



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ZEOLİT DESTEKLİ METAL NANOPARÇACIKLARIN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
TOLÜENİN METİLASYONUNDA KATALİTİK
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Aysel ZAHİDOVA

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Aysel ZAHİDOVA tarafından hazırlanan “Zeolit Destekli Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Tolüenin Metilasyonunda Katalitik Davranışının İncelenmesi” adlı tez çalışması 10/02/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Ahmet AVCI

Danışman

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Üye

Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Üye

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Üye

Doç. Dr. Serpil EDEBALI

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 18201025 nolu proje ile desteklenmiştir.

Prof. Dr. Ali KARADUMAN (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği ABD.) bu tez çalışmasının ikinci danışmanıdır.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Aysel ZAHİDOVA

10/02/2022

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ZEOLİT DESTEKLİ METAL NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE TOLÜENİN METİLASYONUNDA KATALİTİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Aysel ZAHİDOVA

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2022, 159 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Doç. Dr. Serpil EDEBALI

Nanomalzemelerin sentezi ve karakterizasyonundaki gelişmeler ve modern Kimya Mühendisliği, son yıllarda büyük ölçekli reaksiyonlar ile moleküler/atomik seviyedeki işlemleri birlikte kullanmaya başlamıştır. Özellikle son yıllarda çok önem kazanan nanoparçacıklar (NP), nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır. Metal NP'lar, geniş yüzey alanı, hacim oranı ve yüzeyinde daha fazla sayıda aktif sitelerin varlığı nedeniyle yüksek oranda katalitik aktiflik gösterirler. Bol miktarda kanal ve gözenek boşluklarına sahip olan zeolitler, gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanları, şekil/boyut seçiciliği ve mükemmel katalitik aktivitesi nedeniyle metal NP'ların desteklenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında, orta gözenek boyutuna sahip ZSM-5, FER ve SAPO-11 zeolit destekleri üzerine ıslak kimyasallar yöntemiyle sentezlenmiş Cu, Ag, Ni metal ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetal NP'lar modifiye edilmiştir. Islak kimyasallar yöntemi, basitliği, ekonomik, verimli ve kontrol edilebilirliğinden dolayı metalik NP'ların hazırlanmasında tercih edilen bir yöntemdir. NP'ları sentezlemek için Cu, Ag, Ni metallerinin nitrat tuzları, indirgeyici ajan olarak NaBH₄ ve kaplayıcı ajan olarak L-treonin kullanılmıştır.

Bu yöntemle hazırlanan katalizörlerin TEM, SEM, BET, XRD, XRF, UV-Vis, FT-IR ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörler, tolüenin metilasyon reaksiyonu için, 3 farklı sıcaklık (300°C, 400°C, 500°C) ve 4 farklı besleme akış hızında (WHSV1, WHSV2, WHSV3, WHSV4) test edilmiştir. Piyasa talebi az olan tolüenin, p-ksilen gibi daha değerli kimyasallara dönüştürülmesi ile artan p-ksilen talebinin karşılanması önem arz etmektedir. Bu nedenle, reaksiyon sonucunda oluşan ürünlere göre tolüen dönüşümü, ksilen izomerlerinin seçimlilikleri ve ksilen verimi, GC-MS sonuçlarında, birbirlerine çok yakın pik veren p-ksilen/m-ksilen oranları hesaplanmış ve sıcaklığın, akış hızının ve yapıya metal NP modifikasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, zeolit yapısına metal NP'ların modifikasyonu, bazı durumlarda tolüen dönüşümünü azaltsa da, dönüşen tolüenin ağırlıklı olarak p-ksilen ve o-ksilene dönüşmesini sağlamıştır. Zeolit üzerinde NP modifikasyonundan sonra, Ag/SZM-5, Cu/FER ve Cu/SAPO-11 katalizörleri, yüksek p-ksilen seçiciliği göstermiştir. Bu aktiflikler, ZSM-5 için orta sıcaklıklarda (400°C), FER ve SAPO-11 için ise yüksek sıcaklıklarda (500°C) bulunmuştur. Tolüenin metanol ile reaksiyonu sonucu p-ksilen seçimliliğinin artması zeolit yapısına metal NP'ların modifikasyonu ile başarılı sonuçlar elde edildiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bimetal nanoparçacık, Ferrierit, Metal nanoparçacık, Metilasyon, SAPO-11, Tolüen, Zeolitler, ZSM-5.

ABSTRACT

PhD THESIS

PREPARATION, CHARACTERIZATION OF ZEOLITE SUPPORTED METAL NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF CATALYTIC BEHAVIORS IN TOLUENE METHYLATION

Aysel ZAHIDOVA

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. EROL PEHLIVAN

2022, 159 Pages

Jury

**Prof. Dr. Erol PEHLIVAN
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Assist. Prof. Dr. Serpil EDEBALI**

Advances in the synthesis and characterization of nanomaterials and modern Chemical Engineering have begun to combine large-scale reactions with molecular/atomic level processes in recent years. Nanoparticles (NPs), which have gained importance especially in recent years, form the basis of nanotechnology. Metal NPs can show high catalytic activity due to the large surface area, volume ratio, and presence of more active sites on the surface. Having abundant channels and pore spaces, zeolites are widely used for the support of metal NPs due to their porous structure, high surface areas, shape/size selectivity and excellent catalytic activity.

In this thesis, Cu, Ag, Ni metal and Cu/Ag, Ni/Ag bimetal NPs synthesized by wet chemicals method on ZSM-5, FER and SAPO-11 zeolite supports with medium pore size were modified. The wet chemicals method is the preferred method for the preparation of metallic NPs due to its simplicity, economy, efficiency and controllability. Nitrate salts of Cu, Ag, Ni metals, NaBH₄ as reducing agent and L-threonine as capping agent were used to synthesize NPs.

TEM, SEM, BET, XRD, XRF, UV-Vis, FT-IR and TGA analyzes of the catalysts prepared by this method were performed. The synthesized catalysts were tested for the methylation reaction of toluene at 3 different temperatures (300°C, 400°C, 500°C) and 4 different feed flow rates (WHSV1, WHSV2, WHSV3, WHSV4). It is important to meet the increasing demand for p-xylene by converting toluene, which has a low market demand, into more valuable chemicals such as para-xylene. For this reason, toluene conversion, the selectivity of xylene isomers and xylene yield, p-xylene/m-xylene ratios that peak very close to each other in GC-MS results were calculated according to the products formed as a result of the reaction, and the effects of temperature, flow rate and metal NP modification on the structure were investigated.

According to the results, although the modification of metal NPs to the zeolite structure decreased toluene conversion in some cases, the converted toluene was predominantly converted to p-xylene and o-xylene. After NP modification on the zeolite, Ag/SZM-5, Cu/FER and Cu/SAPO-11 catalysts showed high p-xylene selectivity. These activities were found at medium temperatures (400°C) for ZSM-5 and at high temperatures (500°C) for FER and SAPO-11. As a result of the reaction, the increase in p-xylene selectivity shows that successful results are obtained with the modification of metal NPs to the zeolite structure.

Keywords: Bimetal nanoparticle, Ferrierite, Metal nanoparticle, Methylation, SAPO-11, Toluene, Zeolites, ZSM-5.

ÖNSÖZ

Dünyada birçok prosesden yan ürün olarak alınan tolüenin üretimi, endüstriyel kullanımından çok daha fazla olmaktadır. Bu nedenle tolüenin değerlendirilerek daha değerli kimyasalların sentezlenmesi petrokimya alanında önem arz etmektedir. Özellikle p-ksilene olan ihtiyaçlarını yurtdışından sağladığı için gelişmekte olan ülkeler kendi p-ksilenini karşılamak için farklı yöntemler arayışındadırlar. Bu tez çalışmamızda, tolüenden p-ksilen üretimi üzerine yapılan araştırmalara ek olarak geliştirilmekte olan katalizörlere nanomalzemelerin ilave edilmesiyle ksilen izomerleri ve özellikle p-ksilen oluşumu incelenmiştir. Nanomalzemelerin petrokimya alanında kullanımına örnek olarak gerçekleştirilen bu tez çalışması, elde edilen sonuç ve birikimleriyle, bundan sonra gerçekleştirilecek olan çalışmalar için önemli bir altyapı oluşturacak niteliktedir.

Bu gün doktora tez konumu savunarak uzun bir yolculuğun sonuna gelmiş bulunmaktayım. Zorluklarıyla beraber bana kazandırdığı bilgi birikimi ve tecrübeleriyle doktora sonrası hayatımda da fazlasıyla yararlanacağım bir tez çalışması olduğunu düşünüyorum.

Öncelikle tez konusunu seçerken isteklerimi göz önünde bulundurup bana eğitimim boyunca hem bilimsel hem de manevi destek olan tez danışmanım Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, ikinci evim olan ATEKLAB'da çalışmalarımı sürdürmeme olanak sağlayarak her türlü yardımlarını esirgemeyen Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim görevlisi, ikinci danışmanım Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a teşekkür ederim. Tezimin dolgun bir tez olarak şekillenmesi için önerileriyle bana rehberlik eden tez jüri üyelerim Prof. Dr. Ahmet AVCI ve Doç. Dr. Serpil EDEBALI hocalarıma da teşekkürlerimi sunmak isterim.

Ayrıca, doktora eğitimim boyunca kendi gücümü fark etmemi sağlayarak beni hep destekleyen hayat arkadaşım Orkhan ZAHİDOV'a teşekkür ederim.

Türkiye'ye gelmeme neden olan yüksek lisans ve doktora eğitimimi destekleyen TÜRKİYE BURSLARI'na gençlere verdikleri bu büyük şanstı dolayla teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmasını 18201025 no'lu Proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Aysel ZAHİDOVA
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknoloji.....	1
1.1.1. Nanoparçacık (NP).....	4
1.1.2. Nanoparçacıkların sentez yöntemleri	11
1.1.3. Nanoparçacıkların destek maddeleri	15
1.1.4. Kaplama ajanları	17
1.1.5. İndirgeme ajanları	18
1.2. Zeolitler	19
1.2.1. Zeolitlerin adlandırılması ve yapısı.....	20
1.2.2. Kullanılan zeolit türleri	25
1.2.3. Zeolitlerin özellikleri ve kullanım alanları.....	29
1.3. Benzen-tolüen-ksilen (BTX).....	34
1.3.1. Ksilenler	35
1.3.2. Tolüenin metilasyonu.....	38
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	42
2.1. Nanoparçacıkların Sentezi Kaynak Araştırması	42
2.2. Zeolitlerin Nanoparçacıklarla Modifikasyonu ile İlgili Kaynak Araştırması	44
2.3. Tolüenin Metilasyonu Kaynak Araştırması	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	51
3.1. Kullanılan Kimyasallar	51
3.2. Metal/bimetal Nanoparçacıkların Sentezi	52
3.3. Metal /bimetal Nanoparçacıkların Zeolitlere Modifiye Edilmesi	54
3.4. Tolüenin Metilasyon Reaksiyonu	57
3.5. Kullanılan Parametre Hesapları	59
3.6. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Yöntemleri.....	60
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	64
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu	64
4.1.1. TEM analiz sonuçları	64
4.1.2. UV-vis analiz sonuçları.....	67
4.1.3 SEM analiz sonuçları	68
4.1.4. FT-IR analiz sonuçları.....	71
4.1.5. EDXRF Analiz sonuçları	74
4.1.6. XRD analiz sonuçları	75
4.1.7 BET analiz sonuçları	78
4.1.8 TGA Analiz Sonuçları.....	81
4.2. Sıvı Ürünlerin Analizi	83

4.2.1 GC-MS sonuçları	83
4.3. Katalizörlerin Test Sonuçları	85
4.3.1. NP/ZSM-5 katalizör test sonuçları.....	85
4.3.2. NP/FER katalizör test sonuçları.....	93
4.3.3. NP/SAPO-11 katalizör test sonuçları.....	101
4.4. Katalizörlerin Kok Tayini	111
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR	118
EKLER	130
EK-1 ZSM-5 grup katalizörlerinin GC-MS analiz pikleri	130
EK-2 Ferrierit grup katalizörlerinin GC-MS analiz pikleri.....	139
EK-3 SAPO-11 grup katalizörlerinin GC-MS analiz pikleri	148
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

0B: sıfır boyutlu nanoyapılı malzeme
1B: 1 boyutlu nanoyapılı malzeme
2B: 2 boyutlu nanoyapılı malzeme
3B: 3 boyutlu nanoyapılı malzeme
CVD: Kimyasal buhar biriktirme
CVS: Kimyasal buhar sentezi
FAU: Faujasit
FER: Ferrierit zeolit türü
MFI: ZSM-5 yapısı
MOR: Mordenit,
SAPO-11: SAPO-11 zeolit türü
ZSM-5: ZSM-5 Zeolit türü

Kısaltmalar

Ag NP: Gümüş Nanoparçacık
BMNP: Bimetallik Nanoparçacık
BTX: Benzen-Tolüen-Ksilen
Cu NP: Bakır Nanoparçacık
Cu/Ag BMNP: Bakır/Gümüş Bimetallik Nanoparçacık
EDXRF: Enerji dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi
GC: Gas Chromatography
GC-MS: Gas Chromatography–Mass Spectrometry
HPLC: sıvı kromotografi
MMNP: Mono Metallik Nanoparçacık
MR: Membered Ring
Ni NP: Nikel Nanoparçacık
Ni/Ag BMNP: Ni/Gümüş Bimetallik Nanoparçacık
NP: Nanoparçacık
PECVD: Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme
PET: Polietilentereftalat
SBU: Second Build Unit
SEM: Scanning Electron Microscopy
TEM: Transmission Electron Microscopy
WHSV: Weight hourly space velocity
XRD: X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi

1. GİRİŞ

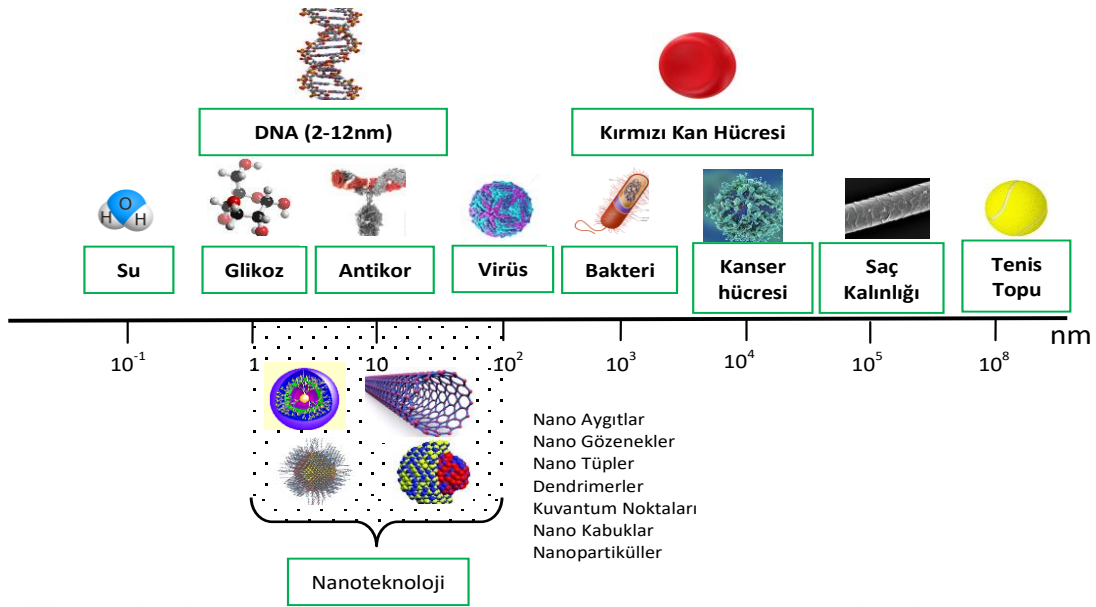
Nanomalzemelerin sentezi ve karakterizasyonundaki gelişmeler ile modern kimya mühendisliği son yıllarda büyük ölçekli reaksiyonlar veya mekanizmalar ile moleküler/atomik seviyedeki işlemleri birlikte kullanmaya başlamıştır. Nano metalik parçacıkların yüksek yüzey/hacim oranlarından dolayı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilmektedir. Sahip oldukları bu özellikler sayesinde günümüzde metal nanoparçacıklar geniş kullanım alanına sahiptir. Metal nanoparçacıkların kataliz alanına uygulanmasındaki ana zorluk, yüksek yüzey enerjisi ve içsel manyetik etkileşimi nedeniyle kolayca daha büyük metal gruplarında toplanmalarıdır (Mandal ve ark., 2004, Amen ve ark., 2017). Bu durum performansın ve verimliliğin düşmesine neden olmaktadır (Amen ve ark., 2017). Belirli uygulamalarda kullanmak için NP'ların destek malzemeleri ile etkileşimlerini sağlayarak elde edilen malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini güçlendirmek mümkündür. Bahsedilen destek malzemeleri arasında heterojen katalizörlerden olan zeolitler, gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanları, şekil/boyut seçiciliği, reaksiyon karışımlarından kolay ayrılmaları, iyi kimyasal ve termal kararlılığı, düşük maliyeti, yeniden kullanılabilmesi ve mükemmel katalitik aktivitesi nedeniyle birçok avantaja sahiptir.

Bu tez kapsamında, Cu, Ag, Ni metal nanoparçacıklar ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetal nanoparçacıklar, ıslak kimyasallar yöntemiyle sentezlenmiş ve orta gözenek boyutuna sahip ZSM-5, FER ve SAPO-11 zeolit yapılarına modifiye edilmiştir. Hazırlanan bu nanokompozit katalizörler, tolüenin metilasyon reaksiyonunda 300°C, 400°C ve 500°C'lerde ve WHSV=1, 2, 3, 4 h⁻¹ akış hızlarında test edilmiştir. Çıkan ürünler arasında, bu reaksiyon için önem arz eden p-ksilen ve o-ksilen izomerlerinin seçicilikleri, tolüenin dönüşümü ve oluşan ksilenlerin verimi hesaplanmıştır.

1.1. Nanoteknoloji

Kelime olarak 'nano' yunanca cüce anlamına gelmekte olup, metrenin milyarda biri olarak tanımlanır (1nm =0.000000001 m). Nano boyuttaki parçacıkların ölçümü, nanometre (nm) veya 10⁻⁹ m olarak ifade edilir. Bu ölçümü daha iyi anlayabilmek adına bir insan saçının çapı, yaklaşık 100.000 nm veya dizilmiş 10 hidrojen atomunun uzunluğunun 1 nm olduğunu söyleyebiliriz (Şekil 1.1). Nanobilim ve nanoteknoloji arkasındaki düşünce ve kavramlar nanoteknoloji teriminin kullanılmasından çok önce, 1959'da California Institute of Technology'deki (CalTech) Amerikan Fizik Topluluğu

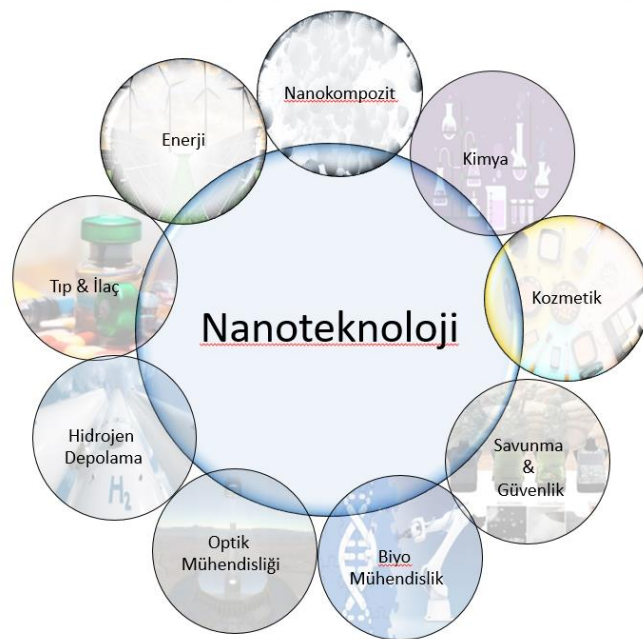
toplantısında fizikçi Richard Feynman'ın "There's Plenty of Room at the Bottom (Aşağıda çok sayıda oda var)" başlıklı bir konuşması ile başladı. Feynman konuşmasında bilim adamlarının küçük çapta atomları ve molekülleri manipüle edip kontrol edebilecekleri bir süreci tanımladı (Anonymous, 2020). Feynman, nano boyutlarda yerçekimi gibi kanunların öneminin azalacağını, mikro düzeyde zayıf olan Van der Waals gibi kuvvetlerin nano boyutta daha önemli hale geleceğini söylemiştir. On yıldan fazla bir süre sonra, ultra hassas işleme konusundaki araştırmalarında Profesör Norio Taniguchi, nanoteknoloji terimini icat etmiş ve "Nanoteknoloji genel olarak, maddelerin bir atomla veya bir molekülle ayrılma, birleştirilme, şekil bozulma ve sağlamlaştırılma işlemidir" fikrini söylemiştir. 1981 yılına kadar, atomları tek tek "görebilen" taramalı tünel açma mikroskopunun gelişimiyle modern nanoteknoloji ile ilgili araştırmalara (Anonymous, 2020; Bhushan, 2004) ve 1988'ten itibaren ise üniversitelerde nanoteknoloji ders olarak verilmeye başlandı. 1990-1991 yıllarında fulleren ve karbon nanotüpler bulundu. Karbon nanotüpler, çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 1/6'i kadar olan özelliklerinden dolayı endüstride kullanılmaya başlandı (Anonim, 2020). 1990'da Japonya, 1996'da ise NASA nanoteknoloji projeleri üzerinde çalışmaya başladı. 1996'da ilk nanoteknoloji şirketi Zynex kuruldu. Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (NNI), 2001 mali yılında bütçesine yapılan yatırımla bu alanı birinci sınıf bir bilim/teknoloji önceliği haline getirdi. Böylece, nanoteknolojinin askeri alanlardaki başarıları, tıpta yeni kanser tedavisi gibi girişimleri, önemli reaksiyonlarda katalizör olarak tercih edilmesi ile bir sonraki sanayi devrimi başlandı (Bhushan, 2004). Nanoteknoloji alanındaki başarıları, enerji eklendiğinde bir görevi yerine getirebilen, kontrol edilebilir hareketlere sahip moleküller geliştiren Berbard Feringa, Jean-Pierre Sauvage ve Sir. J. Fraser Stoddart 2016 yılında Nobel kimya ödülünü paylaşmıştır (Anonymous, 2016)



Şekil 1.1. Nanoteknolojik nesnelerin karşılaştırılması

Nanoteknoloji, yaklaşık 1 ile 100 nm ölçekte yürütülen bilim, mühendislik ve teknolojinin ortak çalışmasından doğan bir alandır. Nanobilim, kimya, biyoloji, fizik, malzeme bilimi, mühendislik, tıp vb. tüm bilim alanlarında çok küçük şeylerin incelenmesi ve uygulanması gibi geniş kullanım alanına sahiptir (Anonymous, 2020). Nanoteknoloji, makro dünyadan farklı olarak, atom ve molekül seviyesinde çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkân sağlamaktadır (Miller ve ark., 2004). Nano ölçekte, yapı içerisindeki mesafeler azaldığından boyut sınırlaması, ara yüzey olaylarının baskınlığı, kuantum etkileri ve malzemeyi oluşturan parçacıkların atom sayıları 100 mertebesine indiğinde ise, yapının geometrisi ve atom sayısı nedeniyle hedeflenen özellikli malzemeler sentezlenebilmektedir (Mansoori ve ark., 2008; Alagarasi, 2011). Örneğin, tanecik büyüklüğü nanometre boyutuna indirilen seramik, kırılgen yapıdan deforme olup şekillendirilebilen yapıya, yalıtkan silikon ise iletken yapıya dönüşmektedir. Yarıiletken olarak kabul edilen silisyum telinin çapı nanometreye yaklaşırken, tel iletken bir karakter sergilemektedir. Bunun nedeni, nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı değişikliğe uğradığından mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Bundan başka, nanoboyuta indirilmiş altın tanesi kırmızı renk göstermekte ve çok iyi reaksiyona girebilme özelliği kazanmaktadır. Bu şekilde farklı özellikler gösteren nano boyuttaki parçacıklardan hazırlanan malzemeler daha yüksek performans sağlamaktadır (Mansoori ve ark., 2008). Yeni nano

ölçekli malzemeler, süreçler ve araştırma için yeni deneysel ve teorik tekniklerin geliştirilmesi, yenilikçi nano sistemlerin ve nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesi adına yeni fırsatlar sunmaktadır (Bhushan, 2004). Bundan dolayı, nanoteknoloji bilim ve mühendislik araştırmaları, malzeme ve üretim, elektronik, ilaç ve sağlık, enerji ve çevre, biyoteknoloji, bilgi teknolojisi ve ulusal güvenlik gibi alanlarda yeni atılımlara olanak sağlamıştır (Bhushan, 2004; Anonymous, 2018; Miller ve ark., 2004) (Şekil 1.2). Nanoteknoloji ile kendini oluşturan ve tamir eden sistemler, hızlı çalışan bilgisayarlar, kendini vücuda adapte eden giysiler, ekonomik uzay incelemeleri, tıpta hastalıklı dokuyu bulup yok eden robotlar, moleküler gıda sentezleri, savaş ekipmanları vb. birçok alanda fonksiyonu artırılmış malzemeler üretilmektedir. Nanoteknoloji ile daha az maliyetle daha çok üretim sağlamak mümkündür.



Şekil 1.2. Nanoteknolojinin çeşitli uygulama alanları (Khan, 2013)

1.1.1. Nanoparçacık (NP)

Nanoyapılı malzemeler, nano yapıların boyutlandırılmasına göre nanoparçacıklar (3 boyutlu nanoölçekte), nano teller/tüpler (2 boyutlu nanoölçekte) ve nano katmanlar (tek boyutlu nanoölçekte) ya da nano gözenekli olarak sınıflandırılabilirler.

Çizelge 1.1. Nanoyapılı malzemelerin sınıflandırılması (Koch, 2002)

Materyaller	Boyut (yaklaşık)	Örnekler
Nanokristaller veya kuantum noktalar	1-10 nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Nanoparçacıklar	1-100 nm	Metaller, seramik oksitler
Nanoteller	1-100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1-100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0.5-10 nm (yarıçap)	Zeolitler, alümina
İki boyutlu nanoparçacıklar	birkaç nm ² -µ ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
İnce filmler	1-1000 nm	Yarıiletkenler

Çizelge 1.1'den de görüldüğü gibi nanoparçacıklar 20-15000 atom içeren, 100 nanometreden küçük yapılardır. Kuantum ve Newton kuvvetlerini destekleyen bir boyut aralığında olan bu nanoyapılı malzemeler polimer, metal, seramik veya nanokompozit malzemelerdir (Mobasser ve Firoozi, 2016). Maddelerin kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının eşsiz karakterleri ve büyük yüzey/hacim oranına sahip olması, belirli bir boyut aralığında hacimsel yapılarına bağlı olarak değişik özellikler göstermesi NP'lar üzerine ilginin artmasına neden olmuştur. NP'ları çekici yapan iki ana özellik vardır: birincisi, NP'ların boyutu oldukça küçüktür (1-100 nm), bu da NP'lar için kütle başına daha yüksek yüzey alanı sağlamalarına neden olmaktadır. İkincisi, nanoparçacık üretiminde istenilen yapısal ve işlevsel özellikler (örneğin yüzey alanı, gözenek boyutu, yapı ve yüzey fonksiyonel grupları) dahil etmek mümkündür (Mobasser ve Firoozi, 2016). Elektriksel iletkenlik, manyetizma, renk, mekanik sertlik veya belirli bir erime noktası gibi, atomlar veya moleküller açısından zaten bilinen özellikler, parçacıkların boyutuna veya yapısına bağlı olarak değişir (Khan, 2013).

NP sentezi, bu yapıların gösterdikleri farklı özellikler nedeniyle yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için uygun teknolojik malzemelerle birlikte aşınmaya karşı katılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik malzemelerin hazırlanmasının önünü açmıştır. Bunların dışında, nano malzemeler nano ölçek düzeyinde kontrollü nano taşıyıcılar, sensörler ve yüksek yoğunluk içeren veri saklama hücreleri gibi özgün işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş cihazların gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır. NP'ların üretimi, nano yapıları ürünlerin ve cihazların tasarlamasını, imalatını ve işlevsel yönden kullanımını kapsayan pek çok gelişme için ilk adım olmuştur. İsmi geçen kullanım alanlarıyla beraber günümüzde NP'lar kozmetikte, tekstilde, spor eşyalarında, patlayıcı maddelerde, elektronik depolamada, filtrelemede, kaplama alanlarında, dezenfektanlarda, tıbbi kullanımlarda,

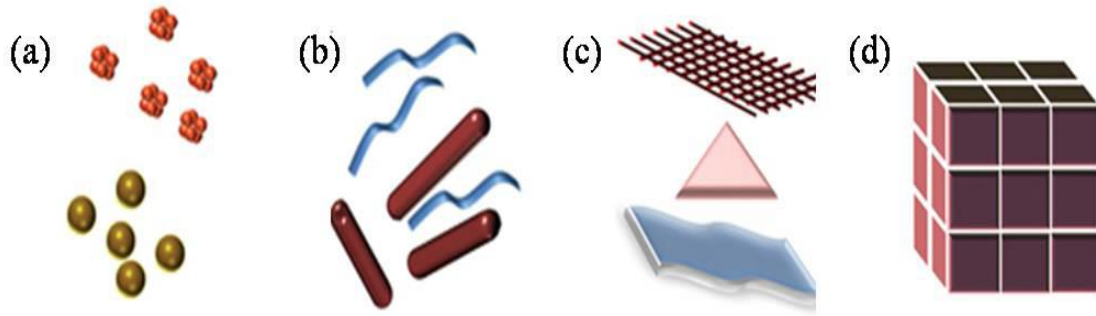
alaşım ve metallerde, metal olmayan bileşenlerde, aşındırıcılarda, yağlarda, katalizörlerde vs. kullanım alanlarına sahipler. Bu kullanım alanlarından başka, üzerinde çalışmalar bugün devam eden yeni alanlar keşfedilmiş ve gelecek umut veren ürünlerin gelişimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar; piller, güneş ve yakıt hücreleri, elektronik depolama, biyoanaliz ve biyodetektörler, ilaç yapımı, tıbbi implantlar ve yeni organlar gibi çeşitli alanlardır.

NP'lar, menşei, boyutu ve yapısına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır (Çizelge 1.2) (Mazhar, 2017):

Çizelge 1.2. Nanoparçacıkların menşei, boyutu ve yapısına göre sınıflandırılması (Mazhar, 2017)

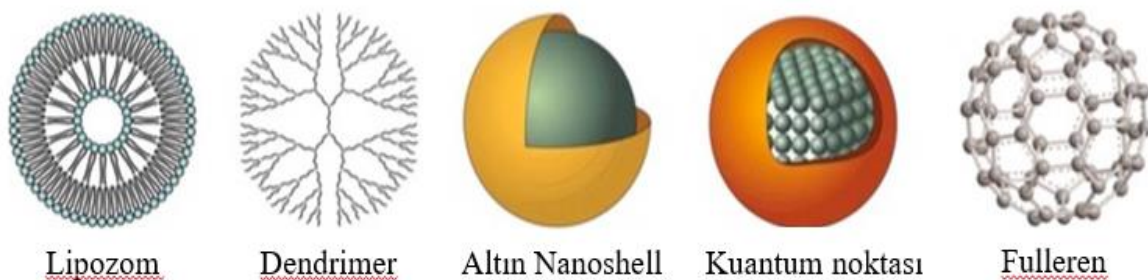
Nanoparçacık Tipleri		
Menşeiine göre	Boyutuna göre	Yapısına göre
Doğal	Sıfır boyutlu (0B)	Lipozomlar
Yapay	Bir boyutlu (1B)	Dendrimerler
	İki boyutlu (2B)	Karbon bazlı
	Üç boyutlu (3B)	Metal bazlı

Kökenine göre, doğal NP'lar, virüs, protein, antikorlar vb. gibi doğal kaynaklardan elde edilen NP'lardır. Yapay NP'lar ise, karbon nanotüp, metal nanoparçacık, nanomembran vb. gibi belirli üretim işlemi ile sentezlenen NP'dır. Boyutuna göre, sıfır boyutlu NP'lar, üç uzay vektörünün her üç yönünde 1-100 nm'lik kritik aralığı tutan boyuta sahiptirler. Kuantum noktaları ve metal nanoparçacıklar sıfır boyutlu NP'lara en mükemmel örneklerdir. Bu parçacıkların çoğu küresel veya kübik şeklinde, çokgen veya kümeler halinde olabilir (Şekil 1.3). Adından da anlaşılacağı gibi, bir boyutlu nanoyapılı malzemelerde, nano yapının iki vektörü nano boyut aralığında, bir boyutu nanometre aralığı dışındadır, yani bu yapılarda yalnızca üçüncü yönde büyümeye izin verilmektedir. Nanoteller ve nanorodların örnek olduğu bir boyutlu nanomalzemeler genellikle uzun yapılı fakat küçük çaplıdır. İki boyutlu NP'larda, nanoyapının iki boyutu nanometre aralığının dışında ve sadece bir vektör nanometre aralığına bağlıdır, bu nedenle bu yapılarda iki yönde büyümeye izin verilmektedir. İki boyutlu NP'lara örnek olan nanotel, nano levha ve nanofilmlerin yüzeyi birkaç mikrometre kare olabilir, ancak kalınlığı sadece nano boyutlardadır. Üç boyutlu NP'larda, nanoyapının üç boyutun tümü nano boyut dışındadır. Üç boyutlu malzemelere fulleren'i örnek gösterebiliriz (Mazhar ve ark., 2017).



Şekil 1.3. Nanoparçacıkların boyutuna göre sınıflandırılması (a) 0 boyutlu - küreler ve kümeler, (b) 1 boyutlu - nano fiberler, teller ve çubuklar, (c) 2 boyutlu - filmler, plakalar ve ağlar, (d) 3 boyutlu - nanomalzemeler (Mazhar ve ark., 2017; Alagarasi, 2011)

NP'ların yapılarına göre yapılmış sınıflandırmanın ilk örneği olan lipozomlar, doğal veya sentetik fosfolipidlerden oluşmaktadır ve bunlar ilaçların farmakokinetik profilini değiştirebilen yapılardır. İkinci bir örnek olan dendrimerler, nano boyutlu ve kontrollü yapıya sahip polimerlerdir ve hedeflenen özelliklere sahip ilaç yapımı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon esaslı NP'lara, karbon nanotüpleri ve fulleren gibi karbon bazlı ve oyuk kafese benzer yapıya sahip nanomalzemeleri örnek gösterebiliriz (Şekil 1.4). Karbon nanotüpler, mükemmel elektriksel, mekanik, fiziksel özellikleri ve küçük boyutlarından dolayı geniş kullanım alanına sahiptirler. Fullerenler ise boyutlarına göre biyoaktif moleküllere benzedikleri için tıpta geniş alanda uygulanmaktadırlar. Metal bazlı NP'lar, adından da anlaşılacağı gibi metal içeriklidir. (Mazhar ve ark., 2017).



Şekil 1.4. Nanoparçacıkların yapılarına göre sınıflandırılması (Mazhar ve ark., 2017; Alagarasi, 2011).

NP'ların eski zamanlardan orta çağlara kadar uzanan tarihi Daniel ve Astrum tarafından özetlenmiştir (Kumar ve ark., 2018). Her ne kadar nanoparçacıkların tarihi eski çağlara dayanıyorsa da metalik nanoparçacıkların çözeltideki varlığı ilk olarak 1857'de Michael Faraday tarafından tanındı ve 1908'de renklerinin nicel bir açıklaması ise Mie

tarafından verildi (Mirela, 2009). Böylece, metal nanoparçacıkların üstün özellikleri fizik ve kimya çevrelerince araştırılmaya ve önem verilen bir konu olmaya başladı (Kelly ve ark., 2003). Metal NP'ların özellikleri makro yapının özelliklerine benzememektedir. Nano metalik parçacıklar benzersizdir ve yüzey/hacim oranlarından dolayı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri önemli ölçüde değiştirebilir. Sahip oldukları bu yeni özellikler sayesinde günümüzde metal nanoparçacıklar geniş kullanım alanına sahiptir. Örneğin, elektronik, optik, flüoresan ve manyetik özelliklerinden ötürü, metalik nanoparçacıklar kataliz, enerji, tıp, elektronik ve çevrede çeşitli uygulamalarda bilim adamlarının oldukça ilgisini çekmektedir (Yıldız, 2011; Khan ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2016; Choi, 2011). Oluşturdukları metal sayısına bağlı olarak, metal nanoparçacıklar, monometalik (tek metal), bimetalik (iki metalden oluşan), trimetalik (üç metal içeren) ve multimetalik (üçten fazla metal içeren) olarak sınıflandırılabilirler (Mazhar ve ark., 2017).

Monometalik nanoparçacıklar- Monometalik nanoparçacıklar (MMNP'lar), adından da anlaşılacağı gibi, tek metalden oluşan nanoparçacıklardır. Böylece, oluşan nanoparçacığın özellikleri bu metalle belirlenir. Monometalik nanoparçacıklar, mevcut metal atomunun tipine bağlı olarak manyetik, metalik ve geçiş metalik nanoparçacıkları vb. gibi farklı tiplerde mevcuttur. Son 20-25 yıldır, gelişmiş fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı metalik nanoparçacıklar alanına daha fazla ilgi gösterilmektedir. Bu nedenle, elektronik, optik, kataliz, antimikrobiyal ajan vb. gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadırlar (Sharma ve ark., 2017). Metal nanoparçacıklar, farklı yöntemlerle hazırlanmaktadır. Ancak, bu yöntemler arasında en önemlisi kimyasal yöntemdir. Kimyasal yöntemde nanoparçacıkların yapıları, boyutları, dağılımı çeşitli fonksiyonel gruplar kullanılarak ayarlanabilir.

Bimetalik nanoparçacıklar- Bimetalik nanoparçacıklar (BMNP), son yıllarda dünya çapındaki araştırmacılar tarafından daha önemli bir araştırma konusuna dönüşmüştür, çünkü iki metal arasındaki sinerjik etkilerden türetilen yeni fiziksel ve kimyasal özellikler belirli teknolojik uygulamalar, özellikle katalitik uygulamalar için oldukça arzu edilmektedir (Hwang ve ark., 2005; Liu ve ark., 2012; Li ve ark., 2017). Bunun nedeni, bimetalik nanoparçacıkların özelliklerini tek tek metallerin özelliklerinden başka iki metalin sinerjisinden oluşan yeni özelliklerin de oluşmasıdır (Sharma ve ark., 2017; Blossi ve ark., 2016). Bu özellikler, mono metal partiküllerin özelliklerinden farklıdır ve nano boyuta bağlı optik, elektronik, termal ve katalitik etkiler içermektedirler (Cai ve ark., 2013; Shah ve ark., 2012). Bimetalizasyon yoluyla

sentezlenen NP'ların katalitik özelliklerini, monometalik katalizörlerin kullanılmasıyla elde edilemeyecek kadar büyük ölçüde geliştirmek mümkündür. Genel olarak, bimetalik nanoparçacıklar, sterik engelleme ve statik-elektronik itme kuvveti gibi uygun bir stabilizasyon stratejisi varlığında iki metal iyonunun aynı anda indirgenmesiyle hazırlanır. Bu yöntemle, NP'ların boyutu, şekli ve iki bileşenin azalma oranları kontrol edilebilmektedir (Sharma ve ark., 2017). Mono ve bimetalik NP'ların şekli ve boyutu kesinlikle hazırlama yöntemlerine ve koşullarına bağlı olarak nihai nanomalzemenin fiziko kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Bunun nedeni, iki metalin kombinasyonu, her metalin partikül içindeki çeşitli dağılımı ve çeşitli organizasyonları olarak bilinmektedir (Blosi ve ark., 2016). Sonuç olarak, bimetalik nanoparçacıklar, monometalik formlarıyla kıyasta, eşsiz bifonksiyonel mekanizmaları ve sinerjik etkilerinden dolayı elektronik efektleri sayesinde üstün katalitik performans sergilemektedirler (Li ve ark., 2017).

Görüldüğü gibi bugün hayatımızın her bölümünde yer alan nanoparçacıkların gelişimi önem arz etmektedir. NP'ların her alanda kullanımı yaygınlaştığı gibi katalizör olarak da kullanımı üzerine son yıllarda çalışmalar devam etmektedir (Astruc, 2020). Metal NP'lar, geniş yüzey alanı, hacim oranı ve yüzeyinde daha fazla sayıda aktif sitelerin varlığı nedeniyle yüksek oranda katalitik aktiflik gösterebilirler (Mobasser ve Firoozi, 2016; Balouchi ve ark., 2016). Metal nanoparçacıkların katalizör olarak kullanımının aşağıdaki avantajları vardır:

- Katalizöre uygulanacak sıcaklık, metal nanoparçacığın çözüldüğü çözücünün kaynama sıcaklığına uygun olarak seçilebilir.
- Sentez yöntemine uygun olarak metal NP'ların boyut ve yapısı kolayca kontrol edilebilir.
- Katı destekler üzerine yüklenmiş metal NP'lar gaz faz reaksiyonda bile katalitik aktivitelerini koruyabilmektedirler.
- Yapılara ve bileşimlere bazı modifiyeler yapılarak bimetalik ve trimetalik NP'lar hazırlanabilir (Kumar ve ark., 2018).

Çeşitli çalışmalar, metalik nanoparçacıkların boyut, stabilite, fiziksel, kimyasal ve morfoloji gibi özelliklerinin, deneysel koşullar, dengeleyici maddenin adsorpsiyonu, metal iyonlarının indirgeyici maddeler ile etkileşiminin kinetiğinden güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermiştir. Ayrıca, metalik nanoparçacıklar, makro metallardan farklı olarak mekanik kuvvetler, yüksek yüzey alanı, düşük erime noktası, optik özellikler ve

manyetik özellikler gibi çeşitli özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bazı metal NP'lar seçici, oldukça aktif ve birçok kimyasal reaksiyon için uzun ömürlüdür (Kumar ve ark., 2018).

Gümüş nanoparçacıklar (Ag NP) – Ag NP, kolay ulaşılabilirliği, altın ve platin gibi diğer soy metallere göre düşük maliyetli olması, yüksek elektriksel ve termal iletkenlikleri, ortam koşullarında yüksek kararlılıkları vb. sayısız nedenlerinden dolayı son yıllarda dikkat çekmeye başlamıştır (Chouhan N., 2017). Benzersiz optik, elektriksel ve termal, biyolojik ve ayrıca yüksek oksidasyon gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı Ag NP'ler tıp, gıda, sağlık, tüketici, fotoğrafçılık, teşhis, kataliz, biyosensör, antimikrobiyal ve endüstriyel amaçlar dahil olmak üzere çeşitli alanlarda giderek daha yaygın kullanılmaktadır (Kumar ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2016; Jing ve ark., 2012; Rostami ve ark., 2017).

Bakır nanoparçacıklar (Cu NP) – Çeşitli metal nanoparçacıklar arasında maliyeti ucuz olan ve yeryüzünde bolca bulunan bakır (Cu) ve bakır bazlı NP'ların uygulamaları son yıllarda özellikle çok güçlü katalitik, optik, elektriksel, mekanik ve antibakteriyel özellikler sergilemesi nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Cu NP'ların etkili bir katalizör olarak ortaya çıkması, onların küçük boyutları ve büyük gözenekliliklerinden dolayı büyük yüzey/hacim oranından kaynaklanmaktadır (Ismail ve ark., 2018). Bu özellikleri sayesinde, Cu NP'lar basit reaksiyon koşullarında daha yüksek verim ve yaygın katalizörlerin aksine kısa reaksiyon süresi gibi büyük avantajlara sahiptirler (Baer ve Shutthanandan, 2017). Son zamanlar, bakır bazlı bimetalik nanoparçacıklar, bireysel metal bileşenler arasındaki sinerjistik etkileşime bağlı olarak, düşük maliyetli ve oldukça aktif katalizörlerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır (Rout ve ark., 2016; Sopoušek ve ark., 2014; Monga ve ark., 2017).

Nikel nanoparçacıklar (Ni NP) – Çeşitli manyetik metallere (Fe, Co vb.) göre Ni'in indirgenmesi kolay olduğundan ve yüzeyinde şiddetli oksidasyonu önleyen pasif tabakaların oluşumu Ni üzerine çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Ni NP'ları sentezlemek için genellikle sodyum borhidrür (NaBH₄) ve hidrazin gibi güçlü indirgeme ajanları kullanılmaktadır (Ishizaki ve ark., 2016; Kalwar ve ark., 2013). Cu gibi Ni'in de ucuz olması, kısa reaksiyon süresi, yüksek ürün verimi, basit reaksiyon koşulları gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Nikel NP'lar, güçlü katalitik ve manyetik özelliklere sahiptirler, ancak diğer metallerle kombinasyonu Ni NP'ın özelliklerini daha da güçlendirmektedir. Nikel içeren katalizörler genellikle düşük maliyetleri, yüksek stabilite ve hızlı dönüşüm oranları nedeniyle kullanılmaktadır (Sharma ve ark., 2017;

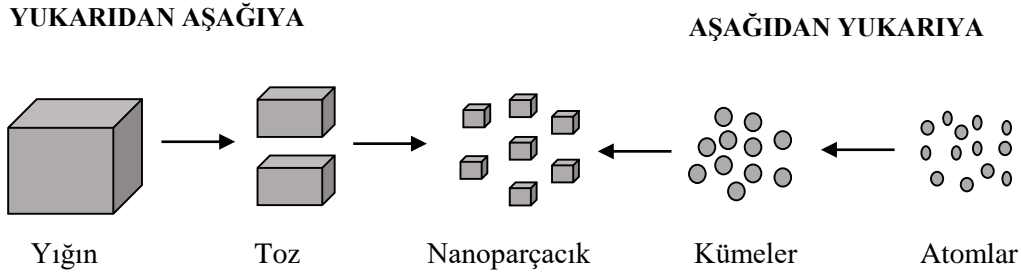
Cai ve ark., 2013). Ayrıca Ni, elektriksel olarak iletken ve bu nedenle çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır (AZoNano, 2013).

Bakır/Gümüş bimetal nanoparçacıklar (Cu/Ag BMNP) – Cu yüksek elektrik iletkenliğine sahip, Au ve Ag'e göre maliyeti düşüktür, ancak Cu'nun kolay oksidasyonu onun kullanımını büyük ölçüde sınırlandırmaktadır. Gümüş ve bakır içeren bimetalik NP'ların tasarımı, iki metal arasındaki elektronik etki nedeniyle bakırın oksijene, suya ve diğer kimyasallara karşı oksidasyonunu önlemesi ve daha kararlı bir katalizör haline getirmesi için alternatif bir yöntem olarak kabul edilmiştir (Darabdhara ve ark., 2017; Rout ve ark., 2016; Monga ve ark., 2017; Sopoušek ve ark., 2014). Bimetalik Cu/Ag NP'lar kolorimetrik sensör ve kataliz dahil çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır (Li ve ark., 2017).

Nikel/Gümüş bimetal nanoparçacıklar (Ni/Ag BMNP) – Günümüzde Ni bazlı NP'lar teknolojik açıdan önemli katalitik ve manyetik özellikleri için önem arz etmektedir. Ag'ün daha düşük yüzey enerjisi olduğundan ve Ag ile Ni arasındaki tam karışma olmaması nedeniyle Ni/Ag alaşımlı NP'larını sentezlemek kolay değildir (Zhang ve ark. 2010). Ni NP yüksek sıcaklıkta oksidasyona eğilim göstermektedirler. Gümüş nanoparçacıklar, yüksek termal ve elektriksel iletkenliklere ve yüksek oksidasyon direncine sahiptir. Bu nedenle, Ni NP'larının gümüş ile kombinasyonu nikelin oksitlenmemesini etkili bir şekilde sağlar ve uygun manyetik özelliklerin çoğunu korumasına yardımcı olur. Ni/Ag NP'ları, Ag'ün yüzey karakteri ve Ni'in manyetik özelliği sayesinde optik, manyetik, katalitik ve biyomedikal alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Jing ve ark., 2012).

1.1.2. Nanoparçacıkların sentez yöntemleri

Nanoparçacık sentezi iki ana yaklaşımla gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımlar ya yukarıdan aşağıya ya da aşağıdan yukarıya doğrudur. Yukarıdan aşağıya yaklaşımında ana malzeme kademeli bir şekilde nanoboyuta indirilir. Bunlara kimyasal indirgeme, elektrokimyasal yöntem ve bozulma yöntemleri dahildir (Zhang ve ark., 2016). Aşağıdan yukarıya yaklaşımında ise atom ya da moleküller birleşerek nanometre mertebesinde yapılar oluşturur (Şekil 1.5) (Yıldız, 2011; Athaide, 2014; Khan ve ark., 2017).



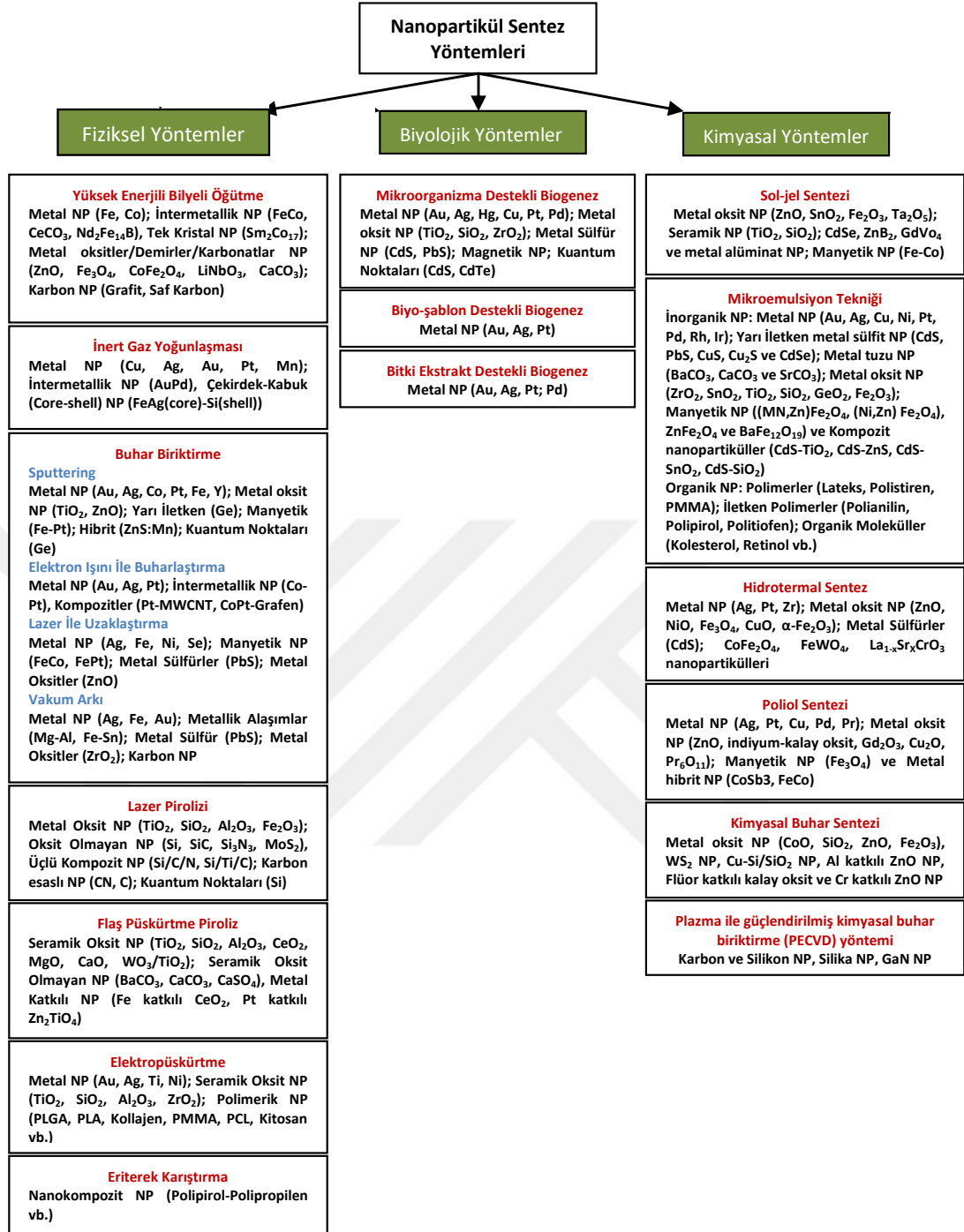
Şekil 1.5. Nanoparçacıkların oluşumunun şematik gösterimi

NP'lar, fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemlerle sentezlenebilir (Şekil 1.6) (Khan ve ark., 2017). Fiziksel yöntemler mekanik ve buhar olmak üzere iki başlık altında sınıflandırılır. Mekanik yöntemler, yüksek enerjili bilyeli öğütme (high energy ball milling) ve eriterek karıştırma (melt mixing) yöntemleridir. Buhar yöntemlerine ise fiziksel buhar biriktirme (physical vapour deposition), lazer ile uzaklaştırma (laser ablation), püskürtmeli biriktirme (sputter deposition), elektrik ark biriktirme (electric arc deposition), iyon implantasyonu (ion implantation) yöntemlerini içine alır. Bu yöntemlerde nanoparçacıklar herhangi bir kimyasal kullanılmadan sentezlenmektedir. Örneğin, lazer ışınlama yönteminde sulu çözeltide yüksek yoğunluklu lazer ışınımı ile elektriksel metotta ise otomatik kontrol sistemi tarafından oluşturulan elektrot boşluğu ve sabit akımda sentez yapılır.

Biyolojik yöntemlerde, metal ve metal oksit NP'ların sentezi için bakteri, mantar, virüs, maya, aktinomisetler, bitki özleri vs. gibi biyolojik sistemler kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemler genel olarak üç kategoriye ayrılabilir: (i) mikroorganizmalar kullanılarak yapılan sentez; (ii) şablon biyomoleküller kullanarak yapılan sentez; (iii) bitki özleri kullanarak (ekstraktı) yapılan sentez.

Kimyasal yöntemlerin diğer iki yöntemle göre avantajları, tekniklerin karmaşık olmaması, ekonomik, çeşitli boyutlarda ve şekillerde sentezlenebilmesi, kısa sürede yüksek verim elde edilebilmesi, düşük sıcaklıklarda çalışabilirliği, yabancı atomların sentez sırasında yapıya katılmasıdır (Alagarasi, 2011, Dhand ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2016). Sol-jel yöntemi, mikro emülsiyon tekniği, hidrotermal sentez, poliol sentezi, kimyasal buhar sentezi ve plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme tekniği, NP sentezi için en sık kullanılan kimyasal yöntemlerden bazılarıdır. *Sol-jel yönteminde*, bir sıvıdaki katı parçacıkların kolloidal süspansiyonu olan "sol" ve sıvı içeren polimerler olan "jel"den oluşan iki farklı bileşen türü vardır (Alagarasi, 2011; Dhand ve ark., 2015).

Mikroemulsiyon yöntemi termal olarak kararlı, makroskopik olarak homojen, optik olarak saydam ve izotropik dispersiyonlar, yani, polar faz (genel olarak su), polar olmayan faz (genel olarak hidrokarbon sıvısı veya yağ) ve yüzey aktif maddelerden oluşmaktadır. *Hidrotermal yöntemde*, farklı basınç ve sıcaklık koşulları kullanılarak ve çözeltinin özelliklerini değiştirerek parçacıkların özellikleri kontrol altında tutulmaktadır. Bu yöntem genellikle metal oksit NP'larını sentezlemek için kullanılmaktadır. *Poliol sentezde*, reaksiyon ortamında aynı zamanda çözücü, indirgeyici madde ve kompleks yapıcı madde rolü oynayan polietilen glikol kullanılarak metal içeren NP'lar sentezlenebilmektedir. Bu kimyasal işlem, çeşitli metal bazlı NP'larını (Ag, Pt, Pd, Pr, Cu), metal oksit NP'larını (ZnO, indiyum-kalay oksit; ITO, Gd₂O₃, Cu₂O), manyetik NP'larını ve metal hibrit NP'larını sentezlemek için kullanılmaktadır. *Kimyasal buhar biriktirme (CVD)* ve *kimyasal buhar sentezi (CVS)* yöntemleri katı filmlerin buhar fazından çok yüksek sıcaklık ve uzun kalma süresi koşullarında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar yoluyla biriktirilmesi için sıklıkla kullanılan işlemlerdir. Bu yöntemle üretilen ince filmler ultra ince NP'lar içermektedir. *Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi*, ince filmlerin biriktirilmesi için yaygın olarak kullanılan popüler bir CVD işlemidir. PECVD işlemi ayrıca NP'ların sentezi için de kullanılabilir. Adından da anlaşılacağı gibi, plazmanın ilave edilmesi ince filmlerin ve NP'ların sentezi için kimyasal reaksiyonları artırır (Dhand ve ark., 2015).



Şekil 1.6. Nanoparçacıkların sentez yöntemleri (Dhand ve ark., 2015)

Kimyasal yöntemler, gerçekleştirildikleri ortamlarına göre *ıslak kimyasallar yöntemi* ve *gaz faz yöntemi* olarak ayrılmaktadır (Anonymous, 2020). Sol-jel, mikroemülsiyon, hidrotermal ve polioliol yöntemler ıslak kimyasallar yöntemine, CVD, CVS, PECVD yöntemleri ise gaz fazda gerçekleştirilen yöntemlere dahil edilmektedir.

“Islak kimyasallar” yöntemi, çoğunlukla metal tuzlarının indirgenmesi için elektron sağlayan indirgeyici ajanları içeren, metalik NP’ların hazırlanmasında kullanılan

köklü bir yaklaşımdır. Bu işlem genellikle metal tuzları, indirgeyici ajan ve kaplayıcı ajan gibi üç ana bileşen kullanılarak yapılır (Zhang ve ark., 2016). Bu yöntemle küresel metal nanoparçacıkların sentezinde indirgeyici ajan olarak askorbik asit, sodyum sitrat, NaBH_4 , tiyosülfat ve polietilen glikol, hidritler, hidrazin ve hidrojen, kaplayıcı ajan olarak ise, amino asitler, sitrat, polivinilpirolidon (PVP), setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve polivinil alkol (PVA) gibi yüzey aktif maddelerin parçacıklarla etkileşime girmesi ile parçacık büyümesini stabilize edebilir ve parçacıkları sedimentasyon ve topaklanmadan koruyabilirler (Güzel ve Erdal, 2018).

Bu tez kapsamında, metal NP'ların sentezi için basitliği, ekonomik ve verimli olmasından dolayı ıslak kimyasal yöntem tercih edilmiştir. Bu özelliklerden başka, nanoparçacıkların aşağıdan yukarıya ıslak kimyasal sentezleri birçok avantaja sahiptir: birincisi, moleküler yapı blokları yoluyla çeşitli nitelikler ekleyerek sentez sırasında parçacıklar çok işlevli nesnelere olarak uyarlanabilir. Islak kimyasal sentez yoluyla, seçici yüzey yapıları, fazlar, şekiller ve boyutlarda metal NP'larının elde edilmesi mümkündür, bu da istenen özellikte nanomalzeme sentezine olanak sağlamaktadır (Chouhan, 2017). Diğer sentez teknikleri ile karşılaştırıldığında, ıslak kimyasal sentez reaksiyon koşullarının (sıcaklık, substrat konsantrasyonu, katkı maddeleri veya yüzey aktif cisimleri vb.), nanoparçacık ölçüsü ve yapısının kontrol edilebilirliği ve aglomera olma (toplanma) özelliğinin minimum olmasından dolayı önem arz etmektedir (Khan, 2013; Flegler ve ark., 2018; Chauhan ve ark., 2018; Nikam ve ark., 2013; Anonymous, 2020-1;).

1.1.3. Nanoparçacıkların destek maddeleri

Metal nanoparçacıkların kataliz alanına uygulanmasındaki ana zorluk, yüksek yüzey enerjisi ve içsel manyetik etkileşimi nedeniyle topaklanmasıdır (Mandal ve ark., 2004, Amen ve ark., 2017). Bu durum performansın ve verimliliğin düşmesine neden olmaktadır (Amen ve ark., 2017). Islak kimyasallar yöntemiyle topaklanma özelliği minimuma indirilmeye çalışılsa bile NP'ların tek dezavantajı olarak uygulama alanlarında zorlukları devam etmektedir. Belirli uygulamalarda kullanmak için NP'ların destek malzemeleri ile etkileşimlerini sağlayarak elde edilen malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini güçlendirmek mümkündür. Son zamanlarda araştırmacılar, nanoparçacıkların topaklanma etkilerinin üstesinden gelmek ve reaktanlarla NP'lar arasındaki bağlantıyı güçlendirmek için NP'ları temel olarak yumuşak organik türler ve sert (veya katı) taşıyıcı katkı maddeleriyle destekleyerek reaktifliğin ve performansının

arttırılmasına odaklanmışlar (Amen ve ark., 2017; Chen ve ark., 2017; Huo, 2014; Hatamifard ve ark., 2016; Liu ve ark., 2018). Kaplama reaktifleri olarak da bilinen yumuşak türler genellikle polimerler (dendrimerler dahil), organik veya inorganik ligandlar, yüzey aktif maddeleri veya miseller, mikroemülsiyonlar, iyonik sıvılar vb. olarak sınıflandırılır. Metal NP'ların yüzeyine zayıf bir şekilde doğrudan kimyasal bağlanma (genellikle heteroatomlar yoluyla) vasıtasıyla bağlanan bu yumuşak koruyucular NP'ların topaklanmasını engelleyebilir, fakat aynı zamanda ara yüz etkileşimi nedeniyle aktif sitelerin kaybedilmesine neden olduklarından sınırlı kullanım alanlarına sahiptirler. Çok sayıda nanomalzemeler, metal veya metalik olmayan oksitler (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2), organik (karbon küresi, nanotüp, grafen, gözenekli karbon); fonksiyonelleştirilmiş polimerler ve inorganik (gözenekli yapılar, alümina, MOF, COF, silika/silikon, zeolitler) maddeler nanoparçacıklar için katı destek maddesi olarak kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2018; Sharma ve ark., 2017; Lei ve ark., 2009). Metal oksit destekleri kimyasal aktifliklerine göre inert ve reaktif olarak sınıflandırılmaktadır. Örneğin, CeO_2 yüksek sıcaklıkta metal NP'ların faz stabilitesini etkin bir şekilde baskılayabilir ve metal NP'ların termal stabilitesini geliştirebildiğinden, reaktif oksit destek türü olarak kullanılmaktadır. Süper paramanyetik Fe_3O_4 destek maddesi olarak kullanıldığında, metal NP/ Fe_3O_4 nanomalzemeleri kalıcı bir mıknatıs kullanılarak kolayca geri kazanılabilir ve bu nedenle birçok çalışmada tekrar kullanılabilir. Karbon nanoyapıları, yüksek yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik ve benzersiz fiziksel özellikler gibi kendine özgü özellikleri nedeniyle heterojen kataliz işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lei ve ark., 2009; Shijiao and Qiuming, 2011). Ayrıca, karbon yapılar metal NP'ları stabilize etmek için kolayca değiştirilebilir. Son yıllarda, gözenekli yapılarla metal NP teknolojileri arasındaki kombinasyon ile ilgili araştırmalar yapılmış ve verimli sonuçlar elde edilmiştir (Liu ve ark., 2018; Lei ve ark., 2009; Shijiao and Qiuming, 2011).

Yukarıda bahsedilen destek malzemeleri arasında heterojen katalizörler, özellikle zeolitler gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanları, şekil/boyut seçiciliği, reaksiyon karışımlarından kolay ayrılmaları, iyi kimyasal ve termal kararlılığı, düşük maliyeti, yeniden kullanılabilmesi ve mükemmel katalitik aktivitesi nedeniyle destek malzemesi olarak birçok avantaja sahiptir (Mandal ve ark., 2004; Amen ve ark., 2017; Xu ve ark., 2018; Hatamifard ve ark., 2016; Liu ve ark., 2018; He ve ark., 2018; Ramirez ve ark., 2017, Rostami ve ark., 2017; Wu ve ark., 2017). Silika, alüminyum ve oksijenden oluşan ve bol miktarda kanal ve gözenek boşluklarına sahip olan zeolitler, kataliz ve adsorpsiyon

dahil olmak üzere farklı uygulamalarda metal NP'ların desteklenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Amen ve ark., 2017; Rolison ve ark., 1989; Wu ve ark., 2017). Zeolitlerin yüzeyindeki metal NP'ların immobilizasyonu ile nanoparçacıkların aktif bölgelerinin reaktanlara kolayca erişilebilirliği sağlanmaktadır. Bu yöntem, nanoparçacıkların en büyük dezavantajı olan topaklanmanın üstesinden gelmek için olası bir stratejidir.

1.1.4. Kaplama ajanları

Nanoparçacıkların sentezi sırasında yavaş reaksiyon nedeniyle sadece sınırlı büyüme gerçekleşir. Bunu önlemek için genellikle çeşitli kaplama malzemeleri kullanılır. Çekirdeklenmenin büyümesi mevcut stabilizatör reaktif maddeler ile kontrol edilebilir, bu da daha dar boyut dağılımlarına neden olur (Kalwar, 2013). Çözeltide, moleküller nanoparçacık yüzeyi ile birleşir ve bu yüzeye bağlı moleküller, nanoparçacık kümelenmesini önleyen çift bir yük katmanı oluşturur.

Kaplama veya stabilizatör ajan olarak da bilinen bu maddeler, nanoparçacıkların sentezi sırasında onların boyutlarını kontrol ederek kümelenmesini önlemek için yaygın olarak kullanılır. Topaklaşma esas olarak NP yüzeylerinin yüksek yüzey enerjisi ve termodinamik kararsızlığından kaynaklanır. Kullanılan bu kaplama ajanı, süspansiyondaki yüzey gerilimini düşürür ve parçacığı dağıtır. Ayrıca yüzeyi kaplar ve kimyasallar ile nanoparçacık yüzeyi arasındaki aşırı reaksiyonu önler. Nanoparçacıkların sentezi sırasında asitler (sitrik asit, tartarik asit, tannik asit, karboksilik asit), amino asitler (L-treonin, L-sistein, L-metiyonin), polimerler (polivinilpirolidon (PVP), polivinil alkol (PVA)), alkoller, aldehytler, aminler, ketonlar, surfaktanlar (setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), sodyum dodesil sülfat (SDS)) gibi kimyasallar stabilizatör ajan olarak kullanılmaktadırlar (Akhtar ve ark., 2013; Chouhan, 2017). PVP, nanoparçacıkların boyutunun kontrolünde önemli bir rol oynar. Zhang ve arkadaşları, PVP'nin Ag nanoparçacıkları üzerinde emildiğini ve bir bariyer görevi gördüğünü ve parçacıklar arasındaki etkileşimi engellediğini bulmuşlardır. Ancak, çok fazla PVP, Ag iyonlarının redüksiyon oranını yavaşlattığından bazı durumlarda tercih edilmemektedir (Xiong, 2017).

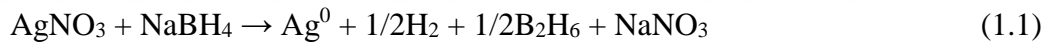
Bu tez çalışmasında da kullanılan, amino asitlerden L-treonin molekülleri, yapılarındaki amino grupları yoluyla nanoparçacık yüzeylerde doğal fiziksel adsorpsiyona uğrar ve bu işlem NP'ların büyümesine ve şekillenmesine yardımcı olmaktadır. L-treonin moleküllerinin partikül yüzeylerine fizyolojik emilimi, amino asit

moleküllerinin zwitteriyonik özellik göstermesi ile iki kat daha yüklü iyon oluşturma eğilimlerinin sonucunda nanoparçacıkların çözelti ortamında güçlü bir dağılım göstermesini sağlamaktadırlar (Kalwar, 2013; Kalwar ve ark., 2013).

1.1.5. İndirgeme ajanları

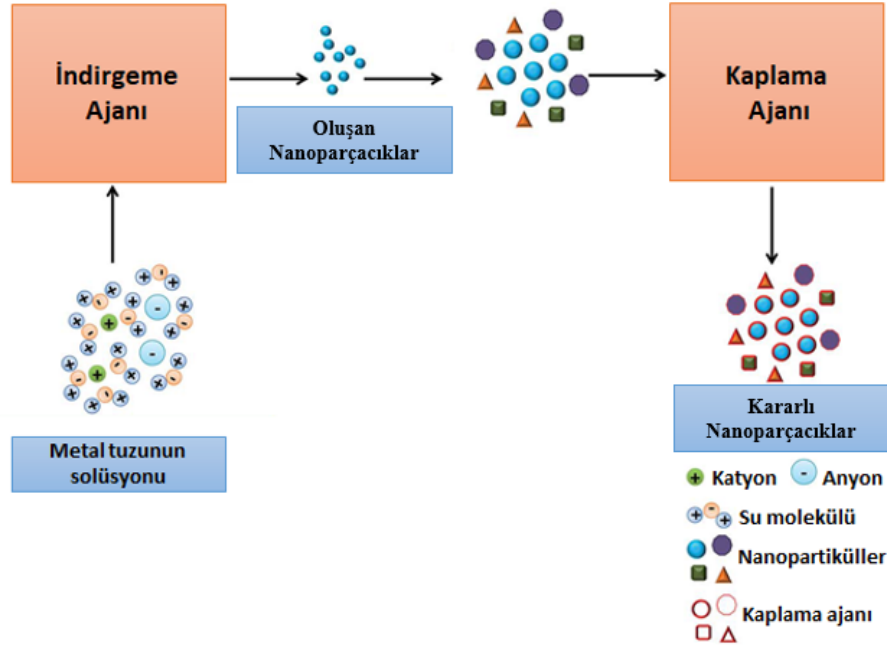
Yukarıda bahsettiğimiz üzere metal NP'ların sentezlenmesinde en geniş kullanılan yöntemlerden biri kimyasal indirgeme yöntemidir, bu yöntemde metalik iyonlar, bir indirgeyici ajan ile kaplama ajanı mevcudiyetinde reaksiyona girer (Şekil 1.7). Bunun için, metalik bir tuz, sürfaktanların mevcudiyetinde uygun bir çözücü içinde çözünür. Daha sonra NaBH₄, N₂H₄, askorbik asit veya etilen glikol (EG) gibi indirgeyici ajanlar ilave edilir. Oluşan nanoparçacıklar daha sonra yüzey enerjisini azaltmak için Ostwald olgunlaşmasıyla büyümeye devam eder.

Creighton ve ark. (1978) tarafından ilk kez kullanılan indirgeyici ajan NaBH₄'dür ve sulu çözeltide NP sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. NaBH₄ güçlü bir indirgeyici maddedir ve nanoparçacık boyutlarının 1 ile 50 nm arasında değişmesine neden olabilir. AgNO₃ tuzunun Ag nanoparçacığına indirgenmesi reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Reaksiyon çok hızlı olduğundan ve çözeltiden hidrojen salındığından dolayı, büyük bir miktar sentezlendiğinde patlamayı önlemek için karıştırma hızı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir (Xiong, 2017).

Metal NP'ların veya metalik kolloidlerin boyut ve boyut dağılımı, sentezleri sırasında kullanılan indirgeyici ajanların türüne bağlı olarak değişmektedir. Prensipite, kuvvetli indirgeyici ajanlar reaksiyon hızını yükselterek daha küçük nano ölçekli yapıların üretimini gerçekleştirmektedir. Aksine, zayıf indirgeyici ajanlar yavaş reaksiyon hızları nedeniyle nispeten daha büyük parçacıkların oluşumunu sağlamaktadır. Yukarıda bahsedilen indirgeyici ajanlardan başka hidroksilamin hidroklorür, sodyum sitrat, sitrik asit, fosfor, karbon monoksit, formaldehit, hidrojen, sulu metanol ve hidrazin hidroksit vb. kimyasallar da indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır (Kalwar, 2013; Chouhan, 2017).



Şekil 1.7. Metal nanoparçacıkların oluşum yolu (Akhtar ve ark., 2013)

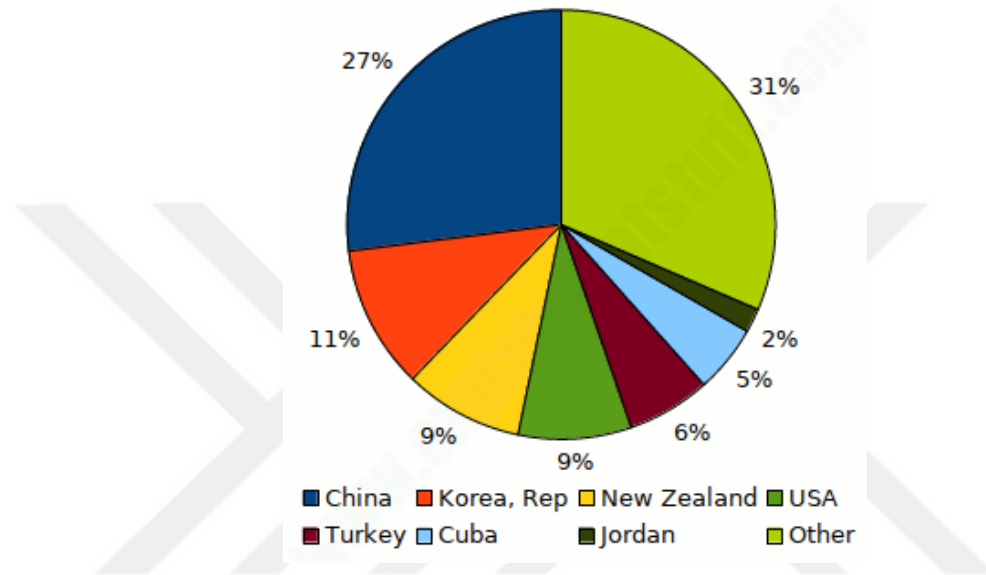
1.2. Zeolitler

Zeolit ilk olarak, 1756'da silikat mineralini ısıtınca alışılmadık bir davranış fark eden Baron Cronstedt adlı bir İsveçli mineralog tarafından keşfedildi. Bu doğal zeolit Yunanca zein, kaynama ve litos, taş kelimelerinden "kaynayan taş" anlamına gelen zeolit olarak adlandırıldı (Salih, 2017). Bulunan bu ilk doğal zeolit stilbit olmuştur (Kovo, 2011). Mineralog Tobern Olof Bergman (1735-1784) birtakım ıslak kantitatif analiz tekniklerini geliştirerek bazı zeolit örneklerini analiz etti ve Anton von Swab (1702-1768), birkaç ay sonra bilinen zeolitlerin sayısına yeni zeolitler ekledi. O zamandan beri zeolitler, dünyanın en bol bulunan farklı bir grup minerali olarak öne çıkmaktadır.

Zeolitler, grup I ve grup II elementlerin hidratlanmış mikro gözenekli alüminosilikatlarıdır. Suyun gözenekli katı malzeme ile reaksiyona girmesi sonucu oluşarak birçok kaya türünde, farklı yaşlarda ve çeşitli jeolojik ortamlarda bulunur. Doğal zeolitin kimyasal, fiziksel ve mineralojik özellikleri ilgili kaya minerallerinin doğasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Salih, 2017; Kovo, 2011). Barrer ve Breck'in, 1974-1982 yıllarında kapalı bir cam tüpte potasyum silikat ve sodyum alüminat'tan hidrotermal yolla levinit hazırlamasıyla ilk zeolitik materyallerin sentezlenmesi başlanmıştır.

Zeolitin ilk keşfinden bu yana dünyanın farklı yerlerinde birçok zeolit türü bulunmuştur. 1988'de dünyanın doğal zeolit tüketiminin 3.98 Mt olmuş ve ABD Jeolojik

Araştırmalar Merkezine göre 2016 yılında dünyanın yıllık doğal zeolit üretimi yaklaşık 3 milyon tona ulaşmıştır. ABD'nin Şubat 2019 jeolojik araştırmasının yer aldığı Şekil 1.8'te 2018 yılı için tahmini dünya zeolit üretimi kıyaslanmıştır. Çin, tüm doğal zeolitlerin yaklaşık üçte birini (300.000 ton) oluşturarak lider üretici olmaya devam etmiştir. Türkiye ise bu sıralamada %6 pay ile 4.sırada yer almaktadır (Woodford, 2020). Bugün Uluslararası Zeolit Birliği (IZA) tarafından toplanan toplam 239 zeolit türü bilinmektedir (Liu ve ark., 2018; Salih, 2017).



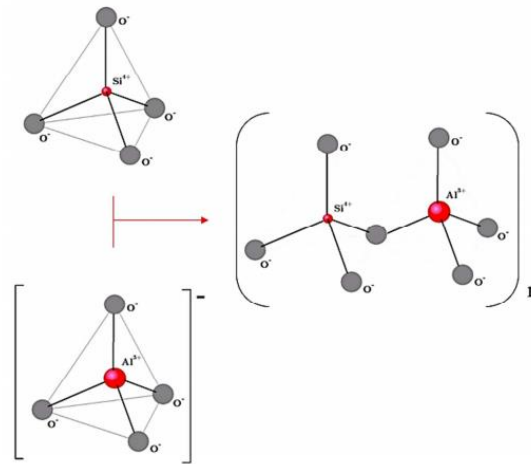
Şekil 1.8. Dünya üzere 2018 yılında tahmini doğal zeolit üretimi (Woodford, 2020)

1.2.1. Zeolitlerin adlandırılması ve yapısı

Zeolit çerçevesi isimlendirilmesi yıllar boyunca ilk zeoliti sentezleyen Breck ve arkadaşları tarafından A, B, X, Y ve K gibi Arapça harflerle ve ZSM-5 gibi kodlarla adlandırılmıştır. Uluslararası Zeolit Derneği (IZA) yapısal komitesi bileşiminden bağımsız olarak dört yüzlü koordineli atomların ağını tanımlamak amacıyla her zeolit yapı tipi için üç harfli bir kod belirleyerek bir zeolit yapı atlası ürettiler. Bu üç harfli kod genellikle ana zeolit materyalin adından türetilir. Örneğin, A zeoliti LTA, X ve Y zeolitleri faujasit topolojisine sahip olduğundan FAU, ZSM-5 için MFI ve mordenit için MOR olarak açıklayıcı kodla isimlendirilmiştir. Bugün zeolitlerin adlandırılmasında kullanılan bu yöntemlerin ikisi de kabul edilmektedir (Kovo, 2011; Salih, 2017; Rashed and Palanisamy, 2018, Salih, 2017).

Zeolitler, esas olarak eşsiz yapıları nedeniyle önemli bir endüstriyel kimyasaldır. Kataliz, iyon değişimi ve sorpsiyon gibi özelliklerine göre zeolitlerin uygulama alanı, iskelet konfigürasyonu ve gözenek yapısını büyük ölçüde etkilediğinden yapısal karakteristiklerin anlaşılması zeolit araştırmalarının önemli bir parçasıdır.

Zeolitlerin yapısı genellikle çok sayıda üst yapı inşa edecek TO_4 tetrahedra'dan (T=metal) oluşmaktadır. İskelet atomu genellikle silisyum (Si) ve alüminyum (Al)'dur, ancak galyum, germanyum, bor, fosfor ve titanyum gibi diğer metaller Si ve Al'ın yerini alabilir. Zeolitlerin yapısal formülü $M_{a/n}[(AlO_2)_a(SiO_2)_b].cH_2O$ olarak verilmiştir. Burada M, n'in değerlik katyonu, c su moleküllerinin sayısı, b/a silika/alümina oranı, (a+b) birim hücrede bulunan tetrahedra sayısıdır. Zeolit yapısını oluşturan atomlar, iki yapı atomu arasında köprü oluşturan dört oksijen atomuna koordine edilmiştir. Dolayısıyla SiO_4 ve AlO_4 tetrahedra'dan elde edilen alüminosilikat zeolit negatif yüke sahiptir ve ilave bir katyon ile bağlanmalıdır. Bu katyonun diğer davranışlar arasında hareketliliği, zeolit ve diğer zeolit benzeri malzemelerin benzersiz özelliklerinden sorumludur. Zeolit yapısında, birbiriyle nispeten bağımsız üç bileşen bulunur: alümina-silikat yapısı, değiştirilebilir katyonlar ve zeolitik su. Tetrahedral yapı bileşeni köşeli parantez ile gösterilmektedir (Şekil 1.9) (Salih, 2017; Kovo, 2011; Galownia, 2005)



Şekil 1.9. Sol tarafta birincil yapı birimi TO_4 , sağda daha büyük yapılar oluşturmak için birbirine bağlanan iki TO_4 birimi (Salehi ve Anbia, 2017)

Hem Si/Al oranı hem de katyon içeriği çoğu zeolitin özelliklerini belirlemektedir. Si/Al zeolitlerinin kararlılıklarının belirlenmesi açısından yüksek, orta ve düşük olarak sınıflara ayrılır. Düşük, orta ve yüksek silika zeolitler Çizelge 1.3'te listelenmiştir. Si/Al oranı 1 civarında olan yapılar neredeyse alüminyumla tam dolmuş yapılardır ve Loewenstein'in kuralını kabul edersek tetrahedral alüminosilikat yapılarında mümkün

olan maksimum alüminyum içeriğine sahipler. Sonuç olarak, alüminyum zeolit yapısını dengeleyen maksimum katyon değişim bölgesi ve dolayısıyla en yüksek katyon içeriği ve değişim kapasitelerini içerirler. Bu zeolitlerin yüzeyleri su, polar ve polarize olabilen moleküller için oldukça seçicidir. Özellikle kurutma ve saflaştırma uygulamalarının birçoğu için temel oluşturmaktadırlar.

Zeolit malzemelerindeki bir sonraki evrim hem termal hem de asit özelliklerini geliştirmek için daha silisli zeolitlerin sentezlenmesi oldu. 1950'lerin başında Union Carbide Laboratories'deki bilim adamları tetrahedral yapıda olan alüminyumun, asit ve su buharı etkisi için bir kararsızlık alanı sağladığını söylediler. Örneğin, orta silisli mineral zeolit olan mordenitin Si/Al molar oranının 5 olduğu ve üstün kararlılığa sahip olduğu bilinmektedir. Breck, bu alandaki ilk başarıyı, zeolit X ve faujasite mineraline benzer bir topolojiye sahip, Si/Al oranı 1.5-3.0 olan, ticari olarak önemli üçüncü, moleküler elek özellikli Y zeolitini keşfetti. Ancak istenen sadece daha alüminli ve zeolit X'e göre daha kararlı bir yapı değil, aynı zamanda kompozisyon ve yapıdaki farklılıklardan kaynaklanan hidrokarbon dönüşümü (kraking, hidrokraking ve izomerizasyon) dâhil en önemli uygulama alanlarının neredeyse hepsinde zeolit Y katalizörlerin üstünlüğüne yol açan özelliklerdi. 1960'ların başlarında piyasaya sürülen ticari olarak önemli bir sonraki sentetik zeolit, Sand tarafından üretilen ve Norton Co. tarafından "Zeolon" olarak adlandırılmıştır. Ve bu zeolit termal, hidrotermal ve asit kararlılığında iyileşme gösteren ve Si/Al oranı 5'e yakın bir zeolit türüydü. Bu geliştirilmiş kararlılık, kendine özgü yapısal ve bileşimsel özellikleriyle birleştiğinde hem adsorban hem de hidrokarbon dönüşüm katalizörü olarak küçük fakat önemli bir ticari pazar başlattı. Si/Al oranı 2'den 5'e kadar olan "orta" silikalı zeolitlerden mordenit, erionit, çabazite ve klinoptilolit ve Si/Al oranı 3-4 arasında olan omega zeolitinin özellikleri "düşük" silika zeolitlere göre gelişmiş, kararlılık açısından ise ortak bir özellik sergilemektedirler. Bununla birlikte, adsorban, katalizör ve iyon değiştirici malzeme gibi benzersiz özellikler de göstermektedirler. Bu zeolitlerin de yüzeyi hala heterojendir ve su ve diğer polar moleküller için yüksek seçicilik gösterir.

Si/Al oranları 10 ile 100 arası olan zeolitlere, 1970'lerin başlarında, Wadlinger, Kerr ve Rosinski tarafından keşfedilen beta zeolit ile Argauer ve Landolt tarafından keşfedilen ZSM-5 zeoliti örnek olarak verilmiştir. Daha sonra bulunan yüksek Si/Al oranı olan ZSM-11, ZSM-21 ve ZSM-34 zeolitleri çarpıcı derecede farklı yüzey özelliklerine sahip zeolitlerdir. Gözenekli bir yapı içinde hidrofilik yüzeyleri temsil eden "düşük" ve "orta" silikalı zeolitlerin aksine, yüksek silikalı zeolit yüzeyleri hidrofobik bir özelliğe

sahipler. Daha az polar organik moleküller tarafından daha güçlü bir şekilde adsorbe edilirler ve su ve diğer güçlü polar moleküller ile sadece zayıf bir şekilde etkileşirler. Yüzey seçiciliğine ek olarak, yüksek silikalı zeolit yapılarında ve katyon değişim bölgelerinde küçük konsantrasyonda da olsa alüminyum vardır. Böylece, katyon değişim özellikleri, zeolitlerin iyon değişim reaksiyonları yoluyla asidik OR gruplarının yapıya girmesine izin verir (Ribeiro ve ark., 1984).

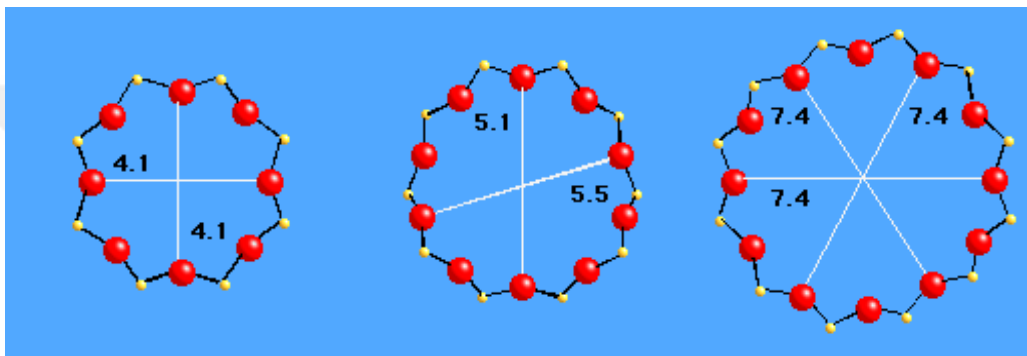
Çizelge 1.3. Zeolitlerde Si/Al oranı (Ribeiro ve ark., 1984)

Düşük Si/Al oranı (1-1.5)	A, X Zeolitleri
Orta Si/Al oranı (2-5)	Doğal zeolitler: mordenit, erionit, çabazit, klinoptilolit Sentetik Zeolitler: Y, L, büyük gözenekli mordenit, omega
Yüksek Si/Al oranı (10-4000)	Termokimyasal yapı modifikasyonu ile: Y zeolit, mordenit ve erionitin yüksek silisli varyantları Doğrudan sentez: ZSM-5, ZSM-11, EU-1, EU-2, Beta
Tüm silika 'zeolit' (1000 to ∞)	Silikatlar

Alümina-silikat yapısı, zeolit en korunmuş ve stabil bileşenidir. Yapının topolojisi, yüklerin sayısı ve dağılımı (Al^{3+} sahaları) esas olarak kristal büyüme aşamasında oluşur ve teknolojik olarak önemli bir zeolit serisini tanımlar. Su içeriği doğrudan katyonların dağılımına bağlıdır, çünkü kanallardaki ve boşluklardaki katyonlar hem su molekülleri hem de oksijen atomları ile çevrilidir. Zeolit yapısındaki mevcut olan su molekülleri ve katyonlar, susuz bırakıldığı zaman 100-500°C arasındaki bir sıcaklıkta geri dönüşümlü olarak çıkarmak mümkündür. Genel olarak zeolitler 700-800°C sıcaklık aralığına kadar kararlı bir yapıya sahiptir (Salih, 2017).

Zeolitlerin gözenek yapısı: Zeolit yapısının en önemli özelliği, bu minerallerin spesifik özelliklerini belirleyen boşlukların ve kanalların varlığıdır. Bu yapısal boşluklar ve kanallar, alkali ve alkali toprak katyonları ve su molekülleri tarafından işgal edilir ve toplam hacmin %20-50'sini oluşturur (Salih, 2017). Zeolit malzemenin yapısı, gözenek yapısı anlaşılmadan tamamen açıklanamaz. Zeolitler, $T = Si$ veya Al olduğu çerçevede mevcut T atomlarının sayısı ile tanımlanan gözenek büyüklüğüne göre sınıflandırılabilir (Kovo, 2011). Genel olarak zeolitler küçük, orta, büyük ve ekstra büyük gözeneklere göre ayrılmaktadırlar (Şekil 1.10). Zeolitlerin gözenek açıklıklarının bilinmesi, katalitik aktiviteleri, özellikle moleküler eleme kapasitesi ve şekil seçiciliği (örneğin, tepkenler, ürünler ve geçiş durumları) açısından adsorpsiyon özellikleri için önem arz etmektedir (Liu ve ark., 2018). Gözenek boyutlarına göre, zeolitler aşağıdaki gibi gruplandırılır:

- 8 üyeli halka – küçük gözenek açıklığı (0.43 nm'e kadar) olarak da adlandırılır. Zeolit A ve erionit bu gruba örnektir.
- 10 üyeli halka – orta gözenek açıklığı (0.56 nm'e kadar) olarak da adlandırılır. Bu grubun önde gelen üyesi ZSM-5, ZSM-11, FER, MCM-22, SAPO-11 zeolitleridir (Liu, 2017).
- 12 üyeli halka – büyük gözenek açıklığı (0.75 nm'e kadar) olarak da bilinmektedir. Zeolit X, zeolit Y, Beta, mordenite, ZSM-12 bu gözenek açıklığına tipik örneklerdir.
- 14 ve daha fazla üyeli halka – ekstra büyük gözenek açıklığı olan CIT-5, UTD-1, ECR-34, ITQ-33 ve ITQ-37 gibi zeolitler.



Şekil 1.10. Sırasıyla soldan sağa doğru küçük (A zeolit), orta (ZSM-5) ve büyük (Y zeolit) gözenek açıklığına sahip zeolitler

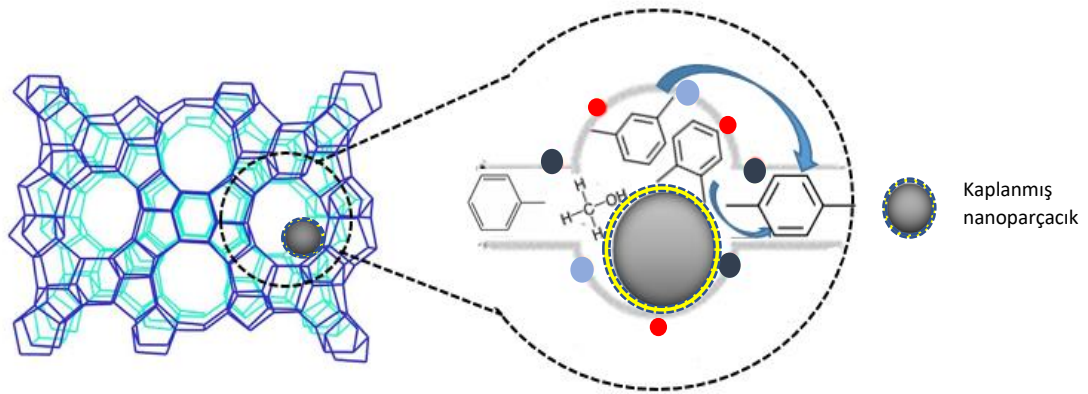
Şekil seçiciliği, zeolit katalizörlerin çok önemli bir özelliğidir. Şekil seçici kataliz, reaktanlar, ürünler veya reaksiyon ara maddeleri arasında şekil ve boyutlarına göre ayırır. Yalnızca boyutları kritik ölçekten küçük olan moleküller gözeneklere girebilir, iç katalitik bölgelere erişebilir ve orada reaksiyona girebilir (Perego and Pollesel, 2009). Zeolitlerde birkaç tür moleküler şekil seçici etki vardır: a) Reaktif seçimi: reaktanlar iki veya daha fazla molekül sınıfına ayrılabilir ve onlardan en az biri difüzyon kısıtlamaları, seçici sorpsiyon veya moleküler eleme etkileri nedeniyle zeolitin yapısına serbestçe giremez veya yayılamaz. Bu özellikten yararlanan zeolitler moleküler şekil seçici kraking, hidrokraking ve selekformasyon gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar. b) Ürün seçimliliği: ürün molekülleri için benzer kısıtlamalar olduğunda ürün seçimliliği yara. Ürün şekli seçiciliğinin bir örneği, monoalkil aromatiklerin alkilasyonunda ZSM-5'in para seçiciliğidir, yani aromatik halkanın diğer pozisyonları arasında (orto ve meta), sterik nedenlerden dolayı para tercih edilir. c) Sınırlı geçiş: katalitik olarak aktif alanlara etki eden yerel konfigürasyon kısıtlamaları ile bir geçiş durumunun meydana gelme olasılığını önleyecek veya azaltacaktır (Ribeiro ve ark., 1984; Perego and Pollesel, 2009).

Sınırlı geçiş-durum seçiciliğinin ortaya çıkması reaksiyon mekanizmalarını etkileyebilir. Örneğin, birçok reaksiyon hem mono hem de bimoleküler mekanizmalarla ilerleyebilir. Bimoleküler reaksiyon, monomoleküler reaksiyondan daha düşük bir aktivasyon enerjisine sahiptir. Bununla birlikte, aktif bir alanın etrafındaki boşluk, bimoleküler geçiş durumunu karşılamak için yeterli olmadığında, reaksiyon monomoleküler yoldan ilerler. Bu nedenle, bir reaksiyonda monomoleküler/bimoleküler reaksiyon yollarının oranı asit bölgesi yoğunluğuna ve zeolit gözenek yapısına bağlıdır. ZSM-5 gibi orta gözenekli zeolitlerde, monomoleküler mekanizma önerilirken, Y gibi büyük gözenekli zeolitlerde genellikle bimoleküler mekanizma kabul edilir (Perego and Pollesel, 2009).

Zeolitlerdeki gözenek boyutunun doğasını belirlemek için, zeolit içinden adsorpsiyon işlemi için bir dizi moleküler prob kullanılır. Adsorban, küçük moleküllerin gözeneklerinden geçmesine ve adsorbe edilmesine izin verirken, daha büyük moleküllerin Şekil 1.11'de gösterildiği gibi gözeneklerinden geçmesine izin vermez. Örneğin, 6.5 ile 7.4 Å boyutunda sikloheksan 8 üyeli halka gözenek sistemine adsorbe edilemez, ancak 12 üyeli halka içine kolayca adsorbe edilebilir, bu nedenle sikloheksan küçük gözenekli zeolit için değildir, sadece büyük gözenekli zeolitlerde kullanılabilir. Böylece iyi tanımlanmış mikrogözenekler zeolitlere moleküler eleme özelliği kazandırmaktadırlar (Kovo, 2011; Salih, 2017).

1.2.2. Kullanılan zeolit türleri

Orta gözenek boyutundaki zeolitlerin 10 halkalı kanal sistemine sahip olmaları, bu zeolitlerin kataliz ve sorpsiyonda yaygın olarak kullanılmasına izin veren benzersiz bir şekil seçicilik özelliği kazandırmıştır (Kovo, 2011). Zeolitlerin mikro gözenekli yapısı, mikro gözeneklerin içindeki reaktifler üzerinde hapsetme etkisi oluşturur, bu da zeolitlerin asit katalizörleri olarak benzersiz katalitik özelliklerini sağlar (Liu, 2017). Bu çalışmada, reaktan olarak kullanılan tolüenin ve ürün olarak çıkan ksilenlerin moleküler çapına uygun olarak metilasyon reaksiyonu için 10 halka gözenek açıklığına sahip olan zeolitler seçilmiştir. Bunun nedeni, 10 halka gözenek açıklığı olan zeolitlerde gözenek çapı gözeneğe girecek olan tolüenin ve oluşmasını daha çok hedeflediğimiz para-ksilenin moleküler çapına yakın olmasıdır (Şekil 1.11) (Santos ve ark., 2011).

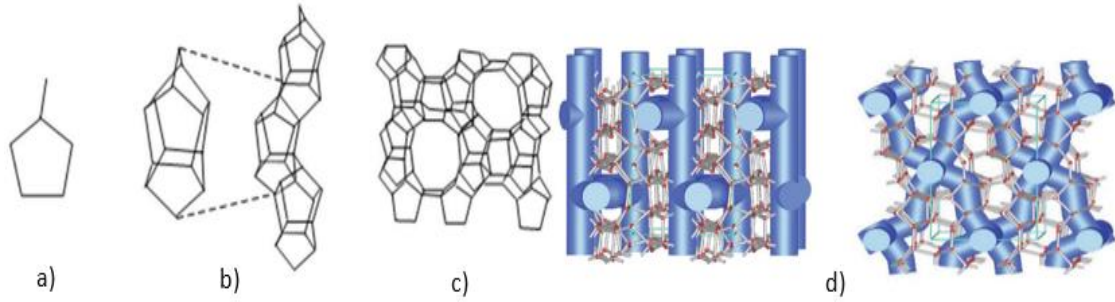


Şekil 1.11. Zeolit gözeneginde gerçekleşen tolüenin metilasyon reaksiyonu

Zeolitlerin ürün seçimliliği özelliğinden kaynaklı olarak, deney sonucunda oluşan ürünlerin para pozisyona dönüşümü sağlanabilir. Şöyle ki, 0.45-0.60 nm'e kadar (Flanigen ve ark., 2001; Castro-Muñoz and Vlastimil, 2018) gözenek boyutuna sahip olan 10 halkalı zeolitlerin gözeneklerinden ksilen izomerleri arasında kinetik çapı 0.58 nm olan para-ksilen çıkabilmektedir. 0.68 nm boyutuna sahip meta-ksilen ve orto-ksilen izomerleri ise gözenek içinde oluşsalar bile gözenekten çıkamadıkları için para-ksilen'e izomerleşerek ürünlerin p-ksilen seçimliliklerini artırmaktadır (Noël ve ark., 2019, Santos ve ark., 2011). Bundan dolayı, p-ksilen seçimliliğinin yüksek olması hedeflenen tolüenin metilasyon reaksiyonunda, orta gözenek boyutuna (10 üyeli halka) sahip zeolitlerden ZSM-5, Ferrierit (FER) ve SAPO-11 zeolitleri seçilmiş ve yeni sentezlenen nanoparçacıklar için destek olarak kullanılmıştır.

ZSM-5 (Zeolit Socony Mobil-tip 5) sentetik zeoliti ilk kez 1972'de sentezlendi. 1000°C'ye kadar termal olarak stabildir ve organofilik karakterleri (Si-O bağlarından dolayı) ve hidrofobik (düşük yük dengeleyici katyon içeriği) özelliklerinden dolayı adsorban ve katalizör olarak kullanılmaktadır (Zoubida ve Hichem, 2018). ZSM-5 zeoliti katalizör olarak 50'den fazla farklı reaksiyonlarda tercih edilmektedir. Zeolitler arasında ise Y zeolit'den sonra en çok kullanılan ikinci zeolit katalizörüdür (Lobo, 2003). 10 halkalı kanal sistemi, ZSM-5'e katalizör olarak yaygın kullanılmasına izin veren benzersiz bir şekil seçicilik özelliği verir. Özellikle petrol arıtma ve petrokimya endüstrisinde önemli bir katalizör olarak öne çıkmaktadır (Kovo, 2011).

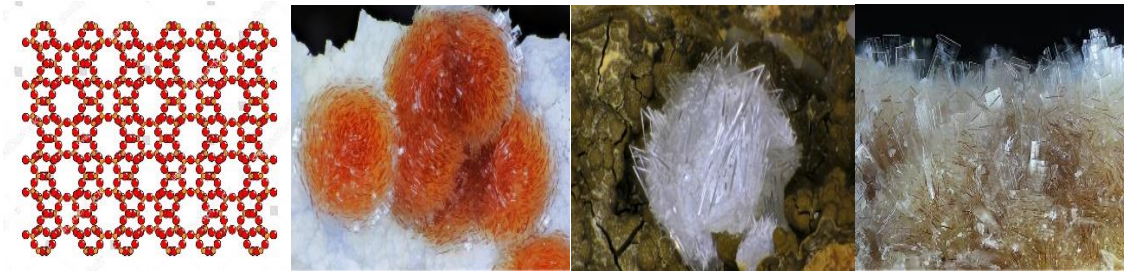
MFI zeolitlerinin yapısı, altı SBU 5-1 (Şekil 1.12a) tetrahedranın pentasil benzeri yapısal birimler oluşturmak için düzenlenmesinden tanımlanır (Şekil 1.12b). Bu zincir gruplarının düzenlenmesi (Şekil 1.12c), genel olarak zeolitlerin ZSM-5 gözenekliliğini şemalaştırmak için seçilen tetrahedron tabakalarının (Şekil 1.12d) oluşumuna yol açar (Zoubida ve Hichem, 2018; Lobo, 2003).



Şekil 1.12. ZSM-5 yapısını oluşturan birimler: a) Type 5-1 SBU ikincil yapı birimi, b) pentasil grubundaki ikincil yapı birimi, c) zincirdeki ikincil yapı birimi ve d) tetrahedra katmanlarındaki ikincil yapı birimi (Zoubida ve Hichem, 2018)

İkincil yapı birimlerinin düzenlenmesi, MFI zeolitleri içindeki sinüzoidal kanallarla birbirine bağlanan düz kanallardan oluşan mikro gözenekli bir yapı oluşturur. Şekil 1.12’de görüldüğü gibi kanalların şekli ve boyutları Si/Al oranına göre değişen eliptik bir açıklığa sahiptir. Zeolit ZSM-5 durumunda, sağ ve sinüzoidal kanallar sırasıyla 0.54×0.56 ve 0.51×0.55 nm² mertebesinde bir açıklığa sahiptir. Daha büyük bir Si/Al oranı için sinüzoidal kanallar neredeyse silindirik hale gelir (0.54-0.56 nm mertebesinde bir diyafram çapı), sağ kanallar 0.51×0.55 nm² boyutlarıyla bir eliptik bölümü muhafaza etmektedir. MFI zeolitleri zikzak, üç boyutlu bir gözenek yapısına sahiptir. $0.51 \times 0.55 \times 0.66$ nm³ boyutlarında sinüzoidal kanallar, $0.54 \times 0.56 \times 0.45$ nm³ boyutunda sağ kanallar ve 0.9 nm³ hacminde kanalların kesişimi şeklindedir (Zoubida ve Hichem, 2018; Lobo, 2003, Mosca, 2009). MFI zeolitlerinde Si/Al oranı 10-1000 arasında değişmektedir (alüminyum içeriği 10 ile sonsuz arasında değişir) (Mosca, 2009).

FER, Kanada Jeoloji Araştırması’nın üyesi mineralog Graham tarafından, ilk olarak Kanada’daki Kamloops Gölü’nün kuzey kıyısında bulunmuş ve Walter F. Ferrier’i onurlandırmak için onun adıyla adlandırılmıştır. Uluslararası Mineraloji Derneği, aynı kristal yapıya ancak farklı kompozisyonlara sahip FER-Mg, FER-Na, FER-K türlerini içerdikleri katyon durumuna göre sınıflandırmıştır (Şekil 1.13). FER yaklaşık 30 bilinen yerleşim yeri ile oldukça nadir bir zeolittir. Bu oluşumların çoğu, değiştirilmiş bazalt veya andezitteki kırıklarda veya diğer boşluklardadır. ABD, Kore ve Japonya’da FER’in birçok oluşumu mevcuttur (Anonymous, 2001).

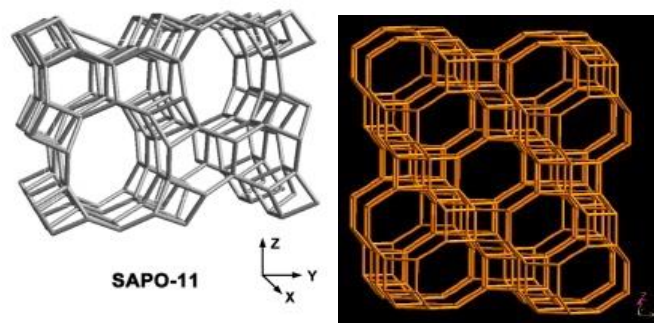


Şekil 1.13. FER zeolitinin yapısı ve soldan sağa üç çeşidinin resimleri (FER-Mg, FER-Na, FER-K)

FER doğal bir zeolit olmasına rağmen, birçok organik yapı yönlendirici ajan ile hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenebilmektedir (Hu ve ark., 2017). Sentetik FER'ler daha fazla katyon değişkenliğine sahip olduğundan ticari filtreler ve iyon değiştirici olarak önemli kullanım alanlarına sahiptir. Hidrofobik silika FER (Si-FER), FER çerçeve tipinin çok kısıtlayıcı şekli nedeniyle alkol-su karışımlarının ayrılmasında çok yüksek seçiciliğe sahiptir.

FER zeolit, 10 Üyeli Halka (10-MR) kanalları (0.42×0.54 nm) ve 8-MR kanalları (0.35×0.48 nm) içeren orta gözenekli bir zeolittir. Karakteristik özelliklerinden dolayı FER'ler, iskelet izomerizasyonu, yüksek olefin katalitik kreaking, dimetil eterin karbonillenmesi, metanollerin olefinlere dönüşümü, NO_x indirgemesi gibi birçok reaksiyonda belirgin katalitik performanslar göstermektedir (Catizzone ve ark., 2019; Xu ve ark., 2020). Asidik özelliklerinden ve 10 üyeli halka kanallarına sahip olduklarından dolayı bu çalışma kapsamında, tolüenin metilasyon deneylerinde tercih edilmiştir.

SAPO-11, ayarlanabilir asitliğe sahip orta gözenekli bir silikoalüminofosfat yapılı zeolit türüdür. Düzenli olarak değişen AlO_4 , PO_4 ve SiO_4 tetrahedradlardan oluşur. 10 halkalı kanalları tek yönlüdür ve kesişmezdir (Şekil 1.14). 0.39 nm ile 0.63 nm arasında değişen eliptik, 1 boyutlu gözenek yapısına sahiptir.

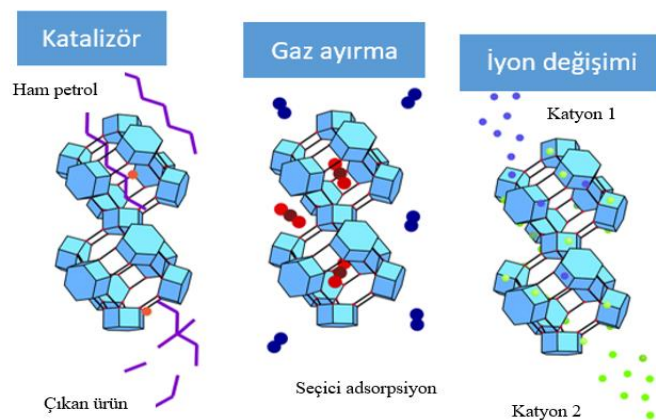


Şekil 1.14. SAPO-11 zeolitinin gözenek yapısı (Dai ve ark., 2011; Anonymous, 2020-2)

SAPO-11 şablon olarak tek bir ajan kullanılarak standart bir hidrotermal işlemi ile sentezlenebilmektedir. Sonrasında şablonu çıkarmak için yıkama, damıtma ve kalsine edilmektedir. İşlem sonucunda yüksek seçicilik ve kataliz potansiyeline sahip bir SAPO-11 sentezlenebilmektedir. Bu tip mikro gözenek yapı içeren zeolit, zayıf asit nedeniyle ve uzun zincirli n-buten izomerizasyonu ve normal parafinlerin hidroizomerizasyonu, alkilasyonu ve FCC'nin benzin oktan sayısını ve diğer kritik hidrojen dewaxing petrolünü artırmak için yüksek aktivite ve seçicilik, kriting ve disproporsiyon reaksiyonları için ise düşük aktiflik göstermektedirler. ZSM-5 ve FER'in yanı sıra SAPO-11 zeolitinin de yapısı 10 halkalı gözenek boyutuna sahip olduğundan dolayı bu çalışmamızda tercih edilmiştir (Anonymous, 2020-2).

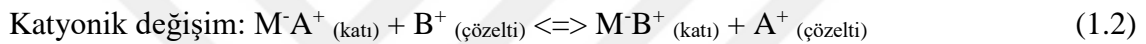
1.2.3. Zeolitlerin özellikleri ve kullanım alanları

Endüstride zeolitler, kullanım alanı bakımından üç ana gruba ayrılabilir: iyon değişimi, gaz ayırma ve katalizör (Şekil 1.15). Zeolit gözeneklerindeki hidratlanmış katyonlar zeolit çerçevesine gevşek bir şekilde bağlanır ve sulu ortamdaki diğer katyonlarla kolayca yer değiştirebilir. Bu özelliğin uygulamaları su yumuşatma cihazlarında zeolitlerin kullanılmasıyla görülebilir. Zeolitlerin yaygın olarak kullanılan bir özelliği de, gaz ayırma özelliğidir. Zeolitlerin gözenekli yapısı, belirli boyutlara sahip molekülleri "elemek" ve gözeneklere girmelerine izin vermek için kullanılabilir. Zeolitler, organik molekül reaksiyonları için katalizör olarak son derece faydalıdır. Bu reaksiyonların en önemlileri kırma (kriting), izomerizasyon ve hidrokarbon sentezidir. Zeolitler, asit-baz ve metal kaynaklı reaksiyonları içeren çeşitli katalitik reaksiyonları teşvik edebilirler. Reaksiyonlar, daha fazla ürün kontrolüne izin veren zeolit gözenekleri içinde gerçekleşebilir (Anonymous, 2020-3).



Şekil 1.15. Zeolitlerin başlıca kullanım alanları (Speybroeck ve ark., 2015)

İyon-değişimi: Zeolitler, fazlarla etkileşime girebildikleri ve mevcut iyonların yerini alabildikleri için yüksek iyon değişim yeteneğine sahiptirler (Salih, 2017). İyon değişimi çoğu zeolitin kendine özgü bir özelliğidir ve zeolitin ticari olarak en önemli özelliklerinden biri haline gelmiştir. Bu özellik, zeolit çerçevesinde bulunan katyonun (katı faz), çözelti içinde olan yabancı bir iyon ile değiştirilmesine izin veren özelliktir (Kovo, 2011; Rashed and Palanisamy, 2018). Katı faz genellikle değişim işleminin gerçekleştirildiği çözelti ortamında çözünmez (Salih, 2017). Zeolitler, kütle aktarımının tercih edildiği koşullar altında, yani, yüksek sıcaklık (yaklaşık 90°C) ve karıştırma altında arzu edilen katyonu içeren bir tuzun sulu çözeltisinde süspansedilir. Bu prosedür çok yönlü olsa da bazı sınırlamaları vardır. Örneğin, bazen hidrasyonu çevrelenmiş katyon, zeolit gözeneklerine girmek için çok büyük olabilir veya katyonun arzu edilen değerlik durumunda olan tuzu, suda kararsız veya çözünmez olabilir (Weitkamp, 2000).



İyon değiştirme özelliği, net bir negatif yük oluşturan yapı içinde Si^{4+} 'ün Al^{3+} ile izomorf ikamesinden kaynaklanmaktadır. Zeolit yapısındaki iyonik dengesizliği telafi etmek ve iyonik nötrlüğü korumak için farklı tip katyonlar kullanılabilir. Genellikle zeolitlerin yapısını tamamlayıcı katyon olarak Na^+ iyonu kullanılmakta ve Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ ve H^+ gibi diğer katyonlar ile değiştirilebilmektedir (Kovo, 2011). Zeolitin bu özelliğinden, su yumuşatmasında önemli bir şekilde faydalanılmıştır, sodyum veya potasyum gibi alkali metaller, sudaki “sert” kalsiyum ve magnezyum iyonları ile yer değiştirmektedir (Salih, 2017).

İyon değiştirme özelliklerinden dolayı zeolitler, su yumuşatma işlemlerinde, deterjanlarda, atık su arıtımında, radyonüklid ayırma-saflaştırmada ve dekontaminasyon işlemleri gibi farklı muamele işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kovo, 2011; Salih, 2017). Zeolitler bu uygulamalarda önem kazanırken, daha uzman uygulamalar arasında kirlenmiş sudaki katyonların madencilik veya nükleer tesislerden çıkarılması yer almaktadır (Speybroeck ve ark., 2015). Zeolitlerin bu özelliği sayesinde Çernobil ve Three-Mile Adası'ndaki nükleer kazalarda kontamine sudan radyoaktif iyonları çıkarmak mümkün olmuştur.

Adsorpsiyon ve iyon değişiminin birbiriyle aynı olup olmadığını bulmaya çalışırken Hamdaoui hem adsorpsiyon işlemlerinin hem de iyon değişiminin birbiriyle

ilişkili olduğunu, ancak bu arada her sürecin kendi özel karakteristik özelliklerinin olduğunu belirtmektedir. Schroeder, adsorpsiyonun bir sınırdaki malzeme birikimi olması ve bu sınırın sıvı-sıvı, katı-sıvı, gaz-katı veya gaz-sıvı olabileceğini söylemiştir (Salih, 2017). Adsorpsiyon, bir gaz veya sıvı materyalin moleküllerinin katı yüzeyine yapıştığı bir işlem olarak tarif edilebilir. Bu işlemler, karışımların katı yüzeye karşı afinitesine bağlı olarak iki tür karışımı ayırmak için kullanılabilir. Katı yüzey adsorban olarak bilinirken, yapışan moleküle adsorbat denir. Yapışık moleküllerin uzaklaştırılması işlemine desorpsiyon denir ve bu, sistemin basıncı ve sıcaklığı değiştirilerek elde edilir. Bu durum, adsorbanın tekrar kullanılmasına izin verir (Kovo, 2011).

Herhangi bir adsorpsiyon işleminin etkinliği seçiciliğe ve afiniteye bağlıdır. Oluşan adsorban ve adsorbat bağlarının tipine göre, adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olabilir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat, adsorban'ın yüzeyine sadece Van der Waals (zayıf moleküller arası) etkileşimler yoluyla yapıştığına ortaya çıkar. Fiziksel adsorpsiyon genellikle hızlı ve geri dönüşümlüdür, çünkü fiziksel adsorpsiyon prosesi, adsorbat ve adsorban arasında zayıf bağların oluşumunu içerir. Bu nedenle adsorpsiyon bağları kolayca oluşturulur ve kırılır. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbat molekülleri ve adsorban yüzey arasındaki kimyasal etkileşimin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bir kemisorpsiyon işlemi genellikle yavaş ve geri dönüşümsüzdür. Çünkü kemisorpsiyon işlemi adsorbat ve adsorban arasında güçlü bağların oluşumunu içerir ve hem yüzeyin hem de adsorbat'ın kimyasal karakterini değiştirebilir (Salih, 2017). Zeolit içerisindeki adsorpsiyon mekanizması, zeolitin gözenek boyutu, iyon değişimi, adsorbat'ın fiziksel ve kimyasal bileşimi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

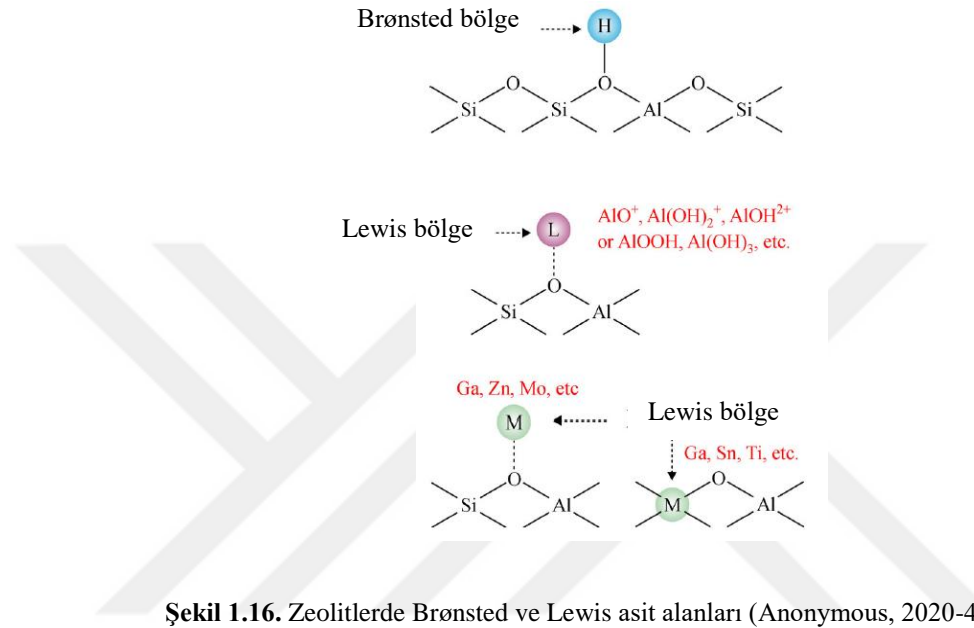
Zeolitin adsorpsiyon ve moleküler eleme özellikleri kurutma, saflaştırma ve ayırma gibi önemli uygulama alanlarında önem arz etmektedir. Örnek olarak, zeolit 4A GC'de gaz kurutma kolonu gibi genel amaçlı kurutma ajanı olarak kullanılmaktadırlar. Zeolitler, suyu çok düşük kısmi basınçlara çıkarabilirler ve sudaki ağırlıklarının %25'inden daha fazla kapasiteye sahip çok etkili kurutuculardır. Moleküler elemeye olduğu gibi doğrudan mikro gözenekli yapılara dayanan gaz ayırmaları, esasen farklı boyut ve şekildeki molekülleri ayırmak için gözenek yapısını kullanır (Speybroeck ve ark., 2015). Düz zincirli alkil benzen üretiminde kullanılan C10-C15 aralığında düz parafinlerden aromatik giderimi, azot giderimi, oksijen giderimi ve kükürt giderimi gibi uygulama alanları vardır (Kovo, 2011). Bunlardan başka, bu özellikleri sayesinde i-parafin/n-parafin karışımının ayrılması gibi ayırma uygulamalarında da kullanılmaktadırlar. Zeolitlerin gözenekli yapısı, belirli boyutlara sahip molekülleri

“elemek” ve gözeneklere girmelerine izin vermek için kullanılabilir. Bu özellik, gözeneklerin etrafındaki katyonların boyutunu ve sayısını değiştirerek yapıyı da değiştirebilir (Anonymous, 2020-3; Auerbach, 2003).

Katalizör: Zeolitlerin katalitik özellikleri, zeolitin kendine özgü özelliklerinin kombinasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu özellikler, bir katalizör olarak zeolitin genel davranışını belirler. Bu kristalin alüminosilikatlar, iyi tanımlanmış düzenli gözenekli yapı ve benzersiz moleküler şekil seçiciliği nedeniyle büyük ölçüde çeşitli endüstriyel işlemlerde katalizör olarak uygulanmaktadır. Dünyada ham petrolden petrokimya ürünlerinin sentezlenmesinde zeolit katalizörler geniş şekilde kullanılmaktadır (Anonymous, 2020-3). Bu malzemelerdeki boşluk sistemini ayarlama imkânı (kanalların açıklıkları ve uygun kanal yollar, kafeslerin büyüklüğü, yeri vb.) reaksiyon yönünü istenen ürünlerin oluşumuna yönlendirebilen bir katalizöre sahip olmayı sağlamaktadır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanımı, asit ve redoks gibi 2 ana özelliği birleştirmektedir. Her iki durumda, kilit özellik, reaktanlar, ürünler veya geçiş durumu üzerindeki kısıtlamalar ile ürün dağılımını kontrol eden katalizörün “şekil-seçici” yapısıdır (Speybroeck ve ark., 2015).

Zeolitlerde hem Brønsted hem de Lewis asit konumları bulunur. Bunların derişimi, dağılımı, gücü ve yeri, katalizörün aktivitesini, seçimliliğini ve deaktivasyonunu etkileyen iyi bilinen faktörlerdendir (Catizzone ve ark., 2019). Yapılarında bulunan Brønsted asit ve bazı durumlarda ilave olarak Lewis asit bölgelerinden dolayı zeolitlerin asitliğinden petrokimya endüstrisinde büyük ölçekte fayda sağlanmaktadır. Örneğin, uzun zincirli hidrokarbonların (ham petrolün ağır kısmından) benzine uygun daha kısa zincirli moleküllere katalitik olarak parçalanması reaksiyonunda Y zeolit katalizörü kullanılmaktadır ve burada Brønsted asit merkezi aktif asit bölgeyi sağlamaktadır. Diğer uygulamalar arasında, izomerizasyon ve hidrokarbon sentezi bulunur (Speybroeck ve ark., 2015). Tetrahedral yapıda, Al^{3+} ’ün Si^{4+} iyonlarının yerini aldığıında, birimlerin net yükü -1’dir ve bu nedenle Na^+ gibi pozitif yüklere sahip katyonlar negatif yükü nötralize etmektedir. Bir zeolit yapısında bulunan katyonların sayısı alümina tetrahedral sayısına eşittir. Sodyum bileşeni formundaki bir zeolit, Na-ZSM-5, Na-X olarak sunulur ve böylece Na^+ iyonları H^+ (H-ZSM-5, H-X veren) ile değiştirildiğinde, zeolit devasa bir poli asit olarak davranmaya başlar (Rashed and Palanisamy, 2018). Bir Si-O-Al köprüsü üzerinde H^+ bulunan bir asit bölgesinin yapısı Şekil 1.16’da gösterilmektedir. Zeolit bir proton donörü olduğundan, bu bölgeye Brønsted asit denir ve gücü, ortamdaki alüminyum veya diğer üç değerlikli iyonlarının (örn., B, Ga, Fe) sayısına ve protonun

yerel ortamına bağlıdır (Rashed and Palanisamy, 2018). Asit mukavemeti heteroatomun tipine bağlıdır: galyum veya demir zeolitler alüminyum zeolitlerden çok daha az asidiktir. Bor yapıları zeolitler çok zayıf asitliğe sahiptir. Zeolitlerdeki Lewis sahaları genellikle Al ile ilişkilidir. Brønsted ve Lewis bölgelerinin eşzamanlı varlığı zeolitlerin asit aktivitesini artırabilir. Bununla birlikte, yapıda bulunan Al, farklı reaksiyonları farklı şekilde etkiler ve bu nedenle seçicilikleri değişebilmektedir (Perego ve Pollesel, 2009).



Brønsted sahası, köprüleme hidrosilleri olarak bilinir ve dengelenmiş katyonun protonlarla temsil edildiği Si-O-Al kümesinin yakınındaki oksijen köprüsü alanında üretilir (Kovo, 2011). Proton alüminyumun negatif yükünü dengelediğinde bir Brønsted asit bölgesi olarak işlev görebilir (Lee, 2005). Bunlar zeolitlerin endüstriyel bir katalizör olarak kullanılmasının ana sebebidir (Kovo, 2011).

Zeolitler, katalitik kraming, hidrokraking, hidroizomerizasyon, NO_x indirgeme, ksilen izomerizasyonu, selekformlama, dewaxing, alkilasyon, metanolden benzine dönüşüm vb. birçok ticari işlemde endüstriyel heterojen asit katalizörleri olarak kullanılmıştır (Kovo, 2011; Lee, 2005). Zeolitler, asit-baz ve metal kaynaklı reaksiyonları içeren çeşitli katalitik reaksiyonları teşvik edebilirler. Ayrıca, zeolitler aktif metaller veya reaktifler için destek katalizörü, oksidasyon katalizörü, moleküler eleme etkisinden kaynaklanan şekil seçici katalizör olarak da kullanılmaktadırlar. Örneğin, 1,3-dimetilbenzenin transalkilasyon reaksiyonunda, metil grubu, kristal gözenağının içindeki sınırlama nedeniyle 5 konumlu benzen karbonuna (metil grubu olmayan kısım) erişemez.

Böylece, 1,3,5-trimetilbenzen yerine sadece 1,3,4-trimetilbenzen oluşabilmektedir (Lee, 2005).

Diğer Kullanım alanları: Yukarda bahsedilen kullanım alanlarından başka zeolitler biyokütle dönüşümü, yakıt hücreleri, termal enerji depolama, CO₂ yakalama ve dönüştürme, hava kirliliği iyileştirme, su arıtma, petrol sızıntılarının ve radyoaktif atıkların temizlenmesi, madencilik ve metalürji, inşaat, sağlık, deterjan ve kâğıt sektörü gibi çeşitli sürdürülebilirlik uygulamalarında kullanılmaktadır (Li ve ark., 2017).

1.3. Benzen-tolüen-ksilen (BTX)

Aromatikler, hafif olefinlerle birlikte, geniş bir petrokimya ve organik kimya endüstrisinin dayandığı en önemli yapı taşlarıdır. Pek çok petrokimya ürünleri örneğin, polyesterler, poliamidler ve mühendislik plastiklerinin monomerleri ve deterjanlar, ilaçlar, tarım ürünleri ve patlayıcılar gibi değerli kimyasallar için ara ürünler olarak kullanılan önemli hammaddelerdir (Perego ve Pollesel, 2009). Bu bileşiklerin birincil kaynakları katalitik reforming veya naftanın termal kreakingi yoluyla sentezlenebilmektedir. Benzen, tolüen ve ksilenler (BTX), alkilasyon, transalkilasyon, izomerleşme ve disproporsiyon reaksiyonları yoluyla birçok önemli ürünlerin sentezlenmesi için geniş kullanılmaktadırlar (Perego ve Pollesel, 2009, Ahn ve ark., 2015).

BTX'in küresel pazar araştırma sonuçlarına göre tolüen pazar talebinden fazla üretilmektedir (Tsai ve ark., 1999, TGTMR, 2020; ve MIR, 2017). Üretimin 2017-2023 döneminde yıllık %3 civarında bir artış ile 2023 sonunda 34,112 bin ton olacağı öngörülmektedir (TGTMR, 2020).

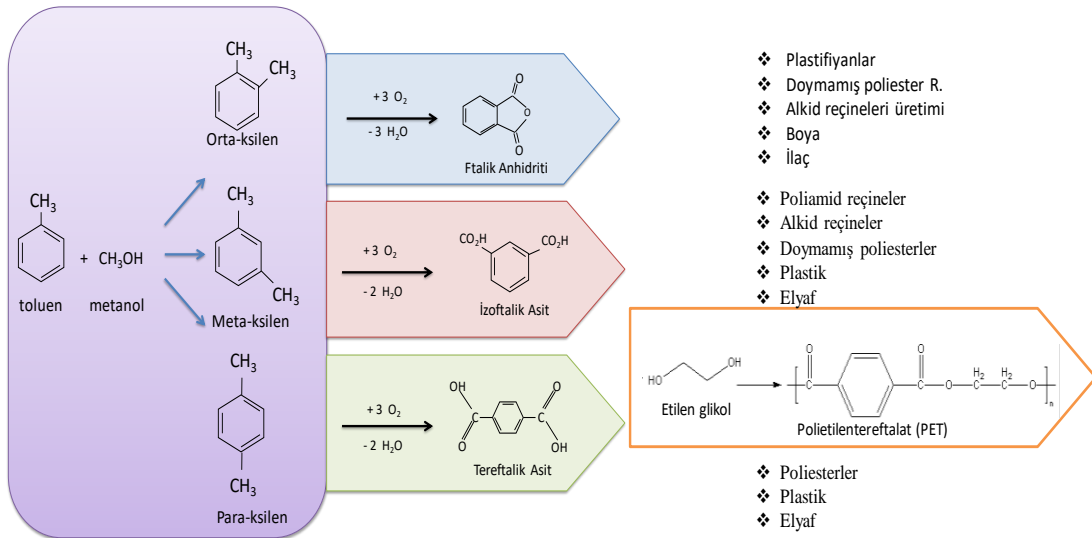
En düşük piyasa talebine sahip olan tolüen, reformat ve piroliz benzini üretiminden her zaman artakalan miktarda çıkarken, benzen ve ksilenler yıllık ortalama %10 civarında büyüme oranları ile güçlü talep görmektedir (Strathearn, 2018,). Petrokimya endüstrisinde sentetik elyaf, elastomer, agrokimyasallar, boyalar ve diğerlerinin üretimi için artan aromatik talep, küresel tolüen pazarı için önemli bir itici faktör olmuştur. Talep ve arzın bir sonucu olarak, tolüen fiyatı diğer aromatiklerden daha düşüktür. Esas olarak tolüen kullanımını azaltmaya yönelik artan yasal baskının yol açtığı alternatif çözümlerin geliştirilmesiyle bağlantılı belirli bir eğilim olmuştur. Buna ek olarak, tolüen kullanımını çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır, bu nedenle ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) gibi düzenleyici kurullar, günlük ürünlerdeki tolüen kullanımının izin verilen seviyesi ve içeriği konusunda katı düzenlemeler getirmişler. Bu

nedenle tolüenin daha değerli aromatlara dönüştürülmesi ekonomik bir teşviğe sahiptir. Tolüenden yola çıkarak sentezlenen çoğu dialkilbenzen izomeri için üretim ve pazar talebi arasında ciddi bir açık farkı vardır ancak aralarında para-izomerler en fazla pazar talebine sahip olduğu görülmektedir. Örneğin, p-ksilenden dimetiltereftalat ve saf tereftalik asit gibi önemli kimyasallar sentezlendiğinden bu ürünlere artan talep küresel para-ksilen pazarının büyümesini sağlayan başlıca pazar güçleri ve eğilimleri arasındadır.

1.3.1. Ksilener

Ksilener, normal basınç ve sıcaklıkta sıvı olarak bulunan yanıcı, zehirli ve renksiz bir aromatik hidrokarbondur. Ksilener dimetil benzenin orto-, meta- ve para izomerleridir, bu da iki metil grubunun benzen halkasındaki hangi karbon atomlarına bağlı olduğunu belirtir. Metil grubu 3 veya 5. karbona eklendiğinde meta-ksilen, metil grubu 2 veya 6. karbona eklendiğinde orto-ksilen, metil grubu 4. karbona eklendiğinde ise para-ksilen oluşmaktadır (Dursch ve ark., 2009). Ksilen izomerleri birbirine yakın kaynama derecelerine sahiptirler. Şöyle ki, p-ksilen 138°C’de, m-ksilen 139°C’de, orto-ksilen ise 144°C’de kaynamaktadır. Özellikle p-ksilen ve m-ksilenlerin kaynama noktaları çok yakınken, izomerlerin erime noktaları arasında büyük fark vardır. Bu da ksilenleri ayırmak için bir yöntem olarak görülmektedir. Sonuç olarak, ksilen ayırma için daha pahalı ve yoğun enerjili, örneğin adsorpsiyon veya kristalleştirme gibi işlemler gereklidir veya alternatif olarak, ayırma adımından kaçınmak için yüksek derecede para seçici katalizörler gerekmektedir. Buna rağmen, yüksek katalizör temas süreleri altında tolüenin ksilene metilasyonu, sadece %23 para-ksilen içeren bir ksilen karışımı üretir. Bu, tolüen üzerindeki metil fonksiyonel grubun aromatik halkayı para pozisyonuna doğru sadece zayıf bir şekilde aktive ettiği gerçeğini yansıtır (Dursch ve ark., 2009).

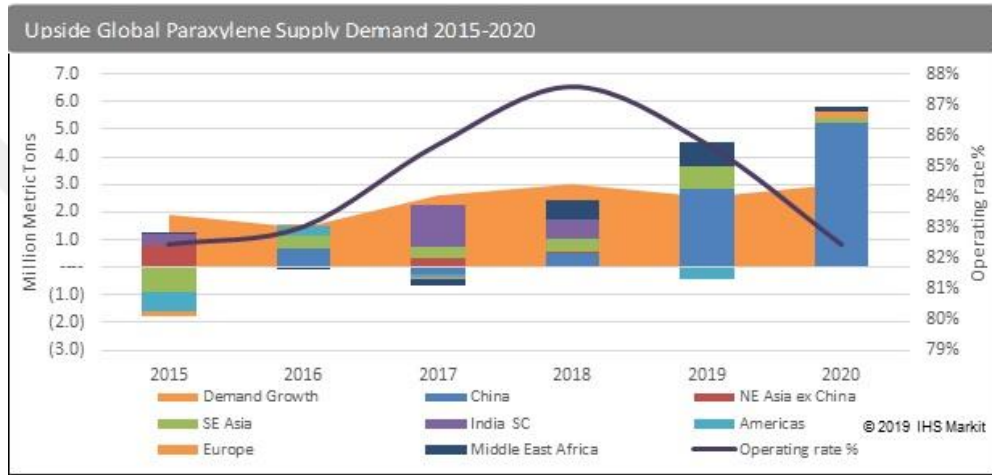
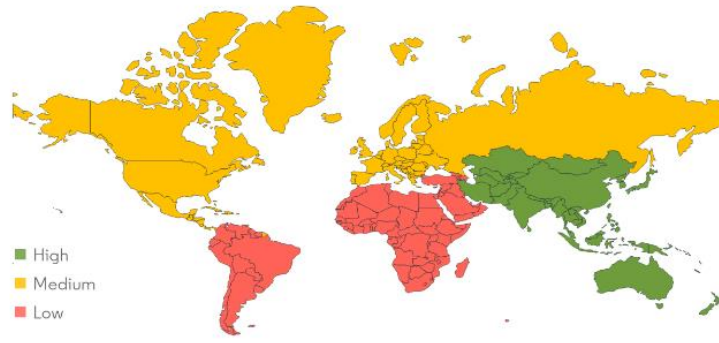
Günümüzde para-ksilen pazarı ağırlıklı olarak çeşitli elyaf, film ve reçinelerin üretimine yöneliktir. Para-ksilen, endüstriyel plastikler ve polyesterlerin üretiminde kullanılan saflaştırılmış tereftalik asit (PTA) ve dimetil tereftalat (DMT) sentezinde anahtar bir ara maddedir. 2018 yılına ait yapılmış araştırmaya göre p-ksilenin uygulama alanları dağılımı ağırlıklı olarak bu iki ürün üzerine yoğunlaşmıştır (IR, 2019). Spesifik olarak, PTA, polietilen tereftalat (PET) şişe reçinelerinin üretiminde kullanılır. Plastik üretimi için kullanılan bir malzeme olan polietilen tereftalat (PET), tereftalik asitin daha sonra etilen glikol ile polimerizasyon yoluyla üretilebilir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Toluenden değerli ürünlerin oluşum şeması

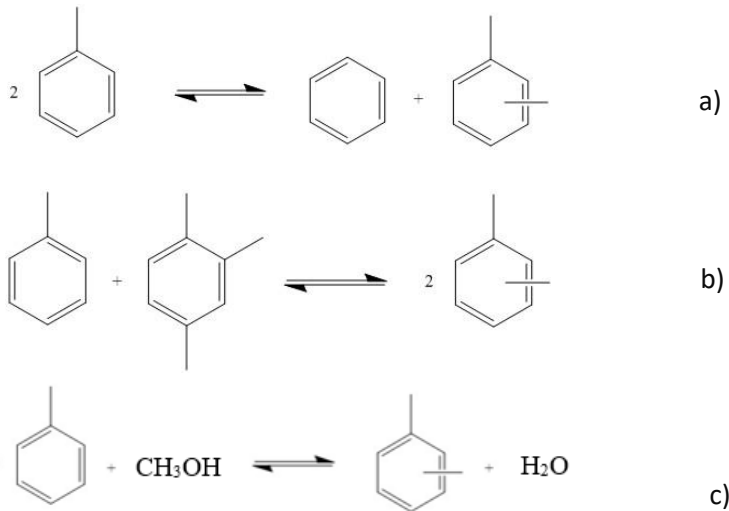
Şekil 1.17’de verilen ksilen izomerlerinin uygulama alanlarından p-ksilen, tereftalik asit üretiminin öncüsü olduğundan, endüstride en yüksek talebe, yani yılda ~1.5 milyon metrik ton veya ksilenlerin ~%80’ine sahiptir (Clark, 2019). Ne yazık ki, p-ksilen üretimi yeterli olmadığından bu çalışma için termodinamik olarak ksilen üretiminin ana ürünü olan m-ksilen tercih edilir (Ahn, 2013 ve Ahn ve ark., 2015). PET, endüstriyel açıdan esnek bir plastik olarak değerlendirilir. Çoğu plastik polimerin esnek doğası, uzun, minimal dallı, yüksek hacimli bir monomer bileşimi gerektirir. Aromatik monomerler söz konusu olduğunda, para- birleşme hemen hemen her zaman en fazla alanı kaplayan bir bileşiktir, çünkü iki fonksiyonel grup benzen halkasında birbirinden mümkün olduğu kadar uzağa yerleştirilir. Bu nedenle ksilenin para izomeri PET oluşumunda ayrılmaz bir ara maddedir (Dursch ve ark., 2009). 1999 yılından bu yana, para-ksilen için küresel talep giderek artmaktadır ve bu büyümenin önümüzdeki yıllarda da devam etmesi beklenmektedir. Şekil 1.18’de p-ksilen pazarının ülkelere göre büyüme oranı verilmiştir. Görüldüğü gibi Asya ülkeleri bu alanda daha önemli çalışmalara başlamışlar. Yalnız Çin’de, 2018 yılından sonra p-ksilen üretimi yapan Hengli, Zhejiang ve Shenghong projeleri başlatılmıştır. Bu amaçla Çin, yurtdışından ithal ettiği p-ksilen talebinin tamamını karşılamayı hedeflemektedir (Chang, 2018).

Paraxylene (PX) Market - Growth Rate by Region, 2019-2024



Şekil 1.18. P-ksilen pazarının ülkelere göre büyüme oranı (IR, 2019; Clark, 2019)

Ksilen talebini karşılamak için, zeolit katalizörü üzerinden ksilenlerin izomerleştirilmesi, tolüenin disproporsiyonu, trimetilbenzenlerin, tolüen ile transalkilasyonunu ve metanol ile tolüen alkilasyonu reaksiyonları gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.19) (Ahn, 2013; Ahn ve ark., 2015).



Şekil 1.19. Tolüenin disproporsiyonu (a), transalkilasyonu (b) ve metilasyonu (c) reaksiyonları

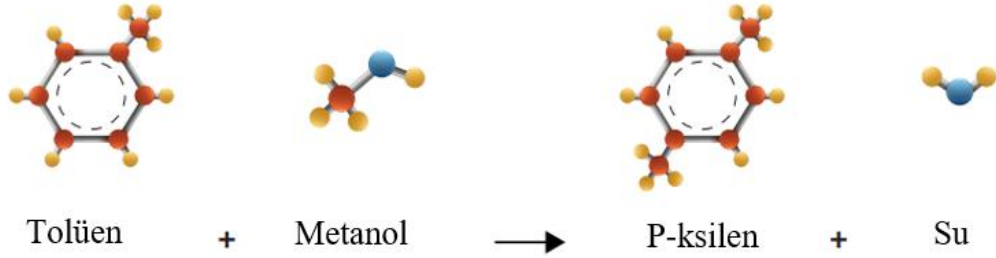
Tolüen dünya üzerindeki birçok proseste yan ürün olarak üretilmesi dolayısıyla dünyada çok kullanılmasına rağmen bir arz fazlası bulunmaktadır. Bu arz fazlasının dönüştürülmesi ekonomik olarak önem arz etmektedir. Geleneksel aromatik üretim proseslerinden BTX aromatiklerine dengesiz bir piyasa talebi vardır; özellikle, tolüen üretimi pazar talebini aşarken, benzen ve para-ksilen talebi daha güçlüdür ve hala büyümektedir. Piyasa ihtiyaçları ile kimyasal proses verimleri arasındaki bu dengesizlik, aromatik dönüşüm reaksiyonları ile kısmen düzeltilebilir. Ksilen türevlerine olan talepteki güçlü büyüme ve benzen sınırlamasının etkisi ile tolüeni ksilenlere dönüştüren işlemler daha fazla ilgi çekmektedir.

Fazla sentezlenen tolüenin, disproporsiyon yoluyla benzen ve ksilenlere dönüştürülmesi (benzen ve ksilen üretmek için) veya metanol ile metilasyonu (ksilen üretmek için) kimya endüstrilerinde aromatik üretim eksikliğini dengelemenin potansiyel yolu olarak öne çıkmaktadır (Ahn, 2013). Bununla birlikte, tolüenin metanol ile metilasyonu, tolüenin disproporsiyonundan daha da çekici bir işlemdir, çünkü metilasyon, disproporsiyondan daha düşük sıcaklıklarda çalıştırılabilir ve dahası, metanol, yaygın olarak bulunan ve bol miktarda doğal gazdan sentezlenebilen kimyasaldır (Ahn, 2013; Ahn ve ark., 2015). Tolüenin disproporsiyonu reaksiyonları 1970'lerin başından UOP-Tatoray ve ExxonMobil-MTDP-3 için lisanslama amacıyla yapılmaya başlanılmıştır. Bu işlemlerin çoğunda tolüen dönüşümü %42 ile %48 arasında değişmektedir. Tolüenin disproporsiyon işlemi, iki mol tolüeni, her bir ksilen ve benzenin bir molüne dönüştürür. Burada da sınırlı geçiş durumu seçiciliği, koklaşmayı ve daha yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbonların oluşumunu en aza indirir. Disproporsiyon işlemlerinin ek avantajları, ayırma maliyetlerinin ksilen izomerizasyonundan daha düşük olması ve üretilen benzenin çok saf olmasıdır. Bu reaksiyonu gerçekleştiren ilk tesis 1975 yılında İtalya'nın Napoli şehrinde çalışmaya başladı.

1.3.2. Tolüenin metilasyonu

Tolüenden ksilenler, özellikle, para-ksilen üretiminde diğer bir yöntem de tolüenin metanol ile metilasyon reaksiyonudur (Şekil 1.20). Bu yöntemden bugüne kadar çok fazla yararlanılmamıştır, ancak son zamanlarda daha fazla dikkat çekmektedir (Perego and Pollesel, 2009). Tolüenin metanol ile metilasyonu, tolüenin disproporsiyonundan daha da çekici bir işlem olabilir, çünkü metilasyon,

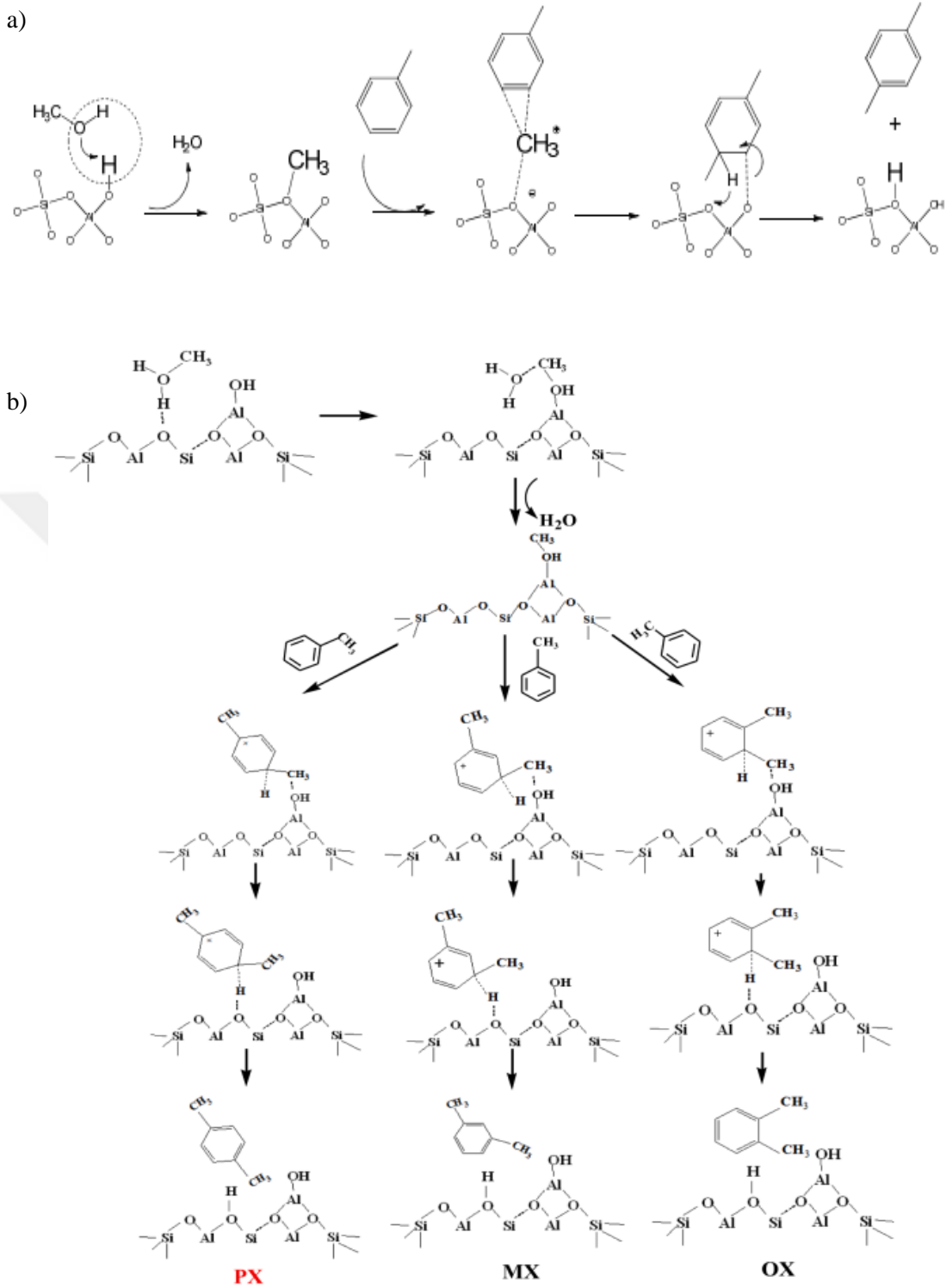
disproporsiyondan daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve metanol, doğal gazdan da sentezlenebildiği için yaygın olarak bulunmaktadır (Ahn, 2013).



Şekil 1.20. Tolüenin metilasyon reaksiyonu

Reaksiyon yüksek derecede ekzotermik reaksiyondur ve reaksiyon sonucu %23 para-, %51 meta- ve %26 ortoksilenden oluşan bir denge karışımı üretilir. Bahsettiğimiz gibi ksilenleri ayırmak için, adsorpsiyon veya kristalleştirme gibi pahalı ve enerjili yoğun işlemler gereklidir ya da ayırma adımından kaçınmak için yüksek derecede para seçici katalizörler kullanılmalıdır. Literatürde, paraksilene karşı seçiciliği geliştirmek için zeolitın yapısına farklı modifikasyonlar yapılmaktadır (Ahn, 2013).

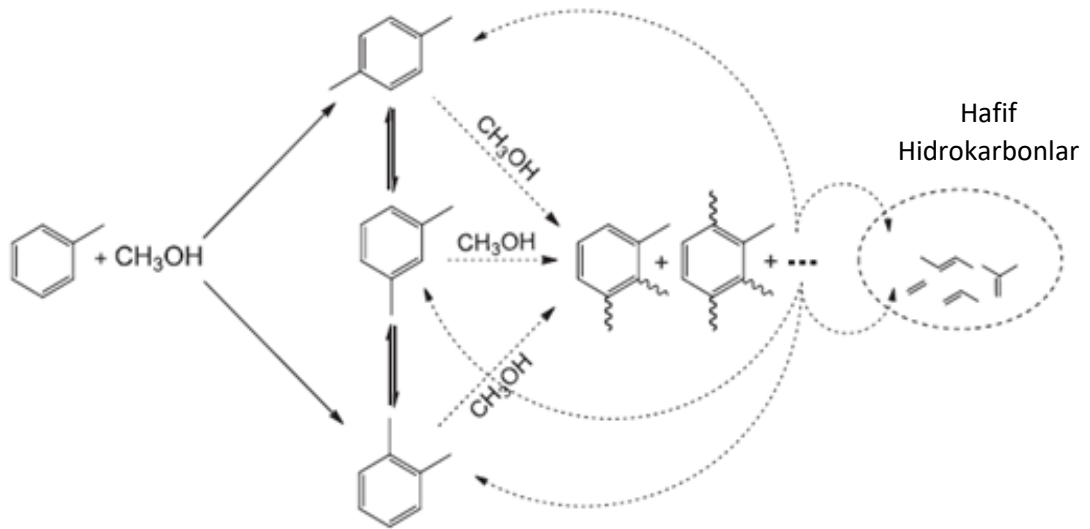
Tolüenin asidik zeolit üzerinden metanol ile metilasyonu için en uygun mekanizma Şekil 1.21’de gösterilmiştir. Brønsted ve Lewis asit bölgelerinde gerçekleşen bu reaksiyon sırasında metanol ilk önce bir zeolitın Brønsted asit bölgesinde bir metoksi veya protonlanmış bir metanol olan bir metilasyon türü oluşturur. Nükleofilik tolüen daha sonra yüzeydeki metilat edici türlerle karbonyum iyonu benzeri geçiş durumu yoluyla reaksiyona girer ve bir alkoksit ara maddesi oluşturur. Proton giderme işleminden sonra ürün (ksilen) yüzeyden ayrılır, Brønsted asit bölgesi geri yüklenir ve katalitik döngü kapatılır. Yapıda Lewis asitlik daha yüksekse o zaman Brønsted bölgeye bağlanış metanol Lewis bölgedeki OH ile bağlanarak Brønsted bölgeye bağlı H-O-H’ın yapıdan kopmasını ve büyümenin Lewis bölge üzerinde gerçekleşmesini sağlamaktadır.



Şekil 1.21. Karbonyum iyon geçiş durumu ve alkoksit ara maddeleri yoluyla a) Brønsted asitlik bölgesi ve b) Lewis asitlik bölgesinde (küçük bir küme olarak gösterilir) tolüenin metanol ile metilasyonu

Tolüen metilasyonu sırasındaki muhtemel reaksiyon mekanizması Şekil 1.22'de gösterilmektedir. Yüksek bir p-ksilen seçiciliği elde etmenin zorluğu, tolüen metilasyonu sırasında birkaç ana yan reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Reaktanlar, doğrudan tolüen

disproporsiyonu (iki tolüen molekülü bir benzen ve ksilen oluşturmak üzere reaksiyona girer) yoluyla veya metanol ile hidrokarbon reaksiyonlarına (hafif hidrokarbonların oluşumuna yol açar) girebilirler. Reaktanlar, tolüen ve metanol birlikte reaksiyona girdiğinde, o- ve p-ksilen büyük olasılıkla birincil ürünler olarak oluşur, ancak asidik zeolitlerde kolayca izomerleşebilir ve p-ksilenin seçiciliğini önemli ölçüde azaltabilir. Ek olarak, aromatik ürünler, örneğin, ksilenler, tri- ve tetra-metilbenzenler oluşturmak için ayrıca metillenebilir. Orta gözenekli zeolitlerde, tetra metilbenzen gibi çok metillenmiş büyük moleküler hacimli aromatikler zeolit gözeneklerini terk edemez ve nihayetinde düşük metillenmiş aromatikler, örnek olarak, ksilenler ve tri-metilbenzenler, hafif hidrokarbonlar yan ürünler olarak oluşmaktadır. Bu durum, metilasyonun verimliliğini, yani ksilenleri oluşturmak için kullanılan metanolü düşürür, ancak orta gözenek boyutlu zeolitlerde aromatikler içindeki ksilen seçiciliğini artırır. Bu nedenle çalışmamızda orta gözenek boyutuna sahip 10 halkalı zeolit katalizörler tercih edilmiştir.



Şekil 1.22. Tolüenin orta gözenek boyutlu bir zeolit içinde metanol ile reaksiyonu sırasında gözlemlenen reaksiyon yolları (Ahn ve ark., 2015)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu başlık altında nanoparçacıkların sentez yöntemleri, nanoparçacıkların zeolit yapılarına modifikasyon yöntemleri ve tolüenin metilasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörler ve oluşan ürünlerle ilgili kaynak araştırmaları ayrı ayrı başlıklar şeklinde yer almaktadır.

2.1. Nanoparçacıkların Sentezi Kaynak Araştırması

Literatürde farklı yöntemlerle sentezlenmiş NP'ların sentez yöntemleri geniş yer almaktadır. Nanoparçacıkları karakterize eden sınırlı yüzey alanları ve yüksek yoğunluk, benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere neden olmaktadır. Govha ve ark. (2015) magnezyum alüminyum karışık oksit nanoparçacıklarını, 1:1 molar oranda $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzlarını kullanarak birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlemişler. 250°C, 300°C ve 700°C kalsinasyon sıcaklıkları denenmiş ve düşük sıcaklıkta sentezlenen küresel parçacıklar amorf olduğu ve 650°C civarında spinel kristal yapıya dönüşmeye başladıkları bulunmuştur. Genellikle parçacık boyutunun kalsinasyon sıcaklığının artması ile arttığı görülmüştür.

Bimetalik nanoparçacıklar, özellikle bakır bazlı olanlar, son zamanlarda, tek tek metal bileşenler arasındaki sinerjistik etkileşime bağlı olarak, düşük maliyetli ve oldukça aktif katalizörlerin geliştirilmesi için büyük ilgi görmektedirler. Rout ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, bimetalik Ag/Cu alaşımlı nanoparçacıklar $AgNO_3$ ve $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzları kullanılarak birlikte indirgeme yöntemiyle sentezlendi. İndirgeyici ajan olarak $NaBH_4$ ve 1,3-dikarbonillerin çeşitli aminleri kullanılarak oldukça aktif ve tekrar kullanılabilir bir katalizör sentezlendi. Monometalik Ag ve Cu nanoparçacıklarına kıyasla, Ag/Cu nanoparçacıkları yüksek bir katalitik performans gösterdi ve elde edilen katalitik aktivitenin Ag/Cu oranına bağlı olduğu ileri sürüldü. Bu gelişmiş katalitik aktivite, Ag ve Cu nanoparçacıkları arasındaki elektronik etkileşimle ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Blosi ve ark. (2016) mikrodalga ısıtma ve çevre dostu reaktiflerden yararlanarak kararlı mono ve bimetalik kolloidlerin yeşil ve çok yönlü sentezini araştırdılar. Çözücü olarak su, hafif ve toksik olmayan bir indirgeyici olarak glikoz ve kenetleme maddesi olarak polivinilpirrolidon (PVP) kullanıldı. Bu hazırlama yöntemi ile parçacık büyüklüğü kontrolü, toplam reaksiyon verimi ve kolloidlerin uzun süreli kararlılıklarının elde edildiği ileri sürülmüştür. Tüm malzemeler prob reaksiyonu olarak $NaBH_4$ varlığında p-

nitrofenolün azaltılmasında etkili katalizörler olarak test edilmiştir. Bimetalik fazın sinerjistik bir pozitif etkisi Au/Cu ve Pd/Au alaşımlı nanoparçacıklar ile değerlendirilmiş ve ikincisinin en yüksek katalitik performans gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, 5-hidroksimetilfufural'ın (HMF) 2,5-furandikarboksilik aside (FDCA) oksidasyonunda TiO₂ ve CeO₂ destekli katalizörlerin hazırlanması için mono ve bi-metalik nanoparçacıklar kullanılmıştır. Au/Cu ve Au/Pd bimetalik katalizörlerin kullanımı FDCA'nın seçiciliğinde bir artışa yol açtığı görülmüştür.

Bimetalik nanoparçacıkların, monometalik analoglarıyla karşılaştırıldığında daha gelişmiş katalitik özellikler göstermektedirler. Darabdhara ve ark. (2017) tarafından indirgenmiş grafen oksit (rGO) nanosheetlerine yüklenmesi amacıyla ıslak kimyasallar yöntemi ile bimetalik Cu/Ag NP'lerin sentezlenmesi araştırılmıştır. Hazırlanan bu nanokompozit, rGO ve metalik NP'leri birleştirmenin avantajlarını ortaya çıkarmıştır. Şöyle ki, bu nanokompozit, hidrojen varlığında 3,3,5,5-tetrametilbenzen (TMB) gibi peroksidaz substratlarının reaksiyonunu katalize etmek için kullanılabilen mükemmel içsel oksidaz benzeri aktivite sergilemektedirler. Cu/Ag/rGO nanoyapılarının peroksidaz benzeri aktivitesinin glikoz oksidaz (GluOx) ile bir kombinasyonu, aynı zamanda 3.8 M'lik bir tespit limiti ile kan serumunda glikozun belirlenmesi için hassas ve seçici bir kolorimetrik testin yapılandırılmasına olanak sağlamıştır. Monometalik analoglarında ise bu limit 7.9 M (Ag/rGO) ve 9.7 M (Cu/rGO) olmuştur. Ek olarak, Cu/Ag/rGO nanoyapıları, 3.6 M'lik saptama sınırına sahip askorbik asidi belirlemek için de uygulanmıştır.

Li ve ark. (2017) tarafından sodyum borhidrür ve sodyum sitrat varlığında AgNO₃ ve CuSO₄'den bimetalik gümüş katkılı bakır nanoparçacıkların (Ag/Cu NP'ler) sentezi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Ag/Cu NP'ler sodyum sitrat ile hazırlanmış ve bunların cıva (II) iyonlarının kolorimetrik testinde kullanımını araştırılmıştır. Ortalama 9.0 ± 0.8 nm çapa sahip Ag/Cu NP'ler, oda sıcaklığında iki aşamalı indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır ve Ag/Cu NP'lerin morfolojisi ve yapısı TEM ile karakterize edilmiş ve Ag/Cu NP'lerin valans durumu X-ışını fotoelektron spektroskopik (XPS) sonucu ile doğrulanmıştır. Sentezlenen bu yüksek seçici sensör, 0.51 nM ile sınırlı bir saptama ile cıva iyonlarının (Hg²⁺) doğrudan kantitatif tahliline izin vermiştir. Ayrıca Ag/Cu NP'ler, nitrofenollerin ve potasyum FER risiyanidin (III) sodyum borhidrür ile indirgenmesinde iyi katalitik aktivite sergilemişler.

Son yıllarda da ıslak kimyasallar yöntemi, basitliği ve karmaşık cihazlara ihtiyaç duyulmaması nedeniyle tercih edilmektedir. Chauhan ve ark. (2018) CuInSe₂

nanoparçacıklarını bu yöntemle sentezlemiş ve antimikrobiyal özelliklerini incelemiştir. Cu, In ve Se iyonları sentezlemek için $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve Na_2SeSO_3 tuzları seçilmiştir. EDAX analizi, sentezlenen nanoparçacıkların mükemmel stokiometriklere yakın ancak bakır bakımından biraz zengin olduğunu göstermiştir. CuInSe_2 nanoparçacıkları, *Escherichia coli* ve *Bacillus subtilis* bakterilerine karşı antimikrobiyal özellikler göstermiştir. Antimikrobiyal etkinin, *Bacillus subtilis* durumunda, *Escherichia coli*'ye kıyasla daha fazla olduğunu görmüşlerdir.

Akhter ve ark. (2021) tarafından kristalli $\text{Er}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparçacıkları da ıslak kimyasallar yöntemi kullanarak sentezlenmiştir. Yapısal parametreleri gözlemek için XRD analizleri kullanılmış ve ikinci faz ile kübik kristal yapı XRD desenlerinden elde edilmiştir. Hazırlanan ferritlerin spinel yapısını daha da doğrulayan dört yüzlü ve oktahedral bölgelerde iki önemli soğurma bandı (700 ile 400 cm^{-1} arasında), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. Yapısal açıklamanın ardından dielektrik, elektriksel ve manyetik parametreler oda sıcaklığında detaylı olarak incelenmiştir. Bu parametrelerin tümü Er^{3+} modifikasyonundan etkilendiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, bu ferritlerin, yüksek frekanslarda çalışan cihazlar, manyetik veri kaydı, anahtarlama uygulamaları vb. gibi gelişmiş teknolojik uygulamalarda olası kullanımını önermektedir.

2.2. Zeolitlerin Nanoparçacıklarla Modifikasyonu ile İlgili Kaynak Araştırması

Shameli ve ark. (2011) zeolit yapısına modifiye edilmiş Ag NP'ların farklı biyolojik araştırmalarda ve biyomedikal uygulamalarda yararlı olabileceğini araştırmışlar. Kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak, gümüş nanoparçacıklar (Ag NP'ler) herhangi bir ısı işlem olmadan zeolit yapısına etkili bir şekilde bağlanmıştır. Destek maddesi olarak zeolit, gümüş kaynağı olarak gümüş nitrat ve kimyasal indirgeme maddesi olarak sodyum borohidrit kullanılmıştır. Gümüş iyonları, bir iyon değiştirme yolu ile gözenekli zeolit yapısına girmiş ve indirgeme işleminden sonra, zeolit yapısında ortalama çapı yaklaşık 2.12 - 3.11 nm olan Ag NP'ların oluştuğu görülmüştür. Farklı boyutlarda Ag NP'ların Mueller-Hinton agar kullanılarak disk difüzyon yöntemi ile Gram-negatif bakterilere ve Gram-pozitif bakterilere karşı yüksek aktiviteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Chen ve ark. (2017) tarafından 25°C 'de CO oksidasyonu için Al/Si oranı 0.36 olan Y zeolit (HY), Au/Y katalizörleri hazırlamak amacıyla HAuCl_4 çözeltisiyle işleme tabii tutulmuştur. H (Na) Y'yi oluşturmak üzere HY'nin bir Na^+ ile muamelesi ile yüzey

yükünün pozitif olarak ters çevrilebildiğini ve böylece elde edilen Au/H(Na)Y'nın, Au/TiO₂ ile karşılaştırıldığında CO oksidasyonu için mükemmel aktiflik gösterdiği görülmüştür.

Ramirez ve ark. (2017) metanol ve etanol gibi alkollerin oksidasyon reaksiyonu için platin nanoparçacıklarının faujasit zeolitin karbonla (FAU-C) kombinasyonuna modifiyesi ve etkisini araştırmışlar. FAU-C sol-jel (SG) ve hidrotermal (HT) ile sentezlenmiş ve XRD sonuçları, sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizörde hidrotermal yöntemle göre daha yüksek Pt kristallliği olduğunu göstermiştir. Sentezlenen bu katalizörler Pt/C ticari örneğinden kıyasla metanol ve etanol oksidasyonu için daha yüksek aktivite göstermiştir. Zeolit varlığı, Pt'in elektronik özelliklerini değiştirerek, metanolün elektro-oksidasyon reaksiyonu için katalitik aktivitesini geliştirdiği ileri sürülmektedir.

Yao ve Yao (2017) yaptıkları çalışmada, ön işlem altında Y-zeolit üzerine ağırlıkça %1.5 Pd yüklenmesi ile sentezlenen katalizörlerin siklik voltametri (CV) kullanarak elektrokimyasal aktivitelerini araştırmışlar. İyon değişim yöntemiyle hazırlanan zeolit destekli Pd nanoparçacıklarının aktifliğinin onun lokasyonu ve parçacık boyutuna bağlı olduğu bulunmuştur.

Irvani ve ark. (2018) modifiye edilmiş doğal zeolit ve titanyum dioksit nanoparçacıkları ile tolüen buharlarının uzaklaştırılması üzerine çalışmışlar. Doğal zeolit, kimyasal ve termal yöntemler kullanılarak modifiye edilmiş ve TiO₂ nanoparçacıklarının modifikasyonundan sonra, tolüen buharlarının 50, 150 ve 300 ppm'lik bir konsantrasyonda uzaklaştırılma etkinliği, dinamik bir sistem kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, zeolitin çok gözenekli bir yüzeye sahip olduğunu ve modifikasyondan sonra spesifik yüzey alanının 2.5 kat arttığını göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, doğal zeolitin TiO₂ nanoparçacığı ile modifiye edilmesi toplam yüzey alanı ve Si/Al oranı gibi arzu edilen özellikleri arttırırken, zeolit Y ve ZSM-5 gibi sentetik yataklarla yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında, sanayide uygulanması için bir fotokatalitik aktivitede istenen sonuçların elde edilmediği görülmüştür.

Xu ve ark. (2018) hidrosülfürizasyon (HDS) katalizörü olarak kullanılan mezogözenekli Pd/HZSM-5 katalizörünün yapısındaki Pd metal nanoparçacıklarının boyutunu homojen yapmak amacıyla yeni bir dekametonyum bromür destekli yöntem önermişler. Bu yöntemde, PdCl₄²⁻ iyonları bir elektrostatik etkileşim yoluyla dekametonyumun bir ucuna, mezogözenekli HZSM-5 zeoliti ise dekametonyum

bağlarının diğer ucuna bağlanır. Önerilen bu yöntem paladyum nanoparçacıklarının HZSM-5 üzerinde dispersiyonunu önemli ölçüde arttırmış ve kalsinasyon sırasında topaklanmayı sınırlamıştır. Hazırlanan katalizörün daha küçük Pd nanoparçacıkları, daha yüksek Pd dispersiyonu ve daha yüksek Pd⁰ türü içeriğinden dolayı emdirme yoluyla hazırlanan yönteme göre daha yüksek 4,6-dimetil dibenzotiofen HDS aktivitesine sahip olduğu ileri sürülmüştür.

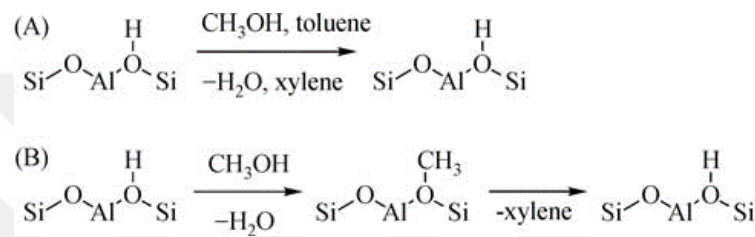
Adsorbanın yüzey performansını arttırmak amacıyla modifikasyonu havadaki kirleticilerin giderilmesinde önemli bir adımdır. Jafari ve ark. (2019) ZSM-5 ve Y zeolitlerine manyetik nanoparçacıklarının eklenmesinin hidrojen sülfid giderimine etkisini araştırmışlar. Ağırlıkça %3 ve %5 oranında manyetit nanoparçacıklar modifiye edilmiş ZSM-5 ve Y zeolit sonuçları karşılaştırılmıştır. Y zeolitin, ZSM-5 zeoliti ile karşılaştırıldığında, manyetit nanoparçacıklarının yüklenmesinin bir sonucu olarak gözeneklerinin yüzeylerinde bir azalma olduğu görülmüştür. Gözlemlenen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, 120 ppm'lik bir konsantrasyonda Y zeolitine %5 manyetit yüklenmesiyle elde edilmiştir. Sonuçlar ayrıca zeolitlerin daha yüksek gözenekliliğinin, kirleticilerin uzaklaştırılma kabiliyetinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Ek olarak, gözeneklerin manyetit nanoparçacıkları ile modifikasyonu, yüksek sıcaklıktaki hidrojen sülfür giderimindeki etkinliklerini artırabilir. Zeolitlerin katalitik nanoparçacıklarla modifikasyonunun benzer kirleticilerin uzaklaştırılması için uygun bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Mekki ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada farklı yapılara sahip üç zeolit (mazzit, faujasit ve MFI) hidrotermal yolla hazırlanmış ve iyon değişimi kullanılarak Fe ve Ni nanoparçacıkları ile modifiye edilmiştir. Ardından indirgeyici ajan olarak NaBH₄ çözeltisi ilave edilmiştir. Tasarlanan nanokatalizörlerin, atık su arıtmadaki etkinliklerini belirlemek için NaBH₄ çözeltisi altında basit ve ikili bir sistemde metilen mavisi boyası (MB) ve 4-nitrofenolün (4-NP) katalitik indirgenmesinde kullanılmıştır. Elde edilen numuneler, XRD, XPS, 77 K, XRF, FTIR, UV-vis, SEM ve TEM'de nitrojen sorpsiyonu ile karakterize edilmiş ve sonuçlar, zeolitlerin yapısının metal NP'ların hareketsizleştirilmesinden sonra iyi korunduğunu, ancak dokusal özelliklerinin biraz azaldığını göstermiştir. XPS sonuçları, NaBH₄ solüsyonu kullanıldığında sıfır yüklü NP'ların iyi elde edildiğini açıkça göstermektedir. TEM ile NP'ların zeolit yüzeyinde iyi dağıldığı teyit edilmiştir. Ayrıca, nanoparçacıkların boyutlarının Fe NP için 3-13 nm ve Ni NP için ise 2-6 nm bulunmuştur. Katalizörlerden Ni-Y, iyi dağılmış Ni NP'lar içeren

geniş yüzey alanı nedeniyle ikili ve basit sistemde MB boya ve 4-NP'nin indirgenmesine doğru mükemmel katalitik aktivite sergilediği görülmüştür.

2.3. Tolüenin Metilasyonu Kaynak Araştırması

Tolüenin zeolit katalizörler üzerinde metanol ile metilasyonu tipik bir Friedel-Crafts reaksiyonudur ve mekanizması geniş bir şekilde araştırılmıştır. Kademeli ve doğrudan reaksiyonlar, yaygın olarak bilinen iki tipik yoldur (Şekil 2.1). Bu iki yol arasındaki ana fark, kademeli yolun bir reaksiyon ara maddesi olarak yüzeye kovalent bağla bir metoksi grubunu bağlamasıdır (Zhou ve ark., 2017).



Şekil 2.1. Ksilenin oluşturulması için tolüenin metanol ile zeolit katalizli metilasyonu için önerilen (A) doğrudan ve (B) kademeli yolların gösterimi (Zhou ve ark., 2017)

Tolüen metilasyonu farklı gözenek boyutuna sahip zeolit katalizörler üzerinde ve farklı deney koşullarında gerçekleştirilmiş ve çıkan ürünler arasında tolüenin dönüşümü, oluşan para ksilenlerin verimi ve seçiciliği geniş olarak araştırılmıştır (Yu ve ark., 2021; Huang ve ark., 2020; Wang ve ark., 2019; Wu ve ark., 2014; Xu ve ark., 2009; Aboul-Gheit ve ark., 2004; Prakash ve ark., 1996).

12-MR kanallı zeolitler kullanılması, ksilenin daha fazla metillenmesine ve kok oluşturarak daha hızlı deaktivasyona yol açmaktadır. Bunun aksine, 8-MR kanallı zeolitler tolüen metilasyonunu kısıtlayarak sadece aromatik olmayan hidrokarbonlar oluşturmak için uygun bulunmuştur. Sonuç olarak, sadece 10-MR kanallı orta gözenek boyutlu zeolitler, tolüenin metilasyonu için yüksek katalitik seçicilik ve aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır (Huang ve ark., 2020; Zhou ve ark., 2017).

Ksilen izomerleri için ayırma işlemleri pahalıdır ve çok enerji talep etmektedir (örneğin, kristalleştirme veya adsorpsiyon yöntemleri) ve bu maliyetler, yüksek para seçiciliğe sahip katalizörler ile azaltılabilir. Tolüen metilasyonunda p-ksilen seçiciliğini arttırmak için prosedürler, zeolitlerin tuzlarla modifiye edilmesi, tetraetil ortosilikatın (TEOS) zeolit yüzeyinde biriktirilmesi ve kristal boyutunun uyarlanmasıdır. Bu katkı ile tolüen metilasyonunda p-ksilenin seçiciliğini kontrol eden faktörleri farklı yapı tiplerine

sahip orta gözenek boyutlu zeolitler üzerinde araştırmalar devam ediyor (Ahn ve ark., 2015).

Son yıllarda nanoteknolojinin gelişmesiyle beraber para seçimliliği artırmak için tolüen metilasyonunda kullanılan orta gözenekli zeolitlerin nanoboyutlu yapıları üzerine çalışmalar başlatılmıştır. Bu plan doğrultusunda Zhao ve ark. (2010) nano ölçekli ZSM-5 yapısına Pt, Pd, Co ve Ni gibi iyi hidrojenasyon özelliklerine sahip metallerin yüklenmesi üzerine çalışmışlar. Pt, Pd, Co, Ni metal ile modifiye edilmiş nano ölçekli ZSM-5 katalizörü, 100-400 saat sonra bile mükemmel kararlılık göstermiş ve p-ksilen seçimliliğinin %98.3'ten fazla, tolüen dönüşümünün ise %20 olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %3 SiO₂ içeren P-Mg ile modifiye edilmiş katalizörler de 500 saatten fazla kararlılık gösterse bile p-ksilen seçimliliğinin %90'dan daha az olduğu görülmüştür. SiO₂ miktarının artırılması, katalizörü, nispeten kısa bir sürede deaktive etmiş, ancak para-seçiciliğini %99.5'e kadar arttırmıştır.

Nano ölçekli ZSM-5 katalizörüne Pt metalinin modifiye edilmesiyle de katalizör kararlılığının arttığı Zhao ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada ortaya çıkmıştır. 500 saat alıştırma sonrasında bile >%98 para seçiciliği ve %22.0-23.0 tolüen dönüşümü sağlanmıştır. Sonuçlar, %0.3 Pt modifiye edilmiş nano ölçekli HZSM-5 katalizörlerine göre stabilitede önemli bir artışım, esas olarak Pt parçacıklarının iyi hidrojenasyon özelliklerinden kaynaklandığını göstermektedir.

Ahn ve ark. (2013) tolüenin metilasyonu reaksiyonunda, orta gözenekli HZSM-5 ve HZSM-11 ve büyük gözenekli zeolit HMOR ve HBEA'ler içeren farklı gözenek geometrilere sahip dört asidik zeoliti araştırmışlar.

Morsi ve ark. (2014) orta gözenek boyutuna sahip ZSM-5 katalizörü üzerine %2.5, %5 ve %10 Sr yükleyerek tolüen metilasyonunda denemişler. Deneyler, sabit yataklı reaktörde, 300°C-500°C arasındaki reaksiyon sıcaklıklarında, 4:1 metanol: tolüen oranı ve %0.01 N-Oktil-N-benzil-N-metil glisin kullanarak gerçekleştirilmiştir. %2.5 Sr/ZSM-5 katalizörünün 500°C'de en yüksek tolüen dönüşümü, en düşük p-ksilen seçimliliği ve en yüksek m-ksilen seçimliliğine sahip olduğunu, %10 Sr/ZSM-5 katalizörünün ise p-ksilen üretimi için en yüksek seçimlilik gösterdiği bulunmuştur. Sonuçlar tolüenin alkilasyon veriminin, p-ksilen ve o-ksilen seçimliliğinin N-oktil-N-benzil-N-metil glisin ilavesiyle artmasını göstermiştir.

Başka bir çalışmada, Wu ve ark. (2014) tolüenin metilasyonunda kullanılmak üzere ZSM-5 zeoliti farklı parçacık boyutunda sentezlendi ve SiO₂, P₂O₅, MgO ile modifiye edildi. Yüzeyde toplanmış 3 µm küresel kristal parçacıklar ile modifiye edilmiş

ZSM-5-C numunesi, en yüksek aktivite göstermiştir. Bu katalizör, daha kısa kanalları ve daha büyük tanecikler arası gözenekleri sayesinde üç numune arasında en iyi stabiliteyi göstermiş ve 50 saat çalıştırdıktan sonra başlangıç dönüştürümünün %79'unu koruduğu görülmüştür.

Nano boyutlu ZSM-5 katalizörlerine SiO₂, P₂O₅, MgO modifikasyonu ve tolüenin metanol ile şekil seçici metilasyonunda gösterdikleri katalitik davranışları Tan ve ark. (2014) tarafından araştırılmıştır. MgO ile kaplama, aynı oksit içeriğine sahip SiO₂ veya P₂O₅ modifikasyonuna kıyasla (asit ağırlıkça <%9) asit bölgelerinin pasifleştirilmesinde ve gözenek açıklıklarının daraltılmasında daha etkilidir. Tek bir metal oksidin modifikasyonu, dış yüzey asidi bölgelerini tamamen pasifleştiremez ve aynı anda gözenek açıklıklarını uygun ölçüde daraltamaz. Bu nedenle para-ksilen seçimliliği, en yüksek oksit yüklemesinde bile %90'ı geçemez. SiO₂, P₂O₅ ve MgO oksitlerinin kombinasyonu ile yapılan modifikasyon, harici yüzey asidi bölgelerini etkili bir şekilde ortadan kaldırmış ve aynı anda daha yüksek bir para seçiciliğine (%98) yol açan gözenek açıklıklarının oluşumunu sağlamıştır.

Ahn ve ark. (2015) yaptıkları çalışmaya göre p-ksilen, tolüenin doğrudan metilasyonu, ksilenlerin izomerleşmesi ve çok alkillenmiş aromatik moleküllerden hafif hidrokarbonların giderilmesi şeklinde gerçekleşen üç ana reaksiyon yoluyla oluşmaktadır. P-ksilen oluşum oranı ve seçimliliği, orta gözenek boyutlu zeolitler üzerindeki her üç reaksiyonda reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artmıştır. Büyük moleküllü reaksiyon ürünlerinin zeolit gözeneklerinde birikmesi ve yüksek sıcaklıklarda zeolit gözeneklerinde önemli ölçüde tutulması bu moleküllerin izomerleşme ve dealkilasyon reaksiyonlarının artmasıyla p-ksilen seçimliliğinin arttığı görülmüştür.

Seo ve ark. (2018) yan zincirli alkillenmiş ürünlerin verimini iyileştirmek için, Cs yüklü fojasit katalizörü (Cs-X) üzerinden 425°C'de metanol ile tolüenin yan zincir alkilasyona CO₂ etkisini araştırmışlar. Reaksiyon sırasında CO₂ ilavesi, oluşan hidrojenin ters su-gaz kaydırma reaksiyonu ile uzaklaştırılmasını kolaylaştırmış ve ürün verimini arttırmıştır. CO₂ ilavesi, stiren/etilbenzen ve a-metilstiren/izo-propilbenzen dahil olmak üzere daha yüksek yan zincir alkilasyon ürünleri elde edilmesine yardımcı olmuştur. Ayrıca, CO₂ girişinin, reaksiyon sırasında ürün akışında daha az H₂ oluşumuna neden olduğu görülmüştür.

Wang ve ark. (2019) IM-5 zeolitini farklı miktarlarda fosfor türleri ile modifiye etmiş ve fosforun IM-5 zeolit (P-IM-5) içine sokulmasının etkisini tolüenin metanol ile alkilasyonu üzerinde değerlendirmişler. Örnekler XRD, TEM, N₂ fiziksel adsorpsiyon,

31P sihirli açılı dönen nükleer manyetik rezonans, endüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi, amonyağın sıcaklık programlı desorpsiyonu, piridin-FTIR ve reaksiyondan sonra termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, zeolit yapısının değişmediğini, ancak artan fosfor yüklemesi ile toplam asit bölgelerinin miktarının azaldığını göstermiştir. Fosforla modifiye edilmiş IM-5 numuneleri, toluenin metanol ile alkilasyonu üzerinde ana zeolitten çok daha yüksek stabilite sergilemiş ve eklenen optimum fosfor miktarı ağırlıkça %0.5 olmuştur. Mükemmel katalitik performansa, kok oluşumunu baskılayan fosfor modifikasyonu üzerine B/L asit bölgelerinin düşük oranının neden olduğu düşünülmüştür.

Yu ve ark. (2021) sezyum iyon değişiminden önce veya sonra Cs/X katalizörlerine bilyeli öğütme işlemi yaparak sentezlenen katalizörleri toluenin metilasyonu reaksiyonunda denemişler. Yapılan karakterizasyon sonuçları (piridin-FTIR, XPS ve katı NMR gibi), bilyeli öğütmenin, katalizörün bu iki farklı hazırlama prosedüründe ayrı bir rol oynadığını göstermiştir. Sezyum modifikasyonundan sonra gerçekleştirilen bilyeli öğütme, Cs/X yapısı ve asit-baz özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir, bu da toluenin metanol ile yan zincir metilasyonu için katalitik performansın artmasıyla sonuçlandığı görülmüştür. Ayrıntılı araştırmalar, bilyeli öğütmenin oksitler ve moleküler elekler arasındaki etkileşimi yoğunlaştırdığını ortaya koymuş ve bu, yalnızca Cs türlerinin dağılımını arttırmakla kalmamış, aynı zamanda bazı zayıf temel merkezler de oluşturduğu bulunmuştur. Bu yeni aktif bölgeler, yan zincir metilasyon reaksiyonunu desteklemeye yardımcı olmaktadır. Bununla birlikte, aşırı bilyeli öğütme, zeolit mikro gözeneklerin kaybolmasına yol açtığı ve böylece yan zincir metilasyon aktivitesini devre dışı bıraktığı düşünülmektedir. Bu da, mikro gözenekliliğin yan zincir metilasyonunda anahtar bir rol oynadığı ve bireysel temel merkezlerin bu reaksiyonu katalize edemediğini göstermiştir.

Yukarda yapılan kaynak araştırmalarından görüldüğü üzere, orta gözenek boyutuna sahip normal ve nano ölçekli zeolitlere farklı metal/metal oksit modifikasyonları yapılarak toluenin metilasyonunda denenmiştir. Ancak metal veya bimetal nanoparçacık modifiye edilmiş zeolitlerin toluen metilasyonunda kullanılmasına literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmamızda ıslak kimyasallar yöntemiyle sentezlenmiş Cu, Ni, Ag metal ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetal nanoparçacıklarının orta gözenek boyutuna sahip ZSM-5, FER ve SAPO-11 zeolitlerine modifikasyonu yapılmış ve toluenin metilasyon reaksiyonunda farklı sıcaklık ve akış hızlarında test edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneyde kullanılan kimyasallar, metal ve bimetal nanoparçacıkların sentez basamakları, metal/bimetal nanoparçacıkların zeolitlere modifikasyonu bu bölümde açıklanmıştır. Ayrıca, hazırlanan katalizörlerin tolüenin metilasyon reaksiyonunda test edilmesi, deney sistemi, kullanılan parametre, karakterizasyon ve analiz yöntemleri anlatılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Cu, Ni, Ag, Cu/Ag, Ni/Ag metal ve bimetal nanoparçacıkların sentezinde Sigma-Aldrich'den temin edilmiş $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (%98), Merck'ten satın alınmış AgNO_3 ($\geq\%99.5$), Acros Organics'den temin edilmiş $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%99) ve Merck firmasından temin edilmiş L-treonin amino asidi ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$, $\geq\%99$) ve sodyum borhidrür (NaBH_4) kullanılmıştır. Nanoparçacıkların sentezinde kullanılan kimyasalların bazı özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir:

Çizelge 3.1. Nanoparçacıkların sentezinde kullanılan kimyasalların özellikleri

Kimyasal	Firma	Saflığı	Özellikler		
			Molekül Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (g/ml)	Erime Noktası (°C)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	%98	241.6	2.05	114
AgNO_3	Şahinler Kimya Ltd	$\geq\%99.5$	169.87	4.35	212
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	%99	290.80	2.050	56
L-treonin	Merck	$\geq\%99$	119.12	1.3	345.8
NaBH_4	Merck	%99	37.83	1.07	500


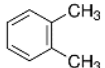
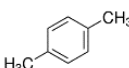

Bu nanoparçacıkların zeolitlere modifiye edilmesi için bazı zeolitler kullanılmıştır. Zeolyst firmasından ZSM-5, Alfa Aesar firmasından FER ve ACS Material firmasından temin edilen SAPO-11 zeolitlerinin bazı özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir:

Çizelge 3.2. Kullanılan zeolitlerin özellikleri

Zeolit	Yüzey Alanı (m ² /g)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı (kütlece%)	Firma	İyon Durumu
ZSM-5 (CBV28014)	400	280	Zeolyst	Amonyum
FER	400	20	Alfa Aesar	Amonyum
SAPO-11	≥180	6/48	ACS Material	Hidrojen

GC-MS’de standart piklerin belirlenmesi ve tolüenin metilasyon reaksiyonunda besleme olarak kullanılması için Merck firmasından orto-ksilen (≥%98), para-ksilen (≥%98) ve metanol, Sigma-Aldrich’den meta-ksilen (≥%99), Carlo Erba firmasından tolüen temin edilmiş olup özellikleri Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Tolüenin metilasyonunda kullanılan kimyasalların özellikleri

Bileşik	Molekül Yapısı	Firma	Saflığı	Özellikler			
				Molekül Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk(25°C.g/ml)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Tolüen		Carlo Erba	≥%98	92.14	0.87	-95	110.6
Metanol	CH ₃ -OH	Sigma-Aldrich	≥% 99.7	32.04	0.7900	-97	64.6
Orto-ksilen		Sigma-Aldrich	≥%98	106.16	0.88	-25	144
Para-ksilen		Aldrich (Chemistry)	≥%97	106.16	0.86	13	138
Meta-ksilen		Aldrich (Chemistry)	≥%99	106.16	0.86	-48	139

3.2. Metal/bimetal Nanoparçacıkların Sentezi

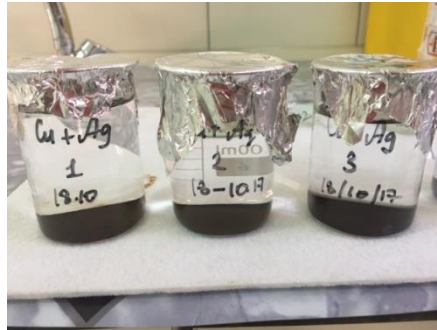
Islak kimyasallar yöntemi ile metal/bimetal nanoparçacıklardan örneğin, Cu/Ag nanoparçacıkları sentezlemek için 0.01M AgNO₃, 0.01M Cu(NO₃)₂, 0.02M l-treonin ve 0.01M NaBH₄’ün 100 ml hacimsel stok çözeltileri hazırlanmıştır. AgNO₃ ve Cu(NO₃)₂ stok çözeltilerinden 0.5 ml alınarak üzerine kaplama malzemesi olan 2.0 ml l-treonin ilave edilmiş ve 100 ml’e tamamlanarak 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. L-treonin molekülleri, yapılarındaki amino grupları yoluyla nanoparçacık

yüzeylerinde doğal fiziksel adsorpsiyona uğrayarak NP'ların büyümesine ve şekillenmesine yardımcı olmaktadır. Hazırlanmış çözeltili indirgeyici olarak 0.5 ml NaBH_4 eklenmiş ve NaBH_4 ilave edilmesiyle beraber çözeltinin rengi şeffaftan siyaha dönüşmüştür. Bu da Cu/Ag bimetal nanoparçacıkların oluştuğunu ve NaBH_4 'ün bu çalışma için doğru indirgeyici olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 3.1'de NaBH_4 ilave edildikten sonra çözelti renginin şeffaftan siyaha dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 3.1. (a) NaBH_4 eklenmeden önce ve (b) sonra çözeltinin renk değişimi

Daha sonra homojen ve iyi dağılmış bimetalik nanoparçacıkların kararlı (stabil) hale gelmesi için hazırlanmış numune 24 saat $75\text{-}85^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda etüvde bekletilmiştir. Fırından çıkan çözeltilerde nanoparçacıkların dibeye çöktüğü Şekil 3.2'de görülmektedir. 85°C 'de bekletilen çözeltinin 75°C ile kıyaslandığında daha homojen ve şeffaf bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Diğer NP'lar için de benzer durum görüldüğü için bundan sonraki çalışmalarda fırında bekletme sıcaklığı 85°C olarak belirlenmiştir. Çözelti içinde dibeye çöken nanoparçacıklar süzildikten sonra $100\text{-}110^\circ\text{C}$ 'de etüv içerisinde kurutulmaya bırakılmıştır.

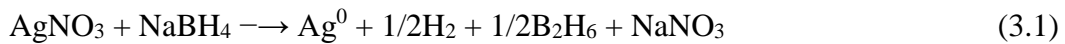


Şekil 3.2. Fırında bekletildikten sonra dibeye çökmüş Cu/Ag bimetal nanoparçacıklar

Cu, Ag, Ni, metal ve Ni/Ag bimetal nanoparçacıkların sentezleri de anlatılan bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen metal/bimetal nanoparçacıklar fırında kurutulduktan sonra kazınarak toplanmış ve TEM analizleri için hazırlanmıştır.

3.3. Metal /bimetal Nanoparçacıkların Zeolitlere Modifiye Edilmesi

Hazırlanmış metal ve bimetal NP'lara zeolitlerin modifiye edilmesi nanoparçacıkların (NP) sentezi esnasında gerçekleştirilmiştir. Bununla da nanoparçacıkların, zeolit yapısının gözeneklerinde ve yüzeyinde oluşumu sağlanmıştır. Bunun için, belli miktarda alınan metal tuzları bir beherde ultra saf su içerisinde çözülmüştür. Üzerine 0.2 gram zeolit ilave edilmiş ve karıştırıcıda 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma esnasında behere kaplama ajanı olarak 0.2 mL l-treonin amino asidi ilave edilmiş ve karıştırmaya 30 dakika daha devam edilmiştir. Daha sonra karıştırıcıdan alınan çözeltinin içerisine 1 mL NaBH₄ (0.01 M) indirgeyicisi ilave edilmiş ve karıştırma işlemine 20 dakika daha devam edilmiştir. İndirgeyicinin etkisiyle çözeltinin rengi beyazdan siyaha dönüşmüştür (Şekil 3.3). Bu şekilde zeolitlerin yüzeyinde olan metal tuzlarının indirgeyici ile reaksiyona girerek metal nanoparçacıklara kadar indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, örnek olarak Ag NP oluşumunu gösteren 3.1' nolu mekanizma ile gerçekleşmektedir:

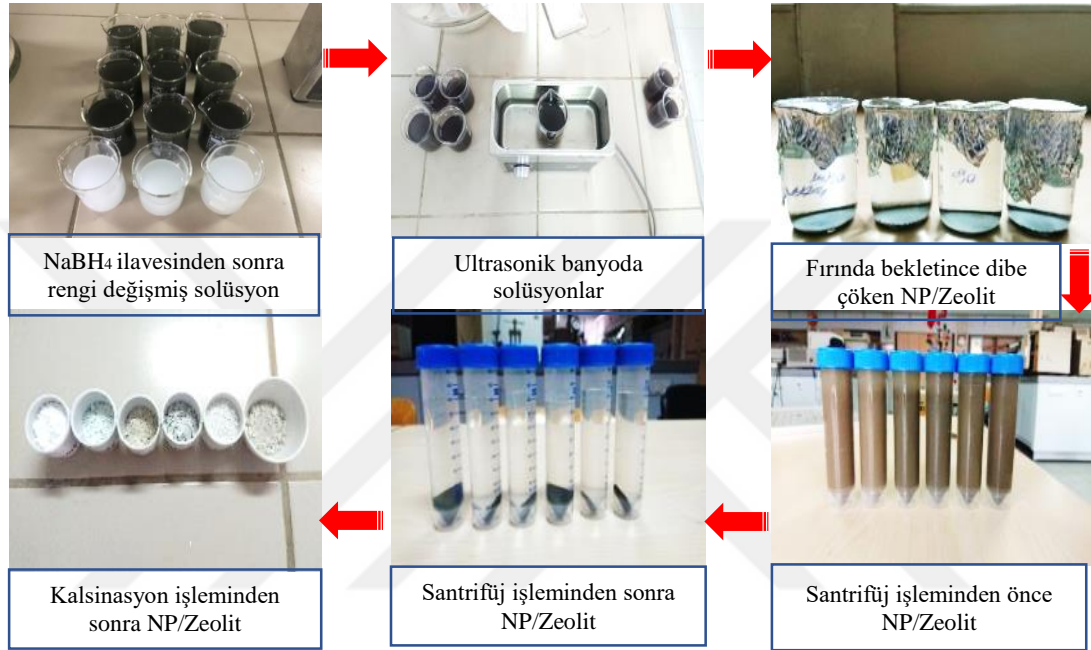


Bundan başka tez kapsamında hazırlanan Cu NP, Ni NP, Cu/Ag BMNP ve Ni/Ag BMNP'ler de aynı reaksiyon mekanizmasıyla nitrat tuzlarından indirgeyici kullanılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan H₂ ve B₂H₆ gazları sistemden uzaklaşmıştır.



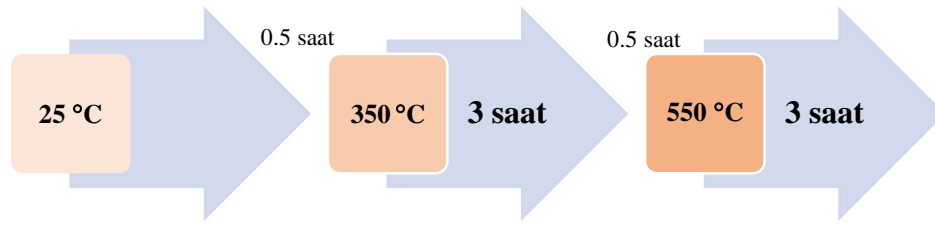
Şekil 3.3. NaBH₄ ilavesiyle çözelti renginin beyazdan siyaha dönüşmesi

Siyaha dönüşmüş çözeltiler ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu yöntemle hazırlanan numuneler 24 saat 85°C’de vakumlu fırında bekletilmiştir. 24 saat sonra fırından alınan numunelerde dibe çöken nanoparçacık modifiye edilmiş zeolit katalizörleri süzölmüş ve 3 kez santrifüj (500 rpm, 3 dk) yapılarak ultra saf su ile yıkanmıştır. Son olarak, 200°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuş ve numune kaplarına yerleştirilmiştir. Bu basamaklar resimler halinde Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4. Zeolit destekli metal nanoparçacıkların sentez aşamaları

Kurutmanın ardından, katalizörlere yüzeyindeki uçucu bileşenleri, karbon içerikli yapıları, gözeneklerin derinliklerindeki nemi uzaklaştırarak gözenekleri açmak için Şekil 3.5’te gösterilen kalsinasyon sıcaklık programı kullanılarak kalsinasyon yapılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan NaNO₃ veya reaksiyonun seyrine göre oluşabilecek B(OH)₃ kalsinasyon sırasında uygun olarak 380°C ve 300°C’de bozunarak yapıdan uzaklaştırılmıştır. Hazır durumda olan toz katalizörlerden 10 ton/cm² basınç altında pelletler hazırlanmış ve böylece üretilen malzeme reaksiyon için hazır duruma getirilmiştir. Şekil 3.6’da toz ve pellet halinde katalizörler gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Kalsinasyon sıcaklık programı



Şekil 3.6. Toz ve pellet katalizörler

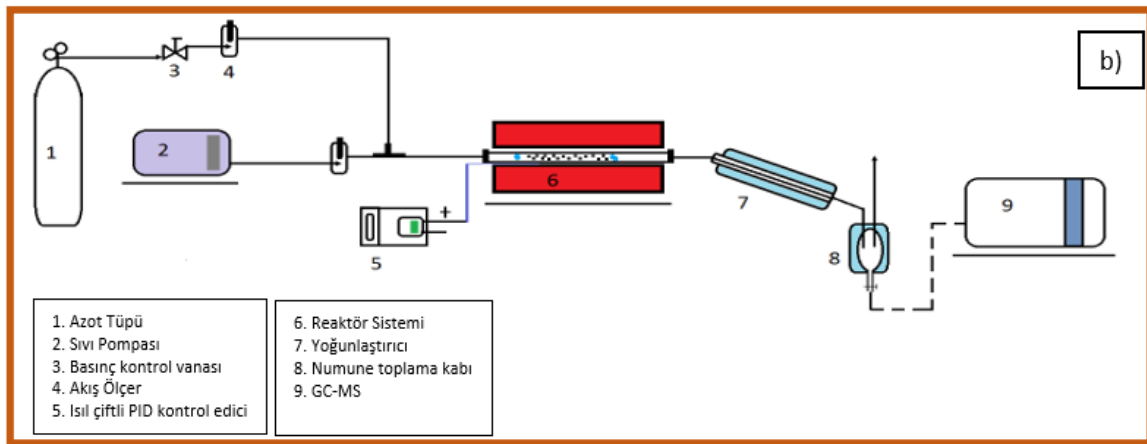
Yukarda anlatılan yöntemle ZSM-5, FER ve SAPO-11 zeolitlerine Cu, Ag, Ni, Cu/Ag, Ni/Ag metal/bimetal nanoparçacıkları modifiye edilmiştir. Sentezlenen bu katalizörler Çizelge 3.4'te gösterildiği gibi kodlanmış ve tez içinde bu kodlama ile kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Kullanılan katalizör kodlarının açılımı

Katalizör Kodu	Katalizör Tanımı	Zeolit
ZSM-5	Metal NP yüklenmemiş ZSM-5 zeolit pelletleri	ZSM-5 Zeolit
Cu/ZSM-5	Cu NP içeren ZSM-5 zeolit pelletleri	
Ag/ZSM-5	Ag NP içeren ZSM-5 zeolit pelletleri	
Ni/ZSM-5	Ni NP içeren ZSM-5 zeolit pelletleri	
Cu/Ag/ZSM-5	Cu ve Ag BMNP içeren ZSM-5 zeolit pelletleri	
Ni/Ag/ZSM-5	Ni ve Ag BMNP içeren ZSM-5 zeolit pelletleri	
FER	Metal NP yüklenmemiş FER zeolit pelletleri	FER Zeolit
Cu/FER	Cu NP içeren FER zeolit pelletleri	
Ag/FER	Ag NP içeren FER zeolit pelletleri	
Ni/FER	Ni NP içeren FER zeolit pelletleri	
Cu/Ag/FER	Cu ve Ag BMNP içeren FER zeolit pelletleri	
Ni/Ag/FER	Ni ve Ag BMNP içeren FER zeolit pelletleri	
SAPO-11	Metal NP yüklenmemiş SAPO-11 zeolit pelletleri	SAPO-11 Zeolit
Cu/SAPO-11	Cu NP içeren SAPO-11 zeolit pelletleri	
Ag/SAPO-11	Ag NP içeren SAPO-11 zeolit pelletleri	
Ni/SAPO-11	Ni NP içeren SAPO-11 zeolit pelletleri	
Cu/Ag/SAPO-11	Cu ve Ag BMNP içeren SAPO-11 zeolit pelletleri	
Ni/Ag/SAPO-11	Ni ve Ag BMNP içeren SAPO-11 zeolit pelletleri	

3.4. Tolüenin Metilasyon Reaksiyonu

Hazırlanan katalizörlerden pelletler hazırlanarak tolüenin metilasyon reaksiyonunda test edilmek üzere sisteme yüklenmiştir. Tolüen, hazırlanan katalizörlerle sürekli akım sabit yatak katalitik reaktör sisteminde, aşağıda gösterilen metilasyon reaksiyonuna tabii tutulmuştur. Deney esnasında molar bileşimi 2:1 olan tolüen: metanol beslemesi yüksek basınç sıvı kromatografi pompası (HPLC) yardımıyla $WHSV=1-4st^{-1}$ (weight hourly space velocity) boşluk hızlarında sisteme verilmektedir. Taşıyıcı gaz olarak, basınçlı tüplerden kütleli akış ölçer yardımıyla reaktöre N_2 gazı verilmektedir. Sıvı ve gaz akımı reaktöre girmeden önce birleştirilip gaz sızdırmaz bağlantıları olan 30 cm uzunluk ve 1 cm çapında paslanmaz çelikten hazırlanmış reaktöre beslenmektedir. Bir yüksek sıcaklık fırını içine yerleştirilmiş katalitik reaktörü belirlenen sıcaklıkta kalmasını sağlamak için PID sıcaklık kontrol edici kullanılmıştır. Deney sırasında eşzamanlı olarak reaktörün dış yüzeyindeki sıcaklığı ölçmek için Ni-Cr-Ni ısı çiftleri kullanılmıştır. Hazırlanan katalizör pelletlerinden 1 g (2 cm^3) tartılarak sabit yataklı reaktörün izoterm bölgesine yerleştirilmiştir. Sıcaklığın ve reaktanın homojen dağılımını sağlamak için katalizör yatağının ön kısmına seramik parçacıklar yerleştirilmiştir. Reaksiyon gerçekleştiğinde katalizörlerin ve önüne yerleştirilmiş bu seramik parçacıkların reaktanla beraber sürüklenmesini engellemek amacıyla katalizör yatağının önüne ve arkasına destek için özel elekler yerleştirilmiştir. Katalizör yerleştirilerek hazır duruma getirilmiş reaktör, borusal yüksek sıcaklık fırının içinden geçirilerek bir ucu yoğunlaştırıcıya ve diğer ucu besleme hattına sızdırma yapmayacak bir şekilde bağlanmıştır. Şekil 3.7'de metal/bimetal nanoparçacıkla modifiye edilmiş zeolit katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonunda kullanılan deney sisteminin resmi ve akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.7. Tolüenin metilasyon reaksiyonunun gerçekleştiği a) deney sistemi ve b) akım şeması

Deneye başlamadan önce, sisteme yüklenen katalizörlerin 500°C’de, 5 ml/dk N₂ akış hızında yarım saat süreyle aktivasyonu yapılmıştır. Aktivasyon işleminden sonra katalizörler, artık istenilen sıcaklıkta deney yapmaya hazır hale gelmiştir. Reaksiyon girdileri olan tolüen ve metanol karışımı sisteme 0.033 ml/dk, 0.067 ml/dk, 0.1 ml/dk ve 0.13ml/dk olarak 4 farklı akış hızında beslenmektedir. Hazırlanan bu katalizörler üzerinde tolüenin metilasyon reaksiyonu 300°C, 400°C, 500°C sıcaklıklarda denenmiştir. Reaksiyon sonucu buhar halinde reaktörden çıkan ürünler, çeket kısmından -10°C’de

etilen glikolle sirküle edilen yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılmıştır. Cam faz ayırıcıda gaz ürünler atmosfere, sıvı ürünler ise aşağıda birikmiştir. WHSV'e uygun olarak belirli aralıklarla toplanan sıvı ürünlerin analizi 30 metre uzunluğunda, 0.32 mm iç çapında, 0.25 µm film kalınlığında ZB-WAX kolona sahip GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Oluşan ürünler tanımlanmış ve elde edilen ksilenlerin verimi, ksilen izomerlerinin seçiciliği, p-ksilen/m-ksilen oranı ve tolüenin dönüşümü hesaplanmıştır. Aynı sıcaklık, akış hızı ve katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler 4 tekrar olmakla elde edilmiş ve GC-MS analizinde her birinin alanlarının ortalamaları hesaplanarak yekun değer olarak kabul edilmiştir.

3.5. Kullanılan Parametre Hesapları

Çalışmada kullanılmış bazı parametre hesapları aşağıda verilmiştir:

1. Boşluk hızı (WHSV): Sıvı besleme ürünleri aşağıdaki formülle hesaplanmış $WHSV=1-4st^{-1}$ boşluk hızlarında (weight hourly space velocity) pompa yardımıyla reaktöre beslenmiştir. Formülde $2cm^3$ reaktöre yüklenen 1 gram katalizörün hacmidir.

$$WHSV = \frac{Q_{besleme}}{V_{katalizör}} \quad (3.2)$$

$$WHSV=1st^{-1}(\text{WHSV1}) \text{ için; } Q_{besleme} = 1st^{-1} * 2cm^3 * \frac{1st}{60dk} = 0.033 \frac{ml}{dk}$$

$$WHSV=2st^{-1}(\text{WHSV2}) \text{ için; } Q_{besleme} = 2st^{-1} * 2cm^3 * \frac{1st}{60dk} = 0.067 \frac{ml}{dk}$$

$$WHSV=3st^{-1}(\text{WHSV3}) \text{ için; } Q_{besleme} = 3st^{-1} * 2cm^3 * \frac{1st}{60dk} = 0.1 \frac{ml}{dk}$$

$$WHSV=4st^{-1}(\text{WHSV4}) \text{ için; } Q_{besleme} = 4st^{-1} * 2cm^3 * \frac{1st}{60dk} = 0.13 \frac{ml}{dk}$$

2. Tolüen dönüşümü: Tez kapsamında belirlenen katalizörler üzerinde tolüenin metilasyonu tepkimelerinden elde edilen sıvı ürünlerin ve beslemelerin GC-MS analizleri yapılmıştır. Yapılan GC-MS analizleri sonucunda elde edilen kromatogramlarda oluşan piklerin altında kalan alanlar detektör cevap faktörü kullanılarak kütlece % değerlere çevrilmiştir. Besleme içerisinde bulunan tolüen ile, ürünlerin içerisinde bulunan reaksiyona girmeyen tolüenin kütlece yüzdesi kullanılarak % tolüen dönüşümü aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%Tolüen Dönüşümü = \frac{Beslemedeki tolüen - Üründeki tolüen}{Beslemedeki tolüen} \times 100 \quad (3.3)$$

3.Verim: Tepkime sonucu oluşan herhangi bir ürünün verimini hesaplamak için aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır:

$$\%Ksilen Verimi = \frac{Toplam Ksilenler}{Beslemedeki Tolüen Miktarı - Ürünlerdeki Tolüen Miktarı} \times 100 \quad (3.4)$$

4. Seçimlilik: Sentezlenen maddeler arasında (örneğin: ksilenler) bir ürünün (örneğin: p-ksilenin) seçimliliğini hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$\%P - Ksilen Seçimliliği = \frac{Üründeki p-ksilen Mol Miktarı}{Üründeki Ksilen İzomerlerinin Toplam Mol Miktarı} \times 100 \quad (3.5)$$

3.6. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Yöntemleri

UV-vis: Islak kimyasallar yöntemiyle sentezlenen metal ve bimetallik nanoparçacık solüsyonlarının UV analizleri 300-800 nm aralığında bir Shimadzu UV-1700 markalı UV-vis spektroskopi analiz cihazı ile yapılmıştır. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopi ile bir ışın demetinin numuneden geçtikten veya yansıtıldıktan sonraki ışınının şiddetindeki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması numune tarafından absorplamanın arttığını göstermektedir.

TEM (Transmisyon elektron mikroskobu): TEM analiziyle sentezlenen nanoparçacıkların boyutları, geometrik şekli, kristalliyi ve parçacıklar arası etkileşim hakkında bilgi elde etmek amacıyla nanomalzemeleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır. TEM, yüksek bir çözünürlüklü yapısal ve kimyasal karakterizasyon aracıdır. Kristalli numunelerdeki atomları, atomlar arası mesafeden daha küçük, 0.1 nm'ye yakın çözünürlüklerde doğrudan görüntüleme yeteneğine sahiptir. Bir elektron ışını ayrıca ~ 0.3 nm'den daha küçük bir çapa odaklanabilir, böylece tek bir nanokristalden kantitatif kimyasal analiz yapılabilir (Kumar ve ark., 2018).

Elektron mikroskopisi, 200kV hızlanma geriliminde çalıştırılan bir Soğuk Alan Emisyonu Hitachi HF 2000 transmisyon elektron mikroskobu ile yapıldı. Ölçümler için küçük bir miktarda ince toz (20 ile 30 mg) metanol içinde ultrasonik olarak dağıtıldı. Bu işlem, toplanmış parçacıkları ayırdı. Elde edilen, yüksek oranda seyreltilmiş

süspansiyonun bir damlası bakır bir ızgaraya uygulandı ve çözücünün buharlaşmasına izin verildi (Kuila ve Ilias, 2013).

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi): Katalizörlerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SEM görüntüleri kullanıldı ve numunelerin elementel analizi, Zeiss Evo Ls 10 mikroskobu kullanılarak bir enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDX) analizi ile gerçekleştirilmiştir.

XRD (X-Ray Diffraction): Kristalli malzemelerin kristal yapılarını belirlemek için yararlı ve yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemle, sentezlenen partiküllerin kristal yapılarında belirli yüzdelerde olan element ve bileşikler de saptanabilmektedir (Kumar ve ark., 2018). Sentezlenen zeolit destekli metal ve bimetal NP'larda zeolitlerin kristal yapısını ve metallerin fazını belirlemek için Shimadzu XRD-6000 marka analiz cihazı kullanılarak XRD analizleri yapılmıştır. Katalizörlerden alınan 300 mg örnek tartılmış, öğütülmüş ve XRD analizi için hazırlanmıştır. Ölçümler, oda sıcaklığında 10°-80° aralığında 0.03 adım ve CuK α radyasyon kaynağı ile gerçekleştirilmiştir.

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi): Metalik nanoparçacık yüzeyine bağlı olan fonksiyonel grupları belirleyen FT-IR spektrumları MATTSON 1000 markalı dönüşüm kızılötesi (FT-IR) cihazı kullanılarak analiz edildi. Analizden önce numune ilk başta ince öğütüldü ve 1:100 oranında potasyum bromür (KBr) ile seyreltilerek homojen toz haline getirildi. Daha sonra 13 mm'lik bir kalıba yerleştirilerek kalıplanan örnek, pelet numune tutucu üzerinde tutturularak FT-IR spektrumu çekildi. Spektrumlar çevre sıcaklığında 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

BET: Numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemine göre hesaplanmış gözenek boyut dağılımları Micromeritics 3Flex markalı azot adsorpsiyon analiz cihazı kullanılarak, 77 K'lık sıvı azot sıcaklığında yapılmıştır. Her analizden önce numuneler, izotermi etkileyebilecek herhangi bir nem belirtisini veya diğer gazları gidermek için vakum altında 6 saat boyunca 300°C'de vakumda bekletilmiştir. Yüzey alanı, Brunauer-Emmet-Teller (BET) denklemi kullanılarak adsorpsiyon izoterminden hesaplandı. BJH metoduna göre ise gözenek dağılımları hesaplanmıştır. Gözenek boyutu dağılımı, izotermi desorpsiyon izotermine uygulanan Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile belirlendi.

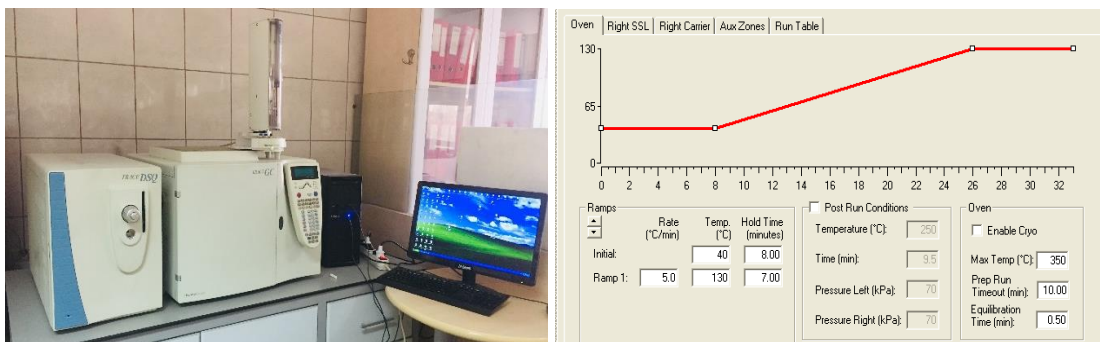
TGA: Numunelerin TGA analizleri, TGA55 marka Discovery Model DTA-TGA termal analiz cihazında 20°C/dak ısıtma hızında ve akış hızı 10 ml/dak olan azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütledeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi

ile ölçülmüştür. Numune alumina kroze içine konarak TGA cihazının terazisinde tartıldıktan sonra (5-20mg), 1000°C'ye kadar ısıtılarak, sıcaklığa göre kütle değişimi kaydedilmiştir.

EDXRF: Hızlı ve duyarlı olması, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar vermeme özelliklerinden dolayı zeolitlere modifiye edilen metal/bimetal nanoparçacıkların içerdikleri elementleri belirlemede EDXRF analizi kullanılmıştır. Analizler Rigaku NEXCG markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. EDXRF, analiz edilen örnekten elde edilen X ışınlarının enerjisini hesaplayarak elementleri tayin ederken gelen ışınlarını da sayarak element miktarlarının belirlenmesini sağlamaktadır.

3.7. Sıvı Ürünlerin Analizi

Deney sonucu oluşan sıvı ürünlerin analizi Şekil 3.8'de verilen Thermo Finnigan DSQ 250 marka GC-MS cihazında yapılmıştır. Cihazda, MS detektör, Zebron marka (ZB-WAX), 30 metre uzunluğunda, 0.32 mm iç çapında, 0.25 µm film kalınlığında ve 20°C–260°C sıcaklık aralığında çalışabilen kapiler kolon kullanılmıştır. Çizelge 3.3'te görüldüğü gibi ksilen izomerlerinin, özellikle para-ksilen ve meta-ksilen izomerlerinin kaynama sıcaklığı birbirine çok yakın olduğundan onların GC-MS'de oluşan karakteristik piklerini ayırmak çok zordur. Bu amaç doğrultusunda, 200'ü aşkın sıcaklık programı denenmiş ve son olarak Şekil 3.8'de verilen kolon sıcaklık programı kullanılarak izomer piklerini ayırmak mümkün olmuştur. Karakteristik piklerin ayrılması daha ayrıntılı 4.2.1 GC-MS sonuçları başlığı altında sıvı ürünlerin analizinde anlatılmıştır.



Şekil 3.8. GC-MS sistemi ve GC-MS kolon sıcaklık programı

Sıvı ürünler yukarıda verilen programa göre analiz edildikten sonra GC-MS'de Wiley kütüphanesinden yararlanarak oluşan piklerin ait oldukları ürünlerin tanımlanması yapılmıştır.

3.8. Kok Tayini

Sentezlenen toplam 18 adet katalizör, tolüenin metilasyon reaksiyonunda kullanıldıktan sonra üzerlerine biriken koku belirlemek için kok analizine tabii tutuldu. Bunun için ilk başta boş porselen krozelere sabit tartıma getirilmiştir. Reaksiyon deney sisteminde kullanılan 1 gram katalizör bu krozelere alınmış ve yüzeylerindeki nem ve reaktanların uzaklaştırılması için 6 saat 200°C’de fırında tutulmuştur. 6 saat geçtikten sonra katalizörler fırından alınarak soğuması için desikatörde yarım saat bekletildikten sonra ikinci kez tartım yapılmıştır. Daha sonra kurutma işlemi aynı koşullarda tekrar yapılmış ve üçüncü tartım alınmıştır. Bu işlem, katalizörler sabit tartıma gelinceye kadar devam ettirilmiştir. Katalizörler sabit tartıma geldikten sonra en son tartılan miktar m_1 olarak etiketlenmiştir. Daha sonra katalizörler kalsinasyon fırınında yüzeylerinde biriken koku yakmak için Şekil 3.9’daki sıcaklık programına tabii tutulmuştur.



Şekil 3.9. Katalizörlerin yüzeyinde biriken koku yakmak için kullanılan sıcaklık programı

Yakma işleminden sonra katalizörler soğuması için bir saat süreyle desikatörde bekletilmiş ve tartım yapılmıştır. Katalizör numunelerini, yakma işleminden sonra da sabit tartıma getirmek için yukarıda belirtilen koşullar uygulanmıştır. Sabit tartıma gelen katalizör kütlesi tartılmış ve bu miktar m_2 olarak işaretlenmiştir. Yakma işleminden önce ve sonra tartılan katalizörlerin yüzeylerinde biriken % kok miktarı aşağıda gösterilen eşitlik 3.6 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kok miktarı} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (3.6)$$

m_1 = Kurutma işleminden sonra tartılan katalizör kütlesi (g)

m_2 = Yakma ve kurutma işlemleri sonunda tartılan katalizör kütlesi (g)

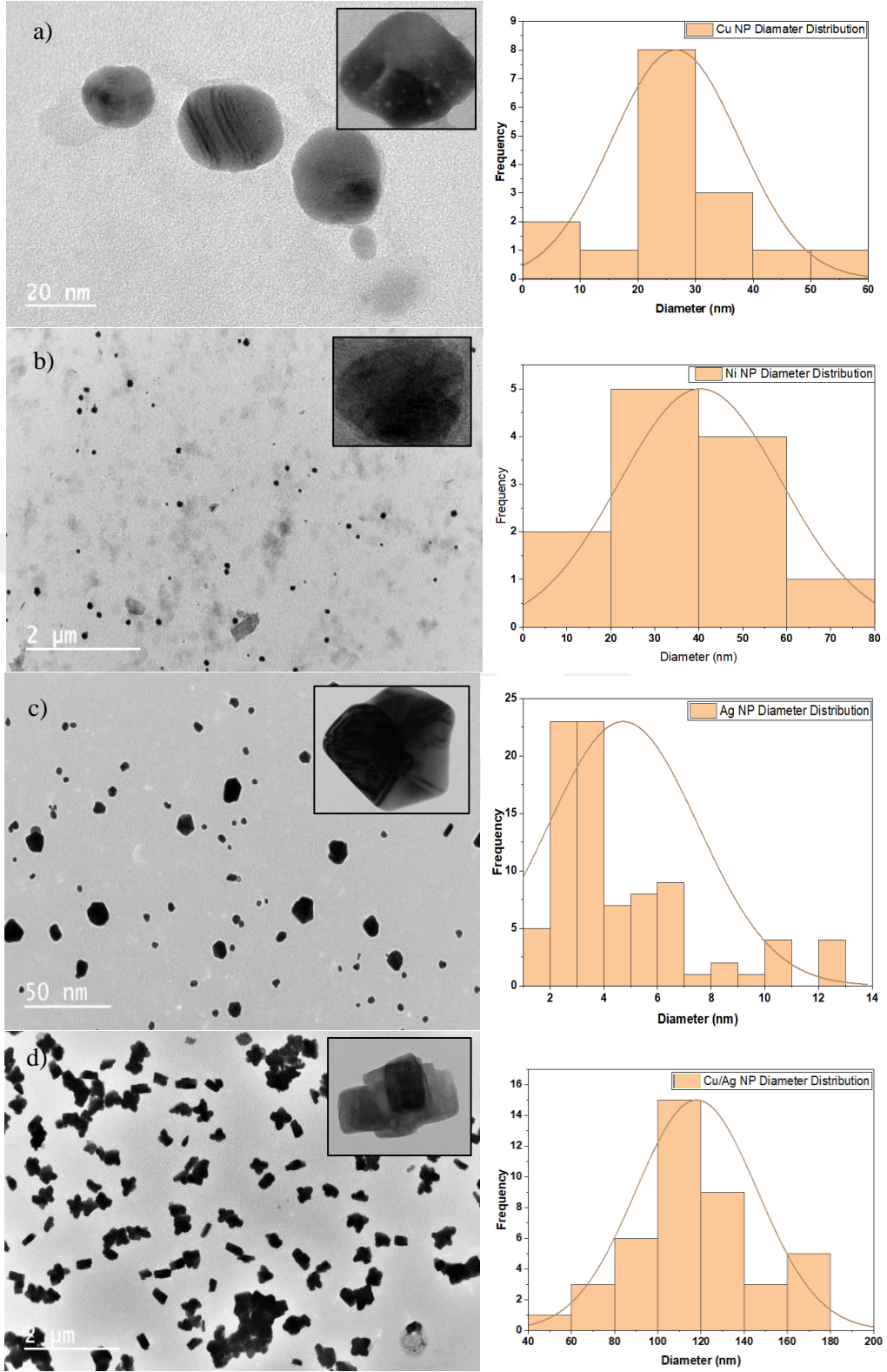
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Araştırma sonuçları ve tartışma bölümünde, sentezlenmiş ZSM-5, FER ve SAPO-11 destekli metal/bimetal nanoparçacık katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları, sıvı ürünlerin analizi ve katalizörlerin tolüenin metilasyon reaksiyonundaki katalitik test sonuçları ayrı ayrı başlıklar halinde verilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu başlığı altında verilen TEM analizi ile zeolit modifiye edilmeden önce nanoparçacıkların boyutları ve geometrik şekli incelenmiş, UV-vis analizi ile absorpsiyon spektrumları belirlenmiştir. Sentezlenen bu metal nanoparçacıkların zeolitlere modifikasyonundan sonra elde edilen katalizörlerin yüzey morfolojisi SEM analizi ile, katalizörlerin yapısındaki fonksiyonel gruplar FT-IR analizi ile ve katalizörlerin kristal yapıları ise XRD analizleri ile incelenmiştir. TGA analizi ile sıcaklığa bağlı kütle kaybı, XRF analizi ile ise yapının elemental analizi gerçekleştirilmiştir. BET analizinden elde edilen sonuçlara göre modifikasyondan önce ve sonra katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek açıklıkları kıyaslanmıştır. Katalizörlerin testleri başlığı altında, metal/bimetal nanoparçacık modifiye edilmiş zeolit katalizörleri ile gerçekleştirilen tolüenin metilasyonu reaksiyonu sonucunda elde edilen ksilen izomerlerinin verimi, özellikle sentezlenmesi önem arz eden para-ksilen ve orta-ksilenin seçiciliklerinin sıcaklık ve boşluk hızıyla değişim grafikleri verilmiştir. Bundan başka tolüenin dönüşümüne nanoparçacıkların modifikasyonunun, sıcaklığın ve boşluk hızının etkisi araştırılmış ve sonuçları bu başlık altında ele alınmıştır. Son olarak reaksiyondan sonra kullanılan katalizörlerin kok analizi yapılmış ve sonuçları ilgili bölümde değerlendirilmiştir.

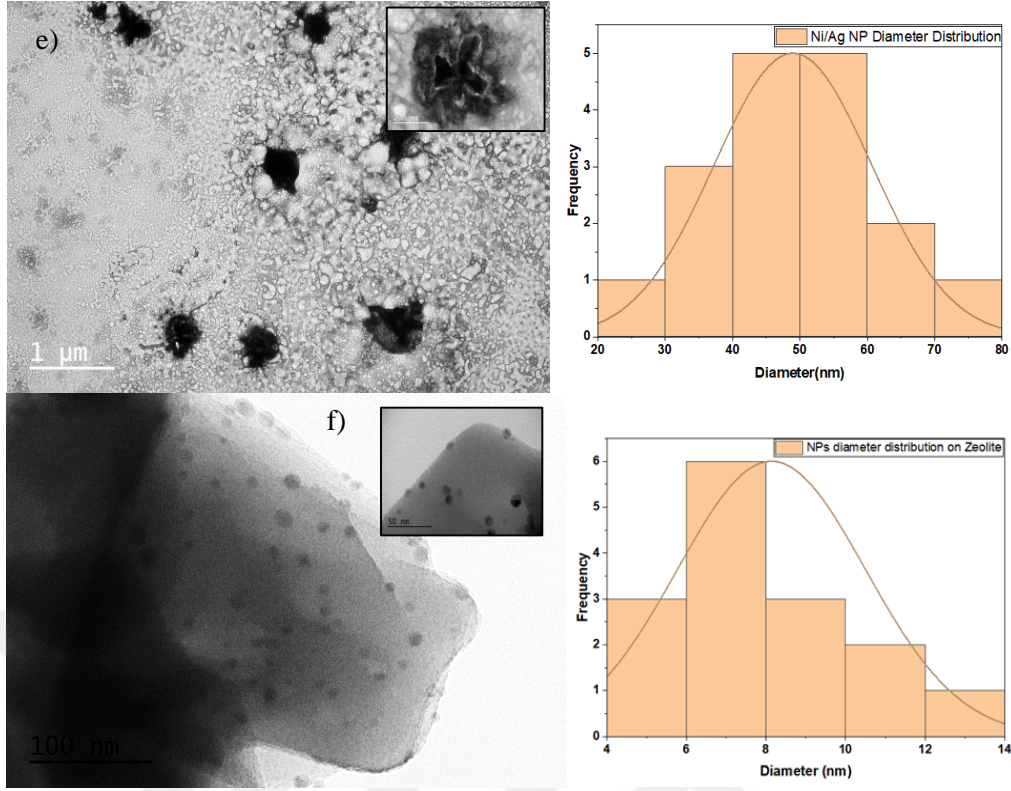
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu

4.1.1. TEM analiz sonuçları

Şekil 4.1'de ıslak kimyasallar yöntemiyle sentezlenmiş Cu, Ni, Ag metal nanoparçacıkların, Cu/Ag ve Ni/Ag bimetal nanoparçacıkların ve nanoparçacıkların zeolit yapısına yüklenebilirliğini göstermek amacıyla, örnek olarak Ag nanoparçacık modifiye edilmiş ZSM-5 zeolitinin TEM analiz sonuçları verilmiştir. TEM görüntülerinde yapılan incelemelerde farklı boyutlarda değişen nanoparçacıkların birbirlerine birleştiği veya dağınık bir şekilde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1. Hazırlanmış metal ve bimetal nanoparçacıkların TEM analiz sonuçları: a) Cu NPs, b) Ni NPs, c) Ag NPs, d) Cu/Ag NPs, e) Ni/Ag NPs f) Ag/ZSM-5 (Devamı arka sayfada)



Şekil 4.1 devamı. Hazırlanmış metal ve bimetel nanoparçacıkların TEM analiz sonuçları: a) Cu NPs, b) Ni NPs, c) Ag NPs, d) Cu/Ag NPs, e) Ni/Ag NPs f) Ag/ZSM-5

Şekil 4.1 (a) ve (b)'de Cu ve Ni'in serbest olarak bulunan 20-50 nm boyutlarda yuvarlak (küresel) NP'ları görülmektedir. Ag NP'ları (Şekil 4.1 (c))'da farklı çeşitte yuvarlak benzeri bir yapıya sahiptirler. Küçük Ag NP'ların üst üste toplanarak oluşturdukları 12 nm'ye kadar geniş bir dağılım boyutlarındaki nanoparçacıklara ilave olarak 2-4 nm boyutlarında çok sayıda dağılmış gümüş NP'larının yüzeyde çok sayıda dağıldığını da görmek mümkündür.

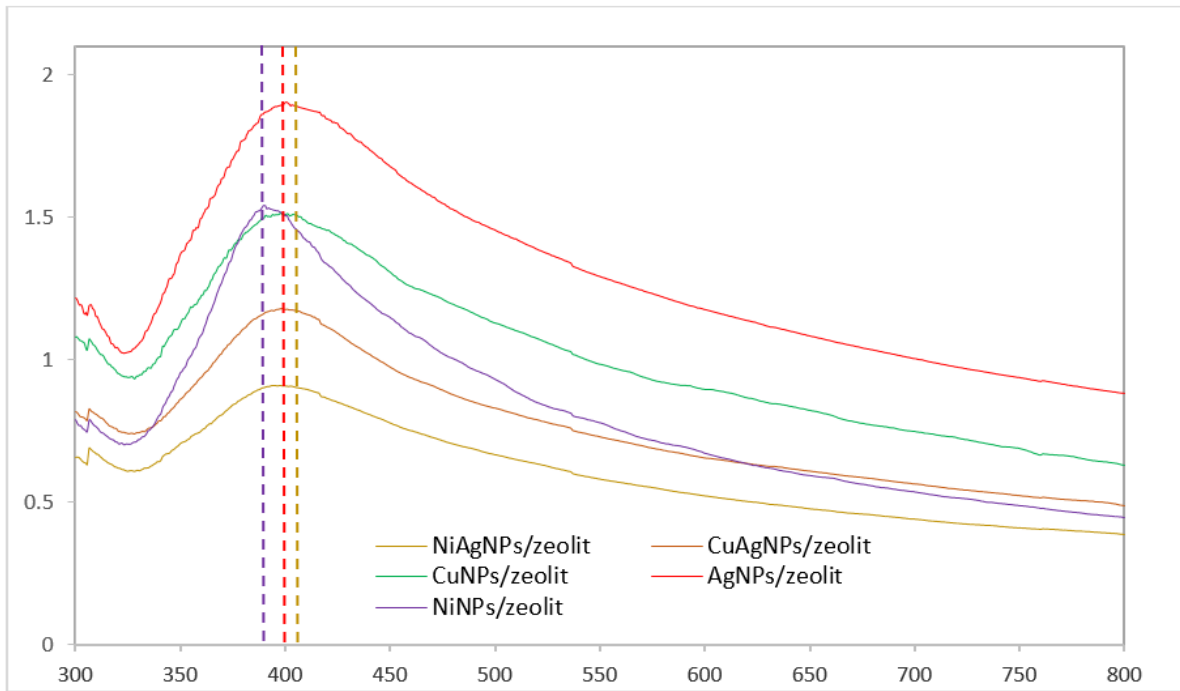
Ag NP'larının Cu NP'larla birlikte sentezi ile oluşan çubuk şekilli dikdörtgen bir yapıya sahip Cu/Ag bimetel NP'ların aglomer ve serbest halde olduğu görülmektedir. Cu ve Ag NP'lar küresel forma benzerken, Ag NP'ların düzensiz yuvarlak benzeri yapıları, bimetel NP'ları oluştururken nano çubuklu (nanobars) bir yapıya dönüştükleri ileri sürülmektedir (Khodashenas ve Ghorbani, 2015; Benjamin ve ark., 2007). Yapılan kaynak araştırmalarına göre, örneğin, Khodashenas B. ve Ghorbani H. R. (Khodashenas ve Ghorbani, 2015) çalışmalarında Ag NP'ların kübik, nanorodlar, nanoteller, nano çubuklar, küresel, üçgen, nanoprizmalar ve çiçek şeklindeki morfolojilerinin sıcaklık, AgNO₃ derişimi ve bileşen birimlerinin molar oranı gibi birçok reaksiyon koşullarından güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermişler. Cu/Ag nano çubuk kristallerinin, 100-120 nm

boyutlarında, bazen serbest ancak çoğu zaman üst üste gelmiş halde olduğu görülmüştür. Cu/Ag bimetal nanoçubukların TEM resimlerinde görünen koyu kısmın Ag NP'e, daha açık kısımların ise Cu NP yapısına ait olduğu sonucuna varılmıştır (Mallikarjuna ve ark., 2020).

Ag NP'lerinin etkisiyle Ni/Ag bimetal NP'lar 60 nm civarında boyutlarda ve farklı geometrik yapılarda oluşmuştur. Bu yapıların 4-5 tanesinin kümeleşerek çiçeğe benzer görüntü oluşturduğu görülmektedir. Bu durumun nikel elementinin elektromanyetik özelliğinden ve Ag'ün çevreden etkilenecek düzensiz şekil oluşturduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Ishizaki ve ark., 2016). Şekil 4.1 f)'de zeolit yapısına modifiye edilmiş NP'ların TEM görüntüsü verilmiştir. Küçük küresel Ag metal nanoparçacıklar, yaklaşık 6-8 nm boyutlarında ZSM-5 zeolitin gözenek ve yüzeyinde ince bir şekilde dağılmış halde bulunur. Bu sonuçlar, metal NP'ların zeolit yapısına modifikasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir.

4.1.2. UV-vis analiz sonuçları

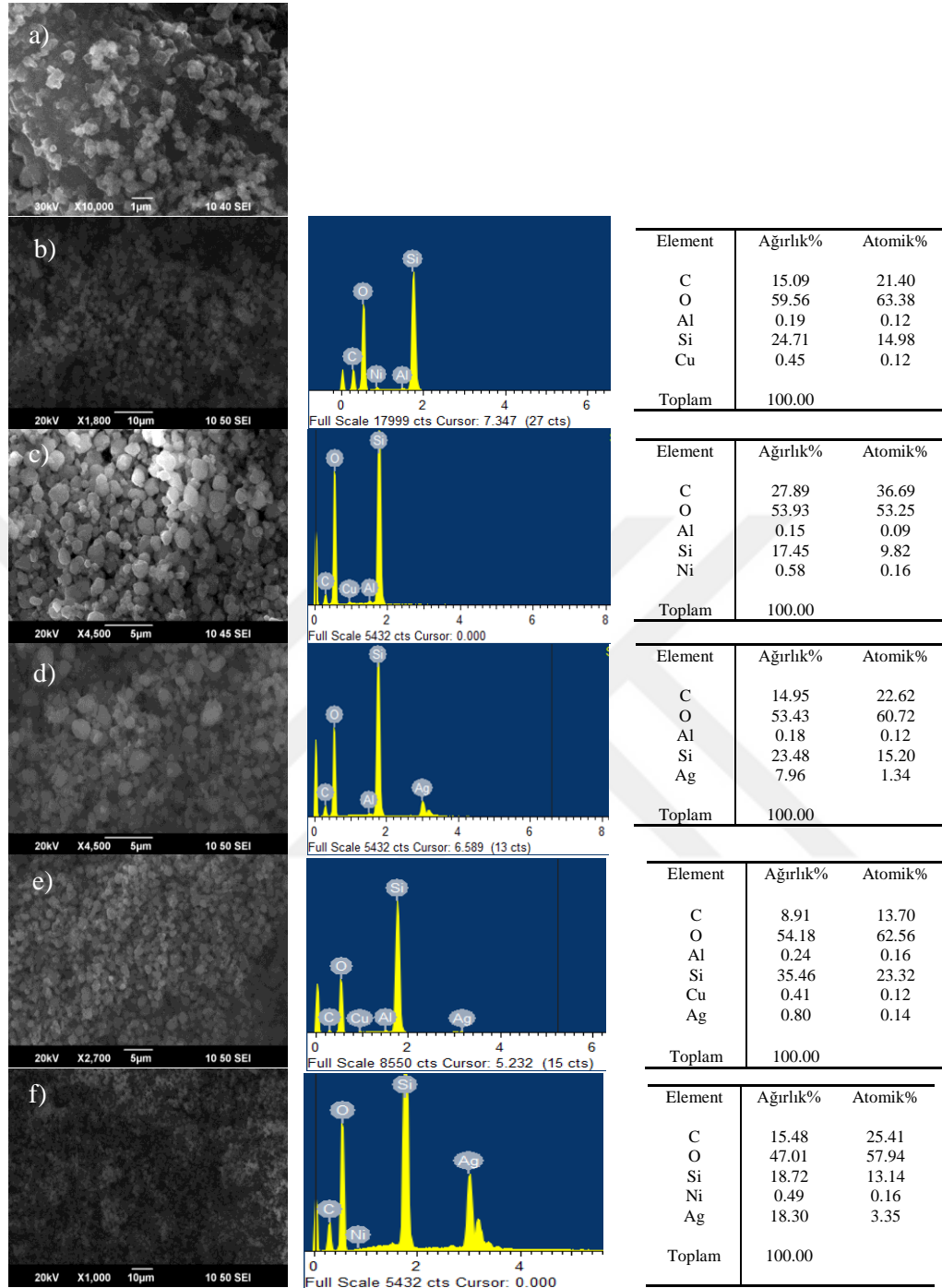
Metal NP'ların sentezi aşamasında, NaBH₄ kullanılarak yapılan indirgeme işlemi sonrasında, metal (bimetal)/zeolit süspansiyonlarının rengi renksizden siyah ve kahverenginin tonlarına değişmiştir, bu da zeolit yapısında metal NP'ların oluşumunu göstermektedir. Şekil 4.2'de mevcut zeolitler arasından örnek olarak seçilmiş ZSM-5 zeolitine metal ve bimetal NP'ların modifiye edilmesiyle sentezlenen katalizörlerin 300-800 nm aralığında kaydedilen UV-vis absorpsiyon spektrumları gösterilmiştir. ZSM-5 zeolit destekli Ag, Ni, Cu metal NP'lar ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetal NP'lar modifikasyonundan sonra sırasıyla yaklaşık 405.5, 400, 390.5, 400.5, 401 dalgaboyu/nm'de maksimum soğurmaya ulaşmıştır (Shameli ve ark., 2011; Meftah ve ark., 2014; Njoki ve ark., 2019; Chimentão ve ark., 2005). Bunlar, zeolit yapısında NP'ların varlığını gösteren tipik nanoparçacık zirveleridir. Piklerin olduğu bu dalga boyları elektromanyetik spektrumda mor renge uygun gelmektedir.



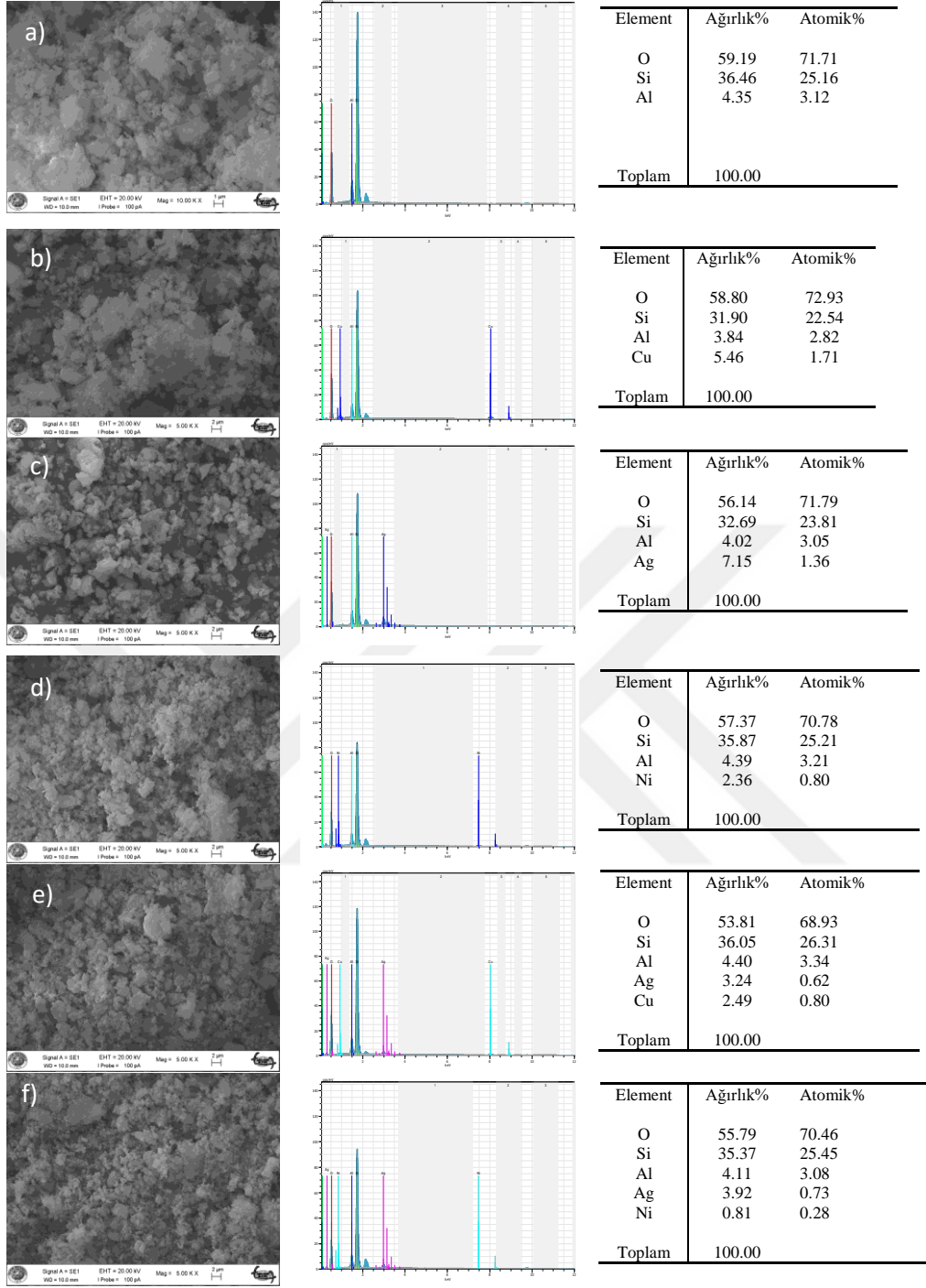
Şekil 4.2. Nanoparçacık modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerinin UV analiz sonuçları

4.1.3 SEM analiz sonuçları

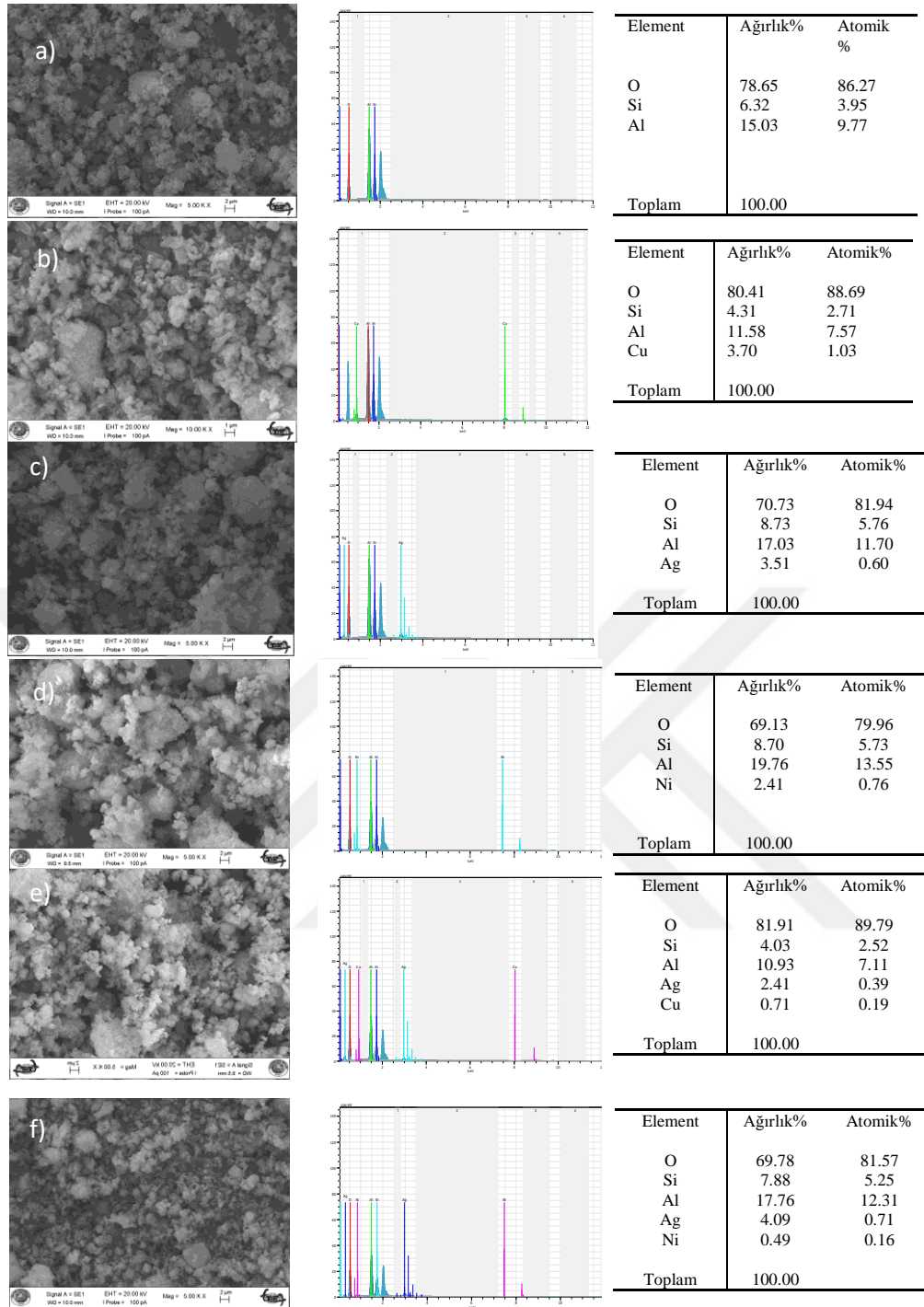
Katalizörlerin morfolojisi, dağılımı ve element bileşimi, taramalı elektronik mikroskop (SEM) ile analiz edilmiştir. Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 metal (bimetal) NP'ların modifikasyonundan önce ve sonra uygun olarak ZSM-5, FER ve SAPO-11 zeolitlerinin SEM görüntüsünü gösterir. Genel olarak, ana zeolitler ve metal NP'lar ile modifiye edilmiş zeolitler arasında önemli morfolojik fark yoktur. ZSM-5 zeolitinin NP modifikasyonundan önce kare şekilli, metal/bimetal nanoparçacık modifikasyonundan sonra ise kübik ve küresel benzeri kübik yapı oluşturdukları görülmüştür. Bu değişimin modifiye edilen NP'ların etkisiyle gerçekleştiği ve oluşan formların zeolit yapısını desteklediği görülmüştür. Görüntülerden FER ve SAPO-11 zeolitlerinin yapısında ise metal NP'ların modifikasyonundan sonra düzensiz yapıya sahip katalizörlerin daha düzenli bir yapıya dönüştüğü anlaşılmaktadır. SEM analizi ile beraber gerçekleştirilen elemental analiz ile (EDX) zeolit yapısına modifiye edilmiş Cu, Ag, Ni metal ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetal NP'ların varlığı ayrıntılı olarak belirlenmiş ve içerdikleri elementlerin miktarları çizelgeler şeklinde verilmiştir. Modifiye edilmiş metal NP'lar arasında, pik yoğunluğuna göre, ZSM-5 zeolitine modifiye edilmiş Ag metal NP piklerinin daha büyük, diğerlerinin ise daha küçük pikler oluşturduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, XRD analiz sonuçlarıyla desteklenmiştir.



Şekil 4.3. Sentezlenmiş metal(bimetal)/ZSM-5 zeoliti katalizörlerinin SEM analiz sonuçları: a) ZSM-5, b) Cu NP/ZSM-5, c) Ni NP/ZSM-5, d) Ag NP/ZSM-5 e) Cu/Ag NP/ZSM-5, f) Ni/Ag NP/ZSM-5



Şekil 4.4. Sentezlenmiş metal(bimetal)/FER zeoliti katalizörlerinin SEM analiz sonuçları:
a) FER, b) Cu NP/FER, c) Ni NP/FER, d) Ag NP/FER, e) Cu/Ag NP/FER ve f) Ni/Ag NP/FER

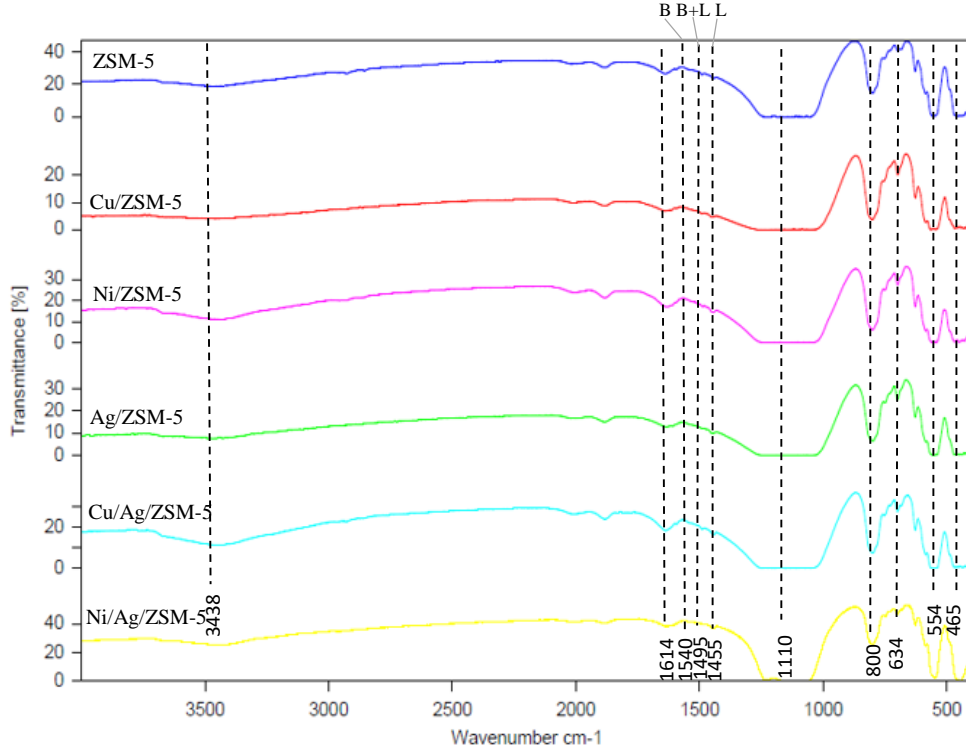


Şekil 4.5. Sentezlenmiş metal(bimetal)/SAPO-11 zeoliti katalizörlerinin SEM analiz sonuçları: a) SAPO-11, b) Cu NP/SAPO-11, c) Ni NP/SAPO-11, d) Ag NP/SAPO-11, e) Cu/Ag NP/SAPO-11 ve f) Ni/Ag NP/SAPO-11

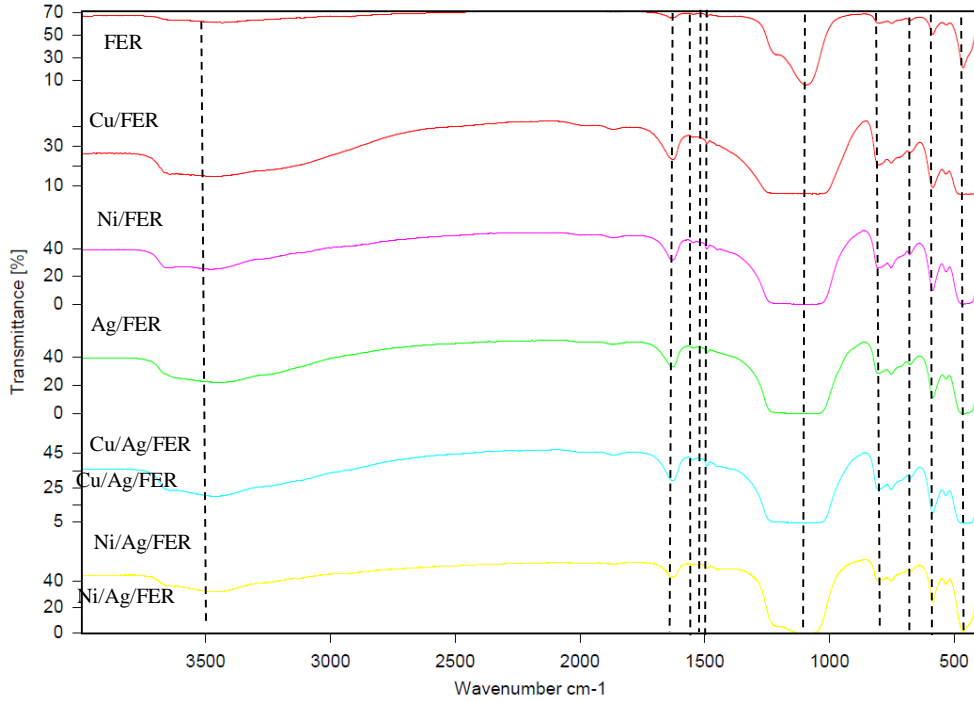
4.1.4. FT-IR analiz sonuçları

Metal ve bimetal NP'ların zeolite modifikasyonundan önce ve sonra yapısındaki bağ oluşumunu araştırmak için 4000 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} dalga boyları arasında FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de uygun olarak ZSM-5, FER ve SAPO-11 zeolitler gruplarına ait FT-IR spektrum sonuçları verilmiştir. 4000 cm^{-1} ve 400

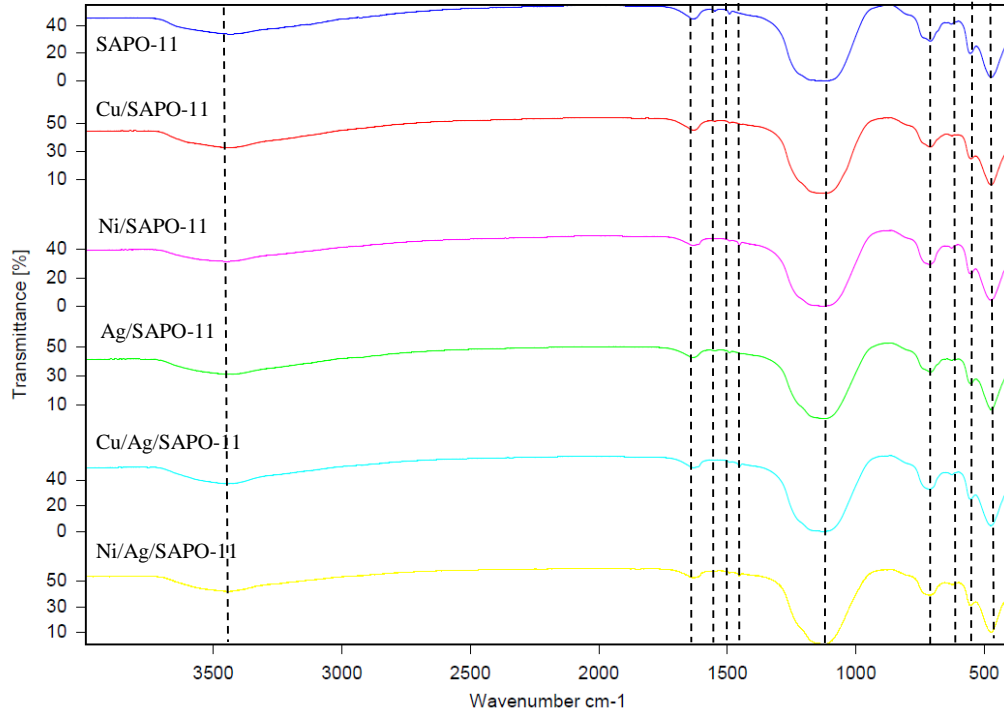
cm^{-1} dalga boyları arasında belirlenen bu pikler zeolitin kristal yapısındaki titreşimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.6. ZSM-5 zeolit destekli metal ve bimetal NP katalizörlerinin FT-IR analiz sonuçları



Şekil 4.7. FER zeolit destekli metal ve bimetal NP katalizörlerinin FT-IR analiz sonuçları



Şekil 4.8. SAPO-11 zeolit destekli metal ve bimetal NP katalizörlerinin FT-IR analiz sonuçları

FT-IR analizinden elde edilen spektrumlardaki piklerin ne olduğu ile ilgili yapılan kaynak araştırması sonucunda iç tetrahedron asimetrik germe titreşimlerinden ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanan tipik bir zeolit yapısına sahip oldukları görülmektedir. Her bir grup zeolit destekli katalizörler için fonksiyonel grup bölgesi incelendiğinde maksimum geçirgenliğe 1110 cm^{-1} dalga boyunda ulaşıldığı görülmektedir. 1110 cm^{-1} 'deki bu yüksek pik ve 465 cm^{-1} 'deki pik zeolit yapısına bağlı olarak Si-O/Al-O köprülerinin iç titreşimlerine karşılık gelmektedir. 3438 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} 'de gözlenen küçük pikler zeolit tarafından emilen nemin neden olduğu zeolitik sudaki hidroksil (OH/H₂O) gruplarının gerilmesine bağlanır (Varunkumara ve ark., 2017). ZSM-5, FER ve SAPO-11 grup katalizörlerinde 1224 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} 'deki pikle, 700 cm^{-1} 'deki biraz daha belirgin gözüken pikler zeolit yapısına bağlı olan Si-O-T (T: Si, Al) gerilme titreşim bağları nedeniyle oluşan simetriklerdir (Caldeira ve ark., 2016). NP modifiye edilmemiş ZSM-5 zeolit katalizörler ile NP modifiye edilmiş katalizörlerin FT-IR spektrumlarını karşılaştırınca, 554 cm^{-1} ve 634 cm^{-1} iki adsorpsiyon noktalarına sırasıyla Me-O (Me: Cu, Ag, Ni) bağlarının ν_1 ve ν_2 gerilme titreşimlerinin uygun geldiği düşünülmektedir (Pehlivan ve Parlayıcı, 2020; Varunkumar ve ark., 2017; Rahman ve ark., 2017). Metal (bimetal) NP modifikasyonundan sonra küçük farklılıklar dışında katalizör numunelerinin yapısında büyük değişikliklerin olmadığı, genel olarak zeolit yapısına ait

geniş ve güçlü piklerin olduğu görülmüştür. Çünkü yapıda büyük değişiklikler görülemezle beraber, metal NP'ların zeolit yapısına modifikasyonundan sonra NP'lar ve zeolit arasındaki etkileşim nedeniyle bazı pik yoğunluklarında artış görülmüştür (Razavi ve Loghman-Estarki, 2012). Bu üç grup zeolit katalizörlerin asitliklerinin belirlenmesi amacıyla piridin kullanılarak FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. 24 saat beherde üzerine piridin damlatılarak bekletilen katalizörler sonra 24 saat vakumlu fırında kurutulmuş ve ardından FT-IR analizine tabii tutulmuştur. Piridin emdirildikten sonra belirgin olarak 1455 cm^{-1} 'de çıkan pik Lewis asit bölgelerine adsorbe edilen hidrojen bağlı piridini, 1540 cm^{-1} 'deki pik ise Brønsted asit bölgelerine adsorbe edilen piridini göstermektedir. Ayrıca, 1495 cm^{-1} piki ise piridinin hem Lewis hem de Brønsted asit bölgeleriyle etkileşimi ile bağlantılıdır. NP modifikasyonu ile artan Lewis asitliği, katalizöre zayıf bir asitlik özelliği vermektedir. 1455 cm^{-1} 'deki (Lewis asit bölgesi) bağ ile karşılaştırıldığında, Brønsted asit bölgesi (1540 cm^{-1}) ile bağlantılı bağ çok daha düşüktür, bu da zeolit çerçevesinde daha az Al atomunun bulunduğunu gösterir. NP'ların zeolit yapısına modifikasyonu, yapıdaki az miktarda bulunan Brønsted asitliğini daha da azaltığı, Lewis asitliğini artırdığı görülmektedir. FER ve SAPO-11 katalizörlerinin FTIR piklerinde Cu NP modifiye edilmiş katalizör spektrumunda 3438 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} piklerinin diğer NP yüklenmiş katalizörlerdekinden kısmen düşük olması yapıdaki OH gruplarına bağlı Brønsted asitliğinin azaldığını göstermektedir. Metal NP yüklenmesiyle artan 1455 cm^{-1} 'deki pik yapıdaki Lewis asiditenin arttığını ve reaksiyonun Şekil 1.21 (b)'de gösterilen şema ile gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.5. EDXRF Analiz sonuçları

Katalizördeki elementlerin tanımlanması ve yüzde olarak miktarlarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen EDXRF analizlerine ait sonuçlar Çizelge 4.1'de sunulmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, zeolit yapısından kaynaklanarak tüm katalizörlerde Al, Si ve O elementlerinin en yüksek yüzdeler oranlara sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni bu elementlerin tetrahedron birleşimlerinin zeolit ana yapısını oluşturmasıdır. Bilindiği gibi, SAPO-11 zeolitinin yapısında bu üç elementten ilave olarak fosfor (P) bulunmaktadır ve bu da EDXRF sonuçlarında görülmektedir. Zeolitlerin yapılarına modifiye edilmiş metal nanoparçacıkların XRF analiz sonuçları incelendiğinde, Cu, Ni, Ag metal NP'larının zeolit yapısına modifiye edildiği görülür. Bu metal elementlerinin farklı katalizörlerde farklı yüzdelerde bulunmasının sebebi, katalizör sentezi sırasında kullanılan santrifüjle yıkama işlemi olduğu düşünülmektedir.

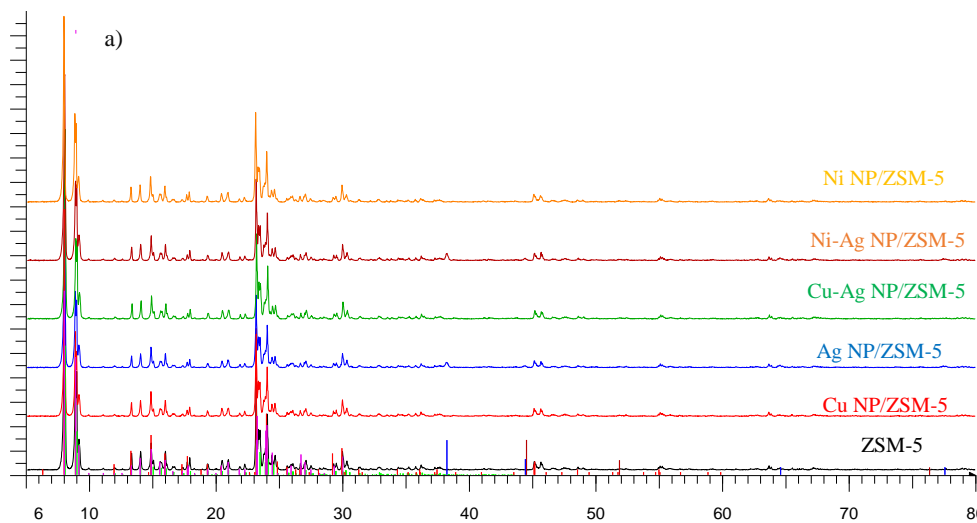
Tabloya göre Ag/ZSM-5 katalizöründe Ag miktarının fazla bulunması XRD analizinin sonuçlarında Ag piklerinin belirgin gözükmesinin ana nedeni olarak ortaya çıkmıştır. Bundan başka Ag^0 diğerleri ile kıyaslandığında daha küçük çapa sahip olduğundan gözeneklere daha fazla girerek zeolit yapısına kuvvetli tutunabilmişler.

Çizelge 4.1. Nanoparçacık modifiye edilmiş zeolit katalizörlerin EDXRF analiz sonuçları

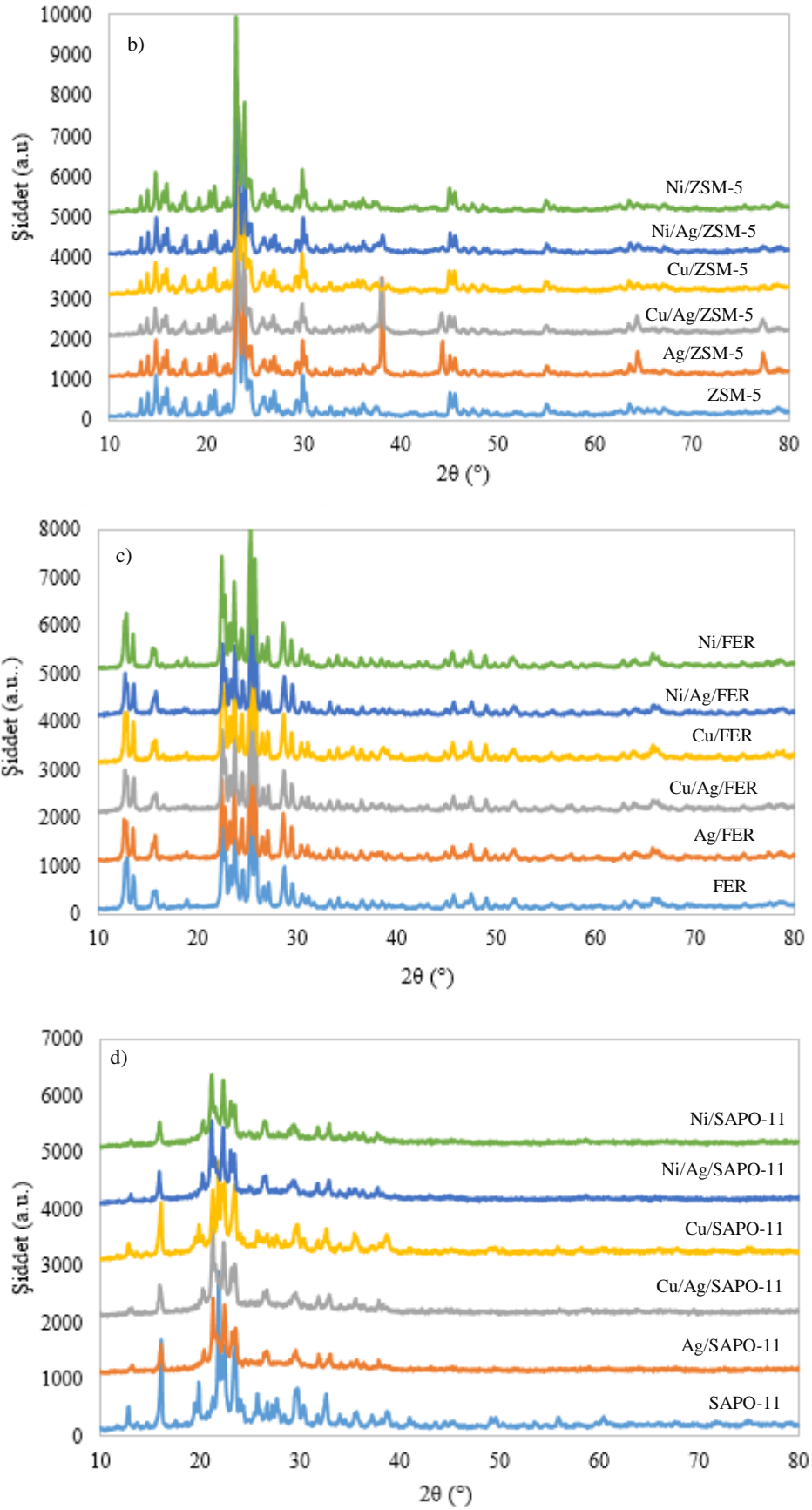
Katalizör	Al (küt %)	Si (küt %)	O (küt %)	P (küt %)	Cu (küt %)	Ni (küt %)	Ag (küt %)
ZSM-5	0.358	37.4	62.0	-	-	-	-
Cu/ZSM-5	0.359	36.0	60.6	-	2.83	-	-
Ni/ZSM-5	0.263	30.9	64.2	-	-	4.45	-
Ag/ZSM-5	0.305	33.5	59.1	-	-	-	6.72
Cu/Ag/ZSM-5	0.313	36.9	57.1	-	1.30	-	3.98
Ni/Ag/ZSM-5	0.297	31.3	62.9	-	-	2.08	3.08
FER	2.20	29.5	68.1	-	-	-	-
Cu/FER	2.16	28.1	65.7	-	3.84	-	-
Ni/FER	2.16	28.6	67.1	-	-	1.87	-
Ag/FER	1.88	24.7	69.9	-	-	-	3.21
Cu/Ag/FER	2.37	32.1	60.5	-	1.30	-	3.31
Ni/Ag/FER	1.86	24.1	70.0	-	-	0.2	3.53
SAPO-11	12.5	5.41	73.7	8.29	-	-	-
Cu/SAPO-11	11.6	4.90	73.1	7.75	2.50	-	-
Ni/SAPO-11	11.3	4.71	73.7	7.38	-	1.51	-
Ag/SAPO-11	11.5	4.88	72.2	7.60	-	-	3.57
Cu/Ag/SAPO-11	11.9	5.10	71.1	8.04	0.314	-	3.31
Ni/Ag/SAPO-11	11.4	5.00	71.6	7.73	-	0.11	4.09

4.1.6. XRD analiz sonuçları

Şekil 4.9’da metal ve bimetal nanoparçacık modifikasyonundan önce ve sonra ZSM-5, FER ve SAPO-11 zeolit katalizörlerinin kristal yapılarını belirlemek için yapılan XRD sonuçları sunulmuştur.



Şekil 4.9. Sentezlenmiş metal(bimetal) modifiye edilmiş ZSM-5 (a) ve (b), FER (c) ve SAPO-11 (d) zeolit katalizörlerinin XRD analiz sonuçları (Devamı arka sayfada)



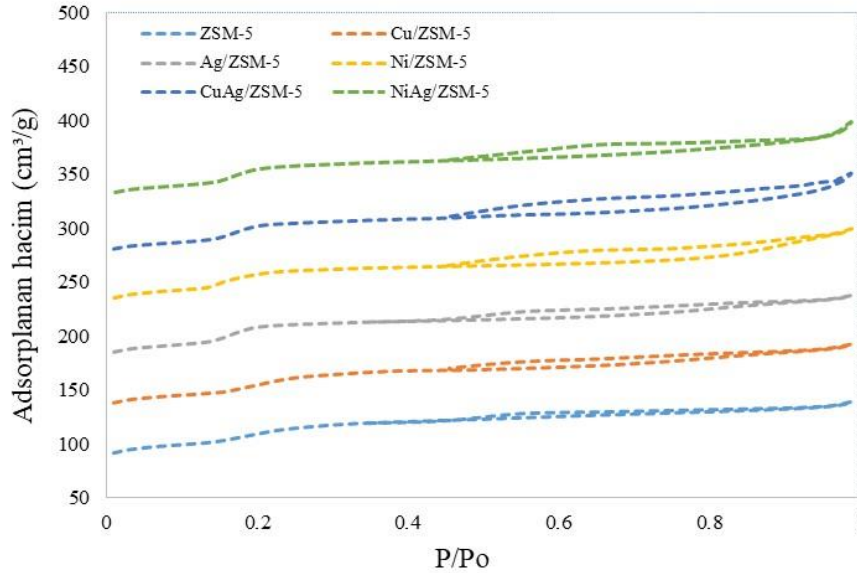
Şekil 4.9 devamı. Sentezlenmiş metal(bimetal) modifiye edilmiş ZSM-5 (a) ve (b), FER (c) ve SAPO-11 (d) zeolit katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

Bu numunelerin kristal yapıları karşılaştırılınca üzerinde metal nanoparçacıklar sentezlendikten sonra zeolitlerin kristal yapısının korunduğu görülmektedir (Rostami ve ark., 2017).

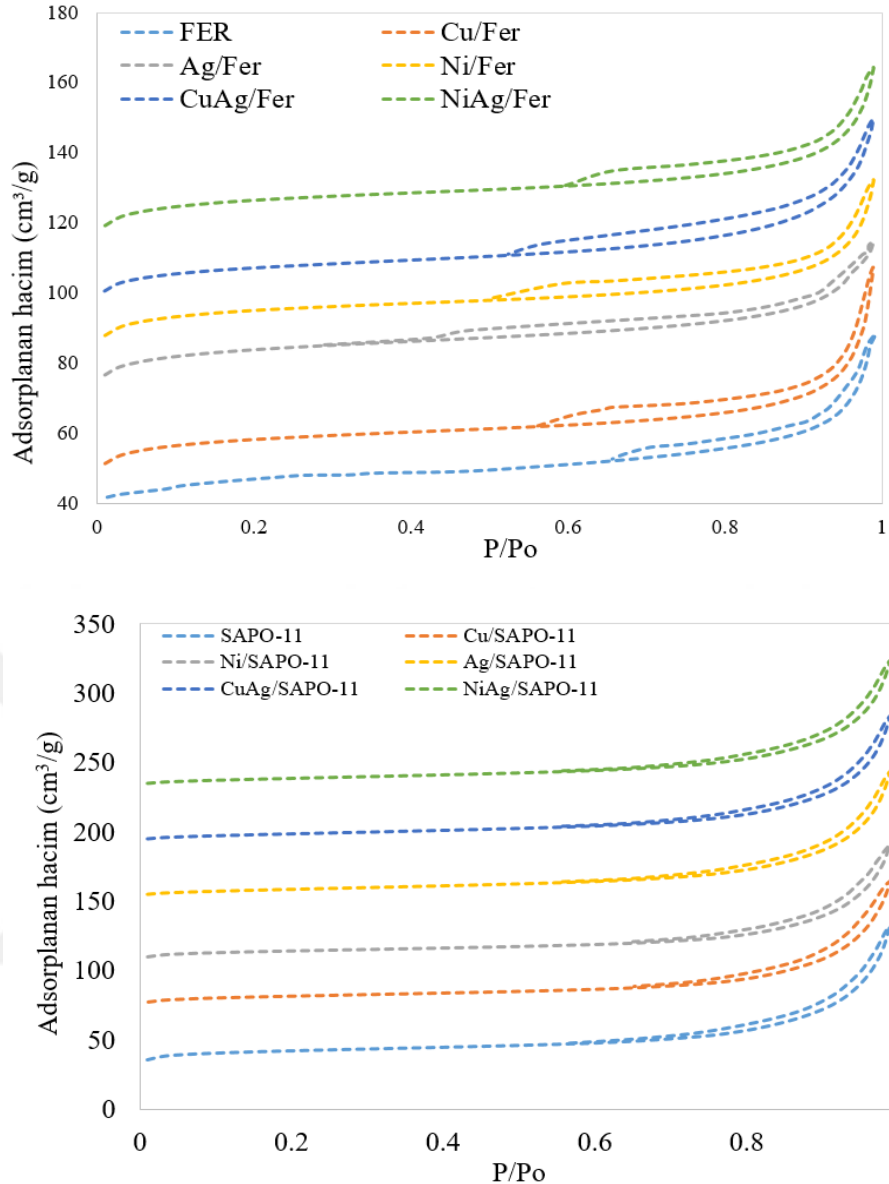
Sonuçlar incelendiğinde, Şekil 4.9.'da ZSM-5 zeolit katalizörlerine yüklenen metal nanoparçacıkların belirli renklerle yapıdaki varlığı ispatlanmıştır. Yüzey merkezli kübik yapıda (face-centered cubic-fcc), gümüşün 111, 200, 220 ve 311 kristalografik düzlemlerine yalnızca 38.5°, 44.2°, 64° ve 78°deki Ag nanoparçacık piklerinin uygun geldiği görülmüştür (Wu ve ark., 2017; Ul'yanova ve ark., 2018). Bununla birlikte, XRD programının ara-bul (search-match) sonuçlarına göre 28°, 31.5°, 35°, 44°deki piklerin Cu NP'lara ve 44.8°deki pikin ise Ni NP'lara ait olduğu bulunmuştur. Bu metal NP piklerinin zeolit yapısındaki varlığını yapılan literatür araştırmaları da desteklemektedir (He ve ar., 2018; Wang ve ark., 2018; Ismail ve ark., 2018). Bununla birlikte, Cu ve Ni NP pikleri güçlü zeolit piklerin sönük kalmasının nedeni onların güçlü zeolit piklerinin altında kalması ve/veya zeolit yapısındaki diğer metallerle örtüşmesidir. ZSM-5 zeolitinde olduğu gibi FER ve SAPO-11 zeolitlerin XRD sonuçlarında da aynı nedenlerden dolayı yüklenen metal NP'ların piklerinin küçük olduğu ve diğer pik alanlarında kaldığı düşünülmektedir. Sentezlenen katalizörlerin XRF sonuçlarına göre ZSM-5 zeolitine modifiye edilen Ag nanoparçacık kütle yüzdesi %6 civarında çıkmıştır. Diğer nanoparçacıklarda ise bu çok düşük yüzde olduğu için sadece Ag/ZSM-5 katalizörünün XRD sonucunda Ag piki görülmüş, diğerlerinin pikleri küçük olduğu için görülememiştir. Diğer metal piklerinin gözükmemesi XRF sonuçları ile XRD sonuçlarının örtüştüğünü göstermektedir. Öte yandan, Cu nanoparçacıklar stabil değildir, bu nedenle kolayca oksitlenebilirler (Ismail ve ark., 2018). Örneğin, Cu ve Cu/Ag ile modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerinde CuO yapısının küçük bir tepe noktası olarak 39°de gözlemlenmiştir. Cu nanoparçacık modifiye edilmiş yapıda bu pik daha belirgin çıksa da Cu/Ag yapısında Ag'ün etkisiyle oksitlenme bir nevi azalmıştır. Bu nedenle zamanla bakır oksit oluşumunun az da olsa meydana geldiği düşünülmektedir. Ayrıca, XRD analiz sonuçlarından Scherrer formülü ile katalizörlerin kristal boyutları hesaplanmış ve ZSM-5 grup katalizörleri için 45-73 nm arasında, FER grup katalizörler için 30-48 nm arasında, SAPO-11 grup katalizörleri için ise 34-57 nm arasında değiştikleri görülmüştür.

4.1.7 BET analiz sonuçları

Sentezlenen Cu, Ag, Ni metal ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetale NP modifiye edilmiş zeolit katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.10'da her üç zeolit için ayrı gruplar şeklinde verilmiştir. ZSM-5, FER ve SAPO-11 grup zeolit katalizörlerinin tipik N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre IV tip ve H4 histerezis döngülerine sahip, mikrogözenekler yanında mezo gözenekler de içeren zeolit yapısını desteklemektedir (Thommes ve ark., 2015). Benzer çalışmalarla ilgili yapılan literatür araştırmalarında da aynı tip izoterm ve histerezis halkaları görülmüştür (Wu ve ark., 2014, Mesa ve ark., 2019; Yang ve ark., 2017). Bu tip histerezise göre mezogözeneklerdeki birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksektir ve gözenekler kılcal yoğunlaşma ile dolup boşalmaktadır. Modifikasyondan sonra histerezis halkasının biraz daha genişlemesi yapının mezo gözenekliliğinin artmasını göstermektedir. Düşük P/P₀ değerlerindeki belirginlik zeolit yapısında bulunan mikrogözeneklerin dolmasıyla ilişkilidir. ZSM-5 grup katalizörler için P/P₀= 0.2 civarında gözlenen basamak MFI tipi zeolitlerin karakteristik bir özelliğidir (Perez-Page ve ark., 2016).



Şekil 4.10. Metal (bimetal) nanoparçacık modifiye edilmiş ZSM-5 (a), FER (b) ve SAPO-11 (c) zeoliti katalizörlerinin BET izoterm sonuçları (Devamı arka sayfada)



Şekil 4.10 devamı. Metal (bimetal) nanoparçacık modifiye edilmiş ZSM-5 (a), FER (b) ve SAPO-11 (c) zeoliti katalizörlerinin BET izoterm sonuçları

Çizelge 4.2’de ise sentezlenen katalizörlerin BET formülü ile hesaplanmış yüzey alanları ve BJH yöntemiyle hesaplanmış gözenek hacim boyutları verilmiştir. Tüm zeolit yapılarına metal NP yüklenmesiyle BET yüzey alanlarında ve mikrogözenek hacimlerinde azalma gözlenmiştir. Nano boyuta sahip metal parçacıklarının mikrogözeneklere girerek hacimlerinin düşüşüne neden olmakla yapıdaki mezogözenekliliği artırmıştır. Zeolit yapısına NP yüklenmesiyle BJH adsorpsiyon gözenek çaplarında gözlemlenen artış ise reaksiyonların katalizör yüzeyiyle beraber gözeneklerinde de gerçekleşmesine olanak sağlamıştır.

ZSM-5 grup katalizörlerinde zeolit yapısına NP eklenmesiyle BET yüzey alanının $360 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan $297 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a kadar düştüğü görülmüştür. Bunun nedeninin zeolit

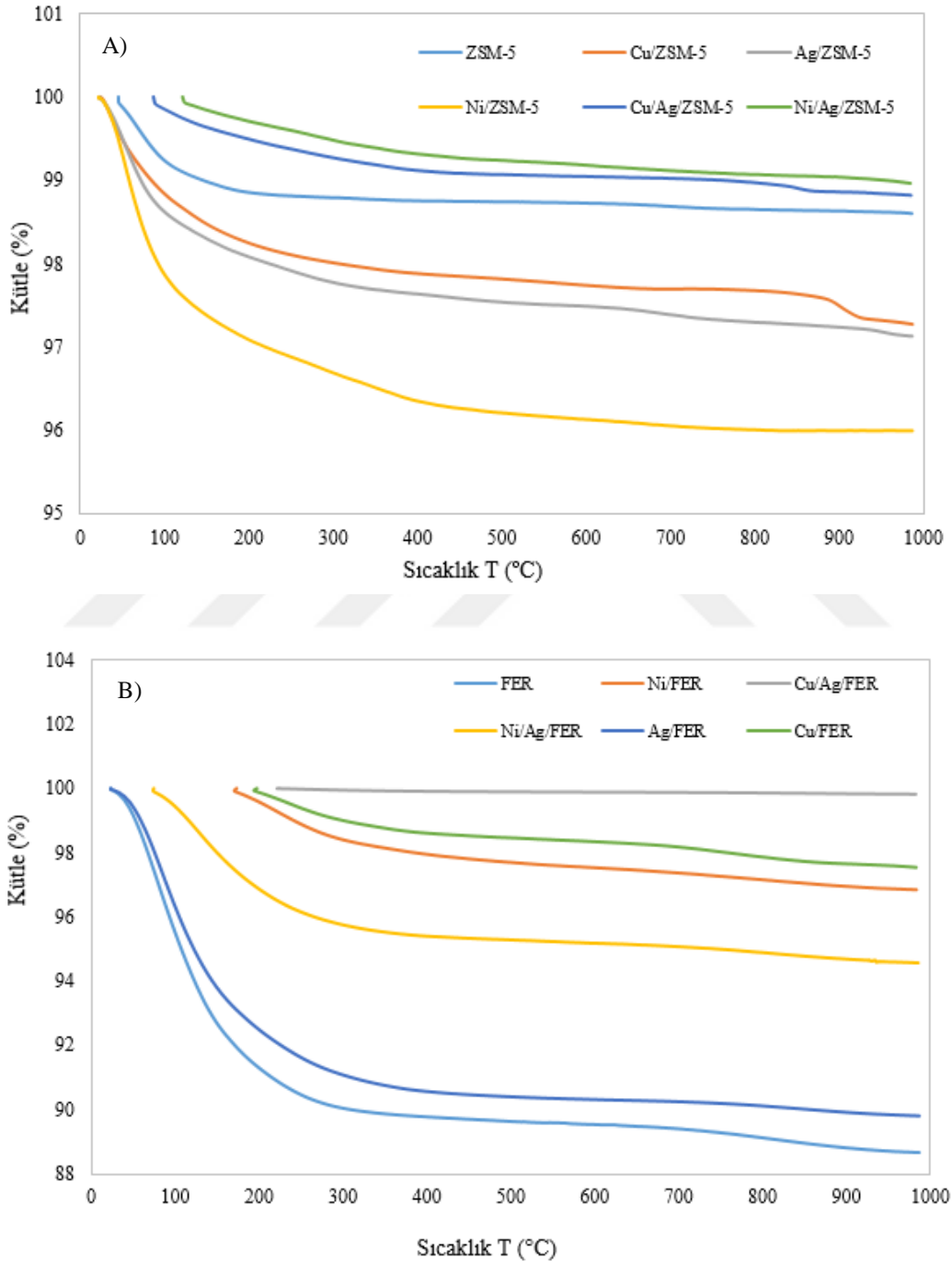
yüzeyinde homojen dağılmış küçük Ag NP'lerden kaynaklandığı düşünülmektedir. TEM sonuçlarına göre (Şekil 4.2) sentezlenen NP'lardan en düşük parçacık çapı Ag NP'larına ait olup 2-4 nm civarındadır. Ag NP ve Ag içeren diğer NP'ların ZSM-5 yapısına modifikasyonu ile adsorpsiyon gözenek çaplarında belirli artış gözlemlenmiştir. 286.13 m²/g yüzey alanına sahip olan FER zeolit katalizörlerinde de BET yüzey alanı NP yüklenmesiyle azalmıştır. Bu düşüşün en fazla Cu/FER katalizöründe 88 m²/g'a kadar olduğu görülmüştür. Cu/FER katalizörünün gözenek çapları ise 2 kat artarak 50 Å'a ulaşmıştır. Diğer NP'larla kıyaslandığında bu performansı ile öne çıkan Cu/FER katalizörünün bu özelliği reaksiyon sırasında da kendini göstermektedir. SAPO-11 zeolitine metal NP modifikasyonu BET yüzey alanını 98.99 m²/g'dan 23 m²/g'a kadar düşürmüş ve aynı şekilde bu düşüş diğer grup katalizörlerde olduğu gibi mikrogözenek hacimlerinde de gözlemlenmiştir. Mikrogözenek hacimlerinde gözlemlenen bu düşüş gözenek ağzlarında biriken nanoparçacıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Adsorpsiyon gözenek çapları ise 4 kat artarak 68 Å'dan 230 Å'a kadar çıkmıştır. Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi ZSM-5 ve FER grup katalizörlerinde metal/bimetal NP modifikasyonundan sonra mikrogözenek hacimlerinde azalma görüle bile yapının ağırlıklı olarak mikrogözeneklerini koruduğu, SAPO-11 için ise mikrogözeneklerinde kapanma olduğu ve yapının daha çok mezogözeneklerden oluştuğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.2 Metal (bimetal) nanoparçacık modifiye edilmiş zeolit katalizörlerin BJH gözenek dağılımları

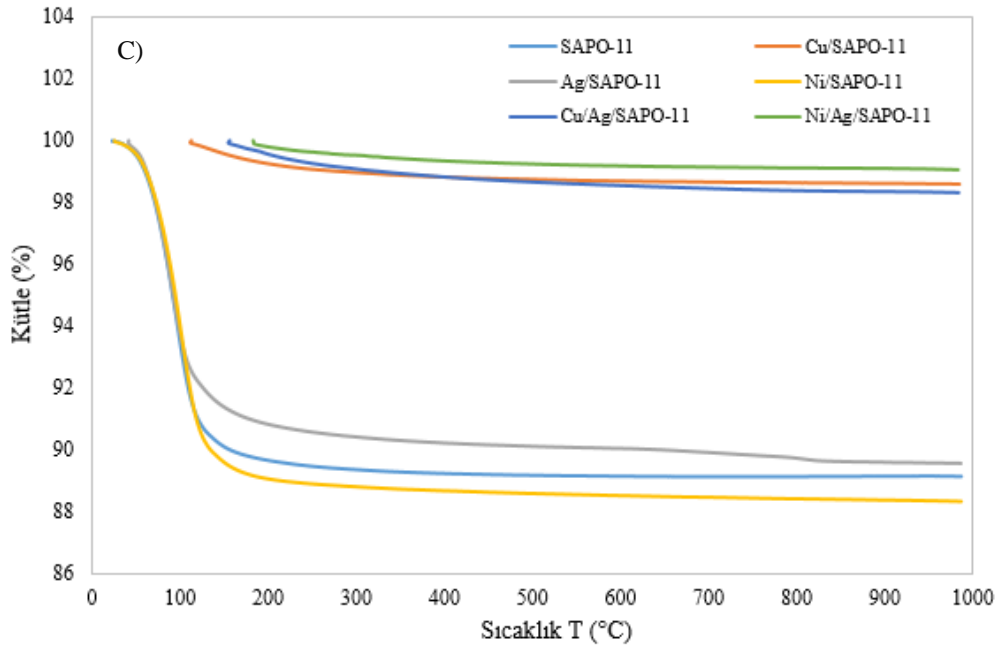
Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek hacmi (cm ³ /g)	BJH Adsorpsiyon gözenek çapı (Å)
ZSM-5	359.74	0.213	23.528
Cu/ZSM-5	322.29	0.224	27.625
Ni/ZSM-5	325.93	0.220	26.779
Ag/ZSM-5	326.88	0.104	34.149
Cu/Ag/ZSM-5	328.50	0.116	39.820
Ni/Ag/ZSM-5	297.28	0.104	38.502
FER	286.13	0.125	29.26
Cu/FER	88.16	0.037	50.37
Ni/FER	271.35	0.120	31.17
Ag/FER	265.43	0.117	29.30
Cu/Ag/FER	261.15	0.118	28.97
Ni/Ag/FER	251.78	0.113	29.31
SAPO-11	98.99	0.036	68.36
Cu/SAPO-11	32.99	0.0049	160
Ni/SAPO-11	30.23	0.0027	183
Ag/SAPO-11	23.06	0.0017	230
Cu/Ag/SAPO-11	75.84	0.022	93.8
Ni/Ag/SAPO-11	28.87	0.0059	172

4.1.8 TGA Analiz Sonuçları

Sentezlenen katalizör numunelerini 1000°C'ye kadar ısıtınca sergiledikleri termal davranışları termal gravimetrik analiz (TGA) ile araştırılmış ve sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Nanoparçacık modifiye edilmiş ZSM-5 (a), FER (b) ve SAPO-11 (c) zeoliti katalizörlerinin TGA analiz sonuçları (Devamı arka sayfada)



Şekil 4.11 devamı. Nanoparçacık modifiye edilmiş ZSM-5 (a), FER (b) ve SAPO-11 (c) zeoliti katalizörlerinin TGA analiz sonuçları

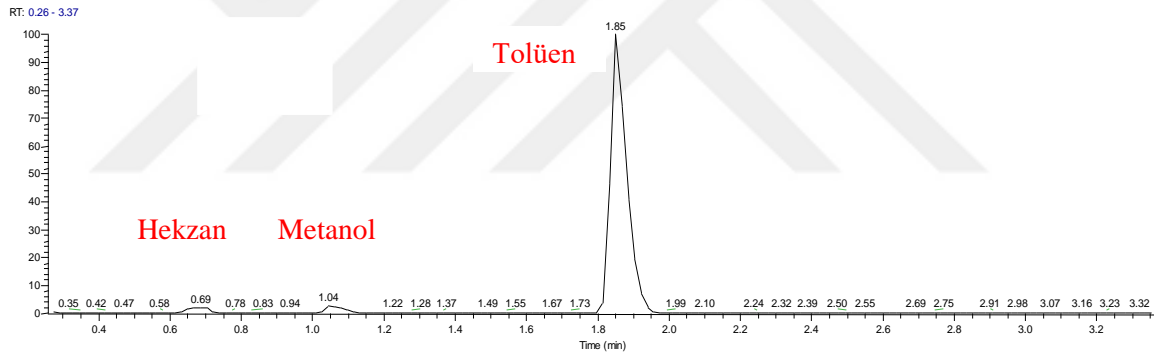
İşlem görmemiş ve metal (bimetal) destekli ZSM-5, FER ve SAPO-11 grup katalizörlerinin termal davranışı termal gravimetrik analiz (TGA) ile araştırılmıştır. TGA eğrisi, ZSM-5 için 100°C'ye kadar ~%0.5, metal/bimetal nanoparçacıkla modifiye edilmiş ZSM-5 için ise ~%2.5'e kadar kütle kaybı atmosferden emilen suyun ayrışmasına atfedilmiştir (Jacas ve ark., 2020; Razavi ve Loghman-Estarki, 2012; Xu ve ark., 2018; Cao ve ark., 2014). 100°C'ye kadar ısıtılınca yapıdan suyun uzaklaştırılması FER katalizör grubu için %6, SAPO-11 grup katalizörleri için ise %8'e kadar kütle kaybına neden olmuştur. Bu iki zeolite metal ve özellikle bimetal nanoparçacıkların modifiye edilmesinin onların termal dayanıklılığını artırdığı görülmektedir. Bundan başka, zeolit yapısından fiziksel ve kimyasal olarak adsorbe edilmiş suyun uzaklaştırılması 200°C'ye kadar gerçekleşmektedir. Jacas ve ark. (2020)'nin çalışmalarında belirtildiği gibi daha yüksek sıcaklıklardaki kayıplar, zeolit yapısındaki gevşek bağlanmış zeolit su moleküllerinden suyun yavaş yavaş desorpsiyonuyla ilgilidir. 850-950°C aralığında Cu metal nanoparçacık içeren katalizörlerde yaşanan % 0.1-0.3 kadar az kütle kaybı zeolite modifiye edilmiş Cu yapılarının ayrışması olarak kabul edilir. Sonuç olarak, TGA eğrileri işlem görmemiş zeolit ve metal modifiye edilmiş zeolit katalizörlerinin 1000°C'ye kadar ısıtıldığında en az %96 termal stabilitesini koruduğunu yapıda ayrılmaya bağlı önemli ağırlık kayıplarının olmadığını ve bu katalizörlerin

kalsinasyon ve reaksiyon sıcaklıklarına kadar termal olarak kararlı olduğunu ortaya koymaktadır.

4.2. Sıvı Ürünlerin Analizi

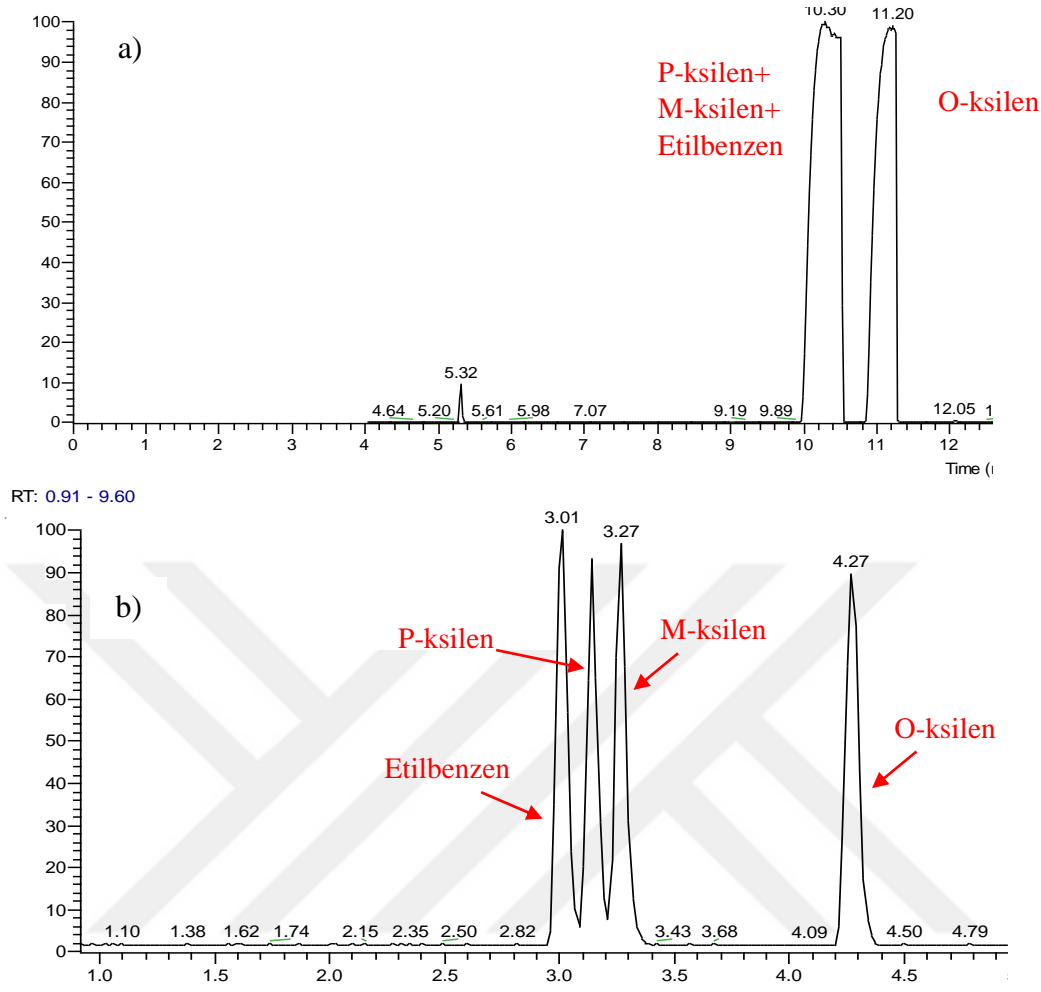
4.2.1 GC-MS sonuçları

GC-MS cihazında ürünlerin analizine başlamadan önce beslemenin ve nihai ürünlerin tanımlanması yapılmış ve maddelerin pik verdikleri kalma süreleri belirlenmiştir. Metilasyon reaksiyonunda besleme olarak kullanılan metanol ve tolüen karışımı GC-MS cihazında analiz edilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu kromotogramda kalma süresi 1.04 dakika olan pik metanol, kalma süresi 1.85 dakika olan pik ise tolüen’e aittir. 0.69 dakikada çıkan küçük pik ise GC-MS analizi öncesi ve sonrası cihaz enjeksiyonun yıkanması için kullanılan hekzan çözücüsüne karakteristik piktir.



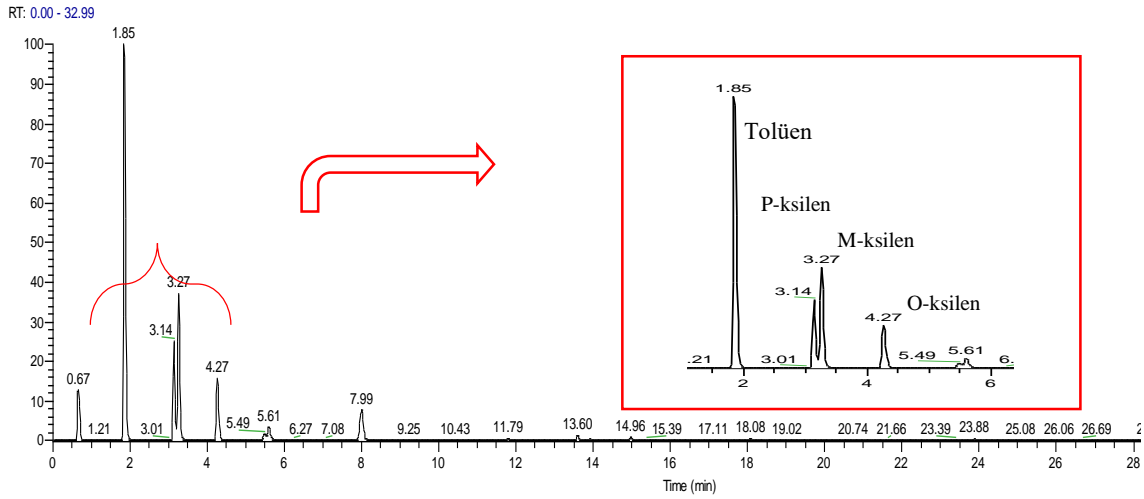
Şekil 4.12. Metilasyon besleme çözeltilisi GC-MS piki

Ürünlerin analizi yapılmadan önce oluşabilecek ürünlerin tanımlanması yapılmıştır. Bunun için reaksiyon sonucu reaktör çıkış akımında yoğunlaştırıcıdan alınan sıvı ürün içinde bulunabilecek bileşikler içeren bir karışım hazırlanmıştır. Bunlar metanol, tolüen, p-ksilen, m-ksilen, o-ksilen ve etilbenzen maddeleridir. Ayrıca, bu çalışma, kaynama noktaları birbirine çok yakın olan p-ksilen ve m-ksilen’in birbirinden ayrılıp ayrılmadığının görülmesi için de önem arz etmektedir. Bu iki izomeri birbirinden ayırmak için çok sayıda sıcaklık programları denenmiştir ve en son olarak Şekil 3.8’te verilen sıcaklık programı ile izomerlerin birbirinden ayrılması net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.13a ve Şekil 4.13b). Bu piklerden 3.01 dakikada çıkan etilbenzen (136°C kaynama noktalı), 3.14 dakikada alınan kaynama noktası 138°C olan p-ksilen’e, 3.27 dakikada alınan ise kaynama noktası 139°C olan m-ksilen’e aittir.



Şekil 4.13. Ksilen izomerlerinin a) ayrılmamış ve b) ayrılmış GC-MS pikleri

Örnek olarak, ZSM-5 katalizörü üzerinde yapılan metilasyon çalışmalarında 500°C sıcaklık ve WHSV4'te yapılan test sonucunda oluşan GC-MS pikleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Kromotogramda oluşan bu piklerin tanımlanması yapılmıştır. Ayrıca, her bir pikin altında kalan alanın toplam alana olan oranıyla kütlece yüzde değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.14. ZSM-5 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV4’de gerçekleştirilen metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları

Çizelge 4.3 ZSM-5 katalizörlerinin GC-MS kromotogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri

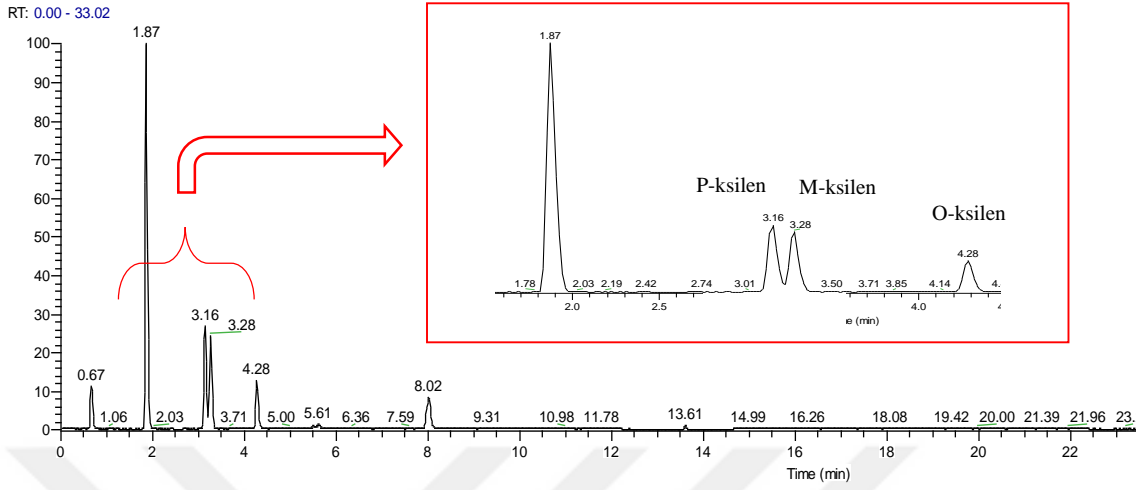
Kalma Süresi (KS)	Madde	Kütlece %
1.85	Tolüen	46.35
3.14	P-ksilen	11.19
3.27	M-ksilen	17.15
4.27	O-ksilen	8.28
5.61	1,3,5 trimetilbenzen	3.11
7.99	1,2,4 trimetilbenzen	6.72
11.79	1,2,3 trimetilbenzen	1.06
	Tetrametilbenzenler+Diğer	6.14
	Toplam	100

4.3. Katalizörlerin Test Sonuçları

4.3.1. NP/ZSM-5 katalizör test sonuçları

ZSM-5 zeolit destekli Cu, Ag, Ni metal ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetal nanoparçacık katalizörleri ıslak kimyasallar yöntemiyle sentezlenmiş ve bu katalizörler üzerinde tolüenin metilasyon testleri yapılmıştır. ZSM-5 grubundaki toplam 6 katalizörden Ag NP modifiye edilmiş ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde yapılan metilasyon çalışmalarında en yüksek ksilen piki veren sıcaklık ve WHSV’de yapılan test sonucunda oluşan GC-MS pikleri Şekil 4.15’te verilmiştir. ZSM-5 zeoliti destekli Ag metal NP katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen metilasyon tepkimesinde kromotogramda oluşan piklerin tanımlanması yapılmıştır. Ayrıca, her bir pikin altında kalan alanın toplam alana olan

oranıyla kütlece yüzde değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. ZSM-5 zeolit grubundan olan diğer katalizörlerin GC-MS kromotogramları EK 1'de verilmiştir.



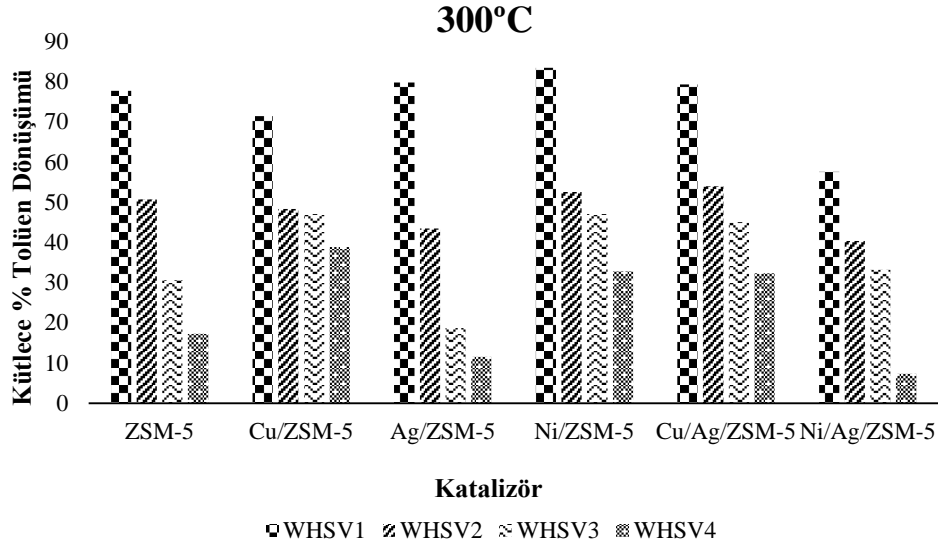
Şekil 4.15. Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV4'de gerçekleştirilen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları

Çizelge 4.4 Ag/ZSM-5 katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu GC-MS kromotogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri

Kalma Süresi (KS)	Madde	Kütlece %
1.87	Tolüen	52.06
3.16	P-ksilen	14.79
3.28	M-ksilen	13.60
4.28	O-ksilen	7.74
5.61	1,3,5 trimetilbenzen	1.39
8.02	1,2,4 trimetilbenzen	7.26
	Tetrametilbenzenler+Diğer	3.16
	Toplam	100

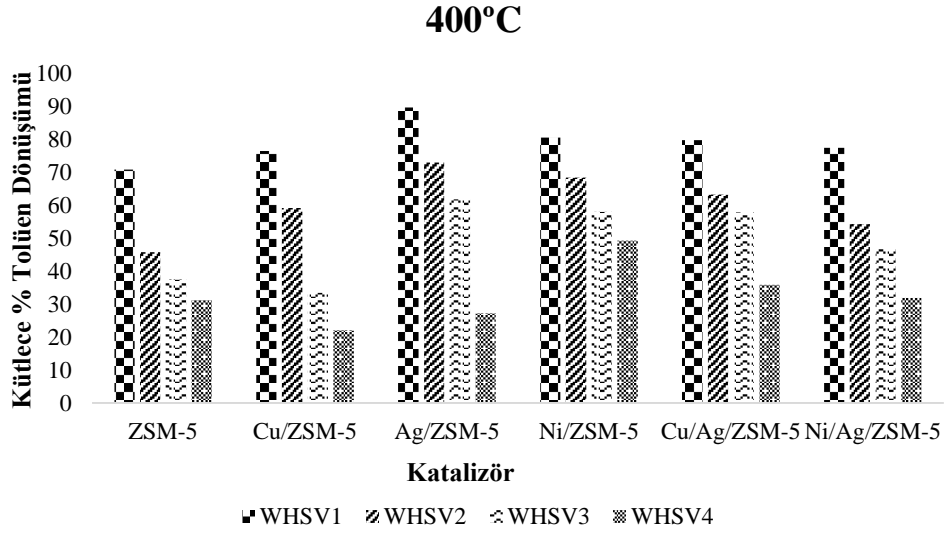
Kütlece % Tolüen dönüşümleri

ZSM-5 grup katalizörleri üzerinden sabit yataklı bir reaktörde tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler içinde tolüen'in % dönüşümleri incelenmiştir. Metal nanoparçacık modifiye edilmiş ve saf ZSM-5 katalizörler için tolüen dönüşüm grafikleri Şekil 4.16-4.18 arasında verilmiştir.



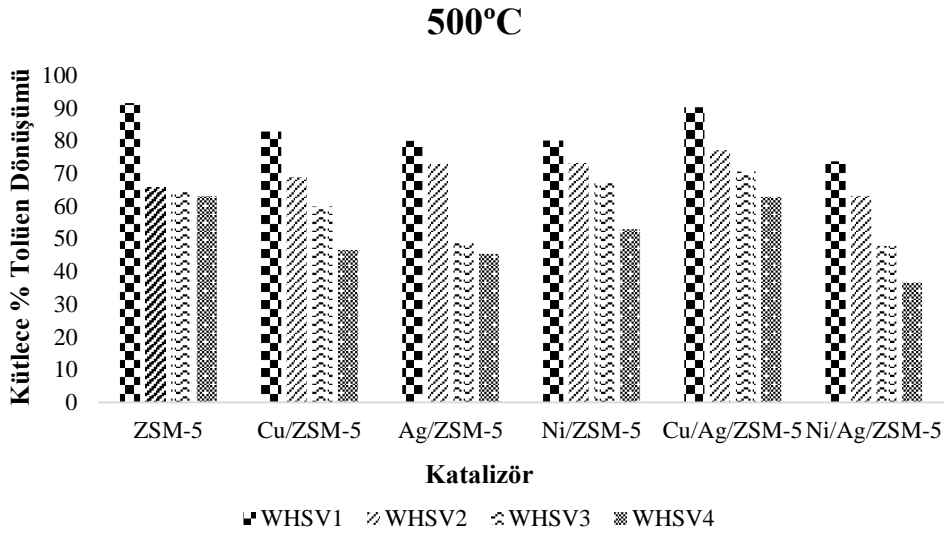
Şekil 4.16. 300°C sıcaklıkta farklı akış hızlarında ZSM-5 grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri

300°C sıcaklık ve WHSV=1,2,3,4 akış hızlarında tolüen dönüşümünün NP modifikasyonundan önce ve sonra ZSM-5 katalizörlerine göre değişimine baktığımızda, besleme akış hızının artması ile tüm katalizörler için tolüen'in yüzde dönüşümünün azaldığı görülmüştür. Bu anlamda tüm katalizörler için düşük akış hızında tolüen en yüksek dönüşümü göstermiştir. ZSM-5 zeolitine Cu ve Ni/Ag hariç Ag, Ni ve Cu/Ag NP'nın modifiye edilmesi tolüen'in yüzde dönüşümünü artırmıştır. 300°C sıcaklık ve WHSV1'de ZSM-5 katalizörü için tolüen dönüşümü %77.69 olduğu halde Ni/ZSM-5 katalizöründe ise bu değer %83.40 olarak ZSM-5 grubu katalizörleri için bu sıcaklıkta en yüksek tolüen dönüşümü olarak bulunmuştur. Bu grup katalizörler için bütün WHSV'lerde en düşük tolüen dönüşümü Ni/Ag bimetale modifiye edilmiş ZSM-5 katalizöründe bulunmuştur. Belirlenen katalizörler üzerinde en yüksek akış hızlarını (WHSV4) kıyaslayacak olursak, modifiye edilmemiş ZSM-5, Ag ve Ni/Ag NP modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerinde %10 civarında tolüen dönüşümü olduğu halde, Cu, Ni ve Cu/Ag NP'ları modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerinde ise bu değer 3.5 kat artarak %35 civarına ulaşmıştır.



Şekil 4.17. 400°C sıcaklıkta farklı akış hızlarında ZSM-5 grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri

300°C sıcaklıkta olduğu gibi 400°C sıcaklıkta da belirlenen katalizörler üzerinden tolüenin dönüşümü akış hızı arttıkça azalma göstermiştir. WHSV1 ve 2 için modifiye edilmiş her bir metal NP'ların tolüen dönüşümünü artırdığı, WHSV3 için Cu NP hariç diğer metal NP'ların ve WHSV4 için ise Cu ve Ag metal NP hariç diğer tüm NP'ların ZSM-5 zeolitine modifikasyonu ile tolüen dönüşümünün arttığı görülmüştür. Bu sıcaklıkta ZSM-5 zeolitine metal/bimetal nanoparçacıkların modifiye edilmesi tolüen dönüşümünü pozitif yönde etkilemiş ve ZSM-5 katalizöründe %70.83 bulunan dönüşüm Ag/ZSM-5 katalizöründe %89.71 ile bu sıcaklık için en yüksek değeri göstermiştir. Bunun sebebinin, Ag/ZSM-5 katalizörlerinde artan BJH gözenek çapı olduğu düşünülmektedir. Modifiye edilen küçük kararlı Ag NP'lar katalizör gözenek çapını artırmanın yanı sıra, yüzeyde çok sayıda yeni aktif alanların oluşmasına neden olmuştur. Bu durum tolüen dönüşümünün artmasının başlıca sebeplerinden biridir. En düşük dönüşüm ise beslemenin en yüksek hızla ($WHSV=4h^{-1}$) Cu/ZSM-5 katalizörü üzerinden gönderildiği durumda %22 olarak çıkmıştır. Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde WHSV2 durumunda bulunan tolüen dönüşümü ZSM-5 katalizörünün WHSV1'deki değerinden bile fazla çıkması ile bu sıcaklık ve ilk üç akış hızı için Ag metal NP'ların zeolite modifikasyonunun uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

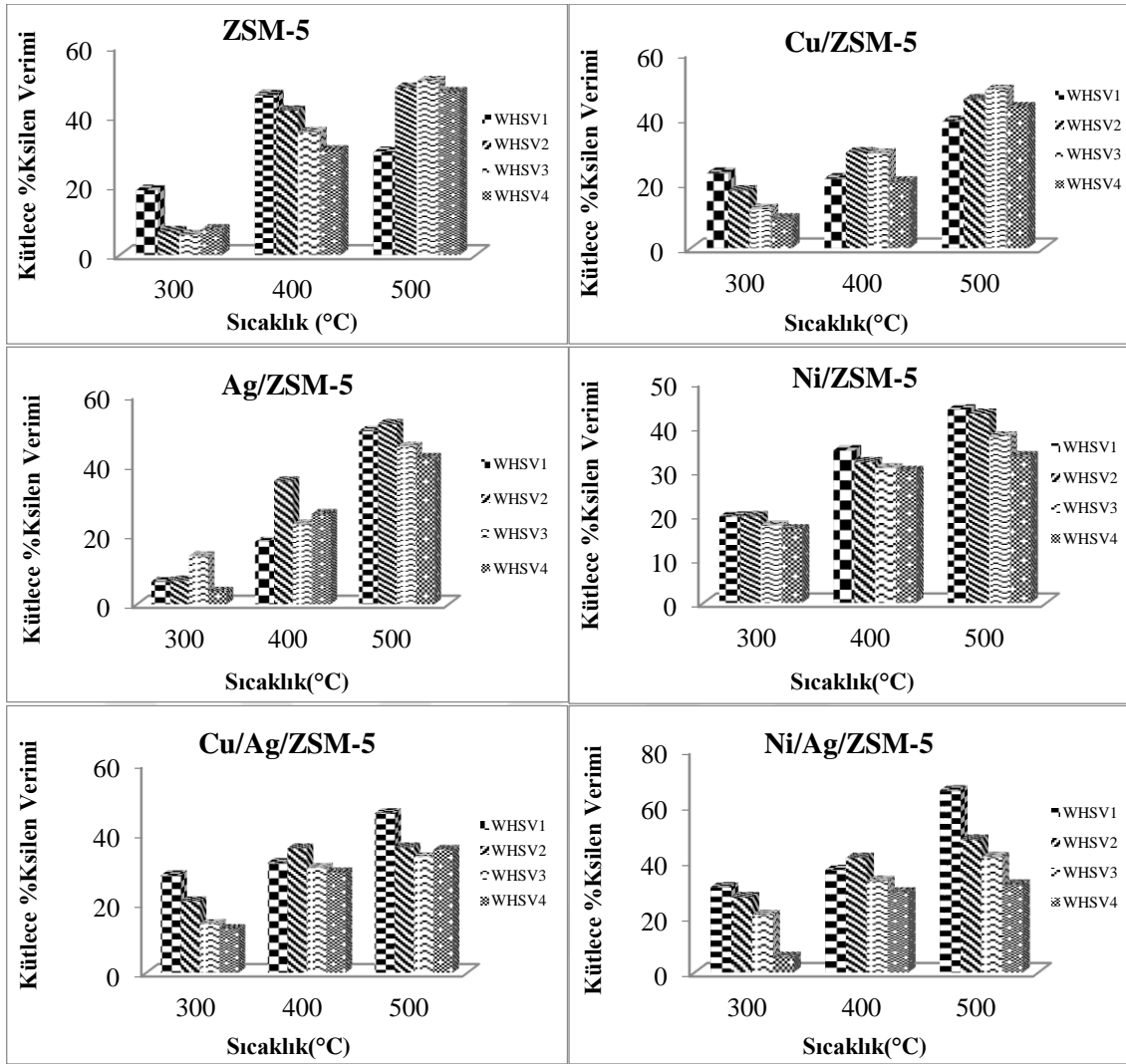


Şekil 4.18. 500°C sıcaklıkta farklı akış hızlarında ZSM-5 grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri

500°C sıcaklık ve farklı akış hızlarında nanoparçacık modifikasyonundan önce ve sonra ZSM-5 katalizörlerinin tolüen dönüşümlerini inceleyecek olursak, reaksiyon sıcaklığı arttıkça daha yüksek bir reaktan (tolüen) dönüşümü meydana gelir. Reaktan akış hızının artmasıyla dönüşümlerin azaldığı ancak bu akış hızları arasındaki fark diğer sıcaklıklarla kıyasta daha az olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıkta WHSV1 ve 4 için ZSM-5 zeolitine metal nanoparçacıkların modifikasyonu pek etkilemese de WHSV2 ve 3 için dönüşümü artırmıştır. 500°C sıcaklık için en yüksek tolüen dönüşümü metal NP modifikasyonu yapılmamış ZSM-5 katalizöründe %91.55 olarak bulunmuştur ve bunu %90.25 ile Cu/Ag/ZSM-5 katalizörü takip etmektedir. Elde edilen bu sonuçlar her üç sıcaklık arasında en yüksek sonuçlar olarak öne çıkmaktadır. Bu iki katalizör üzerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda bütün akış hızlarında en yüksek dönüşüm değerleri bulunmuştur. Diğer metal NP modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerde ise en yüksek dönüşüm değeri %80 civarında değişmektedir. Bu sıcaklık için en düşük dönüşümü ise 300°C'de Ni/Ag/ZSM-5 katalizörü göstermiştir.

Küttelece % Ksilen Verimi

ZSM-5 zeolit katalizörleri üzerinden tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler arasında ksilenlerin % verimi hesaplanmıştır. 2. Parametre Hesapları başlığı altında verilmiş % verim hesaplama formülü ile reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında ksilenlerin verimi hesaplanmış ve Şekil 4.19'da verilmiştir.



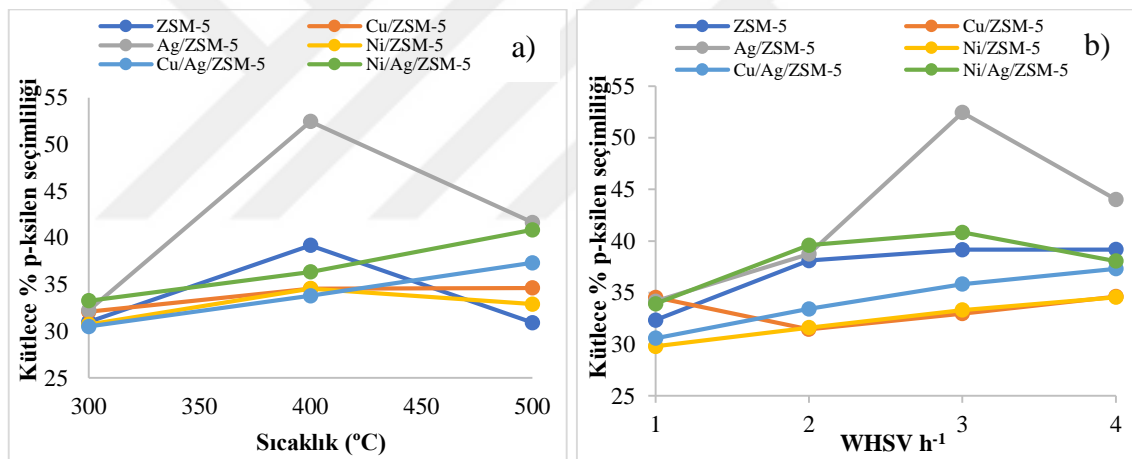
Şekil 4.19. ZSM-5 katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında kütlece % ksilen verimleri

ZSM-5 grup katalizörler üzerinden gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler arasında % ksilen verimi bütün katalizörler için sıcaklığın artmasıyla artmıştır. Her bir katalizör için en yüksek ksilen verimi 500°C sıcaklıkta bulunmuştur. Bu katalizörler üzerinden akış hızının artmasıyla ağırlıklı olarak ksilen veriminin azaldığı görülmüştür. Metal NP modifikasyonu yapılmamış ZSM-5 katalizöründe en yüksek ksilen verimi %50 çıktığı halde metal NP modifikasyonundan sonra bu değer artmış ve en yüksek ksilen verimine %65.39 ile Ni/Ag/ZSM-5 katalizöründe ulaşılmıştır. Bu katalizörlerin 300°C ve 400°C sıcaklıklardaki performanslarını kıyaslayacak olursak Ni/Ag/ZSM-5 katalizöründe bütün akış hızlarında en yüksek ksilen verimi elde edilmiştir. Bu sıcaklıklarda en düşük kütlece % ksilen verimine ise ZSM-5 ve Ag/ZSM-5 katalizörlerinde rastlanmıştır. ZSM-5 katalizörü

tolüen dönüşümünde en yüksek sonucu gösterdiği halde oluşan ürünler arasında düşük ksilen verimi sağladığı için bu katalizör üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu tolüenin ağırlıklı olarak başka ürünlere dönüştüğünü söyleyebiliriz. Metal NP'ların modifikasyonundan sonra ise ksilen veriminin artması bu dönüşümü ağırlıklı olarak ksilenlere yönelttiğini ortaya çıkartmaktadır. Sonraki 5 sene için yeni yatırımların etkisiyle ksilen kapasitesinin ve tüketiminin yılda ortalama %3-4 oranında artması beklendiğinden ve tolüenin daha değerli kimyasallara dönüştürülmesi hedeflendiğinden bu tez çalışmamız için de tolüen dönüşümünün ksilenlere yönelmesi önem arz etmektedir.

%P-ksilen ve %O-ksilen seçimliliği

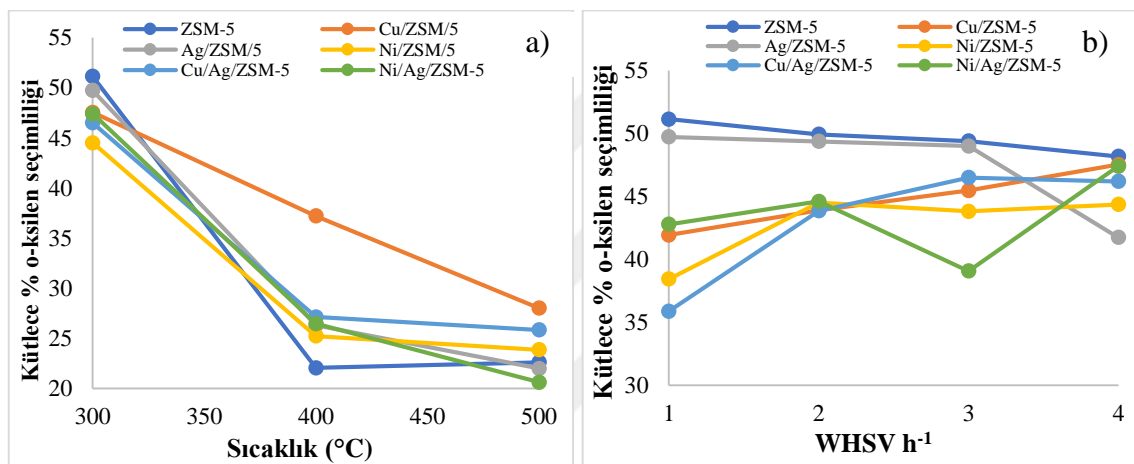
ZSM-5 ve metal NP'lar modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerinin tolüenin metilasyonu reaksiyonunda testi sonucu oluşan ksilenler arasındaki p-ksilen ve o-ksilenin seçimlilikleri hesaplanmış ve uygun olarak Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.20. ZSM-5 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında p-ksilen seçimliliğinin sıcaklık (a) ve akış hızına (b) göre değişimi

ZSM-5 grubu katalizörlerinin p-ksilen ve o-ksilen seçimliliklerinin sıcaklığa göre değişimlerine bakacak olursak sıcaklığın 300°C'den 400°C'e artmasıyla p-ksilen seçimliliğinin arttığı, o-ksilen seçimliliğinin ise azaldığı görülmüştür. Sıcaklığı 400°C'den 500°C'e arttırmaya devam ettiğimizde bimetal nanoparçacık modifiye edilmiş katalizörler hariç diğer tüm katalizörler için p-ksilen seçimliliğinin azaldığı görülmüştür. Bu düşüşün nedeninin sıcaklığın artmasıyla p-ksilenin izomerleşerek diğer ksilenlere dönüştüğü düşünülmektedir. Bu nedenle 400°C sıcaklığın p-ksilen seçimliliği açısından daha uygun olduğu görülmektedir. O-ksilen seçimliliği için ise 300°C'nin ideal sıcaklık

olduğu grafikten açıkça anlaşılmaktadır. Bu katalizörler üzerinde p-ksilen seçimliliklerine akış hızının etkisini incelersek, WHSV'nin artması Cu/ZSM-5 katalizörü hariç diğer bütün katalizörler için p-ksilen seçimliliğinin artmasına sebep olmuştur. Ni/ZSM-5 ve Cu/Ag/ZSM-5 için en yüksek p-ksilen seçimliliğinin WHSV 4'te çıktığı halde, ZSM-5, Ag/ZSM-5 ve Ni/Ag/ZSM-5 katalizörlerinde WHSV 3 akış hızının daha uygun olduğu görülmüştür. 400°C ve WHSV 3 durumunda Ag/ZSM-5 katalizörü diğer katalizörleri açık ara fark ile geride bırakarak %52.45 p-ksilen seçimliliği göstermiştir. Bu reaksiyon şartlarında %60 tolüen dönüşümü sağlayan Ag/ZSM-5 katalizöründe dönüşen tolüenin ağırlıklı olarak p-ksilene dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.21. ZSM-5 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında o-ksilen seçimliliğinin sıcaklık (a) ve akış hızına (b) göre değişimi

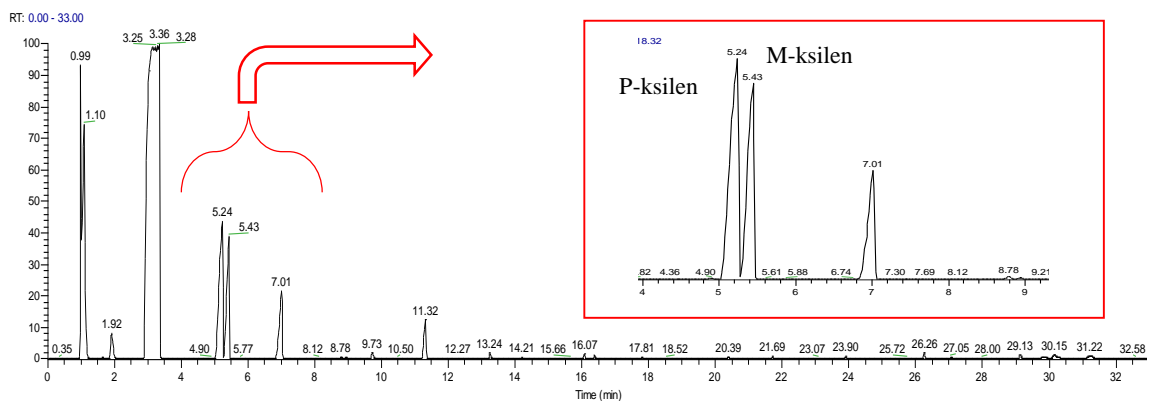
ZSM-5 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında o-ksilen seçimliliğinin sıcaklık artmasıyla azaldığı, en yüksek seçimliliğin 300°C'de ZSM-5 katalizöründe %49.72, en düşük seçimliliğin ise 500°C'de Ni/Ag/ZSM-5 katalizöründe %20.63 çıktığı görülmüştür. Sıcaklığın 300°C'den 400°C'e artmasıyla o-ksilen seçimliliğindeki düşüş keskin, 400°C ile 500°C arasındaki düşüş ise belli olmayacak kadar küçüktür. Sadece 400°C sıcaklıkta diğer tüm katalizörler en yüksek %26.46 o-ksilen seçimliliği gösterdiği halde Cu/ZSM-5 katalizörü %37.2 o-ksilen seçimliliği ile fark yaratmıştır. Bu da ZSM-5 grup katalizörler için 400°C ve 500°C sıcaklıkların o-ksilen seçimliliği açısından pek fark etmediği ancak 300°C sıcaklığın bu amaç doğrultusunda daha uygun olduğunu göstermektedir. 300°C'de bütün katalizörler için o-ksilen seçimliliğinin neredeyse birbirine yakın olmasına rağmen bunlar arasında az da olsa öne çıkan ZSM-5 katalizörünün olması, bu zeolite metal nanoparçacıkların modifikasyonunun o-ksilen seçimliliği açısından bir fayda sağlamadığını ortaya

koymuştur. Ancak 400°C için Cu/ZSM-5 katalizörünün o-ksilen seçiciliği açısından daha aktif olduğu görülmektedir.

ZSM-5 grup katalizörler üzerinden reaktan akış hızına göre o-ksilen seçiciliğinin değişimine bakacak olursak, ZSM-5 ve Cu/ZSM-5 katalizörleri üzerinde reaktanların yüksek kalma süresinin (WHSV1), geri kalan katalizörler için ise reaktanların düşük kalma süresinin (WHSV4) o-ksilen seçiciliği açısından daha uygun olduğu görülmüştür. Akış hızının WHSV1'den WHSV4'e çıkmasıyla ZSM-5 katalizöründe o-ksilen seçiciliğinin %51.13'ten %48.17'ye çok az düşüş göstermesine rağmen yine de bütün kalma sürelerinde en yüksek değeri göstermiştir. Ag/ZSM-5 katalizörü ise ilk üç akış hızında ZSM-5 katalizörüne çok yakın sonuçlar göstermiş ancak WHSV4 akış hızında ise %41.75'e kadar düşerek bu grup katalizörler için bu akış hızında en düşük o-ksilen seçiciliği sergilemiştir.

4.3.2. NP/FER katalizör test sonuçları

FER zeolit destekli Cu, Ag, Ni metal ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetal nanoparçacık katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon test sonuçları bu başlık altında ayrıntılı incelenmiştir. Ni/Ag nanoparçacık modifiye edilmiş FER katalizörü üzerinde 500°C sıcaklık, WHSV1 reaksiyon şartlarında yapılan metilasyon çalışmaları sonucu oluşan ksilenlerin GC-MS pikleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Kromotogramda oluşan piklerin tanımlanması, kalma süreleri ve kütlece yüzde değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. EK 2'de ise FER zeolit grubuna ait diğer katalizörlerin GC-MS kromotogramları verilmiştir.



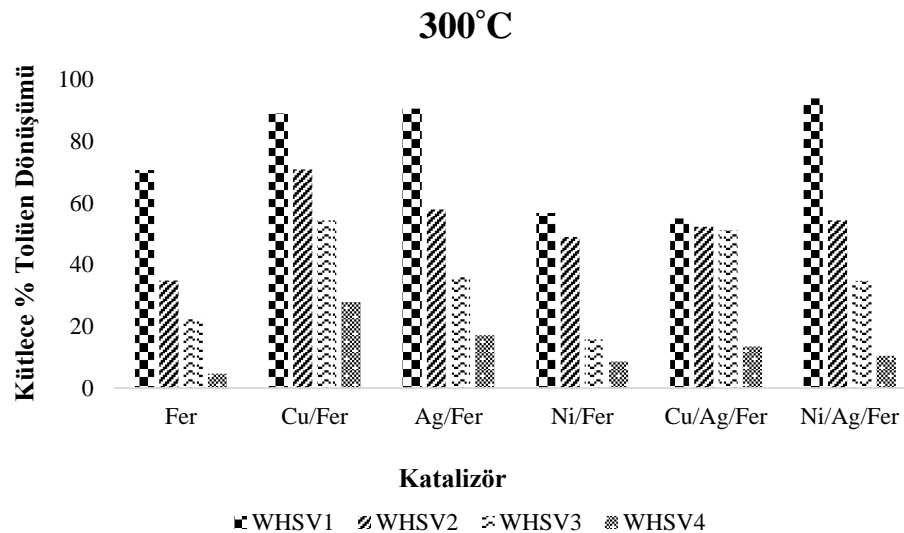
Şekil 4.22. Ni/Ag/FER katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleştirilen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları

Çizelge 4.5. Ni/Ag/Fe katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu GC-MS kromatogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri

Kalma Süresi (KS)	Madde	Kütlece %
1.92	Metanol	3.33
3.36	Tolüen	49.35
5.24	P-ksilen	16.19
5.43	M-ksilen	14.15
7.01	O-ksilen	8.28
9.73	1,3,5 trimetilbenzen	0.98
11.32	1,2,4 trimetilbenzen	4.72
13.24	1,2,3 trimetilbenzen	0.86
	Tetrametilbenzenler+Diğer	2.14
	Toplam	100

Kütlece % Tolüen dönüşümleri

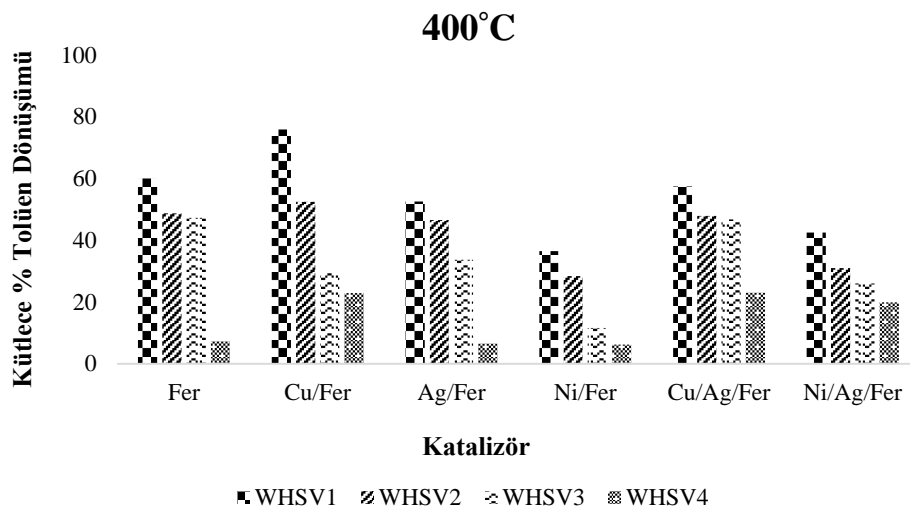
Metal ve bimetal NP modifikasyonundan önce ve sonra FER zeolit katalizörleri üzerinden tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler arasında tolüenin kütlece dönüşüm yüzdeleri incelenmiştir. Reaktan olarak sisteme verilen tolüen miktarı ile çıkan ürünler arasındaki tolüen yüzdelerine göre yapılan hesap sonucu elde edilen kütlece % tolüen dönüşümlerinin sıcaklık ve akış hızına göre değişimi Şekil 4.23- Şekil 4.25 arasında verilmiştir.



Şekil 4.23. 300°C sıcaklıkta farklı akış hızlarında FER grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri

300°C sıcaklıkta FER grup katalizörler üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında tolüen dönüşümlerini incelersek, ZSM-5 grup katalizörlerinde olduğu gibi reaktan akış hızı arttıkça tolüen dönüşümlerinde azalma

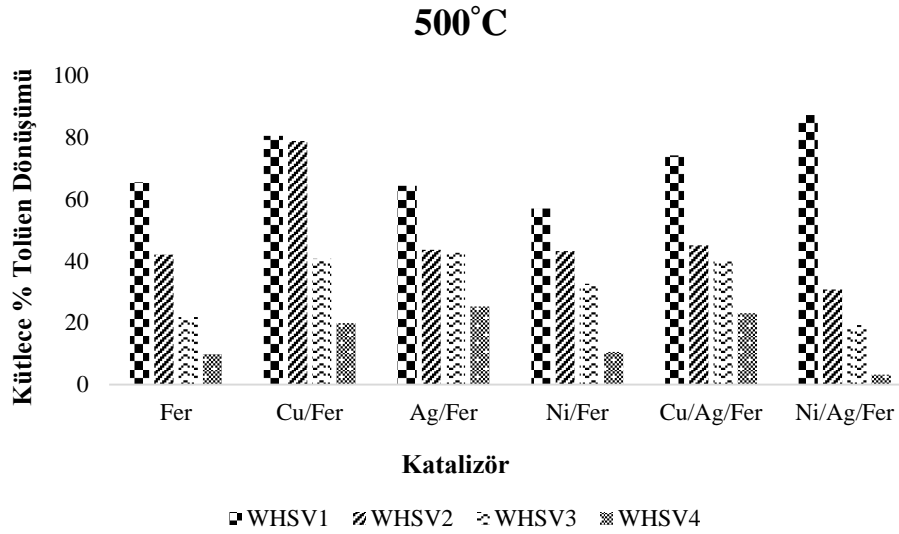
gözlemlenmiştir. Modifikasyon yapılmamış FER katalizörü ile kıyaslandığında Ni/FER ve Cu/Ag/FER katalizörleri hariç diğer tüm katalizörler için en düşük akış hızında metal NP'ların zeolite modifiye edilmesi kütlece % tolüen dönüşümünü artırmıştır. WHSV 1 durumunda saf FER katalizörü %70 tolüen dönüşümü gösterirken, Cu, Ag ve Ni/Ag metal NP'larının modifikasyonu bu dönüşüm %90'lara çıkmıştır. Bunun aksine Ni ve Cu/Ag NP'larının modifikasyonu ise tolüen dönüşümünü WHSV 1 için %55 civarına düşürse de diğer WHSV'ler için saf FER katalizörüne göre yüksek sonuçlar sergilemişler. Bu da genel olarak metal nanoparçacıkların zeolite modifikasyonunun tolüen dönüşümü açısından fayda sağladığını göstermektedir. Sonuç olarak 300°C sıcaklık için FER grup katalizörleri arasında en düşük akış hızında (en yüksek kalma süresi) Cu/FER, Ag/FER ve Ni/Ag/FER katalizörlerinin, diğer akış hızlarında ise sadece Cu/FER katalizörünün açık ara fark ile öne çıktığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.24. 400°C sıcaklıkta farklı akış hızlarında FER grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri

Beklenildiği gibi bu sıcaklıkta da reaktan akış hızının artmasıyla katalizörlerle temas süresi azaldığı için kütlece % tolüen dönüşümü bütün katalizörlerde azalma göstermiştir. Her bir katalizör için en yüksek tolüen dönüşümü sergileyen WHSV1 durumundaki sonuçlarını kıyaslayacak olursak Cu/FER > FER > Cu/Ag/FER > Ag/FER > Ni/Ag/FER > Ni/FER sırasıyla kütlece % tolüen dönüşümü azalmaktadır. %60 tolüen dönüşümü sağlayan FER katalizörüne Cu metal NP'nin modifiye edilmesi tolüen dönüşümünü %75'e kadar çıkarmıştır. En yüksek akış hızı için de FER katalizörüyle kıyasta Cu/FER, Cu/Ag/FER ve Ni/Ag/FER katalizörleri kütlece % tolüen dönüşümünü %22 civarına artırmış, Ag/FER ve Ni/FER katalizörleri ise FER katalizörüyle neredeyse

aynı yüzdeye (%6-%7) sahip sonuç göstermiştir. Diğer akış hızları için (WHSV 2 ve 3) ise FER zeolitine metal NP'ların modifiye edilmesinin bir etkisi olmadığı görülmüştür.

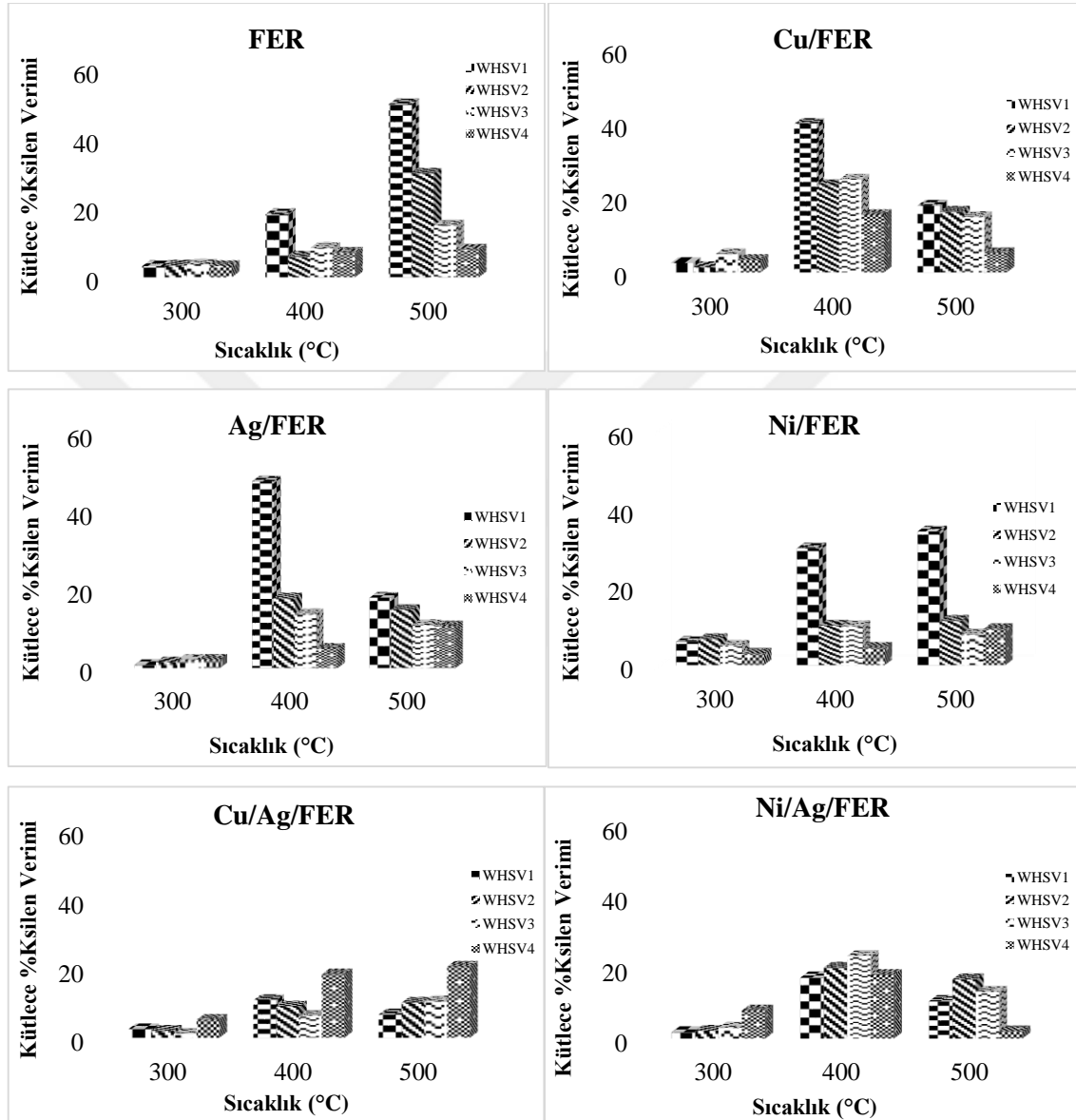


Şekil 4.25. 500°C sıcaklıkta farklı akış hızlarında FER grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri

Diğer sıcaklıklarla kıyaslandığında 500°C sıcaklıkta en düşük reaktan akış hızında FER katalizörünün %65 bulunan kütlice tolüen dönüşümü, Ag ve Ni metal nanoparçacıkların modifikasyonu ile %57'e gelerek küçük bir düşüş yapmıştır. Cu, Cu/Ag ve Ni/Ag NP modifikasyonu ise dönüşümü sırasıyla %80, %74 ve %87'e çıkarmıştır. WHSV 2 akış hızı için %40 civarında tolüen dönüşümü sağlayan saf FER katalizörü Cu metal NP'in modifikasyonu ile 2 kat artarak %80 civarında tolüen dönüşümüne ulaşmıştır. Diğer NP'ların modifikasyonu ise bu akış hızı için saf FER katalizörü üzerinde bir etki yaratmamıştır. WHSV 3 akış hızında %10 tolüen dönüşümü yapan FER katalizörü Cu, Ag ve Cu/Ag NP'ları modifiye edildikten sonra 2 kat artarak %40 civarında sonuç göstermiştir. Ni/Ag/FER katalizörü hariç diğer metal nanoparçacık modifiye edilmiş katalizörler üzerinde en yüksek reaktan akış hızlarında kütlice % tolüen dönüşümünün arttığı görülmüştür. Genel olarak yorumlayacak olursak, FER grup katalizörler içerisinde Cu/FER katalizörünün, yüzey alanını 286 m²/g'dan 88 m²/g'a kadar düşürmesi zeolit yüzeyinde biriken Cu NP'dan kaynaklandığı, ayrıca gözenek boyutunun 1.5 kat artması ile reaksiyonun sadece yüzeyde oluşan aktif alanlarda değil aynı zamanda gözeneklerde oluşan NP'lar üzerinde de gerçekleşmesi kütlice % tolüen dönüşümü açısından aktiflik göstermelerine neden olmuştur.

Kütlece % Ksilen Verimi

FER grup katalizörler üzerinden tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler arasında kütlece % ksilen veriminin sıcaklık ve akış hızına göre değişimi hesaplanmış ve Şekil 4.26'da verilmiştir.



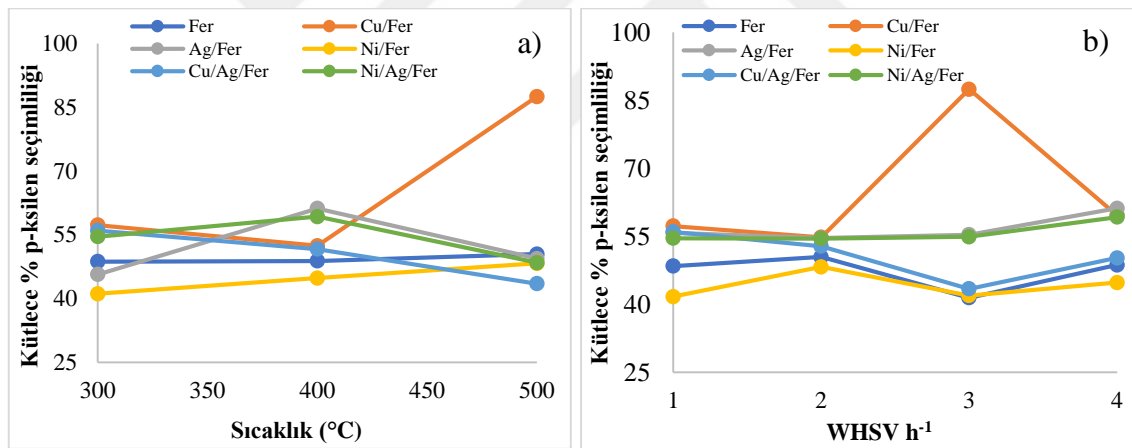
Şekil 4.26. FER katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında kütlece % ksilen verimleri

Metal NP modifiye edilmiş ve saf FER katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ürünler arasında kütlece % ksilen veriminin sıcaklıkla arttığı ve akış hızı artmasıyla ağırlıklı olarak azaldığı görülmüştür. Her hangi bir modifikasyon yapılmamış FER katalizörlerinde en yüksek kütlece % ksilen

verimi 500°C sıcaklıkta %50 olarak bulunmuştur. Yapıya metal NP modifikasyonu 400°C sıcaklıklı NP/FER katalizörleri için daha uygun hale getirmiştir. Şöyle ki, Cu, Ag ve Ni NP'ları yüklenmiş FER katalizörlerinde en yüksek ksilen verimleri 400°C sıcaklığında uygun olarak %40, %47, %30 olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıkta en yüksek verimin FER katalizöründe çıkmasına karşın, yapıya metal nanoparçacık modifikasyonu ile daha düşük sıcaklıkta (400°C) aynı verime ulaşmak mümkün olmuştur. 300°C sıcaklıkta ise beklenildiği üzere ksilen veriminin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık için tüm katalizörlerde kütlece ksilen verimi %2-%5 arasında bulunmuştur.

%P-ksilen ve % orto-ksilen seçimliliği

FER ve metal NP modifiye edilmiş FER zeolit katalizörlerinin tolüenin metilasyonu reaksiyonunda testi sonucu oluşan ksilenler arasındaki p-ksilen ve o-ksilen seçimliliklerinin sıcaklık ve akış hızına göre değişimleri hesaplanarak Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.

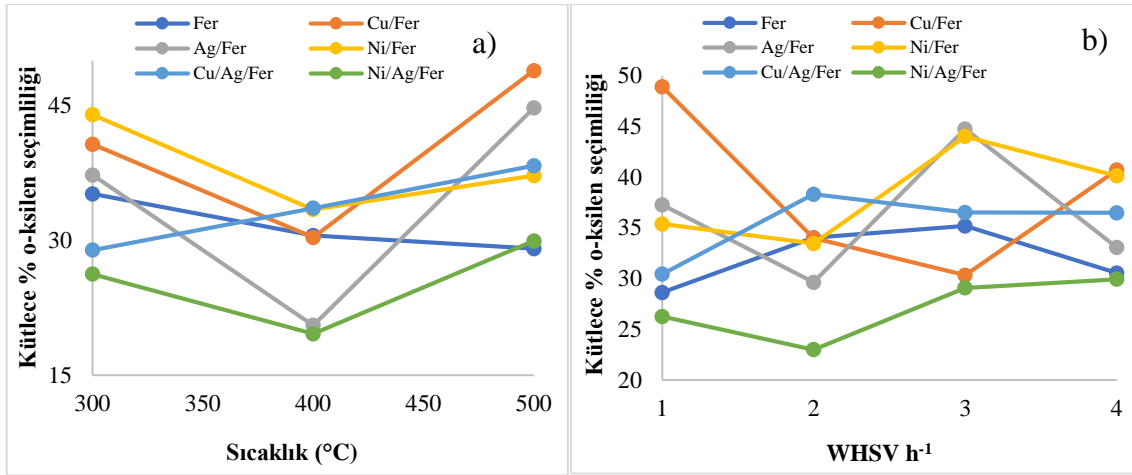


Şekil 4.27. FER grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında p-ksilen seçimliliğinin sıcaklık (a) ve akış hızına (b) göre değişimi

FER grup katalizörler üzerinden gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ksilenler arasından p-ksilen seçimliliğinin Cu/FER katalizörü hariç diğer katalizörlerde sıcaklıkla kayda değer bir değişiklik göstermediği görülmüştür. Bu katalizörler üzerinde Sıcaklığın 300°C'den 500°C'ye çıkarılmasıyla p-ksilen seçimliliği %41.11-%61.2 arasında değişim göstermiştir. FER ve Ni/FER katalizörlerinde p-ksilen seçimliliğindeki bu değişim sıcaklığın artmasıyla az da olsa artmış, Cu/Ag/FER katalizöründe ise bunun aksine olarak azalma göstermiştir. Ag/FER ve Ni/Ag/FER katalizöründe ise p-ksilen seçimliliği sıcaklıkla ilk önce artmış sonra ise azalmıştır.

Ag/FER katalizöründe 300°C’de %45.67 olan p-ksilen seçimliliği 400°C’de %61.2’e çıkmış, 500°C’de ise %49.41’e doğru düşüş göstermiştir. 500°C’deki bu düşüşün nedeninin bu sıcaklıkta p-ksilenin diğer ksilen izomerlerine dönüştüğü düşünülmektedir. FER grup katalizörler arasında kütlece % p-ksilen seçimliliği açısından gösterdiği performansa göre Cu/FER katalizörü öne çıkmaktadır. Bu katalizörde 300°C’de %57.27 olan p-ksilen seçimliliği 400°C’de %52.41’e düşmüş, 500°C’de ise bu grup katalizörler için en yüksek p-ksilen seçimliliğine %87.48’e ulaşmıştır.

FER grup katalizörler üzerinden tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ksilenler arasında p-ksilen seçimliliğinin reaktan akış hızına göre değişimi de büyük olmamıştır. Cu/FER ve Cu/Ag/FER katalizörleri hariç diğer tüm katalizörlerde p-ksilen seçimliliği reaktan kalma süresinin azalmasıyla nerdeyse çok az bir artış göstermiştir. FER ve Ni/FER katalizörlerinde bu artış WHSV3’de azalmış ve WHSV4’de yeniden artmıştır. Ag/FER ve Ni/Ag/FER katalizöründe p-ksilen seçimliliği %54’ten %59’a çıkarak düzgün bir şekilde artış göstermiştir. P-ksilen seçimliliğinin sıcaklıkla değişiminde olduğu gibi reaktan akış hızı değişiminde Cu/FER katalizörü daha iyi sonuç vermiştir. WHSV1’de %57.27 olan seçimlilik WHSV3’te %87.48’e çıkarak en yüksek pik sonucu göstermiştir. WHSV4’te ise yeniden %59.68’e kadar düşmüştür. 500°C ve WHSV 3 akış hızı şartlarında Cu/FER katalizörü %40 tolüen dönüşümü sağlamış ve dönüşen ksilenin %87.48’inin p-ksilen olduğu görülmüştür. Sonuç olarak FER grup katalizörlerine Cu metal nanoparçacıkların modifikasyonunun gösterdiği maksimum değer ile p-ksilen seçimliliği açısından uygun olduğunu söyleyebiliriz. Bunun nedeninin, FER zeolit yüzeyinde biriken Cu NP’larının yüzeyde yeni aktif alanlar oluşturması ve gözenek boyutunu artırdığı düşünülmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.2’den de görüldüğü üzere Cu NP yüklenmesiyle mikrogözenek hacminin 0.037 cm³/g’a kadar düşmesi yapıdaki mikrogözeneklerin kapandığını ve yapının ağırlı olarak mezogözenekli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28. FER grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında o-ksilen seçimliliğinin sıcaklık (a) ve akış hızına (b) göre değişimi

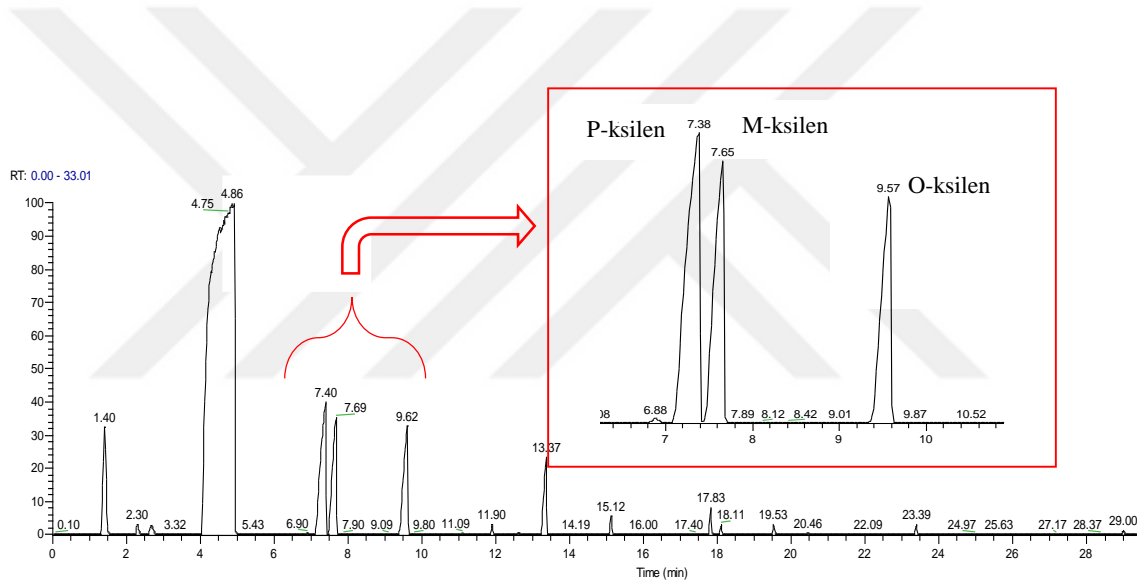
FER grup katalizörler üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ksilenler arasında kütlece % o-ksilen seçimliliği yüklenen NP'lara göre farklılık göstermektedir. Saf FER katalizöründe 300°C'de %35.18 olan o-ksilen seçimliliği sıcaklığın 400°C ve 500°C'ye çıkmasıyla uygun olarak %30.54'e ve %29.02'e düşmüştür. Bu sonucun aksine olarak Cu/Ag/FER katalizöründe sıcaklığın artmasıyla o-ksilen seçimliliği %28.92'den %38.31'e artmıştır. Diğer tüm katalizörlerde ise sıcaklığın 300°C'den 400°C'e çıkmasıyla seçimlilik ilk başta azalmış, sıcaklığın 400°C'den 500°C'ye çıkmasıyla ise yeniden artmıştır. 400°C'deki bu azalma bu sıcaklığın p-ksilen seçimliliği açısından başarılı olduğunu ve sıcaklığın 500°C'e çıkarılmasıyla p-ksilenin o-ksilene dönüşmesinden dolayı o-ksilen seçimliliğinde artım gözlendiği düşünülmektedir. 400°C'den 500°C'ye çıkarken Ni/FER hariç diğerlerinde (Cu/FER, Ag/FER, Ni/Ag/FER) o-ksilen seçimlilik değeri 300°C'deki sonucun üstünde olmuştur. Cu/FER katalizöründe 300°C'de %40.69 olan o-ksilen seçimliliği 400°C'de %10 düşerek %30.33 olmuştur. Sıcaklığın 500°C'ye çıkarılmasıyla ise %18 artarak %48.90'a ulaşmıştır, bu da bu grup katalizörler için en yüksek o-ksilen seçimliliği olarak ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, Cu/FER, Ag/FER ve Ni/Ag/FER katalizörleri için 500°C sıcaklığın o-ksilen seçimliliği açısından daha başarılı olduğu görülmektedir.

O-ksilen seçimliliği açısından reaktan akış hızına göre FER grup katalizörler farklı sonuçlar göstermiştir. FER zeolitine Ni/Ag bimetale NP'ların modifiye edilmesi o-ksilen seçimliliği açısından FER katalizörüne göre çok düşük sonuç göstermiştir. FER katalizörü için WHSV2 ve WHSV3 akış hızlarının daha uygun olduğu durumun aksine olarak Cu/FER katalizörü WHSV1'de %48.9 o-ksilen seçimliliği ile bu grup katalizörler

içinde öne çıkmaktadır. Cu/FER katalizörünü WHSV3 akış hızında %44 ile Ag ve Ni metal NP'lar modifiye edilmiş FER katalizörü takip etmektedir.

4.3.3. NP/SAPO-11 katalizör test sonuçları

SAPO-11 zeolit destekli Cu, Ag, Ni metal ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetal NP katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon test sonuçları bu başlık altında incelenmiştir. Cu nanoparçacık modifiye edilmiş SAPO-11 katalizörü üzerinde yapılan metilasyon çalışmalarında sıcaklık, WHSV ve yüklenen metal nanoparçacığa göre en yüksek ksilen piki veren GC-MS sonuçları Şekil 4.29'da verilmiştir. Kromotogramda oluşan piklerin tanımlanması, kalma süreleri ve kütlece yüzde değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. EK 3'de ise SAPO-11 zeolit grubuna ait diğer katalizörlerin GC-MS kromotogramları verilmiştir.



Şekil 4.29. Cu/SAPO-11 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV4'de gerçekleştirilen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS sonuçları

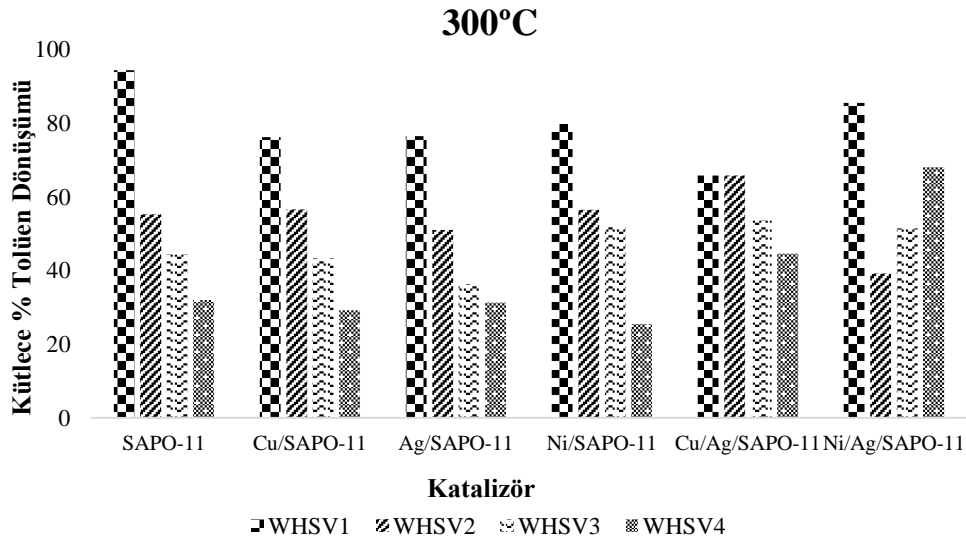
Çizelge 4.6 Cu/SAPO-11 katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu GC-MS kromotogram piklerinin tanımlanması ve kütlece yüzde değerleri

Kalma Süresi (KS)	Madde	Kütlece %
2.30	Metanol	0.22
4.86	Tolüen	78.30
7.40	P-ksilen	7.25
7.69	M-ksilen	4.89
9.62	O-ksilen	4.87
13.37	1,3,5 trimetilbenzen	2.07
15.12	1,2,4 trimetilbenzen	0.34
17.83	1,2,3 trimetilbenzen	0.43
	Tetrametilbenzenler+ Diğer	1.76
	Toplam	100

ZSM-5, FER grup katalizörlerinde olduğu gibi SAPO-11 katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyonu sonucu oluşan ürünlere bakacak olursak (Çizelge 4.6) tri ve tetra metil benzenlerin oluşumu az olmuştur. Bunun ana nedeni reaksiyon için orta gözenek boyutuna sahip katalizörlerin seçilmesidir. Giriş bölümünde de bahsettiğimiz üzere 10 halka genişliğine sahip olan orta gözenekli zeolitler gözeneklerinden tolüen ve p-ksilen gibi bizim için önem arz eden ürünlerin geçişine olanak sağlayarak daha büyük moleküllerin oluşumunu engellemektedir. Bu da çalışma sonucunda daha yüksek seçicilikle elde etmeyi hedeflediğimiz p-ksilen ürününe ulaşmamıza yardımcı olmaktadır.

% Tolüen dönüşümleri

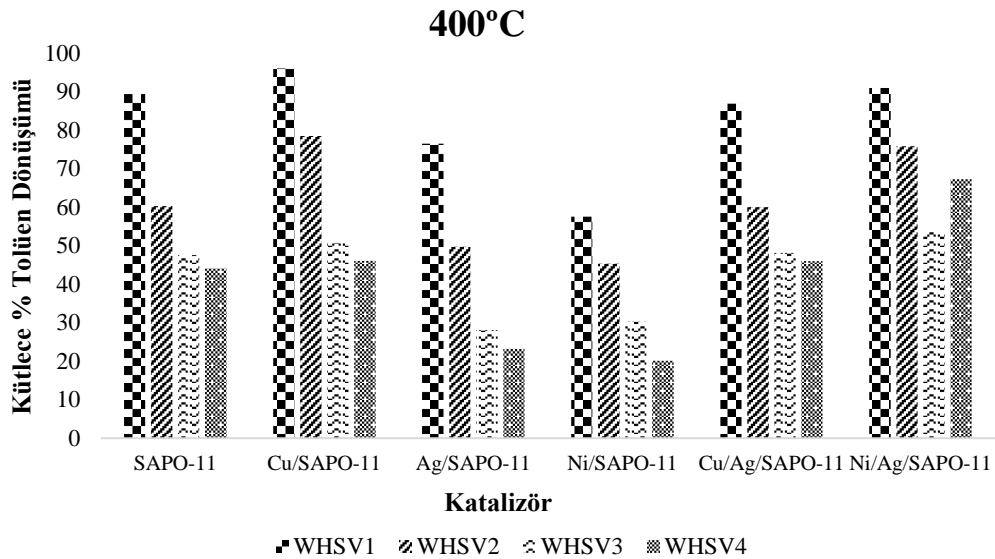
Metal ve bimetal NP modifikasyonundan önce ve sonra SAPO-11 zeolit katalizörleri üzerinden tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler arasında tolüenin kütlece dönüşüm yüzdeleri incelenmiştir. Reaktan olarak sisteme verilen tolüen miktarı ile çıkan ürünler arasındaki tolüen yüzdelerine göre yapılan hesap sonucu elde edilen kütlece % tolüen dönüşümlerinin sıcaklık ve akış hızına göre değişimi Şekil 4.30-Şekil 4.32 arasında verilmiştir.



Şekil 4.30. 300°C sıcaklıkta farklı akış hızlarında SAPO-11 grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri

300°C'de SAPO-11 grup katalizörler üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler arasında kütlece % tolüen dönüşümünün reaktan akış hızına göre değişimi diğer grup katalizörlerinde olduğu gibi reaktanla

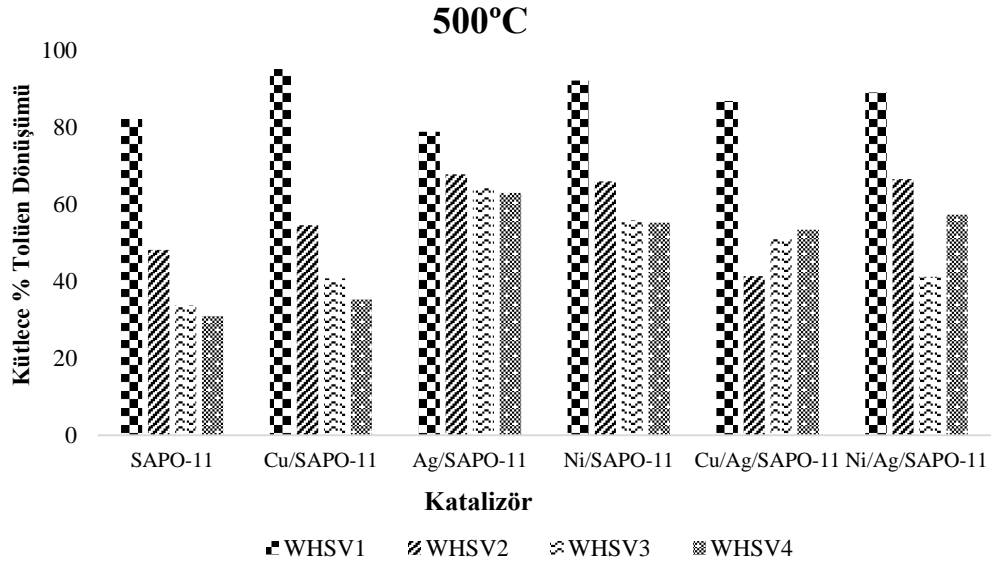
katalizör temas süresi azaldıkça azalmıştır. Bu doğrultuda en yüksek tolüen dönüşümleri WHSV1 akış hızında elde edilmiştir. Farklı katalizörlerin WHSV1 akış hızında gösterdikleri performansları kıyaslayacak olursak, SAPO-11 katalizörü bu akış hızında bu grup katalizörler arasında %94.40 tolüen dönüşümü ile en yüksek sonuç göstermiştir. SAPO-11 katalizörünü %85.51 ile Ni/Ag/SAPO-11 katalizörü takip etmektedir. Sıralamanı %79.76 tolüen dönüşümü ile Ni/SAPO-11, %76 ile Cu ve Ag NP'lar modifiye edilmiş SAPO-11 katalizörü, en son ise %65.83 ile Cu/Ag/SAPO-11 katalizörü devam ettirmektedir. Bu katalizörler arasında SAPO-11 katalizörüne metal NP'ların modifikasyonu WHSV2 akış hızı durumu için kütlece % tolüen dönüşümü açısından pek ilerleme kazandırmamıştır. Şöyle ki, SAPO-11 katalizöründe %55 bulunan tolüen dönüşümü sadece Cu/Ag/SAPO-11 katalizöründe %10 artarak %65'e ulaşmıştır. Geri kalan diğer katalizörlerde ise bu akış hızındaki tolüen dönüşümü SAPO-11 katalizörüne benzer veya düşük sonuçlar göstermiştir. Saf SAPO-11 katalizörüyle kıyaslandığında SAPO-11 zeolitine Cu/Ag, Ni/Ag ve Ni NP'larının modifikasyonu WHSV3 akış hızında tolüen dönüşümünü %10 kadar artırmıştır. Zeolite bimetal NP'ların modifikasyonu reaktan katalizör temas süresinin minimum olduğu durum için (WHSV4) saf SAPO-11 katalizörüyle kıyaslandığında tolüen dönüşümünü pozitif yönde etkilemiştir. SAPO-11 katalizöründe %32 olan tolüen dönüşümü özellikle Ni/Ag/SAPO-11 katalizöründe 2 kat artarak %68'lere çıkmıştır.



Şekil 4.31. 400°C sıcaklıkta farklı akış hızlarında SAPO-11 grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri

400°C sıcaklıkta SAPO-11 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon testleri sonucu beklenildiği gibi reaktan akış hızı arttıkça kütlece % tolüen dönüşümünde

azalma gözlemlenmiştir. SAPO-11 katalizörü en yüksek tolüen dönüşümünü WHSV1 akış hızında %89 ile gösterirken, Cu NP'lar modifiye edilmiş SAPO-11 katalizöründe ise bu dönüşüm artarak %96'a ulaşmıştır. Bu katalizör WHSV2 akış hızında da kendi aktifliğini korumaktadır. SAPO-11 zeolitine Ag ve Ni NP'ların modifikasyonu tolüenin dönüşümü açısından başarılı olmamış, Cu/Ag/SAPO-11 katalizörü ise bütün akış hızlarında SAPO-11 katalizörü ile aynı performansı göstermiştir. Ni ve Ag NP'larının SAPO-11 zeolitine modifikasyonu tolüen dönüşümünü az etkilese de Ni/Ag bimetale NP'ların modifikasyonu, WHSV1 hariç diğer akış hızlarında tolüen dönüşümünün artmasına neden olmuştur. Bunun nedeni bimetale nanoparçacıkların oluşturan 2 ayrı metalin birlikte yarattıkları sinerjinin tolüen dönüşümü üzerine olan etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu da Ni ve Ag NP'larının mono halleriyle bimetale olma durumları arasındaki farkı öne çıkararak bu grup katalizörlerde bimetale sinerjinin etkili olduğunu göstermektedir. Özellikle bu artış katalizör ve reaktan temas süresinin en az olduğu WHSV4 akış hızında %44'ten %67'ye kadar gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, 400°C sıcaklıkta düşük akış hızlarında Cu/SAPO-11 katalizörünün, yüksek akış hızlarında ise Ni/Ag/SAPO-11 katalizörünün aktiflik gösterdiği görülmektedir.



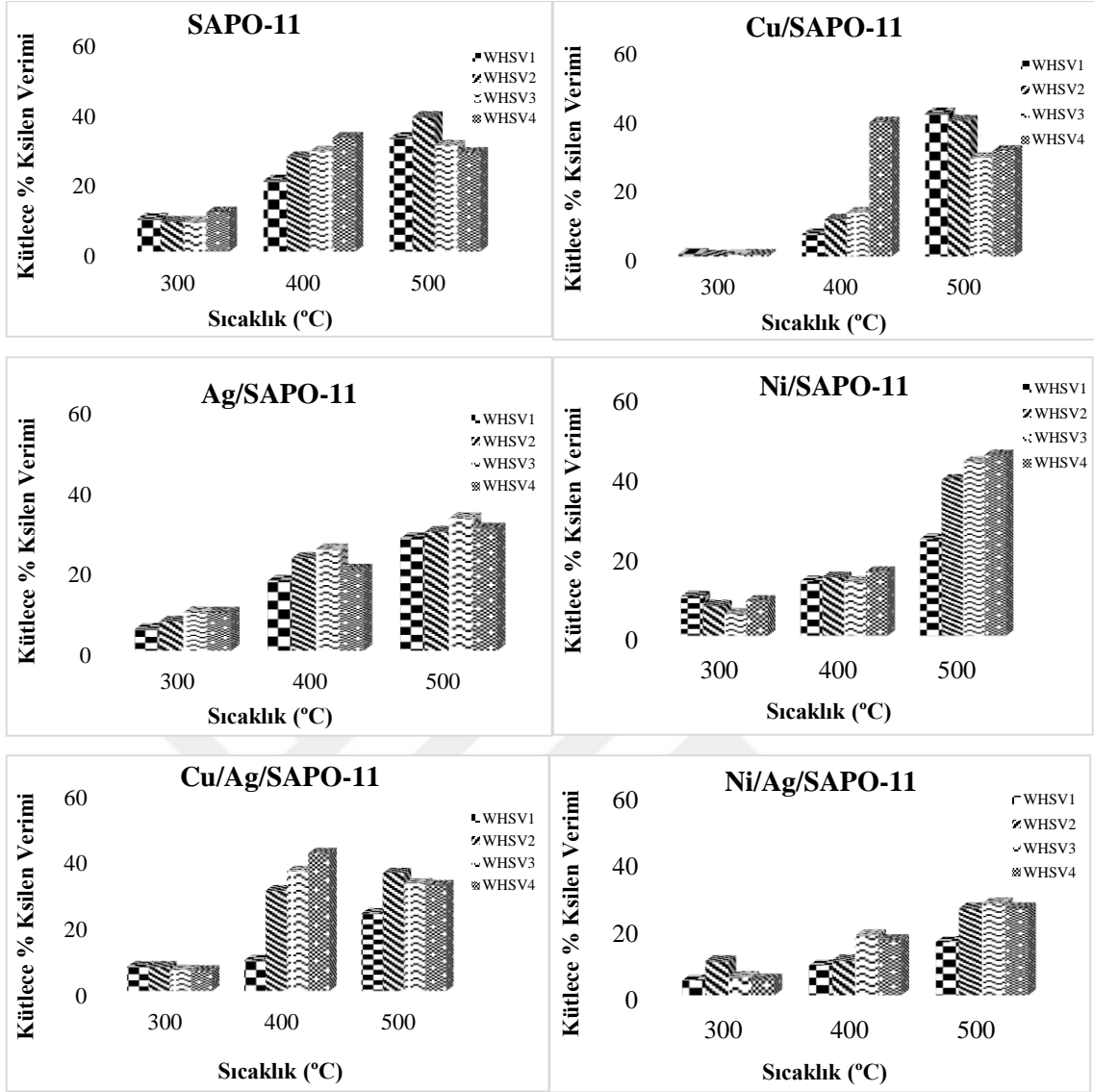
Şekil 4.32. 500°C sıcaklıkta farklı akış hızlarında SAPO-11 grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri

500°C sıcaklıkta SAPO-11 grup katalizörler üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler arasında kütlece % tolüen dönüşümünün diğer grup katalizörlerde olduğu gibi reaktan akış hızı arttıkça azaldığı görülmektedir. SAPO-11 zeolitine metal nanoparçacıkların modifikasyonu ise bu sıcaklık ve nerdeyse

bütün akış hızlarında tolüen dönüşümünün artmasına neden olmuştur. WHSV1 akış hızlarındaki sonuçları kıyaslayacak olursak SAPO-11 katalizörünün sergilediği %82 tolüen dönüşümü Cu NP'ların modifikasyonu ile %95'lere kadar çıkmaktadır. Bu sıralamayı %92 ile Ni/SAPO-11, %89 ile Ni/Ag/SAPO-11, %86 ile Cu/Ag/SAPO-11 katalizörleri takip etmektedir. Ag/SAPO-11 katalizörü WHSV1 akış hızında tolüen dönüşümünü azaltsa da diğer akış hızlarında neredeyse 1.5-2 kat artışa neden olmuştur. Bununla da SAPO-11 zeolitine Ag NP'ların modifikasyonunun tolüen dönüşümü açısından daha yüksek akış hızlarında başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Yüksek akış hızlarındaki bu aktiflik Ag/SAPO-11 katalizöründen başka Ni/SAPO-11 ve Ni/Ag/SAPO-11 katalizörlerinde de gözlemlenmiştir. SAPO-11 katalizörleri ile kıyaslandığında geri kalan katalizörler de yüksek reaktan akış hızlarında aktiflik göstermişler ancak bu artış önemli ölçüde olmamıştır. Sonuç olarak, 500°C sıcaklıkta tolüen dönüşümü açısından SAPO-11 zeolitine Cu NP'ların modifikasyonu WHSV1 akış hızı için, Ag NP'ların modifikasyonu ise yüksek reaktan akış hızları için başarılı olmuştur.

Kütlece % Ksilen Verimi

3 farklı sıcaklıkta SAPO-11 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler arasında ksilenlerin kütlece % veriminin sıcaklığa ve reaktan akış hızına göre değişimleri hesaplanmış ve her katalizör için ayrı ayrı Şekil 4.33'te verilmiştir.



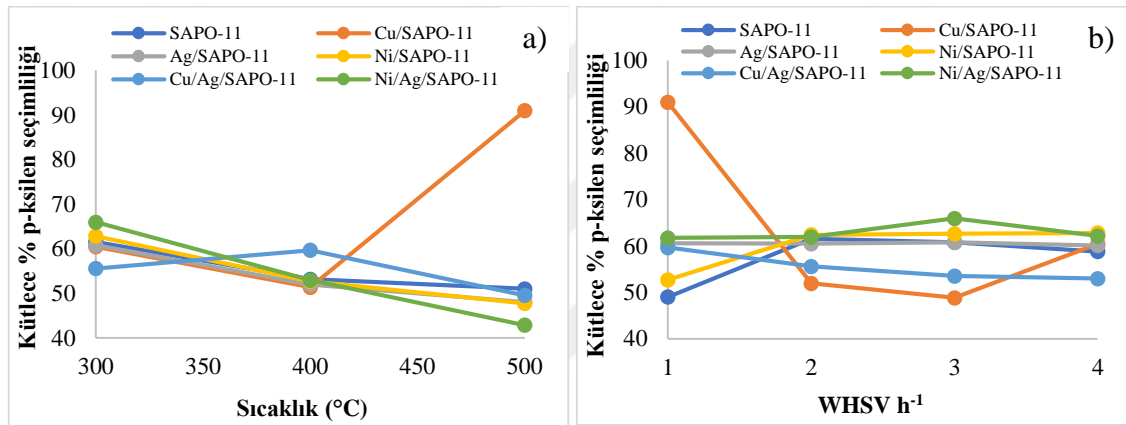
Şekil 4.33. SAPO-11 katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında kütlece % ksilen verimleri

SAPO-11 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ksilenlerin kütlece % verimi, zeolit yapısına metal nanoparçacıkların modifikasyonu, sıcaklık artışı ile artmaktadır ve reaktan akış hızı artmasıyla ağırlıklı olarak azalmaktadır. Saf SAPO-11 katalizörlerinde en yüksek ksilen verimi 500°C'de %38 olarak bulunmuştur. Yapıya metal NP yüklenmesiyle en yüksek ksilen verimine %45 ile Ni/SAPO-11 katalizöründe ulaşılmış ve bunu %41 ile Cu/SAPO-11 katalizörleri takip etmiştir. 400°C sıcaklıkta ise saf SAPO-11, Cu/SAPO-11 ve Cu/Ag/SAPO-11 katalizörleri %30-%40 ksilen verimi ile aktiflikleri sürdürmüşler. Diğer katalizörlerin bu sıcaklıkta gösterdiği ksilen verimi ise %15 civarında bulunmuştur. Bu grup katalizörler arasında en düşük ksilen verimi Cu/SAPO-11 katalizöründe 300°C'de bulunmuş, geri

kalan katalizörlerde ise ksilen verimi artarak %5-%10 arasında olmuştur. Sıcaklığın 300°C'den 500°C'e çıkarılmasıyla tüm akış hızlarında ksilen veriminin 3-4 kat arttığı gözlemlenmiş ve sıcaklık artmasıyla artan tolüen dönüşümüne uygun olarak yüksek sıcaklıkların ksilen verimliliği açısından uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

% P-ksilen ve % orto-ksilen seçimliliği

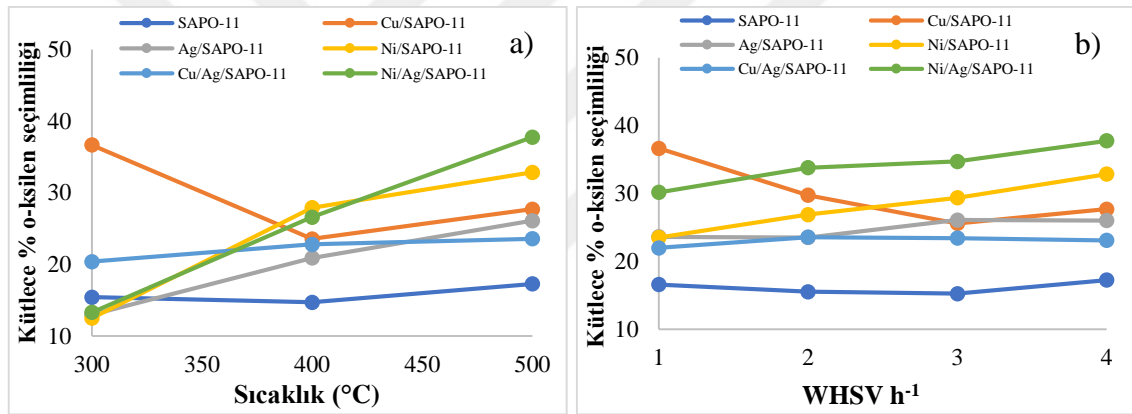
SAPO-11 grup katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ksilenler arasında p-ksilenin ve o-ksilen seçimliliğinin sıcaklığa ve reaktan ile katalizör temas süresine göre değişimleri hesaplanarak Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te verilmiştir.



Şekil 4.34. SAPO-11 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında p-ksilen seçimliliğinin sıcaklık (a) ve akış hızına (b) göre değişimi

SAPO-11 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan p-ksilen seçimliliğinin Cu/SAPO-11 katalizörü hariç diğer tüm katalizörlerde sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür. 300°C'de %65 olarak en fazla p-ksilen seçimliliği sağlayan Ni/Ag/SAPO-11 katalizörü, sıcaklığın 500°C'e artmasıyla bu grup katalizörler içerisinde %42 ile en düşük seçimliliğe de sahip olmuştur. Diğer katalizörler de Ni/Ag/SAPO-11 gibi sıcaklık artışı ile düzgün şekilde azalırken, Cu/Ag NP'lar modifiye edilmiş SAPO-11 katalizöründe ise en yüksek p-ksilen seçimliliğine 400°C'de ulaşılmıştır. FER grup katalizörlerinde olduğu gibi SAPO-11 grup katalizörlerinde de sıcaklığın artmasıyla Cu/SAPO-11 katalizörünün p-ksilen seçimliliği daha fazla artarak büyük bir fark ile öne çıktığı görülmektedir. Şöyle ki, Cu/SAPO-11 katalizöründe 300°C'de %60 olan p-ksilen seçimliliği, sıcaklığın 400°C'ye çıkarılmasıyla %51'e düşmüş ancak sıcaklığı artırmaya devam ettiğimizde SAPO-11 grup katalizörler arasında en yüksek p-ksilen seçimliliğine,

%90'a çıkmıştır. Bu seçimliliğe, reaktan katalizör temas süresi en fazla olduğu akış hızında (WHSV1) ulaşılmıştır. WHSV2 ve WHSV3 akış hızlarında p-ksilen seçimliliği %48'e kadar düşmüş, WHSV4 akış hızında ise yeniden %62'ye artmıştır. Bunun aksine, SAPO-11 ve Ni/SAPO-11 katalizörleri için WHSV3 akış hızının daha yüksek p-ksilen seçimliliği sağladığı görülmüştür. Geri kalan Ag/SAPO-11, Cu/Ag/SAPO-11 ve Ni/Ag/SAPO-11 katalizörlerinde ise reaktan akış hızının p-ksilen seçimliliği açısından büyük bir değişikliğe neden olmadığı, sadece bu katalizörlerde reaktan akış hızı arttıkça çok az azalma olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, %95 tolüen dönüşümü sağlayan Cu/SAPO-11 katalizörleri kullanıldığında oluşan ksilenler arasında %91'nin p-ksilen olduğu görülmüştür. Bununla da SAPO-11 zeolitine Cu metal NP'ların modifikasyonunun p-ksilen seçimliliği açısından 500°C'de başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.35. SAPO-11 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünler arasında o-ksilen seçimliliğinin sıcaklık (a) ve akış hızına (b) göre değişimi

SAPO-11 katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ksilenler arasında o-ksilen seçimliliğinin sıcaklıkla ağırlıklı olarak arttığı, reaktan akış hızına göre ise kayda değer bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Cu/SAPO-11 katalizörü 300°C'de en yüksek o-ksilen seçimliliği sağladığı halde sıcaklığın artmasıyla bu seçimlilik değerinin %36'dan %27'e düştüğü görülmüştür. SAPO-11 ve Cu/Ag/SAPO-11 katalizörleri ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu oluşan o-ksilen seçimliliği uygun olarak %15'ten %17'e ve %20'den %23'e artarak sıcaklıktan çokta etkilenmemiştir. Sıcaklığın 300°C'den 500°C'ye çıkarılmasıyla Ag/SAPO-11, Ni/SAPO-11 ve Ni/Ag/SAPO-11 katalizörlerinde ise o-ksilen seçimliliği 2-2.5 kat artmıştır. O-ksilen seçimliliğinin reaktan akış hızınının değişim hesaplamalarına göre, Cu/SAPO-11

katalizörü için en düşük akış hızı (WHSV1), Ag, Ni ve Ni/Ag NP'lar modifiye edilmiş SAPO-11 katalizörleri için ise en yüksek akış hızının (WHSV4) maksimum seçimlilik sağladığı, saf SAPO-11 ve Cu/Ag/SAPO-11 katalizörlerinin ise reaktan akış hızı değişimiyle çok etkilenmedikleri görülmüştür.

Sonuç olarak, p-ksilen ve o-ksilen seçimlilikleri sıcaklığın artması ile bir birinin tersi yönünde değişiklik göstermiştir. Şöyle ki, SAPO-11 zeolitine Cu metal nanoparçacık modifiye edilmesi ve en düşük reaktan akış hızı (WHSV1) 300°C sıcaklıkta o-ksilen seçimliliğini, 500°C sıcaklıkta ise p-ksilen seçimliliğini artırmıştır. Bunun tersi olarak, diğer katalizörler için p-ksilen seçimliliği 300°C'de yüksek olurken, o-ksilen seçimliliği ise 500°C sıcaklıkta maksimuma ulaşmıştır.

ZSM-5, FER ve SAPO-11 grup katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonu sonucu oluşan ksilenlerin verimi, p-ksilen ve o-ksilen seçimlilikleri ve tolüenin dönüşümünün sıcaklık ve akış hızı ile değişimleri yukarıda başlıklar halinde incelenmiştir. Zeolit yapılarına metal NP'ların modifikasyonunun bu parametreleri nasıl değiştirdiği ile ilgili önceki bölümlerde eklenen yorumlar için metal NP'ların zeolite modifikasyon etkisi özet olarak Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Çizelgedeki sonuçlar ağırlıklı olarak her bir katalizör için p-ksilenin yüksek seçimlilik gösterdiği reaksiyon şartlarını temel alarak eklenmiştir. Ayrıca reaksiyon sonucunda oluşan gaz ürünlerinin de miktarı gram olarak tabloda yer almaktadır.

Çizelge 4.7 Zeolit yapılarına metal nanoparçacıkların modifikasyonunun tolüen metilasyonu üzerine etkisi

Katalizörler	Reak. Koşulları °C WHSV h ⁻¹	Tolüen Dönüşümü (%)	P-ksilen Seçimliliği (%)	O-ksilen Seçimliliği (%)	M-ksilen Seçimliliği (%)	Ksilen Verimi (%)	P-ksilen/M-ksilen (%)	Gaz Ürün (gr)
ZSM-5	400 4	31	39	20	41	30	0.9	0.14
Cu/ZSM-5	400 1	76	35	37	28	22	1.2	0.74
Ag/ZSM-5	400 3	61	51	20	27	23	1.3	1.10
Ni/ZSM-5	400 4	49	34	25	41	30	0.8	0.11
Cu/Ag/ZSM-5	500 4	62	37	37	26	35	0.9	0.62
Ni/Ag/ZSM-5	500 3	47	41	18	41	41	1.00	0.30
FER	400 2	49	77	14	9	6	8.1	0.60
Cu/FER	500 3	41	88	3	9	15	9.6	0.63
Ag/FER	400 4	6	61	15	24	5	2.6	0.06
Ni/FER	400 4	6	45	29	26	5	1.7	0.20
Cu/Ag/FER	400 4	23	56	22	22	18	2.6	0.30
Ni/Ag/FER	400 4	20	60	14	26	18	2.2	0.25
SAPO-11	300 2	55	61	11	28	9	2.2	0.73
Cu/SAPO-11	500 1	95	91	3	6	41	7.6	0.90

Ag/SAPO-11	300	3	25	61	13	26	9	2.3	0.66
Ni/SAPO-11	300	4	31	63	12	25	9	2.5	0.39
Cu/Ag/SAPO-11	400	1	86	60	22	18	9	3.3	1.10
Ni/Ag/SAPO-11	300	3	51	66	12	22	5	3	0.89

Çizelge 4.7’de ZSM-5 grup katalizörlerini incelersek, saf ZSM-5 kullanıldığında en yüksek p-ksilen seçimliliği 400°C ve WHSV4 reaksiyon şartlarında %39 olarak bulunmuştur. Bu zaman tolüen dönüşümü %31 olmuş ve oluşan ürünler arasında o-ksilen ve m-ksilen seçimlilikleri de uygun olarak %20 ve %41 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre metal NP modifiye edilmemiş ZSM-5 katalizöründe tolüenin ağırlıklı olarak sadece p-ksilene değil o-ksilen ve m-ksilene de dönüştüğü anlaşılmaktadır. Ag ve Ni/Ag NP’ların ZSM-5’e modifikasyonu tolüen dönüşümü ve p-ksilenin seçimliliği açısından başarılı olmuştur. Bu doğrultuda bu grup katalizörler için en yüksek p-ksilen seçimliliğini %51 ile Ag/ZSM-5 katalizörü göstermiştir ve tolüen dönüşümü artarak %61 olmuştur. Saf FER’de %39 olan p-ksilen seçimliliğinin Ag NP yüklenmesiyle %51’e kadar çıkması tezin ana hedefi olan p-ksilen veriminin artırılması için uygun katalizör kombinasyonu olduğunu göstermektedir. Diğer NP yüklenmiş FER katalizörlerinin ise o-ksilen ve m-ksilen seçimliliği açısından aktif olduğu görülmüştür.

FER grup katalizörlerinde ise zeolit yapısına metal NP’ların modifikasyonu tolüen dönüşümünü tüm katalizörlerde azaltsa bile Cu/FER katalizöründe p-ksilen seçimliliğini %77’den %88’e kadar artırmıştır. Yapıya Cu NP yüklendiğinde artan bu para seçimlilikle diğer ksilen izomerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Cu NP yüklenmesiyle metil grubunun para pozisyona yöneldiği sonucuna varılmıştır. Şöyle ki, FER katalizöründe %14 çıkan o-ksilen seçimliliği Cu NP modifikasyonu ile 4 kat azalmıştır. FER yapısına modifiye edilen diğer NP’ların ise p-ksilen seçimliliğini azaltarak diğer ksilen izomerlerinin oluşumunda aktiflik sergiledikleri görülmüştür. Örneğin Ni NP’ın FER zeolitine modifikasyonu ile o-ksilen seçimliliğini %14’ten %29’a, m-ksilen seçimliliğini ise %9’tan %26’a çıkararak bu grup katalizörler için maksimum değerleri göstermiştir. Ayrıca, Cu/FER, CuAg/FER ve NiAg/FER katalizörleri hariç diğer NP modifiye edilmiş FER katalizörlerinde ksilen veriminin azalması bu NP’ların ksilenlere değil diğer ürünlere dönüşmesinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır. NP/FER grup katalizörde p-ksilen/m-ksilen oranı 9’a çıkmıştır ki, bu da GC-MS’de birbirine bitişik çıkan piklerden p-ksilenin açık ara farkla m-ksilenden öne geçtiği anlamına gelmektedir. Yüklenen metal NP’lar arasında en reaktif olan Cu NP’ın FER yapısına yüklenmesiyle -CH₃ grubunu para pozisyona, Ni NP yüklenmesiyle ise -CH₃ grubunu meta- ve orto- pozisyonlara

yönlendirerek bu çalışmamızda hedeflediğimiz uygun katalizörü bulma amacımıza ulaşılmıştır.

SAPO-11 grup katalizörlerinde ise Cu NP ve Cu/Ag hariç, zeolit yapısına diğer metal NP'ların modifikasyonu tolüen dönüşümünü düşürmüştür. %55 tolüen dönüşümü sağlayan SAPO-11 katalizörü sadece %61 p-ksilen seçimliliği gösterirken Cu NP'ın zeolit yapısına modifikasyonundan sonra %96'a çıkmış tolüen dönüşümü p-ksilen seçimliliğini %91'e çıkarmıştır. Bunun nedeninin, seçtiğimiz zeolitlere yüklediğimiz Cu, Ag ve Ni metalleri arasında reaktivite sırasına göre Cu NP'ın daha reaktif olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla da çalışmamızın amacı olan yüksek p-ksilen seçimliliği veren katalizör kombinasyonunun bulunması hedefine ulaşıldığı görülmektedir. Cu NP yüklenmesiyle artan p-ksilen seçimliliği dolayısıyla m- ve o-ksilen seçimliliklerinin düşüşüne neden olmuş ve p-ksilen/m-ksilen oranının da bu grup katalizörler için en yüksek değerine (7.6) ulaştırmıştır.

4.4. Katalizörlerin Kok Tayini

Reaksiyon sırasında kullanılan katalizörlerin üzerinde oluşan kok miktarı hesaplanmış ve Çizelge 4.8'de sunulmuştur. FER zeolit grup katalizörleri ile kıyasta ZSM-5 ve SAPO-11 zeolit grup katalizörleri üzerinde kok oluşumu daha az olmuştur. FTIR sonuçlarından görüldüğü üzere zeolitlere metal NP yüklenmesi ile yapının Brønsted asit gücü azalmış ve yeni Lewis asit alanları oluşmuştur. Çizelge 4.8'te tüm katalizörler için kok oluşumunun düşük olduğu, NP modifikasyonu ile ağırlıklı olarak daha da azaldığı görülmektedir. NP modifikasyonu ile kok oluşumunun arttığı bazı durumların ise o katalizör yapılarında bulunan Brønsted asit konsantrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Zhao ve ark., 2011; Niftaliyeva ve ark., 2020).

Reaksiyon sonucu genel olarak katalizör yüzeyinde oluşan kok miktarının az olduğunu göz önünde bulundurursak katalizörlerin hidrokarbonlara karşı dayanıklı olduğu ve ayrıca TGA sonuçlarına dayanarak, zeolitler ve metal/bimetal NP'larla modifiye edilmiş zeolit katalizörlerinin kalsinasyon ve reaksiyon sıcaklıklarına kadar termal olarak kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.8 Reaksiyon sonrası kullanılan katalizörlerin üzerinde oluşan kok miktarları

Yüklenen NP/Sıcaklık	ZSM-5 (%)	FER (%)	SAPO-11 (%)
Zeolit (300)	0.13	0.36	0.08
Zeolit (400)	0.04	0.29	0.06
Zeolit (500)	0.02	0.48	0.15
Cu/Zeolit (300)	0.14	0.31	0.05
Cu/Zeolit (400)	0.19	0.33	0.08
Cu/Zeolit (500)	0.07	0.55	0.17
Ag/Zeolit (300)	0.16	0.32	0.04
Ag/Zeolit (400)	0.07	0.41	0.08
Ag/Zeolit (500)	0.07	0.48	0.22
Ni/Zeolit (300)	0.22	0.35	0.04
Ni/Zeolit (400)	0.09	0.36	0.05
Ni/Zeolit (500)	0.28	0.56	0.07
Cu/Ag/Zeolit (300)	0.23	0.34	0.06
Cu/Ag/Zeolit (400)	0.34	0.35	0.08
Cu/Ag/Zeolit (500)	0.16	0.51	0.43
Ni/Ag/Zeolite (300)	0.19	0.28	0.20
Ni/Ag/Zeolite (400)	0.09	0.26	0.06
Ni/Ag/Zeolite (500)	0.11	0.44	0.08

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

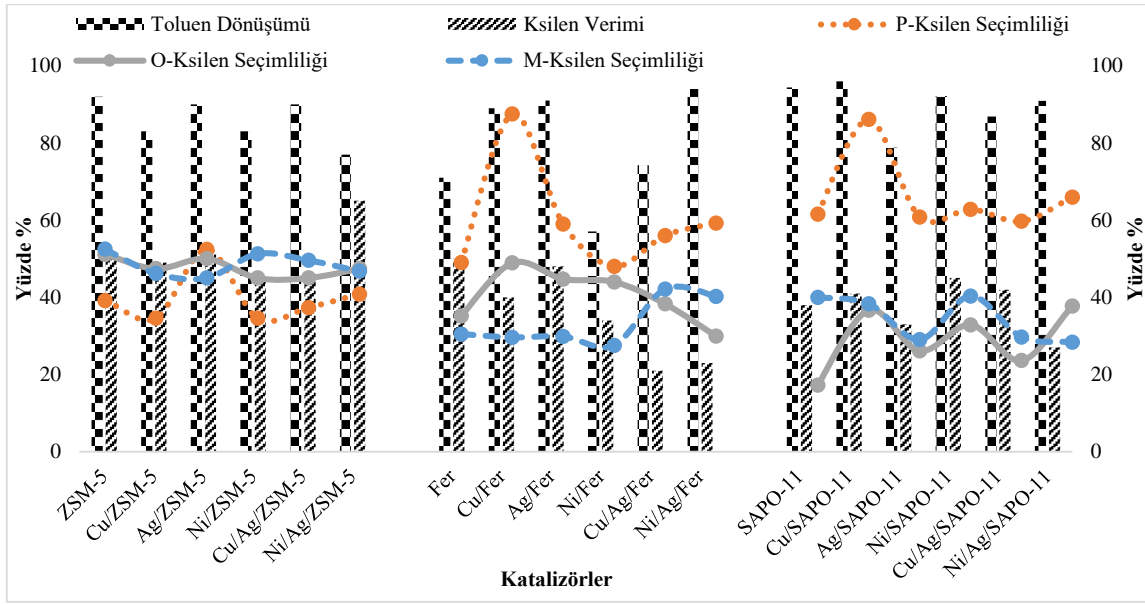
5.1 Sonuçlar

Düşük piyasa talebi, düşük maliyet ve çevre için ciddi tehdit olan tolüenin, ksilen gibi daha değerli kimyasallara dönüştürülmesi ekonomik bir teşvike sahip olduğundan tolüenden çıkarak ksilen izomerlerini sentezlemek son yıllarda önemli araştırma alanları içinde yer almaktadır. Giriş bölümünde bahsettiğimiz gibi ksilen izomerleri arasında p-ksilen ister kullanım alanları isterse de talep-arz dengesinden dolayı en önemli izomer olarak üretilmektedir. Tolüenin metilasyonu ile p-ksilen sentezi için en önemli faktör doğru katalizörün bulunması yönündedir. Bu tez kapsamında ZSM-5, FER ve SAPO-11 zeolit destekleri üzerine ıslak kimyasallar yöntemiyle sentezlenmiş Cu, Ag, Ni metal ve Cu/Ag, Ni/Ag bimetale nanoparçacıklar modifiye edilmiştir.

Islak kimyasallar yöntemi, basitliği, ekonomik, verimli, reaksiyon koşullarının (sıcaklık, substrat konsantrasyonu, katkı maddeleri veya yüzey aktif cisimleri vb.), nanoparçacık ölçüsü ve yapısının kontrol edilebilirliği ve aglomera olma (toplanma) özelliğinin minimum olmasından dolayı metalik NP'ların hazırlanmasında kullanılan köklü bir yaklaşım olarak önem arz etmektedir. Bu işlem genellikle metal tuzları, indirgeyici ajan ve kaplayıcı ajan gibi üç ana bileşen kullanılarak yapılır. Islak kimyasal sentez yoluyla, seçici yüzey yapıları, fazlar, şekiller ve boyutlarda metal NP'larının elde edilmesi mümkündür, bu da istenen özellikte nanomalzeme sentezine olanak sağlamaktadır (Chouhan, 2017).

Bu yöntemle hazırlanan katalizörlerin TEM, SEM, BET, XRD, XRF, UV, TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör testleri tolüenin metilasyon reaksiyonunda 3 farklı sıcaklık (300°C, 400°C, 500°C) ve 4 farklı besleme akış hızında (WHSV1, WHSV2, WHSV3, WHSV4) denenmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlere göre tolüen dönüşümü, ksilen izomerlerinin seçimlilikleri ve ksilen verimi, GC-MS sonuçlarında birbirlerine çok yakın pik veren p-ksilen/m-ksilen oranları hesaplanmış, ayrıca sıcaklığın, akış hızının ve yapıya metal NP modifikasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Şekil 5.1'de ZSM-5, FER ve SAPO-11 grup katalizörlerinin tolüen dönüşümleri, p-ksilen, o-ksilen ve m-ksilen seçimliliklerinin, ksilen veriminin modifiye edilen metal NP'a göre nasıl değiştiklerini birlikte gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 5.1. ZSM-5, FER ve SAPO-11 zeolit yapılarına metal nanoparçacık modifiye edilmesinin, tolüen dönüşümüne, ksilen verimine, p-ksilen seçimliliğine ve o-ksilen seçimliliğine etkisi

ZSM-5 zeolitine metal NP modifiye edilmesi tolüen dönüşümü, ksilen verimi, m-ksilen ve o-ksilen seçimliliği açısından etkisi az olmuş ve en yüksek tolüen dönüşümüne saf ZSM-5 (%91.55) ve Cu/Ag/ZSM-5 (%90.25) katalizörü kullanıldığında ulaşılmıştır. Ancak NP'lar arasında Ag NP modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörleri tolüen dönüşümünü düşürse de dönüşen tolüenin ağırlıklı olarak p-ksilen'e dönüşmesini sağlamıştır. Bununla da çalışmamız için önem arz eden yüksek seçimlilikte p-ksilen sentezlemek için uygun katalizör kombinasyonunun bulunması hedefine ulaşıldığı görülmektedir. Zeolit yapısına yüklenen küçük boyutlu bu Ag NP'lar katalizörün gözenek çapını $-CH_3$ grubunun para pozisyona yönlendirilmesine yetecek kadar büyütmesine neden olmuştur. Bimetal NP modifiye edilmiş ZSM-5 zeolit katalizörlerinin de tolüen dönüşümü, o-ksilen seçimliliği, ksilen verimi açısından başarılı olduğu görülmüştür. Aşağıdaki Çizelge 5.1'de ZSM-5 grup katalizörleri için yüksek tolüen dönüşümü, p-ksilen seçimliliği, o-ksilen seçimliliği, m-ksilen seçimliliği ve ksilen veriminin bulunduğu sıcaklık ve akış hızları belirtilmiştir. ZSM-5 grup katalizörlerinde en yüksek tolüen dönüşümü ve yüksek m-ksilen seçimliliği için $500^{\circ}C$ sıcaklığın ve en düşük akış hızının (WHSV1) uygun olduğu, en yüksek para-ksilen seçimliliği için ise $400^{\circ}C$ sıcaklığın ve orta akış hızının (WHSV3) daha uygun olduğu görülmüştür. O-ksilen seçimliliği için ise genellikle düşük sıcaklıkların tercih edilmesi gerektiği görülmektedir.

Çizelge 5.1 ZSM-5 grup katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonunda tolüen dönüşümünün, ksilen izomer seçimliliklerinin ve ksilen veriminin en yüksek bulunduğu sıcaklık ve akış hızı

	Tolüen dönüşümü	P-ksilen seçimliliği	O-ksilen seçimliliği	M-ksilen seçimliliği	Ksilen verimi
ZSM-5	91.55 (500°C, W1)	39.18 (400°C, W4)	51.13 (300°C, W1)	52.48 (500°C, W1)	49.83 (500°C, W3)
Cu/ZSM-5	82.81 (500°C, W1)	34.62 (500°C, W4)	47.40 (300°C, W4)	46.17 (500°C, W2)	48.67 (500°C, W3)
Ag/ZSM-5	89.71 (400°C, W1)	52.45 (400°C, W3)	49.72 (300°C, W1)	45.03 (500°C, W1)	51.83 (500°C, W2)
Ni/ZSM-5	83.40 (300°C, W1)	34.55 (400°C, W4)	44.51 (300°C, W4)	51.27 (500°C, W1)	43.81 (500°C, W1)
CuAg/ZSM-5	90.25 (500°C, W1)	37.31 (500°C, W4)	46.50 (300°C, W3)	49.59 (500°C, W1)	45.99 (500°C, W1)
NiAg/ZSM-5	77.41 (400°C, W1)	40.84 (500°C, W3)	47.40 (300°C, W4)	46.76 (400°C, W1)	65.38 (500°C, W1)

FER grup katalizörlerde ise zeolit yapısına NP modifikasyonu tolüen dönüşümünü artırmış ancak Cu/FER hariç diğerlerinde ksilen veriminin düşüşüne neden olmuştur. Zeolite yüklenen bazı NP'ların o-ksilen, bazılarının ise m-ksilen seçimliliği açısından başarılı olduğu görülse de en büyük etkiyi Cu NP'ları p-ksilen seçimliliğini %87'e çıkarmasıyla göstermiştir. Bu aktifliğin nedeni yüklenen metal NP'lar içinde Cu metalinin daha reaktif olması ve aynı özellikleri NP formunda da göstermesidir. Ayrıca, FER yüzey alanını 286 m²/g'dan 88 m²/g'a kadar düşürmesi zeolit yüzeyinde biriken Cu NP'dan kaynaklandığı, ayrıca gözenek boyutunun 1.5 artması ile reaksiyonun sadece yüzeyde değil gözeneklerde oluşan NP'lar üzerinde de gerçekleştiğinin göstergesidir. Genel olarak, Cu NP'ların FER zeolitine modifikasyonu p-ksilen ve o-ksilen seçimliliğini artırmada aktiflik gösterdiği bulunmuştur. FER yapısına modifiye edilen Cu/Ag ve Ni/Ag bimetal NP'ların m-ksilen seçimliliğini artırdığı görülmüştür. Aşağıdaki Çizelge 5.2'de FER grup katalizörleri için en yüksek tolüen dönüşümü, p-ksilen seçimliliği, o-ksilen seçimliliği, m-ksilen seçimliliği ve ksilen veriminin bulunduğu sıcaklık ve akış hızları belirtilmiştir. Bu grup katalizörler için en yüksek tolüen dönüşümü ve m-ksilen seçimliliği için 300°C sıcaklığın ve düşük akış hızının (WHSV1) uygun olduğu görülmüştür. 500°C sıcaklık ve yine en düşük akış hızı en yüksek p-ksilen, o-ksilen seçimlilikler ve ksilen verimi için kullanılması gereken reaksiyon parametresi olarak seçilmesi gerektiği görülmektedir.

Çizelge 5.2 FER grup katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonunda tolüen dönüşümünün, ksilen izomer seçimliliklerinin ve ksilen veriminin en yüksek bulunduğu sıcaklık ve akış hızı

	Tolüen dönüşümü	P-ksilen seçimliliği	O-ksilen seçimliliği	M-ksilen seçimliliği	Ksilen verimi
FER	71 (300°C, W1)	49 (500°C, W1)	35(300°C, W3)	30 (500°C, W4)	50 (500°C, W1)
Cu/FER	89 (300°C, W1)	87 (500°C, W1)	49 (500°C, W1)	30 (400°C, W1)	40 (400°C, W1)
Ag/FER	91 (300°C, W1)	61 (400°C, W4)	44 (500°C, W3)	30 (500°C, W1)	48 (400°C, W1)
Ni/FER	57 (500°C, W1)	48 (500°C, W2)	44 (300°C, W3)	27 (300°C, W2)	34 (500°C, W1)
CuAg/FER	74 (500°C, W1)	56 (300°C, W1)	38 (500°C, W2)	42 (300°C, W4)	21 (500°C, W1)
NiAg/FER	94 (300°C, W1)	59 (400°C, W4)	30 (500°C, W4)	40 (500°C, W1)	23 (400°C, W1)

SAPO-11 grup katalizörlerine NP modifikasyonu ile oluşan ürünler arasında ksilen verimini artırdığı ve buna bağlı para ve orta pozisyonlarda aktifliği artırdıkları görülmüştür. FER zeolit grubunda olduğu gibi SAPO-11 grup katalizörlerinde de Cu NP'ların zeolit yapısıyla iyi etkileşimleri bu aktifliğin ana nedeni olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, bu iki grup zeolit yapısına Cu NP'in modifikasyonu BHJ gözenek çaplarının artmasına neden olmuştur. Bu da reaksiyon sonucunda yüksek dönüşüm ve p-ksilen seçimliliği elde etmenin başlıca sebeplerinden biridir. Sonuç olarak, %95 tolüen dönüşümü sağlayan Cu/SAPO-11 katalizörleri kullanıldığında oluşan ksilenler arasında %91'nin p-ksilen olduğu görülmüştür. Bununla da SAPO-11 zeolitine Cu metal NP'ların modifikasyonunun p-ksilen seçimliliği açısından 500°C'de başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Aşağıdaki Çizelge 5.3'te SAPO-11 grup katalizörleri arasında en yüksek tolüen dönüşümü, p-ksilen seçimliliği, o-ksilen seçimliliği, m-ksilen seçimliliği ve ksilen veriminin bulunduğu sıcaklık ve akış hızları belirtilmiştir. En yüksek tolüen dönüşümü için 400°C ve düşük akış hızının uygun olduğu ve en yüksek p-ksilen, o-ksilen seçimliliği ve ksilen verimi için ise yüksek sıcaklığın (500°C) uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.3 ZSM-5 grup katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen tolüenin metilasyon reaksiyonunda tolüen dönüşümünün, ksilen izomer seçimliliklerinin ve ksilen veriminin en yüksek bulunduğu sıcaklık ve akış hızı

	Tolüen dönüşümü	P-ksilen seçimliliği	O-ksilen seçimliliği	M-ksilen seçimliliği	Ksilen verimi
SAPO-11	94 (300°C, W1)	61 (300°C, W2)	17 (500°C, W4)	40 (400°C, W3)	38 (500°C, W1)
Cu/SAPO-11	96 (400°C, W1)	91 (500°C, W1)	37 (300°C, W1)	38 (400°C, W3)	41 (500°C, W1)
Ag/SAPO-11	76 (300°C, W1)	62 (300°C, W1)	26 (500°C, W4)	29 (500°C, W4)	33 (500°C, W3)

Ni/SAPO-11	92 (500°C, W1)	63 (300°C, W4)	33 (500°C, W4)	40 (300°C, W1)	45 (500°C, W4)
CuAg/SAPO-11	87 (400°C, W1)	60 (400°C, W1)	24 (500°C, W2)	29 (500°C, W2)	42 (400°C, W4)
NiAg/SAPO-11	91 (400°C, W1)	66 (300°C, W3)	38 (500°C, W4)	28 (400°C, W4)	28 (500°C, W3)

Geleneksel tolüenin metilasyonu reaksiyonu sonucu denge karışımında sadece %23 olarak bulunan p-ksilen seçiciliğini geliştirmek için yapılan çalışmalara destek amacıyla yaptığımız bu tez çalışmasında, seçilen zeolitlere metal NP'lar eklenerek bu seçimlilik ZSM-5 için %51'e, FER ve SAPO-11 için ise %90'lara çıkarılmıştır. Tolüenin metilasyon sonucunda oluşan toplam ksilenlerden izomerizasyon, kristalleşme vb. yollarla p-ksilenin ayrılması veya diğer ksilenlerin p-ksilene izomerleştirilmesi gibi ekonomik olmayan yöntemler yerine direk daha yüksek p-ksilen seçimliliği veren uygun katalizörlerin kullanılması tek yöntem kullanarak istenilen sonuca ulaşmak adına daha ekonomik bulunmaktadır. Zeolit yapısına metal nanoparçacıkların modifikasyonu bazı durumlarda tolüen dönüşümünü düşürse de dönüşen tolüenin ağırlıklı olarak p-ksilen ve o-ksilene dönüşmesini sağlamıştır. Ag NP'ların ZSM-5 yapısıyla etkileşimi, Cu NP'ların ise FER ve SAPO-11 zeolit yapıları ile olan etkileşimi sayesinde iyileşen gözenek açıklıkları ve asidik özellikleri katalizör aktifliklerini p-ksilenin seçimliliğine yöneltmiştir. P-ksilen talebinin tamamını karşılamak amacıyla tüm dünyada başlatılan yeni projelere ek olarak yapılan bu tez çalışmasının da amacına ulaştığı artan p-ksilen seçimliliği ile görülmektedir. Ayrıca, ksilenlerin ikinci önemli izomeri olan o-ksilen seçimliliğinin de en yüksek değerlerinin ağırlıklı olarak metal nanoparçacık modifiye edilmiş zeolit katalizörlerinde bulunması zeolit yapısına metal nanoparçacıkların modifikasyonu ile başarılı sonuçlar elde edildiğini göstermiştir.

5.2 Öneriler

1. Tolüenin metilasyon reaksiyonunu çalışmamızda denediğimiz NP/zeolit katalizörleri üzerinde farklı tolüen: metanol oranlarında çalışılması önerilmektedir.
2. Tolüenin metilasyon reaksiyonu ile yüksek seçimlilikte p-ksilen sentezlenmesi için farklı NP modifiye edilmiş nano zeolitlerin sentezlenerek katalizör olarak uygulanması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aboul-Gheit A. K., Aboul-Fotouh S. M., Emam E. A. ve Ahmed S. M., 2004, Catalytic *Para*-Xylene Maximization. V. Toluene Methylation with Methanol ve Disproportionation of Toluene Using Pt/ZSM-5 ve Pt/Mordenite Catalysts, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 51, 817-826.
- Ahn J. H., 2013, Investigation into the reaction of toluene methylation to p-xylene over acidic zeolites, Doktor-Ingenieur, *Fakultät für Chemie*, Technischen Universität München.
- Ahn J. H., Kolvenbach R., Al-Khattaf S. S., Jentys A. ve Lercher J. A., 2013, Methanol Usage in Toluene Methylation with Medium ve Large Pore Zeolites, *ACS Catal.*, 3, 817-825.
- Ahn J. H., Kolvenbach R., Gutierrez O. Y., Al-Khattaf S. S., Jentys A., Lercher J. A., 2015, Tailoring p-xylene selectivity in toluene methylation on medium pore-size zeolites, *Microporous ve Mesoporous Materials*, 210, 52-59.
- Akhtar M. S., Panwar J. ve Yun Y.S., 2013, Biogenic Synthesis of Metallic Nanoparticles by Plant Extracts, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1, 591-602.
- Akhter T., Yousuf M. A., Asghar M., Alsafari I. A., Jamil A., Shahid M., Warsi M.F., 2020, Structural, spectral, electrical and magnetic parameters evaluation of Er³⁺-substituted Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}O₄ nanoparticles synthesized by wet chemical route, *Physica B: Condensed Matter*, 412574.
- Alagarasi A., 2011, Introduction to Nanomaterials, Book Chapter of Physics3, International Islamic University, Islamabad.
- Amen T.W.M., Eljamal O., Khalil A.M.E., Matsunaga N., 2017, Biochemical methane potential enhancement of domestic sludge digestion by adding pristine iron nanoparticles ve iron nanoparticles coated zeolite compositions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 5002-5013.
- Anonim, 2020, Nanoteknoloji [online], <https://ahmetakgonul.weebly.com/tar305hccedilenindevam305.html> [Ziyaret Tarihi: 5 Aralık 2020].
- Anonymous, 2001, Ferrierite Series, The Commission on Natural Zeolites , *13th International Zeolite Conference in Montpellier* [online], <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Ferrierite/ferrierite.htm> , [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].
- Anonymous, 2016, The Nobel Prize in Chemistry 2016 [online], <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/press-release/> [Ziyaret Tarihi: 5 Aralık 2020].
- Anonymous, 2018, Nanotechnology Big Things from a Tiny World [online], National Nanotechnology Coordination Office, <https://www.nano.gov/big-things-from-a-tiny-world>, [Ziyaret Tarihi: 12 Aralık 2020].
- Anonymous, 2020, What is Nanotechnology? [online], <https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition> [Ziyaret Tarihi: 16 Kasım 2020].

- Anonymous, 2020-1, Wet chemical methods, [online], <https://ninithi.wordpress.com/wet-chemical-methods/>, [Ziyaret Tarihi: 12 Aralık 2020].
- Anonymous, 2020-2, SAPO-11 Zeolite Catalystch, Molecular Sieve for Petrochemical Industry [online], <http://www.zeolitechemistry.com/sale-8133051-sapo-11-zeolite-catalyst-molecular-sieve-for-petr%C2%BAChemical-industry.html>, [Ziyaret Tarihi: 12 Aralık 2020].
- Anonymous, 2020-3, Zeolites-applications, Lenntech, [online], <https://www.lenntech.com/library/media-filtration/zeolites-applications.htm>, [Ziyaret Tarihi: 12 Aralık 2020].
- Anonymous, 2020-4, Reactivity in Zeolite Systems [online], Computational Catalysis ve Materials Group, Purdue University, <https://engineering.purdue.edu/~thomsonk/projects.html> [Ziyaret Tarihi: 12 Aralık 2020].
- Anonymous, 2020-5, Aromatics ve its Derivatives, [online], <https://www.chiyodacorp.com/en/service/chemistry/aromatic/>, [Ziyaret Tarihi: 12 Aralık 2020].
- Anonymous, 2020-6; Silver Nanoparticles: Physical Properties [online], <https://nanocomposix.com/pages/silver-nanoparticles-physical-properties#target>, [Ziyaret Tarihi: 12 Aralık 2020].
- Astruc D., 2020, Introduction: Nanoparticles in Catalysis, *Chem. Rev.*, 120, 2, 461-463.
- Athaide E., 2014, Preparation of Nanoparticles [online], https://www.slideshare.net/hephz/paper-3-sem-2?next_slideshow=1, [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].
- AZoNano, 2013, Nickel (Ni) Nanoparticles - Properties, Applications, [online], <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3296>, [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. 2003, *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.
- Baer D.R. ve Shutthanvean V., 2017, 3.6 Nano-Objects as Biomaterials: Immense Opportunities, Significant Challenges ve the Important Use of Surface Analytical Methods, *Comprehensive Biomaterials II*, 3, 2017, 86-107.
- Balouchi A., Shahi M. T., Pathan A. A., Mahari A. M., Abdullahi, Sabiri S., Umar A. A. ve Samoon M. K., 2016, Heterogeneous Catalytic Degradation of Nitro-aromatic Compound using Highly Defect Spongy Surface Palladium Nanocatalyst, *The Nucleus*, 53, 1, 64-69.
- Benjamin J. Wiley, Y.C., Joseph M. McLellan, Yujie Xiong, Zhi-Yuan Li, David Ginger, ve Younan Xia, 2007, Synthesis ve Optical Properties of Silver Nanobars ve Nanorice. *Nano Letters*, 7, 1032-1036.

- Bhushan B., 2004, Springer Handbook of Nanotechnology, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, Germany, 5-6.
- Blosi M., Orтели S., Costa A. L., Dondi M., Lolli A., Vereoli S., Benito P. ve Albonetti S., 2016, Bimetallic Nanoparticles as Efficient Catalysts: Facile ve Green Microwave Synthesis, *Materials*, 9, 550.
- Cai S., Wang D., Niu Z., Li Y., 2013, Progress in organic reactions catalyzed by bimetallic nanomaterials, *Chinese Journal of Catalysis*, 34,1964-1974.
- Caldeira V. P. S., Santos A.G.D., Pergher S. B. C., Costab M. J. F. ve Araujo A. S., 2016, Use of a low-cost template-free zsm-5 for atmospheric petroleum residue pyrolysis, *Química Nova*, 39, 3.
- Cao X.T., Showkat A.M., Bach L. G., Lee W.K. ve Lim K. T., 2014, Preparation ve Characterization of Poly(4-vinylpyridine) Encapsulated Zinc Oxide by Surface-Initiated RAFT Polymerization. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 599, 55-62.
- Castro-Muñoz R. ve Vlastimil F., 2018, Progress on Incorporating Zeolites in Matrimid®5218 Mixed Matrix Membranes towards Gas Separation, *Membranes*, 8, 30.
- Catizzone E., Migliori M., Aloise A., Lamberti R. ve Giordano G., 2019, Hierarchical Low Si/Al Ratio Ferrierite Zeolite by Sequential Postsynthesis Treatment: Catalytic Assessment in Dehydration Reaction of Methanol, *Journal of Chemistry*, 1-9.
- Chang R.J., 2018, Crude oil to chemicals - Industry development ve strategic implications, *IHS Markit*, Houston, TX, US.
- Chauhan S. M., Chaki S. H. , Deshpvee M.P., Tailor J. P., Khimani A. J. , Mangrola A. V., 2018, Synthesis, characterization ve antimicrobial study of wet chemical synthesized CuInSe2 nanoparticles, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 200-208.
- Chen Y.H., Mou C.Y., Wan B.Z., 2017, Ultrasmall gold nanoparticles confined in zeolite Y: Preparation veactivity in CO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 218, 506-514.
- Chimentão R.J., Kirm I., Medina F., Rodríguez X., Cesteros Y., Salagre P., Sueiras J.E., Fierro J.L.G., 2005, Sensitivity of styrene oxidation reaction to the catalyst structure of silver nanoparticles. *Applied Surface Science*, 252, 793-800.
- Choi C. H. J., 2011, 'Pharmacological Behavior of Systemically Administered Nanoparticles of Defined Properties: Mechanistic Investigations at the Organ, Tissue, ve Cellular Levels', Degree of Doctor of Philosophy, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- Chouhan N., 2017, Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization ve Applications, *Chapter 2 of IntechOpen*.
- Chvera S., Kumar A., Tomar P. K., 2014, Synthesis of Ni nanoparticles ve their Characterizations, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 437-442.

- Clark D., 2019, Pressing Times Ahead for Paraxylene [online], *IHS Markit*, <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/paraxylene-px-market>, [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].
- Creighton J. A., Latchfor C. B ve Albrecht M. G., 1978, Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength, *Journal of the Chemical Society*, 75, 790-798.
- Dai W., Wang X., Wu G., Guan N., Hunger M. ve Li L., 2011, Methanol-to-Olefin Conversion on Silicoaluminophosphate Catalysts: Effect of Brønsted Acid Sites ve Framework Structures, *ACS Catal.*, 1, 292-299.
- Darabdhara G., Sharma B., Das Manash R., Boukherroub R., Szunerits S., 2017, Cu-Ag bimetallic nanoparticles on reduced graphene oxidenanosheets as peroxidase mimic for glucose ve ascorbic acid detection, *Sensors ve Actuators B*, 238, 842-851.
- Dhand C., Dwivedi N., Loh X. J., Ying A. N. J., Verma N. K., Beuerman R. W., Lakshminarayanan R. ve Ramakrishna S., 2015, Methods ve strategies for the synthesis of diverse nanoparticles ve their applications: a comprehensive overview, *RSC Adv.*, 5, 105003.
- Dursch T., Khalil R., Khine A. ve Mutahi F., 2009, Toluene Methylation to Paraxylene, Senior Design Reports (CBE), *Department of Chemical & Biomolecular Engineering*, University of Pennsylvania, USA.
- Esfveian H., Samadi-Maybodi A., Khoshveam B., Parvini M., 2017, Experimental ve CFD modeling of diazinon pesticide removal using fixe d b e d column with Cu-modifie d zeolite nanoparticle, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 1-10.
- Flanigen E.M., Bekkum H. van, Jacobs P.A. ve Jansen J.C., 2001, Zeolites ve Molecular Sieves: An Historical Perspective, Chapter 2in *Studies in Surface Science ve Catalysis, Elsevier Science B.V*, U.S.A. Gawvee M. B., Goswami A., Felpin F., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R. ve Varma S. R., 2016, Cu ve Cu-Based Nanoparticles: Synthesis ve Applications in Catalysis, *Chem. Rev.*, 116, 3722-3811.
- Flegler A., Wintzheimer S., Schneider M., Gellermann C. ve Mveel K., 2018, Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, Tailored Nanoparticles by Wet Chemical Particle Technology: From Lab to Pilot Scale, *Elsevier Inc*, Chapter 7.
- Galownia J. M., 2005, I. Synthesis, Characterization, ve Base Catalysis of Novel Zeolite Supported Super-Basic Materials, Doctor of Philosophy, *California Institute of Technology*, Pasadena, California. Hwang B. J., Sarma L. S., Chen J.M., Chen C. H, Shih S. C., Wang G. R., Liu D. G, Lee J. F.ve Tang M.T., 2005, Structural Models ve Atomic Distribution of Bimetallic Nanoparticles as Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 11140-11145.
- Govha J., Narasaiah T. B., Chakra Ch.Sh., Kumar P., 2015, Effects of Calcination Temperature on properties of Mg-Al mixed oxide nanoparticle, *Materials Today: Proceedings*, 2,4328 - 4333.

- Güzel R. ve Erdal G., 2018, Synthesis of Silver Nanoparticles Silver Nanoparticles - Fabrication, Characterization ve Applications, IntechOpen Open Access boks.
- Hatamifard A., Nasrollahzadeh M. ve Sajadi S. M., 2016, Biosynthesis, characterization ve catalytic activity of an Ag/zeolite nanocomposite for base- ve ligve-free oxidative hydroxylation of phenylboronic acid ve reduction of a variety of dyes at room temperature, *New J. Chem.*
- He Y., Lin H., Dong Y., Li B., Wang L., Chu S., Luo M., Liu J., 2018, Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate ve phosphate: Synergistic effect ve mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 347, 669-681.
- Hu H., Ke M., Zhang K., Liu Q., Yu P., Liu Y., Li C. ve Liu W., 2017, Designing ferrierite-based catalysts with improved properties for skeletal isomerization of n-butene to isobutene, *RSC Adv.*, 7, 31535-31543.
- Huang, X., Wang, R., Pan, X., Wang, C., Fan, M., Zhu, Y., Wang Y., Peng, J., 2020, Catalyst design strategies towards highly shape-selective HZSM-5 for para-xylene through toluene alkylation. *Green Energy & Environment.*
- Huo C., Ouyang J. ve Yang H., 2014, CuO nanoparticles encapsulated inside Al-MCM-41 mesoporous materials via direct synthetic route, *Scientific Reports*, 4, 3682.
- IR, 2019, Industry Reports, Paraxylene (PX) Market - Growth, Trends, ve Forecast (2020 - 2025) [online], <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/paraxylene-px-market>, [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].
- Irvani H., Pour M. N., Vahidi A., Arezoomvean S., Abady H. Sh. F., 2018, Removal of toluene vapors from the polluted air with modified natural zeolite ve titanium dioxide Nanoparticles, *Med Gas Res.*, 8(3), 91-97.
- Ishizaki T., Yatsugi K. ve Akedo K., 2016, Effect of Particle Size on the Magnetic Properties of Ni Nanoparticles Synthesized with Trioctylphosphine as the Capping Agent, *Nanomaterials*, 6(9), 172.
- Ismail M., Khan M. I., Khan S. B., Khan M. A., Akhtar K., Asiri A. M., 2018, Green Synthesis of Plant Supported Cu-Ag ve Cu-Ni Bimetallic Nanoparticles in the Reduction of Nitrophenols ve Organic Dyes for Water Treatment, *Journal of Molecular Liquids*, 260, 78-91.
- Jacas A., Rodríguez, P., Franco-Manzano D., Contreras L., Polop C., ve Rodriguez M. A., 2020, Mixed Matrix Membranes prepared from polysulfone ve Linde Type A zeolite. *Sci Eng Compos Mater*, 27, 236-244.
- Jafari M. J., Zendehdel R., Rafieepour A., Nakhae Pour M., Irvani H., Khodakarim S., 2019, Comparison of Y ve ZSM-5 zeolite modified with magnetite nanoparticles in removal of hydrogen sulfide from air, *International Journal of Environmental Science ve Technology*, 17(1), 187-194.

- Jing J., Xie J., Qin H., Li W. ve Zhang M., 2012, Preparation ve characterization of nickel(Ni)-silver(Ag) core-shell nanoparticles for conductive pastes, *Advanced Materials Research*, 531, 211-214.
- Kalwar N. H., 2013, 'Synthesis, Characterization ve Application of Nickel Nanoparticles', Phd Thesis, *National Centre of Excellence in Analytical Chemistry*, University of Sindh, Jamshoro, Pakistan.
- Kalwar N. H., Sirajuddin, Sherazi S. T. H., Khaskheli A. R., Hallam K. R., Scott T. B., Tagar Z. A., Hassan S. S., Soomro R. A., 2013, Fabrication of small l-threonine capped nickel nanoparticles ve their catalytic application, *Applied Catalysis A: General*, 453, 54- 59.
- Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., ve Schatz G. C., 2003, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, ve Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B*, 107, 668-677.
- Khan F. H., 2013, Chemical Hazards of Nanoparticles to Human ve Environment-A review, *Oriental Journal of Chemistry*, 29, (4), 1399-1408.
- Khan I., Saeed K., Khan I., 2017, Nanoparticles: Properties, applications ve toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (7), 908-931.
- Khodashenas B. ve Ghorbani H. R., 2019, Synthesis of silver nanoparticles with different shapes, *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 1823-1838.
- Koch C. C., 2002, Nanostructured Materials: Processing, Properties ve Applications, *William Verew*, 784.
- Kovo. A S., 2011, 'Development Of Zeolites Ve Zeolite Membranes From Ahoko Nigerian Kaolin', Doctor of Philosophy, *The Faculty of Engineering Ve Physical Sciences*, University of Manchester, UK.
- Kuila D., Ilias Sh., 2013, 'Bimetallic Nanocatalysts In Mesoporous Silica For Hydrogen Production From Coal-Derived Fuels', Final Technical Report, *Department of Chemical ve Bioengineering*, North Carolina A&T State University, Greensboro.
- Kumar K. H., Venkatesh N., Bhowmik H. ve Kuila A., 2018, Metallic Nanoparticle: A Review, *Biomed J Sci & Tech Res*, 4(2), 1-11.
- Lee H., 2005, A New Strategy for Synthesizing Zeolites ve Zeolite-like Materials, Doctor of Philosophy, *California Institute of Technology Pasadena*, California.
- Lei Z., An L., Dang L., Zhao M., Shi J., Bai S., Cao Y., 2009, Highly dispersed platinum supported on nitrogen-containing ordered mesoporous carbon for methanol electrochemical oxidation, *Microporous ve Mesoporous Materials*, 119, 30-38.
- Li S., Wei T., Tang M., Chai F., Qu F. ve Wang C., 2017, Facile synthesis of bimetallic Ag-Cu nanoparticles for colorimetric detection of mercury ion ve catalysis, *Sensors ve Actuators B*, 255, 1471-1481.

- Li Y., Li L. ve Yu J., 2017, Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry, *Chem*, 3, 928-949.
- Liu Ben, Xu D., Lv H., 2018, Encapsulation of Metal Nanoparticle Catalysts within Mesoporous Zeolites ve Their Enhanced Catalytic Performances: A Review, *Front. Chem.* 6, 550.
- Liu C., 2017, Theory of Acidity ve Reactivity in Zeolite Catalysis, Technische Universiteit Eindhoven, *Gildeprint - The Netherlands*.
- Liu X., Wang D., Li Y., 2012, Synthesis ve catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures, *Nano Today*, 7, 448-466.
- Lobo R., 2003, Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites, Chapter in Handbook of Zeolite Science ve Technology, *Marcel Dekker, Inc.*
- Mallikarjuna K., Al-Mohaimed A., Al-Farraj D. A., Reddy L. V., Reddy M. R. V. and Mohammed A., 2020, Facile Synthesis, Characterization, Anti-Microbial and Anti-Oxidant Properties of Alkylamine Functionalized Dumb-Bell Shaped Copper-Silver Nanostructures, *Crystals*, 10, 966.
- Mandal S., Roy D., Chaudhari R. V. ve Sastry M., 2004, Pt ve Pd Nanoparticles Immobilized on Amine-Functionalized Zeolite: Excellent Catalysts for Hydrogenation ve Heck Reactions, *Chem. Mater.*, 16, 3714-3724.
- Mansoori G.A, Bastami T. R., Ahmadpour A. ve Eshaghi Z., 2008, Environmental Application of Nanotechnology, *Annual Review of Nano Research*, 2 (2), 1-73.
- Mazhar T., Shrivastava V. ve Tomar R. S., 2017, Green Synthesis of Bimetallic Nanoparticles ve its Applications: A Review, *J. Pharm. Sci. & Res.*, 9(2), 102-110.
- Meftah A. M., Gharibshahi E., Soltani N., Yunus W. M. M. ve Saion E., 2014, Structural, Optical ve Electrical Properties of PVA/PANI/Nickel Nanocomposites Synthesized by Gamma Radiolytic Method. *Polymers*, 6, 2435-2450.
- Mekki A., Mokhtar A., Hachemaoui M., Beldjilali M., Meliani M. F., Zahmani H. H., Hacini S., Boukoussa B., 2021, Fe and Ni nanoparticles-loaded zeolites as effective catalysts for catalytic reduction of organic pollutants, *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110597.
- Mesa S., Arboleda J., Echavarría A., López-Suárez F.E., 2019, Ferrierite zeolite passivation ve its catalytic application in toluene disproportionation, *Chemical Engineering Science*, 208, 115-147.
- MIR, 2017, Market Insights Reports, Learn details of the benzene-toluene-xylene (BTX) market forecast to 2022 [online], Materials & Chemicals Research Archive, <https://www.whatech.com/markets-research/materials-chemicals/archive/403284-learn-details-of-the-benzene-toluene-xylene-btx-market-forecast-to-2022>, [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].

- Miller J. C., Serrato R. M., Represas-Cardenas J. M. ve Kundahl G. A., 2004, The Handbook of Nanotechnology, *John Wiley & Sons, Inc*, United States of America, 13-15.
- Mirela D., 2009, 'Metallic Nanoparticles', Doctoral Study, *University of Nova Gorica, Programme Physics*.
- Mobasser Sh. ve Firoozi A. A., 2016, Review of Nanotechnology Applications in Science ve Engineering, *Journal of Civil Engineering ve Urbanism*, 6, (4), 84-93.
- Monga A., Rather R. A., Pal B., 2017, Enhanced co-catalytic effect of Cu-Ag bimetallic core-shell nanocomposites imparted to TiO₂ under visible light illumination, *Solar Energy Materials ve Solar Cells*, 172, 285-292.
- Morsi A.E., Omar A. M. A., Almehbad N. Y., 2014, Development of Alkylation Toluene with Methanol for Fuel on Modified ZSM-5 Zeolites by Amphoteric Surfactant, *Journal of Surface Engineered Materials ve Advanced Technology*, 4, 41-46.
- Mosca A., 2009, Structured Zeolite Adsorbents for PSA Applications, Doctoral Thesis, *Dept. of Chemical Engineering ve Geosciences*, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden.
- Niftaliyeva A., Güleç F., Karaduman A., 2020, Methylation of 2-methylnaphthalene over metal-impregnated mesoporous MCM-41 for the synthesis of 2,6-triad dimethylnaphthalene isomers. *Research on Chemical Intermediates*, 46,403-2416.
- Nikam A. V., Prasad B. L. V. ve Kulkarni A. A., 2013, Wet Chemical Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles: A Review, *J. Name.*, 1-3.
- Njoki P. N., Rhoades A. E., Barnes J. I., 2019, Microwave-Assisted synthesis of Anisotropic copper-silver nanoparticles, *Materials Chemistry ve Physics*.
- Noël F., Serra C. A. ve Calvé S. L., 2019, Design of a Novel Axial Gas Pulses Micromixer ve Simulations of its Mixing Abilities via Computational Fluid Dynamics, *Micromachines*, 10(3), 205.
- Nvea P., 2013, Synthesis of nanoparticles- physical,chemical ve biological [online], <https://www.slideshare.net/priyanvea12/synthesis-of-nanoparticles-physicalchemical>, [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].
- Parlayıcı Ş. ve Pehlivan E., 2020, Nanoscale Zero-Valent Iron Doped Pappus of Dveelion for Decolorization of Methylene Blue ve Methyl Violet, *EurAsia Waste Management Symposium*, 26-28 October İstanbul/Türkiye.
- Perego C. ve Pollesel P., 2009, Advances in Aromatics Processing Using Zeolite Catalysts, Chapter in *Advances in Nanoporous Materials*, Elsevier B.V.
- Pérez-Page M., Makel J., Guan K., Zhang S., Tringe J., Castro R.H.R., Stroeve P., 2016, Gas adsorption properties of ZSM-5 zeolites heated to extreme temperatures, *Ceramics International*, 42, 14.

- Prakash A.M., Chilukuri S.V.V., Bagwe R.P., Ashtekar S., Chakrabarty D.K., 1996, Silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-11, SAPO-31 ve SAPO-41: synthesis, characterization ve alkylation of toluene with methanol, *Microporous Materials*, 6, 2, 89-97.
- Rahman M. M., Abu-Zied B. M. ve Asiri A. M., 2017, Ultrasensitive hydrazine sensor fabrication based on Co-doped ZSM-5 zeolites for environmental safety, *RSC Adv.*, 7, 21164-21174.
- Ramirez A. M., Aguilera M. V., Lopez-Badillo C.M., Ruiz-Camacho B., 2017, Synthesis of FAU zeolite-C composite as catalyst support for methanol electro-oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 51, 30291-30300.
- Rashed M. N. Ve Palanisamy P. N., 2018, Introductory Chapter: Adsorption ve Ion Exchange Properties of Zeolites for Treatment of Polluted Water, IntechOpen Open Access books.
- Razavi R. Sh., Loghman-Estarki M. R., 2012, Synthesis ve Characterizations of Copper Oxide Nanoparticles Within Zeolite Y, *J Clust Sci*, 23, 1097-1106.
- Ribeiro F. R., Rodrigues A. E., Rollmann L. D., Naccache C., 1984, Zeolites: Science ve Technology, *Martinus Nijhoff Publishers*, Boston.
- Rolison D. R., Hayes E. A., ve Rudzinski W. E., 1989, Electrode-Modified Zeolites: Electrode Microstructures Contained In ve on a Heterogeneous Catalyst, *J. Phys. Chem.*, 93, 5524-5531.
- Rostami S., Azizi S. N., Ghasemi S., 2017, Using of silver nanoparticles incorporated in nanoporous ZSM-5 hierarchical zeolite prepared from bagasse as a new sensor for electrocatalytic determination of H₂O₂ in biological samples, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799, 583-594.
- Rout L., Kumar A., Dhaka R. S. ve Dash P., 2016, Bimetallic Ag-Cu alloy nanoparticles as a highly active catalyst for the enamination of 1,3- dicarbonyl compounds, *RSC Adv.*, 6, 49923.
- Salehi S. ve Anbia M., 2017, Characterization of CPs/Ca-exchanged FAU- ve LTA-type zeolite nanocomposites ve their selectivity for CO₂ ve N₂ adsorption, *Journal of Physics ve Chemistry of Solids*, 110, 116-128.
- Salih A. M., 2017, 'The purification of industrial wastewater to remove heavy metals ve investigation into the use of zeolite as a remediation tool', Doctoral Thesis, University of Wolverhampton, UK.
- Santos, K. A. O.; Dantas Neto, A. A.; Moura, M. C. P. A.; Castro Dantas, T. N., 2011, Separation of Xylene Isomers Through Adsorption on Microporous Materials: A Review, *Brazilian Journal of Petroleum ve Gas*, 5, 4, 255-268.
- Seo, D. W., Rahma, S. T., Reddy, B. M., & Park, S. E., 2018, Carbon dioxide assisted toluene side-chain alkylation with methanol over Cs-X zeolite catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 254-261.

- Shah A., Rahman L., Qureshi R. ve Rehman Z., 2012, Synthesis, Characterization ve Applications of Bimetallic (Au-Ag, Au-Pt, Au-Ru) Alloy Nanoparticles, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 30, 133-149.
- Shameli K., Ahmad M. B., Zargar M., Yunus W. M. Z. W., Ibrahim N. A., 2011, Fabrication of silver nanoparticles doped in the zeolite framework ve antibacterial activity, *International Journal of Nanomedicine*, 6, 331-341.
- Sharma G., Kumar A., Sharma S., Naushad M., Dwivedi R. P., AlOthman Z. A., Mola G. T., 2017, Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles ve their composites: A review, *Journal of King Saud University*, 31 (2).
- Shijiao S. ve Qiuming G., 2011, Enhanced methanol electro-oxidation activity of PtNi alloy nanoparticles on the large surface area porous carbon, *Rare Metals*, 30, 42.
- Sopoušek J., Pinkas J., Brož P., Buršík J., Vykoukal V., Škoda D., Stýskalík A., Zoba O., Vleštal J., Hrdlička A. ve Šimbera J., 2014, Ag-Cu Colloid Synthesis: Bimetallic Nanoparticle Characterisation ve Thermal Treatment, *Journal of Nanomaterials*.
- Speybroeck V. V., Hemelsoet K., Joos L., Waroquier M., Bell R. G. ve Catlow C. R. A., 2015, Advances in theory ve their application within the field of zeolite chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 44(20), 7044-7111.
- Strathearn H., 2018, Benzene 2019 onwards - growth in key derivatives to provide some outlet for additional supply [online], *ICIS Supply & Demve Database*, <https://www.icis.com/explore/resources/news/2018/11/09/10279515/benzene-2019-onwards-growth-in-key-derivatives-to-provide-some-outlet-for-additional-supply>, [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].
- Tan W., Liu M., Zhao Y., Hou K., Wu H., Zhang A., Liu H., Wang Y., Song C., Guo X., 2014, Para-selective methylation of toluene with methanol over nano-sized ZSM-5 catalysts: Synergistic effects of surface modifications with SiO₂, P₂O₅ ve MgO, *Microporous ve Mesoporous Materials*, 196, 18-30.
- TGTMR, 2020, The Global Toluene Market Report [online], Williams & Marshall Strategy, https://www.researchvemarkets.com/research/67wphl/toluene_the?w=5, [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J. ve Sing K.S.W., 2015, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area ve pore size distribution, IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.*
- Tsai T., Liu S., Wang I., 1999, Disproportionation ve transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 181, 355-398.
- Ul'yanova, N.Y., Golubeva, O.Y., 2018, Zeolites Modified with Silver Nanoparticles ve Clusters: Synthesis, Characterization, ve Catalytic Performance in H₂ ve CO Oxidation Reactions, *Glass Phys Chem*, 44, 418-422.

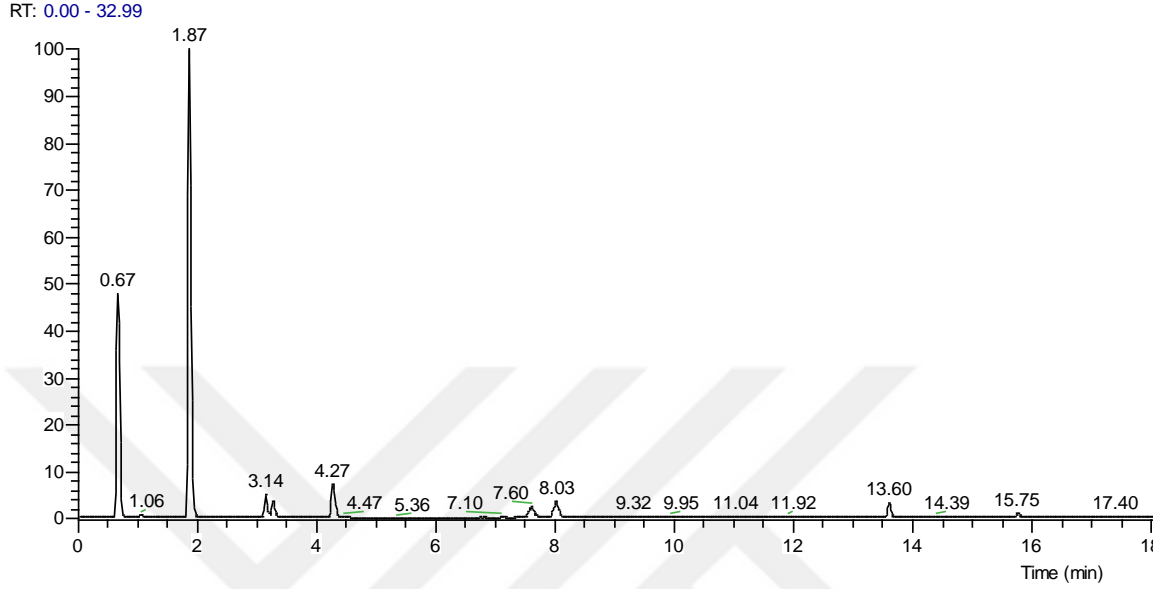
- Varunkumar K., Hussaina R., Hegdeb G., Ethiraja A. S., 2017, Effect of calcination temperature on Cu doped NiO nanoparticles prepared via wet-chemical method: Structural, optical ve morphological studies, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 66, 149-156.
- Wang X., Martin N.M., Nilsson J., Carlson S., Gustafson J., Skoglundh M. ve Carlsson P., 2018, Copper-Modified Zeolites ve Silica for Conversion of Methane to Methanol, *Catalysts*, 8, 545.
- Wang, C., Wang, Y., Chen, H., Wang, X., Li, H., Sun, C., Sun L., Fan C., Zhang, X., 2019, Effect of phosphorus on the performance of IM-5 for the alkylation of toluene with methanol into p-xylene, *Comptes Rendus Chimie*, 22 (1), 13-21.
- Weitkamp J., 2000, Zeolites ve catalysis, *Solid State Ionics*, 131, 175-188.
- Wiley B. J., Chen Y., McLellan J. M., Xiong Y., Li Z.Y. Gin., Xia Y., 2007, Synthesis ve Optical Properties of Silver Nanobars ve Nanorice, *Nano Lett.*, 7, 4, 1032-1036.
- Woodford C., 2020, Zeolites [online], <https://www.explainthatstuff.com/zeolites.html>, [Ziyaret Tarihi: 6 Aralık 2020].
- Wu H., Liu M., Tan W., Hou K., Zhang A., Wang Y., Guo X., 2014, Effect of ZSM-5 zeolite morphology on the catalytic performance of the alkylation of toluene with methanol, *Journal of Energy Chemistry*, 23, 491-497.
- Wu H., Liu M., Tan W., Hou K., Zhang A., Wang Y., Guo X., 2014, Effect of ZSM-5 zeolite morphology on the catalytic performance of the alkylation of toluene with methanol, *Journal of Energy Chemistry*, 23, 491-497.
- Wu Y., Li C., Bai J., Wang J., 2017, The fabrication of porous 4A-zeolite-supported Ag nanoparticles catalyts ve its catalytic activity for styrene epoxidation, *Results in Physics*.
- Xiong Z., 2017, 'Ag-Cu Bimetallic Nanoparticle Synthesis Ve Properties', Doctor of Philosophy, Graduate Faculty of the Swanson School of Engineering, University of Pittsburgh, ABD.
- Xu H., Yu Y., Zhu L., Bian C., Zhai H., Tong J., Wu H. ve Shen C., 2020, Preparation of Aluminosilicate Ferrierite Zeolite Nanosheets with Controllable Thickness in the Presence of a Sole Organic Structure Directing Agent, *Molecules*, 25, 771.
- Xu J., Guo Y., Huang T., Fan Y., 2018, Decamethonium bromide-dispersed palladium nanoparticles on mesoporous HZSM-5 zeolites for deep hydrodesulfurization, *Chemical Engineering Journal*, 333, 206-215.
- Xue B., Li Y., Deng L., 2009, Selective synthesis of p-xylene by alkylation of toluene with dimethyl carbonate over MgO-modified MCM-22, *Catalysis Communications*, 10, 1609-1614.
- Yang Z., Liu Y., Liu D., Meng X., Liu C., 2017, Hydroisomerization of n-octane over bimetallic Ni-Cu/SAPO-11 catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 543, 274-282.

- Yao J. ve Yao Y., 2017, Zeolite supported palladium nanoparticle characterization for fuel cell application, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 42, 18560-18567.
- Yıldız N., 2011, Gümüş Nanopartiküllerinin Liken özü ile Biyosentezi, *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu*, 10Ö4343004, 5-55.
- Yu, Q., Li, J., Wei, C., Zeng, S., Xu, S., & Liu, Z., 2020, Role of ball milling during Cs/X catalyst preparation and effects on catalytic performance in side-chain alkylation of toluene with methanol, *Chinese Journal of Catalysis*, 41(8), 1268-1278.
- Zhang X. F., Liu Z.G., Shen W. ve Gurunathan S., 2016, Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, ve Therapeutic Approaches, *Int. J. Mol. Sci.*, 17, 1534.
- Zhang Z., Nenoff T. M., Leung K., Ferreira S. R, Huang J. Y., Berry D. T., Provencio P. P. ve Stumpf R., 2010, Room-Temperature Synthesis of Ag-Ni ve Pd-Ni Alloy Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 114, 14309-14318.
- Zhao Y, Tan W., Wu H., Zhang A., Liu M., Li G., Wang X., Song C., Guo, X., 2011, Effect of Pt on stability of nano-scale ZSM-5 catalyst for toluene alkylation with methanol into p-xylene, *Catalysis Today*, 160,179-183.
- Zhao Y., Wu H., Tan W., Zhang M., Liu M., Song Ch., Wang X., Guo X., 2010, Effect of metal modification of HZSM-5 on catalyst stability in the shape-selective methylation of toluene, *Catalysis Today*,156, 69-73.
- Zhou J., Liu Z., Wang Y., Kong D., Xie Z., 2017, Shape selective catalysis in methylation of toluene: Development, challenges ve perspectives, *Front. Chem. Sci. Eng.* 12, 103-112.
- Zoubida L. ve Hichem B., 2018, The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5, Chapter 3 in Nanocrystals ve Nanostructures, *IntechOpen Open Access books*.

EKLER**EK-1 ZSM-5 grup katalizörlerinin GC-MS analiz pikleri**

C:\Xcalibur...\300ZSM-5T300KS1N-03

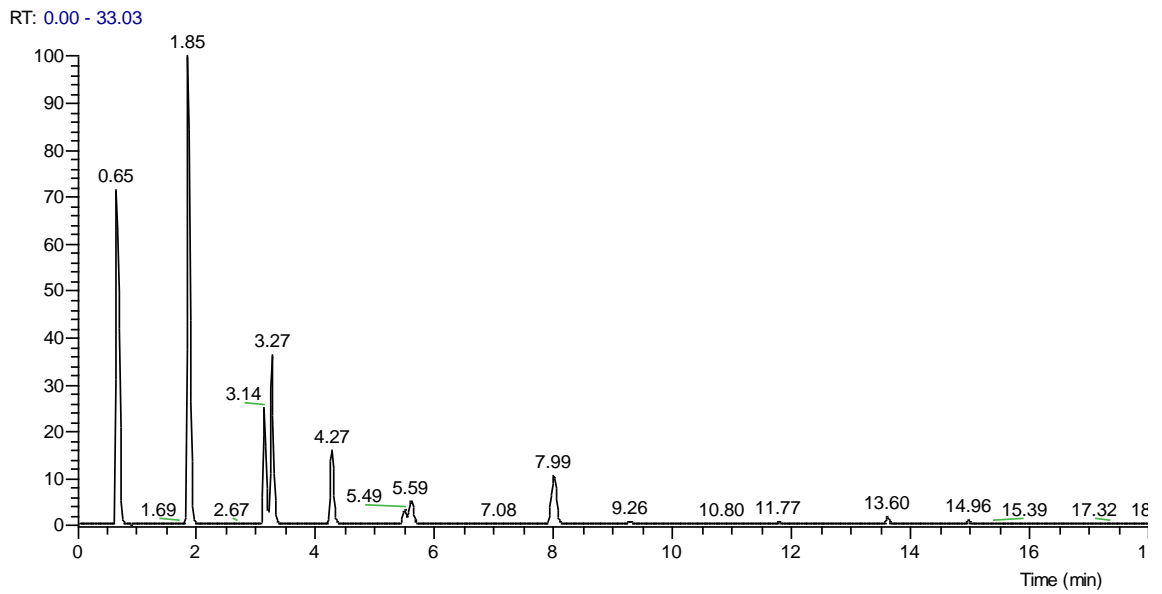
2/12/2019 2:38:04 PM



Şekil 1. ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 300°C, WHSV1’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\400ZSM-5T400KS1N-02

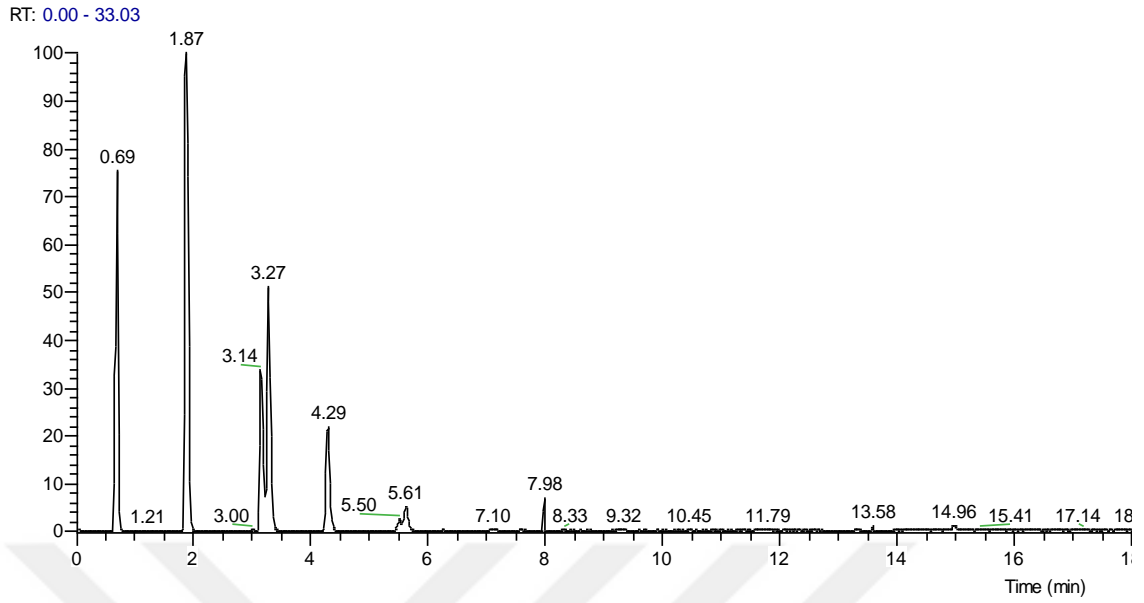
2/13/2019 10:09:42 AM



Şekil 2. ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...500\ZSM-5T500KS3N-02

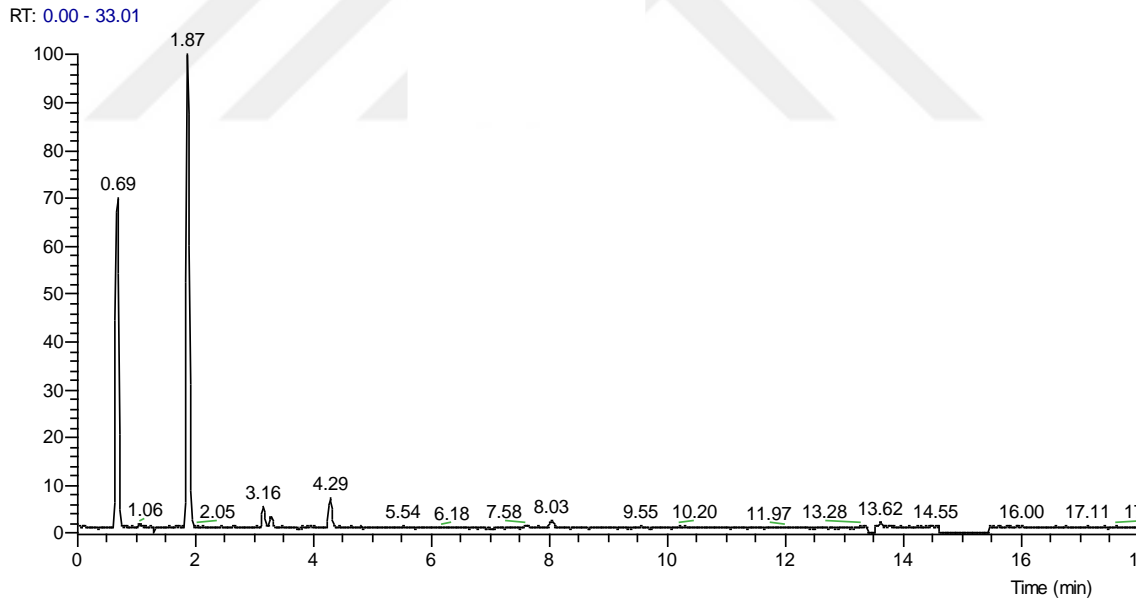
2/14/2019 2:41:01 PM



Şekil 3. ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

AgZSM-5T300KS1N-03_190221124338

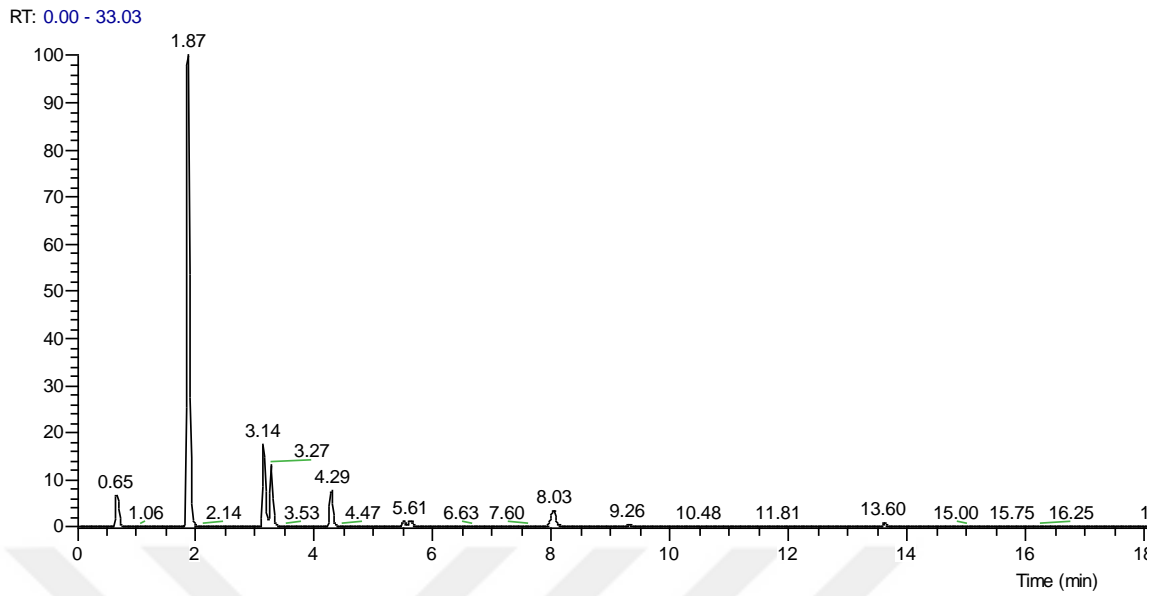
2/21/2019 12:43:38 PM



Şekil 4. Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\400\AgZSM-5T400KS4N-03

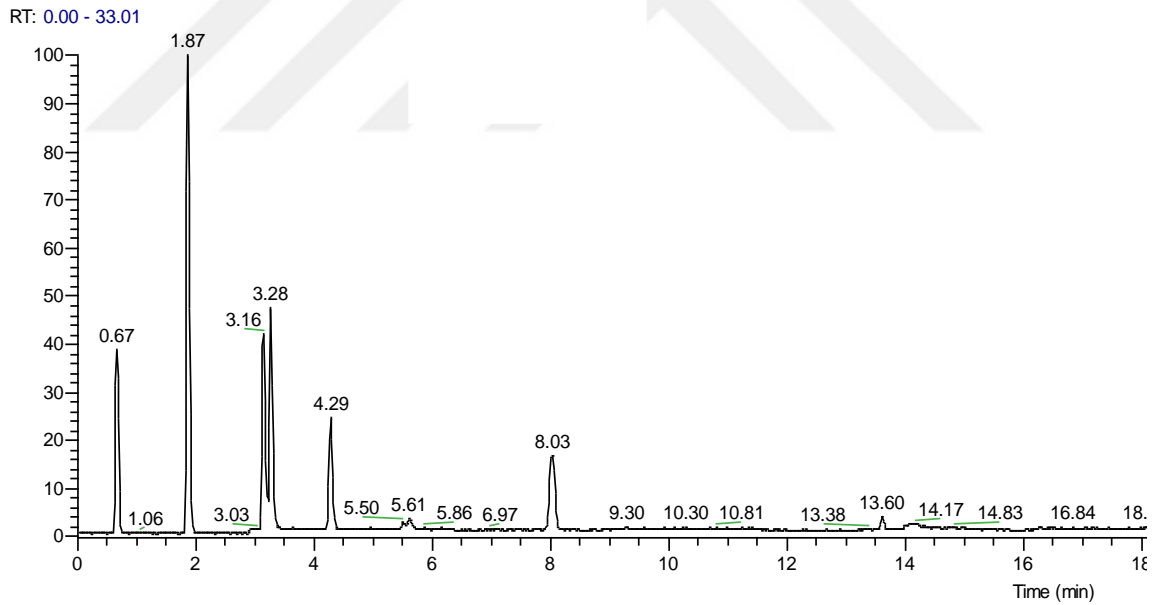
2/22/2019 6:46:29 PM



Şekil 5. Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV4'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\500\AgZSM-5T500KS2N-02

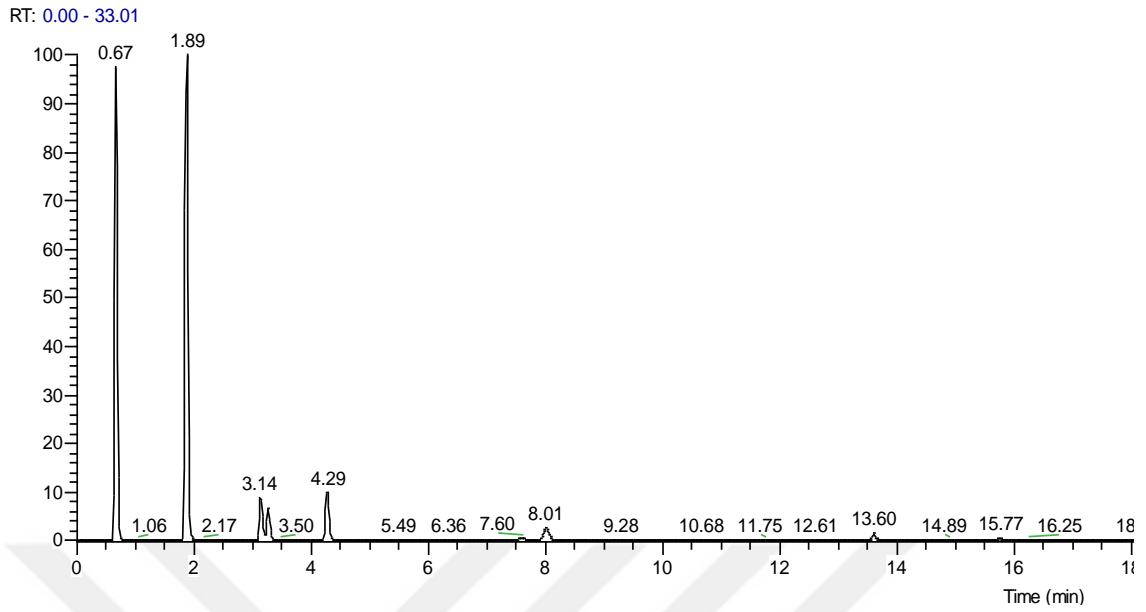
3/7/2019 6:49:47 PM



Şekil 6. Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\300\CUZSM-5T300KS1N-01

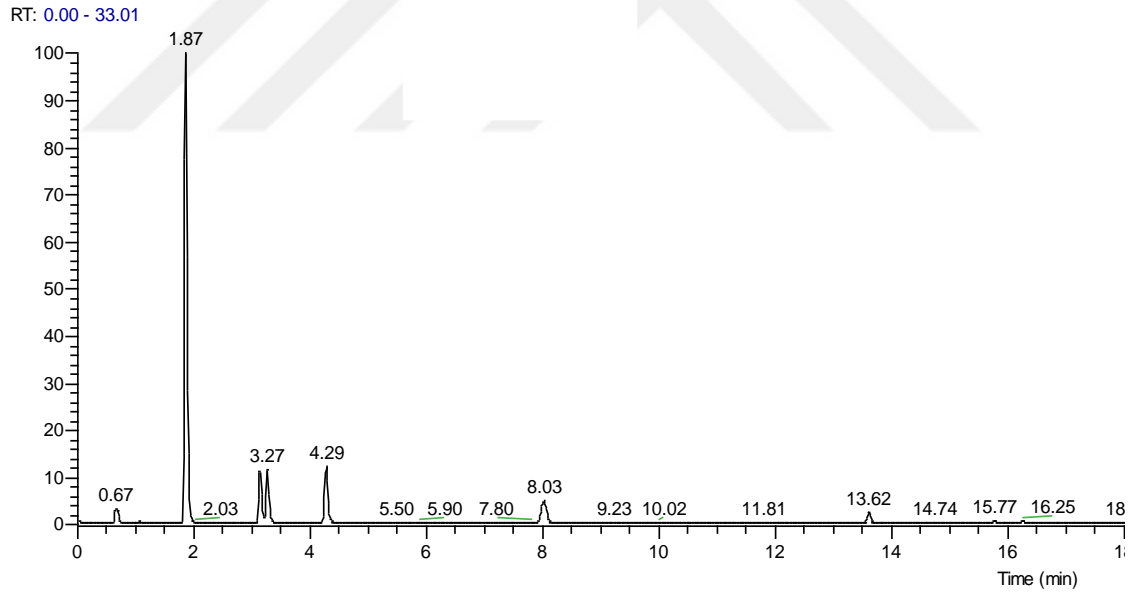
2/15/2019 9:10:51 AM



Şekil 7. Cu/ZSM-5 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\400\CUZSM-5T400KS3N-01

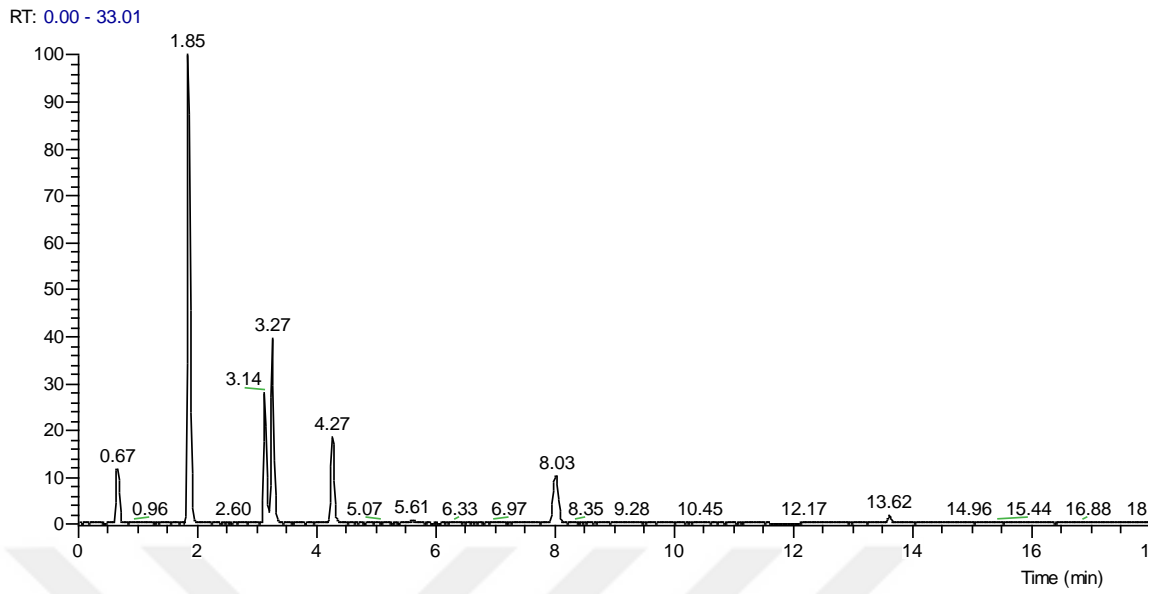
2/19/2019 4:43:47 PM



Şekil 8. Cu/ZSM-5 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...\500\CUZSM-5T500KS2N-03

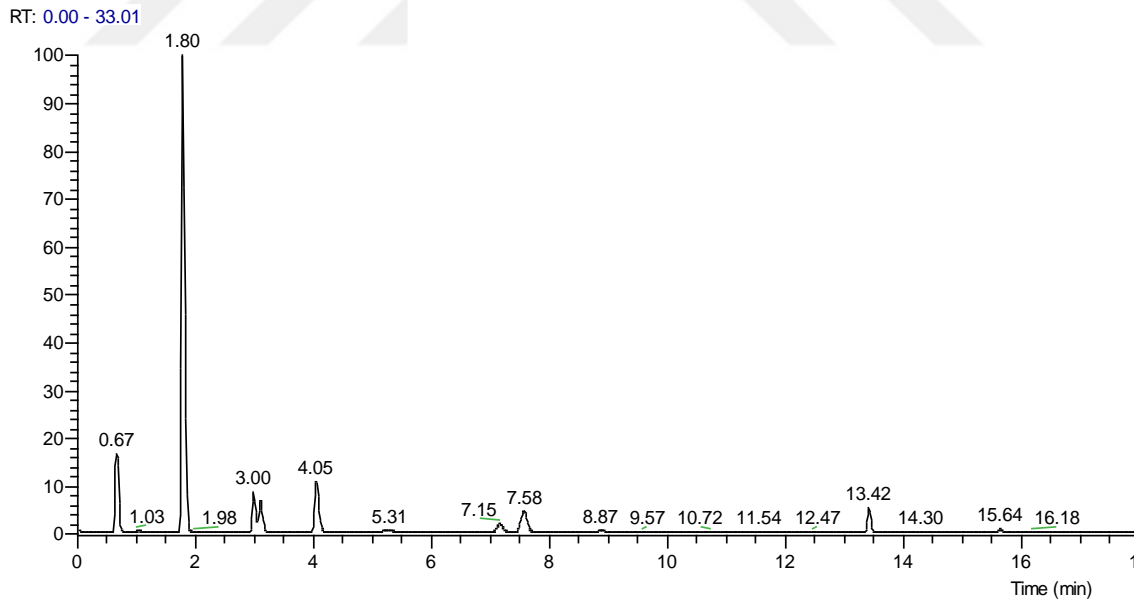
2/20/2019 4:00:13 PM



Şekil 9. Cu/ZSM-5 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...\300\NiZSM-5T300KS2N-01

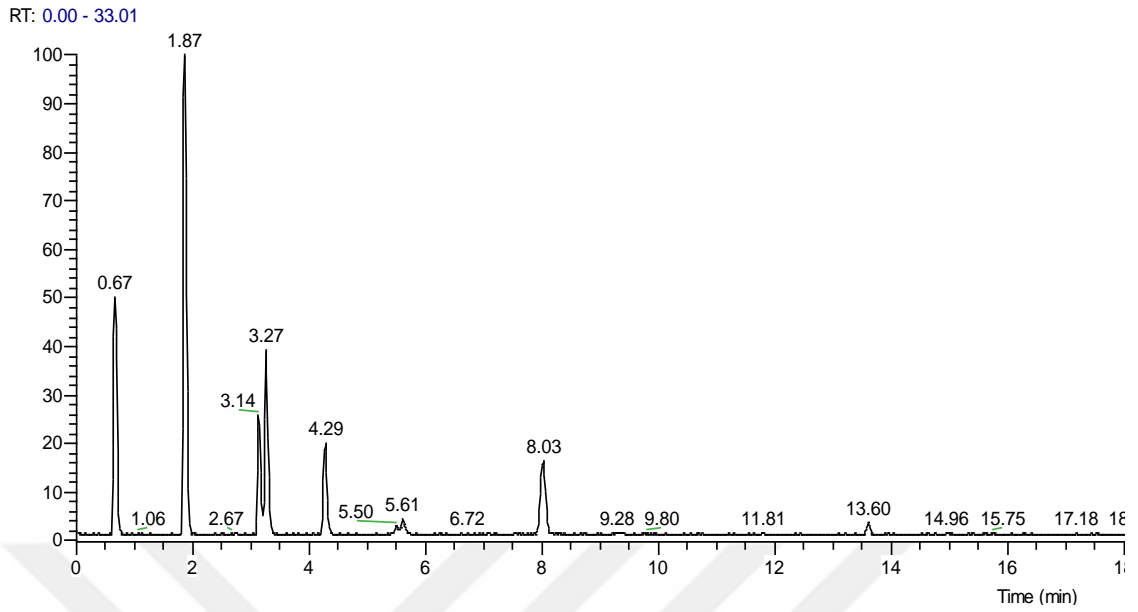
3/12/2019 6:09:46 AM



Şekil 10. Ni/ZSM-5 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV2'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\400NiZSM-5T400KS1N-03

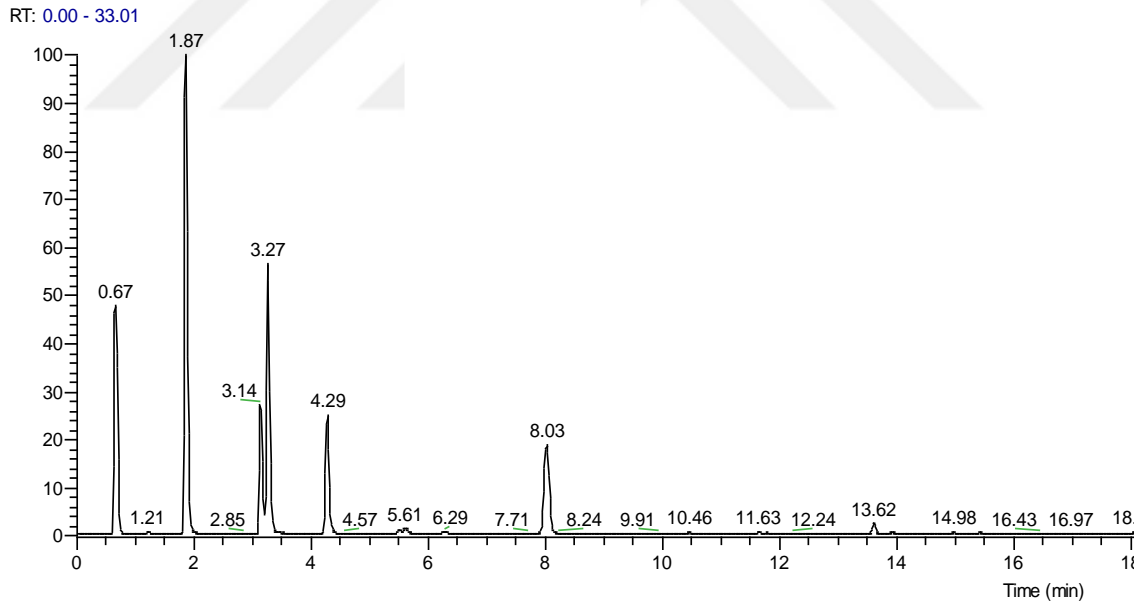
3/12/2019 5:03:04 PM



Şekil 11. Ni/ZSM-5 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\500NiZSM-5T500KS1N-03

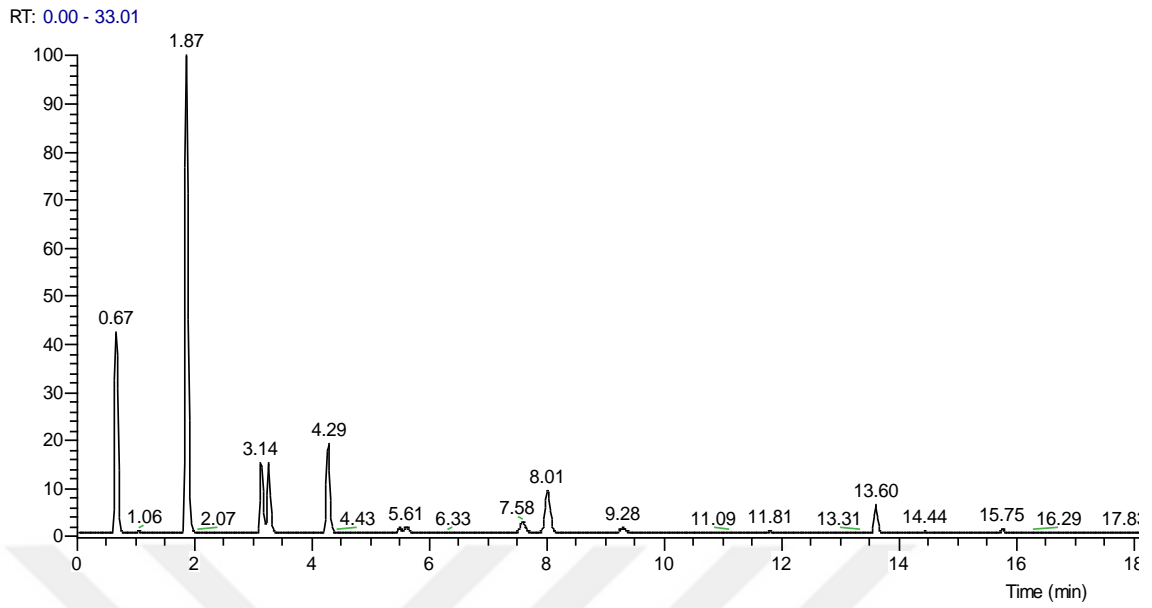
3/13/2019 7:26:57 AM



Şekil 12. Ni/ZSM-5 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...300\CuAgZSM-5T300KS1N-03

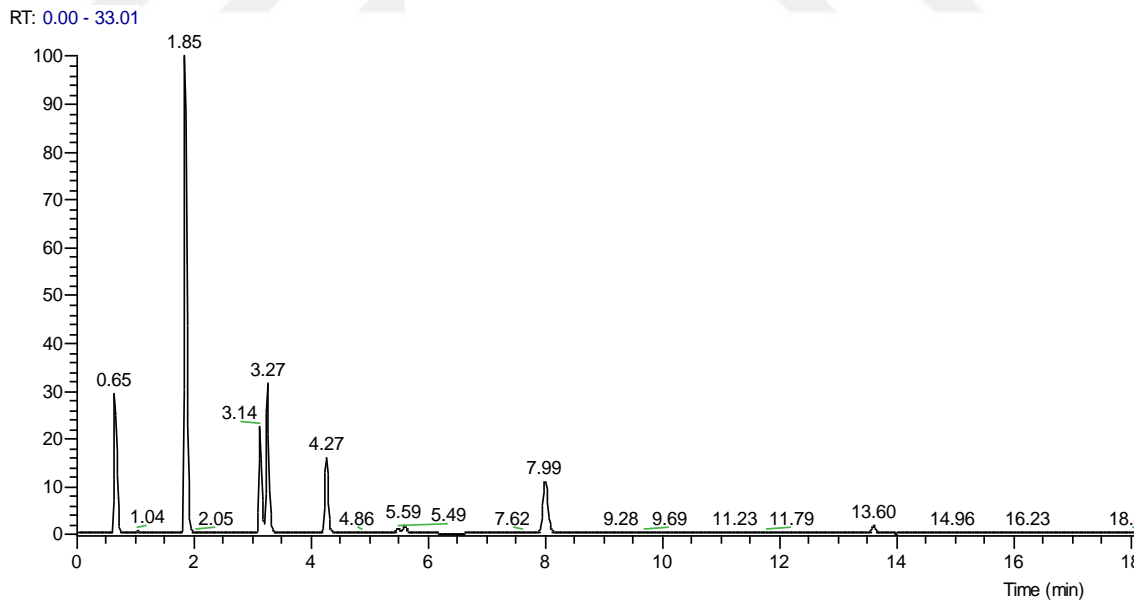
3/13/2019 3:12:06 PM



Şekil 13. Cu/Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...400\CuAgZSM-5T400KS1N-03

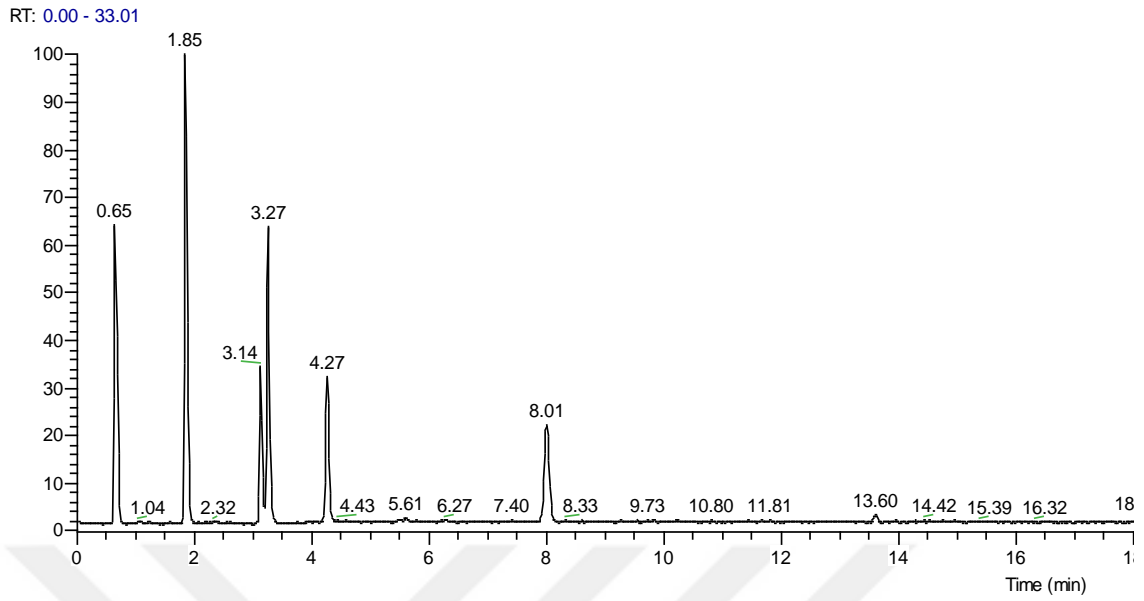
3/15/2019 3:10:29 PM



Şekil 14. Cu/Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...500\CuAgZSM-5T500KS1N-03

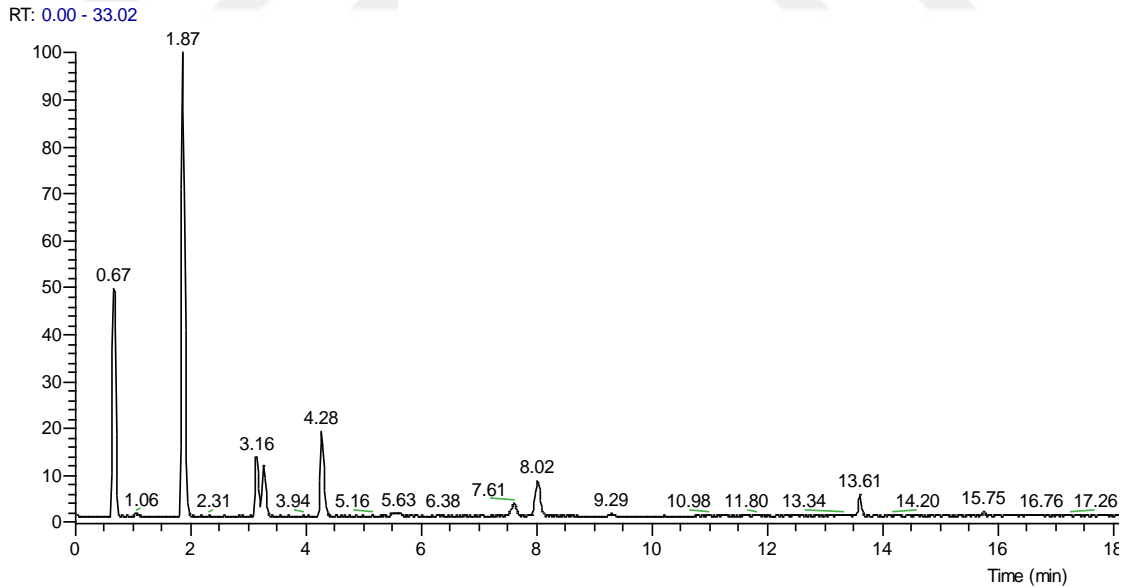
3/15/2019 5:41:55 PM



Şekil 15. Cu/Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

NiAgZSM-5T300KS1N-03_190305074410

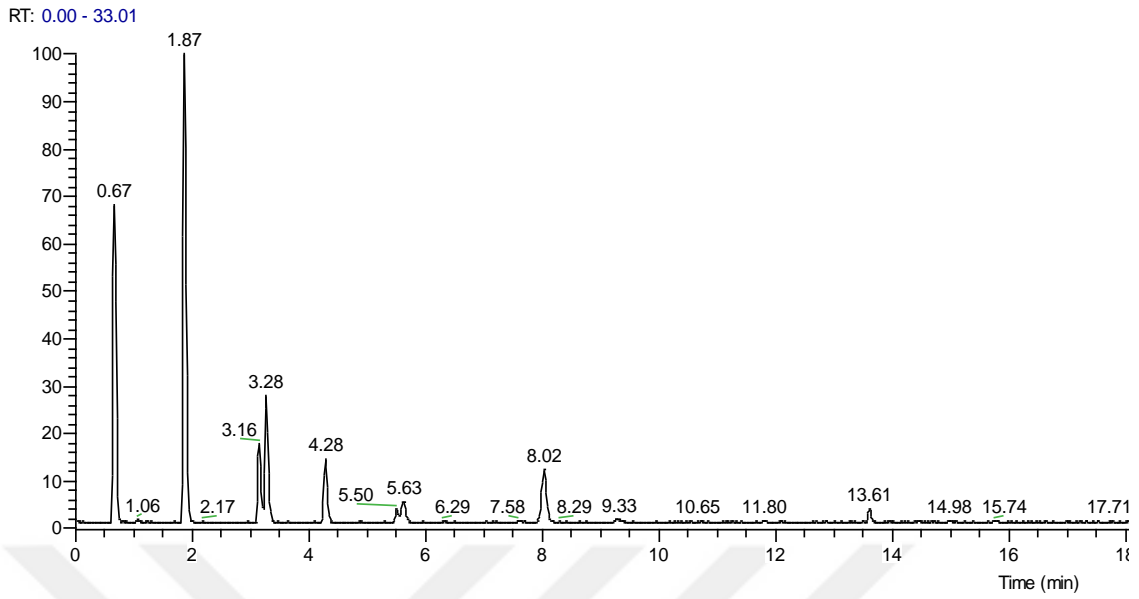
3/5/2019 7:44:10 AM



Şekil 16. Ni/Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...400NiAgZSM-5T400KS1N-03

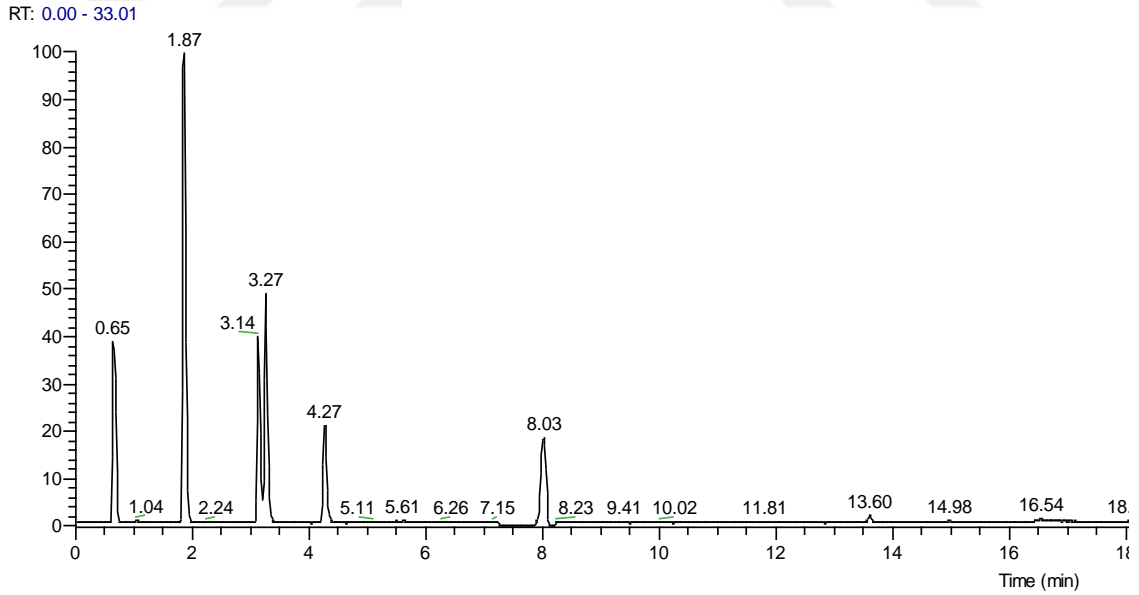
3/5/2019 10:19:49 AM



Şekil 17. Ni/Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

NiAgZSM-5T500KS1N-01_190302091907

3/2/2019 9:19:07 AM

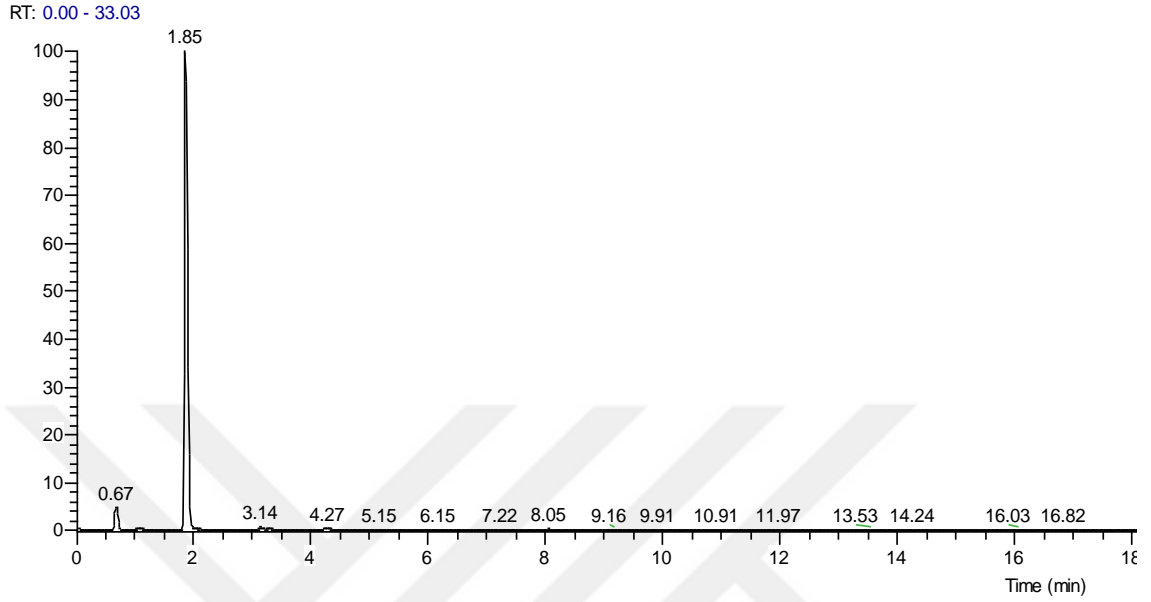


Şekil 18. Ni/Ag/ZSM-5 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

EK-2 Ferrierit grup katalizörlerinin GC-MS analiz pikleri

C:\Xcalibur...\300\FERT300KS2N-02

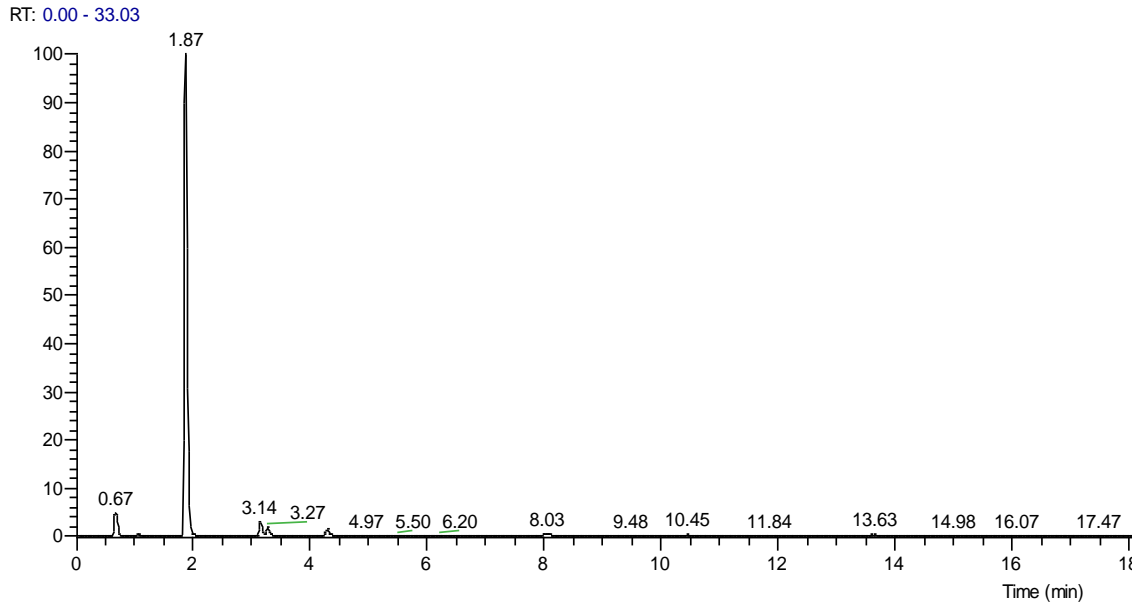
3/15/2019 7:54:26 AM



Şekil 19. Ferrierite katalizörü üzerinde 300°C, WHSV2’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\400\FERT400KS2N-02

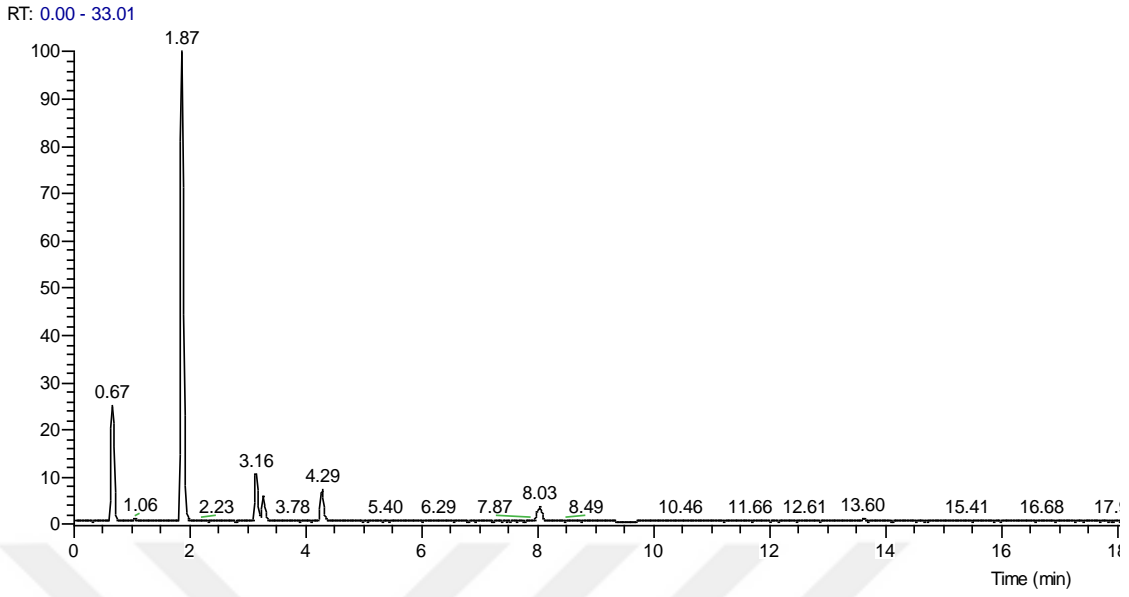
3/15/2019 1:07:01 PM



Şekil 20. Ferrierite katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...\500\FERT500KS1N-02

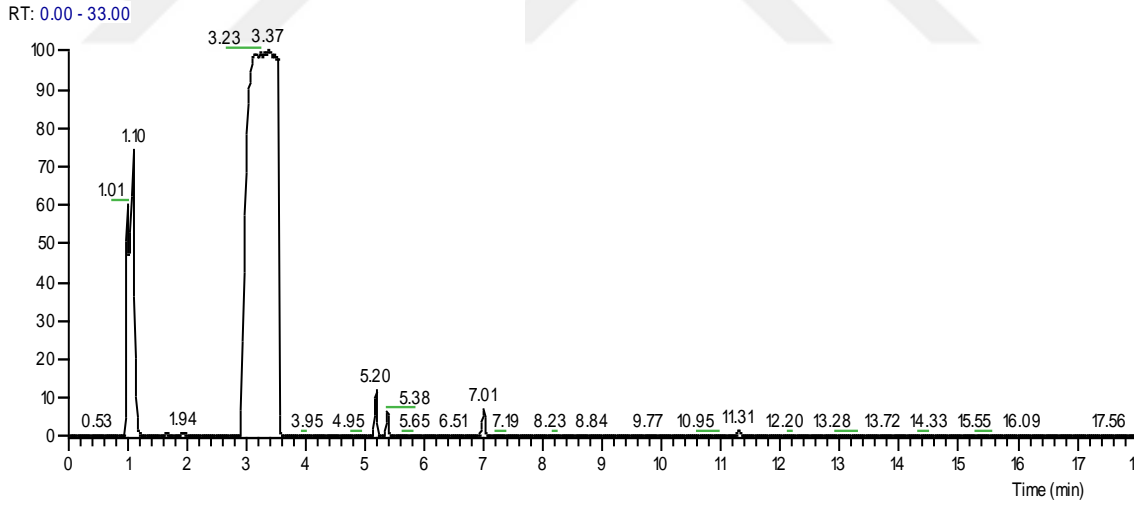
3/15/2019 9:51:34 AM



Şekil 21. Ferrierite katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...\300\AgFerT300KS2n-03

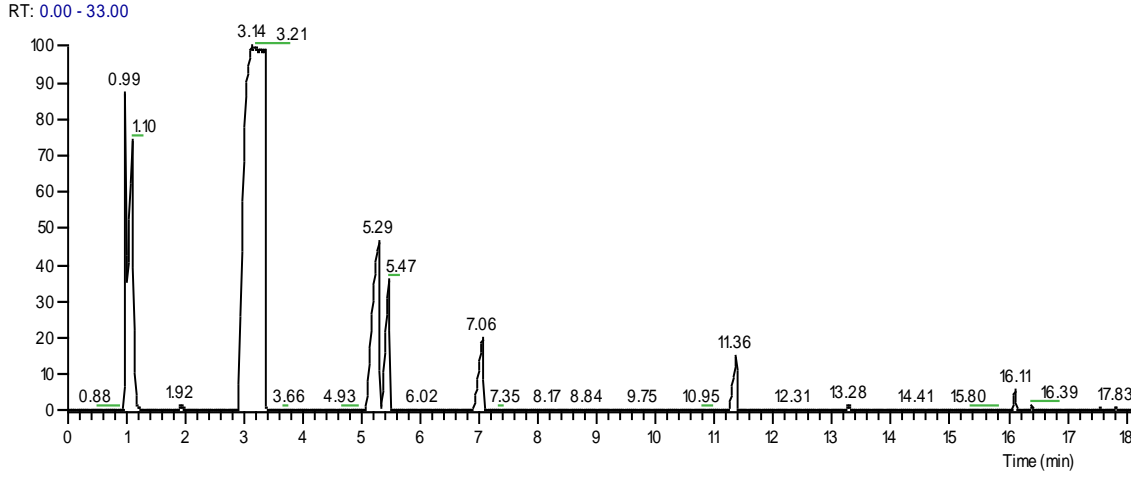
12/9/2019 9:09:08 AM



Şekil 22. Ag/Fer katalizörü üzerinde 300°C, WHSV2’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\300\AgFerT400KS1n-03

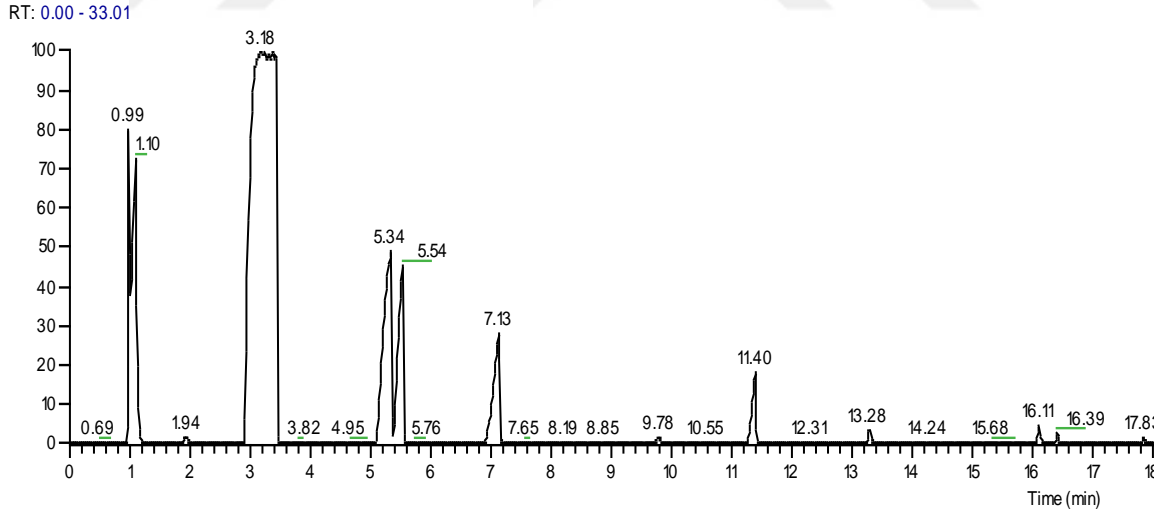
12/9/2019 11:04:13 AM



Şekil 23. Ag/Fer katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\300\AgFerT500KS1n-03

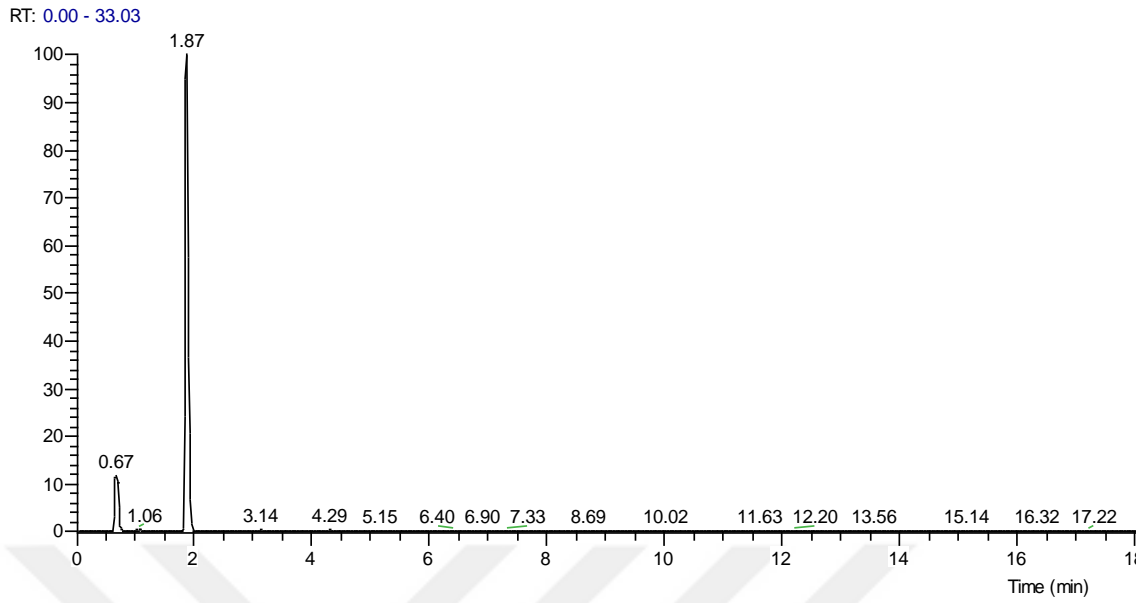
12/9/2019 1:37:30 PM



Şekil 24. Ag/Fer katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...300\CuFERT300KS3N-02

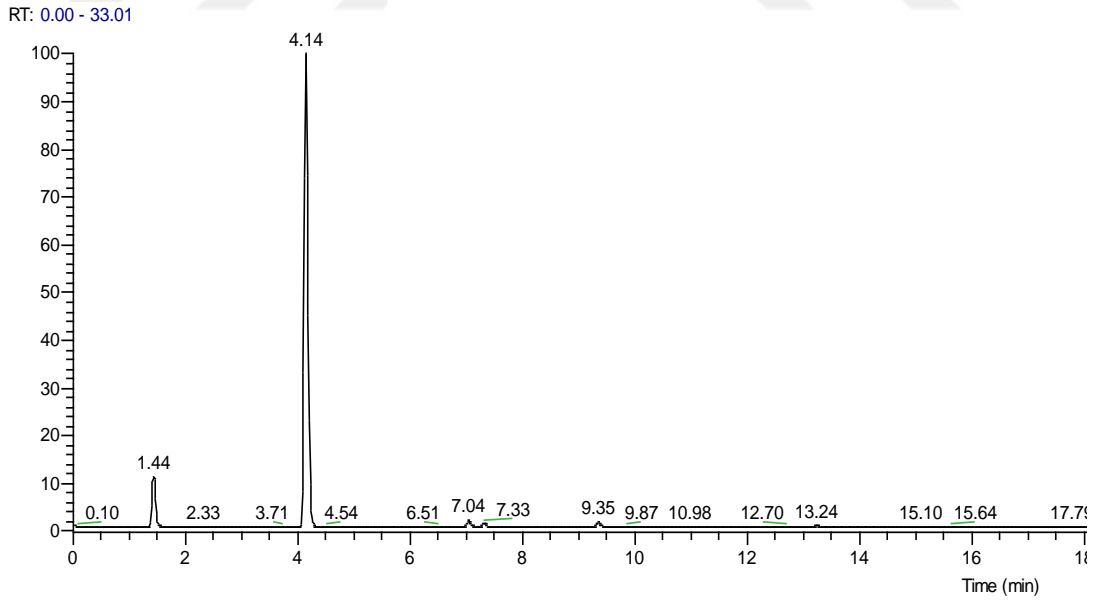
3/16/2019 1:24:05 PM



Şekil 25. Cu/Fer katalizörü üzerinde 300°C, WHSV3’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...400\CuFerT400ks4n-02

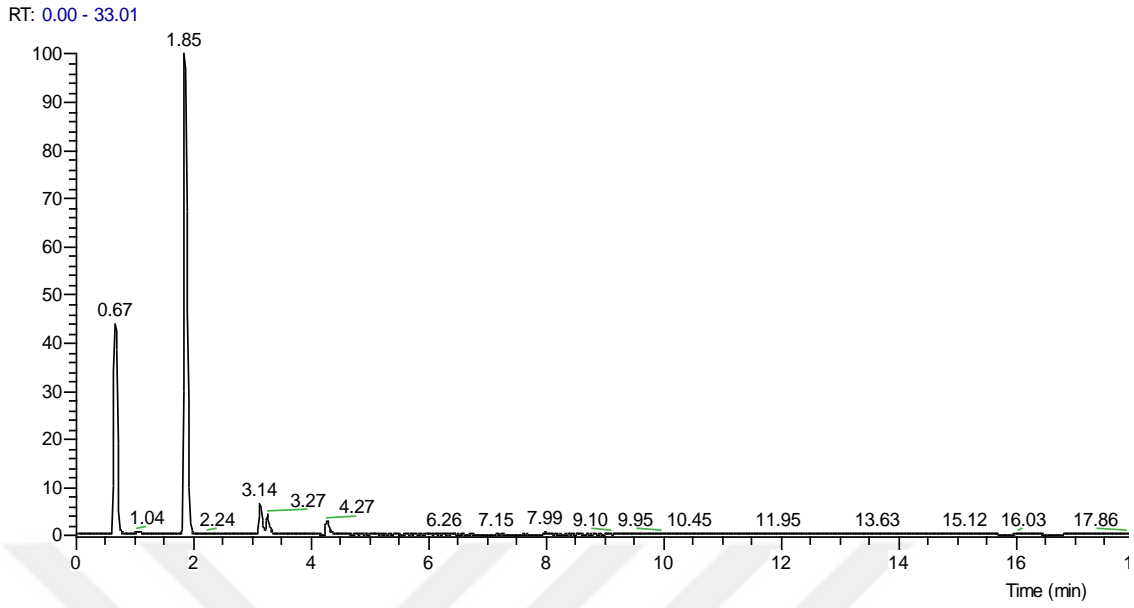
9/26/2019 9:58:43 AM



Şekil 26. Cu/Fer katalizörü üzerinde 400°C, WHSV4’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\500\CuFERT500KS2N-02

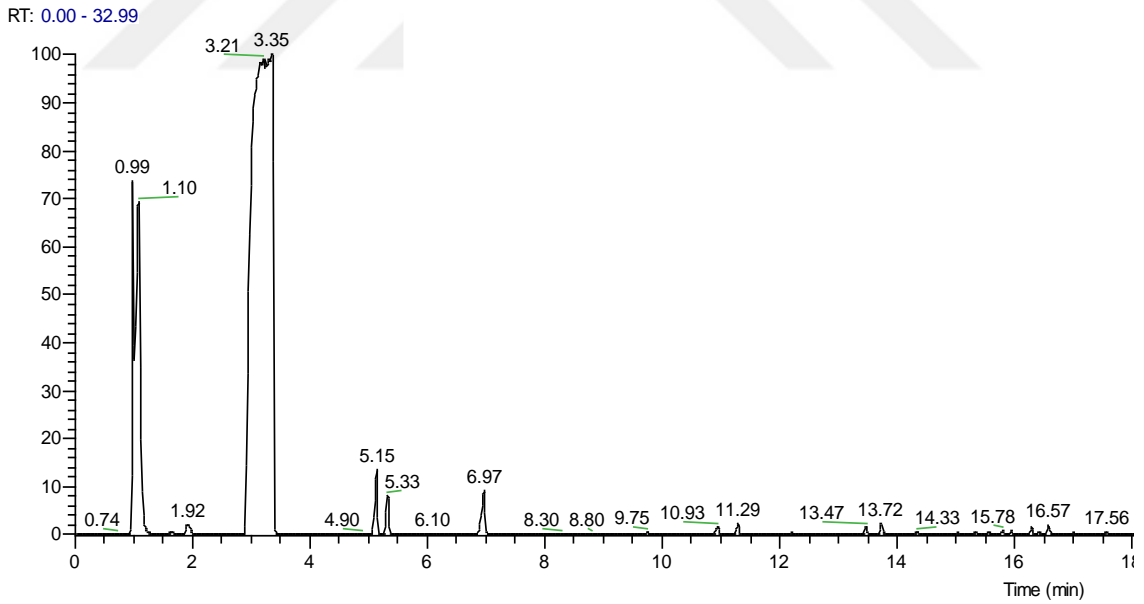
3/16/2019 3:20:50 PM



Şekil 27. Cu/Fer katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\300NiFerT300KS1n-03

12/8/2019 1:25:35 PM

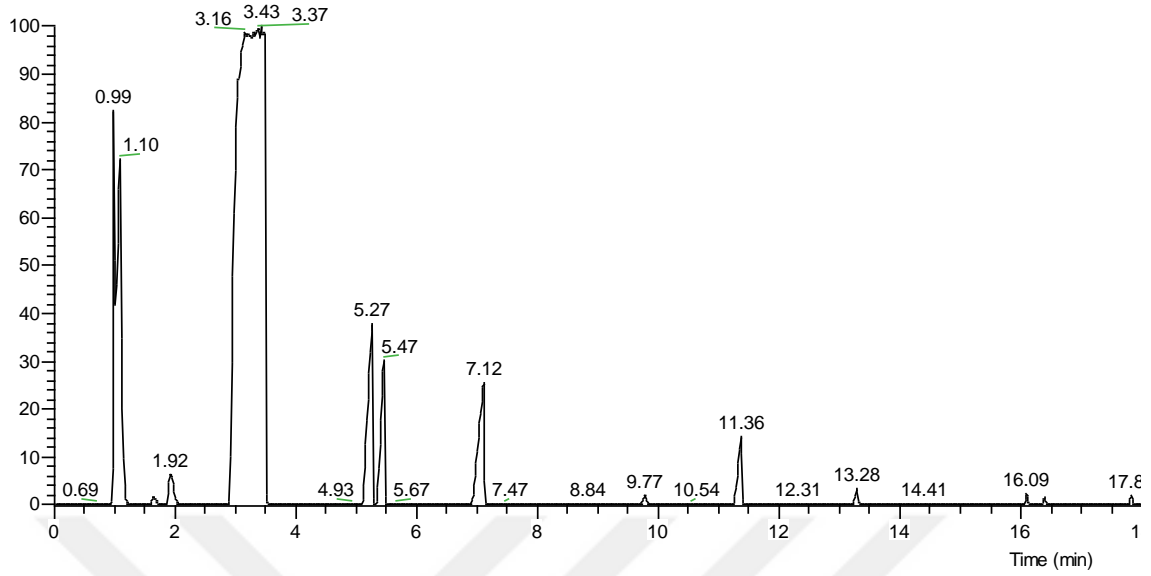


Şekil 28. Ni/Fer katalizörü üzerinde 300°C, WHSV1’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\400NiFerT400KS1n-03

12/8/2019 10:51:53 AM

RT: 0.00 - 33.00

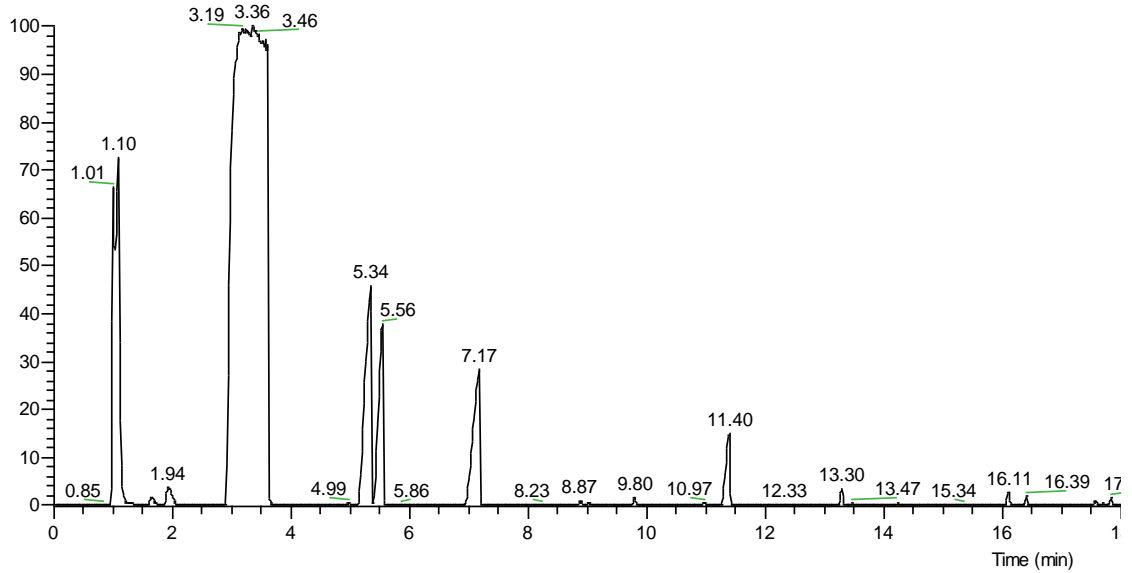


Şekil 29. Ni/Fer katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\500NiFerT500KS2n-03

12/8/2019 4:37:58 PM

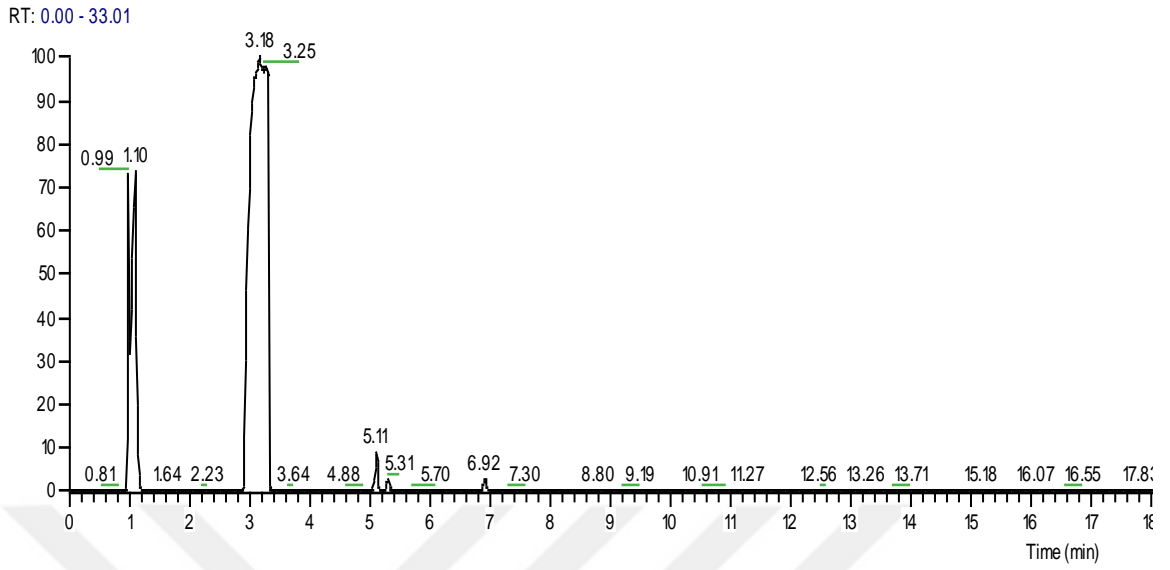
RT: 0.00 - 33.01



Şekil 30. Ni/Fer katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\300\CuAgFerT300KS1N-01

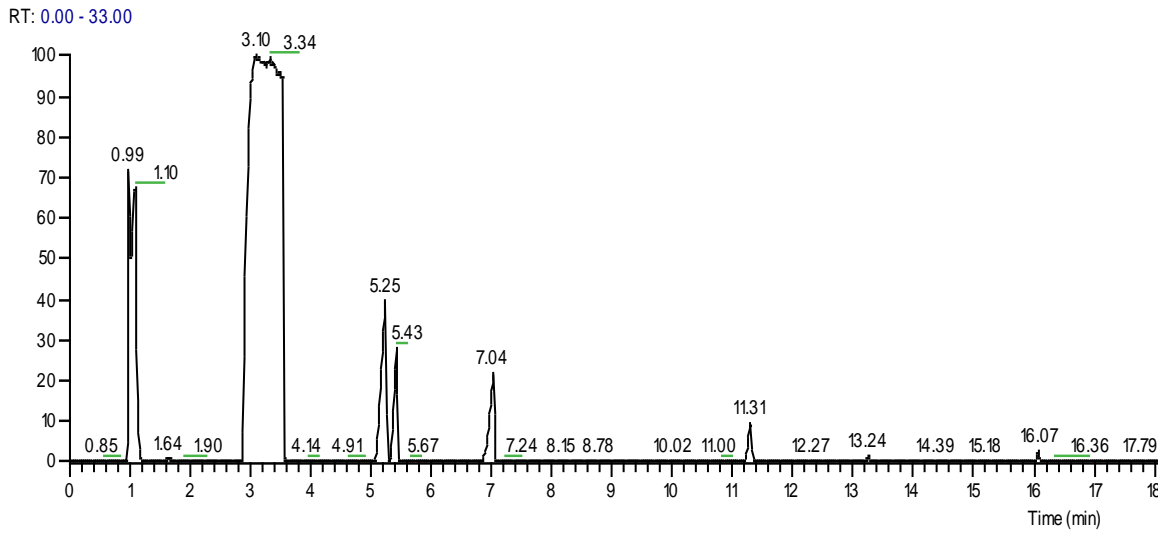
12/9/2019 4:45:15 PM



Şekil 31. Cu/Ag/Fer katalizörü üzerinde 300°C, WHSV1’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\400\CuAgFerT400KS2N-03

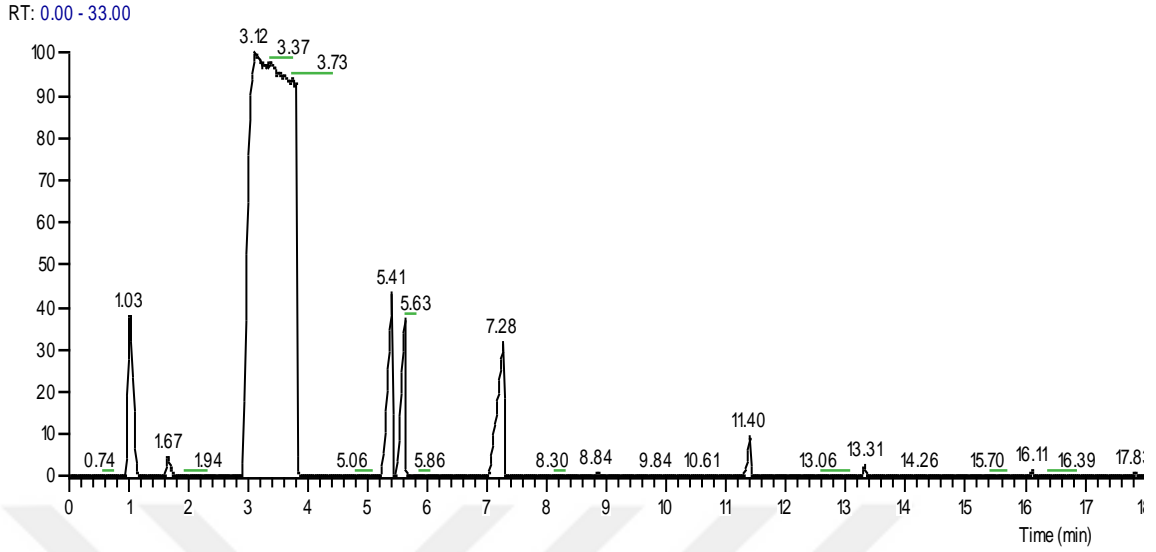
12/10/2019 3:37:58 PM



Şekil 32. Cu/Ag/Fer katalizörü üzerinde 400°C, WHSV2’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...\500\CuAgFerT500KS2N-03

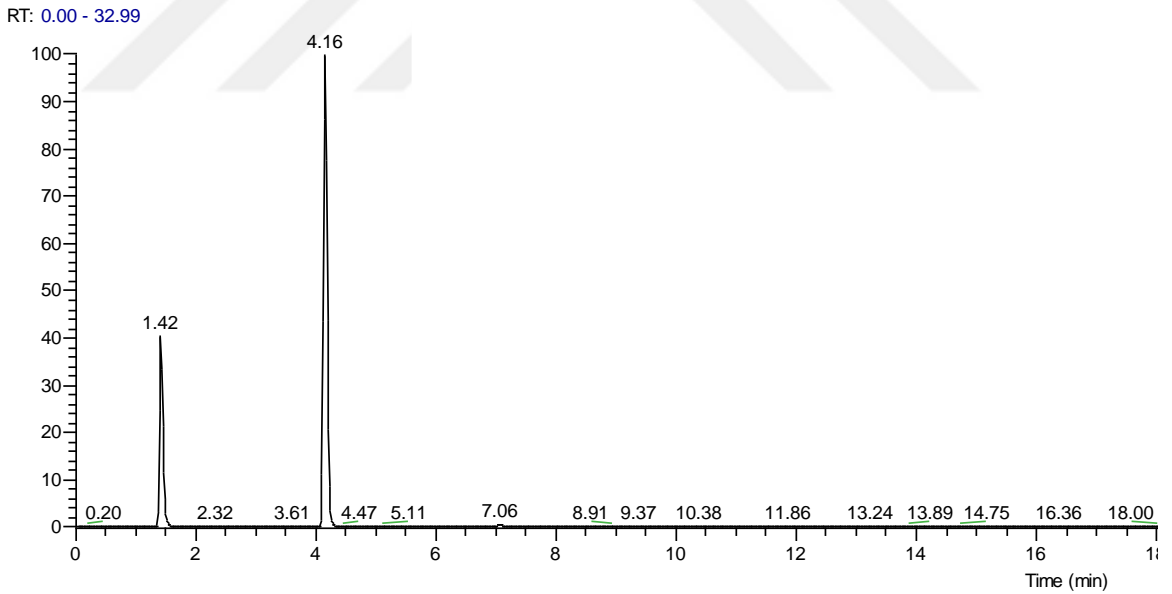
12/10/2019 6:08:00 PM



Şekil 33. Cu/Ag/Fer katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...\300NiAgFerT300KS3N-02

10/1/2019 9:48:38 AM

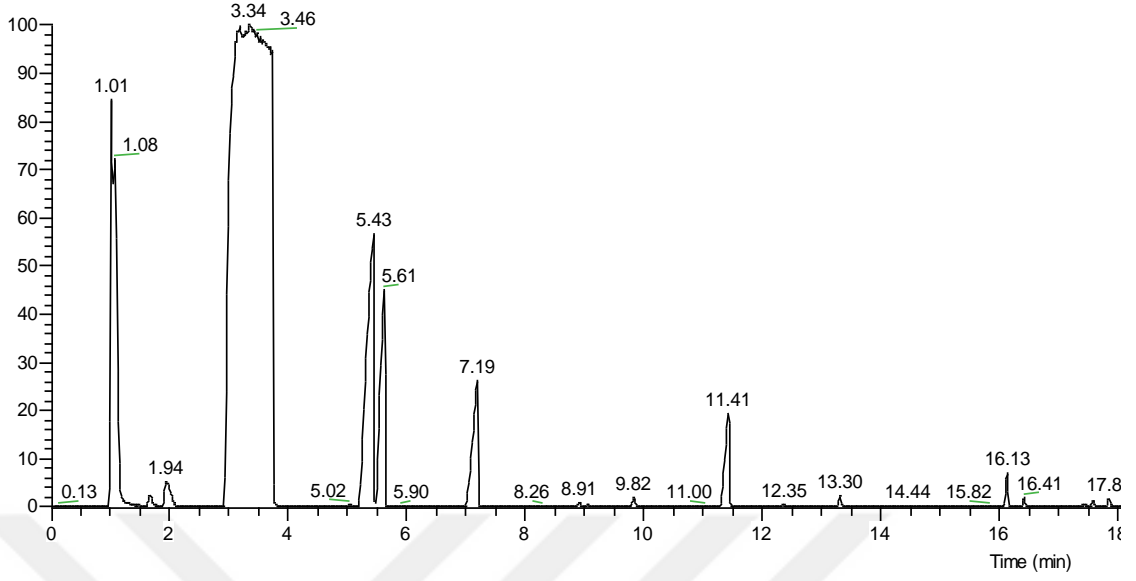


Şekil 34. Ni/Ag/Fer katalizörü üzerinde 300°C, WHSV3'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\NiAgPer-T400KS3N01

12/7/2019 6:24:46 PM

RT: 0.00 - 33.03

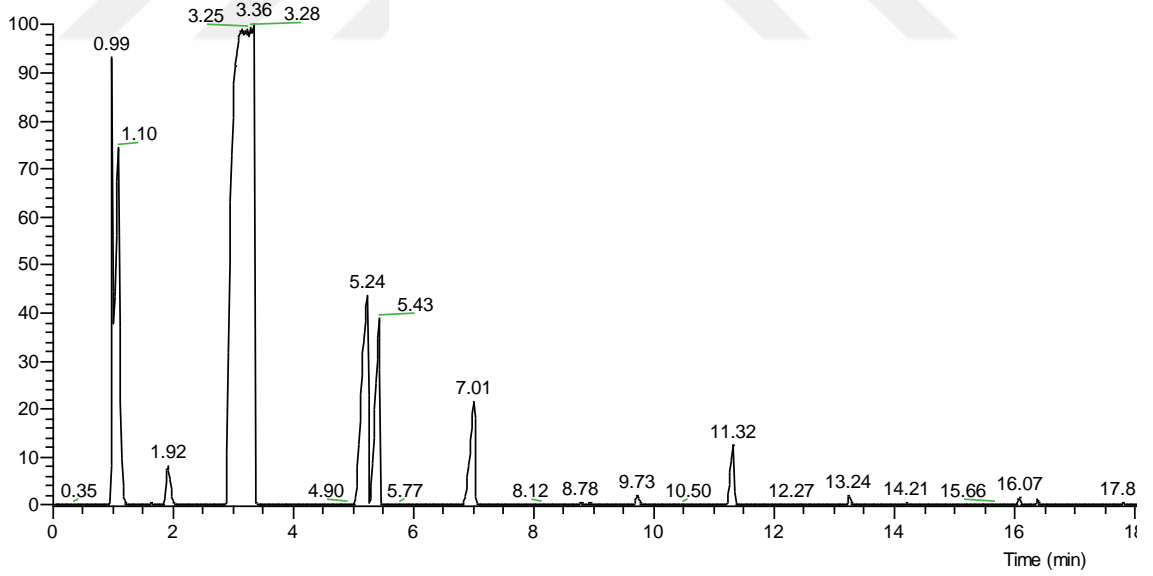


Şekil 35. Ni/Ag/Fer katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\NiAgFer-T500KS1N03

12/8/2019 8:21:59 AM

RT: 0.00 - 33.00

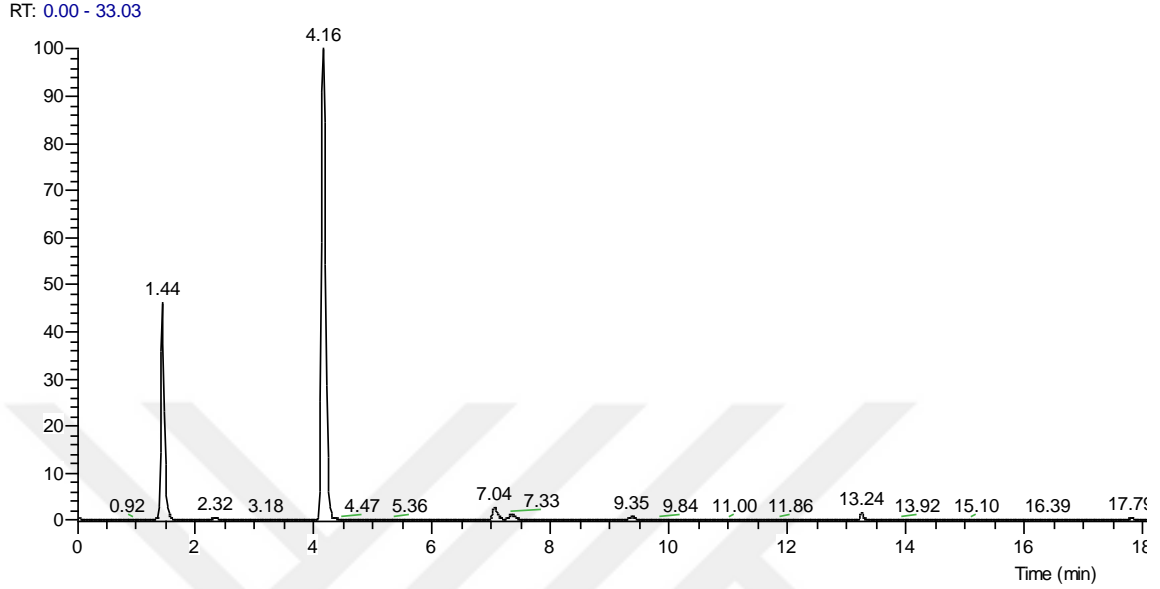


Şekil 36. Ni/Ag/Fer katalizörü üzerinde 500°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

EK-3 SAPO-11 grup katalizörlerinin GC-MS analiz pikleri

C:\Xcalibur...\300\SAPO-11T300KS2N-02

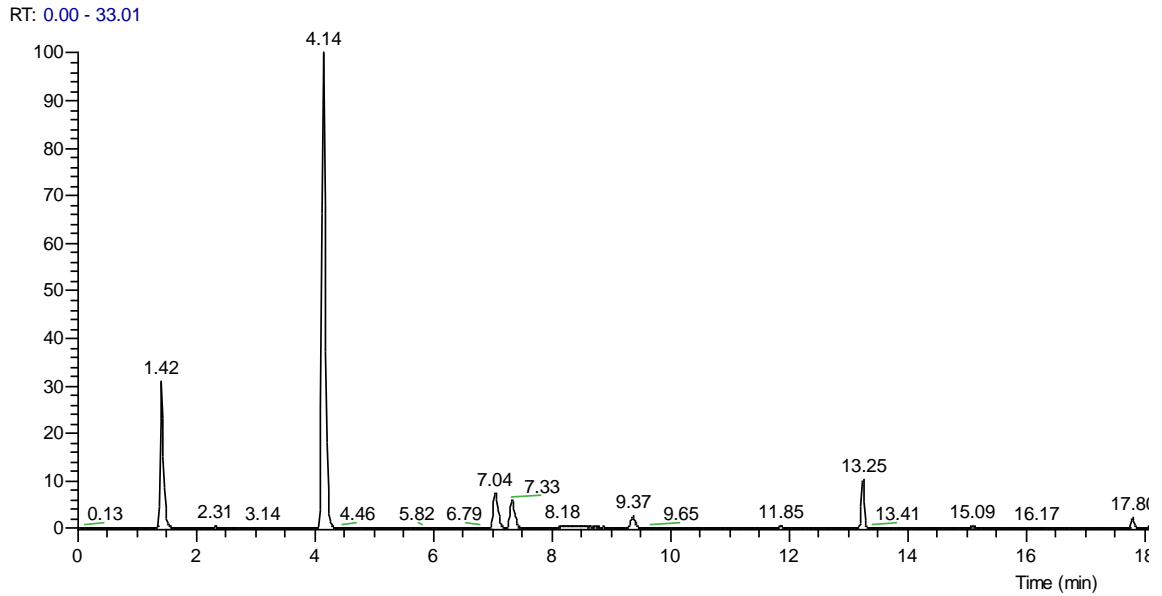
10/1/2019 10:18:41 PM



Şekil 37. SAPO-11 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV2'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\400\SAPO-11T400KS3N-02

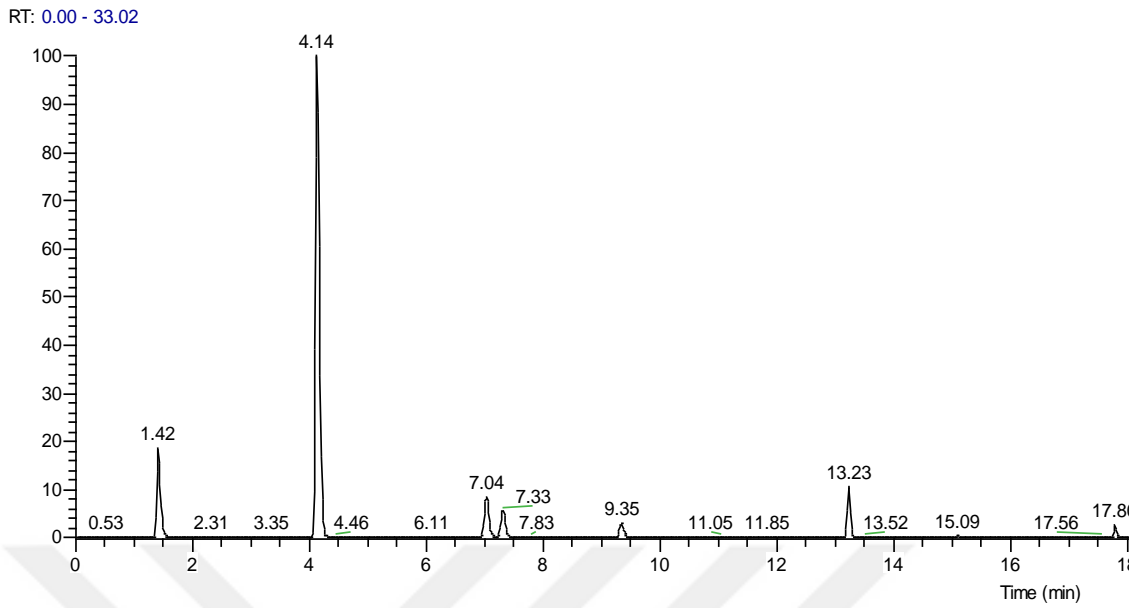
10/4/2019 9:41:43 AM



Şekil 38. SAPO-11 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\500\SAPO-11T500KS3N-02

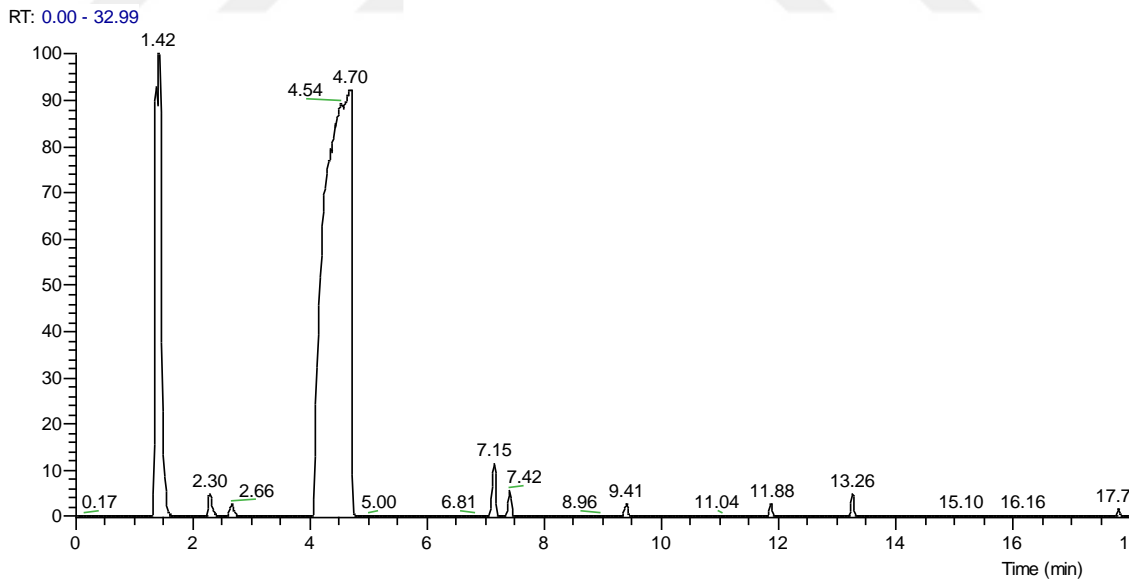
10/4/2019 12:18:41 PM



Şekil 39. SAPO-11 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\300\AgSAPO-11T300KS4N-02

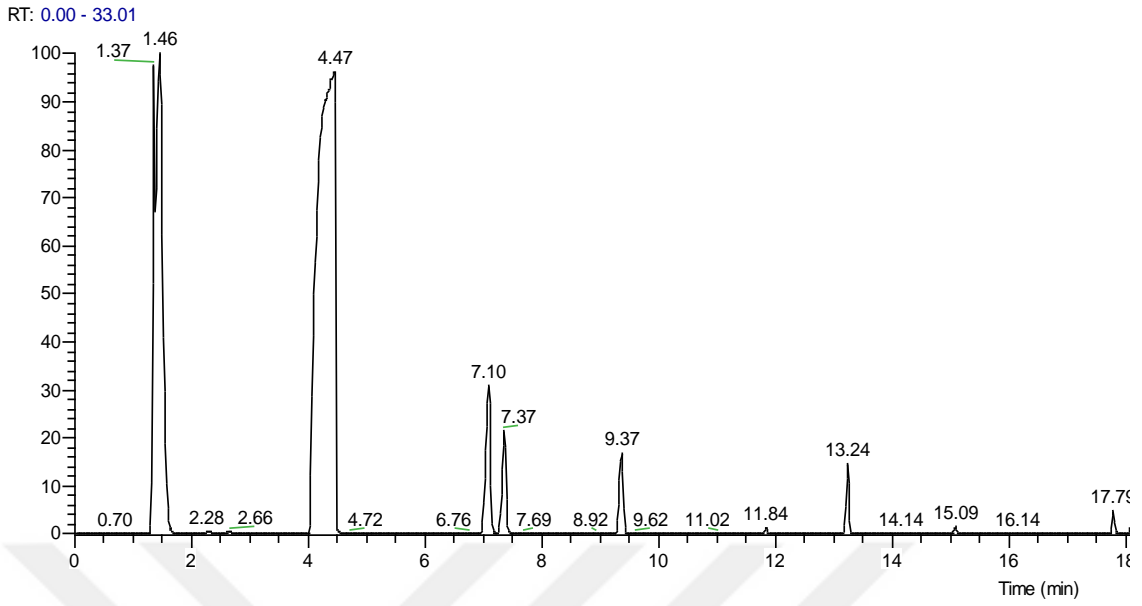
10/9/2019 8:31:05 AM



Şekil 40. Ag/SAPO-11 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV4'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\400AgSAPO-11T400KS1N-01

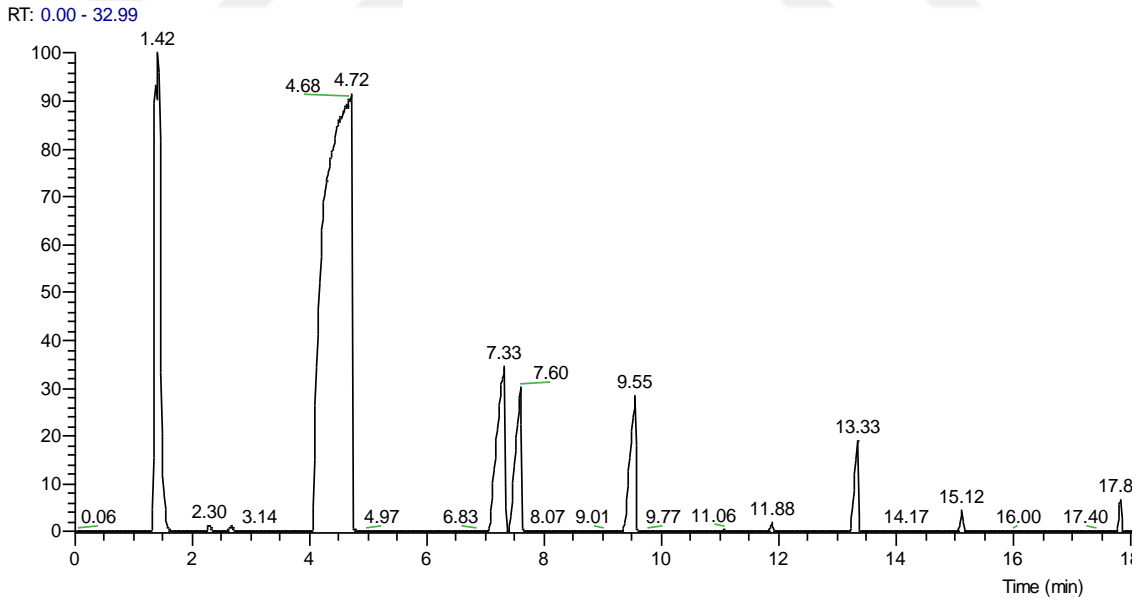
10/9/2019 10:19:37 AM



Şekil 41. Ag/SAPO-11 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\500AgSAPO-11T500KS3N-02

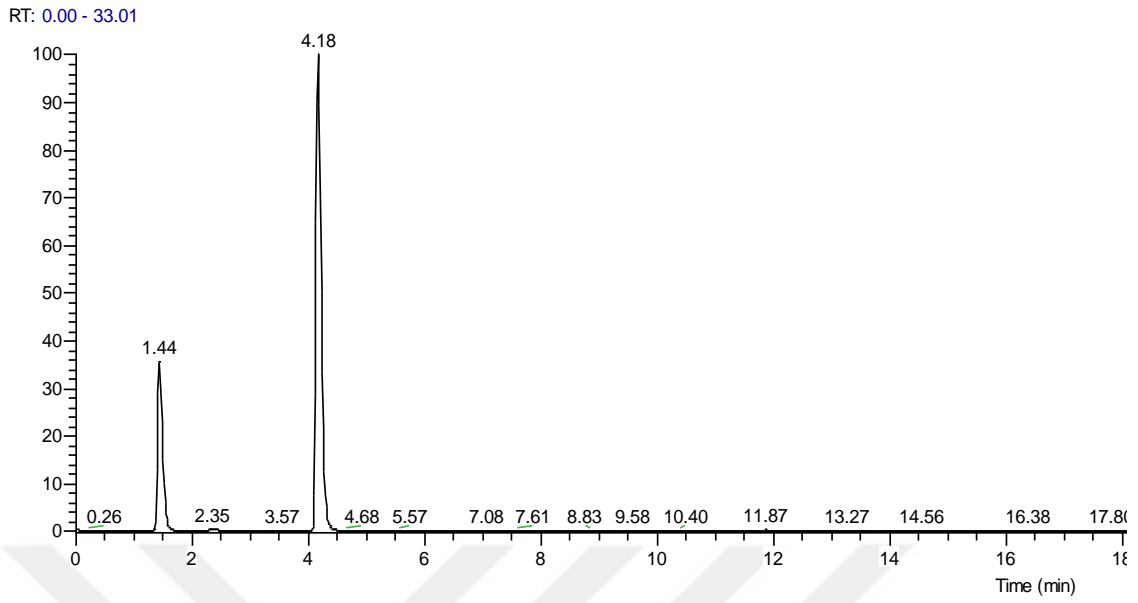
10/8/2019 4:05:53 PM



Şekil 42. Ag/SAPO-11 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...300\CuSAPO-11T300KS4N-02

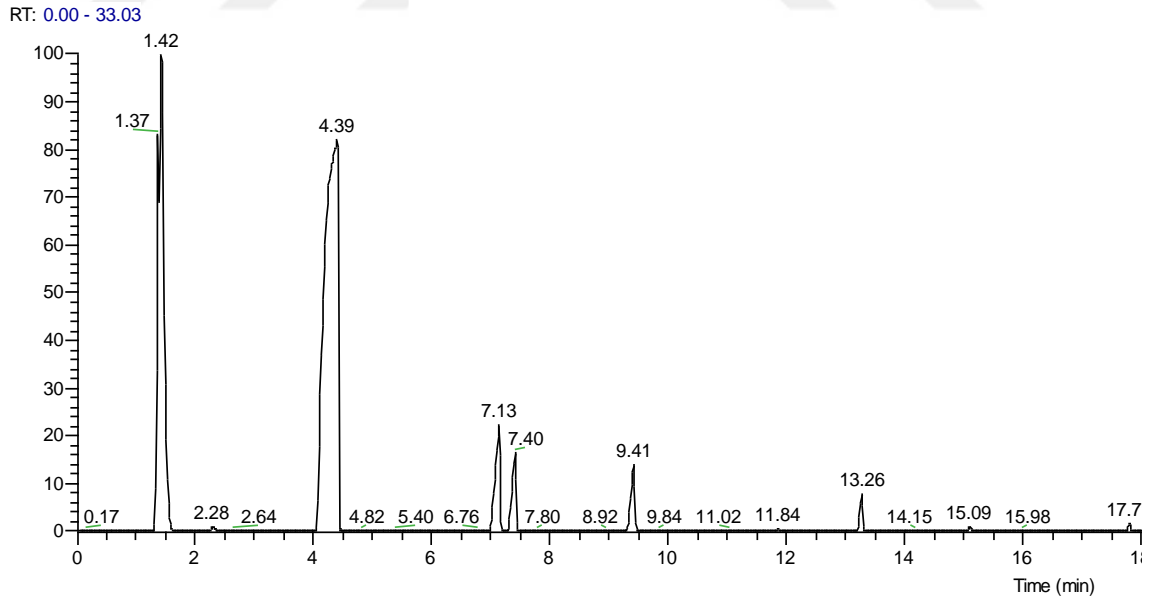
10/4/2019 3:36:50 PM



Şekil 43. Cu/SAPO-11 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV4'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...400\CuSAPO-11T400KS4N-02

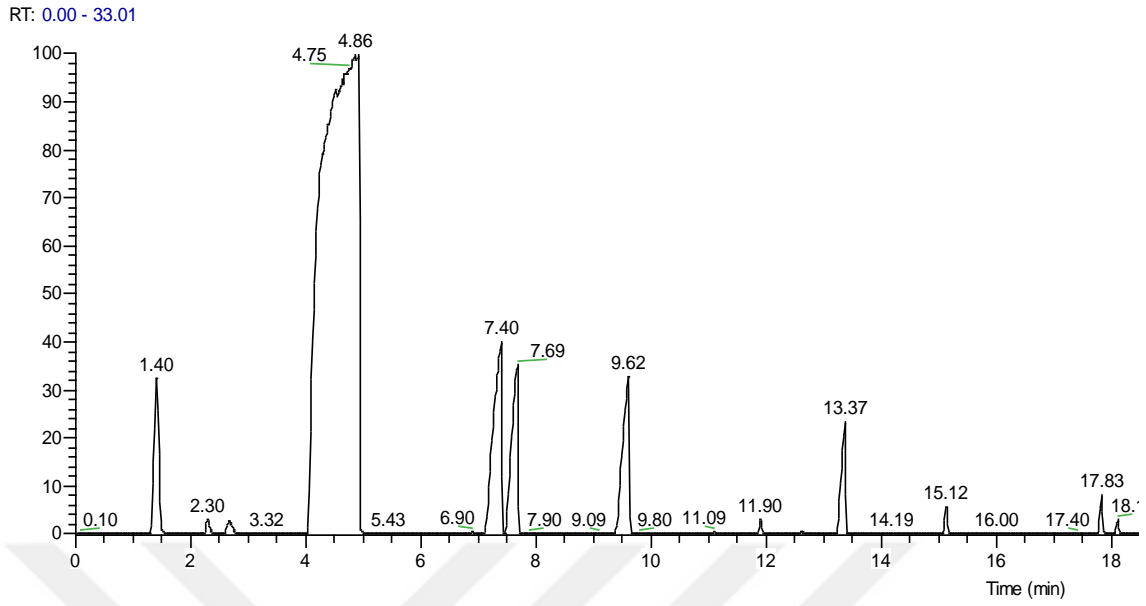
10/8/2019 12:11:14 PM



Şekil 44. Cu/SAPO-11 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV4'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...500\CuSAPO-11T500KS4N-02

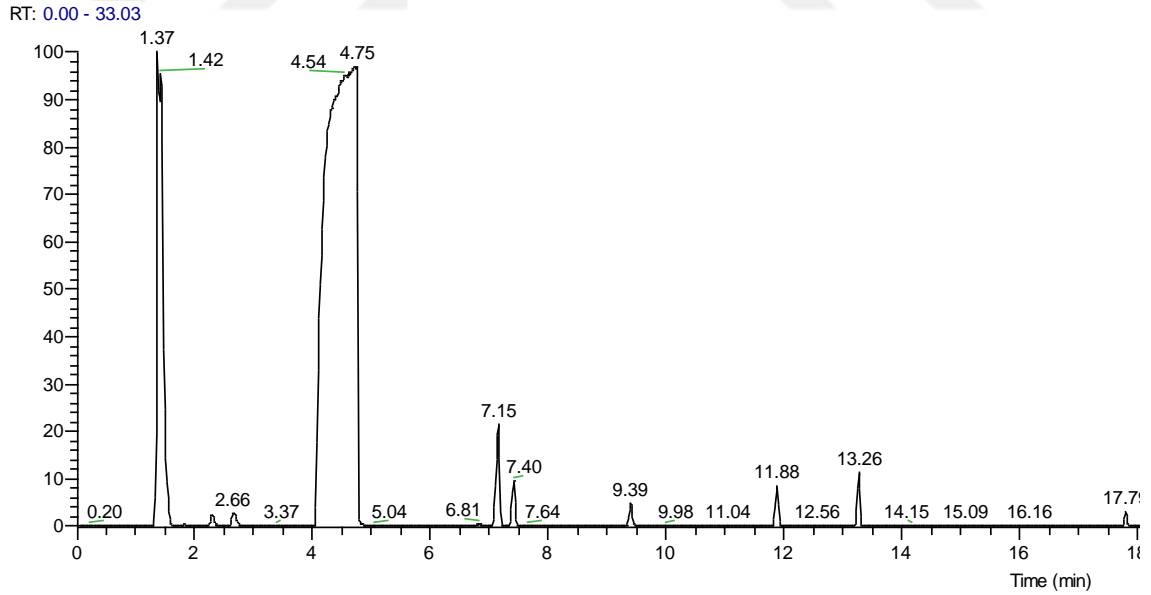
10/8/2019 2:08:56 PM



Şekil 45. Cu/SAPO-11 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV4’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...300NiSAPO-11T300KS2N-02

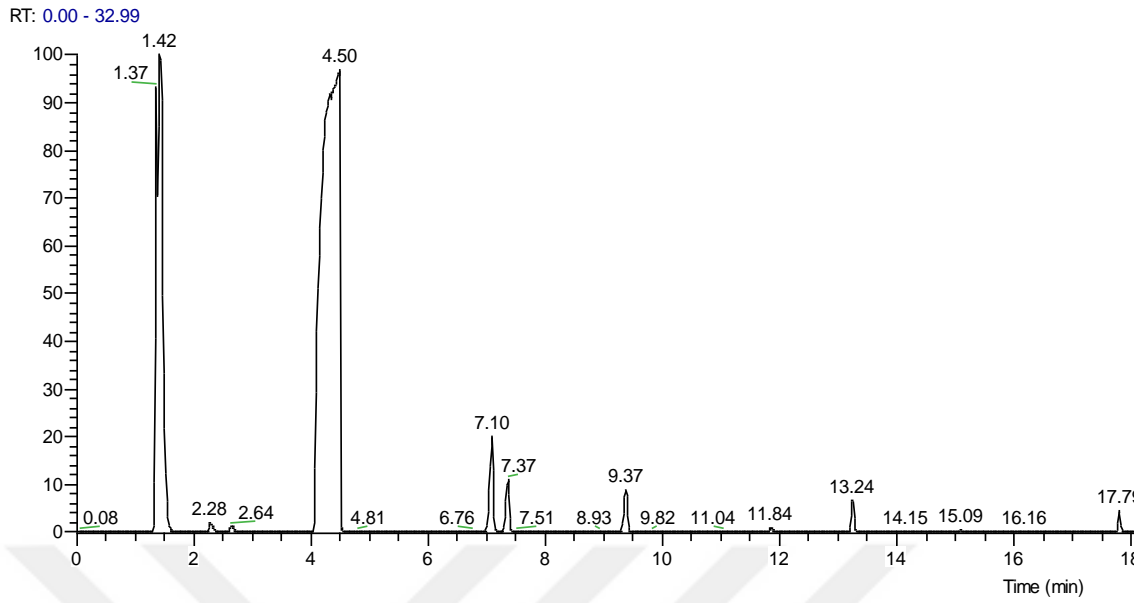
10/11/2019 11:49:23 AM



Şekil 46. Ni/SAPO-11 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV2’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...400NiSAPO-11T400KS1N-02

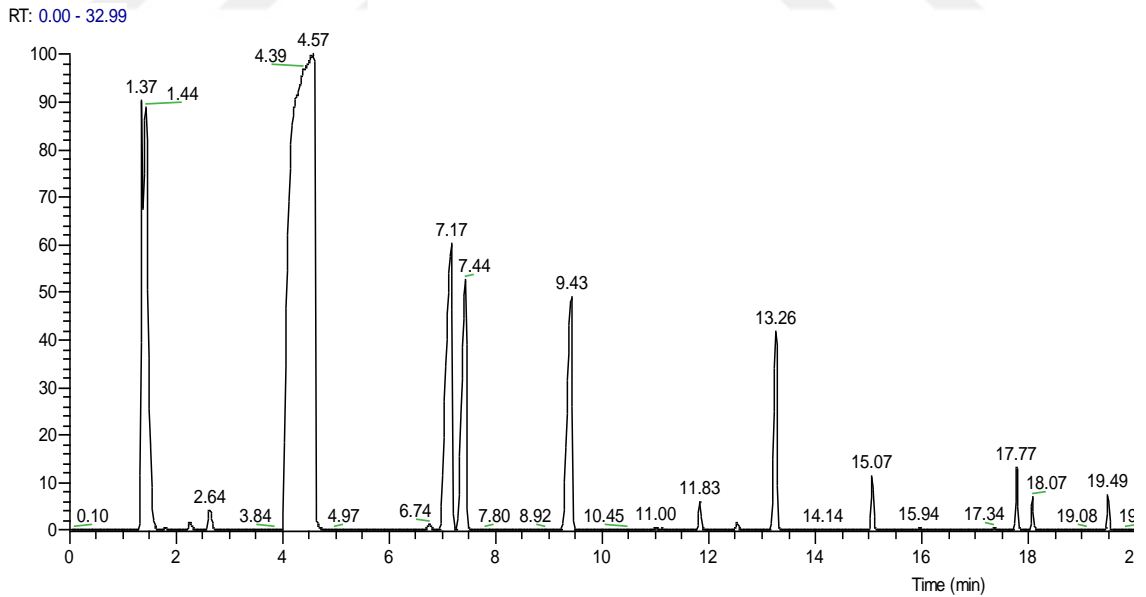
10/11/2019 1:46:17 PM



Şekil 47. Ni/SAPO-11 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV1'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...500NiSAPO-11T500KS2N-02

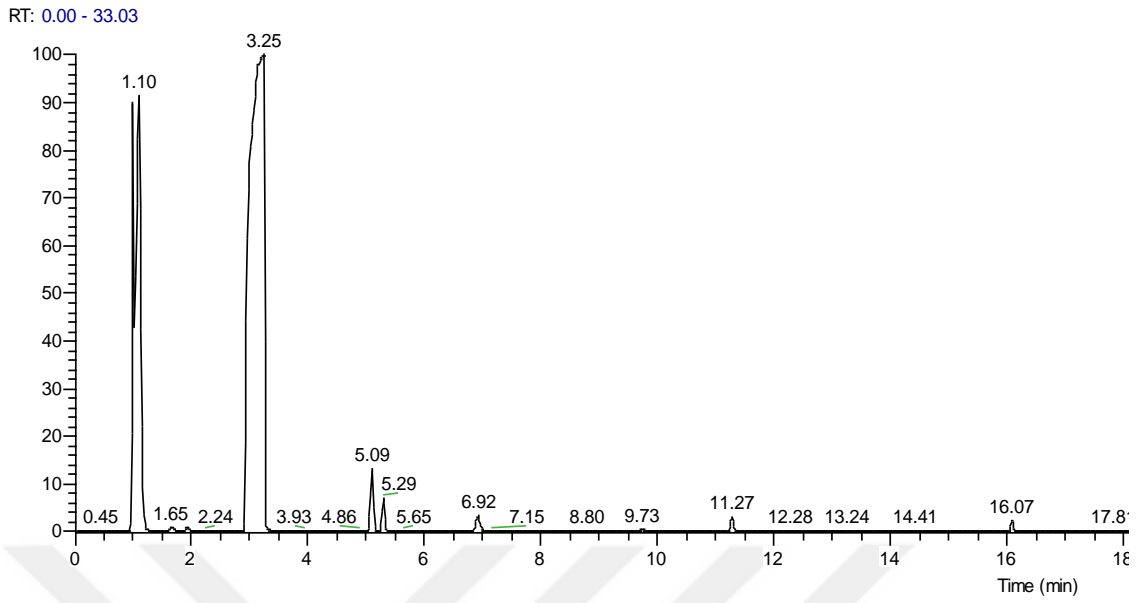
10/31/2019 11:28:00 AM



Şekil 48. Ni/SAPO-11 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\CuAgSAPO-11T300KS1N-02

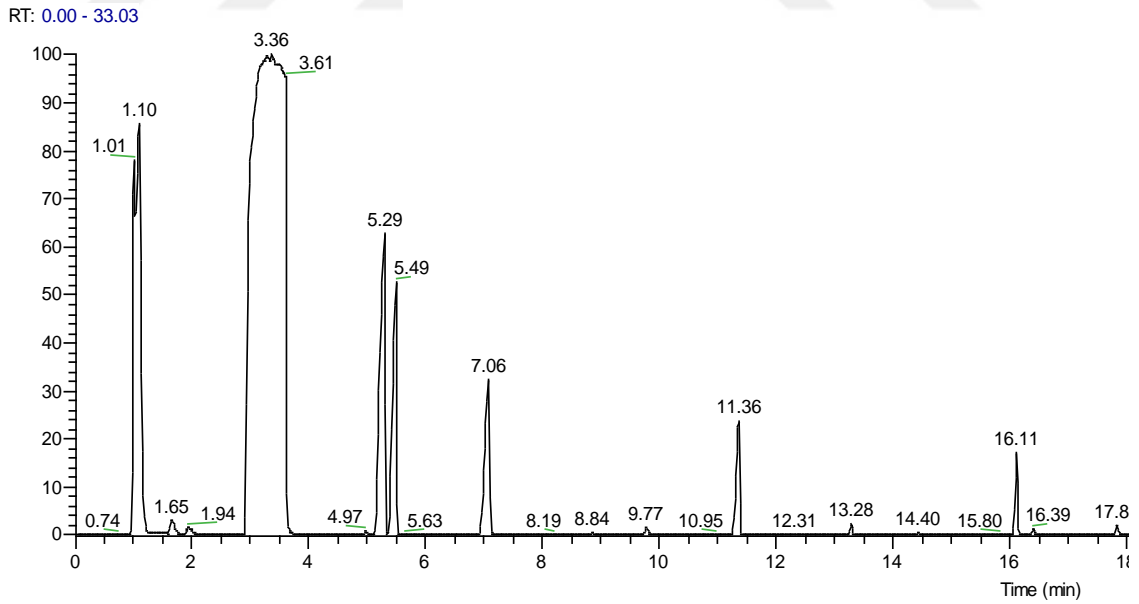
11/26/2019 5:36:34 PM



Şekil 49. Cu/Ag/SAPO-11 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV1’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\CuAgSAPO-11T400KS3N-02

11/26/2019 4:19:17 PM

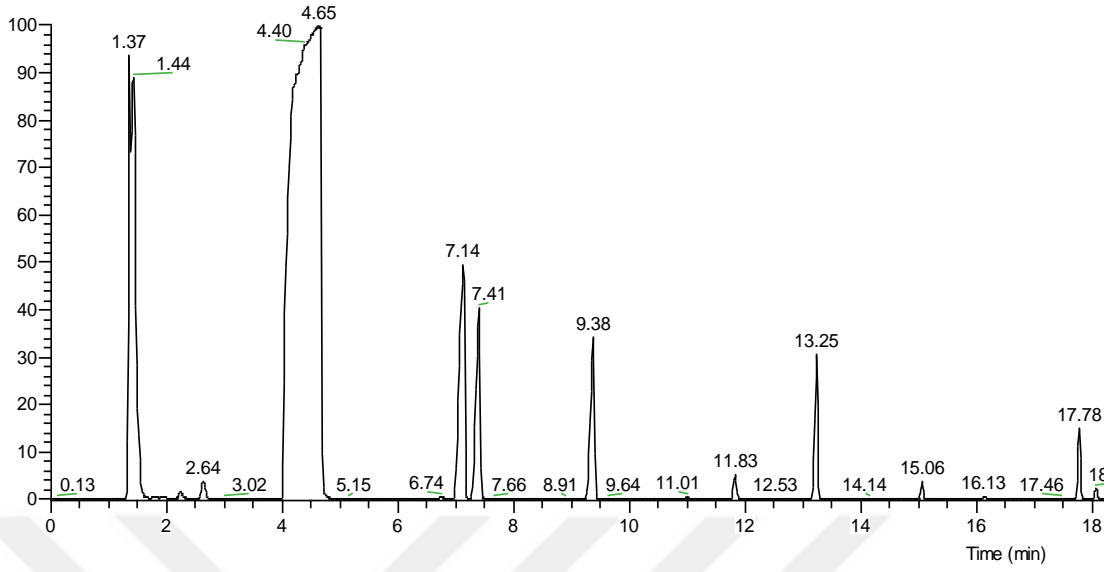


Şekil 50. Cu/Ag/SAPO-11 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\CuAgSAPO-11T500KS3N-02

10/31/2019 2:21:07 PM

RT: 0.00 - 33.02

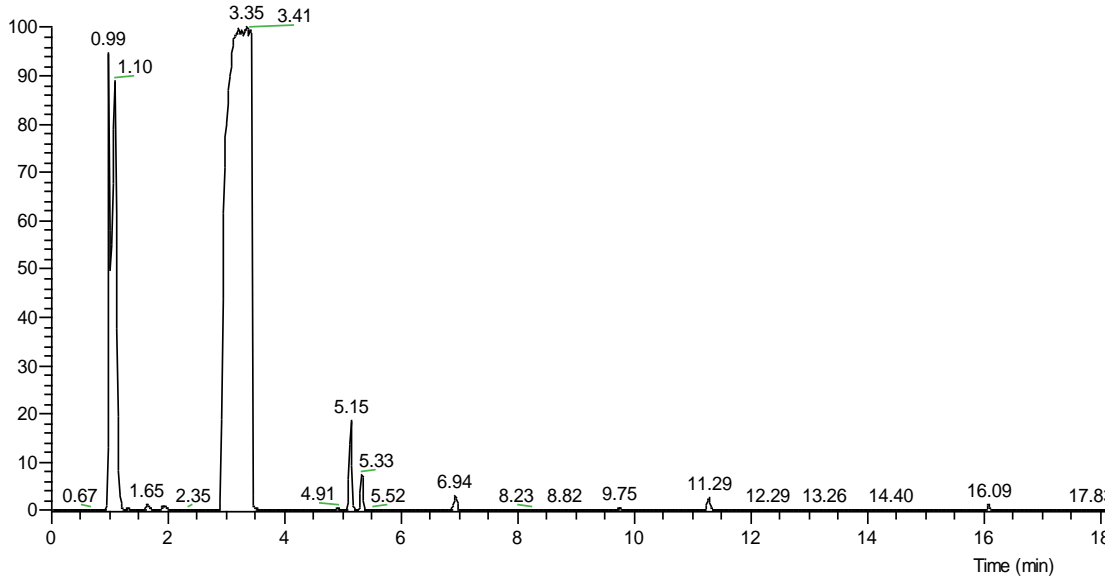


Şekil 51. Cu/Ag/SAPO-11 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV3'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur...\NiAgSAPO-11T300KS4N-02

11/27/2019 8:40:23 AM

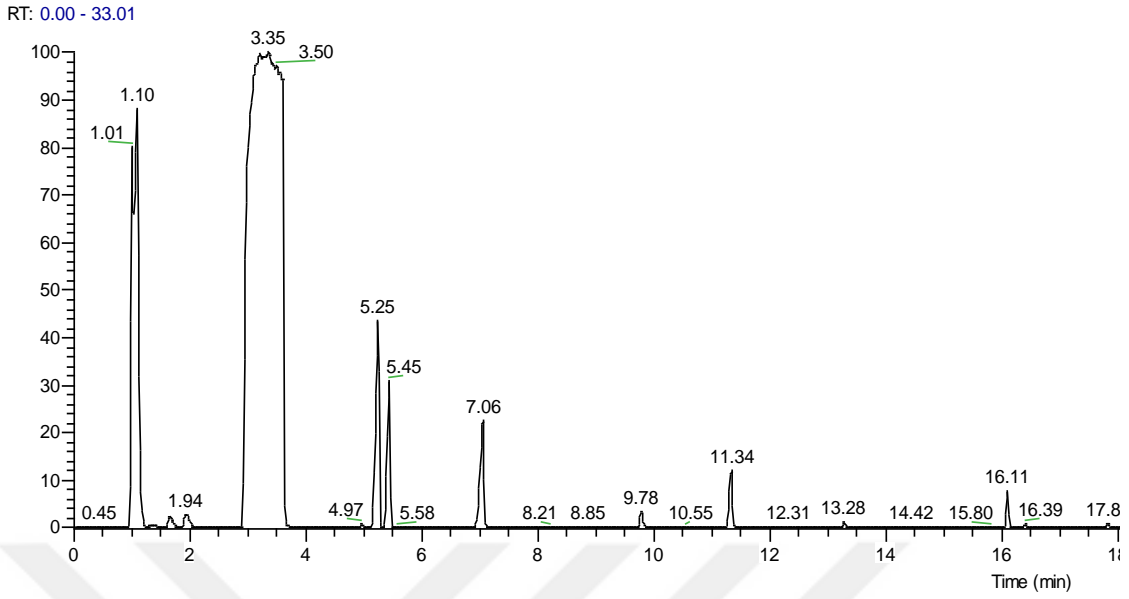
RT: 0.00 - 33.02



Şekil 52. Ni/Ag/SAPO-11 katalizörü üzerinde 300°C, WHSV4'de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...\NiAgSAPO-11T400KS3N-02

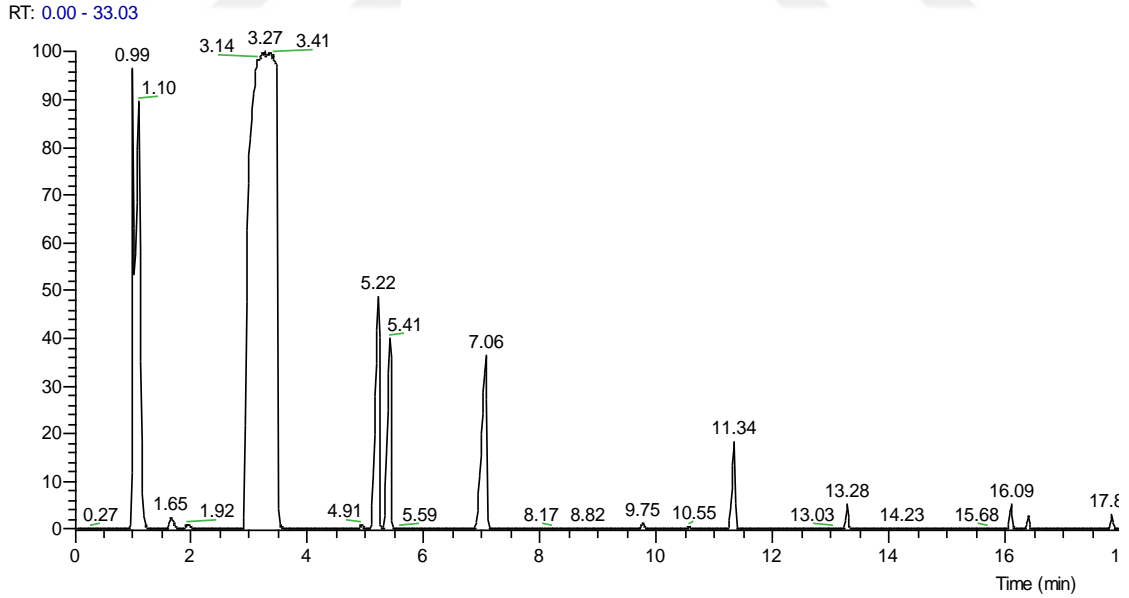
11/27/2019 10:51:05 AM



Şekil 53. Ni/Ag/SAPO-11 katalizörü üzerinde 400°C, WHSV3’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

C:\Xcalibur\...\NiAgSAPO-11T500KS2N-02

11/27/2019 12:47:21 PM



Şekil 54. Ni/Ag/SAPO-11 katalizörü üzerinde 500°C, WHSV2’de gerçekleşen tolüenin metilasyon tepkimesi GC-MS analiz sonuçları

YAYINLAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler:

1. **Niftaliyeva A.**, Karaduman A., Kalwar N. H., Avcı A. and Pehlivan E., ‘Synthesis of novel metal/bimetal nanoparticle-modified ZSM-5 zeolite nanocomposite catalysts and application on toluene methylation’, Research on Chemical Intermediates, DOI: 10.1007/s11164-021-04597-2, 2021. (Doktora tezinden yapılmıştır).
2. **Niftaliyeva A.**, Pehlivan E., Polat S. and Avcı A., ‘Chemical synthesis of single-layer graphene by using ball milling compared with NaBH₄ and hydroquinone reductants’, Micro & Nano Letters, 13, 10, 2018. (Doktora seminerinden yapılmıştır).
3. **Niftaliyeva A.**, Güleç F. and Karaduman A., ‘Methylation of 2-methylnaphthalene over metal-impregnated mesoporous MCM-41 for the synthesis of 2,6-triad dimethylnaphthalene isomers’, Research on Chemical Intermediates, 46, 3, 2020. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
4. Güleç F., **Niftaliyeva A.** and Karaduman A., ‘Selective synthesis of 2,6-triad dimethylnaphthalene isomers by disproportionation of 2-methylnaphthalene over mesoporous MCM-41’, Research on Chemical Intermediates, 44,1–3, 2018. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
5. Güleç F., Özen A., **Niftaliyeva A.**, Aydın A., Şimşek E.H. and Karaduman A., ‘A kinetic study on methylation of naphthalene over Fe/ZSM-5 zeolite catalysts’, Research on Chemical Intermediates, 44,1, 55-67, 2018. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler:

1. **Niftaliyeva A.**, Güleç F., Şimşek E.H., Güllü M. and Karaduman A., ‘The Methylation Kinetics of 2-Methyl Naphthalene over Cu and La Modified Y Zeolite’, Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering, 16, 2, 167-178, 2015. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
2. **Niftaliyeva A.** and Karaduman A., ‘The Catalytic Effect of Y Zeolite to Disproportionation of 2-Methyl Naphthalene’, Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering, 16, 2, 275-282, 2015. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).

Uluslararası/ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. **Niftaliyeva A.**, Karaduman A., Avcı A. and Pehlivan E., ‘Synthesize of SAPO-11 Supported Novel Metal Nanoparticle Catalysts and Catalytic Activity on Methylation of Toluene’, ACS Spring, 2021. (ORAL), (Doktora tezinden yapılmıştır).
2. **Niftaliyeva A.**, Pehlivan E., Avcı A. ve Karaduman A., ‘Metal Nanoparçacık Modifiye Edilmiş Ferrierit Nanokompozit Katalizörlerinin Sentezi Ve Tolüenin

- Metilasyon Reaksiyonunda Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi', 10. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi, 2021. (ORAL), (Doktora tezinden yapılmıştır).
3. **Niftaliyeva A.**, Pehlivan E., Polat S. and Avcı A., 'Synthesis of single-layer graphene using ball milling and hydroquinone as a reductant', 1st International Balkan Chemistry Congress (IBCC1), Edirne, Turkey, 17-20 September, 2018. (Poster), (Doktora seminerinden yapılmıştır).
 4. **Niftaliyeva A.**, and Karaduman A., 'Effect of Calcination Temperature on Production of DMN's over Y Zeolite Catalyst', 6th Catalysis Conference (NCC6), Bursa, Turkey, 27-30 April, 2016. (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
 5. Özen A., Güleç F., H, **Niftaliyeva A.** Karaduman A., 'Methylation of Naphtalene Oil Fraction of Coal Tar with Methanol on Metal/Bimetal Doped Beta Zeolite Catalysts', 6th Catalysis Conference (NCC6), Bursa, Turkey, 27-30 April, 2016. (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
 6. **Niftaliyeva A.**, Güleç F. and Karaduman A., 'The effect of Pd-Y zeolite and Rb-Y zeolite on production 2,6-dimethylnaphthalene from 2-methylnaphthalene', 27. National Chemistry Congress, Çanakkale, TURKEY, 2015. (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
 7. Sarıkaya H., **Niftaliyeva A.**, Güleç F., Karaduman A., 'Characterization and Metal Impregnated to Zeolite Catalyst', 3th National Chemical Engineering Student Congress (UKMÖK3), İstanbul, TURKEY, 2015 (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
 8. Aydın A., Güleç F., Şimşek E. H, **Niftaliyeva A.** Karaduman A., 'Methylation of naphthalene with methanol over Fe-ZSM5 catalysis', 27. National Chemistry Congress, Çanakkale, TURKEY, 2015. (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
 9. Özen A., Güleç F., **Niftaliyeva A.** and Karaduman A., 'Synthesis and Characterization of MCM-41 Catalyst with Different Silica Resources', 3th National Chemical Engineering Student Congress (UKMÖK3), İstanbul, TURKEY, 2015 (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
 10. **Niftaliyeva A.**, and Karaduman A., 'Methylation of 2-Methylnaphthalene Over Metal Doped MCM- 41 Catalysis', 13th International Conference on Microreaction Technology (IMRET13), Budapest, Hungary, 23-25 June, 2014. (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
 11. **Niftaliyeva A.** and Karaduman A., 'The effect of Metal doped Y zeolite catalysis on 2-Methyl Naphthalene Disproportionation', 11. National Chemical Engineering Congress (UKMK11), Eskisehir, TURKEY, 2014. (Oral), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
 12. **Niftaliyeva A.**, Güleç F., Şimşek E. H., Güllü M. and Karaduman A., 'The kinetics of 2-Methyl Naphthalene's methylation over Cu and La dopped Y Zeolite Catalysis',

11. National Chemical Engineering Congress (UKMK11), Eskisehir, TURKEY, 2014. (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
- 13. Niftaliyeva A.,** Güllü M.ve Karaduman A., ‘Disproportionation of 2-methylnaphthalene over MCM- 41 catalyst’, 5. National Catalysis Congress (5NCC), Adana, TURKEY, 2014. (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
- 14. Niftaliyeva A.,** Güllü M.ve Karaduman A., ‘Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene from 2- methylnaphthalene over metal doped Y Zeolite catalyst’, 5. National Catalysis Congress (5NCC), Adana, TURKEY, 2014. (Poster), (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır.)

