

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KÖMÜR KATRANI NAFTALİN YAĞI FRAKSİYONUNUN
METİLASYONUNA METAL-BETA VE METAL-MORDENİT
KATALİZÖRLERİNİN ETKİSİ**

Aysun ÖZEN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2017**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Aysun ÖZEN tarafından hazırlanan “Kömür Katranı Naftalin Yağı Fraksiyonunun Metilasyonuna Metal-Beta ve Metal-Mordenit Katalizörlerinin Etkisi” adlı tez çalışması 12/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN



Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Tülay DURUSOY

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİ YEN
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.

12.10.2017


Aysun ÖZEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KÖMÜR KATRANI NAFTALİN YAĞI FRAKSİYONUNUN METİLYASYONUNA METAL-BETA VE METAL-MORDENİT KATALİZÖRLERİN ETKİSİ

Aysun ÖZEN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonu, içeriğinde değerli kimyasallar barındırmaktadır. Bu kimyasalların birçoğu ise endüstride kullanım açısından önem arz etmektedir. Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonu, naftalinin dışında monometilnaftalin ve dimetil naftalinleri de içermektedir. Metilasyon yöntemi kullanılarak naftalinden mono ve dimetil naftalin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Naftalinin metilasyonu ile elde edilen 2-Metilnaftalin, K vitamini ve 2,6-Dimetilnaftalin sentezinde kullanılabilen önemli bir maddedir. 2,6-DMN ise fizikokimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı endüstride ihtiyaç duyulan polietilennaftalat (PEN)'in hammaddesini oluşturan kıymetli bir kimyasaldır. Bu bakımdan fraksiyonun değerlendirilmesi başta kimya endüstrisi olmak üzere birçok endüstri için önem arz etmektedir.

Bu tez kapsamında kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun Pd, Cu, Ni, Zr metallerinin Beta ve Mordenit zeolitlerine yüklenerek sentezlenen katalizörler üzerinde metilasyonu araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, sabit yataklı bir reaktörde, 300, 350, 400°C sıcaklıklarında ve 1, 2, 3 st⁻¹ boşluk hızında (weight hourly space velocity) gerçekleştirilmiştir. Deneysel küttelece 1:5:5 oranında kömür katranı naftalin yağı fraksiyonu: metanol: 1,2,4-TMB çözültisi besleme çözültisi olarak kullanılmıştır.

Deneysel sonuçlara göre kömür katranı naftalin yağı fraksiyonu içindeki mono ve dimetil naftalin seçicilik ve oluşum değerleri artmıştır. Naftalin dönüşümü incelendiğinde ise Beta katalizörler için % 2'den % 35'e, mordenit katalizörler için ise % 5'ten % 61'e arttığı belirlenmiştir. 2-MN seçiciliği, Beta ve Mordenit katalizörler için sırası ile % 5-12 ve % 1-8 arasında bulunmuştur. 2-MN/1-MN oranlarının Beta katalizörlerde % 2- 4 arasında, Mordenit katalizörlerde ise % 2- 3 arasında olduğu görülmüştür. Her iki katalizör için de MN ve DMN oluşumu gerçekleşmiş ve DMN seçiciliğinin % 1-5 arasında olduğu belirlenmiştir. 2,6/2,7-DMN oranı ise 1,62'lere kadar çıkmıştır.

Ekim 2017, 130 sayfa

Anahtar Kelimeler : Metilasyon, kömür katranı naftalin yağı fraksiyonu, beta, mordenit, dimetilnaftalin, polietilen naftalat

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF METAL-BETA AND METAL-MORDENITE CATALYSTS ON METHYLATION OF COAL TAR NAPHTALENE OIL FRACTION

Aysun ÖZEN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

The coal tar naphthalene oil fraction (CTNOF) contains valuable chemicals. Many of these chemicals are important for industrial use. Coal tar naphthalene oil fraction also includes monomethylnaphthalene and dimethylnaphthalenes as well the naphthalene. Production of mono and dimetylnaphthalene can be achieved by the methylation method. 2-Methylnaphthalene is used for vitamin K and 2,6-Dimethylnaphthalene synthesis. 2,6-DMN is the raw material of polyethylenenaphthalate (PEN) which is industrially required due to physicochemical and mechanic properties. Therefore, the evaluation of the fraction is important for many industries, especially the chemical industry.

In this thesis, methylation of coal tar naphthalene oil fraction over catalysts synthesized by loading Pd, Cu, Ni, Zr metals into Beta and Mordenite zeolysts was investigated. Experimental studies were carried out in a fixed bed reactor operating at 300, 350, 400 °C and 1, 2, 3 h⁻¹ WHSV (Weight hourly space velocity). In the experiments solution which's mass composition was 1:5:5 CTNOF:Methanol:1,2,4-Trimetilbenzene was used as a feed.

Mono and dimethyl naphthalene production was achieved and the selectivity and formation values increased by the use of metal loaded Beta and Mordenite catalysts. The naphthalene conversion varies ranging from 2 % to 35 % for Beta catalysts and 5 % to 61 % for Mordenite catalysts. Selectivities of 2-MN are between 5-12 % ; 1-8 % for Beta and Mordenite catalysts, respectively. 2-MN / 1-MN ratios are 2-4 % in Beta catalysts and 2-3 % in Mordenite catalysts. Formations of MN and DMN for Beta and mordenite was obtained and selectivities of DMN for two catalysts are between 1-5 % , bothly. Ratio of 2,6/2,7-DMN has risen to 1,62.

December 2017, 130 pages

Key Words: Methylation, coal tar naphthalene oil fraction, beta, mordenite, dimethylnaphthalene, polyethylene naphthalate

TEŞEKKÜR

Gerçekleştirmiş olduğum yüksek lisans tez çalışmasını öneren, bilgi ve deneyimi ile çalışmalarımı gerçekleştirmemde öncü olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımı destekleyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Emir H. ŞİMŞEK'e (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve eğitim hayatım boyunca beni destekleyen annem Zeynep Sevim ÖZEN, babam Ömer Tanju ÖZEN, abim Aykut ÖZEN'e ve hem lisans hem de yüksek lisans dönemi boyunca her konuda bana destek olan yengem Dr. Güzide ÖZEN'e teşekkür ederim.

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Teknoloji ve Araştırma Laboratuvarı (ATEKLAB)'nda çalıştığımız süre zarfında ve sonrasında benden desteklerini esirgemeyen Kimya Yüksek Mühendisi Fatih GÜLEÇ'e teşekkür ederim.

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine bana öğrettikleri her şey için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına Ankara Üniversitesi Bilimsel ve Araştırma Projeleri (BAP) 15B0443009 nolu proje ile destek sağlamıştır. Sağladığı desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Aysun ÖZEN

Ankara, Ekim 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Kömür Katranından Elde Edilen Değerli Kimyasallar.....	4
2.1.1 BTX (Benzen-Toluen-Ksilen) fraksiyonu.....	4
2.1.2 Fenolik yağ fraksiyonu.....	6
2.1.3 Asenaften yağı fraksiyonu (krezot).....	6
2.1.4 Zift.....	7
2.1.5 Naftalin yağı fraksiyonu	8
2.2 Zeolit Katalizörler.....	12
2.2.1 Yapay zeolitler.....	15
2.2.2 Mezogözenekli zeolitler.....	15
2.2.3 Zeolit katalizörlerinin kullanım alanları.....	16
2.2.4 Beta zeolit.....	16
2.2.5 Mordenit zeolit	17
2.3 Kaynak Araştırması.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1 Materyal.....	26
3.2 Katalizörlerin Hazırlanması.....	27
3.3 Katalizör Karakterizasyonu.....	29
3.4 Deney Sistemi.....	30
3.5 Deney Yapılışı.....	31
3.6 Sıvı Ürünlerin Analizi.....	32

3.7 Hesaplama Yöntemleri.....	33
3.8 Kok Tayini.....	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	36
4.1 Katalizör Analizleri.....	36
4.1.1 XRD analiz sonuçları.....	36
4.1.2 XRF analiz sonuçları.....	40
4.1.3 BET analiz sonuçları.....	41
4.1.4 SEM analiz sonuçları.....	47
4.1.5 FTIR analiz sonuçları.....	52
4.2. Katalizörlerin Testleri.....	54
4.2.1 Beta katalizörlerinin testleri.....	55
4.2.1.1 Beta katalizörleri için kütlece % naftalin dönüşümleri.....	61
4.2.1.2 Beta katalizörleri için % MN oluşumları.....	64
4.2.1.3 Beta katalizörleri için % 2-MN seçimlilikleri.....	68
4.2.1.4 Beta katalizörleri için 2-MN/1-MN oranları.....	71
4.2.1.5 Beta katalizörleri için % DMN oluşumu	75
4.2.1.6 Beta katalizörleri için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları.....	78
4.2.2 Mordenit katalizörlerinin testleri.....	82
4.2.2.1 Mordenit katalizörleri için kütlece % naftalin dönüşümleri.....	87
4.2.2.2 Mordenit katalizörleri için % MN oluşumları.....	91
4.2.2.3 Beta katalizörleri için % 2-MN seçimlilikleri.....	94
4.2.2.4 Mordenit katalizörleri için 2-MN/1-MN oranları.....	97
4.2.2.5 Mordenit katalizörleri için % DMN oluşumu	101
4.2.2.6 Mordenit katalizörleri için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları.....	104
4.3 Katalizörlerin Kok Analizleri.....	108
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	109
5.1 Değerlendirme.....	109
5.2 Öneriler.....	113
KAYNAKLAR.....	114
EK 1.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	130

SİMGELER DİZİNİ

Pd	Palladyum
Cu	Bakır
Ni	Nikel
Zr	Zirkonyum
O	Oksijen
Si	Silisyum
°C	Santigrat
T	Sıcaklık

Kısaltmalar

NYF	Naftalin Yağı Fraksiyonu
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
GC	Gaz kromatografisi
FTIR	Fourier Transform Infra-Red
MS	Kütle spektrometresi
XRF	X-Işınları fluoerans spektroskopisi
XRD	X-Işını difraksiyon spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskop
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
BET	Brauner Emmett Teller
PET	Polietilen Tereftalat
PEN	Polietilen Naftalat
MN	Monometilnaftalin
2-MN	2-Metilnaftalin
1-MN	1-Metilnaftalin
DMN	Dimetilnaftalin
TMN	Trimetilnaftalin
TMB	Trimetilbenzen
THF	Tetrahidrofur
MOR	Mordenit
st	saat
S	Seçimlilik

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 BTX fraksiyonundan elde edilen ürünler.....	5
Şekil 2.2 Antrasenden antrakinon oluşumu (Pal ve Sharon 2000).....	7
Şekil 2.3 Naftalinden ftalik anhidrit üretimi.....	8
Şekil 2.4 Naftalinin metilasyon.....	9
Şekil 2.5 2-MN metilasyonu ile 2,6-DMN oluşumu.....	9
Şekil 2.6 2-MN'den vikasol oluşum tepkimesi (Matveev vd. 1996).....	10
Şekil 2.7 PEN ve PET'e ait özellikler	11
Şekil 2.8 2,6-DMN'den PEN üretimi	11
Şekil 2.9 Zeolitlerin birincil yapı üniteleri (PBU)	13
Şekil 2.10 Zeolitlerin ikincil birimleri (SBU) (Bekkum vd.1991).....	13
Şekil 2.11 Tip IV sorpsiyon izotermi.....	15
Şekil 2.12 Beta zeolit yapısı (Mafra vd. 2012)	17
Şekil 2.13 Mordenit zeolit yapısı (Mafra vd. 2012).....	17
Şekil 3.1 Zeolit katalizörlerinin kalsinasyon basamakları	28
Şekil 3.2 NYF metilasyon işleminin gerçekleştiği deney sistemi.....	30
Şekil 3.3 Deney sistemine ait akım şeması	31
Şekil 3.4 Sıcaklık programı.....	32
Şekil 3.5 Biriken kokun uzaklaştırılması için uygulanan sıcaklık programı.....	36
Şekil 4.1 H/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları	37
Şekil 4.2 Pd/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları	37
Şekil 4.3 Pd-Cu/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları	37
Şekil 4.4 Pd-Ni/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları.....	38
Şekil 4.5 Pd-Zr/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları	38
Şekil 4.6 H/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları.....	39
Şekil 4.7 Pd/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları	39
Şekil 4.8 Pd-Cu/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları	39
Şekil 4.9 Pd-Ni/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları	40
Şekil 4.10 Pd-Zr/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları	40
Şekil 4.11 H/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği	42
Şekil 4.12 Pd/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği	42

Şekil 4.13 Pd-Cu/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği	43
Şekil 4.14 Pd-Ni/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği	43
Şekil 4.15 Pd-Ni/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği	44
Şekil 4.16 H/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği	45
Şekil 4.17 Pd/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği	45
Şekil 4.18 Pd-Cu/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği	46
Şekil 4.19 Pd-Ni/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği	46
Şekil 4.20 Pd-Zr/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği	47
Şekil 4.21 H/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	48
Şekil 4.22 Pd/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	48
Şekil 4.23 Pd-Cu/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	48
Şekil 4.24 Pd-Ni/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	49
Şekil 4.25 Pd-Zr/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	49
Şekil 4.26 H/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	50
Şekil 4.27 Pd/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	50
Şekil 4.28 Pd-Cu/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	51
Şekil 4.29 Pd-Ni/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	51
Şekil 4.30 Pd-Zr/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri	51
Şekil 4.31 Beta katalizörlerinin FTIR analizi	53
Şekil 4.32 Mordenit katalizörlerinin FTIR analizi	53
Şekil 4.33 Besleme çözeltisine ait GC-MS pikleri ve DMN'lerin yaklaşmış hali	54
Şekil 4.34 H/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)	56
Şekil 4.35 Pd/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)	57
Şekil 4.36 Pd-Cu/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C WHSV1)	58
Şekil 4.37 Pd-Ni/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)	59
Şekil 4.38 Pd-Zr/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)	60
Şekil 4.39 H/BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri	61
Şekil 4.40 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri	62
Şekil 4.41 Pd-Cu /BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri	62
Şekil 4.42 Pd-Ni /BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri	63
Şekil 4.43 Pd-Zr /BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri	64
Şekil 4.44 H/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları	65

Şekil 4.45 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları.....	65
Şekil 4.46 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları.....	66
Şekil 4.47 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları	67
Şekil 4.48 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları	67
Şekil 4.49 H/BETA katalizörlü testlere ait % 2- MN miktarları.....	68
Şekil 4.50 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları	69
Şekil 4.51 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları	70
Şekil 4.52 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları.....	70
Şekil 4.53 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları	71
Şekil 4.54 H/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları	72
Şekil 4.55 Pd/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları	72
Şekil 4.56 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları.....	73
Şekil 4.57 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları.....	74
Şekil 4.58 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları.....	74
Şekil 4.59 H/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları	75
Şekil 4.60 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları	76
Şekil 4.61 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları	77
Şekil 4.62 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları.....	77
Şekil 4.63 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları.....	78
Şekil 4.64 H/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları	79
Şekil 4.65 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları.....	79
Şekil 4.66 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları.....	80
Şekil 4.67 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları.....	81
Şekil 4.68 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları.....	81
Şekil 4.69 H/MOR katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1).....	82
Şekil 4.70 Pd/MOR katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)	83
Şekil 4.71 Pd-Cu/MOR katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)	84
Şekil 4.72 Pd-Ni/MOR katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1).....	85
Şekil 4.73 Pd-Zr/MOR katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)	86
Şekil 4.74 H/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri	88
Şekil 4.75 Pd/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri.....	88
Şekil 4.76 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri.....	89

Şekil 4.77 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri.....	90
Şekil 4.78 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri.....	90
Şekil 4.79 H/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları	91
Şekil 4.80 Pd/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları.....	92
Şekil 4.81 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları.....	92
Şekil 4.82 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları.....	93
Şekil 4.83 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları.....	94
Şekil 4.84 H/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları.....	94
Şekil 4.85 Pd/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları	95
Şekil 4.86 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları	96
Şekil 4.87 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları	96
Şekil 4.88 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları	97
Şekil 4.89 H/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları.....	98
Şekil 4.90 Pd/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları	98
Şekil 4.91 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları	99
Şekil 4.92 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları	100
Şekil 4.93 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları	100
Şekil 4.94 H/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları	101
Şekil 4.95 Pd/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları	102
Şekil 4.96 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları	103
Şekil 4.97 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları.....	103
Şekil 4.98 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları.....	104
Şekil 4.99 H/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları.....	105
Şekil 4.100 Pd/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları.....	105
Şekil 4.101 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları.....	106
Şekil 4.102 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları	107
Şekil 4.103 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Kömür katranı fraksiyonları.....	2
Çizelge 2.1 Zeolit çeşitleri	14
Çizelge 2.2 Tang vd. (2013)'nin farklı basınçlarda elde edilen sonuçlar	18
Çizelge 2.3 Tang vd. (2013)'nin farklı boşluk hızlarında elde edilen sonuçlar	19
Çizelge 2.4 Tang vd. (2013)'nin farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar.....	19
Çizelge 2.5 Park vd. (2002)'nin elde ettiği metilnaftalinlerin yüzdeleri	21
Çizelge 2.6 Wu vd. (2010)'nin farklı katalizörler ile elde ettiği sonuçlar	23
Çizelge 2.7 Li vd (2011)'nin elde ettiği sonuçlar (TOS=5h).....	24
Çizelge 3.1 Besleme çözeltisini oluşturan bileşenlerin özellikleri.....	26
Çizelge 3.2 Kullanılan zeolit katalizörlerinin özellikleri	27
Çizelge 3.3 Kullanılan metal tuzlarının özellikleri	27
Çizelge 3.4 Hazırlanan Katalizörlerin İsimlendirmeleri	29
Çizelge 4.1 Beta katalizörlerinin XRF analizi sonuçları.....	41
Çizelge 4.2 Mordenit katalizörlerinin XRF analizi sonuçları	41
Çizelge 4.3 Beta katalizörlerine ait BET yüzey alanları	44
Çizelge 4.4 Mordenit katalizörlerine ait BET yüzey alanları	47
Çizelge 4.5 Beta katalizörlerinin EDX analizi sonuçları	49
Çizelge 4.6 Mordenit katalizörlerinin EDX analizi sonuçları.....	52
Çizelge 4.7 H/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi	56
Çizelge 4.8 Pd/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi.....	57
Çizelge 4.9 Pd-Cu/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi.....	58
Çizelge 4.10 Pd-Ni/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi	59
Çizelge 4.11 Pd-Zr/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi.....	60
Çizelge 4.12 H/MOR katalizör testlerine ait ürün bileşimleri	83
Çizelge 4.13 Pd/MOR katalizörler testlerine ait ürün bileşimleri.....	84
Çizelge 4.14 Pd-Cu/ MOR katalizör testlerine ait ürün bileşimleri.....	85
Çizelge 4.15 Pd-Ni/MOR katalizör testlerine ait ürün bileşimleri.....	86
Çizelge 4.16 Pd-Zr/MOR katalizör testlerine ait ürün bileşimleri.....	87
Çizelge 4.17 Beta katalizörlerinin kok analizi sonuçları	108
Çizelge 4.18 Mordenit katalizörlerinin kok analizi sonuçları	108

1. GİRİŞ

Kömür, petrol ve doğal gaz organik kimya endüstrisini oluşturan temel kaynaklardır. Günümüzde organik kimyasalların üretimi için en önemli kaynaklar petrol ve doğal gazdır, ancak rezervlerinin giderek azalıyor olması sebebiyle gelecekte kömürden elde edilen kimyasalların daha çok tercih edileceği düşünülmektedir. Bu sebeple ileride organik kimya endüstrisindeki en önemli kimyasalların kömür kaynaklı olması beklenmektedir (Azpiroz vd. 2007).

Kömür katranı, kömürün pirolizi ile oluşan rengi kahverengiden siyaha kadar değişebilen, oldukça viskoz bir sıvıdır. Kompleks bir yapıya sahiptir. Binlerce aromatikten oluşmaktadır ve içeriğindeki bileşiklerin çoğu termal kararsızlığa ve benzer kaynama noktasına sahip olan azeotrop bileşiklerdir. Kömür katranının kimyasal bileşiminin anlaşılması; kalite değerlendirmesi ve kullanım süresinin optimizasyonu için oldukça önemlidir (Ding vd. 2010). Kömür katranı içindeki bileşenlerin anlaşılması için GC-MS (gaz kromatografisi ve kütle spektroskopisi) ve FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) yaygın olarak kullanılan cihazlardır (Tang vd. 2013).

Demir-çelik endüstrisinde kullanılan kömür koklaştırıldıktan sonra kok gazının; katran, amonyak, naftalin ve benzolü giderilmektedir. Yan ürün olan kömür katranı, içerisindeki naftalin varlığı keşfedilene kadar istenmeyen bir madde olmuştur. Zamanla katranın içinde naftalin, antrasen, anilin, fenol, benzol ve piridin ana maddeleri keşfedilmiştir. Kömür katranı ile ilgili çalışmalar yıldan yıla arttıkça, bu malzemenin polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH), fenol ve heterosiklik oksijen içeren kompleks bir karışım olduğu anlaşılmıştır (Erkan 1963, Hale ve Aneiro 1997, Azpiroz vd. 2007, Dike 2009). Kömür katranı günümüzde beş farklı fraksiyon altında incelenmektedir. Katran fabrikalarında ham katran ön soğutucu ve elektrofiltrelerden geçerek susuzlaştırılmaktadır. Ardından atmosferik destilasyon ile fraksiyonlarına ayrılmaktadır (Dike 2009). Bu fraksiyonlar çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Kömür katranı fraksiyonları

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

Bu fraksiyonların içeriğindeki bileşenler endüstride önemli hammaddeler olarak kullanılan kimyasallardır. Bu kimyasallar özellikle fonksiyonel boyalarda, reçinelerde, yalıtım malzemelerinde, yiyecek ambalajlarında, yapıştırıcı, kaplama, elektronik eşya ve farmakoloji sektöründe kullanılan hammaddelerdir. Tüm fraksiyonlar kuramsal temeller başlığı altında ayrı ayrı incelenmiş, içlerinde bulunan hammaddeler ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

Polimerler, endüstride kullanımı büyük önem taşıyan malzemelerdir. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri geliştirilebildiği için, polimerlerin sanayide ve farklı bilimsel ortamlarda kullanımı da git gide artmaktadır. Bu malzemeler; korozyon direncine ve kimyasal dirence sahip, ucuz ve hafiftir. Ayrıca esnek, kolay işlenebilir ve inert özellikte olmaları da tercih edilme sebebidir (Erol 2016).

Poietilenteraftalat (PET); özellikle ambalaj, tekstil ve otomotiv sanayisinde yaygın olarak kullanılmak üzere ticari boyutta üretimi gerçekleştirilen bir polimer malzemedir. Polietilennaftalat (PEN) ise ısı ve mekanik özellikleri PET'ten daha iyi olmasına rağmen ticari boyutta üretilmemektedir (Zhang vd. 2014, Erol 2016, Güleç vd. 2017). Bunun sebebi ise PEN'in hammaddesi olan 2,6-DMN'in dokuz farklı izomeri olması

üretim aşamasının zorlu ve pahalı olmasıdır. Zorlu ve pahalı yöntemlere alternatif olarak uygun katalizör varlığında , naftalin ve 2-MN metillenerek 2,6-DMN üretilebilir.

Literatürde 2,6-DMN üretimi ile ilgili olarak naftalin ve 2-MN metilasyonuna ait çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda reaksiyon sırasında yüksek yüzey alanı, seçiciliği, mezogözenek yapısı ve iyon değiştirme özelliği sebebi ile bu üretim yöntemi için zeolit katalizörler tercih edilmektedir (Zhao vd. 2010, Niftaliyeva ve Karaduman 2015).

Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonu içerisinde en çok bulunan malzeme naftalindir. Bu fraksiyonun metilasyonunun gerçekleştirilmesi hem mono ve dimetil naftalin üretimi açısından hem de atık malzemenin değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında metal (Pd) ve bimetal (Pd-Cu, Pd-Ni, Pd-Zr) yüklenerek hazırlanan Beta ve Mordenit zeolit katalizörler varlığında, sabit yataklı borusal bir reaktörde kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun metilasyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizöre metal yüklemenin, reaksiyon sıcaklığının ve boşluk hızının bu metilasyona etkisi araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Tezin bu bölümünde kömür katranından elde edilen fraksiyonlar açıklanmış ve bu fraksiyonlardan elde edilen değerli kimyasal maddeler incelenmiştir. Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun metilasyonunda kullanılan zeolit katalizörlere değinilmiş, tez çalışmasında kullanılan Beta ve Mordenit zeolitlere ait özellikler açıklanmıştır.

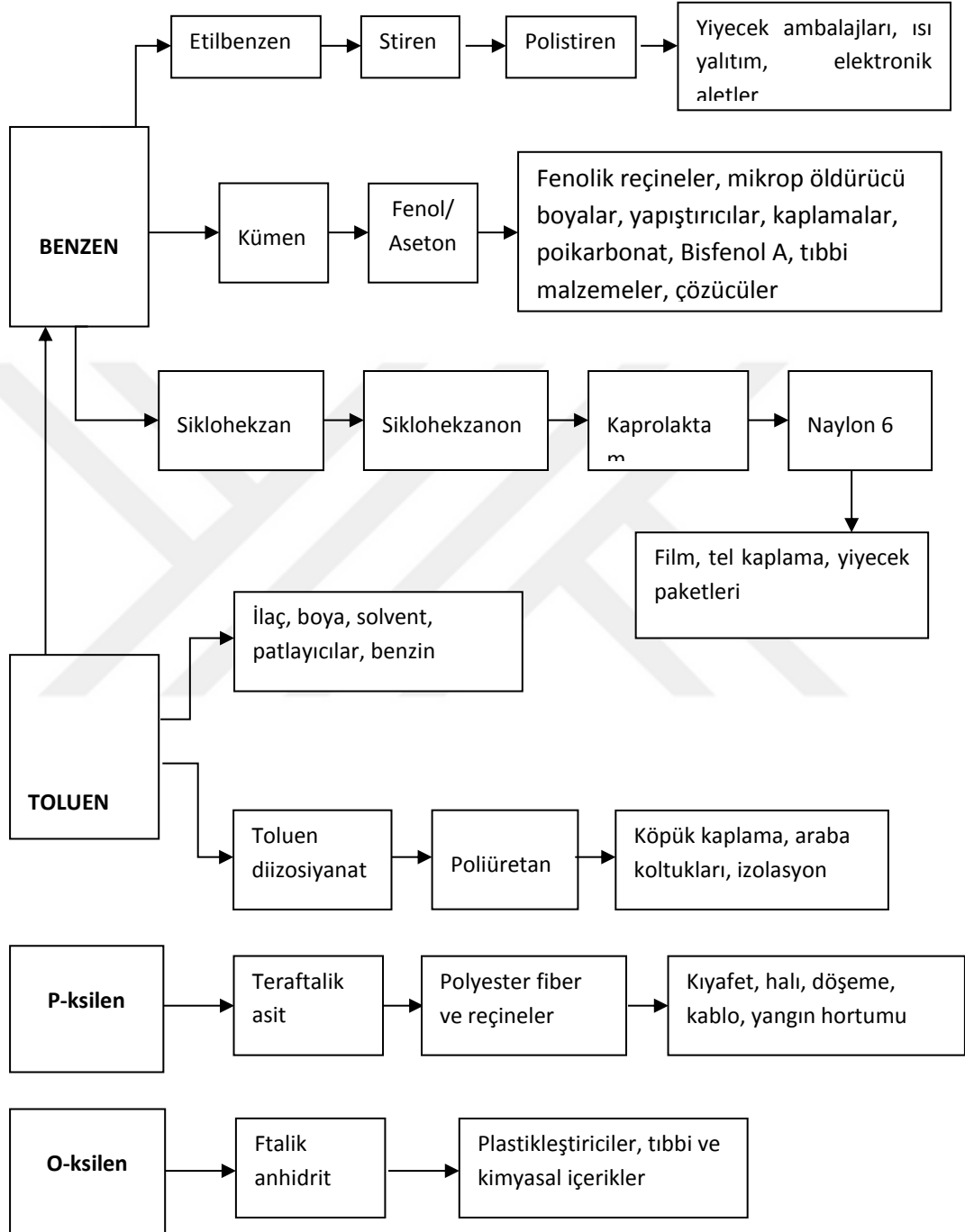
2.1 Kömür Katranından Elde Edilen Değerli Kimyasallar

2.1.1 BTX (Benzen-Toluen-Ksilen) fraksiyonu

BTX fraksiyonu oluşumu çeşitli paralel ve ardışık hidrodealkilasyon ve hidrokraking işlemlerini içerir. Bu işlemlerin sonucunda alkilaromatik ve aromatik olmayan hidrokarbonlar oluşur (Alibeyli vd. 2007, Kong vd. 2016). BTX fraksiyonu tek halkalı bileşenleri içermektedir ve kaynama noktası 160-195 °C arasındadır.

Benzen, benzine oktan sayısını yükseltmek için katılmaktadır, kauçuk ve boya sanayinde çözücü olarak kullanılır. Ayrıca böcek ilaçlarının üretiminde kullanılmaktadır. Reçineleşen türevlerin ham benzolden ayrılması ile Cumaron reçineleri oluşur. Bu reçineler kağıt endüstrisinde (kağıtları parlatmak için), matbaa endüstrisinde (mürekkep hazırlanmasında), kauçuk endüstrisinde (yumuşatıcı ve vulkanizasyonu hızlandırıcı olarak), ve elektrik endüstrisinde (kablo izolasyon maddeleri üretiminde) kullanılır (Erkan 1963). Fenol ve aseton üretimi için gerekli olan kümen de benzenin propilen ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Benzenden oluşan bir diğer ürün olan Naylon 6 sertlik ve dayanımı çok iyi olan bir malzeme olduğu için ısıya dayanıklı malzemelerin yapımında, kaplamalarda, ambalajlarda ve tekstilde kullanılır (Spod vd. 2015). Benzen ile etilenin katalitik reaksiyonu sonucu etilbenzen, etilbenzenin dehidrojenasyonu sonucu stiren oluşmaktadır. Benzenin hammadde olduğu stiren ve toluenin hammadde olduğu poliüretan ambalaj, otomotiv, elektronik gibi

birçok alanda kullanılmaktadır. BTX fraksiyonundan elde edilen ürünler şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 BTX fraksiyonundan elde edilen ürünler

Şekil 2.1’de de görüldüğü gibi P-ksilenin oksijenle reaksiyonu sonucu tereftalik asit oluşmaktadır. Ülkemizde PETKİM’de saf tereftalik asit (PTA) üretimi gerçekleştirilmektedir. Tereftalik asit; polyester elyafı, polyester reçine, polyester film yapımında ve polietilentereftalat (PET) üretiminde kullanılmaktadır. O-ksilenin oksijen ile reaksiyonu sonucu ftalik anhidrit üretilmektedir. Ftalik anhidrit boya sanayinde, alkid reçinesi yapımında, çeşitli glikollerle kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda polyester eldesinde kullanılır (<http://www.petkim.com.tr> 2016).

2.1.2 Fenolik yağ fraksiyonu

Fenol, fenol formaldehit reçineleri (bakalit) üretiminde kullanılır. Bakalit teknikte önemli derecede kullanım yeri bulmuştur. Üretilen fenolün % 90’ı bu sanayi için kullanılmaktadır. Fenol formaldehit reçineleri, kompozit malzeme yapımında kullanılırlar, çok güçlü bağ yapılarına, kimyasal stabiliteye, ısı ve su dayanımına sahiptirler (Li vd. 2016).

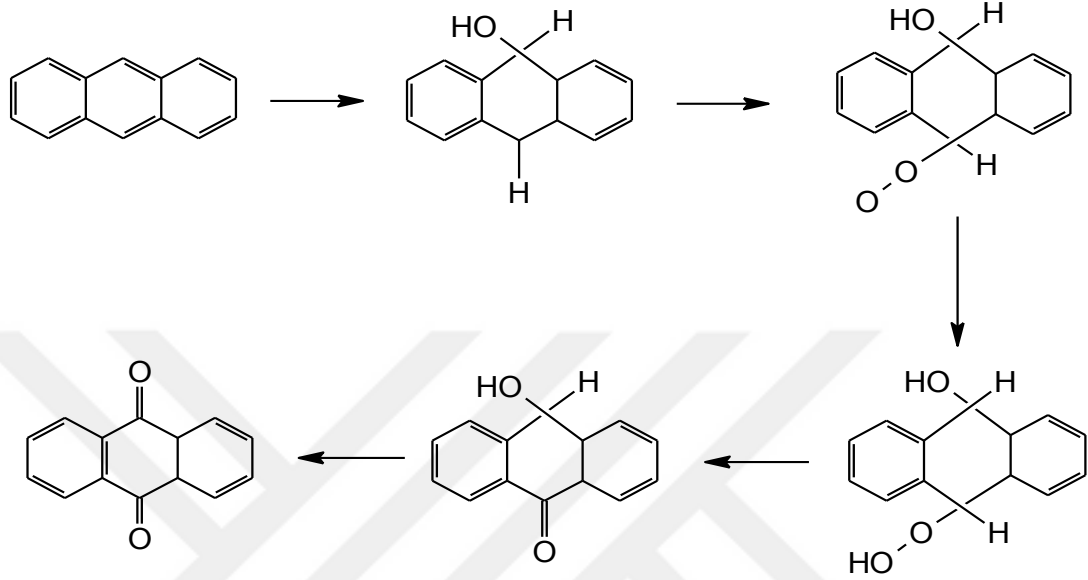
2.1.3 Asenaften yağı fraksiyonu (kreozot)

Kreozot emprenye işlemi için kullanılır. Emprenye ; ahşabın mantar, böcek, kurtçuk gibi zararlardan korunarak ömrünün artırılmasıdır. Çoğunlukla çardaklarda ve elektrik direklerinde kullanılmaktadır (Hale ve Aneiro 1997).

Asenaften fonksiyonel boyaların üretiminde kullanılan perilentetrakarboksilik asit üretiminde kullanılır (Nagao 1997).

Fenantren, kömür katranında naftalinden sonra en çok bulunan ikinci kimyasaldır. Doğada bulunan bir çok asidin (reçine asitleri, hormonlar, morfin, safra asitleri) fizyolojik olarak temelini oluşturur. Ancak saflaştırma sorunu olduğundan ticari olarak kullanılmamaktadır (Franck 1963).

Antrasen şekil 2.2’de verilen reaksiyonda olduğu gibi antrakinon oluşumu için gereklidir. Antrakinon endüstriyel boyaların yapımında (Yün ve ipek liflerinin, teknelerin boyaları) kullanılmaktadır.



Şekil 2.2 Antrasenden antrakinon oluşumu (Pal ve Sharon 2000)

2.1.4 Zift

Çatılarda (örtü ve izolasyon amaçlı), kağıt ve mukavvaların imalatında viskozitesi düşürülmüş ziftler (gerektiğinde dolgu maddeleri katılarak) kullanılmaktadır. Eskiyen tabakalar katran ile sıvanabilmektedir. Demir malzemeleri pastan korumak için, beton inşaatı ve duvarları korozyona karşı korumak için çözücü olarak benzol içeren zift ve katran karışımları (istenirse boya veya dolgu maddeleri eklenerek) kullanılmaktadır. Zift; Katı zift ve yol katranları olarak ikiye ayrılır (Erkan 1963).

2.1.5 Naftalin yağı fraksiyonu

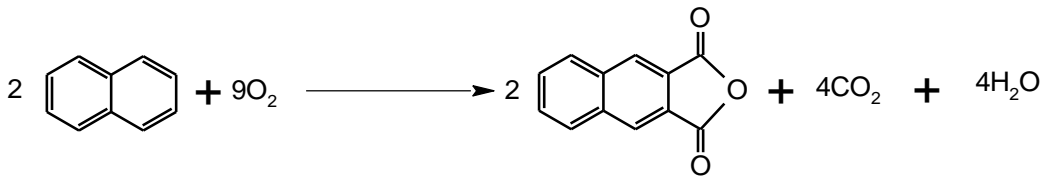
Naftalin yağı fraksiyonunda naftalinin dışında çokça kimyasal madde bulunmaktadır. Bunların en önemlileri 2-MN ve 2,6-DMN'dir. İndol de bu fraksiyondaki önemli kimyasallardandır.

İndol

Doğada portakal ve yasemin çiçeğinin yağında bulunan bir kimyasaldır. Parfüm sanayisinde kullanılmak üzere ekstrakte edilerek bu bitkilere özdeş aroma elde edilebilir. İndol glikolik asit ile reaksiyona girerek İndol-3-asetik asit oluşturur (Franck 1963).

Naftalin

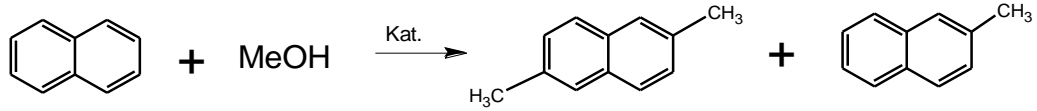
Naftalin kömür katranında bulunan bileşenlerin içinde yüzdesi en yüksek olandır. Reçinelerin, ftalat plastikleştiricilerinin ve ftaleynlerin üretiminde başlangıç maddesidir. Sürfaktanların, sentetik boyaların, böcek ilaçlarının ve alkil naftalinlerin üretiminde kullanılmaktadır (Azpiroz vd. 2007). Naftalin, ayrıca 1- ve 2- metil naftalinlerin üretiminde kullanılır. Endüstrideki geleneksel kullanımı şekil 2.3'te reaksiyonu verilen ftalik anhidrit üretimi üzerinedir.



Şekil 2.3 Naftalinden ftalik anhidrit üretimi

Naftalinin metilasyonu ile şekil 2.4'te görüldüğü gibi 2,6-DMN ve 2-MN oluşmaktadır. 2-Metilnaftalin sentezi ile kullanım alanı geleneksel yöntemlerden çıkmış, yüksek

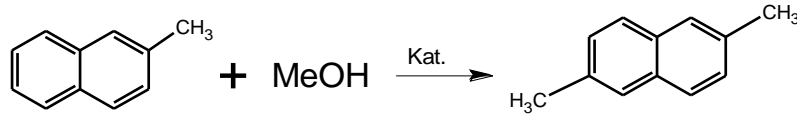
performanslı polimer türleri ve farmakoloji alanında da kullanılmaya başlanan bir kimyasal madde haline gelmiştir. Naftalin, yüksek özelliklere sahip malzemelerin hammaddesi olarak polimer sanayinde ya da farmakolojik bileşenlerde kullanılmaktadır (Azpiroz vd. 2007, Güleç 2015).



Şekil 2.4 Naftalinin metilasyon

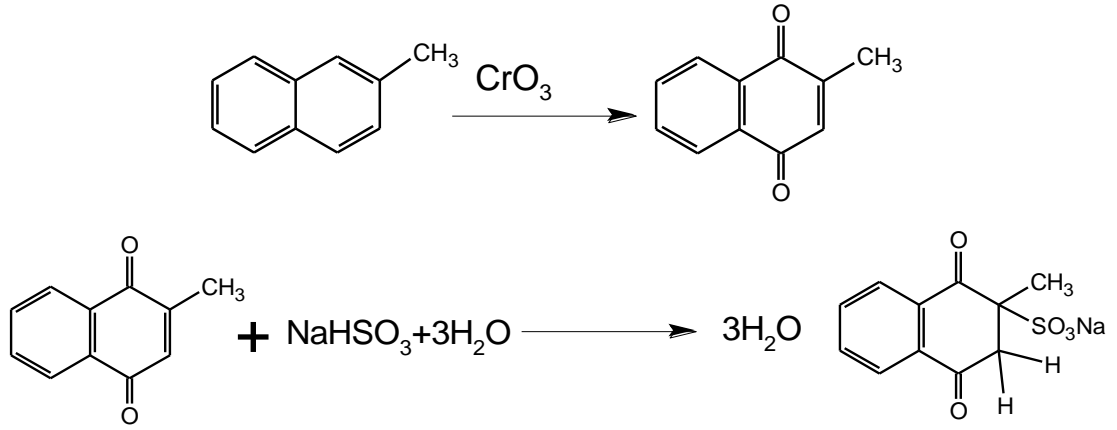
Monometilnaftalinler

Naftalinin birinci karbon atomuna metil grubu bağlanması ile 1-MN, ikinci karbon atomuna metil grubu bağlanması ile de 2-MN oluşmaktadır. 2-MN boyarmaddelerin, tekstil maddelerinin, deterjanların üretiminde, ayrıca 2,6 DMN sentezinde kullanılmaktadır. 2-MN'den 2,6-DMN sentezi şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 2-MN metilasyonu ile 2,6-DMN oluşumu

2-MN kullanılarak K vitamini yapay yollar ile elde edilmektedir . Suda çözünebilir Vitamin K₃ vikalol olarak adlandırılmaktadır ve bu vitaminin ticari üretimi 2-MN'in Cr katalizörlüğünde oksidasyonu ile gerçekleştirilmektedir. (Park vd. 2002, Matveev vd. 2001, Eremin vd. 2010). 2-MN'den vikalol oluşum tepkimesi şekil 2.6'daki gibidir.



Şekil 2.6 2-MN'den vikasol oluşum tepkimesi (Matveev vd. 1996)

2,6-DMN

2,6-DMN yüksek özelliklere sahip bir polimer olan Polietilennaftalatın (PEN) üretimindeki en önemli maddedir. Ancak üretimi pahalı bir prosestir. Pahalılıkla birlikte DMN üretimi sırasında 2,6-DMN'in dokuz farklı izomerinin bulunması seçimliliğinin düşük olmasına sebep olmakta ve PEN üretimini kısıtlamaktadır. Bu olumsuzlukların giderilmesine ilişkin çözümler aranmaktadır. Zeolit katalizörleri gözenekli yapıları, iyon değiştirme kapasiteleri, büyük yüzey alanına sahip olmaları sebebi ile 2,6-DMN üretimi için iyi bir alternatiftir. Polietilenteraftalat (PET) ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek gaz bariyerliği, gerilme direnci ve ısıl dayanım özelliklerine sahiptir (Park vd.2005, Wu vd. 2010, , Zhao vd 2010, Nifteliyeva vd. 2015) . Ancak PEN, üretimindeki zorluklar sebebi ile PET gibi ticari açıdan yüksek miktarlarda üretimi ve satışı gerçekleşen bir malzeme olamamıştır. Bunun gerçekleştirilmesi için alternatif üretim yöntemleri geliştirilmelidir.

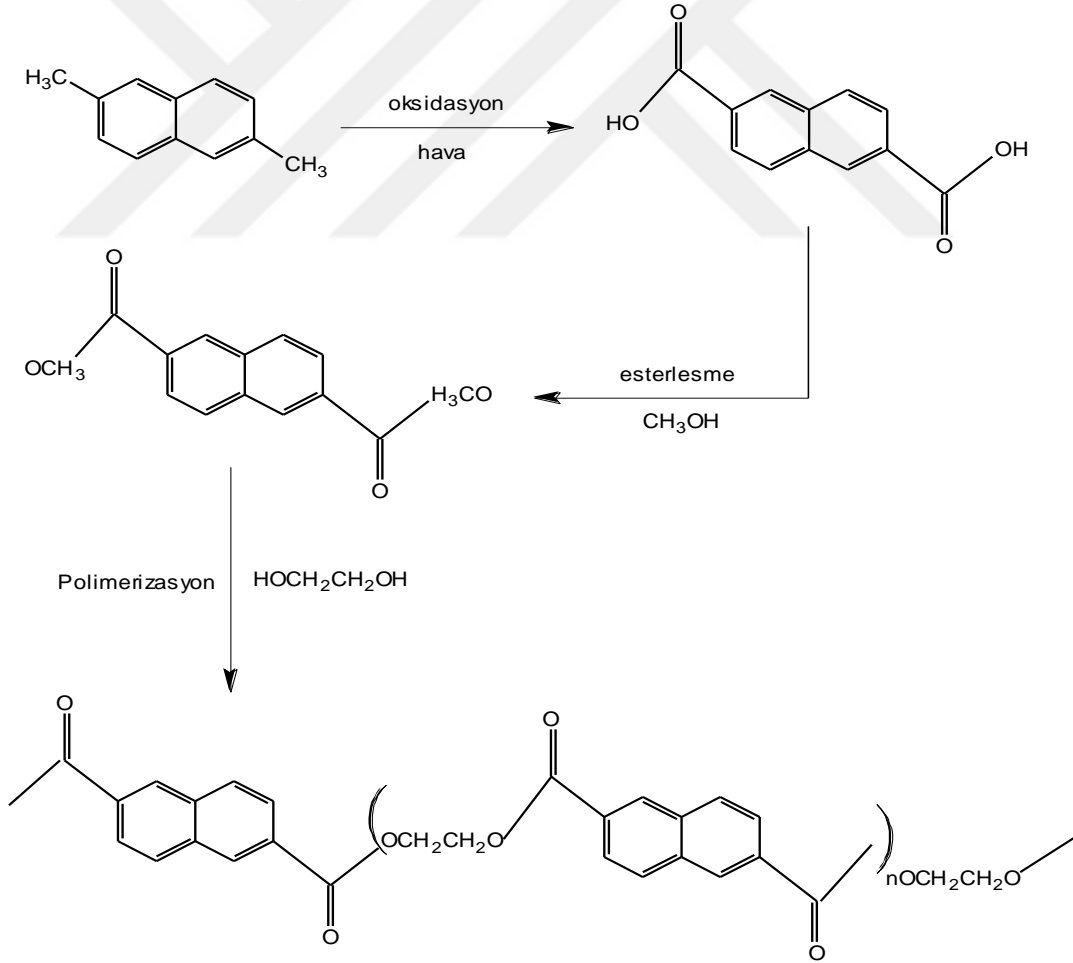
PEN ile PET karşılaştırıldığında şekil 2.7'de verilmiş olan birçok özelliğin PET'ten daha gelişmiş olduğu söylenebilmektedir. 2,6-DMN'den yola çıkarak PEN üretimi şekil 2.8'deki gibi gerçekleştirilebilir ([http:// www.pecj.or.jp](http://www.pecj.or.jp) 2001, Lillwitz 2001).

PEN
5200
120
155
0.8
200
0.6
20

Young's Modulus(MPa)
 Camı Geçiş Sıcaklığı (°C)
 Kullanım Sıcaklığı (°C)
 Oligomer Ekstraksiyonu (mg/m²)
 Hidroliz Direnci (hr)
 Termal Büzülme (%)
 Oksijen Geçirgenliği
 (cm³/m².gün.atm)

PET
3900
80
105
20
50
1.3
56

Şekil 2.7 PEN ve PET'e ait özellikler



Şekil 2.8 2,6-DMN'den PEN üretimi

Bu tez kapsamında kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun uygun katalizör varlığında metilasyonu ile mono ve dimetil naftalin üretimi üzerinde çalışılmıştır. Literatürde naftalin ve 2-MN'den yola çıkarak 2,6-DMN üretimi gerçekleştirilen çalışmalarda yüksek yüzey alanı, seçiciliği mezogözenek yapısı ve iyon değiştirme özellikleri sebebi ile zeolit katalizörler tercih edilmiştir. Bu tez çalışmasında da zeolit katalizörlerden Beta ve Mordenit tercih edilmiştir. Kuramsal Temeller Bölümü'nün devamında zeolitler hakkında genel bilgiden sonra, zeolitlerin katalizör olarak kullanım alanları ve son olarak Beta ve Mordenit zeolit katalizörleri anlatılmıştır.

2.2 Zeolit Katalizörler

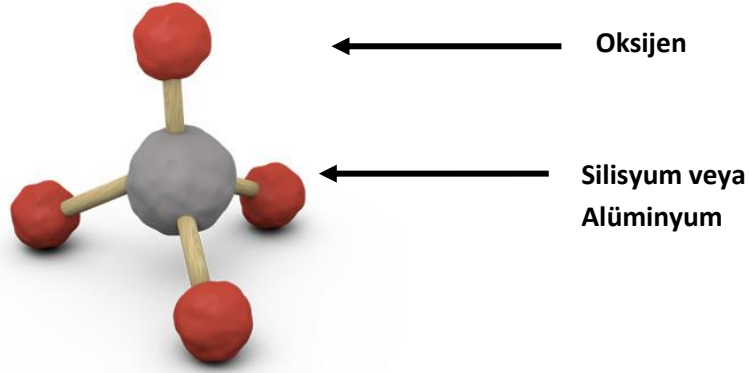
Son yıllarda kullanımı git gide artan ve değişik sektörlerde kullanılabilen zeolitler sulu alüminosilikatlar olarak bilinen kimyasallardır (www.mta.gov.tr 2017). Bu alüminosilikatkarda özellikle Na, K, Mg, Ca, Sr ve Ba elementleri hidrasyona uğramaktadır. Zeolitlerin ana yapıtaşı tetrahedral AlO_4 ve SiO_4 birimleridir. Zeolitlerin yapısal formülleri ;

$x [(M^+, M^{++})_x O \cdot Al_2O_3] \cdot y SiO_2 \cdot z H_2O$ olarak verilebilir.

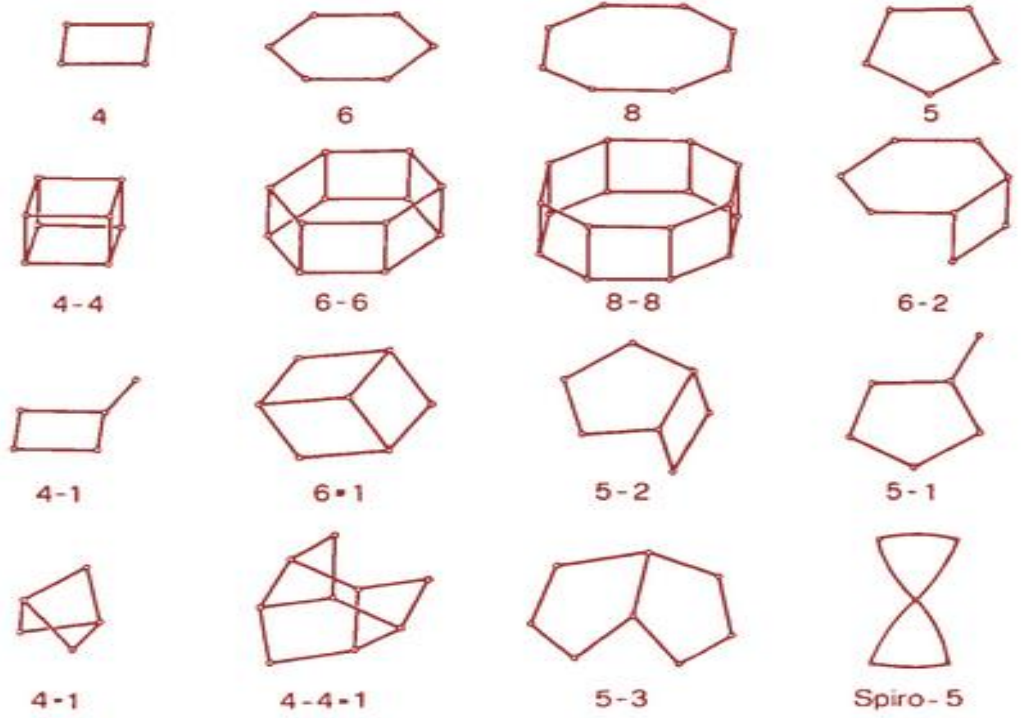
M^+ : Tek değerlikli katyon (Na^+ veya K^+ gibi)

M^{++} : İki değerlikli katyon (Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi)

SiO_2 / Al_2O_3 (y/x) mol oranı zeolit türüne bağlı olarak 1-5 arasında değişmekte olup fiziksel ve kimyasal özellikleri belirler. Şekil 2.9'da görülen tetrahedral birimler zeolitlerin birincil yapıtaşlarını (Primary Building Unit, PBU) oluşturmakla birlikte şekil 2.10'da görülen birincil birimlerin geometrik dizilimleri de ikincil birimleri (Secondary Building Unit, SBU) ifade eder. (Alp 2005, Bozoğlu 2010, Konuk 2013, Güleç 2015, Niftaliyeva 2015).



Şekil 2.9 Zeolitlerin birincil yapı üniteleri (PBU)



Şekil 2.10 Zeolitlerin ikincil birimleri (SBU) (Bekkum vd.1991)

Farklı gözenek boyutlarına sahip zeolitler mevcuttur. Gözenek boyutlarının yanı sıra, gözeneklerin birbirine bağlandığı kanal sistemlerinin geometrisi de önem taşımaktadır. Zeolitlerin kristal yapıları içindeki boşluklar birbirlerine bağlanır ve kesişen veya kesişmeyen 1, 2 veya 3 boyutlu kanalları oluştururlar (Bozoğlu 2010). Farklı gözenek sistemlerine sahip zeolit çeşitleri çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Zeolit çeşitleri

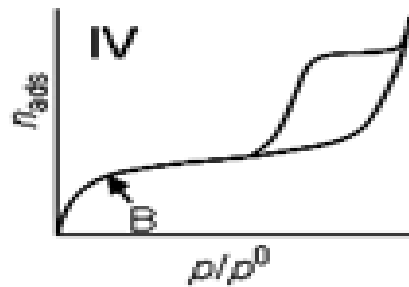
IUPAC Kodu	Gözenek Sistemi
CHA	8 üyeli oksijen halkası
RHO	ÇABAZİT
KFI	RHO
ERI	ZK-5
	ERIONİT
	ZSM-34
LTA	Linda A (ZK-4)
	10 üyeli oksijen halkası
PAR	PARTHEİTE
LAU	LAUMONTİTE
AEL	SAPO-11
TON	Theta-1 (ZSM-22)
MIT	ZSM-23
	ZSM-48
EUO	ZSM-50 (EU-1)
NES	NU-87
MFI	ZSM-50 (EU-1)
MEL	ZSM-11
	Çift gözenek sistemi
FER	Ferrierit (ZSM-35, FU-9)
HEU	Heulandit
KLI	Klinoptiloid
MFS	ZSM-57
STI	STİLBİT
OFF	OFFRETİT
MOR	Mordenit
GME	GMELİNİT
MAZ	MAZZİT (ZSM-4)
	MCM-22
BOG	BOGGSİT
	SSZ-26
	SSZ-35
	12-üyeli oksijen halkası
MTW	ZSM-12
BEA	Beta
LTL	Linde L
EMT	EMC-2
FAU	Faujasit (X,Y)
	Büyük gözenekli sistem
VFI	VPI-5
	M41-S

2.2.1 Yapay zeolitler

Zeolitler sahip oldukları özellikler sebebiyle geniş kullanım alanına sahiptir. Özellikle moleküler elek özelliği zeolitleri diğer malzemelerden üstün kılmaktadır. Moleküler elek; bir maddenin molekül geçişliğinde boyuta bağlı olarak seçici davranmasıdır. Zeolitlerin geometrik yapıları, boyutları ve düzenlilikleri moleküler elek davranışı gösterirmeye uygundur (Bozoğlu 2010). Ancak doğal zeolitlerin alanları küçük molekülü substratları kapsayacak sınırdadır. Polimerler gibi geniş molekülleri kapsayan kimyasal uygulamalar için yeterli değildir. Yeterli büyüklükteki gözenekli malzemelerin hazırlanması için zeolitler yapay yollarla elde edilmeye başlamıştır. Laboratuvar ortamında zeolit sentezine 1950'lerden itibaren başlanmış ve inorganik öncü maddeyle yüzey aktif maddenin birleştirilmesi ve yüzey aktif maddenin uzaklaştırılmasıyla istenilen gözenek yapısında zeolitin sentezlenmesi mümkün olmuştur. Ayrıca yüzey reaktivitesi malzeme duvarına çeşitli fonksiyonlar kazandırılarak ayarlanabilmektedir (Kriovichev 2013).

2.2.2 Mezogözenekli zeolitler

Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'ne göre 2nm ile 50 nm arasında gözenek çapına sahip olan yapılar mezogözenekli yapılardır. Mezogözenekli zeolit senteziyle ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır ve bu zeolitler bir çok alanda kullanılabilirler. Mezogözenekli zeolitlerin BET (Braunner-Emmet-Teller) yüzey alanları son derece yüksektir ve sorpsiyon grafikleri Tip 4 izotermini (şekil 2.11) göstermektedir (Kriovichev 2013).



Şekil 2.11 Tip IV sorpsiyon izotermini

2.2.3 Zeolit katalizörlerinin kullanım alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri; iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve moleküler elek yapısına sahip olma, silis içeriği, tortul zeolitlerin açık renkli olması, hafiflik, gözenek yapısıdır.

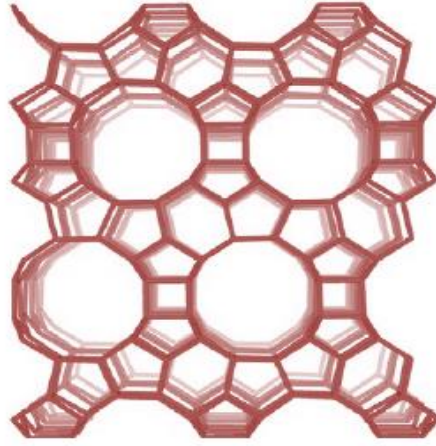
Bu özellikler zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarını sağlamıştır. Doğada kendiliğinden oluşabilen ve aynı zamanda sentetik olarak da üretilebilen zeolitler yaygın olarak iyon değiştirici ve adsorbans olarak kullanılmalarının yanında katalizör olarak da kullanılırlar. Sanayide kullanılan en önemli asit katalizörü zeolitlerin asit formlarıdır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanım alanları; kraking, hidrokraking, izomerleşme, reforming, alkilleme, hidrojenleme, NO_x indirgenmesi, Metil alkolden benzin eldesidir.

Yüksek seçimlilikteki zeolit katalizörleri rafinerilerde yüksek saflıkta ve kapasitede ürün eldesi için en ekonomik ve etkili malzemelerdir. Otomotiv sektöründe çevre kirliliğini engellemek amacıyla NO_x indirgenmesi için zeolit kullanılması ucuz ve etkili bir yöntemdir (Alp 2005, Kriovichev 2013, <http://www.zeolyst.com> 2017a).

Bu tez çalışmasında kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun metilasyonu sırasında katalizör olarak Beta ve Mordenit zeolit katalizörleri tercih edilmiştir.

2.2.4 Beta zeolit

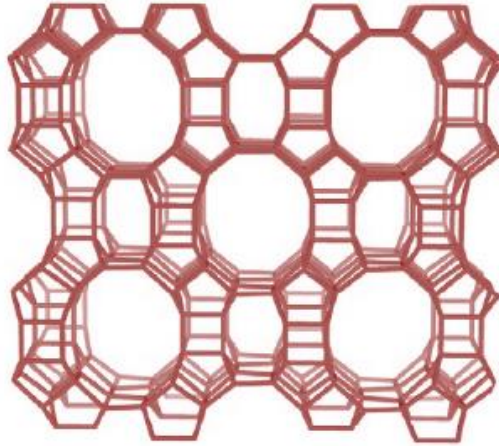
Beta zeolit üç boyutlu ve 12 üyeli oksijen halkasına sahip, kanal sisteminin gözenek boyutları 5.6 x 5.6 Å ve 7.7 x 6.6 Å, yüzey alanı yaklaşık 680 m²/g olan bir alüminosilikattır. Kimyasal ve petrokimyasal proseslerde katı katalizör olarak kullanılmaktadır. Asit direnci ve Si/Al oranı yüksek olan (SiO₂/Al₂O₃=25) Beta zeolit endüstriyel ölçekte üretilmekte ve harcanmaktadır (Tamer 2006 , Huang vd. 2017). Beta zeolitinin 12 halkalı yapısı ve kanal sistemi şekil 2.12'de verilmektedir.



Şekil 2.12 Beta zeolit yapısı (Mafra vd. 2012)

2.2.5 Mordenit zeolit

Mordenit zeolitler Beta zeolitler gibi yüksek asit yoğunluğuna sahiptir. Bu durum reaksiyonların düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamaktadır. Beta zeolitler gibi mordenitler de bu özellikleri sayesinde endüstride çokça kullanılmaktadır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 13 yüzey alanı $425 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir (<http://www.zeolyst.com> 2017, Saxena ve Viswanadham 2017). Mordenit zeolit yapısı şekil 2.13'te verilmektedir.



Şekil 2.13 Mordenit zeolit yapısı (Mafra vd. 2012)

2.3 Kaynak Araştırması

Literatür araştırmaları sonucu kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun doğrudan metilasyonu ile ilgili bir çalışma bulunamamış, kömür katranının içeriği ile ilgili çalışmalar bulunmuştur. Bu konu ile ilgili Tang vd. kömür katranının hidrojenasyonu sonucu elde edilen ürünleri, Zhang vd. yüksek sıcaklık kömür katranı fraksiyonları içerisindeki maddeleri, Azpiroz vd. kömür katranı distilasyon yağlarından naftalinin saflaştırılmasını, Jiao vd. kömür katranındaki fenolik bileşenleri sıvı-sıvı ekstraksiyon ile ayırmayı, Ding vd. ise yüksek sıcaklık kömür katranından süperkritik akışkan ekstraksiyonunu ve fraksiyonunu incelemiştir.

Tang vd. (2013) düşük sıcaklık kömür katranının hidrojenasyonunu incelemiştir. Sabit yataklı reaktörde MoNiWP/Al₂O₃ katalizörü ile 325 °C - 400 °C sıcaklıkları arasında 3-7 MPa basınç aralığında 0,4-1,2 st⁻¹ boşluk hızı aralığında çalışılmıştır. Sonuçlar çizelge 2.2- 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2.2 Tang vd. (2013)'nin farklı basınçlarda elde edilen sonuçlar

% alan	3 MPa	4MPa	5MPa	6MPa	7MPa
Sikloalkanlar	10,31	11,92	13,32	13,31	15,63
Alkilbenzenler	13,57	13,57	10,35	8,71	8,46
Bisiklik alkanlar	3,64	3,24	6,8	8,17	9,64
Fenil sikloalkanlar	39,07	40,93	46,02	42,8	41,4
Alkilnaftalenler	14,72	13,07	5,92	3,64	2,44
O-içeriği	2,78	2,44	4,38	7,69	8,58
Alkanlar	12,24	11,86	11,27	13,49	11,99

Çizelge 2.3 Tang vd. (2013)'nin farklı boşluk hızlarında elde edilen sonuçlar

% alan	0,4 h⁻¹	0,6 h⁻¹	0,8 h⁻¹	1 h⁻¹	1,2 h⁻¹
Sikloalkanlar	22,67	15,83	13,99	13,31	12,63
Alkilbenzenler	6,48	9,41	10,46	8,71	10,53
Bisiklik alkanlar	19,74	9,25	7,36	8,17	7,09
Fenil sikloalkanlar	27,67	37,36	39,97	42,8	41,78
Alkilnaftalenler	0,54	2,5	1,72	3,64	1,72
O-içeriği	9,23	10,97	12,5	7,69	11,31
Alkanlar	11,67	11,51	10,45	13,49	11,67

Çizelge 2.4 Tang vd. (2013)'nin farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar

% alan	325 °C	350°C	375°C	400°C
Sikloalkanlar	13,5	15,18	13,31	9,35
Alkilbenzenler	0,53	4,98	8,71	12,04
Bisiklik alkanlar	15,21	8,33	8,17	4,7
Fenil sikloalkanlar	42,42	48,54	42,8	44,87
Alkilnaftalenler	-	-	3,64	11,36
O-içeriği	12,24	9,41	7,69	4,91
Alkanlar	13,19	13,23	13,49	11,36

Yapılan çalışmada 0.4 st⁻¹ boşluk hızı, 375 °C, 6 MPa koşullarında elde edilen üründe monosiklik aromatikler % 60,4 , bisiklik aromatikler % 83,9 oranında görülmüştür. 350 °C'de fenil sikloalkan oranı en yüksektir ve bu oran sıcaklık arttıkça azalmıştır. Yüksek sıcaklık ve düşük basınçta sikloalkan miktarı artmış, oksijen halkası içeren ürünler azalmıştır. Oluşan reaksiyonlar incelendiğinde metil sübstitüsyonlu aromatik halkaların azlığı dikkat çekmektedir.

Zhang vd. (1996) yapmış oldukları çalışmada GC ve FTIR yardımı ile yüksek sıcaklık kömür katranının fraksiyonlarının içindeki bileşenlerin analizini çalışmışlardır. Alınan yüksek sıcaklık kömür katranı örnekleri sekiz farklı fraksiyona dehidre ve distile

edilmişlerdir. Kaynama noktası 170 °C - 210 °C arası olanlar F₃, 210 °C - 230 °C olanlar F₄, 230 °C - 270 °C olanlar F₅, 270 °C - 300 °C olanlar F₆ olarak adlandırılmıştır. Çalışma atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. *n*-alkanlar ve eter % 99.95 saflıkta elde edilmiştir. F₃, F₄, F₅ ve F₆ için sırası ile 43, 51, 64 ve 60'dan fazla bileşen tanımlanmıştır.

Azpiroz vd. (2007) tarafından kömür katranı distilasyon yağlarından naftalinin saflaştırılması işlemine çözücülerin etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada ekstraksiyon işlemi asetik asit ve fosforik asit gibi solventler ile yapılmıştır. Fosforik asit ile naftalinin saflaştırılmasında safsızlık yüksek miktardadır. Asetik asit ile daha da iyi bir sonuç elde edilmiştir. Asetik asit ile saflaştırmanın endüstri için alternatif bir yöntem olacağı düşünülmektedir.

Jiao vd. (2015) yapmış oldukları çalışmada kömür katranındaki fenolik bileşenleri sıvı-sıvı ekstraksiyon ile ayırmayı hedeflemişlerdir. Bu ayırma yöntemi ile imidazol ve onun homolog bileşenleri elde edilmiştir. Kazanılan fenol yüzdesi % 90'dan fazladır.

Ding vd. (2010) yapmış oldukları çalışmada yüksek sıcaklık kömür katranından süperkritik akışkan ekstraksiyonunu ve fraksiyonunu incelemişlerdir. Ayırma sonucunda 10 farklı yağ fraksiyonu ve bir tane de katı fazda zift elde edilmiştir. Ekstraksiyon ve fraksinasyon çözücü olarak *n*-pentan kullanılarak 200 °C'de 5-15 MPa aralığında gerçekleştirilmiştir. Yağ ekstraksiyonunun verimi % 78.36, zifte ait verim de % 21,64 olarak bulunmuştur. GC-MS sonuçlarına göre % 1'den fazla miktarda 110 çeşit bileşen bulunmuştur. Bunların içinde naftalin, floranten, fenantren, asenaften, piren, benzofluran, benzoantrasen, 1-metil piren, krisen, benzopiren, benzofenantren, dihidroinden, floren, indenpren, o-ksilen, 1-metil naftalin, antrasen, dibenzofuran gibi halka sayısı 1 ile 6 arasında değişen kimyasal malzemeler bulunmaktadır.

Literatürde naftalin ve 2-MN'in metilasyonu ile ilgili çalışmalar oldukça fazladır. Bu çalışmalar modifiye edilmiş zeolit katalizörler varlığında farklı sıcaklık ve akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Besleme çözeltisi olarak naftalin ya da 2-MN, çözücü ve

metanolden oluşan çözelti reaktöre verilmiş ve ardından elde edilen ürünler incelenmiştir.

Park vd. (2002) farklı katalizörler ile naftalinin metilasyonunu incelemişlerdir. Katalitik testler sabit yataklı bir mikroreaktörde atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. H-ZSM-12 ve H-MCM-22 katalizörleri iyon değişimi yöntemi ile, Na-ZSM-12 ve Na-MCM-22 katalizörleri metal tuzu sulu çözelti oluşturduktan sonra kurutma ve kalsinasyona uğratarak, H-Beta katalizörü de amonyum formundaki Beta katalizörünün 450 °C’de 4 saat kalsine edilmesi sonucu proton formuna geçirilmesi ile hazırlanmıştır. Çözücü olarak 1,2,4-TMB kullanılmıştır. Boşluk hızı 2.5 st⁻¹ olup N₂ (13 ml/dk), taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Yapmış oldukları çalışmanın TOS (time on stream) = 1 st koşulunda elde edilen metilnaftalinlerin yüzdeleri çizelge 2.5’te verilmiştir.

Çizelge 2.5 Park vd. (2002)’nin elde ettiği metilnaftalinlerin yüzdeleri

Katalizör	H-MOR	HZSM-12	H-Beta	H-MCM-22
% Dönüşüm	42,5	31,9	99,0	11,6
2-MN	72,3	80,4	69,2	70,8
1-MN	27,7	19,6	30,8	29,2
2,6+2,7 DMN	42,8	55,4	34,5	16,0

En yüksek naftalin dönüşümü H-Beta katalizörü ile yapılan testte en büyük MN ve DMN oluşumu H-ZZSM-12 katalizörü ile yapılan test işleminde gözlenmiştir. En yüksek 2-MN/1-MN oranı (4,1) H-ZSM-12 katalizörü ile yapılan test işleminde gözlenmiştir.

Park vd.’nin 2005 yılında yayınladıkları bir çalışmalarında da sabit yataklı yüksek basınçlı bir reaktörde 2-MN metilasyonunda kullanılan zeolitlere dealüminasyonun etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin porozitesi ve asitliği temel alınarak karşılaştırma yapılmıştır. Katalizör olarak H-Mordenit, H-Beta, USY ve H-MCM-22 kullanılmıştır. Çözücü olara 1,2,4-TMB metilasyon için de metanol kullanılmıştır. Dealüminasyon 2-

MN dönüşümünün ve 2,6-DMN seçimliliğinin artmasına katkı sağlamıştır. Dealüminasyona uğramış olan H-Beta katalizörleri modifiye edilmemiş olanlar ile karşılaştırıldığında gelişim olduğu gözlenmiştir. 350 °C , 2,5 st⁻¹ boşluk hızında ve 3 MPa basınçta dealümine edilmiş ve asit liç işlemi gerçekleştirilen HM550A katalizörünün test işleminde dönüşüm % 40, 2,6/2,7-DMN oranı 2,4 , β,β-seçimliliği % 54,1 değerine ulaşmıştır. Katalitik aktivitenin katalizörün asit miktarından çok gözenek yapısı ile alakalı olduğu gözlenmiştir. Hβ, USY ve HMSCM-22 için dealüminasyon dönüşüm, stabilite ve seçimlilikte çok da etkili olamamıştır. . Hβ katalizöründe yüksek 2,6-DMN seçimliliği gözlenmemiştir. USY katalizöründe yüksek dönüşüm gözlenmiştir. Ancak USY katalizörünün aktivitesi ve 2,6-DMN seçimliliği düşüktür. HMCM-22 katalizörü düzenli ancak düşük bir aktivite göstermesi ile birlikte bu katalizörün kullanıldığı testlerde 2,6-DMN seçimliliğinin düşük olduğu sonuçlar elde edilmiştir.

Song vd. (2007) yaptıkları çalışmada metilasyon ile 2,6-DMN sentezi için şekil seçimli Fe-MFI katalizörünün kullanılmasını incelemiştir. Katalizör olarak Fe-ZSM5 kullanılmıştır. ZSM-5 katalizörüne Fe, Co, Ti metallerinin izomorf süstitüsüyonu gerçekleştirilmiş (Fe/ZSM5, Co/ZSM5, Ti/ZSM5), ayrıca ZSM-5 katalizörü fosfat tuzu ile modifiye edilmiş (P/ZSM5) , dealüminasyon (AT-ZSM-5) işlemine tabi tutulmuş ve katalizörde iyon değişimi (IE-Fe/ZSM5) yapılmıştır. Reaksiyon sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak N₂ (20 ml/dk akış hızı ile 450 °C'de 1 saat aktivasyon gerçekleştirerek) kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 300 °C ve besleme çözeltisi akış hızı 2 ml/dk'dır. Metilasyon için 2-MN ve metanol, çözücü olarak da mezitilen kullanılmıştır. Ürün analizleri GC-MS ve GC ile yapılmıştır. Fe/ZSM5 en yüksek ve stabil katalitik aktiviteyi göstermiştir. En büyük 2,6/2,7-DMN oranı, 2,6-DMN seçimliliği ve 2-MN seçimliliği Fe/ZSM5 katalizörü ile yapılan testlerde gözlenmiştir. Fe/ZSM5 katalizörü ile 10 saatlik akış zamanında dönüşüm % 20,8, β,β-DMN seçimliliği % 94,7 , 2,6-DMN seçimliliği % 60 ve 2,6/2,7-DMN oranı 2,2 olarak hesaplanmıştır.

Wu vd. (2010) naftalinin MTW tipindeki zeolitler üzerindeki metilasyonunu incelemiştir. Hazırlanan zeolitlerin metilasyon üzerindeki katalitik özellikleri test

edilmiştir. Naftalin metilasyonu sabit yataklı sürekli bir mikroyerlektörde 350 °C ve 4 MPa basınç altında gerçekteştirilmiştir. Aktivasyon işlemleri 500 °C'de 1 saat boyunca 70 ml/dk akış hızında N₂ gazı ile gerçekteştirilmiştir. Besleme çözeltilisi olarak naftalin, metanol ve 1,2,4-TMB sırası ile 1:2:8 oranında molar olarak karıştırılarak hazırlanmıştır. . Yapmış oldukları çalışmanın TOS (time on stream) = 5st , WHSV=3st⁻¹ koşullarında elde edilen sonuçları çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Wu vd. (2010)'nin farklı katalizörler ile elde ettiği sonuçlar

Zeolit	Al-TEA	Al-MTEA	Ga/Al-MTEA	Ga-MTEA
Naftalin Dönüşümü	45,2	13,7	29,4	25,2
% 2,6-DMN	26,3	13,3	24,8	26,2
2,6/2,7 DMN	1,90	1,03	1,51	1,65
2,6 DMN verimi	7,3	1,9	4,0	4,7

Katalizörlerin testleri sonucunda metilleme reaksiyonundaki performansları gözlenmiştir. Naftalin dönüşümü, 2,6-DMN seçimliliği, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı için Al-TEA, Ga/Al-MTEA ve Ga-MTEA Al-MTEA'dan daha iyi sonuç vermiştir. Zeolit kristallerinin boyutlarının ve mezogözenek yapısının naftalin metilasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür.

Li vd. (2011) yayınlamış oldukları makaleye ait çalışmalarında alkaline muamele edilmiş ZSM-12 kullanarak 2,6-DMN sentezi sırasında seçimliliği artırmayı hedeflemişlerdir. Katalizörler alkaline ile muamele edilmeden önce ve muamele edildikten sonra X-ray diffraction (XRD), X-Ray Floresans (XRF), N₂ fiziksel adsorpsiyonu, katı hal (NMR), sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu (NH₃-TPD), adsorplanmış piridin (Py-IR) eşliğinde FT-IR spektroskopisi ile analizleri gerçekteştirilmiştir. ZSM-5 katalizörleri iki farklı malzeme kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezi sırasında MTEABr kullanılan katalizörler HZ-M, TEABr kullanılan katalizörler de HZ-T olarak adlandırılmıştır. Bu katalizörler 0,8 mol/L NaOH çözeltilisi ile 65 °C'de 30 dk muamele gördükten sonra da HZ-M-AT ve HZ-T-AT olarak adlandırılmışlardır. Deneyler sabit yataklı, sürekli akışa sahip mikroyerlektörde

gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 350°C, basınç 4 MPa'dır. Katalizörler 1 saat boyunca 500 °C'de 70 ml/dk akış hızına sahip N₂ atmosferinde aktive edilmiştir. Naftalin , metanol ve 1,2,4-TMB'den oluşan besleme akımı 3 st⁻¹ WHSV koşullarında pompalanmıştır. Elde edilen ürünler GC ile analiz edilmiştir. Akış zamanının 5 saat olduğu (TOS=5h) koşulda elde edilen sonuçlar çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Li vd (2011)'nin elde ettiği sonuçlar (TOS=5h)

	HZ-M	HZ-M-AT	HZ-T	HZ-T-AT
NAPH Dönüşümü (%)	17,39	22,66	43,28	54,64
Ürün Seçimliliği (%)				
MN	85,83	79,21	65,77	57,83
DMN	13,2	17,02	28,65	34,08
TMN	0,97	3,77	5,58	8,09
DMN Dağılımı(%)				
2,6-DMN	14	16,3	24,99	26,56
2,7-DMN	16	13,89	13,53	14,15
2,3-DMN	6	5,4	3,45	3,24
Diğerleri	64	64,41	58,03	56,05
2,6/2,7-DMN Oranı	0,88	1,17	1,85	2

Alkalin ile muamelenin naftalin dönüşümünü, 2,6-DMN miktarını ve 2,6/2,7-DMN oranını artırdığı gözlenmiştir.

Niftaliyeva vd. (2014) yapmış oldukları çalışmada, Cu ve La yüklü Y zeolit katalizörleri ve metal yüklenmemiş Y zeolit üzerinde 2-Metilnaftalinin metilasyon kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmada Y zeolite Cu ve La metalleri yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin SEM, BET ve BJH analizleri gerçekleştirilmiş ve katalizörler test edilerek metal yüklenmemiş Yzeolit ile karşılaştırılmışlardır. Elde edilen katalizörler 2-MN metilasyonunda kullanılmış ve metilasyon hız ifadesi elde edilmiştir. Farklı katalizör, sıcaklık ve boşluk hızlarında çalışılmıştır. 2-MN dönüşümü, 2,6-DMN oluşumu, 2,6/2,7-DMN oranı hesaplanmıştır. Reaksiyon hız ifadesi elde edilmiş, frekans faktörü ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Metilasyon için 2-MN ve metanol; çözücü olarak da mezitilen bulunan besleme akımı sisteme yüksek basınçlı sıvı pompası ile verilmiştir. Testler 400 °C ve 450 °C'de 1-3.5 st⁻¹ aralığında 6 farklı akış hızında

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler GC-MS cihazında analiz edilmiştir. 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla arttığı, akış hızı ile de azaldığı tespit edilmiştir. En yüksek 2-MN dönüşümü Cu yüklü katalizörler ile yapılan test işleminde (% 80) elde edilmiştir. En yüksek 2,6-DMN oluşumu da La yüklü Zeolit katalizörü (% 0.41) ile yapılan testin ürün analizi sonucu elde edilmiştir. MN dönüşümü ve 2,6-DMN oluşumunun en yüksek değerlerinin farklı katalizörlere ait olmasının oluşan ürünün farklı MN ve DMN'lere dönüşmesinden kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Çıkarılan kinetik modelde hız sabiti (ko) 78,752 L/gcat*h , Aktivasyon Enerjisi (Ea) 36,489 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Güleç vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada naftalinin Fe/ZSM5 katalizörü üzerinde metilasyonunu incelemiş ve kinetik denklemlerini çıkarmışlardır. Oluşan tepkimenin Eley-Rideal ve Langmuir-Hirshelwood kinetik hız denklemleri çıkarılmıştır. Katalizörler ıslak emdirme metodu ile Fe yüklenmesi gerçekleştirilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin gözenek boyut dağılımı ve Fe, Si, Al oranları analiz edilerek belirlenmiştir. Metilasyon tepkimesi naftalin, metanol ve 1,2,4-TMB'den oluşan besleme çözeltisinin 450°C ve 500°C'de , 0.5-3 st⁻¹ akış hızı aralığında sabit yataklı bir reaktöre beslenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Alınan sıvı ürünler GC-MS ile analiz edilmiştir. En yüksek naftalin dönüşümü (% 70) 500 °C'de 0,5 st⁻¹ akış hızında gözlenmiştir. En yüksek 2,6-DMN seçimliliği (% 37) 500 °C ve 3,0 st⁻¹ akış hızında gözlenmiştir. 2-MN/1-MN oranı WHSV artışı ile artmış, sıcaklık artışı ile azalmıştır.Yapılan araştırmalar sonucu kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun metilasyonu ile ilgili literatür çalışmasının bulunmadığı görülmüştür. Bu fraksiyonun metilasyonunun gerçekleşmesi ile hem mono ve dimetil naftalin üretimi sağlanacak hem de demir-çelik endüstrisine ait bir yan ürün değerlendirilecektir. Metilasyonun uygun katalizör varlığında gerçekleşmesi istenilen ürün seçimliliği açısından önemlidir. Bu kaynak araştırması ışığında kömür katranı içerisinde bulunan kimyasallara ait bilgi edinilmiş, naftalin ve 2-MN'in metilasyonu (kullanılan katalizörler, deney koşulları vb.) araştırılmış ve kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun metal/bimetal yüklü Beta ve Mordenit katalizörleri varlığında metilasyonu ile mono ve dimetil naftalin üretiminin amaçlandığı tez çalışması gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde deney sisteminde kullanılan malzemeler, kullanılan bileşenlerin özellikleri, katalizör hazırlama basamakları, deneysel yöntemler ve alınan ürünlerin analiz sonuçları üzerinden yapılan hesaplama yöntemleri ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

3.1 Materyal

Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun Beta ve Mordenit katalizörleri eşliğinde metillenmesi için hazırlanan besleme çözeltisinde kömür katranı naftalin yağı fraksiyonu, metanol ve 1,2,4-TMB bulunmaktadır. Bu bileşenlere ait özellikler (<http://www.sigmaaldrich.com> 2017b) çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Besleme çözeltisini oluşturan bileşenlerin özellikleri

Bileşik	Firma	Safılık	Molekül Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (25°C,g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Kömür Katranı Naftalin Yağı Fraksiyonu	KARDEMİR	-	-	0,911	-	195-239
Metanol	SIGMA- ALDRICH	≥% 99.7	32.04	0.7900	-97	64.6
1,2,4-TMB	SIGMA- ALDRICH	% 98	120.2	0.876	-44	168

Metilasyon tepkimesi sırasında Beta ve Mordenit katalizörleri kullanılmıştır. Deneysel işlemlerde kullanılan zeolit katalizörlerine ait fiziksel özellikler çizelge 3.2’de verilmiştir (<http://www.zeolyst.com> 2017a).

Çizelge 3.2 Kullanılan zeolit katalizörlerinin özellikleri

Zeolit	Temin Edilen Firma	Yüzey Alanı (m ² /g)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı	İyon Durumu
Beta	ZEOLYST	710	38	Amonyum
Mordenit	ZEOLYST	425	13	Amonyum

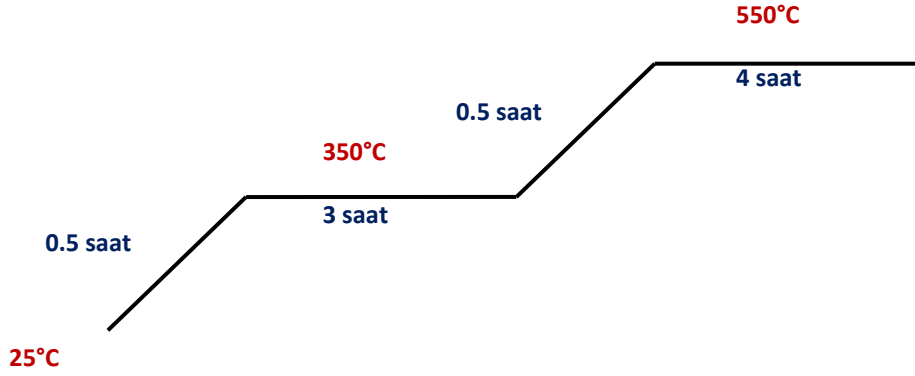
Seçimlilik, dönüşüm ve oluşum yüzdelerinin en iyi şekilde olmasını sağlamak için katalizörler metal yükleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde kullanılan metal tuzlarına ait bilgiler (<http://www.sigmaaldrich.com> 2017b, <http://www.acros.com> 2017c) çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Kullanılan metal tuzlarının özellikleri

Metal Tuzu	Firma	Saflık Derecesi	Molekül Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (g/ml)
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	SIGMA-ALDRICH	% 98.0	241.60	2.05
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	ACROS ORGANICS	% 99.0	290.80	2.05
ZrO(NO ₃).xH ₂ O	ACROS ORGANICS	% 99.5	231.23	1.40
Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	SIGMA-ALDRICH	% 40	266.44	-

3.2 Katalizörlerin Hazırlanması

Kalsinasyon İşlemi: Metal yükleme işlemine başlamadan önce amonyum formundaki zeolit katalizörlerine toplam 8 saat süren bir kalsinasyon işlemi uygulanarak katalizörlerin proton formuna geçmeleri sağlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklık programı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Zeolit katalizörlerinin kalsinasyon basamakları

Metal Yükleme İşlemi: Metal yükleme işlemi ıslak emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Toz haldeki katalizörlere metal tuzları ıslak emdirme yöntemi ile yüklendikten sonra katalizörler pellet haline getirilmiş ve test işlemlerinde kullanılmıştır. Beta katalizörüne kütlece % 0.5 Pd yüklenmesi için 5g Beta zeolit katalizörü toz halde tartılmıştır. Bu katalizörün kütlece % 0.5 Pd içermesi için gereken $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu 0.05 g olarak hesaplanmıştır. Gerekli miktardaki $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu 7.4 ml saf su ilavesi ile çözüldükten sonra oluşan çözeltiye daha önceden tartılmış olan Beta zeolit katalizörleri eklenmiştir. Oluşan süspansiyon 24 saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 120 °C'de 4 saat fırında kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra da şekil 3.1'deki kalsinasyon işlemi tekrar edilmiştir. Bu işlem tüm metal ve bimetal yüklü katalizörler için aynı kütleli hesaplama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Pelletleme İşlemi: Katalizörler metal yüklemeden sonra test için uygun hale gelmelerinin sağlanması için 10 tonluk basınç altında pelletleme işlemine tabi tutulmuştur. Silindir şeklindeki pelletlerin çapları 1,3 cm; boyları da 0,1 cm'dir.

Katalizörlerin İsimlendirilmesi: Hazırlanan katalizörler çizelge 3.4'teki gibi isimlendirilmiştir.

Çizelge 3.4 Hazırlanan Katalizörlerin İsimlendirmeleri

Hazırlanan Zeolit Katalizör Pelleti	İsimlendirme Şekli
Hidrojen formunda Beta zeolit pelletleri	H/BETA
Kütlece % 0.5 Pd içeren Beta zeolit pelletleri	Pd/BETA
Kütlece % 0.1 Pd ve % 10 Cu içeren Beta zeolit pelletleri	Pd-Cu/BETA
Kütlece % 0.1 Pd ve % 10 Ni içeren Beta zeolit pelletleri	Pd-Ni/BETA
Kütlece % 0.1 Pd ve % 10 Zr içeren Beta zeolit pelletleri	Pd-Zr/BETA
Hidrojen Formunda Mordenit Zeolit pelletleri	H/MOR
Kütlece % 0.5 Pd içeren Mordenit zeolit pelletleri	Pd/MOR
Kütlece % 0.1 Pd ve % 10 Cu içeren Mordenit zeolit pelletleri	Pd-Cu/MOR
Kütlece % 0.1 Pd ve % 10 Ni içeren Mordenit zeolit pelletleri	Pd-Ni/MOR
Kütlece % 0.1 Pd ve % 10 Zr içeren Mordenit zeolit pelletleri	Pd-Zr/MOR

3.3 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörler, kristal yapısının zeolitlere uygunluğu, metal oranları, sorpsiyon grafikleri, gözenek hacimleri, yapılarında gerekli fonksiyonel bağları bulundurup bulundurmamaları ve metallerin yapıda homojen dağılıp dağılmadığını gözlemlemek amacı ile çeşitli karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Tezin bu bölümünde uygulanan karakterizasyon işlemleri anlatılmıştır.

X Işını Difraksiyon Spektrofotokopisi: Bu yöntem XRD (X-Ray Diffraction) analizi olarak isimlendirilmektedir. Bu yöntem ile hazırlanan katalizörlerin istenen kristal yapıya sahip olup olmadığı incelenmiştir. Katalizörlerin XRD analizinin gerçekleştirildiği cihaz Inel laboratuvar difratometresidir.

X-Ray Floresans: Bu yöntem ile katalizörlerin içinde bulunan metallerin kütlece yüzde oranları incelenmiştir.

BET (Brauner-Emmet-Teller) Analizi: Bu yöntem ile katalizörlerin sorpsiyon grafikleri elde edilerek istenilen mezogözenek yapısının olup olmadığı ve metal yüklemenin gözenek hacminde nasıl bir değişikliğe sebep olduğu incelenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi: SEM (Scanning Electron Microscop) analizi olarak bilinen bu yöntem ile katalizörlerin ZEISS EVO 40 marka SEM analiz cihazında görüntüleri alınarak metal dağılımlarının homojenitesi incelenmiştir. Ayrıca EDX (Energy Dispersive X-ray) detektörü sayesinde metallerin kütlece yüzdesel oranlarının incelemesi de yapılmıştır.

Foruer Dönüşümlü Infrared Spektrofotokopisi: FTIR (Foruer Transform Infrared Spektrofotometer) cihazı ile yapılan bu analizde yapıda gerekli olan fonksiyonel bağların bulunup bulunmadığı ve zeolitlere ait parmak izi görüntüsünün hazırlanan zeolit katalizörlerde olup olmadığı incelenmiştir. Toz halindeki katalizörler 1:100 oranında KBr ile karıştırılarak (0.01 g numune-1 g KBr) 10 tonluk basınç altında pellet haline getirilmiştir. Analiz için özel olarak hazırlanan Beta ve Mordenit zeolit katalizör pelletlerinin IR spektrumları Mattson 1000 FTIR cihazı ile (400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında) çekilmiştir.

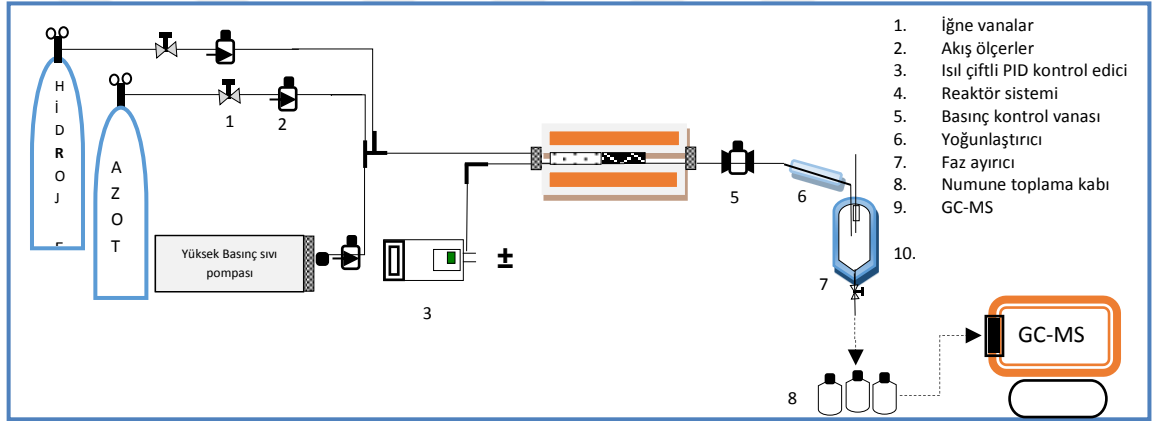
3.4 Deney Sistemi

Hazırlanan katalizörlerin test işlemi sabit yataklı,piston akışlı reaktörde gerçekleşmiş ve besleme akımı sisteme akış kontrollü bir sıvı pompasıyla gönderilmiştir (şekil 3.2).



Şekil 3.2 Naftalin yağı fraksiyonu metilasyon işleminin gerçekleştiği deney sistemi

N_2 gazı (taşıyıcı gaz) 5 ml/dk akış hızı ile sisteme verilmiştir. 2 cm³ hacme sahip Pellet halindeki katalizörler borusal reaktöre, reaktör de yüksek sıcaklık fırınına yerleştirilmiş ve ardından aktivasyon işlemi (500 °C’de 5 ml/dk sabit gaz akış hızında) gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işleminden sonra 400, 350, 300 °C sıcaklıklarında, kütlece 1:5:5 oranında naftalin:1,2,4 TMB:metanol karışımından oluşan besleme akımı reaktöre akış kontrollü sıvı kromatografi pompası (ISCO, Model 2350) kullanılarak gönderilmiştir. Sıvı akış hızı kontrol edici (ALICAT) yardımı ile de besleme çözeltisinin 0.033, 0.067 ve 0.1 ml/dk (1, 2, 3 st⁻¹ WHSV) akış hızlarıyla kontrollü bir şekilde ilerlemesi sağlanmıştır. Kullanılan sisteme ait akım şeması (Güleç 2015) şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3 Deney sistemine ait akım şeması

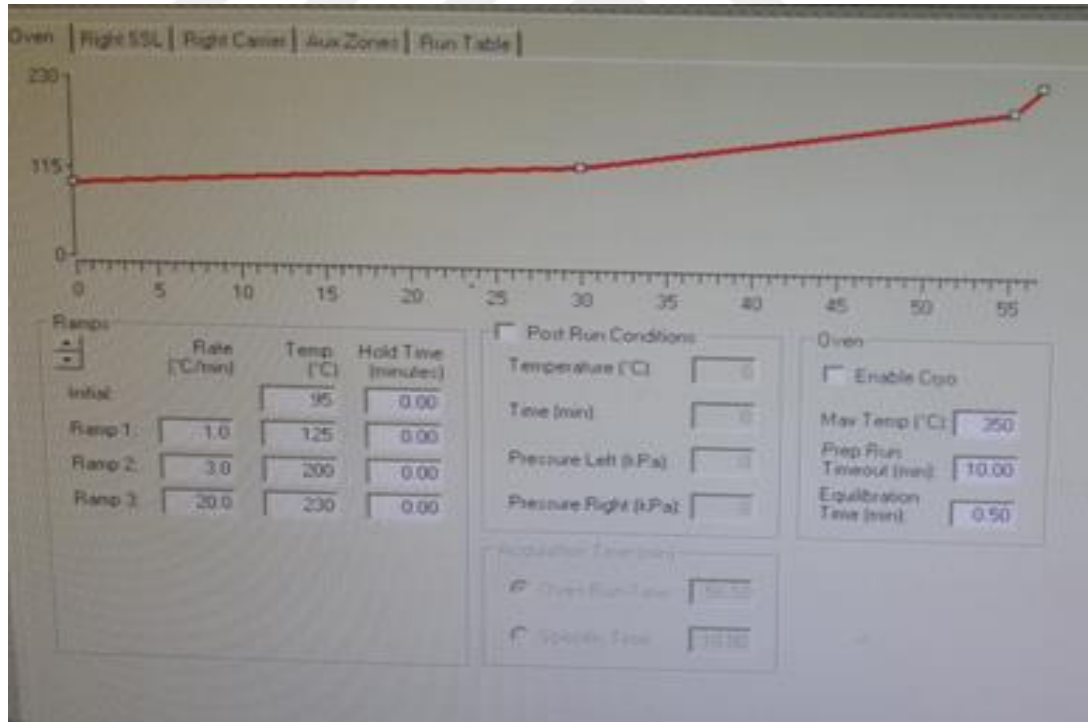
3.5 Deneyin Yapılışı

Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun içinde bulunan naftalinin metilasyonunu gerçekleştirmek için gerekli deney düzeneği kurulmuştur. Deney düzeneği kurulduktan sonra kütlece 1:5:5 oranında kömür katranı naftalin yağı fraksiyonu:metanol:1,2,4-TMB içeren besleme çözeltisi hazırlanmış ve çözeltinin yoğunluğu 1,85 g/ml olarak ölçülmüştür. Testi gerçekleştirilecek olan katalizör gerekli hazırlama işlemleri gerçekleştirildikten sonra borusal reaktöre 2 cm³ hacim kaplayacak şekilde yüklenmiş ve ardından 500 °C’de N_2 gazı 5 ml/dk sabit akış hızında 2 saat gönderilerek katalizörlerin aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler 3 farklı sıcaklıkta

(400 °C, 350 °C, 300 °C) ve besleme çözeltilerinin her sıcaklık için üç farklı akış hızında (0.033 , 0.067 , 0.1 ml/dk) gönderilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Gaz-katı katalitik tepkime sonucu elde edilen gaz ürünler soğutucu sıvı olarak şebeke suyunun kullanıldığı geri soğutucuda yoğunlaştırılarak sıvı ürün haline getirilmiştir.

3.6 Sıvı Ürünlerin Analizi

Katalizörler sisteme yüklendikten ve test işlemi gerçekleştirildikten sonra alınan sıvı ürünler Thermo Finnigan DSQ 250 marka GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Cihazda bulunan kapiler kolon (Zebron Marka, 60 m uzunluk, 0.25 mm iç çap, 0.25 film kalınlığına sahip) ile, ürünlere özel olarak geliştirilmiş sıcaklık programı (şekil 3.4) kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Sıcaklık programı

3.7 Hesaplama Yöntemleri

Test işlemlerinden önce besleme akış hızları belirlenmiştir. Deneyler gerçekleştirildikten ve sıvı ürün analizleri yapıldıktan sonra analiz sonuçları kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca katalizörler kullanıldıktan sonra üzerlerinde biriken kok miktarları da hesaplanmıştır. Tezin bu bölümünde kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun içindeki naftalinin metilasyonu için hesaplanan akış hızları (WHSV), ürün analizlerinden hesaplanan naftalin dönüşümü, 2,6-DMN ve 2-MN seçimliliği, 2,6-DMN/2,7DMN ve 2-MN/1-MN oranları ve kullanılan katalizörlerde biriken kok miktarının hesaplama yöntemleri anlatılmıştır.

Besleme Akış Hızı: Yapılan çalışmada besleme çözeltisi 3 farklı akış hızında sisteme verilmiştir. Bu akış hızları 2 cm³ katalizör hacmi için eşitlik 3.1'de belirtilen formül esas alınarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Q_{besleme} besleme hızını, V_{katalizör} katalizör hacmini, WHSV (Weight Hourly Space Velocity) boşluk hızını belirtmektedir. WHSV1, WHSV2, WHSV3 sırası ile 1 st⁻¹, 2st⁻¹, 3st⁻¹ olarak kabul edilmiştir.

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

WHSV1 (WHSV= 1 st⁻¹) için örnek hesaplama aşağıdaki gibidir.

$$Q_{besleme} = 1st^{-1} \times 2cm^3 \times 1st/60dk = 0,033 \text{ ml/dk}$$

Aynı yöntem ile;

$$WHSV2 \text{ için } Q_{besleme} = 0,067 \text{ ml/dk};$$

WHSV3 için Q_{besleme} = 0,1 ml/dk olarak hesaplanmıştır.

% Naftalin Dönüşümü: Besleme çözeltisinin ve yapılan test işlemlerinden elde edilen ürünlerin içindeki % naftalin miktarları GC-MS analizleri ile elde edilmiştir. Elde edilen değerler ile eşitlik 3.2 kullanılarak % naftalin dönüşümleri hesaplanmıştır.

Formülde geçen $M_{\text{naftalin0}}$ beslemedeki naftalin kütlesini, $M_{\text{naftalin1}}$ ise ürünlerdeki naftalin kütlesini ifade etmektedir.

$$\% \text{ Naftalin Dönüşümü} = \frac{M_{\text{naftalin0}} - M_{\text{naftalin1}}}{M_{\text{naftalin0}}} \times 100 \quad (3.2)$$

2-MN Seçimliliği: 2-MN seçimliliği ürünler için ürünlerdeki 2-MN miktarının ürünlerin tamamının içindeki yüzdesi, besleme çözeltisi için de besleme çözeltisindeki 2-MN miktarının besleme çözeltisinin tamamının içindeki yüzdesi şeklinde tanımlanmıştır. Seçimlilik hesabı eşitlik 3.3'teki gibidir.

$$\% S_{2-MN} = \frac{M_{2-MN}}{M_{\text{Toplam}}} \times 100 \quad (3.3)$$

2-MN/1-MN Oranı: Elde edilen 2-MN miktarlarının 1-MN miktarlarına oranlanmasıyla hesaplanmıştır.

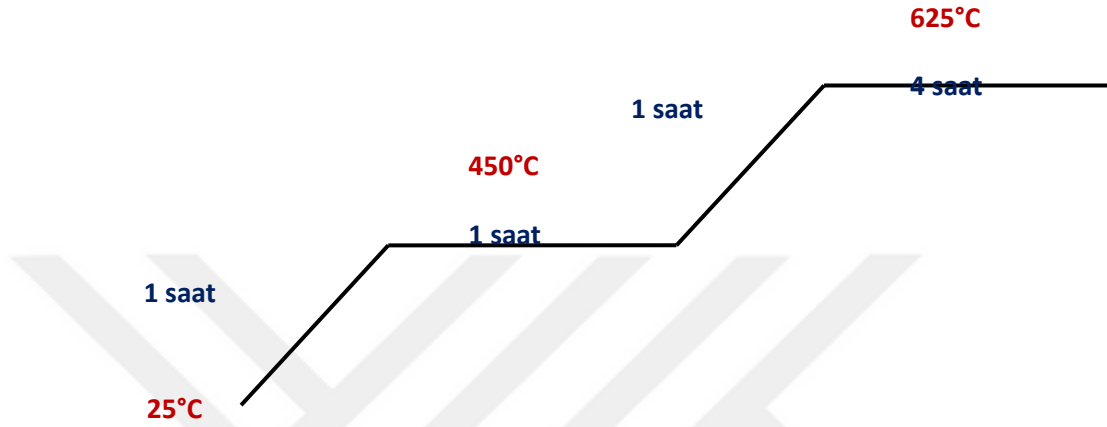
2,6-DMN/2,7-DMN Oranı: Elde edilen 2,6-DMN miktarlarının 2,7-DMN miktarlarına oranlanması ile hesaplanmıştır.

3.8 Kok Tayini

Katalizörler kullanıldıktan sonra üzerlerinde kok birikmesi olmuştur. Test işlemleri gerçekleştirildikten sonra, kullanılan katalizörler borusal reaktörün içinden çıkarılmış ve kok tayini işlemine tabi tutulmuştur. Kok miktarının doğru şekilde hesaplanabilmesi için öncelikle katalizörler nemden arındırılmıştır.

BETA katalizöründe biriken kok miktarının tayini için H/BETA katalizörü tartılmıştır. Tartılan H/BETA katalizörü sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konularak 9 saat boyunca 120 °C'de kurutulmuştur. Bu işlemin amacı nemin ve kok dışında biriken

uçucu maddelerin uzaklaşmasıdır. Bu işlemin ardından katalizör tekrar tartılmış ve sabit tartıma gelene kadar 2 saatlik süre dilimlerinde 120 °C’de kurutma işlemi tekrarlanmıştır. Katalizör sabit tartıma geldikten sonra yüzeyde kalan kok katalizöre toplamda 7 saat süren şekil 3.5’teki sıcaklık programı uygulanarak uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.5 Biriken kokun uzaklaştırılması için uygulanan sıcaklık programı

Yakma işlemi sonrası katalizörler desikatöre alınmış ve bir saat süreyle soğutulduktan sonra numune sabit tartıma gelene dek 2 saatlik süre dilimlerinde 120 °C’de kurutma işlemi tekrarlanmıştır. Sabit tartıma gelen katalizör tartılarak kok miktarları hesaplanmıştır. Diğer katalizörlerin kok tayini için de aynı basamaklar uygulanmıştır.

% Kok Miktarı: Katalizörler test edildikten sonra Eşitlik 3.4 yardımı ile katalizörlerin kok miktarları hesaplanmıştır. Denklemdeki m_1 yakma işleminden önce sabit tartıma gelmiş katalizör kütlesini, m_2 de yakma işleminden sonra sabit tartıma gelmiş katalizör kütlesini ifade etmektedir.

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

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

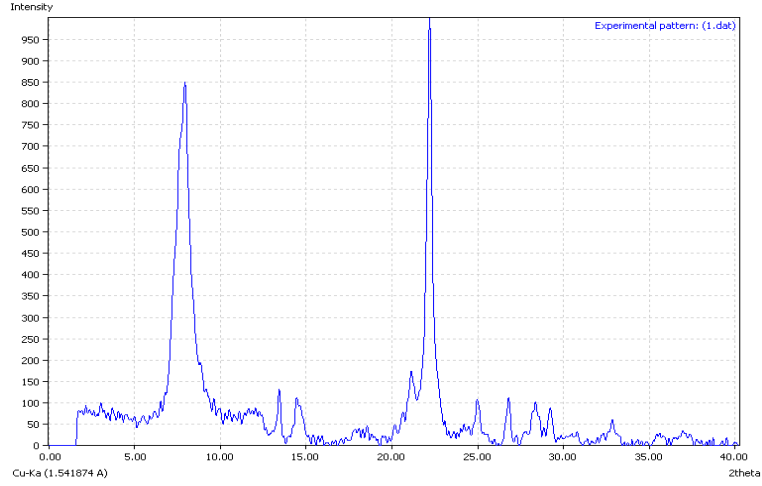
Tezin bu bölümünde hazırlanan katalizörlere ait karakterizasyonlar; yöntemlere ait başlıklar içinde incelenmiş olup katalizörlerin test edilmesi sonrasında elde edilen dönüşüm, oluşum ve seçimlilik grafikleri her bir katalizör için ayrı ayrı verilerek yorumlanmış ve katalizörlerin kok tayini sonuçları incelenmiştir. İncelenen karakterizasyonlar XRD, XRF, SEM, FTIR, ve BET analizleridir. SEM analizi ile birlikte EDX analizi de yapılarak metal oranları incelenmiştir. Test işlemleri sonucu elde edilen numunelerin GC-MS analiz sonuçlarına göre de naftalin dönüşümü, mono ve dimetil naftalinlerin oluşumu (Besleme çözeltisi ve ürünlerin % miktarları karşılaştırılarak), 2-MN ve DMN seçimlilikleri, 2-MN/1-MN ve 2,6 DMN/2,7 DMN oranları, son olarak da kullanılan katalizörlerdeki kok tayini sonuçları incelenmiştir.

4.1 Katalizör Analizleri

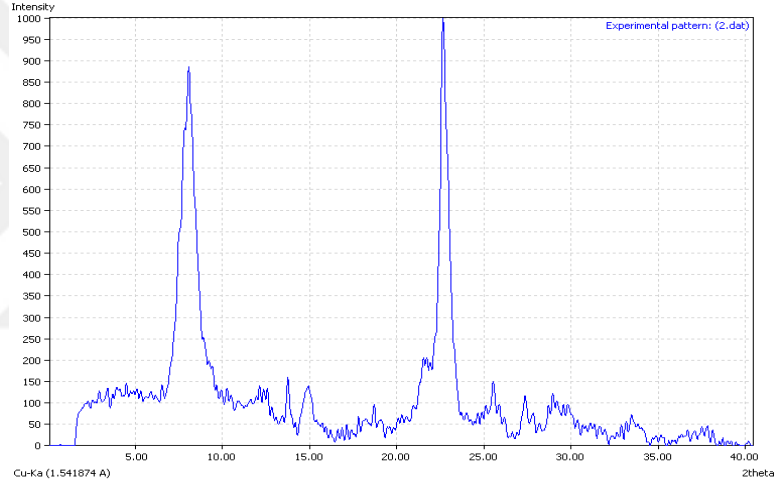
4.1.1 XRD analiz sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin Inel Laboratuvar Difraktometresinde analizleri yaptırılarak XRD grafikleri elde edilmiştir. Beta ve Mordenit katalizörleri için ayrı şekilde zeolitlere özgü dalga boyu aralığında istenilen piklerin gözlenip gözlenmediği incelenmiştir.

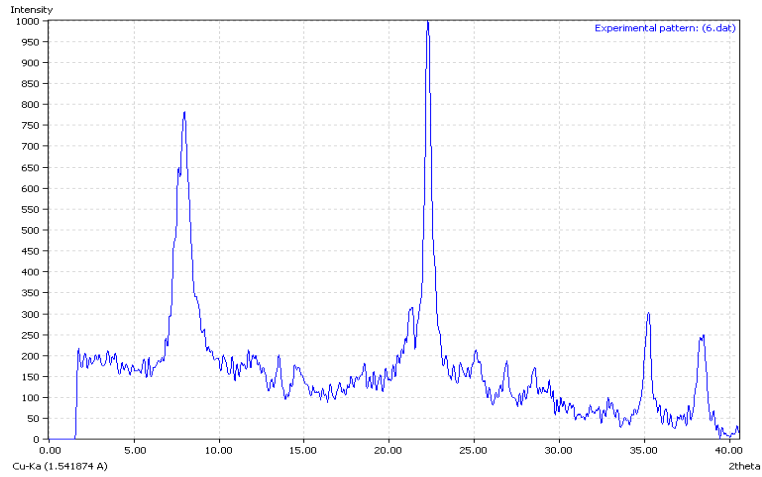
Beta Katalizörlerine ait XRD Grafikleri şekil 4.1 - 4.5 arasında verilmiştir. XRD analizleri $2\theta=0^\circ - 40^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu aralığa göre elde edilen pikler beta zeolit katalizöründe görülmesi gereken XRD grafiğine uygun şekildedir. Şekil 4.3'teki $2\theta=35^\circ$ ve $2\theta=35^\circ-40^\circ$ arasındaki piklerin Cu metalinden, şekil 4.4'teki $2\theta=35^\circ-40^\circ$ pikinin ise Ni metalinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Pd ve Zr metalleri herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır.



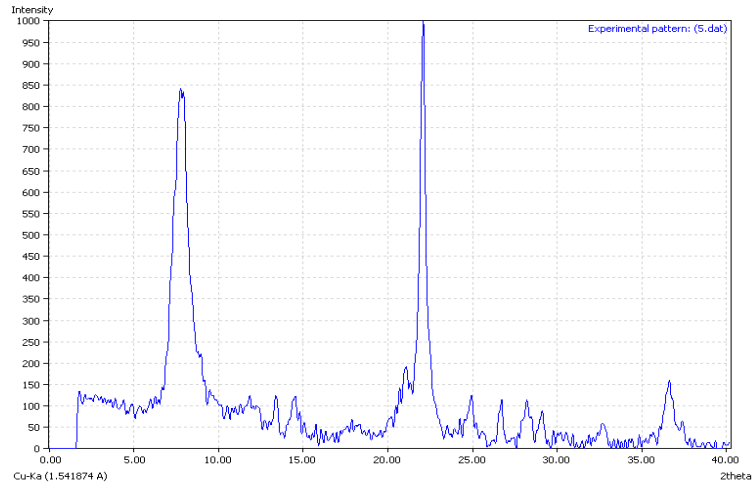
Şekil 4.1 H/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları



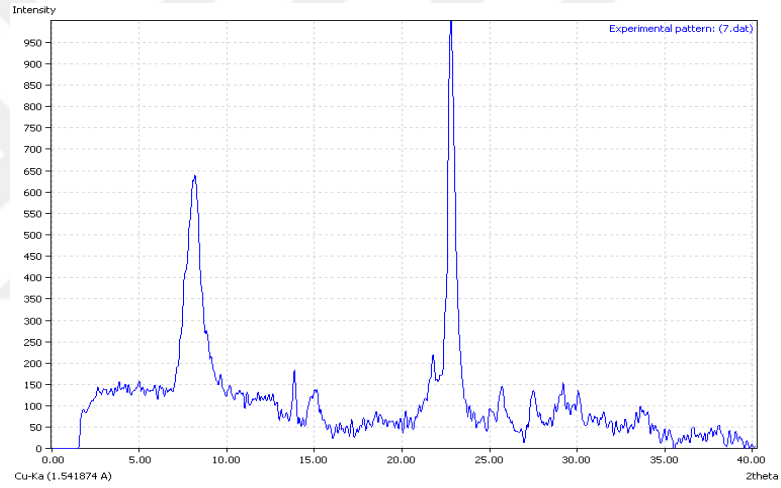
Şekil 4.2 Pd/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları



Şekil 4.3 Pd-Cu/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları

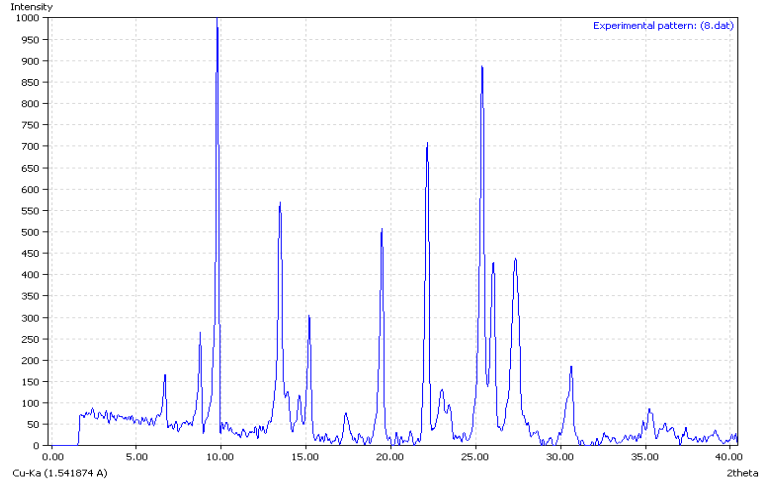


Şekil 4.4 Pd-Ni/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları

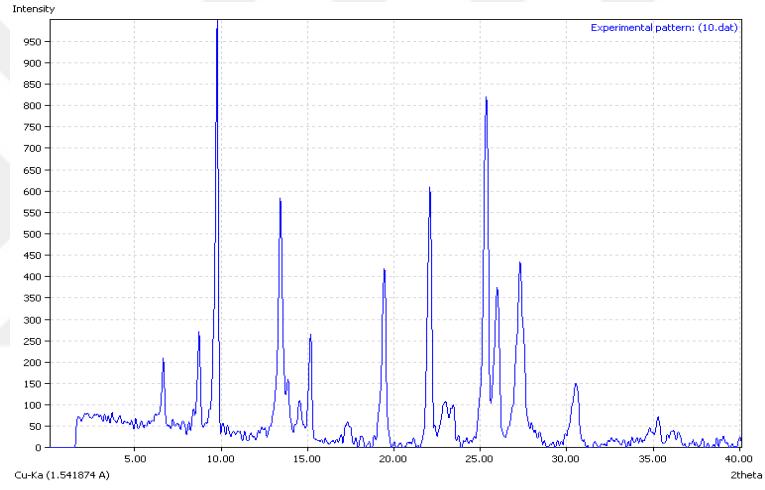


Şekil 4.5 Pd-Zr/BETA katalizörünün XRD analiz sonuçları

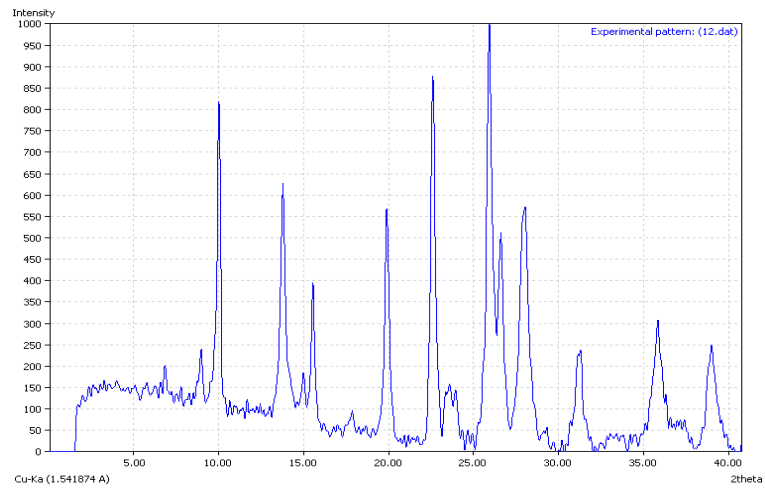
Mordenit katalizörlerine ait XRD analiz grafikleri şekil 4.6-4.10 aralığında verilmiştir. Elde edilen pikler mordenit zeolit katalizöründe görülmesi gereken XRD grafiğine uygun şekildedir. Beta katalizöründe olduğu gibi şekil 4.8'deki $2\theta=35^\circ$ ve $2\theta=35^\circ-40^\circ$ arasındaki piklerin Cu metalinden, şekil 4.9'daki $2\theta=35^\circ-40^\circ$ pikinin ise Ni metalinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Pd ve Zr metalleri piklerde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır.



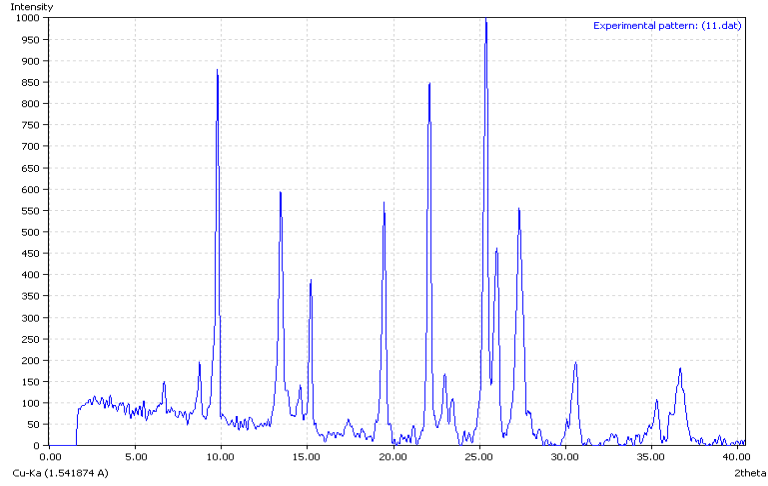
Şekil 4.6 H/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları



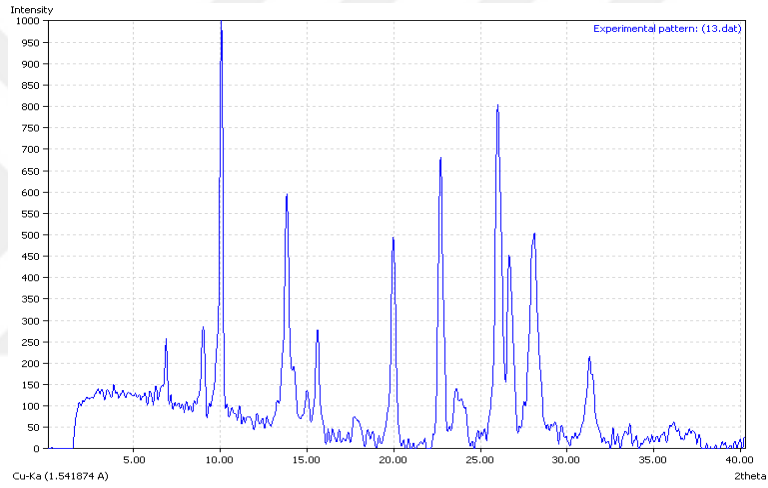
Şekil 4.7 Pd/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları



Şekil 4.8 Pd-Cu/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları



Şekil 4.9 Pd-Ni/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları



Şekil 4.10 Pd-Zr/MOR katalizörünün XRD analiz sonuçları

4.1.2 XRF analiz sonuçları

Beta katalizörlerine ait XRF analiz sonuçları çizelge 4.1’de verilmektedir. XRF analiz sonuçlarına göre Cu, Ni ve Zr metallerinin yüklendiği gözlenmektedir. Ancak Pd metalinin cihaz tarafından görülmemiştir.

Çizelge 4.1 Beta katalizörlerinin XRF analizi sonuçları

	H/Beta	Pd/Beta	Pd-Cu/Beta	Pd-Ni/Beta	Pd-Zr/Beta
Kütlece % Al	6,11	4,026	1,88	3,55	6,23
Kütlece % Si	41,51	22,4	14,67	26,93	29,56
Kütlece % Pd	-	-	-	-	-
Kütlece % Cu	-	-	6,25	-	-
Kütlece % Ni	-	-	-	7,065	-
Kütlece % Zr	-	-	-	-	6,55

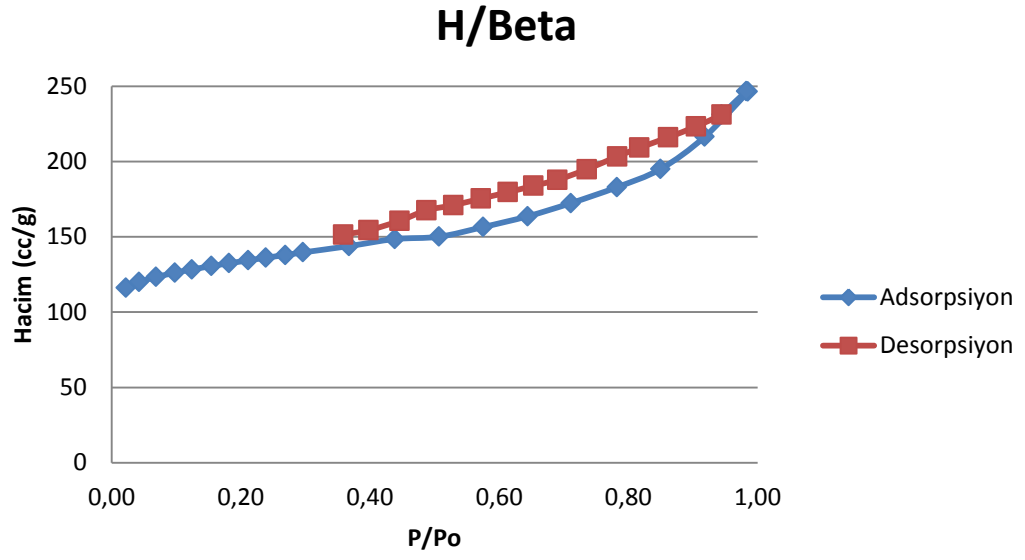
Mordenit katalizörlerine ait XRF analiz sonuçları çizelge 4.2’de verilmiştir. XRF analiz sonuçlarına göre Cu, Ni ve Zr metallerinin yüklendiği gözlenmektedir. Ancak Pd metalinin cihaz tarafından görülmemiştir.

Çizelge 4.2 Mordenit katalizörlerinin XRF analizi sonuçları

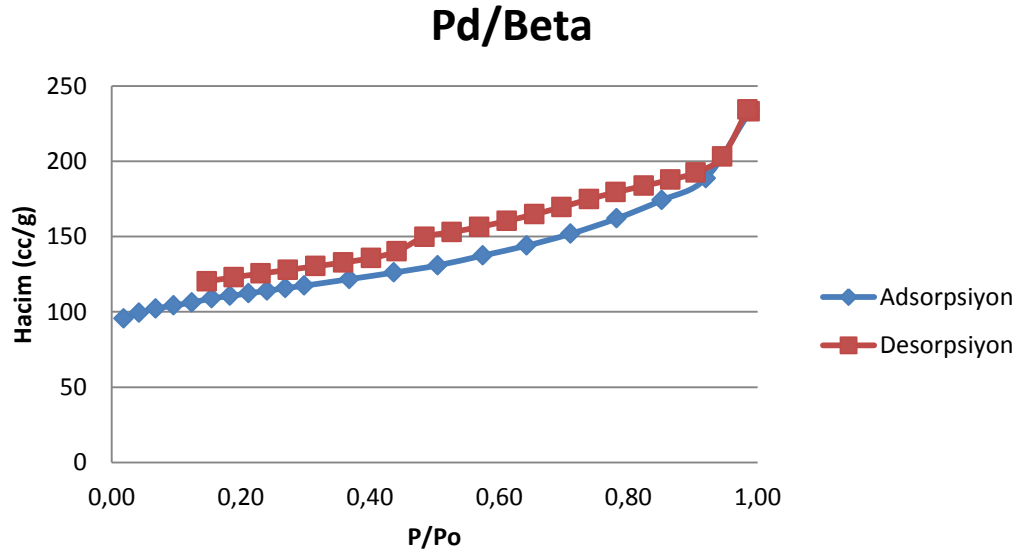
	H/MOR Pd/ MOR Pd-Cu/ MOR Pd-Ni/ MOR Pd-Zr/ MOR
Kütlece % Al	2,73 4,93 2,75 3,39 4,00
Kütlece % Si	35,31 35,73 25,3 27,74 25,52
Kütlece % Pd	- - - - -
Kütlece % Cu	- - 8,73 - -
Kütlece % Ni	- - - 8,00 -
Kütlece % Zr	- - - - 5,93

4.1.3 BET analiz sonuçları

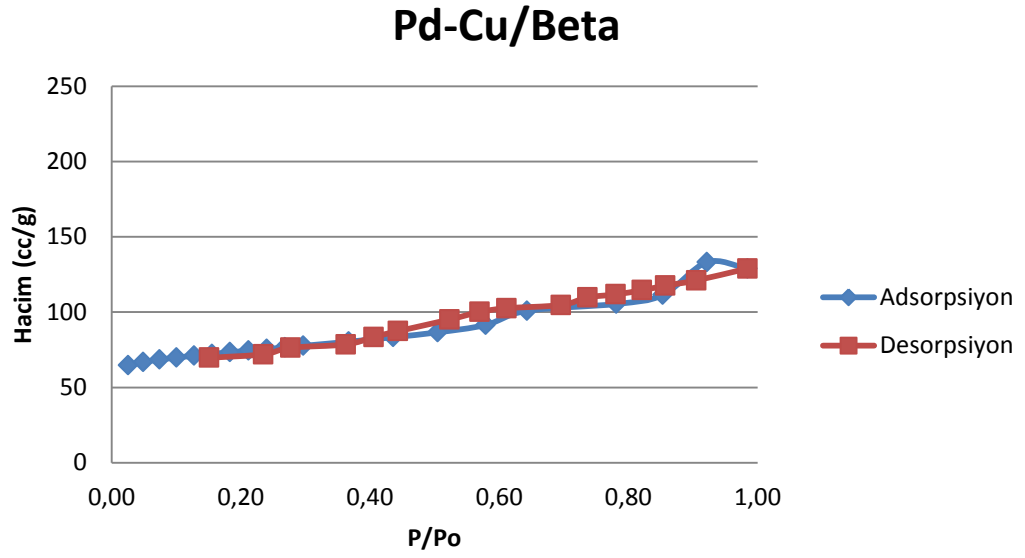
Beta katalizörlerine ait sorpsiyon grafikleri şekil 4.11-4.15 arasında verilmiştir. Grafikler mezogözenek yapısını gösteren Tip 4 adsorpsiyon izotermine uygundur. Mezogözenekli yapılarda oluşması beklenen adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasındaki histerezis grafiklerde gözlenmiştir.



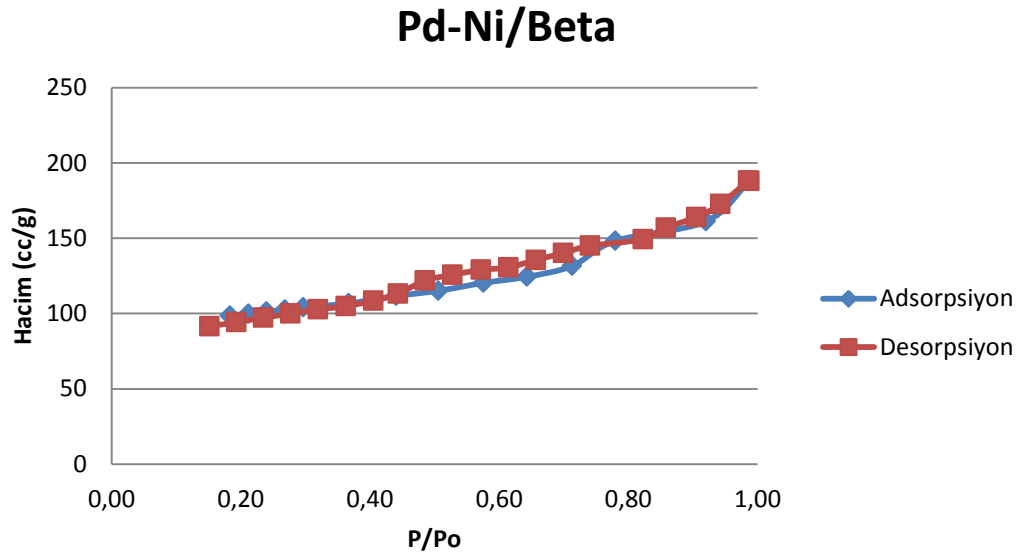
Şekil 4.11 H/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği



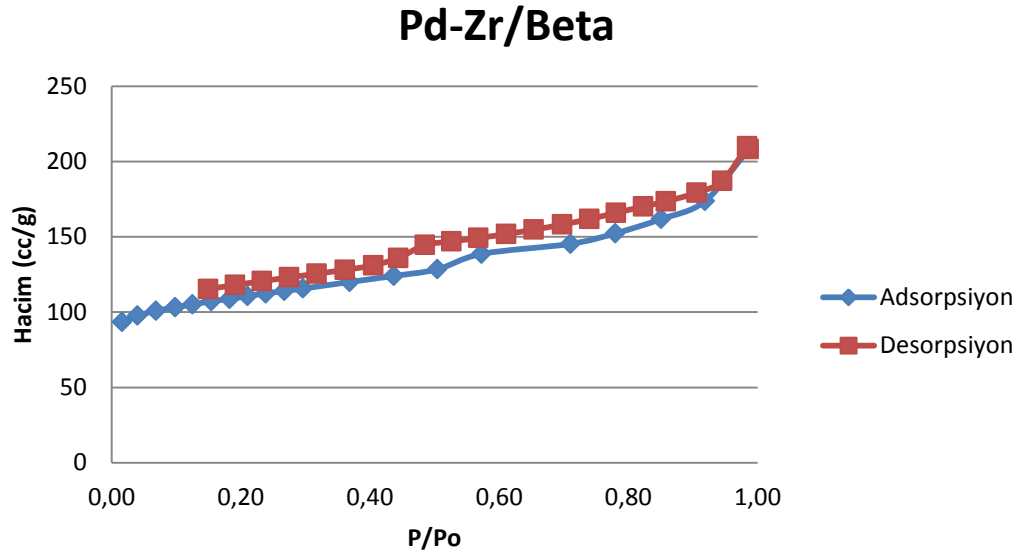
Şekil 4.12 Pd/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği



Şekil 4.13 Pd-Cu/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği



Şekil 4.14 Pd-Ni/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği



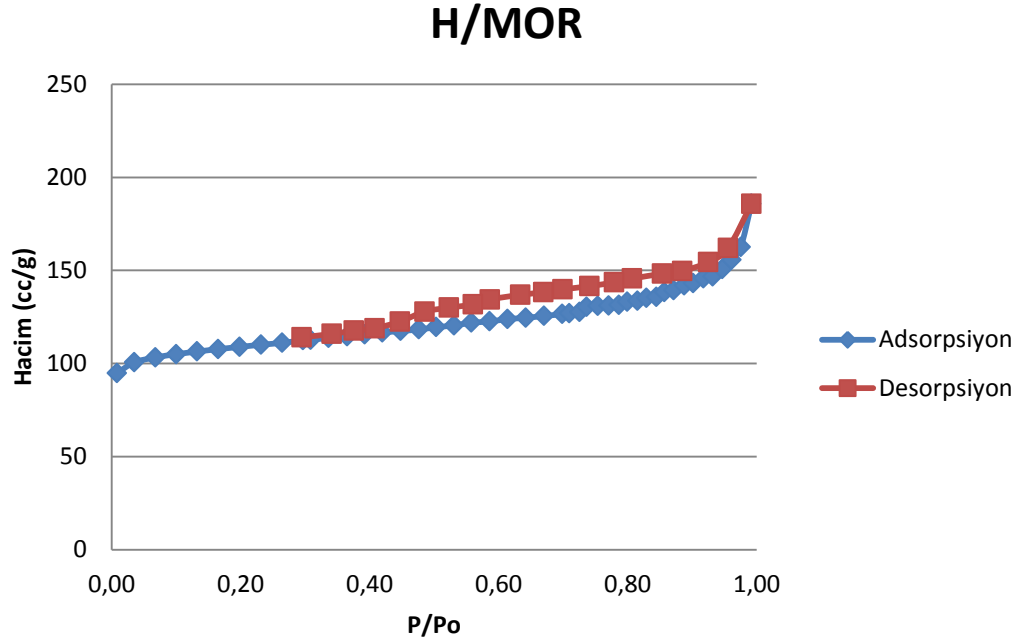
Şekil 4.15 Pd-Ni/BETA katalizörü için sorpsiyon grafiği

Metal yükleme sonucu BET yüzey alanlarındaki değişim çizelge 4.3’de verilmiştir. BET yüzey alanlarında metal yüklemekten kaynaklı azalmalar gözlenmiştir.

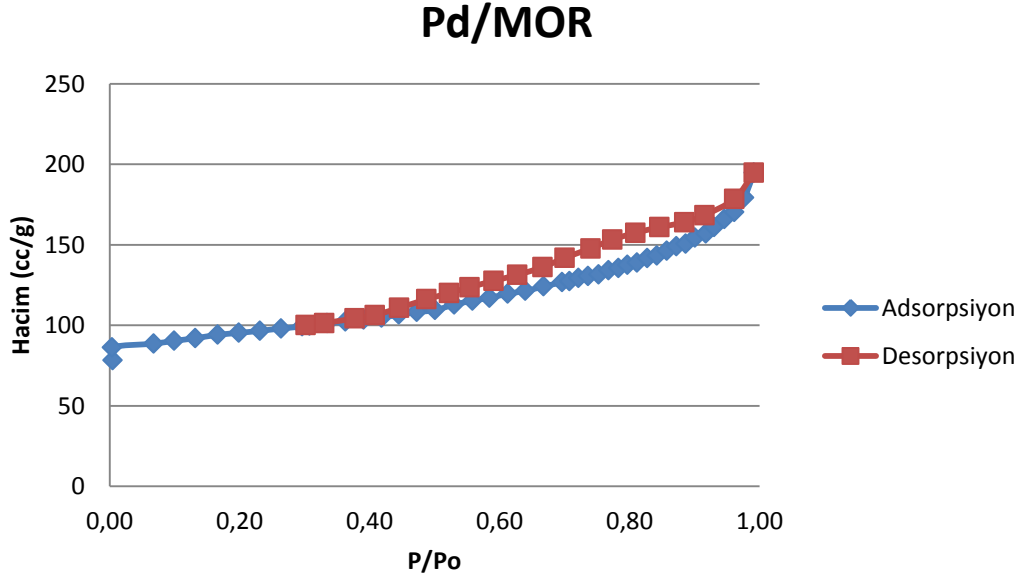
Çizelge 4.3 Beta katalizörlerine ait BET yüzey alanları

	H/BETA	Pd/ BETA	Pd-Cu/ BETA	Pd-Ni/ BETA	Pd-Zr/ BETA
BET Yüzey Alanları(m²/g)	432,045	362,742	239,291	321,934	415,223

Mordenit katalizörlerine ait sorpsiyon grafikleri şekil 4.16 - 4.20 arasında verilmiştir. Grafikler, mezogözenekli, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında gözlenmesi beklenen histerezisin bulunduğu Tip 4 izotermine uygundur. Bu durum metal yüklemenin mordenit katalizörlerin mezogözenek yapısını bozacak bir etkisi olmadığını göstermektedir.

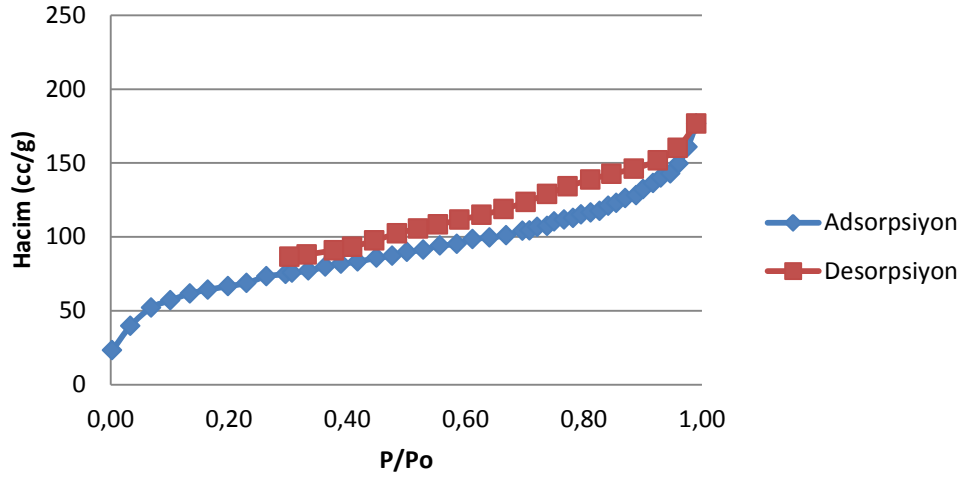


Şekil 4.16 H/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği



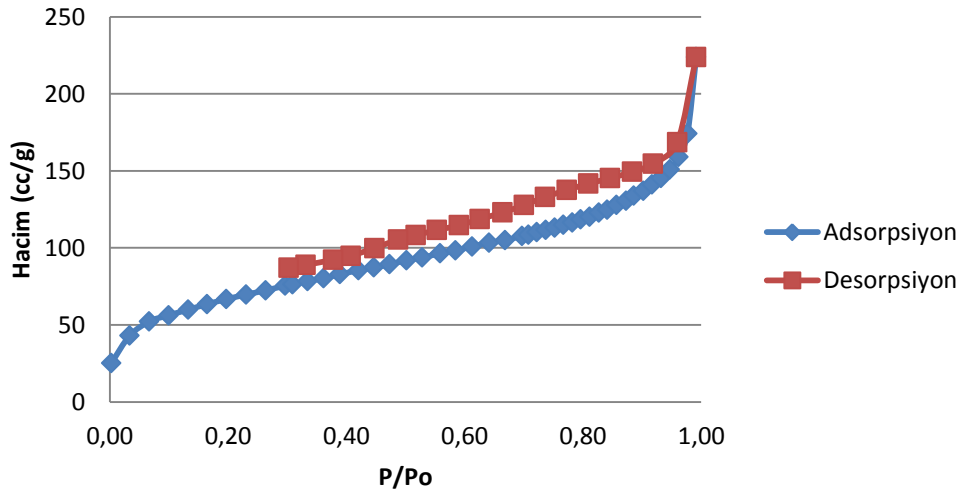
Şekil 4.17 Pd/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği

Pd-Cu/MOR



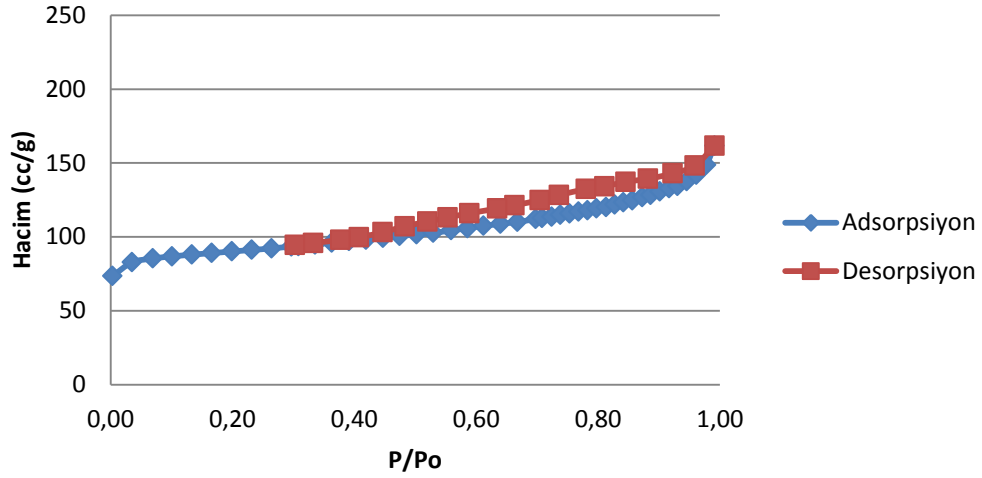
Şekil 4.18 Pd-Cu/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği

Pd-Ni/MOR



Şekil 4.19 Pd-Ni/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği

Pd-Zr/MOR



Şekil 4.20 Pd-Zr/MOR katalizörü için sorpsiyon grafiği

Metal yükleme sonucu mordenit katalizörlere ait olan BET yüzey alanlarındaki değişim çizelge 4.4'te verilmiştir. BET yüzey alanlarında metal yüklemekten kaynaklı azalmalar gözlenmiştir.

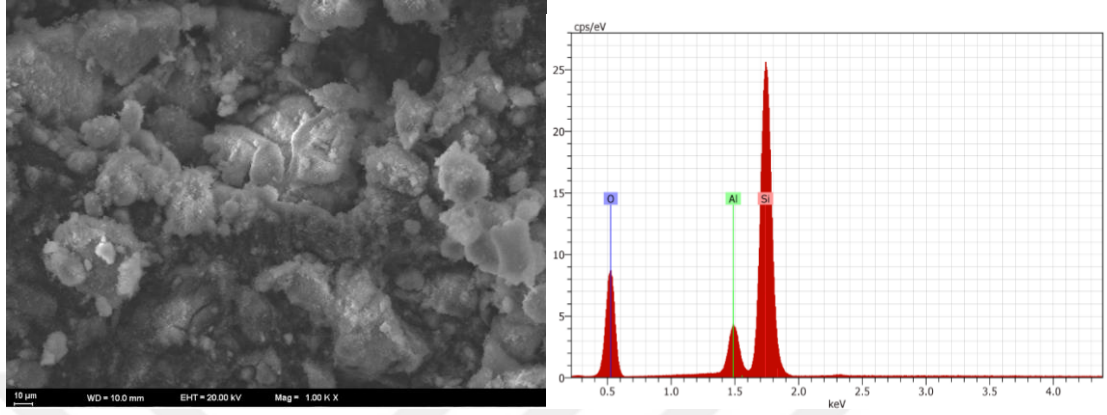
Çizelge 4.4 Mordenit katalizörlerine ait BET yüzey alanları

	H/MOR	Pd/MOR	Pd-Cu/MOR	Pd-Ni/MOR	Pd-Zr/MOR
BET Yüzey Alanları(m ² /g)	271,651	248,366	204,491	209,682	230,618

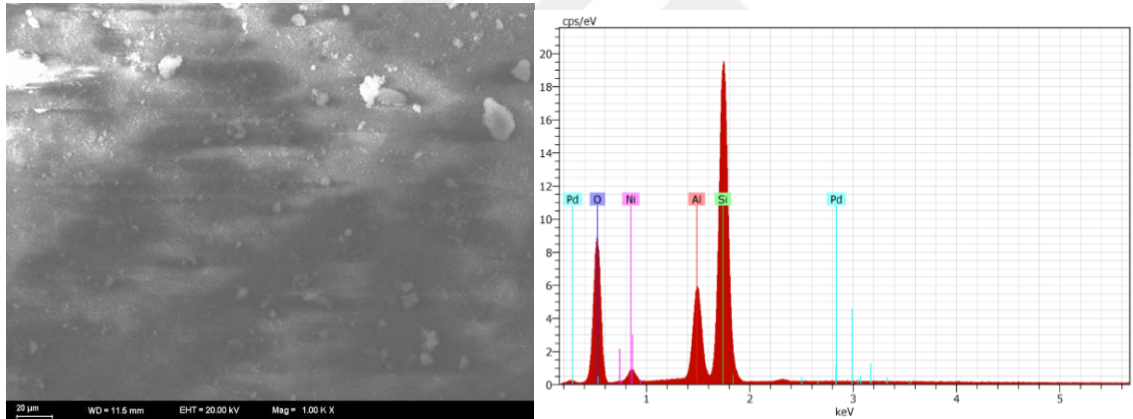
4.1.4 SEM analiz sonuçları

Katalizörlerin SEM analizleri ile homojen yapıda olup olmadıkları, EDX analizleri ile de metal yüklemenin gerçekleşip gerçekleşmediği ve metal oranlarının istenilen şekilde yüklenip yüklenmediği incelenmiştir. Beta katalizörlerine ait SEM görüntüleri ve EDX

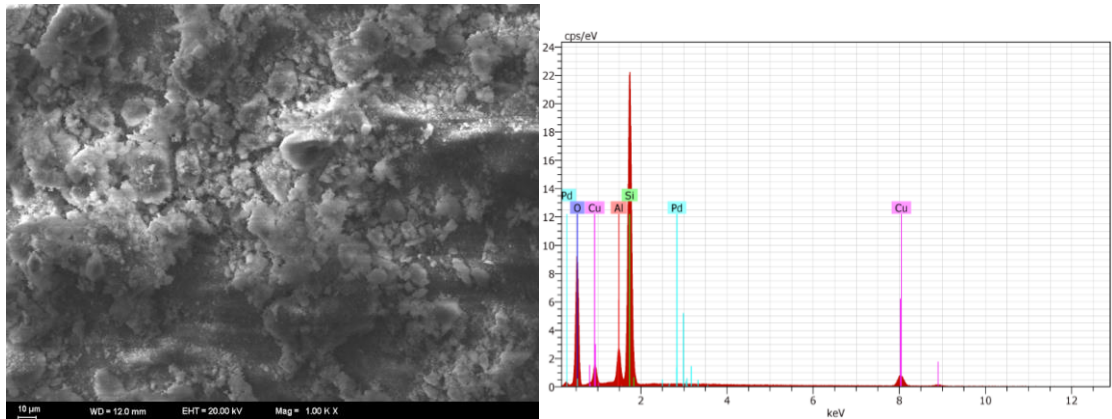
grafikleri şekil 4.21-4.25 arasında verilmiştir. Dağılımın homojen olduğu ve Zr haricindeki metallerin istenilen oranda yüklendiği görülmüştür.



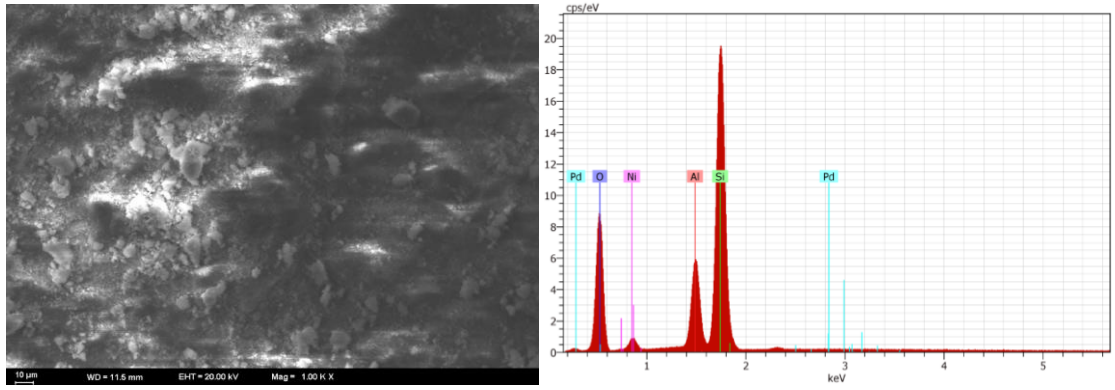
Şekil 4.21 H/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



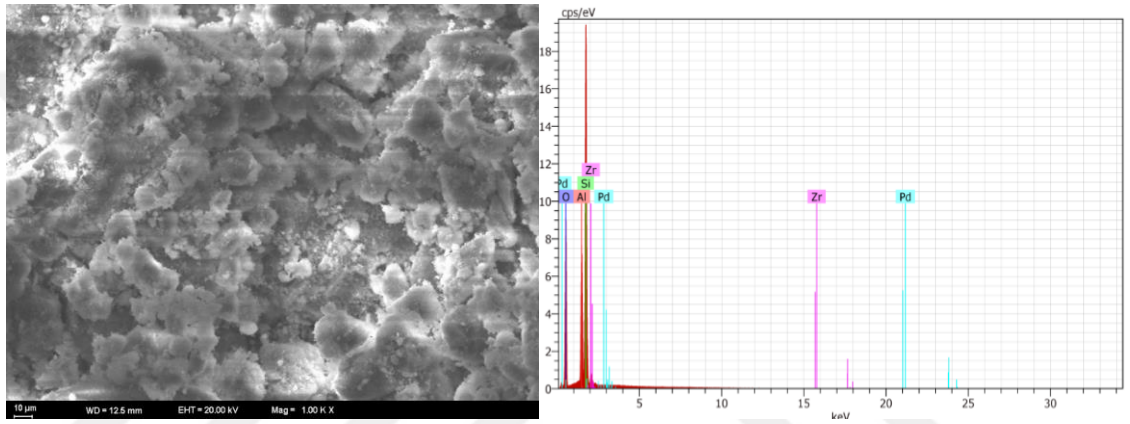
Şekil 4.22 Pd/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.23 Pd-Cu/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.24 Pd-Ni/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



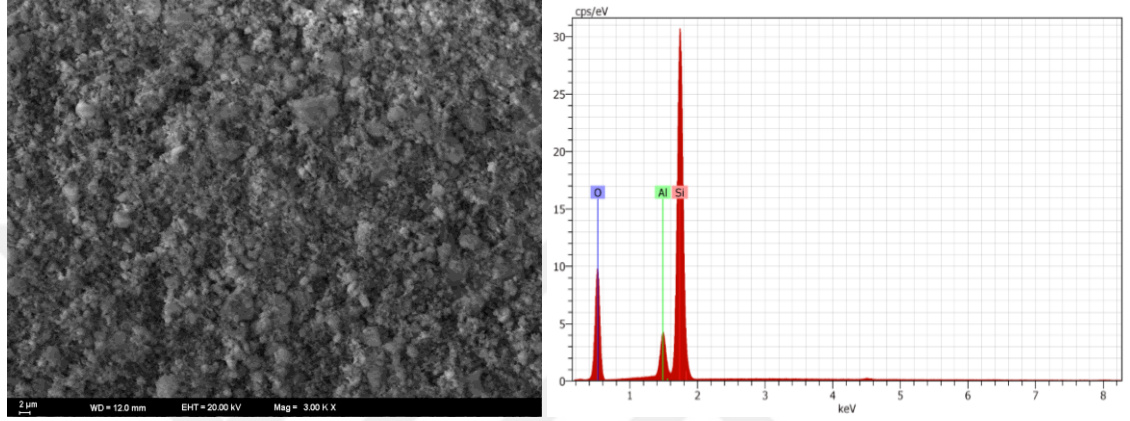
Şekil 4.25 Pd-Zr/BETA katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri

Beta katalizörlerinin EDX analizi sonucu elde edilen metal oranları çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu oranlar incelendiğinde metallerin istenilen oranlarda yüklemesinin gerçekleştiği ancak Zr metalinin yeterince yüklenmediği görülmüştür.

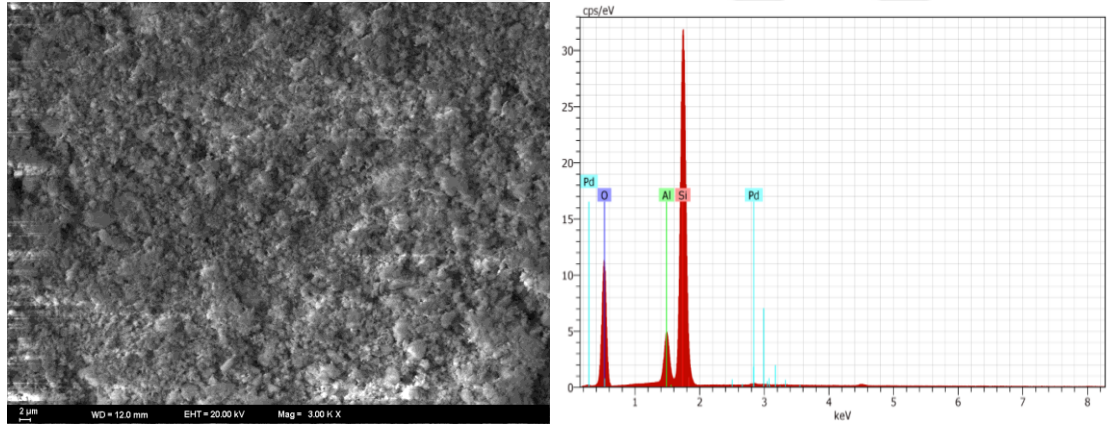
Çizelge 4.5 Beta katalizörlerinin EDX analizi sonuçları

	H/Beta	Pd/Beta	Pd-Cu/Beta	Pd-Ni/Beta	Pd-Zr/Beta
Kütlece % O	52,29	48,83	55,93	45,37	47,79
Kütlece % Al	40,06	41,57	30,18	33,96	33,31
Kütlece % Si	7,39	9,56	3,81	11,28	13,62
Kütlece % Pd	-	0,45	0,09	0,08	0,09
Kütlece % Cu	-	-	9,99	-	-
Kütlece % Ni	-	-	-	9,74	-
Kütlece % Zr	-	-	-	-	5,81

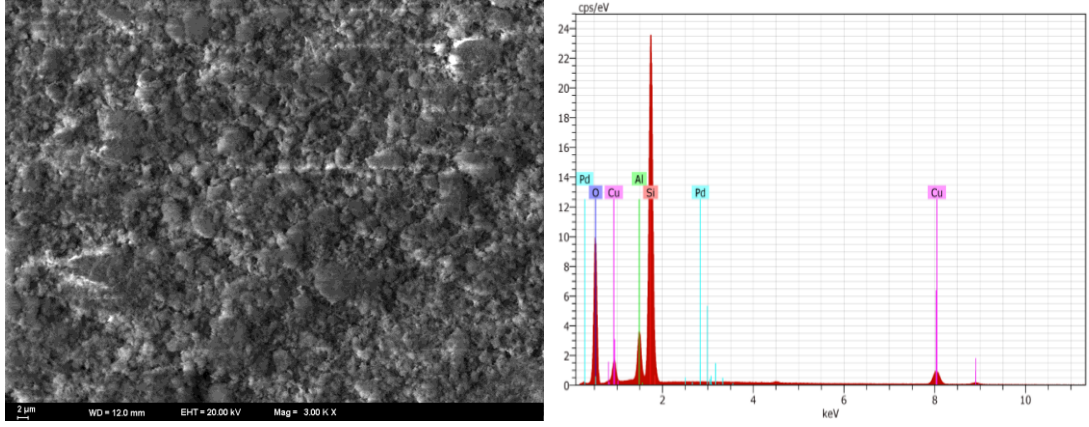
Mordenit katalizörlerine ait SEM görüntüleri ve EDX grafikleri şekil 4.26-4.30 arasında verilmiştir. Dağılımın homojen olduğu ve Zr haricindeki metallerin istenilen oranda yüklendiği görülmüştür. Şekillerde soldaki görüntüler metal oranına bakılan alanın SEM görüntüleridir. Sağda ise EDX analizi sonucu görülen metallere ait pikler bulunmaktadır.



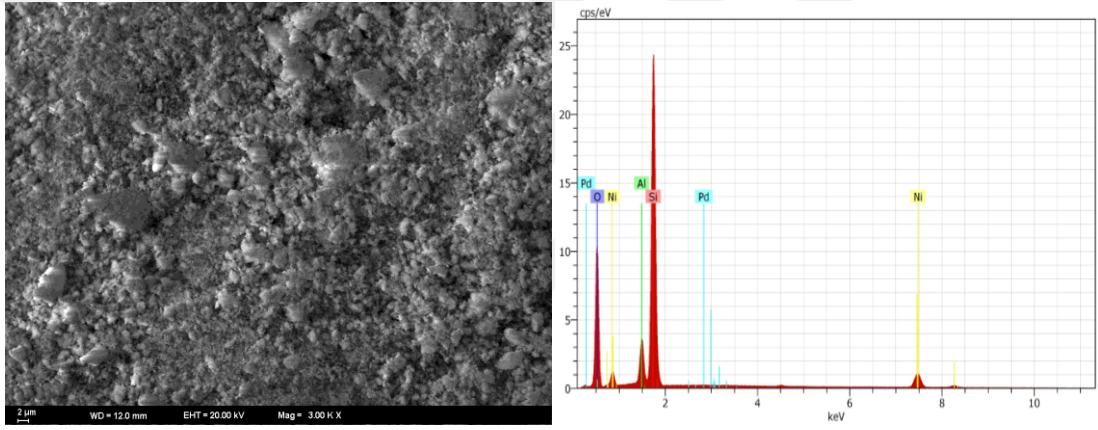
Şekil 4.26 H/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



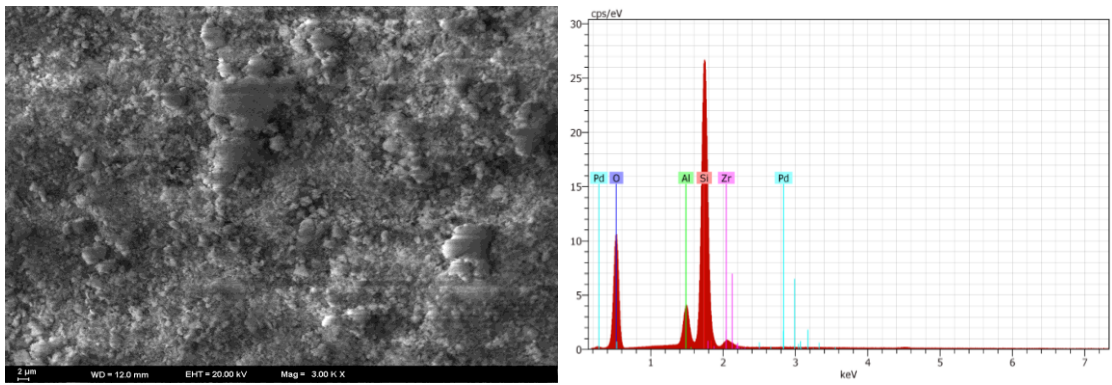
Şekil 4.27 Pd/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.28 Pd-Cu/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.29 Pd-Ni/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri



Şekil 4.30 Pd-Zr/MOR katalizörünün SEM ve EDX görüntüleri

Mordenit katalizörlerinin EDX analizi sonucu elde edilen metal oranları çizelge 4.6’da verilmiştir. Bu oranlar incelendiğinde metallerin istenilen oranlarda yüklemesinin gerçekleştiği ancak Zr metalinin yeterince yüklenmediği görülmüştür.

Çizelge 4.6 Mordenit katalizörlerinin EDX analizi sonuçları

	H/MOR	Pd/MOR	Pd-Cu/MOR	Pd-Ni/MOR	Pd-Zr/MOR
Kütlece % O	54,29	54,21	49,48	52,58	53,10
Kütlece % Al	40,06	39,38	34,61	33,03	36,49
Kütlece % Si	5,65	5,91	6,18	5,18	6,30
Kütlece % Pd	-	0,50	0,09	0,07	0,12
Kütlece % Cu	-	-	9,65	-	-
Kütlece % Ni	-	-	-	9,14	-
Kütlece % Zr	-	-	-	-	5,81

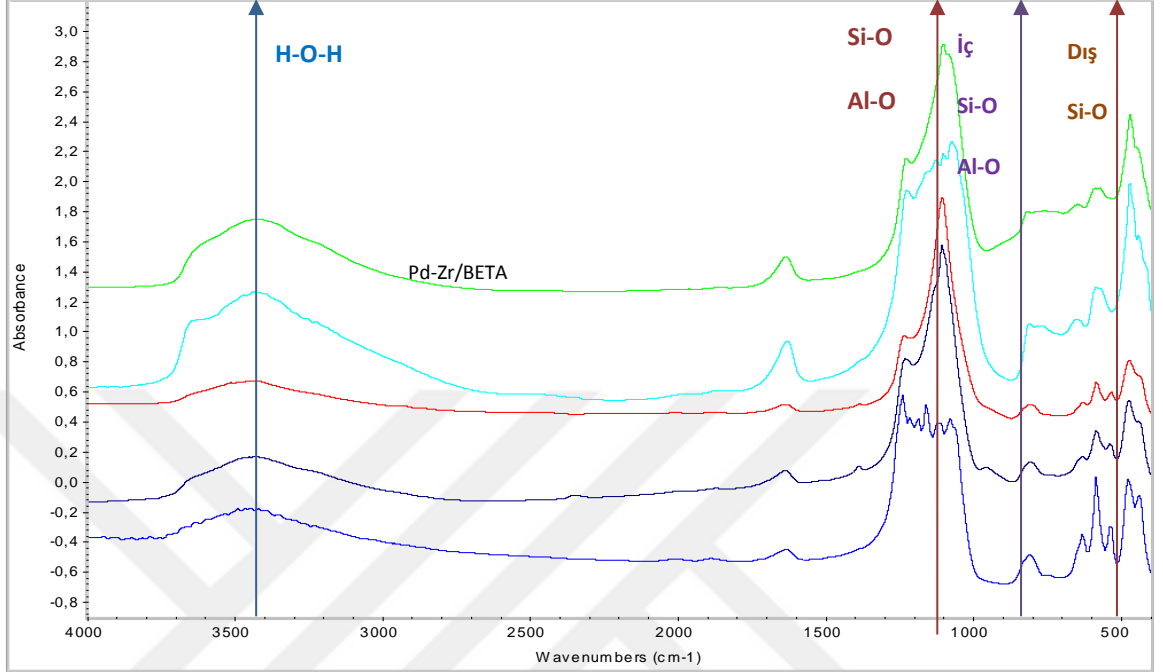
Yüklenen metallerin haricinde zeolitlerde bulunması gereken Al, Si ve O metalleri de hazırlanan Beta ve Mordenit katalizörlerinde belirli oranlarda bulunmaktadır. Bu oranlar yüklenen metal miktarları sebebi ile değişiklik göstermekle birlikte büyük bir sapma gözlenmemiş, değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu bir tablo ortaya çıkmıştır.

4.1.5 FTIR analiz sonuçları

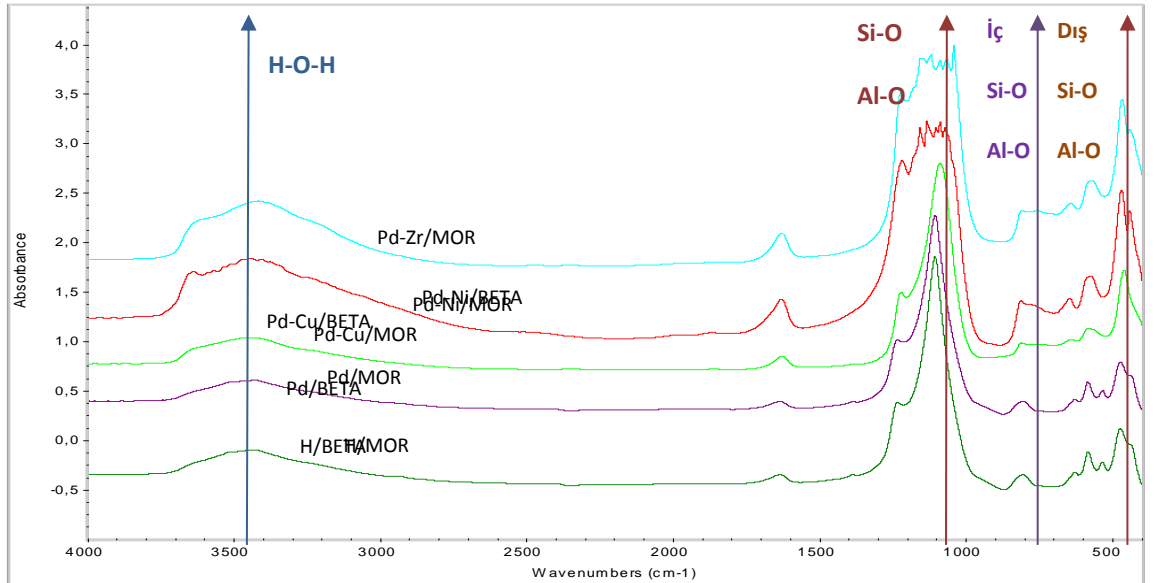
Beta katalizörlerine ait FTIR analiz sonucuna göre (Şekil 4.31) katalizörler birbirleri ile orantılı şekilde pik vermiştir ve tüm katalizörlerde zeolitlerde görülmesi beklenen Si-O ve Al-O bağları görülmüştür.

Mordenit katalizörlerine ait FTIR analiz sonucuna göre (Şekil 4.32) katalizörler birbirleri ile orantılı şekilde pik vermiştir ve tüm katalizörlerde zeolitler için parmak izi niteliğinde olan Si-O ve Al-O fonksiyonel bağlarına ait karakteristik pikler Beta katalizöründe olduğu gibi görülmüştür. 500 cm⁻¹ ile 1000cm⁻¹ dalga boyu aralığında iç

Si-O ve Al-O , 500 cm^{-1} dalga boyu civarında da dış Si-O ve Al-O bağlarına ait pikler açık bir şekilde gözlenmektedir.



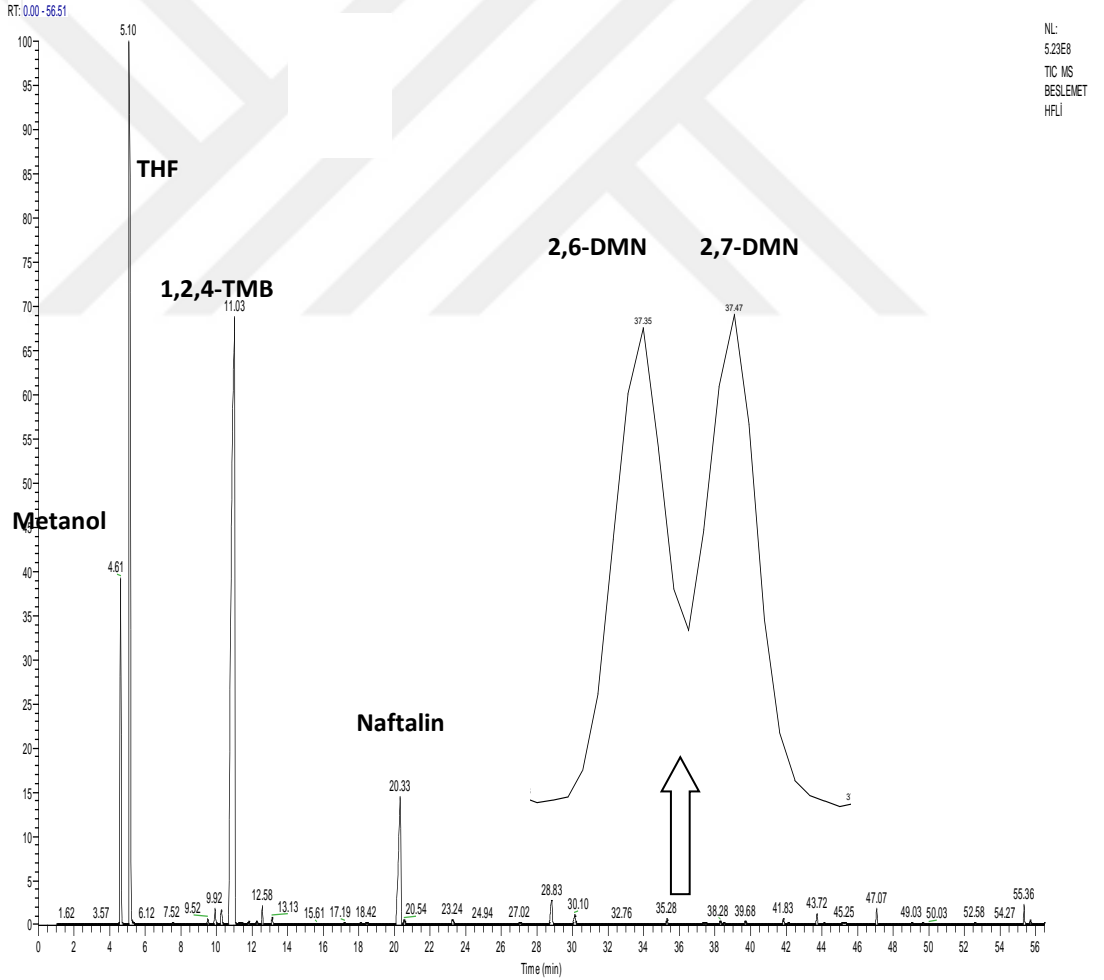
Şekil 4.31 Beta katalizörlerinin FTIR analizi



Şekil 4.32 Mordenit katalizörlerinin FTIR analizi

4.2 Katalizörlerin Testleri

Katalizör testlerine ait hesaplar GC-MS analizlerinden elde edilen sonuçlara göre yapılmıştır. Bu aşamada öncelikle hazırlanan besleme çözeltisi analiz edilmiştir. Kullanılan analiz metodu ile istenilen kimyasal maddelerin başarılı bir şekilde ayrıldığı görülmektedir. Besleme çözeltisi koyu renkli olduğu ve bu durum cihazın filamentlerine zarar verdiği için THF (Tetrahidrofuran) ile rengi açılarak (hacimsel olarak sırası ile 5:1 , THF:besleme çözeltisi şeklinde karıştırılarak) analiz edilmiştir. Elde edilen bazı ürünlerde de aynı işlemin yapılması gerekmiştir. Besleme çözeltisine ait GC-MS pikleri ve yaklaşmış halleri şekil 4.33'te verilmiştir.



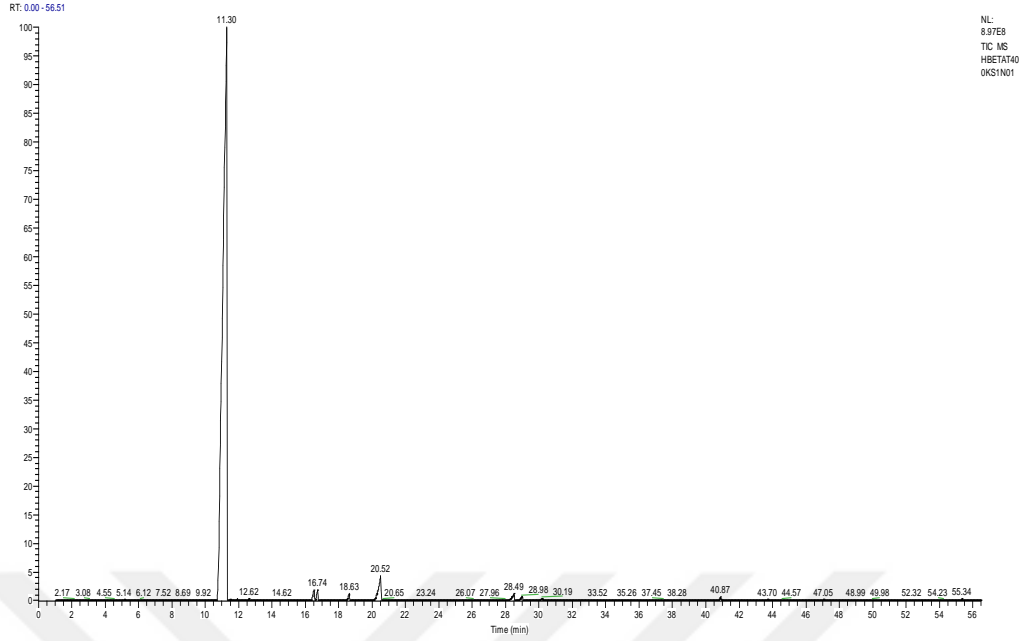
Şekil 4.33 Besleme çözeltisine ait GC-MS pikleri ve DMN'lerin yaklaşmış hali

Piklerin görüldüğü kalma süreleri uygulanan sıcaklık programına göre değişmektedir. Bu çalışmada kullanılan sıcaklık programında besleme çözeltisine ait kromotogramda da (Şekil 4.33) görüldüğü gibi kalma süreleri metanol için 4,61 dk , THF için 5,14 dk, 1,2,4-TMB (1,2,4-Trimetilbenzen) için 11,03 dk , Naftalin için 20,33 dk'dır.

Test işlemleri sonucunda her katalizör için elde edilen ürünlerin GC-MS'te analizleri doğrultusunda farklı besleme akış hızları ve sıcaklıklarda elde edilen naftalin dönüşümleri, mono ve dimetil naftalinlerin oluşumu, 2-MN ve DMN seçimlilikleri, 2-MN/1-MN ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranları besleme çözeltisindeki halleri ile karşılaştırılarak tezin bu bölümünde grafikler halinde verilmiş ve yorumlanmıştır.

4.2.1 Beta katalizörlerin testleri

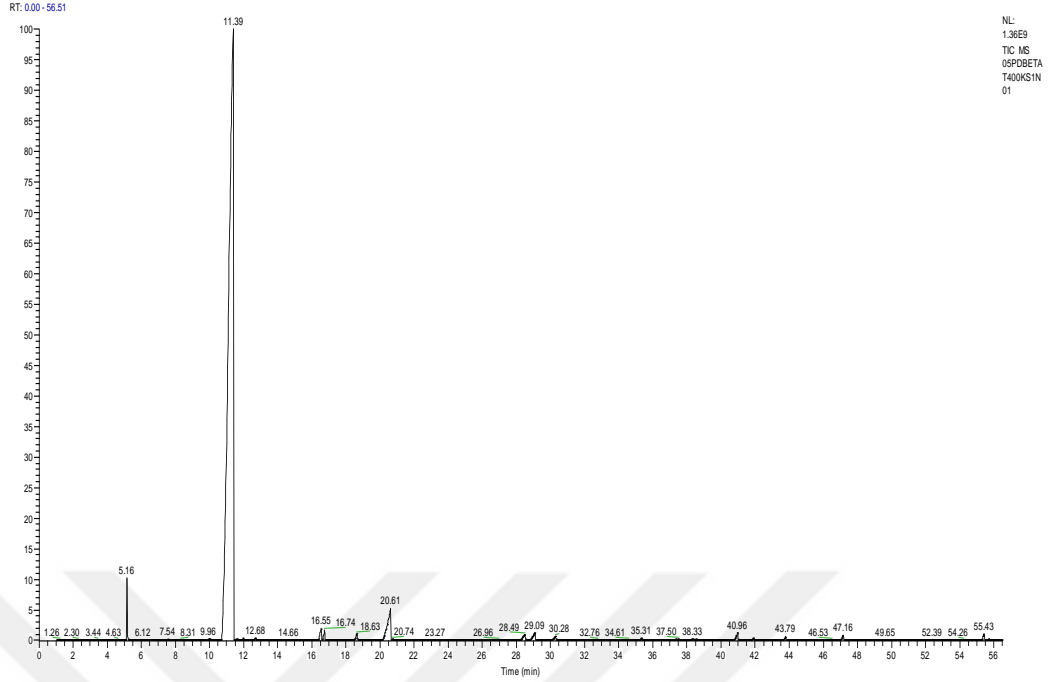
Beta katalizörünün test işlemleri sonunda elde edilen ürünler GC-MS'te analiz edildikten sonra çizelge 4.7 - 4.11'de metilasyon reaksiyonunun girdi ve ürünlerinde belirlenen bileşenlerin yüzdeleri hesaplanarak beslemedekilerle karşılaştırılmıştır. Tüm Beta katalizörlerine ait 400 °C WHSV1 GC-MS pikleri şekil 4.34 - 4.38'de verilmiştir. Aynı sıcaklıkta WHSV2 ve WHSV3 koşullarında elde edilen değerler arasında ciddi bir fark bulunmamaktadır. Diğer sıcaklıklara ait WHSV1 pikleri de Ek'te yer almaktadır.



Şekil 4.34 H/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)

Çizelge 4.7 H/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi

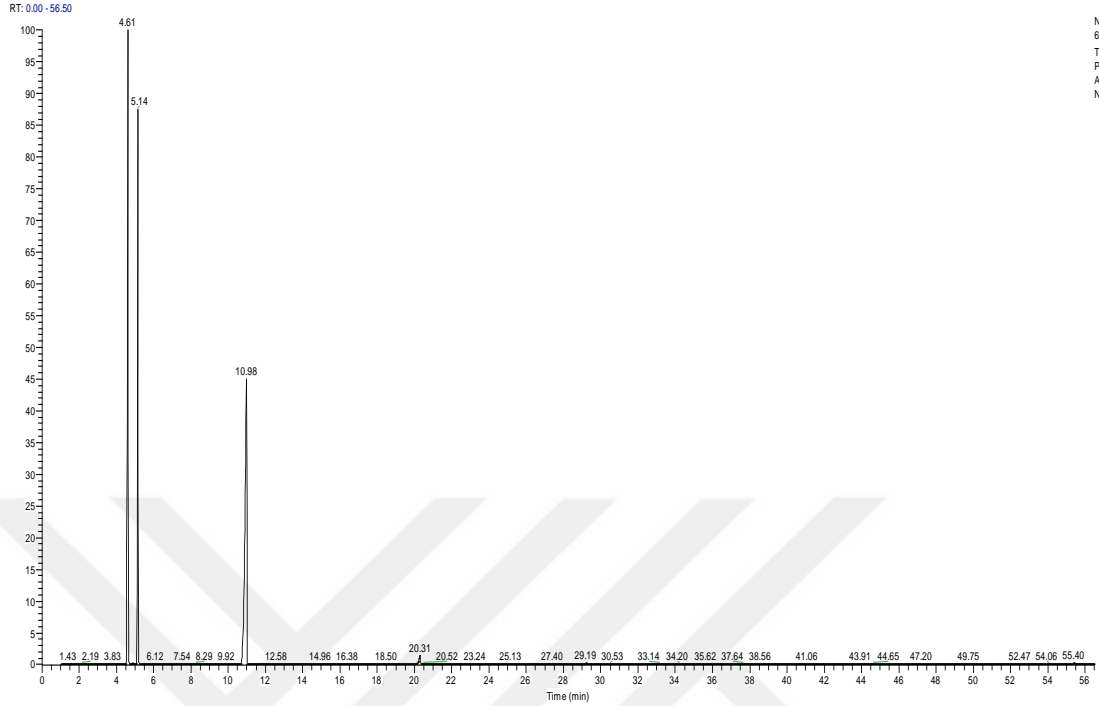
BESLEME	T=300			T=350			T=400			
	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	
% Metanol	39,47	4,68	12,73	23,10	6,39	5,33	9,61	1,38	5,02	3,93
% Naftalin	32,91	31,65	31,16	31,90	31,50	31,09	31,12	32,19	32,30	32,01
% Metil İnden	0,81	0,38	0,45	0,71	0,29	0,55	0,47	0,92	0,44	0,69
% 2-MN	4,63	5,21	4,66	5,29	6,28	6,52	6,71	4,90	5,60	5,95
% 1-MN	1,75	1,91	1,82	1,86	2,14	2,51	2,36	2,00	1,95	2,19
% MN	6,38	6,06	5,38	6,90	6,85	8,03	8,21	6,90	5,31	6,50
% 2,6-DMN	0,30	0,38	0,35	0,40	0,33	0,48	0,45	0,27	0,36	0,48
% 2,7-DMN	0,30	0,32	0,29	0,40	0,32	0,49	0,40	0,25	0,30	0,42
% 1,7 DMN	0,77	0,84	1,20	1,13	0,89	1,35	1,17	0,72	0,94	1,14
% DMN	1,36	1,69	1,87	2,08	1,64	2,46	2,06	1,33	1,68	2,22
% Asenaftilen	0,69	0,49	0,56	0,63	1,32	0,87	0,81	0,32	0,94	0,70
% Asenaften	0,80	1,15	0,84	0,95	1,45	1,93	1,74	3,25	1,36	1,31
% TMNs	4,96	7,11	4,42	5,26	6,43	9,47	5,92	3,13	6,03	6,98
% Antresen	2,15	1,61	1,07	1,05	3,30	2,75	3,29	1,03	1,11	2,44
% Fenantren	0,37	0,24	0,14	0,16	0,40	0,54	0,49	0,13	0,16	0,34
% Diğerleri	10,11	44,94	41,38	27,26	40,45	36,98	36,27	49,42	45,64	42,88



Şekil 4.35 Pd/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)

Çizelge 4.8 Pd/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi

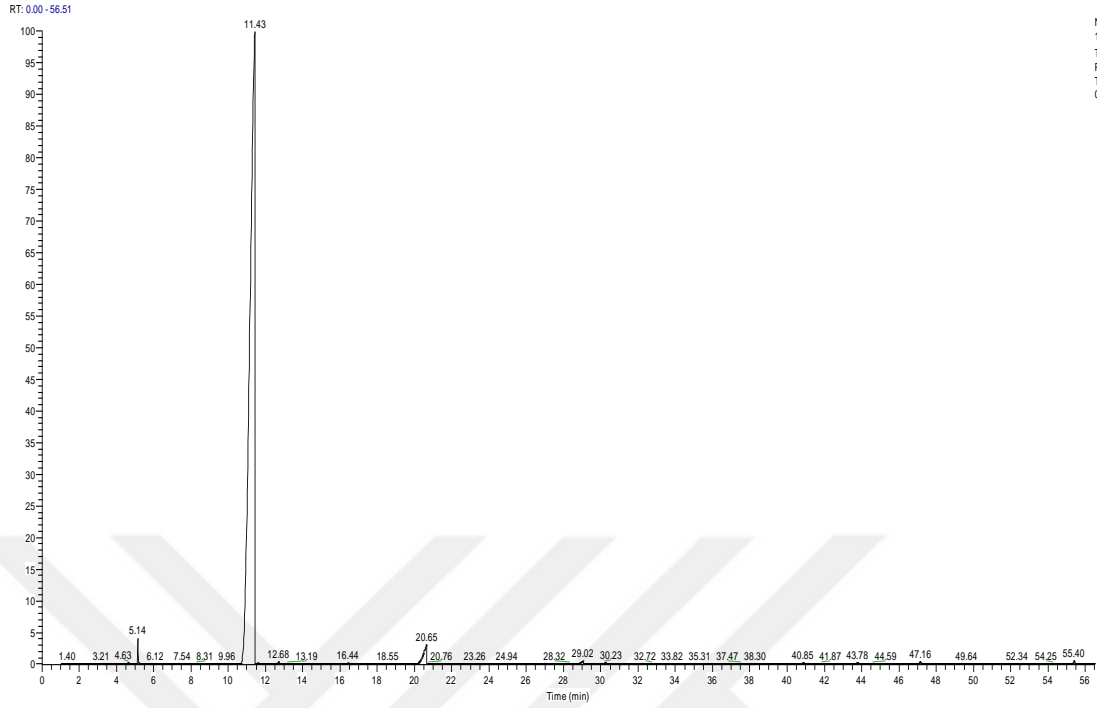
BESLEME	T=300			T=350			T=400			
	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	
% Metanol	39,47	2,39	10,64	9,26	3,47	5,85	6,94	1,92	2,21	3,50
% Naftalin	32,91	27,98	29,84	29,48	28,00	30,73	31,66	21,32	21,45	22,68
% Metil İnden	0,81	0,42	0,44	0,50	0,72	0,66	0,22	0,13	1,58	0,51
% 2-MN	4,63	5,88	6,45	7,27	8,87	10,33	7,07	7,02	6,15	6,13
% 1-MN	1,75	1,75	2,01	2,37	2,71	3,14	1,79	3,02	2,08	2,04
% MNS	6,38	7,62	8,46	8,80	11,58	13,47	8,86	5,53	9,45	8,17
% 2,6-DMN	0,30	0,32	0,44	0,48	0,37	0,47	0,21	0,42	0,39	0,39
% 2,7-DMN	0,30	0,31	0,38	0,43	0,37	0,46	0,20	0,41	0,36	0,35
% 1,7 DMN	0,77	0,83	1,03	1,14	0,88	1,43	0,50	0,74	2,72	0,98
% DMNs	1,36	1,49	1,91	2,07	1,63	2,39	0,94	1,29	4,97	1,80
% Asenaftilen	0,69	0,64	0,78	0,88	0,39	1,15	0,39	0,34	1,76	0,74
% Asenaften	0,80	1,29	1,52	1,58	0,88	1,53	0,79	0,77	3,95	1,67
% TMNs	4,96	3,40	5,75	5,74	2,88	6,44	2,82	5,72	20,30	6,83
% Antresen	2,15	1,70	3,41	3,41	0,98	2,82	1,63	1,75	6,72	4,84
% Fenantren	0,37	0,31	0,47	0,50	0,14	0,42	0,25	0,18	1,11	0,74
% Diğerleri	10,11	41,75	36,76	37,76	49,35	34,53	49,15	61,04	26,49	27,51



Şekil 4.36 Pd-Cu/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400°C WHSV1)

Çizelge 4.9 Pd-Cu/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi

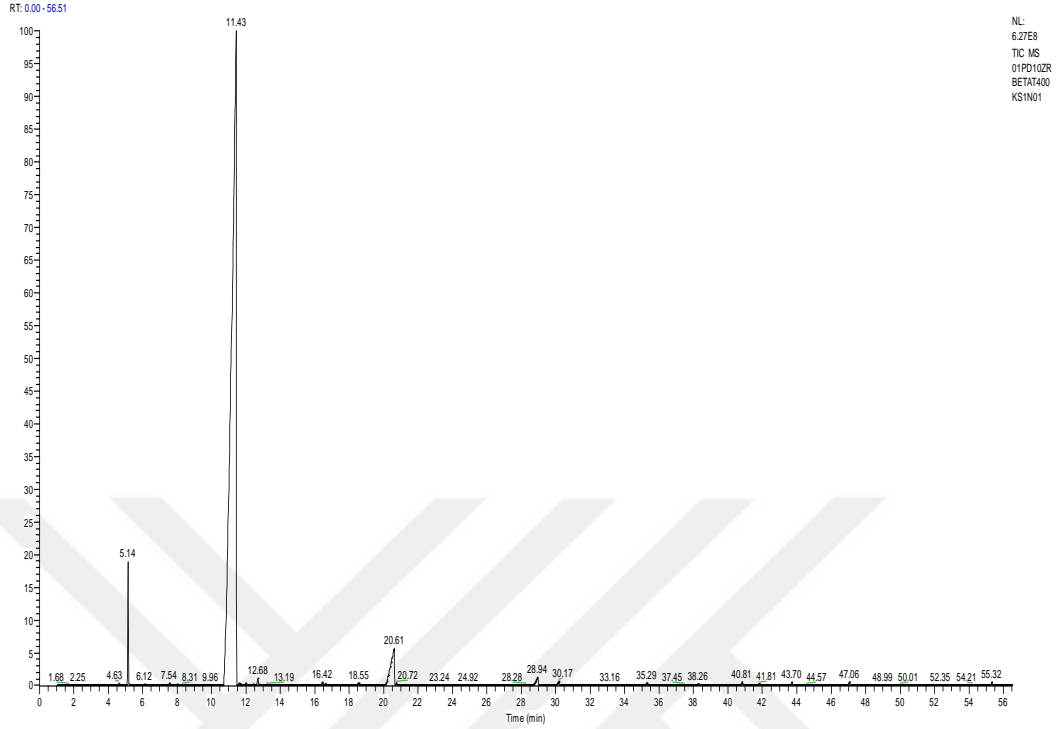
BESLEME	T=300			T=350			T=400			
	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	
% Metanol	39,47	10,42	10,03	10,06	16,30	36,22	24,87	7,90	6,41	8,46
% Naftalin	32,91	24,84	24,94	25,47	27,29	23,46	23,90	27,30	31,03	29,99
% Metil İnden	0,81	0,42	1,33	0,98	0,61	0,53	0,88	1,30	0,49	0,67
% 2-MN	4,63	6,72	7,71	11,31	10,56	8,69	9,77	7,82	7,78	11,92
% 1-MN	1,75	2,16	4,52	3,55	3,45	2,82	3,11	3,55	2,42	3,78
% MNS	6,38	8,88	12,23	14,86	14,01	11,51	12,88	11,37	10,20	15,70
% 2,6-DMN	0,30	0,43	0,71	0,66	0,62	0,51	0,58	0,45	0,43	0,68
% 2,7-DMN	0,30	0,33	0,76	0,68	0,60	0,51	0,48	0,45	0,44	0,64
% 1,7 DMN	0,77	0,98	1,97	1,67	1,60	1,33	1,40	0,58	1,09	1,72
% DMNs	1,36	1,78	3,58	3,14	2,92	2,39	2,54	1,95	2,02	3,15
% Asenaftilen	0,69	0,80	1,97	1,38	1,15	1,02	1,40	0,76	0,80	1,35
% Asenaften	0,80	1,43	2,12	1,77	2,43	1,99	1,58	0,60	1,72	2,56
% TMNs	4,96	11,25	11,41	9,92	3,90	4,63	7,97	3,95	6,43	10,37
% Antresen	2,15	4,20	6,81	6,13	6,87	5,47	5,55	3,79	4,08	7,27
% Fenantreen	0,37	0,68	0,99	1,01	1,26	0,84	0,88	0,67	0,57	1,23
% Diğerleri	10,11	35,29	24,60	25,29	23,25	11,93	17,54	43,30	36,26	19,25



Şekil 4.37 Pd-Ni/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)

Çizelge 4.10 Pd-Ni/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi

BESLEME	T=300			T=350			T=400			
	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	
% Metanol	39,47	5,03	11,04	13,89	6,55	19,32	10,74	9,91	5,77	3,98
% Naftalin	32,91	30,58	30,67	30,53	27,11	27,35	26,93	27,75	30,28	29,79
% Metil İnden	0,81	0,25	0,49	0,55	0,42	0,49	0,16	0,44	0,53	0,58
% 2-MN	4,63	7,31	6,27	6,41	7,44	6,64	6,45	8,34	8,54	9,25
% 1-MN	1,75	2,30	2,23	1,91	2,33	2,06	1,92	2,09	2,74	2,91
% MNS	6,38	9,61	8,50	8,32	9,77	8,71	8,37	10,43	11,28	12,17
% 2,6-DMN	0,30	0,40	0,24	0,31	0,49	0,37	0,18	0,36	0,46	0,50
% 2,7-DMN	0,30	0,38	0,21	0,28	0,45	0,35	0,15	0,36	0,44	0,48
% 1,7 DMN	0,77	0,92	0,19	0,71	1,22	0,96	0,45	0,97	1,20	1,30
% DMNs	1,36	1,73	1,03	1,34	2,25	1,72	0,82	1,77	2,16	2,36
% Asenaftilen	0,69	0,67	0,32	0,33	0,78	0,73	0,32	0,59	0,83	0,96
% Asenaften	0,80	1,28	0,48	0,58	1,27	1,48	0,49	1,29	1,84	1,82
% TMNs	4,96	5,32	2,16	2,89	6,03	5,79	2,72	5,30	6,36	7,17
% Antresen	2,15	4,33	0,57	0,42	3,67	3,68	2,07	3,01	3,75	4,94
% Fenantren	0,37	0,75	0,07	0,09	0,55	0,53	0,31	0,50	0,53	0,72
% Diğerleri	10,11	40,43	44,66	41,08	41,59	30,20	47,06	39,01	36,67	35,51



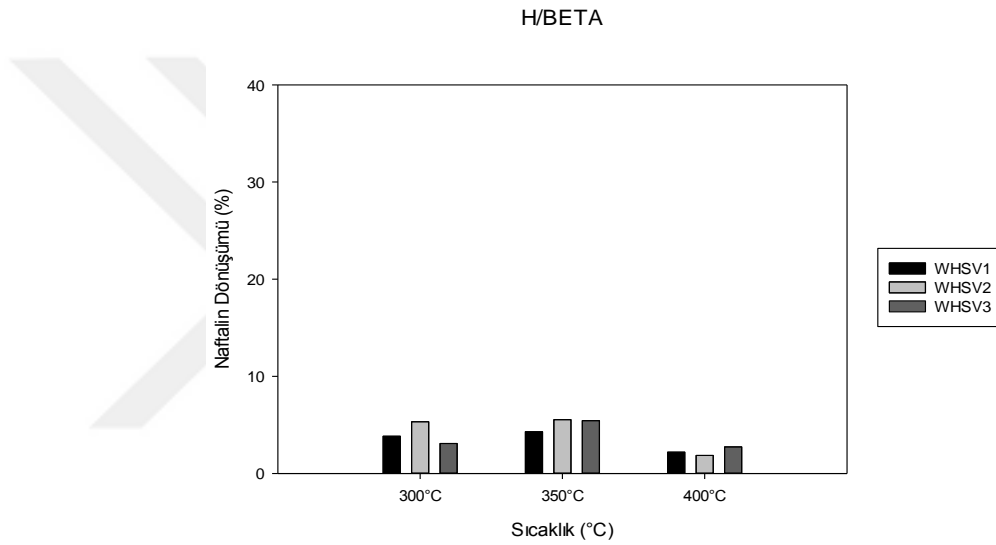
Şekil 4.38 Pd-Zr/BETA katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)

Çizelge 4.11 Pd-Zr/BETA katalizör testlerine ait ürün bileşimi

BESLEME	T=300			T=350			T=400			
	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	
% Metanol	39,47	6,05	6,55	9,88	3,26	3,53	8,31	3,83	1,18	8,04
% Naftalin	32,91	27,06	29,51	28,80	25,62	27,70	29,71	24,13	26,83	29,67
% Metil İnden	0,81	1,07	0,69	0,34	0,49	0,47	0,62	0,59	1,02	0,97
% 2-MN	4,63	6,49	5,21	5,47	7,02	8,32	10,09	7,28	7,01	11,51
% 1-MN	1,75	2,26	1,81	1,80	2,34	2,74	3,43	2,59	2,43	4,03
% MNS	6,38	8,75	7,02	7,27	9,36	11,06	13,52	9,87	9,44	15,54
% 2,6-DMN	0,30	0,43	0,31	0,38	0,43	0,50	0,61	0,64	0,46	0,69
% 2,7-DMN	0,30	0,39	0,31	0,36	0,43	0,48	0,64	0,61	0,34	0,74
% 1,7 DMN	0,77	0,94	0,66	0,95	1,06	1,24	1,61	1,52	0,97	1,83
% DMNs	1,36	1,95	1,53	1,75	1,99	2,30	2,93	2,94	1,86	3,37
% Asenaftilen	0,69	1,01	0,66	0,66	0,68	1,11	1,15	0,85	0,51	1,07
% Asenaften	0,80	1,25	0,82	0,94	1,31	1,24	1,62	1,42	0,98	2,97
% TMNs	4,96	7,56	4,52	5,00	5,37	5,93	6,99	4,07	5,35	9,49
% Antresen	2,15	2,11	2,37	2,44	2,95	3,58	2,54	1,15	0,69	3,83
% Fenantreen	0,37	0,43	0,46	0,38	0,55	0,61	0,40	0,17	0,12	0,60
% Diğerleri	10,11	42,75	45,87	42,55	48,43	42,47	32,22	50,98	52,00	24,45

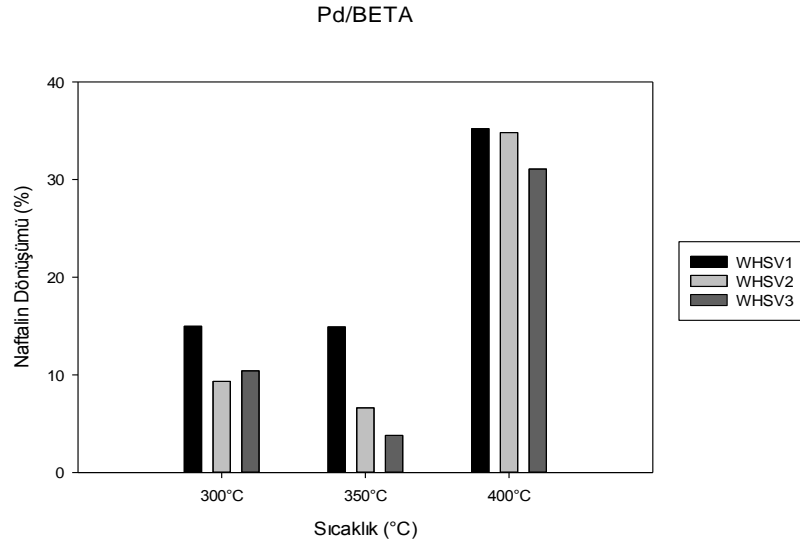
4.2.1.1 Beta katalizörleri için kütlece % naftalin dönüşümleri

H/BETA katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen test işlemlerine ait naftalin dönüşüm grafikleri şekil 4.39'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre H/BETA katalizörünün metilasyon tepkimesine katkıda bulunmadığı anlaşılmaktadır. Naftalin dönüşümleri WHSV1; WHSV2; WHSV3 için sırası ile 300 °C'de % 3,4; % 5,3; % 3,1 , 350 °C'de % 4,3; % 5,5; % 5,4 ve 400 °C'de % 2,2; % 1,9; % 2,7'dir. Elde edilen en yüksek naftalin dönüşümü % 5,4' tür.



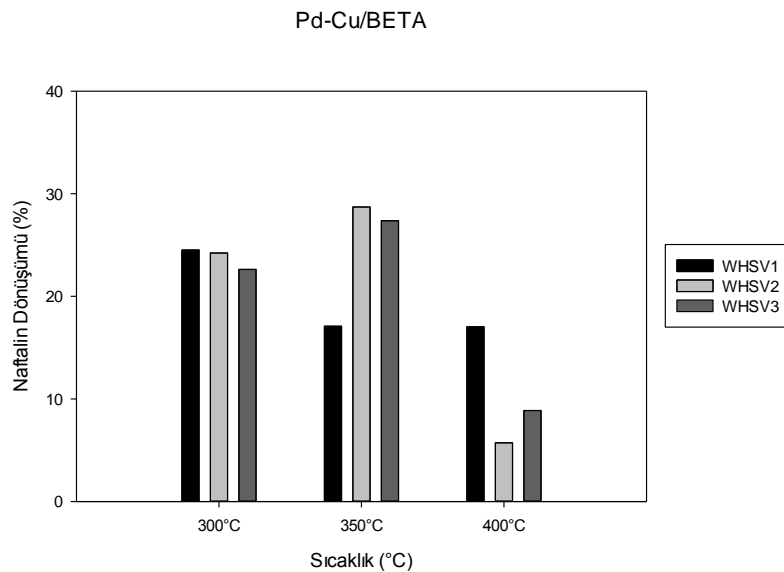
Şekil 4.39 H/BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

Beta katalizörüne kütlece % 0.5 oranında Pd metali yüklenmesi ile katalizör etkinliği artırılmıştır. Şekil 4.40'da da görüldüğü üzere naftalin dönüşümleri WHSV1; WHSV2; WHSV3 için sırası ile 300 °C'de % 15; % 9,3; % 10,4 , 350 °C'de % 15; % 6,6; % 3,9 ve 400 °C'de % 35,2; % 34,8; % 31,1'dir. Pd/BETA katalizörü kullanılarak yapılan test işlemlerinde 300 °C ve 350 °C'de yapılan deneylere ait sonuçlar birbiri ile benzerlik göstermekte olup sıcaklığın 400 °C'ye çıkması ile dönüşüm oranları da artmıştır. ayrıca sonuçlar göstermektedir ki akış hızındaki değişim naftalin dönüşümünü etkilememektedir. H/BETA katalizörüne göre en yüksek dönüşüm değeri 7 kat artmıştır



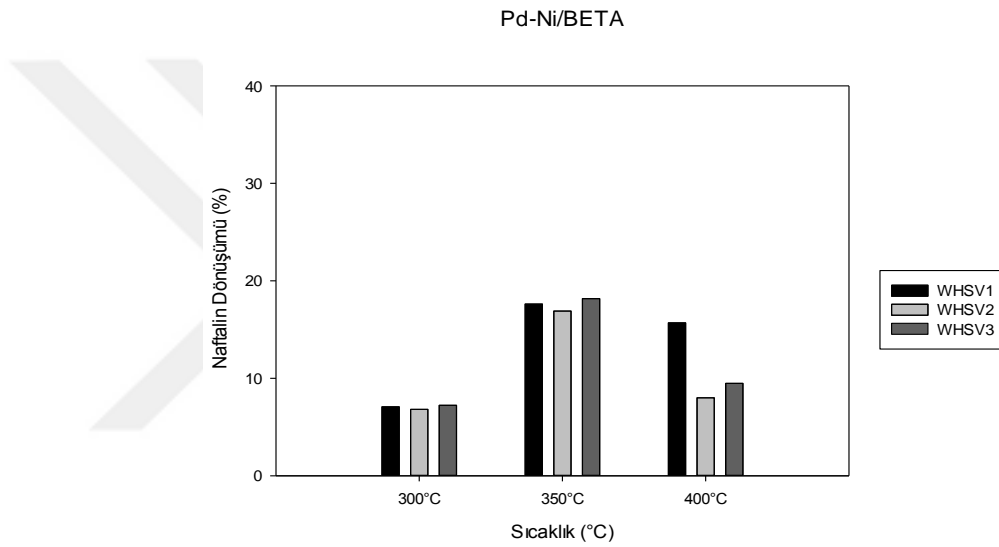
Şekil 4.40 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

Şekil 4.41’de görüldüğü üzere Pd-Cu/BETA katalizörü kullanıldığında 300 °C ve 350 °C’de yapılan deneylere ait dönüşüm değerleri Pd/BETA katalizörüne göre artış göstermiştir. Naftalin dönüşümleri WHSV1; WHSV2; WHSV3 için sırası ile 300 °C’de % 24,5; % 24,2; % 22,6 , 350 °C’de % 17,1; % 28,8; % 27,4 ve 400°C’de % 17; % 5,8; % 8,9’dur. Pd/BETA katalizörlü testlerin 300 °C’de 2, 350 °C’de 3 katı naftalin dönüşümü eldesi gerçekleşmiştir. Ancak Pd/BETA katalizörü ile 400 °C’de elde edilen dönüşüme ulaşamamıştır.



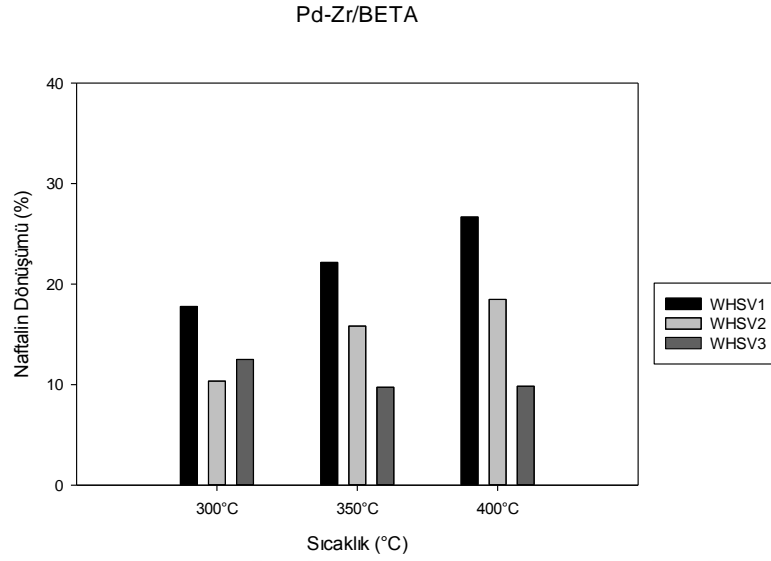
Şekil 4.41 Pd-Cu /BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

Pd-Ni/BETA katalizörü kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen ürünlerin analiz sonuçları şekil 4.42'de incelendiğinde naftalin dönüşümlerinin H/BETA katalizörlü deneylerden yüksek olduğu ancak Pd/BETA ve Pd-Cu/BETA katalizörlülerden daha düşük olduğu görülmektedir. Naftalin dönüşümleri WHSV1; WHSV2; WHSV3 için sırası ile 300 °C'de % 7,1; % 6,8; % 7,2 , 350 °C'de % 17,6; % 17; % 18,2 ve 400 °C'de % 15,7; % 8; % 9,5'tir. En yüksek naftalin dönüşümü 350 °C WHSV3'de % 18,2 olarak görülmüştür. Diğer katalizörlerde olduğu gibi WHSV , naftalin dönüşümü üzerinde değişim sağlamamıştır.



Şekil 4.42 Pd-Ni /BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

Pd-Zr/BETA katalizörleri test edildikten sonra elde edilen ürünler analiz edildiğinde şekil 4.43'teki grafik elde edilmiştir. Dönüşüm miktarı sıcaklık ile mertebeli bir biçimde artış göstermiş, genel olarak WHSV1'de elde edilen dönüşüm değerleri diğerlerinden yüksek çıkmıştır. Naftalin dönüşümleri WHSV1; WHSV2; WHSV3 için sırası ile 300 °C'de % 17,8; % 10,3; % 12,5 , 350 °C'de % 22,2; % 15,8; % 9,7 ve 400 °C'de % 26,7; % 18,5; % 9,9'dur. En yüksek naftalin dönüşümü değeri 400 °C WHSV1'e (% 26,7) aittir. Bu katalizör WHSV dönüşüm değerlerini diğer katalizörlerden daha çok etkilemiştir. Her sıcaklık için dönüşüm değerleri WHSV1 koşullarında Pd-Ni/BETA katalizörlü sonuçlardan yüksektir. 300 °C ve 350 °C'de Pd/BETA'ya göre sırası ile % 17 ve % 88'lik artış gözlenmiştir.

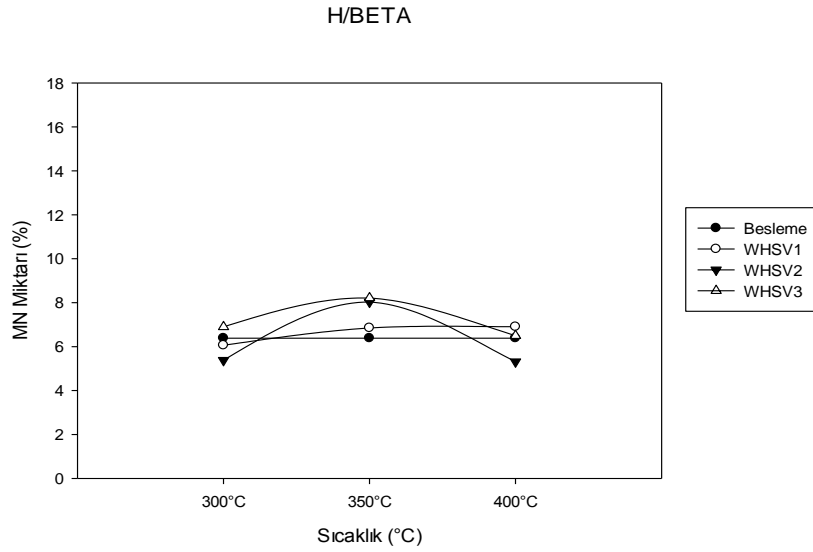


Şekil 4.43 Pd-Zr /BETA katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

4.2.1.2 Beta katalizörleri için % MN Oluşumları

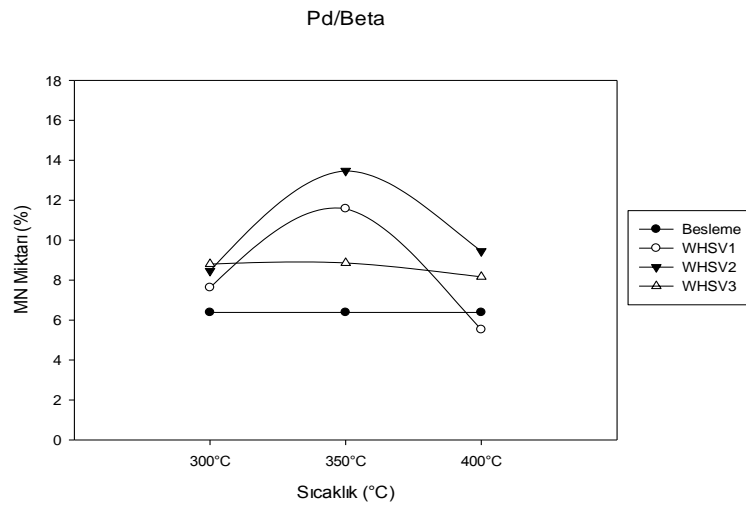
MN seçimliliği kütlece metilnaftalinlerin, elde edilen çözeltinin tamamının kütlesine oranı şeklinde tanımlanmış ve aynı tanım besleme çözeltisi için de yapılmıştır. Bu şekilde hesaplanan MN seçimliliği, ürün ve besleme çözeltisi için grafikler ile karşılaştırılmış ve % MN oluşumları aynı grafikler ile incelenmiştir. Besleme çözeltisindeki % MN miktarı % 6,4'tür.

H/BETA katalizörleri ile yapılan test işlemlerinden elde edilen ürünlerin analizine göre % MN miktarı grafiği şekil 4.44'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde ürünlerdeki % MN miktarları ile besleme çözeltisindeki miktarların arasında kayda değer bir fark olmadığı gözlenmektedir. En yüksek % MN miktarı 350 °C WHSV3'e (% 8,2) aittir. H/BETA katalizörü ile yapılan testler analiz edilerek % MN miktarları hesaplandığında WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % MN miktarları sırası ile 300 °C'de % 6,06; % 5,38; % 6,90, 350 °C'de % 6,85; % 8,03; % 8,21, 400 °C'de ise % 6,90; % 5,31; % 6,50 şeklinde elde edilmiştir. Bu değer besleme çözeltisinin 1,3 katıdır.



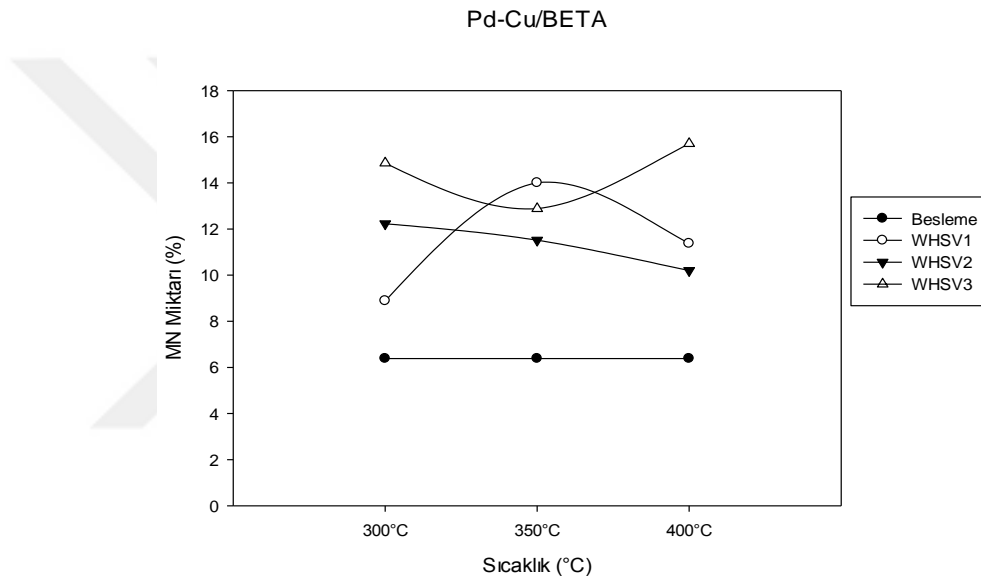
Şekil 4.44 H/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları

Pd/BETA katalizörü kullanıldığında elde edilen ürünlerin analizlerine ait grafik (Şekil 4.45) incelendiğinde WHSV3 koşulu için tüm sıcaklıklarda diğer WHSV koşulları için de 300 °C ve 400 °C'de MN oluşumunun yok denecek kadar az olduğu söylenebilir. 350 °C'de üç WHSV değeri için de % MN oluşumlarının gözlemlendiği görülmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % MN miktarları sırası ile 300 °C'de % 7,6; % 8,5; % 8,9 ,350° C'de % 11,58; % 13,47; % 8,86 , 400 °C'de % 5,5; % 9,5; % 9,2'dir. En yüksek değerler 350 °C'ye aittir . Bu değerler incelendiğinde beslemeye göre MN miktarının neredeyse 2 katına çıktığı (350 °C WHSV3 koşullarında) gözlenmiştir.



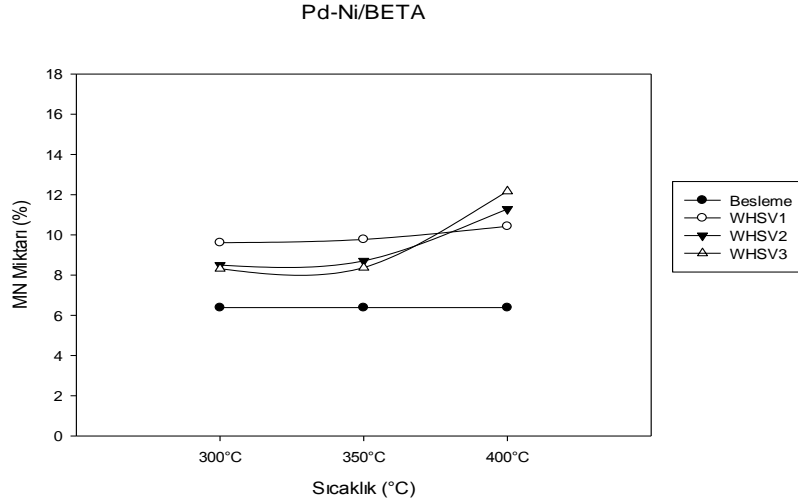
Şekil 4.45 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları

Pd-Cu/BETA katalizörü kullanıldığında bütün sıcaklık ve WHSV değerlerinde % MN oluşumu gözlenmiş, ancak bu oluşumlar belirli bir düzende seyretmemiştir. Şekil 4.46'daki grafik göstermektedir ki WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % MN miktarları sırası ile 300 °C'de % 8,9; % 12,2; % 14,9, 350° C'de % 14 ; % 11,5; % 12,9 400 °C'de % 11,4; % 10,2; % 15,7'dir. Sıcaklığın yükselmesi ile ürünlerdeki MN miktarı girdidekinin 1,4 katından 2,5 katına yükselmiştir. 300 °C'de elde edilen % 14,9'luk MN miktarı göstermektedir ki Pd/Beta katalizörüne göre daha düşük sıcaklıkta % 11'lik bir artış meydana gelmiştir.



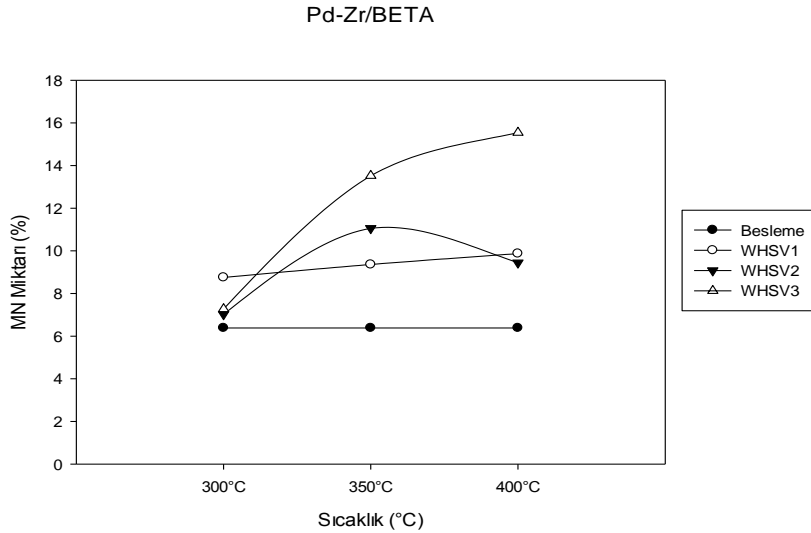
Şekil 4.46 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları

Pd-Ni/BETA katalizörü ile yapılan test işlemlerinin ürünleri analiz edildiğinde Şekil 4.47'deki grafik elde edilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı üzere tüm sıcaklık ve akış hızlarında elde edilen ürünler % MN miktarı açısından benzer sonuç göstermiştir. 400 °C'de daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % MN miktarları sırası ile 300 °C'de % 9,6; % 8,5; % 8,3 , 350° C'de % 9,8; % 8,7; % 8,4 , 400°C'de % 10,4; % 11,3; % 12,2 'dir. Üründeki MN miktarları girdidekinin 1,3-2 katı arasındadır. Pd/BETA ile benzer sonuçlar elde edildiği söylenebilir ancak bu katalizörde en yüksek değere 400 °C'de ulaşılmıştır. H/BETA katalizörüne göre gelişme gözlenmiş ise de Pd/BETA ve Pd-Cu/BETA'dan daha iyi sonuçlar elde edilememiştir.



Şekil 4.47 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları

Pd-Zr/BETA katalizörlerinin kullanıldığı deneylerin ürünlerinin % MN miktarlarını gösteren grafik (Şekil 4.48) incelendiğinde WHSV3'teki deneylerde sıcaklık artışı ile % MN oluşumunun arttığı gözlenmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % MN miktarları sırası ile 300 °C'de % 8,8; % 7; % 7,3 , 350 °C'de % 9,4; % 11; % 13,6 , 400 °C'de % 9,9; % 9,5; % 15,5 'tir. Besleme çözeltisinin 2,4 katına 400 °C'de çıkıldığı gözlenmiştir. Pd-Cu/BETA katalizörü kadar iyi olmasa da yakın sonuçlar elde edilmiştir.



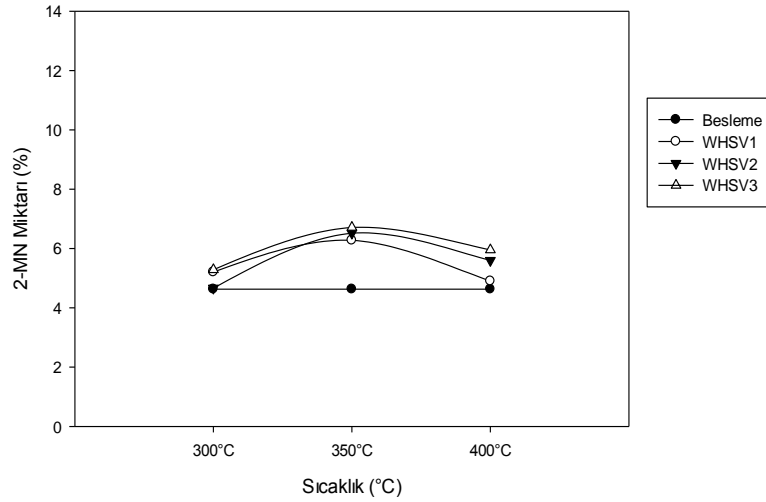
Şekil 4.48 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait % MN miktarları

4.2.1.3 Beta katalizörleri için % 2-MN seçimlilikleri

Seçimlilik tanımının 2-MN miktarının tüm bileşen miktarına oranı şeklinde yapılması ile % 2-MN seçimliliği incelenirken 2-MN oluşumu da incelenmiştir. Besleme çözeltisine ait % 2-MN miktarı % 4,6'dır.

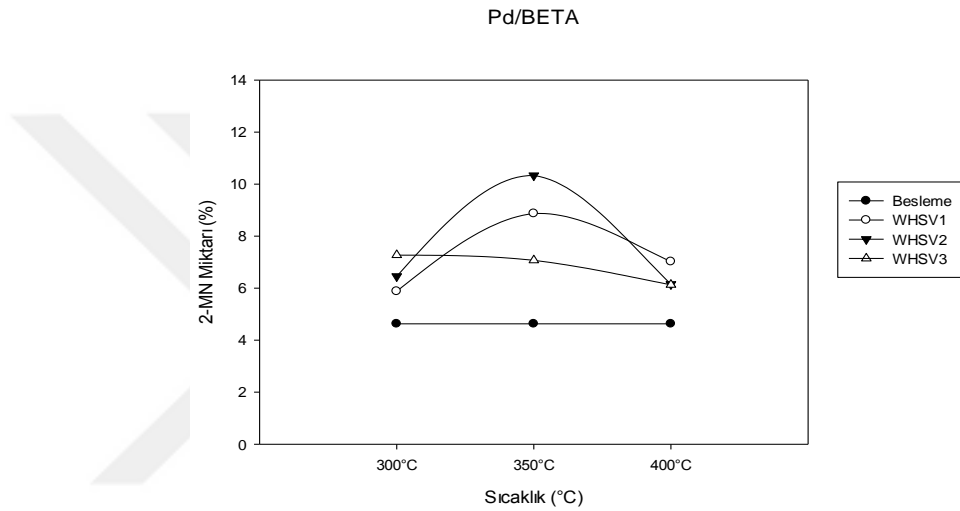
H/BETA katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen test işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin GC-MS analizlerine göre % 2-MN miktarlarının sıcaklık ve WHSV'ye göre değişimlerini veren grafik şekil 4.49'da verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % 2-MN seçimlilikleri sırası ile 300 °C'de % 5,2; % 4,7; % 5,3 , 350 °C'de % 6,3; % 6,5; % 6,7 , 400 °C'de % 5; % 5,6; % 6 'dır. Grafik incelendiğinde 3 akış hızı için de en yüksek değerin 350 °C'ye ait olduğu görülmektedir. 300 °C ve 400 °C'de % 2-MN miktarları besleme çözeltisindeki % 2-MN miktarları ile aynı sayılabilir. Bu durum o koşullarda oluşumun gerçekleşmediğini göstermektedir. 350 °C'ye ait % 2-MN seçimlilikleri ortalama % 6,50'dir.

H/BETA



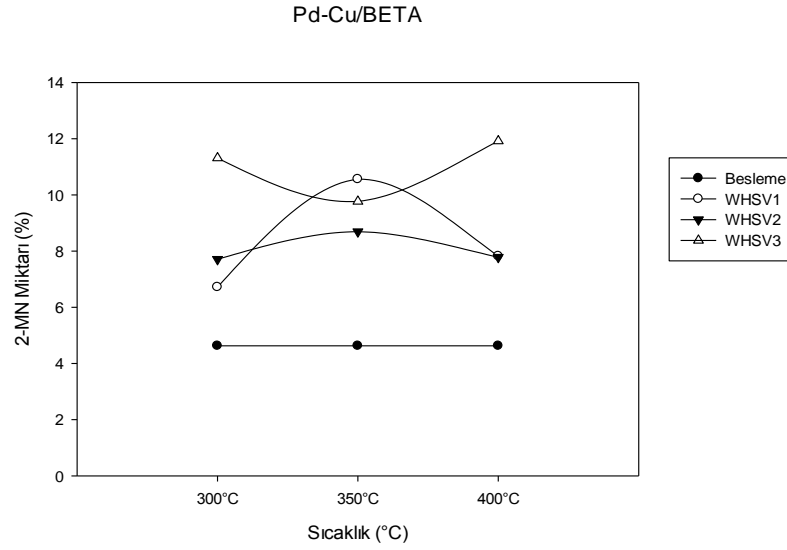
Şekil 4.49 H/BETA katalizörlü testlere ait % 2- MN miktarları

Pd/BETA katalizörlü test sonuçları incelendiğinde (şekil 4.50) en yüksek 2-MN seçimliliklerinin H/BETA'da olduğu gibi 350 °C'deki deneylere ait olduğu görülmektedir. 300 °C ve 400 °C için H/BETA katalizöründe 2-MN oluşumu söz konusu değilken Pd/BETA'da oluşum gözlenmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % 2-MN seçimlilikleri sırası ile 300 °C'de % 5,9; % 6,5; % 7,3 , 350 °C'de % 8,9 ; % 10,3; % 7,1 ve 400 °C'de % 7; % 6,2; % 6,1'dir. H/BETA'daki en yüksek değerden % 15'lik artış gözlenmiştir.



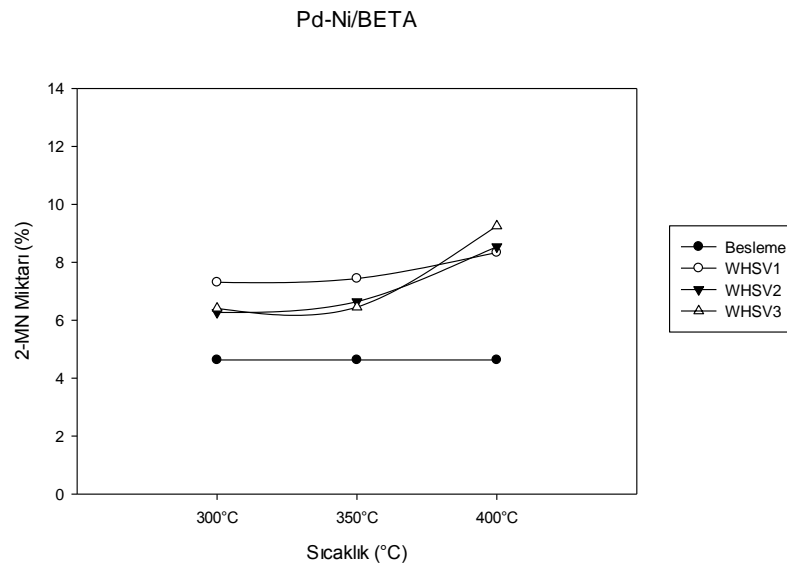
Şekil 4.50 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları

Yapılan testlerde Pd-Cu/BETA katalizörleri kullanıldığında şekil 4.51'de de görüldüğü üzere sıcaklık ve WHSV'ye göre düzenli bir artış ya da azalma olmamıştır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % 2-MN seçimlilikleri sırası ile 300°C'de % 6,7; % 7,7; % 11,3 , 350 °C'de % 10,6 ; % 8,7; % 9,8 , 400 °C'de % 7,8; % 7,8; % 12'dir. En yüksek % 2-MN seçimliliği 400 °C WHSV3'te (% 12) görülmüştür. Genel anlamda değerler Pd/BETA'ya göre yüksektir. Pd/BETA'da elde edilen en yüksek değere göre % 17'lik bir artış söz konusudur.



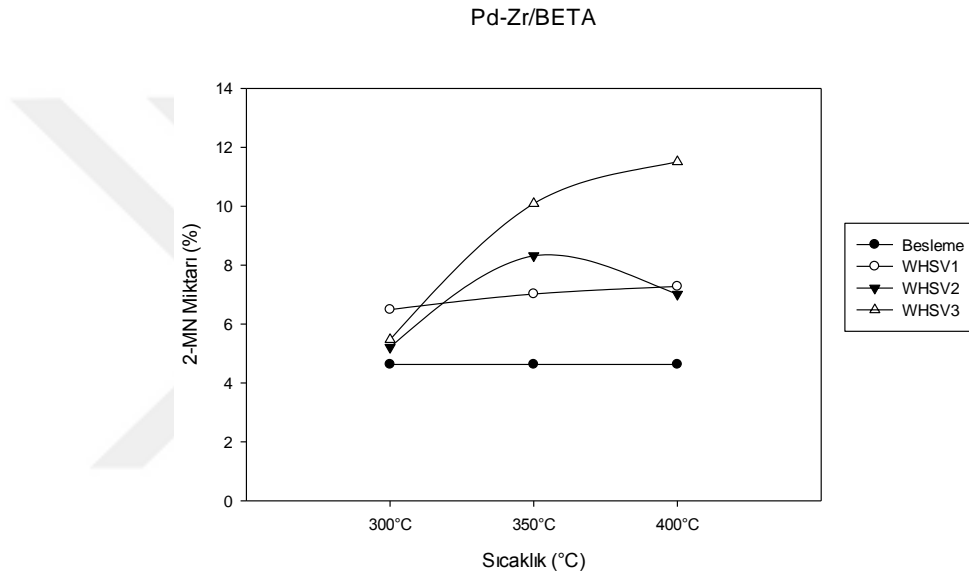
Şekil 4.51 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları

Pd-Ni/BETA katalizörlü sonuçlarda (şekil 4.52) WHSV1; WHSV2;WHSV3 için % 2-MN seçimlilikleri sırası ile 300 °C'de % 7,3 % 6,3; % 6,4 , 350 °C'de % 7,4 ; % 6,6; % 6,5 , 400 °C'de % 8,3 ; % 8,5 ; % 9,3 'tür. % 2-MN seçimliliği akış hızına göre değişim göstermemiş, 400 °C'deki sonuçlar diğer sıcaklıklardakine göre daha yüksek değerlere ulaşmıştır. 400 °C'deki ortalama % 2-MN seçimliliği % 9,17'dir. 2-MN üretimi bu katalizör ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş, ancak Pd/BETA ve Pd-Cu/BETA katalizörleri ile kıyaslandığında artış söz konusu olmamıştır.



Şekil 4.52 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları

Pd-Zr/BETA katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen test işlemlerinden elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçları incelenerek şekil 4.53'teki % 2-MN seçimliliklerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimini gösteren grafik elde edilmiştir. Bu grafiğe göre WHSV3 değerleri sıcaklık ile kademeli olarak artış göstermiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % 2-MN seçimlilikleri sırası ile 300 °C'de % 6,5; % 5,2; % 5,5 , 350 °C'de % 7; % 8,3; % 10,1 , 400 °C'de % 7,3; % 7; % 11,5'tir. H/BETA katalizörüne göre artış görülmüştür.



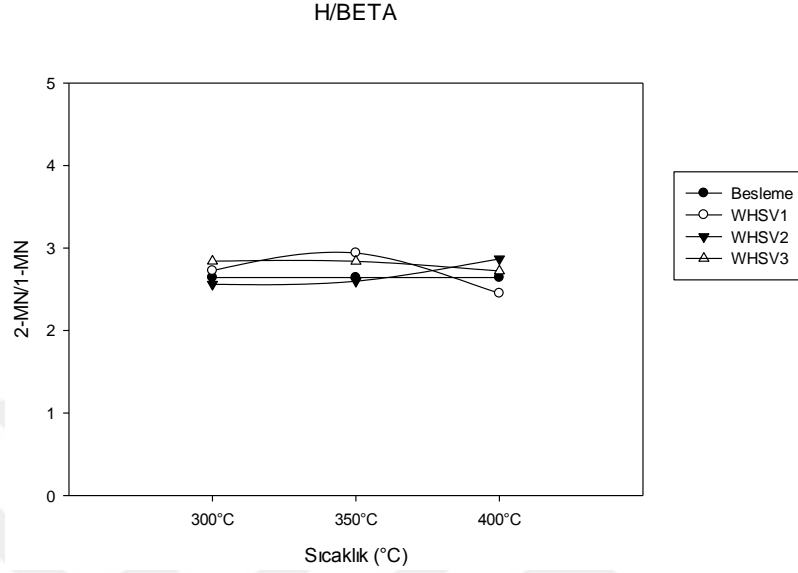
Şekil 4.53 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları

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

2-MN/1-MN oranları hesaplanarak oluşan monometilnaftalinlerin kendi içlerindeki seçimlilikleri yorumlanmıştır. Bu oran besleme çözeltisi için 2,6'dır.

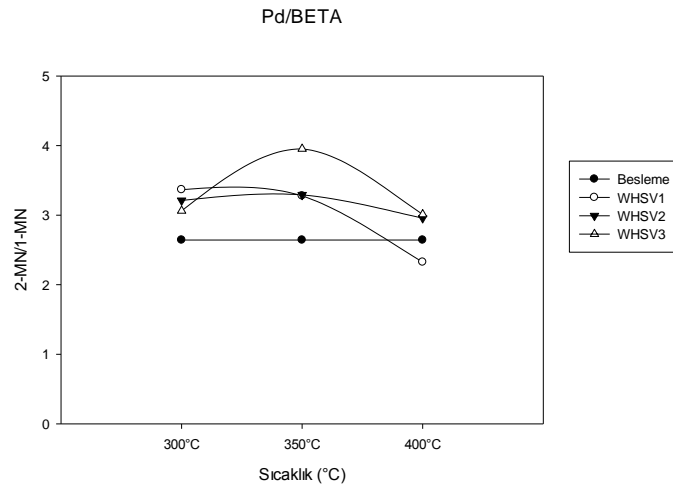
Farklı sıcaklık ve akış hızlarında gerçekleştirilen metilasyon tepkimelerinde H/BETA katalizörleri kullanımı ile elde edilen ürün analizleri için 2-MN/1-MN oranları hesaplanmış ve şekil 4.54'te bu oranların sıcaklık ve WHSV ile değişim grafikleri verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300°C'de

2,7; 2,6; 2,8 , 350 °C’de 2,9; 2,6; 2,8, 400 °C’de 2,5; 2,9; 2,7’dir. Grafiğe göre 2-MN/1-MN oranlarının beslemeden farklı olmadığı yorumu yapılabilir.



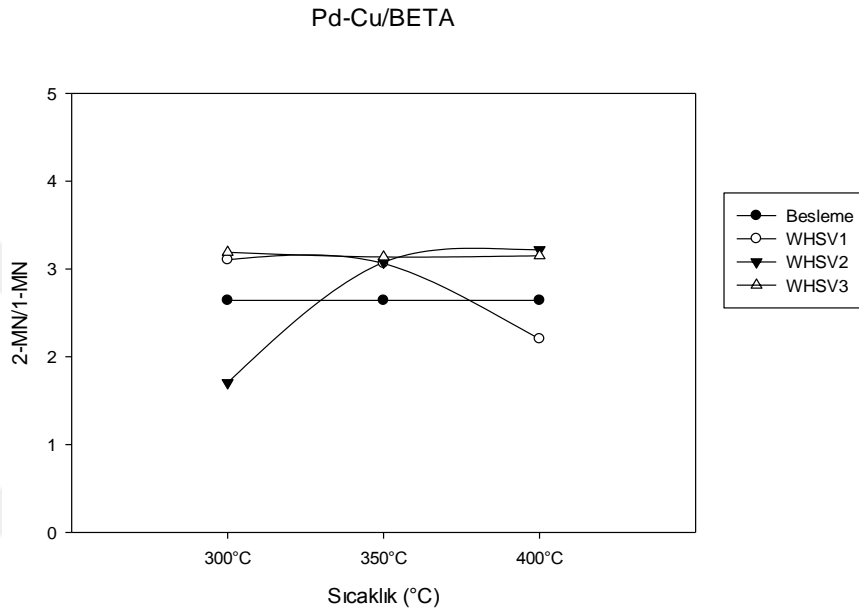
Şekil 4.54 H/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

Pd/BETA katalizörlerinin kullanıldığı test sonuçlarından elde edilen grafik (Şekil 4.55) incelendiğinde WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300 °C’de 3,4; 3,2; 3,1, 350 °C’de 3,3; 3,3; 4 ve 400 °C’de 2,3; 3; 3’tür. 350 °C WHSV3 için diğerlerinden daha yüksek olduğu (4) ve bu değer ile H/BETA katalizörüne göre % 25’lik artış gözlemlendiği söylenebilmektedir.



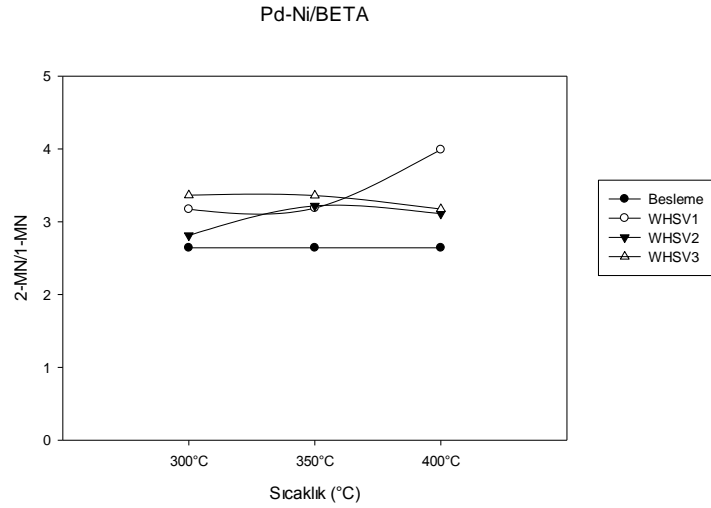
Şekil 4.55 Pd/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

Pd-Cu/BETA katalizörlerle testlere ait sonuçlar incelendiğinde (Şekil 4.56) , incelenen diğer Pd-Cu/BETA katalizörlü sonuçlar gibi 2-MN/1-MN oranlarının da oldukça düzensiz şekilde değişkenlik gösteren sonuçlar verdiği görülmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300 °C'de 3,1; 1,7; 3,2 , 350 °C'de 3,1 (üç değer de), 400 °C'de 2,2; 3,2; 3,1'dir. Besleme çözeltilisinden daha düşük seçimliliğin görülmesinin yanında % 20'lik bir artışın da gözlemlendiği olmuştur.



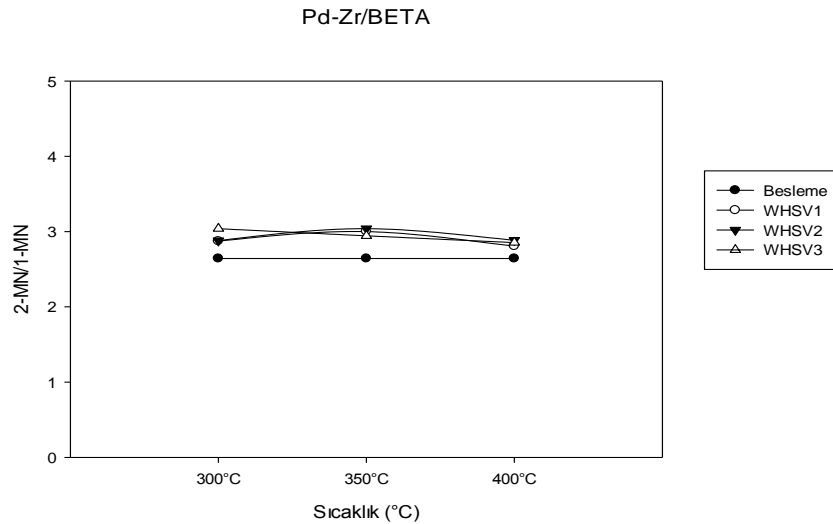
Şekil 4.56 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

Pd-Ni/BETA katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen test işlemlerinin sonuçlarına ait sıcaklık ve akış hızına göre 2-MN/1-MN değişim grafiği şekil 4.57'de verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300°C'de 3,2; 2,9; 3,4, 350 °C'de 3,2; 3,2; 3,4 ve 400 °C'de 4; 3,1; 3,2'dir. Değerler sıcaklık ve akış hızı ile çok büyük bir değişim göstermemiş yalnızca 400 °C WHSV1'de 3,99 değerine sıçramıştır. Diğer sıcaklık ve akış hızlarına ait 2-MN/1-MN oranları 2,64-3,36 arasında değişkenlik göstermektedir. Beslemeye göre % 54'lük artış söz konusudur. Pd/BETA katalizöründeki en yüksek değere göre % 25'lik artış görülmüştür.



Şekil 4.57 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

Pd-Zr/BETA'lı deneylere ait sonuçlar şekil 4.58'de de görüldüğü gibi tüm WHSV ve sıcaklık değerleri için besleme çözeltisi ile neredeyse aynıdır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300 °C'de 2,9; 2,9; 3, 350 °C'de 3; 3; 2,9 ve 400 °C'de 2,8; 2,9; 2,9'dur. Akış hızı ve sıcaklık seçimliliğe etki etmemiştir. Bu katalizörün kullanıldığı deneylerden 2-MN seçimli ürün elde edilememiştir. Bütün sıcaklık ve akış hızlarından oldukça stabil şekilde 3 civarı 2-MN/1-MN oranı elde edilmiştir.

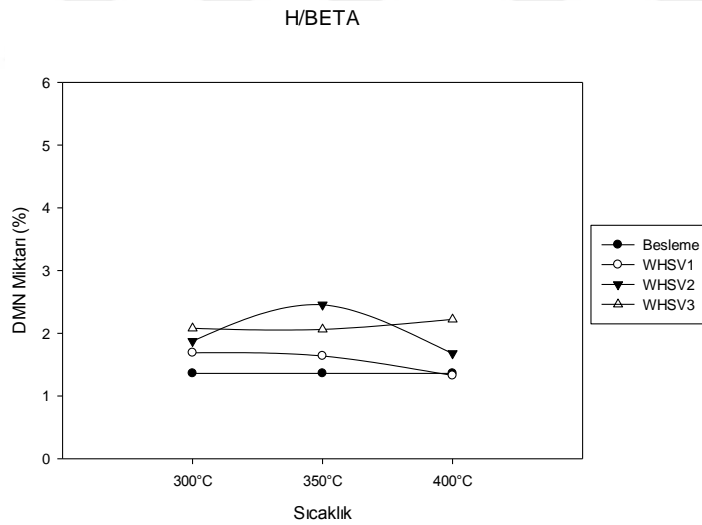


Şekil 4.58 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

4.2.1.5 Beta katalizörleri için % DMN oluşumu

DMN Seçimlilikleri tanımı DMN kütesinin tüm bileşimin kütesine oranı şeklinde tanımlandığı için katalizörler ile yapılan testlerden elde edilen ürünler analiz edildiğinde beslemedeki ve üründeki DMN seçimliliğine bakılarak DMN oluşumları yorumlanmıştır. Besleme çözeltisine ait % DMN miktarı % 1,4'tür

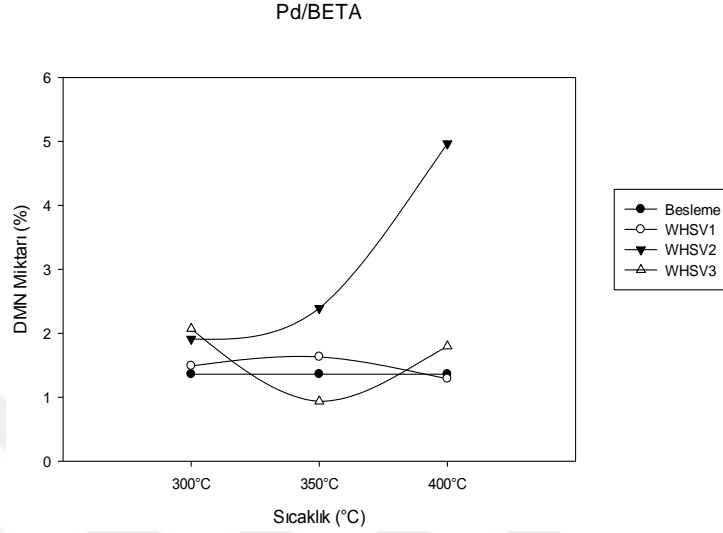
H/BETA katalizörlerinin kullanıldığı test işlemlerinden alınan ürünlere ait sonuçlara göre elde edilen % DMN miktarının sıcaklık ve WHSV ile değişimi grafiği şekil 4.59'da verilmiştir. Şekil 4.59'da görüldüğü üzere WHSV1 için DMN oluşumu gözlenmediyse de WHSV2 ve WHSV3 için az da olsa DMN oluşumu gözlenmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300°C'de % 1,7; % 1,9; % 2,1 , 350 °C'de % 1,6; % 2,5; % 2,1 ve 400 °C'de % 1,3; % 1,7; % 2,2'dir. Besleme çözeltisindeki miktarın en fazla 1,6 katına çıkmıştır.



Şekil 4.59 H/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları

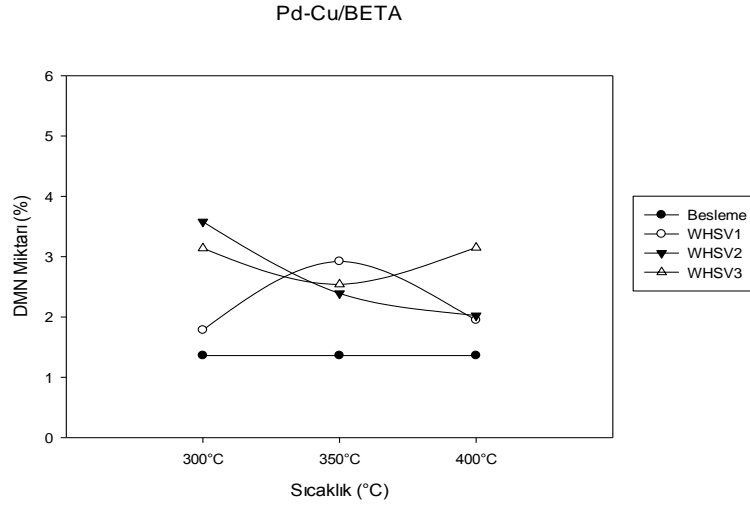
Pd/BETA katalizörlerine ait test sonuçları grafiği (Şekil 4.60) incelendiğinde WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300 °C'de % 1,5; % 2; % 2,1 , 350 °C'de % 1,6; % 2,4; % 1 ve 400 °C'de % 1,3; % 5; % 1,8'dir. 400 °C WHSV2'de

büyük bir sıçrama gerçekleşmiş, beslemedeki değerin 3 katı seçimlilikte % DMN miktarı gözlenmiştir.



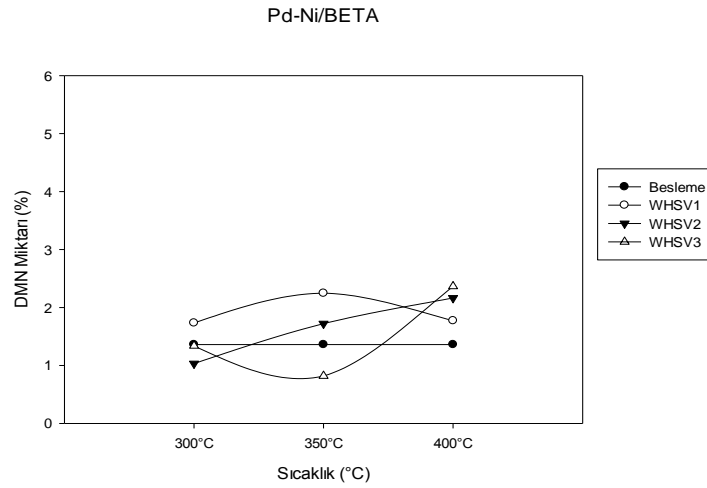
Şekil 4.60 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları

Pd-Cu/BETA katalizörlü deney sonuçlarında (Şekil 4.61) bütün sıcaklık ve akış hızları için % DMN miktarları besleme çözeltisinin üzerinde değerlere sahiptir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300 °C’de % 1,8; % 3,6; % 3,1 , 350 °C’de % 3; % 2,4; % 2,6 ve 400 °C’de % 2; % 2; % 3,1’dir. En yüksek % DMN miktarı 300 °C WHSV2’ye ait olup (% 3,58) bu sıcaklıkta H/BETA ve Pd/BETA katalizörlerinden elde edilen en yüksek değerlere göre yaklaşık % 50 oranında artış gözlenmiştir.



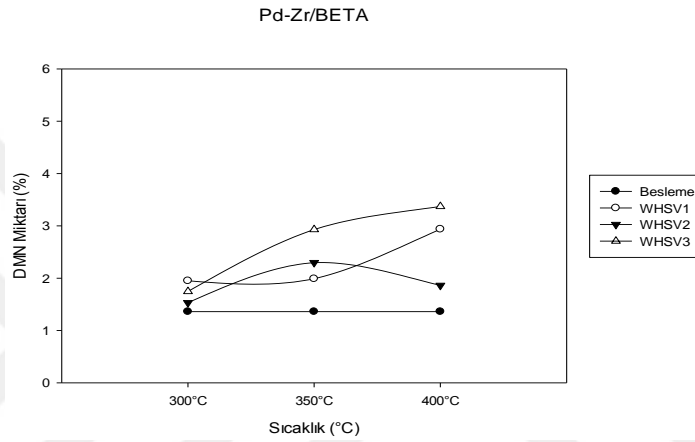
Şekil 4.61 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları

Pd-Ni/BETA katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen metilasyon deneylerine ait ürün analizlerinden elde edilen % DMN miktarlarının sıcaklık ve akış hızı ile değişim grafiği şekil 4.62'de verilmiştir. Grafikten anlaşıldığı üzere Pd-Ni/BETA katalizörü DMN seçimliliği açısından genel anlamda diğer Beta katalizörünün altında kalmaktadır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300 °C 'de % 1,7; % 1; % 1,3, 350 °C'de % 2,3; % 1,7; % 1 ve 400 °C'de % 1,8; % 2,2; % 2,4'tür.



Şekil 4.62 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları

Pd-Zr/BETA katalizörü kullanıldığında elde edilen ürün analizlerine ait % DMN sonuçları şekil 4.63'teki grafik ile incelendiğinde 300 °C ve 350 °C için akış hızlarının benzer sonuçlar verdiği , 400 °C için ise WHSV1 ve WHSV3'te artış meydana geldiği gözlenmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300 °C'de % 2; % 1,5; % 1,8 , 350 °C'de % 2; % 2,3; % 3 ve 400 °C'de % 3; % 1,9; % 3,4'tür. 400 °C WHSV3 değeri ile Pd-Cu/BETA dışındaki katalizörlerden daha iyi sonuçlar gözlenmiştir.

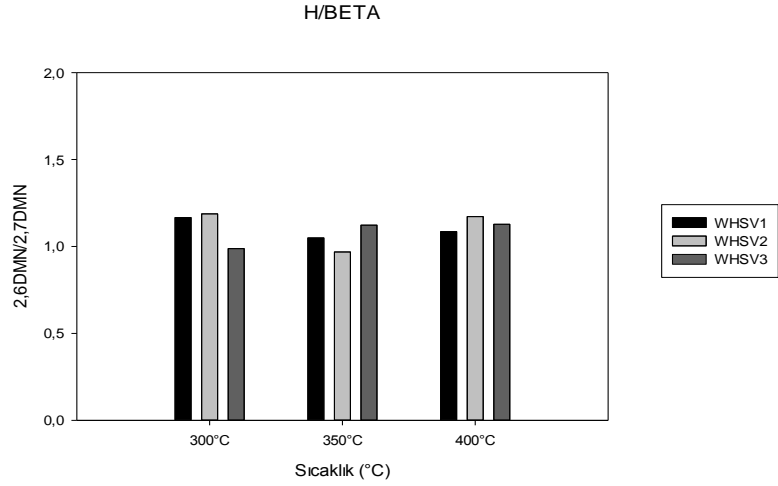


Şekil 4.63 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait % DMN oranları

4.2.1.6 Beta katalizörleri için 2,6DMN/2,7DMN oranları

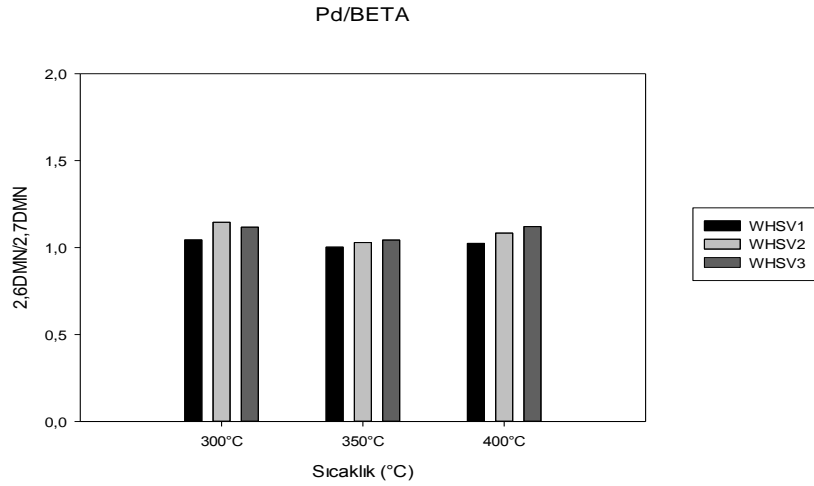
Besleme çözeltisindeki 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1 olarak hesaplanmıştır. Beta katalizörlerine ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları hesaplanarak grafikler halinde verilmiştir.

H/BETA katalizörlerinin kullanıldığı test sonuçlarından elde edilen 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve akış hızına göre değişim grafiği şekil 4.64'te verilmiştir. Oranlar besleme çözeltisi ile neredeyse aynı olarak WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C'de 1,16; 1,18; 0,98 , 350 °C'de 1,05; 0,97; 1,12 . 1,08; 1,17; 1,12'dir.



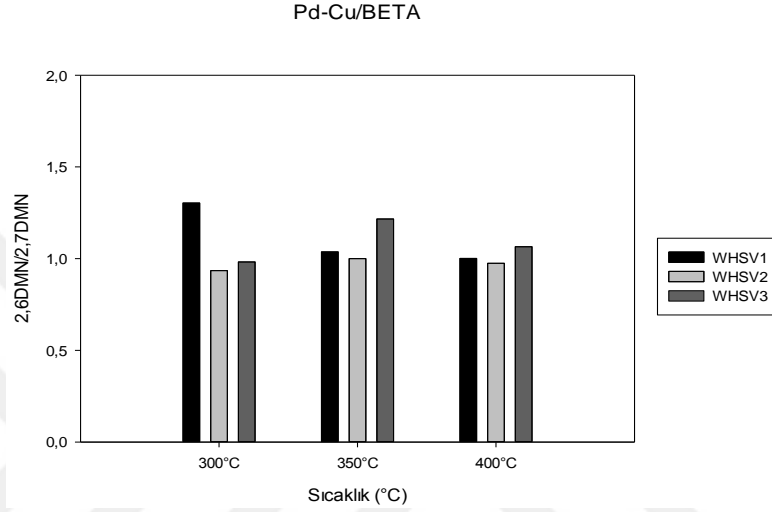
Şekil 4.64 H/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları

Pd/BETA katalizörünün kullanıldığı metilasyon deneylerine ait sonuçlar şekil 4.65'teki grafik ile incelendiğinde 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının beslemeden farklı sayılmayacak değerlerde olduğu görülmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C'de 1,04; 1,14; 1,12 , 350 °C'de 1; 1,03; 1,04; 400 °C'de 1,02; 1,08; 1,12'dir.



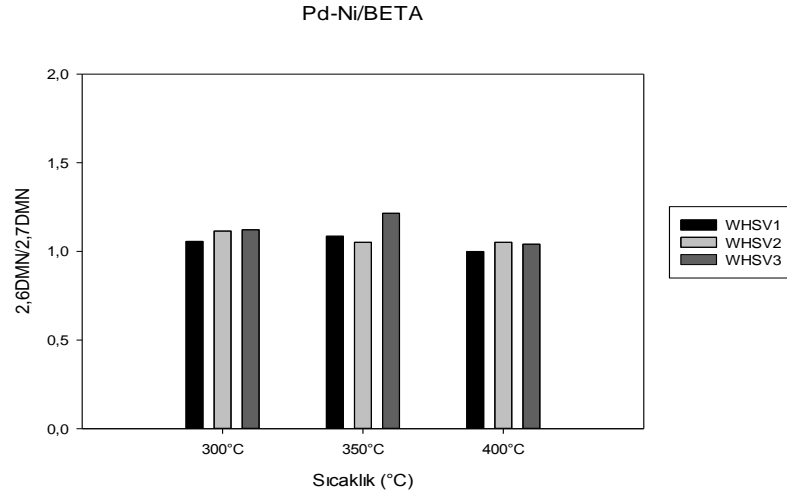
Şekil 4.65 Pd/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları

Pd-Cu/BETA katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen test işlemlerine ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının sıcaklık ve akış hızı ile değiştiği grafik (Şekil 4.66) 'ten anlaşıldığı üzere değerler 1 civarında seyretmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C'de 1,30; 0,93; 0,98 , 350 °C'de 1,03; 1; 1,21 , 400 °C'de 1; 0,97; 1,06'dır. 300 °C'de 1,30 değeri görülmüştür.



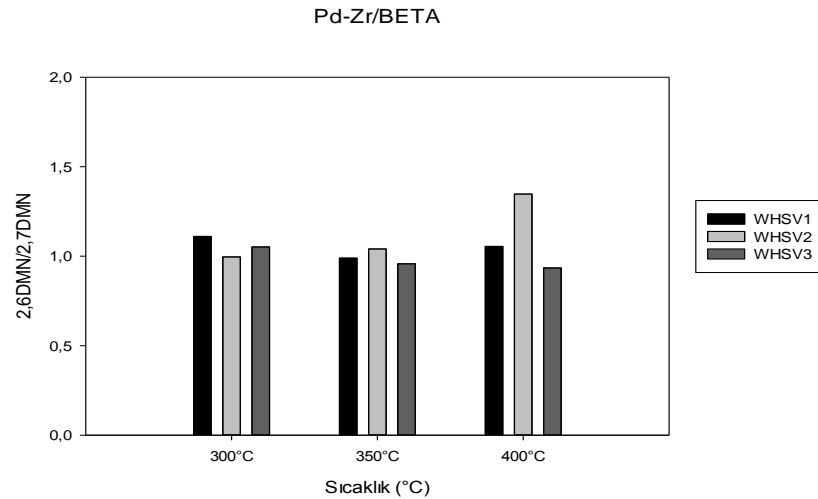
Şekil 4.66 Pd-Cu/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları

Pd-Ni/BETA'lı deneylere ait sonuçlar (Şekil 4.67) incelendiğinde değerlerin diğer Beta katalizörlerinde olduğu gibi 1 civarında olduğu gözlenmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C'de 1,05; 1,11; 1,12 , 350 °C'de 1,08; 1,05; 1,21 , 400 °C'de 0,99; 1,05; 1,04'tür.



Şekil 4.67 Pd-Ni/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları

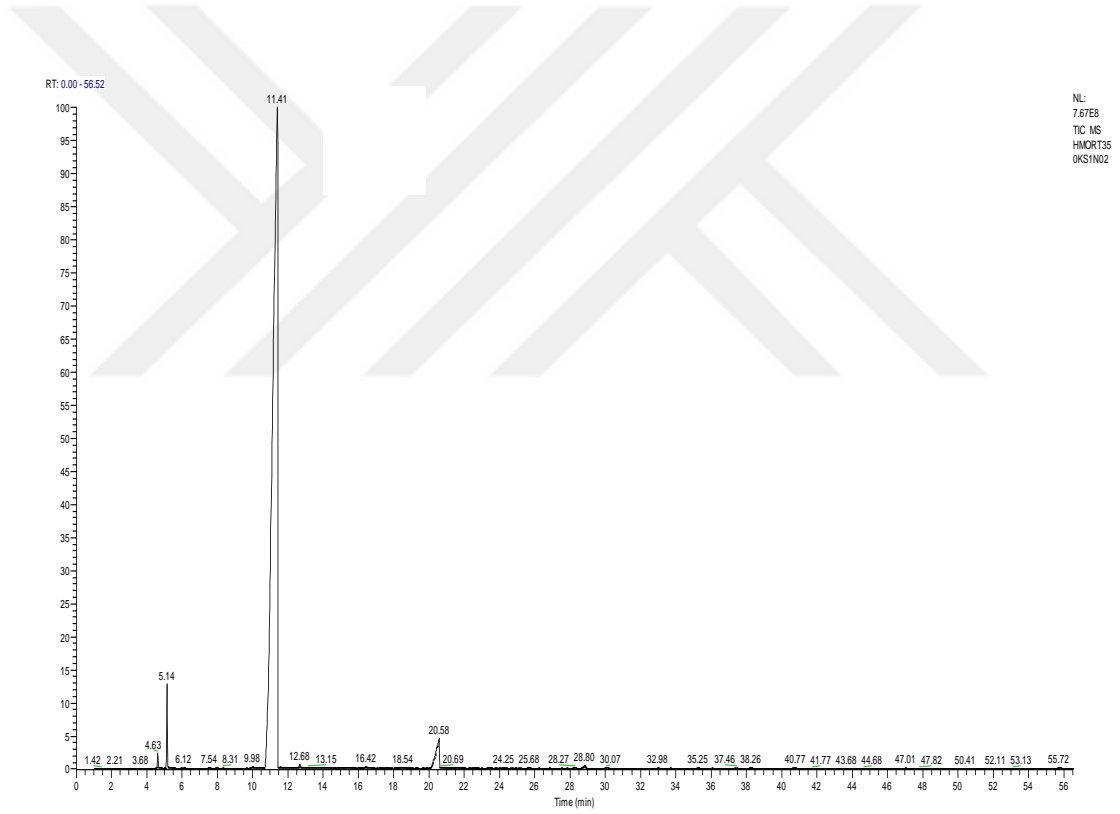
Pd-Zr/BETA katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen metilasyon deneylerinin ürün analiz sonuçları ile hesaplanan 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarına ait sıcaklık ve akış hızı değişim grafiği şekil 4.68'de verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C'de 1,11; 0,99; 1,05 , 350 °C'de 0,99; 1,04; 0,96 , 400 °C'de 1,05; 1,35; 0,93'tür. Genel anlamda 1 civarında seyreden oranlar 400°C WHSV2'de 1,35'e çıkmıştır. 2,6-DMN ve 2,7-DMN maddeleri başarılı şekilde ayrılmış ve 2,6-DMN seçiciliği sağlanmıştır.



Şekil 4.68 Pd-Zr/BETA katalizörlü testlere ait % 2,6-DMN /2,7-DMN oranları

4.2.2 Mordenit katalizörlerinin testleri

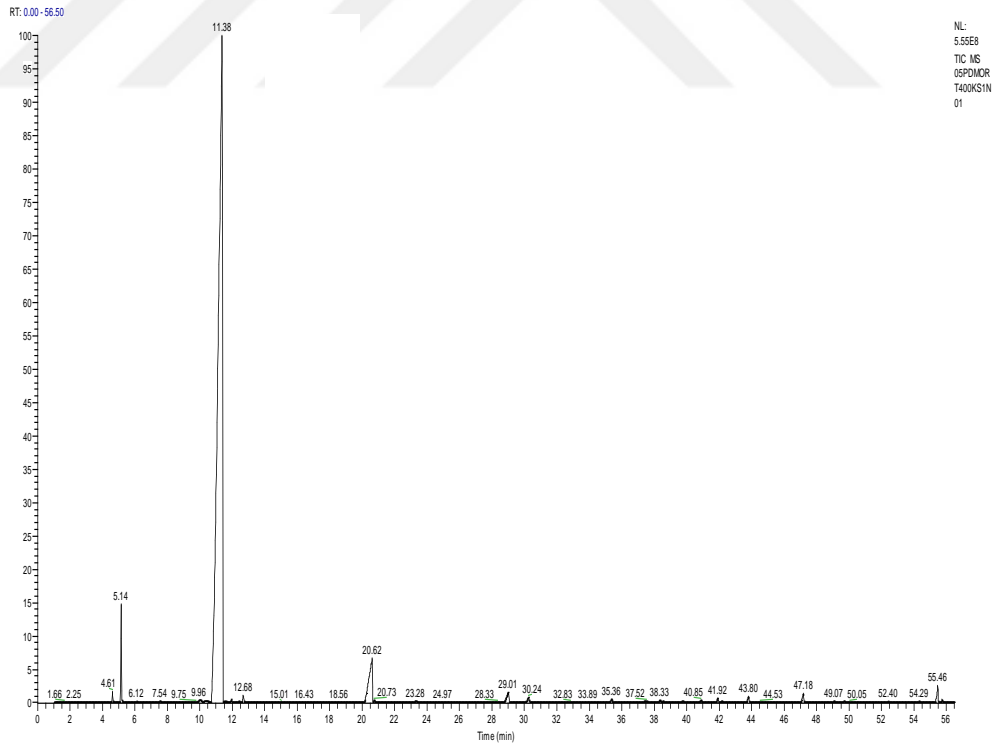
Mordenit katalizörünün test işlemleri sonunda elde edilen ürünler GC-MS'te analiz edilerek çizelge 12-16'da metilasyon reaksiyonunun girdi ve ürünlerinde bulunduğu belirlenen bileşenlerin yüzdeleri hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Şekil 4.69-4.73'te 400 °C, WHSV1 koşullarına ait kromotogramlar verilmiştir. WHSV değişimi ürün yüzdelerinde sıcaklık kadar etkili olamamış, kromotogramlar arasında farklılık sağlamamıştır. Bu sebeple diğer sıcaklıklara ait yalnızca WHSV1 kromotogramları da EK'te bulunmaktadır.



Şekil 4.69 H/MOR katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)

Çizelge 4.12 H/MOR katalizör testlerine ait ürün bileşimleri

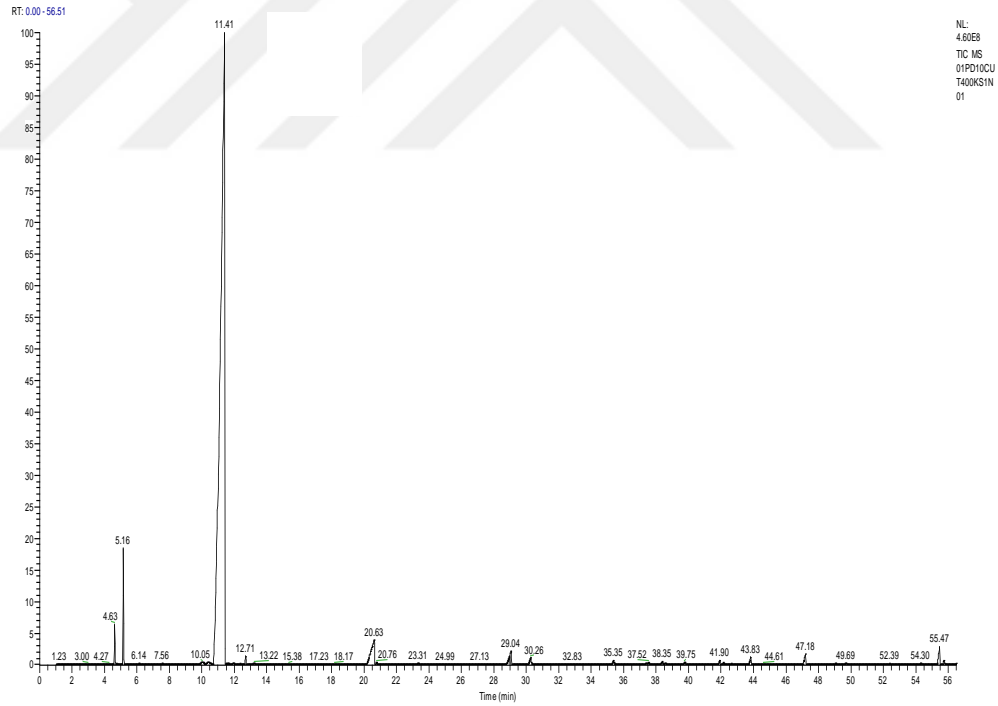
	BESLEME	T=300			T=350			T=400		
		WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3
% Metanol	39,47	1,95	2,43	4,06	17,13	35,40	38,67	14,25	1,38	27,42
% Naftalin	32,91	28,70	30,36	28,11	22,90	12,99	14,33	16,13	20,76	21,84
% Metil inden	0,81	0,87	0,73	0,71	0,06	0,56	0,19	0,19	0,78	0,52
% 2-MN	4,63	5,96	7,83	6,80	0,95	0,82	1,57	2,18	3,47	0,28
% 1-MN	1,75	2,23	2,42	2,52	0,42	0,33	0,58	0,82	1,34	0,19
% MN	6,38	8,18	7,21	9,32	7,27	1,16	2,15	3,00	4,80	0,46
% 2,6-DMN	0,30	0,44	0,50	0,53	0,21	0,35	0,37	0,17	0,40	0,57
% 2,7-DMN	0,30	0,39	0,45	0,51	0,31	0,25	0,27	0,17	0,50	0,41
% 1,7 DMN	0,77	1,09	1,17	1,32	0,27	0,56	0,82	0,42	0,57	0,41
% DMN	1,36	1,95	2,16	2,36	1,20	1,81	2,21	0,79	1,75	1,16
% Aseftilen	0,66	0,91	0,94	1,11	0,12	0,83	1,10	0,55	1,14	0,39
% Aseftan	0,77	1,43	1,86	1,84	0,07	0,68	0,71	2,19	1,75	0,32
% TMNs	2,15	4,55	4,51	6,75	5,29	3,26	3,74	7,66	6,07	3,72
% Antresen	0,37	2,37	2,09	2,25	4,21	0,71	0,07	0,48	2,76	0,88
% Fenantren	7,39	0,49	0,40	0,76	0,54	0,45	0,04	0,93	0,50	0,27
% Diğerleri	7,75	48,60	47,30	42,74	41,22	42,14	36,78	53,82	58,33	43,01



Şekil 4.70 Pd/MOR katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)

Çizelge 4.13 Pd/MOR katalizörler testlerine ait ürün bileşimleri

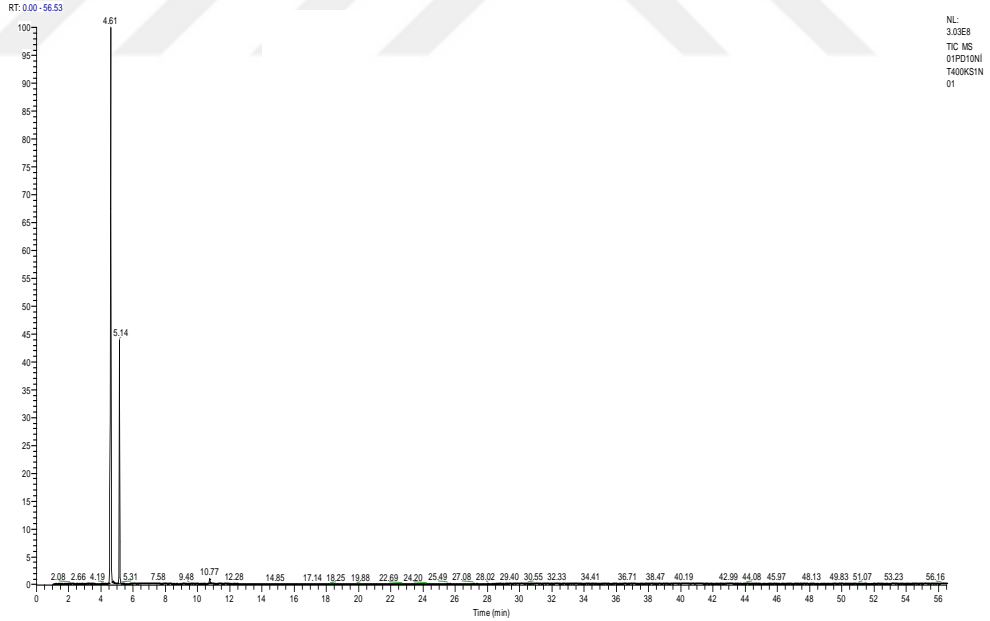
	BESLEME	T=300			T=350			T=400		
		WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3
% Metanol	39,47	9,50	23,51	11,50	3,26	9,57	10,40	1,59	4,04	5,45
% Naftalin	32,91	16,80	13,04	21,46	22,81	23,77	21,92	31,24	29,27	28,07
% Metil İnden	0,81	0,32	0,32	1,95	0,52	0,97	0,65	0,57	0,71	0,53
% 2-MN	4,63	3,01	3,24	4,04	5,21	5,67	5,69	5,13	5,06	5,45
% 1-MN	1,75	1,38	1,24	1,60	1,68	2,03	2,07	1,90	1,92	1,87
% MNs	6,38	4,39	4,42	5,63	6,89	7,70	6,13	7,03	6,99	7,32
% 2,6-DMN	0,30	0,72	0,81	0,75	0,40	0,45	1,07	0,52	0,43	0,56
% 2,7-DMN	0,30	0,76	0,54	0,63	0,32	0,40	1,15	0,44	0,39	0,47
% 1,7 DMN	0,77	0,50	0,73	1,43	0,94	1,09	1,61	0,95	1,13	1,05
% DMNs	1,36	2,74	2,08	3,02	2,00	1,98	4,53	1,75	2,02	2,18
% Asenaftilen	0,66	0,80	0,75	0,91	0,78	0,98	1,23	0,84	0,83	0,83
% Asenaften	0,77	1,37	0,98	1,15	1,19	1,45	1,89	1,61	1,22	1,49
% TMN	2,15	8,94	6,28	8,92	7,76	6,39	10,53	5,90	6,08	5,95
% Antresen	0,37	0,76	1,37	1,97	1,78	2,81	2,32	3,64	2,86	2,91
% Fenantren	7,39	0,61	0,42	0,62	0,38	0,48	0,43	0,56	0,51	0,61
% Diğerleri	7,75	53,78	46,83	42,87	52,63	43,89	39,97	45,28	45,48	44,65



Şekil 4.71 Pd-Cu/MOR katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)

Çizelge 4.14 Pd-Cu/ MOR katalizör testlerine ait ürün bileşimleri

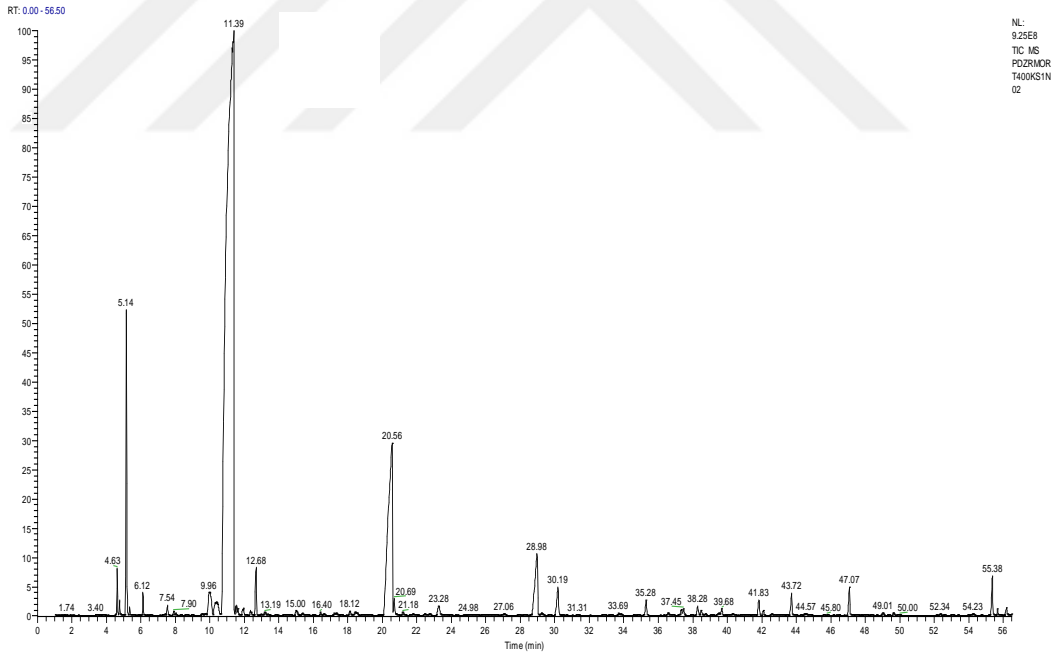
	T=300			T=350			T=400			
	BESLEME	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3	WHSV1	WHSV2	WHSV3
% Metanol	39,47	4,64	10,21	12,03	3,24	4,50	5,03	6,59	3,31	3,35
% Naftalin	32,91	24,74	26,38	25,59	26,89	25,30	27,19	22,93	26,67	29,99
% Metil İnden	0,81	0,68	0,44	0,72	0,77	0,70	0,67	0,42	0,60	1,05
% 2-MN	4,63	6,87	6,22	6,29	7,63	6,96	7,14	6,83	6,68	6,05
% 1-MN	1,75	2,44	2,39	2,19	2,89	2,68	2,72	2,66	2,93	2,67
% MNs	6,38	9,31	8,61	8,48	10,52	9,64	9,86	7,05	9,61	8,72
% 2,6-DMN	0,30	0,56	0,53	0,45	0,68	0,66	0,62	0,55	0,62	0,61
% 2,7-DMN	0,30	0,50	0,46	0,42	0,60	0,55	0,57	0,50	0,59	0,62
% 1,7 DMN	0,77	1,57	1,28	1,12	1,66	1,56	1,54	1,72	1,63	1,60
% DMNs	1,36	2,46	2,31	2,02	2,99	2,83	2,77	3,10	2,87	2,88
% Asenaftilen	0,66	1,05	0,99	0,88	1,35	1,21	1,22	1,32	1,00	1,37
% Asenaften	0,77	1,86	1,61	1,10	2,13	1,79	1,76	1,84	1,56	2,29
% TMN	2,15	5,45	5,36	5,53	6,93	7,38	7,41	11,51	7,05	4,76
% Antresen	0,37	2,38	2,28	3,82	2,95	4,18	4,14	6,05	3,22	2,51
% Fenantren	7,39	0,59	0,40	0,75	0,61	0,85	0,95	1,33	0,66	0,57
% Diğerleri	7,75	34,89	30,54	28,61	28,16	29,21	26,41	28,04	31,83	30,95



Şekil 4.72 Pd-Ni/MOR katalizörüne ait ürün kromotogramı (400 °C WHSV1)

Çizelge 4.15 Pd-Ni/MOR katalizör testlerine ait ürün bileşimleri

BESLEME	T=300			T=350			T=400			
	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	
% Metanol	39,47	9,15	20,85	13,39	12,34	24,55	32,81	1,87	8,22	15,68
% Naftalin	32,91	22,45	22,91	30,05	29,89	24,90	24,24	20,73	23,35	24,36
% Metil İnden	0,81	0,53	0,54	0,69	0,80	0,52	0,52	0,36	0,48	1,46
% 2-MN	4,63	4,37	4,31	3,26	4,29	4,02	3,40	3,65	3,97	3,98
% 1-MN	1,75	1,69	1,69	1,68	2,03	1,73	1,90	1,36	1,52	1,69
% MNs	6,38	3,04	6,00	5,45	7,54	6,23	5,30	5,01	5,49	6,37
% 2,6-DMN	0,30	0,77	0,41	0,48	0,67	0,39	0,55	0,28	0,32	0,43
% 2,7-DMN	0,30	0,62	0,35	0,50	0,63	0,34	0,34	0,28	0,29	0,33
% 1,7 DMN	0,77	0,25	0,94	1,00	1,34	0,94	0,84	0,60	0,75	1,55
% DMNs	1,36	1,93	1,63	2,03	2,90	1,75	1,94	2,12	2,55	3,58
% Asenaftilen	0,66	1,65	0,41	0,80	0,86	0,75	0,56	0,96	0,70	0,89
% Asenaften	0,77	1,53	0,81	1,09	0,97	0,89	0,88	0,74	1,08	1,25
% TMN	2,15	13,32	6,87	6,21	5,67	4,89	3,49	8,21	6,07	6,00
% Antresen	0,37	4,21	0,62	1,22	1,04	2,58	1,83	3,35	2,14	3,43
% Fenantren	7,39	0,96	0,25	0,01	0,33	0,48	0,35	0,69	0,40	0,71
% Diğerleri	7,75	36,56	32,21	31,61	27,48	24,54	21,06	49,78	44,35	27,60



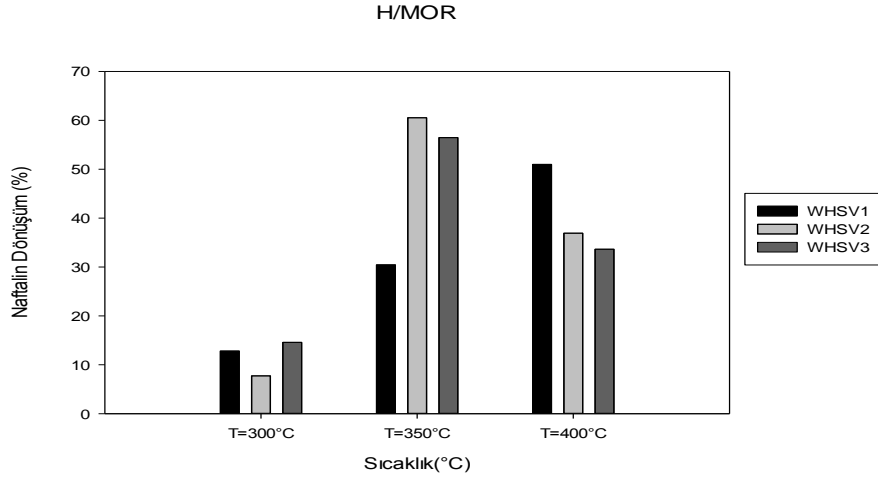
Şekil 4.73 Pd-Zr/MOR katalizörüne ait ürün kromatogramı (400 °C WHSV1)

Çizelge 4.16 Pd-Zr/MOR katalizör testlerine ait ürün bileşimleri

BESLEME	T=300°C			T=350°C			T=400°C			
	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	WHSV 1	WHSV 2	WHSV 3	
% Metanol	39,47	7,38	8,56	12,29	5,03	7,07	10,38	3,27	3,09	4,80
% Naftalin	32,91	26,79	29,44	29,56	25,35	27,83	27,02	27,66	30,26	28,63
% Metil İnden	0,81	0,81	0,86	0,74	0,68	0,65	0,81	0,881	0,94	0,70
% 2-MN	4,63	6,29	6,55	5,36	6,63	6,20	5,63	7,151	6,66	6,45
% 1-MN	1,75	2,47	2,49	2,05	2,34	2,30	2,05	2,335	2,47	2,43
% MNs	6,38	8,77	9,04	7,42	8,97	8,50	7,79	9,486	9,13	8,88
% 2,6-DMN	0,30	0,54	0,45	0,37	0,46	0,49	0,44	0,432	0,50	0,51
% 2,7-DMN	0,30	0,51	0,42	0,33	0,48	0,48	0,44	0,344	0,39	0,47
% 1,7 DMN	0,77	1,34	1,06	0,85	1,23	1,26	1,14	1,003	1,27	1,29
% DMNs	1,36	2,75	2,51	1,89	2,87	2,77	2,41	2,578	2,74	2,81
% Asenaftilen	0,66	1,05	0,70	0,58	0,98	1,00	0,97	0,69	1,09	1,05
% Asenaften	0,77	1,57	0,80	0,69	1,16	1,18	1,28	0,845	1,22	1,27
% TMN	2,15	4,23	1,73	2,30	4,59	4,50	4,70	2,151	5,15	5,46
% Antresen	0,37	1,13	0,34	0,17	2,06	1,25	1,60	0,906	2,81	2,92
% Fenantren	7,39	0,20	0,06	0,04	0,40	0,22	0,27	0,128	0,51	0,57
% Diğerleri	7,75	45,33	45,96	44,33	47,90	45,02	42,77	51,40	43,06	42,93

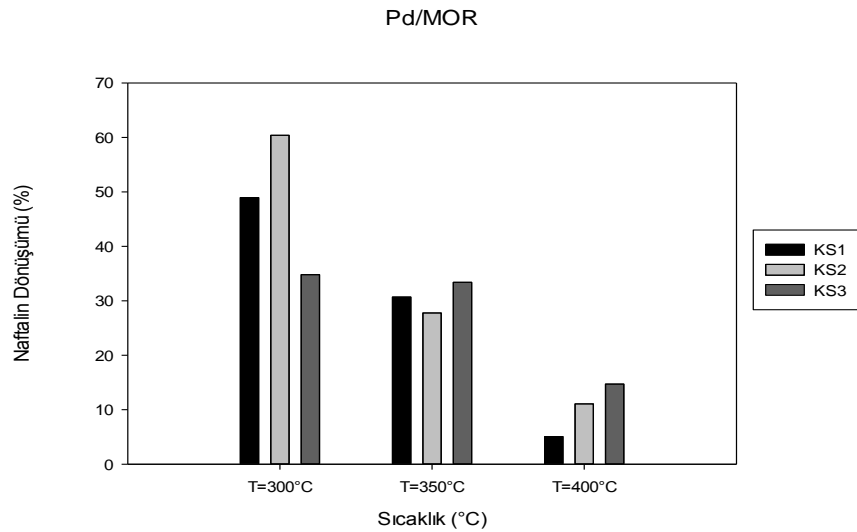
4.2.2.1 Mordenit katalizörleri için kütlece % naftalin dönüşümleri

H-MOR katalizörlerine ait % naftalin dönüşüm grafikleri şekil 4.74'te verilmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için naftalin dönüşümleri sırası ile 300 °C'de % 12,8; % 7,7; % 14,6 , 350 °C'de % 30,4; % 60,5; % 56,5 , 400 °C'de % 51; % 37; % 33,6'dır. H/MOR katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen ve sıcaklığın 300°C'nin üstünde olduğu deneylerde dönüşümün daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Sıcaklığın 350 °C'ye çıkması ile naftalin dönüşümü de yaklaşık % 75 oranında bir artış göstermiştir. 350 °C WHSV2'ye ait olan naftalin dönüşümü değeri % 60,53 ile mordenit katalizörleri içindeki en yüksek dönüşüm değeridir. Bunun dışında % 56,46 ve % 51'lik yüksek dönüşümler de yine bu katalizörde gözlenmiştir.



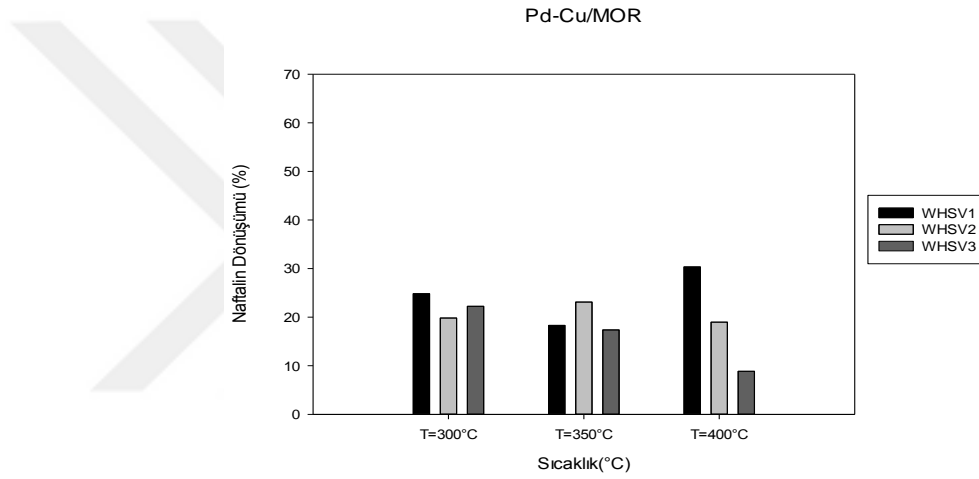
Şekil 4.74 H/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

Pd/MOR katalizörlerinin farklı sıcaklık ve akış hızlarında test edilmesi ile elde edilen naftalin % dönüşüm değerlerine ait grafik şekil 4.75'te verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için naftalin dönüşümleri sırası ile 300 °C'de % 49; % 60,4; % 34,5 , 350 °C'de % 30,1; % 27,8; % 33,4 , 400 °C'de % 5,1; % 11,1; % 14,7'dir. Grafikten de anlaşıldığı gibi Pd/MOR katalizörü kullanılarak düşük sıcaklıkta yüksek derecede naftalin dönüşümü elde edilebilmektedir. 300 °C WHSV2'de % 60,38'lik H/MOR katalizöründe elde edilen en yüksek değere Pd/MOR katalizörü ile daha düşük sıcaklıkta ulaşılmıştır. Naftalin dönüşümleri 350°C'de % 30'lara düşmüş, 400 °C'de % 5 dönüşüme kadar düşüş gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda WHSV'nin naftalin dönüşümüne etkisi olmamıştır.



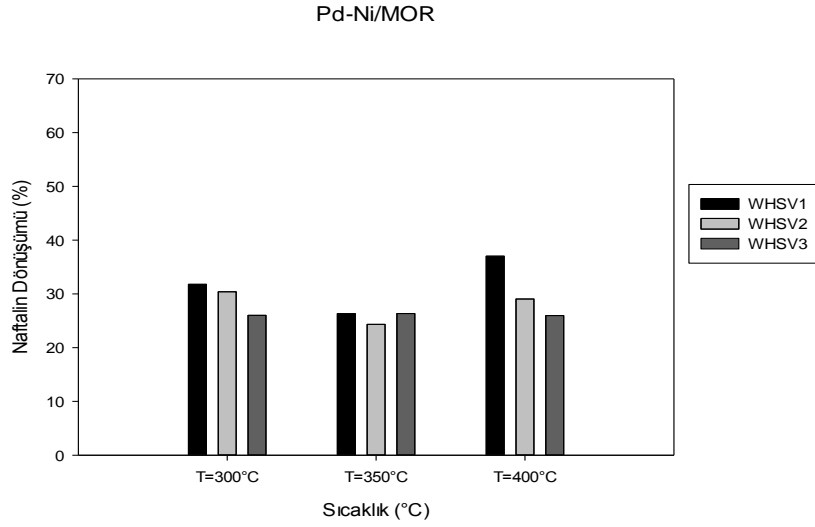
Şekil 4.75 Pd/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

Pd-Cu/MOR katalizörlerinin sıcaklık ve akış hızı değişimine bağlı % naftalin dönüşümü değerleri şekil 4.76'da verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için naftalin dönüşümleri sırası ile 300 °C'de % 24,8; % 19,8; % 22,2 , 350 °C'de % 18,3; % 23,1; % 17,4, 400 °C'de % 30,3; % 18,9; % 8,9'dur. 300 °C ve 350 °C'deki dönüşümlerde % 17-% 24 arasında değişim gözlenmekte olup bu iki sıcaklığın ve farklı akış hızlarının naftalin dönüşümü açısından çok büyük farklar oluşturmadığı gözlenmiştir. 400 °C'de ise WHSV1, WHSV2 ve WHSV3'te sırası ile % 30,33 ; % 18,97 ve % 8,87 naftalin dönüşümü hesaplanmıştır. Bu sıcaklıkta düşük akış hızında daha yüksek absorpsiyon gözlenmiş olup dönüşüm oranı WHSV' nin artması ile orantılı bir şekilde azalmıştır.



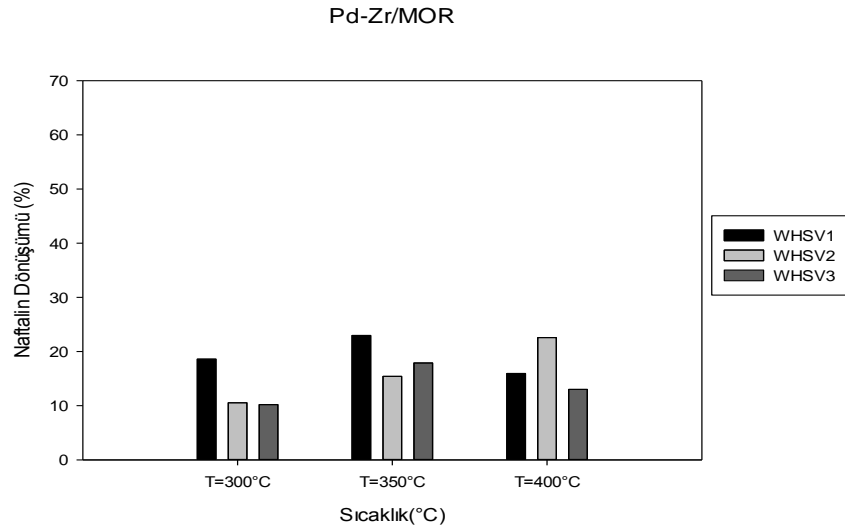
Şekil 4.76 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

Pd-Ni/MOR katalizörünün farklı sıcaklık ve WHSV'lerde test edilmesi sonucu elde edilen % naftalin dönüşümü grafiğe şekil 4.77'de verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için naftalin dönüşümleri sırası ile 300 °C'de % 31,8; % 30,4; % 8,7 , 350 °C'de % 9,2; % 24,3; % 26,4 , 400 °C'de % 37; % 29,1; % 26 'dır. Dönüşüm miktarları düşük sıcaklıkta Pd/MOR katalizörlerine ait değerlerin altında kalmakta, H/MOR ve Pd-Cu/MOR katalizörlerine ait değerlerin ise üstüne çıkmaktadır. 300 °C'de WHSV3'teki dönüşüm diğer WHSV'lerin altında kalmış, 350 °C'de ise çok büyük bir fark gözlenmemiştir. Akış hızları arasındaki fark düşük sıcaklıklarda çok büyük etkiye sahip olmazken 400 °C'de naftalin dönüşümü Pd-Cu/MOR katalizörlerindeki sonuçlar ile paralel şekilde akış hızı ile ters orantılı olarak değişmiş olup 3 sıcaklık için de değerler Pd-Cu/MOR katalizörlerine göre % 20 civarı artış göstermiştir.



Şekil 4.77 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

Şekil 4.78’de Pd-Zr/MOR katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen metilasyon tepkimesine ait % naftalin dönüşümü değerlerinin sıcaklık ve WHSV ile değişimini gösteren grafik verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için naftalin dönüşümleri sırası ile 300 °C’de % 18,6; % 10,6; % 10,2 , 350 °C’de % 23; % 15,4; % 17,9 , 400 °C’de % 16; % 8,1; % 13,02’dir. 300 °C için değerler H/MOR katalizörlü test işlemlerinin dönüşümlerinden yüksek, diğer katalizörlerin kullanıldığı test işlemlerinin dönüşümlerinden düşük çıkmıştır ve düşük akış hızında absorpsiyonun diğer akış hızlarına göre daha iyi gerçekleştiği gözlenmiştir.

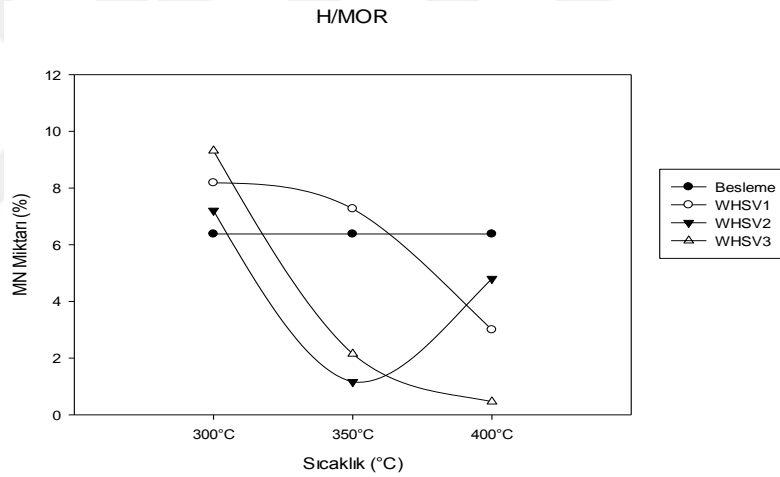


Şekil 4.78 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait % naftalin dönüşümleri

4.2.2.2 Mordenit Katalizörleri için % MN oluşumları

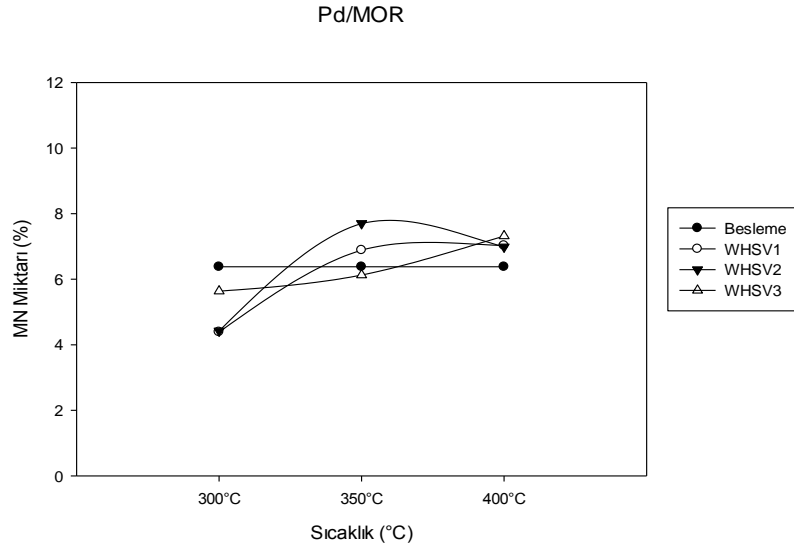
MN seçimliliği ve oluşumu mordenit katalizörleri için Beta katalizörleri ile aynı şekilde hesaplanmış ve grafiğe alınmıştır.

H/MOR katalizörü ile yapılan test işlemlerinde elde edilen ürünler analiz edildiğinde şekil 4.78'deki grafik elde edilmiştir. Tüm akış hızları için 300 °C'de MN oluşumu meydana geldiği, ancak diğer sıcaklıklarda beslemedeki MN'lerin harcandığı gözlenmiştir. WHSV1; WHSV2;WHSV3 için % MN miktarları sırası ile 300 °C'de % 8,2; % 7,2; % 9,3 , 350 °C'de % 7,3; % 1,2; % 2,2 , 400 °C'de % 3; % 4,8; % 0,5'tir. Girdinin 1,5 katı değerine kadar çıkmıştır.



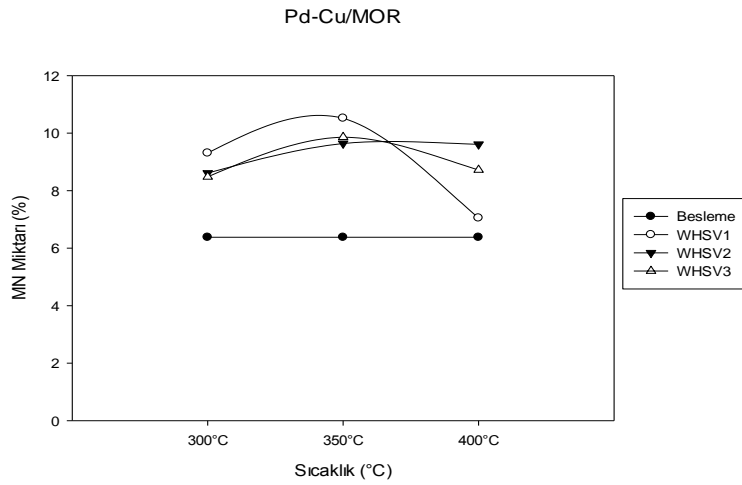
Şekil 4.79 H/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları

Şekil 4.80'deki grafik incelendiğinde Pd/MOR katalizörü kullanıldığında elde edilen ürünlerdeki % MN miktarının 350 °C ve 400 °C'de besleme çözeltisindekinden yüksek olduğu, 300 °C'de ise düşük olduğu anlaşılmaktadır. Üç akış hızı için de 400°C'deki % MN miktarı birbirine yakın değerlerde olup sırasıyla WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 300 °C'de % 4,4; % 4,4; % 5,6 , 350 °C'de % 6,9; % 7,7; % 6,1 , 400°C'de % 7; % 7; % 7,3'tür. Yüksek oranda bir oluşum gözlemlendiği söylenememektedir. Pd/MOR katalizörü MN seçimli ürünlerin eldesi konusunda başarılı olamamıştır.



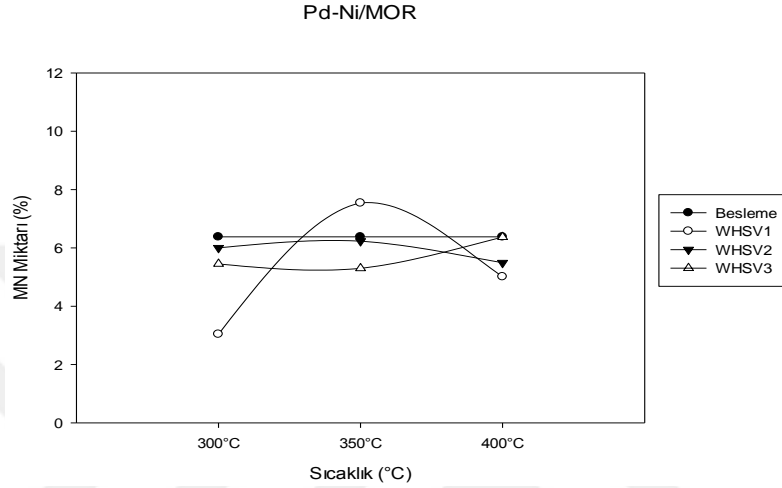
Şekil 4.80 Pd/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları

Şekil 4.81'deki grafik incelendiğinde P-Cu/MOR katalizörü kullanıldığında elde edilen tüm ürünlerin % MN miktarlarının beslemedekinden büyük olduğu gözlenmiştir. Bütün akış hızları için en yüksek % MN değerleri 350 °C'de sağlanmış olup sırasıyla WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % MN değerleri 300 °C'de % 9,3; % 8,6; % 8,5 , 350 °C'de % 10,5; % 9,6; % 9,9 , 400 °C'de % 7,1; % 9,6; % 8,7'dir. Besleme çözeltisindeki % DMN miktarının 1,6 katı gözlenmiştir. H/MOR katalizöründe 300°C'de elde edilen % 9,3 değeri Pd-Cu/MOR katalizörü ile de elde edilmiştir. Cu metali yüklenerek hazırlanan mordenit katalizörü özellikle 350 °C'de MN seçimli ürünler elde edilmesini sağlamıştır.



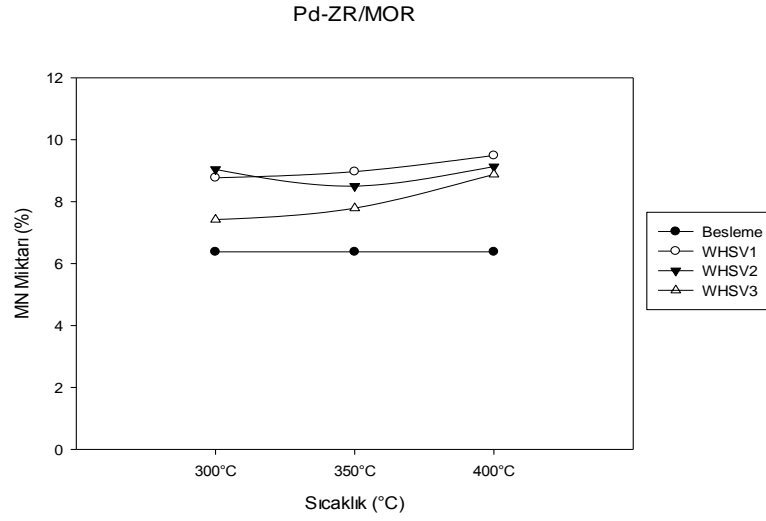
Şekil 4.81 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları

Pd-Ni/MOR katalizörü kullanılarak yapılan test işlemlerinden elde edilen ürünlerde % MN Miktarları hesaplandığında şekil 4.82'deki grafik elde edilmiştir. Yalnızca 350 °C WHSV1'de besleme çözeltisinden daha yüksek miktarda MN gözlenebilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % MN miktarları sırası ile 300 °C'de % 3; % 6; % 5,5 , 350 °C'de % 7,5; % 6,2; % 5,3 , 400 °C'de % 5; % 5,5; % 6,4'tür.



Şekil 4.82 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları

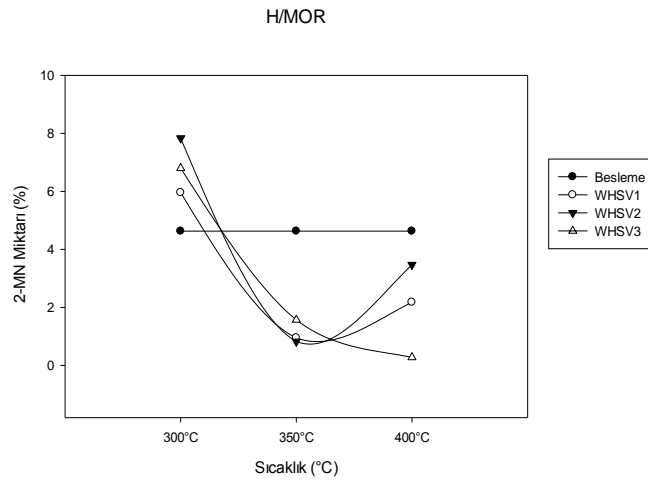
Pd-Zr/MOR katalizörüne ait test işlemlerinin ürünleri analiz edildiğinde şekil 4.83'teki grafik elde edilmiştir. WHSV1; WHSV2;WHSV3 için % MN miktarları sırası ile 300 °C'de % 8,8; % 9; % 7,4 , 350 °C'de % 9; % 8,5; % 7,8 , 400 °C'de % 9,5; % 9,1; % 8,9'dur. Grafikten de anlaşıldığı üzere tüm akış hızları ve sıcaklıklarda % MN miktarı besleme çözeltisindeki miktardan yüksek olmakla birlikte diğer katalizörle yapılan test işlemlerine ait ürünlerin MN içeriklerinden de çoğunlukla yüksektir. WHSV1 ve WHSV2 değerleri 300 °C ve 350 °C'de WHSV3 değerlerinin üzerinde olmakla birlikte , 400°C'de tüm akış hızlarının % MN değerleri birbirine yaklaşmıştır. Üründe beslemenin 1,4-1,5 katı aralığında MN miktarı gözlenmiştir.



Şekil 4.83 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait % MN miktarları

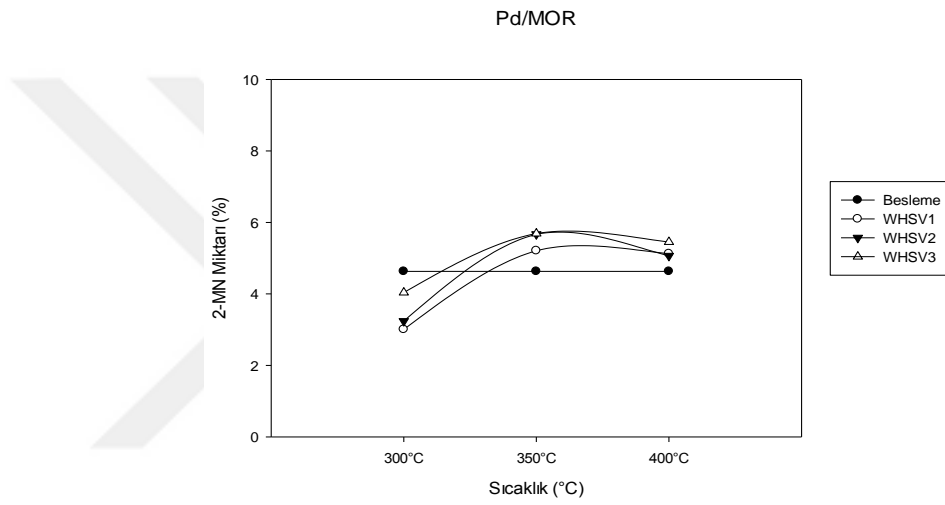
4.2.2.3 Mordenit katalizörleri için 2-MN seçimlilikleri

Seçimlilik tanımının 2-MN miktarının tüm bileşen miktarına oranı şeklinde yapılması ile % 2-MN seçimliliği incelenirken 2-MN oluşumu da incelenebilir. Şekil 4.84'te görüldüğü üzere H/MOR katalizörüne ait % 2-MN seçimlilikleri sadece 300 °C için beslemeden yüksek çıkmış olup WHSV1; WHSV2; WHSV3 için sırası ile % 5,96, % 7,83, % 6,80'dir. Ayrıca 350 °C'de % 1; % 1; % 1,6, 400 °C'de % 2,2; % 3,5; % 0,3'tür. Sıcaklık % 2-MN seçimliliklerinde değişime yol açmışken WHSV farkı bu duruma etki etmemiştir.



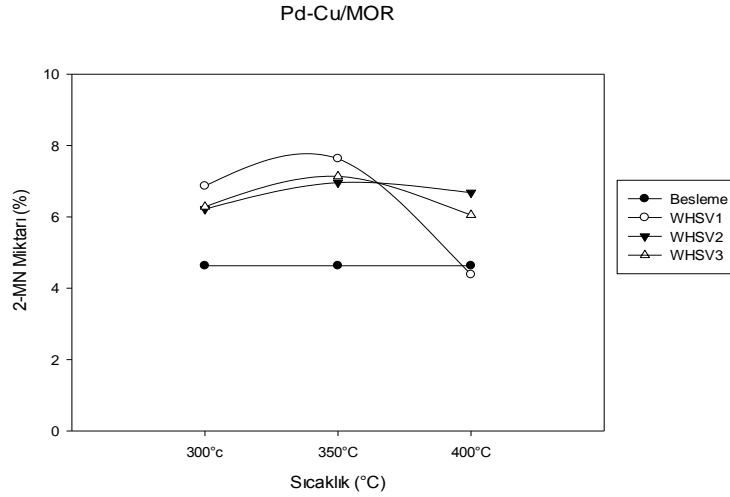
Şekil 4.84 H/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları

Şekil 4.85'teki grafik incelendiğinde Pd/MOR katalizörü kullanıldığında 350°C ve 400°C sıcaklıklarında % 2-MN dönüşümünün beslemenin üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. H/MOR katalizörlü deneylerde olduğu gibi WHSV seçimliliklerde büyük farklara yol açmamıştır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % 2-MN seçimlilikleri sırası ile 300°C'de % 3; % 3,2; % 4 , 350°C'de % 5,2; % 5,7; % 5,7 , 400°C'de % 5,1; % 5,1; % 5,5'tir. Elde edilen en yüksek değer 350°C WHSV3 değerine ait olup 5,7'dir. Pd-MOR katalizörlü testler için sıcaklık olarak en iyi performans 350°C'de elde edilmiş olup 400°C'deki % 2-MN miktarları beslemedeki miktarların neredeyse aynısıdır.



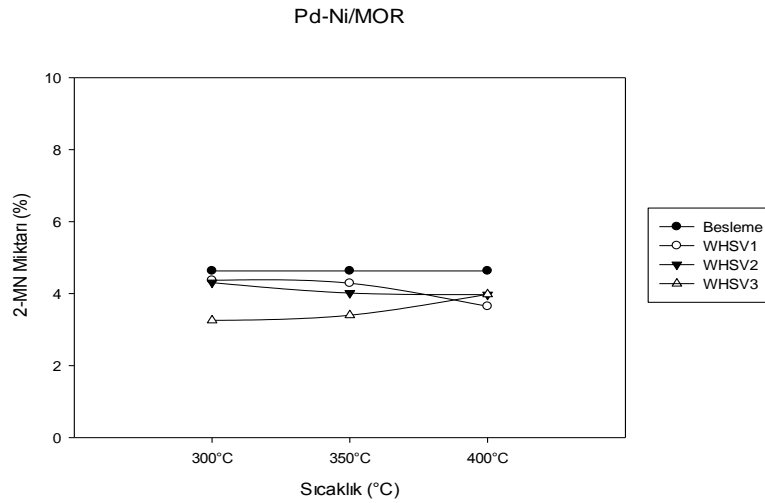
Şekil 4.85 Pd/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları

Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN seçimliliğinin sıcaklık ve akış hızına bağlı değişim grafiği şekil 4.86'da verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % 2-MN seçimlilikleri sırası ile 300°C'de % 6,9; % 6,2; % 6,3 , 350°C'de % 7,6; % 7; % 7,1 , 400 °C'de % 4,4; % 6,7; % 6,1'dir. Seçimlilikler bütün akış hızları ve sıcaklıklar için besleme çözeltisinden yüksektir. 300°C ve 400°C 'deki seçimlilik değerleri yakın olmakla beraber 350 °C'de daha yüksek değerlere ulaşılmıştır. WHSV1'e ait değerler WHSV2 ve WHSV3'e ait seçimlilik değerlerinden daha yüksektir. En yüksek % 2-MN seçimlilik değeri 350 °C WHSV2'de % 7,6 olarak elde edilmiştir.



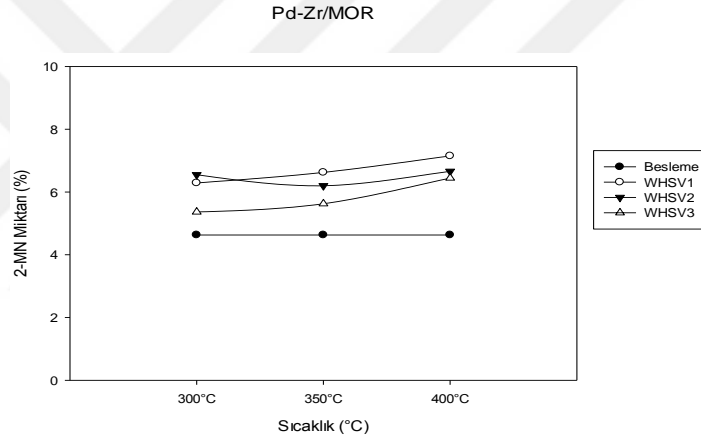
Şekil 4.86 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları

Pd-Ni/MOR katalizörü ile gerçekleştirilen test işlemlerinden elde edilen ürünlere ait analiz sonuçları göstermektedir ki Pd-Ni/MOR katalizörü 2-MN seçimli olamamıştır. Şekil 4.87'deki grafikten de anlaşıldığı üzere üç sıcaklık ve akış hızı için de % 2-MN miktarları besleme çözeltisindekinden düşüktür. Bu durum yan reaksiyonlar sebebi ile ve de DMN oluşum reaksiyonları sebebi ile açıklanabilmektedir. Değerler % 3,4-% 4,4 arasında değişmektedir. WHSV1; WHSV2;WHSV3 için % 2-MN seçimlilikleri sırası ile 300 °C'de % 4,4; % 4,3; % 3,3 , 350 °C'de % 4,3; % 4; % 3,4 , 400 °C'de % 3,7; % 4; % 4'tür. Sıcaklık ve akış hızı değişimi elde edilen değerlere büyük bir etkide bulunmamıştır. Bu katalizör varlığında 2-MN oluşumu gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.87 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları

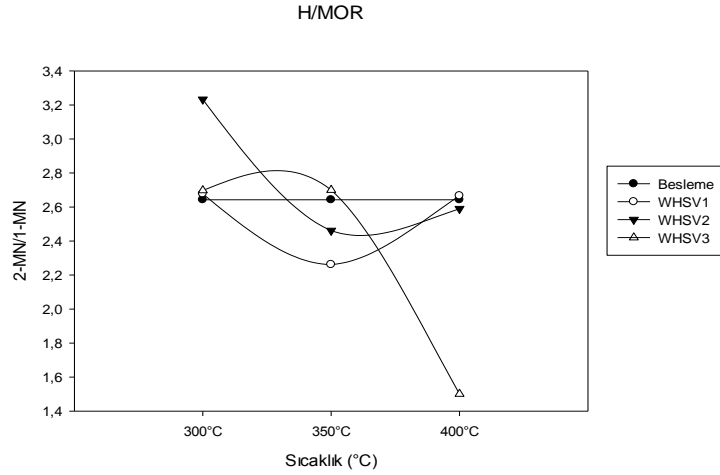
Pd-Zr/MOR katalizörüne ait deneylerden elde edilen ürünlere ait % 2-MN seçimlilikleri (Şekil 4.88) besleme çözeltisindeki değerlerden yüksektir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % 2-MN seçimlilikleri sırası ile 300 °C'de % 6,3; % 6,6; % 5,4 , 350 °C'de % 6,6; % 6,2; % 5,6 , 400 °C'de % 7,2; % 6,7; % 6,5'tir. 400 °C'deki değerler diğer sıcaklıklardan yüksek olmakla birlikte bu fark, çok da yüksek olmayan (% 5 civarı) bir yüzdesel farktır. WHSV ise çok büyük bir fark yaratmamakla birlikte Pd-Cu/MOR katalizörüne kıyasla daha büyük bir değişime sebep olmuştur. En yüksek % 2 -MN seçimliliği 400 °C WHSV1'e ait olan % 7,151'dir. Sıcaklığın yükselmesi ile % 2-MN miktarları da yükselmiş, ancak kullanılan üç akış hızınının da yeterince yavaş olmasından dolayı WHSV farkı 2-MN oluşumuna katkıda bulunmamıştır.



Şekil 4.88 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait % 2-MN miktarları

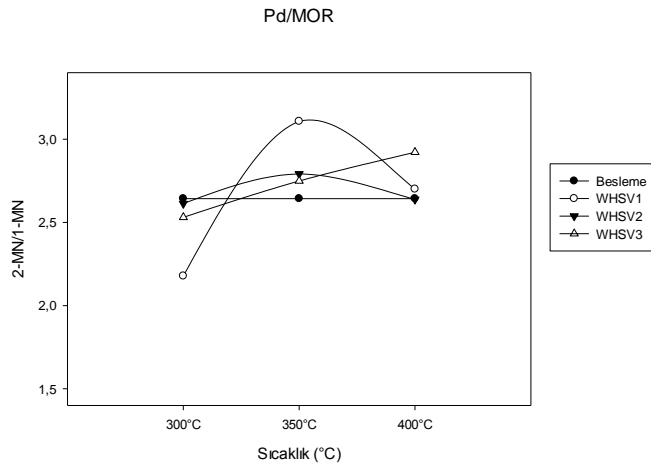
4.2.2.4 Mordenit katalizörleri için 2-MN /1-MN oranları

2-MN/1-MN oranları hesaplanarak oluşan monometilnaftalinlerin seçimlilikleri yorumlanmıştır. H/MOR katalizörüne ait deneylerde 2-MN/1-MN oranları incelendiğinde (Şekil 4.89) sıcaklık ve akış hızı değişimine göre bir genelleme yapılamamaktadır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300 °C'de 2,6; 3,2; 2,7 , 350 °C'de 2,3; 2,5; 2,7 , 400 °C'de 2,7; 2,6; 1,5'tir. H/MOR katalizörü için en yüksek değer 3,2 (300 °C, WHSV3); en düşük değer ise 1,5 (400 °C; WHSV3) 'tir.



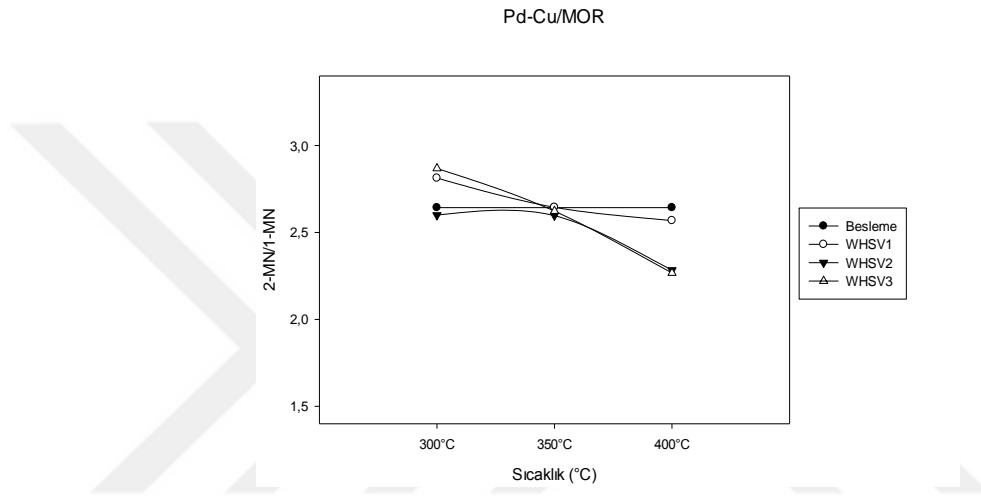
Şekil 4.89 H/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

Şekil 4.90'daki grafiğe göre Pd/MOR katalizörü test edildiğinde 350 °C ve 400 °C'de 2MN/1MN oranlarının besleme çözeltisindekinden yüksek olduğu gözlenmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300 °C'de % 2,2; % 2,6; % 2,5 , 350 °C'de 3,1 ; 2,8 ; 2,8, 400 °C'de % 2,7; % 2,6; % 2,9'dur. Elde edilen MN'lerin 2-MN seçimli olduğu koşullar bu katalizör ile gözlenmiştir, ancak en fazla besleme çözeltisinin 1,2 katı kadar arttığı görülmüştür. Besleme çözeltisinde kullanılan fraksiyonun yapısından dolayı değişen parametreler ile 2-MN/1-MN oranı açısından düzenli bir artış ya da azalış görülmemiştir. 2-MN'lerin reaksiyona girerek 1-MN'den daha çok harcandığı söylenebilir.



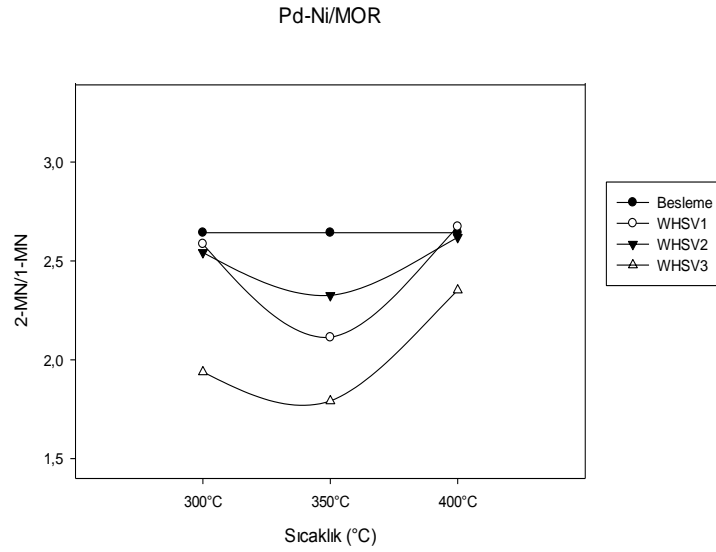
Şekil 4.90 Pd/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları grafiği şekil 4.91’de verilmiştir. Bütün akış hızları için 2-MN/1-MN oranları sıcaklık ile ters orantılı şekilde değişim göstermiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300 °C’de 2,8; 2,6; 2,9 , 350 °C’de 2,6 (üçü için de), 400 °C’de 1,6; 2,3; 2,3’tür. 300 °C WHSV1 ve WHSV3 için besleme çözeltisindekinden daha yüksek değere (2,8 ve 2,9) çıkmıştır. En fazla beslemenin 1,1 katı kadar değer elde edilerek Pd/MOR katalizöründe olduğu gibi H/MOR katalizöründeki değere ulaşılamamıştır.



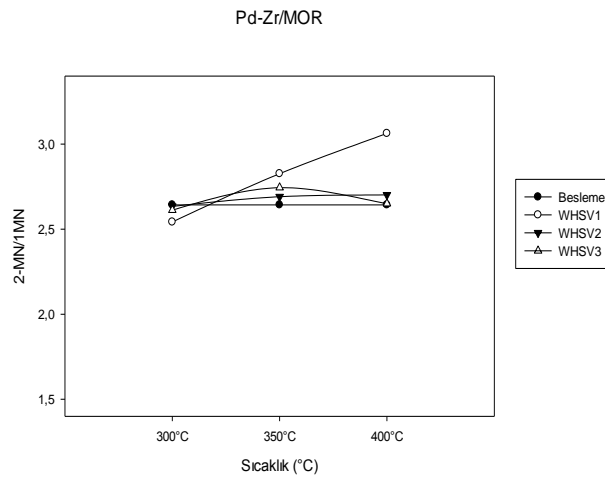
Şekil 4.91 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

Pd-Ni/MOR katalizörlü test işlemlerinde şekil 4.92’den anlaşıldığı üzere 2-MN/1-MN oranları besleme çözeltisinin üzerine çıkamamıştır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300 °C’de 2,6; 2,6; 1,9 , 350 °C’de 2,1; 2,3; 1,8 , 400 °C’de 2,7; 2,6; 2,4’tür. Pd-Ni/MOR katalizörlü testlerde monometilnaftalin ve bu monometilnaftalinlerden 2-MN seçimliliğinin gözlenmediği çıkarılan grafiklerden açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.92 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

Pd-Zr/MOR katalizörüne ait test işlemlerinden elde edilen ürün bileşimi incelenerek 2-MN/1-MN oranları hesaplanmıştır. Şekil 4.93'teki grafik ile incelendiğinde 350 °C ve 400 °C'de 2-MN/1-MN oranlarının besleme çözeltisinden yüksek olduğu en yüksek değer de 400 °C WHSV1'deki 3 olduğu anlaşılmaktadır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2-MN/1-MN oranları sırası ile 300 °C'de 2,6; 2,6; 1,9 , 350 °C'de 2,8; 2,7; 2,7 , 400 °C'de 3; 2,7; 2,7'dir. Özellikle WHSV1'e ait değerler ivmeli bir şekilde sıcaklık artışı ile artmıştır. WHSV2 ve WHSV3 değerleri üç sıcaklıkta da besleme çözeltisi ile neredeyse aynı seyretmiştir.

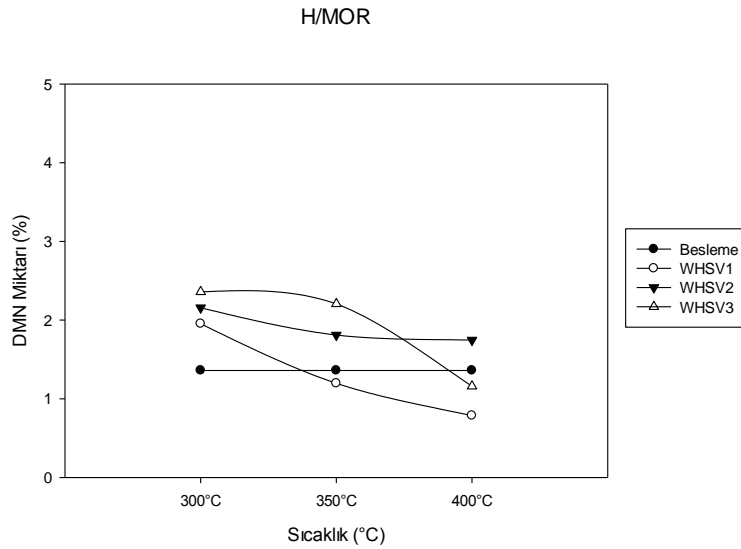


Şekil 4.93 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait 2-MN/1-MN oranları

4.2.2.5 Mordenit katalizörleri için % DMN oluşumu

DMN Seçimlilikleri tanımı DMN kütesinin tüm bileşiğin kütesine oranı şeklinde yapıldığı için katalizörler ile yapılan testlerden elde edilen ürünler analiz edildiğinde beslemedeki ve üründeki DMN seçimliliğine bakılarak DMN oluşumları yorumlanmıştır. Besleme çözeltisi ile yapılan kıyaslama sonucu Beta katalizörlerindeki gibi Mordenit katalizörlerinde de DMN oluşumu grafikler ile incelenmiştir.

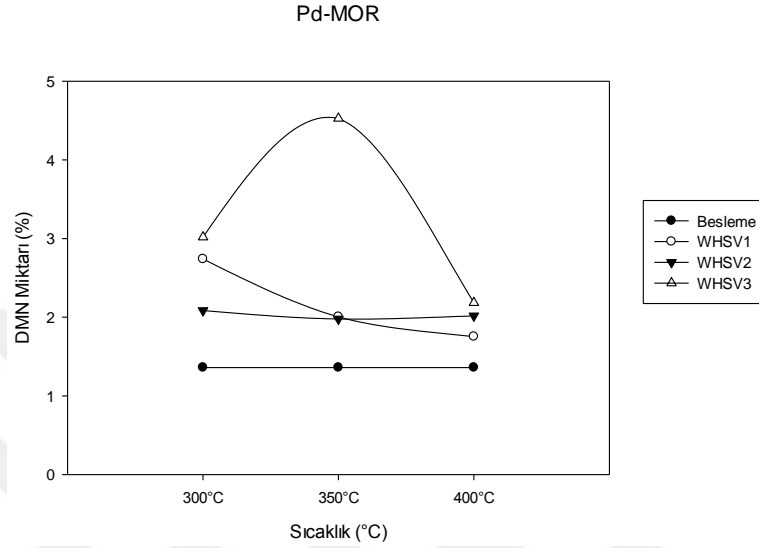
Şekil 4.94'teki grafikte H/MOR katalizörü kullanıldığında DMN oluşumunun düşük sıcaklıkta daha iyi gerçekleştiği ancak çok yüksek değerlere çıkılmadığı anlaşılmaktadır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300 °C'de % 2; % 2,2; % 2,4 , 350 °C'de 1,2; 1,8; 2,2 , 400°C'de % 0,8; % 1,8; % 1,2'dir. En yüksek değer olarak beslemenin 1,7 katına çıkılabilmektedir. H/MOR katalizörü kullanılarak 300 °C ve 350 °C'de DMN üretimi gerçekleştirilebilmiştir. Üç akış hızında da sıcaklık ile DMN miktarı ve dolayısı ile seçimliliğinde artış söz konusu olmamıştır.



Şekil 4.94 H/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları

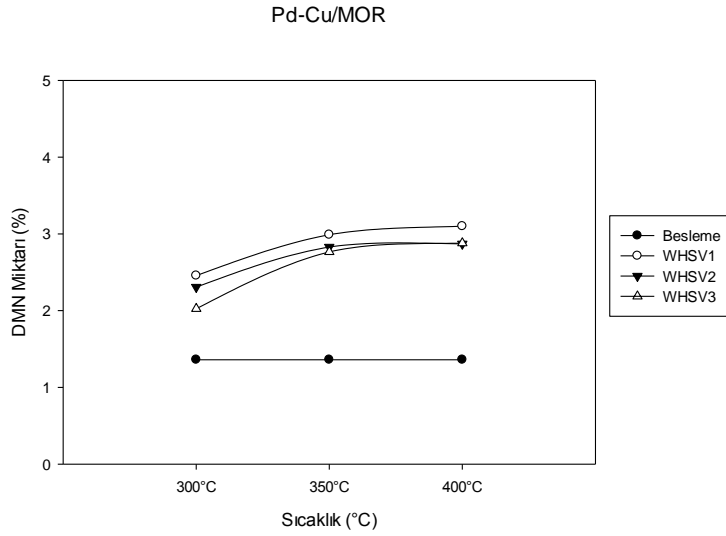
Pd/MOR katalizörü ile yapılan test işlemleri sonucunda yapılan deneyler beslemedeki DMN miktarının artmasını sağlamıştır (şekil 4.95). Her sıcaklıkta az da olsa DMN

oluşumu gözlenmiştir. 350 °C, WHSV3’de en yüksek % DMN miktarı % 4.5 ile girdinin 3,2 katına çıkmıştır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300 °C’de % 2,74; % 2,1; % 3 , 350 °C’de 2; 2; 4,5 , 400 °C’de % 1,8; % 2; % 2,2’dir.



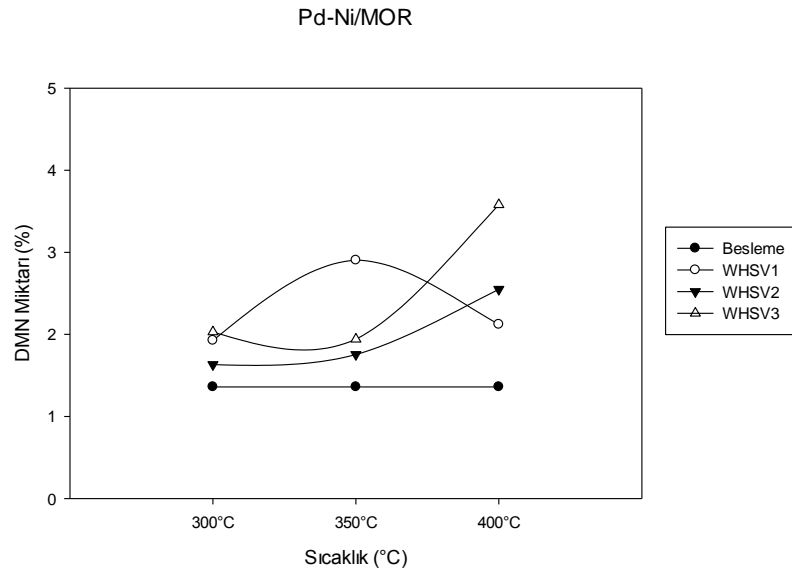
Şekil 4.95 Pd/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları

Pd-Cu/MOR katalizörlü test işlemlerinin ürünlerine ait % DMN miktarları incelendiğinde (Şekil 4.96) DMN miktarlarının beslemedekinden yüksek olduğu, sıcaklık ile DMN oluşumunun arttığı ancak WHSV’nin çok büyük değişikliğe yol açmadığı anlaşılmıştır. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300 °C’de % 2,5; % 2,3; % 2 , 350 °C’de 3; 2,8; 2,8 , 400 °C’de % 3,1; % 2,9; % 2,9’dur. Pd-Cu/MOR katalizörü grafikten de anlaşıldığı üzere DMN seçimli bir katalizör olmakla birlikte bu özelliği sıcaklıkla doğru orantılı şekilde daha verimli hale gelmiştir. 350 °C ile 400 °C arasında çok büyük bir fark olmamış, 300 °C’den 350 °C’ye çıktığında DMN seçimliliği yaklaşık % 10’luk bir artış göstermiştir.



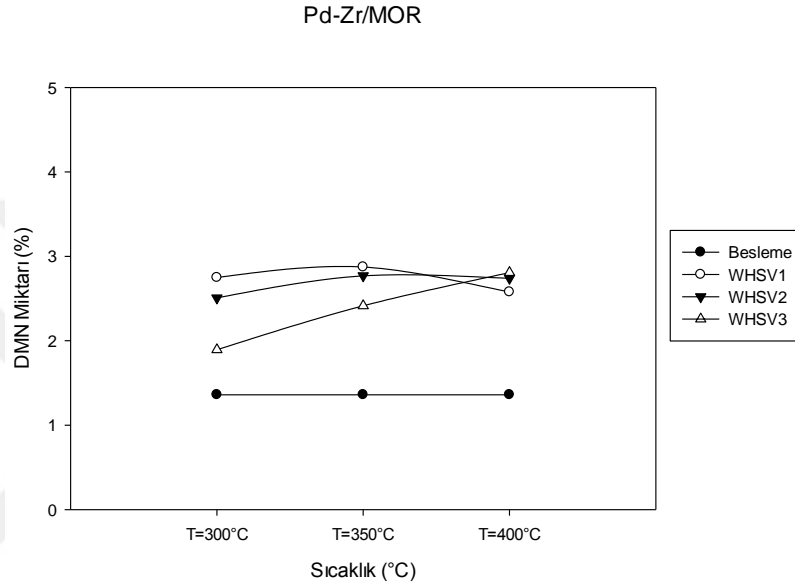
Şekil 4.96 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları

Pd-Ni/MOR katalizörü kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar şekil 4.97’ de verilmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300 °C’de % 1,9; % 1,6; % 2 , 350 °C’de 2,9; 1,8; 1,9 , 400 °C’de % 2,1; % 2,6; % 3,6’dır. Bu sonuçlara göre sıcaklık ve akış hızları için bir genelleme yapılamadığı yapılan tüm deneylerde az da olsa DMN oluşumu gerçekleştiği, en yüksek % DMN miktarının (% 3,6) 400 °C WHSV3’te gözlemlendiği ve bu noktada besleme çözeltisindeki DMN miktarının 2,6 katına ulaşıldığı söylenebilir.



Şekil 4.97 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları

Pd-Zr/MOR katalizörü ile yapılan test işlemlerine ait ürünlerin analizi sonucu elde edilen DMN miktarları şekil 4.98'deki gibi incelendiğinde Pd-Zr/MOR katalizörünün DMN miktarlarını üç sıcaklık ve WHSV değeri için benzer şekilde artırdığı söylenebilmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için % DMN miktarları sırası ile 300 °C'de % 2,8; % 2,5; % 1,9 , 350 °C'de 2,9; 2,8; 2,4 , 400 °C'de % 2,6; % 2,4; % 2,8'dir.

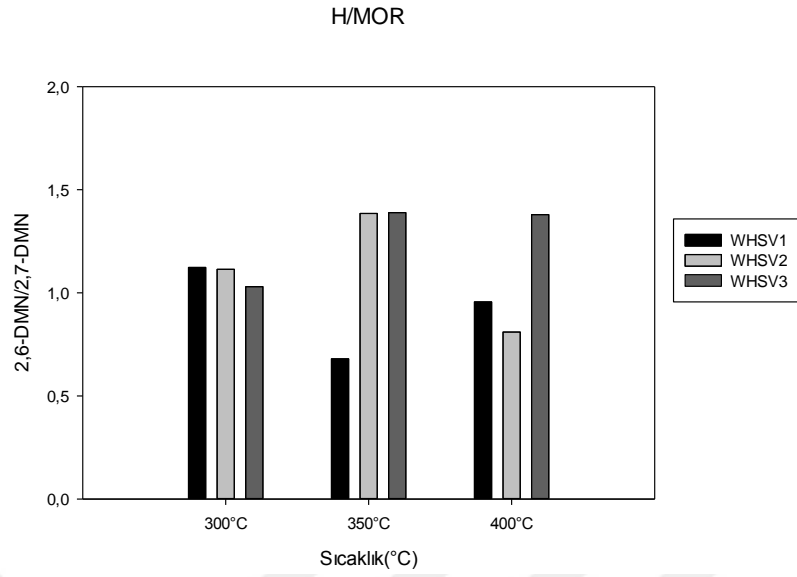


Şekil 4.98 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait % DMN miktarları

4.2.2.6 Mordenit katalizörleri için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

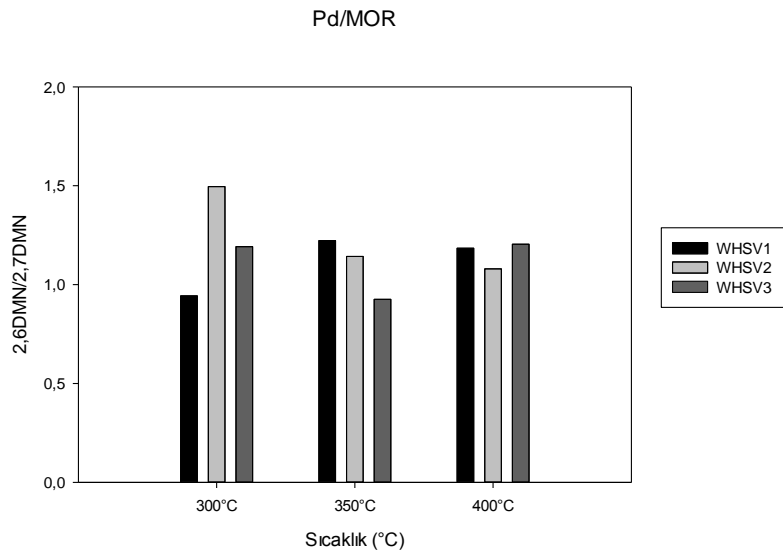
Besleme çözeltisindeki 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1 olarak hesaplanmıştır. Tüm katalizörlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları hesaplanarak grafikler halinde verilmiştir.

H/MOR katalizörüne ait deneylerin 2,6DMN/2,7DMN oranları incelendiğinde (Şekil 4.99) 350 °C WHSV1'de ve 400 °C WHSV2'de 1'in altına düştüğü görülmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C'de % 1,12; % 1,11; % 1,03 , 350 °C'de 0,68; 1,38; 1,39 , 400 °C'de % 0,96; % 0,81; % 1,38'dir.



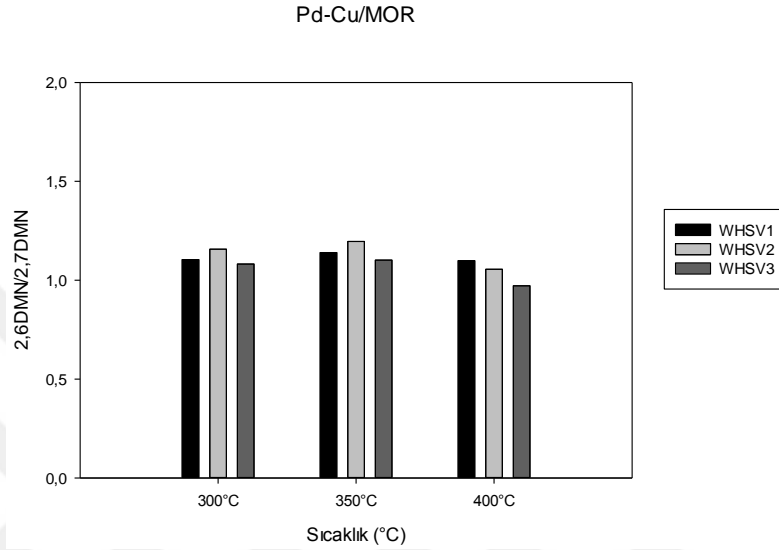
Şekil 4.99 H/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

Pd/MOR katalizörü için 400 °C’de 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1 civarı şeklindedir. 300 °C WHSV2’de 1,5 değerine ulaşılmıştır (Şekil 4.100). WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C’de 0,94; 1,50; 1,19 , 350 °C’de 1,23; 1,14; 0,93 ; 400 °C’de % 1,18; % 1,08; % 1,20’dir. 2,6-DMN/2,7-DMN oranı açısından besleme çözeltisine göre yaklaşık % 50’ye varan fark yaratmıştır.



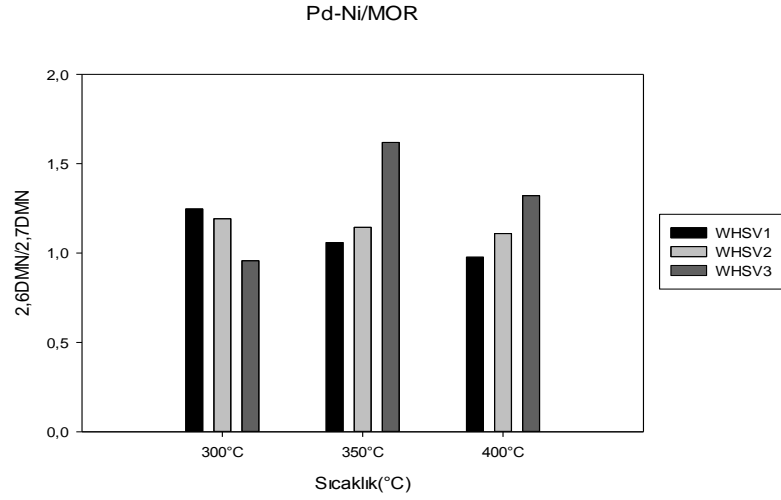
Şekil 4.100 Pd/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

Pd-Cu/MOR katalizörüne ait grafik incelendiğinde (Şekil 4.101) üç sıcaklık ve akış hızı için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının 1-1,2 arasında olduğu gözlenmiştir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C’de 1,1; 1,16; 1,08 , 350°C’de 1,14; 1,20; 1,10 , 400 °C’de 1,10; 1,06; 0,97’dir.



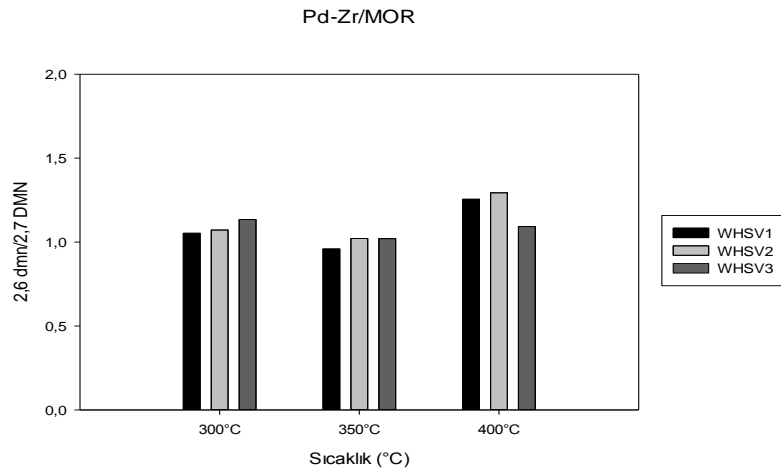
Şekil 4.101 Pd-Cu/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

Pd-Ni/MOR katalizörlü test işlemlerinden elde edilen ürünlerin analiz sonuçlarını içeren grafik incelendiğinde (Şekil 4.102) H/MOR grafiğine benzer şekilde 350 °C ve 400 °C’de WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının diğerlerinden yüksek olduğu gözlenmiştir. WHSV1; WHSV2;WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C’de 1,25; 1,19; 0,96 , 350 °C’de 1,06; 1,14; 1,62 , 400 °C’de 0,98; 1,11; 1,32’dir. Ulaşılan en yüksek değer 1,62’dir. Besleme çözeltisi ile karşılaştırıldığında % 62’lik bir artış gözlenmiştir.



Şekil 4.102 Pd-Ni/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

Pd-Zr/MOR katalizörüne ait grafik (Şekil 4.103) incelendiğinde bu katalizör için 400 °C’de 2,6-DMN/2,7-DMN oranlarının 1-1,3 arasında olduğu gözlenmektedir. WHSV1; WHSV2; WHSV3 için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları sırası ile 300 °C’de 1,05; 1,07; 1,13 , 350 °C’de 0,96; 1,02; 1,02 , 400 °C’de 1,26; 1,29; 1,09’ dur.



Şekil 4.103 Pd-Zr/MOR katalizörlü testlere ait 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

4.3 Katalizörlerin Kok Analizleri

Katalizörlerin kok tayini sonucu hesaplanan % kok miktarları çizelge 4.17 ve 4.18'de verilmiştir. Ni yüklü katalizörlerin kok miktarının diğerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek kok miktarı Pd-Ni/BETA katalizöründe (% 35,33), en düşük kok miktarı da Pd-Cu/BETA katalizöründe (% 16,33) görülmüştür. Yüklenen metaller Beta ve Mordenit katalizörünün koklaşmasını benzer şekilde etkilemiştir. Aynı metal yüklü Beta ve Mordenit katalizörlerinde koklaşma yüzdeleri de birbiri ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.17 Beta katalizörlerinin kok analizi sonuçları

Katalizör	% Kok Miktarı
H/BETA	22,27
0.5-Pd/BETA	22,17
Pd-Cu/BETA	16,33
Pd-Ni/BETA	35,33
Pd-Zr/BETA	22,74

Çizelge 4.18 Mordenit katalizörlerinin kok analizi sonuçları

Katalizör	% Kok Miktarı
H/MOR	22,24
0.5-Pd/MOR	21,57
Pd-Cu/MOR	17,76
Pd-Ni/MOR	34,13
Pd-Zr/MOR	20,72

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tezin bu bölümünde yapılan çalışmaya ait sonuçların değerlendirmesi ve bu konuda çalışmak isteyenler için öneriler bulunmaktadır.

5.1 Değerlendirme

Bu tez çalışmasında kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun metal yüklü katalizörler eşliğinde metilasyonu ile mono ve dimetil naftalin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Beta ve Mordenit katalizörler satın alınarak Pd, Cu, Ni, Zr, metallerine ait nitrat tuzlarının bu katalizörlere yüklenmesi sağlanmıştır. Modifiye edilen katalizörler sabit yataklı katalitik reaktörde üç farklı sıcaklık (300, 350, 400 °C) ve üç farklı akış hızında (0,033, 0,067, 0,1 st⁻¹) katalitik test işlemine tabi tutulmuşlardır. Katalizörler N₂ atmosferinde (5 ml/dk, 500 °C) aktive edilmiştir. Besleme çözeltisi kütlece sırası ile 1:5:5 oranında hazırlanmış olan kömür katranı naftalin yağı fraksiyonu: metanol:1,2,4-TMB'den oluşmaktadır. Alınan sıvı ürünler GC-MS'te analiz edilmiştir. Analiz sonuçları doğrultusunda naftalin dönüşümü, mono ve dimetil naftalinlerin oluşumu, 2-MN ve DMN seçimlilikleri, 2-MN/1-MN ve 2,6 DMN/2,7 DMN oranları incelenmiştir. Ayrıca, kullanılmış katalizörlerde kok tayini yapılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin XRF analizi gerçekleştirilmiş ve Zr dışındaki metallerin istenilen oranlarda yüklendiği görülmüştür. Ancak Pd metalleri gerçekleştirilen XRF analizi cihazında tanımlanamamıştır.

SEM analizi gerçekleştirilen tüm katalizörler incelendiğinde metallerin homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. XRF analizinde Pd metallerinin görülmemesi üzerine katalizörlere EDX analizi yapılmıştır. Bu analizle yüklenen tüm metaller görülmüş, Zr dışındakilerin istenilen oranlarda yüklendiği doğrulanmıştır.

BET analizi ile katalizörlerin yüzey alanlarının yüklenen metallerin kütle oranları ile doğrudan ilişkili olarak değiştiği, çıkarılan sorpsiyon grafikleri ile de istenilen mezogözenek yapının bozulmadığı kanıtlanmıştır.

Yapılan XRD analizleri göstermektedir ki katalizörler BEA ve MOR için uygun kristal yapıya sahiptir. Metal yükleme işlemi firmadan alınan Beta ve Mordenit katalizörlerinin kristal yapısını bozacak bir etkiye bulunmamıştır.

FTIR analizleri ile de zeolitlere ait karakteristik Si-O ve Al-O bağ pikleri görülmüştür.. Metal yüklemenin bu bağlara etkisi olmadığı, modifiye edilmiş katalizörlerde de Beta ve Mordenit zeolitlerine ait parmak izi görüntüsünün bozulmadığı gözlenmiştir.

Beta katalizörünün farklı oranlarda metal/bimetal yüklenmiş hali ile metal yüklenmemiş hali test edildiğinde naftalin dönüşümü sıralaması Pd/BETA>Pd-Cu/BETA>Pd-Zr/BETA>H/BETA şeklindedir. Pd/Beta katalizörüne ait en yüksek değer % 35,2 (400 °C, WHSV1) 'dir. Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonun içinde tanımlanmış ya da tanımlanmamış çokça madde bulunması sebebi ile istenmeyen reaksiyonlar sonucu oluşması beklenen maddelerin harcandığı durumlar söz konusu olmuştur. Bu durum gerekli kimyasal malzemenin ürün içindeki yüzdeleri grafiğe alınarak incelenmiştir. Grafikte üründeki kütlece yüzde miktarları besleme çözeltisi ile karşılaştırılmıştır. MN oluşumu incelendiğinde en yüksek değerlerin Pd-Cu/BETA'ya ait olduğu, Pd/ BETA ve Pd-Zr/ BETA nın benzer sonuçlar verdiği, sonrasında da büyükten küçüğe Pd-Ni/ BETA ve H/ BETA 'nın geldiği görülmektedir. Pd-Cu/BETA varlığında gözlenen en yüksek % MN değeri % 15,7 (400 °C, WHSV3) 'tür. 2-MN seçimlilikleri yapılan seçimlilik tanımı doğrultusunda grafiğe alınmış, bu konudaki en iyi katalizör etkinliği Pd-Cu/BETA > Pd/BETA = Pd-Ni/BETA = Pd-Zr/BETA > H/BETA şeklinde gözlenmiştir. Elde edilen en iyi sonuç Pd-Cu/BETA (400 °C, WHSV3) 'ya ait olup elde edilen değer % 11,92'dir. 2-MN/1-MN oranları incelendiğinde Pd/BETA=Pd-Ni/BETA>Pd-Cu/BETA>Pd-Zr/BETA=H/BETA olarak sıralanabilir. Elde edilen en yüksek değer Pd/BETA (350 °C WHSV3) 'ya ait olup bu değer 3,95'tir. DMN seçimliliği ve oluşumu aynı grafikler üzerinden yorumlanmıştır. DMN seçimliliği ve

oluşumu için katalizör performansları Pd-Cu/BETA = Pd-Zr/BETA > Pd/BETA > Pd-Ni/BETA = H/BETA şeklindedir. En iyi performans Pd-Cu/BETA'ya ait olmasına rağmen en yüksek değer 400 °C, WHSV2 koşullarında Pd/BETA'ya (% DMN seçimliliği % 4,97) aittir. Beta katalizörlerinin 2,6/2,7-DMN oranları incelendiğinde Pd-Zr/BETA= Pd-Cu/BETA> H/BETA=Pd/BETA=Pd-Ni/BETA şeklindedir. En yüksek değer Pd-Zr/BETA katalizöründe (400 °C, WHSV2) 1,35 olarak gözlenmiştir.

Mordenit katalizörlerine Beta için uygulanan metal yükleme ve test işlemleri aynı şekilde uygulanmış, sonuçlar ile aynı incelemeler yapılmıştır. Naftalin dönüşümleri için hazırlanan mordenit katalizörler Pd/MOR = H/MOR > Pd-Cu/MOR = Pd-Ni/MOR > Pd-Zr/MOR şeklinde performans göstermişlerdir. Elde edilen en yüksek değere (% 60,53) H/MOR katalizörü ile 350 °C ve WHSV2 koşullarında ulaşılması ile birlikte, Pd/MOR katalizörü ile 300 °C WHSV2 koşullarında % 60,38'lik dönüşüme ulaşılarak daha düşük sıcaklıkta aynı dönüşüm elde edilmiştir. MN oluşumları için katalizör etkinlikleri Pd-Cu/MOR>Pd-Zr/MOR> H/MOR> Pd-Ni/MOR=H/MOR şeklindedir. En yüksek % MN değeri Pd-Cu/MOR katalizörü ile yapılan test sonuçlarına göre % 9,6 (400 °C, WHSV2) olarak hesaplanmıştır. 2-MN seçimliliği incelendiğinde katalizörler Pd-Cu/MOR = Pd-Zr/MOR > H/MOR > Pd/MOR > Pd-Ni/MOR şeklinde sıralanmaktadır. En yüksek değer % 7.83 ile H/MOR (300 °C, WHSV1) katalizörüne aittir ancak tüm parametreler ortak değerlendirildiğinde Pd-Cu/MOR ve Pd-Ni/MOR katalizörlerinin daha etkin olduğu görülmektedir. 2-MN/1-MN oranları için katalizör performansları H/MOR = Pd/MOR > Pd-Cu/MOR > Pd-Zr/MOR > Pd-Ni/MOR şeklindedir. En yüksek değer (3,23) H/MOR (300 °C, WHSV3) ile görülmüştür. DMN oluşum ve seçimlilik değerleri için katalizörler Pd/MOR > Pd-Cu/MOR = Pd-Ni/MOR = Pd-Zr/MOR > H/MOR şekilde performans göstermiştir. Pd-MOR katalizörüne ait en yüksek % DMN miktarı 350 °C WHSV3 koşullarında % 4.55 olarak elde edilmiştir. 2,6/2,7-DMN oranları incelendiğinde Pd-Ni/MOR > Pd/MOR > Pd-Cu/MOR = Pd-Zr/MOR = H/MOR şeklindedir. Pd-Ni/MOR katalizörü ile 1,62 olarak 350 °C WHSV3 koşulları ile en yüksek değer elde edilmiştir.

Hazırlanan katalizörler varlığında istenilen maddelere ait dönüşüm ve oluşum gerçekleşmiş, mono ve dimetil naftalin seçimliliği artırılmıştır. Ayrıca metal yükleme

sonucu bu değerlerin artırıldığı veya istenilen ürünün daha düşük sıcaklıkta elde edildiği durumlar da sağlanmıştır. WHSV değişimi ile besleme çözeltisinin katalizör üzerindeki kalma süresinin değişmesi düşük WHSV değerinde kalma süresi artacağından dönüşümün artması yüksek WHSV değerinde de tam tersi durumun seyretmesi beklenmiştir. Ancak denenen üç WHSV değerine ait akış hızı da oldukça düşük akış hızlarıdır. Ayrıca, kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun içeriğinin karmaşık olması sebebi ile reaksiyonlar sırasında akış hızları ve WHSV 'ler açısından düzenli artış veya azalışlardan söz edilememektedir. Hazırlanan tüm katalizörler bir arada değerlendirildiğinde naftalin dönüşümü açısından en iyi sonuç % 60,53 ve % 60,38 ile sırası ile H/MOR (350 °C, WHSV2) ve Pd/MOR (300 °C, WHSV2) katalizörlerine aittir. MN oluşumu incelendiğinde en iyi performansın % 15,7 ile 400 °C WHSV3 koşullarında Pd-Cu/BETA katalizörüne ait olduğu söylenebilmektedir. Girdideki miktarın 2,5 katı elde edilmiştir. 2-MN seçmiliği için en yüksek değer olan % 11,92 , 400 °C WHSV3 koşullarında Pd-Cu BETA katalizörü ile yapılan testlere aittir. 2-MN/1-MN oranları açısından sonuçlar incelendiğinde 350 °C WHSV3 koşullarında Pd/BETA katalizörü ile 3,95'lere ulaşıldığı söylenebilir. DMN'ler için seçimlilik değeri Pd/BETA katalizörü kullanıldığında % 4,97'dir. Bu değere 400 °C WHSV2 koşullarında ulaşılmıştır. Öte yandan DMN seçimlilik ve oluşumu açısından Mordenit katalizörleri ile yapılan deney sonuçları incelendiğinde % 4,55 oranında % DMN seçimliliğinin 350 °C WHSV3 koşullarında gözleendiği, değerlerin neredeyse aynı olduğu, besleme çözeltisindeki DMN miktarının 3 katından fazlasının ürünlerde gözleendiği, mordenit katalizörü ile bu değerlere daha düşük sıcaklıkta ulaşıldığı söylenebilmektedir. Son olarak 2,6/2,7-DMN oranları incelendiğinde 1,62'nin 350 °C, WHSV3 koşullarında Pd-Ni/MOR katalizörüne ait olan en yüksek değer olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun yapısından dolayı kullanılan her katalizörün verimliliğini artıran veya azaltan sıcaklık ve WHSV değerlerinin farklı seyrettiği görülmektedir. Oluşumların gözlenmediği durumların o şartlarda kullanılan katalizörün etkinliğinin düşük olmasından veya yan reaksiyonların gerçekleşmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Test işlemleri bittikten sonra katalizörlerde biriken kok miktarları tayin edilmiştir. Kok tayini için yapılan yakma işlemi sonucu katalizörlerin hazırlandıkları zamanki görüntülerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Biriken kok miktarları incelendiğinde en düşük değerin Pd-Cu/BETA ve Pd-Cu/MOR katalizörlerine ait olarak sırası ile % 16,33 ve % 17,76 olduğu görülmüştür. En yüksek değerler de Pd-Ni/BETA ve Pd-Ni/MOR katalizörlerine ait olarak sırası ile % 35,33 ve % 34,13'tür. Diğer katalizörlere ait değerler de % 21-22 civarındadır. Yüklenen metaller % kok miktarları açısından Beta ve Mordenit katalizörlerini benzer şekilde etkilemiştir.

5.2 Öneriler

Kömür katranı naftalin yağı fraksiyonunun metilasyonun gerçekleştirildiği, mono ve dimetil naftalin üretiminin hedeflendiği çalışmada naftalin dönüşümleri ile metilnaftalin oluşumlarının orantılı şekilde seyretmediği görülmektedir. Metilnaftalin oluşumu gerçekleştirilmiştir ancak değişik sıcaklıklarda farklı zeolit katalizörleri ile ya da farklı metallerin yüklenmesi ile oluşum ve seçimlilik değerlerinin artırılacağı düşünülmektedir.

Hazırlanan katalizörlerin ve kullanılan parametrenin değiştirilmesinin yanında metilnaftalin üretim yönteminin değişmesi de istenilen ürün seçimliliği açısından faydalı olabilir. Özellikle izomerizasyon yöntemi ile istenilen mono ve dimetilnaftalinlerin daha yüksek miktarda üretiminin sağlanabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alibeyli, R., Yeniova, H., Bilgesü, A.Y. and Karaduman, A. 2002. Kinetic peculiarity of co-production of benzene and naphtalene from aromatic mixtures by thermal hydrodealkilation. *Petroleum Science and Technolgy*, 20, 63.
- Alp, E. 2005. Aromatik Bileşiklerin Zeolit Katalizörler Üzerinde Transalkilasyonu ve Disproporsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 143, Ankara.
- Anonim. 2016. Web Sitesi: <http://www.petkim.com.tr/Sayfa/1/241/URETIM-FABRIKALAR-PTA-FABRIKASI.aspx> Erişim Tarihi: 01.12.2016
- Anonim. 2017. Web Sitesi: <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/zeolit> Erişim Tarihi: 22.06.2017
- Anonymus. 2000 .The BTX Chain: Benzene, Toluene, Xylene. Chapter 4 of the DOE's Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE) report entitled Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry
- Anonymous. 2001. R&D on High-Efficiency 2,6-DMN Production Technology Using Catalytic Cracked Oil, High-efficiency DMN production group, Web Sitesi: <http://www.pecj.or.jp> Erişim Tarihi: 30.07.2017.
- Anonymus. 2017a. Web Sitesi: <http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders.html> Erişim Tarihi: 22.06.2017
- Anonymus. 2017b. Web Sitesi: http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/productcatalog.html?utm_source=redirect&utm_medium=promotional&utm_campaign=insite_product-catalog Erişim Tarihi: 22.06.2017
- Anonymus. 2017c. Web Sitesi: [http://www.acros.com/Product/Find.aspx?Product=Zirconyl\(IV\)%20nitrate%20hydrate](http://www.acros.com/Product/Find.aspx?Product=Zirconyl(IV)%20nitrate%20hydrate) Erişim Tarihi: 22.06.2017
- Azpiroz, G., Blancoi G. and Banciella, C. 2007. The use of solvents for purifying industrial naphtalene from coal tar distilled oils. *Fuel Processes and Technologies*, 89,(2), 111-117.
- Bekcum, H.V., Flanigen, E.M. and Jansen, J.C. 1991. Introduction to Zeolite Science and Practice. Elsevier, 1078, Amsterdam.
- Bozoğlu, A. 2010. Türkiye'de çıkan doğal zeolitin çocuk bezlerinde antimikrobiyal madde olarak kullanılması. Kısaltılmış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 50, İstanbul.

- Ding, Y., Wang, D., Ma, W., Wang, J., Xu, D. and Wang, Y. 2010. Supercritical fluid extraction and fractionation of high-temperature coal tar. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38, (2), 140-143.
- Dike, İ. 2009. İsdemir A.Ş. ve Kardemir A.Ş. Kok Fabrikalarında iş kazaları açısından risk değerlendirmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, 64, Adana.
- Erkan, H. 1963. Yüksek sıcaklık katranı ve değerlendirilmesi. *Kimya Mühendisliği Mecmuası*, 5, (2), 4-9.
- Erol, Ü.S. 2016. 2-Metilnaftalinin metillenmesine metal yüklü zeolit katalizörlerin etkisi. Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 153, Ankara.
- Eremin, D.V. and Petrov, L.A. 2011. Preparation of Vitamin K3 by Oxidation of the Methyl-naphthalene Fraction, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84 (6), 988-992.
- Franck, H. 1963. The challenge in coal tar chemicals. *Industrial & Engineering Chemistry*, 55, (5), 38-44.
- Güleç, F. 2015. Metal yüklü MCM-41 ve beta zeolit katalizörler kullanılarak 2-metilnaftalinden dimetilnaftalinlerin sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 192, Ankara.
- Güleç, F., Özen A., Niftaliyeva A., Aydın A., Şimşek E. H., Karaduman A. 2017. A kinetic study on methylation of naphthalene over Fe/ZSM-5 zeolite catalysts, *Research on Chemical Intermediates*, (Basımda).
- Hale, R.C. and Aneiro, K.M. 1997. Determination of coal tar and creosote constituents in the aquatic environment. *Journal of Chromatography A*, 774, 79-95.
- Huang, G., Ji, P., Xu, H., Jiang, J., Chen, L. and Wu, P. 2017. Fast synthesis of hierarchical Beta zeolites with uniform nanocrystals from layered silicate precursor. *Microporous and mesoporous Materials*, 248, 30-39.
- Jiao, T., Li, C., Zhuang, X., Cao, S., Chen, H. and Zhang, S. 2015. The new liquid-liquid extraction method for separation of phenolic compounds from coal tar. *Chemical Engineering Journal*, 266, 148-155.
- Kong, X., Bai, Y., Yan, L. and Li, F. 2016. Catalytic upgrading of coal gaseous tar over Y-type zeolites. *Fuel*, 180, 205-210.

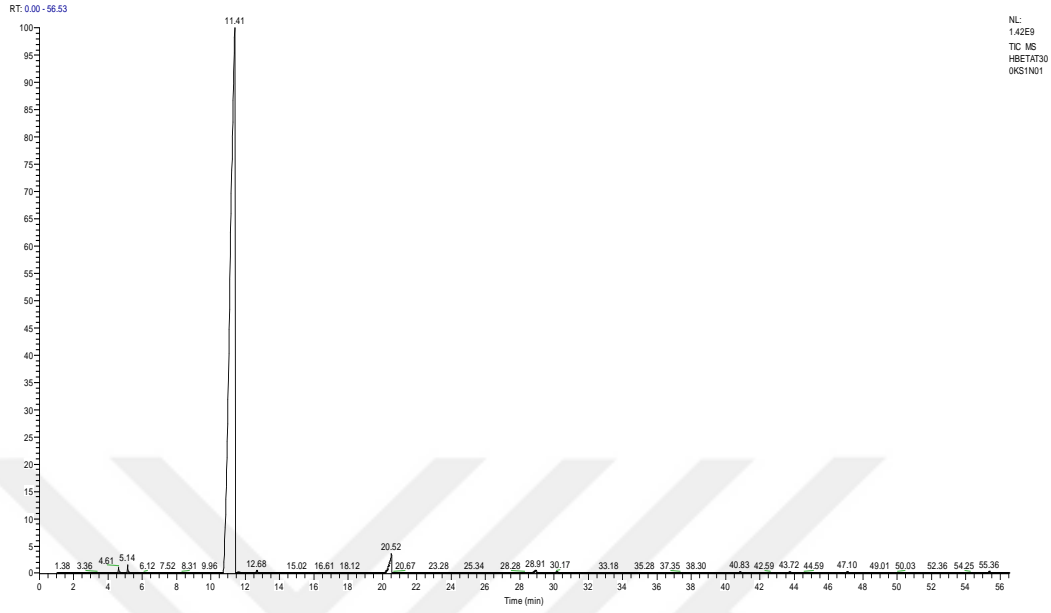
- Konuk, B. 2013. Bir zeolit-tabakalı çift hidroksit kompozitinin hazırlanması ve sulu amonyum pentaborat çözeltilerinden anyon ve katyonların adsorpsiyonunda kullanılması . Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, 50, Ankara.
- Kriovichev, V. 2013. Structural and topological complexity zeolites: An information-theoretic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*; 223-229.
- Li, C., Li, L., Wu, W., Wang, D., Toktarev, A.V. 2011. Kikhtyanin, O.V. and Echevskii, G.V., Highly selective synthesis of 2,6-dimethylnaphtalene over alkaline treated ZSM-12 zeolite. *procedia Engineering*, 18, 200-205.
- Li,C., Zhang,J., Yi,Z., Yang,H., Zhao,B., Zhan,W. and Li,J. 2016 Preparation and characterization of a novel environmentally friendly phenol–formaldehyde adhesive modified with tannin and urea. *International Journal of Adhesion Adhesives*, 66, 26-32.
- Lillwitz, L.D. 2001. Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate: precursor to polyethylene naphthalate. *Applied Catalysis A: General* 221, 337-358.
- Mafra, L., Moya, J.A.V. and Blasco, T. 2012. Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods, In: Graham A. Webb, Elsevier, 259-351.
- Matveev, K.I., Zhizzina, E.G, Odyakov, V.F., Kotseranko, Ns.S. and Shmachkova, V.P. 1996. New catalytic methods for the synthesis of vitamins K: K₃, K₄ and vicasol, *React.Kinet. Catal.Lett*, 57 (2), 375-381.
- Matveev, K.I., Odyakov, V.F. and Zhizzina, E.G. 2001. New Route to Vicasol, a Water-Soluble Form of Vitamin K₃, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74 (3), 469-472.
- Nagao, Y. 1997. Synthesis and properties of perylene pigments. *Progress in Organic Coatings*,31,43-49.
- Niftaliyeva, A. 2015. Yzeolit üzerinde dimetilnaftalinlerin üretimine metal ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi. Yüksek Lisans Tezi, , Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilimdalı, 172, Ankara.
- Niftaliyeva A., Güleç F, Şimşek E. H., Güllü M. ve Karaduman A. 2015. Cu-Y ve La-Y zeolit Katalizörleri Üzerinde 2-Metilnaftalinin Metilasyon Kinetiği. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 16(2), 167-178.
- Niftaliyeva A. ve Karaduman A. 2015. Y zeolit katalizörünün 2-metil naftalinin disproporsiyonuna katalitik etkisi. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik* , 16(2), 275-282.

- Pal, B. and Sharon, M. 2000. Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons over thin film of TiO nanoparticles; a study of intermediate photoproducts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 160, 453-460.
- Park, J., Wang, J., Lee, C. and Park, S. 2002. Methylation of naphthalene with methanol over beta, mordenite, ZSM-12, MCM-22 zeolite catalysis. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23(7), 1011-1013.
- Park, J., Wang, J., Hong, S. and Lee, C. 2005. Effect of dealumination of zeolite catalyst on methylation of 2-methylnaphthalene in a high-pressure fixed bed flow reactor. *Applied Catalysis A: General* 292, 68-75.
- Saxena, K. and Viswanadham, N. 2017. Enhanced catalytic properties of mesoporous mordenite for benzylation of benzene with benzyl alcohol, *Applied Surface Science*, 392, 384-390.
- Song, C., Shen, J., Reddy, K.M., Sun, L. and Lillwitz, L.D. 2007. Shape-selective Fe-MFI catalyst for synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation with methanol, *From Zeolites to Porous MOF Materials the 40th Anniversary of International Zeolite Conference*, 1275-1282.
- Spod, H., Lucas, M. and Claus, P. 2015. Performance of Ru/La₂O₃-ZnO Catalyst for the Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene. *Catalysts*, 5,(4), 1756-1769.
- Tamer, H.N. 2006. Synthesis and Characterization of Zeolite BETA. Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tang, W., Fang, M., Wang, H., Yu, P., Wang, Q. and Luo, Z. 2013. Mild hydrotreatment of low temperature coal tar distillate: Product composition. *Chemical Engineering Journal*, 236, 529-537.
- Wu, W., Wu, W., Kikhtyanin, O., Li, L., Toktarev, A.V., Ayupov, A.B., Khabibulin, J.F., Echevsky, G.V., Huang, J. 2010. Methylation of naphthalene on MTW type zeolites. Influence of template origin and substitution of Al by Ga. *Applied Catalysis A: General*, 375, 279-288.
- Zhang, M., Chen, B., Shen, S., Chen, S. 1997. Compositional Studies of high-temperature coal tar by g.c.-FT-i.r. analysis of middle oil fractions. *Fuel*, 76 (5), 415-423.

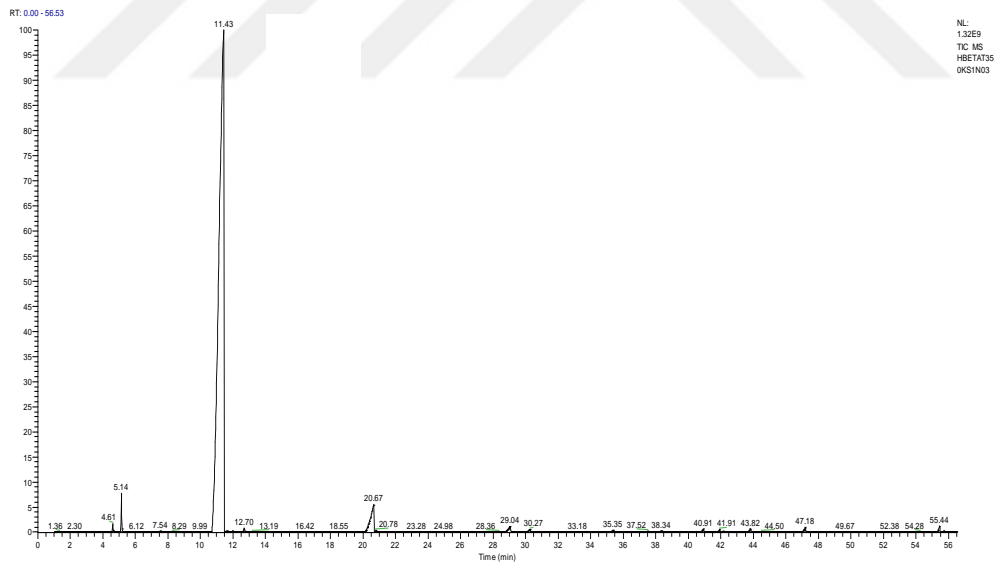
- Zhang, Y., Feng, J., Lyu, Z. and Li, X. 2014. Improved Stability and Shape Selectivity of 2,6-Dimethylnaphthalene by Methylation of Naphthalene with Methanol on Modified Zeolites. *Modern Research in Catalysis*, 3, 19-25.
- Zhao, L., Guo, X., Liu, M., Wang, X. and Song, C. 2010. Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol over NH_4F and Pt modified HZSM-5 Catalysts. *Catalysis, Kinetics and Reactors*. 18, 742-749



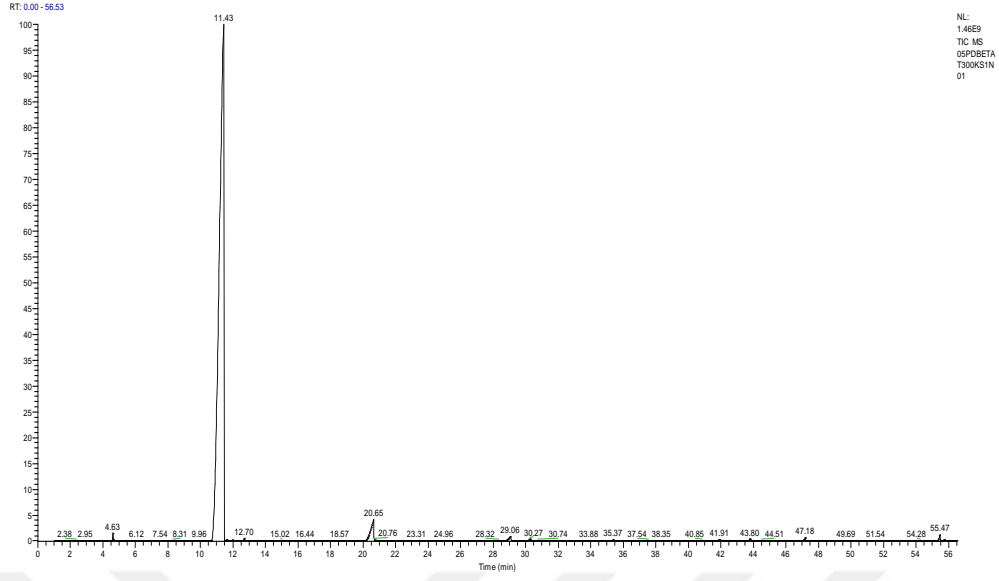
EK 1 GC-MS Pikleri



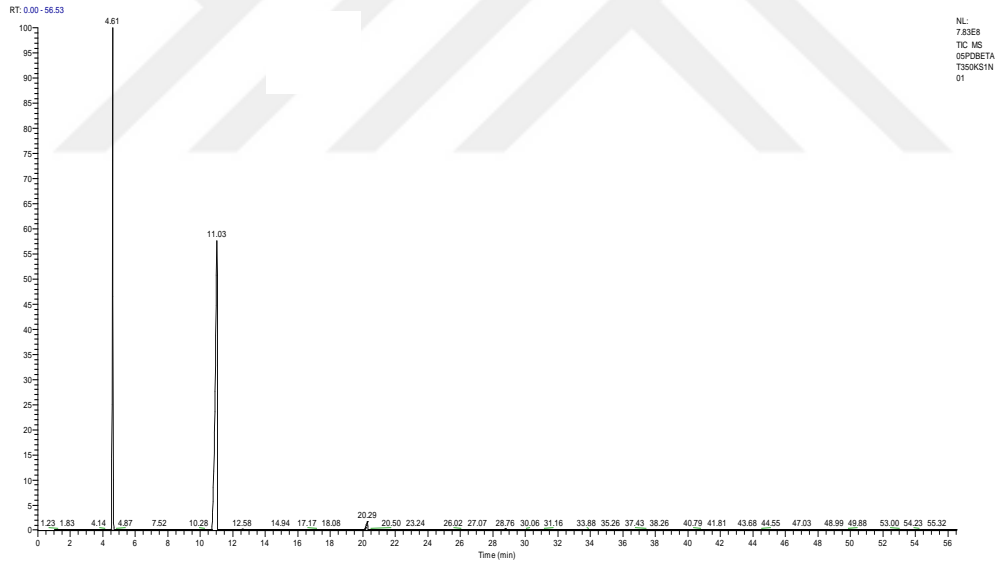
Şekil 1 H/BETA katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



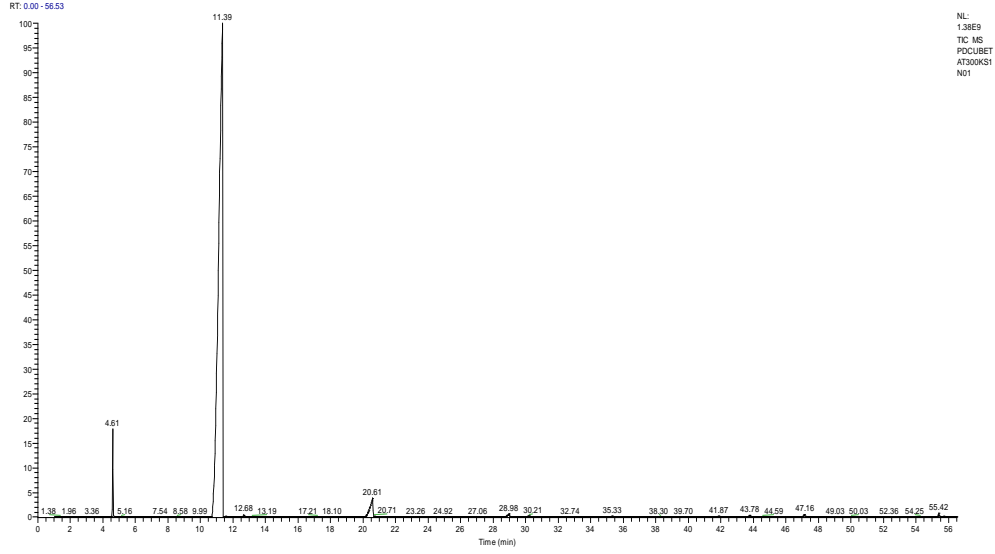
Şekil 2 H/BETA katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



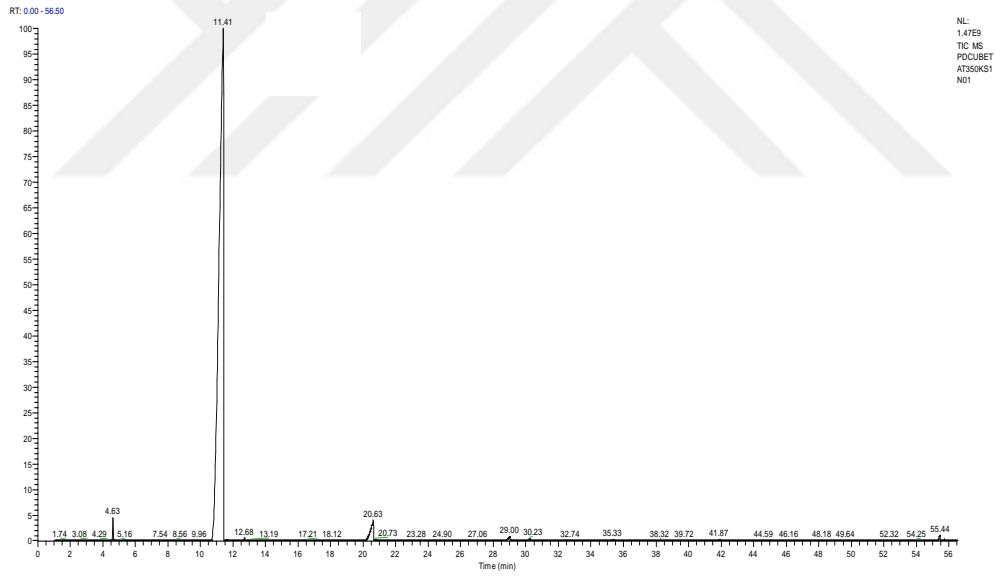
Şekil 3 Pd/BETA katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



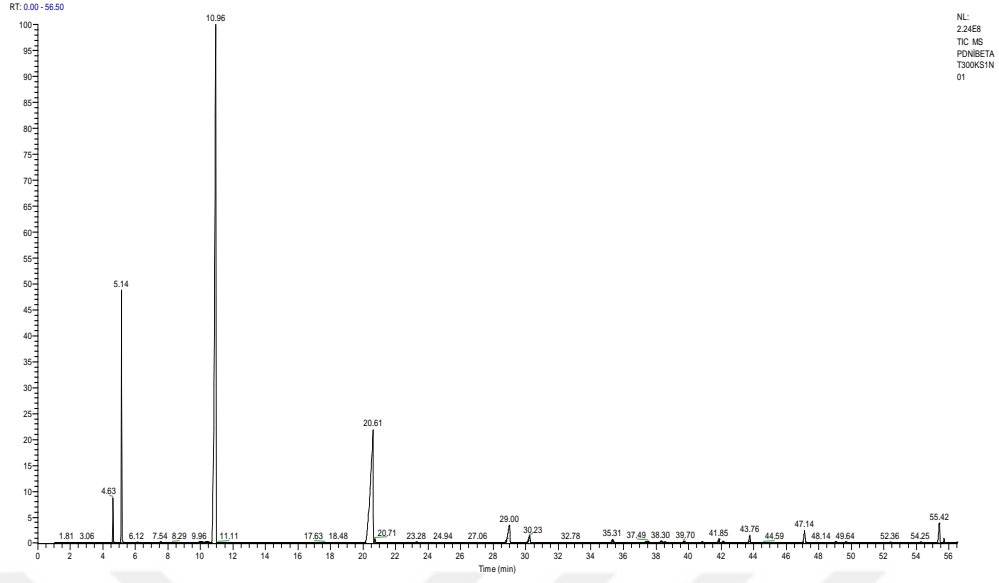
Şekil 4 Pd/BETA katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



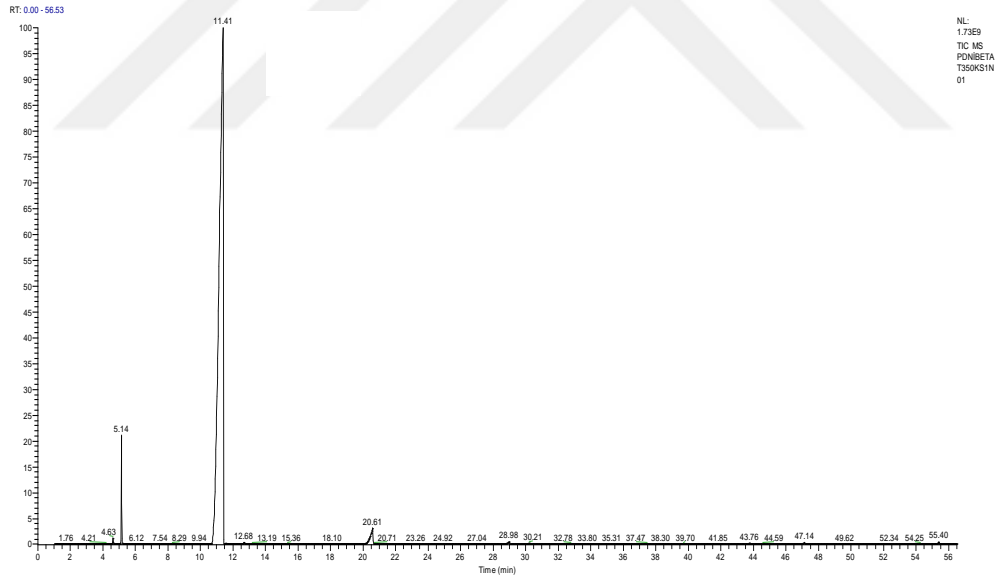
Şekil 5 Pd-Cu/BETA katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



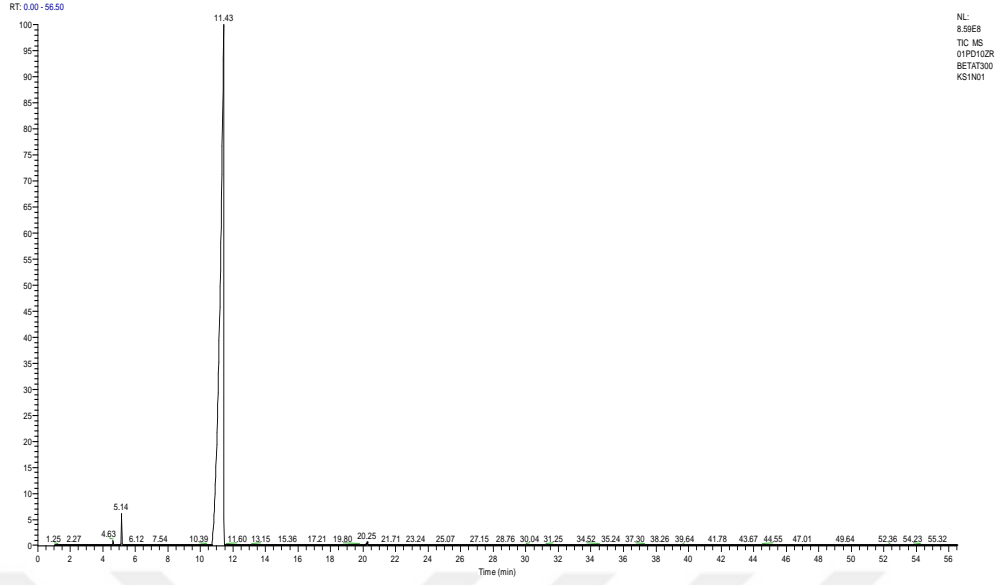
Şekil 5 Pd-Cu/BETA katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



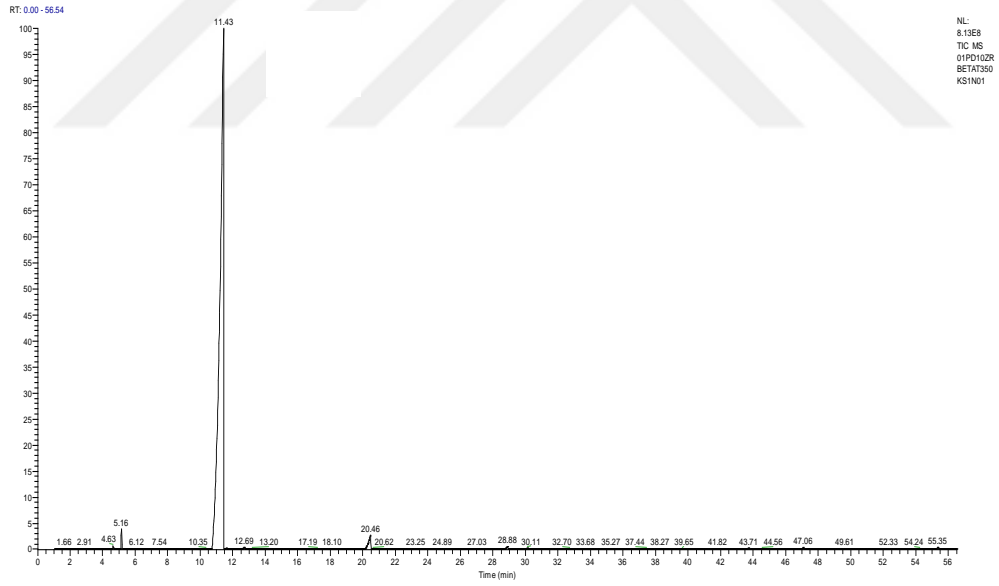
Şekil 6 Pd-Ni/BETA katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



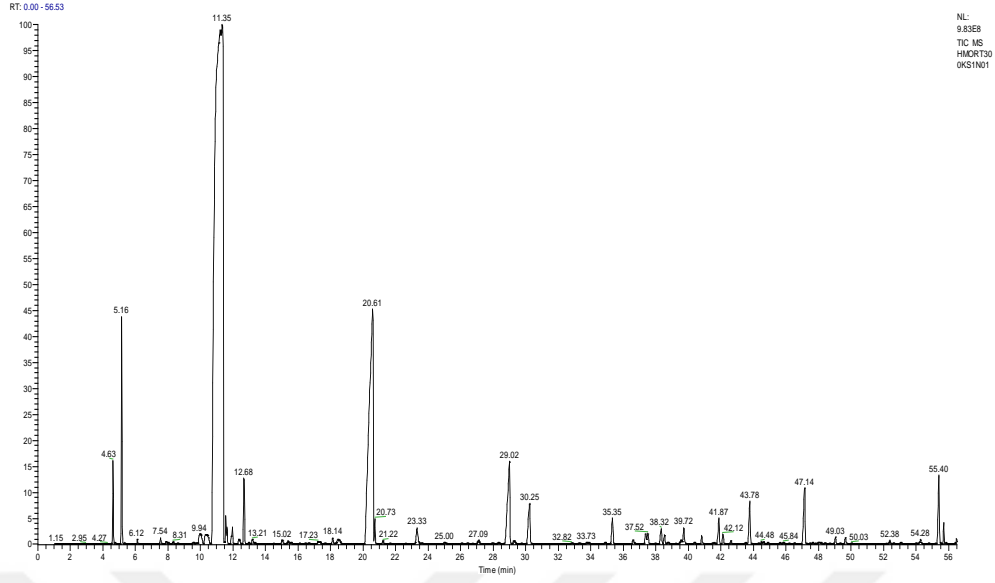
Şekil 7 Pd-Ni/BETA katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



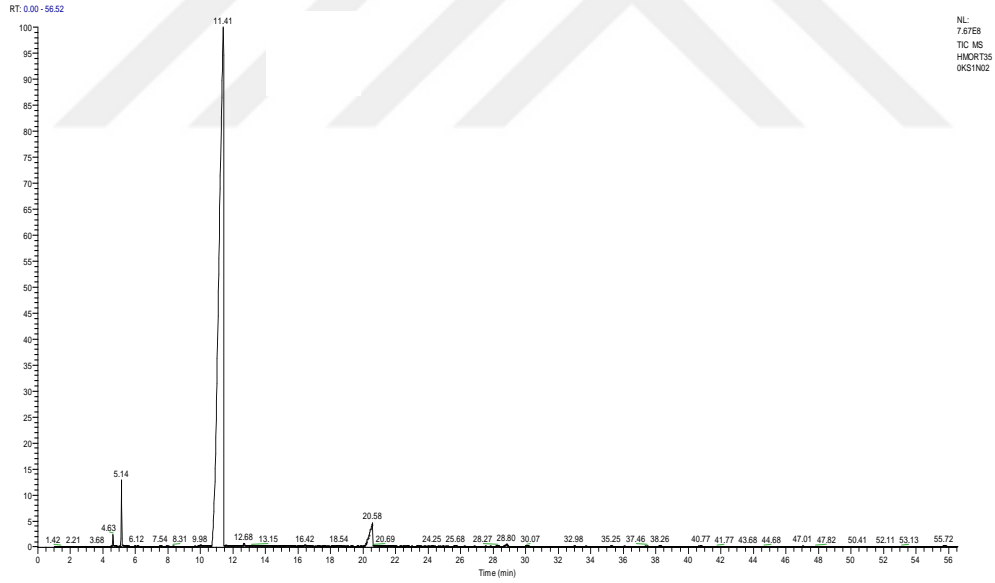
Şekil 8 Pd-Zr/BETA katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



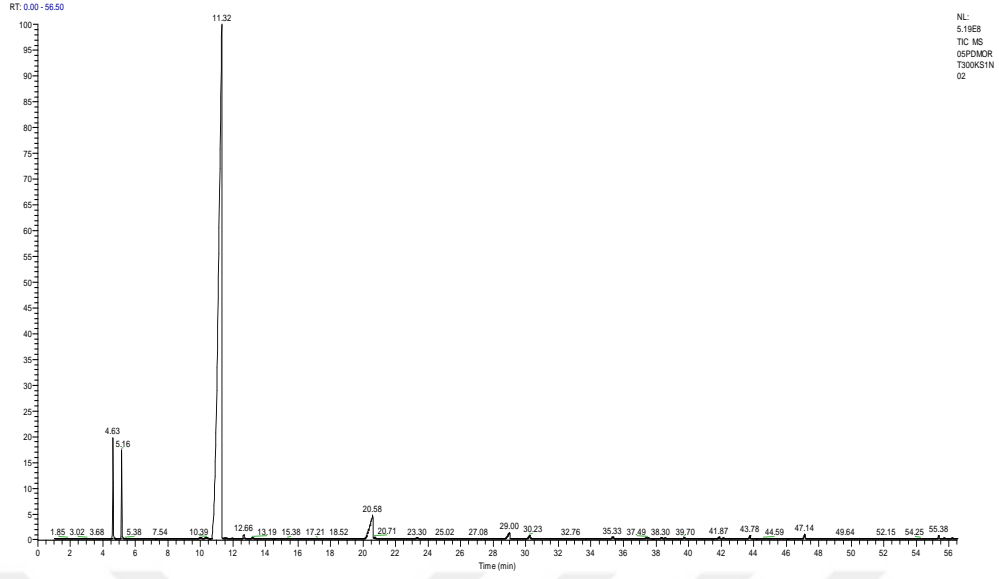
Şekil 9 Pd-Zr/BETA katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



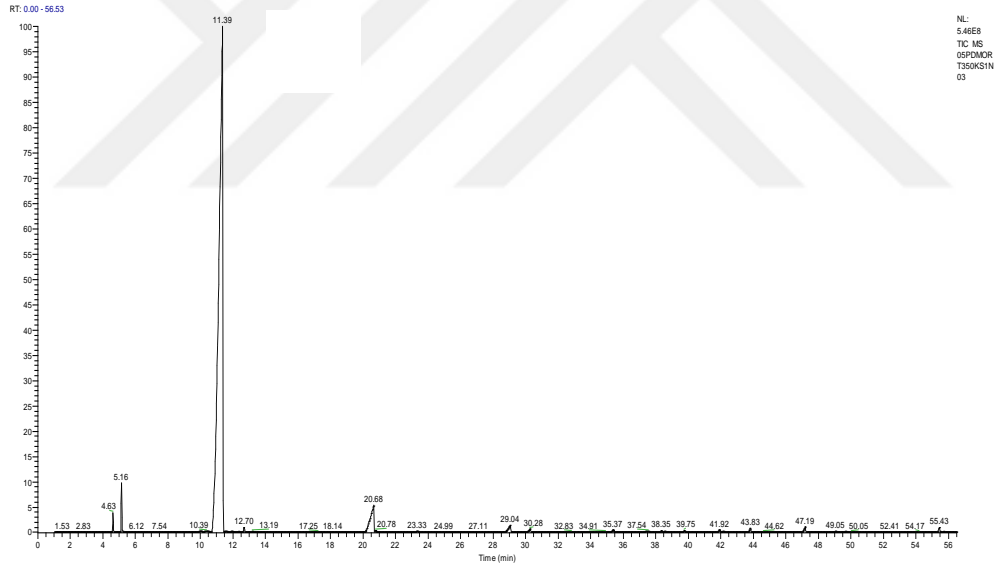
Şekil 10 H/MOR katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



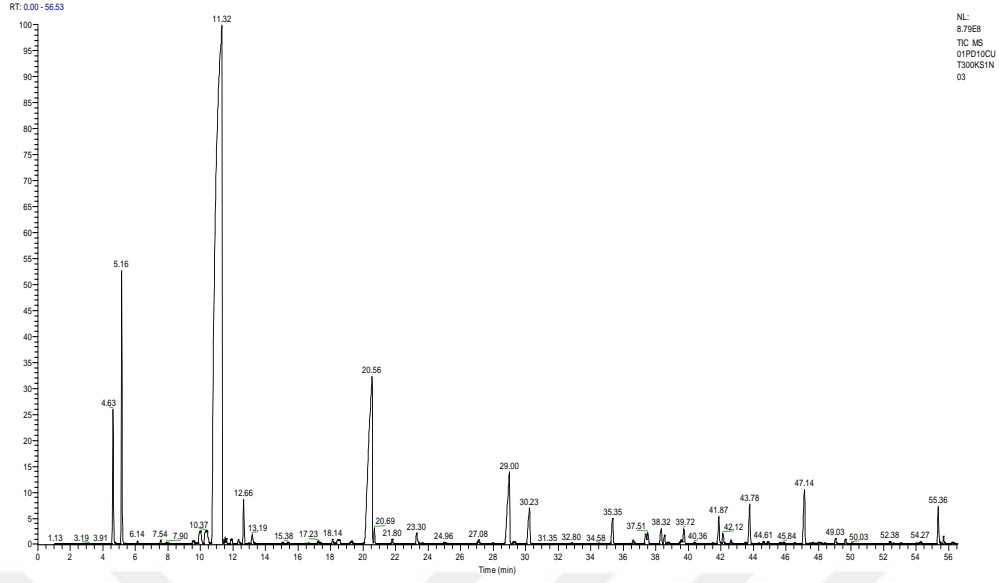
Şekil 11 H/MOR katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



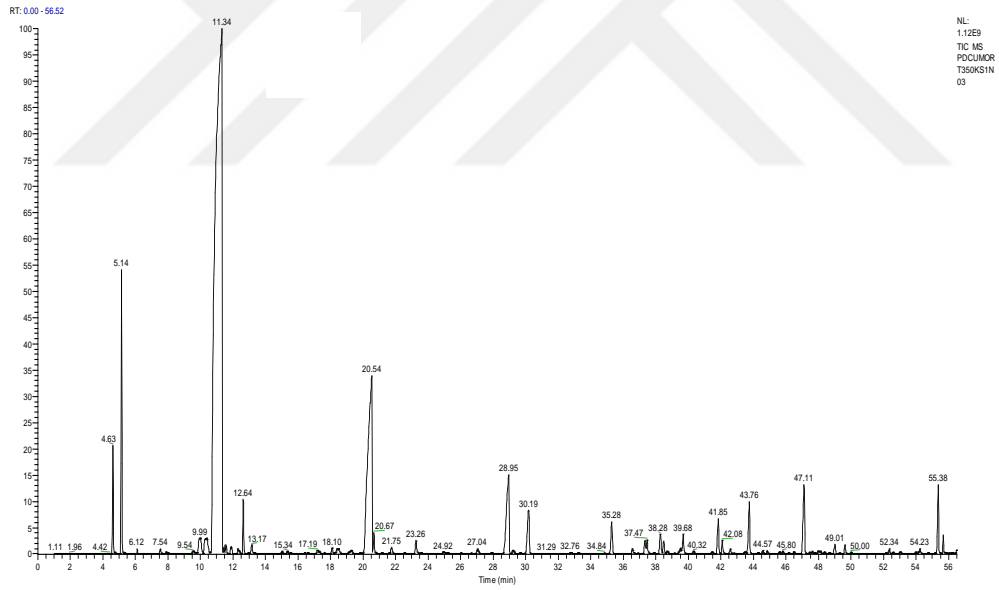
Şekil 12 Pd/MOR katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



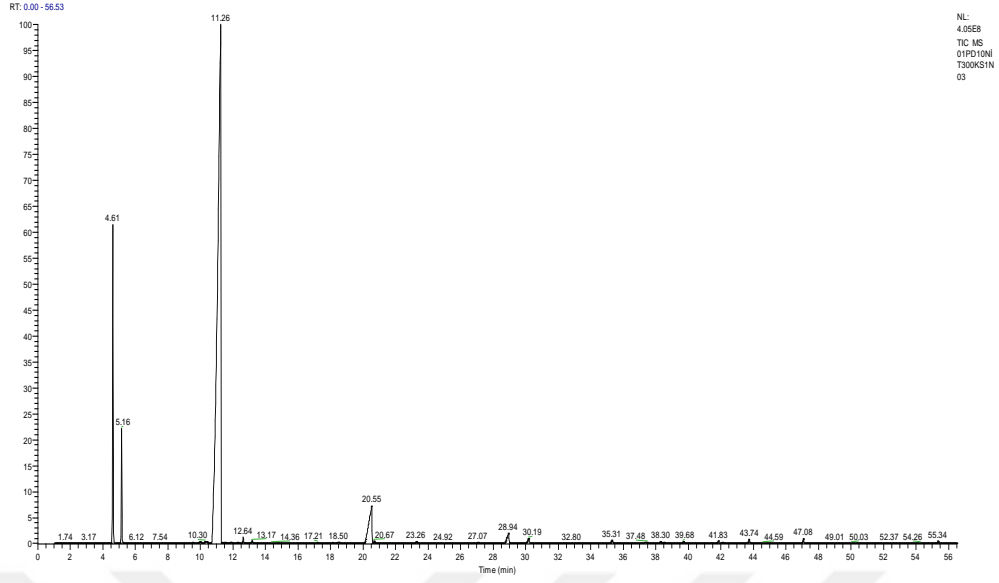
Şekil 13 Pd/MOR katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



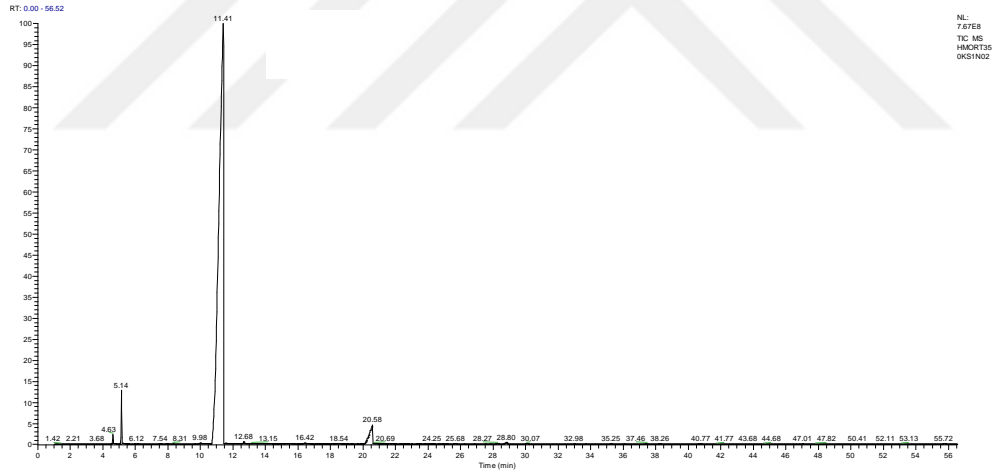
Şekil 14 Pd-Cu/MOR katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



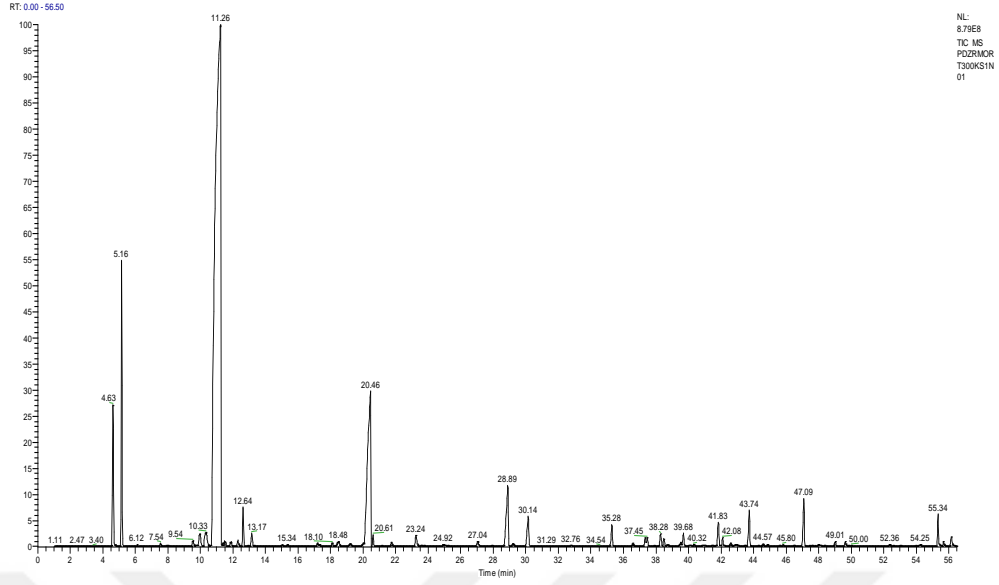
Şekil 15 Pd-Cu/MOR katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



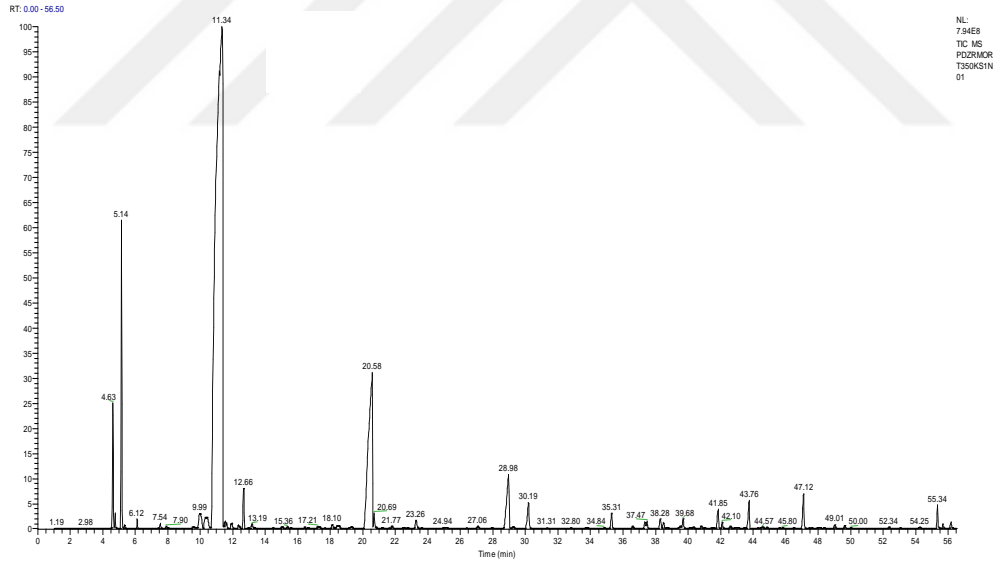
Şekil 16 Pd-Ni/MOR katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



Şekil 17 Pd-Ni/MOR katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



Şekil 18 Pd-Zr/MOR katalizör testlerinde 300°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı



Şekil 19 Pd-Zr/MOR katalizör testlerinde 350°C WHSV1 koşullarına ait ürünün kromotogramı

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aysun ÖZEN
Doğum Yeri : Kars
Doğum Tarihi : 31.03.1992
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise :Dr. Binnaz Ege Dr. Rıdvan Ege Anadolu Lisesi (2010)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik fakültesi Kimya
Mühendisliği Bölümü (2015)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2015- Ekim 2017)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

TAI (Turkish Aerospace Industries) A.Ş. (2016)

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler:

1. **Özen A.**, Güleç F., Niftaliyeva A., Karaduman A., "Methylation of naphtalene oil fraction of coal tar with methanol on metal/ bimetal doped beta zeolite catalysts" NCC6- 6th Catalysis Conferance, Bursa, Türkiye, 2016.
2. Karayılan E., **Özen A.**, Güleç F., Karaduman A., Production of 2,6-dimethylnaphtalene with methylation of naphtalene over au/mordenite zeolite catalysts" NCC6- 6th Catalysis Conferance, Bursa, Türkiye, 2016.

3. **Özen A.**, Güleç F., Karaduman A., "Enhancing methylnapthalenes content in coal tar naphtalene oil fraction using methylation with methanol over metal/bimetal doped beta zeolite catalysts", 2nd International Conferance on Organic Electroniv Metarial Technologies (OEMT), Çanakkale, Türkiye, 2016.
4. **Özen A.**, Güleç F., Karaduman A., "Effects of bimetal and metal doping on mordenite catalyst for methylation of coal tar naphtalene oil fraction", 11th ECCRIA (Europen Conferance on Coal Research and its Applications), Sheffield, UK, 2016.
5. Güleç F., **Özen A.**, Karaduman A., "Methylation of coal tar naphtalene oil fractions to increase amount of dimethylnaphtalenes using au-beta zeolite catalysts", 11th ECCRIA (Europen Conferance on Coal Research and its Applications), Sheffield, UK, 2016.

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler :

1. Güleç F., **Özen A.**, Niftaliyeva A., Aydın A., Şimşek E. H., Karaduman A., "A kinetic study on methylation of naphtalene over Fe/ZSM-5 zeolite catalysts", Research on Chemical Intermediates, (Basımda) , DOI: 10.1007/s11164-017-3090-5

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler:

- 1 **Özen A.**, Güleç F., Niftaliyeva A., Karaduman A., "Farklı silika kaynakları ile MCM-41 katalizörünün sentezi ve karakterizasyonu", 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, İstanbul, Türkiye, 2015.