

75324

**SU BUHARI İLE MODİFİYE EDİLEN H-ZSM-5
KATALİZÖRLERLE MTBE SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Alper SARIOĞLAN

75324

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ocak 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Şubat 1998

Tez Danışma : Prof.Dr.Ayşe ERDEM-ŞENATALAR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ayşe AKSOY

Doç.Dr. Tuğrul ARMAĞAN

12.03.1998

12.03.1998

12.3.98

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜH. ALPER SARIOĞLAN

ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmış olan bu çalışmada benzine oktan yükseltici olarak eklenen MTBE üretiminde kullanılan Amberlyst-15 reçinesine alternatif olarak kullanılabilecek ZSM-5 tipi katalizörlerin su buharı ile modifiye edilerek incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmalarında bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. Ayşe Erdem-Şenatalar 'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarında tecrübesiyle bana yol gösteren, her konuda yardımcı olan Sayın Araş.Gör. Beril Koçak 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan, ilgilerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Y.Doç.Dr. Ahmet Sirkecioğlu 'na ve sürekli fikir alış verişinde bulunduğum, bana her an yardımcı olmaya hazır Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren ve tezimin yazılmasında büyük yardımlarını gördüğüm sevgili kardeşim Göknil'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 1998

Alper Sarıoğlu

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Zeolitler	3
2.2. Zeolitlerin Katalizör Olarak Özellikleri ve Uygulamaları	4
2.3. ZSM-5: Yapısı, Fiziksel ve Katalitik Özellikleri ve Endüstriyel Uygulamaları	5
2.4. MTBE	7
2.4.1. MTBE Üretimi	9
2.5. MTBE Sentezi Üzerine Yapılan Laboratuar Çalışmaları	11
2.5.1. Amberlyst-15 ile Yapılan Çalışmalar	11
2.5.2. Zeolit Katalizörlerle Yapılan Çalışmalar	13
2.6. Zeolit Modifikasyonu	15
2.7. Su Buharı Modifikasyonu	17
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
3.1. Deneylerde Kullanılan Katalizör Örnekleri	24
3.2. Su Buharı Modifikasyon Düzeneginin Tanıtılması	25
3.3. Su Buharı Modifikasyon Deneyleri İçin Belirlenen Çalışma Koşulları	27
3.4. Su Buharı Modifikasyon Deneyinin Yapılışı	27
3.5. MTBE Test Reaksiyonu Deneyi	28
3.5.1. MTBE Sentezi İçin Kullanılan Reaktanlar	28
3.5.2. MTBE Sentezi Deney Düzeneginin Tanıtılması	29
3.5.3. Reaktör Çıkış Akımının Analizi	32
3.5.4. Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	33
3.5.5. MTBE Sentezi Test Reaksiyonu Deneylerinin Yapılışı	34
3.5.6. Deney Sonuçlarına Uygulanan Hesaplamalar	34
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
VARGILAR	51

KAYNAKLAR	53
EKLER	56
ÖZGEÇMİŞ	60



SEMBOL LİSTESİ

MeOH	: Metanol
IB	: İzobütilen
N ₂	: Azot
P _i	: i-bileşenin kısmi basıncı, atm
P _i [°]	: i-bileşenin saf buhar basıncı, atm
F _{To}	: Tüm bileşenlerin başlangıçtaki molar akış hızı, mol/dak
F _i	: İ bileşenin molar akış hızı, mol/dak
G _i	: İ bileşenin kütleli akış hızı, g/dak
M _i	: İ bileşenin molekül ağırlığı, g/mol
WHSV	: Boşluk hızı, h ⁻¹
W/F _{To}	: "Reciprocal" boşluk hızı, g kat/(mol/h)
W	: Katalizör ağırlığı, g
X _i	: i-bileşeni için elde edilen % dönüşüm (MTBE'e)
-r _i	: i-bileşenine göre reaksiyon hızı, μmol/g.s
E _a	: Aktivasyon enerjisi, kJ/mol
x _i	: i-bileşenin sıvı karışımı içerisindeki mol fraksiyonu
y _i	: i-bileşenin gaz karışımı içerisindeki mol fraksiyonu
v	: Stokiyometrik katsayı
ΔH _f [°] (298K)	: İ bileşenin 298 K'deki oluşum entalpisi, kJ/mol
ΔH [°] (T)	: T sıcaklığında reaksiyonun entalpi değişimi, kJ/mol
C _{pi}	: İ bileşenin ısı kapasitesi, kJ/mol. K
ΔG [°]	: Gibbs serbest enerji değişimi, kJ/mol

$\Delta S^\circ(T)$: Entropi değişimi

$S_{ij}(298\text{ K})$: İ bileşeninin 298K'deki standart entropisi, kJ/mol.



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.3.a. ZSM-5'in kanal sistemi	5
Şekil 2.3.b. ZSM-5'in iskelet yapısı	5
Şekil 2.4.1. Oksijenli oktan yükselticilerin karışım içindeki miktarı ile karışımın buhar basıncı arasındaki ilişki	8
Şekil 2.5.2.1. ZSM-5 ve Amberlyst-15 katalizörlerinin MTBE seçiciliklerinin MeOH/IB oranına bağımlılığı	15
Şekil 2.7.1. Aynı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip HZSM-5 ve su buharı ile modifiye edilmiş HZSM-5 katalizörünün tetrahedral alüminyum içeriğinin aktiviteye bağımlılığı	19
Şekil 2.7.2. Su buharı kısmi basıncının HZSM-5'in hekzan kraking aktivitesi üzerine etkisi	20
Şekil 2.7.3. Su buharı modifikasyonu ile artan aktivitenin HZSM-5'in Al içeriğine olan bağımlılığı	21
Şekil 2.7.4. HZSM-5 yapısında bulunan izole edilmiş alüminyum ile çift alüminyum merkezlerinin sayısının HZSM-5'in alüminyum içeriğine bağımlılığı	21
Şekil 3.1. Su buharı modifikasyon sistemi	26
Şekil 3.2. Katalitik reaksiyon testlerinde kullanılan sistem	30
Şekil 4.1. Orijinal HZSM-5 katalizörleri ve Amberlyst-15 ile gerçekleştirilen MTBE sentezi için dönüşmelerin sıcaklık ile değişimi	38
Şekil 4.2. Orijinal HZSM-5 katalizörleri ve Amberlyst-15 ile gerçekleştirilen MTBE sentezi için reaksiyon hızlarının sıcaklık ile değişimi	39
Şekil 4.3. Kullanılan orijinal HZSM-5 katalizörlerinin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının MTBE dönüşmesi üzerindeki etkisi	40
Şekil 4.4. Kullanılan orijinal HZSM-5 ve Amberlyst-15 katalizörleri için Arrhenius ilişkisi	42

Şekil 4.5.	Su buharı ile işlem görmüş (300°C) HZSM-5 katalizörleri için Arrhenius ilişkisi	43
Şekil 4.6.	Su buharı ile işlem görmüş (535°C) HZSM-5 katalizörleri için Arrhenius ilişkisi	43
Şekil 4.7.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 30 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen MTBE dönüşmelerinin sıcaklıkla değişimi	45
Şekil 4.8.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 30 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen reaksiyon hızlarının sıcaklıkla değişimi	45
Şekil 4.9.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 50 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen MTBE dönüşmelerinin sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 4.10.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 50 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen reaksiyon hızlarının sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 4.11.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 80 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen MTBE dönüşmelerinin sıcaklıkla değişimi	47
Şekil 4.12.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 50 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen reaksiyon hızlarının sıcaklıkla değişimi	47
Şekil 4.13.	300°C'de modifiye edilen HZSM-5 katalizörlerinin SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranlarının MTBE dönüşmesi üzerindeki etkisi	50
Şekil 4.14.	535°C'de modifiye edilen HZSM-5 katalizörlerinin SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranlarının MTBE dönüşmesi üzerindeki etkisi	50

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.3.1. ZSM-5'in katalizör olarak kullanıldığı prosesler	7
Tablo 2.4.1. Bazı oksijenli oktan yükselticiler ve önemli özellikleri	9
Tablo 2.5.2.1. ZSM-5, ZSM-11 ve Amberlyst-15 katalizörlerinin MTBE sentezinde kullanımı ile elde edilen sonuçlar	14
Tablo 3.1. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları farklı olan ZSM-5 katalizörlerinin bazı özellikleri	24
Tablo 3.2. Amberlyst-15 katalizörünün fiziksel özellikleri	25
Tablo 3.3. HZSM-5 katalizörlerine uygulanan su buharı modifikasyon şartları	27
Tablo 3.4. Metanol, izobütülen ve azota ait fiziksel özellikler	28
Tablo 3.5. Reaksiyon sisteminin elemanları	31
Tablo 3.6. MTBE sentez deneylerinin koşulları	33
Tablo 4.1. MTBE sentez katalizörleri ile elde edilen dönüşme değerleri (%)	36
Tablo 4.2. MTBE sentez katalizörleri ile elde edilen reaksiyon hızları, $-r_{\text{MeOH}}$, $\mu\text{mol/g.s}$	37
Tablo 4.3. Kullanılan zeolit katalizörlerin ve Amberlyst-15'in asit merkez sayıları ve MTBE sentezinde asit merkez başına elde edilen dönüşme değerleri (TOF) s^{-1}	41
Tablo 4.4. Çalışılan katalizörlere ait aktivasyon enerjisi değerleri	44

ÖZET

Benzine katkı maddesi olarak eklenen oksijenli oktan yükselticilerden biri olan MTBE'nin (metil tersiyer bütül eter) kullanımı son zamanlarda büyük bir artış göstermiştir. Bu artışın en önemli sebeplerinden biri ABD 'de yürürlüğe giren temiz hava yönetmeliği ile kurşunlu oktan yükselticilerin kullanımına getirilen büyük kısıtlamadır.

MTBE, ticari olarak asidik iyon değiştirici bir reçine olan Amberlyst-15'in katalizör olarak kullanıldığı izobütülen ile metanol arasındaki reaksiyon ile üretilmektedir. Fakat termodinamik sınırlamalar, reçine katalizörün yüksek sıcaklıklarda kararsız olması ve 90°nin üzerindeki sıcaklıklarda yan ürün oluşumu nedeniyle çok düşük olan seçicilik, MTBE sentezinde alternatif bir katalizör geliştirmeyi zorunlu kılmıştır.

Bu çalışmada, HZSM-5 tipi katalizörlerin MTBE sentez aktivitelerinin su buharı ile işlem yoluyla artırılabilme olanağı araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına(30,50,80) sahip bir seri HZSM-5 katalizörü biri daha yüksek sıcaklıkta (300°C,535°C) olmak üzere iki farklı koşulda su buharı ile modifiye edilerek bu örnekler ile MTBE sentezi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar modifiye edilmemiş HZSM-5 örnekleri ve Amberlyst-15 ile gerçekleştirilen MTBE sentezi deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

300°C'de modifiye edilmiş HZSM-5 örnekleri ile MTBE sentezinde elde edilen düşük dönüşme değerleri, 300°C'de uygulanan su buharı modifikasyonunun HZSM-5 zeolitlerinin aktivitesini artırmadığını göstermektedir.

535°C'de modifiye edilen HZSM-5 örnekleri arasında yalnızca $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan HZSM-5 ile elde edilen dönüşme değerleri modifiye edilmemiş örnek ile elde edilen dönüşmelerden yüksek çıkmıştır. Daha düşük $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranında (30) modifikasyon işleminin dönüşmeyi artırmamış olması, su buharı ile işlem sonucu oluşan yapı dışı alüminyum atomlarının sayısının daha yüksek olması sonucunda bu atomların zeolitın gözenek sistemini tıkmış olmasına bağlanmıştır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı daha yüksek olan (80) örnek için ise, zaten az olan asit merkez sayısının, modifikasyon sonucu daha da azalmış olduğu ve kuvvetli asit merkezleri oluşturan Al çiftlerinden yeterince oluşamadığı düşünülmektedir. MTBE sentez aktivitesi modifikasyonla artırılabilmiş $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan HZSM-5 örneğinde, asit merkez sayısının azalmasına karşın, asit merkez kuvvetlerindeki artış, katalizörün aktivitesini artırmıştır. Modifikasyon sonucu gücü artan aktif merkezlerin sayısının zeolitın alüminyum içeriğinin kuvvetli bir fonksiyonu olduğu ve modifikasyon koşullarının, orjinal örneğin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına göre optimize edilebileceği anlaşılmaktadır.

MTBE SYNTHESIS WITH HZSM-5 CATALYST

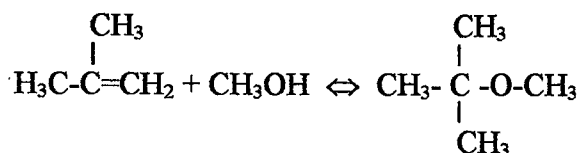
SUMMARY

The use of oxygenates as octane enhancing additives has gained great importance in the recent years due to environmental problems caused by the conventionally employed octane enhancing additives which are mainly responsible for the presence of lead in the commercial gasoline. The Clean Air Act Amendment, put into effect in the U.S.A., is the main reason for the limitations brought about to the use of the conventional additives since these lead to the production of gasoline that contains lead. On the other hand, the oxygenates may supply gasoline free from lead and have an excellent antiknocking performance. They also play a very important role in reducing the toxic gas emissions such as carbonmonoxide.

Ethers such as methyl tertiary butyl ether (MTBE), ethyl tertiary butyl ether (ETBE), and tert-amyl methyl ether (TAME) and alcohols such as methanol and ethanol are the main types of oxygenates used. Among the various types of oxygenates, ethers are the best choice for improving the quality of gasoline since they can be much more perfectly mixed with gasoline with respect to alcohols.

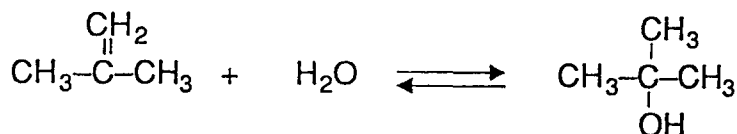
MTBE and gasoline have densities very close to each other so they can make a perfect mixture. This fact ensures MTBE to be the most commonly used oxygenate among ethers. As a result, the production of MTBE has substantially increased during the last few years.

MTBE is commercially produced by the liquid phase chemical reaction taking place between methanol and isobutylene in the presence of the Amberlyst-15 catalyst, a commercial acidic ion exchange resin, at temperatures of 40-80°C and a pressure of 1.5 Mpa. The reaction which is reversible and highly exothermic may be expressed as:

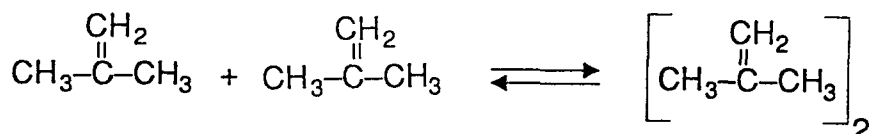


The heat of reaction is -37 kJ/mol. The maximum amount of conversion is determined by the thermodynamic equilibrium limitations. Since the reaction is exothermic, at high temperatures although reaction rate increases the equilibrium conversion decreases. The following side reactions may also take place at high temperatures:

- The reaction of isobutylene with water to give tertiary-butyl alcohol (TBA).



- Isobutylene dimerization resulting in diisobutylene (DIB).



- The reaction of methanol with another methanol to give dimethyl ether and water.



The unstability of the Amberlyst-15 resin at temperatures above 90°C, the low selectivity due to side reactions occurring at high temperatures and the thermodynamic equilibrium limitations have made the development of an alternative catalyst necessary. Among the catalysts tested for the synthesis of MTBE, the zeolites HZSM-5 and HZSM-11 are the most promising ones.

There are many advantages of using ZSM-5 for the MTBE synthesis. First of all, It has a high thermal stability and is not corrosive. Moreover, ZSM-5 has a high catalytic activity as well as a high MTBE selectivity. It is also possible to obtain high MTBE yields at high temperatures.

Besides the many advantages of HZSM-5, low MTBE conversion obtained in comparison with Amberlyst-15 presents the main difficulty concerning its commercial use in the MTBE synthesis. To solve this problem, modification methods may be tested in order to enhance MTBE synthesis activity.

Since the activity of zeolites is originating from their acidic nature and the acidity of zeolites is related to the number and strength of acid sites, various modification methods are employed to provide change in the number and strength of acid sites. In this way, changes in the activity of the zeolites may be provided.

The modifications applied to the zeolites generally involve the dealumination of the framework of the zeolites. The dealumination process increases the SiO₂/Al₂O₃ ratios of the zeolites because the aluminum atoms in the framework turn into extraframework aluminum located in the channels and cavities of the zeolites. The catalytic properties

of the high silica zeolites obtained by dealumination are expected to differ from those of the samples with the same $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios which are synthesized directly. The reasons for this fact are the presence of nonframework aluminum as well as the crystal defects.

Steam treatment is a well known modification method leading to dealumination. It is a hydrothermal treatment which causes high temperature-hydrogenolysis of Si-O-Al bonds resulting in limited damage to the structure thus causing the formation of mesapores. The pores formed are partially filled by silicon atoms from the amorphous SiO_2 originating from the damaged crystal regions.

Steam treatment is controlled by four factors, namely the temperature of the catalyst bed, the partial pressure of the water vapor in the inert gas that is fed onto the catalyst bed, the flow of the carrier gas and the duration of the steam treatment process.

The studies on the effects of steaming conditions applied have shown that a high partial pressure of the water vapor, a high temperature of the catalyst bed and a long period of steaming time all cause severe steaming leading to a loss in the activity. On the other hand, milder steaming conditions favor the activity enhancement of the zeolites.

The activity enhancement occurring after the steaming process is thought to arise from the interaction between framework and nonframework aluminum. This activity enhancement is directly related to a decrease in the number of acid sites since it is known that the strong interactions between the acid sites of the unmodified zeolites result in a loss of their strength. On the other hand, a decrease in the number of the acid sites occurring after the steam treatment process leads to a decrease in the strength of the interaction between them and results in the formation of stronger acid sites than the ones found in the structure of the unmodified zeolites.

The purpose of this study is to investigate the possibility of enhancing the activity of the HZSM-5 catalyst to be used in MTBE synthesis. For this aim, a series of HZSM-5 catalysts with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios have been treated with steam and the test reactions for MTBE synthesis have been carried out. The results obtained for the steam-treated HZSM-5 samples have been compared with those obtained with the ones that have not been treated with steam but have the same $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios as well as Amberlyst-15.

The process of steam treatment was carried out under two different conditions. Before the treatment, the catalyst was activated under N_2 stream for 4 hours. The catalyst bed was held either at 300°C or at 535°C . The carrier gas was fed into the saturator which was full of distilled water and thus was saturated with water vapor. Then the carrier gas was fed onto the catalyst bed under predetermined conditions. The vapor pressure of the carrier gas was controlled by the temperature of the water bath in which the stainless steel saturator was placed. The temperature of the catalyst bed was measured by means of a Ni-CrNi thermocouple while the temperature of the water bath was controlled by a contact thermometer.

MTBE synthesis was carried out in a stainless steel reaction system. The gases were fed from pressurized tanks while methanol was fed by a dosage pump. The reactants were first sent to a preheating region full of glass beads and then to the reactor. In the preheating region, methanol was vaporised and a perfect mixing of the reactants took place. Afterwards, the mixture was sent to the gas chromatography instrument which was equipped with a FID and a Porapak Q column, via the by-pass line in order to control the composition of the mixture. After verifying the mixture which was a prerequisite for determining the reaction conditions, the reactants were fed to the reactor. The inner and outer temperatures of the reactor were measured by Ni-CrNi thermocouples, one placed inside the catalyst bed and the other placed on the outer surface of the reactor close to the catalyst.

MTBE synthesis test reactions were carried at the temperatures of 60, 70, 80 and 90°C, using a methanol to isobutylene ratio of 1 and a GHSV of 17h⁻¹.

For the unsteamed HZSM-5 samples, the MTBE yield and the reaction rates increased with the SiO₂/Al₂O₃ ratio until a maximum value corresponding to a SiO₂/Al₂O₃ ratio of 80 was attained. It has been determined that a SiO₂/Al₂O₃ ratio of 80 is an optimum value for MTBE synthesis. The same behavior has been observed for the HZSM-5 catalysts steamed at 535°C and 300°C, respectively but the maximum amount of conversion of MTBE for the former one has been obtained at a SiO₂/Al₂O₃ ratio of 50 while for the latter one it has been obtained at 80. Since the same optimum SiO₂/Al₂O₃ value has been obtained for the unsteamed and steamed samples at 300°C, it is apparent that steaming at 300°C is a mild treatment and no improvement was obtained in the MTBE conversions. On the other hand, steaming at 535°C provides a different optimum SiO₂/Al₂O₃ ratio. When a HZSM-5 sample having a SiO₂/Al₂O₃ ratio of 50 was employed, a higher amount of MTBE conversion was attained at reaction temperatures of 80°C and 90°C. It is thought that steaming at 535°C has a more severe effect and thus provides a more effective dealumination in the zeolite structure. As a result, formation of acid sites stronger than the ones pertaining to both of the HZSM-5 samples steamed at 300°C and unsteamed was observed. The fact that steaming at 535°C of the HZSM-5 sample with a SiO₂/Al₂O₃ ratio of 30 did not provide a catalyst with higher activity may be related to the higher number of acid sites in the original sample which may have resulted in higher amount of extraframework aluminum species that might have blocked the diffusion pathways in the pore network. On the other hand, steaming of the HZSM-5 sample with a SiO₂/Al₂O₃ ratio of 80 did not result in an activity increase either. This may be related to the already smaller number of acid sites in the original catalyst, that must have further decreased as the result of dealumination provided by steam treatment. Very few acid sites must have remained and as a result the aluminum pairs required to enhance the activity probably could not form in the treated sample.

As mentioned before, the number of the acid sites and the distance between them are indications of the level of the activity of the zeolite. Accordingly, as the number of acid sites increases, the distance between them shortens. A short distance results in an excess amount of interaction between the acid sites and thus in the loss of strength of the acid sites. For this reason, the enhancement of the number of the acid sites is directly related with the acid site concentration of the original zeolites.

The low amount of MTBE conversions obtained for the HZSM-5 catalysts having $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios of 150 and 280 indicate that the increased strength of the acid sites in these samples was not sufficient to compensate for the decrease in their number.

The fact that activity increase was achieved for the sample with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 50 and not for those with 30 or 80 indicates that the modification conditions could be varied to optimize the MTBE activity, with respect to the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of the original HZSM-5 samples.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Benzine katkı maddesi olarak eklenen oksijenli oktan yükselticiler arasında MTBE (metil tersiyer bütül eter) kullanımı son on yılda büyük bir artış göstermiştir(1). Bu süreçte MTBE üretimi on kat artmış (2,3) ve yıllık üretim kapasitesi dünyada 12 milyon tona ulaşmıştır. Bu miktarın 1998 yılına kadar 20 milyon ton/yıl'a ulaşacağı tahmin edilmektedir. MTBE üretimindeki bu büyük artışın en önemli sebeplerinden biri Amerika Birleşik Devletleri'nde yürürlüğe giren Temiz Hava Yönetmeliği (EPA,1992) ile benzindeki kurşunlu oktan yükselticilerin kullanımına getirilen büyük kısıtlamadır. MTBE, ETBE (etil tersiyer bütül eter) veya TAME (ters amil metil eter) gibi oksijenli oktan yükselticiler aynı zamanda karbon monoksit gibi ekzos emisyonlarından kaynaklanan kirleticilerin giderilmesi yönünde önemli bir rol oynarlar.

MTBE, ticari olarak asidik iyon değiştirici reçinelerin katalizör olarak kullanıldığı izobütülen ile metanol arasındaki reaksiyon ile üretilmektedir. Termodinamik sınırlamalar ve reçinenin yapısının yüksek sıcaklıkta kararsız olması nedeniyle, reaksiyon 100 °C'nin altında bir sıcaklıkta 15 bar basınçta sıvı fazda gerçekleştirilir(4). Ekzotermik olduğundan, denge, düşük sıcaklıklarda ürün verimini arttırmaktadır. Reçine katalizör 90°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararsızdır. 90°C'nin üzerinde reçinenin seçiciliği düşmekte ve yan ürün olarak izobütülen dimerizasyonundan diizobütülen, izobütülen ile su arasındaki reaksiyondan tersiyer bütül alkol (TBA), metanol dimerizasyonundan ise dimetil eter (DME) oluşmaktadır. MTBE sentezinde ticari katalizör Amberlyst-15 'in kullanımından doğan bu zorluklar nedeniyle alternatif katalizör geliştirmeye yönelik çalışmalara hız verilmiştir. Bu çalışmalarda yüksek ısı kararlılık, yüksek katalitik aktivite ve şekil seçici özellikleri gibi bilinen üstünlüklerinden dolayı ZSM-5 ve ZSM-11 zeolitleri de denenmiştir. Ancak ticari katalizör Amberlyst-15'e göre reaksiyon hızlarının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle zeolit katalizörlerin MTBE sentez aktivitelerini yükseltmeye yönelik modifikasyon çalışmaları önem taşımaktadır.

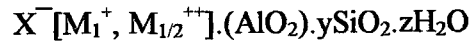
Bu çalışmanın amacı, HZSM-5 tipi katalizörlerin MTBE sentez aktivitelerinin su buharı ile işlem yoluyla artırılabilme olanağının araştırılmasıdır. Bu amaçla, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları farklı bir seri HZSM-5 katalizör örneği su buharı ile modifiye edilmiş ve bu örnekler ile 60-90°C arasındaki sıcaklıklarda MTBE sentez deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar modifiye edilmemiş HZSM-5 örnekleri ve Amberlyst-15 ile aynı şartlarda yapılan deneylerden elde edilenlerle karşılaştırılmıştır.



BÖLÜM 2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Zeolitler

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel yapı formülü



olarak gösterilir. Burada M^{+} , Na^{+} yada K^{+} gibi tek değerlikli bir katyon, M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerlikli bir katyondur.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 yada AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve köşelerde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlarca sağlanır. Zeolitin kristal yapısını dengeleyen katyonlar zeolitin üstün kullanım özelliklerinin esas nedenidir. Çünkü yapıdaki katyonlar diğer katyonları içeren çözeltilerle temasa geldiğinde onlarla yer değiştirebilme özelliğindedir. Bu şekilde farklı katyonlara sahip zeolitler hazırlamak mümkündür.

Sulu ortamda hareket edebilen katyonlar zeolitin kristal yapısında bulunan su ısıtılarak uçurulduğunda kafes ve kanalların belirli bölgelerinde sabit duruma geçerler. Katyonların sabit duruma geçtiği konuma bağlı olarak zeolitin etkin gözenek çapı

değişen oranlarda azalır. Katyon değiştirme yoluyla değişik gözenek boyutlarında ve dolayısıyla değişik molekül eleme özelliklerine sahip zeolit türleri hazırlanabilir.

Zeolitlerin gözeneklerinde bulunan katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki elektrik yükü dağılımını da etkiler. Katyon değiştirme yöntemiyle zeolitlerin adsorplama özellikleri ve katalitik etkinlikleri ayarlanabilir.

Kontrol edilebilir özellikleri nedeniyle zeolitler günümüzde endüstriyel alanda hem adsorban hem de katalizör olarak oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Arıtma proseslerinde CO₂ ve kükürtlü bileşiklerin tutulması işlemlerinde adsorban olarak, parçalanma (kraking), hidrokraking, metilalkolden benzin eldesi ve hidrojenleme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanımları bunlardan bazılarıdır(5).

2.2. Zeolitlerin Katalizör Olarak Özellikleri ve Uygulamaları

Zeolitlerin yapılarında bulunan asit aktif merkezler Brönsted veya Lewis asidi özelliği gösterirler. Zeolitlerin kristal yapısını oluşturan SiO₄ ve AlO₄ dörtyüzlüleri belirli ve tekrarlanabilir dizilişlere sahiptir. Asit merkezlerin kuvveti ve yoğunluğu zeolit yapısına, bileşimine ve katyon türüne bağlıdır. Zeolitlerin katalizör olarak etkinlikleri amorf silika alümina katalizörlerden çok daha fazladır. Bu, zeolitlerin moleküler eleme özelliklerinden ve kuvvetli asit merkezlerinden ileri gelir. Çoğu tepkimelerde ancak zeolit gözeneklerinden geçebilen moleküller katalitik etkinlik gösteren yerlere ulaşabilir ve dönüşüme uğrarlar. Zeolit katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda görülen yüksek seçicilik, zeolitlerin üstün moleküler eleme özelliğinin doğal bir sonucudur.

Zeolitlerin heterojen katalizör olarak kullanımlarının yaygınlaşmasını sağlayan önemli özellikleri şunlardır(6):

- Çok iyi tanımlanmış kristal yapıya sahip olmaları
- Yüksek iç yüzey alanları(>600m²/g)
- Bir veya daha fazla boyutta tekdüze gözenekler
- Yüksek ısı kararlılık

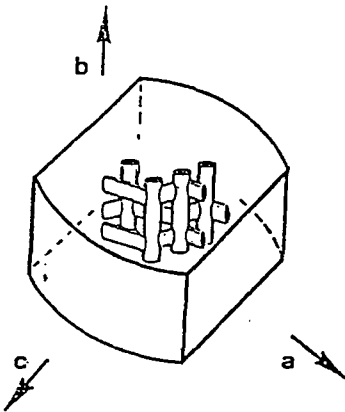
- Hidrokarbonları adsorblayıp konsantre edebilme özellikleri

Zeolit katalizör kullanılan proseslerin çoğu, zeolitlerin, yapılarına reaktanlar ile ürünlerin giriş çıkışının spesifik kontrolünü gerçekleştiren eşsiz gözenek sistemlerinden ve aktif asit merkezlerin kuvvetlerinden yararlanır(6).

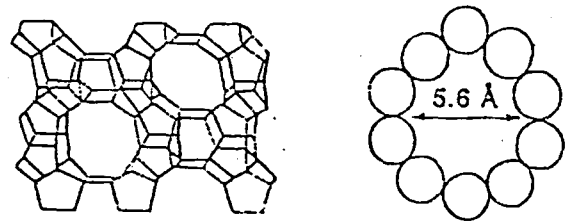
Zeolitlerin kullanıldığı katalitik proseslerin çoğu gün geçtikçe daha da artmaktadır. Zeolitler, alkanların parçalanması, izomerizasyonu ve aromatik hidrokarbonların alkillenmesi gibi karbonyum iyonu üzerinden yürüyen tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Son otuz yılda ticari katalitik prosesler için birçok sentetik zeolit geliştirilmiştir. Bu alanda kullanımı en yaygın olan ticari katalizör ise Mobil firması tarafından bulunan, etkin gözenek boyutları 5.6 Å olan ve metil alkolden bir basamakta benzin elde edilmesi gibi çok önemli bir proste kullanılan HZSM-5 zeolitidir.

2.3. ZSM-5: Yapısı, Fiziksel ve Katalitik Özellikleri ve Endüstriyel Uygulamaları

ZSM-5, yüksek Bronsted asitliği gösteren orta boy gözenekli bir zeolittir. Petrolün krakingi, ksilenlerin izomerizasyonu ve metanolden benzin eldesi gibi çok çeşitli uygulama alanları bulan ticari bir katalizördür. ZSM-5'in iskelet yapısı oksijen atomları tarafından birbirine bağlı dörtyüzlü merkezlerinde konumlanmış silisyum atomlarından oluşur. ZSM-5'in kanal sistemi ve iskelet yapısı sırasıyla Şekil 2.3.a ve Şekil 2.3.b'de görülmektedir.



Şekil 2.3.a. ZSM-5'in kanal sistemi



Şekil 2.3.b. ZSM-5'in iskelet yapısı

Dört değerlikli bir silisyum atomu yerine yapıda üç değerlikli bir alüminyum atomunun bulunması zeolitin yük dengesini bozar. Yapının elektriksel yükü, yapıya sokulan kasyonlarla dengelenir. Yükü dengeleyen iyon bir proton olduğu zaman zeolit, HZSM-5 asidik zeoliti olarak adlandırılır(7).

HZSM-5'in yapısında bulunan protonlar, Si-O-Al triodlarındaki köprü oksijen atomları ile doğrudan ilgilidir. Bronsted asitliğinin kuvveti, Si-O-Al bağ açısının bir fonksiyonudur(7).

Şekil 2.3. 'de görüldüğü gibi, ZSM-5, on üyeli halkalardan oluşan, bir doğrultuda düz, diğerindeyse sinüsoidal olan iki boyutlu kesişen bir kanal sistemine sahiptir. Gözenek açıklığı 5,6Å'dur.

ZSM-5'in katalitik reaksiyonlarda gösterdiği yüksek aktivite, yapısında bulunan tetrahedral alüminyum atomlarının kuvvetli asit merkezler oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla da, ZSM-5'in asiditesi doğrudan doğruya yapıdaki alüminyum içeriği ile orantılıdır. Aktivite, asidite ve yapıdaki alüminyum miktarı arasında doğrusal bir korelasyon olduğu gözlenmiştir(8).

Yapıdaki alüminyum miktarı zeolitin sentez koşulları yardımıyla denetlenebilir ya da sentez sonrası modifikasyon yöntemleriyle değiştirilebilir. Örneğin, termal ve hidrotermal işlemlerle yapıdaki alüminyumlar yapı dışı alüminyumlara dönüştürülebilir (dealüminasyon)(9). Bu ve buna benzer modifikasyon yöntemleri ile zeolit yapısındaki asit merkezlerin sayılarının yanısıra kuvvetlerinin de değiştirilebildiği gözlenmiştir.

ZSM-5'in katalizör olarak kullanıldığı bazı önemli prosesler Tablo 2.3.1 'de verilmektedir.

Tablo 2.3.1. ZSM-5 'in Katalizör Olarak Kullanıldığı Prosesler(10)

Petrol Rafinasyonu	M-oluşumu (kraking ve alkilasyon)
	Distilattan vaks giderme
	"Lube"dan vaks giderme
	Katalitik kraking
Kimyasal	Ksilen izomerizasyonu
	Toluen disproporsiyonasyonu
	Etilbenzen sentezi
	p-Etiltoluen sentezi
Sentetik yakıtlar	Metonalden benzin üretimi
ve	Metanolden olefin üretimi
Kimyasallar	Olefinlerden benzin üretimi

2.4. MTBE

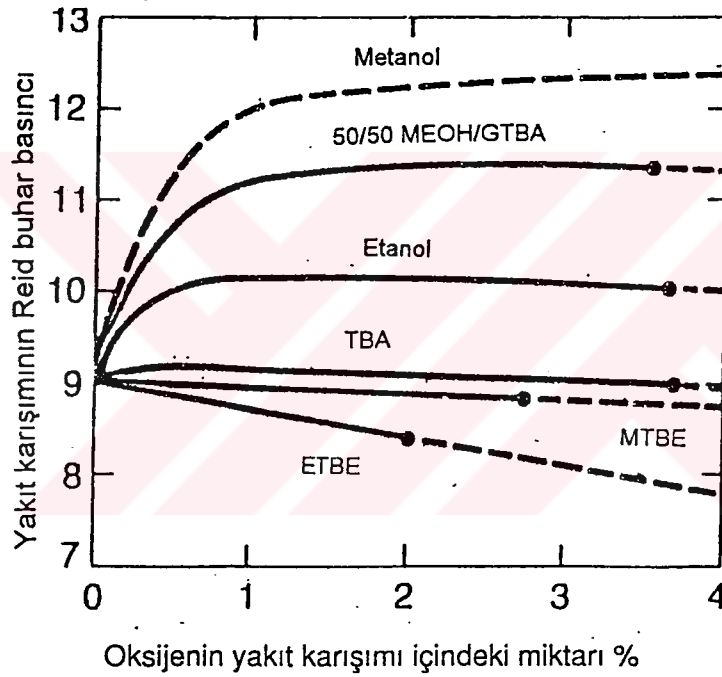
Bütün oksijenli oktan yükselticiler arasında genel olarak eterlerin özellikle de MTBE 'nin (metil tersiyer bütil eter) kullanımı son on yılda çok büyük bir gelişme göstermiştir. Bunun başlıca nedeni Amerika Birleşik Devletleri tarafından yürürlüğe konulan temiz hava yönetmeliği (EPA) ile kurşunlu benzindeki kurşun oranına getirilen büyük kısıtlamadır. Oksijenli oktan yükselticiler aynı zamanda eksoz emisyonlarındaki kirleticilerin (özellikle karbonmonoksit) seviyesinin düşürülmesinde önemli rol oynarlar.

Oksijenli oktan yükselticiler arasında eterlerin (MTBE, ETBE vb.) alkollere (MeOH, EtOH) karşı olan üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir.

- Alkoller benzinden daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Eterlerin yoğunluğu ise benzinin yoğunluğu ile uyum içerisindedir.
- Polaritelerinden dolayı metanol gibi düşük alkollerle benzinin meydana getirdikleri karışımların buhar basınçları, saf bileşenlerin buhar basınçlarından daha yüksektir. Bu

nedenle, alkolün çok polar olan hidroksil grubu ile polar olmayan hidrokarbonlar arasındaki etkileşimden kaynaklanan ideal halden uzak alkol-benzin karışımları oluşmaktadır. Alkol-benzin karışımlarının buhar basınçları ilave edilen alkolün konsantrasyonuna bağlıdır. Eter-benzin karışımları için ise böyle bir durum söz konusu değildir. Eterlerin, bulundukları karışımın buhar basıncını yükseltme eğilimleri bulunmamaktadır.

Şekil 2.4.1'de oksijenli oktan yükselticilerin karışım içindeki miktarı ile karışımın buhar basıncı arasındaki ilişki görülmektedir(10).



Şekil 2.4.1. Oksijenli Oktan Yükselticilerin Karışım İçindeki Miktarı İle Buhar Basıncı Arasındaki İlişki (10)

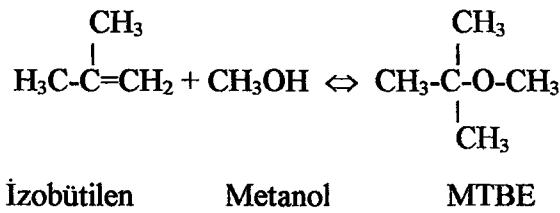
Yukarıda belirtilen özelliklerden dolayı oksijenli oktan yükselticiler arasında eterlerin kullanımı daha yaygın olarak kabul görmüştür. Eterler arasında da düşük buhar basıncına ve düşük kaynama noktasına sahip olan MTBE, oktan yükseltici olarak en fazla dikkati çeken hidrokarbondur. Oktan yükselticiler arasında sıkça kullanılan metanol, etanol, MTBE, ETBE'nin özellikleri Tablo 2.4.1'de verilmektedir.

Tablo 2.4.1 Bazı Oktan Yükselticiler ve Önemli Özellikleri (10)

Özellik	Metanol	Etanol	MTBE	ETBE
Molekül ağırlığı	32	46	88.2	102.2
Oksijen, % ağırlık	49.9	34.7	18.2	15.7
Yoğunluk, 20°C 'ta, g/cm ³	0.8	0.8	0.7	0.7
Kaynama noktası, °C	64.4	78	55.2	72.8
Donma noktası, °C	-97.8	-117.3	-108.6	-94
Buhar basıncı (25°C), mmHg	132	44	245	130
Reid buhar basıncı, kPa	32	17.2	53.6	17.1
Buharlaştırma ısısı, Kcal/kg	237	220	76.8	74.3
Yanma ısısı, Kcal/kg	4765	6380	8400	8608
Çözünürlük, (20°C), % ağırlık				
Bileşikteki suyun	∞	∞	1.5	0.5
Bileşiğin suda	∞	∞	4.8	1.2
Hava/yakıt oranı	6.4	9	11.7	12.2
Hidrokarbon ile azeotrop	Evet	Evet	Hayır	Hayır
Tutuşma sıcaklığı, °C	470	362.8	460	-
Parlama noktası, °C	11	21	-	-

2.4.1 MTBE Üretimi

MTBE, metanol ile izobütülen arasındaki katalitik reaksiyon ile üretilir.



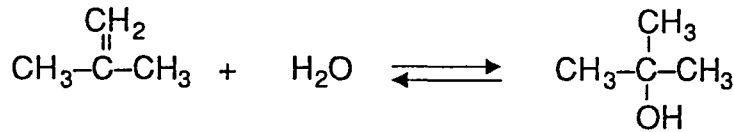
Asit katalizör olarak genellikle sülfonlanmış stiren-divinilbenzen kopolimeri gibi asidik iyon değiştirici reçineler kullanılır. Bu tip reçineler hem sürekli hem de kesikli proseslerde kullanım için uygundur. Ürünlerden kolaylıkla uzaklaştırılabilirler.

MTBE sentezinde ticari katalizör olarak kullanılan ve Stiren ve divinilbenzen kopolimerlerinin sülfonlanmasıyla elde edilen anlamda kullanılan Amberlyst-15 oldukça asidik bir reçinedir. $43 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık bir yüzey alanına ve 240 Å 'lık ortalama gözenek çapına sahiptir. Titrasyon ile saptanan iyon değiştirme kapasitesi $4.8 \text{ meq HSO}_3/\text{g.kuru}$ reçine olarak bulunmuştur(11).

Metanol ile izobütilen arasındaki reaksiyon oldukça ekzotermik ($\Delta H = -37.7 \text{ kJ/mol}$) ve tersinirdir. Besleme akımında stokiometrik orandan biraz daha fazla metanol bulunması izobütilen dönüşümünü %100'e yaklaştırır(12). Kullanılan reaksiyon sıcaklıkları 30 ile $100 \text{ }^\circ\text{C}$, basınçlar ise 7 ile 14 atm. arasında değişir. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı artar, ancak denge reaktanlar yönüne kayar, dönüşüm ve katalizör ömrü azalır ve polimerizasyon nedeniyle izobütilen kaybı meydana gelir(12).

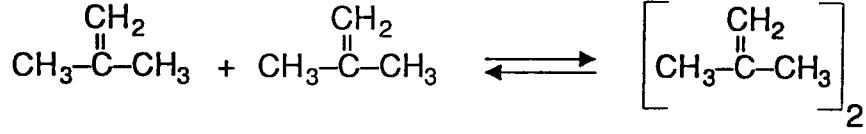
MTBE sentezinde meydana gelebilecek yan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

1. İzobütilenin hidratasyon reaksiyonu sonucu tersiyer bütıl alkol (TBA) oluşumu.



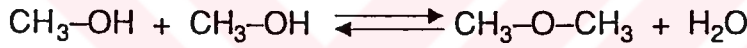
TBA oluşumu, besleme akımlarının su içeriğinin ve dimetil eter oluşum reaksiyonunun bir fonksiyonudur(13).

2. İzobütülen dimerizasyonu ile diizobütülen (DIB) (2,2,4-trimetilpenten-1; 2,2,4-trimetilpenten-2) oluşumu:



Reaksiyon koşulları (sıcaklık, boşluk hızı ve metanol/izobütülen mol oranı) DIB seçiciliği düşük olacak şekilde seçilmelidir.

3. Metanolün dehidrasyon reaksiyonu sonucu dimetileter (DME) oluşumu:



DME oluşumu sıcaklığın, boşluk hızının ve metanol konsantrasyonunun bir fonksiyonudur.

2.5. MTBE Sentezi Üzerine Yapılan Laboratuar Çalışmaları

2.5.1. Amberlyst-15 İle Yapılan Çalışmalar

MTBE üretiminde Amberlyst-15 iyon değiştirici reçinenin kullanımı ile ilgili bir araştırmada, (1977'de Ancilotti v.ç.a.(14), deneyler, sıvı fazda 60 °C'de mekanik karıştırılmalı bir otoklavda gerçekleştirilmiş ve Amberlyst-15'in MTBE sentezi için çok yüksek bir aktivite gösterdiği bulunmuştur.

Deney sonuçları, metanol konsantrasyonu 4mol/l'den daha büyük olduğunda reaksiyonun metanol konsantrasyonuna göre sıfırıncı mertebeden, daha düşük metanol konsantrasyonlarında ise negatif mertebeden olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçlar

ayrıca reaksiyon hızının izobütilen ve asit grup konsantrasyonlarına birinci ve üçüncü mertebeden bağlı olduğunu göstermiştir.

Ancilotti v.ç.a.(14)'nın raporu, ortak ara ürün olarak bir karbonyum iyonunun bulunduğunu ve olefinin protonlanma basamağının nükleofil ile olan etkileşimden daha önemli bir basamak olduğunu belirtmektedir. Düşük alkol konsantrasyonlarında reçinenin sülfonik grupları ile alkol arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Yüksek alkol konsantrasyonlarında ise protonlar çözündürülmekte ve H-bağlı ağ yapısı bozulmaktadır(15). $-SO_3H$ konsantrasyonuna göre reaksiyon hız mertebesinin sülfonik grupların konsantrasyonu cinsinden reçinenin protonlama kuvvetinin bir non-lineer fonksiyonun ile orantılı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Daha sonraki yıllarda Gicquel ve Torc(15) MTBE üretiminde Amberlyst-15'in aktivitesi üzerinde metanol konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmanın ışığında, reçine katalizörün metanol konsantrasyonuna karşı son derece hassas olduğu ve metanol konsantrasyonu azaltıldıkça reaksiyon hızlarının giderek arttığı gözlenmiştir.

Amberlyst-15 katalizörü kullanılarak gaz fazda MTBE sentezi Tejero v.ç.a.(16) tarafından incelenmiştir. Çalışmada gaz faz MTBE sentezi için denge sabiti deneysel olarak saptanmıştır(50). Tejero v.ç.a.(50) bir aktif merkez üzerinde adsorplanmış metanol molekülü ile parçalanmadan iki aktif merkez üzerinde adsorplanmış izobütilen molekülü arasındaki reaksiyonun hız sınırlayıcı adım olduğu, Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson türü bir mekanizma önermişler ve bu mekanizmaya uygun hız eşitliğini türetmişlerdir.

Yapılan çalışmalar MTBE'nin Amberlyst-15 reçinesinin katalitik etkisi altında sıvı fazda (40-80 °C, 1.5 Mpa) ticari olarak üretiminin uygun olduğunu göstermektedir. Fakat MTBE oluşum reaksiyonu termodinamik denge tarafından sınırlanmaktadır. Reaksiyon ekzotermik ve tersinir olduğundan reaksiyon hızını artıracak yüksek sıcaklıklarda dönüşüm azalmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katalizör termal stabilitesini kaybedip bozulmaktadır. Bu nedenle oluşan sülfonik ve süfürik asitler korozyona yol açmaktadır. Yüksek sıcaklıkta dönüşümü artırabilmek için daha yüksek

metanol/izobütülen besleme oranlarına gereksinim vardır. Bu durum metanolun geri kazanımı ve maliyet artışı gibi problemlerin ortaya çıkmasına neden olur(17). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda metanolun dehidrasyon reaksiyonu sonucu dimetileter oluşmakta ve seçicilik azalmaktadır. Dolayısıyla işletme sıcaklıkları üç faktör tarafından kısıtlanmaktadır(18). Bu faktörler;

1. Reçine katalizörün 90 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararsız olması
2. 90 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda dimer ve DME oluşumu yüzünden çok düşük olan seçicilik
3. Denge dönüşümü sınırlamalarıdır.

Amberlyst-15 reçinesinin kullanımından doğan sakıncalardan dolayı son yıllarda laboratuvar ölçeğinde alternatif katalizörlerin denendiği çalışmalara hız verilmiştir. Kullanılan katalizörler arasında HZSM-5 zeoliti gelecek açısından oldukça olumlu sonuçlar vermiştir.

2.5.2. Zeolit Katalizörlerle Yapılan Çalışmalar

Asit katalizör kullanılan reaksiyonlarda, zeolitlerin aktivitelerini uzun süre korumaları, kullanımlarını oldukça arttırmıştır. Bunun en tipik örneği Mobil firmasının metanolden benzin üretilen proseste kullandığı HZSM-5'dir. Bu nedenle HZSM-5 günümüzde bu alandaki çalışmaların ilgi odağıdır.

MTBE sentezinde HZSM-5'in kullanıldığı ilk çalışma Mobil firmasının araştırma-geliştirme bölümünde Chu ve Kuhl(19) tarafından yapılmıştır. Gaz fazda MTBE sentezinde katalizör olarak ZSM-5, ZSM-11, zeolit β , zeolit Y ve mordenit kullanımları denenmiştir. Sonuçlar orta boy gözenekli zeolitler olan ZSM-5 ve ZSM-11'in oldukça yüksek izobütülen dönüşümü ve yüksek MTBE seçiciliği sağladığını ortaya koymuştur.

Bu çalışma ile şu sonuçlara varılmıştır:

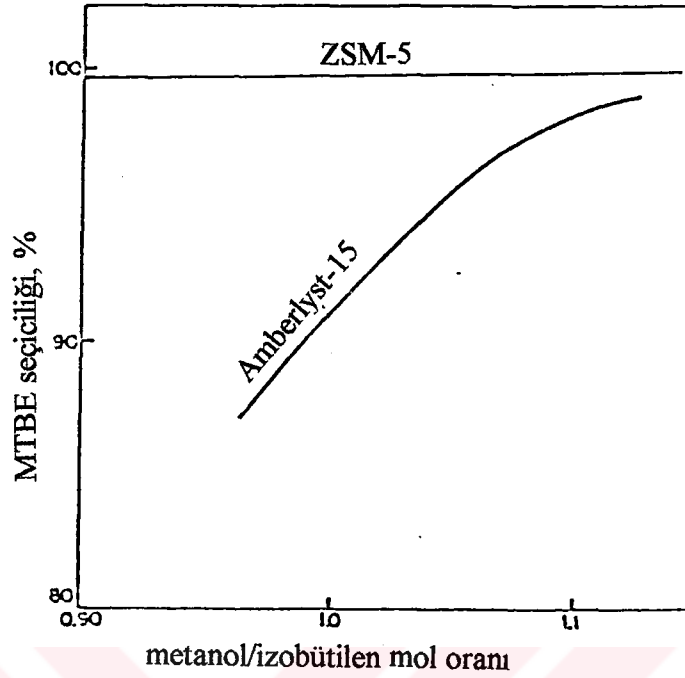
- Orta boy gözenekli zeolitler olan ZSM-5 ve ZSM-11'in kanallarında metanol izobütileden daha hızlı difüze olmakta ve daha yavaş difüze olan izobütülen gözenek sisteminde çok miktarda adsorplanmış metanol ile karşılaşarak reaksiyona girmektedir. Dolayısıyla, izobütülenin dimerizasyonu gibi yan reaksiyonlar azalıp MTBE seçiciliği artmaktadır.
- Mordenit ve zeolit β gibi geniş gözenekli zeolitlerde ise izobütülen de gözeneklere kolaylıkla difüze olduğundan seçicilik düşmektedir.
- Chu ve Kuhl(19) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, ZSM-5 ve ZSM-11 katalizörleri ile elde edilen sonuçlar, Tablo 2.5.2.1. 'de Amberlyst-15 ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Tablo 2.5.2.1. ZSM-5, ZSM-11 ve Amberlyst-15 Katalizörlerinin MTBE Sentezinde Kullanımı ile Elde Edilen Sonuçlar (12)

Zeolit	ZSM-5		ZSM-11		Amberlyst-15	
Mol oranı ^a	1.00	1.05	1.05	1.10	1.00	1.05
	1.10				1.10	
WHSV, h ⁻¹	1.75	1.71	1.49	1.41	1.03	1.01
	1.68				1.01	
Sıcaklık, °C	108	108	86	90	77	70
	108				62	
İzobütülen dönüşmesi, %	89.6	89.8	88.7	90.2	93.1	93.4
	90.1				94.5	
MTBE Seçiciliği	100	100	100	100	92.4	95.7
	100				98.1	

a. Metanol/izobütülen mol oranı

Şekil 2.5.2.1 'de görüldüğü gibi ZSM-5 'in MTBE seçiciliği metanol/izobütülen oranından etkilenmemektedir. Amberlyst-15 reçinesi ise yüksek seçicilik değerlerine yalnızca yüksek metanol/izobütülen oranlarında ulaşabilmektedir(Şekil 2.5.2.1).



Şekil 2.5.2.1 ZSM-5 ve Amberlyst-15 katalizörlerinin MTBE seçiciliklerinin MeOH/IB oranına bağımlılığı

Chu ve Kuhl'un(19) çalışmaları ZSM-5 'in Amberlyst-15'e göre çok sayıda avantajları olduğunu göstermiştir. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir.

- Yüksek ısı kararlılığı ve koroziv olmaması
- Yüksek katalitik aktivitesi, yüksek MTBE seçiciliği, diizobütilen oluşmaması
- Metanol/izobütilen oranına daha az bağımlı çalışabilme imkanı
- Termodinamik sınırlamalara karşın, yüksek MTBE verimi elde edilebilmesi için yüksek sıcaklık ve yüksek boşluk hızlarında çalışılabilmesi
- Daha küçük reaktör hacimleri gerektirmesi
- Standart kalsinasyon prosedürleri ile daha kolay reaktivasyon

2.6. Zeolit Modifikasyonu

Zeolitlerin katalitik aktiviteleri, asidik karakterlerinin bir sonucudur. Asidite ise asit merkezlerin sayıları ve kuvvetleriyle ilişkilidir.

Modifikasyon yöntemleri, zeolitlerin yapılarındaki asit merkezlerin sayılarını ve/veya kuvvetlerini değiştirirler.

Zeolit katalizörlerin katalitik aktiviteleri, seçicilikleri ve kararlılıklarını artırmak amacıyla kullanılan en önemli modifikasyon yöntemleri şunlardır:

1. İyon değişimi
2. Termal/hidrotermal işlem
3. Asit ve diğer kimyasallar ile dealüminasyon
4. Zeolit iskeletinde tetrahedral konumdaki atomların başka atomlarla değiştirildiği izomorf substitusyon
5. Metal, metal oksitler veya metal tuzlarıyla işlem.

Modifikasyon yöntemleriyle, zeolitlerin iskelet yapısındaki alüminyumlar yapı dışı alüminyumlara dönüştürülebilir ya da başka atomlarla değiştirilebilir. Yapı alüminyumlarındaki azalma zeolitin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının artmasına neden olur. Zeolitin iskelet yapısındaki alüminyum miktarındaki azalma, zeolitin toplam alüminyum içeriğinde bir değişim gerektirmez. Çünkü kullanılan modifikasyon yöntemine bağlı olarak iskelet yapı dışına çıkan alüminyumlar zeolitin kanal ve boşluklarında yapı dışı alüminyumlar (nonframework aluminum) olarak kalabilirler.

Dealüminasyon ile yüksek silika/alumina oranında sentezlenemeyen zeolitlerin silika oranı artırılabilir ve bu şekilde daha kararlı ve yüksek aktivite gösteren zeolitler üretilir. Dealüminasyon ile hazırlanmış yüksek silika zeolitlerin katalitik özelliklerinin sentez yoluyla hazırlanmış aynı silika içeriğine sahip zeolitlerden farklılık göstermesi beklenir. Çünkü dealüminasyon kristal yapı bozukluklarına, ikincil bir gözenek (mesopore) sisteminin oluşumuna ve yapı dışı alüminyumların yaratılmasına neden olur.

En yaygın dealüminasyon metodu alüminyumun mineral asitlerle ekstrakte edildiği yöntemidir. Bir diğer yöntem gaz halindeki silikon tetraklorid kullanılarak 250-500 °C'de gerçekleştirilen dealüminasyondur. Bu metodda silikon tetraklorid içindeki silikon atomları ile zeolit yapısındaki alüminyum atomlarının izomorfik yer değişimi

(izomorph substitution) ile zeolit dealümine edilir. Reaksiyon ürünü olan NaAlCl_4 su ile yıkama yapılarak zeolit gözeneklerinden giderilir. Benzer başka bir dealüminasyon yöntemi ise amonyum hexaflorosilikatın sıvı çözeltisi ile amonyum formundaki zeolitin reaksiyona girmesi yoluyla gerçekleşen izomorfik yerdeğiştirmedir. F_2 , CrCl_3 veya H_4EDTA kullanılarak yapılan dealüminasyon prosesleri ise endüstriyel önem taşımamaktadır. Bir hidrotermal işlem olan su buharı modifikasyonu zeolitin Sr-O-Al bağlarının yüksek sıcaklıkta hidrojenlenmesini sağlar. Su buharı ile dealüminasyon diğer dealüminasyon yöntemlerinden çok daha fazla önem taşır. Çünkü bu proses mezoporların oluşumu sayesinde zeolitin kristal yapısına en az zarar veren işlemdir. Yapıda oluşan boşluklar, zarar gören kristal bölgelerdeki amorf SiO_2 'nin silikon atomları ile kısmen doldurulur. Su buharı ile modifikasyon sonucu yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranında, çok iyi termal ve hidro termal kararlılığa sahip zeolitler üretilebilir(21).

Zeolitler ile katalizlenen reaksiyonlarda yüksek MTBE seçicilikleri elde edilmekle beraber, elde edilen reaksiyon hızları ticari olarak kullanılan Amberlyst-15'e göre daha düşüktür ve bu durum zeolitlerin ticari olarak kullanımlarının önündeki en büyük engeldir(20). Çünkü, termodinamik sınırlamalar nedeniyle yüksek sıcaklıklarda çalışmak mümkün değildir. Bu nedenle zeolit katalizörler ya MTBE sentezindeki aktivitelerini arttırmaya yönelik olarak sentezlenmeli ya da modifiye edilmelidir.

2.7. Su Buharı Modifikasyonu

Su buharı modifikasyonunun zeolitin özellikleri üzerine etkisi; yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılığa sahip endüstriyel katalizörlerin hazırlanmasında çalışmaların odak noktasıdır. Su buharı modifikasyonu, zeolit katalizör üzerine taşıyıcı gaz içerisinde belirli bir kısmi basınçta su buharı beslemesi yapılarak gerçekleştirilir. Zeolitin asit merkezlerinin sayısını ve kuvvetini değiştiren su buharı modifikasyonunda dört önemli faktör denetlenebilmektedir. Bunlar katalizör yatak sıcaklığı, katalizör üzerine beslenen su buharının taşıyıcı gaz içerisindeki kısmi basıncı, su buharı besleme süresi ve taşıyıcı gaz debisidir.

Su buharı modifikasyonunun zeolitin yapısında dealüminasyona neden olduğu ve bu şekilde zeolitin kararlılığını arttırdığı bilinmektedir(22). Su buharı ile modifiye edilmiş

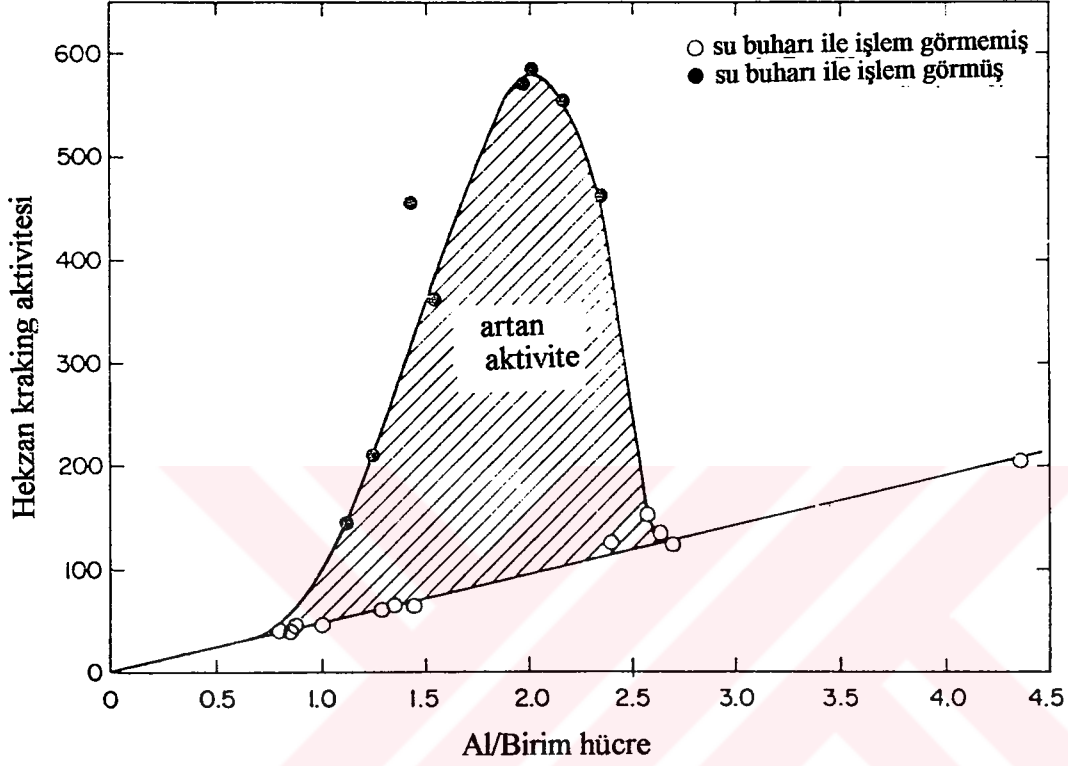
HZSM-5 zeolitlerinin katalitik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, çok ileri düzeyde olmayan (mild) su buharı modifikasyonunun yüksek katalitik aktiviteye sahip zeolitler ürettiğini göstermiştir(23-28). Su buharı modifikasyonu ile zeolitin iskelet yapısında bulunan tetrahedral konumlardaki alüminyum atomları (framework aluminum, FAL) yapı dışına çıkmakta ve yapı dışı alüminyum atomları (extraframework alüminum, EFAL) oluşturmaktadır. Bununla birlikte çok ileri düzeyde su buharı modifikasyonuna tabi tutulmuş (çok yüksek su buharı kısmi basıncı, yüksek katalizör yatak sıcaklığı vb.) katalizörler aşırı dealüminasyondan dolayı deaktive olmaktadır. İleri düzeyde dealüminasyon zeolitin asitliğini kaybetmesine ve dealüminasyon ile oluşan EFAL'lardan dolayı difüzyon problemlerine neden olmaktadır(29). Bu nedenle zeolitlerin aktivitesini arttırmaya yönelik olarak yapılan su buharı modifikasyonunun (steam treatment) optimum koşullarını bulmaya yönelik çalışmalar yürütülmektedir. Yapılan çalışmalar su buharı modifikasyonunun optimum şartlarının reaksiyon tipine göre de (alken oligomerizasyon, hexan kraking vb.) farklılık gösterdiğini, hatta aynı tip reaksiyonda kullanılmak üzere modifiye edilen zeolitlerde birden fazla optimum modifikasyon şartlarının olabileceğini ortaya koymuştur(8,30). Bu yüzden su buharı modifikasyonunun katalizörün yapısını nasıl etkilediğini ayrıntılı bir şekilde ortaya koymak, istenen katalizör aktivitesini elde edebilmek açısından önemlidir.

Su buharı modifikasyon süresi ile taşıyıcı gaz debisi arasındaki ilişki HZSM-5'in asit merkez dağılımını etkileyen faktörlerden biridir(30). Yüksek inert gaz debisinde düşük modifikasyon süresi, düşük inert gaz debisinde yüksek modifikasyon süresi gerekmektedir. Bu durumun dış kütle transferi direncinden (external mass transport resistance) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Su buharı ile modifiye edilmemiş HZSM-5 zeolitinin katalitik aktivitesinin zeolitin tetrahedral alüminyum (FAL) içeriği ile lineer bir şekilde değiştiği daha önce yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur(23). Bu lineer korelasyon hekzan ve hekzen kraking, toluen disproporsiyonasyon (8) ve metanolün hidrokarbonlara dönüşümü(8) reaksiyonlarında gözlenmiştir.

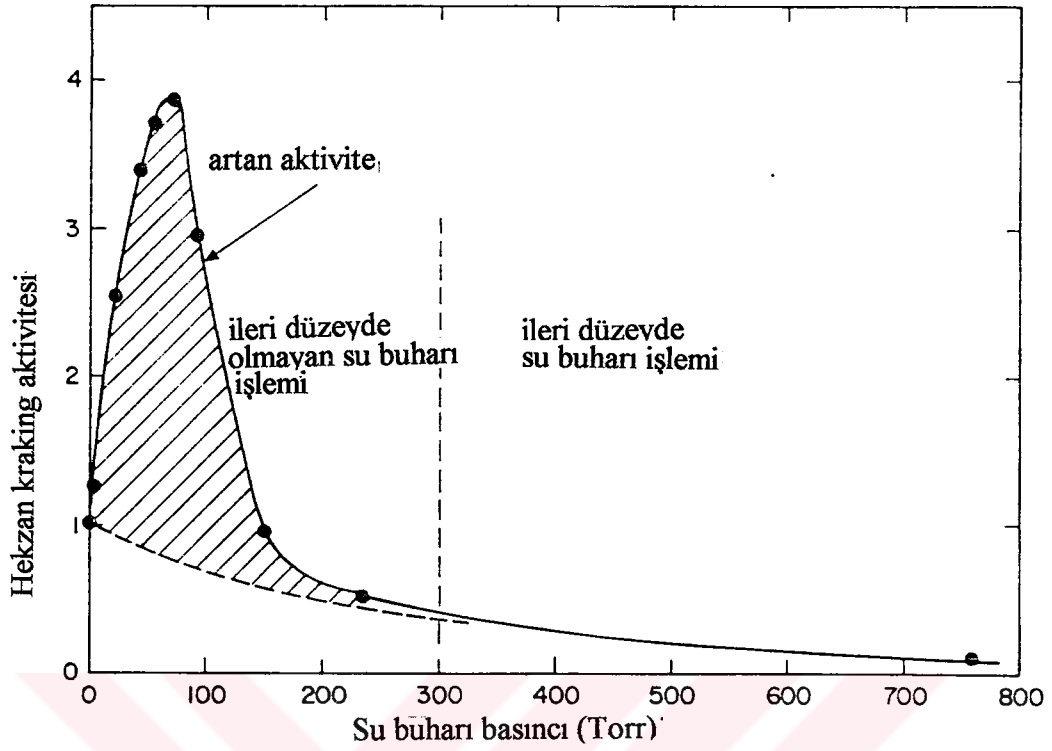
Su buharı ile modifiye edilmiş farklı $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip HZSM-5 zeolitlerinin alüminyum içeriğinin hezan kraking aktivitesi üzerine etkisi Lago ve ç.a tarafından

incelenmiştir(8). Bu çalışmada, su buharı ile modifiye edilmemiş zeolitlerin tüm asit merkezlerinin aynı aktiviteye sahip olduğu, su buharı ile modifiye edilen zeolitlerde ise bu tip bir lineer ilişkinin olmadığı gözlenmiştir(Şekil 2.7.1).



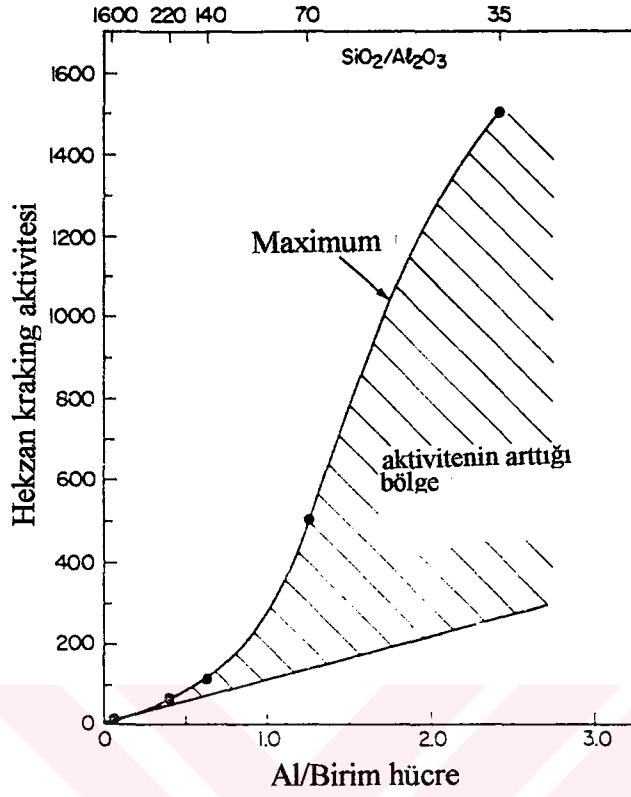
Şekil 2.7.1 Aynı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip HZSM-5 ve su buharı ile modifiye edilmiş HZSM-5 katalizörünün tetrahedral alüminyum içeriğinin aktiviteye bağımlılığı

Şekil 2.7.1.'den görüldüğü üzere ZSM-5 yapısındaki Al miktarı arttıkça lineer bir şekilde ZSM-5'in aktivitesi de artmaktadır. Su buharı ile modifiye edilmiş ZSM-5 örnekleri için ise böyle bir lineer ilişkinin olmadığı görülmektedir. Bu örnekler için en yüksek aktiviteyi veren optimum bir Al içeriği bulunmaktadır. Aynı çalışmada su buharı modifikasyonun en önemli parametresi olan su buharı kısmi basıncının HZSM-5'in hekzan kriting aktivitesi üzerine etkisi incelenmiştir(Şekil 2.7.2).

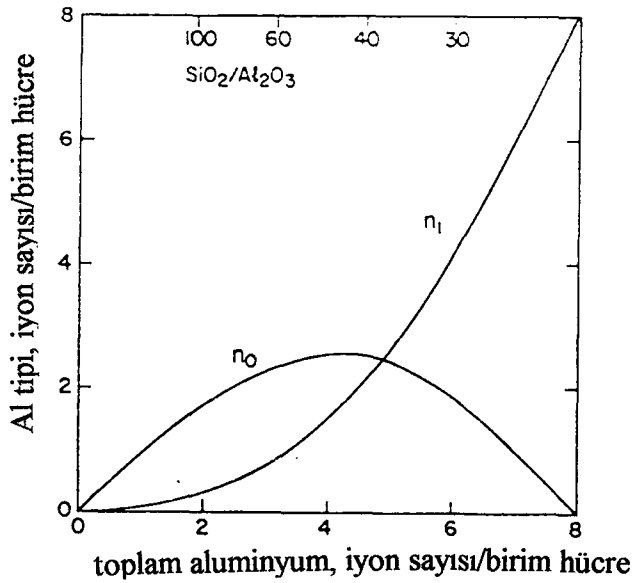


Şekil 2.7.2. Su buharı kısmi basıncının HZSM-5'in hekzan kriting aktivitesi üzerine etkisi

Yüksek su buharı kısmi basınçları HZSM-5'in aktivitesini düşürmektedir. Daha düşük su buharı kısmi basınçlarında ise ZSM-5'in hekzan kriting aktivitesinde çok büyük bir artış gözlenmektedir. Su buharı ile modifiye edilen ZSM-5 örneklerinde görülen aktivite artışı HZSM-5'in başlangıç alüminyum içeriğinin kuvvetli bir fonksiyonudur(Şekil 2.7.3.)



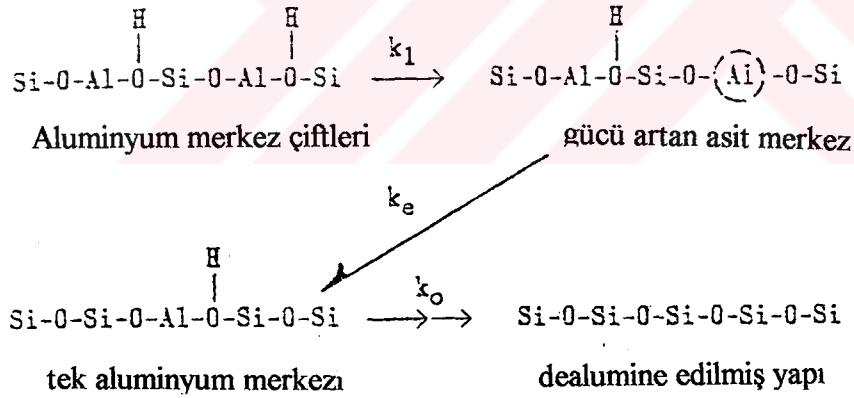
Şekil 2.7.3. Su buharı modifikasyonu ile artan aktivitenin HZSM-5'in Al içeriğine olan bağımlılığı



Şekil 2.7.4. HZSM-5 yapısında bulunan izole edilmiş alüminyum ile çift alüminyum merkezlerinin sayısının HZSM-5'in alüminyum içeriğine bağımlılığı

Şekil2.7.4. 'teki n_1 eğrisi artan alüminyum miktarına paralel olarak artan Al merkez çiftlerinin sayısını , n_0 eğrisi ise izole edilmiş Al merkezlerin sayısını göstermektedir

Bu sonuçlara dayanarak Lago ve ç.a. tarafından ileri düzeyde olmayan su buharı modifikasyonunun HZSM-5 katalizöründe yüksek aktiviteye sahip bölgeler yarattığı ve bu bölgelerin yalnızca alüminyum merkez çiftlerinden kaynaklandığı öne sürülmüştür(8). Çok az çift alüminyum atomuna sahip olacağı düşünülerek düşük alüminyum içerikli olarak sentezlenen HZSM-5 katalizörlerinde hiç bir aktivite artışı gözlenememesi bu yargıyı desteklemektedir(8). Bu modele göre, bir çift alüminyum bölgesi su buharı ile modifiye edildiğinde, kısmi olarak bu asit merkezler hidrolize olur ve çok daha kuvvetli bir Bronsted asit merkez yaratarak kuvvetli bir elektron çekici konum olarak görev yapar. Buna benzer modeller daha önce başka araştırmacılar tarafından da ortaya atılmıştır(23). Asit merkezlerin su buharı ile modifikasyonu sonucu daha kuvvetli asit merkezlere dönüşümünün mekanizması aşağıdaki gösterilebilir.



Su buharı modifikasyonu sonucu ortaya çıkan aktivite artışı, yapı içi (FAL) ve dış alüminyumlar (EFAL) arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır(8,28). Aktivitedeki bu artışın doğrudan doğruya zeolit asit merkezlerinin sayısındaki azalmayla orantılı olduğu gözlenmiştir. Modifiye edilmemiş zeolitlerde asit merkezler arası etkileşim kuvvetlidir ve bu durum asit merkezlerin gücünü azaltmaktadır. Modifikasyon sonrası asit merkez sayısında ortaya çıkan azalma asit merkezler arasındaki etkileşimde de bir

azalmaya yol açmaktadır. Bu şekilde birbiriyle daha az etkileşim gösteren asit merkezler çok daha güçlü asit merkezler haline dönüşmektedir.

Uzun su buharı modifikasyon süreleri çift alüminyumların sayısını azaltarak yapı dışı alüminyum miktarını artırmakta ve zeolit yüzeyinin yapı dışı alüminyumlar bakımından zenginleşmesini sağlamaktadır(23). Son derece uzun su buharı modifikasyon sürelerinin aktiviteyi düşürdüğü gösterilmiştir(8,29). Uzun su buharı modifikasyon süreleri ve çok daha yüksek modifikasyon sıcaklıkları alüminyumca zengin yüzeylere neden olur. Yüksek düzeyde yüzey reaksiyonu meydana gelir ve bu durum da HZSM-5'in gözenek ağzlarının, polimer oligomerizasyon reaksiyonunda olduğu gibi, tıkanmasına neden olur(30). Yüksek su buharı debileri kullanıldığında ise HZSM-5 gözeneklerinde yapı alüminyumları (FAL) ile su molekülleri arasındaki etkileşimin azaldığı gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak da oluşan yapı dışı alüminyum miktarı (EFAL) ve gözlenen aktivite artışı azalmaktadır.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneylerde Kullanılan Katalizör Örnekleri

Bu çalışmada, farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip hidrojen formunda beş tane ZSM-5 katalizörü ve ticari olarak MTBE üretiminde kullanılan Amberlyst-15 katalizörü test edilmiştir. Kullanılan ZSM-5 ve Amberlyst-15 katalizörlerinin özellikleri sırasıyla Tablo 3.1. ve Tablo 3.2. de verilmektedir.

Tablo 3.1. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oranları Farklı Olan ZSM-5 Katalizörlerinin Bazı Özellikleri

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Na_2O % ağırlık	Yüzey Alanı m^2/g
78	0.01	450
50	0.02	440
33	0.02	430
150	-	-
280	-	-

Tablo 3.2. Amberlyst-15 Katalizörünün Fiziksel Özellikleri[10]

ortalama tanecik çapı, mm	0.104-0.177
yüzey alanı, m ² /g	42.5
gözeneklilik, %	32
ortalama gözenek çapı, nm	28.8
görünür (apparent) yoğunluk, g/cm ³	1.01
dolgu yoğunluğu, g/cm ³	0.61
iyon değiştirme kapasitesi, eşdeğer gram	4.3x10 ⁻³
şişme (swelling) oranı	0.5

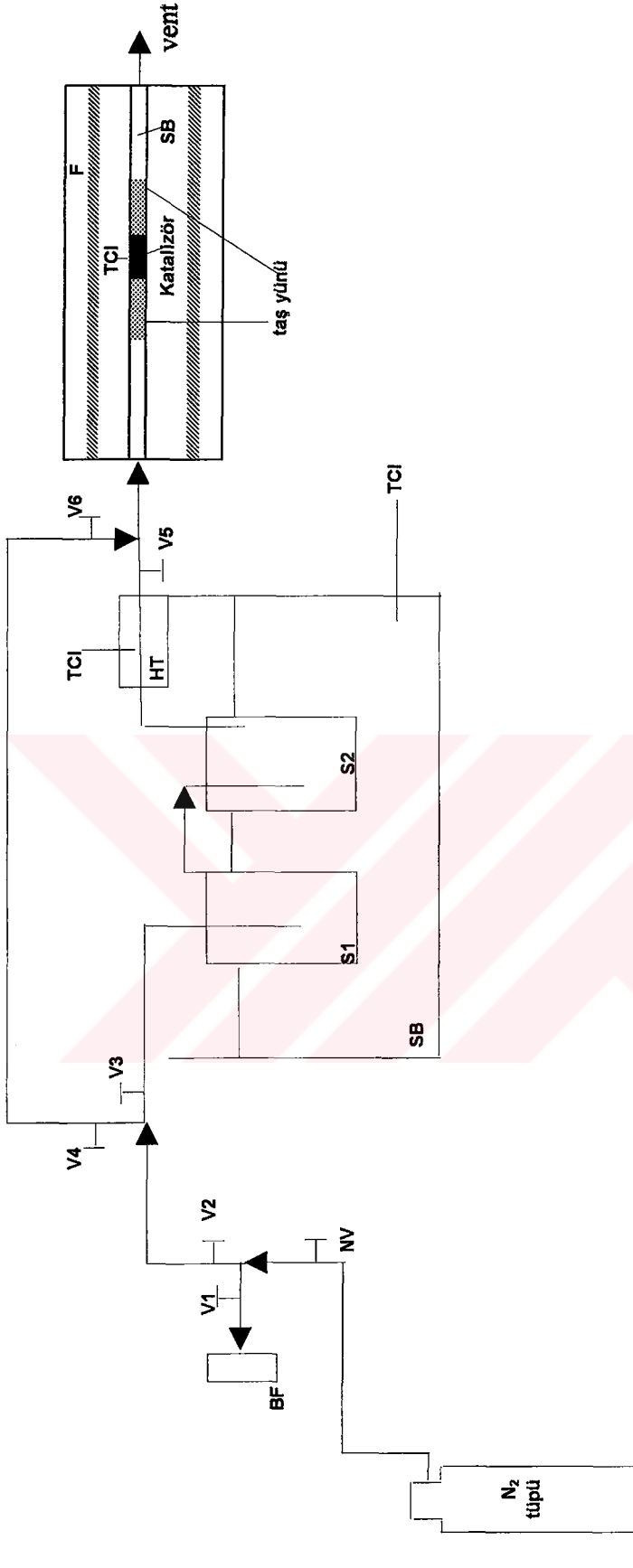
3.2. Su Buharı Modifikasyon Düzeneklerinin Tanıtılması

ZSM-5 katalizör örneklerinin su buharı ile modifiye edildiği sistemin şeması Şekil 3.1. de verilmektedir.

Deney düzenekinde, taşıyıcı gaz olarak %99.9 saflıkta azot kullanılmıştır. Azot tüpünün çıkışına yerleştirilen iğne vana (NV), hassas debi ayarını sağlamaktadır. Gaz debisi sabun köpüğü akış ölçeri (SA) ile ölçülmektedir. İğne vana ile kalsinasyon fırını arasındaki (NV-F) hatlarda kullanılan gaz akış hatları 1/8 inç iç çapa sahiptir.

Doygunlaştırıcıdan katalizör yatağı üzerine gönderilen su buharının taşıyıcı gaz içerisindeki kısmi basıncı (P_{H_2O}), su banyosunun (SB) sıcaklığı ile ayarlanmaktadır. Su banyosu (SB) sıcaklığı ile su buharı kısmi basıncının belirlendiği yöntem Ek A. 'da verilmektedir.

Su banyosuna yerleştirilen doygunlaştırıcılar paslanmaz çelik malzemeden imal edilmiştir. Doygunlaştırıcılar ile kalsinasyon fırını arasındaki hatta herhangi bir su buharı yoğunlaşması meydana gelmemesi için, bir ısıtıcı (HT) yerleştirilmiştir. Bu hat ayrıca taş yünü ile izole edilmiştir.



SA: akış ölçer
 V: aç-kapa vana
 NV: iğne vana
 F: fırın
 SB: su banyosu
 S: doyunlaştırıcı
 TCİ: sıcaklık kontrolü
 HT: ısıtıcı
 SB: seramik boru reaktör

Şekil 3.1. Su Buharı Modifikasyon Sistemi

Isıtıcı (HT) 4 cm uzunluğunda 2 cm iç çapa sahip içi boş silindirik bir halka şeklindedir ve hattı homojen bir şekilde su banyosu sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtmaktadır. Isıtıcının sıcaklık kontrolü, ısıtıcı ile gaz akış hattının temas yüzeyine yerleştirilen cam elyaf ile izole edilmiş tel halinde Ni-CrNi ısı çift ve ısı çiftin bağlı olduğu aç-kapa kontrol cihazı ile sağlanmaktadır.

Su buharı ile modifiye edilecek katalizör örneği, 11mm iç çapa sahip seramik boru reaktör (SB) içerisine yerleştirilmektedir. Katalizör yatağının sıcaklığı, 1.5 mm dış çapa sahip Inconel kılıflı bir Ni-CrNi ısı çift ve ona bağlı bulunan aç-kapa kontrol cihazı ile ayarlanmaktadır.

3.3. Su Buharı Modifikasyon Deneyleri İçin Belirlenen Çalışma Koşulları

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları sırasıyla 30, 50 ve 80 olan HZSM-5 katalizörleri iki farklı koşulda su buharı ile modifiye edilmiştir (steam treatment). Uygulanan su buharı modifikasyon şartları Tablo 3.3. 'de verilmektedir.

Tablo 3.3. HZSM-5 katalizörlere uygulanan su buharı modifikasyon şartları

Katalizör	$T_{cb}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{mmHg}$	$V_{\text{N}_2}, \text{ml/dak}$	t, saat
ST300HZSM-5	300	80	60	2
ST535HZSM-5	535	80	60	2.5

3.4. Su Buharı Modifikasyon Deneyinin Yapılışı

Su buharı ile modifiye edilecek ZSM-5 örneği her iki ucu cam yünü ile kapatılarak seramik boru reaktör (SB) içerisine yerleştirilmiştir. Katalizör önce 500°C de azot gazı akımı altında 4 saat aktive edilmiştir. İstenen azot gazı debisi, 2 no'lu vananın kapatılıp 1 no'lu vananın açılmasıyla devreye sokulan sabun köpüğü akış ölçeri (SA) ile ayarlanmıştır. Aktivasyon aşamasında 1,3,5 no'lu vanalar kapalı; 2,4,6 no'lu vanalar ise açık konumda bırakılarak azot gazının by-pass hattından geçerek katalizör yatağına

ulaşması sağlanmıştır. Azot gazı akımı altında 4 saat aktivasyonun ardından katalizör yatak sıcaklığı, su banyosu sıcaklığı ve azot gazı debisi modifikasyon koşullarının gerektirdiği değerlere ayarlanmıştır. Doygunlaştırıcılarla kalsinasyon fırını arasındaki ısıtıcı (HT), su banyosu sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ayarlanarak bu hattın ısınması sağlanmıştır.

İstenen modifikasyon koşulları sağlandıktan sonra su buharı modifikasyonu, 4 ve 6 no'lu vanalar kapatılıp 3 ve 5 no'lu vanalar açılarak başlatılmıştır.

Her modifikasyon deneyinin sonunda 3 ve 5 no'lu vanalar kapatılıp 4 ve 6 no'lu vanalar tekrar açılarak katalizör yatağının azot gazı akımı altında yavaşça soğumasına izin verilmiştir.

3.5. MTBE Test Reaksiyonu Deneyi

3.5.1. MTBE Sentezi İçin Kullanılan Reaktanlar

Bu çalışmada, MTBE sentez reaksiyonu için gerekli olan %99.8 saflıkta kromatografik metanol (E.Merck), %99.9 saflıkta izobütülen gazı (BOS AŞ.) ve taşıyıcı gaz olarak %99.9 saflıkta azot (BOS AŞ.) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan metanol, izobütülen ve azot gazının fiziksel özellikleri Tablo 3.4. 'de verilmektedir.

Tablo 3.4. Metanol, İzobütülen ve Azota Ait Fiziksel Özellikler

Bileşen	Molekül ağırlığı (g/mol)	T_{fp}^a (K)	T_b^b (K)	T_c^c (K)
Metanol	32.042	175.5	337.7	512.6
İzobütülen	56.108	132.8	266.2	417.9
Azot	28.013	63.3	7.4	33.9

a. T_{fp} : Donma Noktası b. T_b : Kaynama Noktası c. T_c : Kritik Sıcaklık

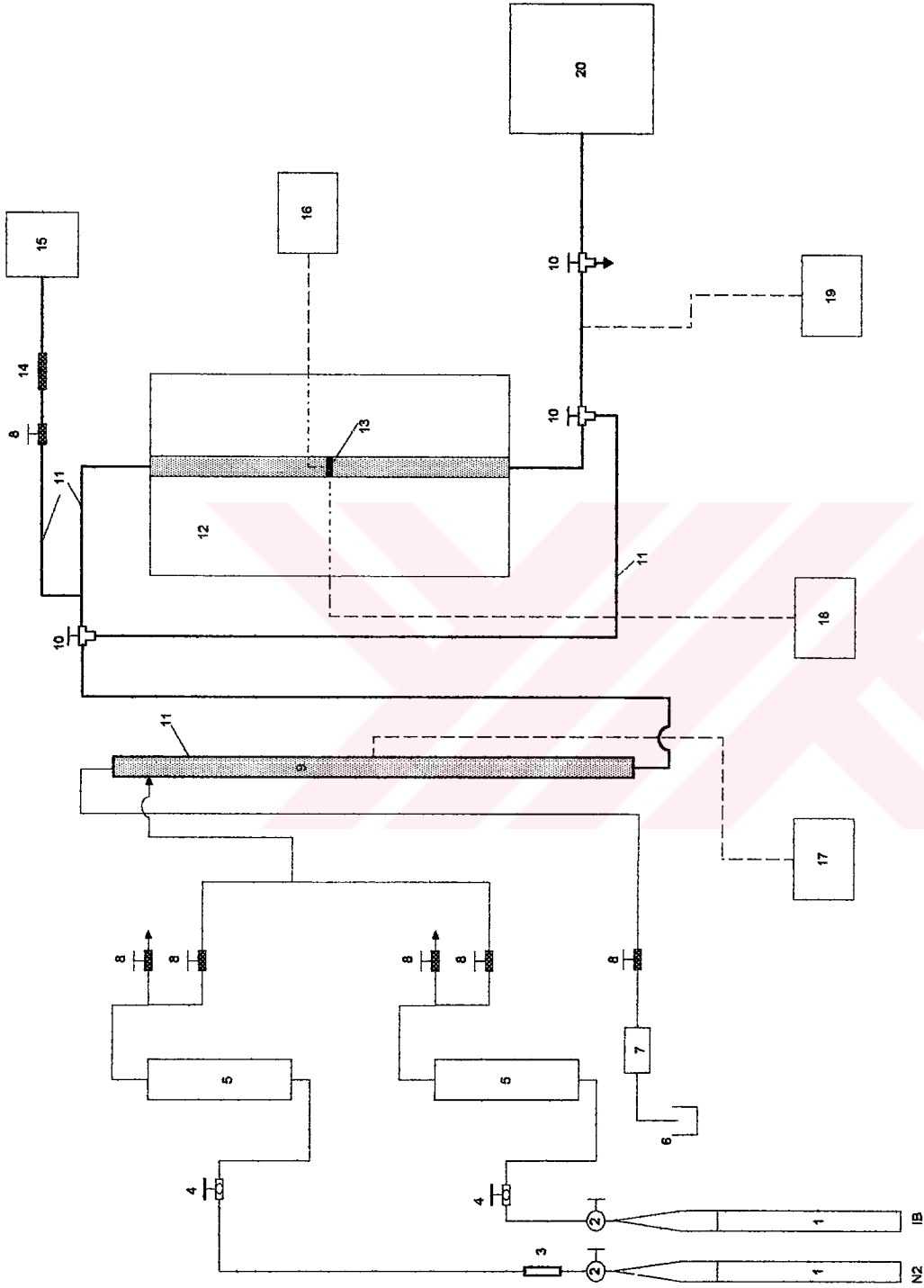
3.5.2. MTBE Sentezi Deney Düzeneginin Tanıtılması

MTBE sentezi için katalitik reaksiyon testlerinde kullanılan sistemin şeması Şekil 3.2. 'de verilmektedir.

Reaksiyon sisteminde kullanılan vanalar, tüm bağlantı elemanları, akış hatlarında kullanılan borular, ön ısıtma bölgesi ve reaktör paslanmaz çelik malzemeden yapılmıştır. Akış hatlarında kullanılan tüm borular 1/8 inç iç çapa sahiptir.

Deney düzeneginde verilen rakamların karakterize ettiği parçaların isimleri Tablo 3.5. 'te verilmektedir.





Şekil 3.2. Katalitik Reaksiyon Testlerinde Kullanılan Sistem

Tablo 3.5. Reaksiyon Sisteminin Elemanları

No	Eleman
1	Gaz Tüpleri
2	Gaz Regülatörleri
3	Gaz Temizleyici
4	Hassas Ayar Vanası
5	Akış Ölçer
6	Metanol Rezervuarı
7	Metanol Pompası
8	Aç/Kapa Vana
9	Ön Isıtma Bölgesi
10	Üç Yollu Vana
11	Isıtıcı Bant
12	Borulu Fırın
13	Diferansiyel Reaktör
14	Basınç Transducere
15	Basınç Göstergesi
16	PID Tipi Programlanabilir Sıcaklık Kontrol Cihazı
17	PID Tipi Sıcaklık Kontrol Cihazı
18	Sıcaklık Göstergesi
19	Aç/Kapa Sıcaklık Kontrol Cihazı
20	6-yollu Numune Vanası İçeren Gaz Kromatografi Cihazı

Azot ve izobütilen gazlarının debileri iğne vana (4) ve ona bağlı akış ölçer (5) ile ayarlanmaktadır. Gazlar ön ısıtma bölgesine (9) verilmeden önce ayarlanan debilerin doğruluğu hatların vent (8) çıkışından sabun köpüğü akış ölçeri ile debiler tekrar ölçülerek kontrol edilmektedir. Sıvı metanol peristaltik pompa (7) ile ön ısıtma bölgesine (9) basılmaktadır. Ön ısıtma bölgesi 17 cm uzunluğunda 2 cm iç çapa sahip paslanmaz çelik bir borudur ve azot-izobütilen gaz karışımı ile metanolun homojen bir şekilde karışabilmesi için helezon şeklinde 3 mm iç çaplı cam dolgu malzemesiyle doldurulmuştur. Ön ısıtma bölgesi sıcaklığı PID tipi sıcaklık kontrol cihazı (17) ile kontrol edilmektedir.

Borulu fırının giriş ve çıkışında bulunan üç yollu vanalar (10), ön ısıtma bölgesini terk eden gaz karışımının reaktöre veya by-pass hattına geçişini sağlamaktadır. Reaktörün bulunduğu seramik borulu fırın (12) 1000 W güce sahiptir. Fırının sıcaklık kontrolü PID tipi programlanabilir bir sıcaklık kontrol cihazı ve katalizör yatağına yerleştirilen 1.5 mm dış çapa sahip paslanmaz çelik kılıf içindeki Ni-CrNi ısı çifti ile kontrol edilmektedir. Reaktörün dış cidar sıcaklığı Ni-CrNi ısı çifti ve ona bağlı sıcaklık göstergesi (18) ile sürekli olarak gözlenmektedir.

Seramik borulu fırın içerisine yerleştirilen reaktör, 43 cm uzunluğunda, 1/4 inç iç çapa sahip paslanmaz çelik bir borudan oluşmaktadır ve katalizör reaktörün içerisine 1400 °C sıcaklığa dayanıklı cam yünü ile üst ve alt kısımları desteklenerek yerleştirilmiştir.

Ön ısıtma bölgesi ile 6-yollu numune vanası içeren gaz kromatografi cihazı (20) arasındaki tüm gaz akış hatları herhangi bir gaz yoğunlaşması meydana gelmemesi için 400 W ısıtma gücüne sahip ısıtıcı bantlar ile ısıtılmakta hatların sıcaklığı bir aç/kapa sıcaklık kontrol cihazı ile kontrol edilmektedir.

3.5.3. Reaktör Çıkış Akımının Analizi

Reaktör çıkış akımının analizi 5890 model Hewlet Packcard gaz kromatografi cihazı ile yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 30 ml/dak. akış hızına sahip olan %99.99 saflıkta azot, bileşenlerin ayrımını yapmak üzere 6 ft boyunda, Propak Q (80/100 mesh) dolgu malzemesi ile doldurulmuş paslanmaz çelik kolon kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 2 dakika süre ile 140 °C 'de tutulmuş, daha sonra 30°C/dak. ısıtma hızı ile 200°C 'a çıkarılmış ve 20 dakika süre ile bu sıcaklıkta tutulmuştur. Dedektör olarak alev iyonizasyon dedektörü (FID) kullanılmıştır. Dedektörde yakılan hidrojen gazı 33 ml/dakika ve kuru hava 350 ml/dak debi ile gaz kromatografi cihazına gönderilmiştir. Yukarıda belirtilen koşullar altında izobütilen, metanol, MTBE ve yan ürün (TBA, DME ve DIB) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.5.4. Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları 30, 50 ve 80 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş (300 ve 535°C) HZSM-5 katalizörler ile $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları 30, 50, 80, 150 ve 280 olan orijinal HZSM-5 örnekleri ve Amberlyst-15 kullanılarak katalitik reaksiyon testleri gaz fazda, atmosferik basınç altında 60-100 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Tüm katalizörler için MTBE sentezi test reaksiyonları, 0.2 g katalizör ve 1.176 g/(mol/h) W/F_T değeri sabit tutularak 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde metanol/izobütilen mol oranı 1.0 değerinde tutulmuştur.

Düşük metanol dönüşme değerleri elde edilebilmesi için katalitik yatak yüksekliği/reaktör çapı oranı ~3 olan ve yatak boyunca sıcaklık gradyeninin olmadığı diferansiyel reaktör koşullarında MTBE test reaksiyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen dönüşme değerlerinin %10'un altında çıkması çalışılan reaktörün diferansiyel reaktör kabulüne oldukça uygun olduğunu göstermektedir.

Bu koşullar için yapılan hesaplamalar sonucunda belirlenen metanol, izobütilen ve N_2 akımlarının debileri ve reaktanların kısmi basınçları Tablo 3.6. 'te görülmektedir. Reaktan miktarlarının belirlenmesine ilişkin örnek bir hesaplama Ek B'de verilmektedir

Tablo 3.6. MTBE Sentez Deneylerinin Koşulları

MeOH/IB	:	1.00
P_{MeOH} , atm	:	0.2268
P_{IB} , atm	:	0.2268
P_{N_2} , atm	:	0.5462
F_{MeOH} , mol/dak	:	6.423E-4
F_{IB} , mol/dak	:	6.423E-4
F_{MeOH} , mol/dak	:	1.547E-3
Giriş Akımının Molar Akış Debisi, (F_{T0}), mol/dak :		2.832E-3

3.5.5. MTBE Sentezi Test Reaksiyonu Deneylerinin Yapılışı

Reaktöre yaklaşık olarak 0.2 g olarak yüklenen zeolit katalizörler 400 °C 'de 3 saat, Amberlyst-15 ise 100 °C 'de 3 saat azot gaz akımı altında aktive edilmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığına 2 °C/dak. ısıtma hızı ile ulaşılmıştır. Aktive edilen katalizörlerin reaksiyon sıcaklığına soğumasına yine N₂ akımı altında izin verilmiştir.

Aktivasyon işlemi sonrası katalizör sıcaklığının istenilen deney sıcaklığına soğumasının ardından metanol/izobütilen mol oranını 1.0 değerinde tutacak şekilde reaktanların ve inert gaz azotun hacimsel akış debileri ayarlanmıştır.

Reaktanlar reaktöre beslenmeden önce by-pass hattı ile gaz kromatografi cihazına gönderilip metanol/izobütilen mol oranının 1.0 olduğu kontrol edilmiştir. Metanol/izobütilen mol oranı ayarlandıktan sonra reaktanlar reaktöre gönderilmiştir. Her 10 dakikada bir gaz kromatografi cihazı ile ürün analizi yapılmış ve yatışkın hale ulaşıldığında elde edilen ürün analizi sonuçları deneysel hesaplamalarda kullanılmıştır.

3.5.6. Deney Sonuçlarına Uygulanan Hesaplamalar

ZSM-5 katalizörlerle yapılan deneyler sonucunda 60 ile 90 °C arasındaki sıcaklıklarda daha önce bahsedilen yan ürünler (DME, TBA, DIB) oluşmamıştır. Zeolit katalizörler %100 seçicilik göstermişlerdir. Bu nedenle yan ürün oluşumu göz önüne alınmadan ZSM-5 katalizörleri ile elde edilen metanol dönüşme değerleri oluşan MTBE mol miktarları baz alınarak 3.1. no'lu eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Bu verilerden 3.2. no'lu eşitlik kullanılarak reaksiyon hızlarına geçilmiştir.

$$\%X_{\text{MeOH}} = \frac{y_{\text{MTBE}}}{(y_{\text{MTBE}} + y_{\text{MeOH}})} \quad (3.1.)$$

$$-r_{\text{MeOH}} = \frac{F_{\text{MeOH}_0} \cdot X_{\text{MeOH}}}{W} \quad (3.2.)$$

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İki farklı koşulda su buharı ile işlem görmüş (300 ve 535°C) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları 30, 50 ve 80 olan HZSM-5 örnekleri ile $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları 30, 50, 80, 150 ve 280 olan HZSM-5 örnekleri ve Amberlyst-15 katalizörü kullanılarak 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklıklarda gaz faz MTBE sentezi deneyleri gerçekleştirilmiştir.

MTBE oluşum reaksiyonu termodinamik denge tarafından sınırlanmaktadır. Bu nedenle termodinamik denge sınırlamalarının bulunmadığı bölgede çalışmak gerekmektedir. Bu amaçla, 0.2268 atm reaktan kısmi basıncı, 1 atm toplu basınç ve metanol/izobütilen oranının 1 olduğu durum için 10-130°C sıcaklık aralığında denge dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Termodinamik denge hesaplamalarına ait bilgiler Ek C'de verilmektedir.

Tablo 4.1. 'de zeolit katalizörler ve Amberlyst-15 ile gerçekleştirilen sıcaklık deneylerine (60, 70, 80 ve 90°C) ait metanol için dönüşme (%) değerleri verilmektedir. Metanol dönüşmesi (%) değerleri Bölüm 3.'te belirtildiği gibi reaksiyon boyunca oluşan MTBE miktarı baz alınarak hesaplanmıştır. Tablo 4.1. 'de belirtilen dönüşme değerleri ile hesaplanmış olan reaksiyon hızları ($-r_{\text{MeOH}}$, $\mu\text{mol/g.s}$) Tablo 4.2. 'de verilmektedir.

Tablo 4.1. MTBE Sentez Katalizörleri ile Elde Edilen Dönüşme Değerleri^a (%)

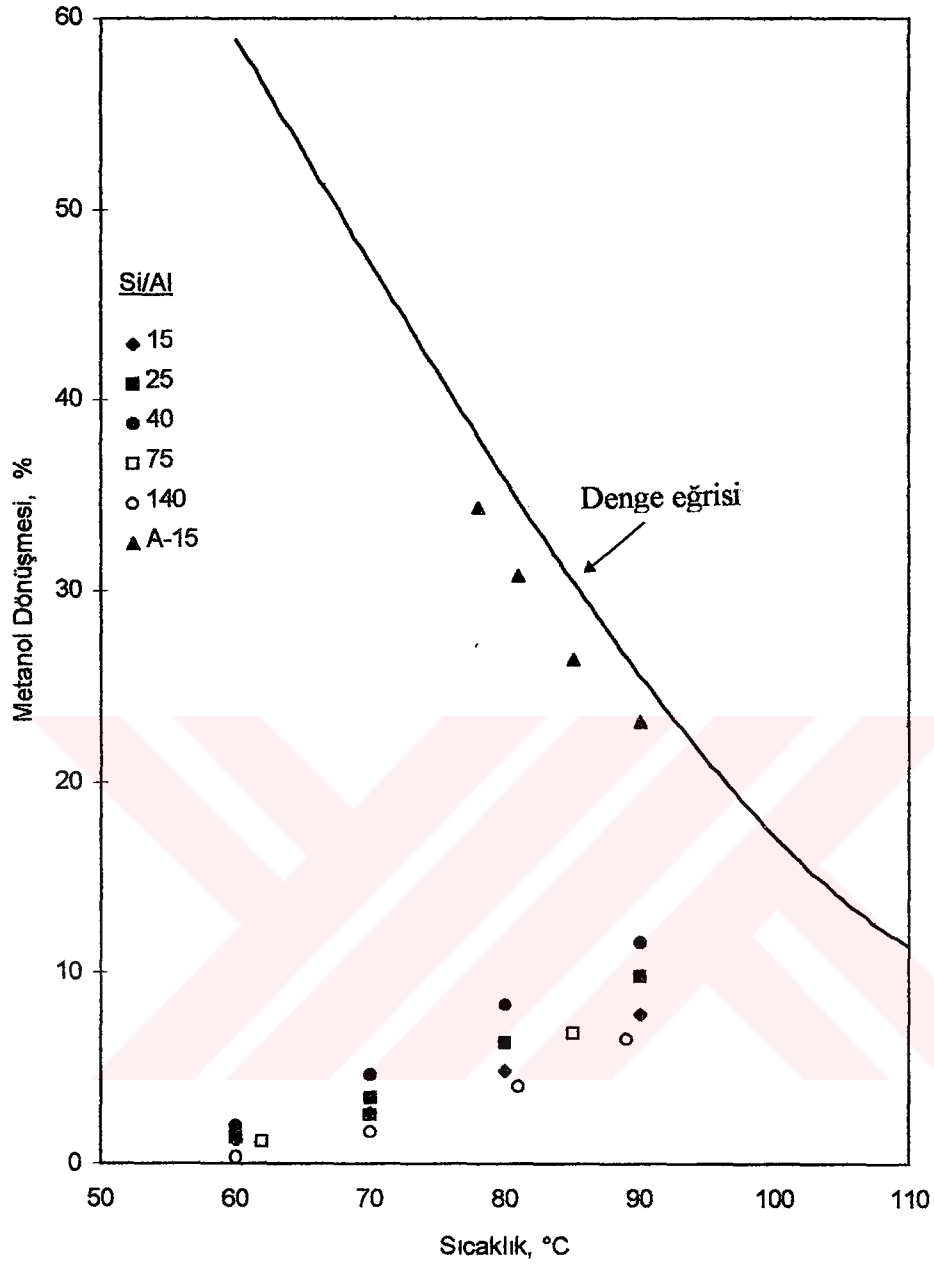
Katalizör	Sıcaklık, °C			
	60	70	80	90
HZSM-5 (1) ^b	1.2777	2.6598	4.8031	7.8574
HZSM-5 (2) ^c	1.363	3.5233	6.3868	9.8837
HZSM-5 (3) ^d	1.9394	4.6912	8.3837	11.6212
ST300HZSM-5 (1) ^e	0.3299	1.2431	3.3761	5.7377
ST300HZSM-5 (2) ^e	0.62065	1.9770	4.8632	9.3233
ST300HZSM-5 (3) ^e	0.9893	2.9336	6.3249	11.5143
ST535HZSM-5 (1) ^f	0.4320	1.2762	3.4185	6.8040
ST535HZSM-5 (2) ^f	0.7860	3.4874	7.3830	11.9141
ST535HZSM-5 (3) ^f	0.2401	0.9845	2.7102	6.4472
HZSM-5 (4) ^g	0.3579	1.6877	4.0993	6.5541
Sıcaklık, °C				
Katalizör	62	70	85	
HZSM-5(5) ^h	1.1534	2.5364	6.8964	
Sıcaklık, °C				
Katalizör	78	81	85	91
Amberlyst-15	34.3932	30.7715	26.4248	23.1242

a. Reaksiyon koşulları: MeOH/IB=1.00, basınç=1 atm, $P_{MeOH}=0.2268$; Katalizör ağırlığı=0.2 g; b. HZSM-5: $SiO_2/Al_2O_3=30$; c. HZSM-5: $SiO_2/Al_2O_3=50$; d. HZSM-5: $SiO_2/Al_2O_3=80$; e. Su buharı modifikasyonu koşulları: $P_{H_2O}=80$ mmHg, $T_{cb}=300^\circ C$, $V_{N_2}=60$ ml/dak, $t=2$ saat; f. Su buharı modifikasyonu koşulları: $P_{H_2O}=80$ mmHg, $T_{cb}=535^\circ C$, $V_{N_2}=60$ ml/dak, $t=2.5$ saat; g. HZSM-5: $SiO_2/Al_2O_3=280$; h. HZSM-5: $SiO_2/Al_2O_3=150$

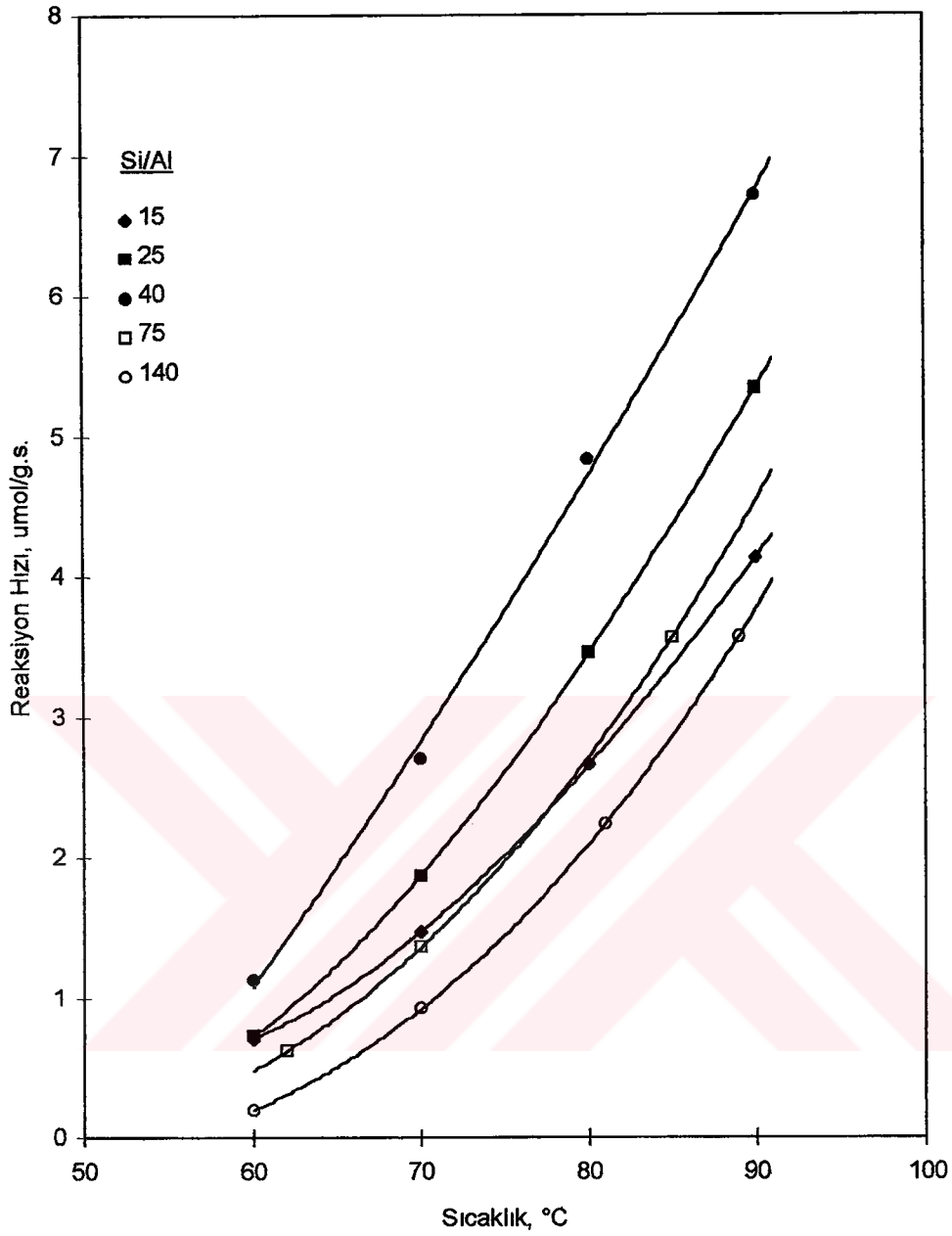
Tablo 4.2. MTBE Sentez Katalizörleri ile Elde Edilen Reaksiyon Hızları, $-r_{MeOH}$ ($\mu\text{mol/g.s}$)

Katalizör	Sıcaklık, °C			
	60	70	80	90
HZSM-5 (1)	0.706734	1.471215	2.656739	4.134566
HZSM-5 (2)	0.723866	1.871165	3.451960	5.341976
HZSM-5 (3)	1.119710	2.708457	4.840316	6.709432
ST300HZSM-5 (1)	0.174232	0.656528	1.783045	3.371396
ST300HZSM-5 (2)	0.321895	1.025354	2.522257	4.835449
ST300HZSM-5 (3)	0.515724	1.52929	3.297181	6.002424
ST535HZSM-5 (1)	0.231058	0.682538	1.828404	3.639158
ST535HZSM-5 (2)	0.420777	1.866945	3.952417	6.378097
ST535HZSM-5 (3)	0.138940	0.569708	1.56833	3.730853
HZSM-5 (4)	0.19553	0.92206	2.239626	3.58079
Katalizör	Sıcaklık, °C			
	62	70	85	
HZSM-5(5)	0.618933	1.361	3.56856	

Şekil 4.1. 'de görüldüğü gibi tüm HZSM-5 örnekleri için, reaksiyonlar termodinamik denge sınırlamalarının bulunmadığı bölgede gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1.'de grafiğe geçirilen denge eğrisi Ek C'de verilen hesaplama yöntemi ile elde edilmiştir. Şekil 4.2. 'de katalizörlerin reaksiyon hızlarının sıcaklık ile değişimi grafiğe geçirilmiştir.

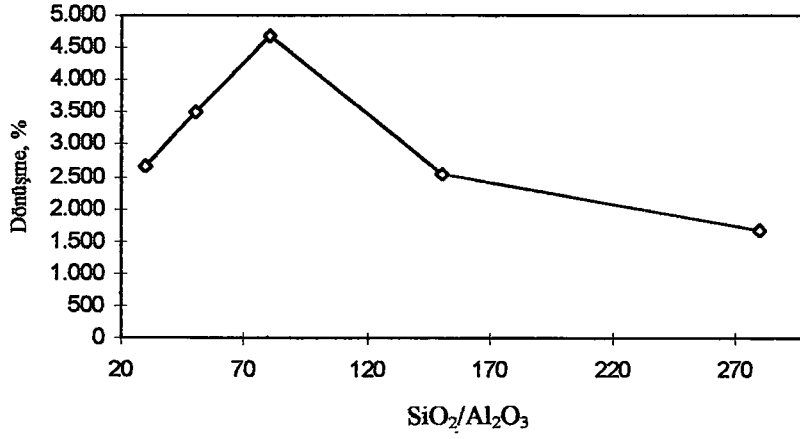


Şekil 4.1. MTBE Sentezi İçin Dönüşmelerin Sıcaklık İle Değişimi



Şekil 4.2. MTBE Sentezi İçin Reaksiyon Hızlarının Sıcaklık İle Değişimi

Dönüşme ve reaksiyon hızları tüm katalizör örnekleri için, sıcaklıkla artmıştır. Modifiye edilmeden kullanılan zeolit katalizörler içinde ise en yüksek dönüşme ve reaksiyon hızı değerleri SiO₂/Al₂O₃ oranı 80 olan HZSM-5 ile elde edilmiştir. Şekil 4.3.'te elde edilen dönüşme değerleri ile zeolitlerin SiO₂/Al₂O₃ oranları arasındaki ilişki grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.3. SiO₂/Al₂O₃ oranının MTBE dönüşmesi üzerindeki etkisi

Artan SiO₂/Al₂O₃ oranı ile % dönüşme değerlerinde bir artış gözlenmiştir. SiO₂/Al₂O₃ oranı 80 olan örnekte % dönüşme değerlerindeki artış maximum değerine ulaşmıştır. SiO₂/Al₂O₃ oranı 80 'den fazla olan katalizörlerde ise artan SiO₂/Al₂O₃ oranı ile birlikte % metanol dönüşmelerinde bir azalma gözlenmiştir. Şekil 4.3.'den görüldüğü gibi modifiye edilmeden orijinal formlarında kullanılan zeolitler ile gerçekleştirilen MTBE sentezinde optimum SiO₂/Al₂O₃ oranı, 80 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.3 'te MTBE sentezinde kullanılan zeolitlerin asit merkez sayıları ve MTBE sentezinde elde edilen birim asit merkez başına hız (TOF) değerleri verilmektedir.

Tablo 4.3. Kullanılan Zeolit Katalizörlerin ve Amberlyst-15 'in Asit Merkez Sayıları ve MTBE Sentezinde Elde Edilen TOF değerleri

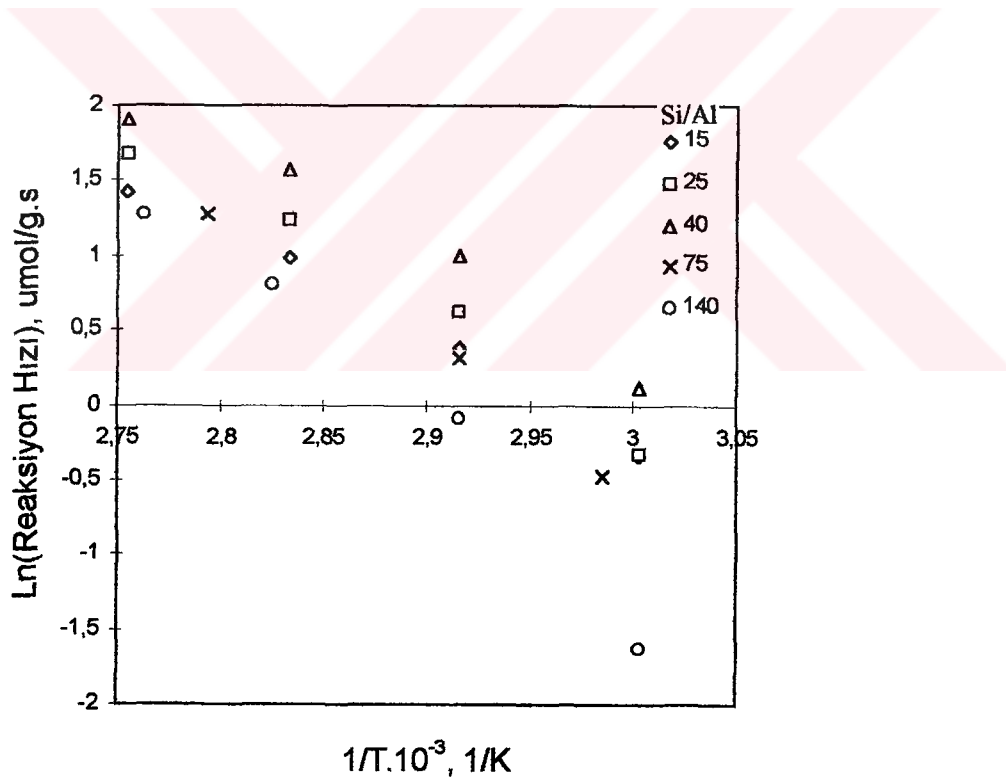
Katalizör	Asit Merkez Sayısı, mek/g ^a	TOF×10 ³ , s ⁻¹			
		Sıcaklık, °C			
		60	70	80	90
H-ZSM-5 (Si/Al=15)	0.899	0.7861	1.6365	2.9552	4.5991
H-ZSM-5 (Si/Al=25)	0.603	1.2004	3.1031	5.7246	8.8590
H-ZSM-5 (Si/Al=40)	0.393	2.8491	6.8917	12.3163	17.0724
H-ZSM-5 (Si/Al=140)	0.113	1.730	8.1598	19.819	31.688
		Sıcaklık, °C			
		62	70	85	
H-ZSM-5 (Si/Al=75)	0.209	2.961	6.512	17.074	
		Sıcaklık, °C			
		78	81	85	91
Amberlyst-15	4.3 ^b	4.0529	3.6261	3.1139	2.7249

a. mek/g : miliekivalen/gram, b. iyon değişirme kapasitesi

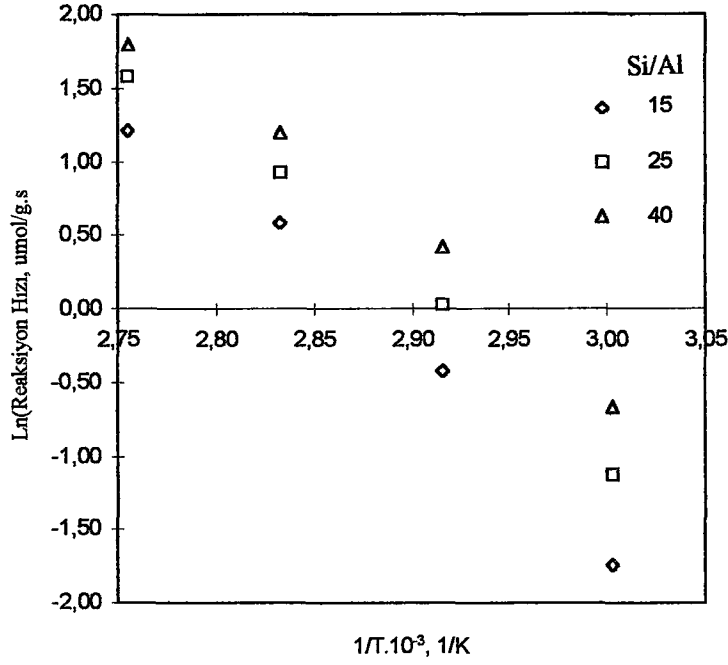
Artan asit merkez sayısı ile birlikte TOF değerlerinde görülen azalma, asit merkezlerin kuvvetinin asit merkez sayısına bağlı olduğunu göstermektedir. Asit merkez sayısı fazla olduğu zaman asit merkezler arası uzaklık az olacağından asit merkezler arası etkileşimin artacağı ve bu durumun asit merkezlerin kuvvetini azaltacağı bilinmektedir(8,28). Artan SiO₂/Al₂O₃ oranı ile asit merkezlerin kuvvetinin azaldığı düşünülmektedir.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 150 ve 280 olan katalizörler ile elde edilen yüksek TOF değerlerine karşılık $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 30, 50 ve 80 olan katalizörlerden daha düşük dönüşmeler elde edilmesi, HZSM-5 katalizörünün aktivitesinin aluminyum içeriği ile de kontrol edildiğini göstermektedir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı arttıkça katalizörün aluminyum içeriği azalmaktadır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 280 olan HZSM-5 en az aluminyum içeriğine sahip olan katalizördür ve asit merkez başına en yüksek reaksiyon hızına sahip olmasına rağmen en düşük dönüşme değeri de bu katalizörle elde edilmiştir. Buradan HZSM-5 zeolitinin katalitik aktivitesinin asit merkezlerin kuvvetine ve sayısına bağlı olduğu sonucu çıkmaktadır.

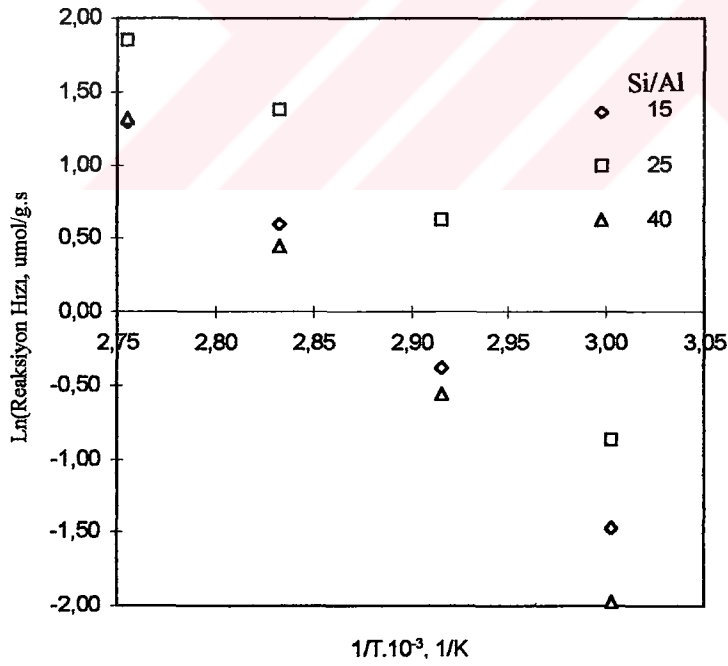
Şekil 4.4., Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da sırasıyla orjinal HZSM-5 ile su buharı ile modifiye edilmiş (300°C ve 535°C) HZSM-5 örneklerinin 60-90°C sıcaklık aralığında grafiğe geçirilen Arrhenius ilişkileri görülmektedir.



Şekil 4.4. Kullanılan Orijinal HZSM-5 ve Amberlyst-15 Katalizörler İçin Arrhenius İlişkisi



Şekil 4.5. Su Buharı İle İşlem Görmüş (300°C) HZSM-5 Katalizörleri İçin Arrhenius İlişkisi



Şekil 4.6. Su Buharı İle İşlem Görmüş (535°C) HZSM-5 Katalizörleri İçin Arrhenius İlişkisi

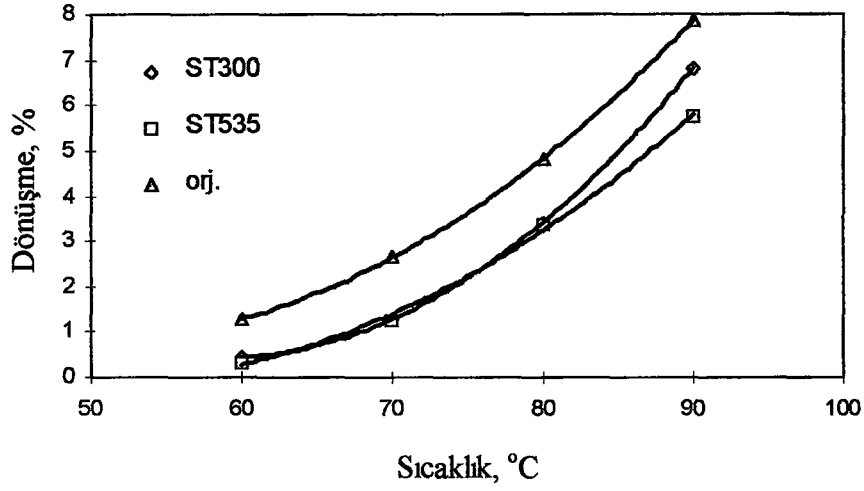
Kullanılan katalizörlerin Şekil 4.4., Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da grafiğe geçirilen Arrhenius ilişkilerinden elde edilen aktivasyon enerjileri Tablo 4.4. da verilmektedir.

Tablo 4.4. Çalışılan Katalizörlere Ait Aktivasyon Enerjisi Değerleri

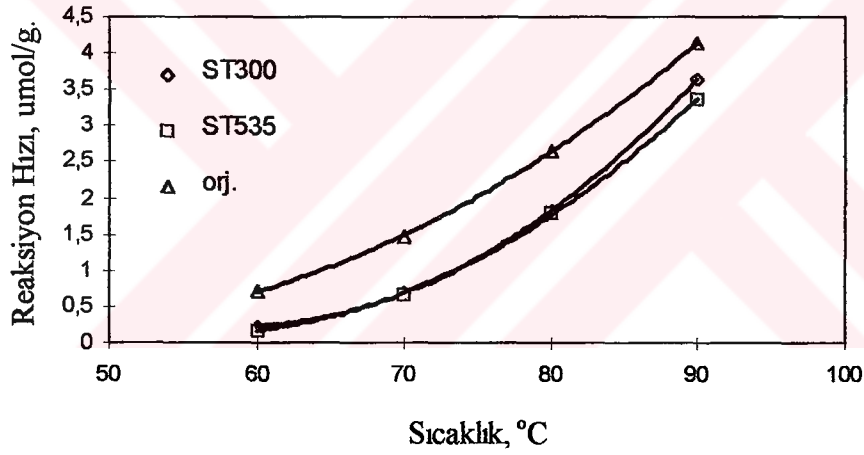
Katalizör	E_a , kJ/mol
HZSM-5 (1) ^a	64.756
HZSM-5 (2) ^a	76.470
HZSM-5 (3) ^a	71.658
HZSM-5 (4) ^b	74.775
HZSM-5 (5) ^a	119.436
ST300HZSM-5 (1) ^a	113.774
ST300HZSM-5 (2) ^a	100.697
ST300HZSM-5 (3) ^a	90.784
ST535HZSM-5 (1) ^a	101.098
ST535HZSM-5 (2) ^a	109.783
ST535HZSM-5 (3) ^a	118.596
Amberlyst-15 ^c	-39.3735

a. 60°-80 °C sıcaklık aralığında, b. 62°-85 °C sıcaklık aralığında, c. 78°-85 °C sıcaklık aralığında hesaplanmıştır.

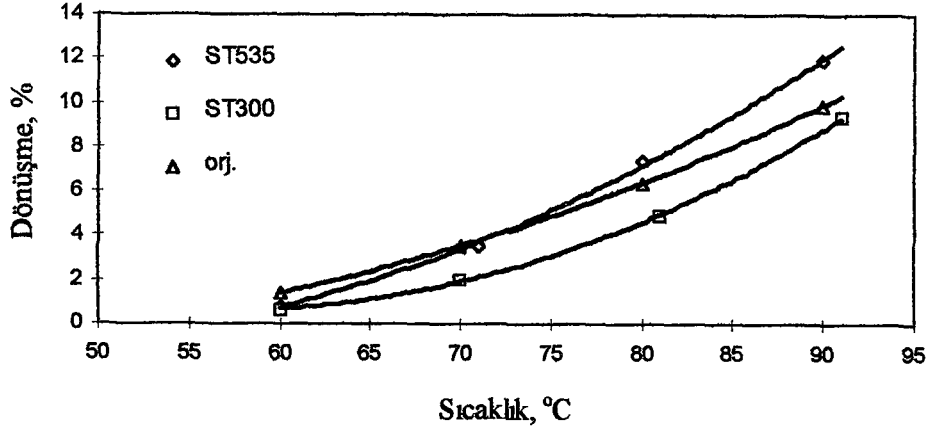
Su buharı ile modifiye edilmiş olan katalizörlerin sıcaklığa karşı gösterdikleri % dönüşme değerleri ve reaksiyon hızları Şekil 4.7. , Şekil 4.8. Şekil 4.9., Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 'de grafiğe geçirilmiştir.



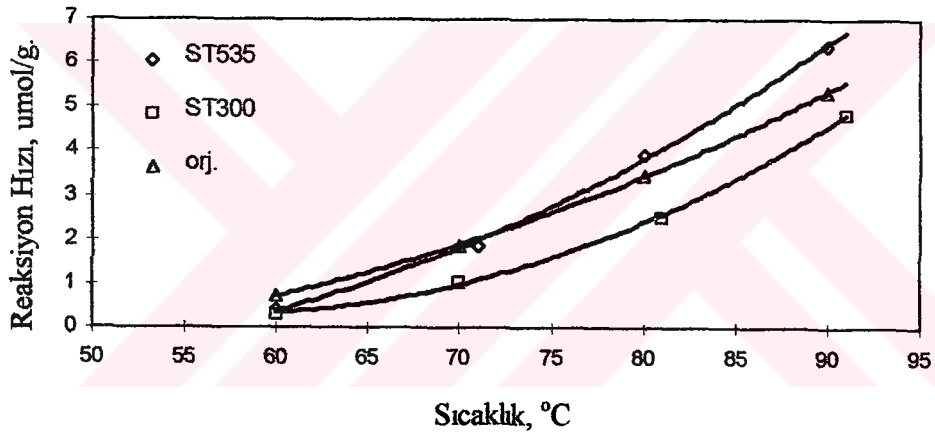
Şekil 4.7. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 30 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen MTBE dönüşmelerinin sıcaklıkla değişimi



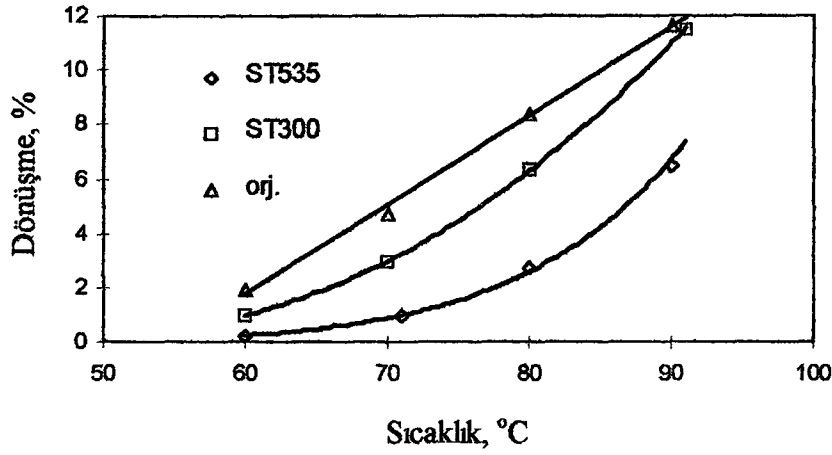
Şekil 4.8. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 30 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen reaksiyon hızlarının sıcaklıkla değişimi



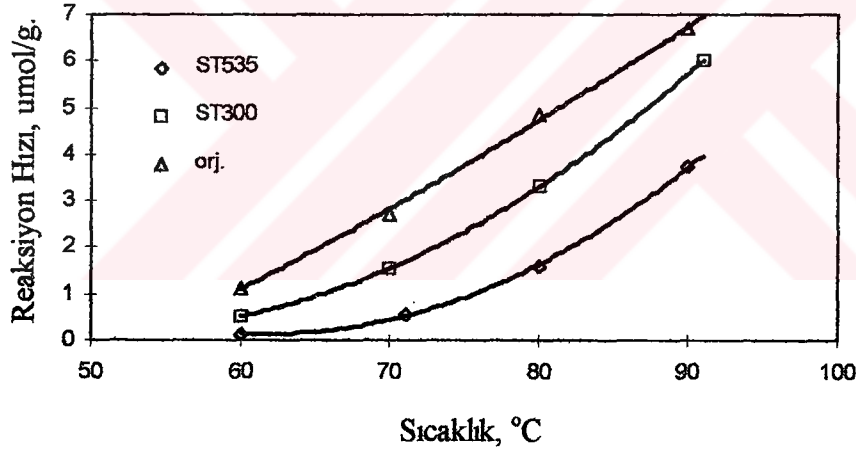
Şekil 4.9. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen MTBE dönüşmelerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.10. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen reaksiyon hızlarının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.11. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen MTBE dönüşmelerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.12. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80 olan iki farklı koşulda modifiye edilmiş ve orijinal HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen reaksiyon hızlarının sıcaklıkla değişimi

300°C 'de gerçekleştirilen su buharı modifikasyonu sonucu HZSM-5 katalizörlerinin gösterdikleri dönüşme(%) değerleri modifiye edilmeden kullanılan katalizörlerin MTBE sentezinde gösterdikleri dönüşme (%) değerlerinden daha azdır. 300°C'de gerçekleştirilen su buharı işleminin yapıda çok az ölçüde dealuminasyona neden olduğu

ve aktivite artımının nedeni olduğu düşünölen yapı dışı alüminyum atomlarının yeterli sayıda oluşmadığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.8, 4.10., ve 4.12 'da göröldüğü üzere artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte her iki modifikasyon koşulunda da katalizörlerin gösterdikleri dönüşme (%) değeri normal katalizör örneklerinin gösterdikleri dönüşme değeriyle kıyasla daha hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu durum modifiye edilmiş örnekler ile elde edilen dönüşme değeriyle sıcaklığa karşı daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Su buharı ile modifiye edilen örneklerin aktivasyon enerjilerinin orijinal örneklerin aktivasyon enerjilerinden yüksek çıkması bu fikri desteklemektedir.

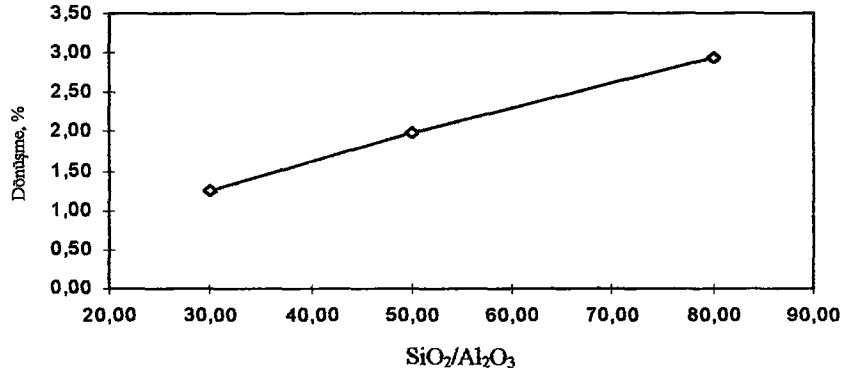
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 30 olan 535°C 'de modifiye edilmiş HZSM-5 ile elde edilen dönüşme değeri aynı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip orijinal HZSM-5 katalizörü ile elde edilen dönüşme değeriyle daha az çıkmıştır. Orta gözenekli bir zeolit olan HZSM-5'in gözeneklerinin su buharı modifikasyonunun derecesine bağılı olarak oluşan yapı dışı alüminyum atomları tarafından tıkanmış bilinmektedir(22). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 30 olan HZSM-5 katalizör, su buharı ile modifiye edilen örnekler içerisinde en yüksek alüminyum içeriğine sahip olduğundan gözeneklerin güçlü asit merkezlerin oluşumunun nedeni olan yapı dışı alüminyum atomları tarafından tıkanmış düşünölmektedir. Bu durum dealuminasyon ile oluşan güçlü asit merkezlerin etkisini tam olarak gösterememesine yol açmaktadır. Zeolit gözeneklerinin oluşan yapı dışı alüminyum atomları tarafından tıkanması aşırı yüzey reaksiyonlarına yol açmaktadır(30).

535°C 'de modifiye edilen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80 olan HZSM-5 katalizörü ile elde edilen dönüşme değeriyle de orijinal HZSM-5 örnekleri ile elde edilen dönüşme değeriyle daha az çıktığı görölmüştür. Zeolit aktivitesinin asit merkez sayısına ve kuvvetine bağılı olduğu bilinmektedir. Su buharı modifikasyonu sonucu gözlenen aktivite artışının asit merkezler ile modifikasyon sonucu oluşan yapı dışı alüminyumlar arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır(8,22,30). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80 olan HZSM-5 katalizörü su buharı ile modifiye edilmiş olan katalizörler içerisinde en az alüminyum içeriğine sahip olan katalizördür. Bu nedenle 535°C 'de ileri düzeyde meydana gelen dealuminasyon sonucu yapıdaki alüminyum atomlarının büyük bir

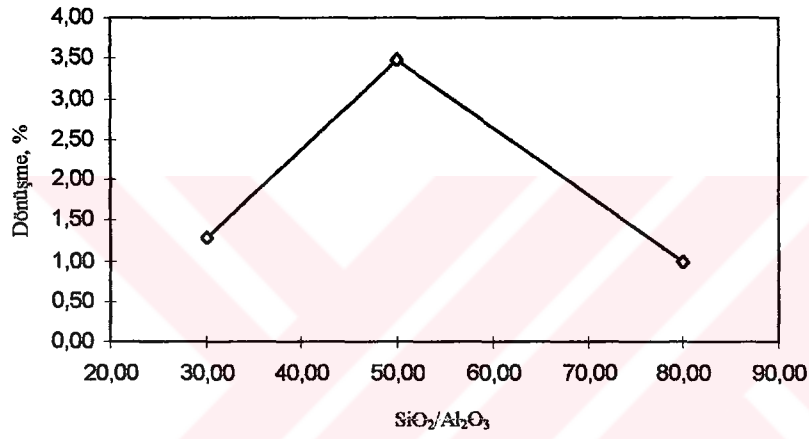
kısının yapı dışı alüminyuma dönüştüğü ve MTBE dönüşmesi için yeterli sayıda asit merkez kalmadığı sonucuna varılmıştır.

535°C 'de modifiye edilen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan HZSM-5, 80 ve 90°C sıcaklıklarda aynı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip modifiye edilmeden kullanılan orijinal HZSM-5'in MTBE sentezinde gösterdiği dönüşme (%) değerinden sırasıyla yaklaşık 15 % ve 20 % fazla dönüşme (%) değeri göstermiştir. Bu durumun su buharı modifikasyonu sonucu katalizör yapısında bulunan asit merkezlerin normal katalizör yapısındaki asit merkezlere göre daha kuvvetli olduğundan kaynaklanığı düşünülmektedir. Dealuminasyon sonucu asit merkez sayısı azalmasına karşın MTBE sentez dönüşmelerinde görülen artış, 535°C'de gerçekleştirilen su buharı modifikasyonun $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan HZSM-5 zeolitinin aktivitesini artırdığını göstermektedir.

Şekil 4.13. ve 4.14'te 300°C ve 535°C'de modifiye edilen katalizörler için elde edilen dönüşme (%) değerleri ile $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları arasındaki ilişki grafiğe geçirilmiştir. Modifiye edilmeden kullanılan örneklerde görüldüğü gibi 300°C 'de modifiye edilen örneklerde de en yüksek dönüşme (%) değeri $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80 olan katalizör için elde edilmiştir. 535°C 'de gerçekleştirilen modifikasyon işlemi sonucu ise $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan katalizör en yüksek dönüşme değerini göstermiştir. 300°C 'de gerçekleştirilen modifikasyon işlemi zeolit yapısında çok ileri düzeyde bir değişime yol açmadığından modifiye edilmeden kullanılan örneklerde olduğu gibi aynı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı optimum olarak bulunmuştur. 535°C 'de gerçekleştirilen modifikasyon işlemi ise zeolit yapısında oldukça ileri düzeyde bir değişime yol açmıştır. 535°C 'de gerçekleştirilen modifikasyon sonucu optimum $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 50 olduğu görülmüştür. Bu durum modifikasyon sonucu gücü artan asit merkezlerin sayısının zeolit alüminyum içeriğinin kuvvetli bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. 300°C'de modifiye edilen HZSM-5 katalizörlerinin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının MTBE Dönüşmesi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.13. 535°C'de modifiye edilen HZSM-5 katalizörlerinin SiO_2/Al oranlarının MTBE Dönüşmesi Üzerindeki Etkisi

VARGILAR

Farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip su buharı ile modifiye edilmiş HZSM-5 katalizörlerinin MTBE sentez reaksiyonunda gösterdikleri performansları, aynı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarında modifiye edilmemiş HZSM-5 katalizörleri ve Amberlyst-15 ile kıyaslandığı bu çalışmada dikkati çeken noktalar aşağıda kısaca tekrar sıralanmaktadır.

- 1- Dönüşme ve reaksiyon hızları bütün katalizörler için, termodinamik denge sınırlamalarının bulunmadığı koşullarda, sıcaklığın artması ile artmaktadır.
- 2- Modifiye edilmemiş HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen MTBE dönüşümü $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile birlikte artmış ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80 olan katalizör için maximum dönüşme değerine ulaşmıştır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80'nin üzerinde olan katalizörde ise MTBE dönüşümleri artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları ile azalmıştır. Bu durum optimum bir $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının var olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının optimum değerinin 80 olduğu bulunmuştur.
- 3- 300°C'de modifiye edilen HZSM-5 katalizörleri arasında en yüksek aktiviteyi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80 olan örnek vermiştir. Bu örnekler ile elde edilen dönüşümler, orijinal örneklerle elde edilenlere kıyasla daha düşük bulunmuştur.
- 4- Daha şiddetli koşullarda, 535°C'de su buharı ile modifiye edilmiş HZSM-5 katalizörlerinde ise optimum $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olarak bulunmuştur. Optimum $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranındaki bu değişimin 535°C'de gerçekleştirilen su buharı işleminin zeolit yapısında oldukça ileri düzeyde bir dealuminasyona neden olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.
- 5- 535°C'de yürütülen su buharı ile işlemi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan HZSM-5 katalizörünün aktivitesini artırmıştır. Diğer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarında HZSM-5 zeolitleri ile elde edilen dönüşme değerleri modifiye edilmemiş örneklerle elde edilen dönüşme değerlerinin altında kalmıştır.
- 6- 535°C'de modifiye edilen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 30 olan HZSM-5 katalizörünün dönüşme değerlerinin orijinal örneğine kıyasla daha düşük olmasının su buharı işlemi sonucu oluşan çok sayıda yapı dışı alüminyum gruplarının zeolit

gözenek ve kanallarına yerleşerek gözenekleri tıkaması ve difüzyon problemlerine neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80 olan örnek için ise zaten az olan asit merkez sayısının modifikasyon sonucu iyice azaldığı ve kuvvetli asit merkezler oluşturan Al çiftlerinden yeterince oluşmadığı sanılmaktadır.

- 7- 535°C'de su buharı ile işlem görmüş $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan HZSM-5 katalizörünün, Amberlyst-15 hariç tüm katalizörler içerisinde en yüksek aktiviteyi göstermesi su buharı işlemi sonucu bu katalizörde asit merkezlerin gücünün arttığını göstermektedir.
- 8- Su buharı ile işlem sonucu kuvvetlene aktif merkezlerin sayısı ve kuvvetlerinin ulaştığı son değer, zeolitin başlangıç aluminyum içeriğinin kuvvetli bir fonksiyonudur.
- 9- Her iki koşulda (300 ve 535°C) modifiye edilmiş HZSM-5 katalizörleri ile elde edilen dönüşme değerlerinin orijinal örnekler ile elde edilenlere kıyasla reaksiyon sıcaklıklarına karşı hassasiyetlerinin daha fazla olduğu görülmüştür.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 50 olan HZSM-5 ile MTBE sentezinde elde edilen dönüşme değerlerinin 535°C'de su buharı işlemi sonucunda artmış olması umut verici bulunmuştur. Su buharı modifikasyon koşullarının optimize edilmesi yoluyla MTBE sentezinde daha yüksek aktivite gösterecek HZSM-5 katalizörlerinin hazırlanabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] MINNER, S., U.S. Dept. of Energy, Indirect Liquefaction Contractor's Review Meeting, Nov. 6-8, 129 (1990)
- [2] MILLS, G.A., ECKLUND, E.E., " Alternative Fuels : Progress and Prospects Part 2", Chemtech, 19(10), 626-631, (1989)
- [3] Energy Economist, 102,13 (1990)
- [4] NIKOLOPOULOS, A., OUKACI, R., GOODWIN, J.G., Jr., and MARCELIN, G., Symposium on Octane and Cetane Enhancement Processes for Reduce Emissions Motor Fuels, Presented by the Division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society, San Francisco Meeting, April 5-10, (1992)
- [5] YÜCEL, H., ÇULFAZ, A., "Doğal ve Yapay Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları", O.D.T.Ü. Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, O.D.T.Ü., Cilt 3, Sayı 10, (1984)
- [6] CHEN, N.Y., DEGNAN, T.F., "Industrial Catalytic Applications of Zeolites", Chemical Engineering Progress, 32-41 (1988)
- [7] KYRLIDIS, A., COOK, S., CHAKRABORTY, A., BELL, A., THEODOROU, D., "Electronic Structure Calculations of Ammonia Adsorption in HZSM-5 Zeolites", Journal of Physical Chemistry, 99, 1505-1515 (1995)
- [8] LAGO, R.M., HAAG, W.O., MIKOVSKY, R.J., OLSON, D.H., HELLRING, S. D., SCHMITT, K.D. and KERR, G.T., "The Nature of The Catalytic Sites in HZSM-5-Activity Enhancement", in Proceedings of The 7th International Zeolite Conference, 677-683 (1986)
- [9] LIETZ, G., SCHNABEL, K.H., PEUKER, Ch., GROSS, Th., STOREK, W. and VÖLTER, J., "Modifications of HZSM-5 Catalyst by NaOH Treatment" Journal of Catalysis, 148, 562-568 (1994)
- [10] KOÇAK, B., Yüksek Lisans Tezi, I.T.Ü. (1995)
- [11] TEJERO, J., CUNILL, F., IZQUIERDO, J.F., "Vapor-Phase Addition of Methanol to Isobutene a Macroporous Resin. A Kinetic Study", Industrial and Engineering Chemistry Research, 28, 1269-1277 (1989)

- [12] HUTCHINGS, C.P., NICOLAIDES, C.P. and SCURRELL, M.S., "Developments in the Production of Methyl Tert-Butyl Ether", *Catalysis Today*, 15, 23-49 (1992)
- [13] BROCKWELL, H.L., SARATHY, P.R., TROTTA, R., "Synthesize Ethers", *Hydrocarbon Processing*, 70, 133-141 (1991)
- [14] ANCILOTTI, F., MAURI, M.M., PESCAROLLO, E., "Ion Exchange Resin Catalyzed Addition of Alcohols to Olefins", *Journal of Catalysis*, 46, 49-57 (1977)
- [15] GICQUEL, A., TROCK, B., "Synthesis of Methyl Tertiary Buthyl Ether Catalyzed by Ion Exchange Resin. Influence of Methanol Concentration and Temperature", *Journal of Catalysis*, 83, 9-18 (1983)
- [16] TEJERO, J., CUNILL, F., IZQUIERDO, J.F., "Equilibrium Constant for the Metyl tert-Butyl Ether Vapor Phase Synthesis", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27,338-343 (1988)
- [17] TAKEZANO, T., FUJIWARA, Y., U.S. Patent 4 182 913, 1980
- [18] PIEN, S.I., HATCHER, W.J., "Synthesis of Methyl Tertiary Buthyl Ether on HZSM-5 Zeolite", *Chemical Engineering Communucations*, 93, 257-265 (1990)
- [19] CHU, P., KÜHL, G.H., "Preparation of Methyl Tertiary Buthyl Ether (MTBE) Over Zeolite Catalysts", *Industial and Engineering Chemistry*, 26(2), 365-369 (1987)
- [20] KOGELBAUER, A., NIKOLOPOULOS, A.A., GOODWIN, Jr., J.G., MARCELIN, G., "Gas Phase Synthesis of MTBE on Post Synthesis Modified Zeolites" in Zeolites and Related Microporous Materials, J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer and W. Hölderich (Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 84C, 1685-1692, Elsevier, Amsterdam (1994)
- [21] ROLAND, E., KLEINSCHMIT, P., "Zeolites", *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A28, 475-504 (1996)
- [22] BRUNNER, E., ERNST, H., FREUDE, D., FRÖHLICH, T., HUNGER, M., and PFEIFER, H., "Magic-Angle-Spinning NMR Studies of Acid Sites in Zeolite HZSM-5", *Journal of Catalysis* 127, 34-41 (1991)
- [23] ASHTON, A.G., BATMANIAN, S., CLARK, D.M., DWYER, J., FITCLIFF, F.R., HINCHLIFFE, A. and MACHADO, F.J., "Acidity in Zeolites", *Studies in Surface Science and Catalysis* 20, 101-109 (1985)
- [24] SENDODA, Y., ONO, Y., "Effect of The Pretreatment Temperature on The Catalytic Activity of ZSM-5 Zeolites", *Zeolites*, 8, 101-105, (1988)

- [25] ZHOLOBENKO, V.L., KUSTOV, L.M., KAZANSKY, V.B., LOEFFLER, E., LOHSER, U., PEUKER, Ch., and OEHLMANN, G., "On The Possible Nature of Sites Responsible For The Enhancement of Cracking Activity of HZSM-5 Zeolites Dealuminated Under Mild Steaming Conditions", *Zeolites*, 10, 304-306 (1990)
- [26] LUKYANOV, D.B., "The Role of Enhanced Activity Sites in Hexane Cracking Over ZSM-5 Zeolites", *Zeolites*, 11, 325-328 (1991)
- [27] LUKYANOV, D.B., "Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio On The Activity of HZSM-5 Zeolites in The Different Steps of Methanol Conversion to Hydrocarbons", *Zeolites*, 12, 287-291 (1992)
- [28] BRUNNER, E., ERNST, H., FREUDE, D., HUNGER, M., KRAUSE, C.B. and PRAGER, D., "Solid State N.M.R. and Catalytic Studies of Mildly Hydrothermally Dealuminated HZSM-5", *Zeolites*, 9, 282-286 (1989)
- [29] MARTIN, A., WOLF, U., NOWAK, S., LÜCKE, B., "Pyridine-I.R. Investigations of Hydrothermally Treated Dealuminated HZSM-5 Zeolites", *Zeolites*, 11, 85-87 (1991)
- [30] ANDERSEN, B., FLETCHER, J.C.O., O'CONNOR, C.T.O., "Alkene Oligomerization Activity of Steam Dealuminated ZSM-5", *The Proceedings of The 9th International Zeolite Conference*, 591-598 (1992)

EKLER

EK A. SU BANYOSU SICAKLIĞI İLE SU BUHARI KİSMİ BASINCININ KONTROL EDİLMESİ

Su banyosu içine yerleştirilen saturatördeki su ile içerisinden geçirilen azot gazının dengede olduğu kabul edilmiştir. Sabit bir sıcaklıkta N₂ ile su arasında kurulan sıvı-gaz dengesinde su buharının, su buharı-azot gaz karışımı içerisindeki kısmi basıncı suyun o sıcaklıktaki saf buhar basıncı ile sıvı fazdaki mol fraksiyonunun çarpımına eşittir(Raoult Kanunu).

$$P_{H_2O} = P_{H_2O}^{\circ} \cdot X_{H_2O} \quad (A1)$$

Denge halinde bulunan sıvı fazda N₂ 'un çözünmediği, sıvı fazda %100 su bulunduğu kabul edilmiştir.

$$X_{H_2O} = 1 \quad (A2)$$

(A1) ve (A2) denklemleri kullanılarak sabit bir sıcaklık için su buharının gaz karışımı içerisindeki kısmi basıncının suyun o sıcaklıktaki saf buhar basıncına eşit olduğu bulunmuştur.

$$P_{H_2O} = P_{H_2O}^{\circ} \quad (A3)$$

Çalışılacak su buharı kısmi basıncı o sıcaklıkta su buharının saf buhar basıncına eşit olduğundan suyun saf buhar basınçları tablosu kullanılarak istenen saf buhar basıncına karşılık gelen sıcaklık belirlenmiştir.

Saturatörün sıcaklığının su banyosu sıcaklığına eşit olduğu kabul edilmiş ve yukarıda anlatılan hesaplamalar sonucu belirlenen sıcaklık su banyosu sıcaklığı olarak alınmıştır.

EK B. METANOL/İZOBÜTİLEN MOL ORANI 1/1 İÇİN ÖRNEK HESAPLAMA

Belirtilen mol oranında 17 h^{-1} WHSV(MeOH+IB) ve 0.2 g W çalışma koşulu olarak seçilmiştir.

$$F_{\text{MeOH}} = F_{\text{IB}} \quad (\text{B1})$$

$$G_i = F_i \cdot M_i \quad (\text{B2})$$

$$\text{WHSV} = \frac{G_{\text{MeOH}} + G_{\text{IB}}}{W} \quad (\text{B3})$$

1/1 mol oranı ile çalışıldığından reaktanların molar akış debileri eşittir (B1). (B2) no'lu denklem tek bir molar akış debisi cinsinden(örneğin metanol) her iki reaktan için yeniden yazılmıştır.

$$G_{\text{MeOH}} = F_{\text{MeOH}} \cdot M_{\text{MeOH}} \quad (\text{B4})$$

$$G_{\text{IB}} = F_{\text{MeOH}} \cdot M_{\text{IB}} \quad (\text{B5})$$

Verilen çalışma koşullarında (B4) ve (B5) no'lu denklemler (B3) no'lu denklemde yerleştirilip metanolün molar akış debisi hesaplanmıştır. Bulunan metanol molar akış debisi izobütülen molar akış debisine eşittir.(B1).

30 h^{-1} WHSV(MeOH+IB+N₂) için B3 no'lu denklem yeniden düzenlenmiştir.

$$\text{WHSV} = \frac{G_{\text{MeOH}} + G_{\text{IB}} + G_{\text{N}_2}}{W} \quad (\text{B6})$$

(B6) no'lu denklem ile inert gazın (N₂) kütesel akış debisi hesaplanmıştır. İntert gaz için (B2) no'lu denklem kullanılarak

$$G_{\text{N}_2} = F_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2} \quad (\text{B7})$$

inert gazın molar akış debisi bulunmuştur.

EK C. TERMODİNAMİK DENGİ DÖNÜŞMELERİNİN HESAPLANMASI

Atmosferik basınç altında gerçekleşen



reaksiyonu için reaksiyon entalpisi

$$\Delta H^\circ(T) = \sum_i v_i \cdot \Delta H^\circ_{fi}(298K) + \sum_i \int_{298}^T v_i C_{pi}^\circ dT \quad (C1)$$

şeklinde verilmektedir. Benzer şekilde

$$\Delta S^\circ(T) = \sum_i v_i \cdot S^\circ_i(298K) + \sum_i \int_{298}^T v_i C_{pi}^\circ d \ln T \quad (C2)$$

olarak ifade edilmektedir. Bir kimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi değişimi

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T) \quad (C3)$$

ise, denge sabiti ile ilişkilendirildiğinde

$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (C4)$$

ifadesine ulaşılmaktadır. (C4) denklemi uyarınca denge sabiti (K) belirlenmektedir. Reaksiyonun gerçekleştiği koşullar nedeniyle ideal durum varsayımı yapılarak

$$K = \frac{(y_G)^g (y_H)^h}{(y_E)^e (y_F)^f} \quad (C5)$$

kullanılarak denge dönüşümleri belirlenir. Bu çalışmada gerçekleşen reaksiyon için de benzer hesaplamalar yapılmıştır. (C5) no'lu eşitlik gerçekleştirdiğimiz reaksiyon için belirlenmiş ve elde edilen bu denklemlerin ortak çözümü ile X_i dönüşümleri hesaplanmıştır. Hesaplanan X_i dönüşüm değerleri Şekil 4.1.'de kullanılmıştır (sayfa 38).



YATIRIM MENKUL DEĞERLER A.Ş.
SİRKÜLER NO: 2019/10
TARİH: 15.05.2019

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Samsun'da doğdu. 1990 yılında Çorlu Lisesi'nde orta öğrenimini tamamlayıp aynı yıl İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi'nde Kimya Mühendisliği öğrenimine başladı. 1994 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu.



YERİ
TARİHİ
İMZA
MUTLAKA
KAYITLI
OLMALI
DİĞER
BİLGİLER