



Zr/ZSM5 zeolit katalizörleri varlığında 2-metil naftalinin disproporsiyon kinetiği

Fatih Güleç^{*}, Emir Hüseyin Şimşek, Ali Karaduman

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100, Ankara, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Zr/ZSM5 zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN'in disproporsiyonu ile 2,6-DMN sentezi
- HZSM5 ve Zr/ZSM5 için 2-MN disproporsiyonunun kinetik denklemleri
- Sıcaklık ve boşluk hızının 2-MN disproporsiyonuna etkisi

Makale Bilgileri

Geliş: 25.06.2015

Kabul: 17.03.2016

DOI:

10.17341/gummd.93160

Anahtar Kelimeler:

Polietilen naftalat,
zeolit,
disproporsiyon kinetiği,
2,6-dimetil naftalin,
ZSM5

ÖZET

HZSM5 ve Zr/ZSM5 zeolit katalizörleri üzerinde 2-metil naftalinin disproporsiyonu ile 2,6-dimetil naftalin sentezi ve reaksiyon kinetiği araştırılmıştır. Zr/ZSM5 zeolit katalizörleri ıslak emdirmeye yöntemiyle hazırlanmıştır. Disproporsiyon deneyleri, diferansiyel gaz-katı katalitik sabit yatak reaktörde, 2 ml katalizör varlığında, iki farklı sıcaklık ve beş farklı boşluk hızında gerçekleştirilmiştir. Mol oranı 1:1 olan 2-metil naftalin ve benzen karışımı besleme olarak kullanılmıştır. Reaktör çıkışındaki gaz ürünler, ceket kısmından etilen glikol sirküle edilen bir soğutucuda yoğunlaştırılmıştır. Sıvı ürünler GC-MS cihazı kullanılarak tanımlanmıştır. Sonuçlar, 2,6-dimetil naftalinin yanında diğer dimetil naftalin ve trimetil naftalin izomerlerinin de oluştuğunu göstermiştir. 2-Metil naftalin dönüşümü sıcaklık artışıyla artmış, boşluk hızı artışı ile azalmıştır. 2-Metil naftalinin en yüksek dönüşümü HZSM5 katalizörü üzerinde %30,4 ve Zr/ZSM katalizörü üzerinde %22,1dir. 2,6-DMN/2,7-DMN oranı her iki katalizör içinde 1,0 değerinin üzerinde çıkmıştır. ZSM5 yapısına Zr metalinin emdirilmesiyle hem 2,6-dimetil naftalin seçiciliği hem de 2,6-dimetil naftalin verimi, düşük sıcaklıkta azalmasına rağmen yüksek sıcaklıkta artmıştır. HZSM5 katalizörü kullanılarak ulaşılan en yüksek 2,6-DMN seçiciliği %38,2, en yüksek 2,6-DMN verimi %2,4 iken Zr/ZSM5 katalizörü kullanılarak ulaşılan en yüksek 2,6-DMN seçiciliği %42,4, en yüksek 2,6-DMN verimi ise %4,1 dir. 2-Metil naftalinin disproporsiyon kinetik denklemi HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörleri varlığında 2. mertebe bulunmuştur.

Disproportionation kinetics of 2-methylnaphthalene in the presence of Zr/ZSM5 zeolite catalysts

HIGHLIGHTS

- Synthesis of 2,6-DMN via disproportionation of 2-MN over Zr/ZSM5 zeolite catalysts
- Kinetic reaction equation of disproportionation of 2-MN for HZSM5 and Zr/ZSM5
- Effect of temperature and weight hourly space velocity on disproportionation of 2-MN

Article Info

Received: 25.06.2015

Accepted: 17.03.2016

DOI

10.17341/gummd.93160

Keywords:

Polietilen naphthalene,
Zeolite,
disproportionation kinetic,
2,6-dimethyl naphthalene,
ZSM5

ABSTRACT

Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene and reaction kinetics were investigated with disproportionation of 2-methylnaphthalene over HZSM5 and Zr/ZSM5 zeolite catalysts. The Zr/ZSM5 zeolite catalysts were prepared by wet impregnation method. The disproportionation experiments were carried in a differential gas-solid catalytic fixed bed reactor in the presence of 2 ml catalysts at two different temperature and five different weight hourly space velocity. 2-methylnaphthalene and benzene mixture which had a mole ratio of 1:1 was used as a feed. The gas products, which exited from the reactor, were condensed in a cooler where ethylene glycol was circulated. The liquid products were identified by using GC-MS instrument. The results were shown that besides 2,6-dimethylnaphthalene, other dimethylnaphthalene and trimethylnaphthalene isomers were formed. Conversion of 2-methylnaphthalene was increased with increasing temperature and it was decreased with increasing weight hourly space velocity. The highest conversion of 2-methylnaphthalene was 30.4% over HZSM5 and 22.1% over Zr/ZSM5. Ratio of 2,6-dimethylnaphthalene/2,7-dimethylnaphthalene was above 1.0 for both zeolite catalysts. Although both selectivity of 2,6-dimethylnaphthalene and yield of 2,6-dimethylnaphthalene were decreased at lower temperature, they were increased at high temperature with Zr impregnated on ZSM5 structure. While the highest selectivity of 2,6-dimethylnaphthalene was reached 38.2% and the highest yield of 2,6-dimethylnaphthalene was reached 2.4 using HZSM5, the highest selectivity of 2,6-dimethyl naphthalene was reached 42.4% and the highest yield of 2,6-dimethyl naphthalene was reached 4.1 using Zr/ZSM5 catalyst. The disproportionation kinetic equation of 2-methylnaphthalene was found 2 order in the presence of HZSM5 and Zr/ZSM5 catalyst.

* Sorumlu Yazar/Corresponding author: fgulec@ankara.edu.tr / Tel: 0 505 374 5661

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

2-Metil naftalin (2-MN) K vitamini üretiminin yanı sıra Polietilen naftalat (PEN) polimerinin kritik maddesi olan 2,6-dimetil naftalin (2,6-DMN) üretiminde de kullanılan önemli bir petrokimyasal maddedir [1]. PEN özellikleri bakımından alternatif olan polietilen tereftalat (PET)'dan üstün özelliklere sahip olmasına rağmen 2,6-DMN'in üretiminde yüksek seçicilikle ürün veren katalizörlerin geliştirilememesi ve üretiminin pahalı olması yüzünden kullanımı yaygınlaşmamıştır. Bu yüzden 2,6-DMN üretimi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır [2-4]. Çalışmalar genel olarak seçiciliği yükseltme üzerine yoğunlaşmış durumdadır [5-8]. Naftalin veya 2-metil naftalinin metilasyonu, 2-metil naftalinin disproporsiyonu ile 2,6-dimetil naftalin sentezlenebilmektedir. Sentezlenen 2,6-dimetil naftalinin hava ile oksidasyonu sonucunda 2,6-naftalin dikarboksilik asit oluşmaktadır. 2,6-naftalin dikarboksilik asit metanol ile esterleşme reaksiyonuna sokularak dimetil 2,6-naftalin dikarboksilat üretilir. Dimetil 2,6-naftalin dikarboksilat'ın polimerizasyonu sonucunda PEN üretilebilir [9]. Zhao vd. 2010 yılında yaptıkları çalışmada, Pt modifiye edilmiş HZSM-5 katalizörleri üzerinde 2-MN'in metilasyonu üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmaların sonucunda 2-MN dönüşümünü %14,8, 2,6-DMN seçiciliğini %51,7, 2,6-DMN verimini %3,4 ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranını 1,3 bulmuşlardır [9]. Zhao vd. 2008 yılında yaptıkları çalışmada, hidrotermal işlem görmüş ve hidrotermal işlem görmemiş HZSM5 zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN'in metanol ile şekil seçici metilasyonunu incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, 2-MN'in dönüşümü açısından işlem görmemiş HZSM5 katalizörünün hidrotermal işlem görmüş HZSM5 katalizörüne göre daha yüksek dönüşüm verdiğini görmüşlerdir. 550°C' de 2,6-DMN verimi %7,1, 2-MN dönüşümü %17, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1,7 ve 2,6-DMN seçiciliğini %59,1 bulmuşlardır [10]. Niftaliyeva vd. yapmış oldukları çalışmada, Cu ve La metalleri yüklü Y zeolit ve metal yüklenmemiş Y zeolit üzerinde 2-metil naftalinin metanol ile metilasyon kinetiğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmanın sonuçlarını incelediğinde, Y zeolite metal yüklenmesi %2-MN dönüşümünü, %2,6-DMN oluşumunu ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranını artırdığını belirlemişlerdir. En yüksek 2-MN dönüşüm oranına (%80), 2,6-DMN oluşum oranına (%1,02) ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranına (1,63) Cu metali yüklü Y zeolit katalizöründe ulaşmışlardır [11]. Taşdemir ve Yaşyerli, Ag yüklü alümina katalizörleri üzerinde ürenin bozunmasını incelemişlerdir. Ag/Al₂O₃ katalizörleri üzerinde ürenin bozunma ve hidroliz bileşiklerinin belirlenmesi, indirgenme reaksiyonlarında etkili olabilecek bileşikler belirlemek açısından oldukça önem arz ettiğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları katalizörleri (Ag/Al₂O₃) sol-jel metoduyla hazırlamışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda sol-jel metodu ile istedikleri oranda Ag metalini Al₂O₃ üzerine yüklemişlerdir [12]. Millini vd. 2,6-DMN seçiciliğini arttırmak için farklı şekil-seçici zeolit yapılarını naftalinin alkilasyon tepkimesinde araştırmışlardır. Orta gözenekli zeolitler olarak MFI, EUO; büyük gözenekli zeolitler olarak

ise BEA, MOR, MAZ, FAU, LTL, OFF, MTW incelenmiş, çözücü olarak 1, 3, 5-TMB kullanmışlardır. Orta gözenek boyutuna sahip zeolitlerin izomerizasyon ve alkilleme tepkimelerinde kullanılamayacağını ortaya koymuşlardır. Diğer taraftan geniş gözenekli zeolitlerin etkin gözenek açılma boyutlarına bağlı olarak 2,6-DMN sentezinde daha umut vaat edici oldukları belirlemişlerdir. Katalitik testler sonucunda en iyi katalizörün α pozisyonunda metil grup taşıyan DMN izomerlerinin difüzyonuna izin vermeyen MTW olduğuna karar vermişler ve tahmin edildiği gibi geniş gözenekli zeolit sınıfında bulunan MTW'nin çözücü olarak ortamda 1, 2, 4-TMB varlığında en yüksek 2,6-DMN verimini verdiğini ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranının 2,0 civarında olduğunu ortaya koymuşlardır [13]. Mediavilla vd. yapmış oldukları çalışmada, MFI (ZSM5) tipi zeolitler üzerine Pt yüklemiş ve asit alanlarının yoğunluklarının aseton dönüşümüne etkisini incelemişlerdir. Si/Ga (16, 46, 145) oranını değiştirerek 3 farklı zeolit geliştirmişler ve geliştirilen bu zeolitlere kütlece %1 oranında Pt emdirerek bimetal yapılarını elde etmişlerdir. Sentezlenen zeolitlerin katalitik performanslarını asetonun dönüşüm reaksiyonunda incelenmişlerdir. Reaksiyon sistemi olarak dolgu yatak reaktör kullanılmış ve çalışma koşulları; 160°C sıcaklık, 1atm basınç, aseton/hidrojen oranı 3 ve değişik boşluk hızları olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, Si/Ga oranının artmasıyla aseton dönüşümünün arttığı, yüksek yoğunlukta asit alanlarına sahip katalizörlerin tamamen deaktive olduğunu gözlemlemişlerdir. Pt-Si/Ga=46 olan katalizörde propan seçiciliğinin %54 oranında olduğunu belirlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik kararlılıklarının ve aktivitelerinin Si/Ga oranının artmasıyla arttığı belirtilmiştir. Asetonun reaksiyonu sonucunda metil izobütil keton, propan, 2-metil pentan, di izobütil keton ve mesitil oksit üretildiği belirtilmiştir [14]. Yapılan araştırmalar sonucunda 2,6-DMN sentezi için metilasyon ve disproporsiyon reaksiyonlarının çok sık kullanıldığı belirlenmiş ve bu iki reaksiyonda katalitik ortamda gerçekleştiği vurgulanmıştır. Dönüşüm değerleri metilasyon çalışmalarında yüksek olmasına rağmen yan ürünlerin fazla olmasından dolayı seçicilik değerleri düşük olmaktadır. Disproporsiyon reaksiyonunda ise metilasyon reaksiyonuna kıyasla yan ürün oluşma ihtimali daha düşüktür. Metilasyon ve disproporsiyon reaksiyonlarında kullanılan zeolit katalizörlerin yapısı seçicilik ve dönüşüm değerlerini direk etkilemektedir. Ayrıca literatür çalışmalarında 2-MN'in disproporsiyon kinetiği üzerine herhangi bir çalışma olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, mezo gözenek yapısına sahip HZSM5 ve Zr emdirilmiş ZSM5 zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN'in disproporsiyonu ile 2,6-DMN sentezi incelenmiştir. Belirtilen koşullarda 2-MN'in disproporsiyon kinetiği deneysel olarak belirlenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Katalizörlerin Hazırlanması (Catalysts Preparation)

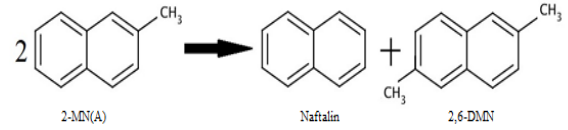
Çalışmalarda kullanılan ZSM5 (Yüzey Alanı=250 m²/g, SiO₂/Al₂O₃ Oranı=38) zeolit katalizörü ACS (ABD) firmalarından temin edilmiştir. Metal yükleme işlemi için

ACROS firmasından alınan $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (%99,5 saflıkta) tuzu kullanılmıştır. Katalizör hazırlama aşamasında ilk olarak ZSM5 katalizörlerine katyon değişimi yapılmıştır. Temin edilen ZSM5 zeolit katalizörlerinin katyon değişimi için; katalizörler 1 N'lik NH_4Cl çözeltisi ile $90^\circ C$ ve 300 rpm'de 2 h karıştırılmış ve sonra süzölmüştür. Bu işlem 4 defa tekrar edildikten sonra katalizörler, saf su kullanılarak süzöntü suyunun pH değeri nötr oluncaya kadar yıkanmıştır. Yıkama işlemi takiben numuneler etüvde $120^\circ C$ 'de 4 h kurumaya bırakılmış, kurutma sonrası $550^\circ C$ 'de 6 h kalsine edilmiştir. Kalsine edilmiş HZSM5 katalizörlerinden bir miktar alınmış ve kütlece %10 oranında Zr metali ıslak emdirme yöntemiyle 24 h boyunca zeolit katalizörlere yüklenmiştir. $120^\circ C$ 'de 4 h kurutma ve $550^\circ C$ 'de 6 h kalsinasyon sonrası Zr/ZSM5 katalizörleri de hazır olmuştur. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu için Quantachrome NOVA 2200 serisi hacimsel gaz adsorpsiyon cihazı kullanılarak sorpsiyon izotermi çizilmiş BET yöntemine göre yüzey alanları ve BJH yöntemine göre gözenek hacimleri hesaplanmıştır. FTIR analizi için Mattson 1000 cihazı kullanılmış ve katalizörler $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında taranmıştır. Katalizörlerin XRF analizleri Spectro XLAB-2000 PEDX, SEM analizleri ZEISS EVO-40 cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2. Katalizör Testleri (Catalyst Tests)

HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörleri üzerinde 2-MN'in disproporsiyonunun çalışıldığı deneylerde disproporsiyon kinetiği, 2-MN dönüşümü, 2,6-DMN seçimliliği, 2,6-DMN verimi ve 2,6-DMN/2,7-DMN oranı incelenmiştir. Besleme karışımı, mol oranı 1:1 olan 2-MN (hammadde) ve benzen'den (çözücü) hazırlanmıştır. Deneysel çalışmaların yapıldığı sistem Şekil 1'de verilmiştir. Sürekli akımda çalışan sabit yataklı bir reaktör içerisinde gerçekleştirilen reaksiyona hammadde karışımı sıvı kromatografi pompası yardımıyla 5 farklı boşluk hızında ($WHSV=1, 2, 2,5, 3, 4\text{ h}^{-1}$) beslenmiştir. Reaktörü, reaksiyon sıcaklığına ısıtmak için PID kontrol edicili yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Reaktör çıkış akımı, dış kısmında etilen glikol kullanılan bir soğutucudan geçirilerek $-10^\circ C$ 'de yoğunlaştırılmıştır. Elde edilen sıvı ürünler Thermo Finnigan DSQ 250 marka GC-

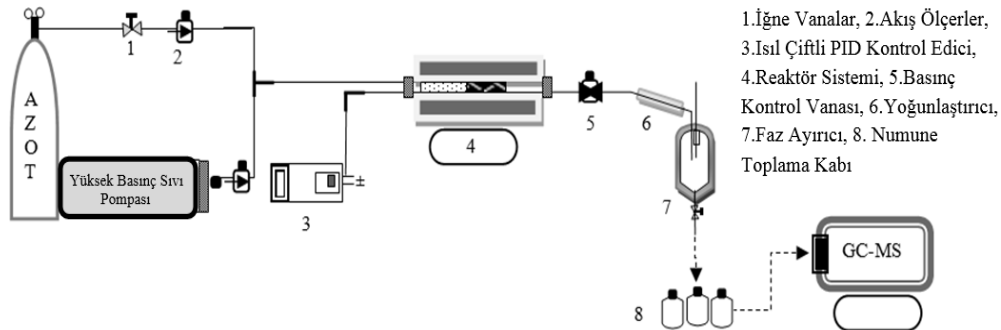
MS cihazında analiz edilmiş ve ürün tanımlaması yapılmıştır. Cihazda, Zebron marka (ZB-1MS), 60 metre uzunluğunda, 0,25mm iç çapında ve $60^\circ C-370^\circ C$ aralığında çalışabilen kapiler kolon kullanılmıştır. 2,6-DMN, 2,7-DMN gibi kaynama noktaları birbirine çok yakın olan maddelerin piklerinin tam ayrıştırılabilmesi için GC-MS de kademeli bir program kullanılmıştır. Bu programda analiz $95^\circ C$ 'de başlıyor, bu sıcaklıktan $1^\circ C/min$ hızla $125^\circ C$ 'ye, $125^\circ C$ 'den $5^\circ C/min$ hızla $200^\circ C$ 'ye ve $200^\circ C$ 'den $20^\circ C/min$ hızla $230^\circ C$ 'ye çıkıp, $230^\circ C$ 'de analiz sonlanmaktadır. Bu sıcaklık programı yardımıyla maddelerin birbirlerinden tamamen ayrılması sağlanmıştır. Kromatogramda oluşan ürünlerin tanımlanması için GC-MS'in Wiley kütüphanesinden yararlanılmıştır. Zr/ZSM5 ve HZSM5 katalizörleri üzerinde gerçekleşmesi istenilen disproporsiyon reaksiyonu (R1) aşağıda verilmiştir. Ancak reaksiyonda sadece 2,6-DMN oluşmamakta, 2,6-DMN'in dokuz izomerinin yanı sıra diğer Trimetil naftalinlerde (TMN) oluşmaktadır. Ancak bunlar düşük miktarlarda oldukları için tepkime kinetiğinin belirlenmesinde dikkate alınmamıştır.



2-MN dönüşümü (Eşitlik 1), besleme akımı içerisindeki kütlece %2-MN miktarı ile ürün akımı içerisindeki kütlece %2-MN miktarının oranlanması ile bulunmuştur. 2,6-DMN seçimliliği ve 2,6-DMN verimi Eşitlik 2 ve Eşitlik 3 kullanılarak bulunmuştur.

$$2-MN \text{ Dönüşümü} = \frac{M_{2-MN,0} - M_{2-MN}}{M_{2-MN,0}} * 100 \quad (1)$$

Burada, $M_{2-MN,0}$; besleme akımı içerisindeki 2-MN'in kütlece yüzdesi, M_{2-MN} ; ürün akımı içerisindeki 2-MN'in kütlece yüzdesi olarak tanımlanmıştır.



Şekil 1. Deney sistemi (Experimental Test System)

$$S_{2,6-DMN} = \frac{M_{2,6-DMN}}{M_{DMN}} * 100 \quad (2)$$

Burada, $S_{2,6-DMN}$; 2,6-DMN seçimliliği, $M_{2,6-DMN}$; ürünler içerisindeki 2,6-DMN'in kütlece yüzdesi, M_{DMN} ; ürünler içerisindeki dimetil naftalinlerin kütlece yüzdesi olarak tanımlanmıştır.

$$2,6-DMN \text{ Verimi} = \frac{M_{2,6-DMN}}{M_{DMN} + M_{TMN} + M_{MN}} \quad (3)$$

Burada, $M_{2,6-DMN}$; ürünler içerisindeki 2,6-DMN'in kütlece yüzdesi, M_{DMN} ; ürünler içerisindeki dimetil naftalinlerin (DMN) kütlece yüzdesi, M_{TMN} ; ürünler içerisindeki trimetil naftalinlerin (TMN) kütlece yüzdesi, M_{MN} ; ürünler içerisindeki metil naftalinlerin (MN)(2-MN hariç) kütlece yüzdesi olarak tanımlanmıştır.

Disproporsiyon reaksiyonunun kinetik çalışmasında 2-MN'in tersinmez reaksiyonunun dönüşümü esas alınmıştır. Dolgulu yatak reaktör için hız ifadesi diferansiyel hacim elemanı üzerinde 2-MN (A) için kütle denkliği (Eşitlik 4) kurulmuş ve bu denklemden reaksiyon hız ifadesi (Eşitlik 5) türetilmiştir.

$$N_A|_w - N_A|_{w+\Delta w} \pm r_A' \cdot \Delta w = 0 \quad (4)$$

$$N_A = Q \cdot C_A \quad r_A' = - \frac{Q}{\rho_{kat.}} \frac{\Delta C_A}{\Delta V_{kat.}}$$

$$w = \rho_{kat.} \cdot V_{kat.}$$

$$r_A' = \frac{Q}{\rho_{kat.}} \frac{C_{A0} - C_A}{V_{kat.}}$$

$$r_A' = \frac{\tau_{(WHSV)}}{\rho_{kat.}} (C_{A0} - C_A) \quad (5)$$

Burada, $N_A|_w$; diferansiyel hacim elemanına giren A maddesinin molar akış hızı ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), $N_A|_{w+\Delta w}$; diferansiyel hacim elemanından çıkan A maddesinin molar akış hızı ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), r_A' ; A'nın gözlenen reaksiyon hızı ($\text{mol} \cdot \text{gkat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), Δw ; diferansiyel hacim elemanı (gkat), Q ; beslemenin hacimsel akış hızı ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$), C_{A0} ; A maddesinin reaktör girişindeki konsantrasyonu ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), C_A ; A maddesinin reaktör çıkışındaki konsantrasyonu ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), w ; katalizör kütlesi (gkat), $\rho_{kat.}$; katalizör yoğunluğu ($\text{gkat} \cdot \text{ml}^{-1}$), $V_{kat.}$; katalizör hacmi (ml), $\tau_{(WHSV)}$; boşluk hızı (h^{-1}) şeklinde tanımlanmıştır. Türetilen 5 numaralı eşitlikten boşluk hızı ile reaktör giriş ve çıkışlarındaki konsantrasyonlar ilişkilendirilerek gözlenen reaksiyon hızı hesaplanabilmektedir. Disproporsiyon tepkimesi için reaksiyon hız ifadesinin aşağıdaki gibi (Eşitlik 6) n. mertebeden k sabitli olduğu kabul edilmiştir.

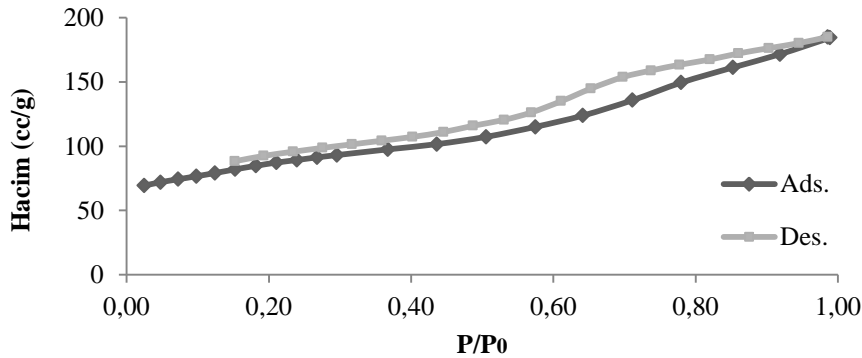
$$r_A' = k C_A^n \quad (6)$$

2-MN derişimleri ve gözlenen reaksiyon hızları kullanılarak kabul edilen reaksiyon hız ifadesinin mertebesi (n) ve hız sabiti (k) bulunabilir.

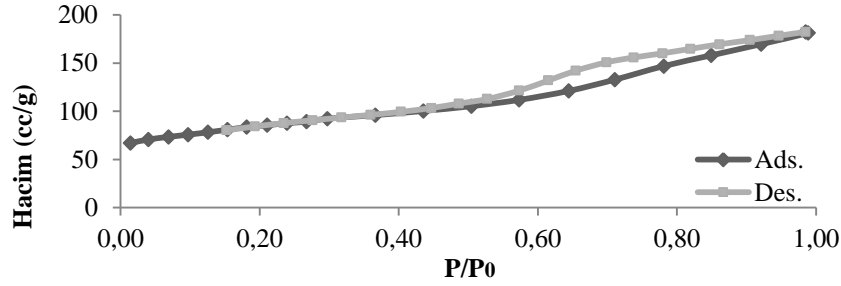
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu (Characterization of Catalysts)

Quantachrome NOVA 2200 serisi hacimsel gaz adsorpsiyon cihazı kullanılarak Zr/ZSM5 ve HZSM5 katalizörleri için çizilen BET sorpsiyon izotermi Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 2 ve Şekil 3 incelendiğinde, sorpsiyon eğrilerinin TIP IV adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir. Birinci tabaka adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan, kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Mezo gözenek yapısına sahip zeolitlerin gösterdiği TIP IV adsorpsiyon izotermi, ZSM5 yapısına Zr metali yüklenmesinin mezo gözenekliliği bozmadığını göstermektedir. Azot adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen BET yüzey alanları ve BJH gözenek hacimleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 2. HZSM5 katalizörünün sorpsiyon izotermi (Sorption isotherm of HZSM5 catalyst)



Şekil 3. Zr/ZSM5 Katalizörünün sorpsiyon grafiği (Sorption isotherm of Zr/ZSM5 catalyst)

Tablo 1. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve BJH gözenek hacimleri (BET surface area and BJH pore volume of the catalysts)

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Gözenek Hacmi (cc/g)
ZSM5	250,0	---
HZSM5	289,6	0,2097
Zr/ZSM5	284,9	0,2209

HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörleri ile katyon değişimi yapılmamış ZSM5 katalizörü karşılaştırıldığında HZSM5 katalizörü yaklaşık 40 m²/g, Zr/ZSM5 katalizörü ise yaklaşık 35 m²/g daha fazla BET yüzey alanına sahiptir. Katalizörlere yapılan XRF analizlerinin sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Katalizörlerin XRF analizleri (XRF analysis of the catalysts)

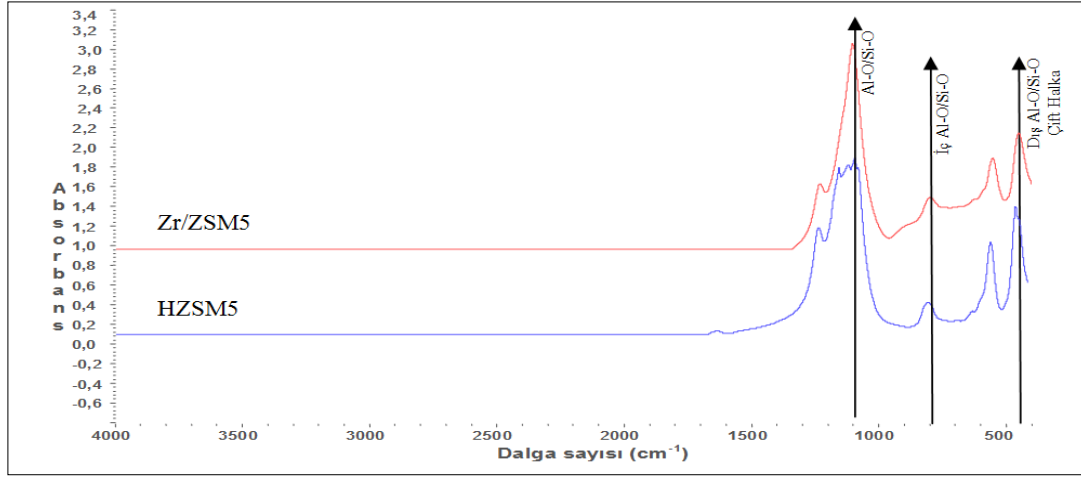
Katalizör	Al	Si	Zr
HZSM5	33,18	66,82	---
Zr/ZSM5	28,08	58,76	9,09

Tablo 2'deki yüklenen Zr metalinin yüzde oranı ıslak emdirme yönteminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği göstermektedir. Çalışmalarda kullanılan katalizörlere yapılan FTIR analiz sonuçları Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde, 450 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin dış Al-O/Si-O çift halkalarına ait olduğu, 550 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin ZSM5'in beş üyeli alt birimlerini gösterdiği, 790 cm⁻¹ civarındaki pikin iç Al-O/Si-O titreşimleri olduğu ve 1100 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin Al-O/Si-O titreşimleri olduğu düşünülmektedir. HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörlerinin SEM analiz sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, ZSM5 zeolit katalizörüne Zr metali yüklenmesinin yüzey morfolojisini değiştirmedeği anlaşılmaktadır.

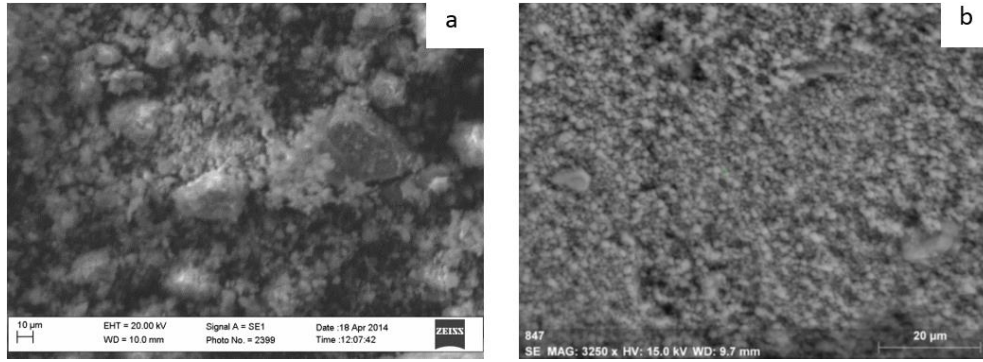
3.2. Katalitik Çalışma (Catalytic Study)

Katalizörlerin testleri sabit yataklı sürekli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. 2 ml katalizör üzerinde farklı sıcaklık ve boşluk hızlarında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda elde edilen gaz ürün reaktör çıkış kısmında bir soğutucudan geçirilerek -10°C'de yoğunlaştırılmıştır. GC-MS cihazı kullanılarak HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörleri üzerinde yapılan analiz sonuçlarından elde edilen kromatogramlar sayesinde ürünlerin tanımlaması yapılmış ve piklerin altında kalan alanlardan yararlanılarak hesaplanan kütlece % değerleri Tablo 3'de verilmiştir. Elde edilen kromatogramlardan bir tanesi örnek olarak Şekil 6'da

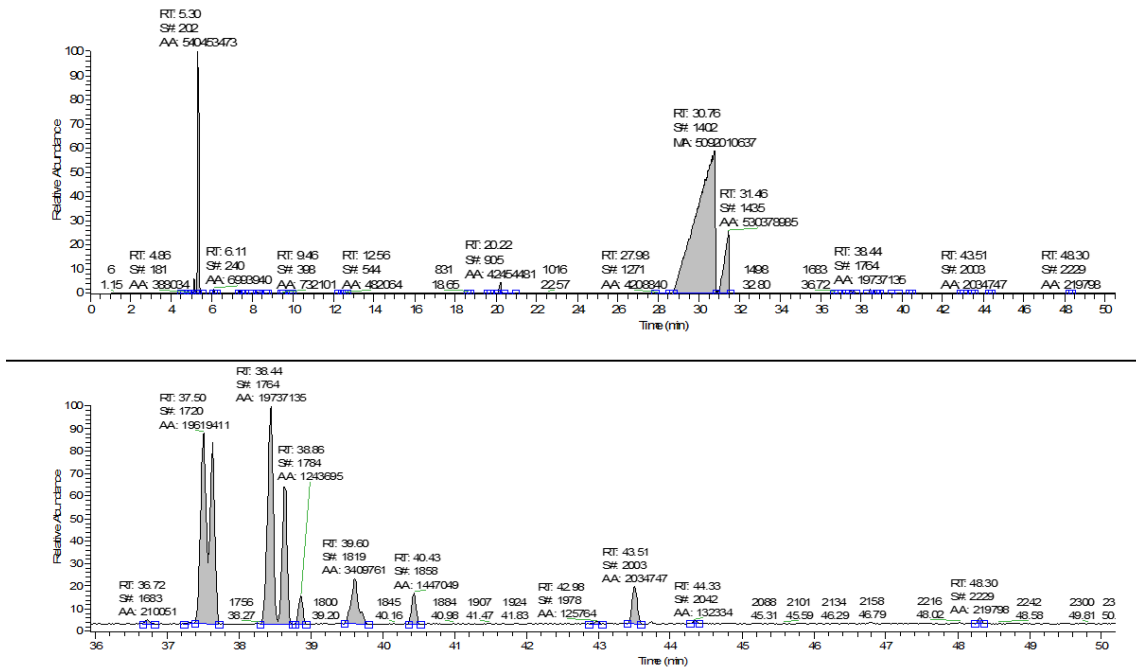
verilmiştir. Şekil 6 da kromatogramın genel görünümü ve ürün kısmının (36-51 dakikalar arası) büyütülmüş hali verilmiştir. Analiz sonucunda 36-42 dakikalar arasında dimetil naftalinler (DMN), 43. dakika ve sonrasında trimetil naftalinler (TMN) oluşmuştur. 37,5 min kalma süresinde 2,6-DMN, 37,6 min kama süresinde 2,7-DMN pikinin olduğu ve bu piklerin bir birlerinden ayrıştığı görülmektedir. Şekilde yüksek DMN oluşumunun TMN oluşumundan daha yüksek olduğu da anlaşılmaktadır. Tablo 3 incelendiğinde, 2,6-DMN yüzdesi her iki katalizör içinde sıcaklık artışıyla artmıştır. 2,6-DMN üretimi için ZSM5 zeolit yapısına Zr emdirilmesi düşük sıcaklıkta negatif, yüksek sıcaklıkta pozitif etki göstermektedir. Tablo 3'de verilen ürünler arasından 2-MN'in kütlece % dağılımı kullanılarak 2-MN'in reaktör giriş ve çıkışındaki derişimleri hesaplanmış ve Tablo 4'de verilmiştir. Türetilen 5 numaralı eşitlik sayesinde boşluk hızı ile reaktör giriş ve çıkışlarındaki yatışkın hal derişimleri kullanılarak gözlenen reaksiyon hız değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan hız değerleri Tablo 5'da verilmiştir. Kabul edilen disproporsiyon denklem (Eşitlik 6) sabitlerinin bulunabilmesi için r_A ve C_A değerleri ilişkilendirilmiştir. Farklı sıcaklıklar için Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi (Ea) ve frekans faktörü (k_0) hesaplanmış, kriteri sağlayan en küçük kareler yöntemi ile bulunan katsayılar Tablo 6'da verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörleri için elde edilen hız ifadesi $r_{2MN}' = k * C_{2MN}^2$ şeklindedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda hesaplanan 2-MN dönüşümleri Şekil 7 ve Şekil 8'da verilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde, sıcaklık artışıyla dönüşüm artmış, boşluk hızı artışı ile azalmıştır. HZSM5 katalizörü üzerinde, boşluk hızının 1 h⁻¹'den 4 h⁻¹ değerine çıkmasıyla 400 °C sıcaklıkta 2-MN dönüşümü %24'den %14'e, 450°C sıcaklıkta bu değer %30'dan %14'e düşmüştür. Zr/ZSM5 katalizörleri üzerinde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları incelendiğinde (Şekil 8), boşluk hızının 1 h⁻¹'den 4 h⁻¹ değerine çıkmasıyla 400°C sıcaklıkta 2-MN dönüşümü %13'den %5'e, 450 °C sıcaklıkta bu değer %22'den %10'a düşmüştür. Her iki katalizör içinde boşluk hızının artmasıyla 2-MN dönüşümünün azaldığı, sıcaklığın artmasıyla dönüşümün arttığı gözlenmektedir. En yüksek dönüşüm oranı HZSM5 katalizörü için 450°C ve 1 h⁻¹ boşluk hızında %30, Zr/ZSM5 katalizörü için aynı koşullarda %22 dir. Bu durum yapıya Zr emdirilmesinin dönüşümü düşürdüğünü göstermektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda hesaplanan 2,6-DMN/2,7-DMN oranları Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 4. HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörlerinin FTIR analiz sonucu (FTIR analysis result of HZSM5 and Zr/ZSM5 catalysts)



Şekil 5. a. HZSM5 ve b. Zr/ZSM5 katalizörlerinin SEM sonuçları (SEM results of HZSM5 and Zr/ZSM5 catalysts)



Şekil 6. GC-MS kromatogramı (Zr/ZSM5, T=450°C, WHSV=1h⁻¹) (GC-MS Chromatogram (Zr/ZSM5, T=450°C, WHSV=1h⁻¹))

Tablo 3. Ürünlerin tanımlanması ve kütlece yüzdeleri (T=450°C,WHSV=1h⁻¹)
(Product identification and mass percentages (T=450°C,WHSV=1h⁻¹))

Kalma Süresi (min)	Madde	Katalizörler			
		HZSM5 (400°C)	HZSM5 (450°C)	Zr/ZSM5 (400°C)	Zr/ZSM5 (450°C)
5,32	Benzen	7,685	10,182	7,116	8,578
30,93	2-MN	87,979	74,585	90,158	80,828
31,39	1-MN	3,083	12,691	1,357	8,419
37,52	2,6-DMN	0,038	0,158	0,018	0,173
37,65	2,7-DMN	0,027	0,146	0,012	0,138
38,45	1,3-DMN	0,035	0,366	-	0,313
38,64	1,4-DMN	0,018	-	-	-
38,90	1,6-DMN	0,024	0,129	-	0,0197
39,64	1,2-DMN	0,007	0,007	0,021	0,0541
40,47	2,3-DMN	-	0,025	-	0,0229
43,54	1,8-DMN	0,010	0,018	-	0,0322
>43,55	Diğer	1,10	1,75	1,29	1,43

Tablo 4. 2-MN derişimleri (Concentration of 2-MN)

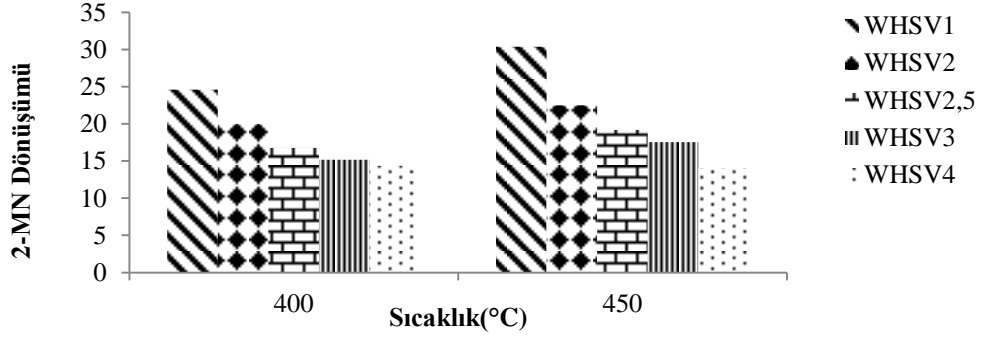
Boşluk Hızı (h ⁻¹)	Derişimler				
	Katalizör	HZSM5		Zr/ZSM5	
	Sıcaklık (°C)	400	450	400	450
	C _{A0} (M)	C _A (M)	C _A (M)	C _A (M)	C _A (M)
WHSV1	6,160	3,31	3,40	3,42	3,32
WHSV2	6,160	4,02	4,05	4,33	4,24
WHSV2,5	6,160	4,25	4,30	4,45	4,44
WHSV3	6,160	4,53	4,38	4,65	4,53
WHSV4	6,160	4,63	4,82	4,86	4,92

Tablo 5. Gözlenen reaksiyon hızları (Reaction rates)

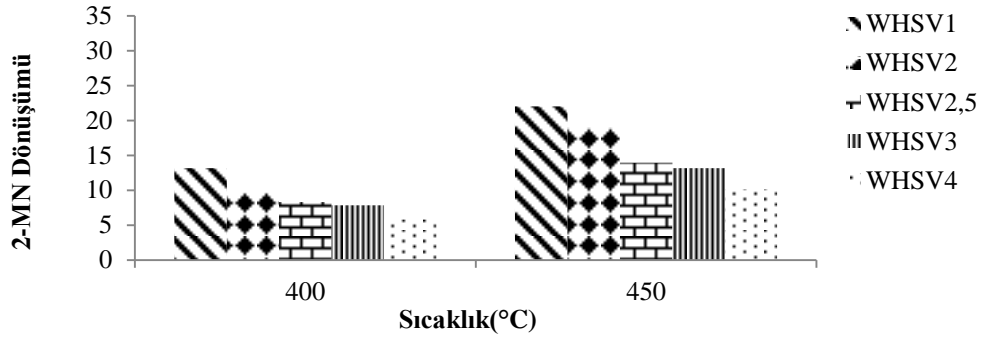
Boşluk Hızı (h ⁻¹)	r' _{2-MN} [mol 2-MN/(h.gkat)]*10 ³			
	HZSM5		Zr/ZSM5	
	400°C	450°C	400°C	450°C
WHSV1	2,8128	2,7251	2,7085	2,8067
WHSV2	4,2914	4,2311	3,4799	3,8538
WHSV2,5	4,7341	4,6330	4,2597	4,2620
WHSV3	4,8816	5,3133	4,5111	4,8664
WHSV4	6,0893	5,3381	5,1667	4,9153

Tablo 6. Reaksiyon hız denklem sabitleri ve aktivasyon enerjisi değerleri
(The constants of reaction rate equation and activation energy)

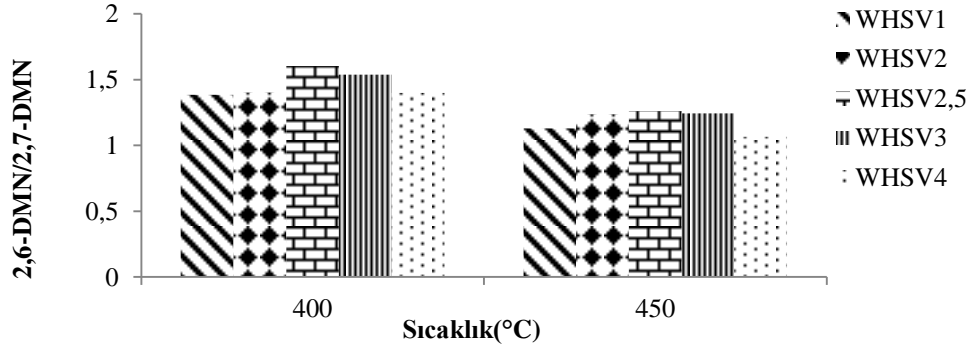
Denklem Sabitleri	HZSM5		Zr/ZSM5	
	400°C	450°C	400°C	450°C
Hız Sabiti (k; L ² .gkat ⁻¹ .min ⁻¹ .mol ⁻¹)	0,228	0,324	0,243	0,462
R ²	0,91	0,89	0,95	0,92
Mertebe (n)	2	2	2	2
Aktivasyon Enerjisi (E _a ; j/mol)	28398,8		51943,1	
Frekans Faktörü (k ₀ ; L ² .gkat ⁻¹ .min ⁻¹ .mol ⁻¹)	36,490		2163,9	



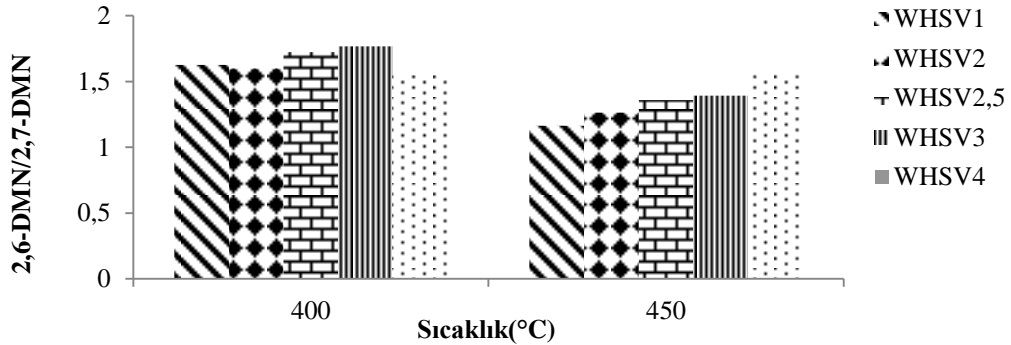
Şekil 7. HZSM5 katalizörü için sıcaklık değişimine karşı 2-MN dönüşümleri
(Conversions of 2-MN with respect to temperature for HZSM5 catalyst)



Şekil 8. Zr/ZSM5 katalizörü için sıcaklık değişimine karşı 2-MN dönüşümleri
(Conversions of 2-MN with respect to temperature for Zr/ZSM5 catalyst)



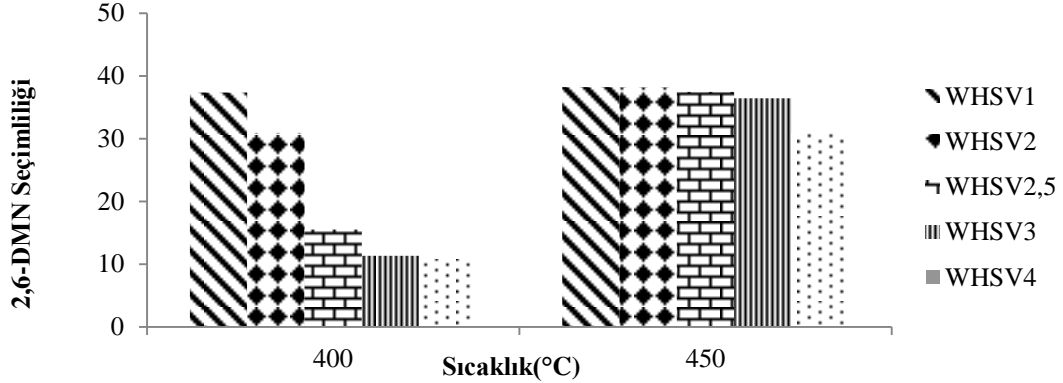
Şekil 9. HZSM5 katalizörü için farklı sıcaklıklarda 2,6-DMN/2,7-DMN oranı
(Ratio of 2,6-DMN/2,7-DMN with different temperatures for HZSM5 catalyst)



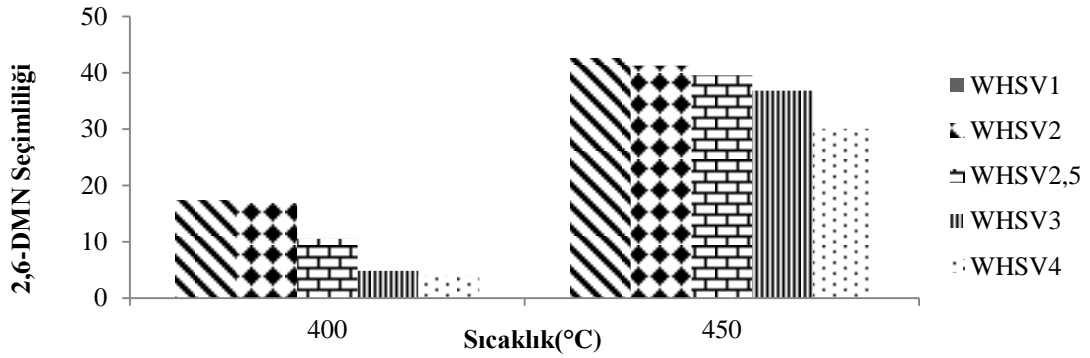
Şekil 10. Zr/ZSM5 katalizörü için farklı sıcaklıklarda 2,6-DMN/2,7-DMN oranı
(Ratio of 2,6-DMN/2,7-DMN with different temperatures for Zr/ZSM5 catalyst)

Her iki katalizör için 2,6-DMN/2,7-DMN oranları incelendiğinde, belirtilen oranın genel olarak 1,0 değerinin üzerinde olduğu görülmüştür. En yüksek oran değeri HZSM5 katalizörü için 400°C ve 2,5 h⁻¹ boşluk hızında 1,60, Zr/ZSM5 katalizörü için 400°C ve 3 h⁻¹ boşluk hızında 1,76'dır. Yapılan tanımlama sonucunda hesaplanan 2,6-DMN seçimlilik değerlerinin sıcaklıkla değişimi iki ayrı katalizör içinde Şekil 11 ve Şekil 12'de verilmiştir. Şekil 11 incelendiğinde sıcaklık artışı ile seçimlilik değerinin arttığı, boşluk hızı artışı ile azaldığı görülmektedir. Seçimlilik değeri boşluk hızı artışı ile düşük sıcaklıkta %37,3'den %10,7'ye, yüksek sıcaklıkta ise %38,2'den %30,8'e

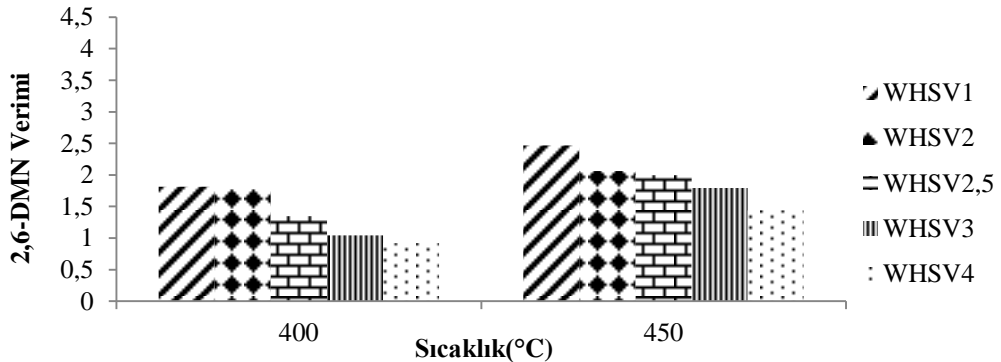
düşmüştür. Boşluk hızı artışı seçimlilik değerini, düşük sıcaklıkta daha yüksek oranda düşürmüştür. ZSM5 yapısına kütlece %10 oranında Zr metali emdirildikten sonra gerçekleştirilen disproporsiyon çalışması sonucunda elde edilen seçimlilik değerleri incelendiğinde (Şekil 12), sıcaklık artışı ile seçimlilik değerinin arttığı, boşluk hızı artışı ile azaldığı görülmüştür. Seçimlilik değeri, düşük sıcaklıkta %17,2'den %3,9'a, yüksek sıcaklıkta %42'den, %30'a düşmüştür. Şekil 11 ile Şekil 12 karşılaştırıldığında, düşük sıcaklıkta yapıya Zr metalinin emdirilmesinin seçimliliği negatif yönde etkilediği, yüksek sıcaklıkta da ise pozitif yönde etkilediği görülmüştür.



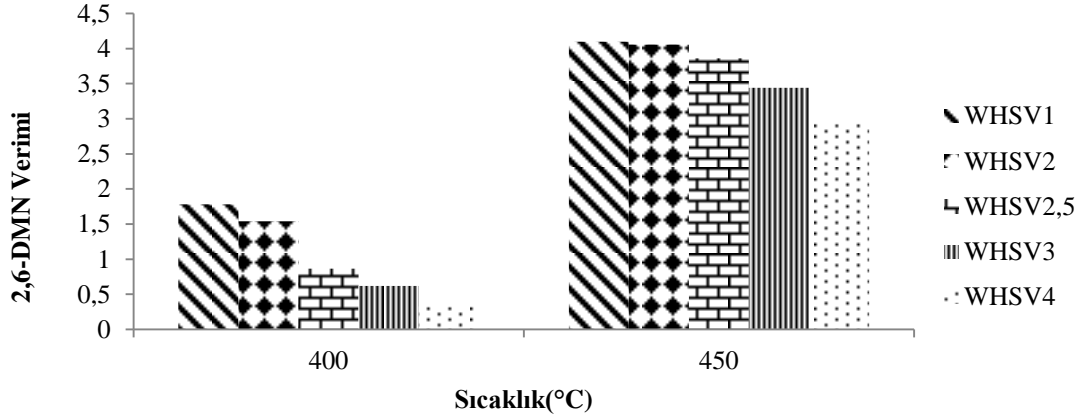
Şekil 11. HZSM5 katalizörü için farklı sıcaklıklarda 2,6-DMN seçimliliği (Selectivity of 2,6-DMN with different temperatures for HZSM5 catalyst)



Şekil 12. Zr/ZSM5 katalizörü için farklı sıcaklıklarda 2,6-DMN seçimliliği (Selectivity of 2,6-DMN with different temperatures for Zr/ZSM5 catalyst)



Şekil 13. HZSM5 katalizörü için farklı sıcaklıklarda 2,6-DMN verimi (Yield of 2,6-DMN with different temperatures for HZSM5 catalyst)



Şekil 14. Zr/ZSM5 katalizörü için farklı sıcaklıklarda 2,6-DMN verimi
(Yield of 2,6-DMN with different temperatures for Zr/ZSM5 catalyst)

Seçimliliğin bu kadar artması Zr/ZSM5 katalizörünün 450°C'de 400°C'ye oranla çok daha aktif olduğunu göstermektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda HZSM5 katalizörü için hesaplanan 2,6-DMN verimleri Şekil 13'de verilmiştir. Şekil 13 incelendiğinde, 2,6-DMN verim değerli seçimlilik değerlerinde olduğu gibi sıcaklık artışı ile artmış, boşluk hızı artışı ile azalmıştır. Sıcaklığın 400°C ve 1 h⁻¹ boşluk hızında verim 1,8 iken, boşluk hızının 4 katına çıkmasıyla verim yarıya düşmüştür. Sıcaklığın 450°C ve boşluk hızının 1 h⁻¹ olduğu durumda verim 2,4 iken, boşluk hızının 4 katına çıkmasıyla verim 1,4'e düşmüştür. Zr/ZSM5 katalizörü üzerinde gerçekleştirilen disproporsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen verim değerleri Şekil 14'de verilmiştir. Boşluk hızının 1 h⁻¹ olduğu durumda, sıcaklığın 400°C'den 450 °C'ye çıkarılmasıyla 2,6-DMN verimi 2,3 kat artmıştır. 400 °C sıcaklıkta, boşluk hızının 1 h⁻¹'den 4 h⁻¹ değerine çıkmasıyla 2,6-DMN verimi 5,3 kat azalmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde düşük sıcaklıkta yapıya Zr metali emdirilmesi seçimlilik de olduğu gibi verimi de düşürmekte, yüksek sıcaklıkta ise artırmaktadır.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörleri üzerinde 2-MN'in katalitik disproporsiyon kinetiğinin incelendiği bu çalışmada, HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörleri üzerinde değişik boşluk hızında yapılan deneylerde genellikle boşluk hızlarının artmasıyla 2-MN dönüşümleri düştüğü, sıcaklığın artmasıyla 2-MN dönüşümünün arttığı belirlenmiştir. Katalizörsüz yapılan çalışmalarda ise dönüşümün ihmal edilecek kadar düşük olduğu belirlenmiştir. Katalitik çalışmalarda ise sıcaklığın artmasıyla 2-MN'in dönüşümü artmış ancak bu dönüşümün büyük bir kısmı 1-MN'e izomerizasyon şeklinde olmuştur. HZSM5 katalizörü üzerinde ulaşılan en yüksek 2-MN seçimliliği %30,4, Zr/ZSM5 katalizörü üzerinde ise %22,01 dir. 2,6-DMN/2,7-DMN oranı açısından çalışılan iki katalizöründe 1,0 değerinin üzerinde oranlara sahip olduğu belirlenmiştir. ZSM5 yapısına Zr metalinin emdirilmesi, düşük sıcaklıkta 2,6-DMN seçimliliğini ve 2,6-DMN verimliliğini

düşürürken, yüksek sıcaklıkta artırmıştır. HZSM5 katalizörü üzerinde ulaşılan en yüksek 2,6-DMN seçimliliği %38,2, en yüksek 2,6-DMN verimi %2,4 iken Zr/ZSM5 katalizörü üzerinde ulaşılan en yüksek 2,6-DMN seçimliliği %42,4, en yüksek 2,6-DMN verimi ise %4,1 dir. Oluşan ürünlerde 2,6-DMN yanında izomerleri olan diğer DMN'lerde elde edilmiş, yüksek sıcaklıkta TMN'lerin oluşumunun az olması kullanılan katalizörlerin yüksek sıcaklıkta DMN seçimli olduğunu göstermektedir. Kabul edilen reaksiyon hız ifadesinin mertebesi (n) HZSM5 ve Zr/ZSM5 katalizörleri için 2. mertebe bulunmuştur. 2-MN'in diproporsiyonunun Zr yüklü ZSM5 ve HZSM5 katalizörleri üzerinde elementel bir tepkime gerçekleştirdiği bulunmuştur. HZSM5 ve Zr/ZSM5 için bulunan hız denklemleri sırasıyla aşağıda verilmiştir.

HZSM5 için türetilen gözlenen hız denklemini;

$$r'_{2MN} = 36.490 * e^{\frac{28398.8}{8.314 * T}} * C_{2MN}^2$$

Zr/ZSM5 için türetilen gözlenen hız denklemini;

$$r'_{2MN} = 2163.9 * e^{\frac{51943.1}{8.314 * T}} * C_{2MN}^2$$

5. SEMBOLLER VE KISALTMALAR (SYMBOLS AND ABBREVIATIONS)

h	hour (saat)
min	Minute (dakika)
gkat	Gram katalizör
HZSM5	Proton formdaki ZSM5 katalizörü
Zr/ZSM5	Zr emdirilmiş ZSM5 katalizörü
WHSV	Boşluk hızı, h ⁻¹
MN	Metil naftalinler
DMN	Dimetil naftalinler
TMN	Trimetil naftalinler
2-MN	2-Metil naftalin
2,6-DMN	2,6-Dimetil naftalin
2,7-DMN	2,7-Dimetil naftalin

PEN	Polietilen naftalat
PET	Polietilen teraftalat
GC-MS	Gaz Kromatografi Kütle Spektroskopisi
n	hız denklemi mertebesi
k	hız sabiti, $L^2 \cdot gkat^{-1} \cdot min^{-1} \cdot mol^{-1}$
k_0	frekans faktörü, $L^2 \cdot gkat^{-1} \cdot min^{-1} \cdot mol^{-1}$
Ea	Aktivasyon enerjisi, j/mol
C	Derişim, M
r'	Gözlenen reaksiyon hızı, $mol \cdot 2-MN \cdot h^{-1} \cdot gkat^{-1}$
T	Sıcaklık, °C

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma 112M297 nolu proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Jin L., Fang Y., Hu H., Selective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation of 2-methylnaphthalene with methanol on Zr/(Al)ZSM5, Catalysis Communications, 7, 255-259, 2006.
- Zhang C., Guo X., Song C., Zhao S., Wang X., Effects of steam and TEOS modification on HZSM5 zeolite for 2,6-dimethylnaphthalene synthesis by methylation of 2-methylnaphthalene with methanol, Catalyst Today, 149, 196-201, 2010.
- Niftaliyeva A., Karaduman A., Y Zeolit Katalizörünün 2-Metil Naftalinin Disproporsiyonuna Katalitik Etkisi, Anadolu University Journal of Science and Technology–A Applied Sciences and Engineering, 16 (2), 275-282, 2015.
- Lucas N., Bordoloi A., Amrute A.P., Kasinathan P., Vinu A., Bohringer W., Fletcher J.C.Q., Halligudi S.B. A comparative study on liquid phase alkylation of 2-methylnaphthalene with long chain olefins using different solid acid catalysts, Applied Catalysis A: General, 325, 74-80, 2009.
- Pu S., Inui T., Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation of methylnaphthalene on various medium and large pore zeolite catalysts, Applied Catalysis A: General, 146, 305-316, 1996.
- Li C., Li L., Wu W., Wang D., Toktarev A.V., Kikhtyanin O.V., Echevskii G.V., Highly selective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over alkaline treated ZSM12 zeolite, Procedia Engineering, 18, 200-205, 2011.
- Anunziata O.A., Beltramone A.R., Cussa J., Studies of vitamin K3 synthesis over Ti containing mesoporous material, Applied Catalysis A: General, 270, 77-85, 2004.
- Song C.S., Shen J.P., Reddy K.M., Sun L., Lillwitz L.D., Shape-selective Fe-MFI Catalyst for Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by Methylation with Methanol, The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, 1275-1282, 2007.
- Zhao L., Guo X., Liu M., Wang X., Song C., Methylation of 2-methylnaphthalene with methanol over NH_4F and Pt modified HZSM5 catalysts, Chinese Journal of Chemical Engineering, 18, 742-749, 2010.
- Zhao L., Wang H., Liu M., Guo X., Wang X., Song C., Liu H., Shape selective methylation of 2-methylnaphthalene with methanol over hydrothermal treated HZSM5 zeolite catalysts, Chemical Engineering Science, 63, 5298-5303, 2008.
- Niftaliyeva A., Güleç F., Şimşek E. H., Güllü M. ve Karaduman A., Cu-Y ve La-Y zeolit katalizörleri üzerinde 2-metilnaftalinin metilasyon kinetiği, Anadolu University Journal of Science and Technology–A Applied Sciences and Engineering, 16 (2), 167-178, 2015.
- Taşdemir H. M. ve Yaşyerli N., The Investigation of Urea Decomposition Over Ag/Alumina Catalysts, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 28 (3), 523-532, 2013.
- Millini, R., Frigerio, F., Bellussi, G., Pazzuconi, G., Perego, C., Pollesel, P. and Romano, U., A priori selection of shape-selective zeolite catalysts for the synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene, Journal of Catalysis, 217, 298-309, 2003.
- Mediavilla, M., Melo, L., Diaz, Y., Brito, J. L., Albornoz, A. and Solano, R., Influence of the acid sites density in the acetone transformation over bifunctional Pt/H[Ga]ZSM5 catalysts, Microporous and Mesoporous Materials, 102, 86-94, 2007.

