

BETA ZEOLİTİ İLE MTBE SENTEZİ

**T.C. YÜKSEK LİSANS KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Begüm TOKAY
506990042011**

101377

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Ocak 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Şubat 2001**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Ayşe ERDEM-ŞENATALAR

Diğer Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Naciye TALINLI

Doç.Dr. Ayşegül MERİÇBOYU

Şubat 2001

ÖNSÖZ

Bu çalışmada benzine oktan yükseltici olarak eklenen kurşunlu bileşiklere alternatif olan MTBE' nin Beta zeolit katalizörü ile gerçekleştirilen sentez reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir.

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardım sağlayan, bilgi birikimini, zamanını ve desteğini esirgemeyen değerli tez hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe ERDEM-ŞENATALAR' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında bilgi birikimi ve tecrübeleriyle beni aydınlatan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU' na ve sevgili arkadaşım Yük. Müh. Beril KOÇAK' a, benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen sevgili oda ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün eğitim hayatım boyunca bana her konuda yardım edip aldığım tüm kararları destekleyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2001

Begüm TOKAY

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1 Benzin ve Özellikleri	3
2.1.1 Emisyonlar ve etkileri	4
2.1.2 Oktan sayısı ve oktan yükselticiler	5
2.2 Metil Tersiyer Bütil Eter	6
2.2.1 Metil tersiyer bütil eter'in özellikleri	6
2.2.2 Metil tersiyer bütil eter sentezi	6
2.2.2.1 Reçine katalizörler üzerinde metil tersiyer bütil eter sentezi	7
2.2.2.2 Zeolit katalizörler üzerinde metil tersiyer bütil eter sentezi	9
2.3 Zeolitler	12
2.3.1 Zeolit yapıları	12
2.3.2 Kullanım alanları	16
2.3.3 Beta zeoliti	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1 Kullanılan Katalizör ve Reaktanlar	19
3.2 Katalizöre Uygulanan Analizler	19
3.2.1 Katalizöre uygulanan yaş analizler	19
3.2.1.1 Gravimetrik silisyum tayini	20
3.2.1.2 Demir ve alüminyum analizleri	20
3.2.1.3 Kızdırma kaybı	20
3.2.1.4 Amonyum analizi	20
3.2.2 X ışını kırınım analizi	21
3.2.3 Taramalı elektron mikroskop analizi	21

3.3 Reaksiyon Testleri	21
3.3.1 Deney düzeneğinin tanıtılması	21
3.3.2 Reaktör çıkış akımının analizi	22
3.3.3 Deney koşulları	24
3.4 Deneylerin Yapılışı	24
3.5 Deney Sonuçlarına Uygulanan Analizler	25
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	29
4.1 Karakterizasyon Sonuçları	29
4.2 Reaksiyon Hız İfadesinin Belirlenmesi	30
4.3 Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi	35
5. VARGILAR ve ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR	47
EKLER	52
ÖZGEÇMİŞ	56

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 2.1 : Benzinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
Tablo 2.2 : Emisyonlar ve Etkileri	5
Tablo 2.3 : Bazı Zeolitlerin Gözenek Boyutları	14
Tablo 2.4 : Zeolit Bazlı Katalizörlerin Başlıca Uygulama Alanları	16
Tablo 3.1 : Deney Sisteminin Elemanları	22
Tablo 3.2 : Gaz Kromatografik Analiz Koşulları	24
Tablo 4.1 : Yaş Analiz Sonuçları	29
Tablo 4.2 : Reaksiyon Hızının Reaktanların Kısmi Basınçlarına Bağlılığı (333 K)	32
Tablo 4.3 : Reaksiyon Hızının Reaktanların Kısmi Basınçlarına Bağlılığı (338 K)	32
Tablo 4.4 : Reaksiyon Hızının Reaktanların Kısmi Basınçlarına Bağlılığı (343 K)	33
Tablo 4.5 : MTBE Reaksiyonu için Denenen Mekanizmalar (1.Grup)	36
Tablo 4.6 : 1. Grup Kinetik Eşitlikler	37
Tablo 4.7 : MTBE Reaksiyonu için Denenen Mekanizmalar (2.Grup)	41
Tablo 4.8 : 2. Grup Kinetik Eşitlikler	42
Tablo 4.9 : 10. Modelin Regresyon Sonuçları	43
Tablo 4.10 : 10. Model için Hesaplanan Değerler	43
Tablo A.1 : Reaksiyon Mekanizmalarının Regresyon Sonuçları (1. Grup)	52
Tablo A.2 : Reaksiyon Mekanizmalarının Regresyon Sonuçları (2. Grup)	55

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1 : İzobüten/Metanol Oranının Mekanizmaya Etkisi	8
Şekil 2.2 : Sıcaklık-MTBE Dönüşümü İlişkisi	10
Şekil 2.3 : Sıcaklık-MTBE Seçiciliği	10
Şekil 2.4 : HZSM-5 Aktivitesinin MTBE Sentezinde Zamanla Değişimi	11
Şekil 2.5 : Metanol/İzobüten Oranının İzobüten Dönüşümüne Etkisi	11
Şekil 2.6 : TO ₄ Dörtüzlüsü	13
Şekil 2.7 : Bazı Zeolitlerin Halka Açıklıkları	13
Şekil 2.8 : ZSM-5 (a) ve ZSM-11' in (b) Kanal Sistemleri	14
Şekil 2.9 : İkincil Yapı Birimleri	15
Şekil 2.10 : Beta Zeolitinin İskelet Yapısının Sol ve Sağ Göz Şekilleri	17
Şekil 2.11 : Beta Zeolitinin Gözenek Açıklıkları	18
Şekil 3.1 : MTBE Sentezinde Kullanılan Deney Sistemi	23
Şekil 4.1 : Beta Zeolitinin SEM fotoğrafı	30
Şekil 4.2 : Beta Zeolitinin X-ışını Kırınım Diyagramı	31
Şekil 4.3 : Reaksiyon Hızının İzobüten Kısmi Basıncı ile Değişimi (333 K)	33
Şekil 4.4 : Reaksiyon Hızının Metanol Kısmi Basıncı ile Değişimi (338 K)	34
Şekil 4.5 : Reaksiyon Hızının İzobüten Kısmi Basıncı ile Değişimi (sabit metanol kısmi basıncı= 16.15 KPa)	34
Şekil 4.6 : Reaksiyon Hızının Metanol Kısmi Basıncı ile Değişimi (sabit izobüten kısmi basıncı= 16.15 KPa)	35

SEMBOL LİSTESİ

A	: Sıklık Faktörü, $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$
E	: Aktivasyon enerjisi, kJ.mol^{-1}
E	: metil tersiyer bütıl eter (MTBE)
F_i	: i reaktanının girişteki molar akış hızı, mol.s^{-1}
F_t	: Toplam akış hızı, mol/m^3
I	: İzobüten
K	: Reaksiyonun denge sabiti, kPa^{-1}
K_j	: j reaktanının adsorpsiyon denge sabiti, kPa^{-1}
k	: Reaksiyon hız sabiti, $\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-\alpha-\beta}$
S	: Aktif merkez
M	: Metanol
P_i	: i reaktanının kısmi basıncı, kPa
r_i	: i reaktanına göre reaksiyon hızı, $\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
S°	: Standart oluşum entropisi, $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	: Mutlak sıcaklık, K
W	: Katalizör ağırlığı, g
x_i	: i reaktanının dönüşmesi
y_i	: i maddesinin çıkış akımındaki mol fraksiyonu
ΔH_j	: j maddesinin adsorpsiyon entalpisi, kJ.mol^{-1}
ΔS_j	: j maddesinin adsorpsiyon entropisi, $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

BETA ZEOLİTİ ÜZERİNDE MTBE SENTEZİ

ÖZET

Oktan yükseltici olarak kullanılan kurşunlu bileşiklerin tüketiminin çevre sorunlarına neden olması alternatif oktan yükselticilerin bulunmasını gerekli kılmıştır. Metil tersiyer bütıl eter (MTBE), fizikokimyasal özelliklerinden, emisyonları azaltmasından ve daha ekonomik olmasından dolayı alternatifler arasında en çok tercih edilenlerden biridir.

MTBE, metanol ve izobüten arasındaki katalitik reaksiyonla sentezlenir. Katalizör olarak asidik reçineler (örneğin Amberlyst-15) yüksek katalitik aktiviteleri nedeniyle geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Fakat reçinelerin düşük sıcaklık dayanımına sahip olmaları ve korozyona yol açmaları zeolitlere yönelime sebep olmuştur. Zeolit katalizörlerden Beta yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasının yanısıra asidik reçineler kadar aktif olmasından dolayı da önem kazanmıştır.

Bu çalışmanın amacı, MTBE sentezinde Beta zeolit katalizörünün kullanımının incelenmesi, reaksiyon kinetiğinin aydınlatılmasıdır. Bu amaçla; kullanılacak Beta zeoliti, XRD, SEM ve yaş analizler gibi yöntemlerle karakterize edilmiş ve gaz fazda metanol ve saf izobüten arasındaki MTBE sentez reaksiyonunda denenmiştir. Reaksiyon hızının reaktan konsantrasyonlarına ve sıcaklığa bağlılığı incelenmiş ve reaksiyon kinetiği aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Reaksiyon testleri gaz fazda, atmosferik basınçta ve 333 K, 338 K ve 343 K sıcaklıklarda yürütülmüştür. Katalizör ağırlığı (W) 0.015 g; toplam besleme debisi (F_t) 6.73×10^{-5} mol/s' dir. W/F_t oranı 3.75 değerinde sabit tutulmuştur. Bu oran sayesinde dönüşme % 10'un altında kaldığından diferansiyel reaktör kabulü yapılmıştır. Deneyler sırasında reaktanlardan birinin kısmi basıncı değiştirilirken diğeri sabit tutulmuş, toplam basınç N_2 inert gaz akımı yardımıyla sabit olarak ayarlanmıştır. Çalışılan kısmi basınç aralığı 6.06-26.34 KPa' dır.

Reaksiyon testleri sonucu ele geçen hız verileri değerlendirildiğinde çalışılan her üç sıcaklık için de aynı reaktan kısmi basıncı-hız ilişkileri saptanmıştır. Buna göre; reaksiyon hızının izobütenin kısmi basıncı ile arttığı; metanolün kısmi basıncı ile azaldığı tespit edilmiştir.

Reaksiyonun 333 K' deki görünür hız ifadesi üstel bir ilişki formunda şu şekilde bulunmuştur.

$$-r_{MeOH} = 88.57(P_{MeOH})^{-1.755} \cdot (P_{IB})^{0.919}$$

MTBE SYNTHESIS on BETA ZEOLITE

SUMMARY

Lead containing compounds which are used as octane enhancers cause environmental problems because of their poisonous emissions. So, alternative octane boosters are being searched. Methyl-tert-butyl ether (MTBE) is a preferred one. Because its physicochemical properties are suitable to mix with gasoline efficiently, it decreases the emissions and it is cheaper than any other oxygenates.

MTBE is synthesized by the catalytic reaction of isobutylene and methanol. Acidic resins (eg: Amberlyst-15) have been used as catalysts because of their high catalytic activities. But they have low thermal stabilities and are corrosive. Zeolite catalysts are being considered because of their high thermal stabilities. Beta zeolite has been gaining importance not only because of its thermal stability but also its catalytic activity which is as high as the acidic resins.

The objective of this project is to study MTBE synthesis on a Beta type zeolite catalyst in order to gain information on the kinetics of the reaction. For this purpose, initially, the catalyst is characterized by techniques such as XRD, SEM and wet analyse then tested in the gas phase reaction between isobutylene and methanol. The dependence of the reaction rate on reactant concentrations and temperature is investigated and the reaction kinetics is searched.

Reaction tests were carried out in the gas phase, at atmospheric pressure and 333 K, 338 K and 343 K. Catalyst (W) loading was 0.015 g. Total feed molar flow rate (F_t) was 6.73×10^{-5} mol/s. W/F_t ratio was kept constant at 3.75. Since the conversion was less than 10 %, differential reactor assumption was made. Partial pressures of the reactants were changed between 6.06-26.34 kPa.

After evaluation of reaction rate data, the relationship between partial pressure of each reactant and reaction rate was determined. It was observed that the reaction rate increased with the partial pressure of isobutylene and it decreased with the partial pressure of methanol.

Apparent rate equation of the reaction at 333 K was found in the following power law form:

$$-r_{\text{MeOH}} = 88.57(P_{\text{MeOH}})^{-1.755} \cdot (P_{\text{IB}})^{0.919}$$

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Benzinin oktan sayısını yükseltmek için katkı maddesi olarak kullanılan kurşunlu bileşiklerin yol açtığı zararlı emisyonların artışı sonucu yasal önlemler alma ihtiyacı doğmuştur. 1990 yılında Clean Air Act Amendments Programı (CAA) ile Environmental Protection Agency (EPA)' den ozon tabakasına zarar veren zehirli emisyonları düşürecek yeniden formüle edilmiş benzinle ilgili kriterlerin belirlenmesi istenmiştir. ABD' de devletin , çevreci grupların ve sanayicilerin ortak çalışması aynı motor performansını sağlayan fakat zararlı emisyonları düşük olan yeniden formüle edilmiş benzin (RFG) ile sonuçlanmıştır . RFG' nin motorun performansı üzerinde olumsuz etkisi olmamasının yanısıra havayı kirleten emisyonları da düşük seviyededir; ayrıca RFG kolay buharlaşmaz.

Bunu sağlayan yanma verimini artıran ve motoru vuruntudan koruyan oktan yükselticiler olan oksijenli bileşiklerdir. Bunların arasında en çok kullanılanlar metil tersiyer bütül eter (MTBE), etil tersiyer bütül eter (ETBE), tersiyer amil metil eter (TAME) gibi eterlerdir. Bunlardan MTBE 1979' dan beri düşük seviyelerde de olsa ABD'de kullanılmaktaydı. 1990'da kabul edilen CAA ile yüksek miktarlarda kullanılmaya başlandı. MTBE' nin tercih edilme sebebi benzinle karışma kolaylığı emisyonları diğer oksijenleyicilerden daha çok düşürmesi ve üretiminin daha ekonomik olmasıdır.

MTBE, ticari olarak metanol ve izobüten arasındaki, sülfonik asit reçineleri üzerinde, düşük sıcaklıklarda (303-373 K) ve yüksek basınçlarda (~2.2 MPa 'a kadar) gerçekleşen sıvı faz reaksiyon ile sentezlenir . Metanol/izobüten oranı 1:1 'den yüksektir. Diizobüten, tersiyer bütül alkol ve dimetil eter yan ürünlerdir. Reçine katalizörlerin yüksek performans göstermelerine rağmen sıcaklık dayanımlarının düşük olması, denge dönüşümü sınırlamaları, seçicilik problemleri ve korozyona sebep olmaları gibi dezavantajları vardır.

Zeolit katalizörler yüksek sıcaklık dayanımları, kuvvetli asit merkezleri ve seçicilikleri sayesinde bu reaksiyon için alternatif bir katalizör grubunu oluşturmaktadırlar. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda MTBE sentezi HY, H-ZSM-5 gibi yaygın olarak kullanılan zeolitlerle gerçekleştirilmiştir. Fakat bu zeolitler asidik reçineler kadar yüksek aktivite gösterememişlerdir. Beta zeoliti, aktivitesinin reçineler kadar yüksek olmasından dolayı dikkati çekmiştir.

Bu çalışmanın amacı Beta zeolit katalizörü üzerinde gaz fazda gerçekleştirilen MTBE sentezinin kinetiğini araştırmaktır. Öncelikle kullanılan ticari Beta katalizörünün SEM, XRD ve yaş analizler gibi çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu yapılmış, daha sonra bu örnek ile reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Metanol ve izobüten arasındaki MTBE sentez reaksiyonu çeşitli sıcaklıklarda ve reaktan kısmi basınçlarında yürütülmüştür. Reaksiyon hızının reaktanların konsantrasyonları ve sıcaklık ile değişimi incelenmiş ve Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) yaklaşımı ile deneysel verileri açıklayan bir reaksiyon mekanizması araştırılmıştır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Benzin Ve Özellikleri

Benzin çeşitli hidrokarbonlardan oluşan bir karışımdır. Petrolden distilasyon ile ayrılır. Fakat distilasyon sonucu yetersiz miktarda ve kalitede elde edilir. Bu sebeple, rafinerilerde benzin verimini ve kalitesini arttırmaya yönelik çeşitli ek süreçler kullanılır [1]. Tablo 2.1' de tipik bir benzinin fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir [2,3] .

Tablo 2.1 Benzinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	Benzin
Molekül Ağırlığı (g/mol)	~ 100
Bileşimi (% Ağırlık)	
% Oksijen	50 %
% Karbon	37.5 %
% Hidrojen	12.5 %
Spesifik Ağırlığı	0.72-0.78
Kaynama Aralığı (K)	300-450
Buhar Basıncı (KPa) (310 K)	48-103
Alevlenme Noktası (K)	231
Yanma Isısı (MJ/m ³)	33169
Performans Göstergesi	Oktan sayısı

Reid buhar basıncı ve oktan sayısı ile yanma sonucu açığa çıkan SO_2 , NO_x , CO_2 CO ve HC_x gibi emisyonların miktarları benzinin kalitesini etkileyen en önemli özelliklerdir. Reid buhar basıncı benzinin 310 K' deki buhar basıncıdır. Reid buhar basıncının yüksek olması uçucuların fazla olması demektir. Motorun soğuk havalarda doğrudan çalışabilmesi için benzin yeterli miktarda uçucu madde içermelidir. Fakat uçucu içeriği belirli bir seviyenin üstünde olursa istenmeyen buharlaşmalar meydana gelir [4].

Benzinin düzenli yanması istenir. Yanma hızı çok yüksek olursa; benzin alevi beklemeden kendi kendine tutuşur. Motor silindir duvarlarına çarpan basınç dalgalarının çıkardığı vurma sesinden ötürü bu olaya "vuruntu" denir. Bu, motorun aşınmasını arttırdığı ve silindirlerde aşırı ısınmaya yol açtığından istenmeyen bir durumdur [2,4].

Benzinin tam yanması sonucu CO_2 ve H_2O açığa çıkar. Eğer tam yanma gerçekleşmezse, HC_x ve CO de oluşur. Ayrıca yakıtın bünyesinde bulunan kükürt ve azot SO_2 ve NO_x ' lere dönüşür. Hava kirliliğine neden olmalarından dolayı bu emisyonların da azaltılması istenir.

2.1.1 Emisyonlar ve etkileri

Tam yanma sonucu CO_2 ve H_2O oluşur. Tam yanmanın gerçekleşmediği durumlarda CO ve yüzlerce zehirli organik bileşik açığa çıkar. CO_2 sera etkisine yol açarken, CO sağlığa zararlıdır.

Çalışmalar benzinin bileşimi ile emisyonlar arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu göstermektedir [5]. Yakıtın yapısında bulunan kükürtlü ve azotlu bileşiklerin yanması sonucu oluşan SO_2 ve NO_x gibi zararlı emisyonların asit yağmuruna yol açtıkları bilinmektedir. Tablo 2.2' de emisyonların hava kalitesi üzerindeki kötü etkileri görülmektedir [6].

Tablo 2.2 Emisyonlar ve Etkileri

Emisyonlar	Sera Etkisi	Ozon	Zehir
CO		X	X
CO ₂	X		
NO _x	X	X	X
Partikül			X

2.1.2 Oktan sayısı ve oktan yükselticiler

Oktan sayısı yakıtın vuruntuya karşı olan direncinin sayısal göstergesidir ve benzinin içerdiği hidrokarbonların konsantrasyonuna bağlıdır [2]. Vuruntuya karşı direnç şu sırayla azalır:

- Aromatikler
- İzoparafinler
- Naftenler
- Olefinler
- Normal parafinler

Oktan sayısı derecelendirmesinde, C₈H₁₈ izo-oktana 100 ; heptana da 0 verilmiştir. Herhangi bir yakıtın performansı, yakıtın standart test motorunda yakılmasıyla belirlenir. Yakıtın testler esnasındaki davranışı bilinen izo-oktan-normal parafin karışımınıniki ile karşılaştırılır ve karışımın izo-oktan yüzdesi yakıtın oktan sayısı olarak kabul edilir [2].

Oktan sayısını yakıtın bileşimi ve özellikleri belirler [7]

Oktan sayısını yükseltmek için benzine katkı maddeleri ilave edilir. Kurşunlu bileşiklerin kullanımının sınırlandırılması sonucunda oksijenli bileşikler ve aromatlere yönelme artmıştır. Aromatik bileşikler oktan sayısını yükseltirler fakat CO emisyonunu artırırlar. Oksijenli bileşikler ise; hem oktan sayısını arttırdıkları hem de CO emisyonunu azalttıkları için tercih edilmektedirler [8]. Oksijenli oktan yükselticiler içinde eterler; en çok da MTBE kullanılmaktadır.

2.2 Metil Tersiyer Bütil Eter

MTBE , metanol ve izobüten arasındaki reaksiyon ile sentezlenen ve oktan yükseltici olarak kullanılan bir kimyasal maddedir. Benzinin oksijen içeriğini artırarak yanma verimini arttıran ve zararlı emisyonları düşüren oksijenli bileşiklerdendir. Clean Air Act Programı' nda da özel olarak MTBE belirtilmemişse de; birçok rafineri onu seçmiştir. Bunun sebebi fizikokimyasal özellikleri ve ekonomik nedenlerdir [9].

2.2.1 Metil tersiyer bütil eterin özellikleri

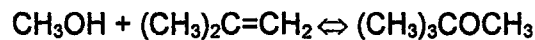
MTBE, oda sıcaklığında uçucu, yanıcı ve renksiz bir sıvıdır [10].

Korozyona sebep olmaması ve fizikokimyasal özelliklerinden ötürü endüstride en fazla kullanılan oktan yükseltici bileşiktir. Alkollere göre daha düşük karışma Reid buhar basıncına ve buharlaşma gizli ısıya sahip olduğundan tercih edilmektedir. Ayrıca su varlığında faz ayırmasına yol açmadığı için üretim ve dağıtım sisteminde herhangi bir sorun çıkarmaz [11,12].

MTBE, alkollere ve diğer eterlere göre zararlı emisyonları daha çok düşürür. Özellikle CO emisyonunu ETBE' ye göre daha fazla azaltır. Bütün bunların yanı sıra MTBE' nin tercih edilmesinin önemli bir nedeni de ekonomik olmasıdır [12].

2.2.2 Metil tersiyer bütil eter'in sentezi

MTBE, metanolün izobütene asit katalizör varlığında katılmasıyla sentezlenir. [13].



Metanol İzobüten MTBE

Yüksek sıcaklıklarda yan ürün oluşumu gözlenir. Temel yan ürünler reaktanların dimerleridir. Ayrıca izobüten, metanolün dimerizasyonu sonucu oluşan su ile reaksiyona girerek tersiyer bütıl alkol oluşturur [15].

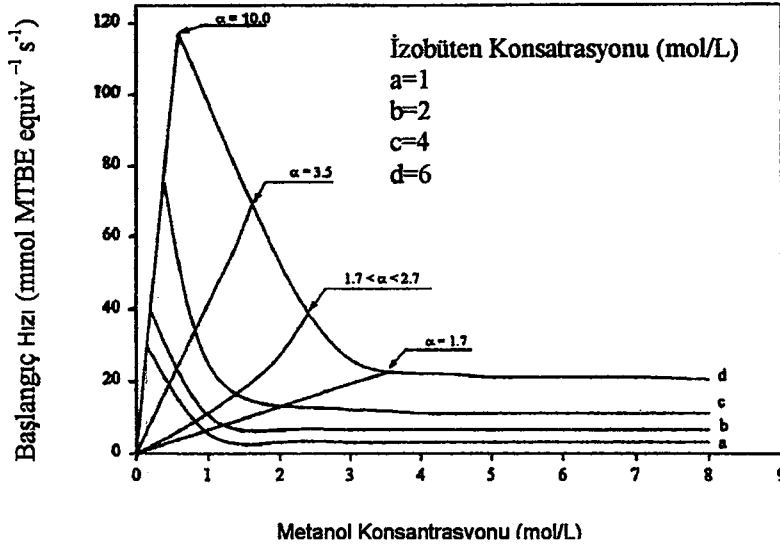
2.2.2.1 Reçine katalizörler üzerinde metil tersiyer bütıl eter sentezi

Ticari uygulamada, katalizör olarak Amberlyst-15, Lewatit SPC 18 gibi katyon-değiştirici reçineler kullanılırlar. Bunlar sülfone edilmiş stiren-divinil benzen (DVB) kopolimerleridir. En çok tercih edilenlerden olan Amberlyst-15, %20 divinil benzen içeren kuvvetli asidik bir reçinedir. Yüzey alanı $43\pm1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (BET metodu ile) ve ortalama gözenek çapı 240 Å dur. Titrasyon ile belirlenen iyon değiştirme kapasitesi ise $4.8 \text{ meq.g}^{-1} \text{ HSO}_3$ dür [16].

Metanol ve izobütenden, iyon değiştirici reçine üzerinden MTBE sentezi birçok kereler çalışılmıştır [14,17-27]. Bu çalışmalarda reaksiyon sıvı fazda, gaz fazda ya da iki fazda (gaz-sıvı) gerçekleştirilmiştir.

Ticari uygulamalarda reçine katalizörün ömrü iki senedir. Reaksiyon sıcaklığı $303\text{-}373 \text{ K}$ arasında, basıncı $0.7\text{-}1.48 \text{ MPa}$ arasında değişir. Artan sıcaklık dengeyi reaktanlar yönüne kaydırır, yüksek sıcaklıklarda denge dönüşümü sınırlamaları ortaya çıkar, katalizörün ömrü kısalmır ve yan ürün oluşumu artar [28,29].

İzobüten/Metanol oranının (α), mekanizmayı ve iyon değiştirici reçinenin aktivitesini çok etkilediği görülmüştür (Şekil 2.1) [30]. $\alpha < 1.7$ için, ilk hızlar alkol için sıfırıncı dereceden; olefin içinse 1.dereceden olmaktadır. Bu durumda deneysel veriler hız sınırlayıcı adımın olefinin protonlanması olduğu iyonik mekanizmaya uymaktadır. $\alpha > 1.7$ içinse maksimum hıza ulaşana dek metanol azaldıkça; hız artmaktadır. Bundan sonra metanol konsantrasyonunda yapılan azaltmalar reaksiyon hızının olefine sıfırıncı ; alkole de birinci dereceden bağlı olmasına yol açar ($\alpha > 10$).



Şekil 2.1 İzobüten/Metanol Oranının Moleküler Mekanizmaya Etkisi

Reçine katalizörle MTBE sentezinde metanol konsantrasyonunun önemli bir parametre olduğunu gösteren başka çalışmalar da bulunmaktadır. Amberlyst-15 kullanılarak yapılan bir çalışmada reçine katalizörün aktivitesinin metanol konsantrasyonuna karşı duyarlı olduğu ve metanol konsantrasyonu azaldıkça reaksiyon hızının hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür [31].

Bütün parametreler göz önüne alındığında reçine katalizörle MTBE sentezine ilişkin olarak aşağıdaki bilgiler sıralanabilir.

1. Sıcaklık: Reçinenin bozunmasını önlemek, izobütenin denge dönüşümünü arttırmak ve yan ürün oluşumunu en az seviyede tutmak için mümkün olan en düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır.
2. Metanol/İzobüten oranı: Yüksek seçicilik için mümkün olduğunca yüksek oranlarda çalışılmalıdır. Bunun sonucu olarak reaksiyona girmeyen metanolün geri kazanımı ve çevrimi söz konusudur.
3. İzobüten dönüşümü: Tek adımlı operasyonda %90-96 izobüten dönüşümü yakalamak mümkündür. Daha yüksek olması için ek dönüşüm adımlarına ihtiyaç vardır.
4. Katalizörün ömrü: Düşük sıcaklıkta çalışıldığında reçine katalizörün ömrü 2 yıla kadar çıkabilir.

2.2.2.2 Zeolit katalizör üzerinde metil tersiyer bütıl eter sentezi

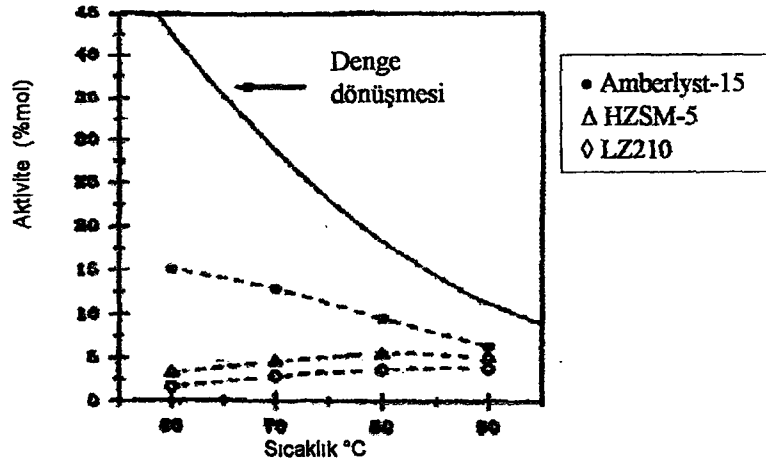
Chu ve Kuhl , Mobil Araştırma Laboratuvarlarında Zeolit β , ZSM-5, ZSM-11 ve Mordenit ile gaz fazda, metanol ve izobütenden MTBE sentezi konusunda çalışmalar yapmışlardır [15]. Bu ilk araştırmalar sonucunda ortaya çıkan sonuç, ZSM-11 gibi orta gözenek açıklığına sahip zeolitlerin en yüksek izobütenden dönüşümü ve MTBE seçiciliği gösterdikleridir. Sentetik Ferrierit gibi küçük gözenekli zeolitler bu reaksiyon için aktif değildirler. Çünkü izobütenden gözeneklere girememiştir.

Zeolitler kullanılarak hem sıvı hem de gaz fazda birçok MTBE sentez çalışması yapılmış ve zeolitler hem kendi aralarında hem de asidik iyon değiştirici reçinelerle karşılaştırılmışlardır [32,33].

Zeolitlerin reçinelere göre sahip oldukları avantajlar :

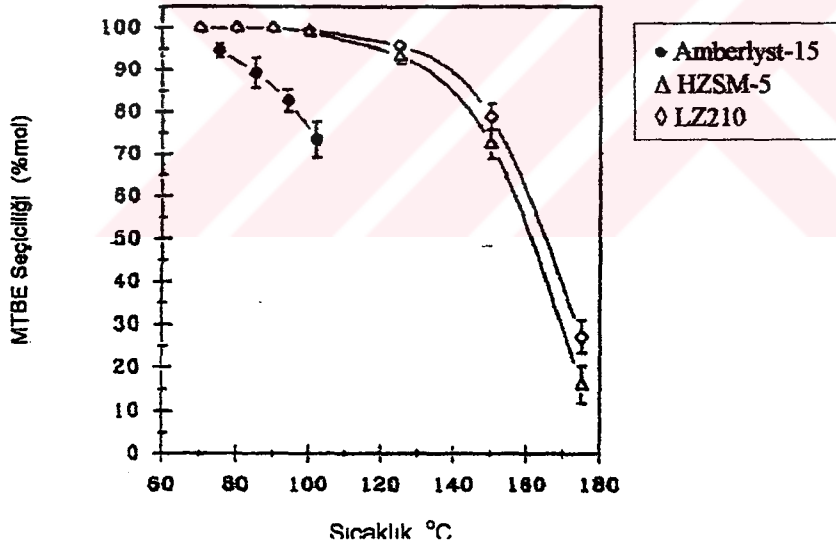
- 1.Yüksek ısı dayanımları ve yüksek sıcaklıklarda asit çıkışı olmaması
- 2.MTBE'ye karşı yüksek seçicilik göstermeleri
- 3.Metanol/ İzobütenden oranına daha az duyarlı olmaları
- 4.Yüksek sıcaklıkta ve yüksek boşluk hızlarında çalışıldığında MTBE veriminin yüksek olması
- 5.Standart rejenerasyon yöntemleri ile kolayca yeniden aktif hale gelebilmeleridir [28].

MTBE oluşum reaksiyonu ekzotermik bir denge reaksiyonudur. Dolayısıyla da sıcaklık arttıkça denge dönüşümleri azalır [34]. MTBE' nin 60-90 °C arasında Amberlyst-15 ve HY üzerindeki yatışkın hal denge dönüşümüne bakıldığında zeolitlerin reçineden daha düşük aktivite gösterdiği anlaşılmaktadır (Şekil 2.2) [32].



Şekil 2.2 Sıcaklık-MTBE Dönüşümü İlişkisi

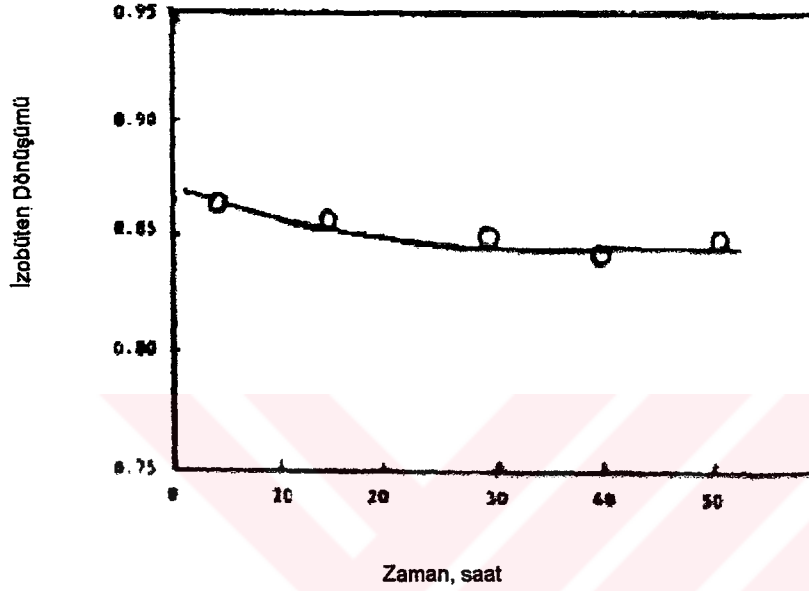
Aynı sıcaklık aralığında MTBE seçiciliğine bakıldığında, sıcaklık arttıkça denge sınırlamaları ve yan ürün oluşumu arttığından MTBE seçiciliğinin düştüğü görülmektedir (Şekil 2.3) [29]. Reçine, MTBE seçiciliği açısından sıcaklıktan zeolitlere kıyasla daha fazla etkilenir ve zeolitlere göre daha az seçicidir.



Şekil 2.3 Sıcaklık-MTBE Seçiciliği

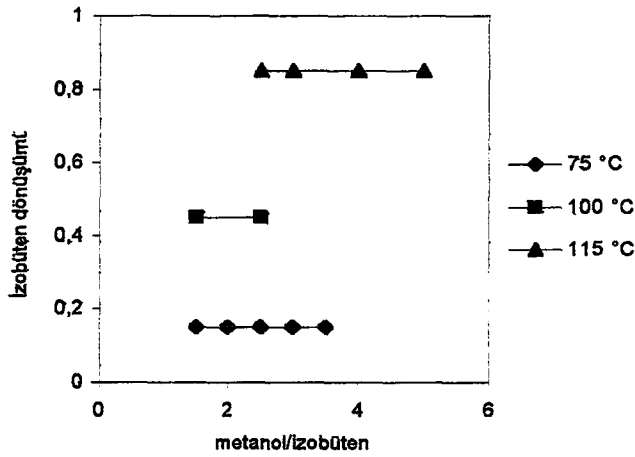
MTBE sentezi sırasında, yan ürün oluşumu katalizörün aktivitesinin azaldığının göstergesidir. HZSM-5 yüksek sıcaklıklarda bile düşük aktivite kaybı gösterir (Şekil 2.4) [34,35].

Bununla beraber reaktanların adsorpsiyon davranımları da zeolitin aktivite kaybında önemli rol oynamaktadır. Bunu HY zeoliti için yapılan çalışmalar açıkça göstermektedir [35,36]. Yapılan son araştırmalarda β zeolitinin asidik iyon değiştirici reçine Amberlyst-15 kadar aktivite gösterdiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca yan ürün oluşumuna da izin vermemektedir [37,38]. Bunun yanında β büyük gözenekli zeolit sınıfına girdiğinden şekil seçiciliği beklenmeyebilir [15].



Şekil 2.4 HZSM-5 aktivitesinin MTBE sentezinde zamanla değişimi

Şekil 2.5' te metanol/izobüten oranının HZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde yürütülen reaksiyonun MTBE verimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Metanol/İzobüten oranının artırılmasının izobüten dönüşümünü etkilemediği anlaşılmaktadır (Şekil 5) [34].



Şekil 2.5 Metanol/izobüten Oranının İzobüten Dönüşümüne Etkisi

2.3 Zeolitler

Endüstride çok çeşitli uygulamalarda kullanılmakta olan zeolitler kristal yapılı, mikrogözenekli aluminosilikatlardır. Zeolitler, asidik aktiviteleri ve şekil seçicilikleri ile diğer amorf katalizörlerden ayrılmaktadırlar.

Zeolit kelimesi Yunanca “zein” ve “lithos” yani “kaynamak” ve “taş” kelimelerinden gelmektedir. Bu ismi ilk kullanan, zeoliti ısıttığında buhar çıkışı olduğunu gözleyen İsveçli Kimyager Cronstedt’ tir (1754) [39]. 1930’ların sonuna; modern zeolit kimyasının kurucusu Barrer’in zeolit yapısını ve kimyasını tanımlamaya başlamasına kadar zeolitlere olan ilgi azdı. Barrer çalışmalarıyla aluminosilikat jelden zeolit sentezlemiş, iyon değiştirme sonucu gerçekleşen değişimleri ve zeolitlerin çevre dostu şekil seçici katalizör olarak kullanılabileceğini keşfetmiştir. Bu buluşlar Union Carbide ve Mobil gibi firmaların şekil seçici zeolit katalizör sentezine yönelmelerine yol açmıştır. 1950’ li yıllarda Union Carbide firmasında araştırmacı olan Milton ve Breck, sonraları en çok üretilen zeolitler haline gelen 3 yeni zeoliti; Linde A’ yı, Zeolit X’ i ve Zeolit Y’ yi geliştirmiş ve karakterize etmişlerdir [40].

Günümüzde bilinen 200’ü aşkın zeolit yapısı mevcuttur. Bunların yaklaşık 40 tanesi doğaldır. Sentetik zeolitler doğal zeolitin oluşması için gereken şartlar yaratılarak sentezlenirler. Doğal zeolitler ucuz olmalarına rağmen amaca uygun saflıkta bulunmadıklarından uygulamada sentetikler tercih edilirler.

2.3.1 Zeolit yapıları

Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapılı sulu aluminosilikatlardır [41]. Genel formülleri şu şekilde verilebilir:



x : İskelet yapıdaki silisyum sayısı

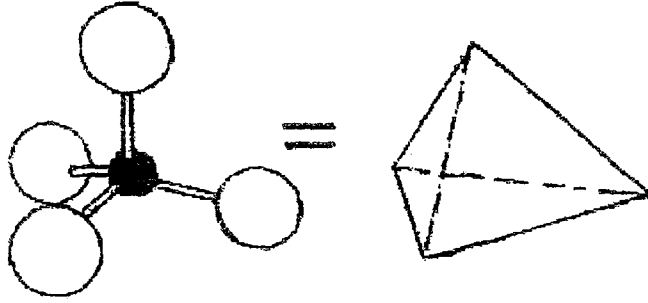
y : Su moleküllerinin sayısı

M: Değişebilir katyon

n: Katyonun değeri

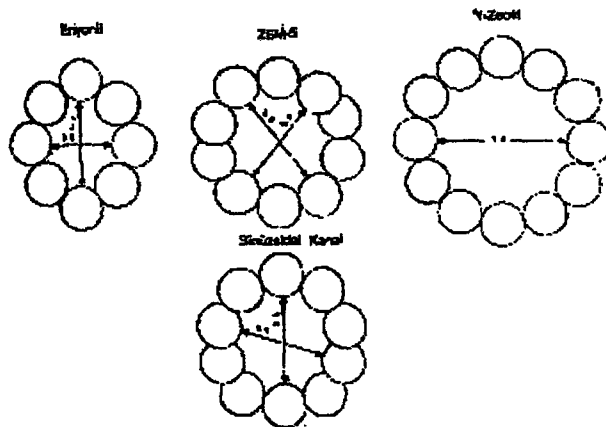
Üç boyutlu iskelet yapısı, birbirlerine oksijen paylaşımı ile bağlanan AlO_4 ve SiO_4 dörtyüzlülerinden oluşur. En küçük yapı birimi olarak adlandırılan TO_4 (T= Si, Al) dörtyüzlüsünün merkezinde bulunan T köşelerindeki O^{2-} iyonlarıyla sınımlıdır [41].

T, Si^{+4} katyonu olduğunda nötr SiO_4 dörtyüzlüsü; Al^{+3} olduğunda (-) yüklü AlO_4 dörtyüzlüsü meydana gelir (Şekil 2.6). Bu (-) yükü dengelemek için gözeneklere katyonlar girer. Katyonlar yapıdaki katyonik merkezleri oluştururlar. Katyonlar sulu çözeltilerde değiştirilebildiği için zeolitler iyon değiştirici olarak da kullanılabilirler [42,43,44].



Şekil 2.6 TO_4 Dörtyüzlüsü

Zeolitler, yapıları temel alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Zeolitleri gözenek boyutuna göre sınıflandırmak en kolaydır. Bütün zeolitlerde gözenek boyutunu, kanalı ya da pencereyi oluşturan T atomlarının sayısı belirler. Endüstriyel kullanım alanı bulan zeolitler için bilinen 3 tip gözenek vardır: 8,10,12 üyeli halkalar. Bu gözenek boyutlarına sahip zeolitler, küçük (8-üyeli halkalı), orta (10-üyeli halkalı) ve büyük (12-üyeli halkalı) gözenekli olarak isimlendirilirler. Tablo 2.3'te bu gruplara giren bazı zeolitler verilmiştir. Eriyonit, ZSM-5 ve Y zeolitleri için, halka açıklıklarının aldıkları değerler Şekil 2.7' de görülmektedir.

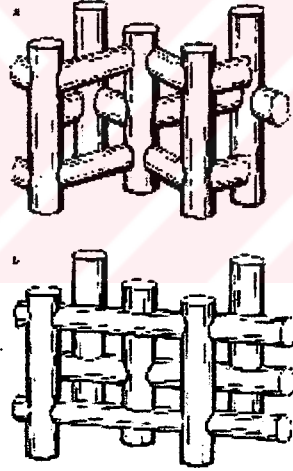


Şekil 2.7 Bazı Zeolitlerin Halka Açıklıkları

Tablo 2.3 Bazı Zeolitlerin Gözenek Boyutları

12 Üyeli Halkalı	10 Üyeli Halkalı	8 Üyeli Halkalı
Fojasit	ZSM-5 (Silikalit)	Zeolit A
Mordenit	ZSM-11	Eriyonit
Zeolit L	Ferriyerit	Gismodin
Omega	ZSM-23	Natrolit
ZSM-12	ZSM-22	Filipsit
Zeolit β	ZSM-48	Çabazit

Zeolitlerin gözenek yapıları 1, 2 ya da 3 boyutlu kesişen ya da kesişmeyen kanallardan oluşmaktadır. Şekil 2.8' de ikisi de 10 üyeli halkalı ZSM-5 ve ZSM-11' in kanalı sistemleri görülmektedir [42].



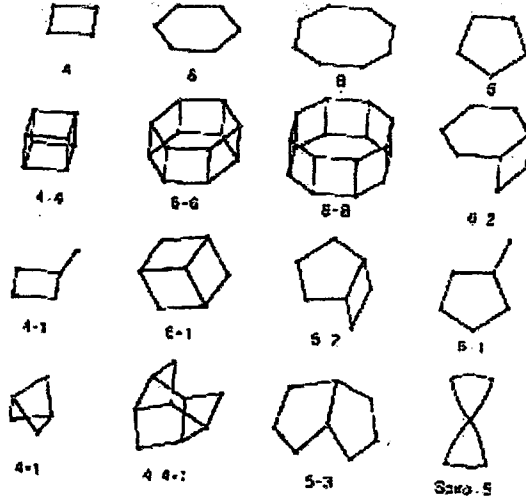
Şekil 2.8 ZSM-5'in (a) ve ZSM-11 'in (b) Kanal Sistemleri

Zeolitlerin seçici olarak farklı bileşikleri adsorplama özellikleri sadece gözenek açıklığına (boyutuna) ve gözeneklerin geometrisine değil başka faktörlere de bağlıdır.

Bu faktörlerin bazıları şunlardır:

- 1.Silisyum/aluminyum oranı
- 2.Katyonların boyutları
- 3.Katyonların konumları
- 4.Sıcaklık

Zeolitler ikincil yapı birimlerine göre de sınıflandırılabilirler. Zeolit iskeletinin birincil yapı birimleri TO_4 dörtyüzlüleridir. Bu dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde birleşmesinden ikincil yapı birimleri meydana gelir. Zeolit yapılarında bulunan ikincil yapı birimleri Şekil 2.9'da görülmektedir [42].



Şekil 2.9 İkincil Yapı Birimleri

Zeolitleri iskelet yapılarındaki alüminyum içeriğine göre de sınıflandırmak mümkündür. Yapıdaki Alüminyum içeriği Si/Al veya SiO_2/Al_2O_3 şeklinde belirtilebilir. Zeolitler Si/Al oranına göre şöyle gruplandırılırlar :

- ♦ $Si/Al < 4$ $\Rightarrow$ Düşük silikalı
- ♦ $4 < Si/Al < 20$ $\Rightarrow$ Orta silikalı
- ♦ $20 < Si/Al < 200$ $\Rightarrow$ Yüksek silikalı

Katalizör olarak zeolitlerin reaktivitesi kristal yapıdaki aktif merkezler tarafından belirlenir. Aktif merkezlerin türleri olduğu kadar kuvvetleri de aktivite üzerinde etkilidir. Zeolitin sahip olabileceği aktif asidik merkezlerin türlerine bakıldığında bunların Broensted ve Lewis asit merkezleri olduğu görülür. Broensted asiditesi tetrahedral konumdaki alüminyum atomlarının yakınındaki labil protonlardan kaynaklanmaktadır. Lewis asiditesininse; yüksek değerlikli katyonlarla birleşmiş AlO^+ (alüminyum oxo) benzeri yapılarla ilgili olduğu düşünülmektedir. Zeolitin toplam asitliği, asit merkezlerin türünün ve kuvvetinin fonksiyonudur. Asit merkezlerin kuvveti gerek tetrahedral alüminyumlar arasında gerekse bunlarla tetrahedral iskelet konumlarında bulunmayanlar arasındaki etkileşime bağlıdır. Si/Al oranı arttıkça asit

merkez sayısı azaldığından aralarındaki mesafe artmaktadır. Bunun sonucu, azalan merkezler arasındaki etkileşimin asit merkez kuvvetlerini arttırabileceği öne sürülmüştür.

2.3.2 Kullanım alanları

Zeolitlerin 3 ana uygulama sahası vardır.

- 1) Adsorban veya moleküler elek olarak (kurutma, ayırma saflaştırma işlemleri)
- 2) Katalizör olarak (petrol rafinasyonu, sentez gazı ve petrokimyasallar üretimi, vb)
- 3) İyon değiştirici olarak (deterjan üretimi, nükleer atık arıtılması, vb) [45,46]

Zeolitler önemli özellikleri sayesinde petrol rafinasyonunda kraking katalizöründen (FCC) beklenenleri karşılamaktadır [47,48]. Bunlar:

- 1) Sayıları ve kuvvetleri değiştirilebilen yüksek konsantrasyonlardaki aktif merkezler
- 2) Yüksek termal ve hidrotermal stabilite
- 3) Yüksek seçicilik
- 4) Ekonomik verimlilik [49]

Tablo 2.4' te çeşitli zeolit katalizörlerin uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 2.4 Zeolit Bazlı Katalizörlerin Başlıca Uygulama Alanları

Zeolit Katalizör	Proses
Y	Kraking Hidrokraking
BETA	Alkilasyon Açılasyon
ZSM-5	Kraking Alkilasyon İzomerizasyon

Deterjan üretiminde çevreye zarar veren fosfatlar yerine dolgu maddesi olarak büyük tonajlarda kullanılırlar [40]. İyon değiştirme özelliklerinden ötürü radyoaktif atıkların giderilmesinde ve atık sulardan amonyak giderilmesinde de zeolitlerden yararlanılır. Radyoaktif atıklardan radyoizotopların giderilmesinde tercih

edilmelerinin bir başka nedeni de yüksek radyoaktivite seviyelerinde bile bozunmamalarıdır [40,44].

Son zamanlarda şekil seçicilikleri (ürün,reaktan) ve katalitik özelliklerinin modifiye edilebilmesinden dolayı organik sentezlerde de önemleri artmıştır. Uygulama buldukları reaksiyonlar; alkilasyon,izomerizasyon ve aromatisasyon reaksiyonlarıdır [46].

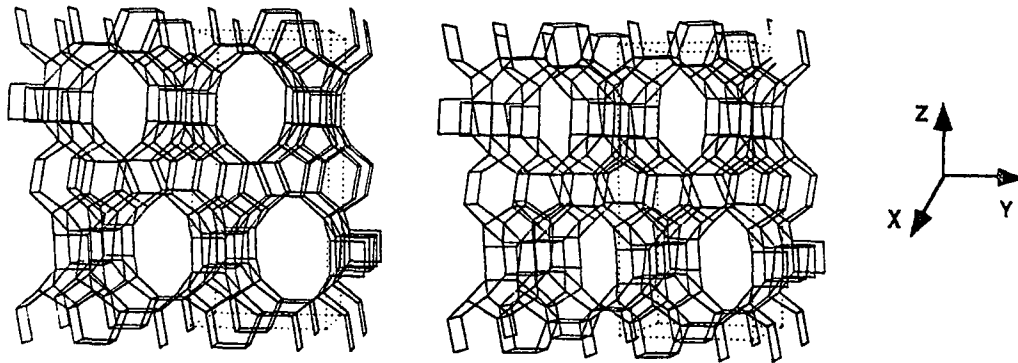
Tarımda ise, yüksek su adsorplama kapasitelerinden dolayı su ihtiyacını azaltmakta, organik maddelerin biyolojik parçalanmasını kolaylaştırmakta ve gübrelerin etkinliğini arttırmaktadırlar [50].

Zeolitler adsorban olarak H_2O , NO_x ve SO_2 ' nin gaz akımlarından tutulması gibi arıtma ve moleküler elek özelliklerinden faydalanılan ayırma uygulamalarıyla endüstride önemli yer bulmuşlardır.

2.3.3 Beta zeoliti

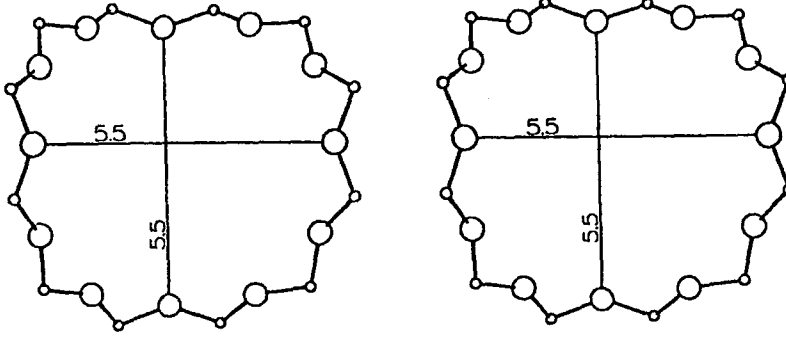
Zeolit Beta ilk defa 1967'de Wadlinger tarafından Mobil Araştırma Laboratuvarında sentezlenmiştir [51]. 12 üyeli halkalı kanallar içeren zeolit Beta geniş gözenekli ve 5-100 arasında değişen Si/Al oranı ile yüksek silikalı zeolitler arasına girer. [52,53]

3 boyutlu kesişen kanallardan oluşan yapısı Şekil 2.10' da görülmektedir [54]. 3 boyutlu kesişen düz kanalların (12-üyeli halka) pencere açıklığı $7.6 \times 6.4 \text{ Å}$ dur. Yapısında ayrıca bunları kesen ve pencere açıklığı $5.5 \times 5.5 \text{ Å}$ olan (10-üyeli halka) zig-zag kanallar vardır [54]. Beta yapısındaki kanal açıklıkları Şekil 2.11' de verilmiştir.

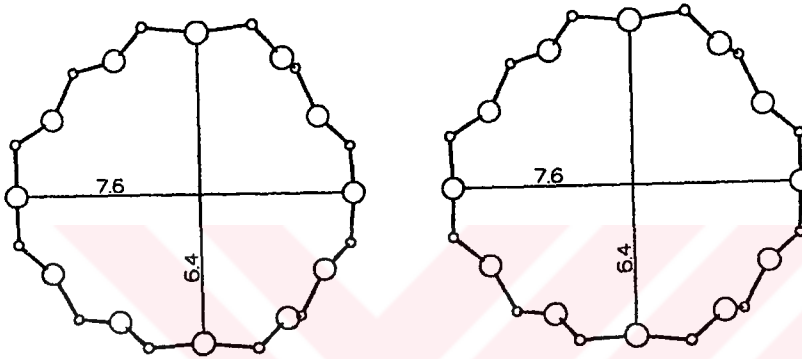


Şekil 2.10 Beta Zeolitinin İskelet Yapısının Sol ve Sağ Göz Şekilleri

framework viewed along [100]



12-ring viewed along [001]



12-ring viewed along [100]

Şekil 2.11 Beta Zeolitinin Gözenek Açıklıkları

Beta zeolitinin genel formülü şu şekilde verilebilir [54] :

$$\text{Na}_n (\text{Al}_n \text{Si}_{64-n} \text{O}_{128}) \quad n < 7 \quad (2.2)$$

Yüksek aktivitesi ve stabilitesi nedeniyle Beta zeoliti birçok endüstriyel uygulamada başarıyla kullanılmaktadır. Benzen ve toluenin alkillenmesi; aromatiklerin açillenmesi bu uygulamalara örnek olarak verilebilir [55,56,57] .

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Katalizör ve Reaktanlar

Beta zeoliti Zeolyst Firmasından temin edilmiş olup Si/Al oranı 12.5; Na₂O içeriği % 0.04 ve toplam yüzey alanı 720 m²/g' dır. NH₄⁺ formundaki katalizör deneylerde kullanılmak üzere kalsinasyon işlemi ile hidrojen formuna çevrilmiştir. Bunun için istenilen miktarda katalizör; yatay borulu fırın içindeki seramik boru içine taş yünü ile sabitlenir. Yatağın sıcaklığı ısı çift ve bağlı bulunduğu aç/kapa kontrol cihazı ile ayarlanır. Kalsinasyon işlemi 8 saat süre ile 723 K' de O₂ gazı (~10 ml/dak) akışı altında yapılmıştır.

Reaktanlardan metanol (Merck) % 99.8 saflıktadır ve % 0.02 su içermektedir. İzobüten (BOC;UK) ise % 99.99 saflıktadır. İnert gaz akımı N₂ gazı % 99.998 saflıktadır.

3.2 Katalizöre Uygulanan Analizler

Beta zeolit katalizörünün karakterizasyonu için yaş analiz yapılmıştır. Böylelikle firmadan temin edilen zeolitın silisyum, aluminyum içeriği ile nem oranı ve yapısındaki metal katyonların miktarlarının belirtildiği gibi olup olmadığı kontrol edilmiştir. Ayrıca X ışını kırınımı yöntemi ile kristal yapısı ve taramalı elektron mikroskopisi ile de kristal şekli ve boyutu belirlenmiştir.

3.2.1 Katalizöre uygulanan yaş analizler

Standart yaş yöntemlerle gerçekleştirilen analizlerden önce Beta zeolit katalizörü doygun NaCl çözeltisi içeren desikatörde sabit nem ortamında 1 hafta tutularak dengeye getirilmiştir.

3.2.1.1 Gravimetrik silisyum tayini

Yaklaşık 0.2 g örnek, örnek:Na₂CO₃ oranı 1:12 olacak şekilde sodyum karbonat ile karıştırılarak Pt krozeler içinde düşük ısıtma hızları ile önce 973 K' e ardından da 1273 K' e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Bu işlem sonrasında fırından alınan Pt kroze soğutularak, metal eriyiği önce sıcak su daha sonra 0.3 m³ derişik HCl ile çözeltiye alınmıştır. Elde edilen çözelti su banyosunda kuruluğa kadar ısıtıldıktan sonra yeniden seyreltik HCl çözeltisi ile çözeltiye alınmıştır. Bir süre ısıtılan çözelti mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek, katı ile çözelti birbirinden ayrılmıştır. Süzgeç kağıdı üzerindeki katı kısım sıcak su ile birkaç kez yıkanarak suda çözünebilen tuzların çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Süzme sonunda elde edilen çözelti demir ve alüminyum analizi için alıkonulmuştur. Filtre kağıdında kalan katı kısım ise, önce 673 K' de kağıdı yakılarak, 1273 K' de sabit tartıma getirilmiş ve tartımı alınmıştır. Daha sonra ise 0.1 m³ HF ve 1-2 damla H₂SO₄ ile uçurulmuştur. Yeniden 1273 K' de sabit tartıma getirilen Platin krozenin tartımı alınarak iki tartım arasındaki farktan % SiO₂ hesaplanmıştır.

3.2.1.2 Demir ve alüminyum analizleri

Si analizinden geriye kalan çözelti balon jojelerde 2.50 m³ e tamamlanarak, çözeltide atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile demir, alüminyum, magnezyum ve kalsiyum analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.3 Kızdırma kaybı

0.2 g civarında örnek tartılarak yavaş ısıtma hızlarında 1273 K' e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra desikatörde yaklaşık 20 dakika soğumaya bırakılmıştır. Soğutulan örneğin tartımı alınarak bir önceki tartım ile arasındaki farktan örneklerin nem içeriği saptanmıştır.

3.2.1.4 NH₄⁺ analizi

NH₄⁺ analizi modifiye Kjeldahl yöntemiyle gerçekleştirilmiştir [58]. Analiz için 0.5 g örnek tartılarak Kjeldahl balonuna yerleştirilmiştir. Üzerine 1 m³ damıtık su ve 0.5 m³ % 10'luk NaOH çözeltisi eklenerek deney sisteminde 1 saat ısıtılmıştır. Deney boyunca bazik ortamın ve ısının etkisiyle serbest hale geçen NH₃ gazı, su soğutucu ucunun daldırıldığı, faktörü belli 0.1 M HCl içeren çözelti içinde tutulmuştur. Isıtma işleminden sonra asit çözeltisi, faktörü belli 0.1 M NaOH ile geri titre edilerek aşağıda verilen eşitlikten NH₄⁺ miktarı hesaplanmıştır.

$$meqNH_4^+ / g = \frac{F_A * V_A - F_B * V_B}{g} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte V_A : Asit çözeltisi hacmi, m³

V_B : Titrasyonda harcanan baz miktarı, m³

F_A : Asitin faktörü

F_B : Bazın faktörü

g : Analizde kullanılan örnek miktarı, g

olarak ifade edilmiştir.

3.2.2 X ışını kırınımı analizi

Katalizörün % 100 Beta kristali olup olmadığının anlaşılması için X ışını kırınım cihazından yararlanılmıştır. Ölçümler 5-60° 2θ arasında Cu-Kα radyasyonu kullanarak yapılmıştır. Cihaz 30 mA akımda çalıştırılmış; 10°/dakika tarama hızı kullanılmıştır.

3.2.3 Taramalı elektron mikroskop analizi

Katalizör örneği çeşitli büyütmelerde incelenerek kristal boyutu ve morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir. Taramalı elektron mikroskop (SEM) cihazı Jeol (JSM T330) markadır. Numune etil alkolde süspansiyon hale getirilmiş, piring taşıyıcı üzerine tutturulmuş ve karbon kaplanmıştır.

3.3 Reaksiyon Testleri

3.3.1 Deney düzeneğinin tanıtılması

Reaksiyon testleri Şekil 3.1' de görülen ve Tablo 3.1' de elemanları verilen sistemde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sürekli akış tipi bir boru reaktörde, diferansiyel reaktör koşullarında yapılmıştır. Reaktörün yüksekliği 0.4 m ve dış çapı 6.35 10⁻³ m' dir. Basıncılı tüplerden gelen izobüten ve azot gazlarının debileri rotametre ile ayarlanmıştır. Metanol akışı içinse, peristaltik pompa kullanılmıştır. Bu üç akım reaktörden önce ön ısıtma bölgesine gönderilmiştir. Bu bölgede, metanolün buharlaşmasından sonra homojen reaksiyon karışımı hazırlanmış ve karışım reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Reaktanlar daha sonra reaktöre beslenmiş ve katalizör yatağına ulaşmışlardır. Katalizör yatağının sıcaklığı, yatağın merkezine yerleştirilen ısı çifti (Ni-CrNi) ile ölçülmüş ve PID tipi kontrol edici ile

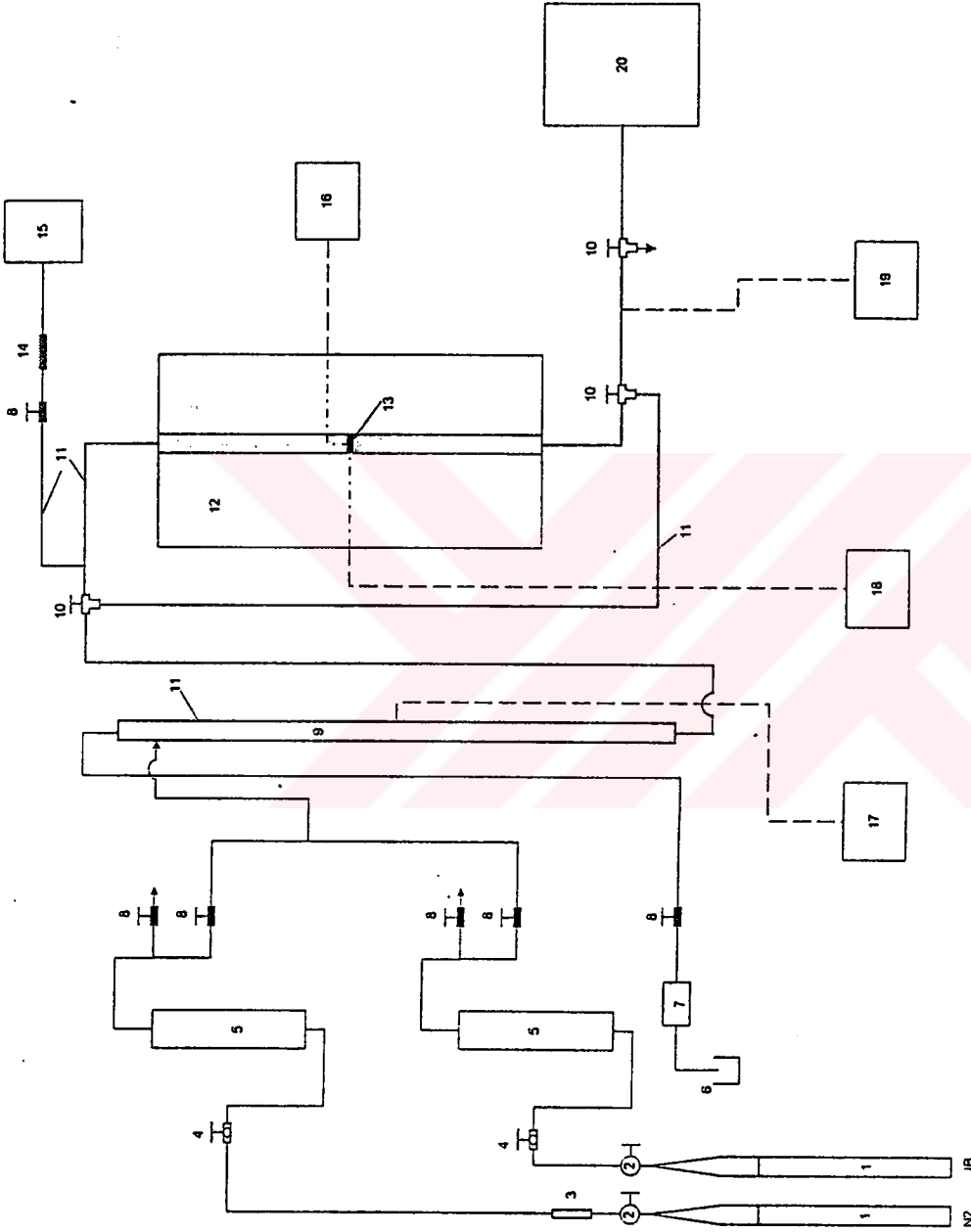
ayarlanmıştır. Bunun yanında, reaktörün iç ve dış sıcaklık farkını görebilmek için başka bir ısı çifti daha kullanılmıştır.

Tablo 3.1 Reaksiyon Sisteminin Elemanları

No	Eleman
1	Gaz Tüpleri
2	Gaz Regülatörleri
3	Gaz Temizleyici
4	Hassas Ayar Vanası
5	Akış Ölçer
6	Metanol Reservuarı
7	Metanol Pompası
8	Aç/Kapa Vana
9	Ön Isıtma Bölgesi
10	Üç Yollu Vana
11	Isıtıcı Bant
12	Borulu Fınn
13	Diferansiyel Reaktör
14	Basınç Transduceri
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 içeren Gaz Kromatografi Cihazı

3.3.2 Reaktör çıkış akımının analizi

Reaktör çıkış akımının (ürünlerin) analizi Hewlett-Packard 5890A model gaz kromatografi cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan kolon 3.2×10^{-6} m iç çapa sahip Porapak-Q' dur. Analiz koşulları Tablo 3.2' de görülmektedir.



Şekil 3.1 MTBE Sentezinde Kullanılan Reaksiyon Sistemi

Tablo 3.2 Gaz Kromatografik Analiz Koşulları

Kolon Boru Malzemesi	Paslanmaz Çelik
Kolon Dolgu Malzemesi	Porapak Q (80-100 meş)
Taşıyıcı Gaz	Azot
Kolon Sıcaklığı	413 K' de 2 dakika, 473 K' de 18 dakika
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı	$5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{s}$
Dedektör Tipi	Alev İyonizasyon (FID)
Dedektör Sıcaklığı	523 K
Enjektör Sıcaklığı	473 K

3.3.3 Deney koşulları

Reaksiyon testleri gaz fazda, atmosferik basınçta ve 333 K, 338K ve 343 K sıcaklıklarda yürütülmüştür. Katalizör ağırlığı (W) 0,015 g; toplam molar besleme debisi (Ft) $6.73 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ dir. W/Ft oranı $222.88 \text{ g.s.mol}^{-1}$ değerinde sabit tutulmuştur. Bu oran sayesinde denge dönüşmesi % 10' un altında kaldığından diferansiyel reaktör kabulü yapılmıştır.

Difüzyon ve kütle iletimi sınırlamaları olup olmadığını araştırmak için; W/Ft oranı sabit olacak şekilde değişik katalizör ağırlığı ve toplam besleme debilerinde çalışılmıştır. Reaksiyon koşulları belirlenirken dönüşmenin toplam besleme debisiyle değişmediği bölge seçilmiştir.

Deneyler sırasında reaktanlardan birinin kısmi basıncı değiştirilirken diğeri sabit tutulmuş, toplam basınç N_2 inert gaz akımı yardımıyla sabit olarak ayarlanmıştır. Çalışılan kısmi basınç aralığı 6.06-26.34 kPa' dır.

3.4 Deneylerin Yapılışı

Herbir deney öncesi reaktöre yüklenen kalsine edilmiş katalizör 673 K' de 3 saat boyunca N_2 akışı altında aktivite edilmiştir. Aktivasyon sonunda N_2 akışı sürdürülerek sıcaklık düşürülmüştür.

Reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında, çalışılan mol oranını verecek şekilde reaktanların ve azotun hacimsel debileri ayarlanmıştır.

Reaksiyon başlatıldıktan sonra belli zaman aralıklarıyla ürün analizi yapılmıştır. Her deneyde, dönüşme değeri, sistem yatışkın hale eriştikten sonra 3 analizin ortalaması alınarak bulunmuştur.

3.5 Deney Sonuçlarına Uygulanan Hesaplamalar

MTBE sentez reaksiyonu ;



şeklinde gerçekleşmektedir. Reaksiyon stokiometrisi göz önüne alınarak metanolün ve izobütenin dönüşmeleri ve reaksiyon hızları aşağıdaki eşitliklerle hesaplanabilir.

$$\%X_{MeOH} = \frac{y_{MTBE}}{y_{MTBE} + y_{MeOH}} * 100 \quad (3.2)$$

$$\%X_{IB} = \frac{y_{MTBE}}{y_{MTBE} + y_{IB}} * 100 \quad (3.3)$$

$$-r_{MeOH} = \frac{F_{MeOH_0} * X_{MeOH}}{W} \quad (3.4)$$

$$-r_{IB} = \frac{F_{IB_0} * X_{IB}}{W} \quad (3.5)$$

Eşitliklerde ; F_{MeOH_0} : Metanolün molar besleme hızı (mol.s^{-1})

F_{IB_0} : İzobütenin molar besleme hızı (mol.s^{-1})

X_{MeOH} : Metanolün dönüşmesi

X_{IB} : İzobütenin dönüşmesi

y_{MeOH} : Metanolün çıkış akımı içerisindeki mol fraksiyonu

y_{IB} : İzobütenin çıkış akımı içerisindeki mol fraksiyonu

y_{MTBE} : Metil tersiyer bütül eterin çıkış akımı içerisindeki mol fraksiyonu

$-r_{MeOH}$: Metanole göre reaksiyon hızı (mol/g.s)

$-r_{IB}$: İzobütene göre reaksiyon hızı (mol/g.s)

W : Katalizör ağırlığını (g)

göstermektedir.

Elde edilen reaktanların kısmi basınç-hız verileri öncelikle basit bir üstel ilişki formunda yazılabilen

$$-r_{MeOH} = k * P_{MeOH}^{\alpha} * P_{IB}^{\beta} \quad (3.6)$$

hız ifadesinde değerlendirilmiştir. Burada, reaksiyon hız sabiti (k) ve reaksiyon hızının reaktan konsantrasyonlarına bağıllığını gösteren sabitler (α , β) doğrusal regresyon (en küçük kareler yöntemi) yardımıyla bulunmuştur. Yöntem şu şekilde uygulanır: (3.6) nolu denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınır.

$$\ln(-r_{MeOH}) = \ln k + \alpha * \ln(P_{MeOH}) + \beta * \ln(P_{IB}) \quad (3.7)$$

Burada $y = \ln(-r_{MeOH})$, $a = \ln(k)$, $b = \alpha$, $c = \beta$, $x_1 = \ln(P_{MeOH})$, $x_2 = \ln(P_{IB})$ olarak tanımlanırsa

$$y = a + b * x_1 + c * x_2 \quad (3.8)$$

denklemini elde edilir. Daha sonra farkların kareleri

$$M = (a + b * x_1 + c * x_2 - y)^2 \quad (3.9)$$

olarak tanımlanır ve farkların karelerini minimize etmek üzere aşağıdaki kısmi diferansiyel denklemler çözülür.

$$\frac{\partial M}{\partial a} = 2 * (a + b * x_1 + c * x_2 - y) = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial M}{\partial b} = 2 * (a + b * x_1 + c * x_2 - y) * x_1 = 0 \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial M}{\partial c} = 2 * (a + b * x_1 + c * x_2 - y) * x_2 = 0 \quad (3.12)$$

Bu üç denklem sıfıra eşitlenip birlikte çözüldüğünde a,b,c sabitleri ve böylelikle hız denklemini bulunmuş olur.

Reaksiyona ait aktivasyon enerjisi aşağıda verilen Arrhenius eşitliği ile hesaplanmıştır:

$$k = A * \exp\left(\frac{-E}{R * T}\right) \quad (3.13)$$

Eşitlikte; k : Reaksiyonun T sıcaklığındaki hız sabiti ($\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-\alpha-\beta}$)
 E : Reaksiyonun aktivasyon enerjisi (J/mol)
 R : İdeal gaz sabiti ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 A : Sıklık (frekans) faktörünü

ifade etmektedir.

Reaksiyonun aktivasyon enerjisini hesaplayabilmek için reaksiyon hız sabitinin farklı sıcaklıklardaki değerlerine ihtiyaç vardır. Bu sebeple katalitik testler çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon mekanizmasını belirlemek için deneysel veriler ayrıca, Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) kinetik yaklaşımı [59] ile değerlendirilmiştir. Bunun için:

1. Reaksiyon için uygun olduğu düşünülen mekanizma adımları yazılmıştır.
2. Her bir reaksiyon adımı için hız ifadesi yazılıp adımlardan biri hız sınırlayıcı olarak kabul edilmiştir.
3. Sahte denge (quasi-equilibrium) hipotezi uyarınca adsorplanan reaktanların yüzey konsantrasyonlarına ait ifadeler bulunmuştur.
4. Aktif merkez konsantrasyon dengesi yazılmıştır.
5. 2., 3. ve 4. adımlar birleştirilerek hız ifadesine ulaşılmıştır.
6. Bulunan hız ifadesinin deneysel verilere uygunluğu araştırılmıştır. Verilere uymadığında:
 - a- Başka bir hız sınırlayıcı adım seçilmiş ve 2-6 adımları tekrar edilmiştir.
 - b- Mekanizmada hız sınırlayıcı kabul edilen hiçbir adım deneysel verileri sağlamadığında başka bir mekanizma seçilmiştir.

Deneysel veriler, SPSS 9.0 paket programı kullanılarak lineer olmayan regresyon ile değerlendirilmiştir. Mekanizmanın uygunluğuna karar verilirken parametrelerin salınım aralığına ve korelasyon katsayısına bakılmıştır. Parametrelerin salınım aralıklarının negatif olduğu ve korelasyon katsayısının 0.9'un altına düştüğü mekanizmalar elenmiştir.

Mekanizmanın termodinamik açıdan doğruluğunun incelenmesi için Boudart Kurallarına uygun olup olmadığı tespit edilmiştir. Boudart Kuralları şunlardır [60]:

$$1. \quad 0 < -(\Delta S_j) < S_j^\circ \quad (3.14)$$

$$2. \quad 10 < -(\Delta S_j) < 12.2 - 1.4 * (\Delta H_j) \quad (3.15)$$

Burada ΔS_j : j reaktanının adsorpsiyon entropisi ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

S_j° : j reaktanının standart oluşum entropisi ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

ΔH_j : j reaktanının adsorpsiyon entalpisi (kJ.mol^{-1})

olarak ifade edilir.

Reaktanlara ait entropi ve entalpi değerleri denge sabitinin sıcaklıkla ilişkisini tanımlayan Van't Hoff eşitliği kullanılarak bulunmuştur.

$$K_j = \exp\left(\frac{\Delta S_j}{R} - \frac{\Delta H_j}{R * T}\right) \quad (3.16)$$

Eşitlikte R : İdeal gaz sabiti ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : Mutlak Sıcaklık (K)

K_j : j reaktanının adsorpsiyon denge sabitini ($\text{kPa}^{-\gamma}$)

göstermektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

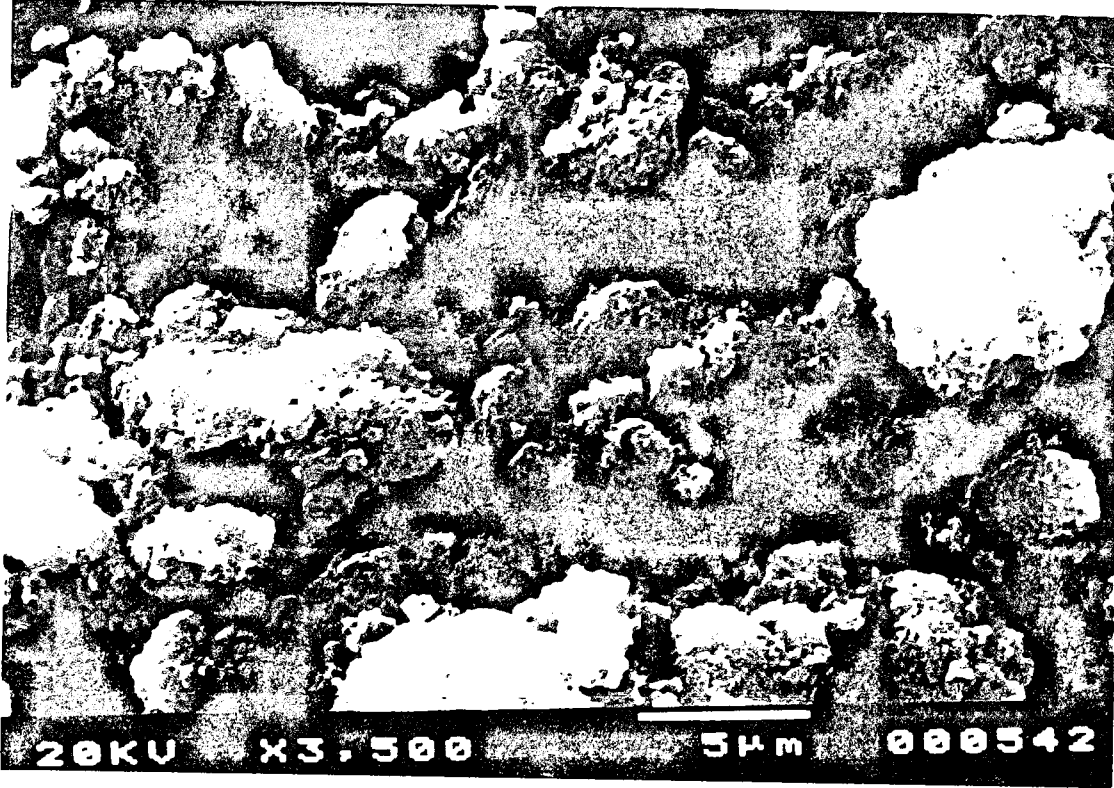
4.1 Karakterizasyon Sonuçları

Kullanılan Beta zeolitinin yapısı çeşitli yöntemlerle incelenmiştir. Tablo 4.1' de yaş analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde zeolitın Si/Al mol oranı temin edildiği firma tarafından belirtildiği gibi 12.5 değil 16 olarak bulunmuştur. Zeolitın içerdiği metallerin miktarlarının en fazla % 0.4 olduğu; bunun yanında nem oranının % 20 seviyelerine ulaştığı görülmüştür.

Tablo 4.1 Yaş Analiz Sonuçları

<i>Analiz sonuçları</i>	<i>Beta zeoliti</i>
Si/Al mol oranı	16
Bileşim (% ağırlık)	
% Demir	0.13 %
% Kalsiyum	0.017 %
% Magnezyum	0.38 %
% Sodyum	0.04 %
% Nem	19 %
İyon Değişirme Kapasitesi $\left(\frac{meq}{g} NH_4^+\right)$	1.29

Katalizör örneğinin çeşitli büyütmelede SEM ile kristal boyutu araştırılmıştır. Şekil 4.1' de görüldüğü gibi homojen bir boyut dağılımı gözlenmemiştir. Kristaller tanecik olarak seçilememiş; aglomere olmuş kümeler göze çarpmıştır. Aglomere olmuş bu kümeler arasında tespit edilen küçük kristaller incelendiğinde boyutlarının mikron altı olabileceği sonucuna varılmıştır. Aglomeratların boyutları ise 1-10 µ arasında değişmektedir.



Şekil 4.1 Beta zeolitinin SEM fotoğrafı

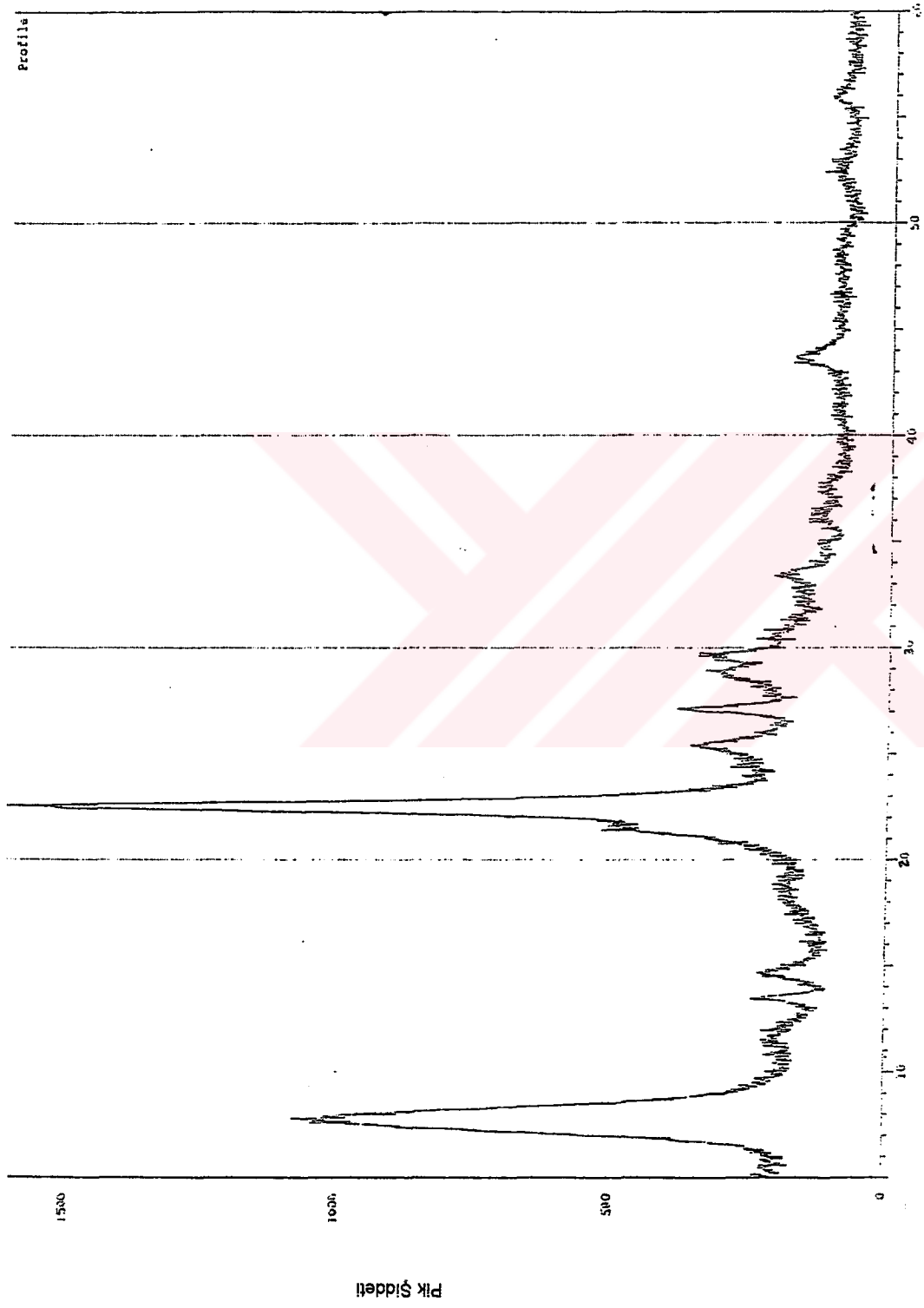
Katalizör örneğinin kristalinitesi x ışını kırınım yöntemi ile araştırılmıştır. X ışını kırınım piklerinin, simüle edilmiş Beta pikleri ile aynı 2θ ° değerlerinde oldukları gözlenmiştir (Şekil 4.2) [61].

4.2 Reaksiyonun Hız İfadesinin Belirlenmesi

Metil tersiyer bütül eter sentezi şu şekilde gerçekleşmektedir:



Reaktan konsantrasyonlarının reaksiyon hızı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla reaktanlardan birinin kısmi basıncı sabit tutulurken diğerininki değiştirilmiştir. 333 K' de yapılan deneylerde ölçülen reaksiyon hızları reaktan konsantrasyonlarına bağlı olarak Tablo 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2 Beta Zeolitinin X-ışını Kırınım Diyagramı

Tablo 4.2 Reaksiyon Hızının Reaktanların Kısmi Basınçlarına Bağlılığı (333 K)

p_{MeOH} (kPa)	p_{IB} (kPa)	$-r_{\text{MeOH}} \times 10^6$ (mol/g.s)
6.06	6.06	14.639281
	11.15	21.867835
11.15	6.06	4.893555
	11.15	10.609580
	16.21	16.189034
	21.23	21.331574
16.21	11.15	6.261206
	16.21	8.197292
	21.23	11.779398
	26.34	13.305919
21.23	11.15	4.208841
	16.21	6.491015
	21.23	8.681342
	26.34	9.721851
26.34	11.15	1.888733
	16.21	3.229580
	21.23	4.220343
	26.34	5.403858

338 K ve 343 K' de ölçülen hızlar ise Tablo 4.3 ve Tablo 4.4' te verilmiştir.

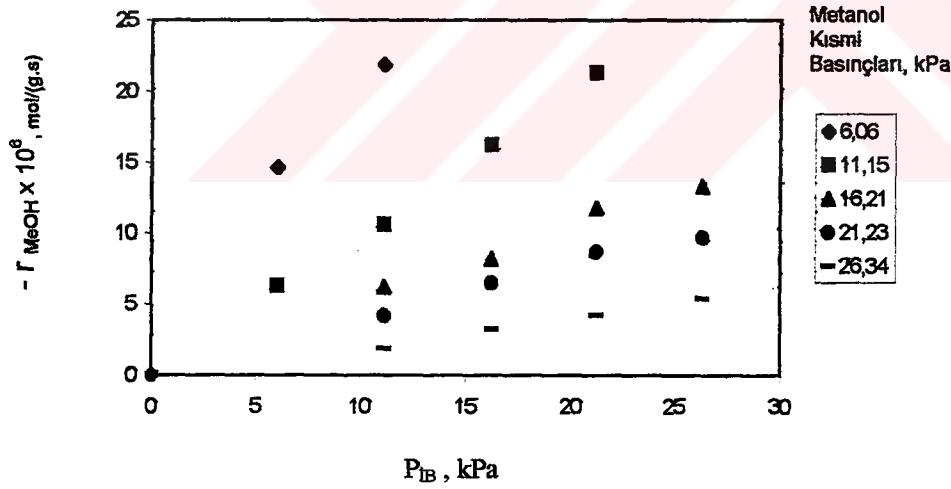
Tablo 4.3 Reaksiyon Hızının Reaktanların Kısmi Basınçlarına Bağlılığı (338 K)

p_{MeOH} (kPa)	p_{IB} (kPa)	$-r_{\text{MeOH}} \times 10^6$ (mol/g.s)
16.21	11.15	7.8869
	16.21	10.6196
	21.23	14.19389
	26.34	19.26264
11.15	16.21	18.2389
16.21		10.6196
21.23		9.0278
26.34		4.8227

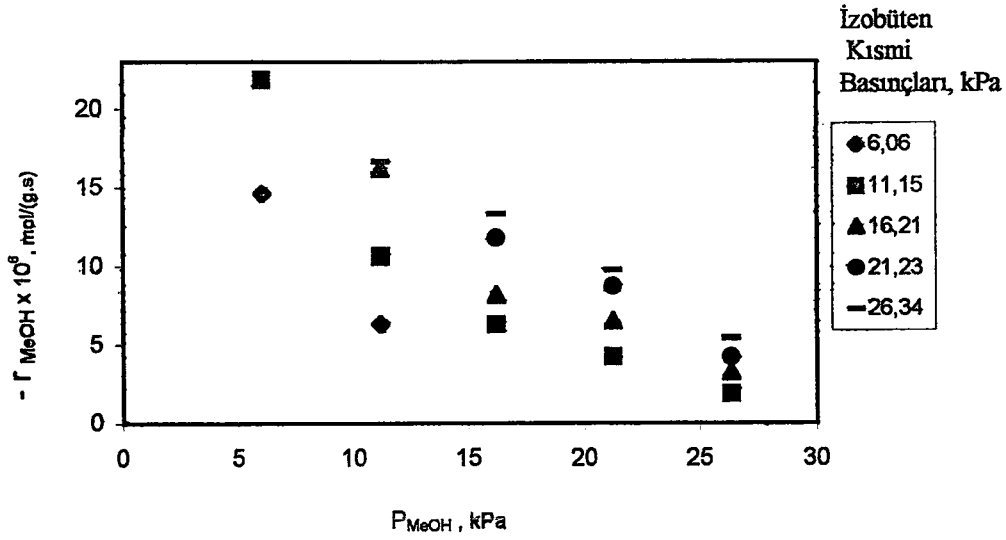
Tablo 4.4 Reaksiyon Hızının Reaktanların Kısmi Basınçlarına Bağlılığı (343 K)

P_{MeOH} (kPa)	P_{IB} (kPa)	$-r_{\text{MeOH}} \times 10^6$ (mol/g.s)
16.21	11.15	17.2549
	16.21	24.4207
	21.23	38.8378
	26.34	
11.15	16.21	25.3275
16.21		24.4207
21.23		17.6052
26.34		11.2485

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' te 333 K' de izobüten ve metanol kısmi basınçlarının reaksiyon hızına etkileri gösterilmiştir. Reaksiyon hızının izobüten kısmi basıncı ile arttığı metanolünki ile azaldığı gözlenmiştir.

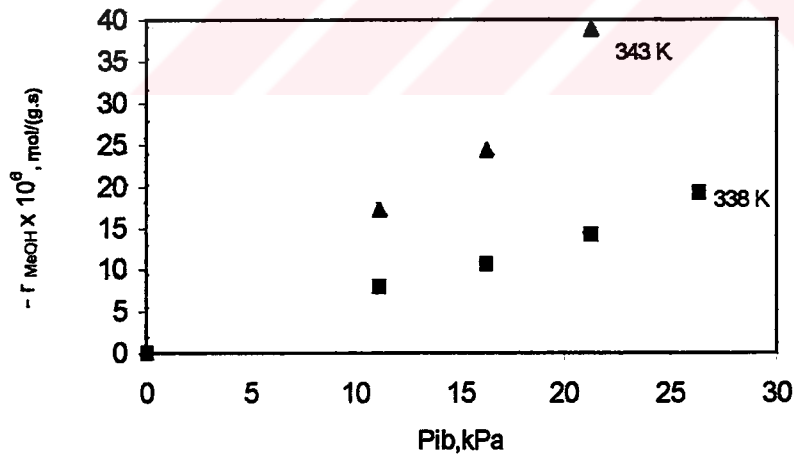


Şekil 4.3 Reaksiyon Hızının İzobüten Kısmi Basıncı ile Değişimi (333 K)

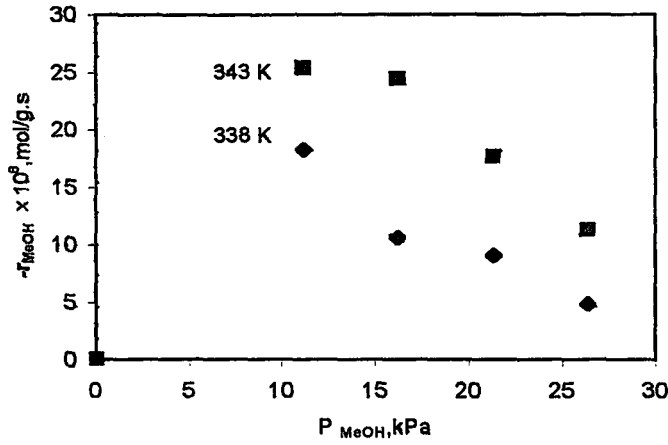


Şekil 4.4 Reaksiyon Hızının Metanol Kısmi Basıncı ile Değişimi (333 K)

Benzer konsantrasyon hız ilişkileri 338 K ve 343 K' de elde edilen veriler için de gözlenmiştir (Şekil 4.5, Şekil 4.6)



Şekil 4.5 Reaksiyon Hızının İzobüten Kısmi Basıncı ile Değişimi (sabit izobüten kısmi basıncı= 16.21 kPa)



Şekil 4.6 Reaksiyon Hızının Metanol Kısmi Basıncı ile Değişimi (sabit izobüten kısmi basıncı= 16.21 kPa)

333 K' de elde edilen veriler ile reaksiyonun görünür hız ifadesi üstel ilişki formunda şu şekilde bulunmuştur:

$$-r_{\text{MeOH}} = 88.57(P_{\text{MeOH}})^{-1.735} (P_{\text{IB}})^{0.919} \quad (4.1)$$

Burada r_{MeOH} mol.g⁻¹.s⁻¹ cinsinden metanolün tüketilme hızını P_{MeOH} ve P_{IB} ise kPa cinsinden sırasıyla metanolün ve izobütenin kısmi basınçlarını göstermektedir. Bu ifade reaktanların kısmi basınçları 6.06-26.34 kPa aralığında olduğunda geçerlidir.

Hız verileri kullanılarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi 106.98 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

4.3 Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Reaksiyonu en iyi belirten mekanizmayı bulabilmek için farklı adsorpsiyon, yüzey reaksiyonu ve desorpsiyon modelleri düşünülmüştür. Mekanizmalar yazılırken önce reaktanların aktif merkezler üzerinde adsorplandığı, daha sonra adsorplanan türler arasında gerçekleşen yüzey reaksiyonu sonucunda ürün oluştuğu ve son adımda ürünün desorplandığı kabul edilmiştir. Test edilen mekanizmalar Tablo 4.5'te verilmiştir [16,62].

Herbir mekanizma için seçilen hız sınırlayıcı adımlar ve buna bağlı olarak bulunan hız eşitlikleri Tablo 4.6 'da, regresyon sonuçları Ek A' da Tablo A.1' de gösterilmiştir.

Tablo 4.5 MTBE Reaksiyonu için Denenen Mekanizmalar (1.Grup)

Mekanizma	Izobüten Adsorpsiyonu	Metanol Adsorpsiyonu	Yüzey Reaksiyonu	MTBE Desorpsiyonu
1.1	$I+S \leftrightarrow I.S$	$M+S \leftrightarrow M.S$	$I.S+M.S \leftrightarrow E.S+S$	$E.S \leftrightarrow E+S$
1.2	$I+S \leftrightarrow I.S$	$M+S \leftrightarrow M.S$	$I.S+M.S+S \leftrightarrow E.S+2S$	$E.S \leftrightarrow E+S$
1.3	$I+S \leftrightarrow I.S$	$M+S \leftrightarrow M.S$	$I.S+M.S+2S \leftrightarrow E.S+3S$	$E.S \leftrightarrow E+S$
1.4	$I+S \leftrightarrow I.S$	$2M+S \leftrightarrow M_2.S$	$2I.S+M_2.S \leftrightarrow 2E.S+S$	$2E.S \leftrightarrow 2E+2S$
1.5	$I+S \leftrightarrow I.S$	$2M+S \leftrightarrow M_2.S$	$2I.S+M_2.S+S \leftrightarrow 2E.S+2S$	$2E.S \leftrightarrow 2E+2S$
1.6	$I+S \leftrightarrow I.S$	$2M+S \leftrightarrow M_2.S$	$2I.S+M_2.S+2S \leftrightarrow 2E.S+3S$	$2E.S \leftrightarrow 2E+2S$
1.7	$I+S \leftrightarrow I.S$	$2M+S \leftrightarrow M_2.S$	$2I.S+M_2.S+S \leftrightarrow E_2.S+3S$	$E_2.S \leftrightarrow 2E+S$
1.8	$I+S \leftrightarrow I.S$	$M+2S \leftrightarrow M.S_2$	$I.S+M.S_2 \leftrightarrow E.S_2+S$	$E.S_2 \leftrightarrow E+2S$
1.9	$I+S \leftrightarrow I.S$	$M+2S \leftrightarrow M.S_2$	$I.S+M.S_2+S \leftrightarrow E.S_2+2S$	$E.S_2 \leftrightarrow E+2S$
1.10	$I+2S \leftrightarrow I.S_2$	$M+S \leftrightarrow M.S$	$I.S_2+M.S \leftrightarrow E.S_2+S$	$E.S_2 \leftrightarrow E+2S$
1.11	$I+2S \leftrightarrow I.S_2$	$M+2S \leftrightarrow M.S_2$	$I.S_2+M.S_2 \leftrightarrow E.S+3S$	$E.S \leftrightarrow E+S$
1.12	$2I+S \leftrightarrow I_2.S$	$M+S \leftrightarrow M.S$	$I_2.S+2M.S \leftrightarrow 2E.S+S$	$2E.S \leftrightarrow 2E+2S$
1.13	$2I+S \leftrightarrow I_2.S$	$2M+S \leftrightarrow M_2.S$	$I_2.S+M_2.S \leftrightarrow E_2.S+S$	$E_2.S \leftrightarrow 2E+S$
1.14	$2I+S \leftrightarrow I_2.S$	$2M+S \leftrightarrow M_2.S$	$I_2.S+M_2.S+S \leftrightarrow 2E.S+2S$	$2E.S \leftrightarrow 2E+2S$
1.15	$2I+S \leftrightarrow I_2.S$	$2M+S \leftrightarrow M_2.S$	$I_2.S+M_2.S+S \leftrightarrow E_2.S+2S$	$E_2.S \leftrightarrow 2E+S$
1.16	$I+S_1 \leftrightarrow I.S_1$	$M+S_2 \leftrightarrow M.S_2$	$I.S_1+M.S_2 \leftrightarrow E.S_2+S_1$	$E.S_2 \leftrightarrow E+S_2$
1.17	$I+S_1 \leftrightarrow I.S_1$	$M+S_2 \leftrightarrow M.S_2$	$I.S_1+M.S_2 \leftrightarrow E.S_1+S_2$	$E.S_1 \leftrightarrow E+S_1$
1.18	$I+S_1 \leftrightarrow I.S_1$	$M+S_2 \leftrightarrow M.S_2$	$I.S_1+M.S_2+S_1 \leftrightarrow E.S_1+S_2+S_1$	$E.S_1 \leftrightarrow E+S_1$
1.19	$I+S_1 \leftrightarrow I.S_1$	$M+S_2 \leftrightarrow M.S_2$	$I.S_1+M.S_2+S_2 \leftrightarrow E.S_2+S_2+S_1$	$E.S_2 \leftrightarrow E+S_2$
1.20	$I+S_1 \leftrightarrow I.S_1$	$M+S_2 \leftrightarrow M.S_2$	$I.S_1+M.S_2+S_1 \leftrightarrow E.S_2+S_2+S_1$	$E.S_2 \leftrightarrow E+S_2$
1.21	$I+2S_1 \leftrightarrow (I.S_1)_2$	$M+S_2 \leftrightarrow M.S_2$	$(I.S_1)_2+M.S_2 \leftrightarrow E.S_1+S_2+S_1$	$E.S_1 \leftrightarrow E+S_1$
1.22	$I+2S_1 \leftrightarrow (I.S_1)_2$	$M+S_2 \leftrightarrow M.S_2$	$(I.S_1)_2+M.S_2 \leftrightarrow E.S_2+2S_1$	$E.S_2 \leftrightarrow E+S_2$
1.23	$I+2S_1 \leftrightarrow (I.S_1)_2$	$M+S_2 \leftrightarrow M.S_2$	$(I.S_1)_2+M.S_2 \leftrightarrow (E.S_1)_2+S_2$	$(E.S_1)_2 \leftrightarrow E+2S_1$

Tablo 4.6 1.Grup Kinetik Eşitlikler (devam)

Mekanizma	Hız Sınırlayıcı Adım	Kinetik Model	Hız Eşitliği
1.6	Yüzey Reaksiyonu	12	$r = \frac{K P_I^2 P_M^2}{(1 + 2P_I K_1 + P_M^2 K_2)^5}$
1.7	Yüzey Reaksiyonu	13	$r = \frac{K P_I^2 P_M^2}{(1 + P_I K_1 + P_M^2 K_2)^4}$
1.8	Yüzey Reaksiyonu	14	$r = \frac{K P_I}{P_M^2} \left[\sqrt{(1 + P_I K_1)^2 + 8C_i P_M K_2} - (1 + P_I K_1) \right]^3$
1.9	Yüzey Reaksiyonu	15	$r = \frac{K P_I}{P_M^3} \left[\sqrt{(1 + P_I K_1)^2 + 8C_i P_M K_2} - (1 + P_I K_1) \right]^4$
1.10	Yüzey Reaksiyonu	16	$r = \frac{K P_M}{P_I^2} \left[\sqrt{(1 + P_M K_2)^2 + 8C_i P_I K_1} - (1 + P_M K_2) \right]^3$
1.11	Yüzey Reaksiyonu	17	$r = \frac{K P_I P_M}{(P_I K_1 + P_M K_2)^4} \left[\sqrt{1 + 4C_i (P_M K_2 + P_I K_1)} - 1 \right]^4$
1.12	Yüzey Reaksiyonu	18	$r = \frac{K P_I^2 P_M^2}{(1 + P_I^2 K_1 + P_M^2 K_2)^3}$
1.13	Yüzey Reaksiyonu	19	$r = \frac{K P_I^2 P_M^2}{(1 + P_I^2 K_1 + P_M^2 K_2)^2}$
1.14	Yüzey Reaksiyonu	20	$r = \frac{K P_I^2 P_M^2}{(1 + P_I^2 K_1 + P_M^2 K_2)^3}$
1.15	Yüzey Reaksiyonu	21	$r = \frac{K P_I^2 P_M^2}{(1 + P_I^2 K_1 + P_M^2 K_2)^3}$

Tablo 4.6 1.Grup Kinetik Eşitlikler (devam)

Mekanizma	Hız Sınırlayıcı Adım	Kinetik Model	Hız Eşitliği
1.15	İzobüten Adsorpsiyonu	22	$r = \frac{K P_i^2}{(1 + P_M^2 K_2)}$
1.15	Metanol Adsorpsiyonu	23	$r = \frac{K P_M^2}{(1 + P_i^2 K_1)}$
1.16	Yüzey Reaksiyonu	24	$r = \frac{K P_i P_M}{(1 + P_i K_1)(1 + P_M K_2)}$
1.16	İzobüten Adsorpsiyonu	25	$r = \frac{K P_i}{(1 + P_i K_1)}$
1.16	Metanol Adsorpsiyonu	26	$r = \frac{K P_M}{(1 + P_M K_2)}$
1.17	Yüzey Reaksiyonu	27	$r = \frac{K P_i P_M}{(1 + P_i K_1)(1 + P_M K_2)}$
1.17	İzobüten Adsorpsiyonu	28	$r = K P_i$
1.17	Metanol Adsorpsiyonu	29	$r = K P_M$
1.18	Yüzey Reaksiyonu	30	$r = \frac{K P_i P_M}{(1 + P_i K_1)^2 (1 + P_M K_2)}$
1.18	İzobüten Adsorpsiyonu	31	$r = K P_i$
1.18	Metanol Adsorpsiyonu	32	$r = K P_M$
1.19	Yüzey Reaksiyonu	33	$r = \frac{K P_i P_M}{(1 + P_i K_1)(1 + P_M K_2)^2}$

Tablo 4.6 1.Grup Kinetik Eşitlikler (devam)

Mekanizma	Hız Sınırlayıcı Adım	Kinetik Model	Hız Eşitliği
1.20	Yüzey Reaksiyonu	34	$r = \frac{K P_I P_M}{(1 + P_I K_1)^2 (1 + P_M K_2)}$
1.20	İzobüten Adsorpsiyonu	35	$r = \frac{K P_I}{(1 + P_I K_1)}$
1.21	Yüzey Reaksiyonu	36	$r = \frac{K P_M}{P_I (1 + P_M K_2)} \left[\sqrt{1 + 8 C_i P_I K_1} - 1 \right]^2$
1.22	Yüzey Reaksiyonu	37	$r = \frac{K P_M}{P_I (1 + P_M K_2)} \left[\sqrt{1 + 8 C_i P_I K_1} - 1 \right]^2$
1.23	Yüzey Reaksiyonu	38	$r = \frac{K P_M}{P_I (1 + P_M K_2)} \left[\sqrt{1 + 8 C_i P_I K_1} - 1 \right]^2$

Tablo 4.6 1.Grup Kinetik Eşitlikler

Mekanizma	Hız Sınırlayıcı Adım	Kinetik Model	Hız Eşitliği
1.1	Yüzey Reaksiyonu	1	$r = \frac{K P_I P_M}{(1 + P_I K_1 + P_M K_2)^2}$
1.1	İzobüten Adsorpsiyonu	2	$r = \frac{K P_I}{(1 + P_M K_2)}$
1.1	Metanol Adsorpsiyonu	3	$r = \frac{K P_M}{(1 + P_I K_1)}$
1.2	Yüzey Reaksiyonu	4	$r = \frac{K P_I P_M}{(1 + P_I K_1 + P_M K_2)^3}$
1.3	Yüzey Reaksiyonu	5	$r = \frac{K P_I P_M}{(1 + P_I K_1 + P_M K_2)^4}$
1.3	İzobüten Adsorpsiyonu	6	$r = \frac{K P_I}{(1 + P_M K_2)}$
1.3	Metanol Adsorpsiyonu	7	$r = \frac{K P_M}{(1 + P_I K_1)}$
1.4	Yüzey Reaksiyonu	8	$r = \frac{K P_I^2 P_M^2}{(1 + 2 P_I K_1 + P_M^2 K_2)^3}$
1.5	Yüzey Reaksiyonu	9	$r = \frac{K P_I^2 P_M^2}{(1 + P_I K_1 + P_M^2 K_2)^4}$
1.5	İzobüten Adsorpsiyonu	10	$r = \frac{K P_I}{(1 + P_M^2 K_2)}$
1.5	Metanol Adsorpsiyonu	11	$r = \frac{K P_M^2}{(1 + P_I K_1)}$

Tablo 4.8 2.Grup Kinetik Eşitlikler

Mekanizma	Hız Sınırlayıcı Adım	Kinetik Model	Hız Eşitliği
2.1	Yüzey Reaksiyonu	1	$r = \frac{K P_I P_M}{(1 + P_I K_2 + P_M K_1 + 2(P_I P_M K_1 K_2 K_3)^{1/2})^2}$
2.1	İzobüten Adsorpsiyonu	2	$r = \frac{K P_I}{(1 + P_M K_1)}$
2.1	Metanol Adsorpsiyonu	3	$r = \frac{K P_M}{(1 + P_I K_2)}$
2.1	Alkoksil Oluşumu	4	$r = \frac{K P_I P_M}{(1 + P_I K_2 + P_M K_1)^2}$
2.2	Yüzey Reaksiyonu	5	$r = \frac{K P_I P_M}{(1 + P_I K_2 + P_M K_1 + 2(P_I P_M K_1 K_2 K_3)^{1/2})^3}$
2.2	İzobüten Adsorpsiyonu	6	$r = \frac{K P_I}{(1 + P_M K_1)}$
2.2	Metanol Adsorpsiyonu	7	$r = \frac{K P_M}{(1 + P_I K_2)}$
2.3	Yüzey Reaksiyonu	8	$r = \frac{K P_I^2 P_M^2}{\left(1 + P_I K_1 + P_M^2 K_2 + 3 \frac{(P_I^2 P_M^2 K_1^2 K_2 K_3)^{1/3}}{4}\right)^3}$

Tablo 4.9 10. Modelin Regresyon Sonuçları

Sıcaklık , K	Korelasyon Katsayısı	Salınım Aralığı	Parametreler
333	0.9805	$3.19 < K < 4.45$ $0.176 < K_2 < 0.028$	$K = 3.788 \mu\text{molg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{kPa}^{-1}$ $K_2 = 0.0225 \text{kPa}^{-2}$ $k = 3.788 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
338	0.9864	$1.33 < K < 3.31$ $0.00305 < K_2 < 0.0142$	$K = 2.32 \mu\text{molg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{kPa}^{-1}$ $K_2 = 0.00865 \text{kPa}^{-2}$ $k = 2.32 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
343	0.8995	$0.876 < K < 3.80$ $-0.00155 < K_2 < 0.539$	$K = 2.34 \mu\text{molg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{kPa}^{-1}$ $K_2 = 0.00207 \text{kPa}^{-2}$ $k = 2.34 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$

Bu sonuçlardan yola çıkılarak 343 K verileri gözardı edilmiştir. 333 K ve 338 K için bulunan veriler değerlendirilerek metanolün adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) ve entropisi (ΔS°) ve yüzey reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (E) ve sıklık faktörü (A) hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.10' da verilmiştir.

Tablo 4.10 10. Model için Hesaplanan Değerler

Sabitler	Hesaplanan Değerler
k	$E = -9.02 \times 10^{-3} \text{ J/mol}$ $A = 1 \text{ s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
K	$\Delta H^\circ = -192 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S^\circ = -606 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Metanolün adsorpsiyon entalpisi ve entropisi beklenildiği gibi negatif olarak bulunmuştur. Fakat yüzey reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin negatif olduğu görülmüştür. Aktivasyon enerjisinin negatif olması mümkün olmadığı için bu modelin de verileri açıklamadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, entropi değeri Boudart'ın önemli sınırlamalarından birine uygun bulunmamıştır. Bu sınırlamaya göre, standart entropi değerinden küçük olması gereken adsorpsiyon entropisinin daha büyük olduğu görülmüştür (Metanolün standart entropisi $S^\circ = 250 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dir). Bu sebeplerle söz konusu modelin termodinamik açıdan uygun olmadığına karar verilmiştir.

MTBE sentez reaksiyonu ZSM-5 katalizörü üzerinde gerçekleştirildiğinde bulunan mekanizma şudur [63]:

1. Metanolün tek bir aktif merkez üzerinde adsorplanması
2. İzobütenin tek bir aktif merkez üzerinde adsorplanması
3. Metanol ve izobüten arasında bir aktif merkezin daha katılımıyla gerçekleşen yüzey reaksiyonu sonucu adsorplanmış ürün oluşması
4. Ürünün desorplanması

Bu mekanizma, bu çalışmada test edilen ve verilere uymayan mekanizmalar arasındadır. Bu sonuç üzerine Beta zeolitinin ve ZSM-5' in MTBE reaksiyonunda gösterdikleri performans tekrar gözden geçirilmiş, hangi yapısal farklılıkların bunu etkileyebileceği düşünülmüş ve iki katalizörün yapıları karşılaştırılmıştır.

Beta zeoliti MTBE sentez reaksiyonunda yüksek aktivite göstermektedir. İki zeolit asit merkezlerinin kuvvetleri karşılaştırıldığında aktiviteyi önemli ölçüde değiştirebilecek bir farklılığa rastlanmamıştır. Zeolitlerin adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında; Beta' nın metanol adsorpsiyon kapasitesinin ZSM-5' inkinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [38]. Bu farklılığa, Beta zeolitinde bulunan zayıf silanol gruplarının (SiOH) aktif merkez gibi davranmaları sebep oluyor olabilir. Büyük miktarda metanolün silanol gruplarına fiziksel olarak adsorplanarak MTBE sentezi sırasında reaktan rezervuarı rolü oynadıkları düşünülmektedir. Bir başka çalışmada HZSM-5 üzerinde metanol moleküllerinin birbirlerine bağlanarak metanol kümeleri oluşturdukları gösterilmiştir [64]. NMR ile MTBE sentezinin incelendiği bir çalışmada, reaksiyon sırasında Beta yüzeyinde izobütoksi türlerine rastlanmıştır. İzobütoksinin MTBE sentezinin başında, katalizör yüzeyindeki OH gruplarıyla reaksiyona giren izobüten sayesinde olduğu bildirilmiştir. Alkoksil olarak isimlendirilen bu türler karbenyum iyonuna dönüşebildiklerinden ve o türün özelliklerini taşıdıklarından " karbenyum benzeri tür " olarak da anılmaktadırlar.

Beta zeoliti, MTBE reaksiyonunda ZSM-5 ve diğer zeolitlerden daha aktiftir. Beta ile ZSM-5' in asit merkezlerinin kuvvetleri arasında önemli bir fark bulunmamıştır. Kullanılan Beta zeolitinin yapısındaki asit merkez konsantrasyonu kıyaslama yapılan ZSM-5 türü katalizörlerdeki konsantrasyonlardan bir miktar daha yüksek olmasına karşın, gözlenen aktivite farkını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Beta' nın yüksek aktivitesi metanol adsorplama kapasitesinin yüksek olması ile ilişkili olabilir. Bunun yanı sıra Beta' yı diğer zeolitlerden ayıran en önemli fark dış yüzey

alanının çok yüksek olması ve tanecik boyutunun çok küçük olmasıdır. Dış yüzey alanının yüksek olması sebebiyle difüzyon sınırlamalarının ortadan kalktığı ve bu nedenlerle Beta' nın bu reaksiyonda yüksek aktivite gösterdiği düşünülmektedir.



5. VARGILAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Si/Al oranı 12.5 olan Beta katalizörü ile 333 K, 338 K ve 343 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen MTBE sentez reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir.

333 K' de yapılan reaksiyon testleri sonucu elde edilen veriler değerlendirilerek reaksiyonun görünür hız ifadesi üstel bir ilişki formunda şu şekilde bulunmuştur:

$$-r_{\text{MeOH}} = 88.57(P_{\text{MeOH}})^{-1.755} (P_{\text{IB}})^{0.919}$$

Burada r_{MeOH} mol.g⁻¹.s⁻¹ cinsinden metanolün tüketilme hızını P_{MeOH} ve P_{IB} ise kPa cinsinden sırasıyla metanolün ve izobütenin kısmi basınçlarını göstermektedir. Bu ifade metanolün ve izobütenin kısmi basınçları 6.06-26.34 kPa aralığında olduğunda geçerlidir.

Reaksiyonun hız verileri kullanılarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi 106.98 KJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Reaksiyon için önerilen mekanizmalardan hiçbirisi termodinamik sınırlamalara uymamıştır. Uygun mekanizmanın bulunması için bu çalışmada ayrıntılı olarak incelenmemiş olan alkoksil türlerin olduğu mekanizmaların ve farklı aktif merkezlerin rol aldığı mekanizmaların daha detaylı olarak test edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://shellne.com>
- [2] Parker, J.H., Allen, A., 1972. *Fuel Science*, Oliver & Boyd.
- [3] American Methanol Institute , <http://www.methanol.org>
- [4] Johnson and Anth, 1951. *Fuels and Combustion Handbook*, McGraw Hill Co.
- [5] Schuetzle, D., Siegl, W., 1994, The relationship between Gasoline Composition and Vehicle Hydrocarbon Emissions: *A Review of Current Studies and Future Research Needs, Environmental Health Perspective*, 102
- [6] Environmental Protection Agency, *Assessment of Potential Health Risks of Gasoline Oxygenates with MTBE*, 1993. EPA Report No:600, IR-93/206
- [7] Scherzer, J. ,1990. Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts, Marcel Dekker Inc.
- [8] <http://www.arb.ca.gov/research/resnotes/notes/95-28.htm>
- [9] Piel, W.J., Thomas, R.X., 1990 , Oxygenates for Reformulated Gasoline, *Hydrocarbon Processes*, 69(7), 68-73
- [10] <http://www.epa.gov>
- [11] Izquierdo, J. , Cunill, F., Vila, M., Iborra, M., Tejero, J., 1994, Equilibrium Constant for MTBE and ETBE Liquid Phase Synthesis using C₄ Olefinic Cut, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33, 2830-2835
- [12] Chang, E.J., Leiby, S.M., 1992 , Ethers Help Gasoline Quality, *Hydrocarbon Processes*, 71(2), 41-44
- [13] Tejero, J. , Cunill, F. , Iborra, M. , 1987, Molecular Mechanism of MTBE Synthesis on a Sulphonic Acid Ion Exchange Resins, *Journal of Molecular Catalysis*, 42, 257-268

- [14] Parra, D., Izquierdo, J.F., Cunill, F., Tejero, J., Fite, C., Iborra, M., Vila, M., 1998, Catalytic Activity and Deactivation of Acidic Ion-Exchange Resins in MTBE Liquid Phase Synthesis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 3575-3581
- [15] Kühl, G., Chu, P., 1987, Preparation of MTBE over Zeolite Catalysts, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 26, 365-369
- [16] Tejero, J., Cunill, F. and Izquierdo, J.F., 1998, Vapor-Phase Addition of Methanol to Isobutene on a Macroporous Resin. A Kinetic Study, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28, 1269-1277
- [17] Panneman, H., Beenackers, A., 1995, Influence of the Isobutene/methanol Ratio and of the MTBE Content on the Reaction Rate of the Synthesis of MTBE, *Industrial and Engineering Chemistry Res.*, 34, 3817-3825
- [18] Cunill, F., Iborra, M., Sola, L., Pericas, M.A., 1994, Reaction Calorimetry Study of the Liquid-Phase Synthesis of tert-Butyl Methyl Ether, *Industrial and Engineering Chemistry Res.*, 33, 2578-2583
- [19] Collignon, F., Loenders, R., Martens, J.A., Jacobs, P.A., Poncelet, G., 1999, Liquid Phase Synthesis of MTBE from Methanol and Isobutene over Acid Zeolites and Amberlyst-15, *Journal of Catalysis*, 182, 302-312
- [20] Girolama, M., Lami, M., Marchioma, M., Pescarollo, E., Tagliabue, L., Ancillotti, F., 1997, Liquid Phase Etherification/Dimerization of Isobutene over Sulphonic Acid Resins, *Industrial and Engineering Chemistry Res.*, 36, 4452-4458
- [21] Zhang, T., Datta, R., 1995, Integral Analysis of MTBE Synthesis Kinetics, *Industrial and Engineering Chemistry Res.*, 34, 730-740
- [22] Panneman, H., Beennackers, A., Synthesis of MTBE Catalyzed by Acidic Ion-Exchange Resins. Influence of the Proton Activity, *Industrial and Engineering Chemistry Res.*, 1995, 34, 4312-4325
- [23] Ladisch, M.R., Hendrickson, R.L., Brewer, M. A., Westgate, P. J., 1993, Catalyst-Induced Yield Enhancement in a Tubular Reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Res.*, 32, 1888-1894
- [24] Cunill, F., Vila, M., Izquierdo, M., Tejero, J., 1993, Effect of Water Presence on MTBE and ETBE Liquid Phase Synthesis, *Industrial and Engineering Chemistry Res.*, 32, 564-569

- [25] Gomez, C. , Cunill , F. , Iborra, M. , Izquierdo, F. , Tejero, J. , 1997, Experimental Study of the Simultaneous Synthesis of MTBE and ETBE in Liquid Phase, 36, 4756-4762
- [26] Zhang, T. , Datta, R. , 1995, Ethers from Ethanol 3. Equilibrium Conversion and Selectivity Limitations in the Liquid-Phase Synthesis of Two tert-Hexyl Ethyl Ethers, *Industrial and Engineering Chemistry Res.*, 34, 2237-2246
- [27] Collignon, F., Mariani, M., Moreno, S., Remy, M., Poncelet, G., 1997, Gas Phase Synthesis of MTBE from Methanol and Isobutene over Dealuminated Zeolites, *Journal of Catalysis*, 166, 53-66
- [28] Hutchings, G.T., Nicolaides, C.P. and Scurrall, M.S., 1992, Developments in the Production of Methyl tert-butyl Ether, *Catalysis Today*, 15, 23-49
- [29] Nikolopoulos, A.A. , Oukaci, R., Goodwin, J. G., Marcelin, G., 1994, High Temperature Formation of MTBE on Zeolites, *Catalysis Letters*
- [30] Ancillotti, M., Mauri, M., Pescarollo, E., and Romagnoni, L., 1978, *Journal of Molecular Catalysis*, 4, 37
- [31] Torck, B. and Gicquel A. ,1983, Synthesis of Methyl Tertiary Butyl Ether Catalyzed by Ion-Exchange Resin. Influence of Methanol Concentration and Temperature, *Journal of Catalysis*, 83, 9-18
- [32] Kogelbauer, A., Nikolopoulos, A.A., Oukaci, R., Goodwin, J.G., Marcelin, G., 1994, Gas Phase Synthesis of MTBE on Post Synthesis Modified Zeolites, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84, 1685-1692
- [33] Nikolopoulos, A.A., Kogelbauer, A., Goodwin J.G., Marcelin, G.,1994, Gas Phase Synthesis of MTBE on Acid Zeolites, *Applied Catalysis A: General*
- [34] Pien, S.I. and Hatcher, W.J., 1990, *Chemical Engineering Community*, 93, 257
- [35] Kogelbauer, A., Goodwin, J.G. and Lercher, J.A., 1995, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 8777
- [36] Kogelbauer, A., Nikolopoulos, A.A., Goodwin, J.G. , Marcelin, G., 1995, Reactant Adsorption and its Impact upon MTBE Synthesis on Zeolites, *Journal of Catalysis*, 152, 122-129
- [37] Hunger, M., Horvath, T., Weitkamp, J., 1998, MTBE Synthesis on H-Beta investigated by in situ MAS NMR spectroscopy under continuous-flow conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 22, 356-367

- [38] Horvath, T., Seiler, M., Hunger, M., 2000, A Comparative study of methyl-tert butyl ether synthesis on zeolites HY, HBeta, Hbeta/F and HZSM-5 by in situ MAS NMR spectroscopy under flow conditions and on-line gas chromatography, *Applied Catalysis (A)*, 193, 227-236
- [39] Zeolyst International, "Zeolite Question and Answer Page",
<http://www.zeolyst.com.faq.html>
- [40] [http://www.Nationalzeoliteindustries/Historical Development of Zeolite Chemistry](http://www.Nationalzeoliteindustries/Historical%20Development%20of%20Zeolite%20Chemistry)
- [41] [http://www.Nationalzeoliteindustries/Structural Features of Zeolites](http://www.Nationalzeoliteindustries/Structural%20Features%20of%20Zeolites)
- [42] Szostak, R., Molecular Sieves, 1978. Van Nostrand Reinhold, NY.
- [43] Breck, D.W., Zeolite Molecular Sieves, 1974. Wiley, NY.
- [44] <http://www.zeonar.com>
- [45] <http://www.zeolyst.com/faq>
- [46] Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C., 1991. Introduction to Zeolite Science and Practice. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol 58, Elsevier
- [47] Venuto, P. B., Habib, J. Jr., 1979. Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysis, Marcel Dekker Inc.
- [48] Derouane, E. G., eds., 1992. Zeolites Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, Kluwer AC, 373-436
- [49] Boreskov, G.K. and Minachev, Kh.M., 1979. Factors Determining The Activity and Selectivity of Zeolite Containing Cracking Catalysts, *Application of Zeolites in Catalysis*, 65-85
- [50] <http://neumann.zeolite.com/applications>
- [51] Wadlinger, R. L., 1967. Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite, US Patent No: 3,308,069
- [52] Kunkeler, P.J., Zuurdeeg, B.J., van der Waal, J.C., Van Bokhoven, J. A., Koningberger, D.C., van Bekkum, H., 1998, Zeolite Beta: The Relationship between Calcination Procedure, Aluminum Configuration, and Lewis Acidity, *Journal of Catalysis*, 80, 234-244
- [53] Borade, R. B., Clearfield, A., 1996, Preparation of Aluminum - Rich Beta Zeolite, *Microporous Materials*, 5(5), 289-297

- [54] Meier, W.M., Olson, O.H., Baerlocher, Ch., 1996, Atlas of Zeolite Structure, 4th.Ed., Elsevier.
- [55] Smirniotis, P., Ruckenstein, E., 1995, Alkylation of Benzene or Toluene with MeOH or C₂H₄ over ZSM-5 or Beta Zeolite: Effect of the Zeolite Pore Openings and of the Hydrocarbons Involved on the Mechanism of Alkylation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 1517-1528
- [56] Siffert, S., Gaillard, L., Su, B-L., 2000, Alkylation of benzene by propene on a series of Beta zeolites toward a better understanding of the mechanism, *Journal of Molecular Catalysis*, 153, 267-279
- [57] Freese, U., Heinrich, F., Roessner, F., 1999, Acylation of aromatic compounds on H-Beta Zeolites, *Catalysis Today*, 49, 237-244
- [58] Vogel, A. I., 1989. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis, Longman , 5th. Ed., NY.
- [59] Fogler, S. , Elements of Chemical Reaction Engineering, 2nd Ed., Prentice Hall
- [60] Iborra, M., Izquierdo, J., Cunill, F., Tejero, J., 1992, Application of the Response Surface Methodology to the Kinetic Study of the Gas Phase Addition of Ethanol to Isobutene on a Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Resin, *Industrial and Engineering Chemistry Res.*, 31,1840-1848
- [61] Fite, C., Tejero, J., Iborra, M., Cunill, F. and Izquierdo, J.F., 1998, Enhancing MTBE Rate Equation by Considering Reaction Medium Influence, *AIChE Journal*, 44(10), 2273-2279
- [62] Treacy, M.M.J., Higgins, J.B. and Ballmoos, G., Collection of Simulated XRD Patterns for Zeolites, 3th Ed., Elsevier
- [63] Koçak, B., 2001, *H-ZSM-5 Tipi Katalizörlerin MTBE Sentez Aktivitelerinin Artırılması*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İ.T.Ü
- [64] Marcelin, G., Goodwin, Jr., J.G., Nikolopoulos, A.A, Kogelbauer, A., 1995, Reactant Adsorption and Its Impact Upon MTBE Synthesis on Zeolites, *Journal of Catalysis*, 152, 122-129

EKLER

EK A MEKANİZMALARIN REGRESYON SONUÇLARI

Tablo A.1 Reaksiyon Mekanizmalarının Regresyon Sonuçları (1.Grup)

Mekanizma	Model	Korelasyon Katsayısı	Salınım Aralığı	Parametre
1.1	1	0.94	35.9-564 -0.0456-0.0615 -0.936-(-0.367)	$K=300.2 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-2}$ $K_1=7.973 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ $K_2=-.653 \text{ kPa}^{-1}$
1.1	2	< 0		
1.1	3	< 0		
1.2	4	0.97	689-2234 -0.1097-0.0266 0.393-0.4708	$K=146.6 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-2}$ $K_1=7.795 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ $K_2=0.3925 \text{ kPa}^{-1}$
1.3	5	0.98	338.2-572.6 -7.797 $\times 10^{-4}$ -0.0115 0.127-0.1536	$K=452.2 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-2}$ $K_1=5 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ $K_2=0.14 \text{ kPa}^{-1}$
1.3	6	< 0		
1.3	7	< 0		
1.4	8	0.2574	- (-0.069)- 0.424	$K=10.245 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-4}$ $K_1=7.53 \times 10^{-9} \text{ kPa}^{-1}$ $K_2= 0.176 \text{ kPa}^{-2}$
1.5	9	0.8928	270-3800 0.059-0.14 0.0053-0.00841	$K=2035 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-4}$ $K_1=0.010 \text{ kPa}^{-1}$ $K_2=0.00685 \text{ kPa}^{-2}$
1.5	10	0.9805	3.15-4.405 0.0176-0.028	$K=3.788 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$ $K_2=0.0225 \text{ kPa}^{-2}$
1.5	11	< 0		
1.6	12	< 0		
1.7	13	< 0		
1.8	14	0.3839	- - -	$K=4.95 \times 10^{-8} \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$ $K_1=0.0565 \text{ kPa}^{-1}$ $K_2=2755 \text{ g.mol}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$

Tablo A.1 Reaksiyon Mekanizmalarının Regresyon Sonuçları (1.Grup) (devam)

Mekanizma	Model	Korelasyon Katsayısı	Salınım Aralığı	Parametre
1.9	15	0.8265	-	$K=2.18 \times 10^{-13} \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-2}$
			-	$K_1=0.5284 \text{ kPa}^{-1}$
			-	$K_2=29.85 \text{ g.mol}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
1.10	16	< 0		
1.11	17	< 0		
1.12	18	0.3379	-	$K=4639 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-4}$
			-	$K_1=0.1042 \text{ kPa}^{-2}$
			-	$K_2=6.93 \text{ kPa}^{-1}$
1.13	19	0.7807	-	$K=1794 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-4}$
			-	$K_1=0.01218 \text{ kPa}^{-2}$
			-	$K_2=0.4798 \text{ kPa}^{-2}$
1.14	20	0.9339	-	$K=647.5 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-4}$
			-	$K_1=0.00471 \text{ kPa}^{-2}$
			-	$K_2=0.02 \text{ kPa}^{-2}$
1.15	21	0.9339	-	$K=647.5 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-4}$
			-	$K_1=0.471 \text{ kPa}^{-1}$
			-	$K_2=2.095 \text{ kPa}^{-1}$
1.15	22	0.7539	-	$K=1943 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-4}$
			-	$K_2=276.8 \text{ kPa}^{-2}$
1.15	23	< 0		
1.16	24	0.5093	-	-
1.16	25	0.13171	-	$K=7.066 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
			-	$K_1=7.22 \text{ kPa}^{-1}$
1.16	26	0.13160	-	$K=111451090 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
			-	$K_2=114539 \text{ kPa}^{-1}$
1.17	27	0.5093	-	-
1.17	28	1		
1.17	29	1		
1.18	30	< 0		
1.18	31	< 0		
1.18	32	< 0		
1.19	33	0.8888	-	$K=6321 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-2}$
			-	$K_1=0.0414 \text{ kPa}^{-1}$
			-	$K_2=6.13 \text{ kPa}^{-1}$

Tablo A.1 Reaksiyon Mekanizmalarının Regresyon Sonuçları (1.Grup) (devam)

Mekanizma	Model	Korelasyon Katsayısı	Salınım Aralığı	Parametre
1.20	34	0.091		
1.20	35	İ		
1.21	36	0.1303	-	$K=474 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
			-	$K_1=17.19 \text{ g.mol}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
			-	$K_2=42.618 \text{ g.mol}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
1.22	37	0.1303	-	$K=474 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
			-	$K_1=17.19 \text{ g.mol}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
			-	$K_2=42.618 \text{ g.mol}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
1.23	38	0.1303	-	$K=474 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
			-	$K_1=17.19 \text{ g.mol}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$
			-	$K_2=42.618 \text{ g.mol}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$

İ Çözüme ulaşamadı.

Tablo A.2 Reaksiyon Mekanizmalarının Regresyon Sonuçları (2.Grup) (2)

Mekanizma	Model	Korelasyon Katsayısı	Salınım Aralığı	Parametre
2.1	1	0.81	- -	$K=970.9 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-2}$ $K_1=9.96 \text{ kPa}^{-1}$ $K_2=0$ $K_3=0$
2.1	2	<0		
2.1	3	<0		
2.1	4	<0		
2.2	5	0.97963	675-2333 0.3097-0.4751 (-3.03)-4.545	$K=1495 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$ $K_1=0.3942 \text{ kPa}^{-1}$ $K_2=6.28 \times 10^{-9} \text{ kPa}^{-1}$ $K_3=0.715$
2.2	6	<0		
2.2	7	<0		
2.3	8	0.8524	-	$K=1124 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-4}$ $K_1=0.0837 \text{ kPa}^{-1}$ $K_2=0.0279 \text{ kPa}^{-2}$ $K_3=0.00308 \text{ kPa}^{-1}$

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında İstanbul'da doğan Begüm TOKAY, 1994'te Üsküdar Halide Edip Adıvar Lisesi'ni bitirdi. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 1 sene İngilizce hazırlıktan sonra başladığı lisans eğitimini 1999 yılında Kimya Mühendisi olarak tamamladı. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 1999 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir.

