

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Aysel NİFTALİYEVA¹, Ali KARADUMAN²

Y ZEOLİT KATALİZÖRÜNÜN 2-METİL NAFTALİNİN DİSPROPORSİYONUNA KATALİTİK ETKİSİ

ÖZ

Polietilen tereftalat (PET)'a alternatif ve özellikleri PET'den daha iyi olan polietilen naftalat (PEN)'in üretiminde 2,6-Dimetil naftalin (2,6-DMN) önemli bir birleşiktir. 2,6-DMN, PEN'in monomerlerinden birisi olan 2,6-naftalindikarboksilik asitin (2,6-NDCA) sentezinde ana girdi maddesidir (Zhang 2010). 2,6-DMN üretimi bir çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Lin 2006). 2,6-DMN üretiminde en önemli sorun, yüksek seçicilikte ve yüksek dönüşümde ürün veren katalizör geliştirilmesidir. Bu çalışmada, Y zeolit katalizörü üzerinde 2-metil naftalinin (2-MN) disproporsiyonu ile dimetil naftalinlerin üretimi araştırılmıştır. Deneylerde besleme olarak molar bileşimi 1:1 olan 2-MN:Benzen karışımı kullanılmıştır. Reaktöre 2cm³ katalizör yerleştirilmiş ve bu katalizör azot ortamında aktivasyon ve test işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen gaz ürünler, soğuk etilen glikol sirküle edilen bir yoğunlaştırıcı ile yoğunlaştırılmıştır. Yoğunlaştırıcıda toplanan sıvı ürünler 60 metre uzunluğa sahip kapiler kolonlu GC-MS ile analiz edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Polietilen naftalat (PEN), 2,6-Dimetil naftalin (2,6-DMN), Y Zeolit, Disproporsiyon

THE CATALYTIC EFFECT OF Y ZEOLITE TO DISPROPORTIONATION OF 2-METHYL NAPHTHALENE

ABSTRACT

2,6-dimethyl naphthalene (2,6-DMN) is an important compound for polyethylene naphthalate (PEN) production which is an alternative for polyethylene terephthalate (PET) and has better qualities than PET. 2,6-DMN is a precursor for 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (2,6-NDCA) synthesis which is one of the monomers of PEN (Zhang 2010). Synthesis of 2,6-DMN have been studied by many workers (Lin 2006). In the production of 2,6-DMN, the most important problem is to develop catalysts giving products with high selectivity and high conversion. In this study, the production of dimethyl naphthalene via disproportionation of 2-methyl naphthalene (2-MN) over Y zeolite catalyst was investigated. In the experiments a solution which's molar composition was 1:1 2-MN:benzene was used. 2 cm³ of catalysts were placed in the reactor and this catalysts were activated and tested under nitrogen medium. In exit of the reactor, obtained gas products were condensed with a condenser circulating cold ethylene glycol. Liquid products obtained in condenser were analysed with GC-MS which has 60 meter capilar column.

Keywords: Polyethylene naphthalate (PEN), 2,6-Dimethyl naphthalene (2,6-DMN), Y Zeolite, Disproportionation

¹ Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100 Tandoğan-ANKARA
E-posta: niftaliyeva@ankara.edu.tr

² Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100 Tandoğan-ANKARA
E-posta: karaduman@ankara.edu.tr

1. GİRİŞ

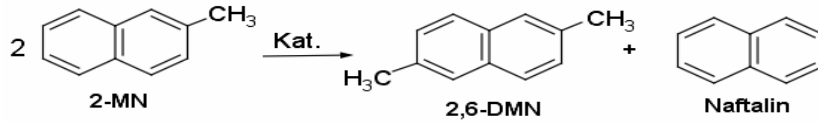
Polietilen naftalat (PEN), Polietilen tereftalat (PET) polimerine alternatif yeni bir polimerdir. Gerek kimyasal özellikler ve gerekse mekanik özellikler açısından PET'ten daha iyi özelliklere sahiptir. PEN'de çok iyi bir oksijen geçirmezliği olduğu için, özellikle bira gibi oksidasyona duyarlı olan içeceklerin şişelenmesi, yüksek mekanik özelliğinden dolayı yelken bezi yapımında vb. bir çok yerlerde kullanım olanağı mevcuttur (Li 2011). Şekil 1'de PEN ve alternatifi olan PET 'in bazı özellikler bakımından kıyaslaması verilmiştir.



Şekil 1. PEN ve PET 'in bazı özelliklerinin karşılaştırılması

Bu polimer ticari olarak halen üretilmekle birlikte üretim basamaklarından olan 2,6-DMN üretim prosesinin halen çok yüksek maliyette ve düşük seçimlilikte olması nedeniyle istenilen kullanıma ulaşamamıştır. Ayrıca, dimetil naftalinlerin üretiminde 2,6-DMN ile beraber dokuz adet farklı izomer de oluşmaktadır. Bu yüzden, gerek 2,6-DMN seçimliliğinin artırılması ve gerekse üretim maliyetinin düşürülmesi üzerine çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmaktadır (Park 2005; Zhao 2006; Pu 1996). 2-MN'den farklı zeolit katalizörler kullanarak çeşitli yöntemlerle 2,6-DMN ve diğer izomerleri üretilebilmektedir (Tsutsui 2004). Dimetil naftalinlerin üretiminde kullanılan yöntemlerden biri de 2-MN'in disproporsiyonudur. Deneylerde kullanılan katalizörler ticari olarak ZEOLYST firmasından (ABD) satın aldığımız Y Zeolitten (CBV720, yüzey alanı=726m²/g, SiO₂/Al₂O₃ =30) sentezlenmiştir. Zeolit, 5:1 oranında γ -Al₂O₃ ilave edilerek pelletlenmiş, kurutma ve kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. Matsuda vd. ZSM-5 katalizörü üzerinde metil naftalinlerin disproporsiyonunu çalışmışlar ve 2-MN'in disproporsiyonu yanında izomerizasyonunun da oluştuğunu görmüşlerdir. Ayrıca, 2,6-DMN/2,7-DMN oranını 1 civarında bulmuşlardır (Matsuda 1990).

Y zeolit katalizörü üzerinde 2-MN'in disproporsiyonu ile dimetilnaftalinlerin üretiminin incelendiği çalışmada reaksiyon mekanizması aşağıda verildiği gibidir.



2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

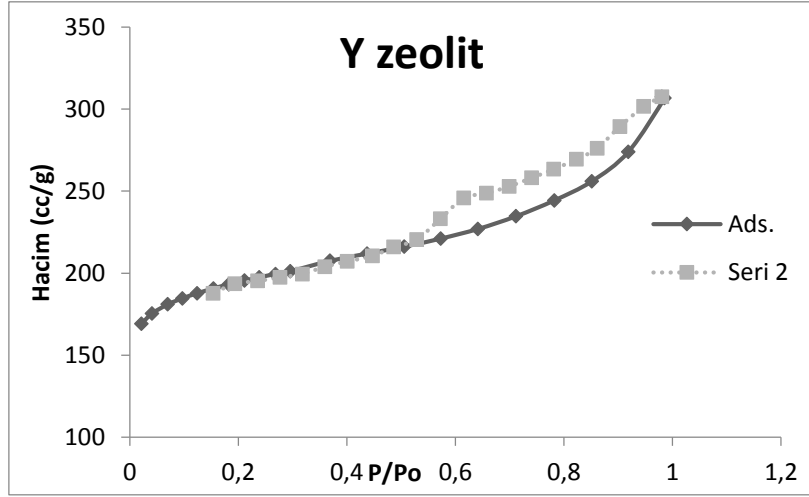
2.1. Katalizör Hazırlanması

Katalizör olarak ZEOLYST firmasından (CBV720, yüzey alanı=726m²/g, SiO₂/Al₂O₃ =30) (ABD) sağlanan Y zeolit katalizörleri kullanılmıştır. Kütlece 5:1 oranında Y zeolit ve γ -Al₂O₃ içeren katalizör pelletleri hazırlanmış ve 1 gün oda koşullarında bekletilmiştir. 24 saat sonunda 4 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta etüve kurutulmuştur. Kurutmanın ardından aşağıdaki koşullarda kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur:

25°C (0,5 saatte) \implies 350°C (3 saat)
350°C (0,5 saatte) \implies 550°C (3 saat)

2.2. Katalizör Karakterizasyonu

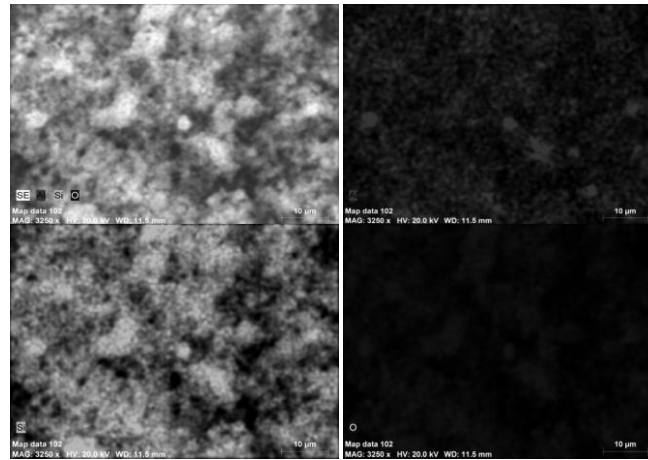
Hazırlanan katalizörlerin ortalama BET (The Brunauer, Emmett and Teller Model) yüzey alanı Quantachrome NOVA 2200 marka N₂ sorpsiyon cihazı ile yapılmıştır. Katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi sıvı azot sıcaklığında elde edilmiş ve Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Y zeolit katalizörünün BET sorpsiyon grafikleri, Alan = 726 m²/g

Şekilden de görüldüğü gibi, Y zeolit katalizörlerinin gözenekliliğine göre sınıflandırılmasında IV. tip izoterm olarak isimlendirilen izoterm uygun olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histeresizi denir. Bunun nedeni, dar ağızlılardan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması ile açıklanabilir. Bu tip izoterm yapılarında mikro- ve mezogözenek (gözenek çapı : 15-1000Å) içeren katılara ait adsorpsiyon /desorpsiyon izotermidir.

Hazırlanan Y zeolit katalizörlerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmış ve şekil 3’de gösterilmiştir.

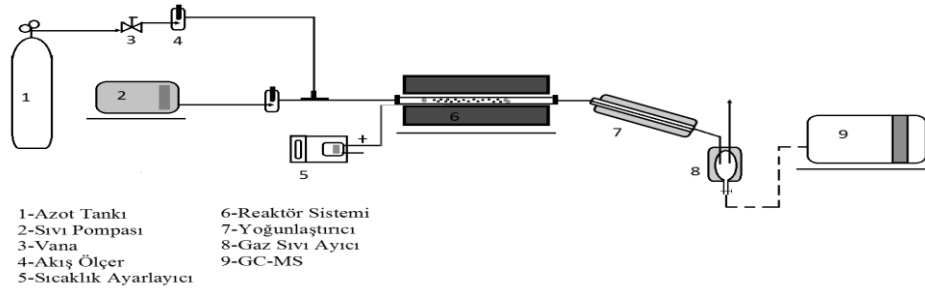


Şekil 3. Y zeolit katalizörlerinin SEM analiz sonuçları

Katalizörlerin SEM görüntüleri ZEISS EVO 40 marka SEM analiz cihazında 10µm çalışma uzaklığında elde edilmiştir.

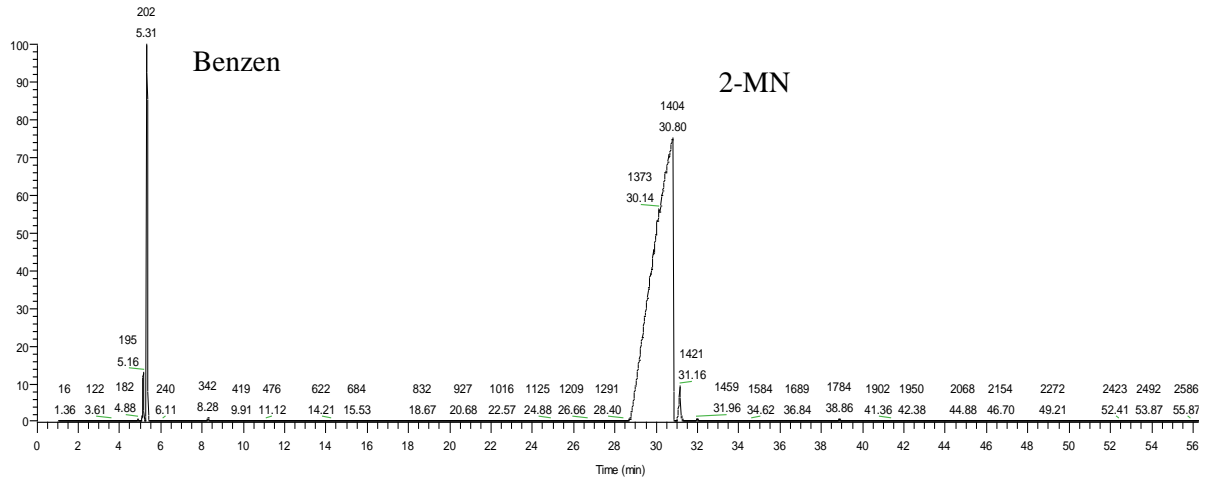
2.3. Katalizör Testi

Hazırlanan katalizör Şekil 4’de verilen deney sisteminde 2-MN disproporsiyonunda test edilmiştir. 2-MN naftalin reaktöre 1:1 oranında benzende çözülerek beslenmiştir. Reaksiyon sabit yataklı (2cm³ katalizörlü) bir reaktörde, azot atmosferinde, 400–450 °C sıcaklıklarda ve 6 farklı (1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 h⁻¹) akış hızında (WHSV= weight hourly space velocity) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizör deneyden önce belli bir süre (30 dk) 500 °C’de azot ortamında aktivasyona tabi tutulmuştur. Reaktör çıkışındaki ürünler, ceket kısmında etil glikol kullanılan bir yoğunlaştırucuda yoğunlaştırılmıştır. Toplanan sıvı ürünler ThermoFinnigan DSQ-250 GC-MS cihazında 60 metre uzunluğunda ZB-1MS kapiler kolon kullanılarak analiz edilmiştir.



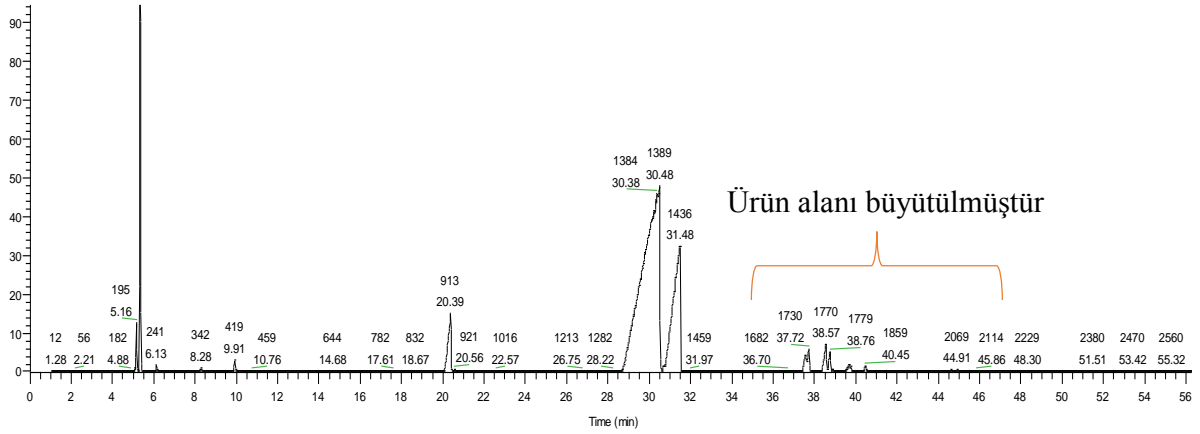
Şekil 4. Deney Sistemi

Yapılan çalışmada, disproporsiyon reaksiyonu sonucu ürünlerdeki kütlece 2,6-DMN yüzdesi, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı ve 2-MN’in dönüşümü incelenmiştir. Besleme ile ürünlerdeki 2-MN dönüşümlerinin farklarını gözlemlemek için ilk önce beslemenin analizi yapılmıştır. Şekil 5’de besleme karışımının GC-MS kromatogramı verilmiştir.



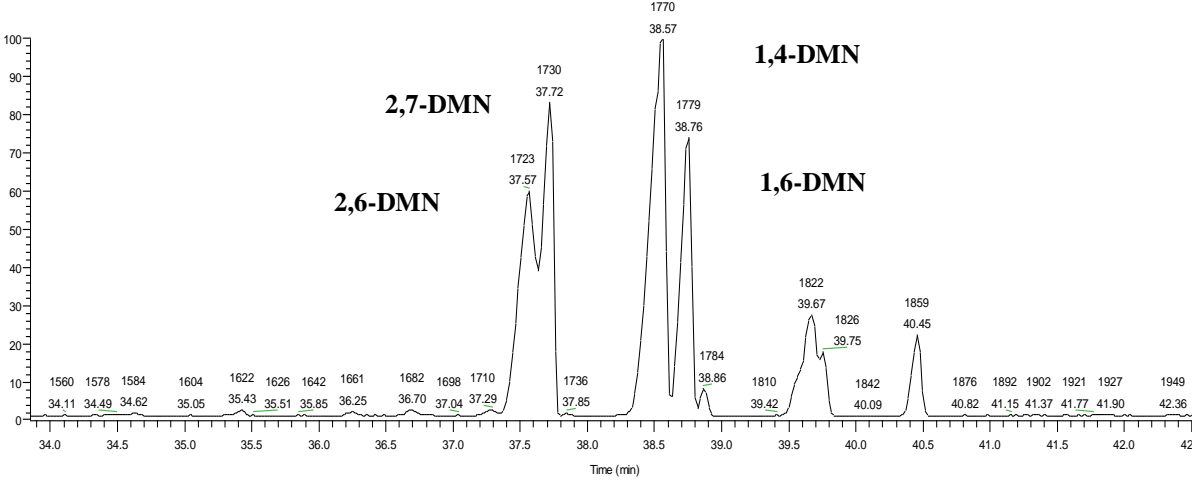
Şekil 5. Beslemenin GC-MS kromatogramı

Bu kromatogramda t=5,18 dk alınan pik benzene ve t=30,93 dakikada alınan ise 2-MN’e aittir. t=31 dakikada oluşan pikin ise 2-MN’inin reaksiyon için bekletilmesi sırasında izomerizasyona uğrayarak 1-MN oluşturduğu düşünülmektedir. Beslemenin analizini karşılaştırmak için 400 °C ve WHSV 1 h⁻¹ şartlarında yapılmış deneyin GC-MS sonucu incelenirse (Şekil 6) sisteme beslenen besleme dışında dimetilnaftalin ve trimetilnaftalinlerin oluşumu gözlemlenmektedir.



Şekil 6. WHSV=1 h⁻¹ ve T=400 °C koşullarında Y zeolit ile disproporsiyon tepkimesinin GC-MS kromatogramı

Şekil 6 'da WHSV=1 h⁻¹ ve T=400 °C koşullarında Y zeolit ile disproporsiyon tepkimesinin GC-MS kromatogramını göstermektedir. t=37 dakikadan itibaren t=43,57 dakikaya kadar dimetilnaftalinlerin, t=43,57 dakikadan sonra ise trimetilnaftalinlerin oluşumu gözlemlenmektedir. t=37,52 dakikada 2,6-DMN, t=37,65 dakikada 2,7-DMN, t=38,45 dakikada 1,3-DMN, t=38,64 dakikada 1,4-DMN, t=38,9 dakikada ise 1,6-DMN'ler oluşmuştur. Ürün bölgesini yakından incelenirse,

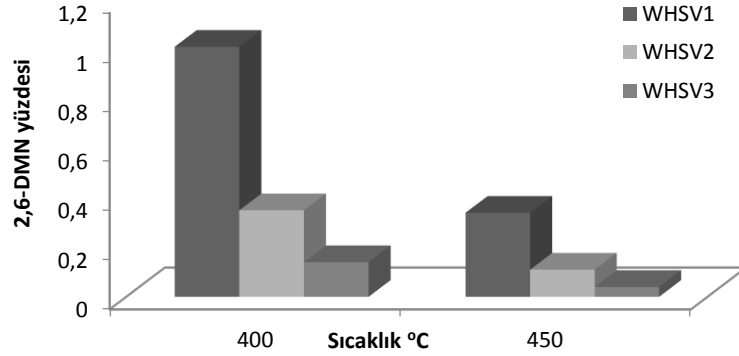


Şekil 6a. WHSV=1 h⁻¹ ve T=400 °C koşullarında Y zeoliti ile disproporsiyon tepkimesi GC-MS kromatogramı (ürün bölgesi yakınlştırılmıştır)

2,6-DMN üretiminin yanı sıra diğer izomerlerinde oluşumu gerçekleşmekte ve bu durum 2,6-DMN üretiminde karşılaşılan en önemli sorundur. Özellikle 2,7-DMN ile özellikleri çok yakın olduğundan üretimde bu iki izomerin oranı önem arz etmektedir. Kalma süresinden de görüldüğü gibi t=37,52 dakikada oluşan 2,6-DMN ve t=37,65 dakikada oluşan 2,7-DMN birbirine çok yakın özellikler göstermektedir. Birleşik halde görülen bu iki pik birbirinden ayrılmış ve pikin altında kalan alana göre hesaplamalar yapılmıştır.

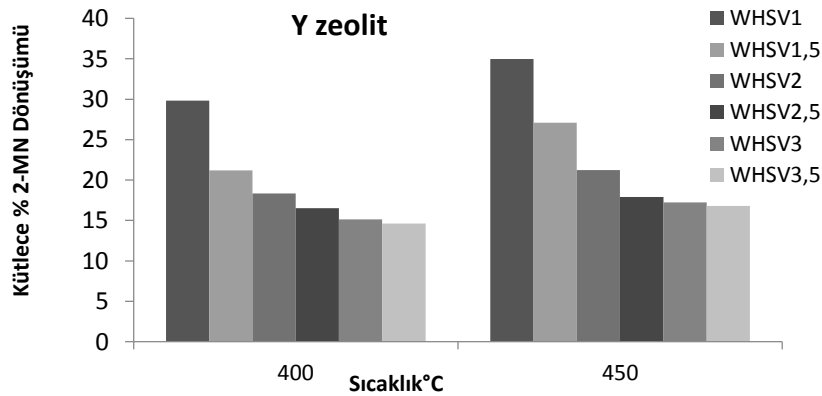
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Y zeolit katalizörü üzerinden 2-MN'in disproporsiyonu ile ulaşılan 2-MN dönüşümleri, ürünler içerisinde 2,6-DMN 'in kütlece yüzdesi ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranı araştırılmıştır. 6 farklı boşluk hızı ve 2 farklı sıcaklık (400 °C ve 450 °C) denenmiş ve sonuçlar grafikler şeklinde gösterilmiştir. Şekil 7, 2,6-DMN 'nin kütlece yüzdesini, şekil 8, 2-MN nin yüzde dönüşümü ve şekil 9 ise 2,6-DMN / 2,7-DMN oranlarını göstermektedir.



Şekil 7. Y zeolit katalizörü için farklı boşluk hızlarında sıcaklığa karşılık 2,6-DMN yüzdesi

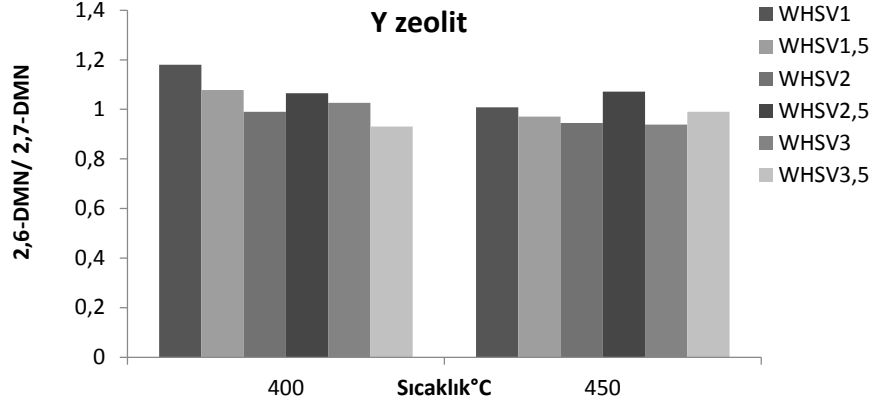
2-MN'in disproporsiyon tepkimesi sonucu elde edilen 2,6-DMN yüzdesinin sıcaklık ve WHSV ile değişimi Şekil 7'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 400 °C'de yapılan deneylerde en yüksek 2,6-DMN yüzdesi WHSV 1'de %1,15 olarak elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta WHSV 2 ve WHSV 3 'de sırasıyla %0,4 ve %0,2 2,6-DMN yüzdesi bulunmuştur. 400 °C sıcaklıkta WHSV değerinin 2 kat artışı ile 2,6-DMN yüzdesi 3 kata kadar azalmıştır. WHSV'ler sabit tutulup sıcaklık 450 °C'ye yükseltildiğinde ise WHSV1'de dönüşüm %0,4 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın 50 °C yükselmesi dönüşümü %1,15'ten %0,4'e kadar düşürmüştür. Yine, 450 °C'de WHSV artışı ile dönüşümde önemli oranda düşme olmaktadır. WHSV'nin 1'den 2'ye yükselmesi dönüşümü 3 kata kadar düşürmüştür. Sonuç olarak sıcaklık ve WHSV'nin 2,6-DMN oluşumunda önemli değişikliklere sebep olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 8. Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında 2-MN dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

2-MN disproporsiyonunda Y zeolit katalizörü denendiği zaman 2-MN dönüşümünün %20-30 civarında olduğu, sıcaklık artışı ile 2-MN dönüşümünün arttığı ve boşluk hızı arttıkça beklendiği gibi 2-MN dönüşümünün azaldığı görülmüştür. 2-MN dönüşümünün WHSV 1 için 400 °C 'de %30

civarında, 450 °C 'de ise %35 civarında, WHSV 2 için ise 400 °C'de %20, 450 °C'de ise %27 bulunmuştur. Diğer WHSV değerlerinde de sıcaklığın artışı ile kütlece 2-MN dönüşümünün belirgin bir oranda arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 9. Y zeolit katalizörü üzerinden farklı boşluk hızlarında sıcaklığa karşılık 2,6-DMN /2,7 DMN oranı

Çalışmamızda 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 400 °C ve 450 °C'de ortalama olarak 1 civarlarında, özellikle, WHSV=1 h⁻¹'de 400 °C için 1,18, 450 °C için ise 1 civarında bulunmuştur.

Deney sonucu kullanılmış zeolit katalizörünün kok tayini yapılmış ve kok yüzdesi %25,12 olarak bulunmuştur. Literatürde aynı sıcaklıklarda, Y zeolit üzerinde 2-MN metilasyonu ve 1-hekzanın kreakingi üzerine yapılan çalışmalarda kok değerleri sırasıyla %17,8 ve %20 civarında bulunmuştur (Zhang 2014; Shuo 2004). Bilindiği gibi kok çoğunlukla iki türlü oluşmaktadır. Bunlardan biricisi direk karbonun oluşması ve ikincisi ise aromatik bileşiklerin dehidrokondenzasyonu ile kok oluşmaktadır. Y zeolit üzerinde 2-MN disproporsiyonunda kokun fazla çıkması sebebi kokun direk oluşması yanında aromatik bileşiklerin dehidrokondenzasyonla kok oluşumunun baskın olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Değerlendirme

Bu çalışmada, Y zeolit katalizörleri üzerinde katalizör karakterizasyonu ve 2-MN'in disproporsiyonu araştırılmıştır. BET analiz sonucunda katalizörler TİP 4 izotermine uygun çıkmış bu ise kullanılan katalizörlerin mezogözenekli olduğunu göstermiştir. Katalizörün SEM analizleri sonucunda ise çoğunlukla küresel parçacıklardan oluştuğu ancak parçacık boyutunun homojen olmadığı ve parçacıkların birleşerek kümeleştiğini söyleyebiliriz.

Sıcaklık ve WHSV ile 2-MN dönüşümünün, kütlece 2,6-DMN yüzdesinin ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranının değişimleri hesaplanmıştır. Y zeolitte kütlece % 2-MN dönüşüm oranı 400 °C'de ortalama %30 iken, 450 °C'de bu oran %35 civarında bulunmuştur. Diproporsiyonun, sıcaklık artışı ile arttığı ve WHSV artışı ile azaldığı görülmüştür. Bu durum, sıcaklık artışı bağ kırılmalarını ve metil radikallerini artırmakta bunun da diproporsiyonu artırdığı şeklinde yorumlanmıştır. WHSV artışı ile azalma ise WHSV artışı katalizör yüzeyine temas eden moleküllerin sayısını artırmakta ve moleküller disproporsiyon için yeterince vakit bulamadan reaktörü terk ettiği şeklinde açıklanmaktadır. Dönüşüm grafikleri incelendiğinde genellikle sıcaklıkla dönüşümün arttığı gözlemlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK 112M297 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. TÜBİTAK'a desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Li, C., Li, L., Wu, W., Wang, D., Toktarev, A. V., Kikhtyanin, O. V. and Echevskii, G. V. (2011). Highly Selective Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene Over Alkaline Treated ZSM-12 Zeolite, *Procedia Engineering*, 18, 200-205.
- Lin, L., Fang, Y. and Hu, H. (2006). Selective Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene by Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol on Zr/(Al)ZSM-5, *Catalysis Communications*, 7, 255-259.
- Lucas, N., Bordoloi, A., Amrute, A.P., Kasinathan, P., Vinu, A., Bohringer, W., Fletcher, J.C.Q. and Halligudi, S.B. (2009). A Comparative Study on Liquid Phase Alkylation of 2-Methylnaphthalene with Long Chain Olefins using Different Solid Acid Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 352, 74-80.
- Matsuda T., K. Yogo, T. Nagaura, Kikuchi E. (1990). Disproportionation of Methylnaphthalenes Over Zeolite Catalysts, *Sekiyu Gakkaishi*, 33, 214-220.
- Millini, R., Frigerio, F., Bellussi, G., Pazzuconi, G., Perego, C., Pollesel, P. and Romano, U. (2003). A Priori Selection of Shape-Selective Zeolite Catalysts for the Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene, *Journal of Catalysis*, 217, 298-309.
- Park, J. N., Wang, J., Hong, S. I. and Lee, C.M. (2005). Effect of Dealumination of Zeolite Catalysts on Methylation of 2-Methylnaphthalene in a High-pressure Fixed-bed Flow Reactor, *Applied Catalysis A: General*, 292, 68-75.
- Pu, S. B. and Inui, T. (1996). Synthesis of 2,6-Methylnaphthalene by Methylation of Methylnaphthalene on Medium and Large-pore Zeolite Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 146, 305-316.
- Robert B. and Wincenty S. (2003). Disproportionation of Isopropylnaphthalene on Zeolite Catalysts, *J. of Catalysis*, 220, 13-22.
- Shuo C. and George M. (2004). Study of Coke and Coke Precursors During Catalytic Cracking of n-hexane and 1-hexene Over Ultrastable Y zeolite, *Catalysis Letters*, 96.
- Tsutsui, T, Ljichi, K., Inomata, T., Setiadi, Kojima, T. and Sato, K. (2004). Enhancement of Conversion and Selectivity by Temperature-swing Unsteady-state Reaction Method in Shape-selective Methylation of Methylnaphthalene with ZSM-5, 59, 3993-3999.
- Zhang, C., Guo, X., Song, C., Zhao, S. and Wang, X. (2010). Effects of Steam and TEOS Modification on HZSM-5 Zeolite for 2,6-Dimethylnaphthalene Synthesis by Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol, *Catalysis Today*, 149, 196-201.
- Zhang Y., Junpeng F., Zhanjun L. and Xuekuan L. (2014). Improved Stability and Shape Selectivity of 2,6-Dimethylnaphthalene by Methylation of with Methanol on Modified Zeolites, *Modern Research in Catalysis*, 3, 19-25.
- Zhao, Z., Wang, W., Qiao, W., Wang, G., Li, Z. and Cheng, I. (2006). HY Zeolite Catalyst for Alkylation of α -Methylnaphthalene with Long-chain Alkenes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 164-170.