



**Farklı Metodlarla Hazırlanmış Tungsten Ve Zirkonya Yüklü
SBA-15 Katalizörlerle Palmitik Asit Ve
Setil Alkol Esterifikasyonu**

Program Kodu: 1001

Proje No: 112M701

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Selahattin YILMAZ

Bursiyer :

Vahide Nuran MUTLU

MAYIS 2015

İZMİR



ÖNSÖZ

Proje kapsamında farklı metod ve koşullarda hazırlanan tungsten ve zirkonya içeren katalizörlerin detaylı incelenmesi ile setil palmitat üretimi için aktif, seçimli ve tekrar kullanılabilir heterojen katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, birlikte çöktürme metoduyla hazırlanan WO_3 - ZrO_2 katalizörler, yapısına Zr katılmış SBA-15 malzemeler üzerine WO_3 emdirilmesiyle hazırlanan katalizörler ve WO_3 ve ZrO_2 emdirilmiş SBA-15 katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörlerin detaylı karakterizasyonları yapılmıştır. Esterifikasyon tepkimeleri 100 ml kesikli cam reaktörde mesitilen içerisinde azot ortamında 162 °C de gerçekleştirilmiştir. En yüksek setil alkol dönüşümü veren 3 katalizör için tekrar kullanılabilirlik testleri yapılmıştır. Ardından en kararlı ve aktif olan katalizör ile katalizör miktarı, reaktant mol oranları ve tepkime süresi parametre olarak çalışılmıştır. Proje bursiyeri yüksek lisans tez çalışmasını proje kapsamında yapmıştır. Tez konusu, Development of Tungsten Loaded and Zirconia Incorporated Mesoporous Catalysts for Esterification of Palmitic Acid with Cetyl Alcohol. 24 ay süren projemiz TÜBİTAK tarafından 112M701 numaralı ARDEB 1001 Projesi olarak desteklenmiştir. TÜBİTAK 'a verdiği destek dolayı teşekkür ederiz.



İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
3. GEREÇ VE YÖNTEM	8
3.1. Katalizörlerin Hazırlanması	8
3.1.1. WO ₃ -ZrO ₂ Katalizörleri	8
3.1.2. Zr-SBA-15 Katalizörleri	8
3.1.3. WO ₃ /Zr-SBA-15 Katalizörleri	9
3.1.4. Silanize Edilmiş Zr-SBA15-08 Katalizörü.....	10
3.1.5. WO ₃ ve ZrO ₂ Emdirilmiş SBA-15 Katalizörleri	10
3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu	11
3.2.1. BET Analizleri	11
3.2.2. NH ₃ -TPD Analizleri	11
3.2.3. Yapısal FTIR Analizleri	12
3.2.4. Piridin Adsorplanan Numunelerin FTIR Analizleri	12
3.2.5. XRD Analizleri	12
3.2.6. Düşük Açılı XRD Analizleri	12
3.2.7. Raman Analizleri	12
3.2.8. XRF Analizi	13
3.3. Katalizörlerin Aktivite Testleri	13
3.4. Ürün Analizleri	13
3.5. Katalizörlerin Rejenerasyonu ve Tekrar Kullanılması	14
3.6. Esterifikasyon Tepkimelerinde Farklı Parametrelerin Çalışılması	14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	15
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu	15
4.1.1. WO ₃ -ZrO ₂ Katalizörler	15
4.1.2. Zr-SBA-15 Katalizörleri	18
4.1.3. WO ₃ Yüklenen Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 Katalizörleri	20
4.1.4. SBA-15 Destekli Katalizörler.....	25
4.1.5. Modifiye Edilmiş Olan Si-ZrSBA15-08 Katalizörü	27
4.2. Katalizörlerin Aktivite Testleri	29
4.2.1. WO ₃ -ZrO ₂ Katalizörler İle Yapılan Tepkime Testleri	29



4.2.2 Zr-SBA-15 Esaslı Katalizörler İle Yapılan Tepkime Testleri.....	31
4.2.3. WO ₃ ve ZrO ₂ Yüklü SBA-15 Katalizörler İle Yapılan Tepkime Testleri	38
4.2.4. Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirlik Testleri	40
4.2.5. Katalizör Miktarının Etkisi	41
4.2.6. Reaktant Mol Oranının Etkisi	43
4.2.7. Tepkime Süresi	45
5. SONUÇ	47
KAYNAKLAR	49



TABLO LİSTESİ

Tablo.1. WO ₃ yüklenmiş Zr-SBA-15 katalizörler	9
Tablo.2. SBA-15 üzerine WO ₃ ve ZrO ₂ emdirilmesi ile hazırlanan katalizörler	11
Tablo.3. WO ₃ -ZrO ₂ katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon sonuçları	16
Tablo.4. SBA-15 ve Zr-SBA-15 malzemelerin N ₂ adsorpsiyon sonuçları	18
Tablo.5. WO ₃ /Zr-SBA-15 katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon sonuçları	20
Tablo.6. SBA-15 destekli katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon sonuçları	25
Tablo 7. Zr-SBA15-08 ve Si-ZrSBA15-08 katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon sonuçları	27
Tablo 8. Zr-SBA15-08 elementel analiz sonuçları	40



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil.1. Fischer esterifikasyon mekanizması	2
Şekil 2. WO ₃ /Zr-SBA-15 katalizörlerin XRD desenleri a)15WZS973, b)20WZS973, c)25WZS973, d)30WZS973 and e)35WZS973	7
Şekil 3. Piridin adsorplanan WO ₃ /Zr-SBA-15 katalizörlerin FTIR spektrumları a)Zr-SBA-15, b)20WZS923, c)20WZS973, d)20WZS1073, e)30WZS1073	7
Şekil 4. WZ15 ve WZ20 katalizörlerinin X ışını kırınım spektrumları	15
Şekil 5. WZ15 ve WZ20 katalizörlerinin azot adsorpsiyon izotermi	16
Şekil 6. WZ15 ve WZ20 katalizörlerinin NH ₃ -TPD profilleri	17
Şekil 7. WZ15 ve WZ20 katalizörlerinin Raman spektrumları	17
Şekil 8. SBA-15, Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 malzemelerinin azot adsorpsiyon izotermi	18
Şekil 9. SBA-15, Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 katalizörlerin XRD desenleri	19
Şekil 10. SBA-15, Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 katalizörlerin FTIR spektrumları	20
Şekil 11. WO ₃ /Zr-SBA15-08 katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi	21
Şekil 12. WO ₃ /Zr-SBA15-10 katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi	21
Şekil 13. WO ₃ /Zr-SBA15-08 katalizörlerin XRD desenleri	22
Şekil 14. WO ₃ /Zr-SBA15-10 katalizörlerin XRD desenleri	22
Şekil 15. Zr-SBA15-08 ve WO ₃ /Zr-SBA15-08 katalizörlerin NH ₃ -TPD profilleri	23
Şekil 16. Zr-SBA15-10 ve WO ₃ /Zr-SBA15-10 katalizörlerin NH ₃ -TPD profilleri	23
Şekil 17. Piridin adsorplanan Zr-SBA15-08 ve WO ₃ /Zr-SBA15-08 katalizörlerin FTIR spektrumları	24
Şekil 18. Piridin adsorplanan Zr-SBA15-10 ve WO ₃ /Zr-SBA15-10 katalizörlerin FTIR spektrumları	24
Şekil 19. WO ₃ ve ZrO ₂ yüklenen SBA-15 katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi	25
Şekil 20. WO ₃ ve ZrO ₂ yüklenen SBA-15 katalizörlerin XRD desenleri	26
Şekil 21. WO ₃ ve ZrO ₂ yüklenen SBA-15 katalizörlerin NH ₃ -TPD profilleri	26
Şekil 22. Piridin adsorplanan WO ₃ ve ZrO ₂ yüklenen SBA-15 katalizörlerin FTIR spektrumları	27
Şekil 23. Zr-SBA15-08 ve Si-ZrSBA15-08 katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi	28
Şekil 24. Si-ZrSBA15-08 ve Zr-SBA15-08 katalizörlerin NH ₃ -TPD profilleri	28
Şekil 25. Piridin adsorplanan Si-ZrSBA15-08 ve Zr-SBA15-08 katalizörlerin FTIR spektrumları	29

Şekil 26. WZ15 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 40 mg)	30
Şekil 27. WZ20 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 40 mg)	30
Şekil 28. WZ15 ve WZ20 katalizörleri üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümü	31
Şekil 29. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	32
Şekil 30. WZSBA08-15-7 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	32
Şekil 31. WZSBA08-15-8 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	33
Şekil 32. WZSBA08-20-7 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	33
Şekil 33. WZSBA08-20-8 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	34
Şekil 34. Zr-SBA15-10 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	34
Şekil 35. WZSBA10-15-7 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	35
Şekil 36. WZSBA10-15-8 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	35
Şekil 37. WZSBA10-20-7 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	36
Şekil 38. WZSBA10-20-8 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	36
Şekil 39. Si-ZrSBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	37
Şekil 40. Farklı katalizörler üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri	38
Şekil 41. W5Z10-SBA15 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	39
Şekil 42. W10Z10-SBA15 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	39
Şekil 43. W5Z10-SBA15 ve W10Z10-SBA15 katalizörleri üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri	40
Şekil 44. En aktif katalizörler üzerinde tekrar kullanılabilirlik testlerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri	41



Şekil 45. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 80 mg)	42
Şekil 46. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	42
Şekil 47. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 320 mg)	43
Şekil 48. Farklı miktarlarda Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri	44
Şekil 49. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (PA:SA = 2:1, katalizör miktarı : 320mg)	44
Şekil 50. Farklı reaktant mol oranlarında Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri	45
Şekil 51. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)	46
Şekil 52. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümü	46



ÖZET

Setil palmitat, palmitik asit ve setil alkolün esterifikasyonundan üretilir ve kozmetik endüstrisinde kullanılan en önemli esterlerden biridir. Esterifikasyon için kullanılan konsantre sülfirik asit gibi homojen asit katalizörler, korozyon, suya duyarlılık, katalizörün geri döndürülmesindeki zorluk, çevresel tehlikeler ve atık arıtması gibi problemlere neden olmaktadır. Bu yüzden heterojen katalizörler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Projemizde birlikte çöktürme metoduyla hazırlanan kütlece %15 ve %20 WO_3 içeren WO_3 - ZrO_2 katalizörler, yapısına Zr katılmış SBA-15 katalizörler (Zr-SBA-15) ve Zr-SBA-15 üzerine WO_3 emdirilmesiyle hazırlanan katalizörler (WO_3 /Zr-SBA-15) ve WO_3 ve ZrO_2 emdirilmiş SBA-15 katalizörler (WZ-SBA15) sentezlenmiştir. WO_3 /Zr-SBA15 katalizörler iki farklı sıcaklıkta kalsine edilerek kalsinasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Esterifikasyon tepkimesi 100 ml kesikli cam reaktörde mesitilen içerisinde azot ortamında 162 °C de gerçekleştirilmiştir.

SBA-15 esaslı katalizörlerin tamamının mezogözenekli yapıya sahip olduğu ve yapıya Zr eklenmesi ile hegzagonal yapının bozulmadığı görülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin aktivitelerini etkileyen en önemli faktörün katalizörün asitliği olduğu görülmüştür. WO_3 yüklenen Zr-SBA-15 katalizörlerin asitliklerinin WO_3 miktarının artmasıyla düştüğü belirlenmiştir. Bu WO_3 kristallerinin oluşumuna bağlanmıştır. Katalizörlerin kalsinasyon sıcaklıklarının artırılmasının WO_3 kristallerini azalttığı ve buna bağlı olarak asitliklerini arttırdığı tespit edilmiştir. Hazırlanan katalizörler farklı aktiviteler göstermiştir. Ürün olarak sadece setil palmitat oluşmuştur. Zr-SBA-15 katalizörlerin, WO_3 yüklenen Zr-SBA-15 katalizörlere ve WO_3 ve ZrO_2 emdirilmiş SBA-15 katalizörlere kıyasla daha aktif olduğu görülmüştür. En yüksek dönüşümü sırasıyla Zr-SBA15-08 (%64,3), Zr-SBA15-10 (%62,9) ve WZSBA08-15-8 (%42,0) katalizörleri ile elde edilmiştir. Zr-SBA15-08 katalizörünün aktivitesinde dikkate değer bir düşüş olmaksızın 3 defaya kadar tekrar kullanılabildiği görülmüştür. Zr-SBA15-08 katalizörü ile katalizör miktarı, reaktant mol oranı ve tepkime süresi parametre olarak çalışılmıştır. Katalizör miktarının ve palmitik asit : setil alkol mol oranının artırılmasıyla beklenildiği gibi setil alkol dönüşümünün arttığı görülmüştür. Sonuç olarak Zr katkılı SBA-15 katalizörünün setil alkol esterifikasyonu için aktif ve kararlı bir katalizör olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Esterifikasyon, Setil Palmitat, Palmitik Asit, Setil Alkol, Tungsten, Zirkonya, SBA-15



ABSTRACT

Cetyl palmitate is produced by esterification of palmitic acid and cetyl alcohol, and it is one of the most important cetyl esters used in cosmetic industry. Homogeneous acid catalysts such as concentrated sulfuric acid are used for the esterification. However these catalysts suffer from inherent problems of corrosiveness, high susceptibility to water, difficulty in catalyst recovery, environmental hazards and waste treatment. Therefore, heterogeneous catalysts are tried to be developed. In this project, co-precipitated WO_3 - ZrO_2 catalysts containing 15 and 20 wt% WO_3 , Zr incorporated SBA-15 catalysts (Zr-SBA-15), WO_3 impregnated Zr-SBA-15 catalysts (WO_3 /Zr-SBA-15) and WO_3 and ZrO_2 impregnated SBA-15 catalysts (WZ-SBA15) were prepared. The effect of calcination temperature was investigated by calcining the WO_3 /Zr-SBA15 catalysts at two different temperatures. Esterification reaction was performed in a 100 ml glass batch at a temperature of 162 °C in mesitylene under N_2 atmosphere.

All of the SBA-15 based catalysts had mesopores and Zr was incorporated into SBA-15 without destroying its hexagonal structure. It was found that, the most important factor that affects the activity of the catalyst was the acidity of the catalyst. The increase in the loading amount of WO_3 resulted in a decrease in the acidity of the catalysts. This was attributed to the formation of WO_3 crystals at high loading. The amount of WO_3 crystals decreased by the increase of the calcination temperature which enhanced the acidity of the catalysts.

Different activities were obtained over the prepared catalysts. Cetyl palmitate was obtained as the only product over all the catalysts. High cetyl alcohol conversions were obtained over Zr-SBA15-08 (64,3 %), Zr-SBA15-10 (62,9 %) and WZSBA08-15-8 (42,0 %). Zr-SBA15-08 catalyst was found to be reusable without a significant decrease in its activity. The effect of catalyst amount, reactant mole ratio and reaction time was investigated over Zr-SBA15-08 catalyst. It was observed that the conversion of cetyl alcohol increased by increasing the catalyst amount and reactant mole ratio as expected. As a result, Zr-SBA15-08 was found to be an active, selective and reusable catalyst for esterification of palmitic acid and cetyl alcohol.

Keywords : Esterification, Cetyl Palmitate, Palmitic Acid, Cetyl Alcohol, Tungsten, Zirconia, SBA-15

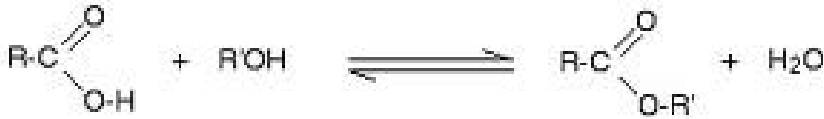


1. GİRİŞ

Yağ asidi esterleri gıda ve tekstil endüstrisinde emülgatör, yağlama maddeleri için ham madde olarak, plastikler için yağlayıcı madde olarak, mekanik işlemler için boya ve mürekkep katkı maddesi, kişisel bakım ürünlerinde yumuşatıcı, parfüm için yüzey aktif madde ve temel malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca tarım endüstrisi için çözücü, yardımcı çözücü ve yağ taşıyıcı olarak da kullanılırlar [9]. Setil esterler stearik asit, palmitik asit, miristik asit gibi yağ asitlerinin setil alkol ile esterifikasyonu sonucunda oluşan yağ esterlerdir. Bu sentetik esterler kozmetikte yaygınlıkla kullanılan balina mumlarına karşın hayvan dostu bir alternatif olmaktadır. Setil esterler çevre dostu olmaları, biyolojik olarak indirgenebilmeleri, düşük toksisite ve iritasyon özellikleri nedeniyle kozmetik endüstrisinde ve kişisel bakım ürünlerinde ham madde olarak yaygınlıkla tercih edilmektedir. Özellikle şampuanlar, saç bakım ürünleri, cilt bakım ürünleri, kremler, deodorantlar, rujlar vb ürünlerin üretiminde kullanılmaktadırlar. Hammadde olarak kullanılan setil esterler ülkemizde yurt dışından ithal edilmektedir.

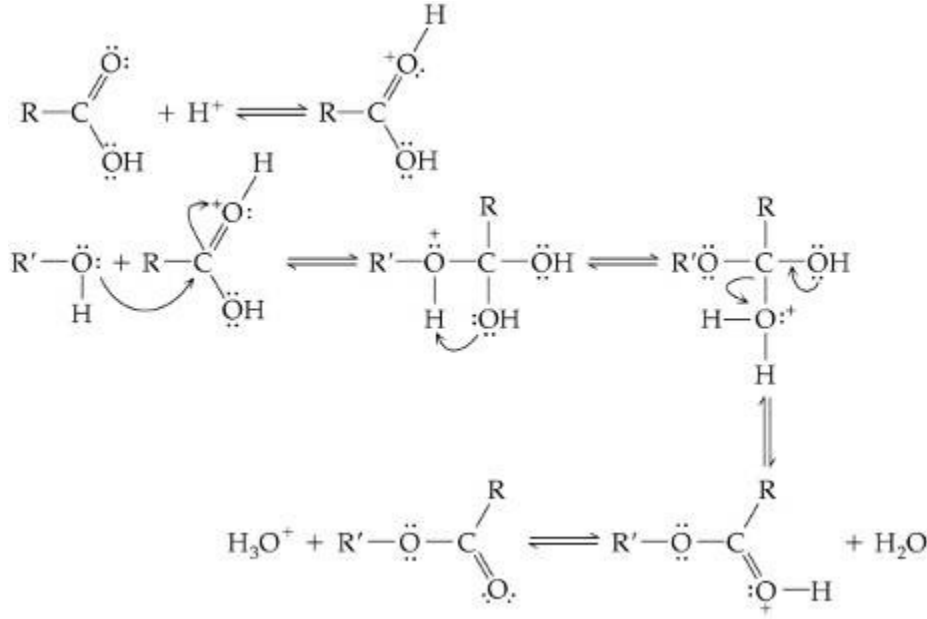
Projemizde kozmetik endüstrisi için en önemli setil esterlerden biri olan setil palmitatın üretimi için setil alkolün palmitik asit ile esterifikasyon tepkimesi çalışılmıştır. Palmitik asit $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$ molekül formülüne sahip doymuş bir yağ asididir. Bu yağ asidi hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalarda en yaygın bulunan yağ asididir. Setil alkol ise 16 karbonlu bir yağ alkolüdür ve kozmetik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir alkoldür.

Yağ asidi esterleri karboksilik yağ asitlerin alkoller ile esterifikasyonu sonucunda oluşurlar. Tepkime asidik katalizörler ortamında gerçekleştirilir ve ürün olarak yağ asidi esteri ve su meydana gelir:



Esterifikasyon tepkimeleri ekzotermik, geri dönüşümlü ve yavaş gerçekleşmektedir. Bu nedenle tepkimenin veriminin artırılabilmesi için oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması ya da stokiometrik oranlardan fazla miktarda asit ve alkol beslemesi gerekmektedir. Tepkime sıcaklığı, tepkimedeki kullanılan asit ve alkolün zincir uzunlukları ve dallanmaları, kullanılan katalizör tipi ve miktarı ve çözücü tepkimeyi etkileyen diğer faktörlerdir [12].

Esterleşmenin asit katalizörler varlığında gerçekleşmesi durumunda tepkime mekanizması Fischer esterifikasyonu ile gösterilir. Bu tepkime mekanizmasının adımları aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 1. Fischer esterifikasyon mekanizması [12]

Tepkimenin başında karboksilik asitin karbonil grubuna ortamda bulunan katalizörün yardımı ile bir hidrojen atomu katılmasıyla bir karbokatyon oluşur. Bu basamak aynı zamanda asit katalizörlü esterleşme isminin verilesinin sebebidir. Sonraki basamakta karbokatyon ortamdaki nükleofil kavrayarak yapısına katar ve eş zamanlı olarak karbokatyonun yapısına eklenen nükleofilden bir hidrojen atomu koparak karbokatyon üzerinde bulunan alkole katılır. Son basamağın ilk etabında suyun ve ikinci etapta da hidrojenin molekülden ayrılması sonucunda esterleşme tamamlanmış olmaktadır.

Endüstriyel uygulamalarda esterifikasyon tepkimelerinde yaygınlıkla derişik homojen asit katalizörler kullanılmaktadır. Ancak homojen asit katalizörlerin kullanıldığı sistemlerde; paslanma, katalizörün tepkime karışımından ayrıştırılıp yeniden kullanılmasının zorluğu, çevresel problemler, atık kontrolü ve yüksek miktarda reaktant kullanılması gereksinimi gibi bir çok çevresel ve ekonomik problem ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle esterifikasyon tepkimesi için aktif, kararlı, çevre dostu ve yeniden kullanılabilir katı asit katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Literatürde esterifikasyon tepkimeleri için katı asit katalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalarda asidik reçineler, zeolitler, sülfonlanmış zirkonyalar gibi katalizörler incelenmiştir. Ancak uzun karbon zincirli yağ asitleri ve yağ alkollerinin esterifikasyonu hakkında katalizörlerin hazırlanma metotlarının ve koşullarının detaylı olarak incelendiği çalışmaları bulunmamaktadır.



Projemizde setil palmitat üretimi için kullanılabilir aktif, seçimli, kararlı ve yeniden kullanılabilir katı asit katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda farklı metot ve koşullar ile tungsten ve zirkonya içeren katalizörler hazırlanarak, palmitik asitin setil alkol ile esterifikasyonunda test edilmiştir.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Yağ asidi esterlerinin üretiminde yaygınlıkla derişik sülfirik asit, fosforik asit ya da heteropoli asitler gibi homojen asit katalizörler kullanılmaktadır. Ancak bu katalizörler ile çalışılmasının paslanma, suya yüksek duyarlılık, katalizörün geri dönüşümünün zorluğu, çevresel problemler, atık kontrolü zorluğu ve yüksek miktarda reaktan gereksinimi gibi çeşitli dezavantajları bulunmaktadır [9,10,3].

Son yıllarda yağ asitlerinin esterifikasyonunda heterojen asit katalizörlerin kullanımı üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır. Ancak başarı karbon sayısı 10 dan az olan asit ya da alkoller ile sınırlı kalmıştır [9]. Bu çalışmalarda kullanılan katı asit katalizörlerden bazıları tungsten yüklenmiş zirkonya [14], farklı destek malzemeleri (ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , aktif karbon) üzerine emdirilmiş heteropoli asitler [6], zirkonyum sülfat yüklü mezogözenekli silikalar [6] ve sülfatlanmış mezogözenekli silikalar [7], zeolitler ,asidik reçineler (Nafion, Amberlyst) [3] ve zirkonyum sülfat yüklü aktif karbonlardır [7].

Nafion ve Amberlyst gibi reçineler güçlü asidik özelliklere sahiptir. Ancak organik çözücüler içerisinde şişmeleri ve yüksek tepkime sıcaklıklarında kullanılamamaları nedeniyle yağ asidi esterifikasyonlarında kullanıma uygun değildir [8]. Zeolitler mikrogözenekli yapıya sahip olduklarından uzun zincirli yağ asitleri ve yağ alkollerini gibi reaktantlar için elverişli değildir. Heteropoli asit katalizörlerin ise yüksek aktiviteye sahip oldukları ancak tekrar kullanıldıklarında katalizör üzerinde suyun adsorblanması ve aktif maddelerin tepkime karışımında çözülmesi sonucunda verimin yüksek miktarda düştüğü görülmüştür [15].

Sonuç olarak setil esterler gibi uzun karbon zincirli yağ asidi ve yağ alkollerinin esterifikasyonunda kullanılabilecek aktif, seçimli ve tekrar kullanılabilir katı asit katalizörlere ihtiyaç vardır. Literatürdeki çalışmalarda, farklı katı asit katalizörler arasından aktiflik ve yeniden kullanılabilirlik açısından tungsten yüklenmiş zirkonyalar umut verici sonuçlar göstermektedir. WO_3 - ZrO_2 katalizörler sülfatlanmış zirkonyalara göre daha az aktif olmalarına rağmen, yüksek tepkime sıcaklıklarında daha az deaktive olmaları ve yeniden kullanıldıklarında daha kararlı olmaları gibi avantajları ile üstün gelmektedir [11]. Tungsten yüklenmiş zirkonyaların katalitik merkezlerinin özellikleri hazırlama metoduna, yüklenen tungsten miktarına ve kalsinasyon sıcaklığına göre değişmektedir [4].

Vartuli vd. (1999) tungstenli zirkonya katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan metotların asitlik üzerine etkilerini incelemek için yaptıkları çalışmada emdirme ve birlikte çöktürme metotlarını karşılaştırmıştır. Çalışma sonucunda birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan WO_3 - ZrO_2

katalizörlerin emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlere kıyasla daha fazla asit merkezine ve aynı zamanda daha yüksek yüzey alanına sahip oldukları bulunmuştur. Ayrıca birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde, yüksek asitlik ve yüzey alanı için istenen tetragonal zirkonya fazının kararlılığının da arttığı görülmüştür [17]. Santiesteban vd. (1997) tarafından yapılan benzer bir çalışmada da benzer bulgular elde edilmiş ve bunlara ek olarak tungsten miktarının artırılmasının tetragonal zirkonya fazının daha kararlı hale gelmesini sağladığı sonucuna varılmıştır [16]. Tungsten yüklü zirkonya katalizörlerin dezavantajı ise düşük yüzey alanına sahip olmalarıdır [1]. Yüzey alanının artırılması için WO_3/ZrO_2 mezogözenekli malzemeler üzerine yüklenebilir [18, 13]. İnorganik mezogözenekli silikalar yüksek yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek büyüklükleri, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı grupların yapıya yüklenmesi ile modifiye edilebilme olanağı gibi sebeplerden ötürü katalik uygulamalarda dikkat çekmektedir [8].

Morales vd. (2010) Zr katkılı MCM-41 üzerine WO_3 emdirilmesi yöntemiyle hazırlanan katalizörler üzerinde oleik asidin metanol ile esterifikasyonu tepkimesini çalışmışlardır [13]. Bu çalışmada farklı kalsinasyon sıcaklıkları ve W yükleme miktarları parametre olarak çalışılmıştır. Sonuç olarak kütlece 15% - 20% WO_3 yüklü olan ve 700 °C de kalsine edilmiş katalizörlerin asidite ve aktiflik değerlerinin yüksek olduğu, 100% e yakın dönüşüm sağladığı ve dört defaya kadar yüksek bir aktivite kaybına uğramaksızın yeniden kullanılabilirdiği görülmüştür.

Mantri vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada karbon sayısı 10 ile 18 arasında değişen yağ asitleri (kaprik asit, laurik asit, miristik asit, palmitik asit ve stearik asit) ile yağ alkollerinin (kapril alkol, lauril alkol, miristil alkol, setil alkol ve stearil alkol) esterifikasyonun, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ homojen katalizör ve $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 'nin farklı destek malzemeleri üzerine emdirilmesiyle elde edilen heterojen katalizörler üzerinde çalışılmıştır [9]. Esterifikasyon tepkimesi farklı çözücü (mesitilen, benzen, toluen, m-ksilen gibi) ortamlarında azeotropik koşullarda üretilen suyun uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Destek malzemesi olarak mezogözenekli silikalar (MCM-41, FSM-16, SBA-15), amorf silika, alumina, zirkonya ve aktif karbon kullanılmış ve en iyi sonucun mezogözenekli silika malzemeler ile elde edildiği gözlenmiştir. Bunun nedenleri olarak bu malzemelerin yüzey alanlarının yüksek olması, gözenek hacimlerinin büyük olması, hidrofobik özellikte olduklarından tepkime sonucu oluşan suyu yapıdan uzak tutmaları gösterilmiştir. Yağ asidi ve alkollerin karbon zincirinin uzunluğunun artmasıyla tepkimenin daha yavaş gerçekleştiği ve daha düşük verim elde edildiği görülmüştür. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 'in mezogözenekli destek malzemelerine emdirilmesi sonucu elde edilen katalizörlerin, homojen katalizörün miktarının yarısı kadar kullanılmasına rağmen tepkimede aynı seviyede verim elde edilebildiği görülmüştür. Verim ve tepkime sıcaklığı bakımından en uygun çözücünün mesitilen olduğu bulunmuştur. $ZrOCl_2(20)/MCM-41$ katalizörünün 4 defa tekrar kullanımında aktivitesini



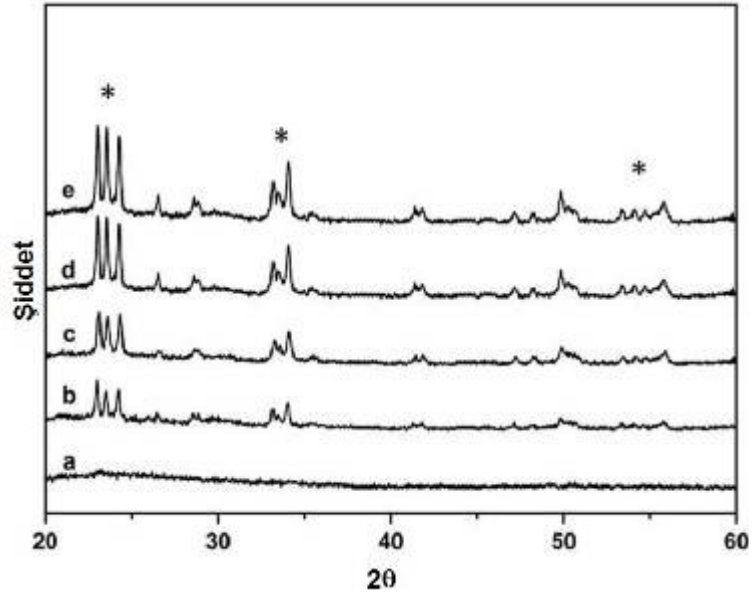
koruduğu gözlenmiştir. Bu, zirkonyanın yüksek yüzey alanına sahip MCM41 üzerinde iyice dağılarak iyi bir kontak oluşmasına ve hidrofobik silika yüzeyinin esterifikasyon esnasında oluşan suyu uzaklaştırmasına bağlanmıştır.

MCM-41'in düşük hidrotermal kararlığa sahip olması ve diğer mezogözenekli silikalara kıyasla daha küçük gözenekleri (2-3.5 nm çapında) nedeniyle son zamanlarda SBA ailesinden olan mezogözenekli malzemeler dikkat çekmektedir. Özellikle 2 boyutlu hekzagonal yapıya sahip olan SBA-15 yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi, güçlü hidrotermal kararlılık, modifiye edilebilir gözenek boyutları gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır [18]. Zr içeren SBA-15 iyi katalitik özellikler göstermekte aynı zamanda destek malzemesi olarak da kullanılabilir. Du vd. (2009) SBA-15 yapısına Zr yerleştirilerek hazırlanan Zr-SBA-15 lerin kaynayan suda ve buhar altında mükemmel hidrotermal stabiliteleri olduğunu belirlemişlerdir [2]. Yüksek miktarda Zr içeren SBA-15 'ler genelde esterifikasyon tepkimelerinde çok iyi aktivite göstermektedirler.

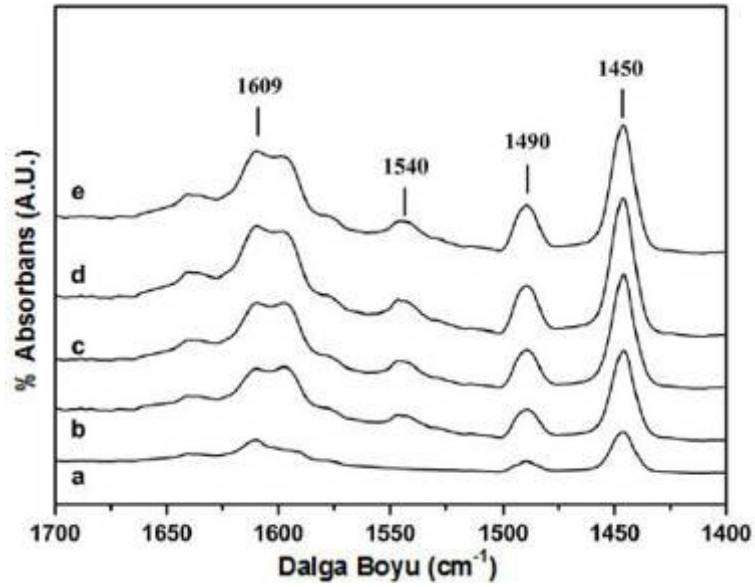
Zhang vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada Zr-SBA-15 üzerine WO_3 emdirilmesi ile yüksek asitliğe sahip mezogözenekli katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörler için kütlece %15 ile %35 arasında WO_3 yüklemeleri yapılmış ve kalsinasyon sıcaklığının etkisini görmek için katalizörler 650 °C, 700 °C ve 800 °C de kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörün XRD desenleri Şekil 2 de verilmiştir. 15WZS973 olarak adlandırılan %15 WO_3 içeren ve 700 °C de kalsine edilmiş olan katalizör WO_3 kristallerine dair pik göstermemiştir. Bunun sebebi WO_3 in malzeme üzerinde düzgün biçimde yayılması ile açıklanmıştır [18].

Bu çalışmada hazırlanan katalizörlerin asitlik merkezlerinin tayini için piridin adsorplanan katalizörlerin FTIR analizler yapılmıştır. Elde edilen spektrum Şekil 3 te verilmiştir. Tüm katalizörlerde Lewis ve Brønsted asit merkezlerine rastlanmıştır. Sonuçlar WO_3 yükleme miktarının artmasıyla Lewis asit merkezlerinin arttığını göstermiştir.

Literatürdeki bu bilgilerin ışığında projemiz için Zr katkılı SBA-15 (Zr-SBA-15), tungsten yüklü Zr-SBA-15 (WO_3 /Zr-SBA-15), tungsten ve zirkonya yüklü SBA-15 ve WO_3 -ZrO₂ katalizörler hazırlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının da katalizör sentezinde bir parametre olarak çalışılmasına karar verilmiştir.



Şekil 2. WO₃/Zr-SBA-15 katalizörlerin XRD desenleri a-15WZS973, b-20WZS973, c-25WZS973, d-30WZS973 and e-35WZS973 [18]



Şekil 3. Piridin adsorplanan WO₃/Zr-SBA-15 katalizörlerin FTIR spektrumları a-Zr-SBA-15, b-20WZS923, c-20WZS973, d-20WZS1073, e-30WZS1073 [18]



3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Katalizörlerin Hazırlanması

3.1.1 WO₃-ZrO₂ Katalizörler

WO₃-ZrO₂ katalizörlerin hazırlanması için birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. WO₃ miktarı kütlece %15 ve %20 olacak şekilde katalizörler hazırlanmıştır. Kütlece %15 WO₃ içeren katalizör için 0,75 g amonyum metatungstat hidrat 6 ml de-iyonize suda çözünmüştür. Diğer yandan 8,94 g ZrOCl₂.8H₂O ile 125,45 ml lik sulu çözelti hazırlanmıştır. Kütlece %20 WO₃ içeren katalizör için ise 1 g amonyum metatungstat hidrat 8 ml de-iyonize suda çözünmüştür. Diğer yandan 8,25 g ZrOCl₂.8H₂O ile 116,36 ml lik sulu çözelti hazırlanmıştır. Her iki miktar için de hazırlanan amonyum metatungstat hidrat ve zirkonil klorid sulu çözeltileri karıştırılarak 2 saat süreyle geri döndürmeli kondenserli düzenekte kaynatılmıştır. Ardından çözelti oda koşullarında soğutulduktan sonra damla damla amonyum hidroksit eklenerek pH 9,5 a getirilmiş ve jelimsi bir çökelti elde edilmiştir. Elde edilen jelimsi çökelti oda koşullarında 24 saat bekletilmiş ve sonra de-iyonize su ile yıkanıp 110 °C fırında gece boyunca kurutulmuştur. Kalsinasyon 700 °C de 3 saat süreyle hava akışı altında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerden kütlece %15 WO₃ içeren katalizör WZ15, kütlece %20 WO₃ içeren katalizör ise WZ20 olarak kodlanmıştır ve raporumuzda da bu kısaltmalar ile belirtilecektir.

3.1.2 Zr-SBA-15 Katalizörleri

Yapısına değişik miktarlarda Zr yerleştirilmiş SBA-15 destek malzemelerinin sentezlenmesi pluronik P123, tetraetilortosilikat ve zirkonyumoksiklorit oktahidrat kullanılmıştır. Katalizörler farklı P123:Si:Zr:H₂O atomik oranlarında (0,017:1:0,08:220 ve 0,017:1:0,1:220) konsantrasyonlar içeren sentez karışımları ile hazırlanmıştır. Bu katalizörler sırasıyla Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 olarak adlandırılmıştır.

Zr-SBA15-08 için 5 g P123 150 ml de-iyonize suda 37 °C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak çözünmüştür. Diğer yandan 1,311 g ZrOCl₂.8H₂O kullanılarak 50 ml lik sulu çözelti hazırlanmıştır. P123 çözüldükten sonra çözeltiliye 11,53 ml TEOS eklenmiştir. TEOS 'un ardından ZrOCl₂.8H₂O sulu çözeltisi de eklendikten sonra sentez karışımı 24 saat süreyle 37 °C sürekli karıştırılarak bekletilmiştir. 24 saat sürenin ardından elde edilen jel teflon otoklava alınarak 90 °C de 24 saat bekletilmiştir. Otoklavdan çıkartılan jel santrifüj ile ayrılıp, de-iyonize su ile yıkanmıştır. Hazırlanan Zr-SBA-15 oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kalsine edilmiştir. Kalsinasyon için fırının sıcaklığı 2 °C/dk hız ile 800 °C ye ısıtıldıktan sonra kuru hava akışı altında 800 °C de 4 saat tutulmuştur.



Zr-SBA15-10 hazırlanması için de aynı prosedür uygulanmıştır. Sadece $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ sulu çözeltisi için kullanılan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ miktarı 1,311 g yerine 1,639 g olarak alınmıştır. Bu oranda hazırlanan Zr-SBA-15 destek malzemesi Zr-SBA15-10 olarak kodlanmıştır ve raporumuzun devamında bu kısaltma kullanılacaktır.

3.1.3 WO_3 /Zr-SBA-15 Katalizörleri

Bir önceki aşamada hazırlanan Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 malzemeleri üzerine kütlece %15 ve %20 lik WO_3 yüklemeleri emdirme yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntemde WO_3 kaynağı olarak amonyum metatungstat hidrat kullanılmıştır. %15 lik yükleme için 1 g Zr-SBA-15 üzerine 0,188 g amonyum metatungstat hidrat ile hazırlanan 4 ml sulu çözelti eklenmiştir. WO_3 nin düzgün dağılması için karışım ultrasonik banyoda 5 dk bekletildikten sonra 110 °C de 12 saat kurutulmuştur. %20 lik yükleme için de aynı prosedür uygulanmıştır. Ancak amonyum metatungstat hidrat çözeltisi 0,251 g amonyum metatungstat hidratin 4 ml de-iyonize suda çözünmesi ile hazırlanmıştır. Kurutulmuş katalizörler 700 °C ve 800 °C de 3 saat süreyle kuru hava akışı altında kalsine edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan katalizörlerin kodlamaları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Raporumuzun devamında Tablo 1 de verilen kısaltmalar kullanılacaktır.

Tablo 1. WO_3 yüklenmiş Zr-SBA-15 katalizörler

WZSBA08-15-7	15 % WO_3 yüklenmiş Zr-SBA15-08 700 °C kalsinasyon
WZSBA08-15-8	15 % WO_3 yüklenmiş Zr-SBA15-08 800 °C kalsinasyon
WZSBA10-15-7	15 % WO_3 yüklenmiş Zr-SBA15-10 700 °C kalsinasyon
WZSBA10-15-8	15 % WO_3 yüklenmiş Zr-SBA15-10 800 °C kalsinasyon
WZSBA08-20-7	20 % WO_3 yüklenmiş Zr-SBA15-08 700 °C kalsinasyon
WZSBA08-20-8	20 % WO_3 yüklenmiş Zr-SBA15-08 800 °C kalsinasyon
WZSBA10-20-7	20 % WO_3 yüklenmiş Zr-SBA15-10 700 °C kalsinasyon
WZSBA10-20-8	20 % WO_3 yüklenmiş Zr-SBA15-10 800 °C kalsinasyon



3.1.4 Silinize Edilmiş Zr-SBA15-08 Katalizörü

Projemizde hazırlanan katalizörlerden aktivite sonuçları yüksek olan Zr-SBA15-08 katalizörünün hidrofilik ve hidrofobik özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla aminopropiletoksisilan ile modifiye edilmiştir.

Modifikasyon için aminopropiltrioksisilan (Fluka) ve toluen (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Toluene öncelikle 3 Å moleküler sieve ile 20 saat karıştırılarak kurutulmuştur. Ardından 1 g Zr-SBA15-08 üzerine 4 ml aminopropiltrioksisilan ve 50 ml kuru toluen eklenmiştir. Bu işlemler azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan karışım yarım saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra karışım 120 °C sıcaklıkta geri dönüştürücülü koşullarda azot altında 20 saat karıştırılmış ve adsorpsiyon sağlanmıştır. Karışım süzöldükten sonra elde edilen katalizör 6 kez kurutulmuş toluen ile yıkanıp süzölmüştür. Son olarak 110 °C de 12 saat kurutmanın ardından 550 °C de 3 saat kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. Elde edilen katalizör Si-ZrSBA-15 olarak kodlanmıştır.

3.1.5 WO₃ ve ZrO₂ Emdirilmiş SBA-15 Katalizörleri

SBA-15 sentezi için P123, TEOS, ve HCl kullanılmıştır. 4 g P123 30 g de-iyonize su ve 120 g 2 M HCl çözeltisi içinde 35 °C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak çözünmüş ve berrak bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltiye 8,5 g TEOS eklenmiş ve 20 saat boyunca 35 °C sıcaklıkta karıştırılarak bekletilmiştir. 20 saat sonunda elde edilen jel teflon otoklava alınarak 80 °C de gece boyunca bekletilmiştir. Ardından otoklavdan çıkartılan jel santrifüje edilerek de-iyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan katalizör oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kalsine edilmiştir. Kalsinasyon için fırının sıcaklığı 1 °C/dk hız ile 500 °C ye çıkartılmış ve kuru hava akışı altında 500 °C de 6 saat süre ile kalsinasyonu yapılmıştır.

SBA-15 üzerine WO₃ ve ZrO₂ yüklemeleri emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. WO₃/Zr-SBA-15 katalizörlerin karakterizasyon sonuçları Brønsted asit merkezlerinin Zr katkısı ile arttığını göstermiştir. Diğer yandan WO₃ miktarı Lewis asit merkezlerini arttırmaktadır. Tepkimemiz için aktif olan asit merkezleri Brønsted asit merkezleri olduğundan SBA-15 üzerine yapılacak yüklemelerde ZrO₂ miktarı kütlece %10 olarak seçilmiştir. WO₃ ise iki farklı miktarda (kütlece %5 ve %10) yüklenmiştir.

Emdirme işlemleri için 1 g SBA-15 üzerine gerekli konsantrasyonlarda hazırlanan 4 ml WO₃ ve ZrO₂ sulu çözeltileri eklenmiştir. Düzgün yayılım sağlanması için karışımlar ultrasonik banyoda 5 dk bekletildikten sonra 110 °C de 12 saat kurutulmuştur. Kalsinasyon işlemi 550 °C sıcaklıkta 3



saat süreyle yapılmıştır. Bu yöntemle hazırlanmış olan katalizörlerin etiketlemeleri Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. SBA-15 üzerine WO₃ ve ZrO₂ emdirilmesi ile hazırlanan katalizörler

W5Z10-SBA15	5 % WO ₃ ve 10% ZrO ₂ yüklenmiş SBA-15
W10Z10-SBA15	10 % WO ₃ ve 10% ZrO ₂ yüklenmiş SBA-15

3.2 Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.2.1 BET Analizleri

Azot fizisorpsiyon çalışmaları Micromeritics ASAP 2010 cihazında yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin öncesinde WO₃ yüklenmiş Zr-SBA-15 katalizörlere 200 °C de 2 saat, WO₃-ZrO₂ katalizörlere ise 200 °C de 4 saat degaz uygulanmıştır. Azot adsorpsiyonu 77 K de yapılmıştır.

3.2.2 NH₃-TPD Analizleri

Hazırlanan katalizörlerin asitlikleri NH₃-TPD metodu ile belirlenmiştir. NH₃-TPD analizleri için Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer Instrument kullanılmıştır.

WO₃ yüklenmiş Zr-SBA-15 katalizörlerin NH₃-TPD analizleri için 100 mg örnek He akışı altında 5 °C/dk hızla 500 °C ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta yarım saat 70 ml /dk He akışı altında bekletildikten sonra yine 5 °C/dk hızla sıcaklığı 60 °C ye düşürülmüştür. 60 °C sıcaklıkta 30 ml/dk hız ile %5 NH₃ içeren He gazı karışımı yarım saat süreyle geçirilmiştir. Fiziksel olarak adsorplanan NH₃ 'ün uzaklaştırılması için 70 ml/dk hızla akan He gazı ile örnek 2 saat süreyle süpürülmüştür. Son olarak NH₃ 'ün desorpsiyonu için sıcaklık 10 °C/dk hız ile 700 °C ye kadar çıkartılmıştır. NH₃-TPD analizi boyunca TCD sinyali kaydedilmiştir.

WO₃-ZrO₂ katalizörlerin NH₃-TPD analizleri için 100 mg örnek He akışı altında 4 °C/dk hızla 400 °C ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 1 saat 70 ml /dk He akışı altında bekletildikten sonra 1 °C/dk hızla sıcaklığı 100 °C ye düşürülmüştür. 100 °C sıcaklıkta 25 ml/dk hız ile %5 NH₃ içeren He gazı karışımı 40 dk süreyle geçirilmiştir. Fiziksel olarak adsorplanan NH₃ 'ün uzaklaştırılması için 40 ml/dk hızla akan He gazı ile 2 saat devamında ise 20 ml/dk ile 250 dk süreyle süpürülmüştür. Son olarak NH₃ 'ün desorpsiyonu için sıcaklık 10 °C/dk hız ile 700 °C ye kadar çıkartılmıştır. NH₃-TPD analizi boyunca TCD sinyali kaydedilmiştir.

3.2.3 Yapısal FTIR Analizleri

Sentezlenen SBA-15 ve Zr-SBA-15 malzemelerin yapısal analizleri FTIR spektroskopisi metodu ile yapılmıştır. FTIR analizleri Shimadzu FTIR 8400S cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler için küttele %3 lük örnek içeren KBr tabletleri hazırlanmıştır. Hazırlanan tabletlerin spektrumları oda sıcaklığında $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte alınmıştır.

3.2.4 Piridin Adsorplanan Numunelerin FTIR Analizleri

Katalizörlerin asit bölgelerinin tipi ve gücünün belirlenmesi için piridin adsorplanan tozların FTIR analizleri yapılmıştır. Analiz için numune örnek hücrelerine konularak vakum altında $4 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ hız ile $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ye ısıtılmıştır. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ de 2 saat bekletildikten sonra yine 4°C/dk hız ile $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ye soğutulmuştur. $120 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 30 dk süreyle piridin ile doyurulmuş azot gazı geçirilerek piridin adsorplanmıştır. Piridin absorpsiyonunun ardından, fiziksel olarak adsorplanan piridinlerinin uzaklaştırılması için örnek üzerinden 2 saat süreyle azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra küttele %4 lük piridin adsorplanmış numune içeren KBr tabletleri hazırlanmıştır. Hazırlanan tabletlerin spektrumları oda sıcaklığında $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte alınmıştır.

3.2.5 XRD Analizleri

Katalizörlerin kristal yapısı Philips X'Pert Pro cihazında $\text{CuK}\alpha$ ışınları ile yapılmıştır. Tarama açısı 2θ 5° ile 80° aralığındadır.

3.2.6 Düşük Açılı XRD Analizleri

SBA-15 ve Zr-SBA-15 malzemelerinin kristal yapılarının analizleri düşük açılı XRD metodu ile yapılmaktadır. Analizler ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima IV X-Işını Difraktometresi kullanılarak $\text{CuK}\alpha$ ışınları ile 2θ $0,5^\circ$ ile 80° aralığında yapılmıştır.

3.2.7 Raman Analizleri

$\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ katalizörlerin ve WO_3 yüklenmiş Zr-SBA-15 katalizörlerin Raman spektrum analizleri 514 nm Argon lazer ile 4 cm^{-1} , 2 cm^{-1} ve 1 cm^{-1} çözünürlüklerde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca WO_3 yüklenmiş Zr-SBA-15 katalizörlerin Raman analizlerinde 633 nm bandında Argon lazer kullanılmıştır ve ölçümler 4 cm^{-1} ve 2 cm^{-1} çözünürlüklerde gerçekleştirilmiştir.

3.2.8 XRF Analizi



Tepkime testlerinde iyi sonuç vermiş olan katalizörün kararlılığını belirlemek için elementel analizi XRF ile yapılmıştır. Bunun için Zr-SBA15-08 katalizörünün tepkime öncesi ve sonrasında içerdiği Zr miktarı belirlenmiştir. XRF analizi Spectro IQ II cihazı ile $\text{CuK}\alpha$ ışınları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3 Katalizörlerin Aktivite Testleri

Tepkime testleri 4 boyunlu yuvarlak tabanlı 250 ml hacimli cam reaktörde mesitilen içerisinde $162\text{ }^\circ\text{C}$ de gerçekleştirilmiştir. Reaktöre bir adet Dean Stark aparatı ve kondenser adapte edilmiştir. Reaksiyon karışımını tepkime sıcaklığına ısıtmak ve bu sıcaklıkta tutmak için sepetli manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır.

Tepkimelerde 25 ml mesitilen içerisine belirli miktarda katalizör eklenerek sıcaklığı $162\text{ }^\circ\text{C}$ ye ulaşana kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Diğer yandan reaktant olarak eş mollerde (6 mmol) kullanılan palmitik asit ve setil alkol oda sıcaklığında 15 ml mesitilen içinde karıştırılarak çözülmüştür. Reaktantların çözeltisinin $162\text{ }^\circ\text{C}$ ısıtılmış olan reaktöre eklenmesinin hemen ardından ilk örnek alınmıştır. Ardından 30 dk, 60 dk, 120 dk, 180 dk, 240 dk ve 360 dakikada örnekler alınmıştır. Örnekler ürün analizi yapılmaya kadar buzlukta saklanmıştır.

3.4 Ürün Analizleri

Ürün analizleri alev iyonizasyon dedektörü adapte edilmiş Agilent 6890N gaz kromatografi cihazında, Ultra -1 (25 m x 0.3 mm) kapiler kolonu ile gerçekleştirilmiştir. Ultra-1 kolonu projemizin birinci iş paketi kapsamında satın alınmıştır. Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonları palmitik asit, setil alkol ve setil palmitat standartları kullanılarak hazırlanan çözeltiler ile yapılmıştır. Tepkime testlerinde ve ürün analizi için hazırlanan gaz kromatograf standartlarında, palmitik asit (Sigma P0500), setil alkol (Fluka 52238), mesitilen (Aldrich 140864), setil palmitat (SP) (Sigma P0169) kullanılmıştır.

Ürün analizi için reaksiyon sırasında her defasında 0,5 ml lik örnekler alınarak viallere konulmuştur. Alınan örnekler santrifüje edildikten sonra diklorometan (Riedel 24233) ile 1/10 oranında seyreltilerek gaz kromatografi cihazına enjekte edilmiştir. Gaz kromatografın analiz koşulları : Enjeksiyon hacmi $1\text{ }\mu\text{L}$, enjeksiyon bloğu sıcaklığı $280\text{ }^\circ\text{C}$, dedektör sıcaklığı $320\text{ }^\circ\text{C}$, ilk fırın sıcaklığı $50\text{ }^\circ\text{C}$, sıcaklık artışı $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$, son fırın sıcaklığı $300\text{ }^\circ\text{C}$. Süre 35 dk. Split oranı 24,9/1 taşıyıcı He akış hızı $37,3\text{ ml}/\text{dk}$.



3.5 Katalizörlerin Rejenerasyonu ve Tekrar Kullanılması

Tepkime testlerinde en yüksek setil alkol dönüşümünü veren 3 katalizörün kararlılıkları ve tekrar kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Bunun için katalizörler filtrasyon ile tepkime karışımından ayrıldıktan sonra rejenerasyon işlemleri uygulanmıştır. Katalizörlerin rejenerasyonu için tepkime karışımından ayrılan katalizörler önce mesitilen ile daha sonra ise metanol ile ikişer kez yıkanmıştır. Her bir yıkama işlemi sırasında katalizör 30 dk çözgen içerisinde karıştırılmalı su banyosunda 40 °C de bekletilmiştir. Yıkama işlemi ardından filtre edilen katalizör oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 550 °C de 6 saat kalsine edildikten sonra tekrar kullanılmıştır.

3.6 Esterifikasyon Tepkimelerinde Farklı Parametrelerin Çalışılması

Projemizde en aktif ve kararlı olarak belirlenen katalizörümüz için , katalizör miktarı, reaktant mol oranı ve tepkime süresi parametre olarak çalışılmıştır. Katalizör miktarının çalışıldığı tepkime testlerinde 80 mg, 160 mg ve 320 mg katalizör standart tepkime koşullarında test edilmiştir. Reaktant mol oranı olarak palmitik asit: setil alkol oranı 1:1 ve 2:1 oranlarında test edilmiştir. Tepkime süresi testi için ise 6 saat, 12 saat ve 24 saatlik tepkime süreleri denenmiştir.

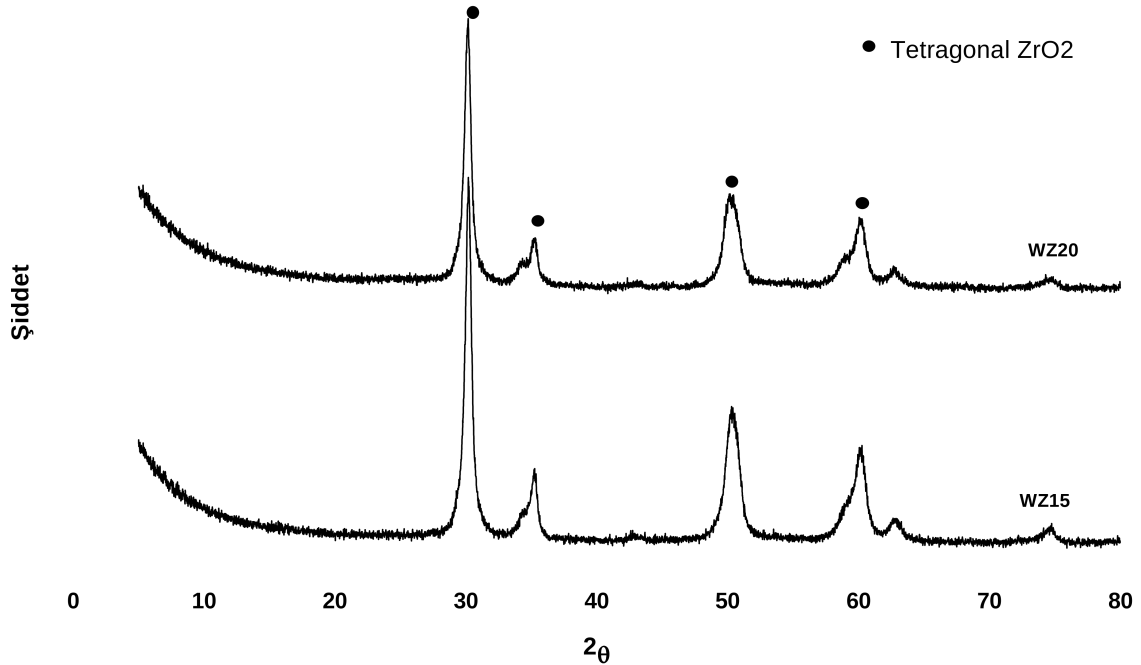
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Katalizör Karakterizasyonları

4.1.1 WO₃-ZrO₂ Katalizörleri

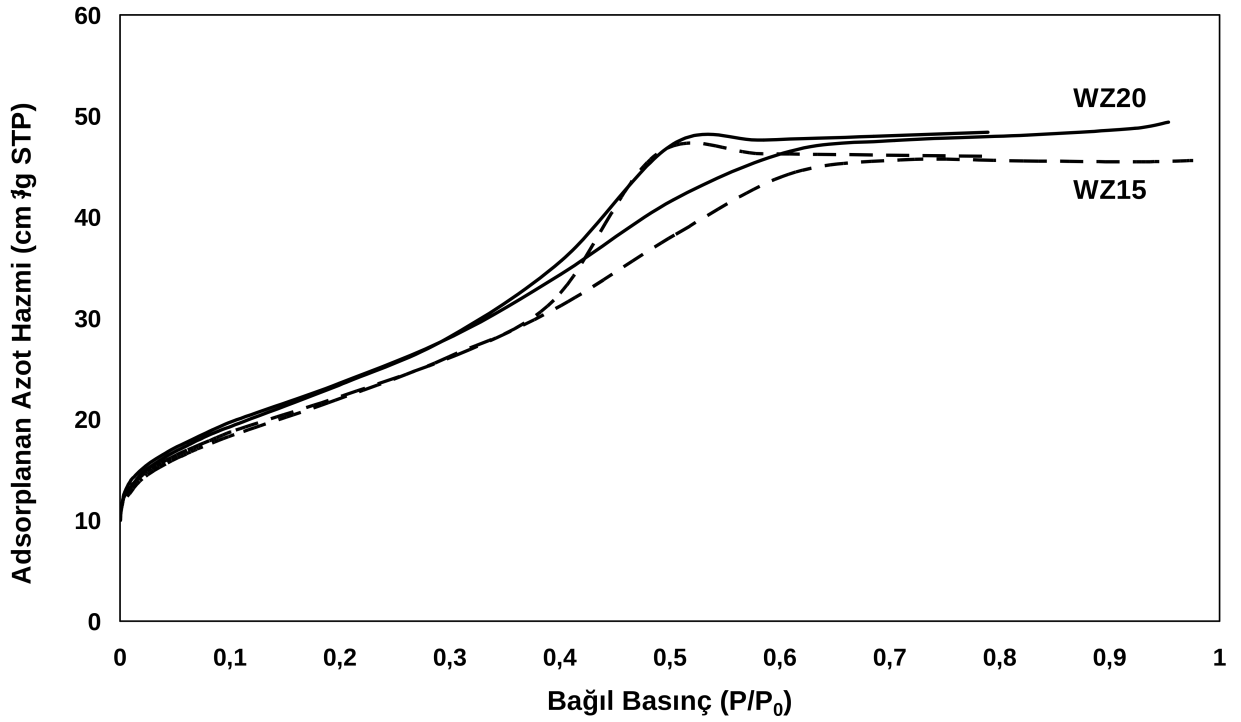
Hazırlanan WO₃-ZrO₂ katalizörlerin karakterizasyonları için XRD, BET, NH₃-TPD, ve Raman spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

WZ15 ve WZ20 katalizörlerinin X Işını Kırınım spektrumları Şekil 4 de verilmiştir. XRD grafiğinde görüldüğü gibi WO₃-ZrO₂ katalizörlerde sadece tetragonal zirkonya fazı görülmüştür. Tungsten miktarının artması tetragonal zirkonya fazını da arttırmıştır.



Şekil 4. WZ15 ve WZ20 katalizörlerinin X ışını kırınım spektrumları

WZ15 ve WZ20 katalizörlerin azot adsorpsiyon analizlerinin sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermeleri Şekil 5 te verilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek boyutları ve gözenek hacmi Tablo 3 de verilmiştir. Katalizörlerin 31 Å gözenek çapına sahip oldukları bulunmuştur. WZ15 katalizörünün BET yüzey alanı WZ20 katalizörünün BET yüzey alanından 6 m²/g kadar daha düşük çıkmıştır. Bu artış WO₃ miktarının artışının tetragonal zirkonya fazını arttırması ile açıklanabilir.

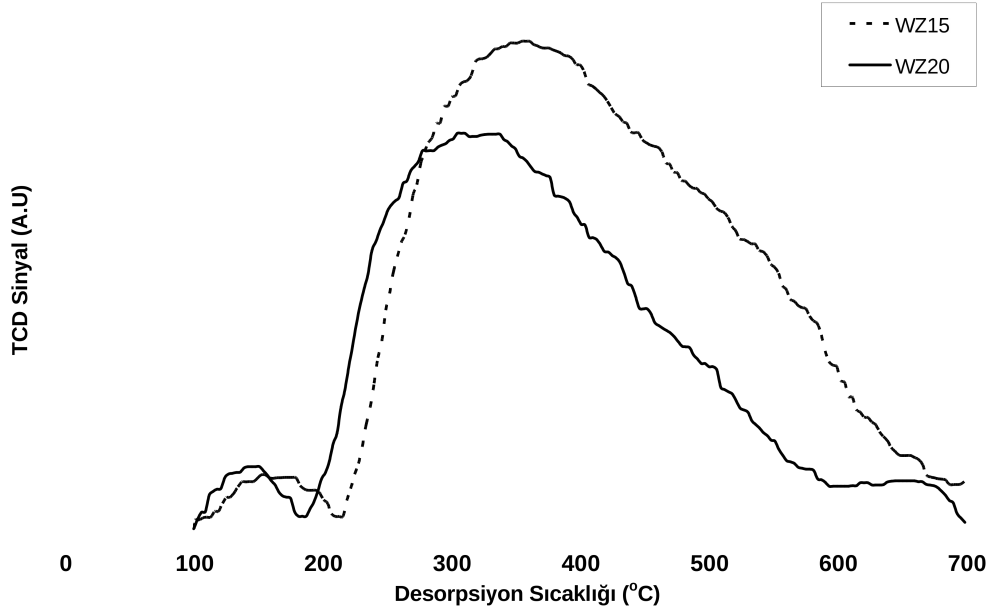


Şekil 5. WZ15 ve WZ20 katalizörlerinin azot adsorpsiyon izotermeleri

Tablo 3. WO₃-ZrO₂ Katalizörlerin N₂ Adsorpsiyon Sonuçları

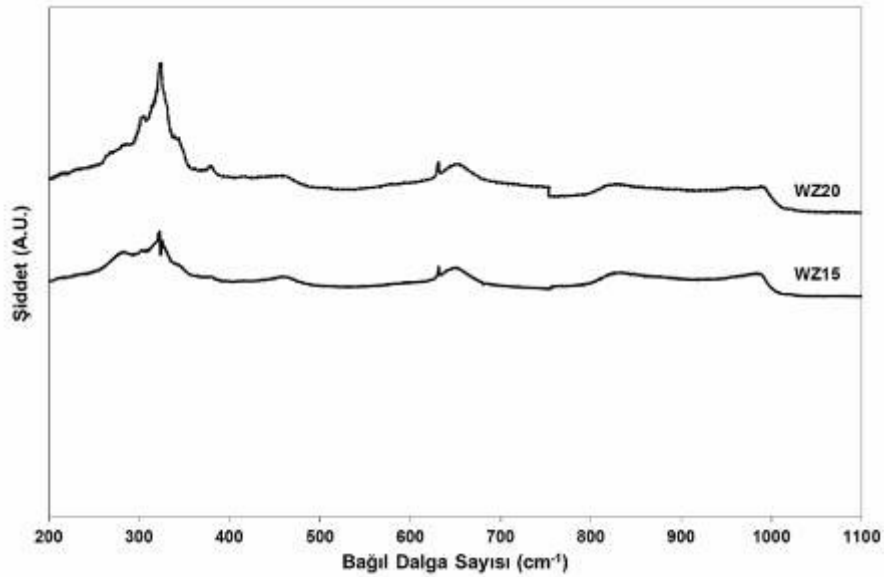
Katalizörler	Gözenek Çapı (BJH) (Å)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Dış Yüzey Alanı (m ² /g)
WZ15	31,85	0,061	81,30	79,93
WZ20	31,25	0,066	87,81	87,48

WO₃-ZrO₂ katalizörlerin NH₃-TPD analizleri sonuçları Şekil 6 da verilmiştir. Katalizörler asitlik dağılımları 150 ve 350 °C de olmak üzere iki pik göstermiştir. Piklerin altındaki alanlar katalizörlerin asitliklerini göstermektedir İki farklı pik katalizörlerde iki farklı güçte asidik merkezlerinin olduğunu göstermektedir. WZ15 katalizörünün asidik merkezlerinin sayısının WZ20 den daha fazladır. Bu sonuç, kütlece %15 lik yüklemenin daha iyi bir dağılım içinde olduğunu ve bunun sonucu ZrO₂ ile daha iyi bir etkileşimin olmasına bağlanabilir.



Şekil 6. WZ15 ve WZ20 katalizörlerinin NH₃-TPD profilleri

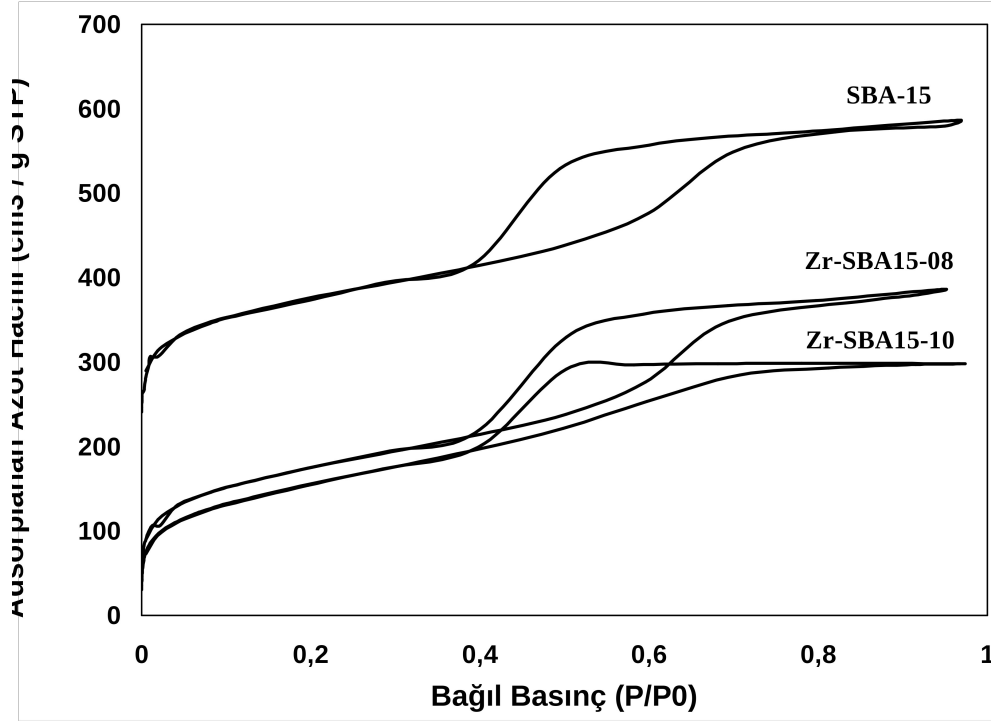
Şekil 7 de WZ15 ve WZ20 için Raman spektrumları gösterilmiştir. WZ15 ve WZ20 katalizörlerin Raman spektrumları incelendiğinde 323 cm⁻¹ ve 640 cm⁻¹ de görülen pikler yarı kararlı tetragonal ZrO₂ fazının karakteristik pikleridir. İki katalizörün spektrumları karşılaştırıldığında tungsten yüklenme miktarı kütlece %15 ten 20 ye çıkartıldığında, tetragonal ZrO₂ fazının da arttığı görülmektedir. Bu sonuç XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar ile de desteklenmektedir. Ayrıca her iki katalizöre ait spektrumlarda 993 cm⁻¹ de görülen bant tek katman halide yayılmış WO₃ ' ye ait karakteristik banttır [16].



Şekil 7. WZ15 ve WZ20 katalizörlerinin Raman spektrumları

4.1.2 Zr-SBA-15 Katalizörleri

Projemizde katalizörlerin destek malzemesi olarak SBA-15, Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 hazırlanmıştır. Zr-SBA-15 malzemeleri aynı zamanda katalizör olarak da kullanılmıştır. Bu malzemelerin azot adsorpsiyon izotermi Şekil 8 de verilmiştir. Her üç malzeme için de hegzagonal mezogözenekli yapıya işaret eden tip-4 izotermi ve histerisiz görülmüştür.



Şekil 8. SBA-15, Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 malzemelerinin azot adsorpsiyon izotermi

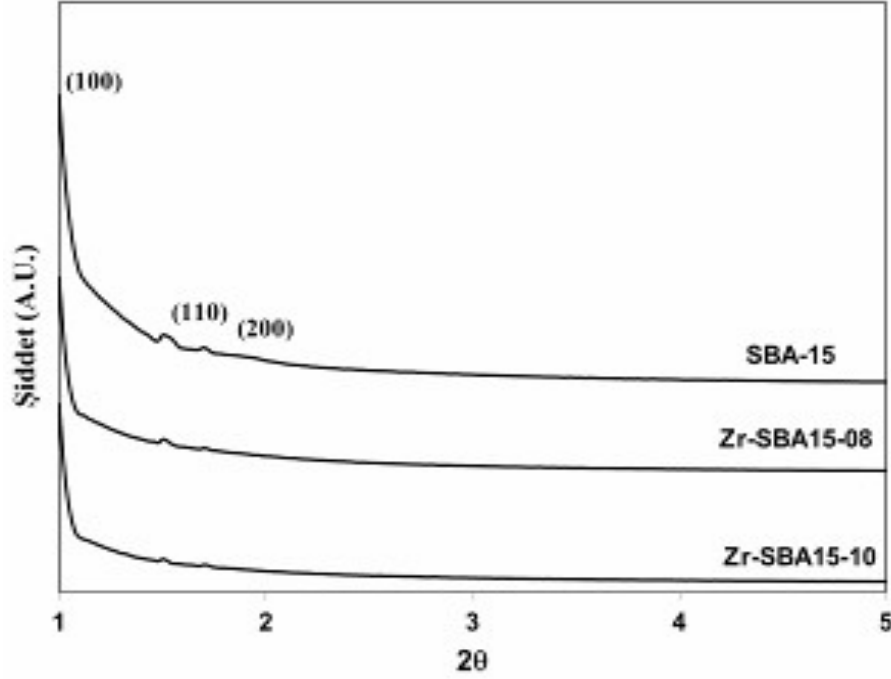
Malzemelerin yüzey alanları, gözenek çapları ve gözenek hacmi Tablo 4 de verilmiştir. Katalizörlerin gözenek çapları 55 Å ile 34,4 Å arasında değişmiştir. SBA-15 yapısına Zr katılması SBA-15 in yüzey alanını düşürmüştür ve yapıya giren Zr miktarı arttıkça yüzey alanında daha fazla bir azalma olmuştur.

Tablo 4. SBA-15 ve Zr-SBA-15 malzemelerin N₂ adsorpsiyon sonuçları

Katalizörler	Gözenek Çapı (BJH) (Å)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Dış Yüzey Alanı (m ² /g)
SBA-15	55,0	0,7	869,8	675,2
Zr-SBA15-08	42,4	0,4	600,3	530,2
Zr-SBA15-10	34,4	0,3	548,6	525,1

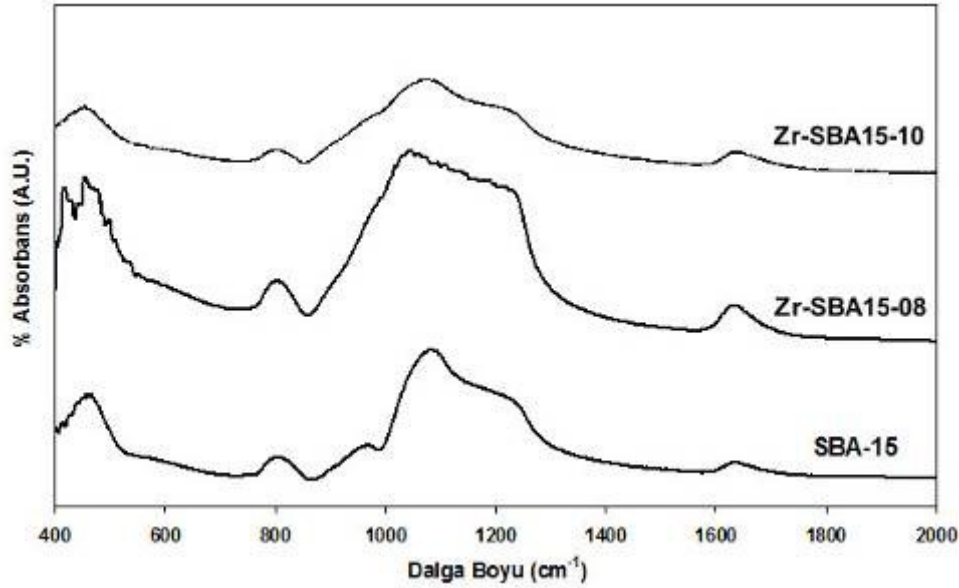
SBA-15 ve Zr-SBA-15 malzemelerin kristal yapıları düşük açılı XRD yöntemi ile analiz edilmiştir. Elde edilen XRD desenleri Şekil 9 da verilmektedir. SBA-15 malzemesinin hegzagonal

mezogözenekli yapısının karakteristik düzlemleri olan (100), (110) ve (200) düzlemlerini gösteren XRD pikleri her üç malzemenin de XRD desenlerinde görülebilmektedir. Ancak yapıya eklenen Zr miktarı arttıkça (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin şiddetleri azalmaktadır.



Şekil 9. SBA-15, Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 XRD desenleri

SBA-15 ve yapısına Zr katılmış SBA-15 destek malzemelerinin yapısal analizleri FTIR ile yapılarak, Zr eklenmesinin yapıda sebep olduğu değişim incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 10 da gösterilmiştir. FTIR spektrumunda her üç malzeme içinde 1070 – 1220 cm^{-1} dalga boyu aralığında Si-O-Si arasındaki simetrik gerinmeden kaynaklanan geniş bir bant görülmüştür. Ayrıca yine üç malzeme için de, 465 cm^{-1} dalga boyunda da Si-O-Si arasındaki titreşimden kaynaklanan bir pik bulunmaktadır. Bunların dışında Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 malzemelerine ait spektrumlarında 966 cm^{-1} dalga boyunda Si-O-Zr titreşiminden kaynaklanan bir bant görülmektedir. ancak bu bant SBA-15 'e ait olan spektrumda yoktur. Bu da yapıya Zr eklenmesi ile Si-O-Si arasındaki silikaların yerini zirkonyanın aldığını göstermiştir.



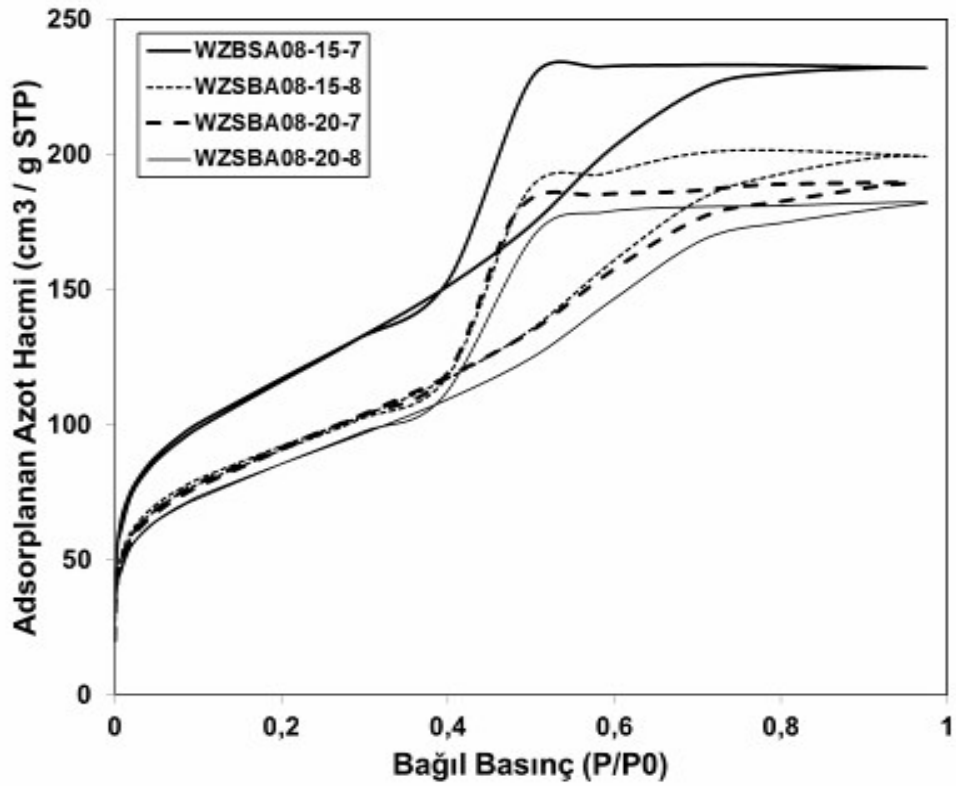
Şekil 10. SBA-15, Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 FTIR spektrumları

4.1.3. WO₃/Zr-SBA-15 Katalizörleri

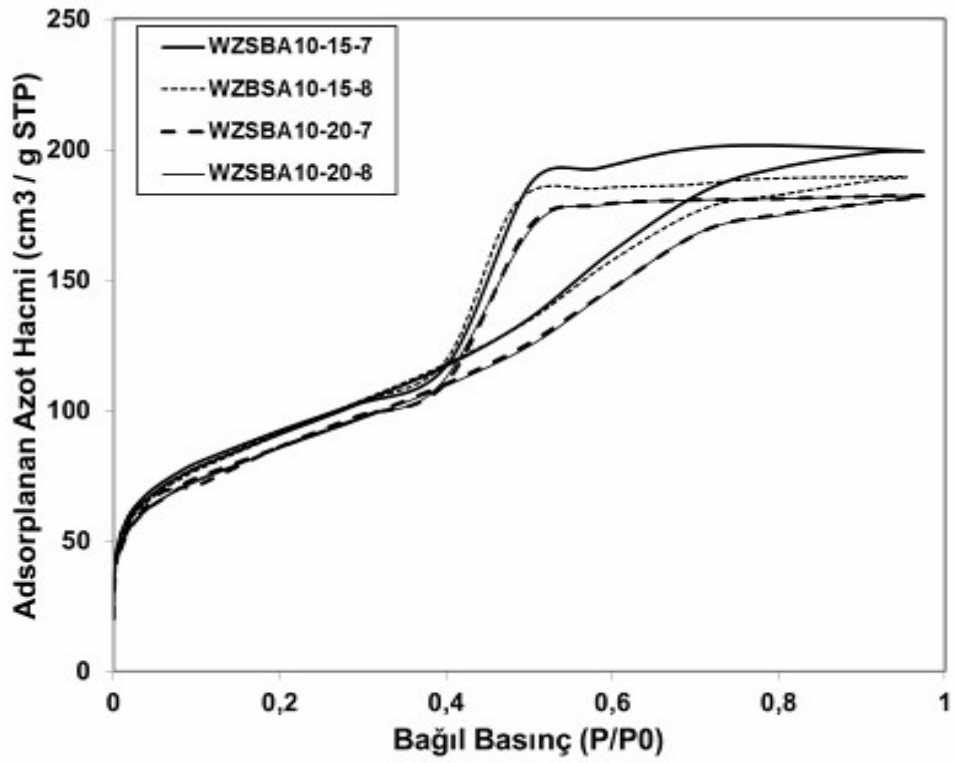
Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 malzemeleri üzerine farklı miktarlarda (%15 ve %20) WO₃ yüklemesi ve kalsinasyon (700 °C ve 800 °C) sonucunda hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi Şekil 11 ve Şekil 12 de gösterilmektedir. Tüm katalizörlerde ortak sonuç olarak tip-4 izotermi ve histeresiz döngüsü görülmektedir. Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek çapları, gözenek hacmi Tablo 5 de verilmiştir. Katalizörlerin tamamı mezogözeneklidir. Gözenek çapları 25 Å ile 37 Å arasında değişmektedir. Aynı WO₃ yükleme miktarlarındaki katalizörler karşılaştırıldığında kalsinasyon sıcaklığının yüzey alanlarını düşürmüştür. Bu durum XRD analizlerinde de gözlemlendiği gibi WO₃ kristallerinin azalması ve yüklenen WO₃ malzemesinin katalizör üzerinde yayılması ile açıklanabilir.

Tablo 5. WO₃/Zr-SBA-15 katalizörlerin N₂ adsorpsiyon sonuçları

Katalizörler	Gözenek Çapı (BJH) (Å)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Dış Yüzey Alanı (m ² /g)
WZSBA08-15-7	35,6	0,2	323,4	298,6
WZSBA08-15-8	37,6	0,2	320,5	241,2
WZSBA08-20-7	37,3	0,2	299,8	274,7
WZSBA08-20-8	25,9	0,1	230,0	213,8
WZSBA10-15-7	37,6	0,2	318,7	294,2
WZSBA10-15-8	37,6	0,2	318,7	248,5
WZSBA10-20-7	25,1	0,1	180,4	172,9
WZSBA10-20-8	33,6	0,3	148,3	102,3

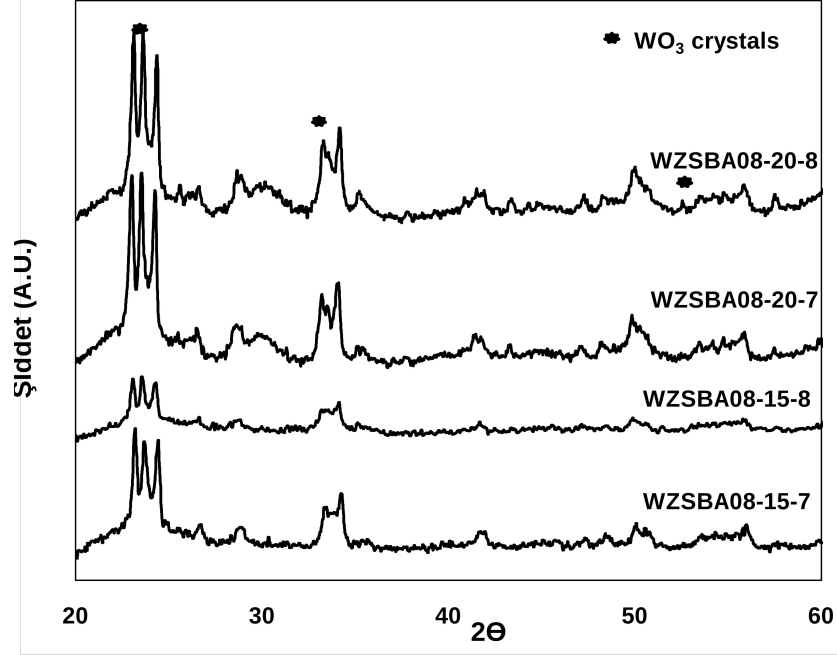


Şekil 11. WO_3/Zr -SBA15-08 katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi

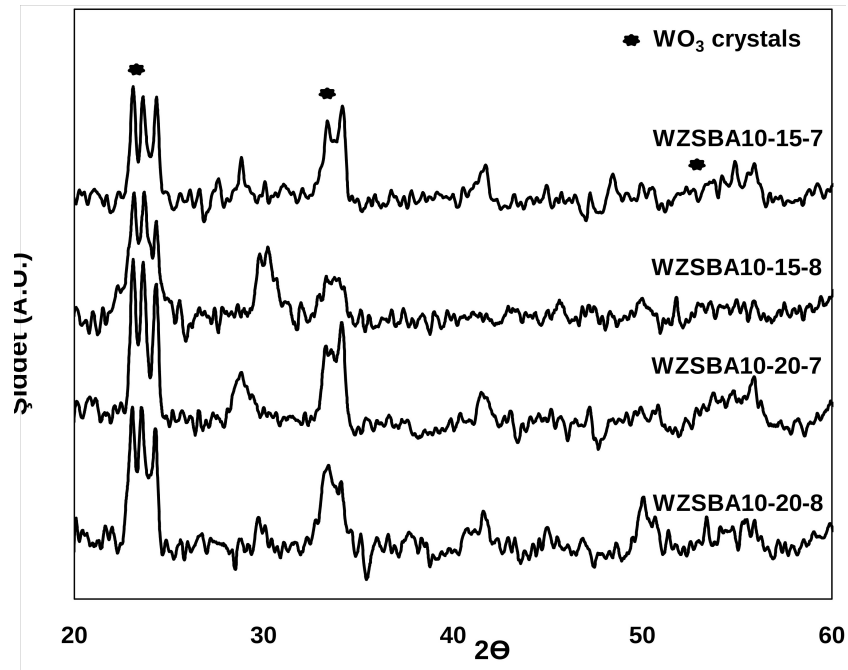


Şekil 12. WO_3/Zr -SBA15-10 katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi

Katalizörlerin XRD desenleri Şekil 13 ve Şekil 14 de verilmektedir. Yüklenen WO_3 miktarı arttıkça WO_3 kristallerini işaret eden piklerin şiddetinin yükseldiği görülmektedir. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığının artışı bu piklerinin şiddetini ve alanları düşürmüştür. Bu sonuçların sebebi kalsinasyon sıcaklığının artışının WO_3 nin daha çok yayılmasını sağlaması ve kristalleri azaltmasına bağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Zhang vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada elde edilen ve Şekil 2 de verilmiş olan XRD desenleri ile benzerlik göstermiştir.

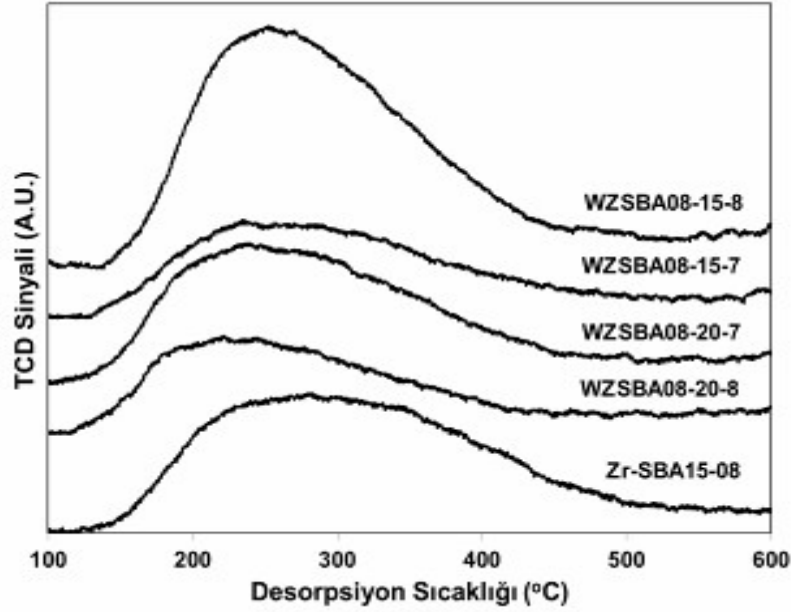


Şekil 13. WO_3 /Zr-SBA15-08 katalizörlerin XRD desenleri

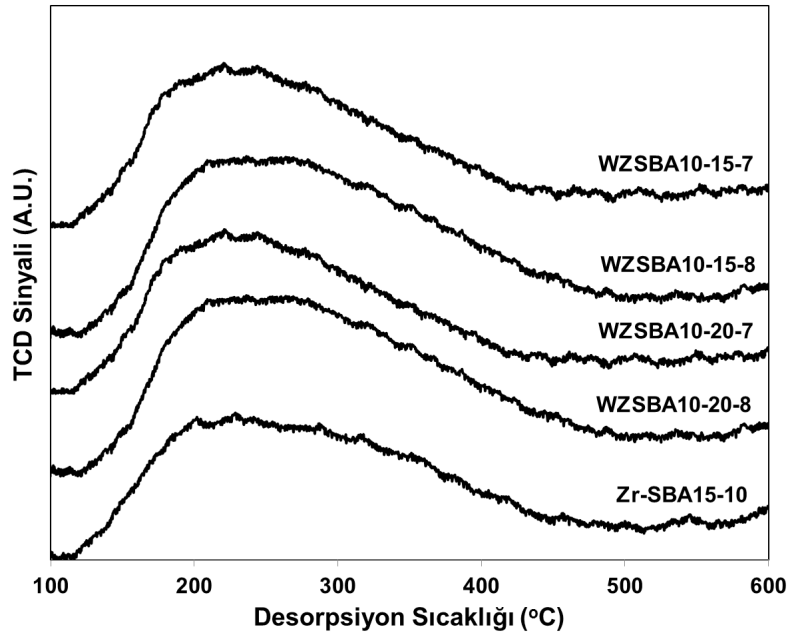


Şekil 14. WO_3 /Zr-SBA15-10 katalizörlerin XRD desenleri

Katalizörlerin asitlik tayinleri için yapılan NH_3 -TPD analizleri sonucunda elde edilen TPD profilleri Şekil 15 ve Şekil 16 da verilmiştir. Zr-SBA15-08 ile hazırlanan katalizörler Zr-SBA15-10 malzemesi ile hazırlanan katalizörlerden daha asidik bulunmuştur.



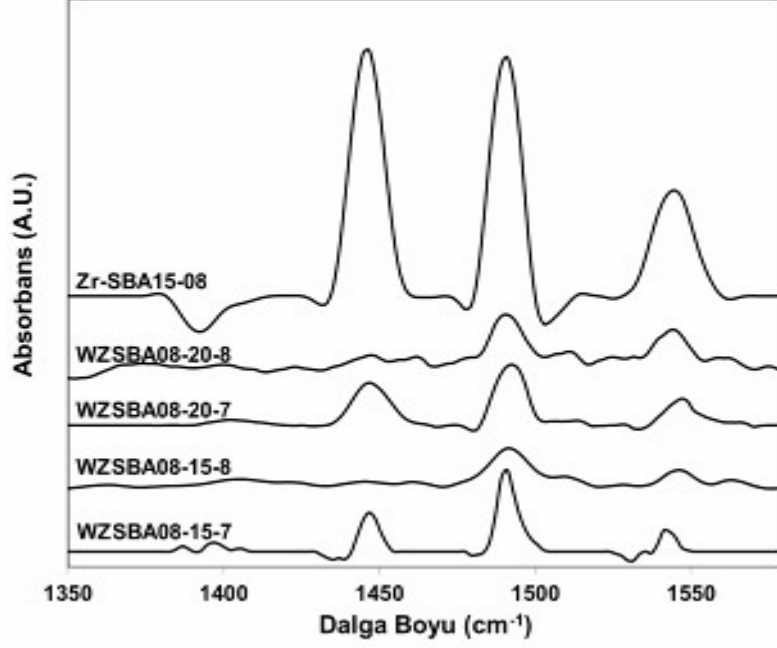
Şekil 15. Zr-SBA15-08 ve WO_3 /Zr-SBA15-08 katalizörlerin NH_3 -TPD profilleri



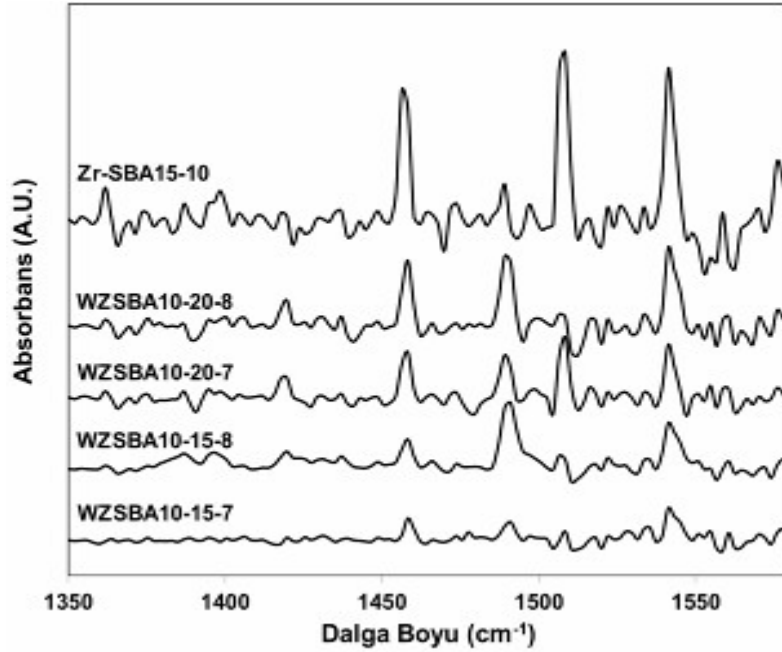
Şekil 16. Zr-SBA15-1 ve WO_3 /Zr-SBA15-10 katalizörlerin NH_3 -TPD profilleri

Piridin adsorplanan katalizörlerin FTIR spektrumları alınmıştır. Sonuçlar Şekil 17 ve Şekil 18 de verilmektedir. Tüm katalizörlerde 1450 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} ve 1540 cm^{-1} dalga boylarında pikler görülmüştür. FTIR spektrumlarında 1450 cm^{-1} Lewis asit merkezlerini, 1490 cm^{-1} Lewis ve Brønsted asit merkezlerini, 1540 cm^{-1} deki ise Brønsted asit merkezlerini göstermektedir. Tüm

katalizörlerde ortak olarak gözlenen bir sonuç WO_3 yükleme miktarı arttığında Lewis asit merkezlerini işaret eden piklerin şiddetleri artmasıdır. WO_3 yüklemesi yapılmayan Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 katalizörleri, WO_3 yüklenen katalizörlere göre Brønsted asit merkezleri bakımından daha zengindir.



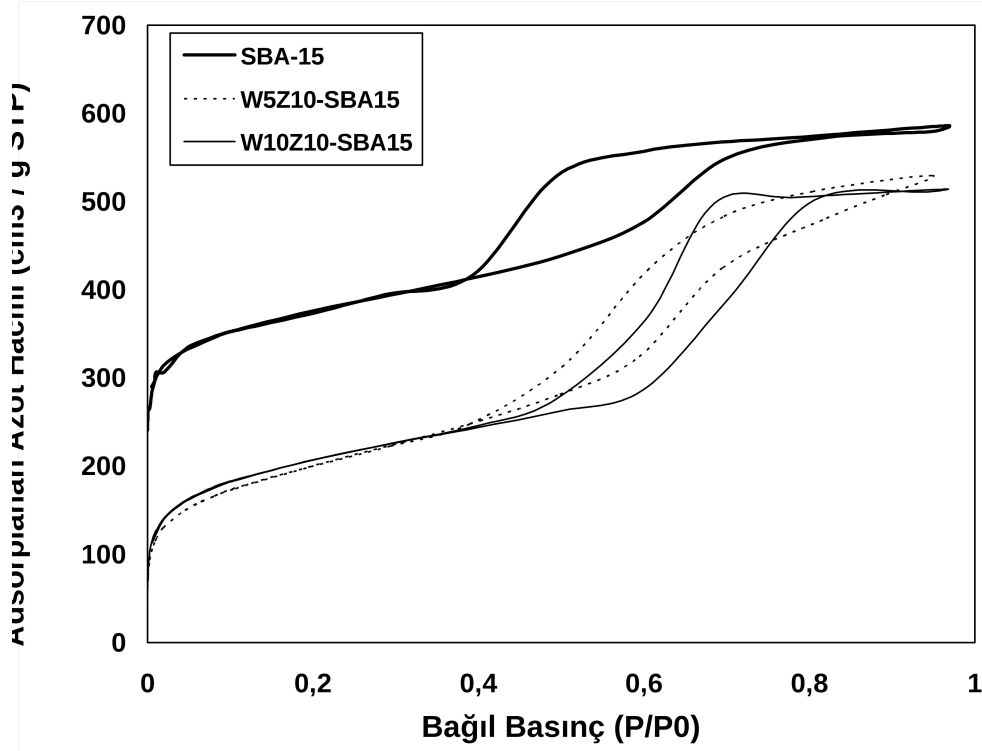
Şekil 17. Piridin adsorplanan Zr-SBA15-08 ve WO_3 /Zr-SBA15-08 katalizörlerin FTIR spektrumları



Şekil 18. Piridin adsorplanan Zr-SBA15-10 ve WO_3 /Zr-SBA15-10 katalizörlerin FTIR spektrumları

4.1.4. SBA-15 Destekli Katalizörler

W5Z10-SBA15 ve W10Z10-SBA15 katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi Şekil 19 de verilmiştir. Katalizörler tip-4 izotermi göstermiştir.



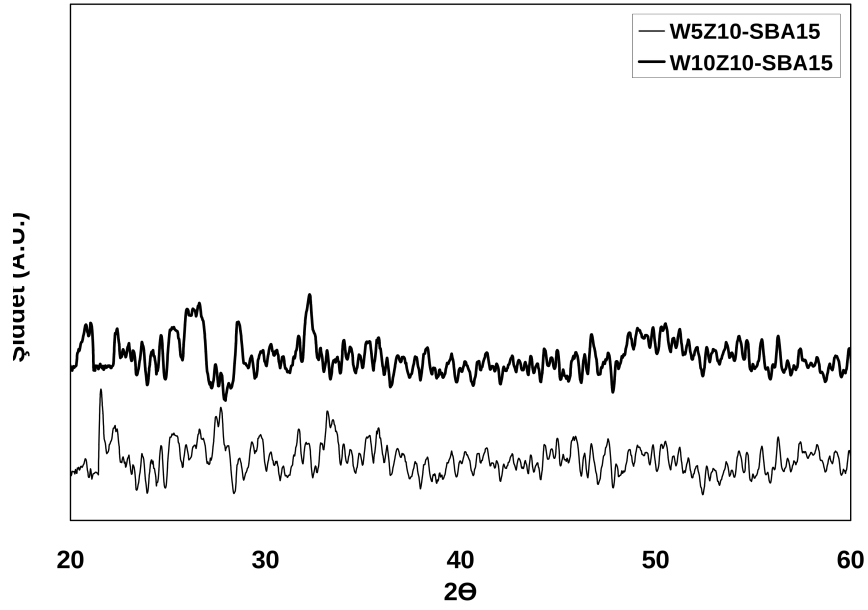
Şekil 19. WO_3 ve ZrO_2 yüklenen SBA-15 katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi

Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek çapları ve gözenek hacmi Tablo 6 da verilmiştir. Katalizörler mezogözeneklidir. Yüzey alanları, Zr-SBA-15 bazlı katalizörlere göre daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç hem SBA-15 'in gözeneklerini kapatacak herhangi bir Zr katkısı içermediğinden hem de kalsinasyon sıcaklığının daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. WO_3 miktarı artırıldığında yüzey alanının ve gözenek çapının azaldığı görülmüştür. Bu yüklenen tungsten oksitin bazı gözenekleri tıkaması veya daraltması sonucu olabilir.

Tablo 6. SBA-15 destekli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon sonuçları

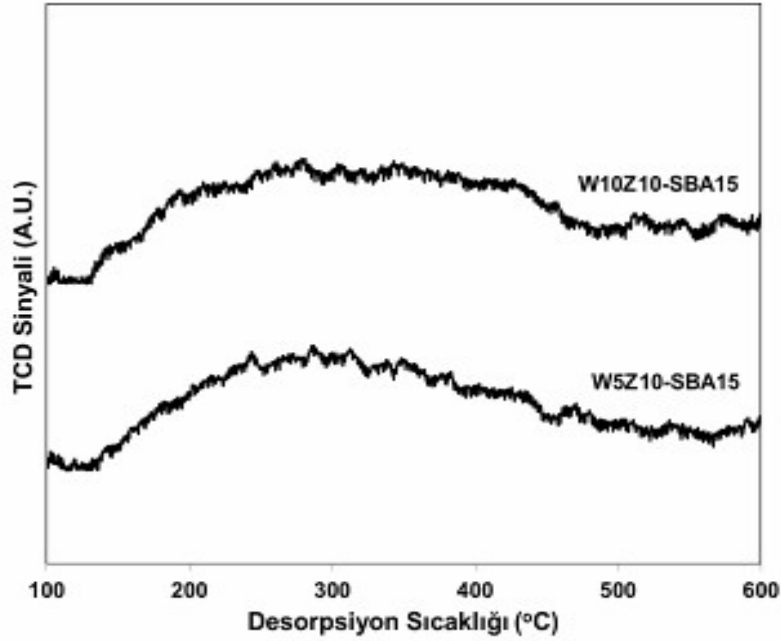
Katalizörler	Gözenek Çapı (BJH) (Å)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Dış Yüzey Alanı (m ² /g)
SBA-15	55,0	0,7	869,8	675,2
W5Z10-SBA15	54,0	0,6	695,3	626,2
W10Z10-SBA15	48,0	0,6	694,4	557,6

Katalizörlerin XRD desenleri Şekil 20 de verilmiştir. Her iki katalizörün XRD desenlerinde WO_3 kristallerine ait pikler gözlenmemiştir. Bu sonuç WO_3 ve ZrO_2 un SBA-15 üzerinde iyi dağılımının elde edilmiş olması ile açıklanabilir.



Şekil 20. WO₃ ve ZrO₂ yüklenen SBA-15 katalizörlerin XRD desenleri

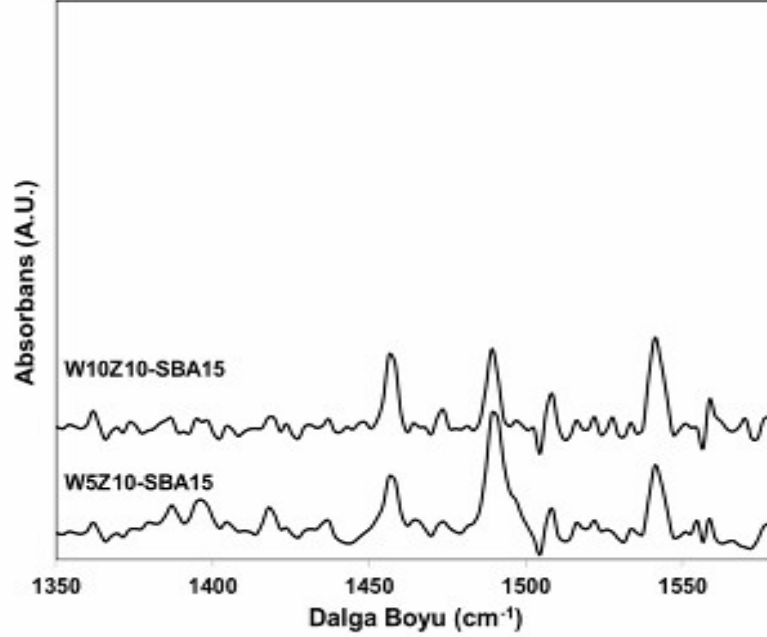
Katalizörlerin TPD profilleri Şekil 21 de verilmiştir. Her iki katalizör için de asitlik 200 °C ile 500 °C arasında bir dağılım göstermiştir. TPD profillerinin altında kalan alan kıyaslandığından W5Z10-SBA15 katalizörünün asitliğinin W10Z10-SBA-15 katalizörüne göre daha fazla olduğunu belirtmek mümkündür.



Şekil 21. WO₃ ve ZrO₂ yüklenen SBA-15 katalizörlerin NH₃-TPD profilleri

W5Z10-SBA15 ve W10Z10-SBA15 katalizörlerin piridin adsorpsiyon FTIR spektrumları Şekil 22 de verilmiştir. İki katalizörlerde de Lewis ve Brønsted asit merkezlerini işaret eden pikler görülmektedir. İki katalizör karşılaştırıldığında W5Z10-SBA15 katalizörünün spektrumunda

Lewis ve Brønsted asit merkezlerine ait piklerin W10Z10-SBA15 katalizörüne göre kısmen daha yüksek oldukları görülmektedir. Bu sonuç TPD sonuçlarını da desteklemektedir.



Şekil 22. Piridin adsorplanan WO₃ ve ZrO₂ yüklenen SBA-15 katalizörlerin FTIR spektrumları

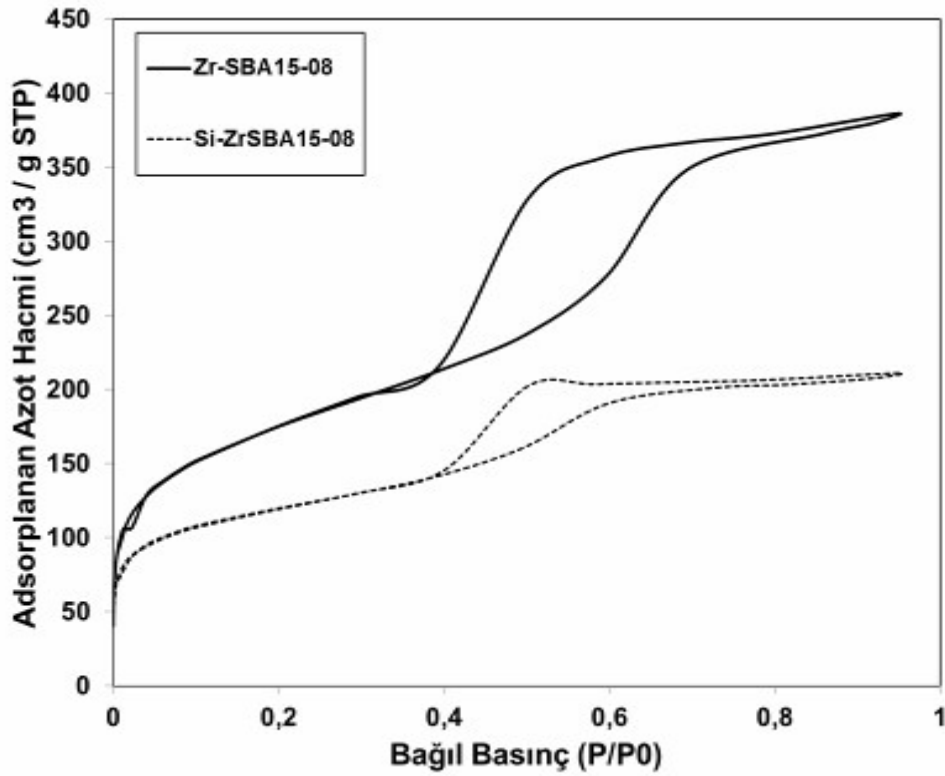
4.1.5. Modifiye Edilmiş Olan Si-ZrSBA15-08 Katalizörü

Aminpropiltrioksilan (APTES) ile modifiye edilen Zr-SBA15-08 katalizörü (Si-ZrSBA15-08) ile Zr-SBA15-08 katalizörünün adsorpsiyon izotermi Şekil 23 de verilmiştir. Her iki katalizöre ait izotermelerde tip-4 izoterm ve histerisiz döngüleri görülmektedir.

Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek çapları ve gözenek hacmi Tablo 7 de verilmiştir. İki katalizör de mezogözeneklidir. APTES modifikasyonu ile Zr-SBA15-08 katalizörünün yüzey alanını ve gözenek çapı azalmıştır. Bu azalma, silinizasyon sonucunda yüzeye bağlanan silan gruplarının Zr-SBA15-08 katalizörünün gözeneklerini tıkaması ve daraltması sonucu olabilir.

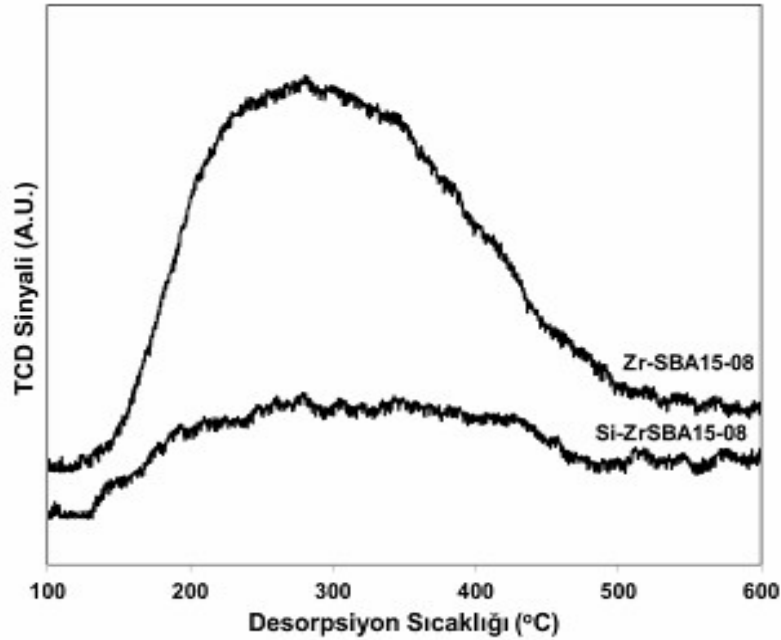
Tablo 7. Zr-SBA15-08 ve Si-ZrSBA15-08 katalizörlerin N₂ adsorpsiyon sonuçları

Katalizörler	Gözenek Çapı (BJH) (Å)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Dış Yüzey Alanı (m ² /g)
Zr-SBA15-08	42,4	0,4	600,3	530,2
Si-ZrSBA15-08	36,1	0,2	398,7	275,0



Şekil 23. Zr-SBA15-08 ve Si-ZrSBA15-08 katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermeleri

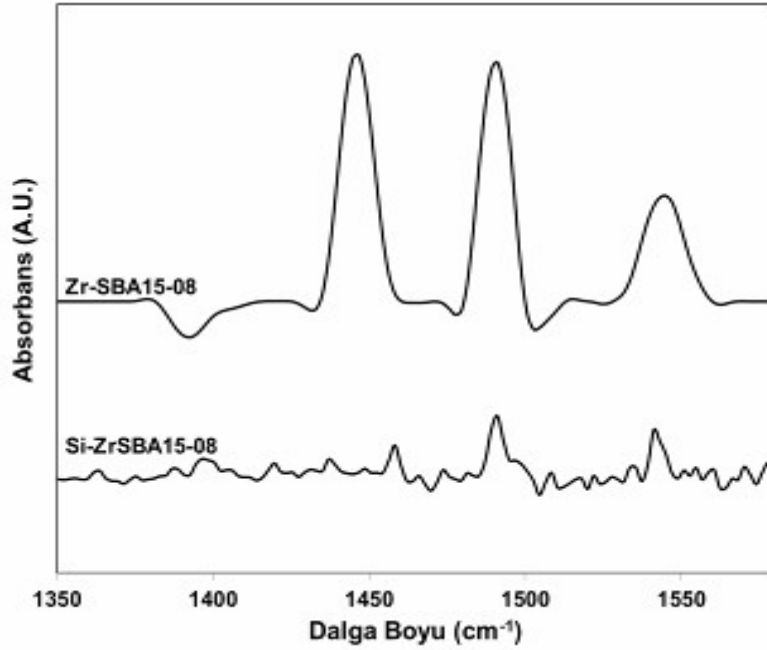
Bu katalizörlerin NH_3 -TPD profilleri Şekil 24 de verilmiştir. APTES modifikasyonu sonrasında Zr-SBA15-08 katalizörün asitliğinde belirgin bir düşüş olduğu görülmüştür. Bu durum Zr nin sağladığı asit merkezlerinin üzerine bağlanan silan gruplarının engellemesinden kaynaklanabilir.



Şekil 24. Si-ZrSBA15-08 ve Zr-SBA15-08 katalizörlerin NH_3 -TPD profilleri

Şekil 25 de Si-ZrSBA15-08 ve Zr-SBA15-08 katalizörlerin piridin adsorplanan FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. APTES ile yapılan modifikasyon sonucunda Zr-SBA15-08

katalizörün hem Lewis hem de Brønsted asit merkezlerini işaret eden piklerde önemli bir düşüş görülmektedir. Modifikasyon katalizörün asitliğini azaltmıştır.



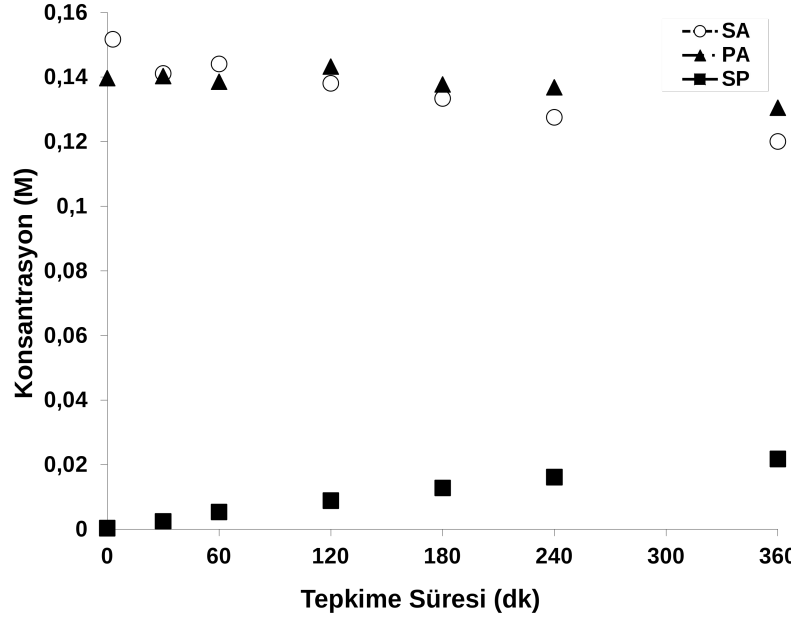
Şekil 25. Piridin adsorplanan Si-ZrSBA15-08 ve Zr-SBA15-08 katalizörlerin FTIR spektrumları

4.2 Katalizörlerin Aktivite Testleri

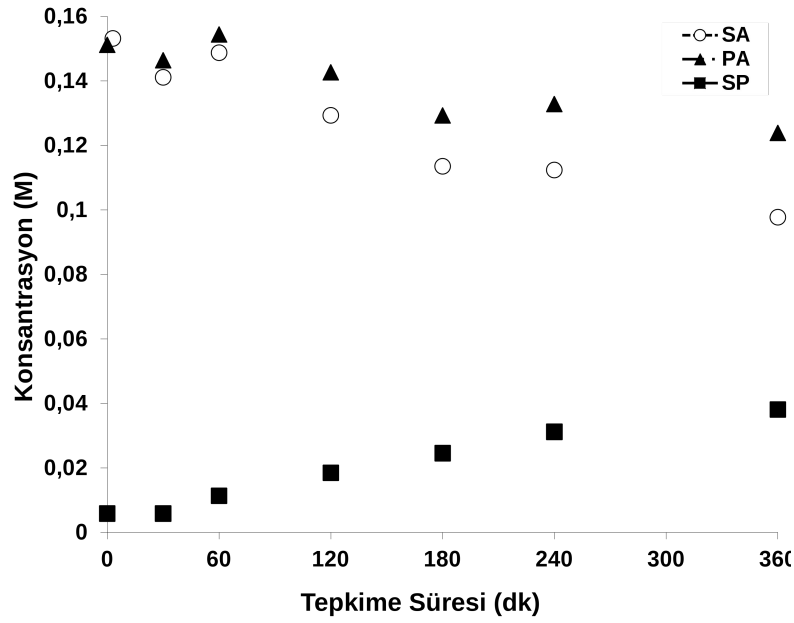
4.2.1 WO₃-ZrO₂ Katalizörler İle Yapılan Tepkime Testleri

Kütlece %15 ve %20 tungsten içeren WO₃-ZrO₂ katalizör (WZ15 ve WZ20) ile gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen ürünün ve reaktantların konsantrasyonları Şekil 26 ve Şekil 27 de verilmiştir. Tepkimede setil palmitat tek ürün olarak oluşmasına rağmen, setil alkolün bir miktarının palmitik asite dönüştüğü görülmüştür. Bu durum SBA-15 esaslı katalizör ile yapılan çalışmalarda görülmemiştir. WZ15 ile % 25 ve WZ20 ile % 35 setil alkol dönüşümü 6 saat sonunda elde edilmiştir.

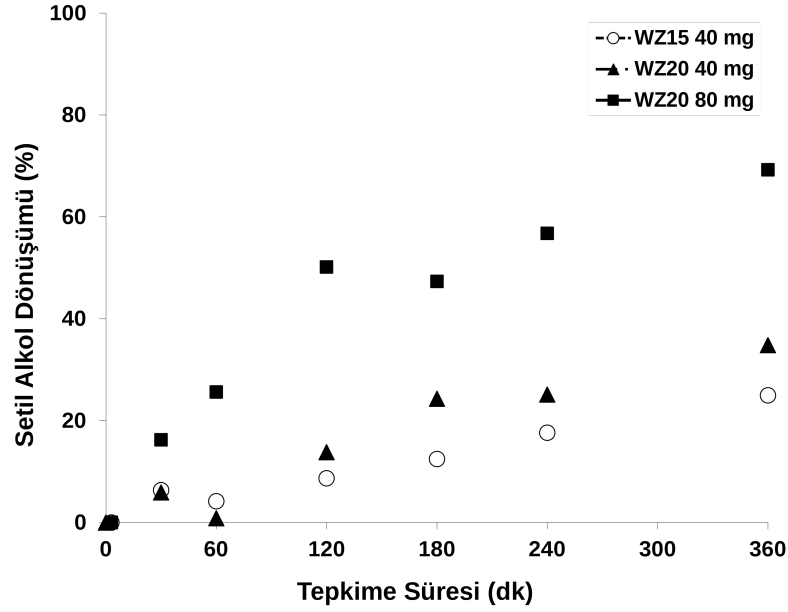
WZ15 ve WZ20 katalizörleri ile yapılan tepkimelerde elde edilen zamana bağlı setil alkol dönüşümü Şekil 28 deki grafik ile gösterilmiştir. Katalizör miktarının iki katına çıkması ile aynı süre içinde setil alkol dönüşümünün de iki katına çıkarak %70 değerine ulaştığı görülmüştür. elde edilen bu sonuç aynı zamanda tepkimemizin kinetik kontrol altında olduğunu göstermiştir. WZ15 ve WZ20 katalizörleri ile yapılan tepkime testlerinde setil palmitat tek ürün olarak elde edilmesine karşın, setil alkolün bir kısmının tepkime sırasında palmitik asite dönüştüğü görüldüğünden bu katalizörle çalışmamızın devamında kullanılmamıştır.



Şekil 26. WZ15 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 40 mg)



Şekil 27. WZ20 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 40 mg)



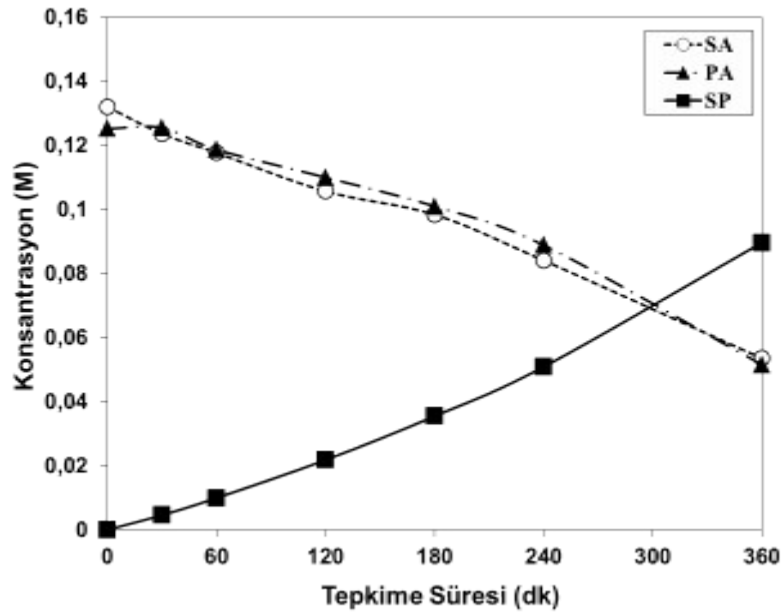
Şekil 28. WZ15 ve WZ20 katalizörleri üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümü

Palmitik asitin setil alkol ile esterifikasyonu tepkimesi için literatürdeki çalışmalara bakıldığında Mantri vd. (2007) tarafından yapılan çalışmalarda Zr, Fe, Al gibi çeşitli metaller MCM-41 malzemesi üzerinde emdirme metodu ile yüklenmiş ve bu katalizörler ile 6 saatlik tepkime sonucunda yaklaşık % 60 civarında ester verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile karşılaştırıldığında WO_3 -ZrO₂ katalizörlerin düşük yüzey alanına sahip olmalarına rağmen tepkimede kısa sürede iyi sonuçlar verdiklerini söylemek mümkündür.

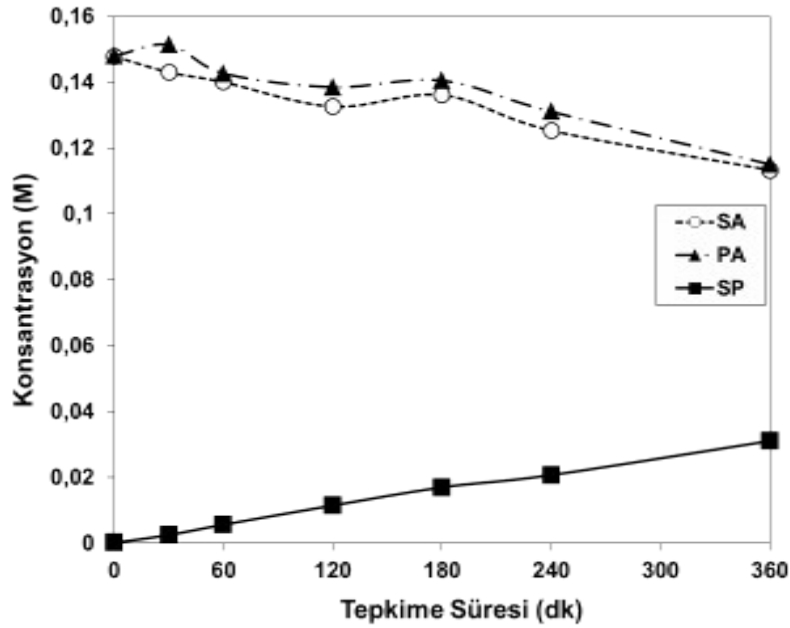
4.2.2 Zr-SBA-15 Esaslı Katalizörler İle Yapılan Tepkime Testleri

Tüm tepkime testlerinde setil palmitat tek ürün olarak elde edilmiştir. Şekil 29 da görüldüğü gibi Zr-SBA15-08 katalizör ile yapılan tepkime testlerinde zamanla setil alkol ve palmitik asit konsantrasyonları benzer şekilde azalırken, setil palmitat konsantrasyonu bu azalma oranında artmıştır.

Şekil 30 ve Şekil 31 de kütlece % 15 WO_3 yüklenen Zr-SBA15-08 katalizörler ile yapılan tepkime sonuçları gösterilmektedir. Grafiklerde her iki katalizör üzerinde zamanla setil alkol ve palmitik asit konsantrasyonlarının aynı miktarda azaldığı ve setil palmitat miktarının bu düşüş oranında arttığı görülmektedir. Kütlece %15 WO_3 içeren iki katalizör karşılaştırıldığında kalsinasyon sıcaklığının artması ile reaktant konsantrasyonlarındaki azalma daha çok olmuştur. Bu durum katalizörün asitliğinin buna bağlı olarak aktivitesinin kalsinasyon sıcaklığı ile artmasından kaynaklanmıştır.



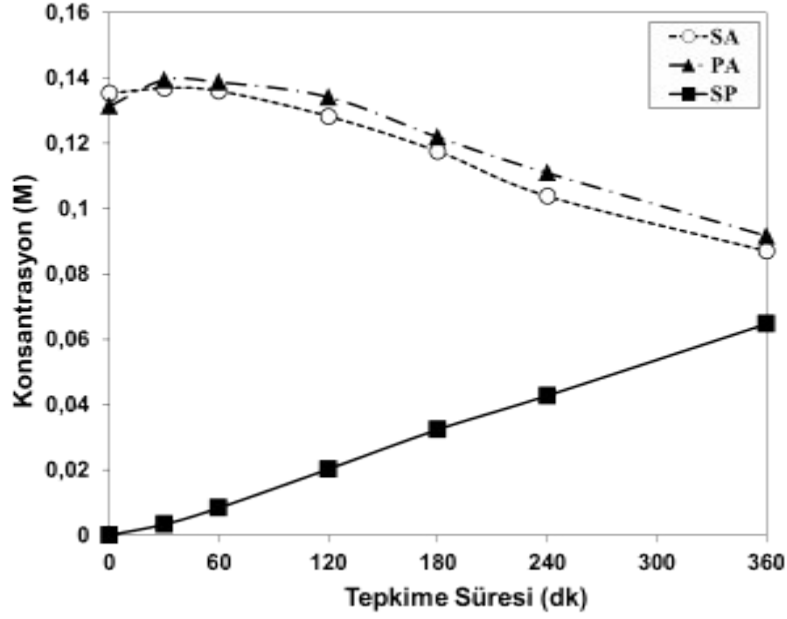
Şekil 29. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)



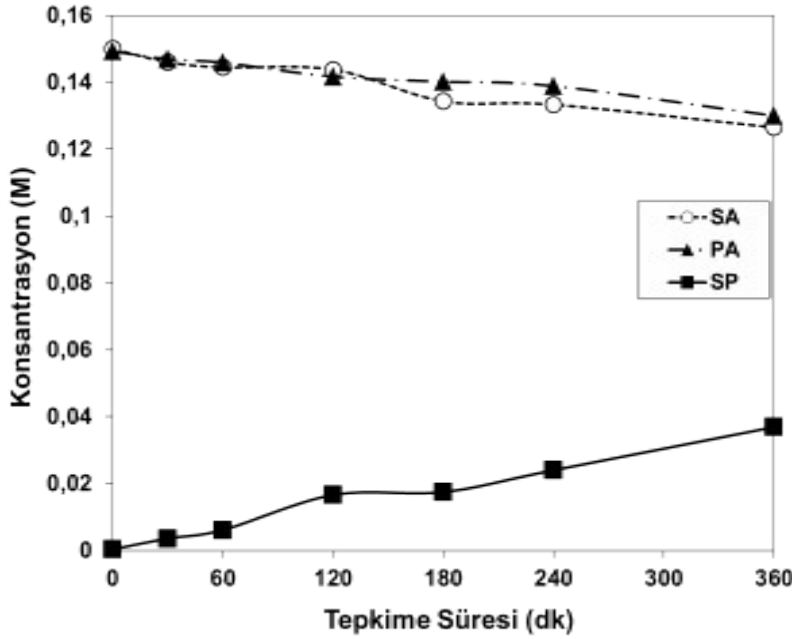
Şekil 30. WZSBA08-15-7 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

Şekil 32 ve Şekil 33 de ise kütlece % 20 WO_3 yüklenen Zr-SBA15-08 katalizörler ile yapılan tepkime sonuçları gösterilmektedir. Bu katalizörler ile elde edilen sonuçlar, %15 WO_3 içeren katalizörler üzerinde elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artışı reaktant konsantrasyonlarındaki azalmayı hızlandırarak, setil palmitat oluşumunu arttırmıştır. Ayrıca Şekil 30 ve Şekil 32 karşılaştırıldığında aynı sıcaklıkta kalsine edilen ve iki farklı oranda WO_3 içeren WZSBA08-15-7 ve WZSBA08-20-7 katalizörleri karşılaştırılabilir. Bu

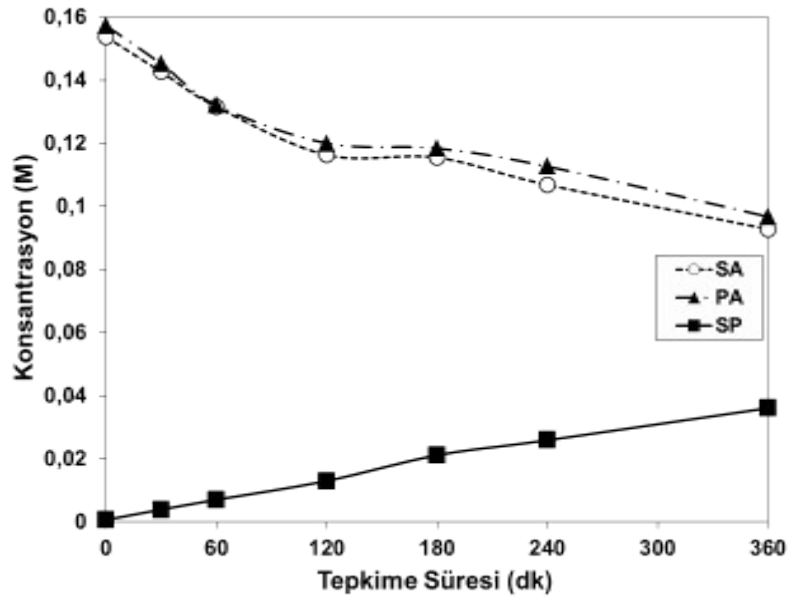
iki şekilde görülebildiği gibi katalizöre yüklenen WO_3 miktarının artması reaktant konsantrasyonlarındaki düşüşü yavaşlatıp, azaltmıştır. Bu durum WO_3 yükleme miktarının artması ile WO_3 kristallerinin oluşması ve bu kristallerin katalizörün asitliğini azaltması ile açıklanabilir. Aynı sonuç Şekil 31 ve Şekil 33 karşılaştırıldığında $800\text{ }^\circ\text{C}$ de kalsine edilen WZSBA08-15-8 ve WZSBA08-20-8 katalizörleri için de görülmektedir.



Şekil 31. WZSBA08-15-8 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

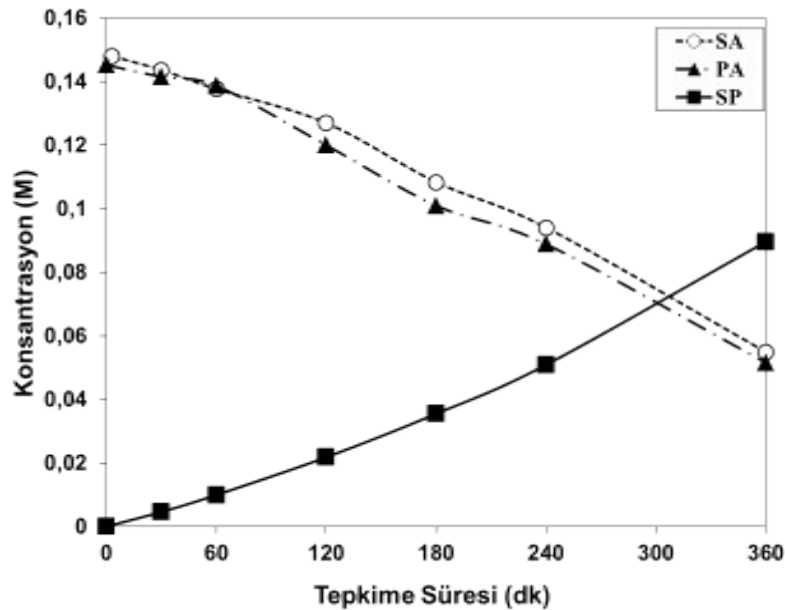


Şekil 32. WZSBA08-20-7 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)



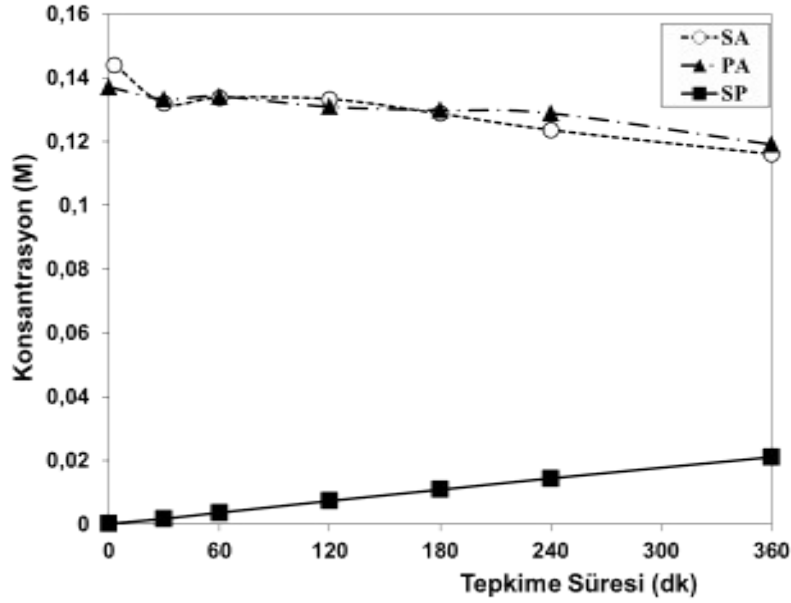
Şekil 33. WZSBA08-20-8 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

Zr-SBA15-10 ve WO_3 / Zr-SBA15-10 katalizörler üzerinde gerçekleştirilen tepkimelerde zamana bağlı konsantrasyon grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmektedir. Setil palmitat yine tek ürün olarak elde edilmiştir. Şekil 30 ve Şekil 34 de Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 katalizörleri için verilen konsantrasyon değişimleri benzerlik göstermektedir. Her iki katalizör için de elde edilen sonuçlarda reaktant konsantrasyonlarında azalmanın 6 saatlik tepkime sonunda WO_3 yüklenen katalizörlere göre daha hızlı ve daha fazla olduğu görülmüştür.

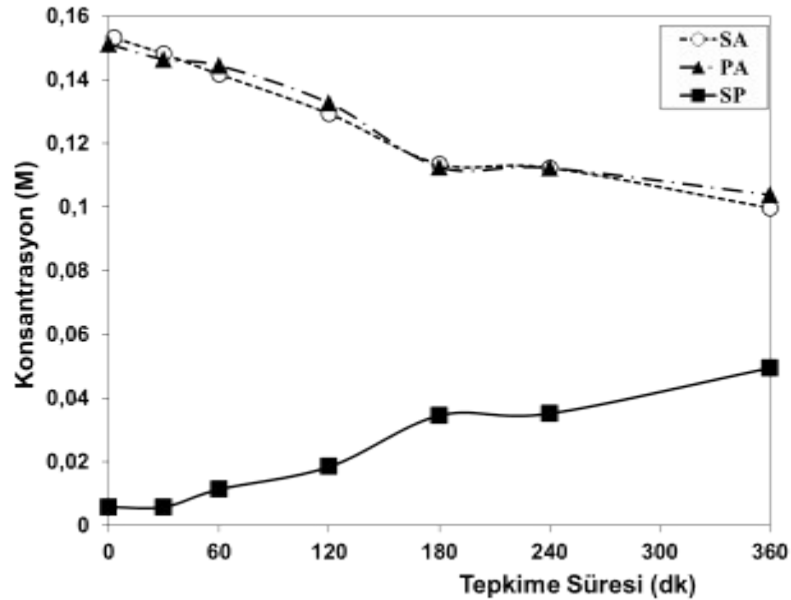


Şekil 34. Zr-SBA15-10 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

Şekil 35 ve Şekil 36 da kütlece % 15 WO₃ yüklenen Zr-SBA15-10 katalizörler ile yapılan tepkime sonuçları gösterilmektedir. Kütlece %15 WO₃ içeren iki katalizör karşılaştırıldığında kalsinasyon sıcaklığının artması ile reaktant konsantrasyonlarındaki azalma daha belirgin hale gelmiştir. Sonuçlar Zr-SBA15-08 esaslı katalizörler ile elde edilen sonuçlar ile benzer eğilim göstermiştir.

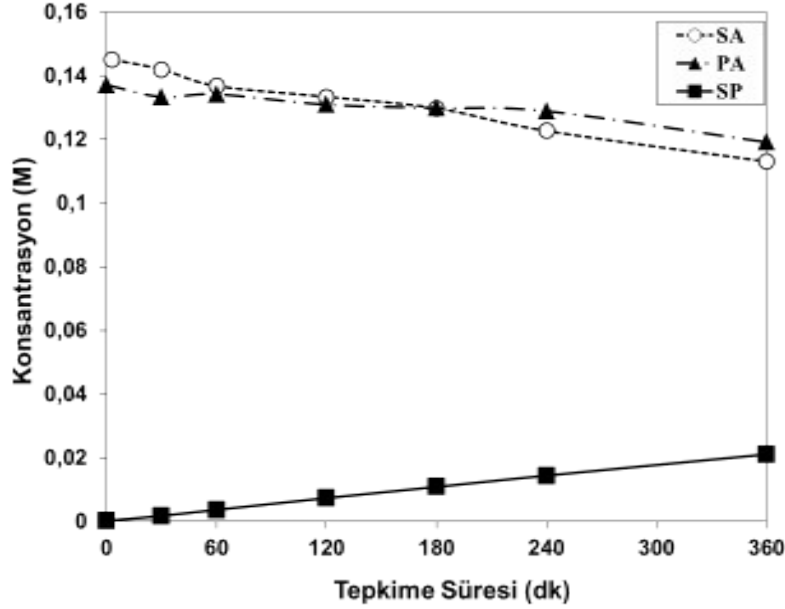


Şekil 35. WZSBA10-15-7 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

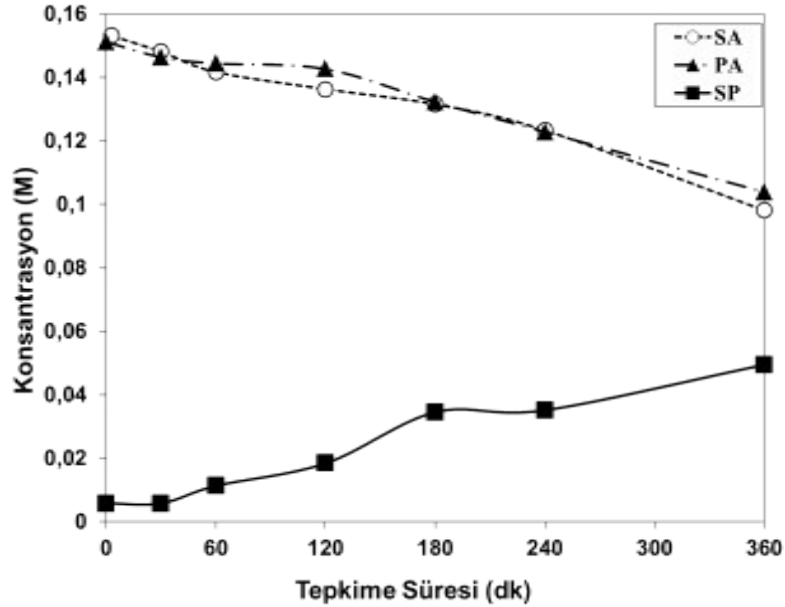


Şekil 36. WZSBA10-15-8 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

Şekil 37 ve Şekil 38 de kütlece % 20 WO₃ yüklenen Zr-SBA15-10 katalizörler ile yapılan tepkime sonuçları verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artışı reaktant konsantrasyonlarındaki azalmayı hızlandırarak, setil palmitat oluşumunu arttırmıştır. Ayrıca katalizöre yüklenen WO₃ miktarının artması ile reaktant konsantrasyonlarındaki düşüş yavaşlayarak azalmıştır. Bu sonuçlar Zr-SBA15-08 esaslı katalizörler ile elde edilen sonuçlar ile benzerdir.

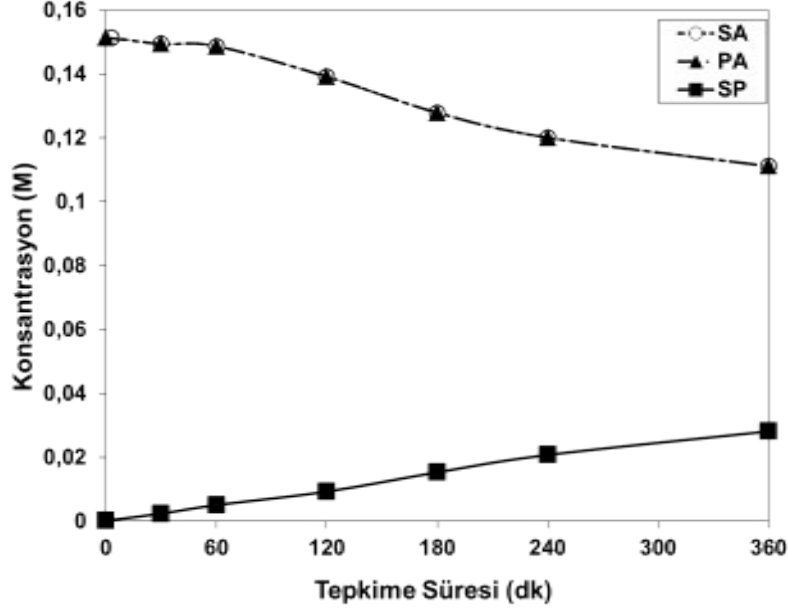


Şekil 37. WZSBA10-20-7 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)



Şekil 38. WZSBA10-20-8 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

Zr-SBA15-08 katalizörünün APTES ile modifikasyonu sonucu hazırlanan Si-ZrSBA15-08 katalizörü ile yapılan tepkime sonucunda reaktantların ve ürünün konsantrasyonlarında elde edilen değişim Şekil 39 da verilmektedir. Elde edilen sonuç, silinizasyon ile modifiye edilmeyen Zr-SBA15-08 (Şekil 29) ile karşılaştırıldığında setil palmitat oluşumunun önemli miktarda azaldığı görülebilmektedir.



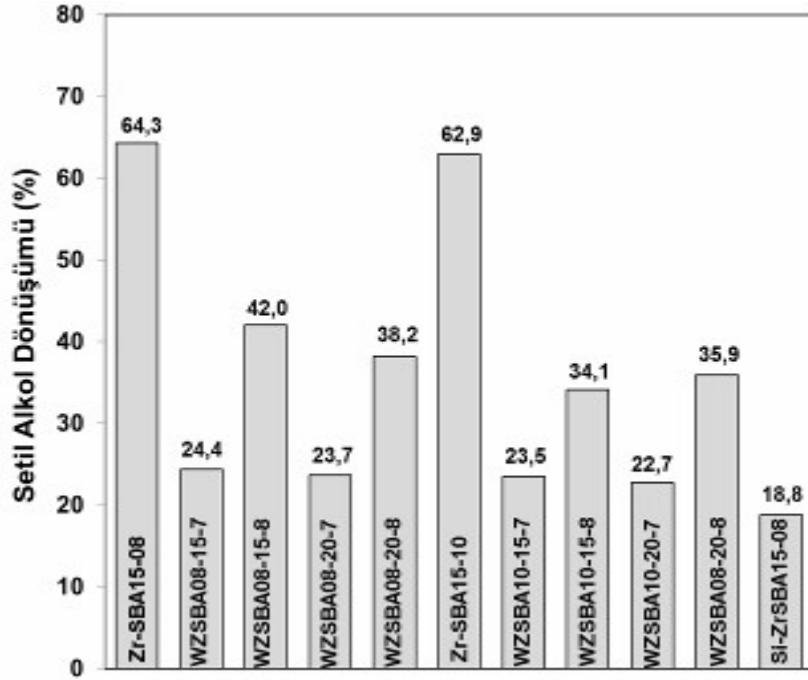
Şekil 39. Si-ZrSBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

Şekil 40 da projemiz kapsamında Zr-SBA15-08 ve Zr-SBA15-10 ile hazırlanan tüm katalizörler üzerinde 6 saatlik tepkime testleri sonucunda elde edilen setil alkol dönüşümleri verilmektedir. Dönüşümler karşılaştırıldığında en iyi sonucun Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edildiği görülmektedir. Bu katalizör aynı zamanda asitliği en yüksek olan katalizörümüzdür. Zr-SBA15-08 ile hazırlanan katalizörler (WZSBA08-15-7, WZSBA08-15-8, WZSBA08-20-7, WZSBA08-20-8) karşılaştırıldığında WO_3 yükleme miktarı arttıkça katalizörün aktivitesinin düştüğü sonucuna ulaşılmaktadır. Bunun sebebi WO_3 miktarının artışının WO_3 kristallerinin oluşumuna neden olması ve bu kristallerin katalizörün asitliğini azaltmasıdır. Kalsinasyon sıcaklığı 800 °C olan katalizörler üzerinde (WZSBA08-15-8 ve WZSBA08-20-8) aynı WO_3 miktarına sahip olan 700 °C de kalsine edilen katalizörlere (WZSBA08-15-7 ve WZSBA08-20-7) kıyasla daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Çünkü kalsinasyon sıcaklığının artışı WO_3 kristallerini azaltarak asitliğin daha yüksek olmasını sağlamıştır.

Bu grafik ayrıca, Zr-SBA15-10 ile hazırlanan katalizörler (WZSBA10-15-7, WZSBA10-15-8, WZSBA10-20-7, WZSBA10-20-8) üzerinde elde edilen dönüşümlerin, Zr-SBA15-08 ile hazırlanan katalizörlerden daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu sonuç hem katalizörlerin asitliklerinin daha düşük olması hem de yüzey alanlarının daha az olması ile açıklanabilir. Zr-

SBA15-10 ile hazırlanan katalizörler için de WO_3 miktarı ve kalsinasyon sıcaklığı setil alkol dönüşümü üzerinde aynı etkileri göstermiştir.

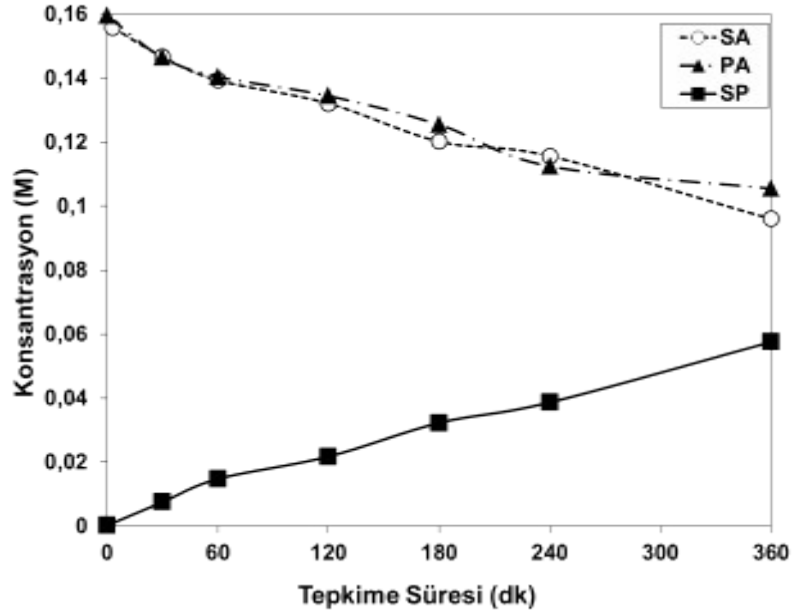
Si-ZrSBA15-08 ve Zr-SBA15-08 katalizörleri üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri karşılaştırıldığında, modifikasyon sonucunda Zr-SBA15-08 katalizörünün aktivitesinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu düşüşün sebebi modifikasyonun katalizörün asitliğini olumsuz yönde etkilemiş olmasıdır.



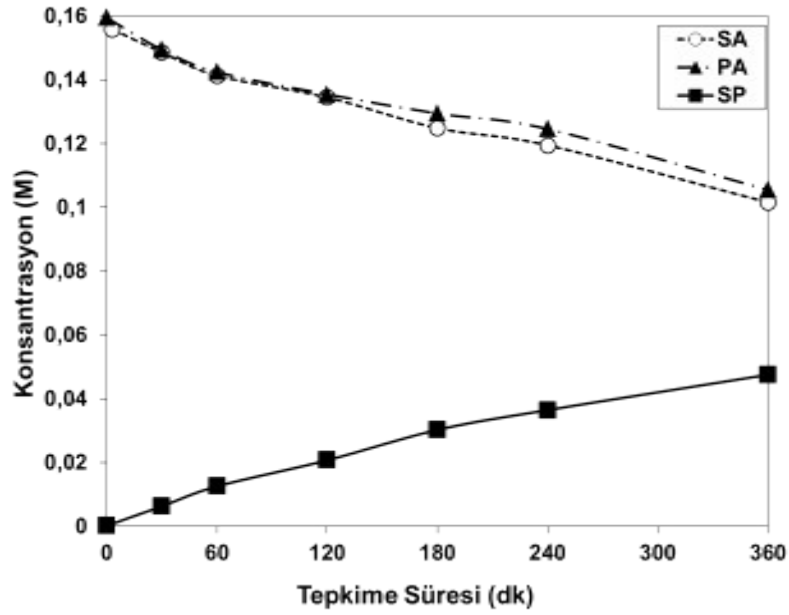
Şekil 40. Farklı katalizörler üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri

4.2.3 WO_3 ve ZrO_2 Yüklü SBA-15 Katalizörler İle Yapılan Tepkime Testleri

W5Z10-SBA15 ve W10Z10-SBA15 katalizörleri ile yapılan tepkimelerdeki reaktantların ve ürünün zamana bağlı konsantrasyon değişimleri Şekil 41 ve Şekil 42 de verilmiştir. Her iki katalizör ile yapılan testlerde setil alkol ve palmitik asit konsantrasyonları zamanla düzgün biçimde düşerken, setil palmitat konsantrasyonunda orantılı bir artış görülmektedir.

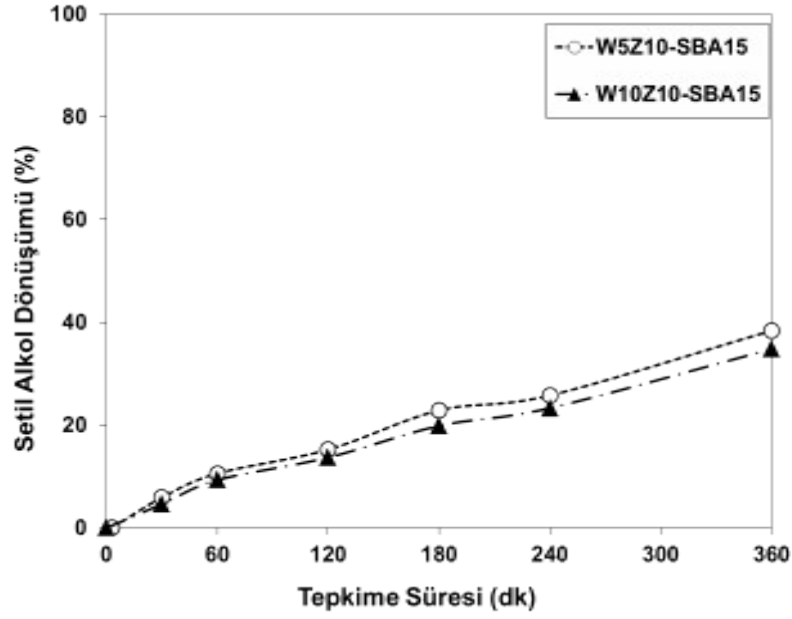


Şekil 41. W5Z10-SBA15 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)



Şekil 42. W10Z10-SBA15 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

Şekil 43 de katalizörler üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri verilmektedir. W5Z10-SBA15 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümü (%38,4) W10Z10-SBA15 katalizöründen (%34,8) daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi karakterizasyon sonuçlarında belirtilmiş olduğu gibi W5Z10-SBA15 katalizörünün asitliğinin W10Z10-SBA15 katalizöründen daha yüksek olmasıdır.



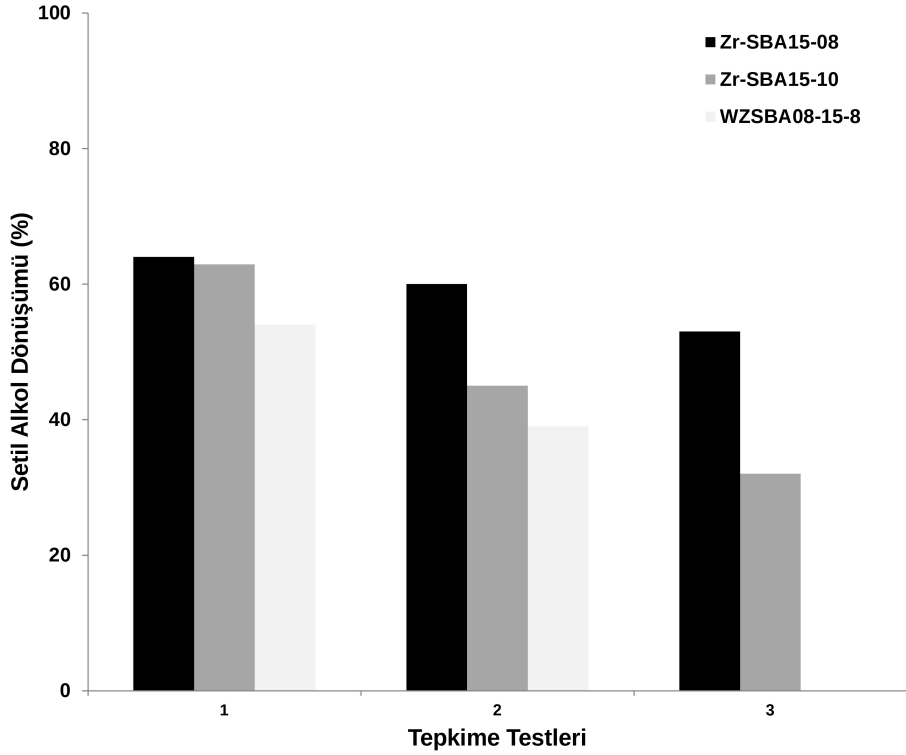
Şekil 43. W5Z10-SBA15 ve W10Z10-SBA15 katalizörleri üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri

4.2.4. Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirlik Testleri

Projemizde tepkime testlerinde en yüksek setil alkol dönüşümlerini sağlayan üç katalizör sırasıyla Zr-SBA15-08, Zr-SBA15-10 ve WZSBA08-15-8 olarak belirlenmiş ve bu katalizörler için tekrar kullanılabilirlik testleri yapılmıştır. Şekil 44 te bu testlerin sonucunda elde edilen setil alkol dönüşümleri verilmiştir. Katalizörler karşılaştırıldığında Zr-SBA15-08 katalizörünün diğer iki katalizöre kıyasla daha kararlı olduğu ve iki kullanım sonucunda katalizör üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümünde önemli miktarda bir azalma tespit edilmediği görülmektedir. Bu katalizör için tepkime öncesi ve sonrasında elementel analiz yapılmıştır. Tablo 8 de verilen sonuçlara göre tepkime sonrasında katalizörün Zr ve ZrO₂ içeriğinde kayda değer bir düşüş olmadığı görülmüştür.

Tablo 8. Zr-SBA15-08 elementel analiz sonuçları

	Zr %	ZrO ₂ %
Tepkime Öncesi	5.99	8.06
Tepkime Sonrası	5.92	7.87

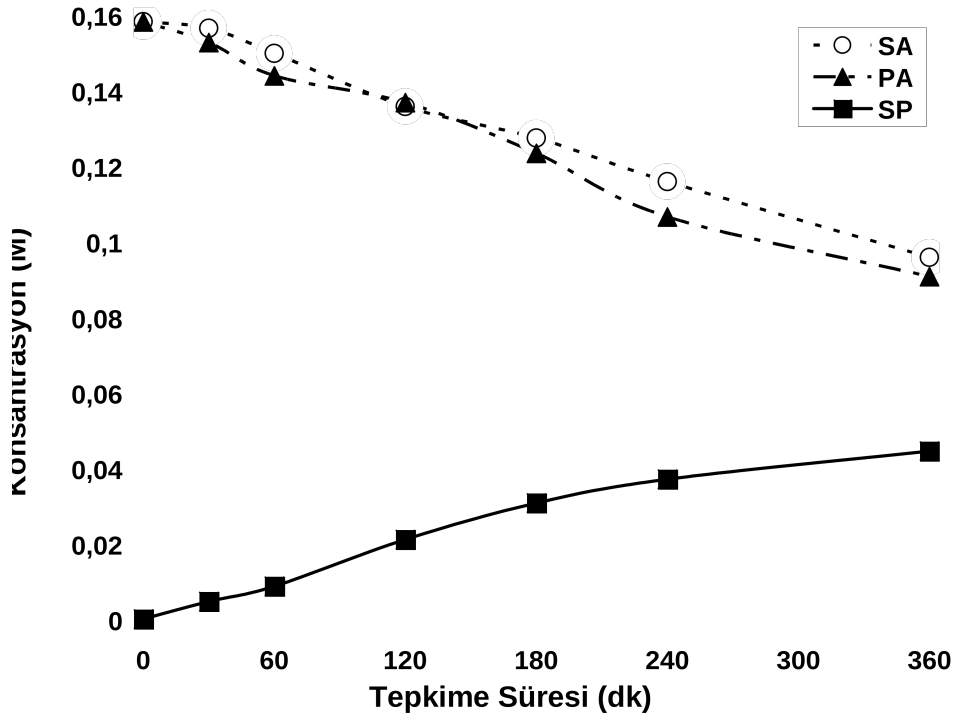


Şekil 44. En aktif katalizörler üzerinde tekrar kullanılabilirlik testlerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri

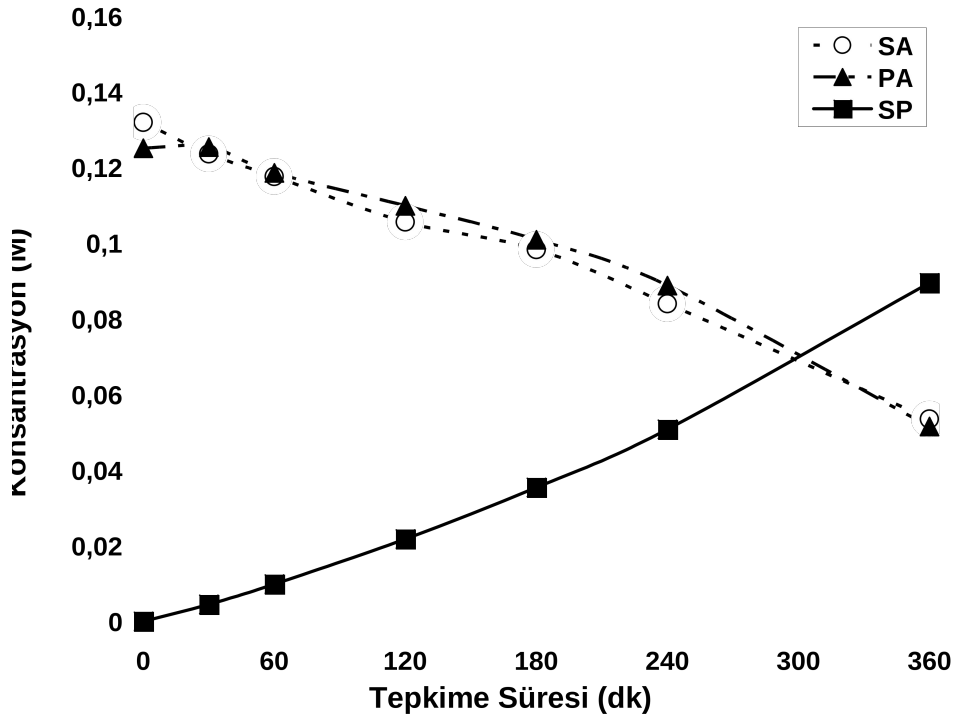
Zr-SBA15-08, Zr-SBA15-10 ve WZSBA08-15-8 katalizörleri karşılaştırıldığında WO_3 emdirilen Zr-SBA15-08 katalizörünün kararlılığın diğer iki katalizöre göre daha düşük olduğu ve ikinci tepkime elde edilen setil alkol dönüşümünün önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Bu durumun sebebi Zr-SBA15-08 üzerine emdirme metodu ile yüklenen WO_3 aktif malzemesinin tepkime sırasında katıdan çözünerek tepkime sıvısına karışmasıdır. Tekrar kullanılabilirlik testlerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda en aktif ve kararlı katalizör olarak Zr-SBA15-08 katalizörü belirlenmiş ve tepkime parametreleri için yapılan testlere bu katalizör ile devam edilmiştir.

4.2.5 Katalizör Miktarının Etkisi

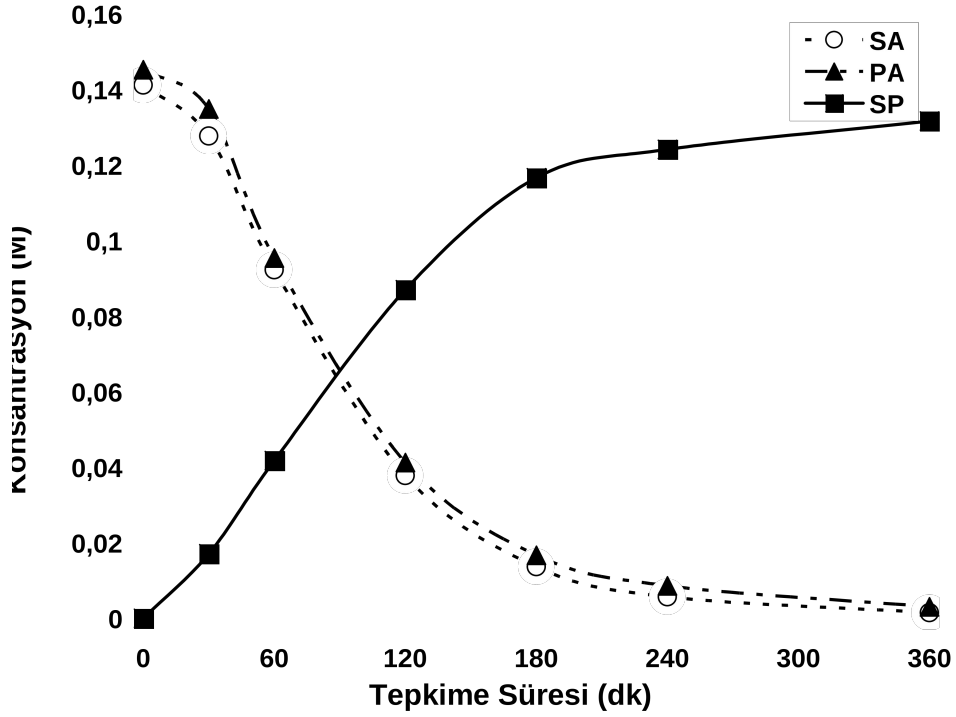
Katalizör miktarının elde edilen setil alkol dönüşümü üzerindeki etkisinin araştırılması için Zr-SBA15-08 katalizörü tepkime 80 mg , 160 mg ve 320 mg olmak üzere 3 farklı miktarda kullanılarak test edilmiştir. Yapılan tepkime testleri sonucunda elde edilen konsantrasyon değişimleri sırasıyla Şekil 45, 46 ve 47 de verilmiştir. Grafikler karşılaştırıldığında katalizör miktarının artırılması ile reaktant konsantrasyonlarında zaman bağlı düşüşün hızlanarak arttığı ve buna bağlı olarak elde edilen setil palmitat miktarında yükseldiği görülmektedir. Katalizör miktarı 320 mg olarak kullanıldığında setil alkol ve palmitik asit konsantrasyonlarındaki düşme 3 saat gibi kısa bir sürede gerçekleşmiştir. Buna bağlı olarak setil palmitat konsantrasyonunun da aynı hızla arttığı görülmüştür.



Şekil 45. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 80 mg)



Şekil 46. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)

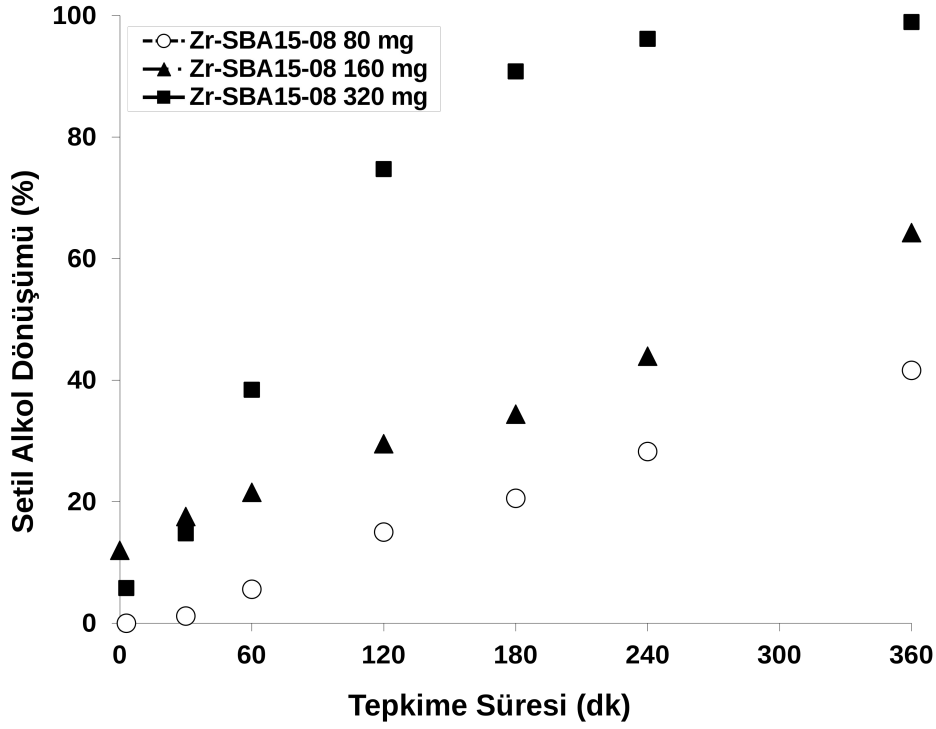


Şekil 47. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 320 mg)

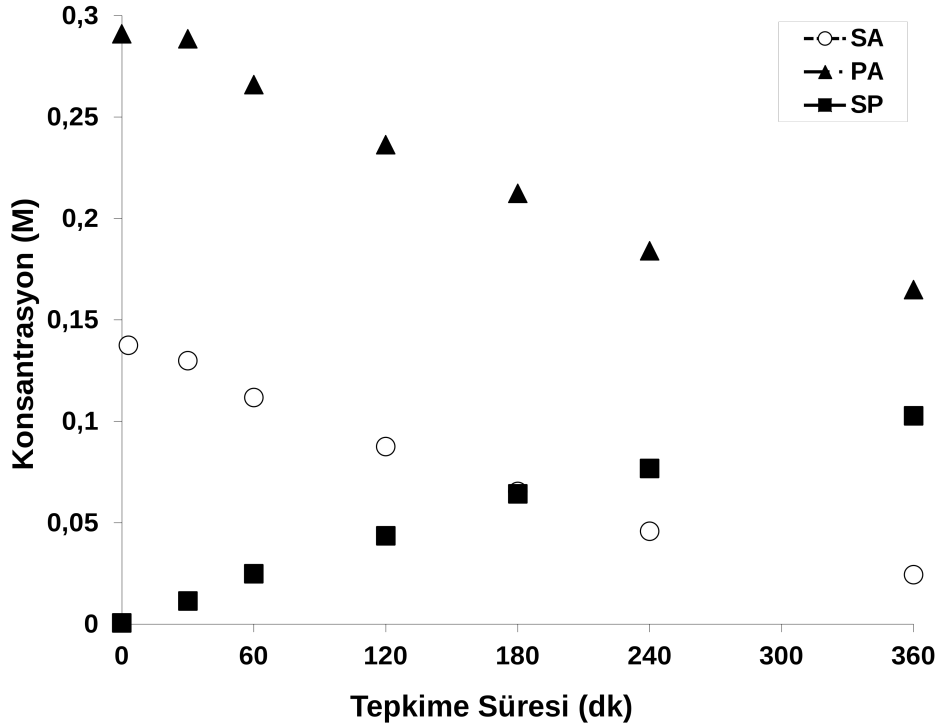
Şekil 48 de farklı miktarlarda Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri verilmektedir. Sonuçlar karşılaştırıldığında katalizör miktarının 80 mg, 160 mg ve 320 mg kullanılmasıyla elde edilen setil alkol dönüşümünün sırasıyla % 41,6 , % 64,3 ve % 98,9 olduğu görülmektedir. Ayrıca 320 mg katalizör ile tepkimenin 3 saat sonunda %90,8 setil alkol dönüşümüne ulaşarak büyük ölçüde tamamlandığı ve bu süre sonrasında dönüşümdeki artışın ortamdaki reaktant konsantrasyonlarının azalması sonucunda yavaşladığı söylenebilir.

4.2.6 Reaktant Mol Oranının Etkisi

Esterifikasyon tepkimesinin bir denge tepkimesi olması nedeniyle palmitik asit : setil alkol mol oranının artırılması ile katalizörümüz üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümünün artması beklenmiştir. Bu etkinin gözlemlenmesi amacıyla 1:1 ve 2:1 oranlarında gerçekleştirilen tepkimeler karşılaştırılmıştır. Palimit asit : setil alkol oranının 1:1 olduğu durumda Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün zamana bağlı konsantrasyon değişimleri Şekil 29 da verilmiştir. Şekil 49 da ise bu oranın 2:1 olduğu durumdaki konsantrasyon değişimleri gösterilmektedir. Grafikte görülebildiği gibi palmitik asit ve setil alkol konsantrasyonları zamanla düzenli bir şekilde azalırken, setil palmitat konsantrasyonu da bunlar ile orantılı şekilde yükselmiştir.



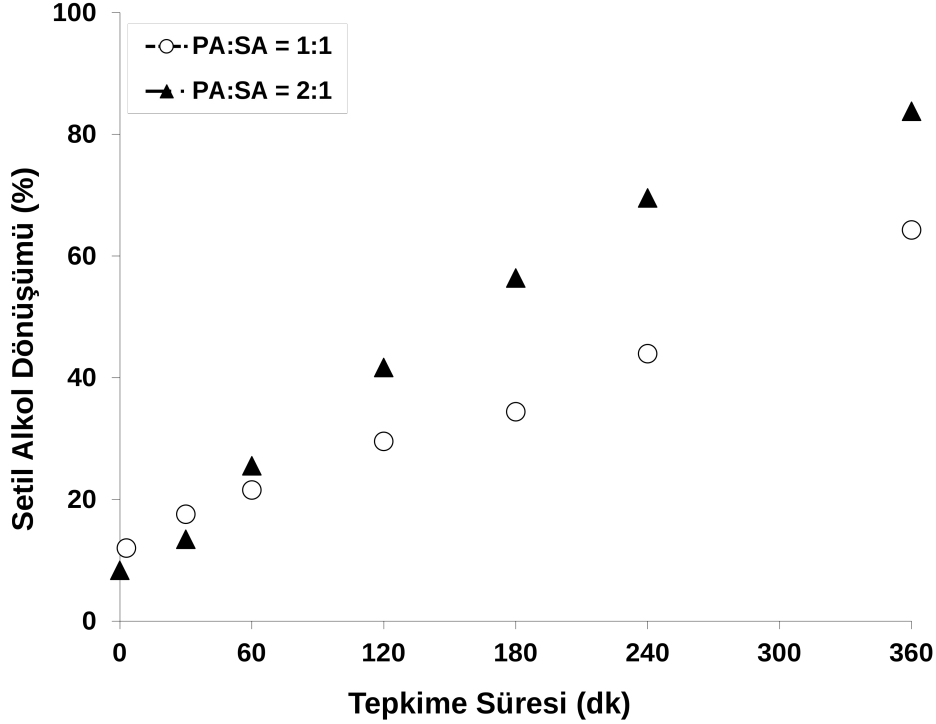
Şekil 48. Farklı miktarlarda Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri



Şekil 49. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (PA:SA = 2:1 , katalizör miktarı : 160 mg)

Palmitik asit : setil alkol oranınının 1:1 ve 2:1 olduğu tepkime testleri sonucunda elde edilen setil alkol dönüşümleri Şekil 50 de karşılaştırılmıştır. Beklenildiği gibi palmitik asit miktarının

stokiyometrik oranın üzerinde kullanılması ile tepkime sonucunda elde edilen setil alkol dönüşümü artmıştır. Bu tepkimenin tersinir olmasından kaynaklanmaktadır. Reaktantlardan birinin mol oranının stokiyometrik orandan fazla olması tepkimeyi ürün tarafına itmektir.

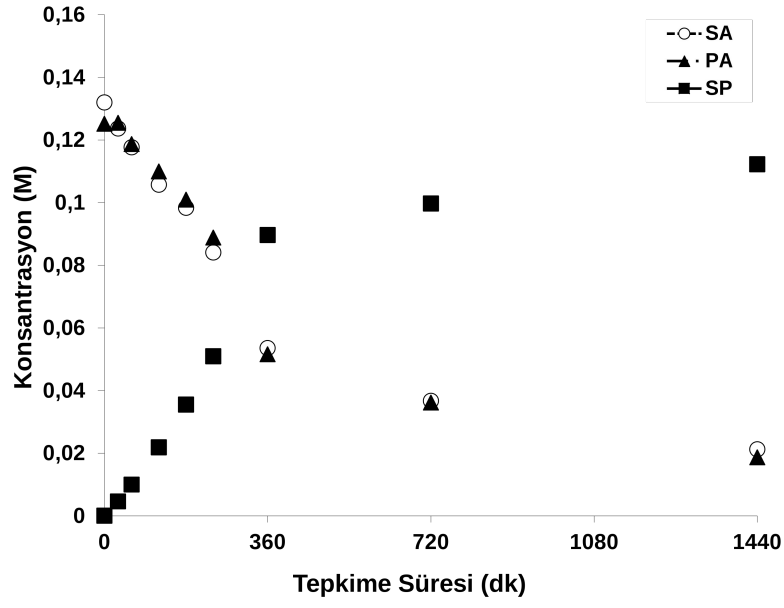


Şekil 50. Farklı reaktant mol oranlarında Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümleri

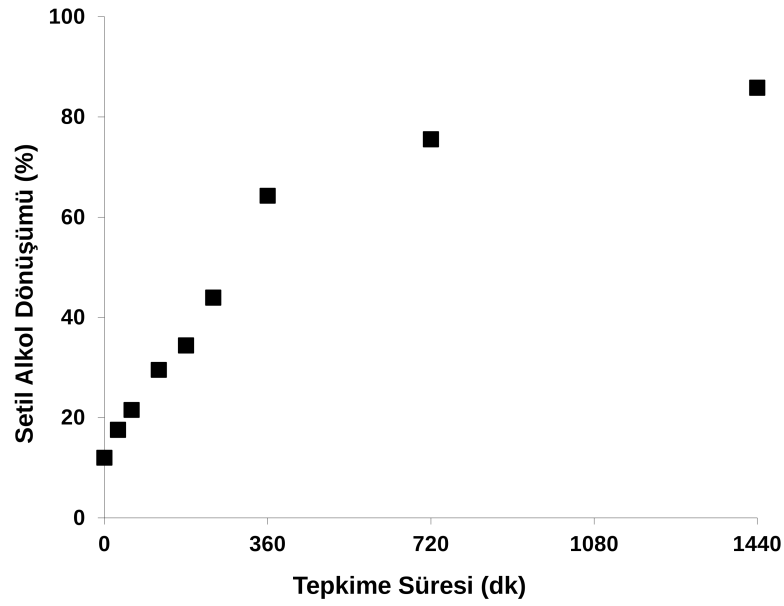
4.2.7 Tepkime Süresi

Tepkime süresinin etkisinin görülmesi için 160 mg Zr-SBA15-08 kullanılarak stokiyometrik oranda reaktantlar ile tepkime testi yapılmıştır. Elde edilen konsantrasyon değişimleri Şekil 51 de verilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi setil alkol ve palmitik asitin konsantrasyonları aynı şekilde azalmaktadır. Bu azalma 6. saate kadar hızlı bir şekilde gerçekleşirken, 12. ve 24. saatlere doğru azalmanın yavaşladığı görülmektedir. Setil palmitat konsantrasyonu da reaktant konsantrasyonlarındaki azalmaya karşılık orantılı şekilde artmıştır.

Tepkime süresince elde edilen setil alkol dönüşümü Şekil 52 de verilmiştir. Şekil 51 de verilen konsantrasyon değişimleri grafiğinde de görülebildiği gibi setil alkolün dönüşümü 6. saate kadar hızla artarak %64.3 e ulaşmış, ancak ilerleyen süre içinde dönüşüm yavaşlayarak 24 saat sonunda %85,3 setil alkol dönüşümü elde edilmiştir. Bu kadar yüksek dönüşümlerin olması tepkimenin hala denge noktasına ulaşmadığını göstermektedir.



Şekil 51. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde reaktantların ve ürünün konsantrasyon değişimleri (katalizör miktarı : 160 mg)



Şekil 52. Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümü



5. SONUÇ

Projemizde setil palmitat üretiminde kullanılması için aktif, seçici ve kararlı katı katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için birlikte çöktürme metoduyla WO_3-ZrO_2 katalizörler, yapısına Zr katılmış SBA-15 (Zr-SBA-15) katalizörler, Zr-SBA-15 üzerine WO_3 emdirilmesiyle hazırlanan katalizörler ve WO_3 ve ZrO_2 emdirilmiş SBA-15 katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörlerin detaylı karakterizasyonları yapılarak, palmitik asitin setil alkol ile esterifikasyonu tepkimesinde test edilmiştir.

WO_3-ZrO_2 katalizörlerin güçlü asit merkezlerine sahip oldukları görülmüştür. Bu katalizörler ile yapılan ilk tepkime testlerinde 80 mg WZ20 katalizörü üzerinde % 70 setil alkol dönüşümü elde edilmiştir. WO_3-ZrO_2 katalizör ile yapılan tepkime testlerinde setil palmitat tek ana ürün olarak elde edilmesine karşın, setil alkolün bir kısmının tepkime sırasında palmitik asite dönüştüğü görüldüğünden bu katalizörler çalışmamızın devamında kullanılmamıştır.

Zr-SBA-15 esaslı katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutları WO_3-ZrO_2 katalizörlere kıyasla çok daha yüksek bulunmuştur. Bu katalizörlerin asitlikleri ve kristal yapıları WO_3 yükleme miktarına ve kalsinasyon sıcaklığına göre değişmektedir. WO_3 miktarının artması sonucunda katalizör üzerinde WO_3 kristallerinin oluştuğu ve katalizörün asitliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının artırılması durumunda, katalizör üzerinde daha iyi bir WO_3 dağılımı elde edildiği ve buna bağlı olarak asitliğin arttığı görülmüştür.

Zr-SBA-15 esaslı katalizörlerin üzerinde ürün olarak sadece setil palmitat oluşmuştur. En yüksek setil alkol dönüşümü sırasıyla Zr-SBA15-08, Zr-SBA15-10 ve WZSBA08-15-8 katalizörleri üzerinde elde edilmiştir. $WO_3/Zr-SBA-15$ katalizörler incelendiğinde, WO_3 yükleme miktarı arttıkça katalizörün aktivitesinin düştüğü sonucuna ulaşılmaktadır. Bunun sebebi WO_3 miktarının artışının WO_3 kristallerinin oluşumuna neden olması ve bu kristallerin katalizörün asitliğini azaltmasıdır. Kalsinasyon sıcaklığı 800 °C olan katalizörler üzerinde (WZSBA08-15-8 ve WZSBA08-20-8) aynı WO_3 miktarına sahip olan 700 °C de kalsine edilen katalizörlere (WZSBA08-15-7 ve WZSBA08-20-7) kıyasla daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artışı, WO_3 kristallerini azaltarak asitliğin daha yüksek olmasını sağlamıştır.

Zr-SBA-15 katalizörünün silinizasyon ile modifikasyonu sonucunda katalizörün yüzey alanının ve asitliğinin azaldığı görülmüştür. Bu nedenlerden dolayı modifikasyon sonrasında katalizörün aktivitesi belirgin biçimde düşmüştür.



Katalizörlerin kararlılıklarının incelenmesi için yapılan tekrar kullanılabilirlik testleri sonucunda Zr-SBA15-08 katalizörünün, aktivitesinde yüksek bir düşüş olmadan tekrar kullanılabildiği görülmüştür.

Tepkime koşullarının etkileri katalizör miktarı, palmitik asit : setil alkol mol oranı ve tepkime süresi değiştirilerek araştırılmıştır. Palmitik asit : setil alkol mol oranının 2:1 olması durumunda, tepkimenin denge tepkimesi olması nedeniyle, 160 mg katalizör üzerinde elde edilen dönüşümün % 64,3 ten % 83 e çıktığı görülmüştür. Katalizör miktarı 320 mg olarak kullanıldığında, Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümü % 98 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak Zr-SBA15-08 katalizörü palmitik asitin setil alkol ile esterifikasyonu tepkimesi için aktif, seçici ve kararlı bir katalizör olarak bulunmuştur. Bundan sonraki çalışmalarda setil palmitat üretimi için, setil palmitatın tepkime sıvısından ayrılarak saflaştırılması ve katalizörün daha yüksek miktarda reaktantlar ile kullanılması için çalışılmalıdır.

Zr-SBA15-08 katalizörü, setil palmitat gibi değerli yağ asidi esterlerinin üretimi için uzun karbon zincirine sahip diğer yağ asidi ve yağ alkollerinin esterifikasyon tepkimelerinde de test edilebilir. Böylelikle, karbon zincirinin uzunluğunu ve zincirdeki dallanmanın katalizörümüzün aktivitesi ve seçiciliği üzerindeki etkileri araştırılabilir. Değerli yağ asidi esterlerinin çevreci, ekonomik ve verimli şekilde üretilmesi için çalışmalar başlatılabilir.



KAYNAKLAR

1. Brei, V.V., Prudius, S.V., Melezhyk, O.V. 2002. "Vapour-phase Nitration of Benzene over Superacid WO_3/ZrO_2 Catalysts" , *Applied Catalysis A : General*, (239), 11-16
2. Du, Y., Liu, S., Zhang, Y., Nawaz, F., Ji, Y., Xiao, F.S. 2009. "Urea-assisted synthesis of hydrothermally stable Zr-SBA-15 and catalytic properties over their sulfated samples", *Microporous and Mesoporous Materials*, (121), 185–193
3. Ieda, N., Mantri, K., Miyata, Y., Ozaki, A., Komura, K., Sugi, Y. 2008. "Esterification of Long-Chain Acids and Alcohols Catalyzed by Ferric Chloride Hexahydrate", *Industrial Engineering and Chemistry Research* , (47), 8631-8
4. Jacome, M.A.C., Antonio, J.A.T., Armendariz, H., Hernandez, I., Bokhimi, X. 2002. "Solid Solutions of WO_3 into Zirconia in WO_3-ZrO_2 Catalysts", *Journal of Solid State Chemistry*, (164), 339-344
5. Juan, J.C., Zhang, J., Yarmo M.A. 2007. "Structure and Reactivity of Silica-Supported Zirconium Sulfate for Esterification of Fatty Acid Under Solvent-Free Condition", *Applied Catalysis A : General*, (332), 209-215
6. Kulkarni, M.G., Gopinath, R., Meher, L.C., Dalai A.K. 2006. "Solid Acid Catalyzed Biodiesel Production by Simultaneous Esterification and Transesterification", *Green Chemistry*, (8), 1056-1062
7. Mbaraka, I.K., Radu, D.R., Lin, V.S.Y., Shanks, B.H. 2003. "Organosulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid, *Journal of Catalysis*", (219), 329-336
8. Mbraka, I.K., McGuire, K.J., Shanks, B.H. 2006. "Acidic Mesoporous Silica for the Catalytic Conversion of Fatty Acids in Beef Tallow", *Industrial Engineering and Chemistry Research* , (45) , 3022-8
9. Mantri, K., Komura, K., Sugi, Y. 2005. "ZrOCl₂.8H₂O Catalysts for the Esterification of Long Chain Aliphatic Carboxylic Acids and Alcohols The Enhancement of Catalytic Performance by Supporting on Ordered Mesoporous Silica", *Green Chemistry*, (7), 677-682
10. Mantri, K., Nakamura, R., Miyata, Y., Komura, K., Sugi Y. 2007. "Multi-valent Metal Salt Hydrates as Catalysts for the Esterification of Fatty Acids and Alcohols", *Materials Science Forum* Vols, 539-543
11. Martinez, A., Prieto, G., Arribas, M.A., Concepcion P., Royo, J.F.S. 2007. "Influence of the Preparative Route on the Properties of WO_3-ZrO_2 Catalysts: A Detailed Structural, Spectroscopic, and Catalytic Study" , *Journal of Catalysis*, (248), 288-302
12. Mayo, D.W., Pike, R.M., Forbes, D.C., 2010. *Microscale Organic Laboratory: with Multistep and Multiscale Syntheses* (5. baskı). John Wiley & Sons
13. Morales, I.J., Gonzalez, J.S., Torres, P.M., Lopez, A.J. 2010. "Zirconium Doped MCM-41 Supported WO_3 Solid Acid Catalysts for the Esterification of Oleic Acid with Methanol" , *Applied Catalysis A : General*, (379), 61-68
14. Ramu, S., Lingaiah, N., Devi, B.L.A.P., Prasad, R.B.N., Suryanarayana, I., Prasad, P.S.S. 2004. "Esterification of Palmitic Acid with Methanol over Tungsten Oxide Supported on Zirconia Solid



- Acid Catalyst: Effect of Method of Preparation of the Catalyst on Its Structural Stability and Reactivity” , Applied Catalysis A : General, (276), 163-168
15. Sakthivel, A., Komura, K., Sugi, Y. 2008. “MCM-48 Supported Tungstophosphoric Acid: An Efficient Catalyst for the Esterification of Long-Chain Fatty Acids and Alcohols in Supercritical Carbon Dioxide” , Industrial Engineering and Chemistry Research, (47), 2538-2544
 16. Santiesteban, J.G, Vartuli, J.C, Han, S., Bastian, R.D., Chang, C.D. 1997. “Influence of the Preparative Method on the Activity of Highly Acidic WO_x/ZrO_2 and the Relative Acid Activity Compared with Zeolites” , Journal of Catalysis, (168), 431-441
 17. Vartuli, J.C, Santiesteban, P., Traverso, P., Martinez, N.C., Chang, C.D., Stevenson, S.A. 1999 . “Characterization of the Acid Properties of Tungsten/Zirconia Catalysts Using Adsorption Microcalorimetry and n-Pentane Isomerization Activity” , Journal of Catalysis, (187), 131–138
 18. Zhang, Y.Q., Wang, S.J. Wang, J.W., Lou, L.L., Zhang, C., Liu, S. 2009 . “Synthesis and characterization of Zr-SBA-15 supported tungsten oxide as a new mesoporous solid acid”, Solid State Sciences, (11), 1412-1418
 19. Zhang, C., Liu, T., Wang, H.J., Wang, P., Pan, X.Y. 2011 . “Synthesis of acetyl salicylic acid over WO_3/ZrO_2 solid superacid catalyst” , Chemical Engineering Journal , (174) , 236– 241

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. SELAHATTİN YILMAZ
Proje No:	112M701
Proje Başlığı:	Farklı Metodlarla Hazırlanmış Tungsten Ve Zirkonya Yüklü Sba-15 Katalizörlerle Palmitik Asit Ve Setil Alkol Esterifikasyonu
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/04/2013 - 01/04/2015
Onaylanan Bütçe:	135877.0
Harcanan Bütçe:	107307.86

TÜBİTAK

<p>Öz:</p>	<p>Projemizde setil palmitat üretiminde kullanılması için aktif, seçici ve kararlı katı katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için birlikte çöktürme metoduyla WO₃-ZrO₂ katalizörler, yapısına Zr katılmış SBA-15 (Zr-SBA-15) katalizörler, Zr-SBA-15 üzerine WO₃ emdirilmesiyle hazırlanan katalizörler ve WO₃ ve ZrO₂ emdirilmiş SBA-15 katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörlerin detaylı karakterizasyonları yapılarak, palmitik asitin setil alkol ile esterifikasyonu tepkimesinde test edilmiştir.</p> <p>WO₃-ZrO₂ katalizörlerin güçlü asit merkezlerine sahip oldukları görülmüştür. Bu katalizörler ile yapılan ilk tepkime testlerinde 80 mg WZ20 katalizörü üzerinde % 70 setil alkol dönüşümü elde edilmiştir. WO₃-ZrO₂ katalizör ile yapılan tepkime testlerinde setil palmitat tek ana ürün olarak elde edilmesine karşın, setil alkolün bir kısmının tepkime sırasında palmitik asite dönüştüğü görüldüğünden bu katalizörler çalışmamızın devamında kullanılmamıştır.</p> <p>Zr-SBA-15 esaslı katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutları WO₃-ZrO₂ katalizörlere kıyasla çok daha yüksek bulunmuştur. Bu katalizörlerin asitlikleri ve kristal yapıları WO₃ yükleme miktarına ve kalsinasyon sıcaklığına göre değişmektedir. WO₃ miktarının artması sonucunda katalizör üzerinde WO₃ kristallerinin oluştuğu ve katalizörün asitliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının artırılması durumunda, katalizör üzerinde daha iyi bir WO₃ dağılımı elde edildiği ve buna bağlı olarak asitliğin arttığı görülmüştür.</p> <p>Zr-SBA-15 esaslı katalizörlerin üzerinde ürün olarak sadece setil palmitat oluşmuştur. En yüksek setil alkol dönüşümü sırasıyla Zr-SBA15-08, Zr-SBA15-10 ve WZSBA08-15-8 katalizörleri üzerinde elde edilmiştir. WO₃ /Zr-SBA-15 katalizörler incelendiğinde, WO₃ yükleme miktarı arttıkça katalizörün aktivitesinin düştüğü sonucuna ulaşılmaktadır. Bunun sebebi WO₃ miktarının artışının WO₃ kristallerinin oluşumuna neden olması ve bu kristallerin katalizörün asitliğini azaltmasıdır. Kalsinasyon sıcaklığı 800 oC olan katalizörler üzerinde (WZSBA08-15-8 ve WZSBA08-20-8) aynı WO₃ miktarına sahip olan 700 oC de kalsine edilen katalizörlere (WZSBA08-15-7 ve WZSBA08-20-7) kıyasla daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artışı, WO₃ kristallerini azaltarak asitliğin daha yüksek olmasını sağlamıştır.</p> <p>Zr-SBA-15 katalizörünün silinasyon ile modifikasyonu sonucunda katalizörün yüzey alanının ve asitliğinin azaldığı görülmüştür. Bu nedenlerden dolayı modifikasyon sonrasında katalizörün aktivitesi belirgin biçimde düşmüştür.</p> <p>Katalizörlerin kararlılıklarının incelenmesi için yapılan tekrar kullanılabilirlik testleri sonucunda Zr-SBA15-08 katalizörünün, aktivitesinde yüksek bir düşüş olmadan tekrar kullanılabilirliği görülmüştür.</p> <p>Tepkime koşullarının etkileri katalizör miktarı, palmitik asit : setil alkol mol oranı ve tepkime süresi değiştirilerek araştırılmıştır. Palmitik asit : setil alkol mol oranının 2:1 olması durumunda, tepkimenin denge tepkimesi olması nedeniyle, 160 mg katalizör üzerinde elde edilen dönüşümün % 64,3 ten % 83 e çıktığı görülmüştür. Katalizör miktarı 320 mg olarak kullanıldığında, Zr-SBA15-08 katalizörü üzerinde elde edilen setil alkol dönüşümü % 98 olarak bulunmuştur.</p> <p>Zr-SBA15-08 katalizörü palmitik asitin setil alkol ile esterifikasyonu tepkimesi için aktif, seçici ve kararlı bir katalizör olarak bulunmuştur. Bundan sonraki çalışmalarda Zr-SBA15-08 katalizörü, setil palmitat gibi değerli yağ asidi esterlerinin üretimi için uzun karbon zincirine sahip diğer yağ asidi ve yağ alkollerinin esterifikasyon tepkimelerinde de test edilebilir. Böylelikle, karbon zincirinin uzunluğunu ve zincirdeki dallanmanın katalizörümüzün aktivitesi ve seçiciliği üzerindeki etkileri araştırılabilir. Değerli yağ asidi esterlerinin çevreci, ekonomik ve verimli şekilde üretilmesi için çalışmalar başlatılabilir.</p>
<p>Anahtar Kelimeler:</p>	<p>Esterifikasyon, Setil Palmitat, Palmitik Asit, Setil Alkol, Tungsten, Zirkonya, SBA-15</p>
<p>Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:</p>	<p>Hayır</p>