

**HETEROJEN KATALİZÖR VARLIĞINDA BENZİL ALKOL İLE BENZENİN
BENZİLASYON TEPKİMESİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Deniz KARABULUT

Eskişehir, 2018

**HETEROJEN KATALİZÖR VARLIĞINDA BENZİL ALKOL İLE BENZENİN
BENZİLASYON TEPKİMESİNİN İNCELENMESİ**

Deniz KARABULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sema AKYALÇIN

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Mayıs 2018

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Deniz KARABULUTUN “Heterojen Katalizör Varlığında Benzil Alkol ile Benzenin Benzilasyon Tepkimesinin İncelenmesi” başlıklı tezi 30/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Sema AKYALÇIN
Üye	: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU
Üye	: Prof. Dr. Osman Sermet KABASAKAL

Prof. Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

HETEROJEN KATALİZÖR VARLIĞINDA BENZİL ALKOL İLE BENZENİN BENZİLASYON TEPKİMESİNİN İNCELENMESİ

Deniz KARABULUT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2018

Danışman: Doç. Dr. Sema AKYALÇIN

Bu çalışmada heterojen katalizör varlığında benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesi ile difenilmetan sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimede katalizör olarak kullanılmak üzere MCM-22 zeoliti, hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmiştir. Ayrıca, H-MCM-22 katalizörünün üzerine yaş emdirme yöntemi ile Cu ve Ni metal yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan tüm katalizörler; X-Işını Kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), endüktif-eşleşmiş plazma spektrometrisi (ICP-MS), N₂-adsorpsiyonu/desorpsiyonu, amonyak desorpsiyonu (NH₃-TPD) yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Hazırlanan katalizörler, sabit tepkime koşullarında benzenin benzil alkol ile benzilasyon tepkimesinde kullanılmış ve katalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Tepkimede kullanılmak üzere hazırlanan tüm katalizörler içerisinde H-MCM-22 katalizörünün en iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. H-MCM-22 katalizörü varlığında 80 °C tepkime sıcaklığında, 56/1 benzen/benzil alkol mol oranında katalizör miktarının tepkime hızına ve DFM verimine etkisi incelenmiş ve optimum katalizör miktarı belirlenmiştir. Optimum katalizör miktarında H-MCM-22 katalizörü varlığında tepkime sıcaklığının (70, 75 ve 80 °C) ve reaktant-mol oranının (30/1, 56/1 ve 80/1) tepkime hızına ve DFM verimine etkisi incelenmiştir. 80 °C tepkime sıcaklığında, 56/1 benzen/benzil alkol mol oranında ve $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 360 iken üç saatlik tepkime süresi sonunda benzil alkol dönüşümü % 99,3 DFM verimi % 92,1 olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte H-MCM-22 katalizörünün bu tepkime için tekrar kullanılabilirliği de araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: H-MCM-22, metal yükleme, benzilasyon, benzil alkol, difenilmetan, dibenzileter, polialkil benzen

ABSTRACT

INVESTIGATION OF BENZYLATION OF BENZENE WITH BENZYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF HETEROGENEOUS CATALYST

Deniz KARABULUT

Department of Chemical Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, May 2018

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sema AKYALÇIN

In this study, the benzylation of benzene with benzyl alcohol (BnOH) to synthesize diphenylmethane (DPM) was performed in the presence of heterogenous catalyst. The MCM-22 zeolite used as a catalyst in this reaction was produced by hydrothermal synthesis method. Furthermore, the deposition of Ni and Cu metals on H-MCM-22 catalyst was carried out by wet impregnation method. All the prepared catalysts were characterized by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), inductively coupled plasma spectroscopy (ICP-MS), N₂ - adsorption/desorption and NH₃-TPD methods.

The prepared catalysts were used in the benzylation of benzene with benzyl alcohol under the same reaction conditions and their catalytic activities were compared with each other. It was observed that H-MCM-22 catalyst shows the best catalytic activity among the prepared catalysts used in the reaction. The effects of catalyst amount on the reaction rate and yield of diphenylmethane were investigated in the presence of H-MCM-22 at 80 °C of reaction temperature, benzene/benzyl alcohol molar ratio of 56/1 and optimum catalyst amount was determined. The effects of reaction temperature (70, 75 and 80 °C) and reactant-mol ratio (30/1, 56/1 and 80/1) on the reaction rate and yield of diphenylmethane were investigated in the presence of H-MCM-22 at the optimum catalysts amount. At the end of three hours of reaction time, the conversion of benzyl alcohol and yield of diphenylmethane were obtained as % 99,3 and %92,1, respectively, for the temperature reaction of 80 °C, benzene/benzyl alcohol molar ratio of 56/1 and $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ rate of 360. Additionally, the reusability of H-MCM-22 catalyst was investigated for this reaction.

Keywords: H-MCM-22, metal impregnation, benzylation, benzyl alcohol, diphenylmethane, dibenzylether, polyalkylated benzene

TEŐEKKÖR

Tez çalıőmamda bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç Dr. Sema AKYALÇIN'a,

Sentezlenen katalizörlerin; taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülerinin alınmasında yardımcı olan ODTÖ Merkez Laboratuvarına ve Anadolu Üniversitesi Bitki, Bitkisel İlaç ve Araştırmalar Merkezine,

Endüktif eşleşmiş plazma - kütle spektrometresi ile gerçekleştirilen elementel analizler sırasında yardımlarını, bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Bitki, Bitkisel İlaç ve Araştırmalar Merkezine (AUBİBAM) ve Sayın Öğr. Gör. Fadime KARAER'e,

Bu süreçte yardım ve desteklerini esirgemeyen bölüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Maddi/manevi desteklerini, sevgi ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve her daim yanımda olan sevgili anne, baba ve kardeşime teşekkür ederim.

Deniz KARABULUT

Mayıs 2018

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Deniz KARABULUT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAFASI	i
JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
GÖRSELLER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KATALİZÖRLER	7
2.1. Homojen ve Heterojen Katalizörler	8
2.1.1. Homojen katalizörler	8
2.1.2. Heterojen katalizörler	9
2.1.2.1. Destekli katalizörler	9
2.2. Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırılması	12
3. KARAKTERİZASYON	13
3.1. X-Işını Kırınım Metodu	13
3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu	13
3.3. Endüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi	14
3.4. Azot Adsorpsiyonu/Desorpsiyonu	14
3.5. Sıcaklık Programlı Desorpsiyon	15
4. ZEOLİTLER	17
4.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması	17
4.2. Doğal ve Sentetik Zeolitler	19

4.2.1. Doğal zeolitler	19
4.2.2. Sentetik zeolitler	20
4.2.2.1. <i>MWW kodlu sentetik bir zeolit türü olan MCM-22</i>	21
4.3. Zeolitlerin Katalitik Özellikleri	23
4.3.1. Şekil seçiciliği	24
4.3.2. Zeolitlerin asidik kuvvetleri	27
4.3.3. Metal yüklü zeolitler	29
4.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları	31
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	34
5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	34
5.2. Katalizör Hazırlama	34
5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu	35
5.4. Benzilasyon Tepkimesi Deney Sistemi ve Yöntemi	36
5.4.1. Katalizör türünün tepkime hızı üzerine etkisi	40
5.4.2. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerine etkisi	40
5.4.3. Tepkime sıcaklığının tepkime hızı üzerine etkisi	40
5.4.4. Reaktant-mol oranının tepkime hızı üzerine etkisi	40
5.4.5. H-MCM-22 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği	40
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLANMASI	42
6.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	42
6.1.1. X-Işını kırınımı analiz sonuçları	42
6.1.2. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları	43
6.1.3. Katalizörlerin endüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometresi sonuçları	45
6.1.4. Azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu analiz sonuçları	46
6.1.5. Sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu analiz sonuçları	50
6.2. Benzilasyon Tepkimesi Sonuçları	53
6.2.1. Katalizör türünün tepkime hızı üzerine etkisi	53
6.2.2. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerine etkisi	55

6.2.3. Tepkime sıcaklığının tepkime hızı üzerine etkisi	57
6.2.4. Reaktant-mol oranının tepkime hızı üzerine etkisi	59
6.2.3. H-MCM-22 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği	61
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69
KAYNAKÇA	71
ÖZGEÇMİŞ	

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2. 1. Katalizör destek malzemeleri ve uygulama alanları	10
Tablo 2. 2. Fiziksel/kimyasal özellikler ve etki bakımından katalizör destek malzemesi seçimi	11
Tablo 2. 3. Homojen ve heterojen katalizörlerin etkinlikleri ve özellikleri bakımından karşılaştırılması	12
Tablo 4. 1. En yaygın kullanılan bazı zeolit türlerinin gözenek sistemlerine ait bilgiler	19
Tablo 4. 2. En yaygın bulunan doğal zeolitler ve yapısal özellikleri	20
Tablo 4. 3. Moleküler çaplar ve zeolitlerin gözenek büyüklükleri	25
Tablo 4. 4. Artan Si/Al oranına göre asidik zeolitlerin sınıflandırılması	28
Tablo 4. 5. Zeolitlerin kullanıldığı bazı önemli katalitik süreçler	32
Tablo 6. 1. Katalizörlerin elementel kompozisyonları	46
Tablo 6. 2. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin N ₂ -adsorpsiyonu/desorpsiyonu ile belirlenen fiziksel özellikleri	50
Tablo 6. 3. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin ölçülen asidik merkez derişimleri	52
Tablo 6. 4. H-MCM-22 katalizörünün I., II. ve IV. Kullanımlarında; farklı zamanlarda elde edilen BnOH dönüşümleri ile DFM, DBE ve PAB verimleri	62
Tablo 6. 5. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin fiziksel özellikleri .	66
Tablo 6. 6. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin ölçülen asidik merkez derişimleri	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1. 1. AlCl ₃ katalizörü varlığında amil klorür ile benzenin Friedel-Crafts tepkimesi	1
Şekil 1. 2. Bir Friedel-Crafts tepkimesi olarak benzil alkol ile benzenin benzilasyonu	3
Şekil 2. 1. Katalizörlerin tepkime mekanizması üzerine etkisi	7
Şekil 3. 1. Katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	14
Şekil 3. 2. H-ZSM-5 zeolitinin NH ₃ -TPD profili	16
Şekil 4. 1. Zeolitlerin temel yapısı, gözenek ve kanallarında katyonların yer alması	20
Şekil 4. 2. MCM-22 zeolitinin X-Işını kırınımı deseni	21
Şekil 4. 3. MCM-22 zeolitinin kristalin yapısı	22
Şekil 4. 4. Hidrokarbonların parçalanması	25
Şekil 4. 5. Toluenin metilasyonu tepkimesi	26
Şekil 4. 6. <i>m</i> -Ksilenin bozunumu tepkimesi	27
Şekil 4. 7. Amonyak gazının uzaklaştırılması ile hidrojen form zeolitlerin elde edilmesi	28
Şekil 4. 8. Lewis ve Bronsted asidik merkezleri	29
Şekil 4. 9. Metal yüklü zeolitlerin bifonksiyonel davranışı: izomerizasyon ve hidrojenasyon	30
Şekil 5. 1. Tepkime karışımını oluşturan bileşenlerin alıkonulma süreleri (dk) ..	38
Şekil 5. 2. BnOH için kalibrasyon doğrusu	39
Şekil 5. 3. DFM için kalibrasyon doğrusu	39
Şekil 5. 4. DBE için kalibrasyon doğrusu	39

Şekil 6. 1. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin X-Işını kırınım desenleri	42
Şekil 6. 2. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri	46
Şekil 6. 3. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerine ait mikro ve mezo gözenek genişliği dağılımları	47
Şekil 6. 4. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerine ait ortalama mikro gözenek çapı dağılımları	49
Şekil 6. 5. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin NH ₃ -TPD profilleri	51
Şekil 6. 6. Farklı katalizörler varlığında BnOH dönüşümünün zamana bağlı değişimi (T = 80 °C, Bn/BnOH = 56/1, m _{katalizör} (mg)/V _{BnOH} (ml) = 240)	53
Şekil 6. 7. Farklı katalizörler varlığında DBE veriminin zamana bağlı değişimi (T = 80 °C, Bn/BnOH = 56/1, m _{katalizör} (mg)/V _{BnOH} (ml) = 240)	53
Şekil 6. 8. Farklı katalizörler varlığında DFM veriminin zamana bağlı değişimi (T = 80 °C, Bn/BnOH = 56/1, m _{katalizör} (mg)/V _{BnOH} (ml) = 240)	54
Şekil 6. 9. Farklı katalizör miktarları varlığında BnOH dönüşümünün zamana bağlı değişimi (T = 80 °C, Bn/BnOH = 56/1, m _{katalizör} (mg)/V _{BnOH} (ml) = 120 - 480)	55
Şekil 6. 10. Farklı katalizör miktarları varlığında DBE veriminin zamana bağlı değişimi (T = 80 °C, Bn/BnOH = 56/1, m _{katalizör} (mg)/V _{BnOH} (ml) = 120 - 480)	56
Şekil 6. 11. Farklı katalizör miktarları varlığında DFM veriminin zamana bağlı değişimi (T = 80 °C, Bn/BnOH = 56/1, m _{katalizör} (mg)/V _{BnOH} (ml) = 120 - 480)	56

Şekil 6. 12. Farklı tepkime sıcaklıklarında BnOH dönüşümünün zamana bağlı değişimi ($T = 70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Bn/BnOH} = 56/1$, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)} = 360$)	57
Şekil 6. 13. Farklı tepkime sıcaklıklarında DBE veriminin zamana bağlı değişimi ($T = 70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Bn/BnOH} = 56/1$, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)} = 360$)	58
Şekil 6. 14. Farklı tepkime sıcaklıklarında DFM veriminin zamana bağlı değişimi ($T = 70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Bn/BnOH} = 56/1$, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)} = 360$)	58
Şekil 6. 15. Farklı Bn/BnOH molar oranlarında BnOH dönüşümünün zamana bağlı değişimi ($T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Bn/BnOH} = 30/1 - 80/1$, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)} = 360$)	59
Şekil 6. 16. Farklı Bn/BnOH molar oranlarında DBE veriminin zamana bağlı değişimi ($T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Bn/BnOH} = 30/1 - 80/1$, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)} = 360$)	60
Şekil 6. 17. Farklı Bn/BnOH molar oranlarında DFM veriminin zamana bağlı değişimi ($T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Bn/BnOH} = 30/1 - 80/1$, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)} = 360$)	60
Şekil 6. 18. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin X-Işını kırınım desenleri	64
Şekil 6. 19. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	65
Şekil 6. 20. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerine ait mikro ve mezo gözenek dağılımları	66
Şekil 6. 21. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin NH_3 -TPD profilleri	67

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 4. 1. Silisik asit kullanılarak sentezlenen MCM-22 zeolitin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	23
Görsel 4. 2. Islak emdirme sırasında gözeneklerde aktif faz birikimi (a) ve sonrasında uygulanan kurutma işleminin etkisi (b)	31
Görsel 5. 1. Deney Sistemi	37
Görsel 6. 1. H-MCM-22 katalizörünün taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri	43
Görsel 6. 2. Ni-MCM-22 katalizörünün taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri	44
Görsel 6. 3. Cu-MCM-22 katalizörünün taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri	45

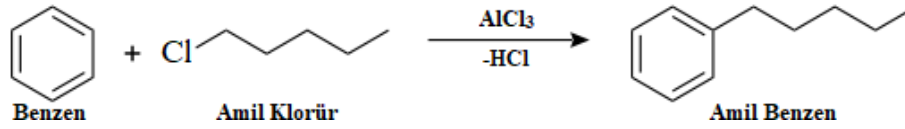
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bn:	Benzen
BnOH:	Benzil Alkol
BET:	Özgül Yüzey Alanı
DBE:	Dibenzil eter
DFM:	Difenil metan
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
PAB	Polialkil benzen
SEM:	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopi)
S _{BET} :	Yüzey alanı
S _D :	Dış yüzey alanı
S _M :	Mikro gözenek yüzey alanı
V _{Mr} :	Mikro gözenek hacmi
V _T :	Toplam gözenek hacmi
V _{Mz} :	Mezo gözenek hacmi
XRD:	X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Friedel-Crafts tepkimesi, aromatik halkalardaki C-C bağı oluşturmada kullanılan sentetik bir yöntemdir. Bu proseste; C-H bağı, aromatik sistemde C-C bağı ile değiştirilir. Gümümüzde; bu tepkime, özellikle büyük ölçekli petrokimyasalların üretiminde olmak üzere birçok endüstriyel uygulamaya sahiptir. Ayrıca; hidrokarbonlar, ketonlar, asitler, fenoller ve fenol eterler gibi değerli kimyasalların üretiminde de kullanılmaktadır (Sadiq vd., 2018).

1887 yılında Fransız kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı kimyacı James Mason Crafts; $AlCl_3$ katalizörü varlığında amil klorür ile benzenin tepkimesi sonucunda amil benzenin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu tepkime ile organik sentezde kullanılan Lewis asit tanımlanmış ve Friedel-Crafts alkilasyonunun ilk çalışması gerçekleştirilmiştir (Rueping ve Nachtsheim, 2010). Çalışmanın tepkime basamağı Şekil 1.1’de verilmektedir.



Şekil 1. 1. $AlCl_3$ katalizörü varlığında amil klorür ile benzenin Friedel-Crafts tepkimesi (Rueping & Nachtsheim, 2010)

Friedel-Crafts tepkimesi; $AlCl_3$ varlığında alkil halojenürlerin veya açıl halojenürlerin tepkimesinden açığa çıkan alkil veya açıl katyon türleri ile elektronca zengin aromatiklerin iyonik (polar) alkilasyonu veya açilasyonudur (Togo, 2004).

Aromatik (eski Yunanca, “aroma”) terimi hoş kokulu anlamına gelmektedir. Bu yüzden, hoş kokulu birçok madde aromatik bileşikler olarak adlandırılmaktadır. Bu organik bileşiklerin birçoğu, bir veya daha fazla gruba bağlı benzen halkası içermektedir (Rawn, 2015).

Aromatik hidrokarbonların alkilasyonunda katalizör olarak metal halojenürler (alüminyum ve baryum klorür, baryum florür v.b.), metal oksitler, zeolitler, protonik asitler (sülfürik asit, hidroflorik asit ve fosforik asit gibi) ve sülfonik reçineler kullanılabilir. Bu katalizörlerin en aktif olanları asidik bir proton içeren Bronsted asitleridir. Lewis asitleri olan metal halojenürler, bu şekilde kullanıldığında aktif alkilasyon katalizörleri değildirler ve hidrohalik asit gibi yardımcı bir katalizörün az

miktarda eklenmesi ile aktive edilmelidirler. Yardımcı katalizör Lewis asit ile tepkimeye girer ve bu şekilde Bronsted asit üretilir (Perego ve Pollesel, 2010).

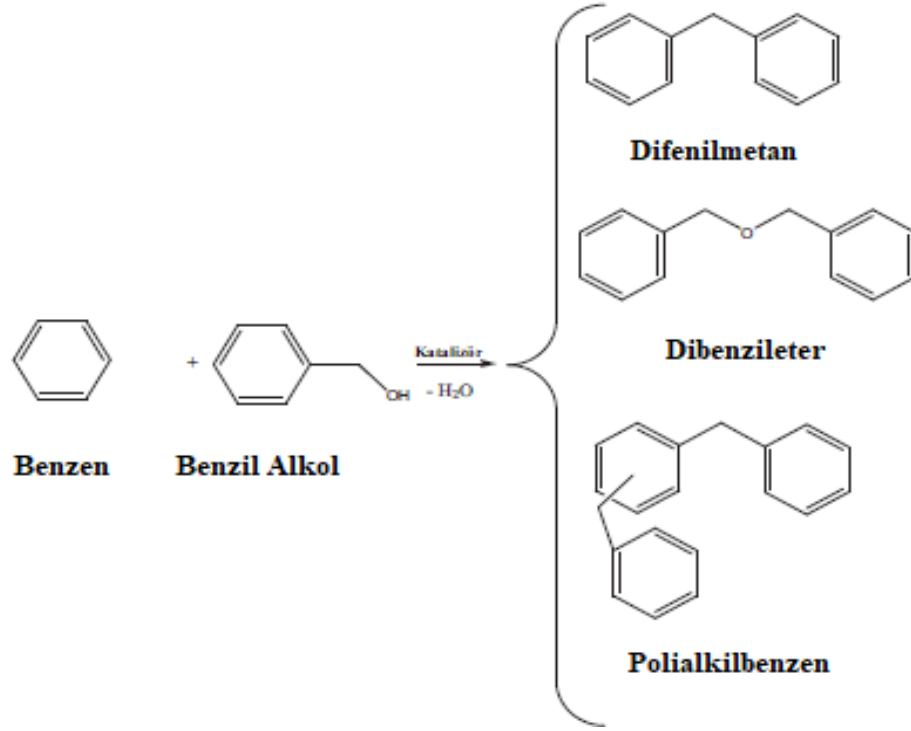
Aluminyum klorür, sıvı faz Friedel-Crafts alkilasyon/açılma tepkimeleri için yaygın bir şekilde kullanılan verimli bir homojen katalizördür. Ancak homojen katalizörlerin kullanımını sırasında yaşanan problemlerden dolayı homojen katalizörlerin yerine son yıllarda zeolit, kil, SiO₂-Al₂O₃ modifiyeli metal oksitler, heteropoliasitler gibi heterojen katalizörler kullanılmaya başlanmıştır (Izumı vd., 1992).

Alkilenmiş aromatiklerin önemli bir sınıfı olan benzil grubu eklenmiş aromatikler; petrokimya, kozmetik, boya, ilaç ve diğer birçok kimya endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır (Candu vd., 2011). Aromatik hidrokarboların alkilasyonu; alkil halojenürler, alkoller, alkil sülfatlar ve olefinler gibi çeşitli alkilasyon ajanları ile gerçekleştirilebilir (Perego ve Pollesel, 2010).

Benzilasyon tepkimesinde, benzilasyon ajanı olarak benzil klorür (BnCl) kullanılması durumunda yan ürün olarak hidroklorik asit açığa çıkarken benzil alkol (BnOH) kullanımında yan ürün olarak su oluşmaktadır (Candu vd., 2012).

BnOH, kolay ulaşılabilir ve toksisitesi düşük bir kimyasaldır. Benzil-, allil-, propargil alkollerin Friedel-Crafts alkilasyon tepkimelerinde yan ürün olarak su açığa çıkmakta olması bu süreçlerin çevre dostu olmalarında önemli bir adımdır (Rueping ve Nachtsheim, 2010).

Benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesi, asidik merkezler ile benzil alkolün tepkimesini içeren bir elektrofil ara madde ile ilerler. Bronsted asidik merkezler, benzil alkolü polarize eder ve C₆H₅CH₂⁺ elektrofilini oluşturur. Oluşan bu elektrofillerin benzen halkası ile etkileşimi difenilmetan (DFM) oluşumu ile sonuçlanır (Candu vd., 2011). Benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesi Şekil 1.2'de verilmektedir.



Şekil 1. 2. Bir Friedel-Crafts tepkimesi olarak benzil alkol ile benzenin benzilasyonu
(Candu vd., 2011)

Benzenin benzil alkol ile benzilasyonu sürecinde elde edilen en önemli kimyasal bileşik DFM'dir. Tepkime sırasında DFM'nin yanı sıra dibenzileter (DBE) ve polialkil benzen (PAB) türevleri de üretilmektedir (Noji vd., 2003).

DFM; hoş koku üretiminde (parfümeri ürünleri ve sabun) (Harford ve Vernon, 1956), çözücü olarak (boya üretiminde) (Siggel, 1951), jet yakıtlarının kararlılığını artırmada, metil radikal gruplarının (civa içerikli dimetil grupları gibi) petrokimyasal bozunumunu sağlamada (metan üretiminde) (Taylor ve Smith, 1940), çift gözenek yapılı seramik malzemelerin üretiminde (Tang vd., 2018), benzofenon üretiminde (Correia, 1992), ara ürünler olarak ilaç üretiminde ve yalıtkan malzemelerin üretiminde (Hou ve Okuhara, 2001), böcek ilaçları ve tarım ilaçlarının üretiminde ve polyesterlerin termal kararlılıklarını artırmada (Khadilkar ve Borkar, 1998) kullanılmaktadır.

DBE; parfümlerde, tarım ilaçlarında ve ilaç endüstrisinde kullanılan bazı organik kimyasalların sentezlerinde kullanılmaktadır (Ruso vd., 2016).

DFM; benzenin Friedel-Crafts benzilasyonu ile H₂SO₄, HF, AlCl₃, FeCl₃ veya ZnCl₂ gibi homojen katalizörler varlığında sentezlenebilmektedir

(Hartman, 1934; Phillips,1943). Bu katalizörler; korozyon, yüksek zehirlilik, ayırma işlemlerindeki ve katalizörün geri kazanımındaki problemleri beraberinde getirmektedir. Bu nedenle heterojen katalizörlerin, homojen katalizörlerin yerine kullanılması gerekmektedir.

Narender ve ark.; sabit tepkime koşullarında farklı katalizörler (H-Beta ve H-Mordenit, H-MCM-41, H-ZSM-5, amorf silika) varlığında Bn/BnOH molar oranı 56/1, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 480 ve tepkime sıcaklığı 80 °C iken benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesini gerçekleştirmişler ve BnOH dönüşümü ile DFM verimini belirlemişlerdir. Bir saatlik tepkime süresi sonunda; en yüksek BnOH dönüşümüne (% 100) ve DFM verimine (% 92) H-Beta (Si/Al=15) katalizörü varlığında ulaştıklarını bildirmişlerdir. Ayrıca; H-Beta katalizörü üzerine emdirme yöntemi ile Co, Ni, Pb, La, Ce, Fe, W, Cr, Cu ve Zn metal nitratları kullanılarak % 5 oranında metal depolanmış ve elde edilen katalizörlerin tepkimedeki aktiviteleri aynı tepkime koşulları altında incelenmiştir. Otuz dakikalık tepkime süresi sonunda; en yüksek BnOH dönüşümü (% 99) ve DFM verimi (% 97), W β ve Ce β katalizörleri varlığında elde edilmiştir (Narender vd., 2006).

Sun ve Prins; [3-(trimetoksisilil)propil] heksadesildimetilamonyum klorür şablon molekülünü kullanarak mezo gözenekli ZSM-5 (M-ZSM-5) katalizörünü ve geleneksel ZSM-5 (H-ZSM-5) sentezlemişlerdir. H-ZSM-5 ve M-ZSM-5 katalizörleri varlığında Bn/BnOH molar oranı 80/1, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 300 ve tepkime sıcaklığı 80 °C iken benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesini gerçekleştirmişler ve BnOH dönüşümü ile DFM verimini belirlemişlerdir. H-ZSM-5 ve M-ZSM-5 katalizörleri varlığında BnOH dönüşümlerinin sırası ile % 10 ve % 90 olduğunu ve katalitik aktivitedeki artışın mezo gözeneklerin varlığından kaynaklandığını bildirmişlerdir (Sun ve Prins, 2008).

Saxena ve Viswanadham; ticari olarak temin ettikleri Si/Al oranı 16 olan H-Mordenit zeolitini (SM); 1, 2 ve 3 N'lik nitrik asit çözeltileri ile muamele etmişler ve elde ettikleri katalizörleri sırası ile SM-1, SM-2 ve SM-3 olarak isimlendirmişlerdir. Bu katalizörler varlığında Bn/BnOH molar oranı 30/1, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 1000 ve tepkime sıcaklığı 80 °C iken benzilasyon tepkimesini gerçekleştirmişler ve en yüksek BnOH dönüşümünü (% 98,05) ve DFM verimini (% 97,90) SM-2 katalizörü varlığında elde etmişlerdir. SM-2 katalizörünün gözenek hacim değerinin ve güçlü asidik merkez

derişiminin yüksek olmasından dolayı en iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Saxena ve Viswanadham, 2017).

Li ve ark.; sabit tepkime koşulları altında farklı katalizörler (H-MOR, C-MOR ve Al-MCM-41) varlığında Bn/BnOH molar oranı 98/1, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 500 ve tepkime sıcaklığı 80 °C iken benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesini gerçekleştirmişler ve BnOH dönüşümü ile DFM verimini belirlemişlerdir. HMOR (hiyerarşik form H- Mordenit), Al-MCM-41, CMOR (geleneksel H-Mordenite) katalizörleri varlığında BnOH dönüşümlerinin sırası ile % 99,88, % 40,60, % 17,24; DFM verimlerinin ise sırası ile % 97,02, % 22,20 ve % 14,7 olduğu bildirilmiştir. HMOR katalizörünün ulaşılabilir güçlü asidik merkezleri sayesinde diğer katalizörlerden daha üstün bir etkinlik sergilediği, Al-MCM-41'in güçlü asidik merkezlerinin azlığı sebebiyle düşük katalitik aktiviteye sahip olduğu, CMOR katalizörünün ise gözenek genişliklerinin tepkime için uygun olmaması sebebiyle tepkimedeki en zayıf performansı sergilediğini bildirmişlerdir (Li vd., 2015).

Kamalakar ve ark.; MCM-41 zeoliti üzerine tungstosilisyum asit (HPW), molibdofosforik asit (HPMo), tungstosilik asit (HSiW) gibi çeşitli heteropoliasit türlerinin yüklenmesi ile elde ettikleri katalizörler varlığında Bn/BnOH molar oranı 20/1, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 50 ve tepkime sıcaklığı 90 °C iken benzilasyon tepkimelerini gerçekleştirmişlerdir. İlk bir saatlik tepkime süresi sonunda; en yüksek BnOH dönüşümüne (% 86) ve DFM verimine (% 35), HPW(50)/MCM-41 (üzerine kütlece %50 HPW yüklenmiş MCM-41) katalizörü varlığında ulaştıklarını bildirmişlerdir. MCM-41'in katalitik performansındaki iyileşmenin; HPW'un elektronik doğasından ve elektron verici grupların BnOH'ı daha hızlı polarize etmesinden kaynaklandığı vurgulanmıştır (Kamalakar vd., 2006).

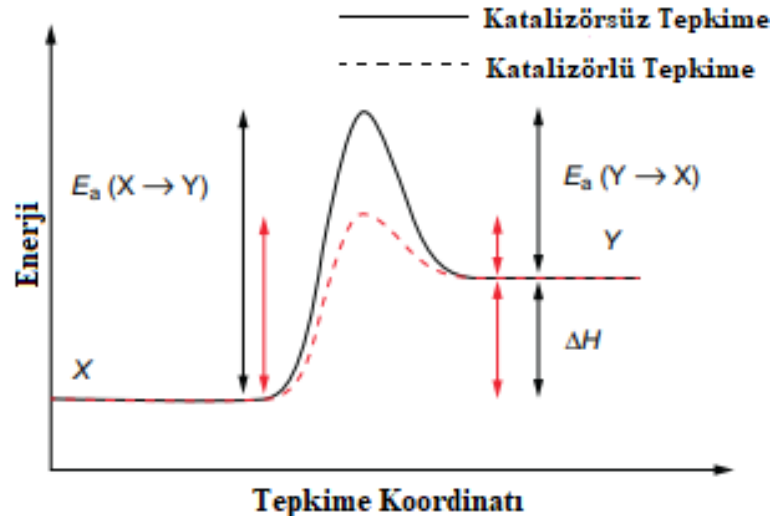
Luo ve ark.; sentezledikleri ve Ada-(i=4,5,6)-16 şeklinde isimlendirdikleri organik şablon molekölü kullanarak MIT-1, heksametilenimin organik şablon maddesini kullanarak MCM-22 ve MCM-56 katalizörlerinin hidrotermal sentezini gerçekleştirmişler ve benzilasyon tepkimesinde kullanmışlardır. Bu katalizörler varlığında Bn/BnOH molar oranı 20/1, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 96 ve tepkime sıcaklığı 85 °C iken MCM-22, MCM-56 ve MIT-1 katalizörleri varlığında BnOH dönüşüm değerlerinin sırası ile % 40, % 44, % 98 mertebesinde olduğunu ve DFM verimlerinin ise sırası ile % 19, % 19, % 65 mertebesinde olduğunu bildirmişlerdir. MIT-1 katalizörünün daha fazla dış yüzey alanı ve asidik merkeze sahip olduğu ve bu

nedenle diğer katalizörlerden daha yüksek katalitik aktivite sergilediği belirtilmiştir (Luo vd., 2015).

Bu tez çalışmasında, heterojen katalizör olarak MCM-22 hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen katalizör üzerine yaş emdirme yöntemi ile Ni ve Cu metal yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin kristalin yapıları XRD ile, elementel kompozisyonları ICP-MS ile, fiziksel özellikleri (yüzey alanı, gözenek hacmi v.b.) N₂ - adsorpsiyonu/desorpsiyonu ile ve asidik merkez derişimleri NH₃-TPD ile belirlenmiştir. Hazırlanan heterojen katalizörler, varlığında benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesi gerçekleştirilmiş ve en yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizör belirlenmiştir. En yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizör varlığında; katalizör miktarının, tepkime sıcaklığının ve reaktant-mol oranının tepkime hızına etkisi incelenmiştir.

2. KATALİZÖRLER

Katalizör kelimesi ilk defa 1835 yılında İsveçli kimyacı Berzellius tarafından kullanılmıştır. Katalizörler, tepkimelerin termodinamik dengesini değiştirmeksizin bir kimyasal sürecin kinetiğini etkileyen maddeler olarak nitelendirilmişlerdir (Ranade ve Joshi, 2016). Katalizörler, tepkime mekanizmalarını değiştirebilirler. Farklı tepkime mekanizmaları Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2. 1. Katalizörlerin tepkime mekanizması üzerine etkisi (Ranade & Joshi, 2016)

Az miktarda katalizör kullanımı ile kimyasal tepkimelerin hızlandırılması olayı kataliz olarak adlandırılmaktadır. Katalizör, reaktantlar ve ürünler aynı fazda bulunuyor ise buna homojen kataliz denir. Kobalt (Co), demir (Fe), rodyum (Ro) metallerinin karbonilleri, organometalik kompleksler ve organik asitlerin metal tuzları bilinen homojen katalizörlerdir. Kobalt ve mangan benzoatların varlığında toluenin oksidasyonu ile benzoik asit eldesi, kobalt ve rodyum karbonillerin varlığında olefinlerden aldehitlerin eldesi homojen katalize örnek olarak verilebilir. Heterojen katalizde, katalizör ve reaktantlar ayrı fazda bulunurlar. İyon değiştirici reçineler, enzimler gibi bazı organik maddeler, oksitler, sülfidler ve metal tuzları gibi inorganik katılar heterojen katalizörlere örnek olarak verilmektedir. Farklı elementler ile geliştirilen demir içerikli katalizörler varlığında gaz fazında amonyak sentezi ve Ni-diyatomid (Ni-kieselguhr) varlığında yenilebilir yağların sıvı fazda hidrojenasyonu heterojen katalize örnek olarak verilebilir (Deutschmann vd., 2003).

2.1. Homojen ve Heterojen Katalizörler

2.1.1. Homojen katalizörler

Asit ve bazlar, metal tuzları, organometalik kompleksler ve enzimler homojen katalizöre örnek olarak verilmektedir. Homojen katalizörler, moleküler olarak dağılım gösterirler ve tepkime ortamında reaktant/ürünlerle aynı fazda bulunurlar. Homojen katalizörlerin bazı avantajları aşağıdaki şekildedir:

- Katalizörün katalitik merkezlerine erişim kolaydır ve düşük sıcaklıklarda yüksek aktivite ve seçicilik gösterebilirler.
- İyi tanımlanmış ve tekrarlanabilir yolla sentezlenebilirler.
- Isı ve kütle transfer dirençleri kolaylıkla elimine edilebilir.
- Hidrojen, karbonmonoksit, oksijen ve olefinler gibi bileşikler hafif tepkime koşulları altında deaktive edilebilirler.
- Homojen katalizlenen tepkimelerde aktif türlerin doğasını, katalitik tepkime basamaklarını ve tepkime mekanizmasını anlamak daha kolaydır.

Homojen katalizörlerin bazı dezavantajları ise aşağıdaki şekildedir:

- Ürünler ve katalizörün endüstriyel ölçekteki ayrımı sırasında ortaya çıkan zorluklar, katalizörün tekrar kullanılabilirliğini ve ekonomik açıdan uygulanabilirliğini etkilemektedir.
- Tepkimede kullanılan pahalı soy metal içerikli katalizörlerin tepkime sonrası geri kazanımı pahalı olabilmektedir.
- Homojen katalizörlerin safsızlıklara ve termal kararlılığa hassasiyeti deaktive olmalarına neden olmaktadır.
- Katalizör ve tepkime karışımının tek fazda olduğu homojen sistemlerde ürünün ayrıştırıldığı distilasyon sürecinde saflaştırma maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır.

Katalizörün ayrımı, tekrar kullanılabilirliği ile ilgili problemlerin üstesinden gelmek için homojen katalizörleri “heterojenize” edebilmek üzerine çalışmalar yürütülmektedir (Chaudhari, 2016).

2.1.2. Heterojen katalizörler

Birçok katı katalizör, gözenekli inorganik katalizörlere dayalıdır. Bu malzemelerin en önemli fiziksel özellikleri; oldukça yüksek yüzey alanlarına, gözenek hacmine, gözenek boyutu dağılımına, parçacık şekline/boyutuna ve dayanımına sahip olmaları şeklindedir. Katalizörlerin özellikle geniş iç yüzeylere sahip olması, kimyasalların adsorbe olabilmesi ve tepkimenin gerçekleşebilmesi bakımından önemlidir. Katalizör yüzeyinin pürüzlü olması, fonksiyonel gruplara sahip olması, organofilik ve hidrofobik olması katalizörün performansında büyük öneme sahiptir. (Clark ve Rhodes, 2000)

Heterojen katalizörlerin, endüstriyel süreçlerde kullanım avantajları aşağıdaki şekildedir (Ranade ve Joshi, 2016):

- Katalizörün reaktant ve ürünler ile ayrı fazda bulunması tepkime ortamından kolayca ayrılmasını ve yeniden kullanımını sağlamaktadır.
- Katı asit katalizörlerin; sülfürik asit, hidroflorik asit gibi mineral asitlere göre daha az aşındırıcı olmalarından dolayı sistemin kurulum maliyetini azaltmaktadır.
- Ürün maksimizasyonunu sağlamak için özel olarak amaca uygun şekilde asidik veya bazik özellikteki sayısız katalizör sentezlenebilmektedir.
- Mikro ve mezo gözenekli yapıları sayesinde ürün seçiciliğini artırmaktadır.

2.1.2.1. Destekli katalizörler

Destekli katalizörler, heterojen katalizörlerin geniş bir grubunu temsil etmekte olup kimya endüstrisinde ve rafineri teknolojilerinde büyük bir ekonomik öneme sahiptirler. Destekli katalizörler, küçük miktarlarda katalitik olarak aktif maddelerin destek olarak adlandırılan gözenekli inert katıların yüzeyine depolanması ile elde edilen heterojen katalizörlerdir. Genel kullarımdaki katalizör destek malzemeleri ise alüminyum oksitler, silika jel, MgO, TiO₂, ZrO₂, alüminasilikatlar, zeolitler, aktive edilmiş karbon ve seramikler gibi gözenekli katılardır. Yaygın olarak kullanılan katalizör destek malzemeleri ve uygulama alanları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2. 1. Katalizör destek malzemeleri ve uygulama alanları (Hagen, 2015)

Katalizör Destek Malzemeleri	Yüzey Alanı (m ² /g)	Uygulama Alanları
γ -Al ₂ O ₃	160 - 300	Kraking, Hidrojenasyon, Dehidrojenasyon
α -Al ₂ O ₃	5 - 10	Hidrojenasyon
Aluminasilikatlar	180 ve üzeri	Kraking, Dehidrasyon
Silika (SiO ₂)	200 - 1000	Polimerizasyon, Hidrojenasyon
Titanyum oksit (TiO ₂)	40 - 200	Oksidasyon
Aktif karbon	600 - 1200	Hidrojenasyon
Killer	50 - 300	Hidrojenasyon, Yoğuşurma
Zeolitler	300 - 600	Rafineri süreçleri, Bifonksiyonel kataliz
Monolitler		Organik sentezler Mekanik destekler

Katalizör destek malzemelerinin görevleri aşağıdaki şekildedir:

- Aktif bileşenlerin tutunumunu sağlamaktadır.
- Aktif bileşenlerin yüksek dağılım içerisinde form bulmasını sağlamaktadır.
- Aktif bileşenlerin kararlılığını sağlamaktadır.
- Özgül yüzey alanının genişlemesini sağlamaktadır.

Katalizör destek malzemelerinin temel işlevi aktif bileşenin yüzey alanını arttırmaktır. Katalitik aktivite genellikle katalizör yüzey alanının artması ile artmaktadır ancak tepkime hızının genellikle katalizör yüzeyinin yapısına daha güçlü bağlı olması nedeni ile artışı lineer değildir. Birçok tepkimede seçicilik, katalizör yüzey alanının artması ile azalmaktadır. Genel bir kural olarak, bazı oksidasyon tepkimelerinde yan ürünlerin oluşumunu engellemek amacıyla düşük yüzey alanlı destekli katalizörler gerekli iken hidrojenin aktivasyonu üzerine kurulu tepkimeler için yüksek yüzey alanlı destekli katalizörler gerekmektedir. Belirli bir aktif bileşen için uygun katalizör desteğinin seçimi oldukça önemlidir. Birçok tepkimede destek, tepkime hızını ve ilerleyişini etkilemektedir. Katalizör destek malzemelerinin seçiminde dikkat edilmesi gereken fiziksel ve kimyasal özellikler bulunmaktadır. Bu özellikler, Tablo 2.2’de verilmektedir.

Tablo 2. 2. Fiziksel/kimyasal özellikler ve etki bakımından katalizör destek malzemesi seçimi (Hagen, 2015)

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Özellikler
Özgül yüzey alanı (Aktivite, Aktif bileşenlerin dağılımı)	Özgül aktivite (Isıl gelişime uyum)
Gözeneklilik (Kütle, Isı transferi)	
Parçacık boyutu ve şekli (Gözenek difüzyonu, Basınç düşüşü)	
Mekanik kararlılık (Aşınma, Dayanıklılık)	Aktif bileşen ile etkileşim (Seçicilik, Bifonksiyonel katalizörler)
Termal kararlılık (Katalizör ömrü, Yenilenebilirlik)	
Yığın yoğunluğu (Birim reaktör başına aktif bileşen içeriği)	Katalizör deaktivasyonu (Sinterleme, Zehirlenmeye karşı dayanıklılık)
Ayrılabilirlik (Toz katalizörlerin filtre edilebilirliği)	Reaktant ve çözücüler arasında etkileşim olmaması

Destekli metal katalizörlerde, destek malzemesi sadece aktif fazın yüzey üzerinde yüksek dağılımını sağlamakla kalmaz; destek malzemesi ile metal arasında çeşitli fiziksel ve kimyasal etkilere neden olan bir etkileşim de vardır.

- *Elektronik etkiler*; Kimyasal bağların oluşumuna bağlı elektron transferi
- *Adhezyon kuvvetleri*; Van Der Waals kuvvetleri
- Metal yüzeyinde indirgenmiş destek bileşenlerinin oluşması
- Sınır yüzeyinde yeni fazların oluşması şeklindedir (Hagen, 2015).

Endüstriyel katalizörlerin performansı, katkı maddeleri ile ayarlanabilir. Bu katkı maddeleri (modifier), katalizörün aktivitesini artırıcı yönde ise promoter olarak adlandırılmaktadır. Bu maddeler katalizörün performansını olumsuz yönde etkileyebilir ve böyle bir durumda katkı maddesi katalizör zehiri olarak davranmaktadır. Katalizöre katkı maddelerinin eklenmesi ile sadece katalitik aktivitenin artması değil ayrıca seçiciliğin istenen ürün lehine olması da istenmektedir. Amonyak sentezinde kullanılan demir bazlı katalizörün Al_2O_3 ve K_2O ile geliştirilmesi bu duruma örnek olarak verilebilir. Alumina, hem dokusal bir promoter olarak saf demirin hızlı sinterleşmesini engellemekte hem de yapısal bir promoter olarak demir yüzeyinde aktif merkezlerin kararlı olmasını sağlamaktadır. Potasyum oksit ise elektronik bir promoter olarak adsorpsiyon kinetiğini, azot molekülünün ayrışmasını ve komşu demir merkezlerinde azotun bağ enerjisini etkilemektedir (Deutschmann vd., 2003).

2.2. Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırılması

Heterojen katalizörler ile reaktant ve ürünler arasında faz ayrımı varken homojen katalizörler ile reaktant ve ürünler aynı fazdadır. Heterojen katalizörlerin sadece yüzey atomları aktifken homojen katalizörlerin her bir bireysel metal atomunun aktif olduğu kabul edilmektedir. Tepkimede; homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre daha yüksek dağılım gösterirler ve homojen katalizlenen tepkimelerde molekül hareketliliğinin daha yüksek olmasından dolayı reaktantların moleküler çarpışma sayısı daha fazladır. Reaktantların aktif merkezlere her yönden ulaşarak tepkimeye girmeleri, homojen katalizörlerin daha az miktarlarda kullanılmasını sağlamaktadır. Endüstriyel ölçekte, sıvı faz tepkimeler için kullanılan homojen katalizörler 200 °C'ye kadar kararlı kalabilmektedirler. Heterojen ve homojen katalizörler, endüstriyel kullanımları sonrası deaktive olmaktadır (Hagen J. , 2015). Homojen ve heterojen katalizörlerin verimlilik ve özellikleri bakımından farklılıkları Tablo 2.3'te verilmektedir.

Tablo 2. 3. *Homojen ve heterojen katalizörlerin etkinlikleri ve özellikleri bakımından karşılaştırılması (Hagen, 2015)*

Verimlilik	Homojen	Heterojen
Aktif merkezler	Bütün metal atomları	Sadece yüzey atomları
Derişim	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Düşük
Difüzyon problemleri	Neredeyse bulunmamaktadır	Var (Kütle transferi, Kontrollü tepkime)
Tepkime koşulları	Düşük sıcaklık (50 -200 °C)	Yüksek sıcaklık (> 250 °C)
Uygulanabilirlik	Sınırlı	Geniş
Aktivite kaybı	Ürünler ile tersinmez tepkime yapabilir	Metal kristalitler sinterleşebilir
Özellik	Homojen	Heterojen
Yapı/Stokiyometri	Belirli	Belirsiz
Modifiye edilebilirlik	Yüksek	Düşük
Termal kararlılık	Düşük	Yüksek
Katalizör ayrımı	Kimyasal bozunma, Damıtma, Özütleme	Filtrasyon
Tekrar kullanılabilirlik	Mümkün olabilir	Kolay
Katalizör kayıplarının maliyeti	Yüksek	Düşük

3. KARAKTERİZASYON

Katalitik aktivite ve seçicilik; katı katalizörlerin yapısına, faz bileşimine, yüzey kimyasal bileşimine, morfolojisine ve dokusuna oldukça bağlıdır. Bu yüzden, katalizörlerin performansı ile yapısı arasındaki bağıntıyı araştırmak ve katı katalizörleri karakterize etmek için kullanılan birçok kimyasal ve fiziksel yöntem bulunmaktadır (Deutschmann vd., 2003).

3.1. X-Işını Kırınım Metodu

Bu metot, periyodik atomik düzlemler aracılığı ile kırınan X-Işınları ve kırınan ışının açısı üzerine kurulu bir ilkedir. X-Işını kırınım metodunun geometrik yorumu eşitlik 3.1’de verilen Bragg yasası ile açıklanmaktadır.

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin(\Theta) \quad (3.1)$$

Eşitlik 1.1’de yer alan n , λ , d_{hkl} ve Θ değerleri sırası ile kırınım açısını, ışın demetlerinin dalga boyunu (nm), kafes boşluğunu (nm) ve kırınan ışının açısını ($^{\circ}$) ifade etmektedir (Epp, 2016).

X-Işını kırınım metodu ile bir malzemenin kristal yapısı ya da amorflik durumu belirlenebilmektedir. X-Işını kırınımı cihazı; X-Işını kaynağı, düz zemin üzerine monteli ve dönel hareket yapan bir ganyometre ve sinyal kaydediciye bağlı bir dedektör olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Bragg yasası, gözlemlenen pik deseninin iki teta (2Θ) konumu ile kristal tabakaların arasındaki mesafenin (d_{hkl}) ölçümüne izin vermektedir. Böylece, tüm desenlerin analizi ile kristal yapı belirlenebilmektedir (Busca, 2014).

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı numunenin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronların (30 -50 kV) odaklanmış demetini kullanır. Katı örnek üzerine gelen elektronların yavaşlaması ile SEM görüntülerini üreten ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, kırınımlı geri saçılmış elektronlar, fotonlar, görünür ısı ve ışığı içeren sinyaller üretilir. Örneklerin mikroskop görüntüleri, ikincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlar kullanılarak alınabilmektedir; ikincil elektronlar vasıtası ile görüntülerin alınması en yaygın kullanılan metottur (Deutschmann vd., 2003).

3.3. Endüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi

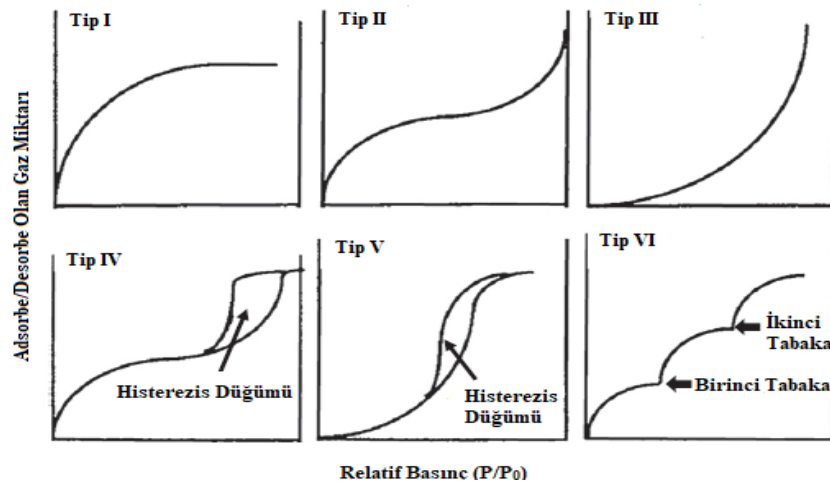
Endüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS), bir örneğin oldukça yüksek bir kesinlik ile elementel kompozisyonunu belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Numunenin, analiz bölgesine enjekte edilerek burada oldukça yüksek bir sıcaklıkta (6000 – 7000 K) önce buharlaşması ve atomize olması sonra da iyonize olması sağlanmaktadır. Yüklü iyonlar, direkt olarak kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrıldıkları bir kütle spektrometresi (kuadrapol kütle spektrometresi analizörü) boyunca ilerlemektedir. Verilen madde için uygun kontroller ve kalibrasyonlar yapılarak ICP-MS ile numunenin elementel kompozisyonu ve kütlesi hakkında kantitatif bilgi alınabilmektedir (Holbrook vd., 2015).

ICP-MS ile H, I, O, N, C, S gibi elementler oldukça düşük bir güvenilirlikle ölçülebildiğinden dolayı numunenin yapısı hakkında bilgi edinilememektedir (Rasmussen vd., 2017).

3.4. Azot Adsorpsiyonu/Desorpsiyonu

Katılarda gözenek yapısı ile ilgili bilgiler temel olarak yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımını içermektedir. Gözenek yapısı ile ilgili parametreler, bir gaz için adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile elde edilmektedir. IUPAC tarafından katıların desorpsiyon izotermi şeklinin altı tipte sınıflandırılmıştır.

Katılar için elde edilen çeşitli adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3. 1. Katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Inagaki, 2016)

Tip-I izoterm eğrisi, bağıl basınç değeri (P/P_0) 0,1 oluncaya kadar mikro gözenek dolununun hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve bağıl basınç değeri yaklaşık 0,5'e ulaştığında adsorpsiyon sürecinin tamamlandığı mikro gözenekli katıları; Tip-II izoterm eğrisi, yüksek bağıl basınçta çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği katıları; Tip III- V izoterm eğrileri, yüzey ile gaz arasında zayıf etkileşimin olduğu katıları; Tip IV izoterm eğrisi, mezo gözenekli katıları ve Tip VI izoterm eğrisi, adsorpsiyonun üst üste tabakalar oluşturacak şekilde gerçekleştiği oldukça düz yüzeyli katıları ifade etmektedir (Inagaki, 2016).

Bruaner – Emmet –Teller (BET) Metodu; Katalizörün ya da desteğin özgül yüzey alanı (m^2/g), BET metoda göre monomoleküler tabakanın sağladığı gaz (genellikle N_2 gazı) hacminin ölçülmesi ile belirlenir (Deutschmann vd., 2003).

t-Plot Metodu; Bu metot ile mikro gözenek hacmi ve yüzey alanı belirlenebilmektedir, ayrıca ortalama gözenek çapına ilişkin bilgi de alınabilmektedir (Lowell vd., 2004).

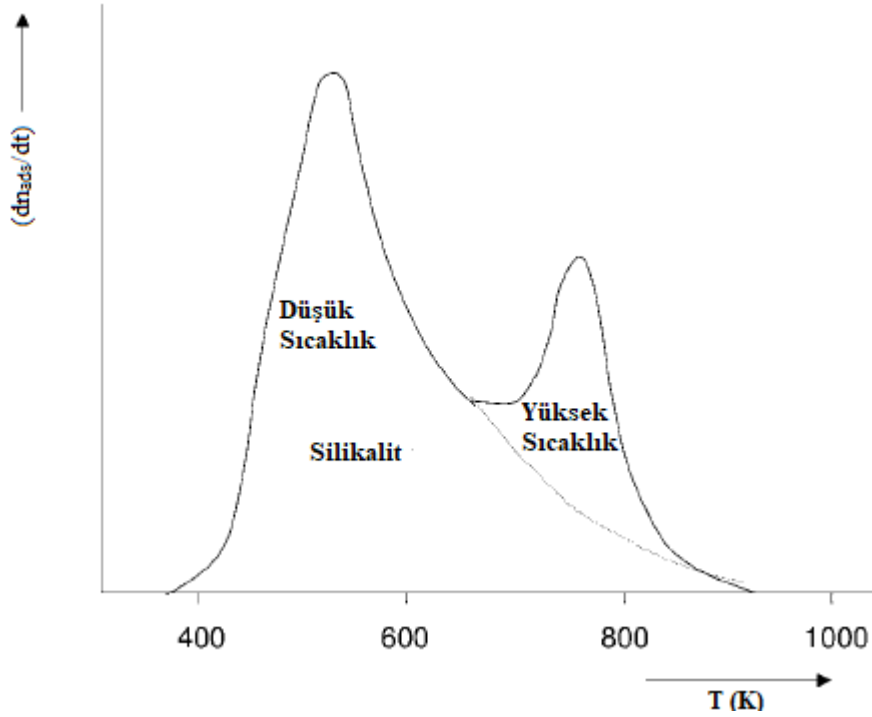
Density Functional Theory (DFT); DFT metodu, çeşitli gözenekli malzemelerin adsorpsiyon izotermelerinin analizi için uygulanabilmektedir. NLDFT (Nonlocal Density Functional Theory) metodu ile zeolitler ve mezo gözenekli silikalar (MAM-41, SBA-15 v.b.) gibi mikro ve mezo gözenekli katıların gözenek yapılarına ilişkin nicel bilgiler tahmin edilebilmektedir. Mikro ve mezo gözenekli karbon malzemelerin analizleri için ise QSDFT metodu (Quenched Density Functional Theory) önerilmektedir (Inagaki, 2016).

MP (Micropore Analysis) Metodu; t-plot metodunun daha kapsamlı bir düzeye getirilmiş halidir. Bu metot ile deneysel izoterminden, mikro gözenek dağılımına ilişkin bilgi elde edilebilmektedir (http-1).

3.5. Sıcaklık Programlı Desorpsiyon

Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD); genellikle NH_3 , H_2 , CO ve CO_2 gibi gaz molekülleri kullanılarak uygulanan yaygın bir karakterizasyon yöntemidir. TPD ile kontrollü bir şekilde sıcaklık artarken katı yüzeyden desorpsiyon takip edilebilir. Desorpsiyon sıcaklığı ne kadar yüksek ise adsorbat ile yüzey arasındaki bağ da o kadar güçlüdür. TPD spektrumları ile TPD eğrilerinin altında kalan alan yardımıyla bağıl kaplama belirlenir. Sıcaklık programlı desorpsiyon ile adsorbat tabakası, sıcaklığın bir

fonksiyonu olarak desorbe olan moleküllerin miktarı, inert bir gaz ile kalsinasyonu süresince katalizörün davranışı ve asitlik ölçümleri için zeolit ile NH_3 gibi probe moleküllerin etkileşimi belirlenebilmektedir. Kimyasal olarak tutunan moleküllerin katı yüzey ile bağ kuvvetleri asidik merkezlerin doğasına bağlıdır. Amonyak; asidik merkezlere güçlü, bazik merkezlere ise zayıf bir şekilde adsorbe olur. H-ZSM-5 zeolitinin NH_3 -TPD profili Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3. 2. H-ZSM-5 zeolitinin NH_3 -TPD profili (Hagen, 2015)

Profildeki ilk pik, düşük sıcaklıkta zayıf asidik merkezlerden desorbe olan NH_3 moleküllerinden; ikinci pik ise güçlü asidik merkezlerden desorbe olan NH_3 moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Pik sıcaklıkları, adsorpsiyon merkezlerinin asidik kuvvetleri ile ilişkilendirilmektedir ve bu teknik ile Lewis ve Bronsted asidik alanlarının ayrımı yapılamamaktadır (Hagen, 2015).

4. ZEOLİTLER

Zeolitlerin tarihçesi, 1756 yılında İsveçli mineralojist Axel Cronstedt'in bilinmeyen bir kaya türünü keşfetmesi ve gözlemleri sonucu bu kaya türüne Yunanca iki kelime olan zein "kaynayan" ve lithos "taş" kelimelerinin birleşimi olan zeolit ismini vermesi ile başlamıştır (Busca, 2014).

Zeolitler; yapı kompozisyonları düzenlenebilir, yüzey alanı ve adsorbsiyon kapasitesi yüksek, aktif merkezlerin yoğunluğu kontrol edilebilir, çeşitli yüzeyli (hidrofobik – hidrofilik), gaz ve sıvı maddeler için uygun gözenek boyutlarına sahip, gözenek/kanal ve kafes yapıları sayesinde reaktantların adsorpsiyonunda seçici davranarak yan ürünlerin oluşumunu engelleyebilen ve moleküllerin polaritesine/şekline/büyüklüğüne göre moleküler elek özelliği gösteren, termal/hidrotermal ve kimyasal olarak kararlı, kation değişim kapasitesine sahip ve basit teknolojiler ile rejenere edilebilir malzemelerdir (Huo, 2017).

4.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler; TO_4 olarak simgelenen ve $[SiO_4]^{4-}$ veya $[AlO_4]^{5-}$ moleküler yapılarını ifade eden dörtyüzlü yapıların çapraz bağlarından oluşmaktadır. Her bir T atomu, üç boyutlu bir ağın köşe noktasında yer alan ve dört bağ yapmış olan atomu ifade etmektedir. TO_4 yapısının köşelerindeki oksijen atomları komşu yapı tarafından paylaşılmaktadır. Bu nedenle her bir oksijen atomu ile bağ yapmış durumdadır. Yapı içerisindeki O-T-O bağ açısı, ideal dörtyüzlü bağ açısı olan $109,5^\circ$ 'ye çok yakındır. T-O-T bağ açısı, O-T-O bağ açısından çok daha esnektir ve genellikle $140 - 165^\circ$ civarındadır. TO_4 yapılarının (birincil yapı birimleri) birbirlerine bağlanması ile ikincil yapı birimleri oluşmaktadır. İkincil yapı birimlerinin farklı geometrik şekillerde dizilmeleri ile üç boyutlu çok yüzlü yapı birimleri oluşmaktadır (Huo, 2017).

Dörtyüzlü yapıların bağlanması ile halkalar oluşmaktadır; 4, 5, 6, 8, 10 ve 12 dörtyüzlü içeren halkalar en yaygın olanlardır ve halkalar içerdikleri dörtyüzlü sayısı ile anılmaktadır. 10 adet dörtyüzlü içeren bir halkanın 10 üyeli bir halka olarak adlandırılması örnek olarak verilebilir. Halkaların birleşmesi ile daha kompleks olan kafesler, prizmalar ve zincirler gibi diğer yapısal birimler oluşmaktadır (Busca, 2014).

Uluslararası Zeolit Birliği (IZA) tarafından bugüne kadar 235 tip farklı iskelet yapısına sahip zeolit türü tanımlanmıştır ([http-2](http://2)).

Zeolitler, farklı kriterlere göre sınıflandırılabilirler. En yaygın kullanılan sınıflandırma yöntemi gözenek açıklıklarını oluşturan halkalara göre olandır ve aşağıda verildiği şekilde sınıflandırılmaktadır.

- Küçük gözenekli zeolitler: 8 dörtyüzlü üye ile sınırlandırılmış kanallar üzerine kurulu ve gözenek çapları yaklaşık 4 Å olan zeolitlerdir.
- Orta gözenekli zeolitler: 10 dörtyüzlü üye ile sınırlandırılmış kanallar üzerine kurulu ve gözenek çapları yaklaşık 5-6 Å olan zeolitlerdir.
- Büyük gözenekli zeolitler: 12 dörtyüzlü üye ile sınırlandırılmış kanallar üzerine kurulu ve gözenek çapları yaklaşık 7 Å olan zeolitlerdir.
- Ekstra büyük gözenekli zeolitler: 12 dörtyüzlüden daha fazla üye ile sınırlandırılmış kanallar üzerine kurulu ve gözenek çapları 7 Å'un üzerinde olan zeolitlerdir.

Zeolitler, aynı sayıda dörtyüzlü üyenin oluşturduğu gözenek açıklığına sahip iken farklı gözenek şekline sahip olabilirler ve gözenek şekli sınıflandırma için önemli olan bir diğer faktördür. Bu nedenle; zeolitler, molekülleri adsorplarken oldukça farklı davranışlar göstermektedirler (Busca, 2014).

Gözenek açıklıkları ve şekilleri yanında gözenekleri birbirine bağlayan kanalların geometrileri de önemlidir. Zeolitlerin kanal düzenleri; tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu gözenek sistemlerinden oluşabilmektedir. Zeolitler, ayrıca hidrofobik veya hidrofilik olarak sınıflandırılmaktadır. Si/Al molar oranı yaklaşık 1,0 olan düşük silika içerikli zeolitler, oldukça negatif yüklü bir yapıya sahip ve yüksek derişimlerde katyon/proton içerdiklerinden dolayı hidrofilik iken yüksek silika içerikli zeolitler, iç yüzeylerinde yer alan kovalent Si-O-Si köprülerinin fazla olması nedeniyle hidrofobiktir (Busca, 2014).

En yaygın olarak kullanılan bazı zeolit türlerine ait bilgiler Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4. 1. *En yaygın kullanılan bazı zeolit türlerinin gözenek sistemlerine ait bilgiler (Busca , 2014)*

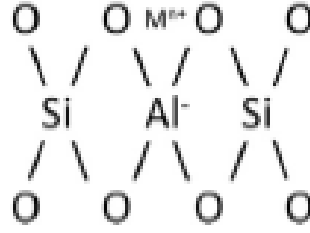
Zeolit Adı	Yapı Kodu	Kanal Özellikleri	Üye Sayısı	Kanal Çapları (Å)	Kafes Çapları (Å)
Kabazit	CHA	3D	8	3,8 x 3,8	9,4
Linde A	LTA	3D	8	4,0 x 4,0	13
Eriyonit	ERI	1D	8	3,6 x 5,2	15,1 x 6,3
Klinoptilolit	HEU	2D	8 ve 10	3,6 x 4,6 - 2,8 x 4,7 ve 3,1 x 7,5	
Ferrit	FER	2D	8 ve 10	3,5 x 4,8 ve 0,4 x 4,2	8,3
MCM-22	MWW	1D	10 + geniş kafesler	4,0 x 5,5 ve 4,1 x 5,1	7,0 x 7,0 x 18,7
EU-1	EUO	3D	10 + yan cepler	4,1 x 5,4	5,1 x 6,8 x 14,0
ZSM-5	MFI	1D	10	5,1 x 5,5 ve 5,3 x 5,6	8,6
ZSM-22	TON	1D	10	4,6 x 5,7	
ZSM-48	MRE	1D	10	5,6 x 5,3	
ZSM-23	MTT	1D	10	4,5 x 5,2	
ZSM-12	MTW	1D	12	5,6 x 6,0	
Linde L	LTL	1D	12	7,1 x 7,1	
Omega	MAZ	1D	12 ve 8	3,1 x 3,1 ve 7,4 x 7,4	
Beta	BEA	3D	12 ve 12	5,6 x 5,6 ve 6,6 x 6,7	13,9
Mordenite	MOR	1D (2D)	12 (12 ve 8)	6,5 x 7,0 ve 2,6 x 5,7	2,6 x 5,7 (yan cepler)
Linde X ve Y	FAU	3D	12 + halkalar	7,4x7,4	12,0 x 12,0 x 12,0

4.2. Doğal ve Sentetik Zeolitler

4.2.1. Doğal zeolitler

Doğal zeolitler; genellikle volkanik kayaların oyuk, kanal ve boşluklarında bulunan volkanik tortul (kalıntı) mineralleri veya tortul kayaları içinde bulunan ince taneli kristaller olarak tanımlanmaktadır. Bu yüzden doğal zeolitler, tortul birikimleri olarak sınıflandırılabilir. Silika (SiO_2) yüksüz bir katıdır ve iskelet yapısına Al^{+3} eklenmesi ile yük dengesi bozulmakta ve sonuç katı negatif yüklü olmaktadır (Reeve ve Fallowfield, 2018).

Şekil 4.1’de verildiği gibi zeolitlerin kanal ve kafeslerinde; su molekülleri ve K^+ , Na^+ , Ca^+ ve Mg^{2+} (M^{n+}) gibi katının negatif yükünü dengeleyici yönde davranış sergileyen katyonlar bulunmaktadır.



Şekil 4. 1. Zeolitlerin temel yapısı, gözenek ve kanallarında katyonların yer alması
(Reeve ve Fallowfield, 2018)

Klinoptilolit, heulandit (HEU) ailesine ait ve en yaygın bulunan doğal zeolit türüdür ve atık suların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Reeve ve Fallowfield, 2018). Doğal zeolitler; atık su arıtımı haricinde gaz adsorpsiyonu ve ayırımında, katalizde ve çevresel olarak toprak iyileştirmelerinde ve çimento yapımında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Colella, 1999).

Doğal zeolitler, genellikle alkali ve/veya toprak alkali formlarında bulunurlar (Busca, 2014). En yaygın bulunan doğal zeolitler ve bazı yapısal özellikleri Tablo 4.2’de verilmektedir.

Tablo 4. 2. En yaygın bulunan doğal zeolitler ve yapısal özellikleri (Busca, 2014)

Zeolit Adı	Yapı Kodu	Kristalin Sistem	Kanal Boyutları (nm)	Si/Al Oranı	Katyonlar
Analsim	ANA	Kübik	0,16 x 0,42 x 0,38	1,5 - 2,8	Na
Kabazit	CHA	Romohedral	0,38	1,4 - 4,0	Na, K, Ca
Klinoptilolit	HEU	Monoklinik	0,31 x 0,75	4,0 - 5,7	Na, K, Ca
Eriyonit	ERI	Hekzagonal	0,36 x 0,51	2,6 - 3,8	Na, K, Ca
Fujasit	FAU	Kübik	0,74	1,0 - 2,8	Na, K, Mg
Ferrit	FER	Ortokrombik	0,42 x 0,54	4,9 - 5,7	Ca
Laumontit	LAU	Monoklinik	0,4 x 0,53	1,9 - 2,4	Na, K, Mg
Mordenit	MOR	Ortokrombik	0,65 x 0,70	4,0 - 5,7	Na, K, Ca
Filipsit	PHI	Monoklinik	0,38	1,1 - 3,3	Na, K, Ca

4.2.2. Sentetik zeolitler

Bu zeolitler, doğal zeolitler ile kıyaslandığında kafes ve gözenek boyutları daha benzer ve saf halde bulunan ve kimyasal yöntemler ile sentezlenen zeolitlerdir. Sentetik zeolitlerin sentezleri için kullanılan malzemeler, zengin silika ve alumina içerikli saf kimyasallar ile endüstriyel olarak üretilen ve ulaşılabilir minerallerdir. Sentezlenen

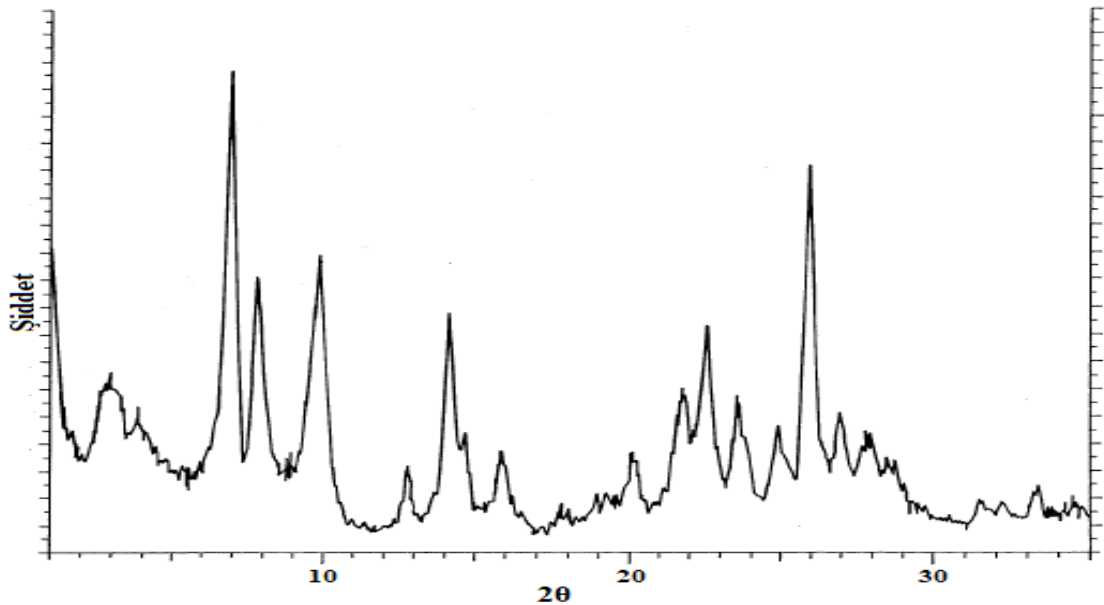
zeolitin türü; sıcaklık, basınç, reaktif çözeltilerin derişimi, pH, yaşlandırma ve aktivasyon süreçleri, silika ve alümina kaynaklarına bağlı olarak belirlenebilmektedir (Jha ve Singh, 2016).

1956'da Union Carbide grubu tarafından bir düzine yeni zeolit hazırlanmıştır. Union Carbide 1953'te, Tip-A sentetik zeolitini oksijen giderimi ile argon saflaştırmak için kullanmıştır. 1954'ün sonunda Linde, ayırma ve saflaştırma süreçleri için yeni bir endüstriyel adsorbent sınıfı olan sentetik zeolitlerin ticari üretimine başlamıştır (Masters ve Machmeyer, 2011).

Sentetik zeolitlerin en büyük uygulama alanı, sert sulardan kalsiyum ve magnezyum iyonlarını uzaklaştırmak için iyon değiştirici madde olarak kullanımudur. İkinci en büyük kullanım alanı ise petrokimya endüstrisinde katalizör olarak kullanılmasıdır. Ayrıca, zeolitlerin adsorbent olarak kullanımları da çok yaygındır (Vogt vd., 2014).

4.2.2.1. MWW kodlu sentetik bir zeolit türü olan MCM-22

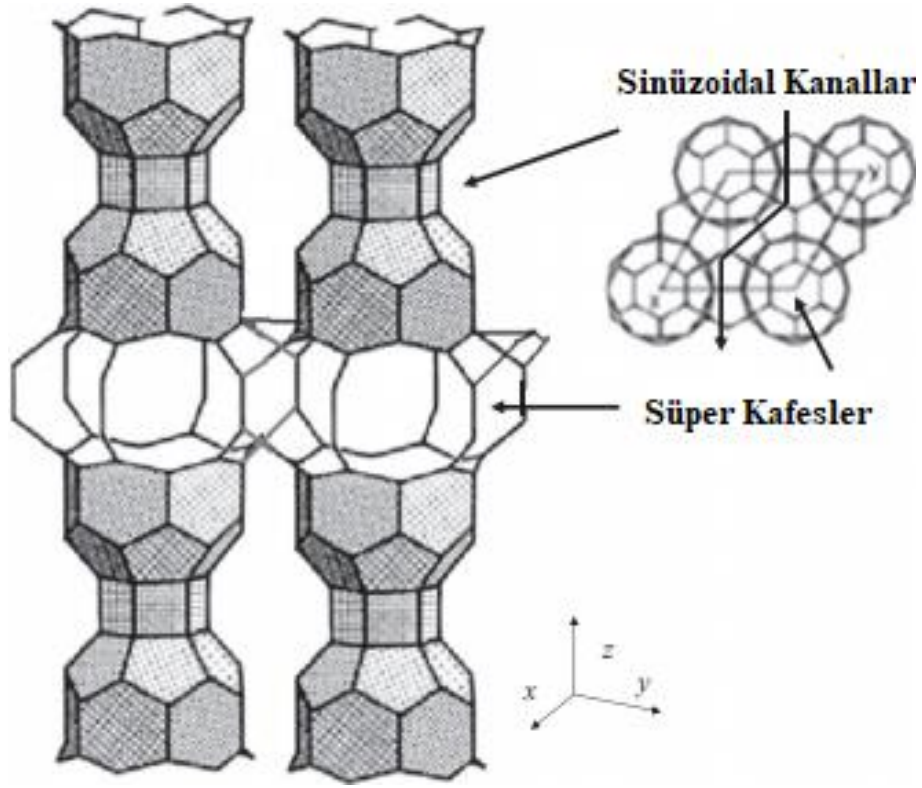
MCM-22 zeoliti sentezi ilk defa Mobil şirketi araştırmacıları (Rubin ve Chu) tarafından 1990'da gerçekleştirilmiştir ve bu yeni kristalin malzemenin X-Işını kırınım deseninin Şekil 4.2'deki gibi olduğu bildirilmiştir (Rubin ve Chu, 1990).



Şekil 4. 2. MCM-22 zeolitinin X-Işını kırınım deseni (Rubin ve Chu, 1990)

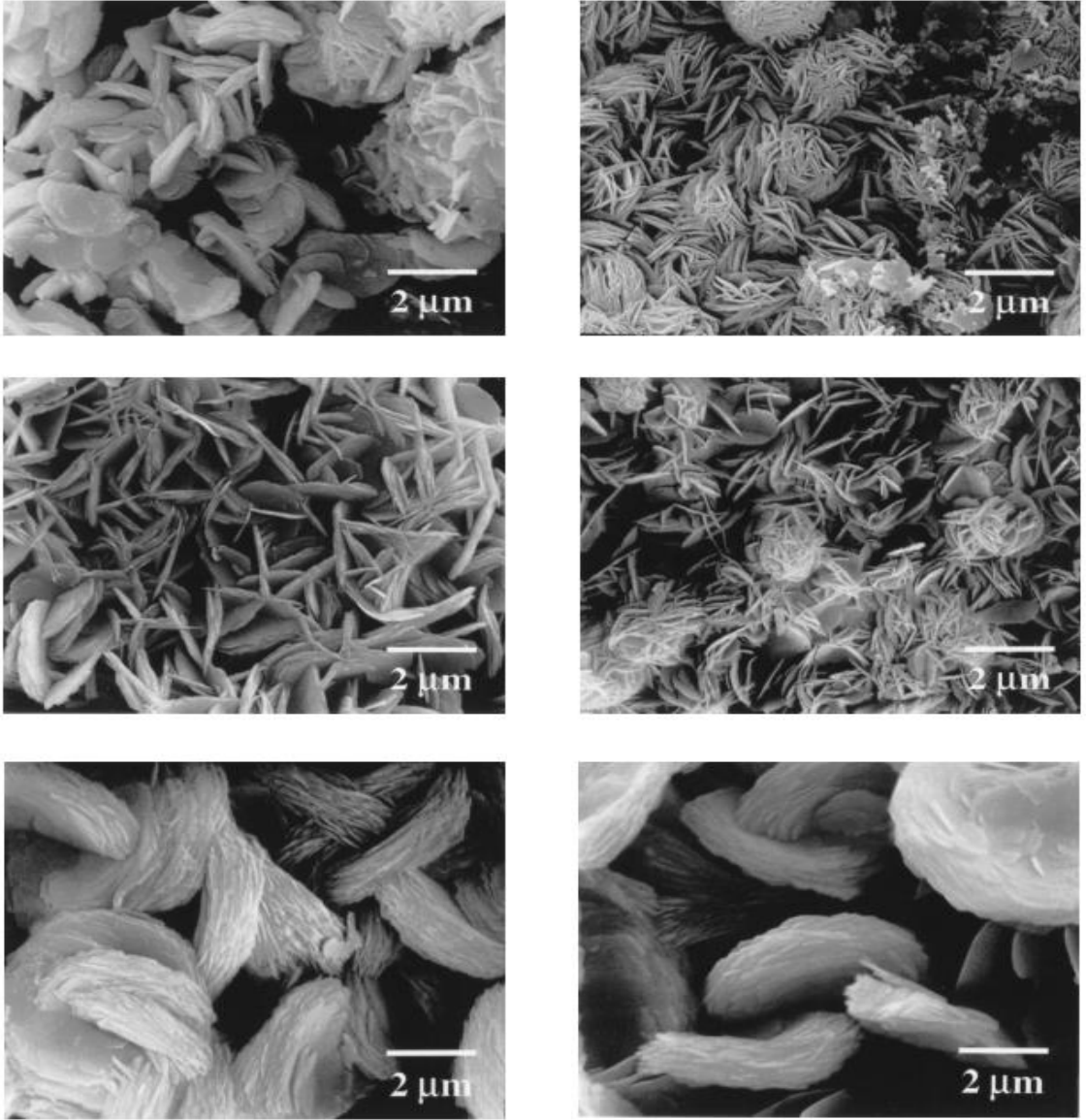
MWW kodu ile etiketlenen MCM-22, bağımsız ve kesişmeyen iki gözenek sistemi olan düzenli kristalin yapıya sahip bir zeolit türüdür. Kanal sistemlerinden biri boyutları $7,1 \times 7,1 \times 18,1 \text{ \AA}$ olan geniş kafeslerden (12 üyeli) oluşurken diğeri iki boyutlu ve sinüzoidal olan 10 üyeli eliptik silikat halka kanallarından oluşmaktadır. Süper kanallar, çift prizmatik 6 üyeli halkalar üzerinde üst üste yığılır ve hafifçe bükülmüş eliptik 10 üyeli kanalların bağlantısı ile erişilirdir. Sentezlenmiş MCM-22 zeolitleri, genel olarak büyük dış yüzey alanı ile çok ince plaka halinde kristallinirler (Busca, 2014).

MCM-22 zeolitinin kristalin yapısı Şekil 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.3. MCM-22 zeolitinin kristalin yapısı (Busca, 2014)

MCM-22 zeolitinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Görsel 4.1'de verilmektedir.



Görsel 4. 1. Silisik asit kullanılarak sentezlenen MCM-22 zeolitinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (Güray vd., 1999)

4.3. Zeolitlerin Katalitik Özellikleri

Zeolitler, 1962 yılında Mobil Oil şirketi tarafından rafineri teknolojilerinde kullanılabilir yeni kraking katalizörleri olarak tanıtılmış ve 1960'ların sonlarında şekil seçici özelliklerinden dolayı petrokimya sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Böylece zeolitler, kataliz araştırmalarında artan bir önem kazanmışlardır. Zeolitlerin organik ve değerli kimyasalların üretimine yönelik potansiyele sahip olmaları nedeniyle birçok sentetik zeolit hazırlanmıştır. Zeolitlerin geleneksel katalizörler üzerindeki avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

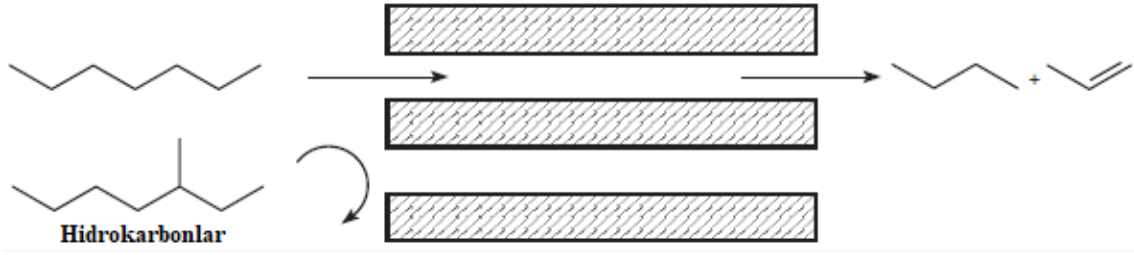
- Kristal ve bu yüzden SiO_4 ve AlO_4^- dörtyüzlüleri kararlı bir düzen içerisinde. Bu özellikleri, üretimde iyi tekralanabilirlik sağlamaktadır.
- Şekil seçicidirler: sadece zeolitın gözenek çapından daha küçük moleküller tepkimeye girerler.
- Sentez süresince ve/veya iyon değişimi ile kristalin yüzeydeki asidik merkezlerin kontrollü birleşmesi.
- Katalitik aktiviteye sahip metal iyonları, emdirme ya da iyon değişimi ile bu katalizörlere homojen olarak uygulanabilmektedir.
- $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısı kararlılığına sahiptirler ve karbon birikiminin yakılması ile rejenere edilebilmektedirler.
- Özellikle yüksek sıcaklıklarda termodinamik dengenin ürünler tarafına kaydığı, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde gerçekleştirilen tepkimeler için uygun katalizörlerdir.
- Şekil seçiciliği ve asitlik, zeolitlerin en önemli iki özelliğini ifade etmektedir (Hagen, 2015).

4.3.1. Şekil seçiciliği

Zeolitlerin iç gözenek sistemi, iyi tanımlanmış bir kristalin yüzeye sahiptir. Zeolit türü ve kompozisyonu ile kristalin yüzeyin yapısı önceden belirlenir ve açıkça tanımlanır. Moleküllerin gözeneklere erişebilirliği, geometrik ve sterik kısıtlamalara bağlıdır. Zeolitlerin şekil seçiciliği, reaktantların iyi tanımlanmış gözenek sistemi ile etkileşimine bağlıdır ve aşağıda belirtilen üç farklı durum üzerinden değerlendirilmektedir (Hagen, 2015).

- Reaktant seçiciliği
- Ürün seçiciliği
- Kısıtlı geçiş hâli seçiciliği

Reaktant seçiciliği; belirli bir boyuta ve şekle sahip reaktant moleküllerinin zeolit gözeneklerinin içine nüfuz ederek aktif merkezlerde tepkimeye girmesi anlamına gelmektedir. Gözenek boyutundan daha büyük reaktant molekülleri tepkimeye girememektedir. Bu nedenle zeolitler, moleküler elek olarak da adlandırılmaktadır. Şekil 4.4'te verilen hidrokarbonların parçalanması reaktant seçiciliğine örnek olarak verilebilir.



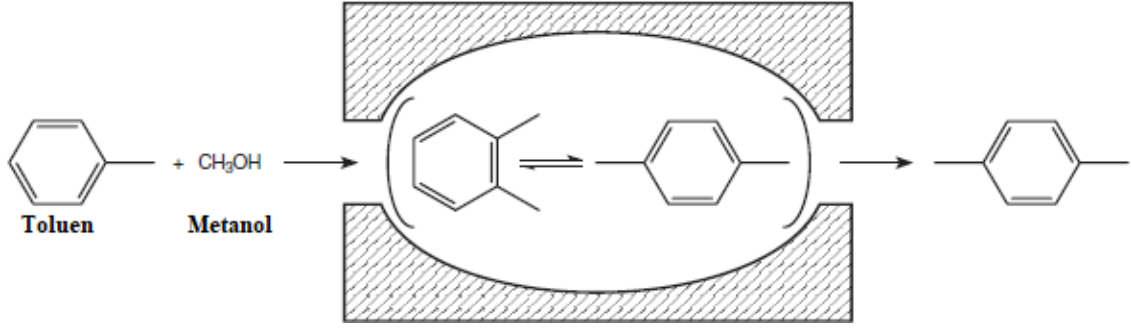
Şekil 4. 4. Hidrokarbonların parçalanması (Hagen, 2015)

Bazı zeolitlerin gözenek büyüklükleri ile bazı reaktantların kinetik moleküler çapları Tablo 4.3'te verilmektedir. Bu verilere göre; belirli bir reaktant için uygun bir zeolit ön seçimi yapılabilmektedir ancak moleküller katı nesnelere olmadıklarından dolayı moleküllerin kinetik çapları, molekül boyutları hakkında sadece yaklaşık bir tahmin verebilmektedir (Hagen, 2015).

Tablo 4. 3. Moleküler çaplar ve zeolitlerin gözenek büyüklükleri (Hagen, 2015)

Molekül	Kinetik Çap (nm)	Zeolit Türü ve Gözenek Çapı (nm)
Helyum	0,25	KA
Amonyak	0,26	LiA
Su	0,28	NaA
Azot ve kükürtdioksit	0,36	CaA
Propan	0,43	Eriyonit
<i>n</i> -Hekzan	0,49	ZSM-5
İzobütan	0,50	ZSM-12
Benzen	0,53	CaX
<i>p</i> -Ksilen	0,57	Mordenit
Karbon tetraklorür	0,59	NaX
Sikloheksan	0,62	AlPO5
<i>o,m</i> -Ksilen	0,63	VPI5
Mesitilen	0,77	
Diheksil amin	0,81	

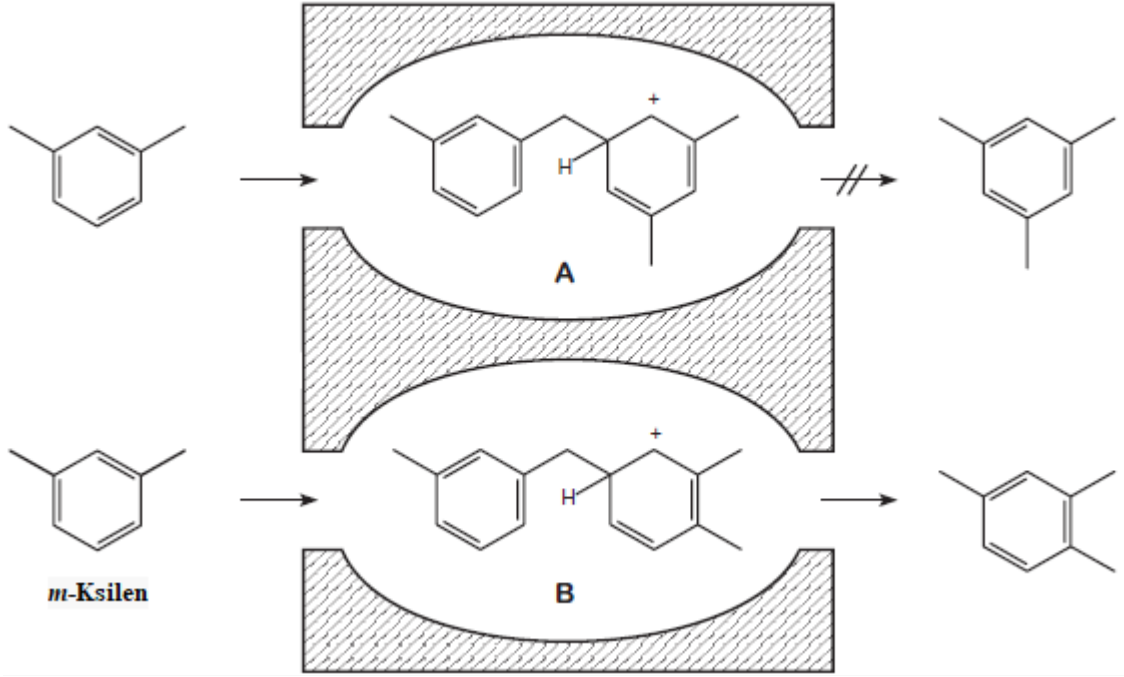
Ürün seçiciliği; zeolit boşluk büyüklüğüne bağlı olarak gözenek sisteminden çıkabilen belirli bir boyut ve şekildeki ürünlerin oluşmasıdır. ZSM-5 katalizörü varlığında toluenin kimyasal bozunması ve Şekil 4.5'te verilen toluenin metilasyonu ürün seçiciliğine örnek olarak verilebilir.



Şekil 4. 5. Toluenin metilasyonu tepkimesi (Hagen, 2015)

Her iki tepkimede de *o*-, *m*- ve *p*-Ksilen izomerlerinin hepsi oluşmaktadır. İstenen ürün *p*-Ksilenin kesri, termodinamik dengeye bağlı olarak sadece % 24 olmasına rağmen *p*-Ksilenin ince molekülleri sayesinde diğer iki izomerlerinden 10000 kat daha hızlı difüze olması sebebiyle % 90 üzerinde bir seçicilik ile elde edilmektedir. Seçicilik: zeolit kristallerinin büyüklüğünün artışı, gözenek yapısına; diğer organik maddelerin ve kationların dahil edilmesinden ve bazı gözenek açıklıklarının kapanmasından etkilenmektedir (Hagen, 2015).

Kısıtlı Geçiş Hâli Seçiciliği; ara ürünler ile ilerleyen tepkimelere bağlıdır. Zeolit boşluğuna geometrik olarak uygun ara ürünler kataliz süresince oluşabilmektedir. Kısıtlı geçiş hâli seçiciliğini ürün seçiciliğinden ayırt etmek oldukça zordur. Şekil 4.6’da verilen geniş gözenekli Y zeoliti varlığında *m*-Ksilenin, toluen ve trimetilbenzene bozunma tepkimesi kısıtlı geçiş hâli seçiciliğine örnek olarak verilebilir. Geniş zeolit boşluklarında, metil gruplarının yeniden düzenlenmesi için öncüler olarak difenilmetan karbenyum iyon geçiş halleri oluşabilmektedir. Bu sayede, daha az hacimli karbenyum iyonları (B) tercih edilir ve tepkime ürün içeriğinde mesitilenden (A) çok simetrik olmayan 1,2,4 trimetil benzen içerir. Bunun aksine orta büyüklükte gözeneğe sahip ZSM-5 katalizörü varlığında monomoleküler ksilen izomerizasyonu baskındır ve yukarıda belirtilen bozunma tepkimeleri yan tepkimeler olarak gözlemlenmemektedir.

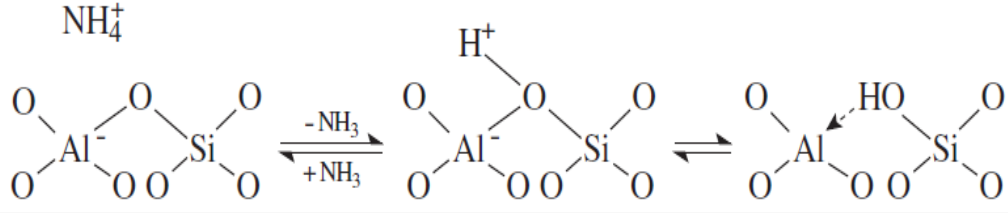


Şekil 4. 6. *m*-Ksilenin bozunumu tepkimesi (Hagen, 2015)

Kısıtlı geçiş hâli seçiciliği, etilbenzen üretimi için benzenin etilen ile alkilasyonunda da önemlidir. Etilbenzenin seçiciliği, yan tepkimelerin baskılanması nedeni ile H-ZSM-5 katalizörü varlığında yüksektir. Bu yüksek seçicilik, etilbenzenin bimoleküler bozunmasının baskılanması ile açıklanmıştır. (Hagen, 2015).

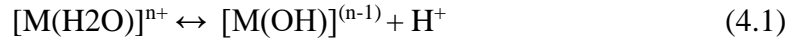
4.3.2. Zeolitlerin asidik kuvvetleri

Hidrojen formundaki zeolitler, zeolitlerin modifikasyonları (iyon değişimi, kısmi dealuminasyon) ile geniş aralıkta asit kuvvetlerinin değiştirilebildiği katı asitlerdir. Zeolitlerin alkali metal iyonlarının mineral asitler kullanılarak doğrudan hidrojen formuna değiştirilmesi istisnai durumlarda (mordenite ve yüksek silika içerikli ZSM-5 v.b.) mümkündür. Hidrojen form zeolitleri hazırlamanın en iyi yöntemi, amonyum iyonları ile alkali metal iyonları arasında değişim sağlanarak malzemenin amonyum formuna çevrilmesi ve ısı işlem uygulanarak yapıdan NH_3 gazının uzaklaştırılmasıdır. Şekil 4.7'de NH_3 gazının uzaklaşması gösterilmiştir.



Şekil 4. 7. Amonyak gazının uzaklaştırılması ile hidrojen form zeolitlerin elde edilmesi (Hagen, 2015)

Kızılötesi incelemeleri, protonların çoğunlukla silanol grupları olarak bağlandığı fakat koordine bir düzen içerisinde bulunan doymamış alüminyum merkezinin güçlü polarize etkisi nedeniyle güçlü asidik karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Bronsted asit merkezleri genellikle H-zeolitlerin katalitik aktif merkezleridir. Zeolitlerde orta derece kuvvetli asidik merkezler, çok değerlikli katyonlar ile iyon değişimi sonucunda oluşabilmektedir. Metal katyonlarının polarize etkisinden dolayı su molekülleri ayrışarak adsorbe olmaktadır ve aşağıdaki denklik 4.1 dengesi kurulmaktadır.

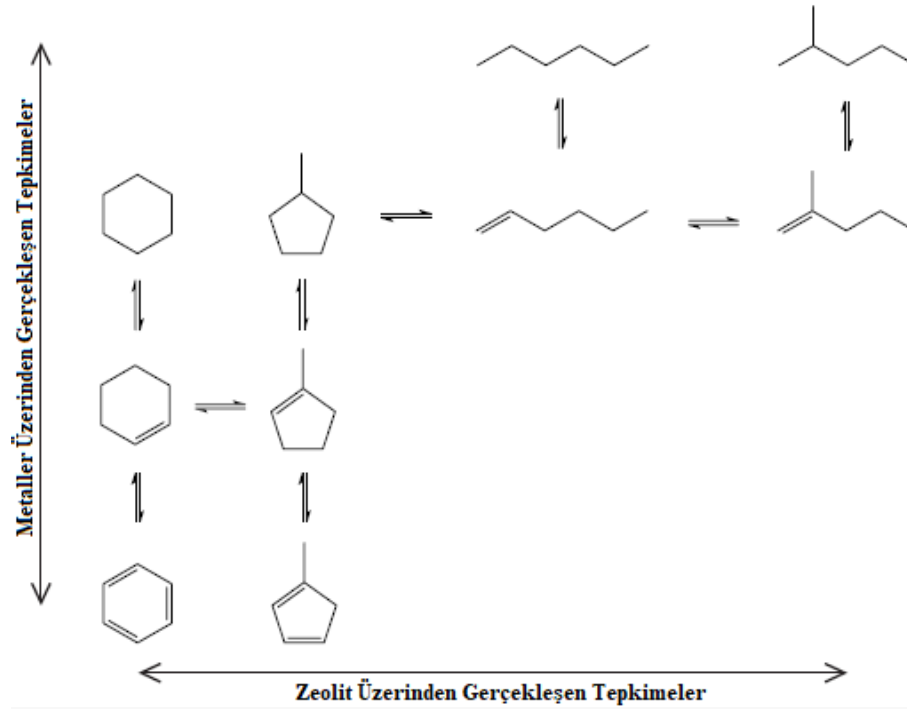


Zeolitlerin bünyesine geçiş metal iyonlarının depolanması ile metal ve asit merkezlerin aynı anda etkili olabileceği bifonksiyonel katalizörler elde edilebilmektedir. Zeolitlerin asitliği üzerindeki bir diğer önemli etki Si/Al oranıdır. Zeolitler; artan Si/Al mol oranına ve asit/baz özelliklerine göre Tablo 4.9’da verildiği gibi sınıflandırılabilirler.

Tablo 4. 4. Artan Si/Al oranına göre asidik zeolitlerin sınıflandırılması (Hagen, 2015)

Si/Al Oranı	Zeolit Türü	Asit/Baz Özellikleri
Düşük (1 - 1,5)	A ve X	Düşük bağıl kafes kararlılığı Asitlerde düşük kararlılık Bazlarda yüksek kararlılık Orta kuvvetli asidik grupların yüksek derişimi
	Eriyonit Kabazit	
Orta (2 - 5)	Klinoptilolit Mordenit Y	
	ZSM-5	Yüksek bağıl kafes kararlılığı
	Eriyonit	Asitlerde yüksek kararlılık
Yüksek (10 ve üzeri)	Mordenit Y	Bazlarda düşük kararlılık Güçlü asidik grupların yüksek derişimi

Metal yüklü zeolit katalizörlerin bifonksiyonel davranışı, izomerizasyon ve hidrojenasyon tepkimeleri ile açıklanabilir. Bifonksiyonel katalizörün metal içeriği hidrojenasyon ve dehidrojenasyon basamaklarını kolaylaştırırken asit katalizli izomerizasyon basamağı zeolit boşluklarının kısıtlayıcı koşulları altında gerçekleşir. Şekil 4.9’da metal yüklü zeolitlerin bifonksiyonel davranışı gösterilmektedir.



Şekil 4. 9. Metal yüklü zeolitlerin bifonksiyonel davranışı: izomerizasyon ve hidrojenasyon (Hagen,2015)

Genellikle % 0,5 oranınca Pt, Pd veya Ni metali ile yüklü bifonksiyonel katalizörler; hidroking, reforming ve vaks giderme proseslerindeki birçok tepkimede kullanılmaktadır (Hagen, 2015).

Emdirme yöntemi ile aktif fazların destek üzerine depolanması: Emdirme yöntemi, desteğin yüzeyi ile çözeltideki aktif türler arasındaki etkileşime bağlı bir yöntemdir. Bu etkileşim; yüzey hidroksil grupları ile asidik hidrojen iyonları arasındaki değişimin bir sonucu olduğundan emdirilecek türlerin derişimi, yüzey hidroksil gruplarının derişiminden fazla iken daha etkin olmaktadır.

Emdirme; çözelti hacmi, gözenek hacmine eşit veya gözenek hacminden düşük ise kuru emdirme, yüksek ise ıslak emdirme yöntemidir. Kuru emdirme yöntemi, destek

ile türler arasındaki etkileşimden ziyade kurutma sırasında gözenekler içerisinde tutunan türlere bağlıdır. Islak emdirme ise etkileşimin daha büyük rol oynadığı bir yöntemdir. Islak emdirme yöntemi ile hazırlanan malzeme, kuru emdirme yöntemi ile elde edilen malzemeye göre daha homojen dağılımlıdır. Kuru emdirmenin avantajı ise katalizöre eklenen ilave bileşenin ağırlığının kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Islak emdirme yöntemi ile elde edilen malzemenin geniş gözenekli bölgelerinde, diğer bölgelerine göre derişimi daha yüksek aktif faz birikimi gerçekleşebilir. Çözelti hacminin geniş gözenekler içerisinde birikmesi sonucu bu gözenekler içerisinde büyük kristalitler oluşması muhtemeldir ve bu durum şematik olarak Görsel 4.2 de verilmektedir.



Görsel 4. 2. *Islak emdirme sırasında gözeneklerde aktif faz birikimi (a) ve sonrasında uygulanan kurutma işleminin etkisi (b) (Ross, 2012)*

Emdirme yöntemleri sonrasında yapılan kurutma süreçleri oldukça önemlidir. Eğer kurutma işlemi çok hızlı gerçekleştirilir ise gözenekler içerisindeki sıvı, gözeneklerin derinliklerinde oluşan buhar ile aktif fazı desteğin dışına çıkarabilir. Bu durum; aktif fazın, desteğin dış yüzeyi üzerine depolanmasına neden olmakta ve aktif fazın destek malzemesine yeterince kuvvetli bir şekilde bağlanmasını engellemektedir. Böylece kullanım sırasında “tozlanma” meydana gelebilir. Eğer elde edilen katalizör kullanımdan önce kalsine edilecek olursa kalsinasyon için izlenecek yol da önemlidir. Kalsinasyon basamağı nitrat gibi tuzların bozunmasını içeriyor ise istenmeyen tepkimelerin oluşumunu engellemek için taşıyıcı bir gaz ile katalizörden oluşan azot oksitlerin uzaklaştırılması gerekmektedir (Ross, 2012).

4.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler; geniş bir uygulama alanına sahiptirler ve yıkama deterjanları içerisinde (fosfat gruplarının yer değişimini sağlamak için), malzemeleri ayırma ve saflaştırmada ve katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Deterjan endüstrisi, zeolitlere en geniş ölçekli ihtiyaç

duyan ($1,2 \times 10^6$ ton/yıl) endüstridir ve bu ihtiyaç geniş bir büyüme oranına sahiptir. Zeolitlerin kullanıldığı önemli katalitik süreçler Tablo 4.5'te verilmektedir.

Tablo 4. 5. Zeolitlerin kullanıldığı bazı önemli katalitik süreçler (Hagen, 2015)

Katalitik Süreç	Reaktant	Zeolit Türü	Ürünler
Katalitik kraking	Ham petrol	Fujasit	Benzin, Isıtma yağı
Hidrokraking	Ham petrol + H ₂	Fujasit	Gaz yağı
Vaks giderme	Orta destilatlar	ZSM-5, Mordenite	Yağlayıcılar
Benzen alkilasyonu	Benzen, Eten	ZSM-5	Sitiren
Toluen bozunumu	Toluen	ZSM-5	Ksilen, Benzen
Ksilen izomerizasyonu	İzomer karışımı	ZSM-5	<i>p</i> -Ksilen
Metanolden benzin eldesi	Metanol	ZSM-5	Benzin
Metanolden olefin eldesi	Metanol	ZSM-5	Olefinler
Ara ürünler	Kapsamlı	Asidik ve Bifonksiyonel zeolitler	Kimyasal ham maddeler
Seçici katalitik indirgenme	Baca gazı	Mordenit	NO _x emisyonu

Zeolit katalizörler, genellikle rafineri teknolojisinde ve petrokimyada kullanılmaktadırlar.

Katalitik Kraking; Ce ve La modifiyeli Y zeolitleri ile ısıtma yağlarının orta destilatlarla ve oktani yüksek benzine dönüşümü örnek olarak verilebilir (Hagen, 2015).

Hidrokraking; Hidrokraking süreçleri; özellikle daha ağır yağ bileşenleri, asfaltenler ve benzer yüksek moleküler ağırlıklı ham maddelerin kullanımını dikkate almasından dolayı katalitik kraking süreçlerine göre artan bir öneme sahiptir. Ni-Mo ve Ni-W aktif bileşenleri ile modifiye edilmiş zeolitler ağır yağ bileşenlerinin hidrokraking çalışmalarında iyi sonuçlar vermiştir (Kustov vd., L. M., 2016).

Vaks Giderme; Endüstriyel katalitik hidrokraking süreçlerinde, mumlu parafinlerin (C₁₆₊) parçalanması ve kısmi olarak aromatlara dönüşümü sağlanmaktadır (Hagen, 2015).

Metanollerden Benzin Eldesi; Doğal gazdan veya kömürden üretilen metanol, pentasil katalizörleri varlığında farklı sistemlerde aromatik halkaca zengin ve yüksek kalitede benzine dönüştürülebilmektedir. (Hagen, 2015).

Metanollerden Olefinlerin Eldesi; Mobil MTG (metanolden benzin eldesi) prosesinde; H-ZSM-5 varlığında metanol ilk olarak olefinlere, daha sonra ise farklı aralıkta hidrokarbon içeren benzine dönüşmektedir. Bu tepkimeler için sadece orta gözenek boyutuna sahip zeolitler uygundur, çünkü aromatik hidrokarbonların oluşumu için daha küçük gözenekli zeolitler uygun olmayıp geniş gözenekli zeolitler varlığında ise ağır ürünlerin oluşumu gerçekleşmektedir. Mobil MTO (metanolden olefin eldesi) prosesleri, MTG proseslerinin özetlenmiş bir hâli gibi görünmektedir. Olefinlerin dağılımları, sadece proses koşullarından değil ayrıca zeolitlerin yapısından da oldukça etkilenmektedir. Benzine dönüşümü istenmeyen olefinler, en iyi şekilde ZSM-5'ten daha küçük gözenekli zeolitler (ZSM-34, SAPO-34) varlığında oluşmaktadırlar (Kustov vd., 2016).

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada, benzilasyon tepkimesi için reaktant olarak benzil alkol (C_7H_8O , Aldrich, % 99 - % 100,5) ve benzen (C_6H_6 , Aldrich, \geq % 99) kullanılmıştır. Benzilasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürünlerin analizi gaz kromatografisi cihazı ile yapılmıştır. Gaz kromatografisi ile yapılan analizlerde iç standard olarak toluen (C_7H_8 , Aldrich, \geq % 99,7) ve çözücü olarak dietilamin ($C_{14}H_{11}N$, Merck, % 99) kullanılmıştır.

MCM-22 zeoliti, hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş ve benzilasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Bu katalizörün sentezinde; silika kaynağı olarak silisik asit anhidrat (SiO_2 , Aldrich, % 99,0), şablon molekül olarak heksametilenimin ($C_6H_{13}N$, Aldrich, % 99,0), alumina ve sodyum kaynağı olarak sodyum aluminat ($NaAlO_2$, Alfa Aesar, tech.) ve sodyum hidroksit ($NaOH$, Carlo Erba, \geq % 98,0), çözücü olarak ise deiyonize su kullanılmıştır. Sentezlenen MCM-22 zeolitinin iyon değişim işlemi için amonyum nitrat (NH_4NO_3 , Aldrich, \geq % 99,5) kullanılmıştır.

H-MCM-22 zeoliti üzerine yapılan metal yükleme çalışmaları için nikel (II) nitrat heksahidrat [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck, \geq 99,0] ve bakır (II) nitrat trihidrat [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Merck, \geq % 99,5] inorganik tuzları kullanılmıştır.

5.2. Katalizör Hazırlama

MCM-22 zeolitinin sentez jeli, polipropilen kapta ve 1000 rpm karıştırma hızı altında hazırlanmıştır. 1,04 g sodyum hidroksit ve 1,25 g sodyum aluminat, 80,11 g deiyonize suya eklenerek berrak çözelti elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Bu çözeltiye, 7,92 g heksametilenimin damla damla ilave edilmiş ve 15 dk karıştırma altında bırakılmıştır. Son olarak 13,70 gr silisik asit anhidrat çözeltiye eklenmiş ve 1 saat boyunca karıştırılmıştır.

Hazırlanan jelin genel formülü; $1,0SiO_2:0,033Al_2O_3:0,9Na_2O:0,35HMI:19,5H_2O$ şeklindedir. Elde edilen jel, teflon kap içinde çelik otoklava konulmuş ve $45\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 gün tutularak yaşlandırılmıştır. Yaşlandırma işlemi sonrasında $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 9 gün tutularak MCM-22 zeolitinin hidrotermal sentez süreci tamamlanmıştır. Elde edilen katı ürün; sentez çözeltisinden ayrılmış, deiyonize su ile yıkanmıştır. Katı malzeme, yıkama

işleminde sonra 120 °C’de kurutulmuş ve sonrasında 538 °C’de 20 saat süre ile kalsine edilmiştir (Güray vd., 1999).

Elde edilen zeolitin hidrojen formuna dönüştürülmesi için 1,5 M’lık amonyum nitrat çözeltisi kullanılarak, 25 ml çözelti/gram katı olacak şekilde, 80 °C’de 8 saat süre ile iyon değişim işlemi gerçekleştirilmiştir. Katı malzeme, çözelti içerisinde ayrılmış, deiyonize su ile yıkanmış ve 80 °C’de kurutulmuştur. Kuru malzeme, 550 °C’de 3 saat kadar kalsine edilerek hidrojen (proton) forma çevrilmiş ve H-MCM-22 olarak isimlendirilmiştir.

Bu çalışmada, nikel (II) nitrat heksahidrat ve bakır (II) nitrat trihidrat inorganik tuzları kullanılarak H-MCM-22 üzerine Ni ve Cu metalleri yüklenmiştir. Ni ve Cu içerikli sulu çözeltiler, 50 ml hacimde elementel halde 150 mg Ni ve 150 mg Cu içerecek şekilde hazırlanmıştır. H-MCM-22 katalizörü, 50 ml çözelti/g zeolite olacak şekilde 70 °C’de 6 saat süre ile muamele edilmiştir (Jiang vd., 2012). Metal yüklemesi sonrası katalizörler; deiyonize su ile yıkanmış, 80 °C’de kurutulmuş ve 450 °C’de 6 saat kadar kalsine edilmiştir (Narender vd., 2006). Elde edilen katalizörler, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 olarak isimlendirilmiştir.

5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörlerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan karakterizasyon yöntemleri bu bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

Kristalin yapıların belirlenmesinde; Rigaku MiniFlex 600 difraktometresi kullanılmıştır. X-Işını kırınım (XRD) desenleri; $\text{CuK}\alpha$ ışınması altında 5-40° (2 θ) aralığında, 0,02°’lik adım aralığı kullanılarak 1,2°/dk’lık tarama hızı ile elde edilmiştir.

Kristal büyüklükleri ve şekilleri; Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bitkisel Araştırmalar Merkezinde bulunan HITACHI TM3030 masaüstü elektron mikroskobu kullanılarak (BİBAM) elde edilmiştir. Analiz öncesinde, tüm katalizörler vakum altında on saniye boyunca altın ile kaplanmıştır. H-MCM-22 katalizörünün kristal büyüklüğü ve şekli, ODTÜ Merkez Laboratuvarında da analiz edilerek detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Katalizörlerin elementel kompozisyonları, Agilent ICP-QQQ 8800 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Katalizörler, oldukça düşük miktarda hidroklorik asit ($M_{\text{HF}} \leq 0,05$) içeren kral suyunda (3 HCl: 1HNO₃) özütlenerek analize hazır hale getirilmiştir. Özütleme işlemi, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, -196 °C'de Quantachrome Autosorb IQ-MP-XR cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Ölçümlere başlamadan önce, katalizörler 300 °C'de 4 saat süre ile vakum altında degas (uçucu maddelerin uzaklaştırılması işlemi) edilmiştir.

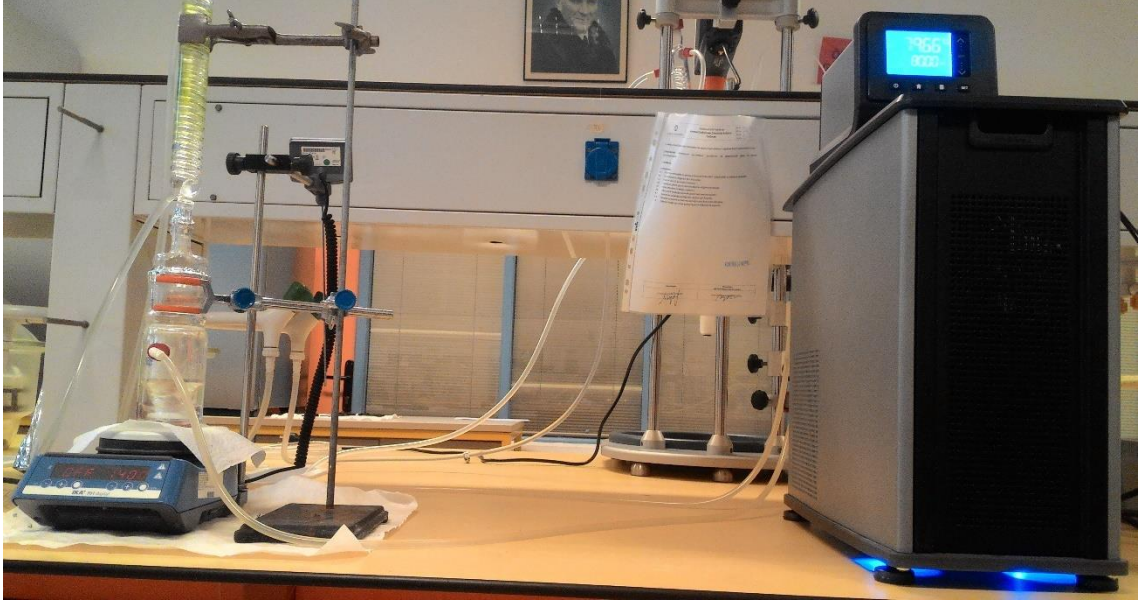
Asidik merkezlerin sayısı ve kuvvet dağılımlarının belirlenmesinde, sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon (NH₃-TPD) yöntemi kullanılmıştır. Analizler, Quantachrome Autosorb IQ-Chemie-XR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NH₃-TPD analizleri öncesinde yaklaşık 100 mg örnek, 30 ml/dk'lık He gazı akışı altında 10 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 600 °C'ye ısıtılmış ve 600°C'de 1 saat süre ile aktive edilmiştir. Daha sonra 150 °C'ye soğutulmuş ve 1 saat boyunca NH₃ gazı ile doymuş hale getirilmiştir. NH₃ gaz akışı durdurulduktan sonra örnek 30 ml/dk'lık He gazı akışı altında 150 °C'de 120 dk bekletilmiştir. Daha sonra, katalizör yatağının sıcaklığı 10 °C/dk ısıtma hızı ile 600 °C'ye yükseltilerek NH₃ desorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve desorpsiyon eğrileri elde edilmiştir (Liu vd., 2013).

5.4. Benzilasyon Tepkimesi Deney Sistemi ve Yöntemi

Deneyler, 100 ml'lik silindirik bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tepkime sıcaklığı, sirkülasyonlu su banyosundan sağlanan istenilen sıcaklıktaki suyun ($\pm 0,01$ °C) geçirilmesi ile kontrol edilmiştir.

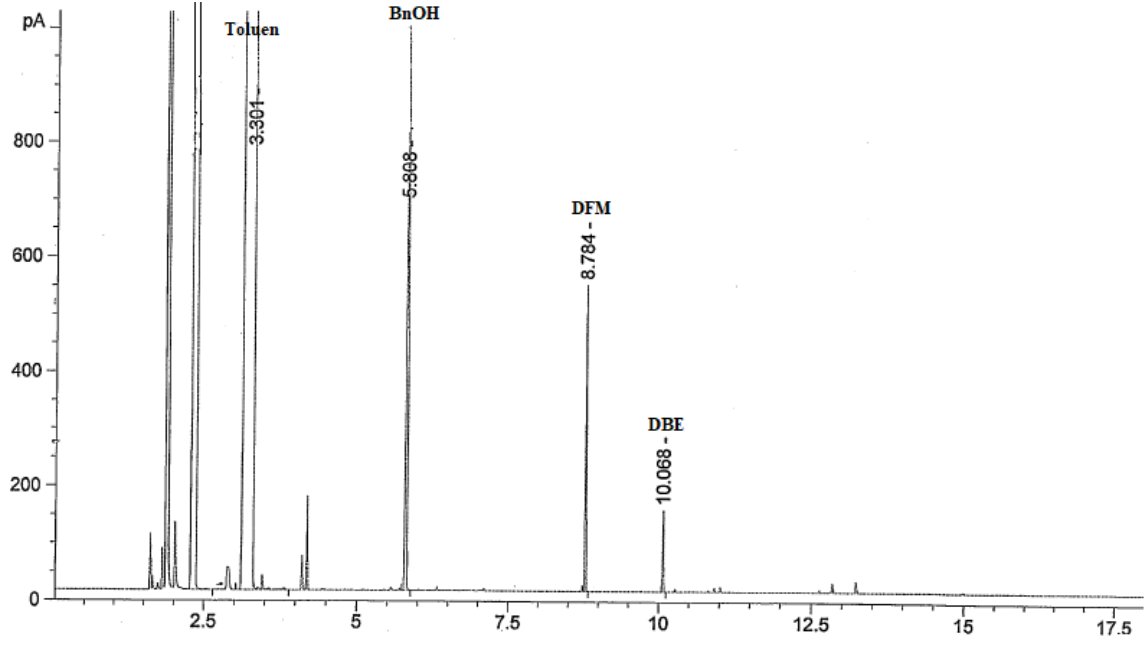
Tepkime süresince buharlaşmadan kaynaklı kayıpları engelleyebilmek amacıyla reaktöre bir geri soğutucu bağlanmıştır. Reaktörde, tepkime ortamından numune alınabilmesi ve tepkime sıcaklığının kontrol edilebilmesi için girişler bulunmaktadır. Tepkime ortamı, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır.

Bu çalışma kapsamında kullanılan deney sistemi Görsel 5.1'de verilmektedir.



Görsel 5. 1. Deney Sistemi

Reaktant olarak kullanılan benzen ve istenilen miktarda katalizör (kullanılmadan önce 450 °C’de 1,5 saat süre ile aktive edilmiş) reaktör içerisine konulmuş ve 1400 rpm’de karıştırma başlatılmıştır. Tepkime ortamı istenilen sıcaklığa ulaştığında, reaktöre BnOH ilave edilmiştir. Tepkime ortamına ilave edilen BnOH miktarı, istenilen Bn/BnOH molar oranına göre belirlenmiştir ve toplam tepkime hacmi 40 ml’dir. Bu an başlangıç anı olarak belirlenmiş ve başlangıç derişimlerini belirlemek amacı ile ilk örnek alınmıştır. Daha sonra tepkime ortamından belirli aralıklar ile örnekler alınmış ve alınan örneklerin analizi için FID detektöre sahip HP 7890 Gaz Kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Tepkime karışımını oluşturan bileşenleri ayırmak için 30 m uzunluğunda, 0,32 mm iç çaplı ve 0,25 µm film kalınlığı olan HP-5 kolon kullanılmıştır. Analizler için uygulanan sıcaklık değişimi; 50 °C sıcaklıkta 2 dk bekleme süresi, 20 °C/dk hızla 250 °C’ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 6 dk süre ile sabit kalması şeklinde programlanmıştır. Dedektör sıcaklığı ve enjeksiyon port sıcaklığı 250 °C olup split oranı 1/20’dir. Analize ilişkin kalitatif sonuçlar (alıkonulma süreleri) 5.1’de verilmiştir.

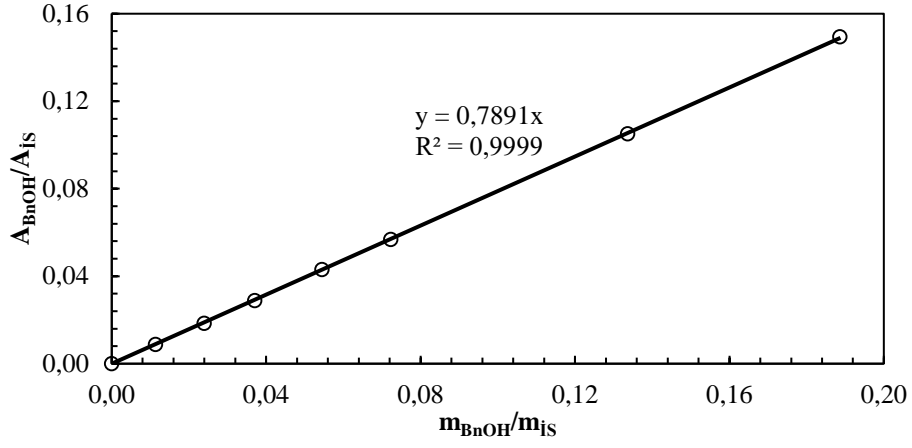


Şekil 5. 1. Tepkime karışımını oluşturan bileşenlerin alıkonulma süreleri (dk)

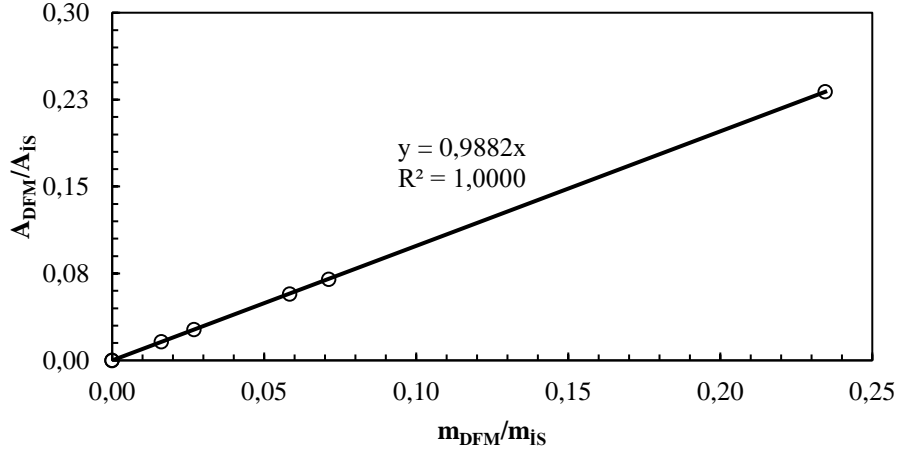
Bileşenlerin miktar tayinleri için iç standard yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde; analizi yapılacak karışıma, saflığı kesin olarak bilinen ve bileşenler ile etkileşime girmeyecek bir madde eklenmektedir. İç standard yönteminde bağıl tepki faktörünün belirlenmesi için aşağıda verilen eşitlik 5.1 kullanılmaktadır.

$$(\text{Bağıl Tepki Faktörü})_x = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_x} \times \frac{1}{W} = \frac{A_s}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_s} \quad (5.1)$$

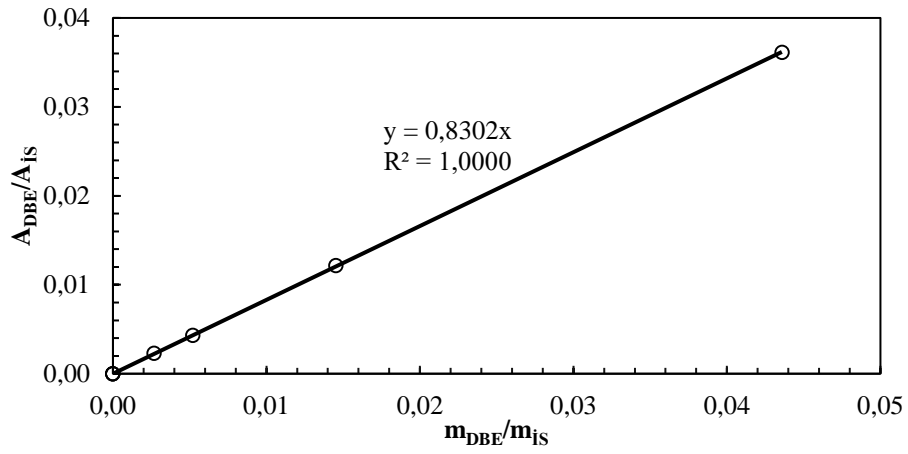
Eşitlikte yer alan A_x x bileşenin alanını, C_x ise derişimini, A_{is} iç standardın alanını C_{is} derişimini ve W ise karışımın toplam miktarını ifade etmektedir (Swyngedouw vd., 2008). Kalibrasyon doğrularının elde edilmesinde üç kez tekrarlanan analiz sonuçlarının ortalaması kullanılmıştır. BnOH, DFM ve DBE için elde edilen kalibrasyon doğruları Şekil 5.2 – 5.4'te verilmektedir.



Şekil 5. 2. BnOH için kalibrasyon doğrusu



Şekil 5. 3. DFM için kalibrasyon doğrusu



Şekil 5. 4. DBE için kalibrasyon doğrusu

Elde edilen kalibrasyon doğruları kullanılarak belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örneklerde ürün ve reaktant derişimleri hesaplanmıştır.

5.4.1. Katalizör türünün tepkime hızı üzerine etkisi

Katalizör türünün tepkime hızı üzerine etkisini incelemek üzere 80 °C sabit sıcaklıkta 56/1 Bn/BnOH mol oranında ve $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 240 iken H-MCM-22, Cu-MCM-22 ve Ni-MCM-22 katalizörleri varlığında benzilasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.2. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerine etkisi

Katalizör miktarının tepkime hızı üzerine etkisini incelemek üzere 80 °C sabit sıcaklıkta 56/1 Bn/BnOH molar oranında H-MCM-22 katalizörü varlığında benzilasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 100, 200, 300 ve 400 mg katalizör kullanılarak benzilasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranları; 120, 240, 360 ve 480 şeklindedir.

5.4.3. Tepkime sıcaklığının tepkime hızı üzerine etkisi

Tepkime sıcaklığının tepkime hızı üzerine etkisini incelemek üzere H-MCM-22 katalizörü varlığında Bn/BnOH molar oranı 56/1, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 360 iken 80 °C, 75 °C ve 70 °C tepkime sıcaklıklarında benzilasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.4. Reaktant-mol oranının tepkime hızı üzerine etkisi

Reaktant-mol oranının tepkime hızı üzerine etkisini incelemek üzere H-MCM-22 katalizörü varlığında 80 °C sabit sıcaklıkta ve $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 360 iken 30/1, 56/1 ve 80/1 Bn/BnOH molar oranlarında benzilasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.5. H-MCM-22 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

H-MCM-22 katalizörünün taze hâli; H-MCM-22-(I. Kullanım) olarak adlandırılmıştır ve ilk kullanımdan sonra tepkime ortamından santrifüjlenerek ayrılmış,

toluen ile yıkanmış ve 120 °C'de 8 saat kadar kurutulmuştur. Katalizör, 500 °C'de 4 saat süre ile kalsine edilerek benzilasyon tepkimesinde tekrar kullanılmak üzere hazır hâle getirilmiş ve H-MCM-22-(II. Kullanım) olarak isimlendirilmiştir.

H-MCM-22-(IV. Kullanım) katalizörü, H-MCM-22-(III. Kullanım) katalizöründen aynı deneysel prosedür izlenerek elde edilmiştir.

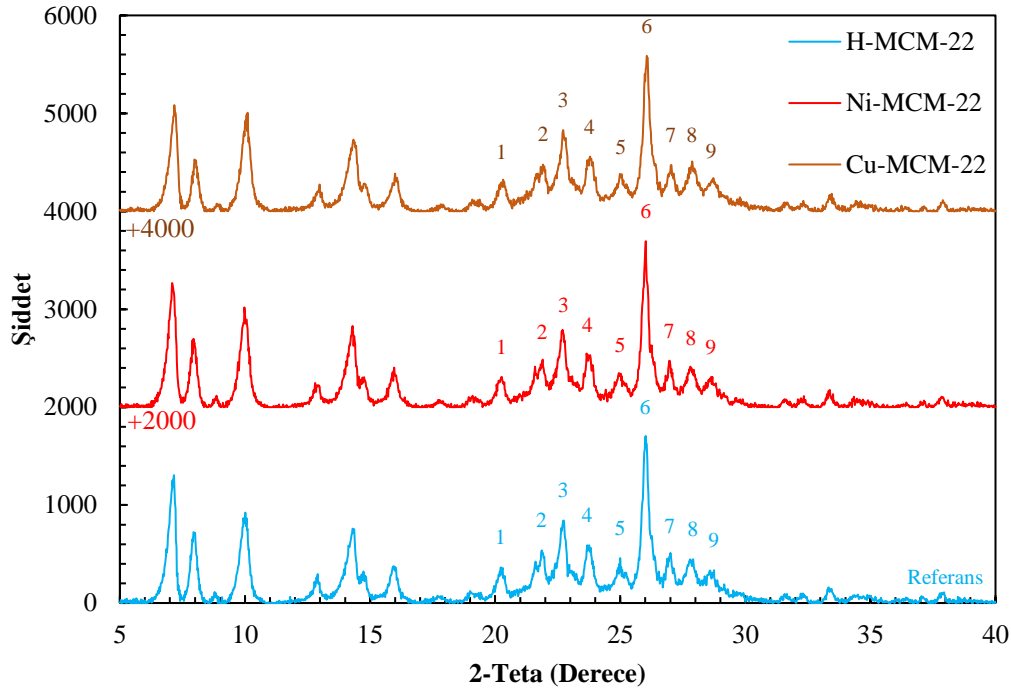
Taze ve tekrar kullanım sonrasında elde edilen katalizörlerin BnOH dönüşümü ve DFM verimlerini incelemek üzere 80 °C sabit sıcaklıkta 56/1 Bn/BnOH molar oranında, $m_{\text{katalizör}} \text{ (mg)}/V_{\text{BnOH}} \text{ (ml)}$ oranı 360 iken H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörleri varlığında benzilasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLANMASI

6.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

6.1.1. X-Işını kırınımı analiz sonuçları

H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin X-Işını kırınım desenleri Şekil 6.1’de verilmektedir.



Şekil 6. 1. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin X-Işını kırınım desenleri

Şekil 6.1 incelendiğinde; H-MCM-22 katalizörü üzerine Ni ve Cu metallerinin yüklenmesi sonucunda karakteristik piklerin kaybolmadığı ve kristalin yapının korunduğu görülmektedir (Jiang vd., 2012).

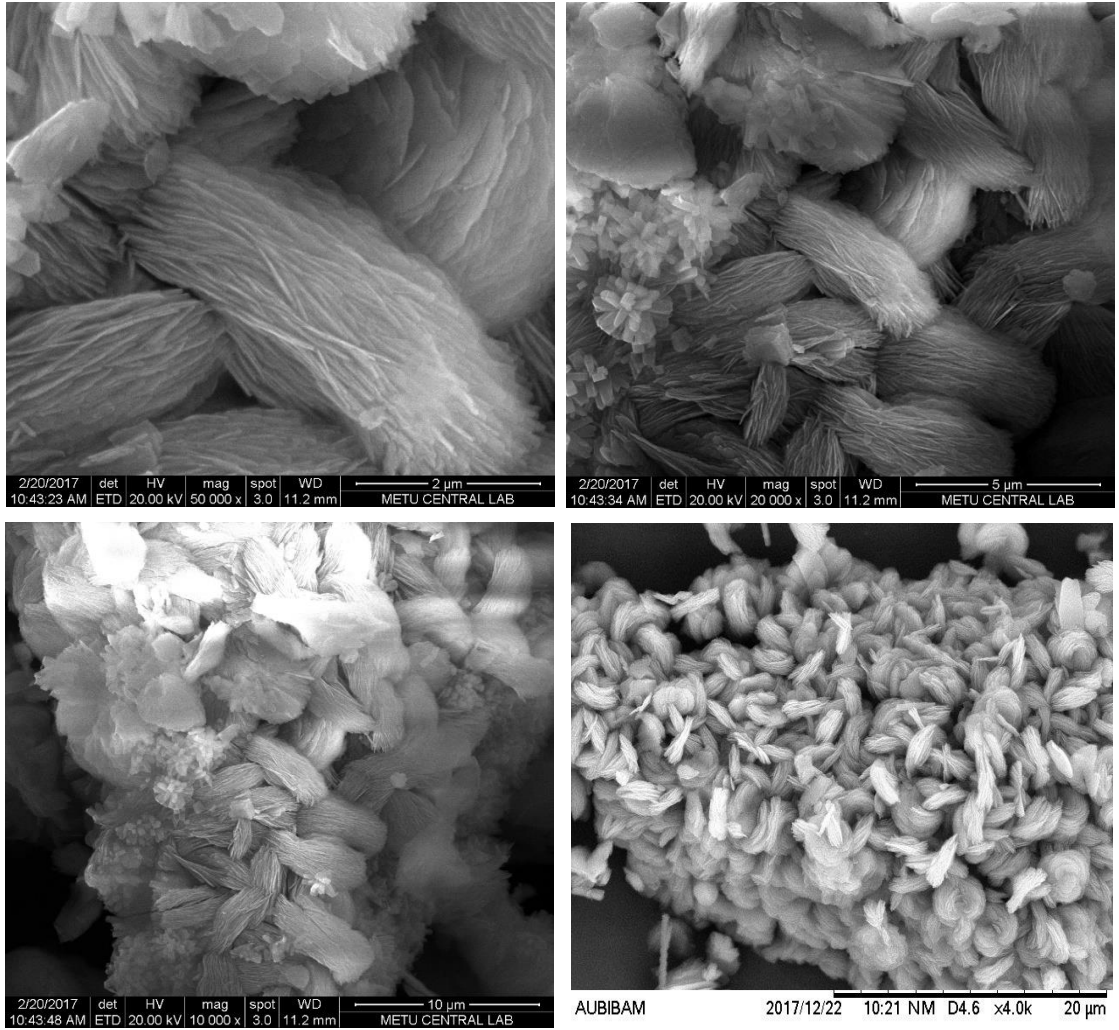
H-MCM-22 zeolitinin karakteristik pik desenleri, 20-24° (2θ) ile 25-31° (2θ) açıları arasında yer almaktadır (Corma vd., 1995). Eşitlik 5.2 kullanılarak katalizörlerin bağıl kristallik dereceleri hesaplanmıştır.

$$\text{Bağıl Kristallik Derecesi (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^9 \text{şiddet}_i}{[\sum_{i=1}^9 \text{şiddet}_i]_{\text{Ref.}}} \times 100 \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2; bağıl kristallik derecesi hesaplanmak istenen katalizörün karakteristik pik şiddetleri toplamının, H-MCM-22 katalizörünün karakteristik pik şiddetleri toplamına oranını ifade etmektedir. Bu nedenle, H-MCM-22 katalizörünün bağıl kristallik derecesi % 100 kabul edilerek Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin bağıl kristallik dereceleri sırası ile % 94,5 ve % 95,4 olarak hesaplanmıştır. Ni-metalinin H-MCM-22 üzerine yüklenmesi sonucu bağıl kristallik derecesindeki kayıp % 6,5 iken Cu metalinin yüklenmesi sonucu bu değer % 4,6'dır.

6.1.2. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları

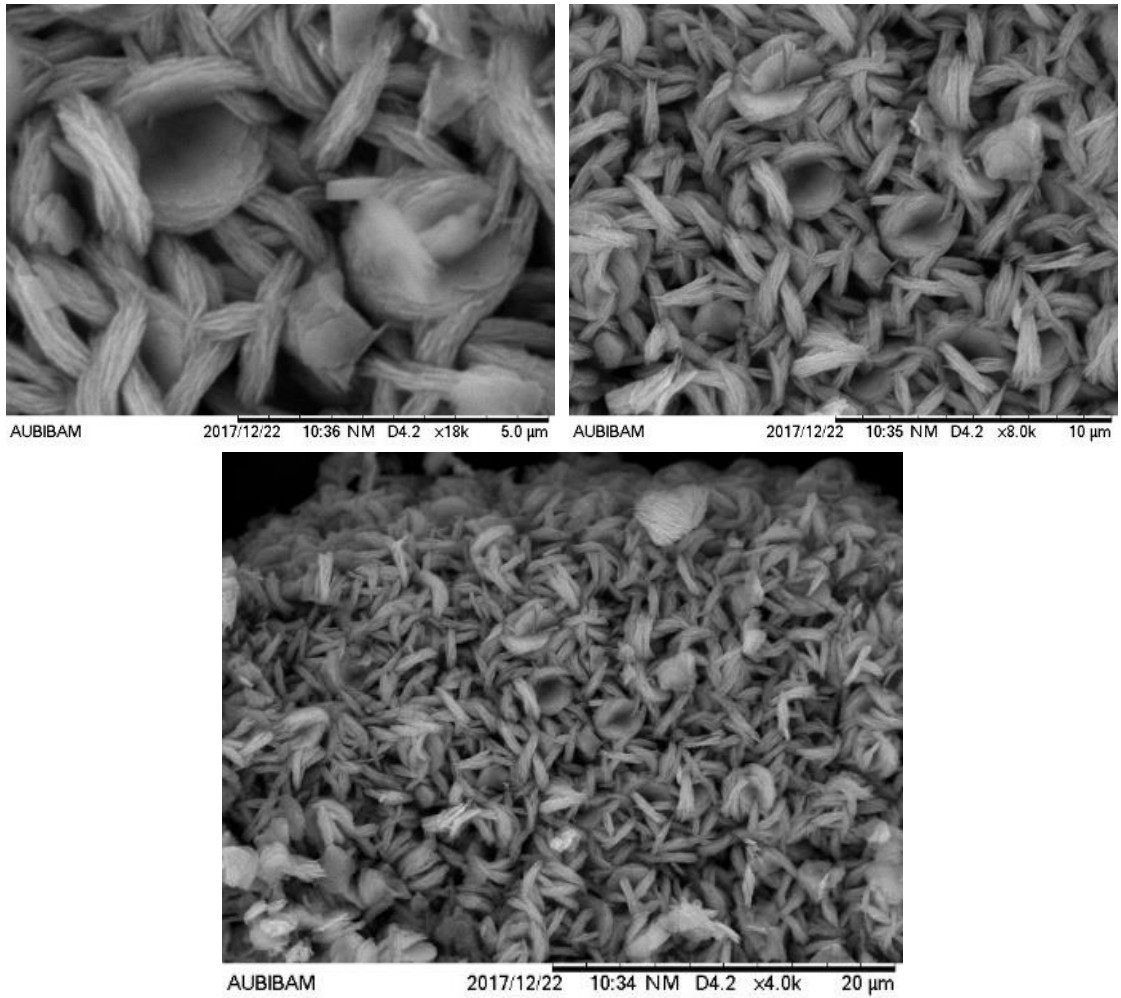
H-MCM-22 katalizörünün taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri Görsel 6.1'de verilmektedir.



Görsel 6. 1. H-MCM-22 katalizörünün taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri

Görsel 6.1 incelendiğinde; 2 μm çapındaki yassı taneciklerin 4 – 5 μm parçacıklar halinde kümelendiği ve kristalin tanecikleri oluşturduğu görülmektedir (Ravishankar vd., 1994). Yassı taneciklerin sahip olduğu geometrik şeklin ise hegzagonal olduğu ve H-MCM-22 katalizörünün literatürde verilen taramalı elektron mikroskobu görüntülerine (Bkz. Şekil 4.4) uygunluk sağladığı görülmektedir.

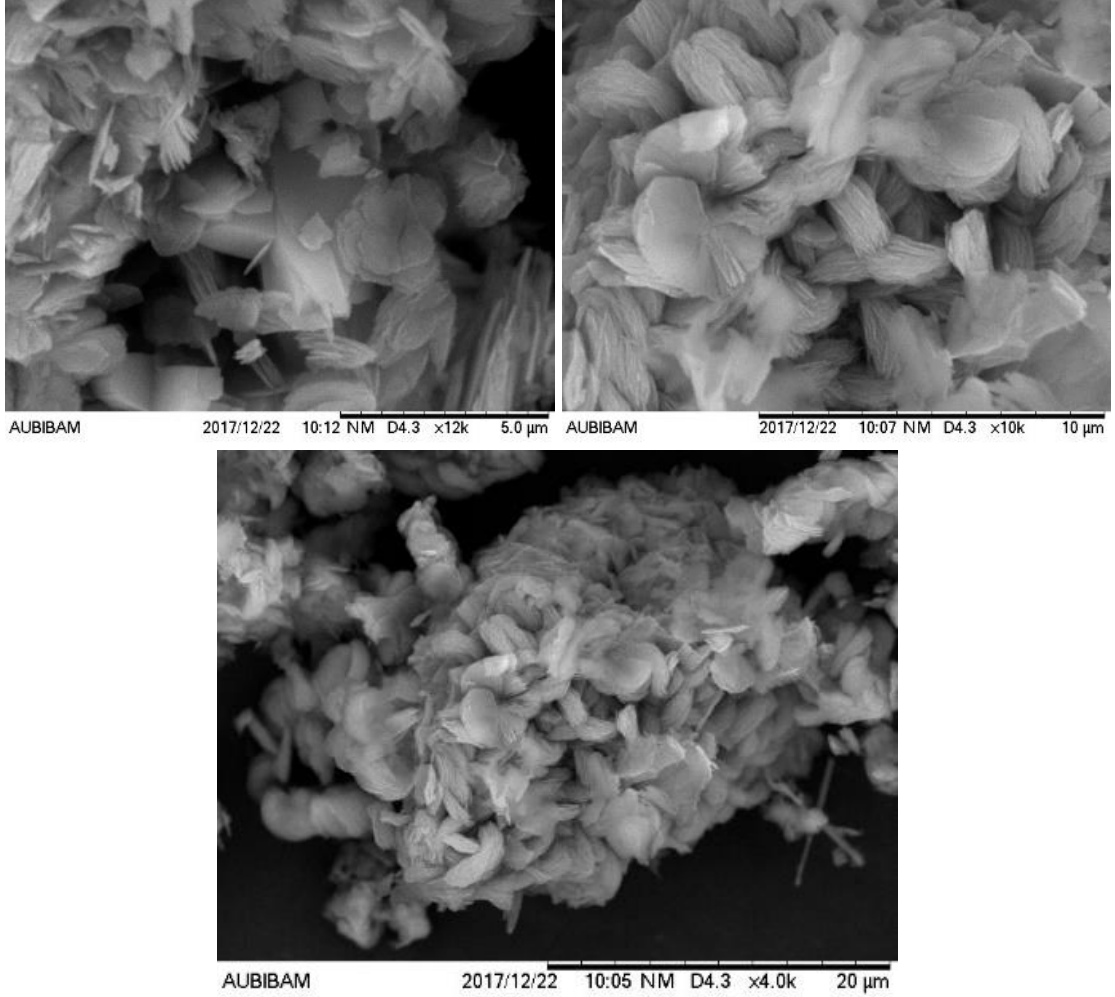
Ni-MCM-22 katalizörünün taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri Görsel 6.2’de verilmektedir.



Görsel 6. 2. Ni-MCM-22 katalizörünün taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri

Görsel 6.2 incelendiğinde; 1 μm çapındaki yassı taneciklerin 3 – 4 μm parçacıklar halinde kümelendiği ve kristalin tanecikleri oluşturduğu görülmektedir.

Cu-MCM-22 katalizörünün taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri Görsel 6.3'te verilmektedir.



Görsel 6. 3. *Cu-MCM-22 katalizörünün taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri*

Görsel 6.3 incelendiğinde; 1 – 1,25 µm çapındaki yassı taneciklerin 3 – 4 µm parçacıklar halinde kümelenildiği ve kristalin tanecikleri oluşturduğu görülmektedir.

6.1.3. Katalizörlerin endüktif eşleşmiş plazma- kütle spektrometresi sonuçları

H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin elementel kompozisyonları Tablo 6.1'de verilmektedir.

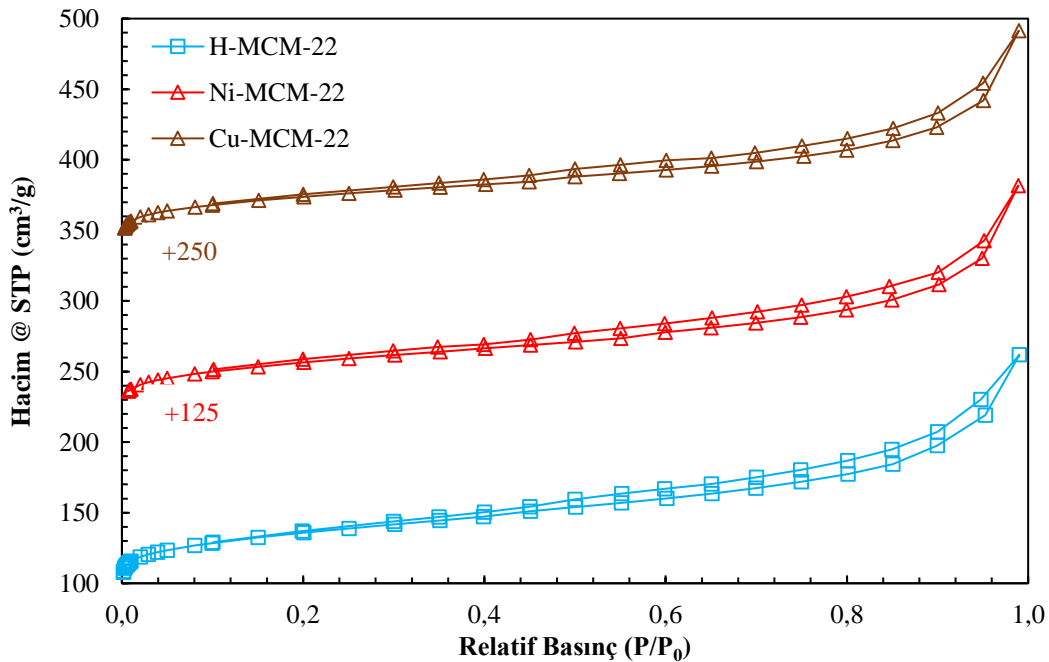
Tablo 6. 1. Katalizörlerin elementel kompozisyonları

Katalizörler Türü	Si/Al	Ni/Al	Cu/Al
H-MCM-22	14,7	-	-
Ni-MCM-22	16,2	0,14	-
Cu-MCM-22	16,3	-	0,48

Si/Al molar oranı 15 olacak şekilde sentez jeli hazırlanan H-MCM-22 katalizörünün Si/Al molar oranı 14,7 olarak ölçülmüş ve literatür değerine uygun bir şekilde elde edilmiştir (Lallemand vd., 2008). H-MCM-22 katalizörünün üzerine Cu ve Ni metallerinin yüklenmesi sonucu Si/Al molar oranında etkili bir değişim meydana gelmemiştir. Bu durum, iki metalinde H-MCM-22 üzerine etkin bir şekilde yüklenemediğini göstermektedir.

6.1.4. Azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu analiz sonuçları

H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyonu ile elde edilen izoterm eğrileri Şekil 6.2’de verilmektedir.

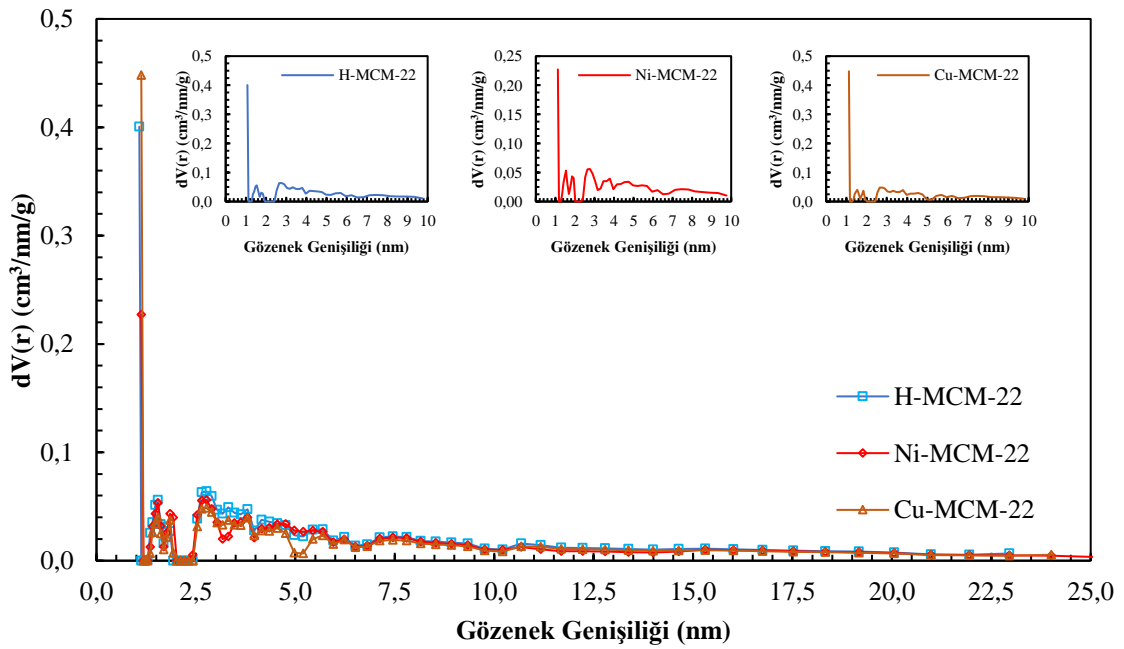


Şekil 6. 2. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

Şekil 6.2’de verilen H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin izoterm eğrileri incelendiğinde; IUPAC sınıflandırmasına (Bkz. Şekil 3.1) göre Tip-I, Tip-II ve Tip-IV izoterm eğrilerine benzediği görülmektedir ancak literatürde aynı deneysel prosedür izlenerek sentezi gerçekleştirilmiş H-MCM-22 katalizörünün izoterm eğrisi Tip I+IV şeklinde değerlendirilmiştir (Machado vd., 2012; Silva vd., 2013).

Katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları (Bkz. Şekil 6.3) incelenerek elde edilen izoterm eğrilerinin (Bkz. Şekil 6.2) IUPAC sınıflandırmasına (Bkz. Şekil 3.1) göre tipleri belirlenmiştir.

H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin mikro ve mezo gözenek genişliği dağılımları, DFT [Density Functional Theory (Calc. Model: slit pore, NLDFT Method)] metodu kullanılarak belirlenmiş ve Şekil 6.3’te verilmiştir.



Şekil 6. 3. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerine ait mikro ve mezo gözenek genişliği dağılımları

Gözenekli malzemeler; gözenek büyüklüğüne göre mikro, mezo ve makro gözenekli olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. IUPAC sınıflandırmasına göre; mikro gözenekli malzemelerin gözenek çapları 2 nm’den küçük, makro gözenekli malzemelerin gözenek çapları 50 nm’den büyük ve mezo gözenekli malzemelerin gözenek çapları 2-50 nm arasındadır (Qiao ve Huo, 2015).

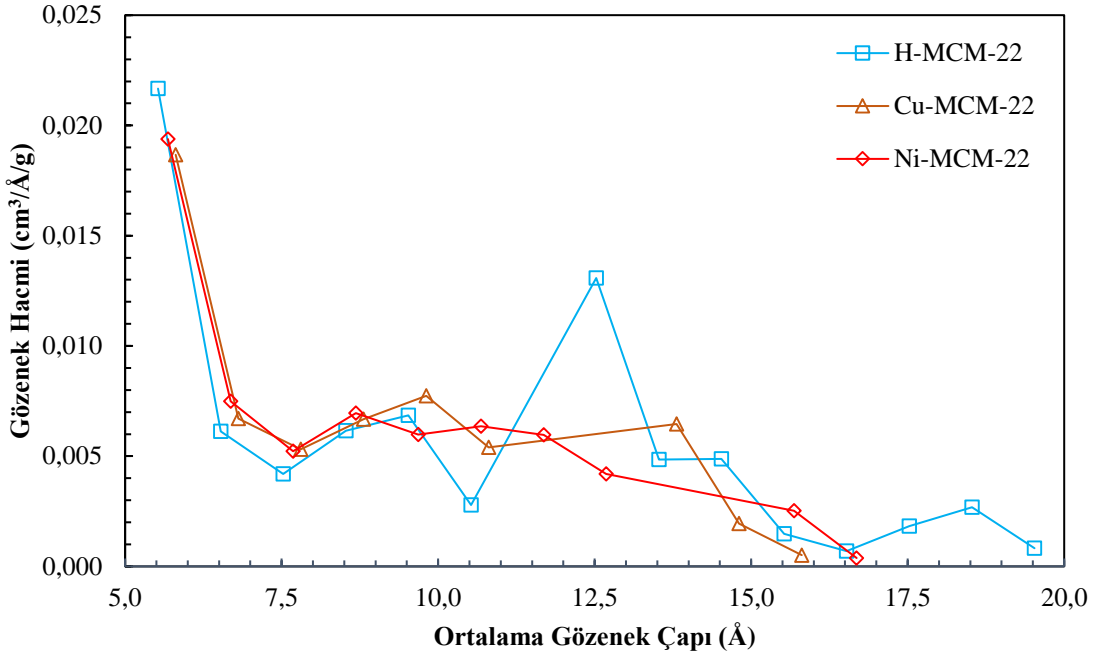
Şekil 6.3'te verilen gözenek genişliklerine karşılık diferansiyel hacim değerleri incelendiğinde; katalizörlerin gözenek sistemlerinde esasen genişliği yaklaşık 1,1 nm olan gözeneklerin yer aldığı ve en yüksek diferansiyel hacim değerinin bu gözenek genişliğine karşılık geldiği görülmektedir (Li vd., 2016). Dolayısı ile H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin gözenek sistemlerinin ağırlıklı olarak mikro gözeneklerden oluştuğu anlaşılmaktadır. IUPAC sınıflandırmasına (Bkz Şekil 3.1) göre katalizörlerin Tip-I izoterm eğrisine daha uygun olduğu görülmektedir.

Tip- II izoterm eğrisi, aslında yüksek adsorpsiyon enerjisine sahip gözenekli olmayan veya makro gözenekli olan katıların karakteristik bir izoterm eğrisidir (Condon, 2006) ancak Şekil 6.3 incelendiğinde; katalizörlerin gözenek sistemlerinin, genişliği 1 – 25 nm arasında olan mikro ve mezo gözeneklerden meydana geldiği ve genişliği 50 nm'den büyük olan makro gözeneklerin bulunmadığı görülmektedir.

Şekil 6.3 incelendiğinde; H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin mezo gözenek sistemlerinde, ağırlıklı olarak 2,6 - 3,3 nm genişliğe sahip gözeneklerin bulunduğu görülmektedir. Wu ve ark.; MWW (H-MCM-22) katalizörünün gözenek boyutu dağılımını NLDFT yöntemi ile incelemişlerdir ve genişliği 2 - 4 nm aralığında değişen mezo gözeneklerin varlığını ve genişliği 2,7 nm olan gözeneklerin baskın olduğunu bildirmişlerdir (Wu vd., 2014). Dolayısı ile hazırlanan katalizörler; IUPAC sınıflandırmasına (Bkz. Şekil 3.1) göre Tip IV izotermine de uygunluk göstermektedir.

Tüm analiz sonuçları değerlendirildiğinde; H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin izoterm eğrilerinin (Bkz. Şekil 6.2) IUPAC sınıflandırmasına (Bkz. Şekil 3.1) göre Tip I+IV olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 6.4'te verilen H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin mikro gözenek dağılımları MP (Microporous Analysis) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 6. 4. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerine ait ortalama mikro gözenek çapı dağılımları

Şekil 6.4'te verilen katalizörlerin mikro gözenek dağılımları incelendiğinde; H-MCM-22 katalizörü için 5,5 ve 12,5 Å çapa sahip gözeneklerin, Ni-MCM-22 katalizörü için 5,7 ve 8,7 Å çapa sahip gözeneklerin, Cu-MCM-22 katalizörü için 5,8 ve 9,8 Å çapa sahip gözeneklerin baskın olduğu görülmektedir.

Jiraroj ve ark.; BJH ve MP yöntemlerini kullanarak H-MCM-22 katalizörünün mikro gözenek dağılımını incelemişler ve H-MCM-22 katalizörünün ortalama gözenek çapını 6 Å olarak bildirmişlerdir (Jiraroj vd., 2016).

He ve ark.; HK (Horvath–Kawazoe) yöntemini kullanarak H-MCM-22 katalizörünün mikro gözenek dağılımlarını incelemişler ve maksimum hacim pikini 5,5 Å çapa sahip gözenekler üzerinden elde ettiklerini bildirmişlerdir (He vd., 1998). Meloni ve ark. ve Bavalacqua ve ark.; H-MCM-22 katalizörünün mikro gözenek dağılımını incelemişler ve benzer sonuçlar elde etmişlerdir (Meloni vd., 2015; Bavalacqua vd., 2008).

H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin toplam BET yüzey alanı (S_{BET}); dış yüzey alanı (S_D), mikro gözenek yüzey alanı (S_M) ve mikro gözenek hacim (V_M) değerleri t-plot metodu kullanılarak belirlenmiştir. Katalizörlerin toplam gözenek hacmi (V_T), bağıl basınç (P/P_0) değeri 0,99 iken belirlenmiş ve toplam gözenek

hacminden mikro gözenek hacmi çıkarılarak mezo gözenek hacmi (V_{Mz}) hesaplanmıştır. Katalizörlerin azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu izotermi üzerinden belirlenen fiziksel özellikleri Tablo 6.2’de verilmektedir.

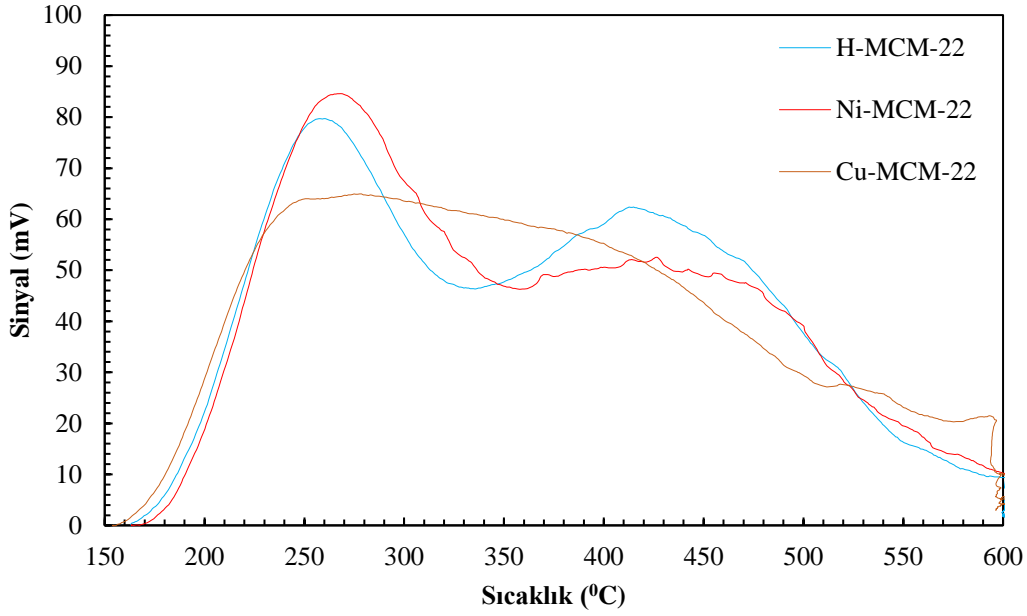
Tablo 6. 2. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyonu/desorpsiyonu ile belirlenen fiziksel özellikleri

Katalizör Türü	S_M (m ² /g)	S_D (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	V_{Mf} (cm ³ /g)	V_{Mz} (cm ³ /g)	V_T (cm ³ /g)
H-MCM-22	417,39	96,40	513,80	0,18	0,23	0,41
Ni-MCM-22	403,65	97,03	500,68	0,16	0,24	0,40
Cu-MCM-22	383,63	90,52	474,15	0,15	0,22	0,37

Tablo 6.2’de verilen sonuçlar incelendiğinde; H-MCM-22 katalizörlerinin fiziksel özelliklerinin literatür değerlerine uygun olduğu görülmektedir (Park ve Rhee, 2001; Aleixo vd., 2017). H-MCM-22 katalizörünün üzerine Ni ve Cu metallerinin yüklenmesi sonucu toplam BET yüzey alanı, mikro gözenek yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu durum, yüklenen metalin zeolitin gözeneklerinde veya gözenek girişlerinde birikme yaparak gözenekleri tıkamasından kaynaklanmaktadır (Jiang vd., 2012; Mascarenhas vd., 2002).

6.1.5. Sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu analiz sonuçları

H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin NH_3 -TPD profilleri Şekil 6.5’te verilmektedir.



Şekil 6. 5. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin NH₃-TPD profilleri

Şekil 6.5'te verilen H-MCM-22 katalizörünün NH₃-TPD profili incelendiğinde; iki farklı asidik alan kuvvetini gösteren iki desorpsiyon piki görülmektedir. 150 – 335 °C aralığındaki düşük sıcaklık desorpsiyon piki katalizörde bulunan zayıf asidik alanlara bağlanan amonyağın, 335 – 600 °C sıcaklığında elde edilen yüksek sıcaklık desorpsiyon piki ise güçlü asidik alanlara bağlanan amonyağın desorpsiyon pikleridir. Elde edilen NH₃-TPD profilleri incelendiğinde literatür verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Carriço vd., 2013).

Wang ve ark.; H-MCM-22 katalizörüne ait NH₃-TPD profilini incelemiş ve NH₃ moleküllerinin zayıf asidik merkezlerden 120 – 350 °C sıcaklık aralığında, güçlü asidik merkezlerden 350 – 600 °C sıcaklık aralığında desorbe olduğunu bildirmişlerdir (Wang vd., 2011).

Wang ve ark.; H-MCM-22 katalizörüne ait NH₃-TPD profilini inceleyerek 150 – 300 °C, 300 – 600 °C sıcaklık aralıklarında pikler elde ettiklerini ve asidik alanların kantitatif analizi için zayıf, orta ve güçlü asidik merkez derişimlerini 150 – 300 °C, 300 – 450 °C ve 450 – 600 °C sıcaklık aralıklarında belirlediklerini bildirmişlerdir (Wang vd., 2018).

Ni metalinin H-MCM-22 üzerine yüklenmesi sonucu, zayıf asidik merkez derişiminin arttığı ve güçlü asidik merkez derişiminin azaldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür verileri ile uyumludur (Jiang vd., 2012).

Cu metalinin H-MCM-22 üzerine yüklenmesi sonucu, zayıf asidik merkezler ile güçlü asidik merkezler arasında orta asidik merkezler oluştuğu anlaşılmaktadır.

Wang ve ark; zayıf asidik alanların ek kafes (extra framework) yapısındaki alüminyuma bağlı OH gruplarından ve kafes kusurlarından ya da dış yüzeydeki silanol gruplarından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Kataliz için önemli olan güçlü asidik alanların ise genellikle kafesteki dörtyüzlü alüminyumdan kaynaklandığı bildirilmiştir (Wang vd., 2011).

H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin Şekil 6.5'te verilen NH₃-TPD profilleri kullanılarak hesaplanan asidik merkez derişimleri Tablo 6.3'te verilmektedir.

Tablo 6. 3. H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörlerinin ölçülen asidik merkez derişimleri

Katalizörler	Asidik Merkez Derişimleri (mmol NH ₃ /g)		
	Zayıf (150 - 335 °C)	Güçlü (335 - 600 °C)	Toplam (150 - 600 °C)
H-MCM-22	0,547	0,698	1,245
Ni-MCM-22	Zayıf (150 - 350 °C)	Güçlü (350 - 600 °C)	Toplam (150 - 600 °C)
	0,599	0,508	1,107
Cu-MCM-22	Zayıf (150 - 300 °C)	Orta + Güçlü (300 - 600 °C)	Toplam (150 - 600 °C)
	0,396	0,830	1,226

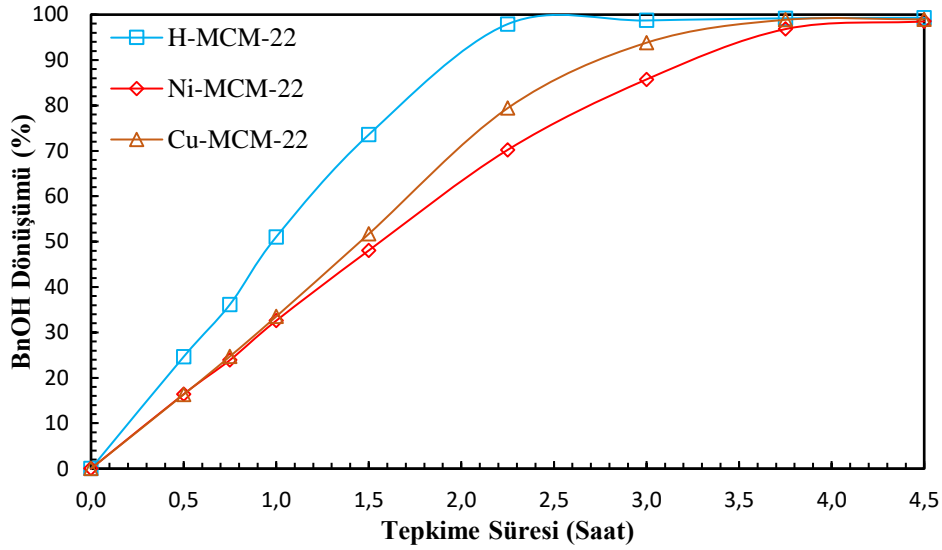
Tablo 6.3 incelendiğinde; H-MCM-22 katalizörünün güçlü asidik merkez derişiminin, Cu-MCM-22 katalizörünün orta + güçlü asidik merkez derişiminin, Ni-MCM-22 katalizörünün ise zayıf asidik merkez derişiminin yüksek olduğu görülmektedir. Cu-MCM-22 katalizörünün orta + güçlü asidik merkez derişim toplamı, orta (300 – 450 °C) ve güçlü asidik merkez derişimi (450 – 600 °C) olarak ayrı ayrı değerlendirildiğinde hesaplanan değerler sırası ile 0,550 ve 0,280 mmol NH₃/g şeklindedir.

Cu metalinin H-MCM-22 katalizörünün üzerine yüklenmesi ile toplam asidik merkez derişim kaybı 0,019 mmol/g iken Ni metalinin H-MCM-22 üzerine yüklenmesi ile toplam asidik merkez derişim kaybı 0,138 mmol/g'dır.

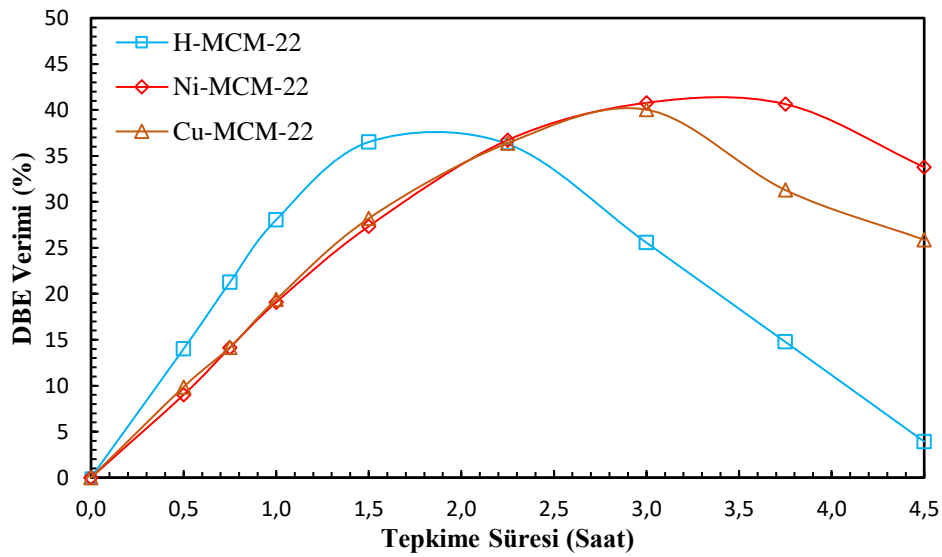
6.2. Benzilasyon Tepkimesi Sonuçları

6.2.1. Katalizör türünün tepkime hızı üzerine etkisi

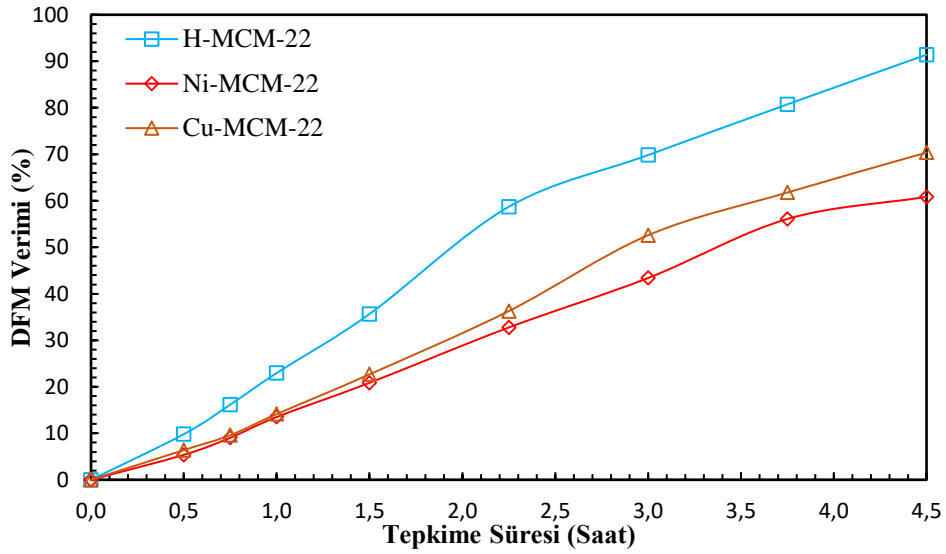
Belirtilen tepkime koşulları altında farklı katalizörler varlığında; BnOH dönüşümünün ve DBE ile DFM verimlerinin zamana bağlı değişimleri Şekil 6.6 - 6.8'de verilmektedir.



Şekil 6. 6. Farklı katalizörler varlığında BnOH dönüşümünün zamana bağlı değişimi
($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Bn/BnOH = 56/1$, $m_{katalizör} (mg)/V_{BnOH} (ml) = 240$)



Şekil 6. 7. Farklı katalizörler varlığında DBE veriminin zamana bağlı değişimi
($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Bn/BnOH = 56/1$, $m_{katalizör} (mg)/V_{BnOH} (ml) = 240$)



Şekil 6. 8. Farklı katalizörler varlığında DFM veriminin zamana bağlı değişimi
($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Bn/BnOH = 56/1$, $m_{\text{katalizör}} (\text{mg})/V_{BnOH} (\text{ml}) = 240$)

Şekil 6.6’da verilen deneysel sonuçlar incelendiğinde; H-MCM-22, Cu-MCM-22 ve Ni-MCM-22 katalizörleri varlığında elde edilen BnOH dönüşüm değerlerinin, iki saat onbeş dk’lık tepkime süresi sonunda sırası ile % 97,2, % 79,4 ve % 70,2 olduğu görülmektedir. BnOH dönüşüm değerleri incelendiğinde, benzilasyon tepkimesi için en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörün H-MCM-22 olduğu görülmektedir.

Şekil 6.7’den görüleceği üzere; H-MCM-22 katalizörü varlığında DBE verimi, ilk bir saat kırkbeş dk’lık tepkime süresi sonunda en yüksek seviyeye ulaşmış ve zamanla oluşan DBE’nin DFM’ye dönüşümü ve tepkime ortamındaki BnOH miktarının azalması nedeniyle azalmıştır. Cu-MCM-22 ve Ni-MCM-22 katalizörleri varlığında ise DBE miktarı, tepkimenin üçüncü saatine kadar artmış ve daha sonra azalmaya başlamıştır.

Şekil 6.8’e göre; H-MCM-22 katalizörü varlığında elde edilen DFM verimi, iki saat onbeş dk’lık tepkime süresi sonunda % 58,7 iken dört saat otuz dk’lık tepkime süresi sonunda % 91,4’e ulaşmıştır. Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen dört saat otuz dakikalık tepkime süresi sonunda DFM verimleri sırası ile % 60,8 ve % 70,4 mertebesindedir.

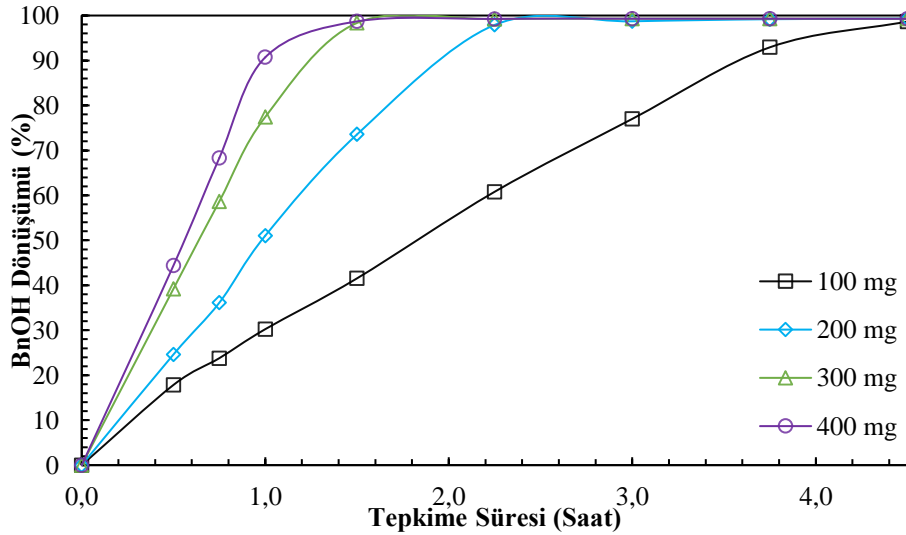
Şekil 6.6 - Şekil 6.8’de verilen veriler göz önünde tutularak, benzil alkol ile benzenin benzilasyon tepkimesinde kullanılan üç katalizör arasından H-MCM-22 katalizörünün tepkime için en verimli katalizör olduğuna karar verilmiştir.

H-MCM-22, Cu-MCM-22 ve Ni-MCM-22 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen benzilasyon tepkimeleri sırasında PAB türevlerinin oluşumu gözlemlenmiştir ancak miktarca düşüktür ve tepkime süresi sonunda elde edilen toplam PAB miktarları sırası ile % 4,0, % 2,6, % 3,9 şeklindedir.

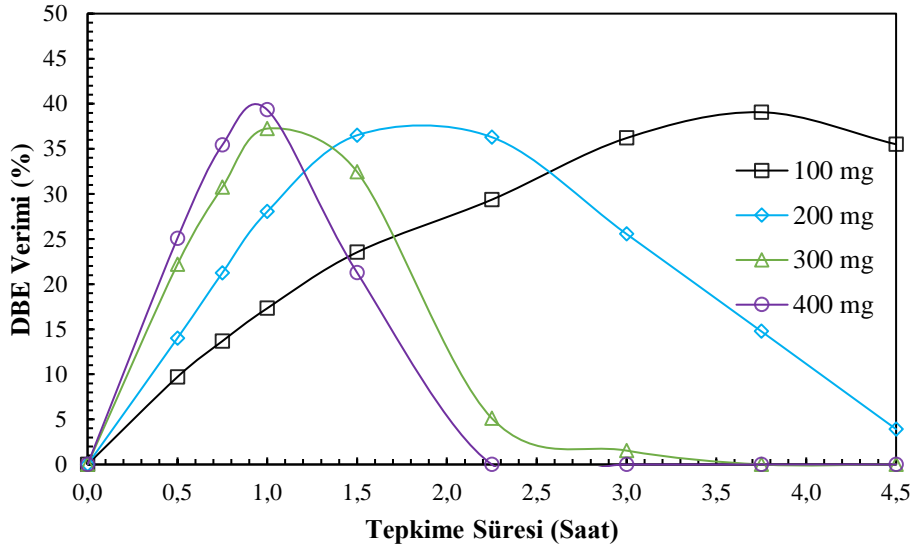
Wang ve ark; ticari olarak temin ettikleri beta katalizörünü 0,2 M NaOH çözeltisi ile muamele etmişler ve bu katalizörü HB-B olarak isimlendirmişlerdir. Daha sonra, HB-B katalizörünü 0,1 M HNO₃ çözeltisi ile muamele etmişler ve HB-BA katalizörünü elde etmişlerdir. Desilikasyon sonucu beta katalizörün toplam asidik merkez derişiminde etkin bir düşüş olduğunu delauminasyon sonucu ise Bronsted asitlik değerinde bir artış olduğunu ve bu yüzden en iyi katalitik aktiviteyi HB-BA katalizörünün sergilediğini bildirilmişlerdir (Wang vd., 2015).

6.2.2. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerine etkisi

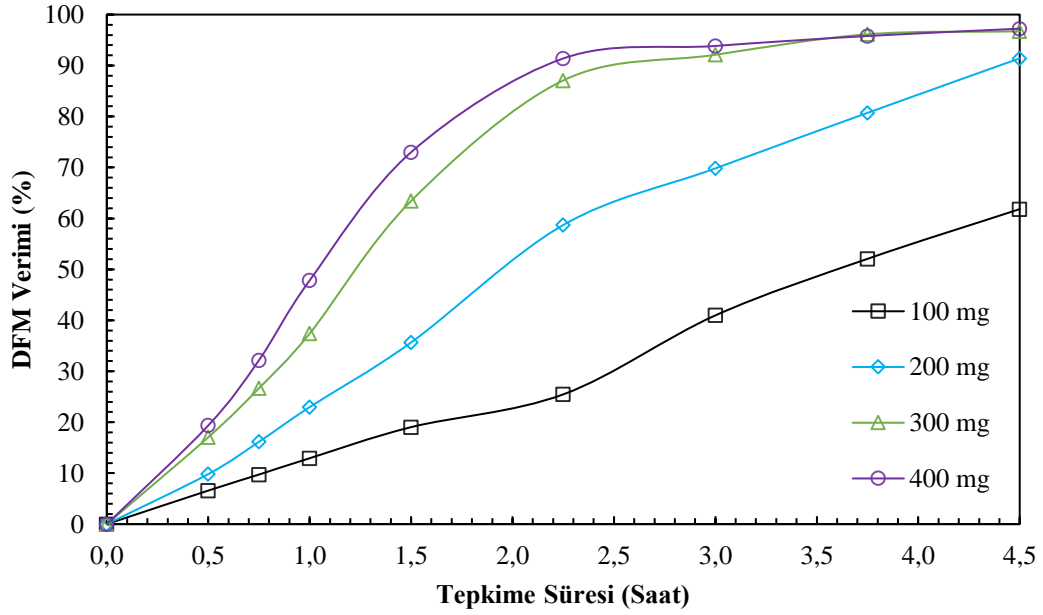
Belirtilen tepkime koşulları altında H-MCM-22 katalizörünün farklı miktarları varlığında; BnOH dönüşümünün ve DBE ile DFM verimlerinin zamana bağlı değişimleri Şekil 6.9 - 6.11’de verilmektedir.



Şekil 6. 9. Farklı katalizör miktarları varlığında BnOH dönüşümünün zamana bağlı değişimi
($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Bn/BnOH = 56/1$, $m_{\text{katalizör}} (\text{mg})/V_{BnOH} (\text{ml}) = 120 - 480$)



Şekil 6. 10. Farklı katalizör miktarları varlığında DBE veriminin zamana bağlı değişimi
($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Bn/BnOH = 56/1$, $m_{\text{katalizör}}(\text{mg})/V_{BnOH}(\text{ml}) = 120 - 480$)



Şekil 6. 11. Farklı katalizör miktarları varlığında DFM veriminin zamana bağlı değişimi
($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Bn/BnOH = 56/1$, $m_{\text{katalizör}}(\text{mg})/V_{BnOH}(\text{ml}) = 120 - 480$)

Şekil 6.9 ve 6.11'den görüleceği üzere H-MCM-22 katalizörünün tepkimedeki miktarının artması ile BnOH dönüşümü ve DFM verimi artmıştır. Bir saat otuz dk'lık tepkime süresi sonunda; 100, 200, 300 ve 400 mg katalizör kullanımında elde edilen BnOH dönüşüm değerleri sırası ile % 41,5, %73,6, %98,3 ve % 99,7 iken DFM verim değerleri sırası ile % 19,0, %35,7, % 63,4 ve % 73,0'tür. Katalizör miktarının 100 mg'dan

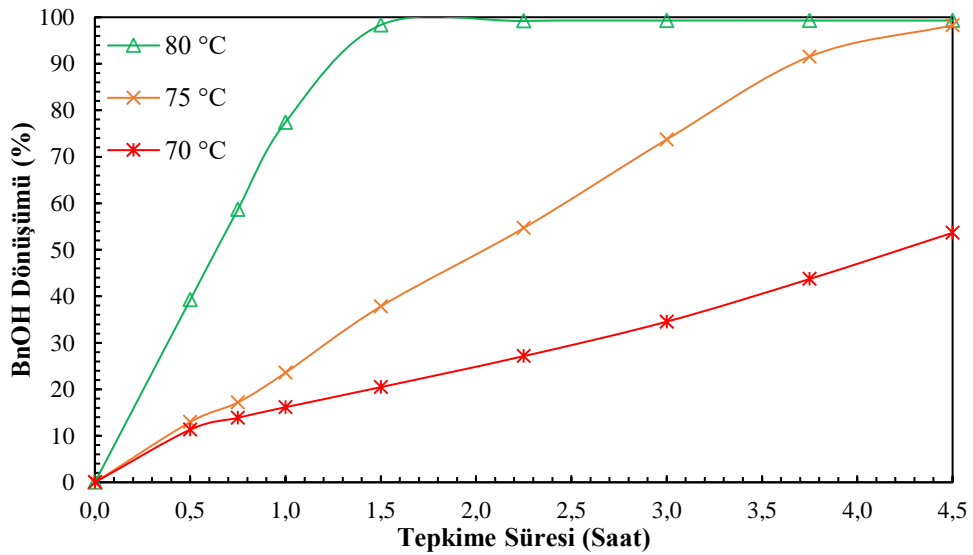
300 mg'a artırılması ile BnOH dönüşümü % 42,5'ten % 98,3'e; DFM verimi %19,0'dan % 63,4'e yükselmiştir ancak katalizör miktarının 300 mg'dan 400 mg'a artırılması ile BnOH dönüşüm miktarında belirgin bir değişme olmazken DFM verimi % 63,4'ten % 73,0'e, PAB türevlerinin verimi % 2,4'ten % 4,4'e yükselmiştir.

Şekil 6.10 ve 6.11 incelendiğinde, üç saatlik tepkime süresi sonunda DFM verimi 300 mg katalizör varlığında % 92,1 iken 400 mg katalizör varlığında % 93,8'dir. Ayrıca, dört saat otuz dk'lık tepkime süresi sonunda, 300 mg ve 400 mg katalizör varlığında elde edilen PAB türevlerinin toplam verimi (% 2,6 ve % 2,1) hemen hemen aynıdır.

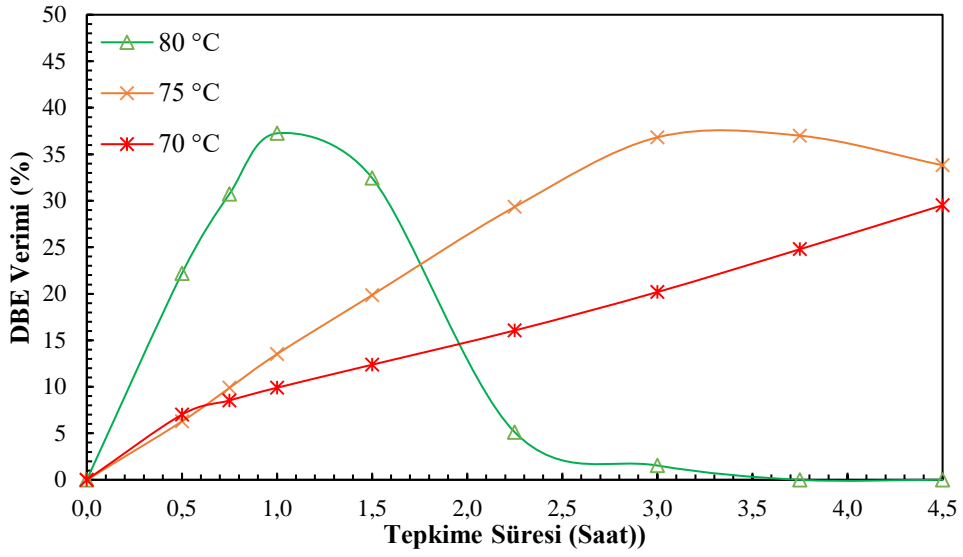
Bu nedenle, belirtilen koşullarda kullanılacak optimum katalizör miktarı 300 mg olarak belirlenmiştir.

6.2.3. Tepkime sıcaklığının tepkime hızı üzerine etkisi

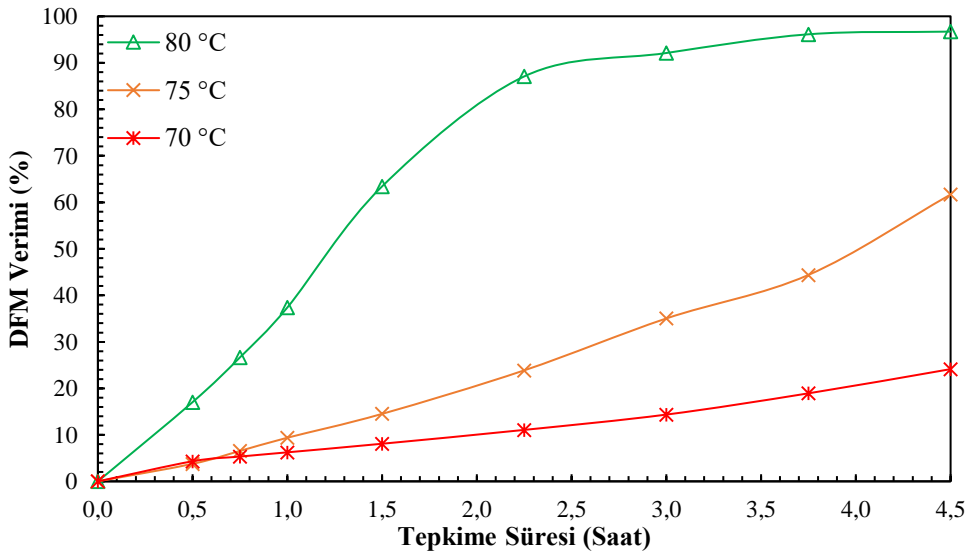
Belirlenen tepkime koşulları altında farklı tepkime sıcaklıklarında; H-MCM-22 katalizörü varlığında elde edilen BnOH dönüşümünün ve DBE ile DFM verimlerinin zamana bağlı değişimleri Şekil 6.12 - 6.14'de verilmektedir.



Şekil 6. 12. Farklı tepkime sıcaklıklarında BnOH dönüşümünün zamana bağlı değişimi
($T = 70 - 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $Bn/BnOH = 56/1$, $m_{\text{katalizör}} (\text{mg})/V_{BnOH} (\text{ml}) = 360$)



Şekil 6.13. Farklı tepkime sıcaklıklarında DBE veriminin zamana bağlı değişimi
($T = 70 - 80$ °C, $Bn/BnOH = 56/1$, $m_{katalizör} (mg)/V_{BnOH} (ml) = 360$)



Şekil 6.14. Farklı tepkime sıcaklıklarında DFM veriminin zamana bağlı değişimi
($T = 70 - 80$ °C, $Bn/BnOH = 56/1$, $m_{katalizör} (mg)/V_{BnOH} (ml) = 360$)

Şekil 6.12 ve 6.14 incelendiğinde tepkime sıcaklığının artması ile BnOH dönüşümünün ve DFM veriminin arttığı görülmektedir. Bir saat otuz dk'lık tepkime süresi sonunda 70 °C, 75 °C ve 80 °C tepkime sıcaklıklarında elde edilen BnOH dönüşüm değerleri sırası ile % 20,5, % 37,8 ve % 98,3 iken DFM verimleri sırası ile % 8,1, % 14,5 ve % 63,4 bulunmuştur. Tepkime sıcaklığındaki 5 °C'lik artışın tepkime hızını üç kat arttırdığı görülmektedir. Sabit tepkime koşullarında; 80 °C tepkime sıcaklığı altında bir

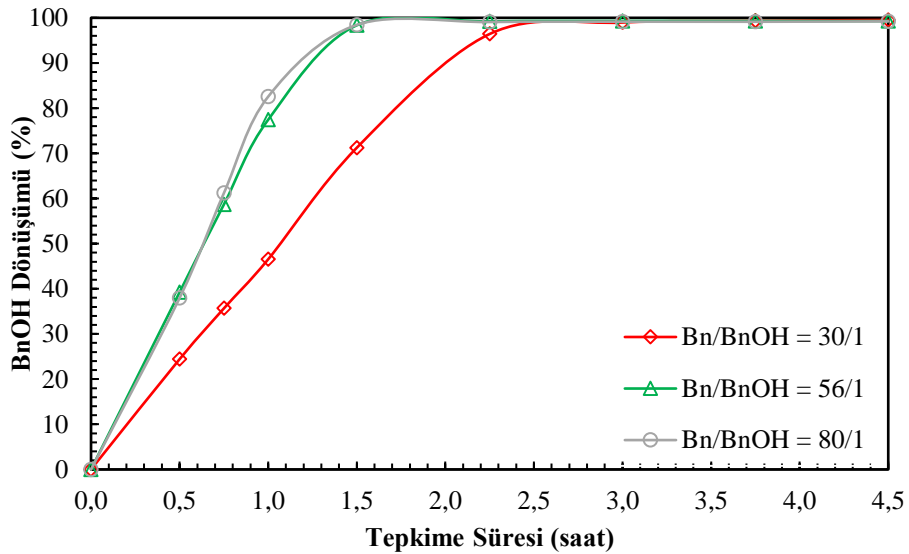
saat otuz dk'lık tepkime süresi sonunda BnOH dönüşüm miktarı % 98,3'e ve DFM verim miktarı % 63,4'e ulaşırken 75 °C tepkime sıcaklığı altında dört saat otuz dk'lık tepkime süresi sonunda BnOH dönüşüm miktarı % 98,3'e DFM verimi % 61,7'ye ulaşmaktadır.

Şekil 6.13 incelendiğinde; en kısa sürede en yüksek DBE verimine 80 °C tepkime sıcaklığında ulaşılmıştır.

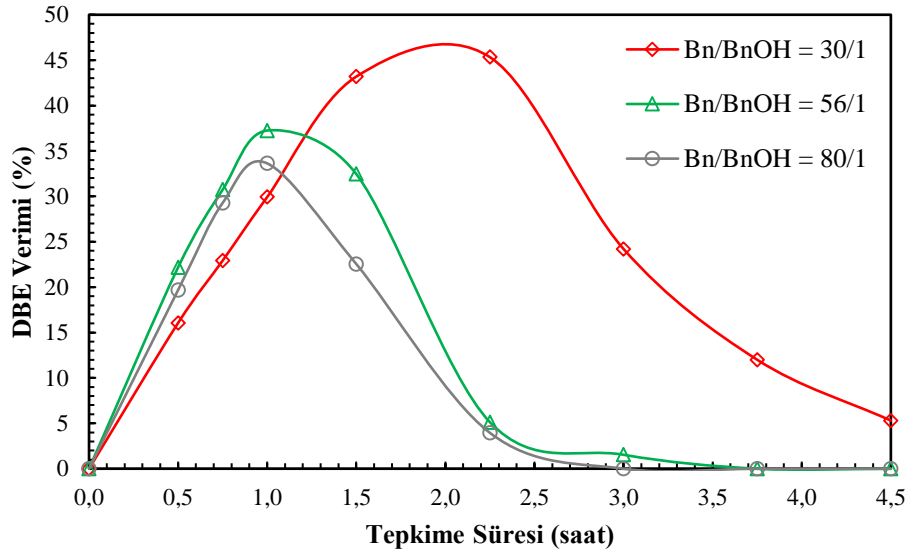
Tepkime sıcaklığı; 75 °C ve 80 °C iken tepkime süresi sonunda elde edilen PAB türevlerinin toplam verimi % 2,6 mertebesinde. 70 °C tepkime sıcaklığında ise PAB türevlerinin oluşumu gözlemlenmemiştir.

6.2.4. Reaktant-mol oranının tepkime hızı üzerine etkisi

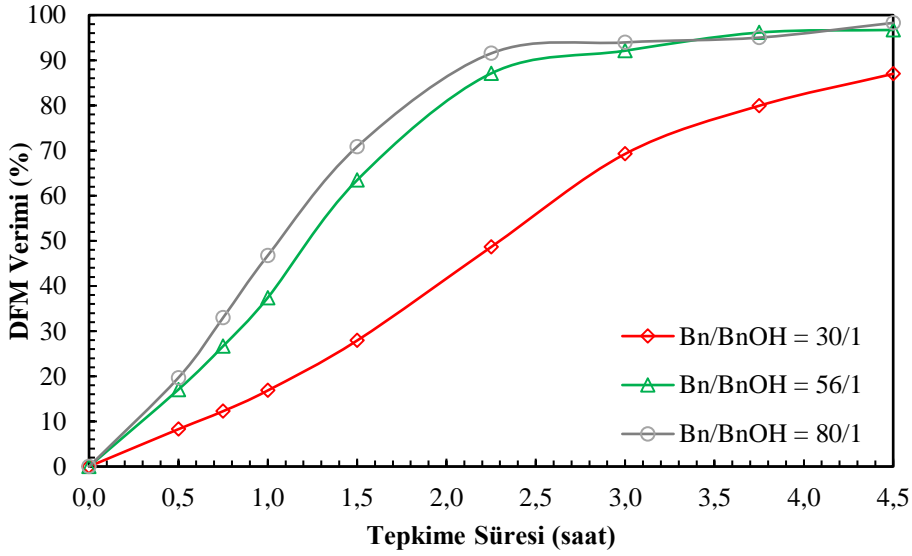
Belirlenen tepkime koşulları altında farklı Bn/BnOH mol oranlarında; H-MCM-22 katalizörü varlığında BnOH dönüşümünün ve DBE ile DFM verimlerinin zamana bağlı değişimleri Şekil 6.15 - 6.17'de verilmektedir.



Şekil 6. 15. Farklı Bn/BnOH molar oranlarında BnOH dönüşümünün zamana bağlı değişimi
($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Bn/BnOH = 30/1 - 80/1$, $m_{\text{katalizör}} (mg)/V_{BnOH} (ml) = 360$)



Şekil 6.16. Farklı Bn/BnOH molar oranlarında DBE veriminin zamana bağlı değişimi
($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Bn/BnOH = 30/1 – 80/1, $m_{\text{katalizör}} (\text{mg})/V_{\text{BnOH}} (\text{ml}) = 360$)



Şekil 6.17. Farklı Bn/BnOH molar oranlarında DFM veriminin zamana bağlı değişimi
($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Bn/BnOH = 30/1 – 80/1, $m_{\text{katalizör}} (\text{mg})/V_{\text{BnOH}} (\text{ml}) = 360$)

Şekil 6.15 ve Şekil 6.17 incelendiğinde; aynı tepkime koşulları altında Bn/BnOH molar oranının artması ile BnOH dönüşümünün ve DFM veriminin de arttığı görülmektedir. Bir saat otuz dk'lık tepkime süresi sonunda Bn/BnOH molar oranları 30/1, 56/1 ve 80/1 iken BnOH dönüşümleri sırası ile % 71,2, % 98,3 ve % 98,4'e; DFM verimleri sırası ile % 27,9, % 63,4 ve % 70,8'e ulaşmıştır. Bn/BnOH mol oranı; 30/1'den 56/1'e arttırıldığında BnOH dönüşüm değeri % 71,2'den % 98,4'e artarken Bn/BnOH

mol oranının 56/1'den 80/1'e arttırılması ile BnOH dönüşüm değerinde bir değişme görülmemektedir. Tepkimenin üçüncü saati sonunda Bn/BnOH mol oranları; 30/1, 56/1 ve 80/1 iken elde edilen DFM verimleri sırası ile % 69,3, % 92,1 ve % 93,9'dur. Bn/BnOH mol oranının 56/1'den 80/1'e arttırılması DFM veriminde belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır.

Şekil 6.16 incelendiğinde; Bn/BnOH mol oranları 56/1 ve 80/1 iken DBE verimi tepkimenin birinci saati sonunda maksimum seviyeye (% 33,6 ve % 37,3) ulaşmakta ve iki saat onbeş dakikalık tepkime süresi sonunda % 5,1'e ve % 3,9'a düşmektedir. Bn/BnOH mol oranı 30/1 iken DBE verimi, iki saat onbeş dakikalık tepkime süresi sonunda maksimum seviyeye (% 45,3) ulaşmaktadır ve dört saat otuz dakikalık tepkime süresi sonunda % 5,3'e düşmektedir.

Bn/BnOH molar oranları sırası ile 30/1, 56/1, 80/1 iken elde edilen PAB türevlerinin toplam verimi; dört saat otuz dk'lık tepkime süresi sonunda sırası ile % 7,2, % 2,6 ve % 0,9 şeklindedir. Bn/BnOH mol oranının artması ile PAB türevlerinin toplam veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

Elde edilen deneysel veriler sonucunda benzilasyon tepkimesi için belirtilen koşullarda en uygun Bn/BnOH mol oranının 56/1 olduğuna karar verilmiştir.

6.2.5. H-MCM-22 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

H-MCM – I., II. ve IV. Kullanım katalizörleri varlığında gerçekleştirilen benzilasyon deneyleri sonucunda farklı zamanlarda elde edilen BnOH dönüşüm değerleri ile DFM, DBE ve PAB verimleri Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6. 4. H-MCM-22 katalizörünün I., II. ve IV. Kullanımlarında; farklı zamanlarda elde edilen BnOH dönüşümleri ile DFM, DBE ve PAB verimleri

Katalizör Türü	Tepkime Süresi	Dönüşüm (%)		Verim (%)		
		BnOH	DFM	DBE	PAB	
H-MCM-22	Saat					
	1,5	98,3	63,4	32,5	2,4	
	3,0	99,3	92,1	1,5	5,7	
I. Kullanım*	4,5	99,3	96,7	0,0	2,6	
	1,5	87,2	45,1	40,3	1,8	
	3,0	99,0	73,7	14,1	11,2	
II. Kullanım	4,5	99,3	84,3	1,7	13,3	
	1,5	70,7	31,7	35,9	3,1	
	3,0	98,7	67,4	23,5	7,8	
IV. Kullanım	4,5	99,2	84,7	5,1	9,4	

* Taze katalizör

Tablo 6.6’da verilen bir saat otuz dk’lık tepkime süresi sonunda elde edilen veriler incelendiğinde; H-MCM-22 katalizörünün II. kez kullanımında BnOH dönüşüm değerinin % 98,3’ten % 87,2’ye, DFM veriminin ise % 63,4’ten % 45,1’e düştüğü görülmektedir. Üç saatlik tepkime süresi sonunda elde edilen değerler incelendiğinde ise BnOH dönüşüm değerinde belirgin bir değişimin olmadığı ancak DFM veriminin azaldığı ve PAB veriminin arttığı görülmektedir. Katalizörün taze kullanımından sonraki her bir kullanımı ile (II. ve IV. Kullanım) DFM veriminin düştüğü ancak tepkime sonuna ulaşıldığında ise DFM veriminde belirgin bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum, literatür verileri ile de uyumludur. (Candu vd., 2011).

Katalizörün II. ve IV kullanımında; PAB türevlerinin toplam veriminin etkin bir şekilde arttığı görülmektedir. H-MCM-22 katalizörünün tepkimedeki katalitik aktivitesi her bir tekrar kullanımından sonra azalmıştır.

Tekrar kullanılabilirliği yüksek olan heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ve varolan katalizörlerin deaktivasyon sebeplerinin araştırılması önemlidir.

Hidrokarbon dönüşümlerinde kullanılan zeolit katalizörlerin deaktive olmalarına yol açan ana neden, gözeneklerin içerisinde biriken koktur. Kok, aktif merkezleri zehirlenmekte veya aktif merkezlere ulaşımı engellemektedir. Koklaşma; asidik katalizörler varlığında alkenlerden ve poliaromatiklerden ya da reaktantların kok

oluşumuna neden olacak moleküllere hızlı dönüşümü nedeniyle hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Diğer taraftan; koklaşma, alkenlere ya da poliaromatiklere dönüşümün yavaş olduğu lineer alkanlar ya da mono aromatikler gibi reaktantlardan dolayı yavaş bir şekilde oluşmaktadır (Guisnet ve Magnoux, 1997).

H-MCM-22 katalizörünün tepkimedeki kullanımı sırasında gözeneklerinde reaktant ve ürünlerin birikimi gerçekleşmektedir. Biriken reaktant ve ürünler; aromatik halka (Bn) ve aromatik halka içeren gruplardan (BnOH, DFM, DBE, PAB) oluşmaktadır. Zeolit katalizörler varlığında ve sıvı faz da gerçekleştirilen benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesi sırasında oluşan polialkil benzen türevlerinin kimlikleri literatürde yer alan çalışmalarda henüz belirlenememiştir.

Sreekumar ve Pillai; HY, HZSM-5, HZSM-22 ve CeY zeolitleri varlığında 300-500 °C tepkime sıcaklıklarında benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesini gaz fazında gerçekleştirmişler ve benzilasyon tepkimesi ürünleri olarak antrasen, stilben, ve benziltoluen izomerlerinin (*para*, *meta* ve *orto*) oluşumunu gözlemlemişlerdir. (Sreekumar ve Pillai, 1993). Antrasen (C₁₄H₁₀), erime noktası 215,8 °C olan poliaromatik hidrokarbon türlerinden bir tanesidir (Sparling, 2016).

H-MCM-22- II. ve IV. Kullanım katalizörleri varlığında gerçekleştirilen benzilasyon tepkimesi sonucu elde edilen PAB türevlerinin toplam verimi yüksektir. Bu aromatik halkalı yapıların, kok birikimine neden olarak aktif merkezlerin bloke olmasına ve dolayısı ile katalizörün tepkime sırasında katalitik aktivitesinin azalmasına sebep olabileceği düşünülmektedir.

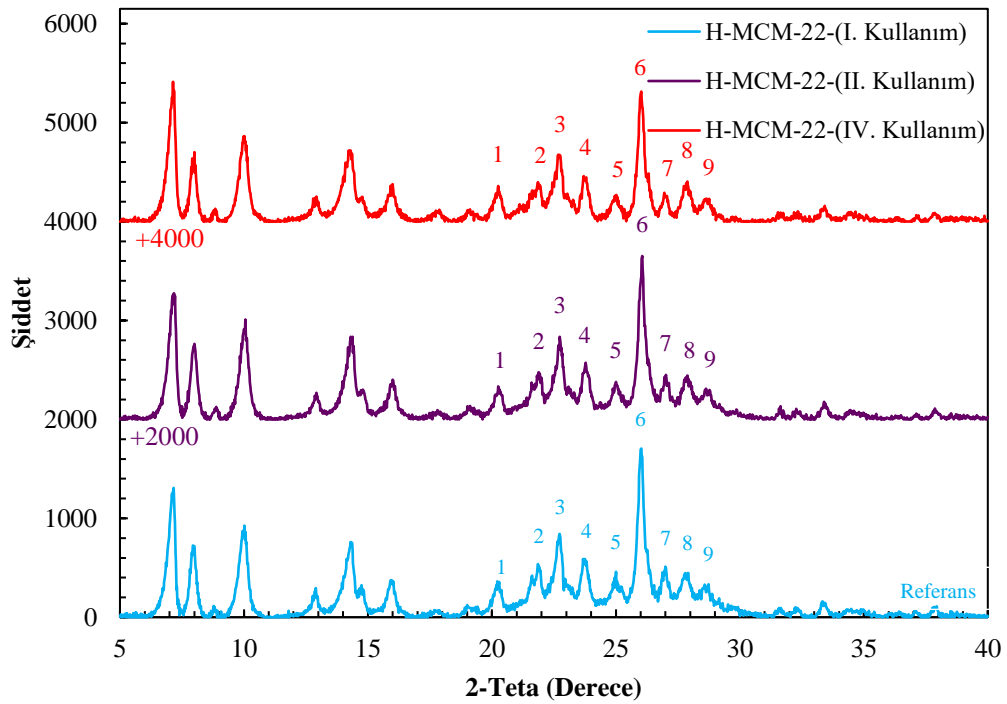
Zeolit katalizörlerin rejenerasyonu için kokun uzaklaştırılması gerekmektedir ve bu işlem için zeolitin yüksek sıcaklıklarda oksijen ile muamale edilmesi gerekmektedir. Bu uygulama, zeolitin bozulması, dealuminasyonu ve desteklenen metalin sinterlenmesi gibi katalizöre zarar verici bazı etkilere sahiptir (Guisnet & Magnoux, 1997).

Bu yüzden, katalizörün her bir kullanımından sonra tepkimede tekrar kullanılmak üzere hazır hale getirilmesi için belirlenen kalsinasyon sıcaklığı ve süresi önemlidir. H-Beta (Candu vd., 2011), H-ZSM-5 (Jin vd., 2012) ve H-Mordenit (Leng vd., 2013) gibi katalizörler; benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlikleri test edilmiştir. H-Beta, H-ZSM-5 ve H-Mordenit katalizörleri; tepkimedeki kullanımlarından sonra yıkanmış ve sırası ile 500 °C'de 4 saat, 450 °C'de 6 saat ve 550 °C'de 5 saat kalsine edilerek tepkimede tekrar kullanılmak üzere hazır hale

getirilmiştir. MWW ailesine ait (H-MCM-22, ITQ-2 gibi) zeolit katalizörler, β -Pinenden nopol sentezinde kullanılmış ve tepkimede tekrar kullanılmak üzere 500 °C’de 3 saat kalsine edilerek hazır hale getirilmiştir (Wang vd., 2010).

Benzil alkol ile benzenin benzilasyon tepkimesinde kullanılan H-MCM-22 katalizörü, her bir tekrar kullanımı sonrasında 500 °C’de 4 saat süre ile statik hava ortamında kalsine edilmiştir. Her bir kullanım sonrasında meydana gelen aktivite kaybının anlaşılabilmesi için katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler; XRD, N₂-adsorpsiyonu/desorpsiyonu ve NH₃-TPD yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

H-MCM-22 –I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin X-Işını kırınım desenleri Şekil 6.18’de verilmektedir.

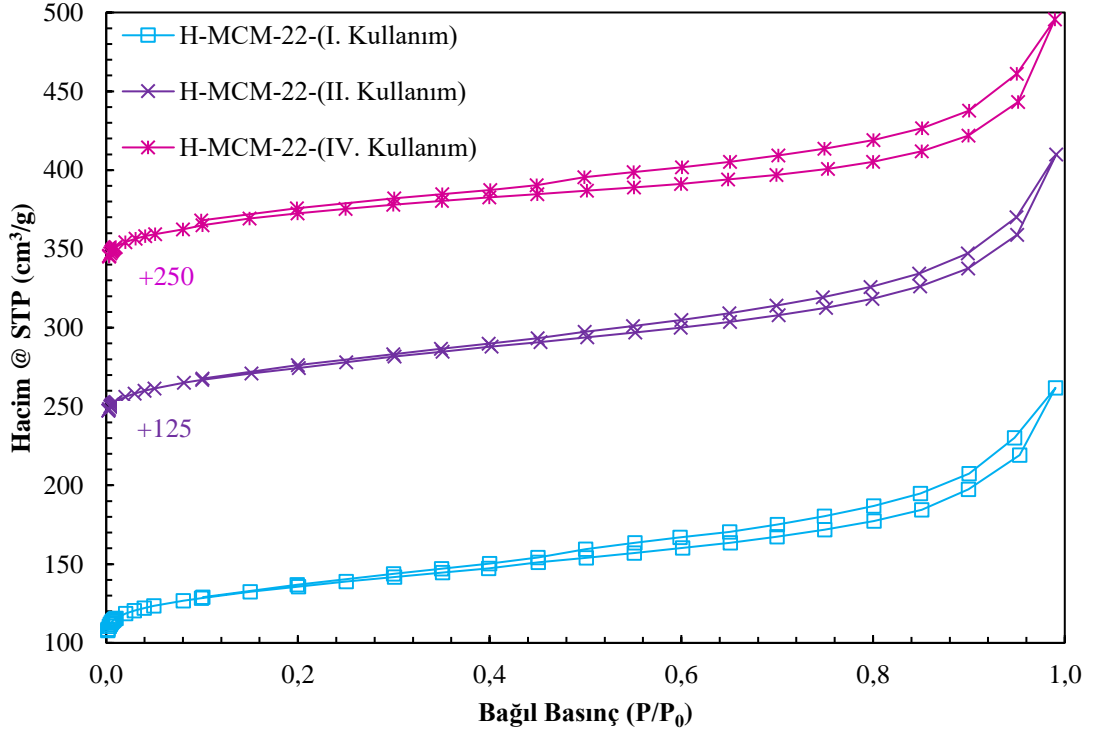


Şekil 6. 18. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin X-Işını kırınım desenleri

Şekil 6.18 incelendiğinde; H-MCM-22 katalizörünün karakteristik piklerinin kaybolmadığı ancak karakteristik piklerinde şiddetsel olarak azalma ve 5-15° (2 θ) açıları arasında yer alan piklerinde ise şiddetsel olarak artma olduğu görülmektedir. Bu durum, katalizörün yüzey kimyasında ve fiziksel özelliklerinde değişiklikler olabileceğini göstermektedir.

Eşitlik 5.2 kullanılarak H-MCM-22-(II. Kullanım) ve H-MCM-22-(IV. Kullanım) katalizörlerinin bağıl kristallik dereceleri sırası ile % 93,9 ve % 87,2 olarak bulunmuştur.

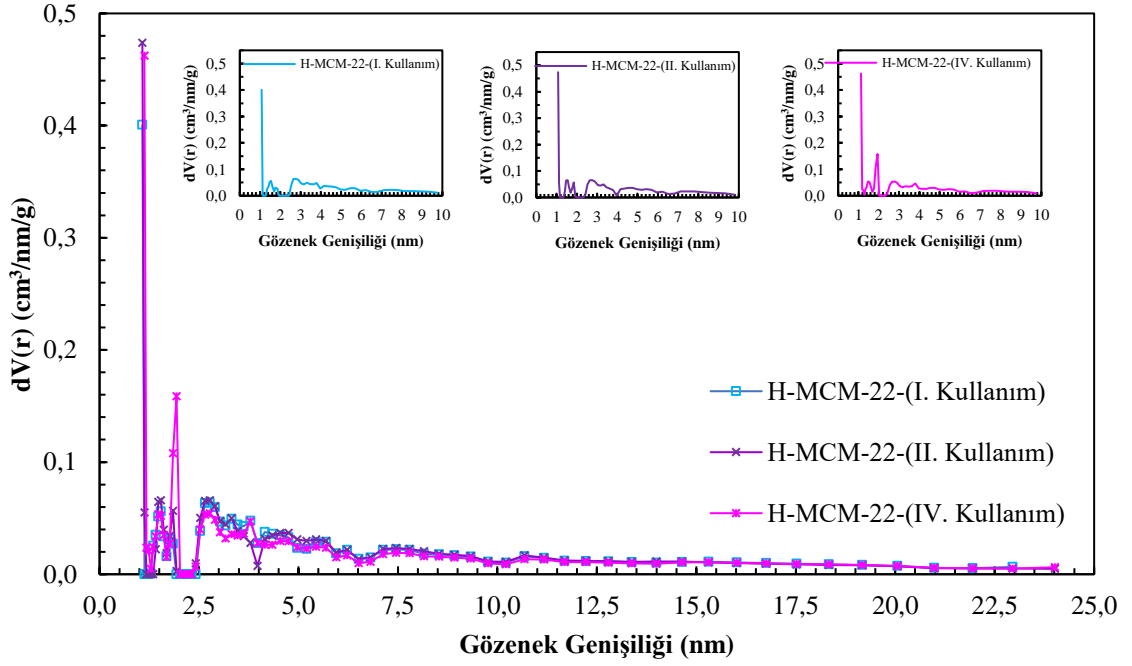
H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin, azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 6.19’da verilmektedir.



Şekil 6. 19. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 6.19’da verilen katalizörlerin izotermi incelendiğinde; IUPAC sınıflandırmasına (Bkz. Şekil 3.1) göre Tip I+IV elde edildiği görülmektedir.

H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin, NLDFT [Density Functional Theory (Calc. Model: slit pore, NLDFT Method)] metodu kullanılarak belirlenen mikro ve mezo gözenek genişliği dağılımları Şekil 6.20’de verilmektedir.



Şekil 6. 20. H-MCM-22-I.,II. ve IV. Kullanım katalizörlerine ait mikro ve mezo gözenek dağılımları

Şekil 6.20’de verilmekte olan gözenek genişliğine karşı diferansiyel hacim değerleri incelendiğinde; katalizörlerin gözenek sistemlerinde esasen genişliği yaklaşık 1,1 nm olan gözeneklerin yer aldığı ve en yüksek diferansiyel hacim değerinin bu gözenek genişliğine karşılık geldiği görülmektedir. Ayrıca, genişliği 1,1 nm olan gözeneklere karşılık gelen en yüksek diferansiyel hacim pikine H-MCM-22-(II. Kullanım) katalizöründe ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, H-MCM-22-(II. Kullanım) katalizörünün yüksek mikro gözenek yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir.

H-MCM-22 –I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi yardımcıyla belirlenen fiziksel özellikleri Tablo 6.5’te verilmektedir.

Tablo 6. 5. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin fiziksel özellikleri

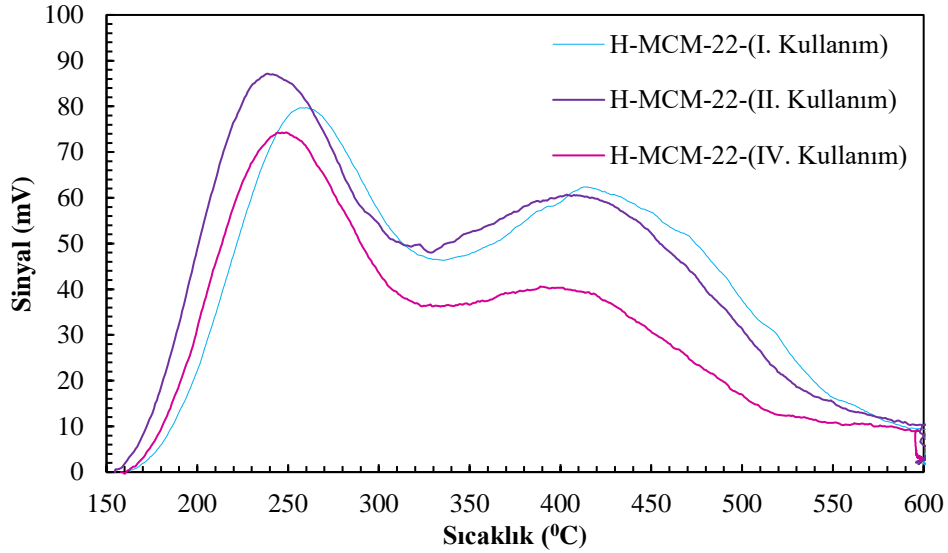
H-MCM-22	A_T (m ² /g)	A_{Mz} (m ² /g)	A_{Mr} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_{Mz} (cm ³ /g)	V_{Mr} (cm ³ /g)
I. Kullanım*	513,80	96,40	417,39	0,41	0,23	0,18
II Kullanım	567,68	102,45	465,23	0,44	0,25	0,20
IV. Kullanım	455,72	73,23	382,49	0,38	0,22	0,16

*Taze Katalizör

Tablo 6.5 incelendiğinde; H-MCM-22-(II. Kullanım) katalizörünün en yüksek mikro/mezo gözenek yüzey alanına ve mikro/mezo gözenek hacim değerine sahip olduğu; H-MCM-22-(IV. Kullanım) katalizörünün ise en düşük mikro/mezo gözenek yüzey alanı ve mikro/mezo gözenek hacim değerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 6.4'te verilen benzilasyon tepkimesi sonuçları incelendiğinde; en yüksek PAB miktarına H-MCM-22-(II. Kullanım) katalizörü varlığında ulaşılmış olması, bu katalizörün geniş gözeneklerinden ve yüksek yüzey alanından kaynaklanabilir.

H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin NH₃-TPD profilleri Şekil 6.22'de verilmektedir.



Şekil 6. 21. H-MCM-22-I., II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin NH₃-TPD profilleri

Şekil 6.22 incelendiğinde; H-MCM-22-(II. Kullanım) katalizörünün, H-MCM-22-(I. Kullanım) katalizörüne göre daha yüksek zayıf asidik merkez derişimine ve daha düşük güçlü asidik merkez derişimine sahip olduğu görülmektedir. NH₃-TPD ölçümleri, katalizörün her bir tekrar kullanımı sonrasında aktif merkezlerin derişimlerinde değişimler meydana geldiğini göstermektedir.

H-MCM-22 – I., II. ve IV. Kullanım katalizörleri için NH₃-TPD profilleri kullanılarak hesaplanan zayıf, güçlü ve toplam asidik merkez derişimleri (mmol NH₃/g) Tablo 6.6'da verilmektedir.

Tablo 6. 6. H-MCM-22-I, II. ve IV. Kullanım katalizörlerinin ölçülen asidik merkez derişimleri

Katalizörler	Asidik Merkez Derişimleri (mmol NH ₃ /g)		
	Zayıf (150 - 335 °C)	Güçlü (335 - 600 °C)	Toplam (150 - 600 °C)
I. Kullanım*	0,547	0,698	1,245
II. Kullanım	0,633	0,657	1,290
IV. Kullanım	0,521	0,424	0,945

*Taze Katalizör

Tablo 6.6 incelendiğinde; katalizörün tekrar kullanım sayısı arttıkça güçlü asidik merkez derişiminin azaldığı görülmektedir.

Tablo 6.4'te verilen benzilasyon tepkimesi sonuçları incelendiğinde katalizörün her bir tekrar kullanımı ile aktivitesinde (BnOH dönüşümü ve DFM verimindeki düşüş) meydana gelen zayıflama güçlü asidik alanların azalmasından kaynaklanabilir.

Asidik merkezlerdeki koklaşma; asidik destekler ile aluminasilikat ve zeolit katalizörlerde gözlemlenmektedir ve oluşan kok miktarı, doğrudan asiditeye bağlıdır (Hagen, 2015).

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; H-MCM-22, Ni-MCM-22 ve Cu-MCM-22 katalizörleri varlığında sabit tepkime koşulları altında benzil alkol ile benzenin benzilasyonu tepkimesi gerçekleştirilerek en iyi katalitik aktiviteye sahip katalizör H-MCM-22 olarak belirlenmiştir. İlk olarak tepkime sıcaklığı (80 °C), Bn/BnOH mol oranı (56/1) sabit iken H-MCM-22 katalizörünün tepkimedeki optimum miktarı (300 mg) belirlenmiştir. Optimum katalizör miktarı varlığında; Bn/BnOH mol oranı 56/1 iken sıcaklığın (70, 75 ve 80 °C) tepkime hızı üzerine etkisi incelenmiş, tepkime sıcaklığı (80 °C) sabitken tepkime için uygun Bn/BnOH mol oranı belirlenmiştir. Son olarak H-MCM-22 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

H-MCM-22 katalizörü üzerine Ni ve Cu metalleri yüklenerek katalitik aktivite artırılmaya çalışılmıştır ancak metal yükleme işlemlerinin sonucunda gözenek hacminde ve güçlü asidik merkez derişiminde azalma meydana gelmiştir.

Narender ve ark.; β katalizörü üzerine Ni ve Cu metallerini yüklemişler ve bu metal yüklü katalizörlerin NH₃-TPD ile asidik merkez derişimlerini belirlemişlerdir. Katalizörlerin zayıf, orta ve güçlü asidik merkez derişimlerinde artış olduğunu bildirmişlerdir. Sabit tepkime koşulları altında β , Ni β ve Cu β katalizörleri varlığında gerçekleştirilen benzilasyon deneyleri sonucunda katalizörlerin katalitik aktivite sıralaması β , Cu β ve Ni β şeklindedir. Ayrıca, çalışmada β katalizörü üzerine Pb, Ce, Fe, W ve Cr gibi değerli metaller yüklenerek Pb β , Ce β , Fe β , W β , Cr β katalizörleri elde edilmiş ve bu katalizörlerin NH₃-TPD ölçümleri alınarak orta ve güçlü asidik merkez derişimlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Pb β , Ce β , Fe β , W β , Cr β varlığında sabit tepkime koşulları altında ancak daha kısa tepkime süresinde yüksek BnOH dönüşümü ve DFM verimi elde edildiği vurgulanmıştır (Narender vd., 2006).

Bundan sonraki çalışmaların konusu; H-MCM-22 katalizörü üzerine Pb, Ce, Fe ve Cr gibi değerli metaller yüklenerek benzilasyon tepkimesindeki katalitik aktivitenin artırılması olmalıdır. Ancak, β zeolitinin gözenek sistemi mezo gözeneklerin ağırlıklı olduğu bir katalizörken H-MCM-22 zeoliti mikro gözeneklerin ağırlıklı olduğu bir katalizördür. Metal yüklemede kullanılacak metal seçiminde, periyodik cetvel üzerinde atomların hacminin soldan sağa ve yukarıdan aşağıya doğru arttığı hatırlanmalıdır.

Benzen bilindiği üzere aromatik bir hidrokarbondur. Bu aromatik halkanın benzil alkol ile benzilasyonu sonucunda sentezlenen DFM; toluen (C₇H₈), *p*-Ksilen (C₈H₁₀), naftalen (C₁₀H₈), klorobenzen (C₆H₅Cl), bromobenzen (C₆H₅Br) gibi aromatik kimyasalların benzil alkol ile benzilasyonu gerçekleştirilerek de sentezlenebilmektedir. Benzen yerine reaktant olarak; toluen, klorobenzen ve bromobenzen kullanımı sonucunda DFM'nin *o*- ve *p*- izomerlerinin sentezi, naftalen kullanımı sonucunda ise DFM'nin α - ve β - izomerlerinin sentezi gerçekleşmektedir (Kamalakar vd., 2006).

H-MCM-22 katalizörü varlığında reaktant olarak benzene yerine *p*-Ksilen kullanılarak BnOH dönüşümüne ve DFM verimine etkisi incelenebilir.

H-MCM-22 katalizörünün katalitik aktivitesi, üzerine Ni ve Cu metallerinin yüklenmesi ile azalmıştır. Metal yüklemesi sonucu katalizörün mezo gözenek hacminde ve güçlü asidik merkez derişiminde düşüş meydana gelmiştir. H-MCM-22 katalizörü üzerine yüklenmesine karar verilen metal/metallerin, katalizör jeline eklenip/eklenemediği araştırılmalıdır. Böylece, metal doğrudan hidrotermal sentez sırasında zeolitin yapısına dahil edilebilir. Elde edilen malzemeler, karakterize edilerek fiziksel/kimyasal özelliklerindeki değişimler belirlenebilir ve benzenin benzil alkol ile benzilasyonu tepkimesinde kullanılabilir.

KAYNAKÇA

- Aleixo, R., Leitao, R. E., Martins, F., Carvalho, A. P., Brigas, A., Martins, A. ve Nunes, N. (2017). Kinetic study of Friedel-Crafts acylation reactions over hierarchical MCM-22 zeolites. *Molecular Catalysis*, 434, 175-183.
- Bavilacqua, M., Meloni, D., Sini, F., Monaci, R., Montanari, T. ve Busca, G. (2008). A Study of the Nature, Strength, and Accessibility of Acid Sites of H-MCM-22 Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry*, 112(24), 9023-9033.
- Busca, G. (2014). *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*, Amsterdam, Elsevier, Polonya.
- Candu, N., Florea, M. ve Parvulescu, V. I. (2011). Benzylation of benzene with benzyl alcohol on zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 393 (1-2), 206-214.
- Candu, N., Wuttke, S. ve Coman, S. M. (2012). Replacing benzyl chloride with benzyl alcohol in heterogenous catalytic benzylation of aromatic compounds. *Pure and Applied Chemistry*, 84(3), 427-437.
- Cariço, C. S., Cruz, F. T., Santos, M. B., Pastore, H. O., Andrade, M. C. ve Mascarenhas, A. J. (2013). Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 74-82.
- Chaudhari, R. V. (2016). *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Elsevier.
- Clark, J. H. ve Rhodes, C. N. (2000). *Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents*, Cambridge.
- Colella, C. (1999). Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 125, s. 641-655.
- Condon, J. B. (2006). *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, Elsevier Science.

- Corma, A., Corell, C. ve Pariente, J. P. (1995). Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. *Zeolites*, 15(1), 2-8.
- Correia, J. (1992). The Reactions of Methyl Radicals with Benzene, Toluene, Diphenyl Methane and Propylene. *Journal of Chemical Physics*, 8, 543.
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. ve Turek, T. (2003). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, Wiley-VCH Kitabevi, Weinheim.
- Epp, J. (2016). *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Yayinevi, Elsevier.
- Guisnet, M. Ve Magnoux, P. (1997). Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration. *Catalysis Today*, 36(4), 477-483.
- Güray I., W. J. (1999). Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 31(3), 241-251.
- Hagen, J. (2015). *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, Almanya.
- Harford, A. D. ve Vernon, H. W. (1956). *US2897112A*.
- Hartman, W. W. (1934). Diphenylmethane. *Organic Syntheses*, 2, 14.
- He, Y. J., Nivarthi, G. S., Eder, F., Seshan, K. ve Lercher, J. A. (1998). Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36. *Microporous and Mesoporous Materials* 25(1-3), 307-224.
- Holbrook, R. D., Galyean, A. A., Gorham, J. G., Herzing, A. ve Pettibone, J. (2015). *Frontiers of Nanoscience*. Elsevier
- Hou, Z. ve Okuhara, T. (2001). Catalytic synthesis of diphenylmethane from benzene and formalin with water-tolerant solid acids. *Applied Catalysis A: General*, 216 (1-2), 147-155.
- Huo, Q. (2017). *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, Elsevier.

- Inagaki, Y. (2016). *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*, Butterworth-Heinemann Yayınevi, Elsevier.
- Izumi, Y., Ogawa, M., Nohara, W. ve Urabe, K. (1992). Acidic alkali metal salts and ammonium salts of Keggin-type heteropolyacids as efficient solid acid catalysts for liquid-phase Friedel-Crafts reactions. *The Chemical Society of Japan*, 1987-1990.
- Jha, B. ve Singh, D. N. (2016). *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. Springer Yayınevi.
- Jiang, T., Zhang, Q., Wang, T. J., Zhang, Q. ve Ma, L. L. (2012). High yield of pentane production by aqueous-phase reforming of xylitol over Ni/HZM-5 and Ni/MCM22 catalysts. *Energy Conversion and Management*, 59, 58-65.
- Jin, H., Ansari, M. B., Jeong, E. U. ve Park, S. E. (2012). Effect of mesoporosity on selective benzylation of aromatics with benzyl alcohol over mesoporous ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 291, 55-62.
- Jiraroj, D., Chaipurimat, A., Kerdsa, N., Hannogbua, S. ve Tungasmita, D. N. (2016). Catalytic cracking of polypropylene using aluminosilicate catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 529-539.
- Kamalakar, G., Komura, K., Kubota, Y. ve Sugi, Y. (2006). Friedel–Crafts benzylation of aromatics with benzyl alcohols catalyzed by heteropoly acids supported on mesoporous silica. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(6), 981-988.
- Khadilkar, M. B. ve Borkar, S. D. (1998). Environmentally clean synthesis of diphenylmethane using silica gel-supported $ZnCl_2$ and $FeCl_3$. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71, 209-212.
- Kustov L. M., Kuperman A. ve Kustov A. (2016). *Zeolites and Zeolite-Like Materials*, 1-459, Elsevier.

- Lallemand, M., Rusu, O. A., Dumitriu, E., Finiels, A., Fajula, F. ve Hulea, V. (2008). NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. *Applied Catalysis A: General* 338(1-2), 37-43.
- Leng, K., Wang, Y., Hou, C., Lancelot, C., Lamonier, C., Rives, A. ve Sun, Y. (2013). Enhancement of catalytic performance in the benzylation of benzene with benzyl alcohol over hierarchical mordenite. *Journal of Catalysis*, 306, 100-108.
- Li, C., Cho, H. J., Wang, Z., Gou, J., Ren, Y., Xi, H. ve Fan, W. (2016). Effects of the Framework and Mesoporosity on the Catalytic Activity of Hierarchical Zeolite Catalysts in Benzyl Alcohol Conversion. *Heterogenous & Homogenous & Bio & Nano - CHEMCATCHEM Catalysis*, 8(14), 2406-2414.
- Li, Y., Sun, C., Fan, W., Wang, Y., Lan, Lan, A., Han, P., Li, X. ve Dou, T. (2015). One-pot synthesis of hierarchical mordenite and its performance in the benzylation of benzene with benzyl alcohol. *Journal of Materials Science*, 50(14), 5059-5067.
- Liu, K., Xie, S., Wei, H., Li, X., Liu, S. ve Xu, L. (2013). Alkali-treatment of templatecontaining MCM-22 zeolite and its application in alkylation and transalkylation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 468, 288-295.
- Lowell, S., Shields, E., Thomas, M. A. ve Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Hollanda.
- Luo, H. Y., Michaelis, V. K., Hodges, S., Griffin, R. G. ve Leshkov, Y. R. (2015). Onepot synthesis of MWW zeolite nanosheets using a rationally designed organic structure-directing agent. *Chemical Science*, 6, 6320-6324.
- Machado, V., Rocha, J., Carvalho, A. P. ve Martins, A. (2012). Modification of MCM22 zeolite through sequential post-synthesis treatments. Implications on the acidic and catalytic behaviour. *Applied Catalysis A: General*, 445-446, 329-338

- Mascarenhas, A. J., Pastore, H. O., Andrade, H. M., Frache, H. M., Cadoni, M. ve Marchese, L. (2002). Spectroscopic and catalytic studies on Cu-MCM-22: Effect of copper loading. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 142, 343-350.
- Masters, A. F., & Machmeyer, T. (2011). Zeolites – From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 423-438.
- Meloni, D., Monaci, R., Perra, D., Cutrufello, M. G., Rombi, E. ve Ferino, I. (2015). Adsorption microcalorimetry characterization of microporous and mesoporous zeolites for soybean oil transesterification. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121(3), 1139-1149.
- Narender, N., Mohan, K. V., Kulkarni, S. J. ve Reddy, I. A. (2006). Liquid phase benzylation of benzene and toluene with benzyl alcohol over modified zeolites. *Catalysis Communications*, 7, 583-588
- Noji, M., Ohno, T., Fuji, K., Futaba, N., Tajima, H. ve Ishii, K. (2003). Secondary benzylation using benzyl alcohols catalyzed by lanthanoid, scandium and hafnium triflate. *The Journal of Organic Chemistry*, 68(24), 9340-9347.
- Park, S. H. ve Rhee, H. Y. (2001). Shape selective properties of MCM-22 catalysts for the disproportionation of ethylbenzene. *Applied Catalysis A: General* 219(1-2), 99-105.
- Perego, C. ve Pollesel, P. (2010). *Advances in Aromatics Processing Using Zeolite Catalysts*, Elsevier.
- Phillips, R. (1943). Diphenylmethane. *Organic Syntheses*, 2, 14.
- Qiao, Z. A. ve Huo, Q. S. (2015). Synthetic Chemistry of the Inorganic Ordered Porous Materials. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, Elsevier.
- Ranade, V. V. ve Joshi, S. S. (2016). Catalysis and Catalytic Processes. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Elsevier.

- Rasmussen, K., Hubert, R. ve Mech, A. (2017). Physicochemical Characterization. *Adverse Effects of Engineered Nanomaterials (Second Edition)*, Academic Press, Elsevier.
- Ravishankar, R., Sen, T., Ramaswamy, V., Soni, H. S., Ganapathy, S. ve Sivasanker, S. (1994). Synthesis, Characterization and Catalytic properties of Zeolite PSH3/MCM-22. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84, 331-338.
- Rawn, R. J. (2015). *Principles of Organic Chemistry*, Elsevier.
- Reeve, P. J. ve Fallowfield, H. J. (2018). Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms. *Journal of Environmental Management*, 205, 253-261.
- Ross, J. R. (2012). *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Elsevier.
- Rubin, M. K. ve Chu, P. (1990). *US Patent 4 954 325*.
- Rueping, M. ve Nachtsheim, B. J. (2010). A review of new developments in the Friedel–Crafts alkylation – From green chemistry to asymmetric catalysis. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6, 1-3.
- Ruso, J. S., Rajendiran, N., Kumaran, N. S. ve Manickam, G. (2016). A unified approach for the synthesis of symmetric and unsymmetrical dibenzyl ethers from aryl aldehydes through reductive etherification. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(3), 330-335.
- Sadiq, Z., Iqbal, M., Hussain, E. A. ve Naz, S. (2018). Friedel-Crafts reactions in aqueous media and their synthetic applications. *Journal of Molecular Liquids*, 255, 27.
- Saxena, S. K. ve Viswanadham, N. (2017). Enhanced catalytic properties of mesoporous mordenite for benzylation of benzene with benzyl alcohol. *Applied Surface Science* 392, 384-390.
- Siggel, E. (1951). *US2710849A*.

- Silva, A. R., Guimarães, V., Carneiro, L., Nunes, N., Borges, S., Pires, J., Martins A. ve Carvalho, A. P. (2013). Copper(II) aza-bis(oxazoline) complex immobilized onto ITQ-2 and MCM-22 based materials as heterogeneous catalysts for the cyclopropanation of styrene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 231-241.
- Sparling, D. W. (2016). *Environmental Contaminants and their Biological Effects on Animals and Plants*, Academic Press. Elsevier.
- Sreekumar, R. ve Pillai, C. N. (1993). Reactions of benzyl alcohol and dibenzyl ether over zeolites. *Catalysis Letters*, 19(4), 281-291.
- Sun, Y. ve Prins, R. (2008). Friedel-Crafts alkylations over hierarchical zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 336(1-2), 11-16.
- Swyngedouw, C., Hope, D. ve Lessard, R. (2008). *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*, Elsevier. Macaristan.
- Tang, Y., Mao, M., Qiu, S. ve Zhao, K. (2018). Fabrication of porous ceramics with double-pore structure by stepwise freeze casting using water/diphenyl methane emulsion. *Ceramics International*, 44(1), 1187-1192.
- Taylor, H. S. ve Smith, J. O. (1940). The Reactions of Methyl Radicals with Benzene, Toluene, Diphenyl Methane and Propylene. *Journal of Chemical Physics*, 8, 543.
- Togo, H. (2004). *Advanced Free Radical Reactions for Organic Synthesis*, Elsevier
- Vogt, E. T., Whiting, G. T., Chowdhury, A. D. ve Weckhuysen, B. M. (2014). *Advances in Catalysis*, Academic Press, Elsevier.
- Wang, J., Jaenicke, S., Chuah, G. K., Hua, W., Yue, Y. ve Gao, Z. (2010). Acidity and porosity modulation of MWW type zeolites for Nopol production by Prins condensation. *Catalysis Communications*, 12(12), 1131-1135.
- Wang, J., Tu, X., Hua, W., Yue, Y. ve Gao, Z. (2011). Role of the acidity and porosity of MWW-type zeolites in liquid-phase reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 82-90.

Wang, Q., Cui, Z. M., Cao, C. Y. ve Song, W. G. (2011). 0.3 Å Makes the Difference: Dramatic Changes in Methanol-to-Olefin Activities between H-ZSM-12 and HZSM-22 Zeolites. *The Journal of Chemical Chemistry*, 115, 24987-24992.

Wang, Y., Gao, Y., Xie, S., Liu, S., Chen, F., Xin, W., Zhu, X., Li, X., Jiang, N., Xu L. ve Xu, L. (2018). Adjustment of the Al siting in MCM-22 zeolite and its effect on alkylation performance of ethylene with benzene. *Catalysis Today*.

Wang, Y., Sun, Y., Lancelot, C., Lamonier, C., Morin, J. C., Revel, B., Delevoye, L., Rives, A. ve Rives, A. (2015). Effect of post treatment on the local structure of hierarchical Beta prepared by desilication and the catalytic performance in Friedel-Crafts alkylation. *Micropore and Mesopore Materials*, 206, 42-51.

Wu, Y., Emdadi, L., Wang, Z., Fan, W. ve Liu, D. (2014). Textural and catalytic properties of Mo loaded hierarchical meso-/microporous lamellar MFI and MWW zeolites for direct methane conversion. *Applied Catalysis A: General*, 470, 344-354.

http-1. http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Sorption.pdf

http-2. <http://www.iza-online.org>