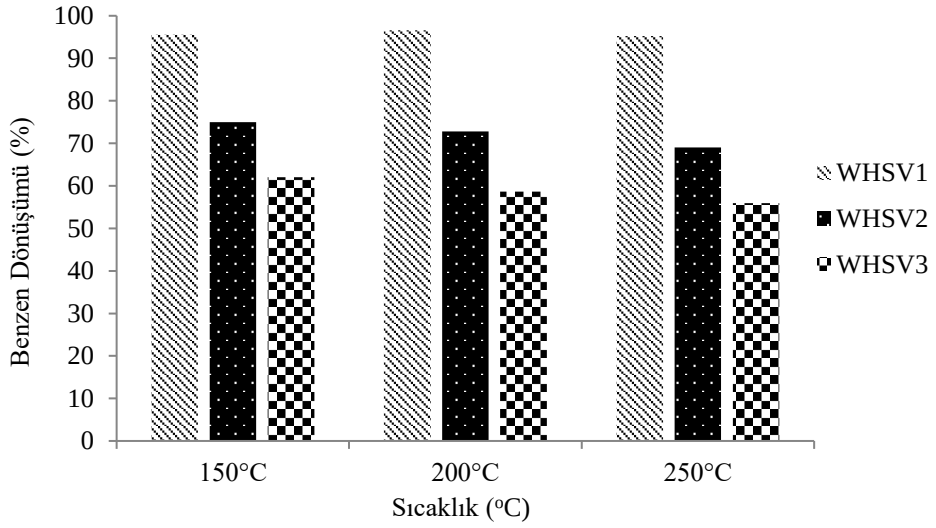
Şekil 4.24 5-NiMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

Şekil 4.24'te % 5 oranında Ni yüklenmiş Mordenit katalizörünün farklı boşluk hızları ve sıcaklıklarda benzen dönüşüm yüzdeleri verilmiştir. WHSV1 boşluk hızında 150°C'de benzen dönüşümü % 99,99 oranındayken, 200°C'de % 99,98 oranında, 250°C'de bu oran ise % 92,28 olmaktadır. Bu katalizör için belirlenen sıcaklıkların ve benzen dönüşüm yüzdelerinin ters orantılı olduğu görülmüştür. Grafiğe göre akış hızları arttıkça, benzen dönüşüm oranlarının azaldığı gözlenmiştir. Genel olarak HMOR katalizörüne göre % 5 oranında Ni yüklemenin dönüşüm değerlerini yükselttiği saptanmıştır.



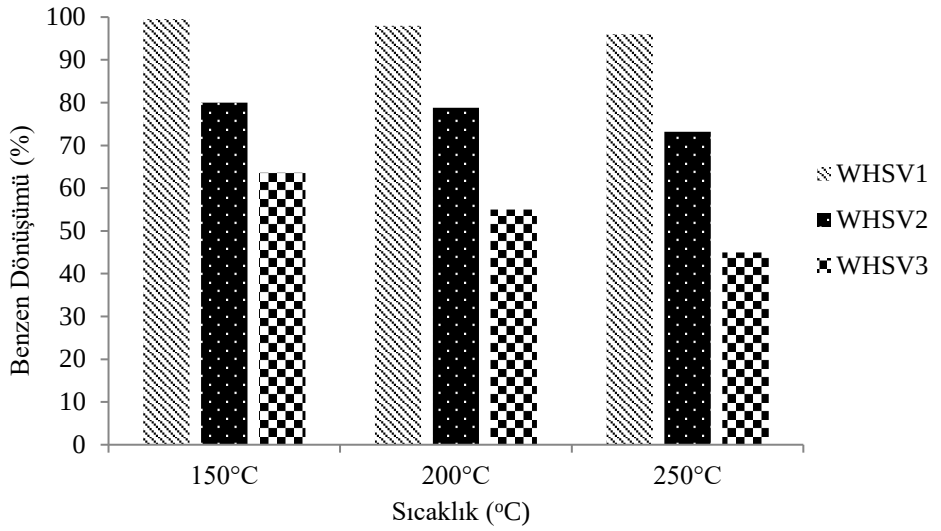
Şekil 4.25 10-NiMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

% 10 Ni metali yüklenmiş Mordenit katalizörüne ait sıcaklığa karşı benzen dönüşüm grafiği farklı akış hızlarında Şekil 4.25'te verilmiştir. 150^{o}C için WHSV1 ; WHSV2 ; WHSV3 akış hızlarında sırasıyla benzen dönüşümleri % 98, % 82, % 74'dır. Grafik incelendiğinde 3 sıcaklık içinde akış hızları arttıkça benzen dönüşümlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.24 ile Şekil 4.25 karşılaştırıldığında, Ni metal oranının arttırılmasıyla düşük boşluk hızlarında(1 st^{-1}, 2 st^{-1}) benzen dönüşümlerinin az da olsa azaldığı, yüksek boşluk hızı (3st^{-1}) içinse aynı oranlarda olduğu görülmüştür.



Şekil 4.26 5-CuMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

% 5 oranında Cu metali yüklenen Mordenit katalizörlerinin benzen dönüşüm yüzdeleri Şekil 4.26' da verilmiştir. Grafiğe göre aynı boşluk hızlarında farklı sıcaklık değerleri incelendiğinde, benzen dönüşüm oranlarının birbirlerine çok yakın değerlerde olduğu görülmüştür. 150^{o}C'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 akış hızları için sırasıyla benzen dönüşümleri % 96, % 75, % 62 olarak hesaplanmıştır. En düşük benzen dönüşüm oranlarının WHSV3 için 200^{o}C ve 250^{o}C'de olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.27 10-CuMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

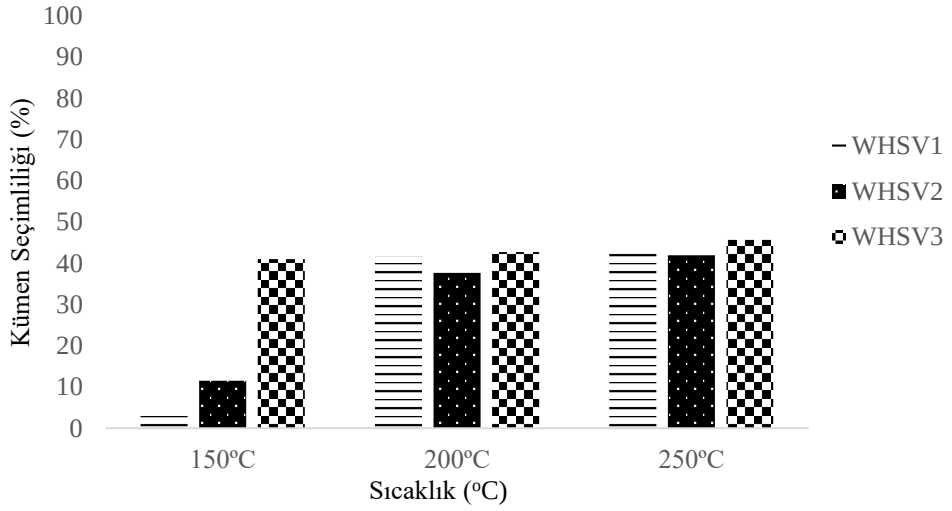
Mordenit katalizörüne Cu metali yükleme % 5 arttırılarak % 10 oranına çıkartılmıştır. Şekil 4.27'deki grafiğe göre Cu metali arttırmanın sıcaklık ve boşluk hızlarının benzen dönüşümüne oranı görülmüştür. Benzen dönüşümü sıcaklıkla ters orantılı olarak azalmıştır. En yüksek dönüşüm 150°C'de WHSV1'de % 99,57 olarak gözlemlenmiştir. Bu oran % 5 oranında Cu yüklenen katalizörle kıyaslandığında daha yüksektir. En düşük dönüşüm oranları ise WHSV3'te her 3 sıcaklık içinde görülmüştür.

Mordenit katalizörlerinin benzen dönüşümleri incelendiğinde, katalizöre Ni metal yüklemenin en yüksek benzen dönüşümünü aynı sıcaklık ve WHSV'de arttırdığı görülmüştür. Mordenit katalizörüne Cu metali yüklemenin ve metal oranı arttırmanın benzen dönüşümüne olumlu etki ettiği görülmüştür. En yüksek benzen dönüşümlerinin ise 5 katalizör içinde 150°C'de WHSV1'de olduğu görülmüştür.

Benzen dönüşüm oranları bakımından, Mordenit ve metal yüklü Mordenit katalizörlerine boşluk hızlarının etkisi incelendiğinde, boşluk hızı arttıkça dönüşümlerin ters orantılı olarak azaldığı gözlemlenmiştir.

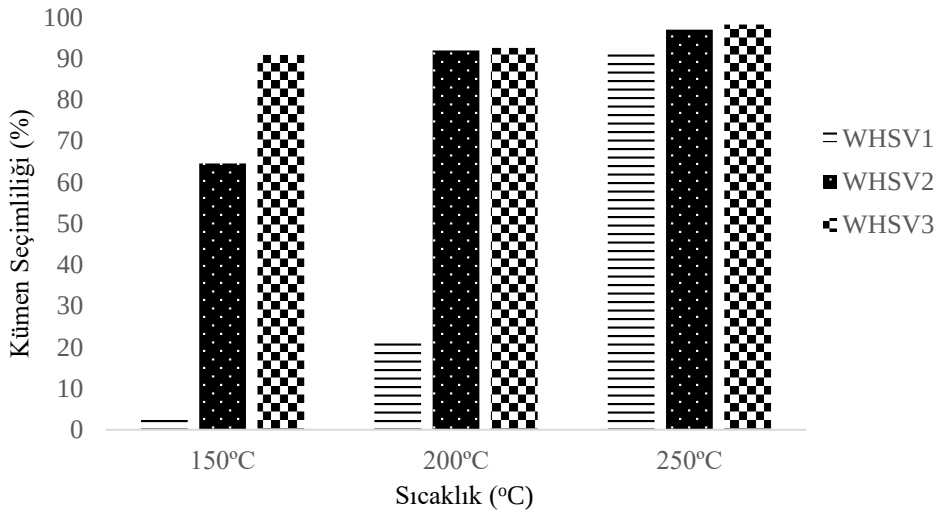
4.2.1.2 Mordenit katalizörler için kümen seçimlilikleri

Hidrojen formunda ve metal yüklü ZSM-5 katalizörlerinin katalitik testleri sonucunda elde edilen sıvı ürün analizlerinden sonra kümen seçimlilik hesapları yapılmıştır. Kümen seçimliliğinin sıcaklık ve akış hızıyla değişim grafikleri Şekil 4.28 - 4.32 arasında verilmiştir.



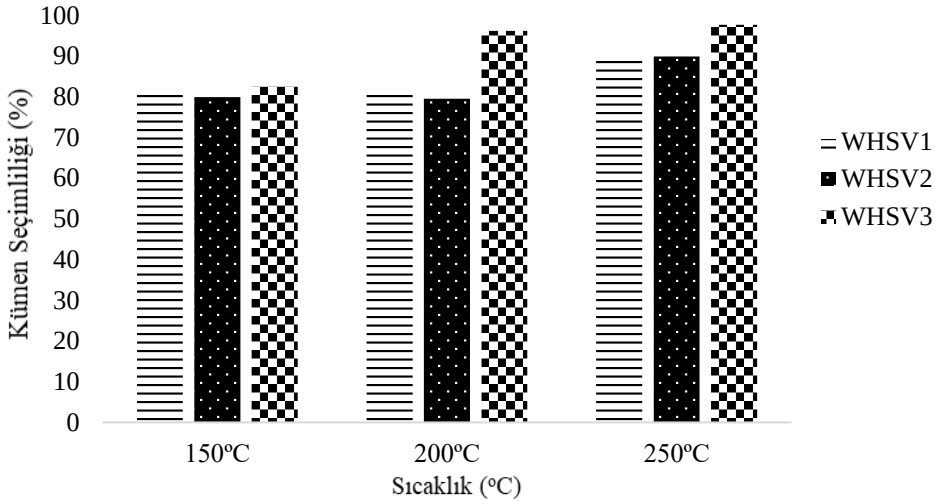
Şekil 4.28 HMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

HMOR katalizörüne ait kümen seçimlilikleri Şekil 4.28'de verilmiştir. HMOR için en yüksek kümen seçimliliğinin % 45,65 ile 250ºC'de WHSV3 hızında görülürken, en düşük seçimlilik % 3 ile 150ºC'de WHSV1 hızında görülmüştür. Grafik incelendiğinde, sıcaklık artışıyla birlikte kümen seçimliliği 3 boşluk hızı içinde artmaktadır. 250ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 için kümen seçimlilikleri sırasıyla % 43,21; % 41,91; % 45,65'tir.



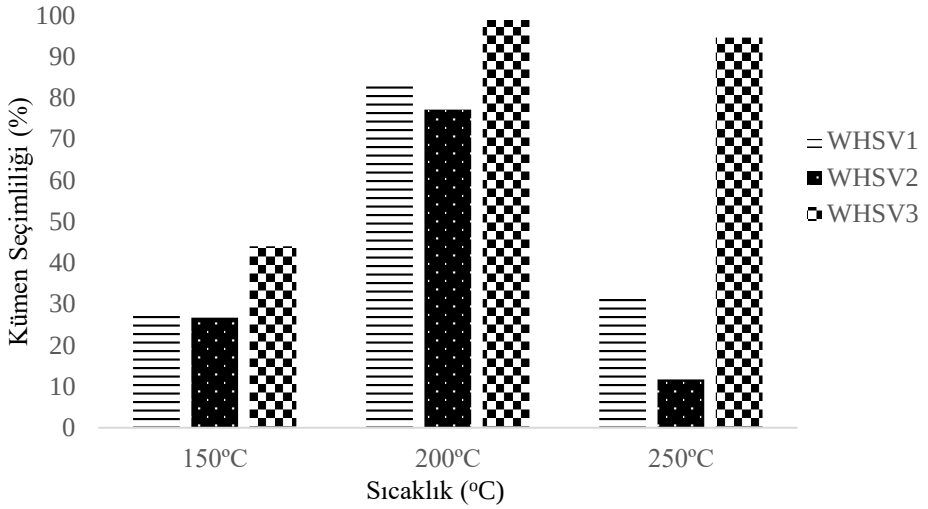
Şekil 4.29 5-NiMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

Şekil 4.29'da % 5 oranında Ni metali yüklenmiş Mordenit katalizörünün kümen seçimliliğine sıcaklık ve boşluk hızının etkisi verilmiştir. En yüksek kümen seçimliliği % 98,28 ile 250ºC'de WHSV3 hızında görülmüştür. 3 boşluk hızı içinde en yüksek seçimlilikler 250ºC'de görülmektedir. 5-NiMOR katalizörü için boşluk hızı ve sıcaklık arttıkça kümen seçimliliği artmaktadır. 250ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 için kümen seçimlilikleri sırasıyla % 92,40; % 97,02; % 98,28'tir. Ni metali yüklemenin kümen seçimliliğine etkisi incelendiğinde, HMOR katalizörü için en yüksek kümen seçimlilik değeri 250ºC'de WHSV3 akış hızında % 45,65 olarak görülürken, % 5 oranında Ni metal yüklenen Mordenit katalizörü için en yüksek kümen seçimliliği yine aynı sıcaklık ve boşluk hızında 2,15 katına çıkarak % 98,28 olmuştur.



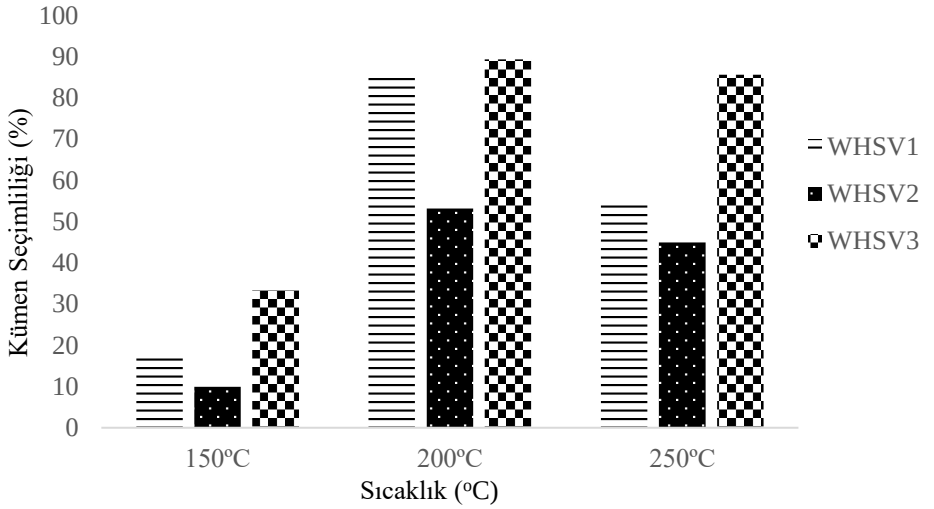
Şekil 4.30 10-NiMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

% 5 oranında Ni metal oranı arttırılarak % 10 metal yüklenilen Mordenit katalizörünün sıcaklık ve akış hızıyla kümen seçimliliğinin değişiklikliğini gösteren grafik Şekil 4.30'da verilmiştir. En yüksek seçimlilikler, 200ºC'de WHSV3 akış hızında % 96,20 ve 250ºC'de WHSV3 akış hızında % 97,69 olarak görülmektedir. Grafik incelendiğinde ise genellikle akış hızı ve sıcaklık arttığında seçimliliğe olumlu yönde etki etmektedir. 10-NiMOR katalizörü için en düşük seçimlilik değerinin % 79,50 ile 200ºC'de WHSV2'de olduğu görülmüştür. % 79,89 ile ikinci en düşük değer ise yine 150ºC'de WHSV2 akış hızında görülmüştür. % 5 oranında Ni metali yüklenmiş katalizör ile karşılaştırıldığında, metal oranı arttırmanın kümen seçimliliğine düşük sıcaklık ve akış hızlarında olumlu yönde etkisi olmuştur.



Şekil 4.31 5-CuMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

Mordenit katalizörüne % 5 oranında Cu metali yüklenerek yürütülen katalitik testler sonucunda kümen seçimliliği grafiği Şekil 4.31'de verilmiştir. Grafiğe bakıldığında, 150ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 için yüzde kümen seçimlilik değerleri sırasıyla % 28,29; % 26,67; % 44,00 iken, 200ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 için yüzde kümen seçimlilik değerleri sırasıyla %83,10; %77,12; %98,89 iken, 250ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 için yüzde kümen seçimlilik değerleri sırasıyla %31,93; %11,71; %94,65'tir. Her bir boşluk hızı için en yüksek seçimlilik değerleri 200ºC'de gözlenmektedir.



Şekil 4.32 10-CuMOR katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

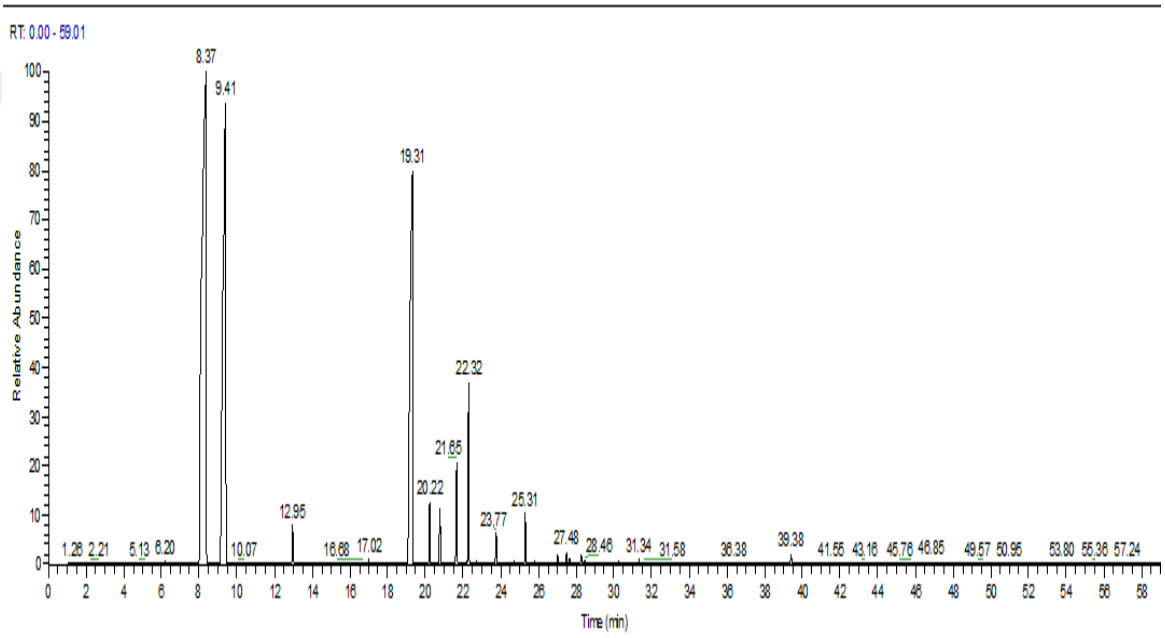
%10 oranında Cu metali katkılanmış ZSM-5 katalizörlerinin kümen seçimlilikleri Şekil 4.32'de verilmiştir. 150ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 için kümen seçimlilikleri sırasıyla %17,96; %9,94; %33,37 iken, 200ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 için kümen seçimlilikleri sırasıyla %84,82; %53,17; %89,31 iken, 250ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 için kümen seçimlilikleri sırasıyla %55,03; %44,98; %85,62 olmaktadır. Her sıcaklık için akış hızları kıyaslandığında en düşük seçimliliklerin WHSV2'de görüldüğü gözlenmiştir. %5 oranında Cu metali yüklenmiş ZSM-5 katalizörü ile kıyaslandığında, Cu metal oranının arttırılmasının kümen seçimliliğini olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

Mordenit katalizörlerinin kümen seçimlilikleri incelendiğinde, katalizöre Ni metal yüklemenin en yüksek kümen seçimliliğini aynı sıcaklık ve WHSV'de arttırdığı görülmüştür. Ni metal oranı arttırmanın ise, en yüksek kümen seçimliliğini etkilemezken, daha düşük sıcaklık ve akış hızları için kümen seçimliliklerini arttırdığı görülmüştür. Mordenit katalizörüne Cu metali yüklemenin ve metal oranı arttırmanın kümen seçimliliğine olumlu etki ettiği görülmüştür.

Kümen seçimlilik değerlerine bakıldığında ise metal yüklü ve hidrojen formundaki Mordenit katalizörleri için en yüksek sonuçlar 250ºC'de WHSV3 boşluk hızındadır.

4.2.2 ZSM-5 katalizörlerin testleri

ZSM-5 katalizörlerine % 5 ve % 10 oranlarında Ni ve Cu metalleri yüklenmiş ve benzenin izopropanol ile alkilasyon reaksiyonunda katalizörler test edilmiştir. Sıvı ürün analizleri GC-MS analizleri sonucunda, pik alanı dedektör cevap faktörüyle çarpılarak bulunmuştur. Besleme çözeltisinde bulunan benzen kütlesininden ürün kütlesi çıkartılarak tekrar besleme kütlesine bölünerek bulunan benzen dönüşüm ve kümen seçimlilik oranları hesaplanmıştır.



Şekil 4.33 HZSM-5 katalizörünün sıvı ürün pikleri (250^{o}C WHSV1)

Şekil 4.33'te Hidrojen formundaki ZSM-5 katalizörünün reaksiyon sonu analizlenen sıvı ürün kromotogramı verilmiştir. Kromotogramda görüldüğü üzere kalma süreleri IPA için 5,13 dk; benzen için 8,37 dk; toluen için 12,95; kümen için 19,31 dk; 1,3 DIPB için 20,22 dk; 1,4 DIPB için 21,65 dk'dır. Alkilasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen temel ürün kümendir. Diğer GC-MS analiz pikleri EK 1'de verilmiştir.

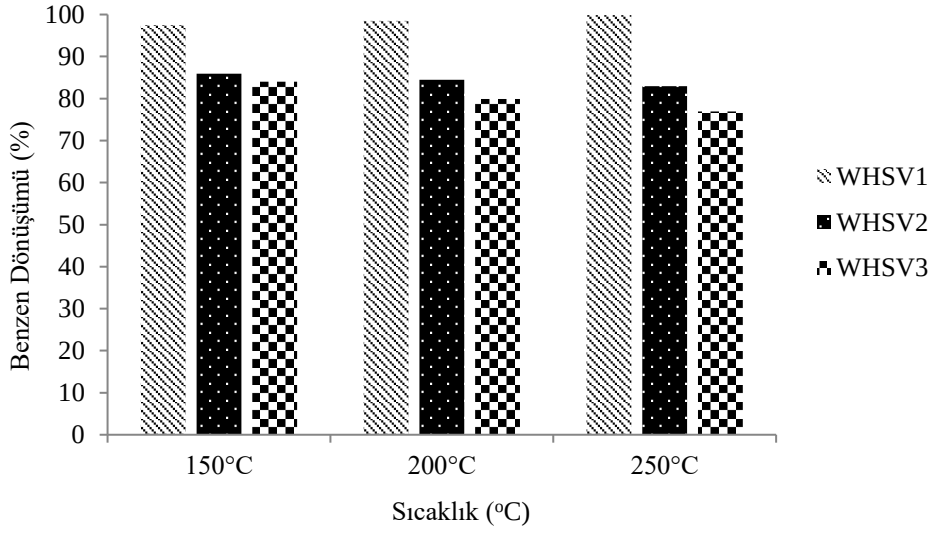
Analiz sonucunda elde edilen kromotogramların altındaki alanlar, detektör cevap faktörü ile çarpılarak ürünlerin kütlece yüzdeleri hesaplanmıştır. Daha sonra her bir katalizör için

benzen dönüşüm ve kümen seçimlilikler hesaplanmıştır.

GC-MS pikleri incelendiğinde, Mordenit katalizöründen farklı olarak ZSM-5 katalizöründe toluen bileşiğine rastlanmıştır. Ek olarak benzen ve kümen türevi bileşiklerin oluşumuna fazlasıyla rastlanmıştır. Bu veri literatürle de uyumludur; Odedairo vd. (2013) benzenin izopropanol ile alkilasyonunda toluen seçimliliğinin ZSM-5 katalizöründe, Mordenit katalizörüne oranla fazla olduğunu savunmaktadırlar.

4.2.2.1 ZSM-5 katalizörler için % benzen dönüşümleri

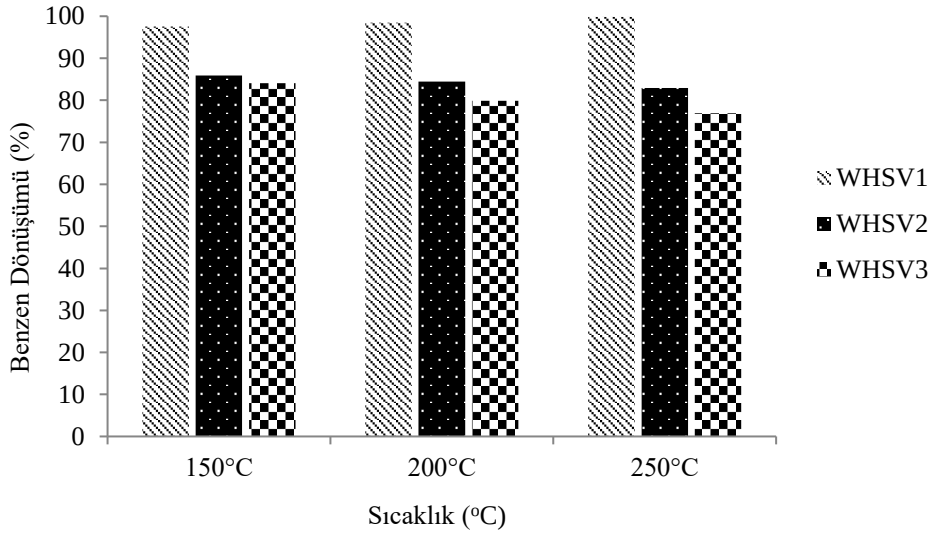
Hidrojen formunda ve metal yüklü ZSM-5 katalizörlerinin katalitik testleri sonucunda elde edilen sıvı ürün analizlerinden sonra benzen dönüşüm hesapları, pik alanları dedektör cevap faktörleriyle çarpılarak bulunmuştur. Besleme çözeltisindeki benzen oranından, sıvı üründeki benzen oranının çıkartılıp; beslemedeki oranına tekrar bölünüp yüzdesinin hesaplanmasıyla bulunan sonuçlar Şekil 4.34 – 4.38 arasında grafiğe dökülmüştür. Grafiklerde benzen dönüşümlerinin sıcaklık ve boşluk hızı ile değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.34 HZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

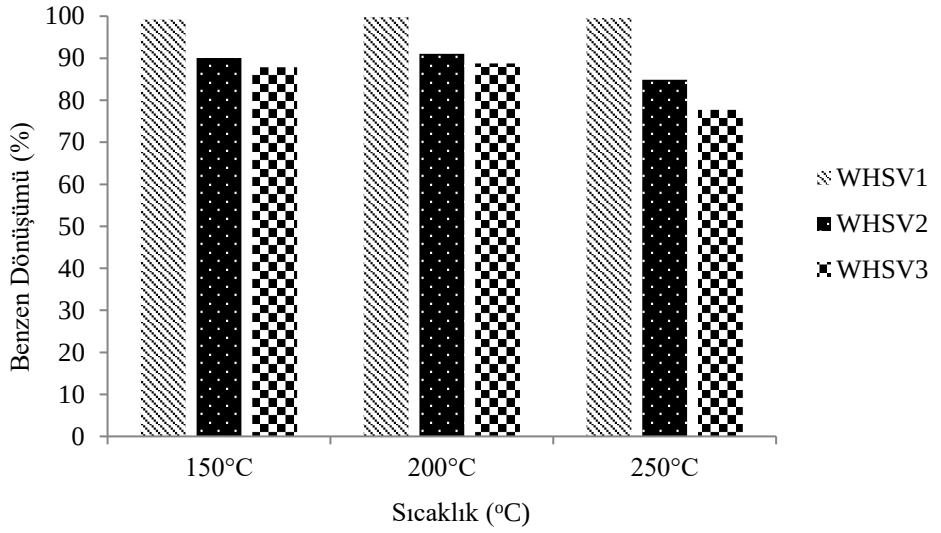
Hidrojen formunda alınan ZSM-5 katalizörüne ait benzen dönüşümüne karşılık sıcaklık grafiği Şekil 4.34'te verilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere 150°C'de WHSV1 ; WHSV2 ;WHSV3 akış hızlarına ait benzen dönüşümleri sırasıyla % 97,54 % 85,89 % 84,03 olarak

ölçülürken, 200ºC için % 98,49, % 84,45, % 79,91, 250ºC için ise % 99,83, % 82,92, % 76,94'dır. En yüksek benzen dönüşümleri 150ºC, 200ºC ve 250ºC'de WHSV1 akış hızlarında görülmüştür. En düşük dönüşüm ise 150ºC'de WHSV2'de gözlemlenmiştir. Boşluk hızı arttıkça benzen dönüşümlerinin ise azaldığı görülmüştür.



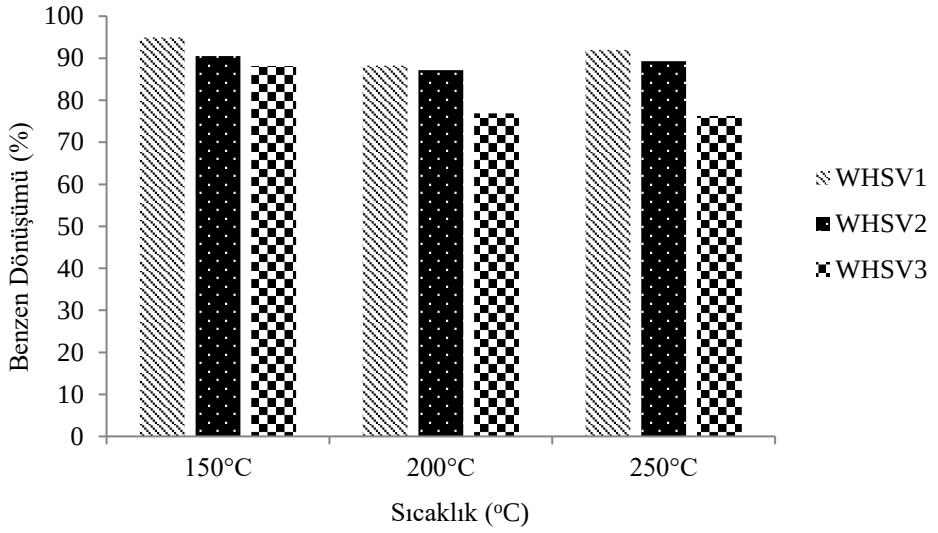
Şekil 4.35 5-NİZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

ZSM-5 katalizörüne % 5 oranında Ni metali yüklenerek reaksiyona etkisi incelenmiştir. Katalitik testleri sonucunda hesaplanan benzen dönüşümü oranları Şekil 4.35'te verilmiştir. Buna göre en yüksek benzen dönüşümü üç sıcaklık içinde WHSV1 boşluk hızında gözlenmiştir ve değerleri birbirine çok yakındır. Aynı sıcaklıkta boşluk hızları arttıkça benzen dönüşümleri azalmaktadır. 150ºC sıcaklığı inceleyecek olursak, WHSV1; WHSV2; WHSV3 boşluk hızları için dönüşüm yüzdeleri sırasıyla 99,28; 92,18; 86,44 olarak hesaplanmıştır. ZSM-5 katalizörüne Ni metali yüklemenin benzen dönüşümlerini olumlu etkilediği görülmüştür.



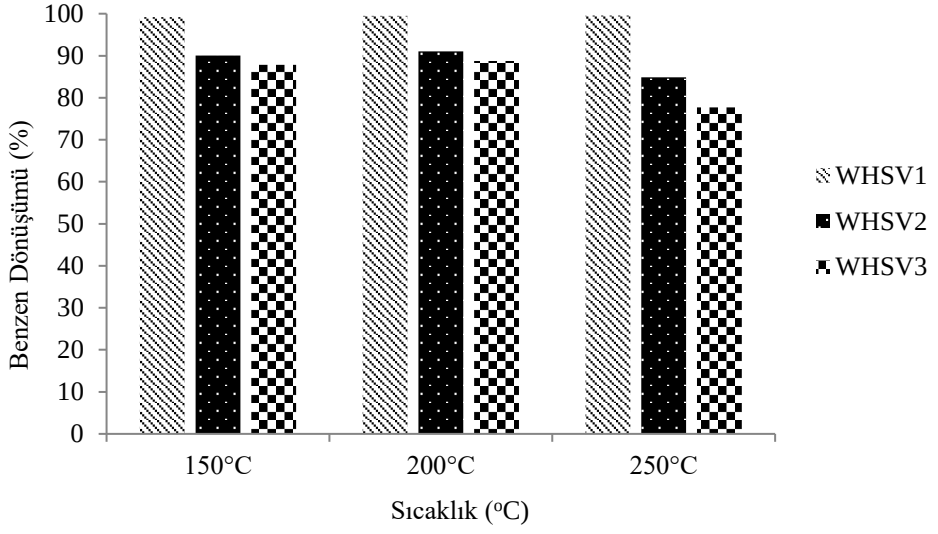
Şekil 4.36 10NİZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

ZSM-5 katalizörüne Ni metal yükeleme oranını % 5 arttırarak % 10'a çıkarttığımızda, 150°C, 200°C ve 250°C de farklı akış hızlarında benzen dönüşümleri Şekil 4.36'da verilmiştir. Görüldüğü üzere, WHSV1'de 150°C; 200°C ve 250°C de sırasıyla benzen dönüşümleri % 99,16; % 99,83 ve % 99,59 olarak hesaplanmıştır. WHSV2'de ise 150°C; 200°C ve 250°C'de sırasıyla benzen dönüşümleri % 90,03; % 91,03 ve % 84,86 olarak hesaplanmıştır. Son olarak WHSV3' e baktığımızda, 150°C; 200°C ve 250°C'de sırasıyla benzen dönüşümleri % 87,81; % 88,77 ve % 77,68 olarak hesaplanmıştır. Genel grafiğe bakıldığında ise boşluk hızları arttıkça benzen dönüşümleri azalmaktadır. %5 Ni metal yüklenmiş ZSM-5 katalizörle karşılaştırıldığında, % 10 Ni yüklenmiş ZSM-5 katalizöründen daha yüksek benzen dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 4.37 5-CuZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

% 5 oranında Cu metali yüklenmiş ZSM-5 katalizörünün katalitik testleri tamamlandığında elde edilen benzen dönüşüm grafiği Şekil 4.37'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde en yüksek dönüşüm oranının % 94,91 ile 150°C'de WHSV1 akış hızında olduğu görülmüştür. Buna ek olarak en düşük dönüşüm oranı ise 200°C ve 250°C'de WHSV3 boşluk hızında görülmüştür. Dönüşüm oranlarının aynı sıcaklıkta boşluk hızları arttıkça azaldığı gözlenmiştir.



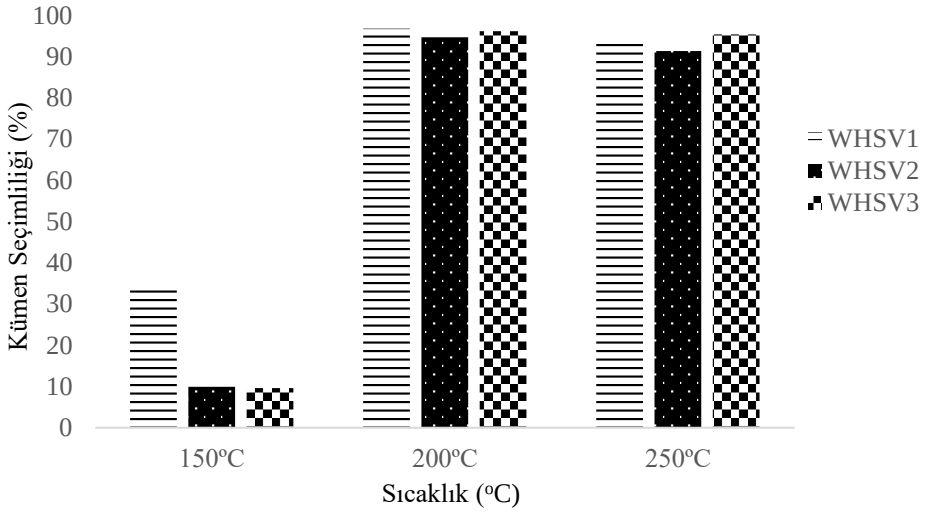
Şekil 4.38 10-CuZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda % benzen dönüşümü

Şekil 4.38'de % 10 oranında Cu metali yüklenmiş ZSM-5 katalizörüne ait sıcaklık ve akış hızıyla benzen dönüşüm grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde, akış hızları arttığında, benzen dönüşüm oranlarının her sıcaklık için azaldığı görülmüştür. Sıcaklıkla benzen dönüşümlerine baktığımızda, en yüksek dönüşümler 150^{o}C, 200^{o}C ve 250^{o}C'de WHSV1 hızında görülmüştür. WHSV1 boşluk hızında 150^{o}C; 200^{o}C; 250^{o}C sıcaklıklarında döüşümler sırasıyla % 99,16; % 99,48; % 99,59'dur. Aynı sıcaklık için WHSV akış hızları karşılaştırıldığında, en yüksek dönüşüm oranları WHSV1'de görülürken , en düşük dönüşüm oranları WHSV3'te görülmektedir. % 5 oranında Cu metali yüklenmiş ZSM-5 katalizörü ile karşılaştırıldığında, % 10 oranında Cu yüklemenin benzen dönüşümüne olumlu etkisi olduğu görülmüştür.

ZSM-5 katalizörlerinin benzen dönüşümleri incelendiğinde, katalizöre Ni metal yüklemenin en yüksek benzen dönüşümünü aynı sıcaklık ve WHSV'de arttırdığı görülmüştür. Mordenit katalizörüne Cu metali yüklemenin ve metal oranı arttırmanın benzen dönüşümüne olumlu etki ettiği görülmüştür. Ni metali yüklemenin benzen dönüşümlerine olumlu etkisi aynı oran, sıcaklık ve boşluk hızında Cu metaline göre daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

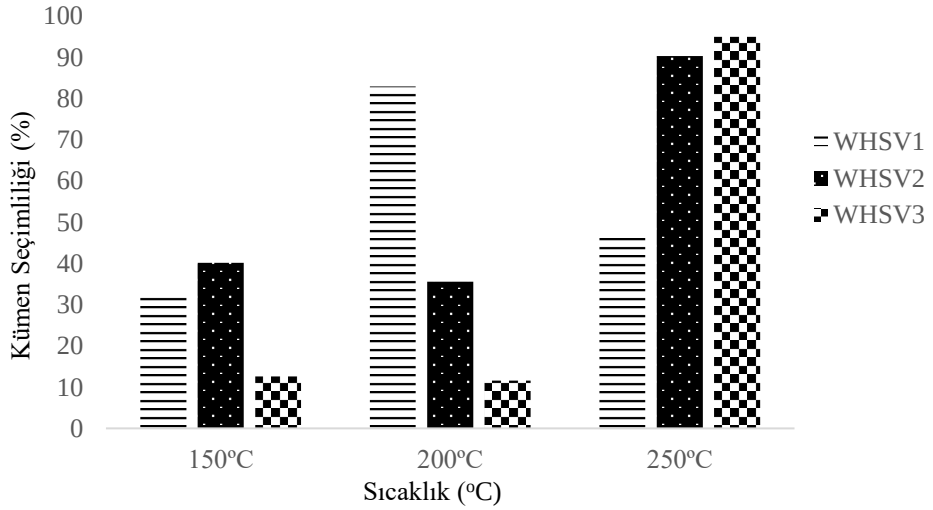
4.2.2.2 ZSM-5 katalizörler için kümen seçimlilikleri

Alkilasyon reaksiyonu sonunda metal yüklenmiş ve hidrojen formundaki ZSM-5 katalizörlerinin kümen seçimliliklerine etkisi incelenmiştir. Farklı sıcaklık ve akış hızlarında yürütülen deneylerde farklı oranlarda metal yüklemeninde etkisi karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda her katalizör için sıcaklık ve akış hızıyla kümen seçimlilik değişim grafikleri Şekil 4.39 – 4.43 arasında verilmiştir.



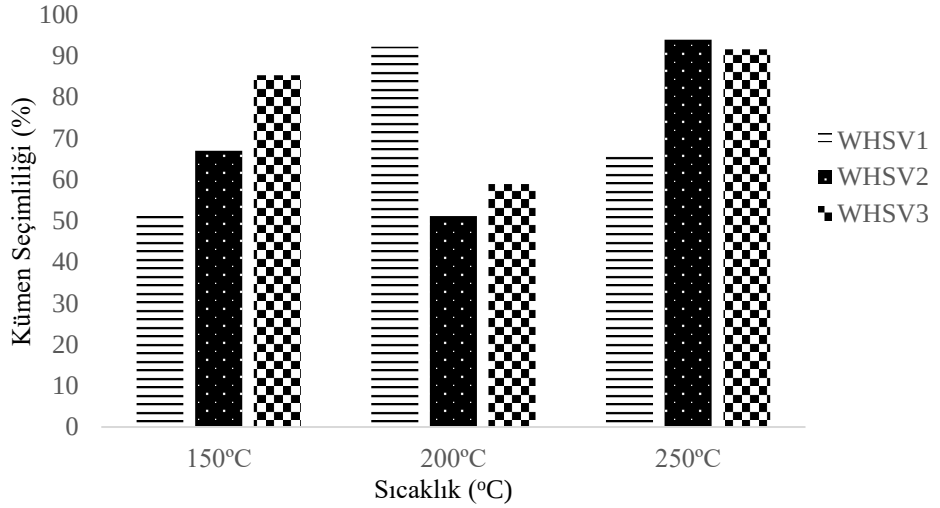
Şekil 4.39 HZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

Şekil 4.39'da hidrojen formundaki ZSM-5 katalizörünün üzerinden yürütülen katalitik deneylerin sonucunda elde edilen kümen seçimlilikleri verilmiştir. Buna göre, sıcaklık değerlerine karşılık seçimlilikler incelendiğinde en düşük oranların 150ºC'de elde edildiği görülmüştür. 150ºC'de % 33,96 ile en yüksek değer WHSV1 akış hızında elde edilmiştir. 200ºC ve 250ºC'de ise en düşük seçimlilikler WHSV2 de görülürken, en yüksek seçimlilikler WHSV3'te görülmüştür.



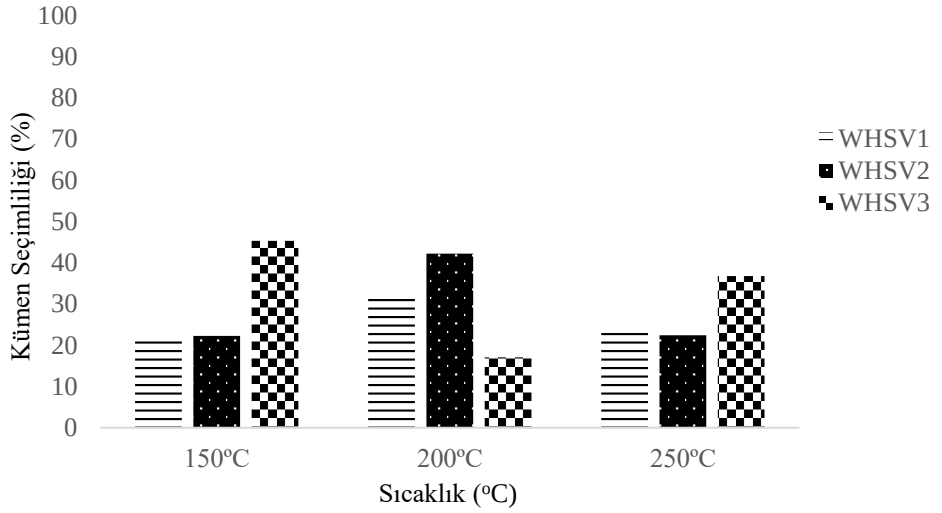
Şekil 4.40 5-NiZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

Şekil 4.40'ta % 5 Ni yüklenmiş ZSM-5 katalizörünün kümen seçimlilik grafiği verilmiştir. 150ºC'de akış hızı WHSV1'den WHSV2'ye çıktığında kümen seçimliliği artarken, WHSV2'den WHSV3'e çıktığında ise azalma olduğu gözlenmiştir. 200ºC'de akış hızlarıyla kümen seçimliliği ters orantılıdır. 250ºC'de ise akış hızlarıyla seçimlilik değerlerinin doğru orantılı olduğu görülmüştür.



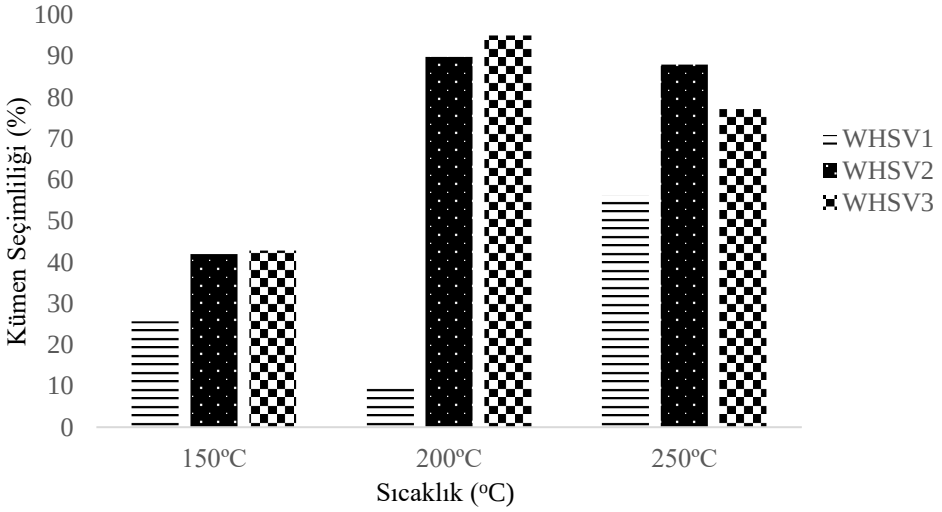
Şekil 4.41 10-NiZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

Ni metal oranı % 5 arttırılıp % 10'a çıkartılmış ve kümen seçimliliğine etkisi Şekil 4.41'de verilmiştir. Grafiğe göre, 150ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 akış hızlarında sırasıyla kümen seçimlilikleri % 51,80; % 67,00; % 85,33 iken, 200ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 akış hızlarında sırasıyla kümen seçimlilikleri % 92,22; % 51,15; % 58,90 iken, 250ºC'de WHSV1; WHSV2; WHSV3 akış hızlarında sırasıyla kümen seçimlilikleri % 66,63; % 93,95; % 91,58 olmuştur. % 5 Ni metali yüklenmiş ZSM-5 ile kıyaslandığında, metal oranını arttırmanın kümen seçimliliğini olumlu yönde etkilediği görülmüştür.



Şekil 4.42 5-CuZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

Yüklenen metal Ni'den Cu'a dönüştürüldüğünde ve oransal olarak % 5 yüklendiğinde kümen seçimlilikleri Şekil 4.42'de verilmiştir. Grafiğe bakıldığında, en yüksek seçimlilik değeri 150ºC'de WHSV3'te görülürken, en düşük seçimlilik değeri ise 200ºC'de WHSV3'te görülmüştür. WHSV1 ve WHSV2 için kümen seçimliliği 200ºC'de en yüksekken, WHSV3 için en yüksek değer 150ºC'de görülmüştür. Ni yüklenmiş ZSM-5 katalizörlerle karşılaştırıldığında, seçimlilikler düşüş olduğu görülmüştür.



Şekil 4.43 10-CuZSM-5 katalizörünün farklı boşluk hızı ve sıcaklıklarda kümen seçimliliği

% 10 oranında Cu metali yüklenen ZSM-5 katalizörü için kümen seçimliliklerinin akış hızı ve sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 4.43'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde, en yüksek seçimlilik değeri %95,01 ile 200^{o}C'de WHSV3'te görülürken, en düşük değer ise %25,70 ile 150^{o}C'de WHSV1 boşluk hızında görülmüştür.

4.4 Katalizörlerin Kok Tayini

Benzenin alkilasyonu reaksiyonunda kullanılan metal yüklenmiş ve yüklenmemiş zeolit katalizörler sabit yataklı reaktörde test edilmiştir. Deneylerde kullanılan katalizörlerin kok tayinleri gerçekleştirilmiştir. Kok tayini sonucu % kok miktarları hesaplanarak Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Katalizörlerin kok tayini

Katalizör	% Kok
HMOR	0,286
5-NiMOR	0,028
10-NiMOR	0,011
5-CuMOR	0,060
10-CuMOR	0,035
HZSM-5	0,207
5-NiZSM-5	0,173
10-NiZSM-5	0,162
5-CuZSM-5	0,108
10-CuZSM-5	0,092

Çizelge 4.7'ye göre koklaşma yüzdeleri 0,060 ile 0,286 arasında değişmektedir ve hidrojen formundaki ZSM-5 ve Mordenit katalizörlerine aittir. Katalizörlere metal yüklemenin koklaşma yüzdelerini azalttığı görülmüştür. Metal yüklü mordenit katalizörleri için en fazla kok miktarı % 0,060 ile % 5 oranında Cu metali yüklenmiş Mordenit katalizörüne, metal yüklü ZSM-5 katalizörleri için en fazla kok miktarı % 0,173 ile % 5 oranında Ni metali yüklenmiş ZSM-5 katalizörüne aittir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu kısımda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılan bulguların değerlendirilmesi yapılmıştır.

5.1 Değerlendirme

Tez çalışması kapsamında, benzenin izopropanol ile alkilasyonu gaz-katı katalitik reaksiyonu çalışılmıştır. Zeolyst firmasından alınan Mordenit ve ZSM-5 zeolitleri ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyona etkisi araştırılmıştır. Bu zeolitlere, % 5 ve % 10 oranlarında Ni ve Cu metalleri ıslak emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Katalitik testler 1 cm iç çapında 30 cm uzunluğunda sabit yataklı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. 3 farklı sıcaklık (150^{o}C, 200^{o}C, 250^{o}C) ve 3 farklı boşluk hızında (1 st^{-1}, 2 st^{-1}, 3 st^{-1}) gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı ürünler analizlenerek benzen dönüşüm ve kümen seçimlilikleri hesaplanmıştır.

Katalizör hazırlama prosesleri ışığında metal yüklenen ve hidrojen formundaki katalizörler için karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon testleri kapsamında SEM, EDX, BET ve XRF analizleri yapılmıştır. Metal yüklenmiş ve yüklenmemiş katalizörlere yapılan XRF analiz sonuçları incelendiğinde, katalizörlere istenilen oranlarda metal yüklemesi yapıldığı görülmüştür. Katalizörlerin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. SEM analiz sonuçları incelendiğinde, zeolit katalizörlere metal yüklemesinin yüzey morfolojine zarar vermediği ve yüklenen metallerin katalizörlere genel olarak homojen şekilde dağılım gösterdiği görülmüştür. EDX analizi ile metallerin elemental analizleri yapılarak istenilen oranlarda, istenilen metalin yüklendiği görülmüştür.

Katalizörlerin yüzey alanlarını kıyaslamak ve metal yüklemenin yüzey alanlarına etkisini incelemek için BET analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına bakıldığında, metal yüklemenin zeolit katalizörlerinin mezo gözeneklilik yapısını bozmadığı görülmüştür. BET yöntemiyle hesaplanan yüzey alanlarının ise katalizörlere metal yüklendiğinde azaldığı görülmüştür.

% 5 ve % 10 oranında Ni ve Cu metalleri Mordenit ve ZSM-5 katalizörlerine yüklendikten sonra katalitik deneyler sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalitik testler, 150^{o}C, 200^{o}C, 250^{o}C olmak üzere 3 farklı sıcaklık ve 1st^{-1}, 2st^{-1}, 3st^{-1} olmak üzere 3 farklı boşluk hızında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen sıvı ürünler GC-MS cihazında analizlenerek benzen dönüşüm ve kümen seçimlilik yüzdeleri her katalizör için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Mordenit katalizörlerinde benzen dönüşümleri incelendiğinde, en yüksek dönüş oranlarını Ni metali yüklenmiş katalizörlerde 150^{o}C'de WHSV1'de verdiği görülmüştür. HMOR; 5-NiMOR; 10-NiMOR katalizörleri için 150^{o}C'de WHSV1 boşluk hızlarında sırasıyla benzen dönüşümleri % 99; % 99,99; % 98'dır. Boşluk hızları arttığında ise benzen dönüşümlerinin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak ise düşük boşluk hızlarında katalizör üzerinde kalma sürelerinin daha uzun olmasından kaynaklı dönüşümün artacağı, yüksek boşluk hızlarında ise katalizör üzerinde kalma sürelerinde azalma olacağı için benzen dönüşümünün azalacağı şeklinde yorumlanmıştır. Cu metali yüklenmiş katalizörlere bakıldığında ise, en yüksek benzen dönüşümü 5-CuMOR katalizörü için % 96 (150^{o}C'de WHSV1)'dır. 10-CuMOR katalizörü için ise en yüksek dönüşüm % 99,57 (150^{o}C'de WHSV1)'dir. Cu metal oranı arttırmanın benzen dönüşümünü olumlu yönde etkilediği görülmüşütr. Tüm mordenit katalizörlerine bakıldığında, 150^{o}C'de WHSV1'de en yüksek benzen dönüşümleri 5-NiMOR ve 10-CuMOR katalizörlerinde gözlenmiştir. Ni metal yükleme oranı arttırdığımızda en yüksek dönüşüm değerleri değişmezken, artan sıcaklıklar için WHSV2 ve WHSV3 boşluk hızları dönüşümleri olumlu etkilemiştir. Cu metalinin oranını % 10'a çıkartmak ise Mordenit katalizörlerde benzen dönüşümü için yüksek değerler elde edilmiştir.

Mordenit katalizörlerinin benzen dönüşüm sonuçlarının geneline bakıldığında ise, katalizöre Ni metal yüklemenin en yüksek benzen dönüşümünü aynı sıcaklık ve WHSV'de arttırdığı görülmüştür. Mordenit katalizörüne Cu metali yüklemenin ve metal oranı arttırmanın benzen dönüşümüne olumlu etki ettiği görülmüştür. En yüksek benzen dönüşümlerinin ise 5 katalizör içinde 150oC'de WHSV1'de olduğu görülmüştür. Benzen dönüşüm oranları bakımından, Mordenit ve metal yüklü Mordenit katalizörlerine boşluk hızlarının etkisi incelendiğinde, boşluk hızı arttıkça dönüşümlerin ters orantılı olarak

azaldığı gözlemlenmiştir.

Mordenit katalizörlerinde kümen seçimlilik sonuçları incelendiğinde, HMOR katalizörünün seçimlilik oranları maksimum % 40-50 bandında seyrederken, Ni ve Cu metalleri yüklendikten sonra bu oranlar % 90-100 bandına çıkmıştır. HMOR katalizörü için sıcaklık artışıyla seçimliliklerin arttığı görülürken, en yüksek seçimlilik % 45 (250oC'de WHSV3)'dir. 5-NiMOR katalizörü için, en yüksek seçimlilikler 250oC'de görülürken, aynı sıcaklıkta WHSV3'te en yüksek seçimlilik oranı % 98,28'tir. 10-NiMOR; 5-CuMOR; 10-CuMOR katalizörleri için WHSV3 boşluk hızında 250ºC'de kümen seçimlilikleri sırasıyla % 97,69; %94,65; %85,62'dir. Mordenit katalizörlerinin genelindeki en yüksek kümen seçimlilik değerlerine bakıldığında, % 5 ve % 10 oranında Ni metali yüklenmiş Mordenit katalizörlerin daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Cu metali yüklenmiş katalizörlere bakıldığında ise 250ºC'de WHSV3 boşluk hızında 5-CuMOR katalizörünün seçimliliği en yüksek değerde iken, metal oranı arttırmanın diğer sıcaklık ve akış hızları için seçimlilikleri arttırdığı görülmüştür.

Mordenit katalizörlerinin kümen seçimlilik sonuçlarının geneline bakıldığında ise, katalizöre Ni metal yüklemenin en yüksek kümen seçimliliğini aynı sıcaklık ve WHSV'de arttırdığı görülmüştür. Ni metal oranı arttırmanın ise, en yüksek kümen seçimliliğini etkilemezken, daha düşük sıcaklık ve akış hızları için kümen seçimliliklerini arttırdığı görülmüştür. Mordenit katalizörüne Cu metali yüklemenin ve metal oranı arttırmanın kümen seçimliliğine olumlu etki ettiği görülmüştür. Kümen seçimlilik değerlerine bakıldığında ise metal yüklü ve hidrojen formundaki Mordenit katalizörleri için en yüksek sonuçlar 250ºC'de WHSV3 boşluk hızındadır.

ZSM-5 katalizörlerinin benzen dönüşümleri incelendiğinde, en yüksek dönüşümlerin 5-NiZSM-5, 10-NiZSM-5, 5-CuZSM-5 katalizörleri için 150ºC'de WHSV'de olduğu görülmüştür. HZSM-5 ve 10-CuZSM-5 katalizörleri için ise en yüksek dönüşümler 250ºC'de WHSV1'de alınmıştır. Fakat bu yüzdeler ile 150ºC sıcaklıkta WHSV1 hızında dönüşümleri arasında % 0,1 fark olduğundan bu durum çok kayda değer bulunmamıştır. WHSV boşluk hızları arttıkça, sıcaklık sabitken dönüşümlerin azaldığı görülmüştür. Katalizörlere Ni metali yüklendiğinde ve metal oranı arttırıldığında dönüşümleri olumlu

yönde etkilemiştir. Cu metali yüklenen ZSM-5 katalizörleri kıyaslandığında, Cu metal oranının % 5 oranında arttırılmasının benzen dönüşümünü büyük oranda etkilediği saptanmamıştır.

ZSM-5 katalizörlerinin kümen seçimlilikleri incelendiğinde, Ni ve Cu metal oranının % 5 arttırılmasıyla seçimlilikleri olumlu yönde etkilediği saptanmıştır. HZSM-5 katalizöründe, en yüksek seçimlilik değeri 250^{o}C'de WHSV3 boşluk hızında olduğu görülmüştür. 150^{o}C' de kümen seçimlilikleri çok düşükken sıcaklıkla birlikte arttığı görülmüştür. 5-NiZSM-5 katalizörü için seçimliliklere bakıldığında, 250^{o}C'de boşluk hızıyla doğru orantılı şekilde artan seçimliliklerin en yüksek değeri aynı sıcaklıkta WHSV3'te elde ettiği görülmüştür. % 5 oranında Ni metal yükleme oranı arttırılarak kümen seçimliliğine etkisi incelenen 10-NiZSM-5 katalizörü için ise en yüksek seçimlilik 250^{o}C'de WHSV2 ve WHSV3 hızlarında görülmüştür. Yüksek sıcaklık için Ni metalini arttırmak çok değişikliğe sebep olmazken düşük sıcaklıkların performanslarını olumlu etkilemiştir. 5-CuZSM-5 katalizöründe ise en yüksek seçimlilik 150^{o}C'de WHSV3'te verilmiştir. ZSM-5 katalizörü için aynı oranda Ni yüklü katalizörle karşılaştırıldığında, 5-CuZSM-5 katalizöründe seçimliliklerde düşüş olduğu saptanmıştır. 10-CuZSM-5 katalizörünün seçimlilik oranları incelendiğinde ise, en yüksek değerin 200^{o}C' de WHSV3 boşluk hızında % 95,01 olduğu görülmüştür. % 5 Cu metali yüklü katalizörle karşılaştırıldığında, % 10 Cu yüklü katalizörün seçimlilikleri olumlu etkilediği görülmüştür.

Mordenit katalizörü ile ZSM-5 katalizörü kıyaslandığında ise, en yüksek kümen seçimlilik değerlerininin ZSM-5 katalizörüne ait olduğu görülmüştür. Ek olarak GC-MS analizinde ZSM-5 katalizöründe Mordenit katalizöründen farklı olarak toluen bileşiğine rastlanmıştır.

Katalizörlere son olarak kok tayini yapılarak katalitik testler sırasında kok birikim oranları hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, katalizörlerin genelinde kayda değer kok birikimine rastlanmamıştır. En fazla kok birikimi % 0.286 ve % 0,207 ile HMOR ve HZSM-5 katalizörlerinde saptanmıştır. Metal yüklü mordenit katalizörlerinden ikinci sırayı 5-CuMOR katalizörünün aldığı görülmüştür. Metal yüklü ZSM-5 katalizörlerden ikinci sırayı ise 5-NiZSM-5 katalizörü almıştır.

5.2 Öneriler

Tez çalışması kapsamında, Ni ve Cu metalleri farklı oranlarda Mordenit ve ZSM-5 katalizörlerine yüklenerek, benzenin izopropanol ile alkilasyonu reaksiyonu üzerinde çalışılmıştır. Benzenm dönüşüm ve kümen seçimliliklerine sıcaklık ve boşluk hızının etkisi araştırılmıştır. Sonuçların orantılı olduğu ve literatürle eşleştiği görülmüştür fakat daha yüksek dönüşüm ve seçimlilik elde edilebilmesi için farklı geçiş metallerinin ve farklı zeolitlerin etkisininde incelenebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Alp, E. 2005. Aromatik bileşiklerin zeolit katalizörler üzerinde transalkilasyonu ve disproporsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Anonim. 2012. Web Sitesi:https://docplayer.biz.tr/12015026-T-c-milli-egitim-bakanligi-kimya-teknolojisi-benzen-turevleri-ve-prosesleri-524ki0124.html Erişim Tarihi: 23.11.2019

Anonim.2018. Web Sitesi: https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/benzene-market Erişim Tarihi: 23.11.2019

Anonim. 2017. Web Sitesi: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/cumene-market Erişim Tarihi: 22.11.2019

Anonim. 2007 Web Sitesi: https://tr.scribd.com/doc/54468229/ BenzenTurevleriVeProsesleri Erişim Tarihi: 16.06.2017

Anonim.2018a. Web Sitesi:https://www.acsmaterial.com/blog-detail/mordenite-zeolite.html Erişim Tarihi: 23.11.2019

Barman, S., Pradhan, N. C., & Basu, J. K. (2005). Kinetics of alkylation of benzene with isopropyl alcohol over Ce-exchanged NaX zeolite. Industrial & engineering chemistry research, 44(19), 7313-7319.

Bekkum, H.van, Flanigen, E.M. and Jansen, J.C. 1991. Introduction to Zeolite Science and Practice. Elsevies Science Publishers B.V., 754, New York.

Bokade, V. V., & Kharul, U. K. (2009). Selective synthesis of cumene by isopropylation of benzene using catalytic membrane reactor. Chemical Engineering Journal, 147(2), 97-101.

Dai, C., Lei, Z., Zhang, J., Li, Y., & Chen, B. (2013). Monolith catalysts for the alkylation of benzene with propylene. Chemical Engineering Science, 100, 342-351.

Fu, J., & Ding, C. (2005). Study on alkylation of benzene with propylene over MCM-22 zeolite catalyst by in situ IR. Catalysis Communications, 6(12), 770-776.

Girotti, G., Rivetti, F., Ramello, S., & Carnelli, L. (2003). Alkylation of benzene with isopropanol on β-zeolite: influence of physical state and water concentration on catalyst performances. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 204, 571-579.

Güleç, F. 2015. Metal yüklü MCM-41 ve beta zeolit katalizörler kullanılarak 2-metilnaftalinden dimetilnaftalinlerin sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Junjie, B., Jing, L., Xiangsheng, W., Xiumei, L., & Xinhe, B. (2003). Characterization of the deposit on zeolite β catalyzed benzene propylation. Materials chemistry and physics, 77(2), 406-410.

Liu, Y., Zou, Y., Jiang, H., Gao, H., & Chen, R. (2016). Deactivation mechanism of beta-zeolite catalyst for synthesis of cumene by benzene alkylation with isopropanol. Chinese Journal of Chemical Engineering.

Naidu, K. G. S., Maity, S. K., Pradhan, N. C., & Patwardhan, A. V. (2006). Kinetics of Vapor-Phase Alkylation of Benzene with Isopropyl Alcohol over Commercial H-Mordenite Catalyst.

Nifteliyeva, A. 2015. Y zeolit üzerinde dimetilnaftalinlerin üretimine metal ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Odedairo, T., & Al-Khattaf, S. (2013). Comparative study of zeolite catalyzed alkylation of benzene with alcohols of different chain length: H-ZSM-5 versus mordenite. Catalysis today, 204, 73-84.

Özen, A. 2017. Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun metilasyonuna metal-beta ve metal-mordenit katalizörlerinin etkisi. Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Sarıkaya, H. 2018. Asfaltitlerin atık polistirenle metal yüklü zeolit katalizörler üzerinde eşpirolizi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Sridevi, U., Bokade, V. V., Satyanarayana, C. V. V., Rao, B. S., Pradhan, N. C., & Rao, B. K. B. (2002). Kinetics of propylation of benzene over H-beta and SAPO-5 catalysts: a comparison. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 181(1), 257-262.

Şenol Ş. 2011. Farklı Tip Zeolitler Kullanılarak Dolgulu Polimerik Membranlar Hazırlanması ve Sorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tuzcuoğlu E. 2003. Thermal and photodehydrogenation reactions of terpenes over zeolites. Master's Thesis, İzmir Institute of Technology, Department of Chemistry, 71, İzmir.

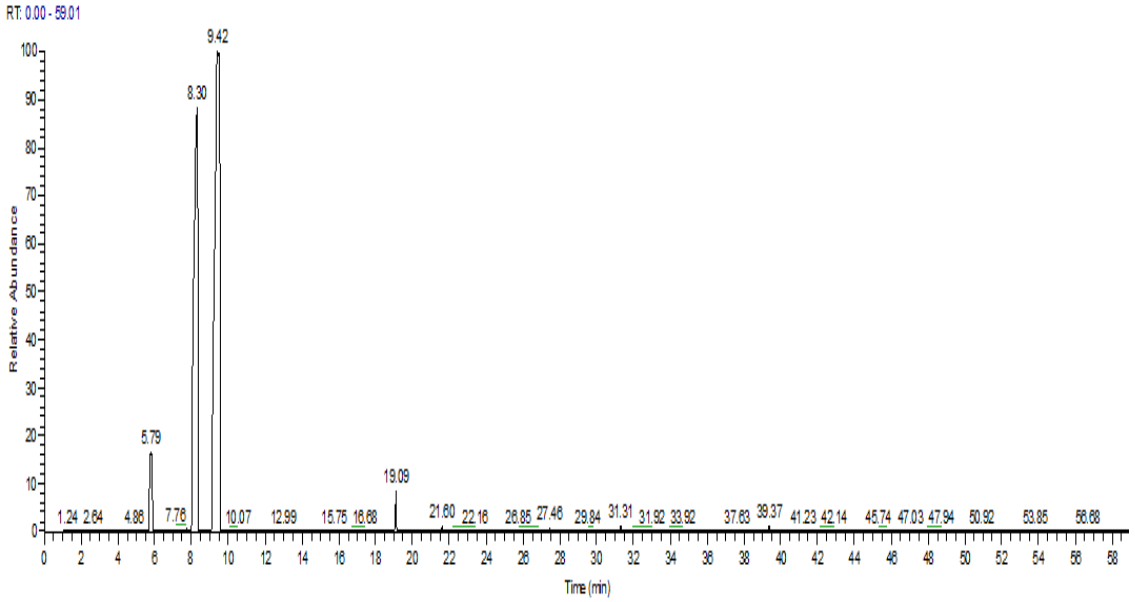
Upadhyayula, S. (2008). Alkylation of benzene with isopropanol over SAPO-5: A kinetic study. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 86(2), 207-213.

Weitcamp, J., 2000. Zeolites and catalysis. Solid State Ionics 131, 175–188

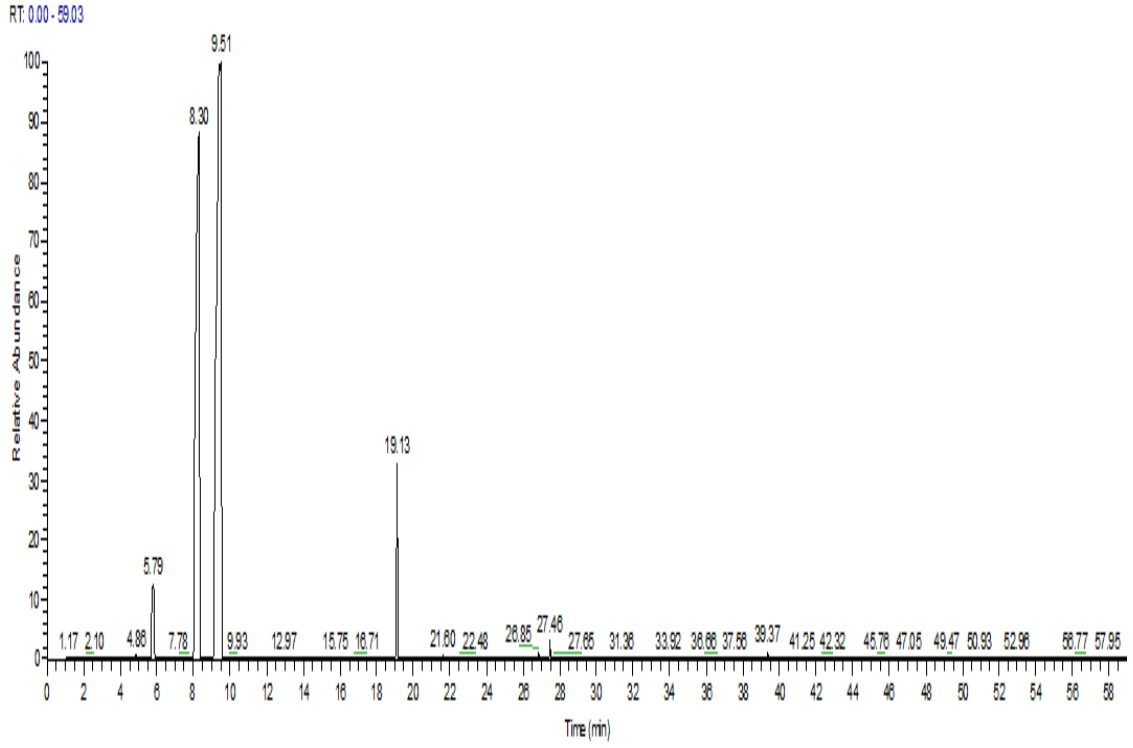
Zakoshansky, V. M. (2007). The cumene process for phenol-acetone production. Petroleum Chemistry, 47(4), 273-284.

Zou, Y., Jiang, H., Liu, Y., Gao, H., Xing, W., & Chen, R. (2016). Highly efficient synthesis of cumene via benzene isopropylation over nano-sized beta zeolite in a submerged ceramic membrane reactor. Separation and Purification Technology, 170, 49-56.

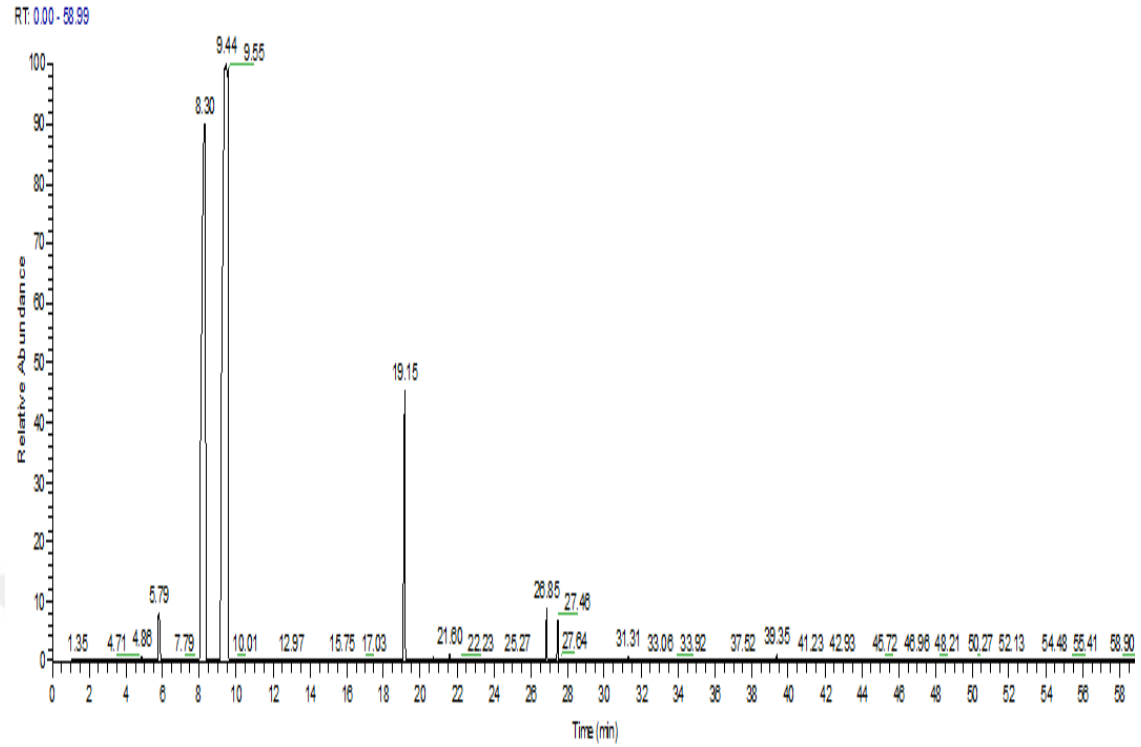
EK 1 GC-MS Pikleri



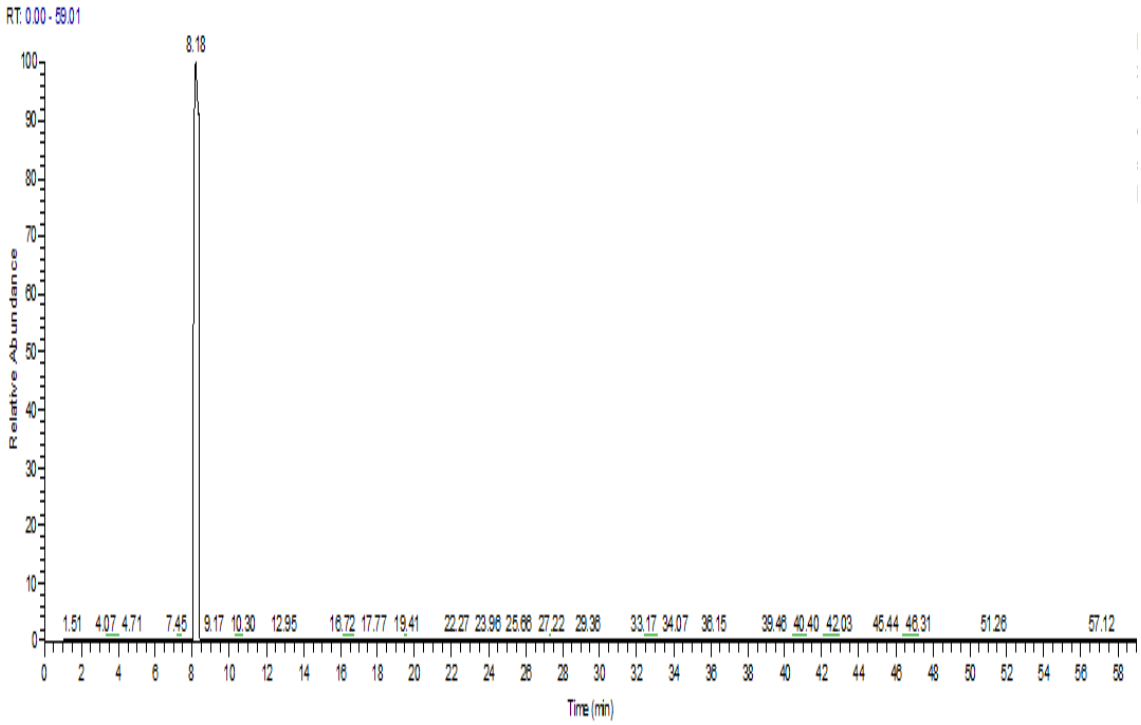
5-CuMOR 150^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



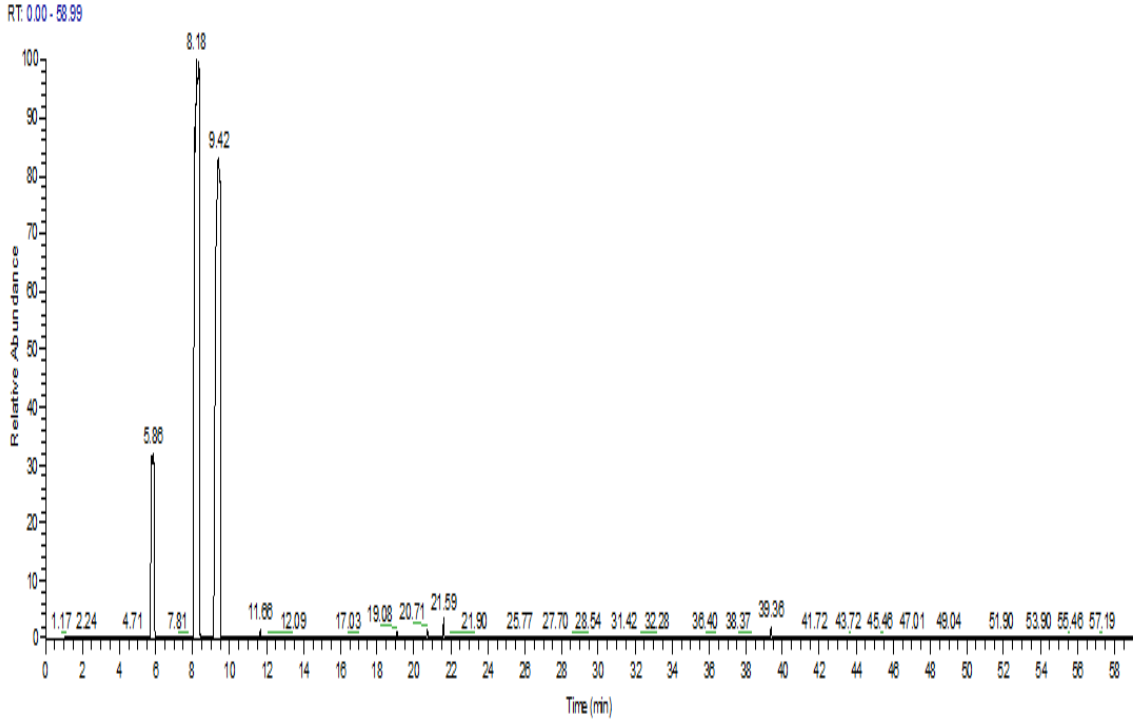
5-CuMOR 200^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



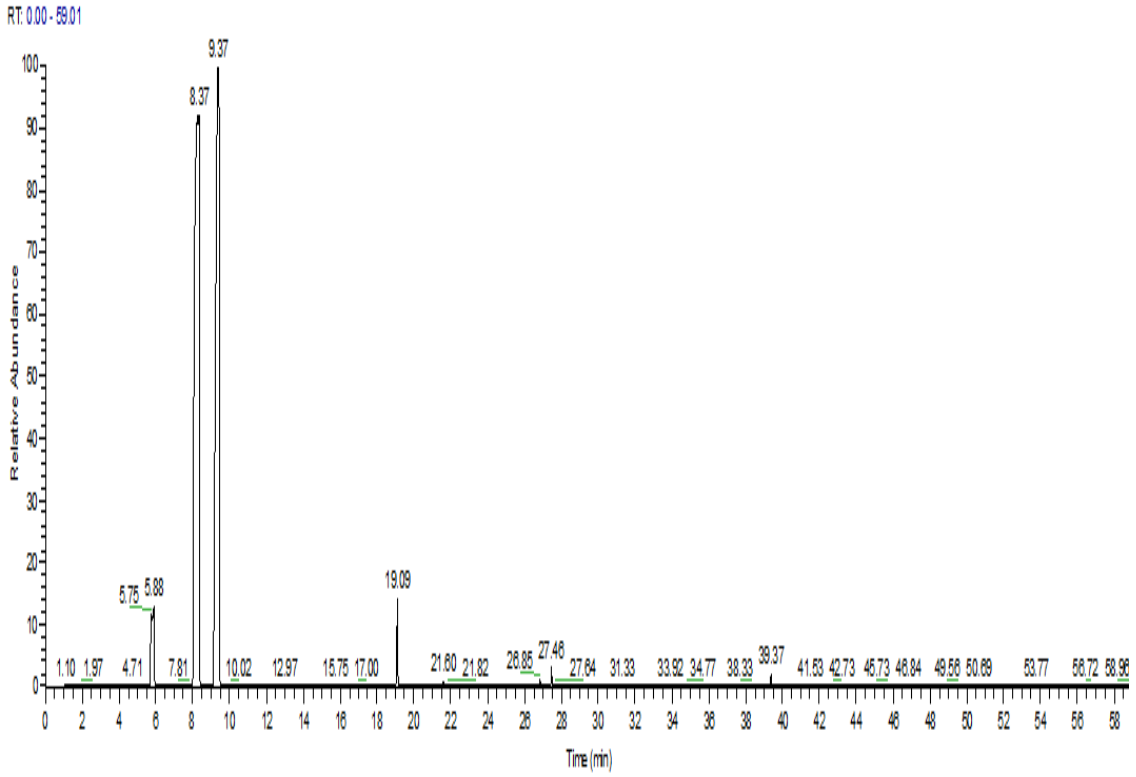
5-CuMOR 250ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



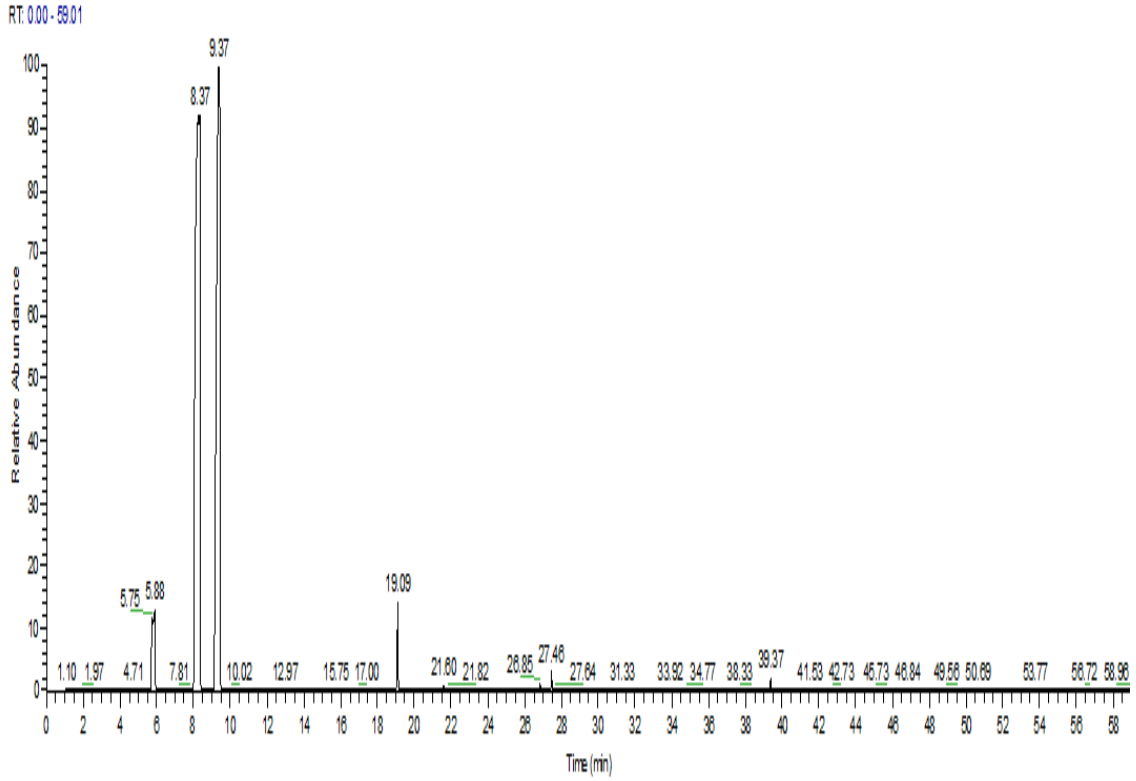
5-CuZSM-5 150ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



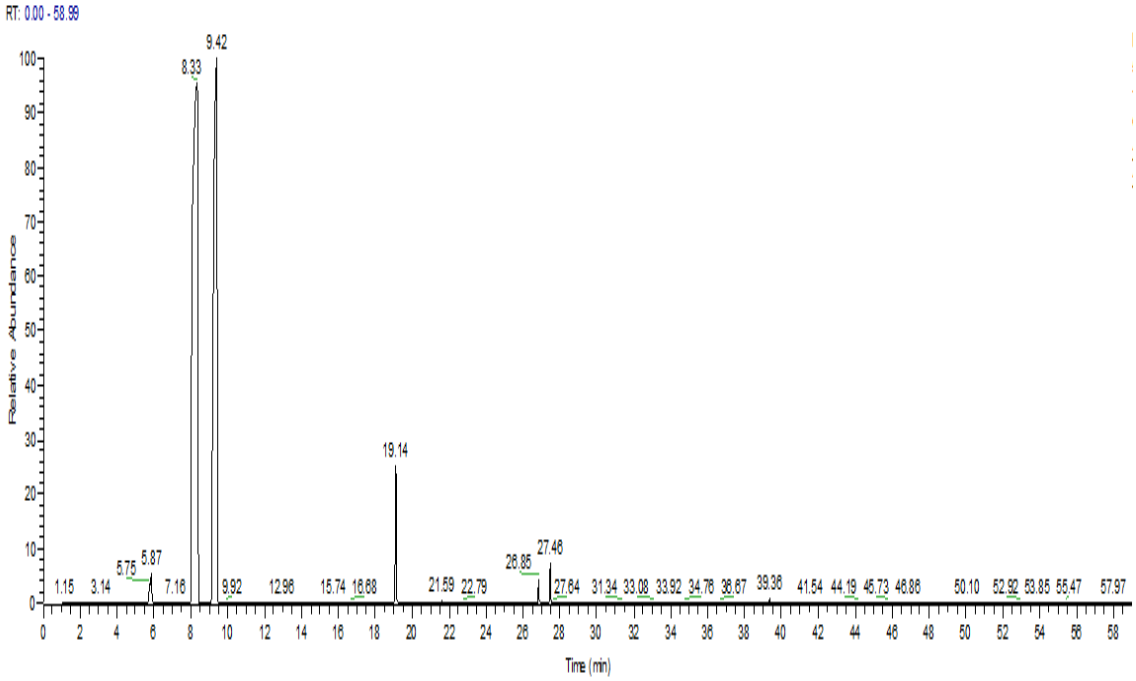
5-CuZSM-5 200^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



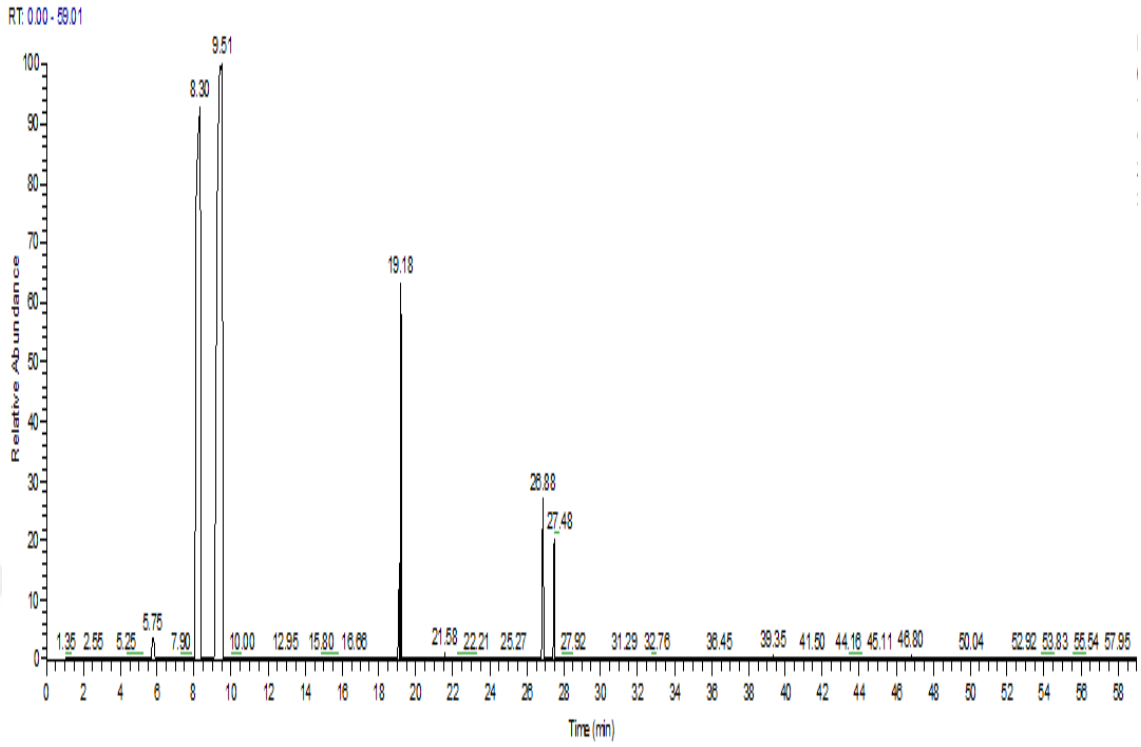
5-CuZSM-5 250^{o}C sıcaklıkta WHSV1 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



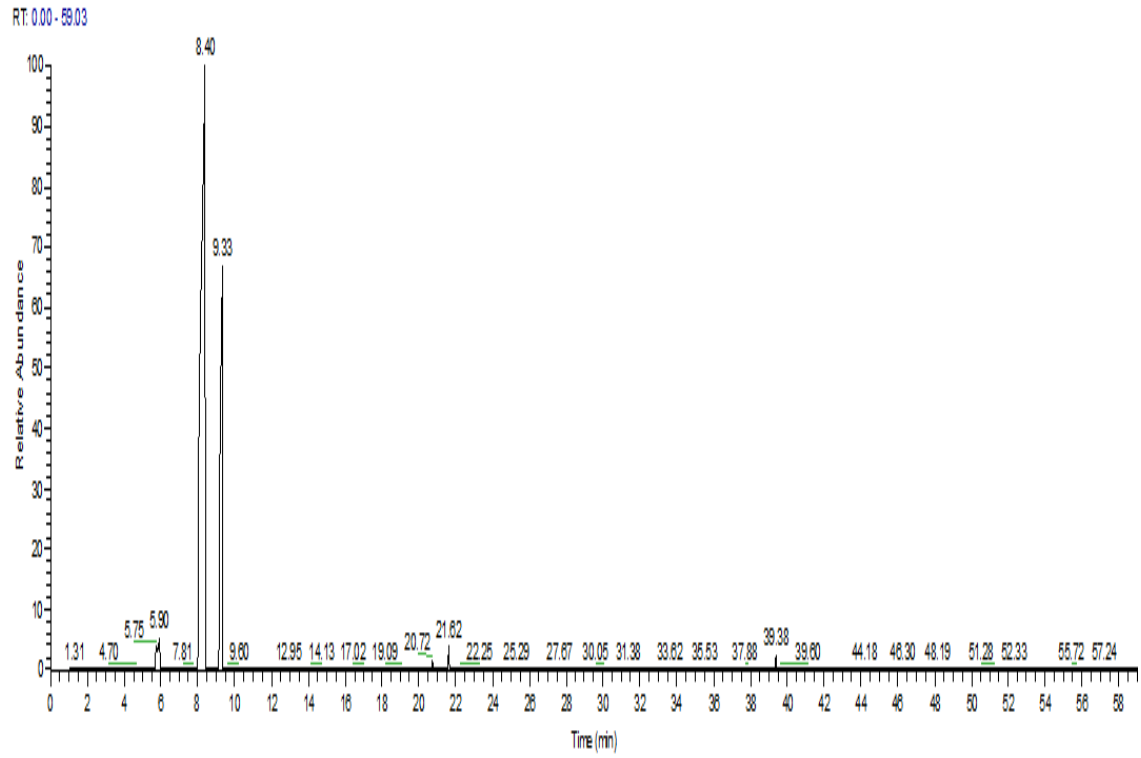
5-NiMOR 150ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



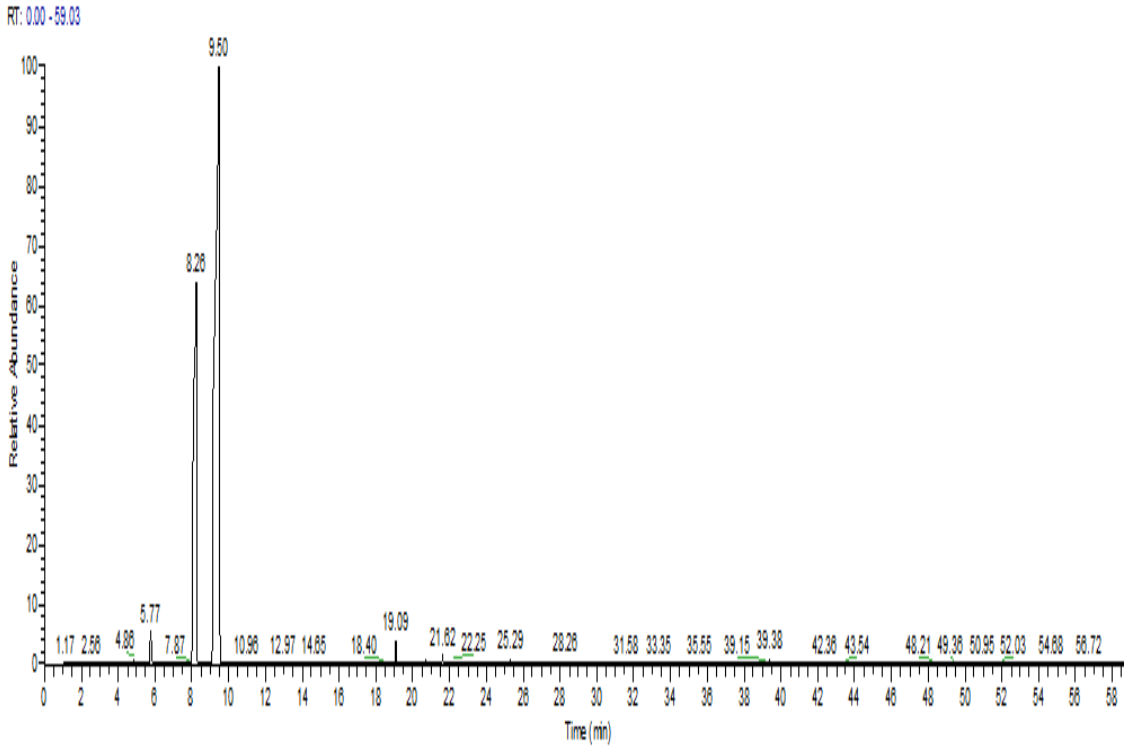
5-NiMOR 200ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



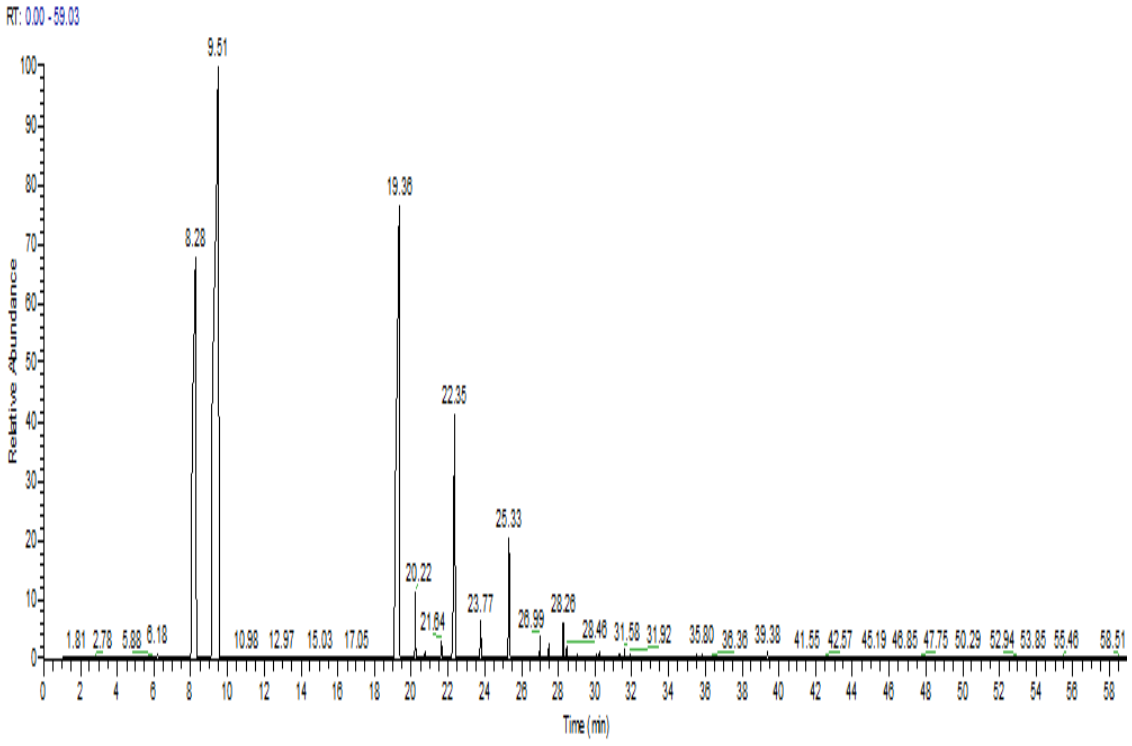
5-NiMOR 250ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



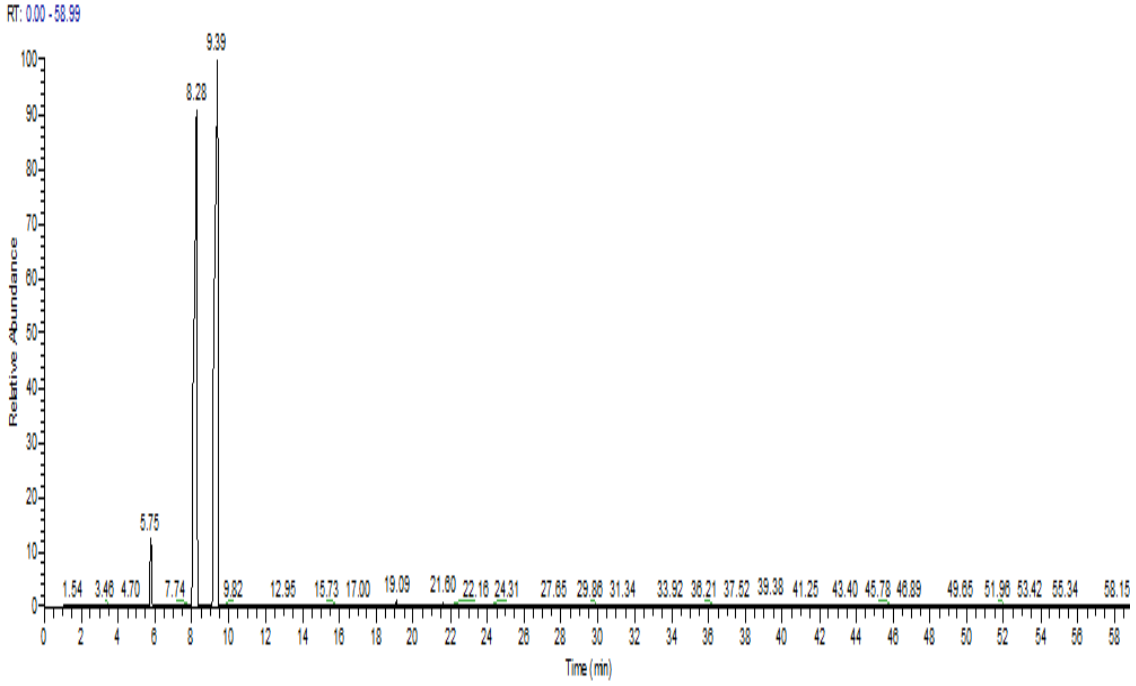
5-NiZSM-5 150ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



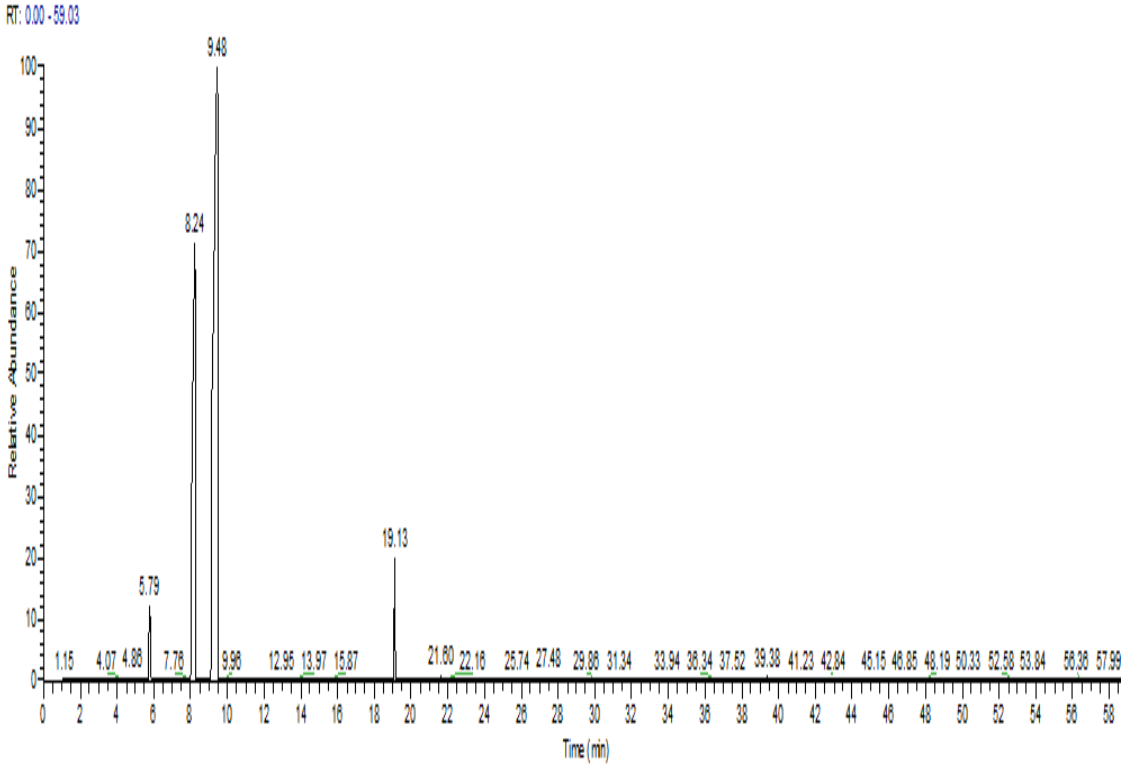
5-NiZSM-5 200ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



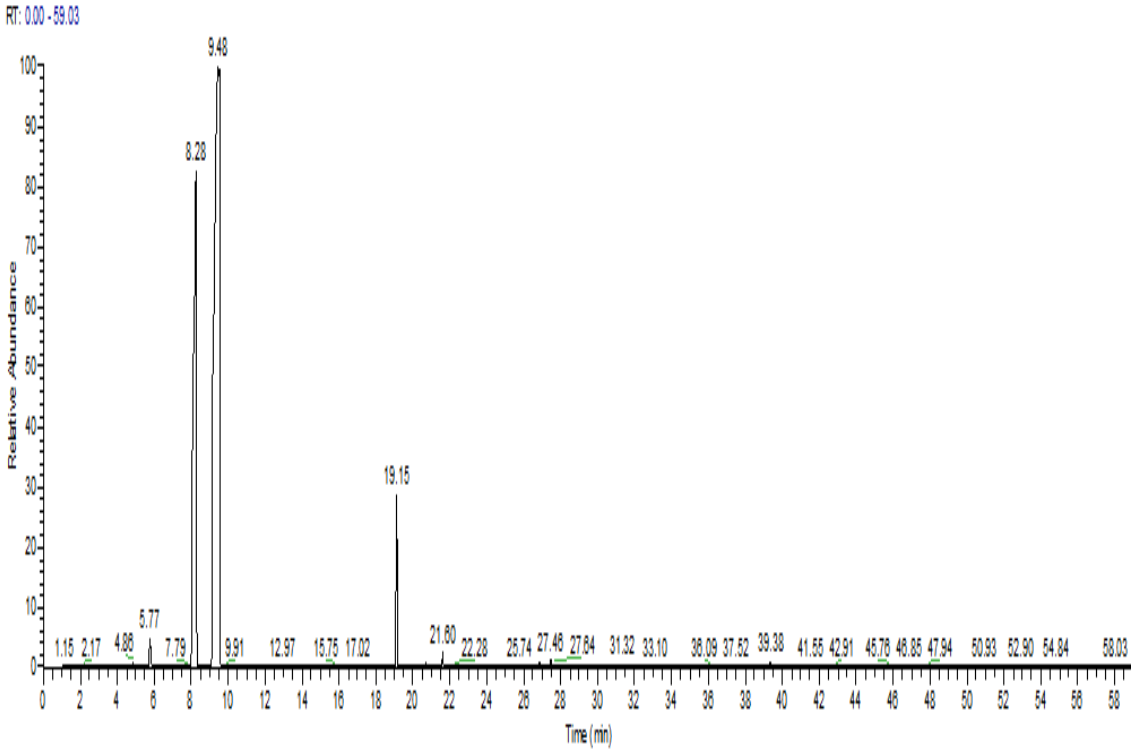
5-NiZSM-5 250ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



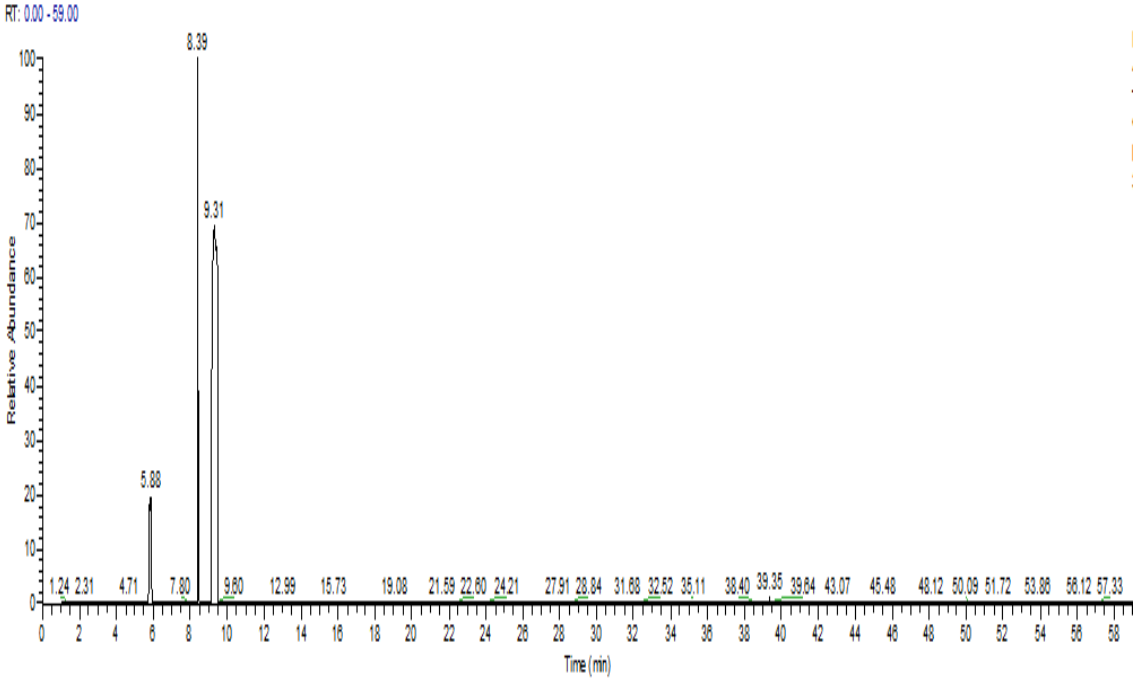
10-CuMOR 150^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



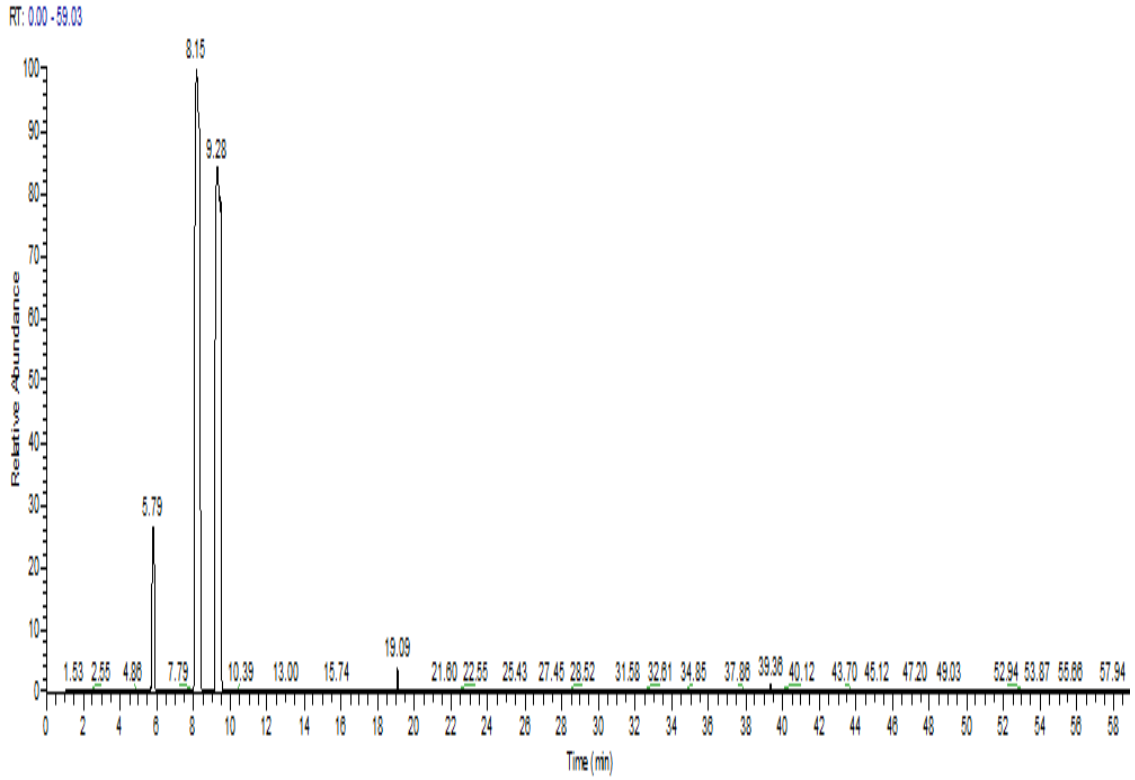
10-CuMOR 200^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



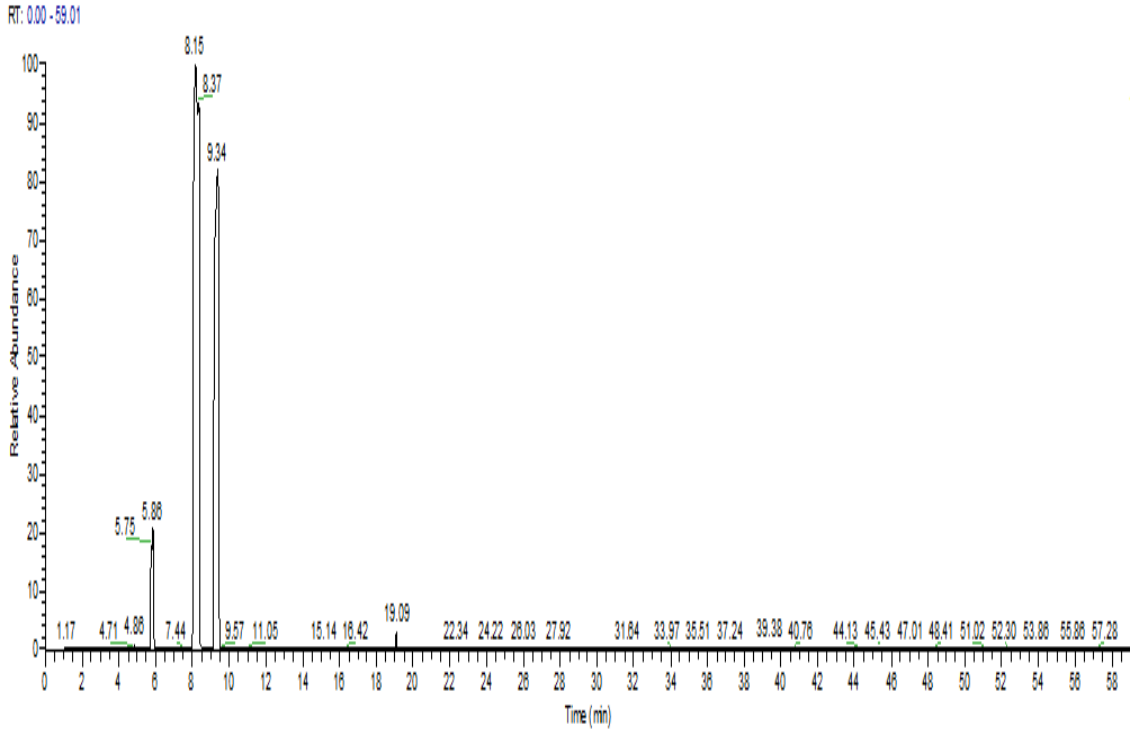
10-CuMOR 250ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



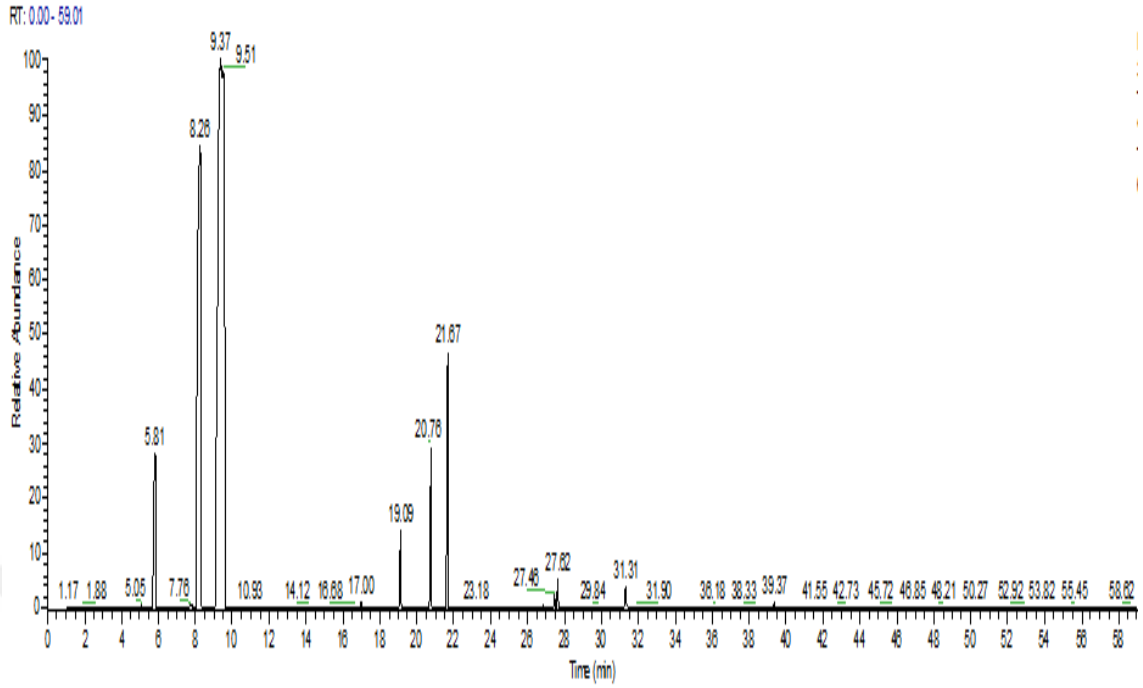
10-CuZSM-5 150ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



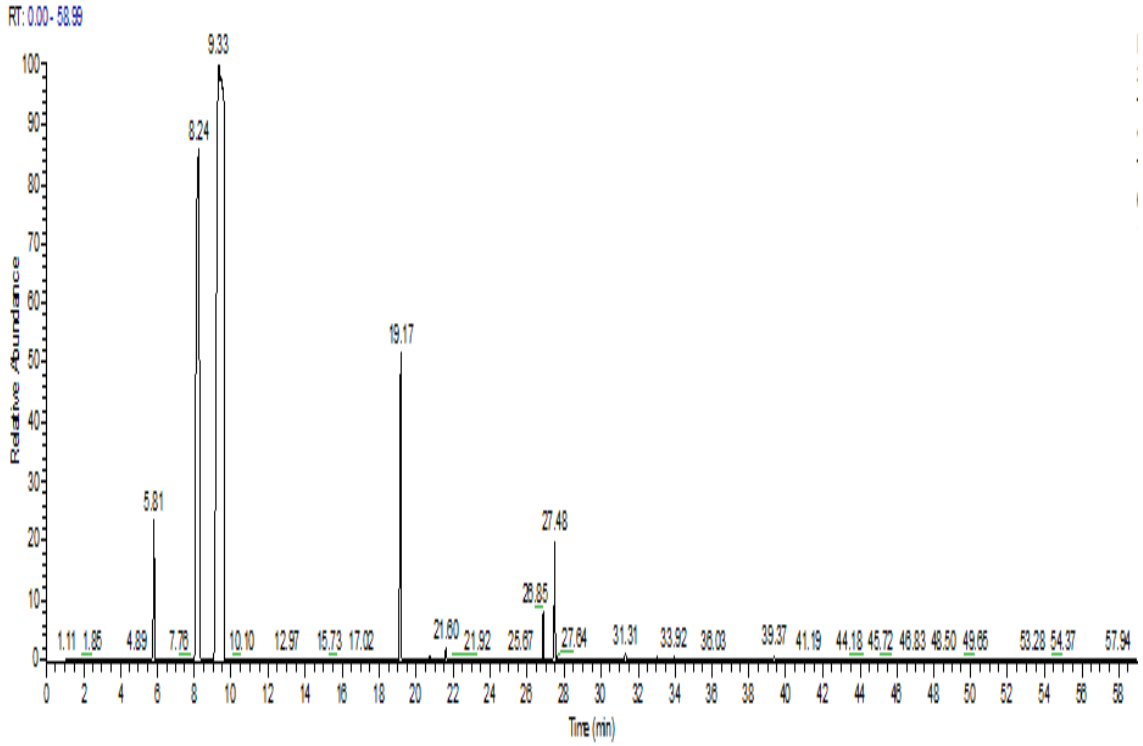
10-CuZSM-5 200ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



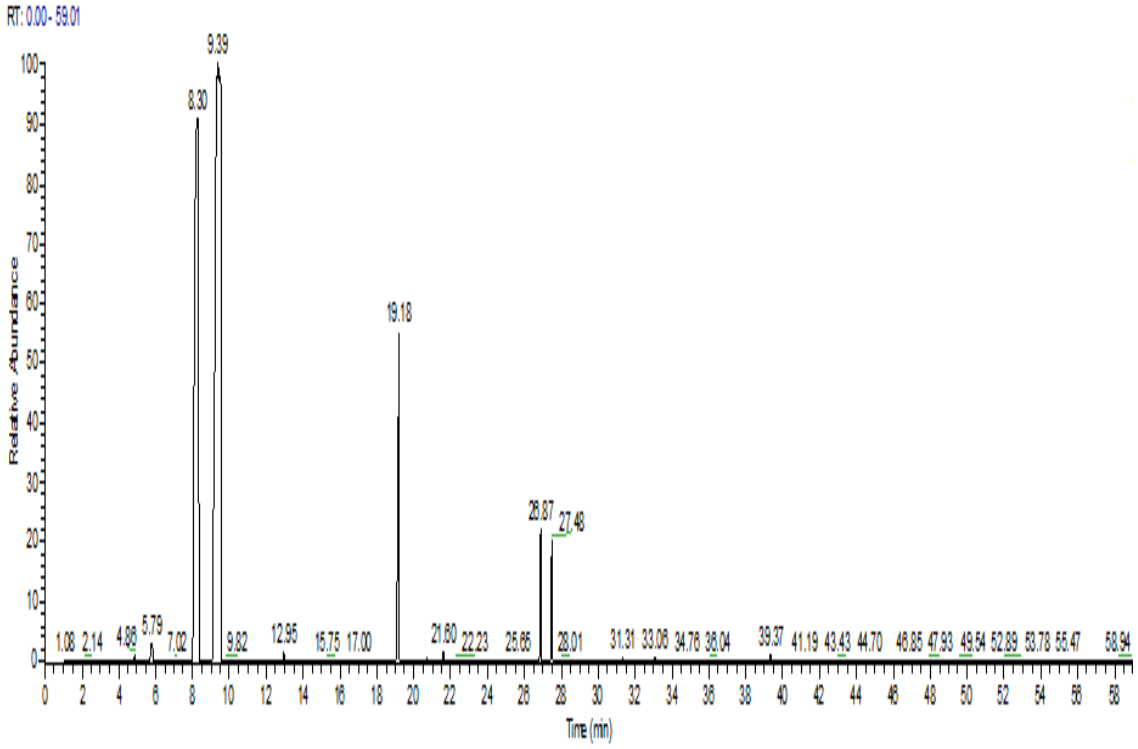
10-CuZSM-5 250ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



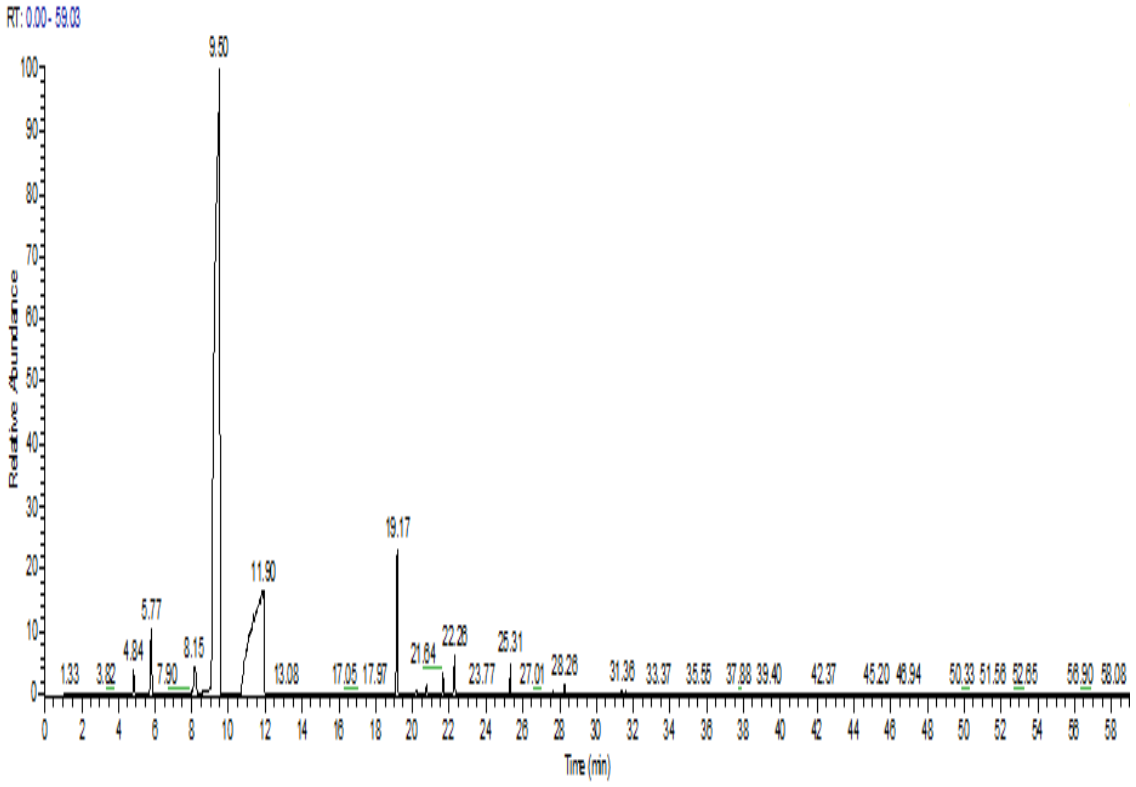
10-NiMOR 150^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



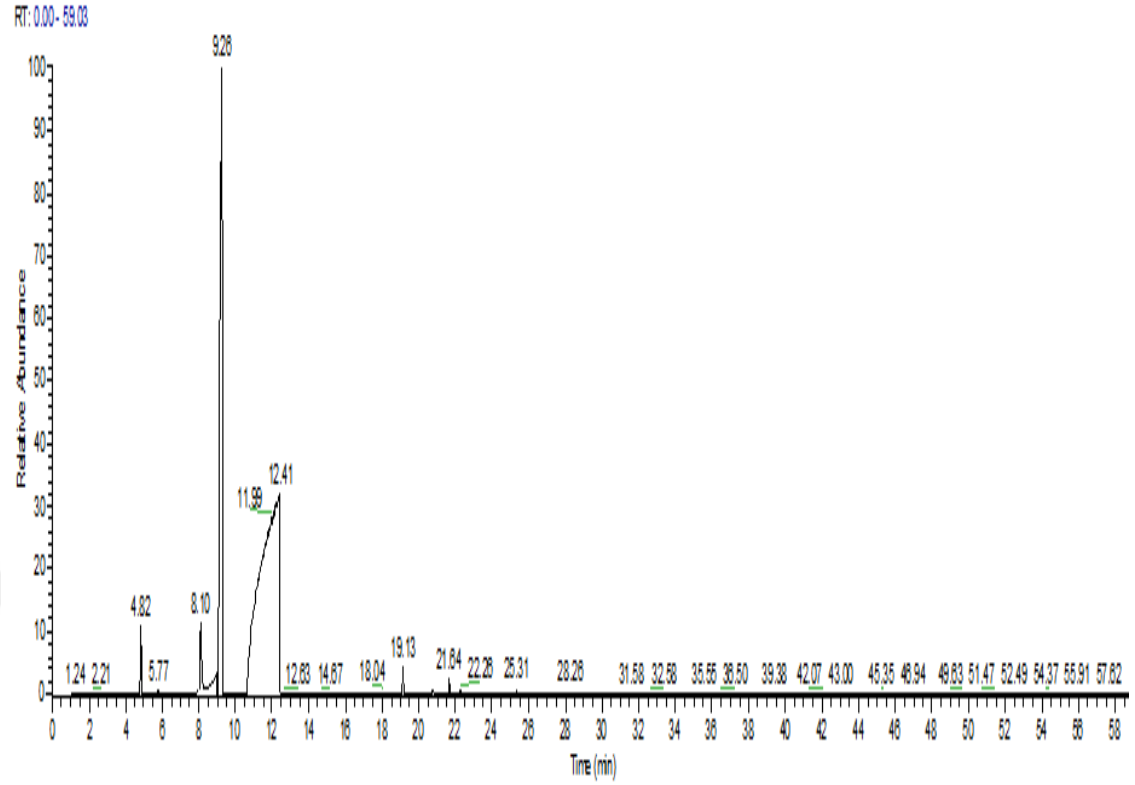
10-NiMOR 200^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



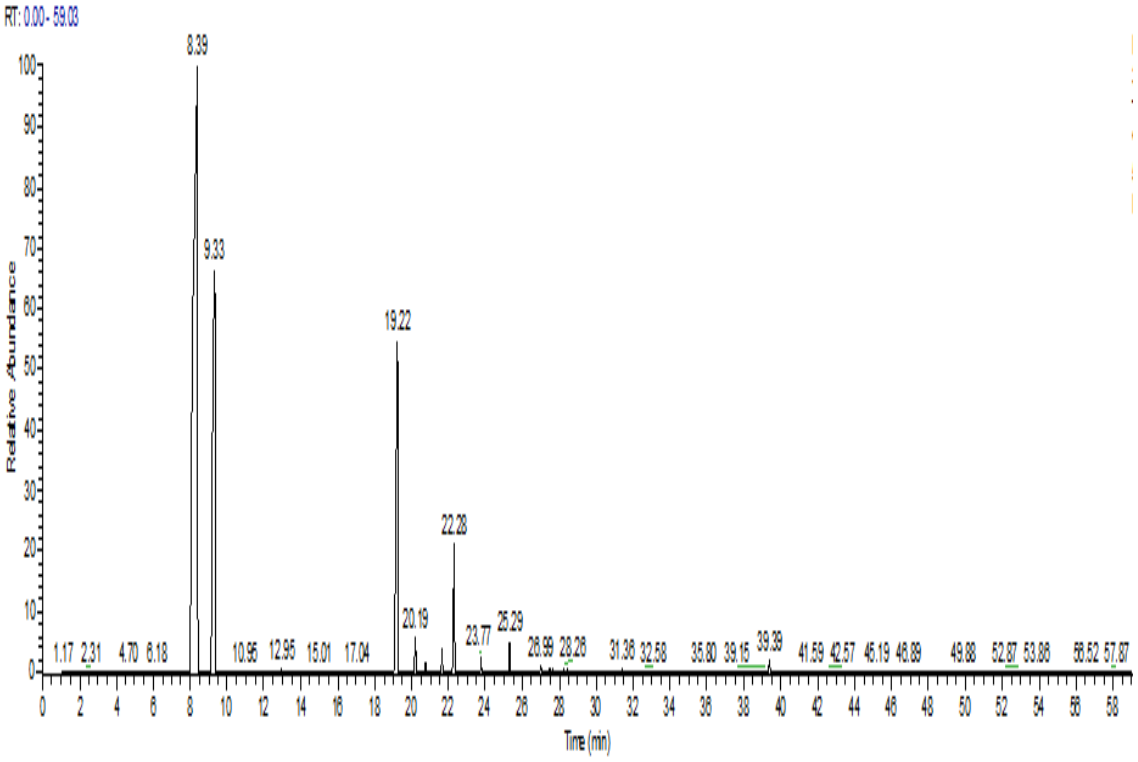
10-NiMOR 250^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



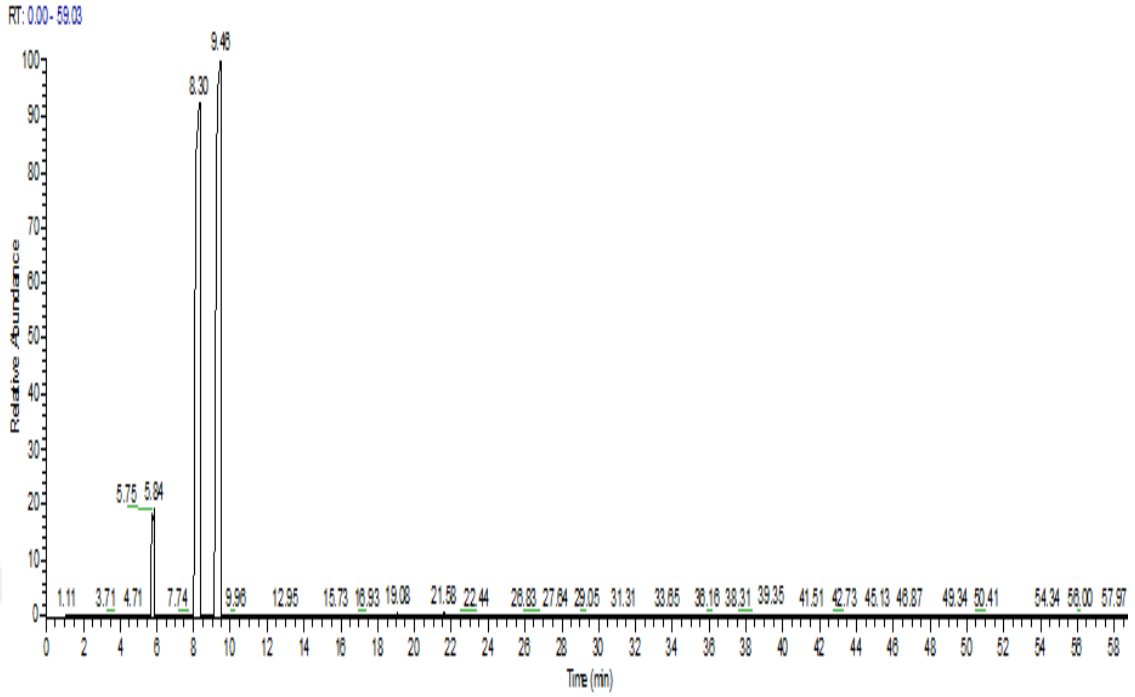
10-NiZSM-5 150^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



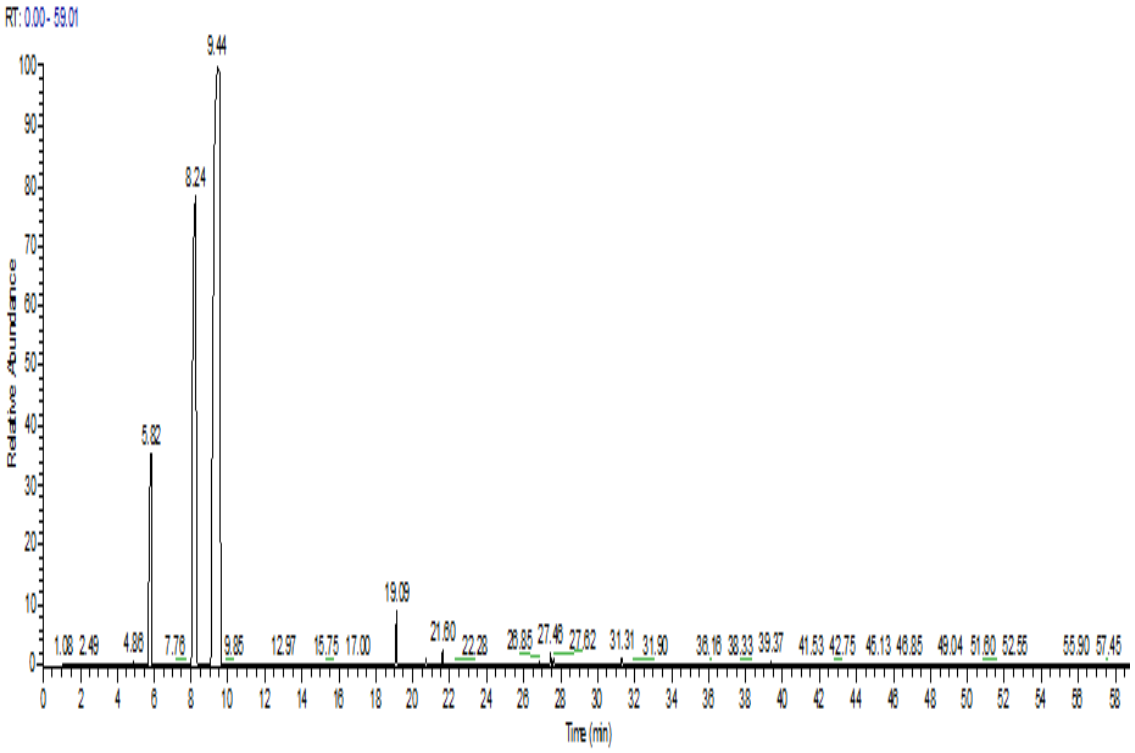
10-NiZSM-5 200^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



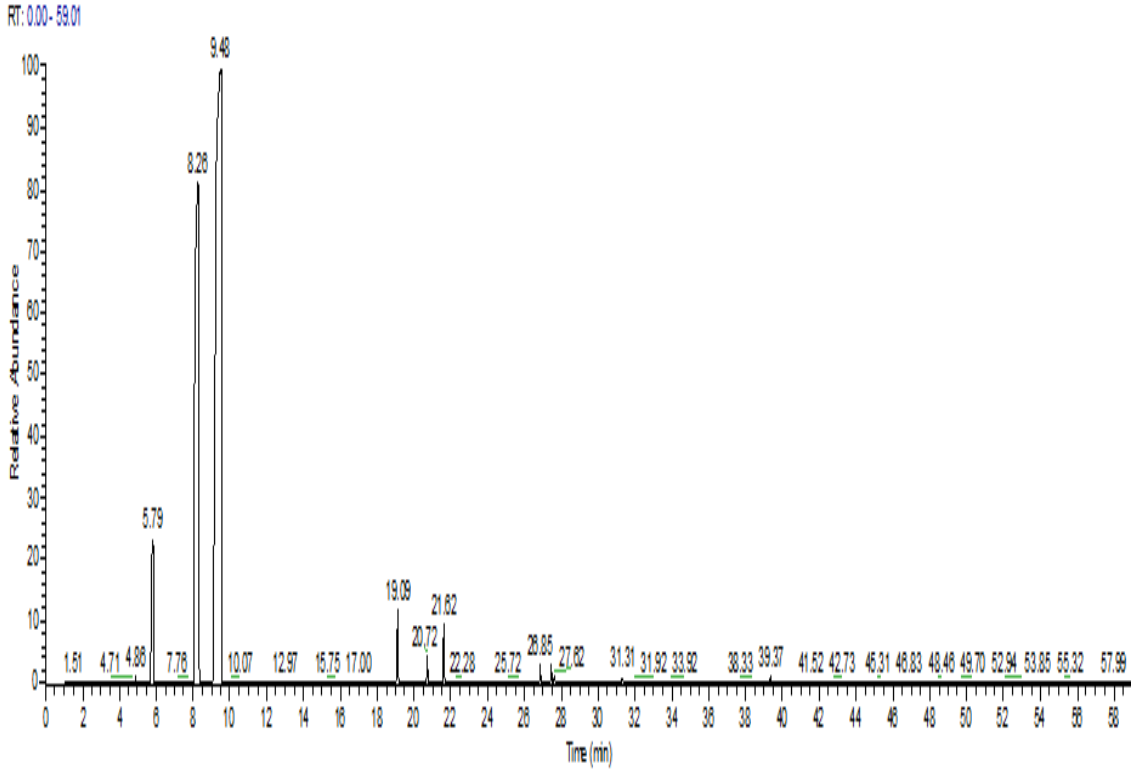
10-NiZSM-5 250^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



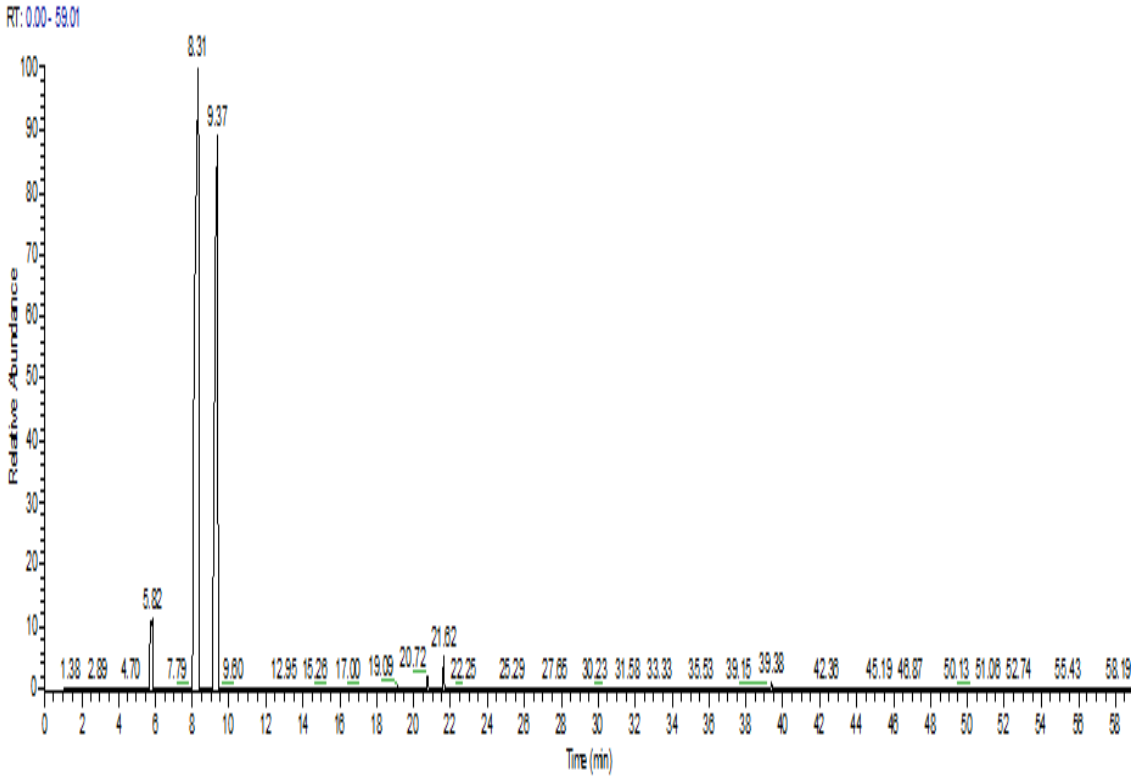
HMOR 150^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



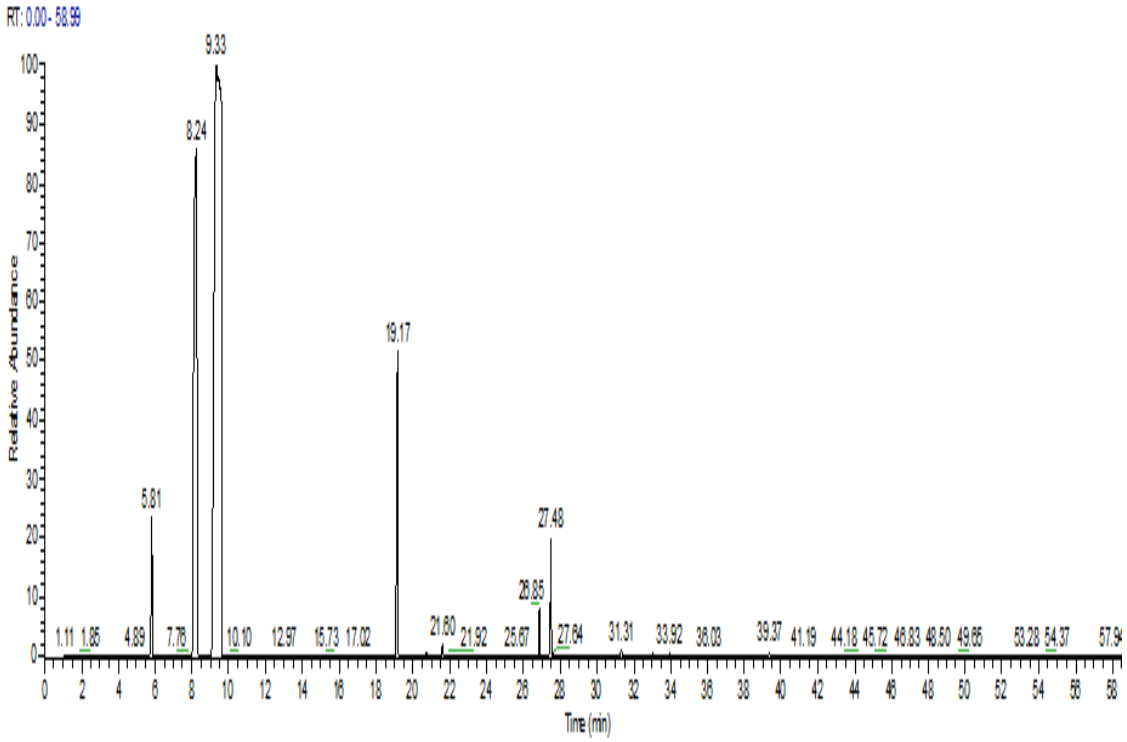
HMOR 200^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



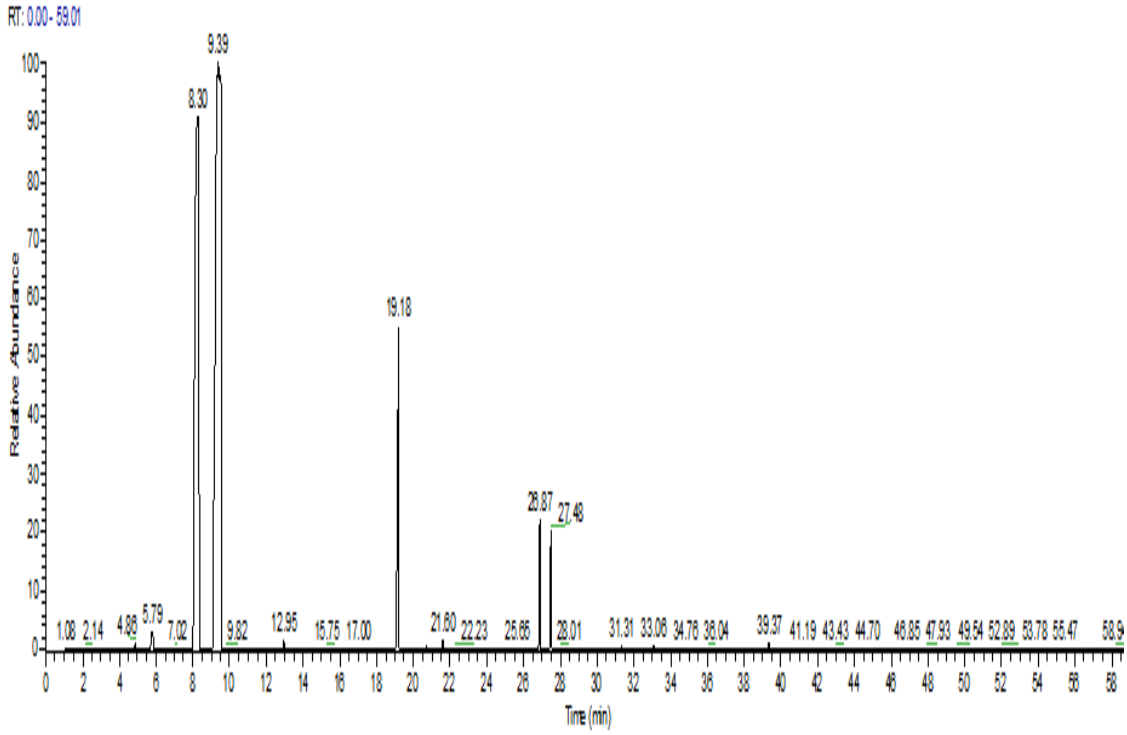
HMOR 250^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



HZSM-5 150^{o}C sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



HZSM-5 200ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı



HZSM-5 250ºC sıcaklıkta WHSV3 boşluk hızında GC - MS kromotogramı

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Aysima YİĞİT
Doğum Yeri	: Yenimahalle
Doğum Tarihi	: 09.03.1993
Medeni Hali	: Evli
Yabancı Dili	: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise	: Yahya Kemal Beyatlı Lisesi (2011)
Lisans	: Atılım Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği ve Uygulamalı Kimya Bölümü (2016)
Yüksek Lisans	:Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2017-Şubat 2020)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Nurol Teknoloji A.Ş. (Ankara) Temmuz 2018-

Ulusal Kongre Sunum

1. Tunç A., Cihaner A., 2016. Self-Cleaning Hydrophobic Surfaces, 9. Ankara Kimya Mühendisleri Bölümleri Birliği (AKMBB), 15 Mayıs 2016, Hacettepe Üniversitesi Poster Sunumu

Uluslarası Kongre Sunum

1. Tunç A., Karaduman A. 2017. Methylation of 2-methyl Naphthalene to 2,6-dimethyl Naphthalene over Pd/Zr Bimetal Loaded Ferrierite Zeolite Catalyst , International Congress on Chemistry and Materials Science (ANCON2017), 5-7 October, Ankara

Üniversitesi, Book of Abstract, Ankara.

2. Tunç A., Karaduman A. 2018. Alkylation of Benzene with Isopropanol over Ni Loaded Mordenite Zeolite Catalyst , 1st International Balkan Congress (IBCC 2017), 17-20 S eptember, Trakya Üniversitesi, Book of Abstract, Edirne.