

Doğal Zeolit Destekli Tungstofosforik Asit Katalizörün Sentezi, Karakterizasyonu ve
Katalitik Aktivitesi

Ezel Bayraktar

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2010

Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Natural Zeolite Supported
Tungstophosphoric Acid

Ezel Bayraktar

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

September 2010

Doğal Zeolit Destekli Tungstofosforik Asit Katalizörün Sentezi, Karakterizasyonu ve
Katalitik Aktivitesi

Ezel Bayraktar

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliđi Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. H. Levent HOŞGÜN

Eylül 2010

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ezel Bayraktar'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Doğal Zeolit Destekli Tungstofosforik Asit Katalizörün Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Aktivitesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. H. Levent HOŞGÜN

İkinci Danışman : -----

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Yrd. Doç. Dr. H. Levent HOŞGÜN

Üye : Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye : Doç. Dr. Ayşegül AŞKIN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Uğur SELENGİL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doğal zeolit üzerine farklı oranlardaki (ağırlıkça % 15, 30, 45) tungstofosforik asit katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile sentezlendi ve BET, FT-IR, XRD ve FT-Raman ile karakterize edildi. Katalitik aktiviteleri etil alkolün laktik asit ile esterleşme tepkimesiyle test edildi. Emdirilmiş örnekler, 12 saat boyunca 200 °C’de kurutuldu ve üç farklı sıcaklıkta (200, 400, 600 °C) 4 saat boyunca kalsine edildi. FT-IR, FT-Raman ve XRD sonuçlarına göre, 200 °C’de kalsine edilerek hazırlanan katalizörlerde Keggin iyon yapısının korunduğu gözlemlendi. Laktik asit ve etil alkol arasındaki esterleşme tepkimesi, sentezlenmiş katalizörleri değerlendirmek için seçildi. 12-tungstofosforik asitin ağırlık yüzdesinin ve kalsinasyon sıcaklığının laktik asit dönüşümü üzerine etkileri araştırıldı. 12-tungstofosforik asitin ağırlık yüzdesinin artışı, laktik asit dönüşümünü arttırdı. Oysaki, kalsinasyon sıcaklığının artışı, 12-tungstofosforik asitin 200 °C’nin üzerindeki kalsinasyonlarda bozulmasından dolayı laktik asit dönüşümünü azalttı. Ayrıca ağırlıkça %45 12-tungstofosforik asit içeren katalizörler kullanılarak elde edilen laktik asit dönüşüm değerleri ile ticari iyon değiştirici reçine (Amberlyst-15) kullanılarak elde edilen dönüşüm değerleri karşılaştırıldı. Dönüşüm değerlerinin birbirine yakın olduğu ortaya çıktı.

Anahtar Kelimeler: 12-Tungstofosforik asit, esterleşme, doğal zeolit, etil laktat.

SUMMARY

The catalysts obtained by supporting 12-tungstophosphoric acid on natural zeolite in different ratios (15, 30 and 45 wt %) were prepared by wet impregnation method and characterized by BET, FT-IR, FT-Raman and XRD. Their catalytic activities were also tested in esterification reaction of lactic acid with ethyl alcohol. Impregnated samples were dried at 200 °C for 12 h and calcined at three different temperatures (200, 400, 600 °C) for 4 h. According to FT-IR, FT-Raman and XRD results, the Keggin anion structure was maintained in the synthesized catalysts calcined at 200 °C. The esterification reaction between lactic acid and ethyl alcohol was selected to evaluate the synthesized catalysts. The effects of 12-tungstophosphoric acid weight percentage and calcination temperature on the lactic acid conversion were investigated. Increasing the 12-tungstophosphoric acid weight percentage increases the lactic acid conversion. However, increasing the calcination temperature decreases the lactic acid conversion due to the decomposition of 12-tungstophosphoric acid over 200 °C. The lactic acid conversion values obtained by the uses of 12-tungstophosphoric acid (45 wt %) and commercial ion exchange resin (Amberlyst-15) were also compared. The conversion values were close to each other.

Keywords: 12-Tungstophosphoric acid, esterification, natural zeolite, ethyl lactate.

TEŞEKKÜR

Doğal zeolit destekli tungstofosforik asit katalizörün sentezi, karakterizasyonu ve katalitik aktivitesi çalışmalarında, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Yrd.Doç.Dr.H.Levent Hoşgün'e,

Karakterizasyon çalışmalarındaki katkılarından dolayı; FT-IR analizleri için Araş.Gör. Serkan Gökşen ve Araş.Gör. Serkan Çayırılı'ya, XRD analizleri için Araş.Gör. Özer Gök'e, FT-Raman analizleri için Yrd. Doç. Dr. Türkay AYDIN ve Araş.Gör. Özge Bağlayan'a, BET analizleri için Yrd.Doç.Dr. Fatma Tümsek'e,

Doğal zeoliti temin ettiğimiz Enli Madencilige,

Bugüne kadar her türlü desteklerini gördüğüm Aileme,

en içten teşekkürlerimi sunarım.

Kimya Mühendisi Ezel BAYRAKTAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. HETEROPOLİ BİLEŞİKLER.....	3
2.1.Giriş.....	3
2.2.Heteropoli Asitler.....	6
2.2.1. Heteropoli asitlerin çözünme sabitleri.....	7
2.2.2. Hammet asidite fonksiyonu (H_0).....	8
2.2.3. Katı heteropoli asitlerin asidik özellikleri.....	10
2.2.4 Tungstofosforik asit (TPA).....	11
2.2.5. Heteropoli asitlerin gözenekli katılar üzerinde desteklenmesi.....	12
3. ZEOLİT.....	13
3.1. Zeolitin Tarihçesi.....	13
3.2. Zeolitlerin Kimyasal Bileşimi ve Yapısı.....	13
3.3. Türkiye Doğal Zeolit Rezervi.....	17
3.4. Doğal Zeolitlerin Adsorbsiyon Uygulama Potansiyelleri.....	18
3.5. Türkiye’de Doğal Zeolitin Adsorbsiyon Uygulamaları.....	19
4. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	20

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
5.1. Kimyasallar ve Katalizörler.....	24
5.2. Katalizörün Hazırlanması.....	25
5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	26
5.3.1. BET.....	26
5.3.2. FT-IR.....	26
5.3.3. XRD.....	26
5.3.4. FT-Raman.....	26
5.4.Katalitik Tepkimeler.....	27
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
6.1. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	28
6.1.1. BET sonuçları.....	28
6.1.2. FT-IR sonuçları.....	33
6.1.3. XRD sonuçları.....	34
6.1.4. FT-Raman Sonuçları.....	35
6.2. Katalitik Tepkimelerin Sonuçları.....	37
6.2.1. Tungstofosforik asit miktarının etkisi.....	38
6.2.2. Doğal zeolit partikül boyutunun etkisi.....	40
6.2.3. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	42
6.2.4. Çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) değerleri.....	43
7. SONUÇLAR.....	45
8. KAYNAKLAR.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ek (\square) ve hetero atomlar (\circ).....	3
2.2. Keggin yapısı.....	4
2.3. Dawson yapısı.....	4
2.4. Anderson yapısı.....	4
2.5. Strandberg yapısı.....	4
2.6. Silverton yapısı.....	4
2.7. Lindqvist yapısı.....	4
2.8. Heteropoli bileşikler için heterojen katalizörlerin üç türü: a) yüzey türü, b) yığın tip I, c) yığın tip II.....	5
2.9. 20 °C’de sulu çözeltide HPA’nın H_0 değerleri.....	9
2.10. TPA’nın yapısı.....	11
2.11. TPA’nın anyon yapısı.....	11
3.1. Zeolit kristal yapıları: a) Zeolit A, b) Zeolit X.....	15
6.1. IUPAC sınıflandırmasına göre gaz adsorbsiyon izotermi.....	29
6.2. Adsorbsiyon-desorbsiyon histeresisleri.....	29
6.3. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA15-80-200).....	30
6.4. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA30-80-200).....	31
6.5. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA45-80-200).....	31
6.6. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA15-112-200).....	32
6.7. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA30-112-200).....	32
6.8. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA45-112-200).....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.9. FT-IR spektrometre sonuçları (a) TPA (b) NZTPA45-80-200 (c) NZTPA30-80-200 (d) NZTPA15-80-200 (e) NZ.....	34
6.10. XRD sonuçları; (a) TPA (b) NZTPA15-80-200 (c) NZTPA30-80-200 (d) NZTPA45-80-200 (e) NZ.....	35
6.11. FT-Raman sonuçları; (a) TPA (b) NZTPA15-80-200 (c) NZTPA30- 80-200(d) NZTPA45-80-200 (e) NZ.....	36
6.12. FT-Raman sonuçları; (a) TPA (b) NZTPA15-112-200 (c) NZTPA30- 112-200 (d) NZTPA45-112-200 (e) NZ.....	36
6.13. A-15 varlığında laktik asit dönüşümünün zamanla değişimi.....	38
6.14. 112-140 µm partikül boyutu için farklı TPA miktarlarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.....	39
6.15. 80-112 µm partikül boyutu için farklı TPA miktarlarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.....	39
6.16. Her iki partikül boyutu için %15 lik TPA miktarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.....	40
6.17. Her iki partikül boyutu için %30 luk TPA miktarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.....	41
6.18. Her iki partikül boyutu için %45 lik TPA miktarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.....	41
6.19. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan katalizörlerin laktik asit dönüşümüne etkisi (%45 lik TPA miktarında, 80-112 µm partikül boyutunda).....	42
6.20. FT-IR spektrometre sonuçları (a) TPA (b) NZTPA45-80-200 (c) NZTPA45-80-400 (d) NZTPA45-80-600 (e) NZ.....	43
6.21. Farklı partikül boyutlarında hazırlanan katalizörlerin ağırlıkça tungstofosforik asit miktarı ile çevrim sayısı (TON) değerleri arasındaki ilişki.....	44
6.22. Farklı partikül boyutlarında hazırlanan katalizörlerin ağırlıkça tungstofosforik asit miktarı ile çevrim frekansı (TOF) değerleri arasındaki ilişki.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 25 °C sulu çözeltide H ₃ PO ₄ ve heteropoliasitlerin çözünme sabitleri.....	7
2.2. Farklı çözeltilerde heteropoliasitlerin H ₀ değerleri.....	9
3.1. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri.....	17
3.2. Türkiye’de tespit edilmiş, endüstriyel önemi olan zeolit yatakları ve türleri.....	18
5.1. Kullanılan doğal zeolitin XRF sonuçları.....	24
5.2. Kullanılan Amberlyst 15’in fiziksel ve kimyasal özellikleri	25
6.1. Doğal zeolit ve katalizör örneklerinin BET analiz sonuçları.....	30
6.2. A-15 varlığında laktik asidin zamanla dönüşümü.....	38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Gözenek çapı (Angstrom)
H ₀	Hammet Asidite Fonksiyonu
pK _i	Çözünme Sabitleri
rpm	Karıştırma hızı (devir/dk)
θ	Yansıma Açısı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A-15	Amberlyst-15
cm	Santimetre
HPA	Heteropoliasit
mm	Milimetre
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
NZ	Doğal zeolit
TOF	Çevrim sıklığı
TON	Çevrim numarası
TPA	Tungstofosforik asit
USY	Ultra-stabil zeolit Y

1. GİRİŞ

Günlük yaşantımızın bir parçası olan birçok madde çeşitli endüstriyel süreçler sonucu elde edilir. Bu endüstriyel süreçlerdeki pek çok organik tepkimede katalizörler kullanılmaktadır. Homojen, heterojen, enzimatik, fotokimyasal ve elektrokimyasal katalizörler gıdadan petrol endüstrisine kadar yaygın bir şekilde yer almaktadır.

Heteropolianyonlar ikiden fazla oksoanyonun yoğunlaşmasıyla oluşan polimerik oksoanyonlar yani polioksometalatlardır. Heteropoli bileşik terimi asit formu ve tuzlar için kullanılırken, diğer heteropoliasit (HPA) ile ilişkili bileşikler polianyonların organik ve organometalik kompleksleridir (Lee and Misono, 2008).

Heteropolianyonlar, Al, Si, P, S, H, Na gibi heteroatomlara Ta, W, Mo, V gibi elementlerin oksitlerinin eklenmesiyle elde edilir. Bileşim ve yapılarına göre çeşitli gruplara ayrılabilirler. En yaygın bilinen Keggin tipi anyonlar, heteropoliasitlerin ana grubunu oluştururlar (Lee and Misono, 2008).

Geçen 20-25 yıl boyunca önemli miktarda çalışma, Keggin yapıdaki heteropoliasitlerin grup içinde etkili katalizör seçim prensiplerini formüle etmek adına gerçekleştirilmiştir. Sahip oldukları oldukça yüksek Bronsted asiditeleri, geleneksel mineral asit katalizörlerin asitliği ile karşılaştırıldığında katalizör olarak önemli kullanımlarının olduğu görülür. Basit ve etkili katalizör sentezi için birçok yeni katalizör süreci üzerinde çalışılmaktadır. Gelecekte bu tarzdaki süreçler kuşkusuz artış gösterecektir. Bunun nedeni ise heteropoliasit bazlı katalizörlerin bilinen geleneksel katalizörlere oranla aktivitesinin daha fazla olmasındandır. Heteropoliasitlerin birçok organik sıvı maddelerindeki çözünmezliği, bu katalizörleri kolay ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir kılmaktadır. Heteropoliasit bazlı katalizör kullanmak yüksek seçicilik sağlar ve ekolojik problemlere akıllıca bir çözüm olur (Timofeeva, 2003).

Son yıllarda ortaya atılan yeşil kimya kavramı, çevreyle dost kimyasal sentezleri, enerji kullanımını, atığın en aza indirgenmesini ve sürdürülebilirlik kavramlarını kullanmaktadır. Yeşil kimyanın 12 prensibinden birisi katalizör kullanımı

içermektedir. Seçiciliğin artırılması ve enerji ihtiyacının azaltılması için katalizör kullanımı gerekmektedir (Anastas and Warner, 1998). Heteropoliasitler pek çok açıdan yeşil kimya için uygun katalizörlerdir (Misono, 2000).

Yeşil kimyanın bir prensibi de kimyasal tepkimelerde çözücü kullanılması veya çevreyle dost alternatif çözücülerin kullanılmasıdır. Biyo kökenli etil alkol ve laktik asitin esterleşme tepkimesi sonucu elde edilen etil laktat alternatif çözücülerden birisidir (Kerton, 2009).

Bu çalışmada kesikli bir reaktörde etil laktatın etil alkol ve laktik asitten esterleşme tepkimesi ile sentezinde doğal zeolit destekli tungstofosforik asitin etkinliği incelendi. Destek katısı olarak seçilen doğal zeolit iki farklı partikül boyutu kullanıldı. Destekli katalizörler yaş emdirme yöntemi ile farklı yükleme oranlarında (ağırlıkça %15, 30, 45) hazırlandı. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelendi. Hazırlanan katalizörler XRD, FT-IR, FT-Raman ve BET ile karakterize edildi. Etil alkol ile laktik asit arasındaki esterleşme tepkimesinde laktik asit dönüşümü üzerine tungstofosforik asit miktarının etkisi, doğal zeolit partikül boyutunun etkisi ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelendi.

2. HETEROPOLİ BİLEŞİKLER

2.1 Giriş

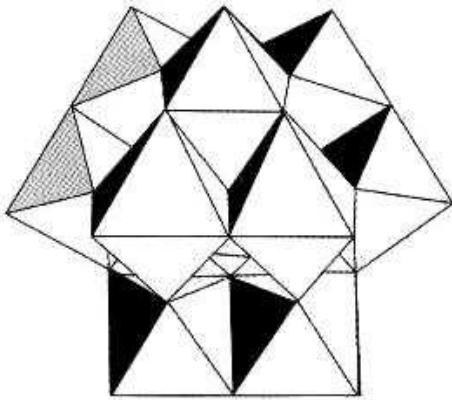
Heteropoli anyonlar iki veya daha fazla okso anyonun yoğuşmasıyla oluşan polimerik okso anyonlardır. Heteropoli bileşik terimi asit formu ve tuzlar için kullanılır. Diğer bileşikler poli anyonların organik ve organometalik kompleksleridir (Lee and Misono, 2008).

Heteropoli anyonlar ek (addenda) atomların oksitleri ve hetero atomların bileşimidir. Şekil 2.1.'de ek ve hetero atomlar görülmektedir.

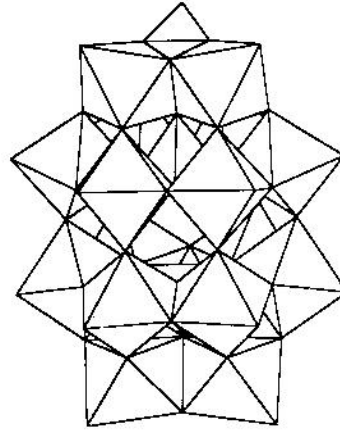
H																He		
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	(Rf)	(Ha)														
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Şekil 2.1. Ek (\square) ve hetero atomlar (\circ).

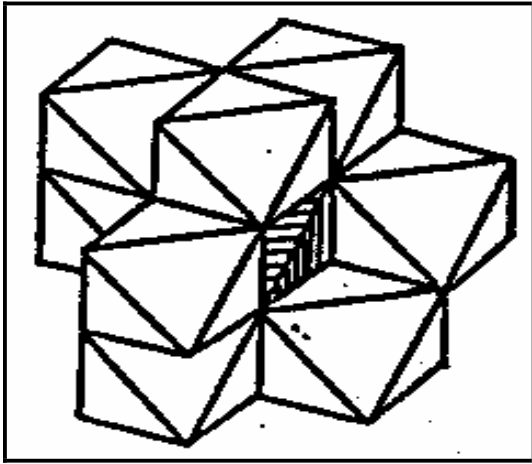
Heteropoli anyonlar farklı atom kombinasyonu ve farklı yapıları nedeniyle çeşitli türlerde bulunurlar. Bunlardan en çok bilinen iki grup; Keggin ($XM_{12}O_{40}^{n-}$) ve Dawson ($X_2M_{18}O_{62}^{n-}$) yapılarıdır. Ayrıca Anderson ($XM_6O_{24}^{n-}$), Silverton ($XM_{12}O_{42}^{n-}$) Strandberg ($X_2M_5O_{23}^{n-}$) ve Lindqvist ($XM_6O_{24}^{n-}$) heteropolianyon yapıları da vardır (Lee and Misono, 2008). Bu yapılar Şekil 2.2-2.6'da görülmektedir (Neel, 2007).



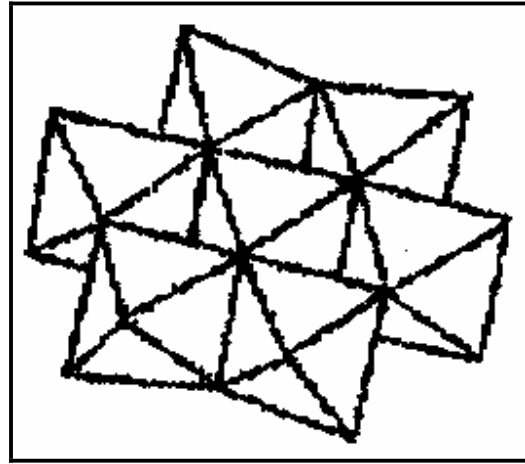
Şekil 2.2. Keggin yapısı



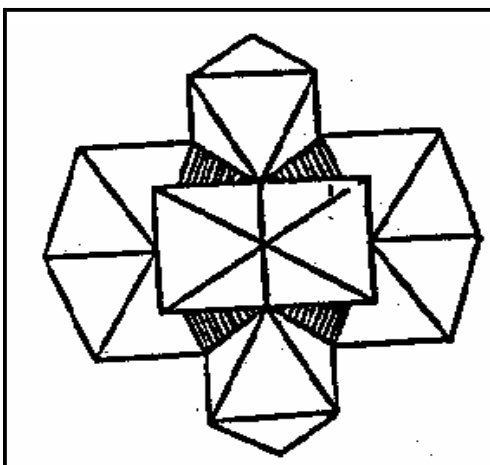
Şekil 2.3. Dawson yapısı



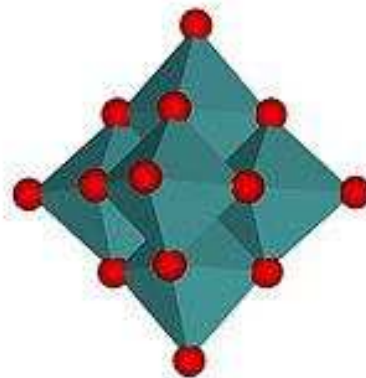
Şekil 2.4. Anderson yapısı



Şekil 2.5. Strandberg yapısı



Şekil 2.6. Silverton yapısı

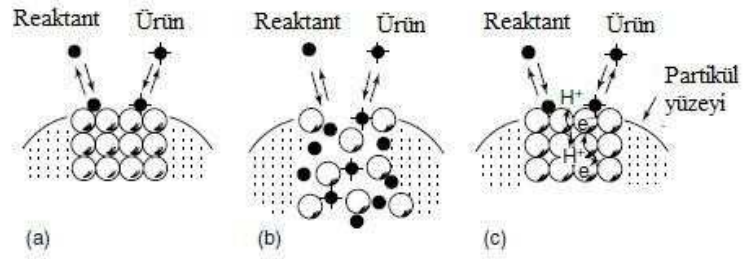


Şekil 2.7. Lindqvist yapısı

Heteropoli bileşikler aşağıdaki özelliklerinden dolayı kullanışlı katalizörlerdir;

1. Asitlik özellikleri ve oksitleme yetenekleri sistematik olarak kontrol edilebilir.
2. Polianyonlar iyi tanımlanmış oksit kümeleridir; dolayısıyla, moleküler düzeyde katalizör tasarımı mümkündür.
3. Yalancı sıvı faz gibi benzersiz bir reaksiyon ortamı mevcuttur ve katalitik olarak kullanışlı koordinasyon mümkündür (Lee and Misono, 2008).

Şekil 2.8.'de gösterildiği gibi heteropoli bileşikleri ile heterojen katalizinin üç türü vardır. Gerçek durumlarda ara madde olabilir ve heteropoli bileşiğinin tipine, tepki eden moleküle ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişebilir. Genel olarak heterojen katalizörler, katalitik tepkimenin iki boyutlu yüzey üzerinde gerçekleştiği katalizörlerdir. Yığın tip 1 yalancı sıvı fazdaki tepkimedir. Heteropoli anyonun ikincil yapısı esnektir ve katı yığından yalancı sıvı faza doğru molekülleri arasında polar molekülleri absorbe eder. Yığın tip 2 ise yüksek sıcaklıklardaki birçok katalitik oksidasyonlarda ispat edilegelmiştir. Yığın tiplerin reaksiyon alanları üç boyutludur (Lee and Misono, 2008).



Şekil 2.8 Heteropoli bileşikler için heterojen katalizörlerin üç türü: a) yüzey türü, b) yığın tip 1, c) yığın tip II

Katı haldeki bazı heteropoli anyonlar ısı olarak oldukça kararlıdır ve yüksek sıcaklıktaki buhar faz tepkimelerine uygundur. Termal kararlılık sırasıyla $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$ şeklindedir ve uygun tuzların oluşumu ile geliştirilebilir (Lee and Misono, 2008).

2.2 Heteropoli Asitler

Katı halde heteropoli asitler aynı zamanda Bronsted asitleridir. Asiditeleri kurucu elementlerine ve yapılarına bağlıdır. $H_3PW_{12}O_{40}$ ve asidik tuzları güçlü asitlerdir. Örneğin, $H_3PW_{12}O_{40}$, CF_3SO_3H ve H_2SO_4 'ten daha yüksek asit kuvveti ($H_0 = -13,16$) gösterir. Oldukça göz korkutucu formüllerine rağmen sentezlenmeleri kolaydır. Basitçe uygun pH'ta gerekli miktarda fosfat ve tungstat karışımı olarak ifade edilebilir. HPA'ların en önemli dezavantajı, su ve etanol gibi polar çözücü veya reaktantta çözülebilirliğidir. Yine de ısıl kararlılık gösterirler ve petrokimyasal üretimi için buhar fazındaki süreçlerde uygulanırlar (Sheldon, 2007).

Heteropoli asitler en çok homojen ve heterojen katalizörler olarak kullanılırlar. Özellikle Keggin yapısı bu kullanıma çok uygundur. Katalizör olarak kullanılan heteropoli asitler termal dengeye, yüksek asidite ve yüksek oksidasyon kapasitesine sahiptir (Kozhevnikov, 1998). Katalizörlere bazı örnekler verecek olursak;

Homojen asit katalizörler;

- $H_3PMo_{12}O_{40}$ ve $H_3PW_{12}O_{40}$ tarafından propanın, propan-2-ol vermek üzere hidrolizi
- $H_3PW_{12}O_{40}$ tarafından prin reaksiyonu
- $H_3PW_{12}O_{40}$ tarafından THF'nin polimerizasyonu

Heterojen asit katalizörler;

- $H_3PW_{12}O_{40}$ tarafından propan-2-ol'ün propana, metanolün hidrokarbona dehidrasyonu
- SiO_2 üzerine $H_3PW_{12}O_{40}$ tarafından hekzanın 2 metil pentana reformasyonu

Homojen oksidasyon;

- Karıştırılmış ek $H_3PMo_6V_6O_{40}$ tarafından siklohegzan + H_2O_2 'den adipik aside
- Karıştırılmış ek $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ tarafından O_2 aracılığı ile ketondan asit ve aldehit (Misono and Okuhara, 1994).

Heteropoli asitler oksijen içeren su, alkol, eter ve keton gibi polar çözücüler içinde oldukça iyi çözünürler. Bu polar çözücüler içinde yukarıdaki tepkimeleri iyi bir

şekilde gerçekleştirirler. Bu tepkimelerdeki katalitik aktiviteleri bilinen protonik asit katalizörlerden (sülfürik asit, p-toluen sulfonik asit vs.) daha iyidir (Izumi, 2001)

Katı haldeki HPA'lar için birincil yapı (polianyonlar), ikincil (polianyonların üç boyutlu düzeni), zıt katyonlar, kristalizasyon suyu, vb) ve tersiyer yapılar (molekül yapısı, tanecik boyutu vb) farklılaşmışlardır. Sadece birincil ve ikincil yapılar değil aynı zamanda yüksek seviyedeki yapılar da katalitik görevinde etkilidir.

2.2.1. Heteropoli asitlerin çözünme sabitleri

Heteropoli asitlerin çözültedeki asitlikleri üzerine çalışmak birçok çalışma gerektirir. Fakat, heteropoli asitlerin çözünme sabitleri oldukça sınırlıdır. Bunun nedeni ise çözelti içindeki polianyonların değişken olmasıdır. Sulu çözelti içinde heteropoli asitler ilk 3 basamakta tamamen çözünürler. Ardışık çözünmeler genelde fark edilmezdir. Bunun nedeni çözücünün yıkıcı etkisidir.

Çizelge 2.1. 25 °C sulu çözültide H₃PO₄ ve heteropoliasitlerin çözünme sabitleri

(Timofeeva, 2003)

	H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀	H ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀	H ₇ PV ₁₂ O ₃₆	H ₈ NbMo ₁₂ O ₄₂	H ₈ CeMo ₁₂ O ₄₂	H ₈ UMo ₁₂ O ₄₂	H ₃ PO ₄
pK ₄	1.16	1.25	3.4	3.24	-	-	2.12 (pK ₁)
pK ₅	2.14	1.62	4.9	3.43	2.12	-	7.20 (pK ₂)
pK ₆	-	2.00	6.4	3.64	1.98	2.13	11.9 (pK ₃)
pK ₇	-	-	7.9	4.28	2.99	3.02	-
pK ₈	-	-	-	5.73	4.16	4.31	-

Sulu çözültelerde (K₄'ten başlayarak) H₅PMo₁₀V₂O₄₀, H₆PMo₉V₃O₄₀, H₇PV₁₂O₃₆'nın çözünme sabitleri hesaplanmıştır. Asitlerin üzerinde ilk 3 proton tamamen çözünür ve diğerleri pH'ı arttırarak yavaşça çözünür. Tablodan da görülebileceği gibi pK_i oranlarına bakılarak çalışılan bütün HPA'lar H₃PO₄'ten daha kuvvetli asitliğe sahiptir. Bu HPA'nın tuhaf yapısı gibi, polianyon yükünün düşük yüzey yoğunluğu ve bünyesine fazla miktar çözücü almasıyla açıklanabilir. Heteropoliasitlerin çözünme sabitlerinin üzerinde susuz ve karıştırılmış çözücüler farklı

etkiler gösterirler. Ayrıca heteropoliasitler organik çözeltilerde önemli ölçüde durgundurlar (Timofeeva, 2003).

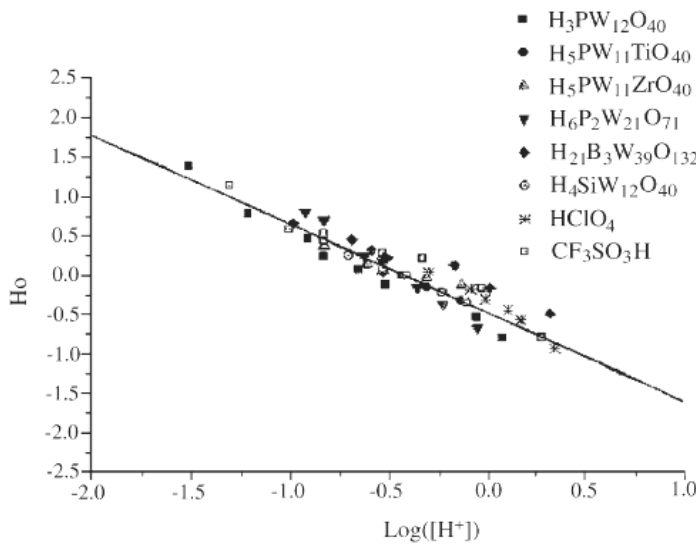
2.2.2. Hammett asidite fonksiyonu (H_0)

Çözeltilerde heteropoliasitlerin asiditeleri H_0 ile karakterize edilir. İndikatörün renk değişimi; katı $H_3PW_{12}O_{40}$ 'ın Hammett asidite fonksiyonunun $H_0 < -8$ olduğunda çok güçlü bir asit olduğunu ve $H_0 < -13.16$ olduğunda ise bir süper asit olduğunu gösterir (Lee and Misono, 2008).

Seyreltilmiş ve derişik sulu çözeltiler içindeki heteropoliasit kuvveti, diğerleriyle denk gelmeden kurulmuştur. Heteropoliasitlerin seyreltilmiş çözeltideki kuvveti; $H_{21}B_3W_{39}O_{132} > H_5PW_{11}TiO_{40} > H_5PW_{11}ZrO_{40} > H_6P_2W_{21}O_{71} > H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40}$ serisine göreler.

Aynı zamanda derişik çözeltisi için asidite serisi; ($HPA > 0,05$ mol/l) $H_{21}B_3W_{39}O_{132} > H_6P_2W_{21}O_{71} > H_5PW_{11}TiO_{40} > H_3PW_{12}O_{40} \sim H_4SiW_{12}O_{40} > H_5PW_{11}ZrO_{40}$ şeklindedir.

Bu fark, derişik çözeltilerin asiditesinin sadece asit ayrışma sabitlerinin değerleri ile belirlenmesi değil HPA'ların bileşimi ve yapısına bağlı olan tuz etkisinden de kaynaklanır. Sulu asit çözeltisindeki aynı proton derişimlerinde H_0 değerlerinde az farklılık görülmektedir ve bu değerler Şekil 2.9. ve Çizelge 2.2.'deki gibidir.



Şekil 2.9. 20 °C’de sulu çözeltide HPA’nın H_0 değerleri (Timofeeva, 2003).

Çizelge 2.2. Farklı çözeltilerde heteropoliasitlerin H_0 değerleri (Timofeeva, 2003)

ASİT	H ₂ O			(CH ₃) ₂ CO (90%)		CH ₃ CN (90%)		HOAc (85%)	
	H_0^a (0.1 mol/l)	H_0^b (0.3 mol/l)	H_0^c (288.2 g/l)	H_0^a (0.05 mol/l)	H_0^b (0.15 mol/l)	H_0^a (0.05 mol/l)	H_0^b (0.15 mol/l)	H_0^a (0.05 mol/l)	H_0^b (0.20 mol/l)
H ₂₁ B ₃ W ₃₉ O ₁₃₂	-0.52	+0.21	+0.11	+0.21	+1.55	-0.55	+0.35	-	-
H ₆ P ₂ W ₂₁ O ₇₁	-0.40	+0.15	+0.04	+0.11	+0.38	-0.58	-0.36	-0.27	-0.20
H ₅ PW ₁₁ TiO ₄₀	-0.18	+0.01	-0.06	+1.31	+1.77	+0.06	+0.17	+0.19	+0.40
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	-0.05	-0.05	-0.05	+2.17	+2.17	+0.14	+0.14	+0.10	-0.17
H ₅ PW ₁₁ ZrO ₄₀	-0.07	+0.03	-0.05	+1.43	+2.02	-0.03	+0.20	+0.79	+1.06
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	-0.03	+0.06	-0.03	+1.36	+2.13	+0.46	+0.60	-0.07	-0.04
HClO ₄	+0.81	+0.36	-0.71	+2.32	+1.80	+0.86	+0.66	-	-
CF ₃ SO ₃ H	+0.56	+0.25	-0.83	+2.00	+1.66	+0.77	+0.62	-	-
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	+0.75

^a Asidin molar derişimi

^b Asidin proton derişimi

^c Asidin ağırlık derişimi

Buna göre tüm heteropoliasitler benzer asit kuvvetine sahiptir. HClO₄ ve CF₃SO₃H’a yakın asiditeye hatta daha bile güçlü bir asiditeye sahiptirler. H₂₁B₃W₃₉O₁₃₂ ve H₆P₂W₂₁O₇₁’in eşit molar sulu çözeltileri Keggin yapıdaki HPA’lardan, HClO₄ ve CF₃SO₃H’dan daha yüksek asiditeye sahiptir. Bunun nedeni muhtemelen yapılarında daha fazla proton içermelerindedir.

HPA'ların sulu çözeltilerindeki asiditelerindeki fark HPA'ların aynı ağırlık derişimlerinde kaybolur.

Asiditelerdeki farklar sulu organik çözeltilerde daha açıktır. %90'lık sulu aseton çözeltilisine bakılacak olursa; $H_6P_2W_{21}O_{71} > H_{21}B_3W_{39}O_{132} > H_5PW_{11}TiO_{40} > H_5PW_{11}ZrO_{40} > H_3PW_{12}O_{40}, H_4SiW_{12}O_{40}$ olarak gözlenir.

%90'lık asetonitril çözeltilisi ve %85'lik HOAc'de ise asidite serisi farklıdır: $H_6P_2W_{21}O_{71} > H_3PW_{12}O_{40}, H_5PW_{11}ZrO_{40}, H_5PW_{11}TiO_{40} > H_{21}B_3W_{39}O_{132} > H_4SiW_{12}O_{40}$
 $H_6P_2W_{21}O_{71}(H_2O)_3 > H_4SiW_{12}O_{40} \sim H_3PW_{12}O_{40} > H_5PW_{11}TiO_{40} > H_5PW_{11}ZrO_{40}$.

Bu verilere göre, sulu organik çözücülerdeki asidik serilerin, susuz organik atomlardaki termodinamik çözünme sabitleri ile ilişkili olmadığı çıkarılabilir. Bu da sulu organik çözeltilerdeki HPA'ların diğer asitlerden farklı olarak daha fazla polielektrot hale geldiğini gösterir (Timofeeva, 2003).

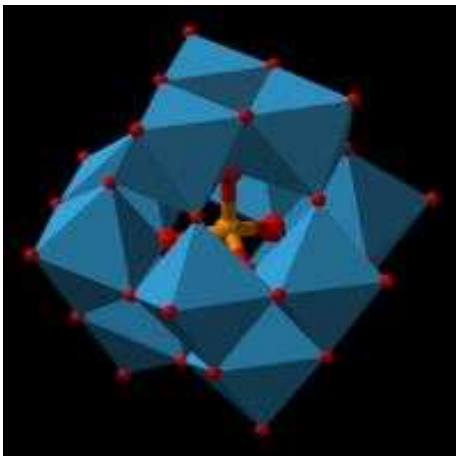
2.2.3. Katı heteropoli asitlerin asidik özellikleri

Asit merkezlerinin sayısı ve direnci; heteropolianyonların yapısı ve bileşimi, hidratlaşma derecesi, destek tipi ve termal işlem gibi özellikler tarafından kontrol edilebilir. $H_xZM_{12}O_{40}$ ($Z=P^V, Si^{IV}, Ge^{IV}, Al^{III}; M=Mo^{VI}, W^{VI}$), Dawson $H_6P_2M_{18}O_{62}(M=Mo^{VI}, W^{VI})$, $H_6As_2W_{21}O_{69}(H_2O)$, $H_6P_2W_{21}O_{71}(H_2O)_3$ gibi katı heteropoli asitler saf Bronsted asitleridir ve $SiO_2-Al_2O_3$ gibi yaygın katı asitlerden daha kuvvetlidirler. İndikatör testine göre $H_3PW_{12}O_{40}$ -8.2'den daha az Hammet asitlik fonksiyonuna sahiptir ve bundan dolayı süperasit olarak nitelendirilir. Bir süperasit %100'lük H_2SO_4 'ten bile çok daha fazla kuvvetlidir. Bazik moleküllerin termal desorbsiyonu da ayrıca asitlik özelliklerini açığa çıkarır. Aynı zamanda $H_5PW_{11}ZrO_{40}$, $H_5PW_{11}TiO_{40}$, $H_3PW_{11}ThO_{39}$ bileşikleri Bronsted ve Lewis asitlerindedir (Timofeeva, 2003).

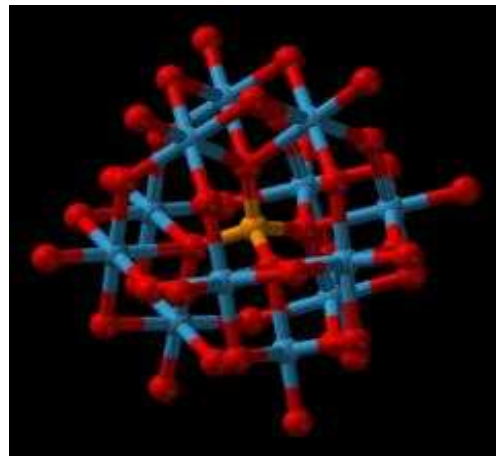
2.2.4 Tungstofosforik asit (TPA)

Şimdiye kadar heteropoliasit ile ilgili yapılan birçok çalışmanın, Keggin yapısı ($XM_{12}O_{40}$) üzerinde uygulanmasının nedeni, kolay hazırlanabilmesi ve epeyce kararlı olmasıdır. Hazırlanabilen farklı Keggin tipi heteropoli asit tipleri arasında 12-tungstofosforik asit yüksek Bronsted asiditesi sayesinde en yaygın kullanım alanı bulan olmuştur (Corma 1997).

Bir heteropoli asit çeşidi olan TPA'nın kimyasal formülü $H_3PW_{12}O_{40}$ 'dır. Genelde hidrat biçiminde bulunur. Etanolik tungstofosforik asit (EPTA), alkol çözeltilisindeki adıdır ve biyolojide kullanılır. Küçük, renksiz-grimsi ya da biraz sarı-yeşil kristal halinde görünüme sahiptir. Kokusuzdur ve su içinde çözünebilir. Genelde zehirli değildir fakat asitliğinden dolayı hafif derecede tahriş edebilir. Adındaki '12', anyonunda içerdiği tungsten atom sayısını gösterir (Quintarelli et.al., 1971)



Şekil 2.10. TPA'nın yapısı



Şekil 2.11 TPA'nın anyon yapısı

Tungstofosforik asit atomunun anyonu, dört yüzlü simetriye sahiptir ve merkezde olan fosfor atomuyla birlikte, oksijen atomlarıyla bağlanmış on iki tungsten atomu kafesini içerir (Brown et.al., 1977).

Serbest heteropoliasitlerin asit alanı dağılımları hakkındaki son tahminlerde; $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ ve $H_3PMo_{12}O_{40}$ arasında 12-tungstofosforik asitin diğer iki

katıdan daha güçlü olduğu ve çok güçlü asidik alanların ($pK_a = -16.3$, $0,57 \text{ meq H}^+/\text{g}$) varlığıyla karakterize olduğu belirtilmiştir (Sulikowski et.al, 2000).

2.2.5. Heteropoli asitlerin gözenekli katılar üzerinde desteklenmesi

Yığın heteropoli asitlerin düşük yüzey alanına ($1-5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahip olmaları nedeniyle destekli heteropoli asit katalizörlerin hazırlanması oldukça önemlidir. Böylece heteropoli asitlerin bir heterojen katalizöre dönüşümleri sağlanmaktadır. Polar çözücülerde tamamen çözünerek homojen katalizör olarak davranan heteropoli asit katalizörlerin, bu sayede homojen katalizörlere ait geri kazanılamama ve korozyon gibi olumsuz özelliklerden kurtularak çevreyle dost katalizörler olmaları söz konusudur. Gözenekli katılar olarak silika, aktif karbon ve mezogözenekli zeolitler kullanılmaktadır. Tuz oluşumu yoluyla da heteropoli asitlerin heterojen katalizörlere dönüşümü mümkündür. Heteropoli asitlerin sezyum tuzları suda çözünmeyen ve büyük yüzey alanına sahip ($136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) katalizörler elde edilebilir (Kozheznikov, 1998; Izumi, 2001)

3. ZEOLİT

3.1. Zeolitın Tarihi

İlk zeolit minerali 1756 yılında İsveçli mineralog Baron Cronstedt tarafından bulunmuştur. Bu kristaller, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca 'Kaynayan Taş' anlamına gelen zeolit adını almıştır.

Zeolitlere, iki yüzyıl boyunca yalnız volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak bakılmış ve kristal analizi yapılmamıştır. Kristal yapıları X-ışını kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesi sonucu yapılmıştır. Zeolitler üzerinde yapılan ilk çalışmalar, A.Domour tarafından 1857 yılında yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858'de E.Erchorn'un gerçekleştirdiği iyon değiştirme özelliklerinin incelenmesidir. G.Friedel, 1896 yılında dehidrate zeolitler üzerinde gazların, alkolün ve bazı maddelerin adsorblandığını göstermiştir. 1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin seçimli adsorpsiyonu ve gaz ayırımları için olağanüstü potansiyelleri ile endüstriyel kullanım alanları belirlenmiştir. Endüstriyel kullanım alanı geniş olan bu mineralin sentezi 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılmış aynı anda doğada da zeolit aramalarını hızlandırmıştır. Union Carbide Corporation jeologları tarafından 1958 yılında ticari olarak kullanılacak tortul kayalar içinde ilk doğal zeolit bulunmuştur.

Zeolitler 1932 yılında McBain tarafından molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı 'Moleküler Elek' olarak adlandırılmıştır (Yörükoğulları, 1997)

3.2. Zeolitlerin Kimyasal Bileşimi ve Yapısı

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerinin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanır. Adsorpsiyon özellikleri ilginç olan bu kristallerin genel yapısal formülleri; $M_{x/n}.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$ şeklindedir. Burada M, n

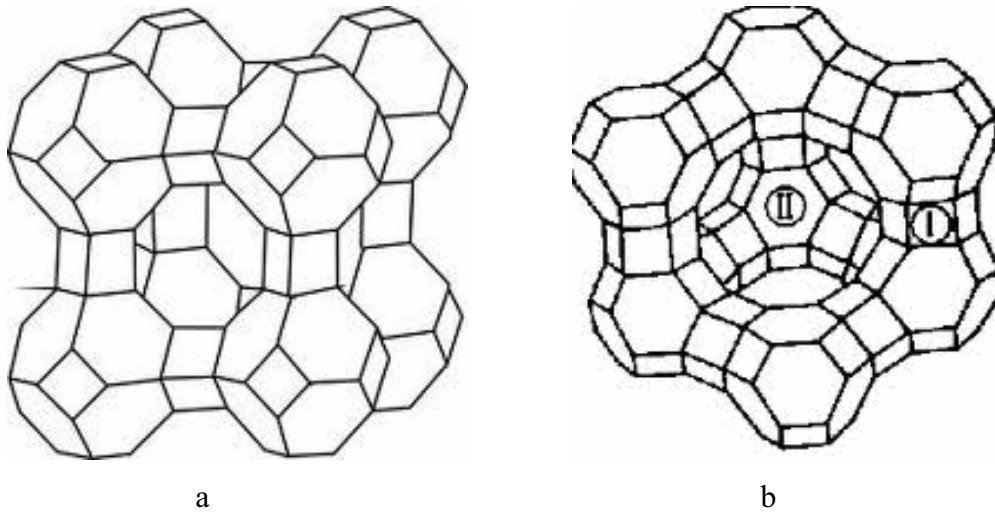
değerlikli bir katyon (Na^+ , K^+ , Ca^{++} vb.) dur. Mol sayılarını gösteren x ve y ise zeolit türüne göre değişir.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi, SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4; alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliliğini karşılar.

Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliliği kalır ve başka bir silisyum iyonu (ya da alüminyum iyonu) ile birleşebilir. Bu şekilde dörtyüzlülerin uzayda zincirleme birleşmelerinden, zeolitın bir bal peteğine benzer gözenek ve kanallar içeren kristal yapısı oluşur.

Silisyum iyonunun yerini alüminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir artı yüke ihtiyaç duyulur. Bu ek artı yük, değişebilir katyonlarca (Na^+ , K^+ , Ca^{++}) sağlanır.

Bazı zeolitlerin yapıları dörtyüzlülerin oluşturduğu çok yüzlüler tarafından daha iyi tanımlanabilir. Bu çok yüzlülerin en önemlilerinden olan kesik kübik sekizyüzlülerden oluşan A ve X zeolitlerinin kristal yapıları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekil 3.1.a da Zeolit A ve b de Zeolit X'in kristal yapıları çok yüzlülerin köşelerinde Si ve Al atomları ve kenarların orta noktalarına yakın yerlerde oksijen atomları bulunmaktadır.



Şekil 3.1. Zeolitin kristal yapıları: a) Zeolit A, b) Zeolit X (http 1)

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapıları ve bir dereceye kadar da içerdikleri kationlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere boyutları 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerir.

Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6, 7 Å dolayındadır. Dört ya da altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorblama bakımından pek önem taşımazlar, çünkü altı elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2,5 Å kadardır ve ancak su gibi çok küçük moleküller bu pencereden geçebilir.

Bazı zeolitlerin kovuk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi ile daha iyi tanımlanabilir. Bu durumda kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Zeolitlerin boşluk sistemleri bir, iki ya da üç boyutta olabilir.

Zeolitlerde $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ oranı (y/x) zeolit tipine bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir. Zeolitlerin benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayıran en önemli özelliklerinden birisi de yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır.

Yapıda bu su moleküllerinin yer alabileceği birkaç boşluk vardır. Bu boşluklarda Na^+ , K^+ ve Ca^{++} su molekülleri ile çevrilir ve su molekülleri zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapıya bağlıdırlar. Genellikle kalsiyumlu zeolitler diğerlerinden daha fazla su içerler. Şabazit, höylandit ve stilbit yapısı içindeki su molekülleri potasyumdan daha çok kalsiyum katyonu ile bağlantılıdır.

Zeolitler ısıtıldıklarında, su moleküllerinin yapıdan değişiklik yapmadan, birçok mineralde görülen aksine, belirli sıcaklıklarda, kesikli olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayrılır. Suyun yapıdan uzaklaşması sırasında, katyonlardan bazıları da dışarı atılırlar. Yapıda elektrik dengesini korumak için bazı katyonlar kanalların çeperlerinde veya kanal yapılarındaki boşluklar içinde yer alırlar ve diğer katyonlarla her zaman yer değiştirebilirler. Su moleküllerinin ve katyonlardan bazılarının atılması kanallardaki tıkanıklıkların giderilmesini sağlar. Ancak tutulan katyonların özellikleri kanal açıklığını büyük ölçüde etkiler. Örneğin, elektrik yükünün dengelenmesi için bir Ca^{++} katyonu iki Na^+ katyonunun yerini alabilir. Böylece kanal genişliği artar, Na^+ katyonunun yerini daha büyük yarıçaplı K^+ katyonu alırsa kanal genişliği azalır. Yapıda katyonlar ne kadar az bulunurlarsa o kadar dolaşma yeteneğine sahip olurlar. Ayrıca tek yüklü katyonlar (K^+ , Na^+) daha zayıf elektrik kuvvetleriyle bağlı olduklarından, çift yüklü katyonlardan (Ca^{++}) daha hareketlidir.

Zeolitlerin pencere çapları birçok sıvı gaz ve moleküllerin büyüklükleri ile aynı düzeydedir. Zeolitler kristal yapının belirlediği homojen bir pencereye sahip olduklarından, bir karışım içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorblanır, daha büyük boyutlu moleküllü zeolit dışında kalırlar.

Son otuz beş yıl içinde 150'nin üstünde zeolit, laboratuvarında sentezlenmiş ve 7 tür zeolit mineralin doğada bol miktarda ve oldukça saf olarak bulunduğu anlaşılmıştır. Bu zeolit türlerinden şimdilik 12-14 tanesinin endüstriyel önemi vardır. Bu zeolit türleri ve bazı özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri (Yörükoğulları, 1997)

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu (Å)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Mol Oranı
Doğal Zeolitler		
Mordenit	(6,7×7,0)	8,2-10
Şabazit	(3,6×3,7)	3,2-6,0
Eriyonit	(3,6×5,2)	5,8-7,4
Klinoptilolit	(4,4×7,2)(4,1×4,7)	8,5-10,5
Yapay Zeolitler		
KA	3	2.0
NaA (Kristal yapıları	4	2.0
CaA aynıdır.)	5	2.0
X (Kristal yapıları	7,4	...
Y aynıdır.)	7,4	...
Mordenit		
(Zeolan)	(6,7×7,0)	10
ZSM	(5,4×5,6)	30
Omega	?	6,8

3.3. Türkiye Doğal Zeolit Rezervi

Yurdumuzda ilk doğal zeolit oluşumları 1971 yılında Gölpaazarı-Göynük civarındaki analsim oluşumlarında bulunmuştur. Bunu Ankara'nın batısında bulunan analsim ve klinoptilolit yatakları izlemiştir. Ülkemizde genel olarak gözlenen zeolit türü klinoptilolit ve analsim olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır.

Türkiye’de detaylı etüdü yapılan tek zeolit rezervi Manisa-Gördes sahasıdır. Bu sahada 18 milyon ton görünür ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Yine Bigadiç-Balıkesir yöresinde ise Türkiye’nin en önemli zeolit yatakları tespit edilmiş olup kolayca işletilebilecek 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Türkiye genelindeki doğal zeolit rezervinin 50 milyar ton civarında olduğu bildirilmiştir (Yörükoğulları, 1997).

Çizelge 3.2. Türkiye’de tespit edilmiş, endüstriyel önemi olan zeolit yatakları ve türleri

Balıkesir-Bigadiç	Klinoptilolit
Emet-Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Gediz-Hisarçık	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya Bölgesi	Klinoptilolit
Tuzköy-Kayseri	Şabazit ve Eriyonit

3.4. Doğal Zeolitlerin Adsorbsiyon Uygulama Potansiyelleri

Doğal zeolitlerin adsorbsiyon uygulamalarında avantaj olarak, doğadaki rezervlerinin büyük olması ve sentetik zeolitlere göre fiyatlarının düşüklüğü gösterilmektedir. Doğal zeolitlerin üstün adsorblama ve diğer bazı fiziksel özellikleri bunların bazı alanlarda ve çevrelerde kullanılmasına katkıda bulunacaktır. Bununla beraber doğal zeolitler mühendislik adsorbsiyon süreçlerinde kullanılması toplam zeolit adsorbsiyon pazarında oldukça küçük bir pay almaktadır.

Adsorbsiyon uygulamalarında doğal zeolitlerin kullanılması durumunda yüzyüze kalman diğer problemler zeoliti istenilen boyutta kırma ve eleme işlemidir. Bu parçacıklar binlerce sorbsiyon-desorbsiyon çevrimiyle karşı karşıya kalacak kadar mekanik dirence sahip olmalıdır. Yumuşak cevherler hap ve boncuk şeklinde yapılmalı,

sorbentin hızlı bir difüzyonuna izin verecek şekilde poroz ve gerekli direnç özelliğini göstermelidir (Yörükoğulları, 1977).

3.5. Türkiye’de Doğal Zeolitin Adsorbsiyon Uygulamaları

Türkiye’deki zeolit yataklarının büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit yataklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır.

Doğal zeolitlerin en önemli adsorbsiyon uygulama alanları kurutma, doğal gazın saflaştırılması ve güneş enerjisi uygulamalarıdır.

Güneş enerjisinin yurdumuz açısından taşıdığı önem ve enerjinin depolanarak soğutma ve ısıtma amaçları için kullanılmasında sağlayacağı ekonomik yarar açıktır. Güneş enerjisinin ve atık ısının depolanması konusunda yapılan çalışmalar sonucunda Bigadiç yöresi klinoptilolit bu amaç için uygun olduğu saptanmıştır. Ayrıca doğal zeolitlerin ısı depolama kapasitelerinin artırılma çalışmaları da yapılarak iyon değişiminin önemi vurgulanmıştır.

Doğal zeolitlerin kurutucu olarak kullanılması, sabit yataklı hava kurutma ve akışkanlaşmış yatakta mısır kurutma çalışmaları Bigadiç yöresi klinoptilolit zeolitleri ile yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır.

Doğal zeolit ile CO₂ adsorbsiyonu ve SO₂ tutulması çalışmaları da yapılmıştır. Ayrıca klinoptilolit yardımıyla saf oksijen elde edilmesi çalışmalarında da kayda değer sonuçlar elde edilmiştir (Yörükoğulları, 1997).

4. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Bu bölümde çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmış heteropoliasitler, özellikle tungstofosforik asit, ve etil laktat sentezi ile ilgili çalışmalara kısaca değinilmiştir.

Yu vd., toluenin, 1-okten ile sıvı faz Friedel-Crafts alkillenmesini, MCM-41 destekli tungstofosforik asit (HPW), tungstosilik asit (HSiW) ve molibdofosforik asit (HPMo) gibi Keggin tipi heteropoliasitler ve yığın katalizörler kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bu katalizörler arasında MCM-41 üzerine destekli HSiW ve HPW (HSiW/MCM-41, HPW/MCM-41) yığın HPA'dan daha fazla aktivite göstermiştir. 1-oktenin dönüşümü %100 ve monoalkilasyon ürünlerinin seçiciliği HSiW/MCM-41 üzerinde 120 °C'de 2 saat reaksiyon sonrasında %99,9 olduğu bulunmuştur. FT-IR, TGA ve XRD çalışmaları, MCM-41 gözenekli yapı üzerine destekli HPA'nın varlığını ve yüksek dağılımını doğrulamışlardır. Ayrıca destekli katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği de araştırılmış ve katalizörlerin beş kez daha katalitik aktivitelerini sürdürdükleri görülmüştür (Yu et.al., 2008).

Anyon değiştirici reçineye (AER) tutturulan 12-tungstofosforik asit katalizörü, asetonitril (MeCN) içinde ana ürün olarak sülfonları vermek üzere dibenzotiofen ve 4,6-dimetil dibenzotiofenin H₂O₂ ile oksidasyonunda kullanılmıştır. Oksidasyon oranı H₂O₂'nin ve TPA/AER'in miktarındaki artışla artmıştır. TPA/AER'in katalitik aktivitesi kullanımının 5.döngüsüne kadar azalma göstermemiştir. TPA/AER, oktan/MeCN bifazik sistemindeki dibenzotiofenin oksidasyonunda da katalizör gibi davranmıştır. En önemli oksidasyon ürünü MeCN fazında dağılmış olan sülfonlardır. 330 ppm sülfür içeren dizelin TPA/AER katalizörlü oksidatif desülfürizasyonunda sülfür miktarındaki azalış AER'in birim ağırlığı başına TPA'nın miktarının artırılmasıyla gerçekleşmiş ve sülfür içeriği 50 ppm'e kadar gerilemiştir (Yazu et.al., 2003).

12-tungstofosforik asitin (PW) ve sezyum (Cs) tuzunun katalizör serileri, silika jel, mezogözenekli silika SBA-15, ultra-stabil Y(USY) ve alüminası giderilmiş USY gibi çeşitli gözenekli taşıyıcılarla desteklenerek hazırlanmıştır. Katalitik

performansları, etilen glikol ve etil asetoasetatın fruktona sıvı fazda asetalleşmesi reaksiyonunda incelenmiştir. Destekli PW katalizörünün yüksek aktivite gösterdiği fakat heteropoli anyonların suya leachinginden dolayı tekrar kullanılabilirliğinin çok zayıf olduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık PW'nin destekli Cs tuzları suya yüksek dayanımı ile yüksek dönüşüm ve seçicilik göstermiştir. Alüminası giderilmiş USY'nin, PW'nin sezyum tuzları için en uygun destek maddesi olduğu bulunmuştur. Katalitik aktivitenin yüzey alanı ve asit kuvveti ile ilişkisi incelenmiş ve %80 PW/SBA-15 katalizörünün düşük yüzey alanına karşılık yüksek asit kuvveti nedeniyle en iyi dönüşümü gösterdiği görülmüştür. Bunun yanında alüminası giderilmiş USY üzerine %30 Cs tuzu tutturularak hazırlanan katalizörün daha düşük asit kuvvetine rağmen daha yüksek yüzey alanı nedeniyle dönüşümü hemen hemen aynı olmuştur. (Wang et.al., 2005).

Bir başka çalışmada, NiW/(Al,Ti,W)-SBA15 katalizörünün aktivitesine 12-tungstofosforik asitin nikel tuzunun etkisi tiofenin hidrosülfürizasyon reaksiyonunda incelenmiştir. Destekler ve katalizörler BET, XRD, IR, DRS, TPR ve NH₃-TPD ile karakterize edilmiştir. XRD ve IR verileri altıgen şekilde dizili gözenekli yapıyı ve SBA-15 destek katısına Al, Ti ve W katılımının gerçekleştiğini doğrulamıştır. SBA-15 yapısına Ti veya W katılımının Al katılımına göre NiW katalizörünün indirgenabilirliğini arttırdığı gözlenmiştir. W içeren SBA-15 üzerine destekli NiW katalizörü tiofenin HDS reaksiyonunda Al ve Ti içeren SBA-15'e göre daha yüksek performans gösterdiği bulunmuştur (Palcheva et.al., 2009).

12-tungstofosforik asitin ultra-stabil Y zeolitinin kafes yapısına yerleştirilmesi mikrodalga ışınlaması altında gerçekleştirilmiştir. Bu sentez yöntemiyle zeolitik yapının korunması sağlanmıştır. ³¹P MAS NMR, HR-TEM, N₂ adsorpsiyonu, ICP ve XRD karakterizasyonları ile 12-tungstofosforik asit moleküllerinin zeolitın süper kafesinin içinde yerleşmiş olduğunu tespit edilmiştir. Sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu (NH₃-TPD) sentezlenen katalizörün saf zeolitten daha güçlü asiditeye sahip olduğunu göstermiştir. Piridin adsorpsiyon infraredi sonuçlarına göre (Py-IR), Bronsted asit derişiminin arttığı belirlenmiştir. Bu katı asit katalizör 4-4'-

dimetildifenilmetanın toluen ve formaldehitten sentezinde yüksek aktivite göstermiştir. (Jin et.al., 2009)

Sunita vd., sıvı faz biyodizel sentezini, katalizör olarak zirkonyum destekli izopoli ve heteropoli tungstatların kullanıldığı, metanol ve ayçiçek yağının transesterleşmesiyle gerçekleştirmişlerdir. Zirkonya destekli izopoli tungstat zirkonyum oksihidrat üzerine amonyum metatungstatın emdirilmesiyle ve zirkonya destekli heteropoli tungstat silikotungstik asit ile fosfotungstik asitin zirkonyum oksihidroksit üzerine emdirilmesiyle hazırlanmıştır. Emdirme işlemini kurutma ve 750 °C de kalsinasyon takip etmiştir. Katalizörler XRD, Raman spektroskopisi, IR spektroskopisi, NH₃-TPD ve FT-IR piridin adsorpsiyon spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, ZrO₂'nin tetragonal fazında izopoli ve heteropoli tungstatların varlığının dengede olduğuna işaret etmiştir. Katalizörlerin Raman ve IR spektrasi, tungstat türlerinin zirkonya içeren oktahedral mono-okso tungstat olduğunu göstermiştir. NH₃-TPD ve FT-IR piridin adsorpsiyon spektroskopisi ile yapılan asidite ölçümlerinde, zirkonya destekli fosfotungstatın en yüksek asiditeye ve zirkonya destekli izopoli tungstatın en yüksek Bronsted asiditesine sahip olduğu görülmüştür. Zirkonya destekli izopoli tungstat zirkonya destekli heteropoli tungstat katalizörlerine göre daha iyi katalitik performans göstermiştir. 200 °C de ve metanol/yağ mol oranı 15 olan reaksiyon koşullarında 750 °C de kalsine edilmiş %15 WO₃/ZrO₂ katalizörün %97 oranında yağ dönüşümü verdiği rapor edilmiştir. Bu katalizör diğer bitki yağlarını susam yağı ve hardal yağı gibi yağların metanolizasyonunda verimli olduğu bulunmuştur. Deaktive olmuş katalizör aktivite kaybı olmadan kalsinasyon ile rejenere edilmiştir (Sunita et.al., 2008).

Difenil oksitin 4-(benzol)- difenil oksite benzol klorür ile sıvı faz benzolasyonu, katalizör olarak zirkonya destekli 12-tungstofosforik asit (TPA/ZrO₂) ile incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler arasında, ağırlıkça 750 °C'de kalsine edilmiş %15 TPA/ZrO₂ katalizörlerin benzolasyon tepkimelerinde diğer katalizörlere göre daha aktif olduğu bulunmuştur. Farklı TPA yüklenmiş katalizörlerin asit kuvvetleri sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu ile öngörülmüş ve bunlar arasında 750 °C de kalsine edilmiş ağırlıkça %15 TPA/ZrO₂ katalizörün en yüksek asiditeye sahip olduğu ve

bundan dolayı tepkimede daha aktif olduğu bulunmuştur. Difenil oksitin benzol klorür ile benzolasyonu tepkimesi koşullarının optimizasyonu 750 °C'de kalsine edilmiş ağırlıkça %15 TPA/ZrO₂ katalizör varlığında (en yüksek asidite) farklı katalizör derişimi 1-5 (ağırlıkça % tepkimenin karışımı), sıcaklık; 100-140 °C ve Difenil oksit:Benzol klorür molar oranıyla 1-15 parametrelerinde gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon koşullarının 120 °C sıcaklık, Difenil oksit:Benzol klorür molar oranı 7 ve ağırlıkça %3 katalizör derişimi olduğu bulunmuştur. Optimize edilmiş tepkime koşullarında benzol klorürün en yüksek dönüşümü % 39,3 ve 4-(benzol) difenil oksit seçiciliği % 97.4 olarak rapor edilmiştir. Tepkimenin heterojen bir şekilde katalizlendiği ve tepkime ortamına özütlenen TPAnın dönüşüme katkısının olmadığı tespit etmişlerdir (Dhanashri et.al., 2004).

Etil laktat sentezinin incelendiği bir çalışmada, iyon değiştirici reçine üzerine desteklenmiş heteropoli asit katalizörü varlığında laktolilaltik asit hidrolizi eşliğinde laktik asit ve etil alkolün heterojen sıvı faz esterleşme tepkimesi 343 K ve etanol/laktik asit mol oranı 1:1 oranı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %5-20 tungstofosforik asit (H₃PW₁₂O₄₀.xH₂O) ve molibdofosforik asit (H₃PMo₁₂O₄₀.xH₂O) içeren Lewatit S-100 ile destekli katalizörler, reçineden daha yüksek aktivite göstermişlerdir. DRIFTS ve XRD analizleri, reçine yüzeyine hidrat yapıyla sıkıca bağlı olan amorf heteropoliasit katmanını belirlemiştir. Deney sonuçları molibdofosforik asitin az farkla da olsa tungstofosforik asitten daha fazla aktiviteye sahip olduğunu işaret etmektedir. Esterleşme basamağı ve tepkime koşulları altında laktolilaltik asitin hidroliz tepkimesi göz önünde bulundurarak tepkime modeli oluşturulmuştur. Homojen katalizör, iyon değiştirici reçine katalizör ve heteropoli asit yüklü katalizör için tepkime hız sabitleri hesaplanmıştır. Tepkime verilerinin kinetik analizleri, aktif proton yerlerinin reçine yüzeyi üzerindeki heteropoliasit miktarıyla orantılı olarak artmadığını ve katalizörün proton etkinliğinin artan heteropoli asit yüklemesiyle azaldığını ortaya koymuştur. Molibdofosforik asit yüklemeli S-100 katalizörlerinin, destekli tungstofosforik asite oranla yüksek proton etkinliği gösterdiği gözlemlenmiştir (Aytürk vd., 2003).

Laktik asitin etanol ile esterleşmesi ve etil laktatın hidrolizi bir başka çalışmada kaalizör olarak ticari iyon değıştirici reçine olan Amberlyst-15 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı, katalizör tanecik boyutu, tepkime sıcaklığı, katalizör yüklemesi ve reaktant başlangıç mol oranı gibi farklı işlem parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Laktik asitin polilaktata polimerleşmesini önlemek için laktik asitin seyreltik çözeltileri kullanılmıştır. Dört bileşen için Amberlyst 15 üzerinde adsorbsiyon sabitleri, iki reaktif olmayan tür arasındaki adsorbsiyon deneylerinin gerçekleşmesiyle belirlenmiştir. Adsorbsiyon sabitleri sırasıyla; su > etanol > laktik asit > etil laktat şeklinde bulunmuştur. Esterleşme ve hidroliz reaksiyonunun deneysel kinetik verileri, Langmuir-Hinshelwood ve pseudo homojen modelleri ile ilişkilendirilmiştir. Aktivite katsayıları UNIQUAC modeline göre hesaplanmıştır. Langmuir Hinshelwood modeli kinetik deneysel verilerle iyi uyum vermiştir. Esterleşme ve hidroliz tepkimelerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 52,29 ve 56,05 kJ/mol olarak bulunmuştur (Delgado et.al., 2006).

Kesikli bir reaktörde Amberlyst-15 iyon değıştirici reçine varlığında etanol ile laktik asit ve oligomerlerinin esterleşme tepkimelerinin kinetiğinin gerçekleştirildiği bir başka çalışmada esterleşme ve oligomerleşme tepkimeleri için n. mertebe tersinir hız ifadeleri kullanılmıştır. Hız sabitleri, aktivasyon enerjileri ve denge sabitleri deneysel sonuçların regresyonu ile bulunmuştur. Laktik asitin sudaki %20, %50 ve %88'lik çözeltilerinin öngörülen esterleşme modelleri, deney koşullarında deneysel sonuçlarla iyi uyum göstermiştir (Asthana et.al., 2006).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, tungstofosforik asitin doğal zeolit (klinoptilolit) ile emdirme yöntemiyle desteklenip sentezlenmesi, karakterizasyonu ve laktik asit - etanol esterleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesinin araştırılması amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda, farklı tungstofosforik asit/doğal zeolit emdirme oranlarının etkisi, zeolit partikül boyutunun etkisi ve kalsinasyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Sentezlenen doğal zeolit destekli tungstofosforik asit (ZTPA) XRD, FT-IR, FT-Raman ve BET yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen ZTPA'nın katalitik verimliliği ticari bir iyon değiştirici reçine olan Amberlyst-15 ile aynı esterleşme tepkimesi için karşılaştırılmıştır.

5.1. Kimyasallar ve Katalizörler

Çalışmada destekli katalizör elde etmek amacıyla tungstofosforik asit ($H_3PW_{12}O_{40}.XH_2O$) (Merck) ve Manisa Gördes'ten alınan doğal zeolit (Enli Madencilik San. A.Ş.) kullanılmıştır. Doğal zeolit hiçbir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan doğal zeolit kimyasal analizi Rigaku marka ZSX Primus II model X-ışını floresans spektrometresi cihazı ile belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Kullanılan doğal zeolit XRF sonuçları

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	K.K.*
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
68.00	11.60	2.00	0.12	3.27	1.07	0.84	5.68	0.03	0.18	7.21

* Kızdırma Kaybı

Deneylere başlamadan önce doğal zeolit elek analizinden geçirilerek farklı partikül boyutlarına ayrılmıştır. Çalışmada kullanılması için 80-112 µm ve 112-140 µm boyut aralığındaki örnekler seçilmiştir.

Çalışmada kullanılan ticari iyon değıştirici reçine Amberlyst-15 katalizörün özellikleri Çizelge 5.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 Kullanılan Amberlyst 15'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fiziksel form	Opak boncuk
İyonik form	Hidrojen
Aktif merkez derişimi	$\geq 1,7$ eq/L
	$\leq 4,7$ eq/kg
Nem tutma kapasitesi	%52-57
Partikül boyutu	0,6-0,85 mm
Yüzey alanı	53 m ² /g
Ortalama gözenek çapı	300 Å
Toplam gözenek hacmi	0,40 µL/g

Esterleşme tepkimesinde laktik asit (Merck, %90) ve etil alkol (Carlo Erba, %99,8) kullanılmıştır.

5.2. Katalizörün Hazırlanması

Doğal zeolit destekli tungstofosforik asitin hazırlanmasında yaş emdirme yöntemi kullanıldı. Her iki doğal zeolit boyutu için ağırlıkça %15, %30 ve %45 oranlarında katalizörler sentezlendi. Yaş emdirme yöntemiyle sentezlemede aşağıdaki prosedür izlendi: uygun miktardaki tungstofosforik asit 15 ml etanol ile 15 ml suyun (1:1) lik çözeltisinde çözüldü. Bu çözelti damla damla doğal zeolit üzerine ilave edildi. Emdirme yönteminin gerçekleşmesi için, 12 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda balık yardımı ile karıştırıldı. 12 saat sonunda alınan karışım saat camına dökülerek yine 12 saat boyunca vakumlu etüvde 110 °C'de kurutuldu. Kurutulan karışım 200 °C'de 4 saat kalsine edildi. Kalsinasyon sıcaklığının etkisini gözlemlemek amacıyla iki örnek son kalsinasyon sıcaklığı 400 ve 600 °C de hazırlandı.

5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

5.3.1. BET

Örneklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve yüzey özellikleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Quantochrome Autosorb 1C cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler öncesi örnekler 300 °C de 3 saat vakum altında gassızlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Tüm numuneler için yüzey alanları, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerleri belirlenmiştir. Yüzey alanları (S_{BET}) çok noktalı BET metodu, toplam gözenek hacmi BJH metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 6'da şekil ve çizelgelerle detaylı olarak verilmiştir.

5.3.2. FT-IR

Sentezlenen katalizörlerin, doğal zeolit ve tungstofosforik asitin FT-IR analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan Perkin-Elmer marka ATR aksesuarı bulunan FT-IR ile gerçekleştirildi. 400-1500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yapılan analizlerde ATR aksesuarı nedeniyle KBr kullanılmamıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 6'da şekil ve çizelgelerle detaylı olarak verilmiştir.

5.3.3. XRD

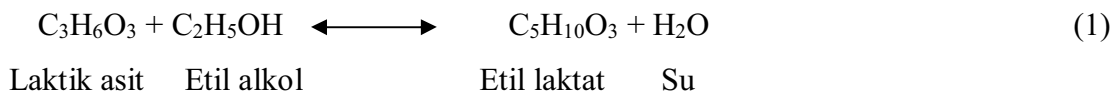
Sentezlenen katalizörlerin, doğal zeolit ve tungstofosforik asitin X ışını kırınım desenleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan BRUKER marka D8 Advance model cihazda, oda sıcaklığında Cu $K\alpha$ kullanılarak θ - 2θ (yansıma açısı)= 5°-60° aralığında 0,02 °C/s hızda ve 0,5 mm genişliğinde yapıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 6'da şekil ve çizelgelerle detaylı olarak verilmiştir.

5.3.4. FT-Raman

Sentezlenen katalizörlerin, doğal zeolit ve tungstofosforik asitin FT-Raman analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan BRUKER marka Senterra model dispersive Raman mikroskop ile 532 nm laser dalga boyunda, 60-1550 cm^{-1} dalga sayısında ve 3-5 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 6'de şekil ve çizelgelerle detaylı olarak verilmiştir.

5.4.Katalitik Tepkimeler

Bu çalışmada hazırlanan doğal zeolit destekli tungstofosforik asit katalizörlerin katalitik aktivitesini test etmek amacıyla aşağıdaki etil alkol-laktik asit esterleşme reaksiyonu seçildi:



Deneyleerde, manyetik karıştırıcıklı kesikli bir reaktör kullanıldı. 400 ml'lik reaktör kabı; ceket ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaktörün iç sıcaklığı; ceket dışında sirküle halinde olan su banyosu ile kontrol edildi. Tüm deneyler, etil alkol-laktik asit mol oranı 1:3 için gerçekleştirildi. Reaktör iç sıcaklığı 70 $^{\circ}\text{C}$, reaktör içeriğini karıştırma hızı 750 rpm olarak belirlendi. Tüm deneylerde hazırlanan katalizörlerden 1 g kullanıldı. Reaktör içerisinden belli zaman aralıklarında 2'şer mL'lik örnekler alındı. Alınan örneklerin içeriğindeki etil alkol, laktik asit ve etil laktat derişimleri, HP Agilent 6890N gaz kromatografi cihazı ile tayin edildi. Örneklerin analizlerinde HP Innowax kolon (30 m \times 0,53 μm \times 0,25 mm) kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 6'da şekil ve çizelgelerle detaylı olarak verilmiştir.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu

Doğal zeolit üzerine yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan her bir tungstofosforik asit katalizör için NZTPAX-Y-K şeklinde adlandırma yapılmıştır. Buna göre NZ doğal zeoliti (Natural Zeolite), TPA tungstofosforik asiti (Tungsto Phosphoric Acid), X ağırlıkça % TPA miktarını, Y zeolit partikül boyutunu ve K kalsinasyon sıcaklığını tanımlamaktadır. Buna göre NZTPA15-80-200 ağırlıkça % 15 TPA içeren 80-112 µm partikül aralığındaki katalizörü tanımlamaktadır.

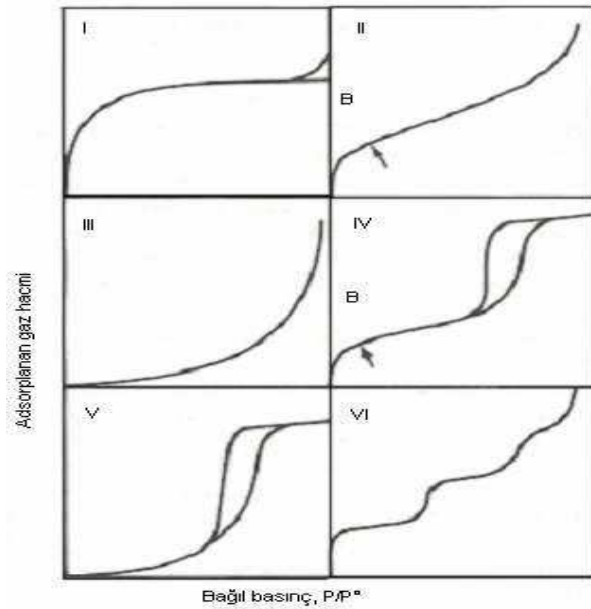
6.1.1. BET sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin BET analizleri Bölüm 5.3.1’de açıklandığı şekilde analiz edilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1.’de görülmektedir. Çizelge 6.1’e göre doğal zeolitin iki partikül boyutundaki yüzey alanları birbirine yakın değerlerdedir. Zeolitlerin gözenekleri tungstofosforik asit tarafından doldurulduka yüzey alanı değerlerinin düştüğü görülmektedir. Benzer şekilde, gözenek hacmi ve gözenek boyutunda da azalmaların tungstofosforik asit yüzdesi ile ters orantılı olduğu görülmektedir.

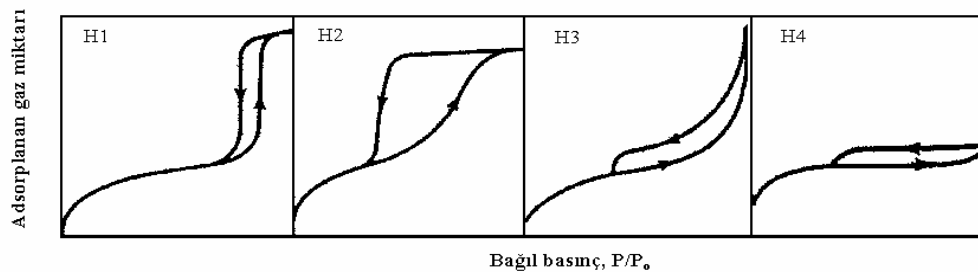
Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ise Şekil 6.3-6.8’de görülmektedir. Elde edilen şekiller incelendiğinde BDDT (Brauner-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde tip II’ye uygun olduğu görülmektedir.

II. Tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine içbükey, daha sonra hemen hemen doğrusal ve sonunda bağıl basınç eksenine dışbükeydir. İzotermin böyle bir yol izlemesi, adsorbe olmuş katman kalınlığının artan bağıl basınçla birlikte sürekli arttığını (tek katmanlı adsorpsiyondan çok katmanlı adsorpsiyona geçiş olduğunu) gösterir. Eğer izotermin diz kısmı keskin bir dönüş yapıyorsa (ki böylece B noktası daha belirgin hale gelir), B noktası (sanki-doğrusal orta bölgenin başlangıcı) katının tek molekül katmanı ile tamamen kaplandığı ve çok katmanlı adsorpsiyonun başladığı yer olarak

kabul edilir. B noktasının ordinatı, katının birim kütle yüzeyinin tek katmanla tamamen kaplanması için gereken adsorplanan miktarını (tek katman kapasitesi) verir. II. Tip izotermeler gözeneksiz veya makrogözenekli katılarla elde edilir, çünkü bu özellikte 35 katılar yüksek bağıl basınçlarda “tek katman-çok katman” adsorpsiyonunun gerçekleşmesine izin verir (Gündüzoğlu, 2008). Histeresis lobunun ise H3’e uyduğu söylenebilir. Sing’in de belirttiği gibi yüksek P/P_0 ’da herhangi bir sınırlayıcı adsorpsiyon göstermeyen H3 lobu, yarık şeklinde gözenekleri veren, plaka benzeri partiküllerin birikmiş halinde gözlemlenir (Sing et.al., 1985).



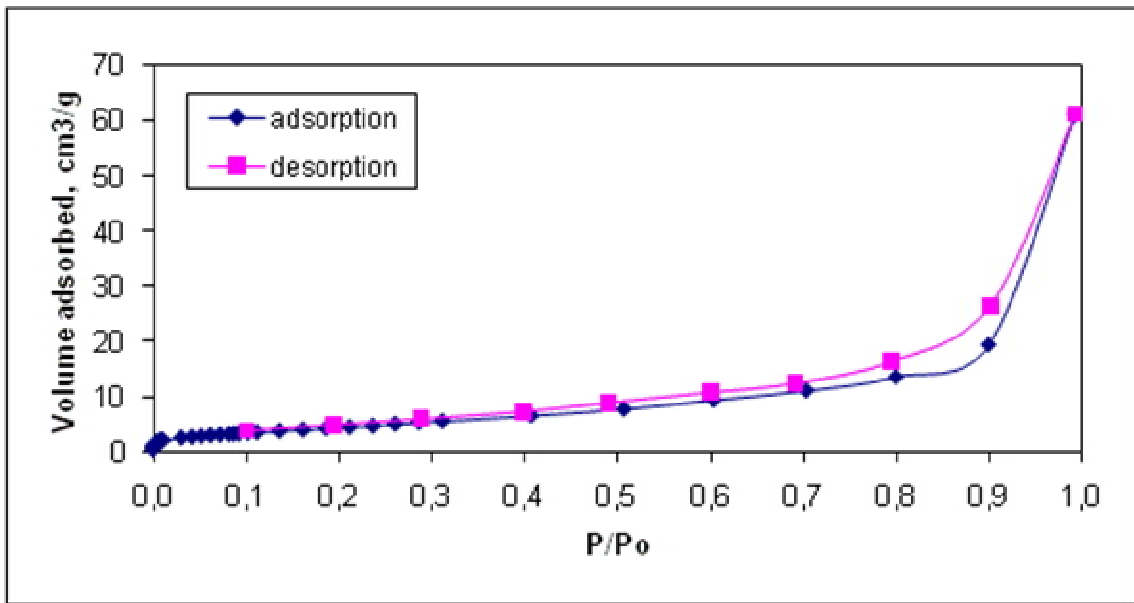
Şekil 6.1. IUPAC sınıflandırmasına göre gaz adsorpsiyon izotermi (Sing et.al., 1985).



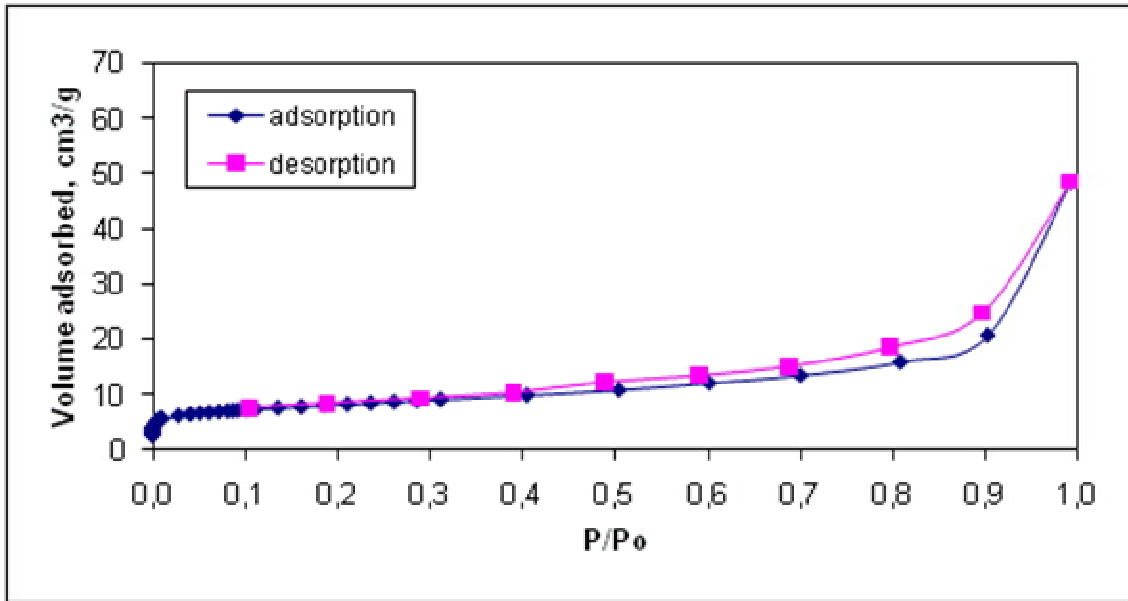
Şekil 6.2. Adsorpsiyon-desorpsiyon histeresisleri (Sing et.al., 1985).

Çizelge 6.1. Doğal zeolit ve katalizör örneklerinin BET analiz sonuçları.

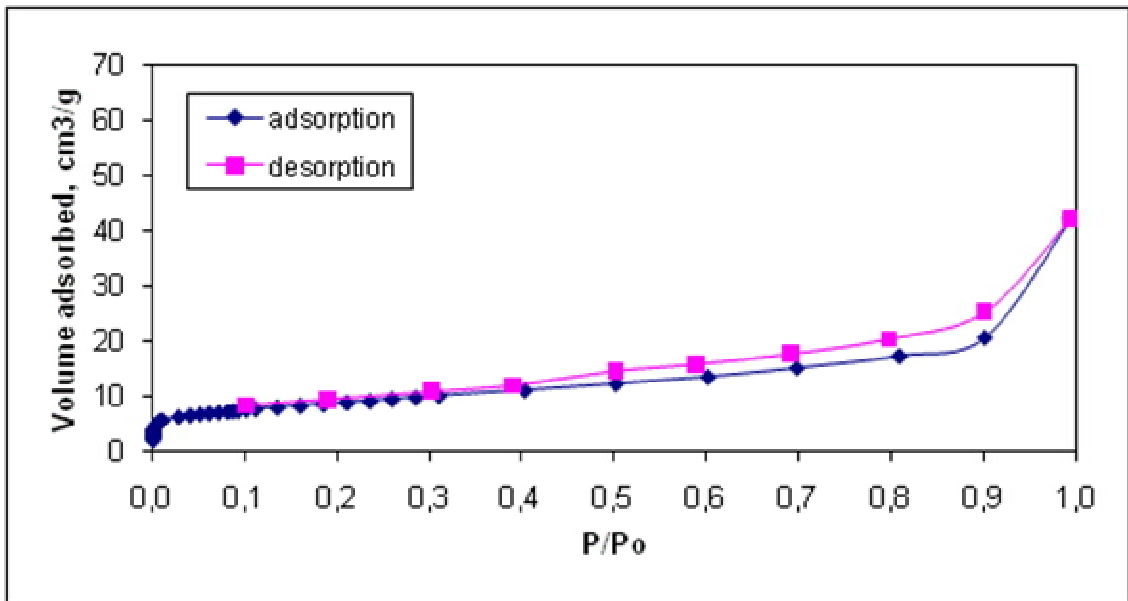
Örnekler	S_{BET} (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Gözenek Boyutu (Å)
NZ-80	53,14	0,07878	115,40
NZ-112	48,91	0,07032	116,80
NZTPA15-80-200	31,25	0,03693	218,70
NZTPA30-80-200	28,47	0,03327	105,90
NZTPA45-80-200	17,33	0,02661	83,54
NZTPA15-112-200	30,70	0,03633	284,20
NZTPA30-112-200	29,09	0,03450	110,00
NZTPA45-112-200	12,09	0,01851	84,23



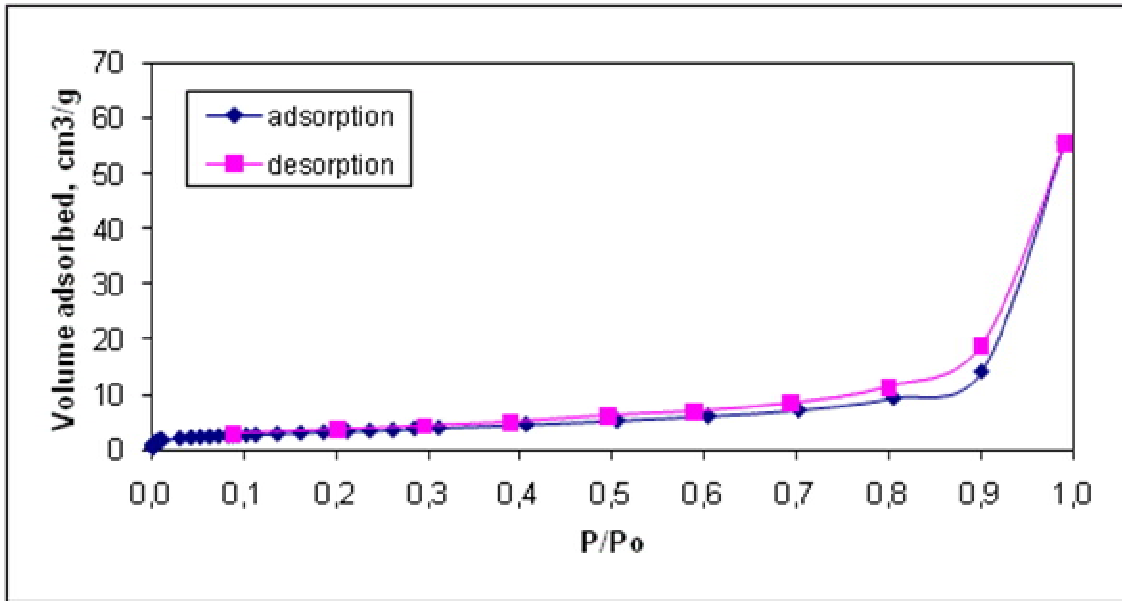
Şekil 6.3. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA15-80-200).



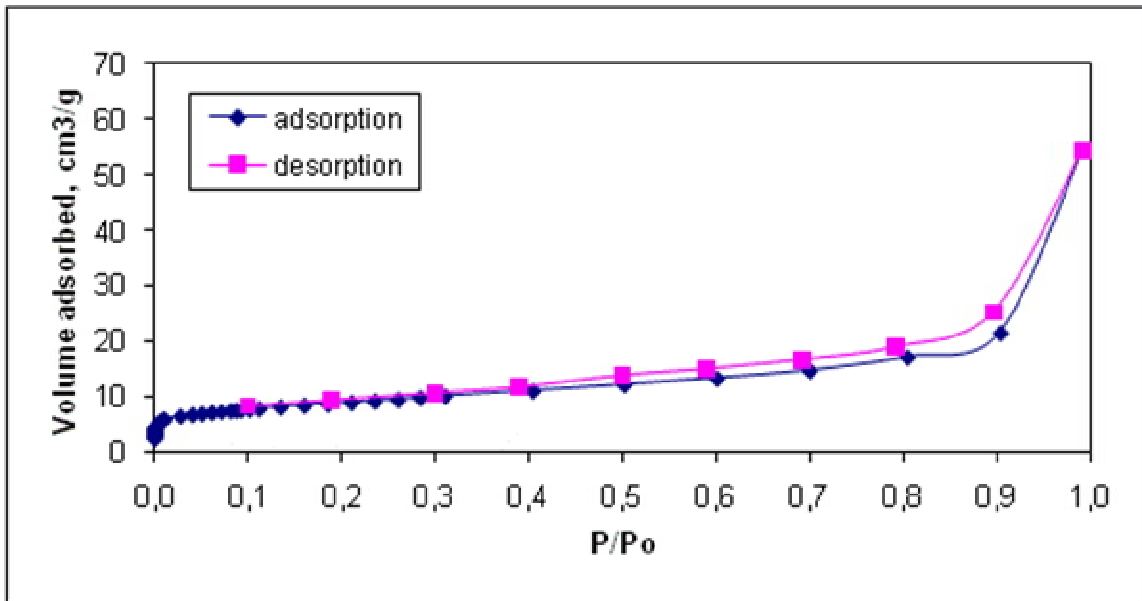
Şekil 6.4. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA30-80-200).



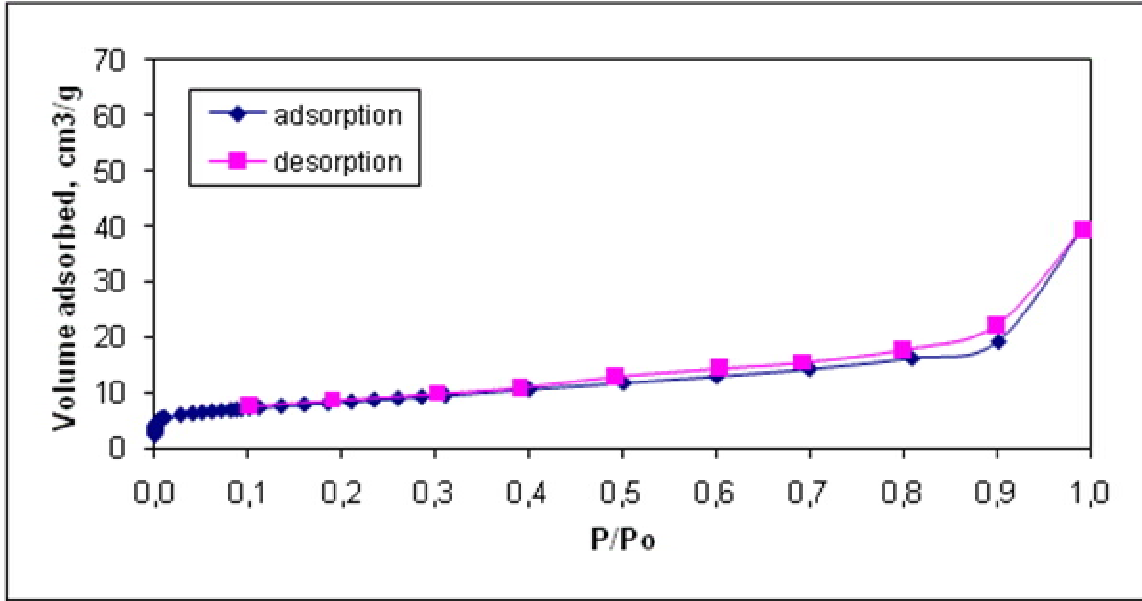
Şekil 6.5. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA45-80-200).



Şekil 6.6. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA15-112-200).



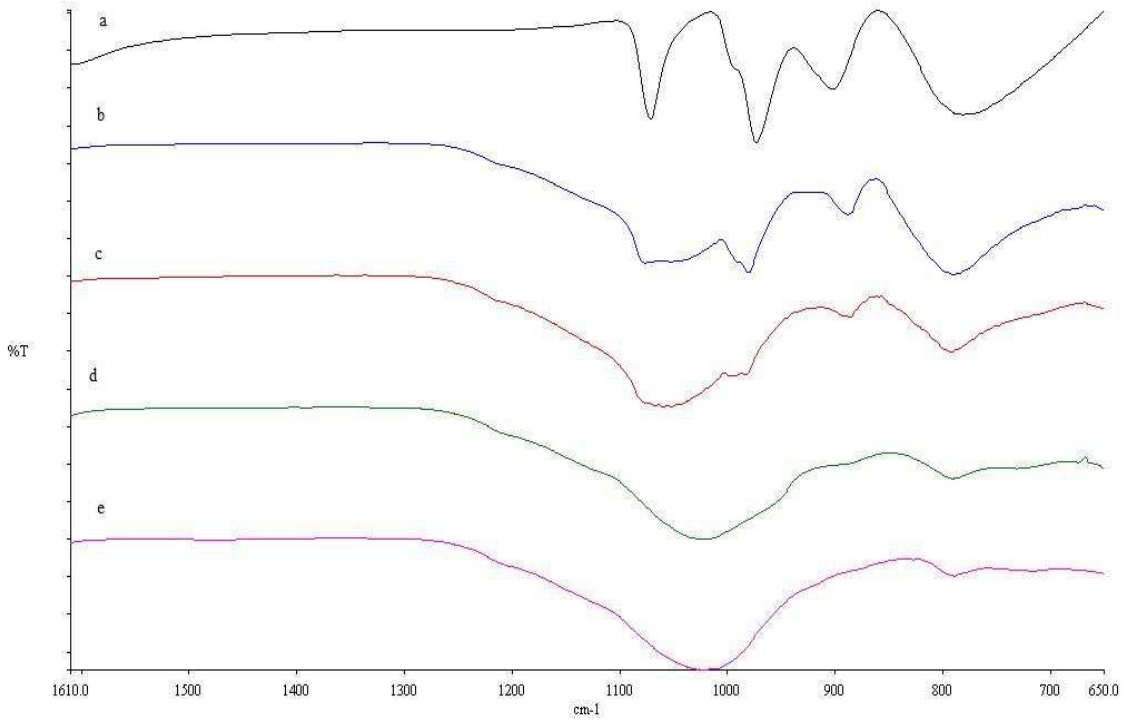
Şekil 6.7. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA30-112-200).



Şekil 6.8. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (NZTPA45-112-200).

6.1.2. FT-IR sonuçları

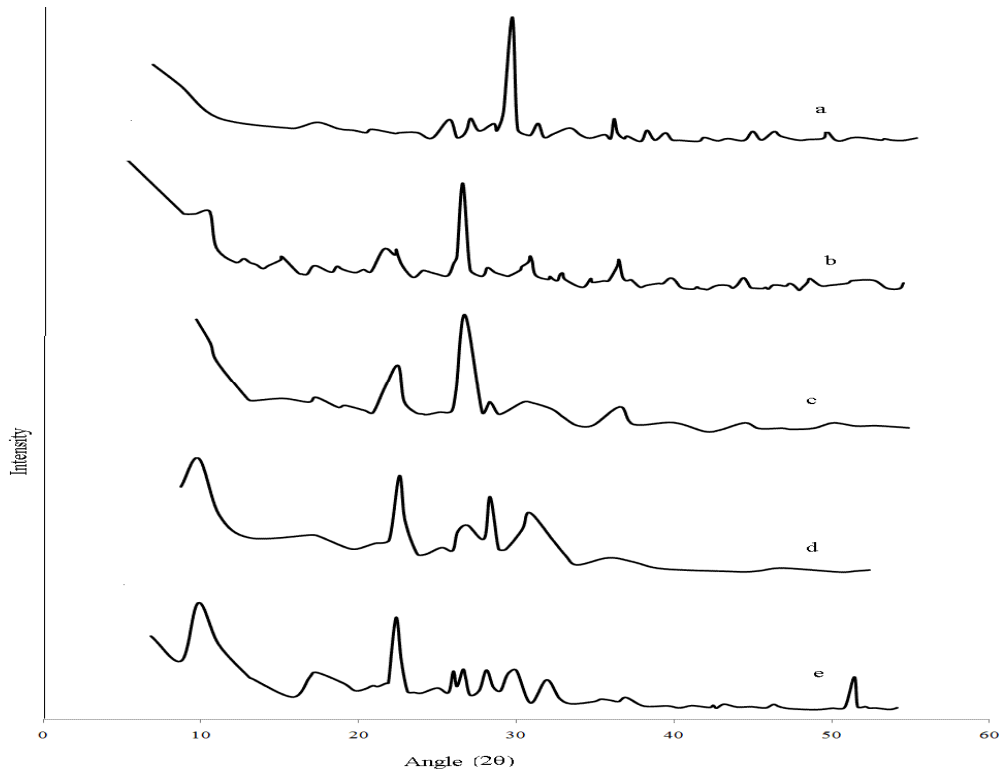
Hazırlanan katalizörlerin FT-IR sonuçları Bölüm 5.3.2'de açıklandığı şekilde analiz edilmiştir. Saf tungstofosforik asit, doğal zeolit ve farklı yükleme oranlarında sentezlenmiş doğal zeolit destekli tungstofosforik asit katalizörlerin FT-IR spektra verileri Şekil 6.9'da verilmiştir. Şekil 6.9'da 80-112 μm partikül boyut aralığı için spektrumlar görülmektedir. Saf TPA yaklaşık olarak 1080, 984 ve 890 cm^{-1} civarında IR bantları gösterir (Rajkumar and Rao, 2008). Bunlar 1080 cm^{-1} de (P-O), 982 cm^{-1} de (W = O), 890 cm^{-1} 'de (W-O-W) ve 796 cm^{-1} 'de (W-O-W) bantlarıdır (Palcheva et.al., 2009). Şekil 6.9a'da bu bantlar görülmektedir. Şekil 6.9e'de ise doğal zeolite ait spektrum bulunmaktadır. Şekil 6.9 b-c ve d incelendiğinde aynı bantların tüm destekli katalizörlerde de olduğu görülmektedir. Bu durum destek katısı zeolit bünyesine tungstofosforik asitin girdiğini göstermektedir. Bu bantların şiddeti TPA yüzdesi azaldıkça azalmıştır.



Şekil 6.9. FT-IR spektrometre sonuçları (a) TPA (b) NZTPA45-80-200 (c) NZTPA30-80-200 (d) NZTPA15-80-200 (e) NZ.

6.1.3. XRD sonuçları

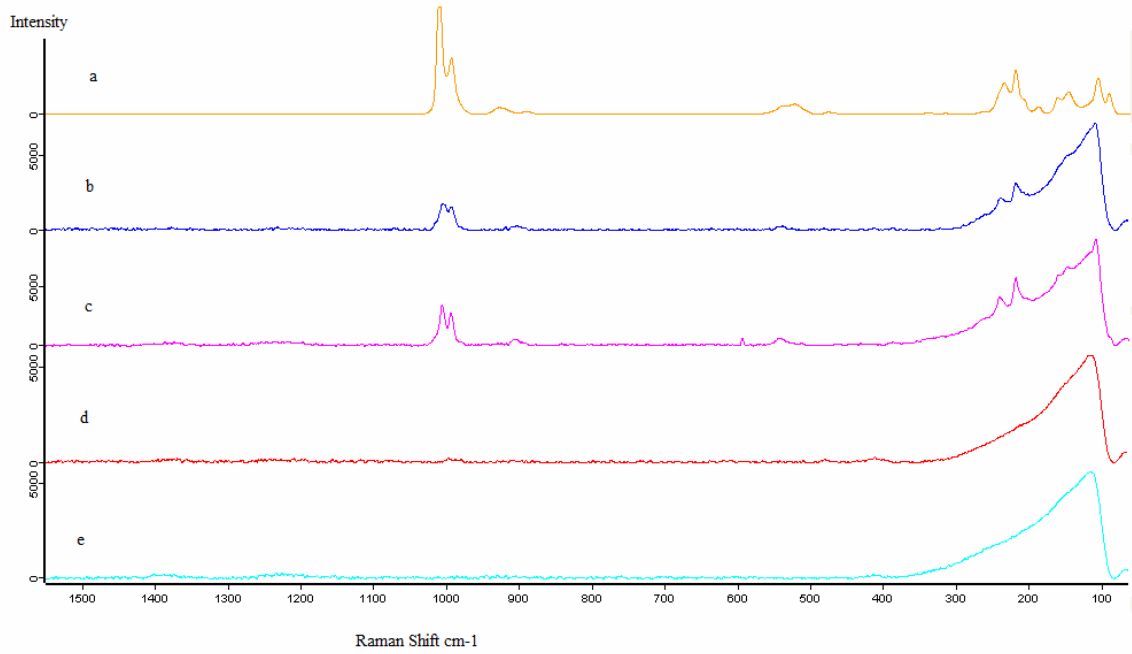
Hazırlanan katalizörlerin XRD sonuçları Bölüm 5.3.3’de açıklandığı şekilde analiz edilmiştir. Saf tungstofosforik asit, doğal zeolit ve farklı yükleme oranlarında sentezlenmiş doğal zeolit destekli tungstofosforik asit katalizörlerin XRD desenleri Şekil 6.10.’da gösterilmiştir. Şekil 6.10’da 80-112 μm partikül boyut aralığı için sonuçlar görülmektedir. Saf tungstofosforik asite ait karakteristik pikler yaklaşık olarak $2\theta=10^\circ$, 25° ve 35° ’de gözlemlenir (Oliviera et.al., 2010). Şekil 6.10e’de bu pikler görülmektedir. Bu pikler ayrıca tüm destekli katalizörlerde de görülmektedir. Karakteristik piklerin yoğunluğu, TPA yüklemelerinin azalması ile azalır. Böylece tungstofosforik asitin zeolit yapısı içine yüklendiği hem FT-IR ile hem de XRD ile kanıtlanmıştır.



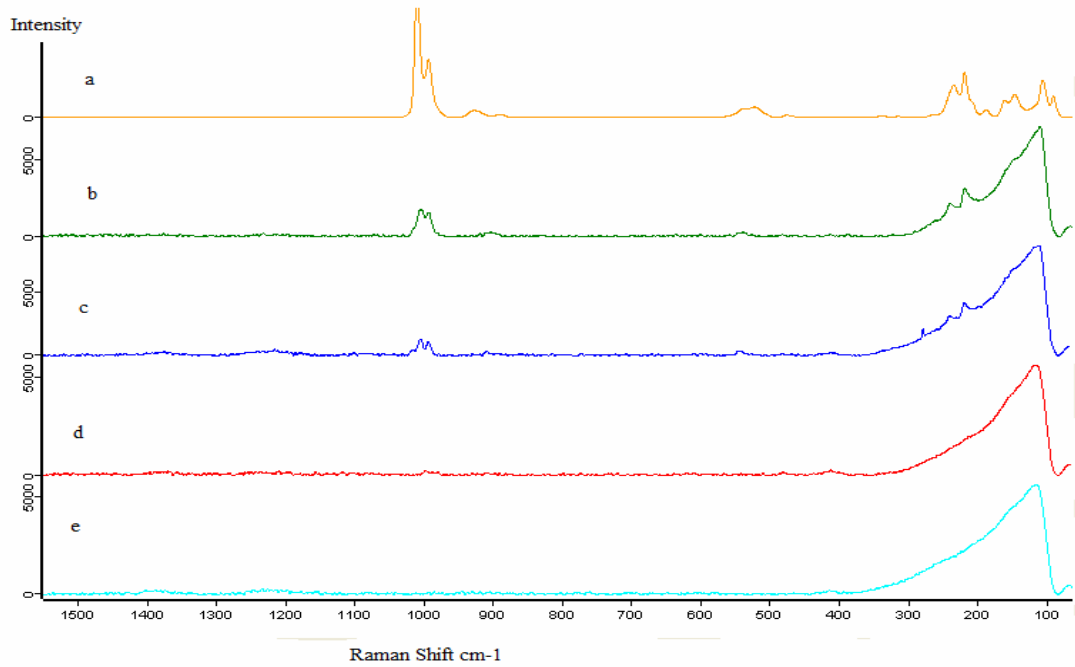
Şekil 6.10. XRD sonuçları; (a) NZ (b) NZTPA15-80-200 (c) NZTPA30-80-200 (d) NZTPA45-80-200 (e) TPA.

6.1.4. FT-Raman Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin FT-Raman sonuçları Bölüm 5.3.4’de açıklandığı şekilde analiz edilmiştir. Saf tungstofosforik asit, doğal zeolit ve farklı yükleme oranlarında sentezlenmiş doğal zeolit destekli tungstofosforik asit katalizörlerin FT-Raman spektrumları Şekil 6.11 ve 6.12’de gösterilmiştir. Şekil 6.11’de 80-112 μm partikül boyut aralığı için, Şekil 6.12’de 112-140 μm partikül boyut aralığı için sonuçlar görülmektedir. Saf tungstofosforik asite ait karakteristik pikler literatürde yaklaşık olarak 550, 900, 990 ve 1010 cm^{-1} civarında verilmiştir (Caliman et al, 2010). 1010, 990, 900 ve 550 cm^{-1} ’de sırasıyla P–O ve W–O gerilmeleri ile W–O–W ve O–P–O eğilmeleri bulunmaktadır. Şekil 6.11 ve 6.12 incelendiğinde aynı karakteristik pikler sentezlenen katalizörlerde de görülmektedir. Bu piklerin şiddetleri tungstofosforik asit yüzdesi azaldıkça azalmaktadır.



Şekil 6.11. FT-Raman sonuçları; (a) TPA (b) NZTPA45-80-200 (c) NZTPA30-80-200 (d) NZTPA15-80-200 (e) NZ.



Şekil 6.12. FT-Raman sonuçları; (a) TPA (b) NZTPA45-112-200 (c) NZTPA30-112-200 (d) NZTPA15-112-200 (e) NZ.

6.2. Katalitik Tepkimelerin Sonuçları

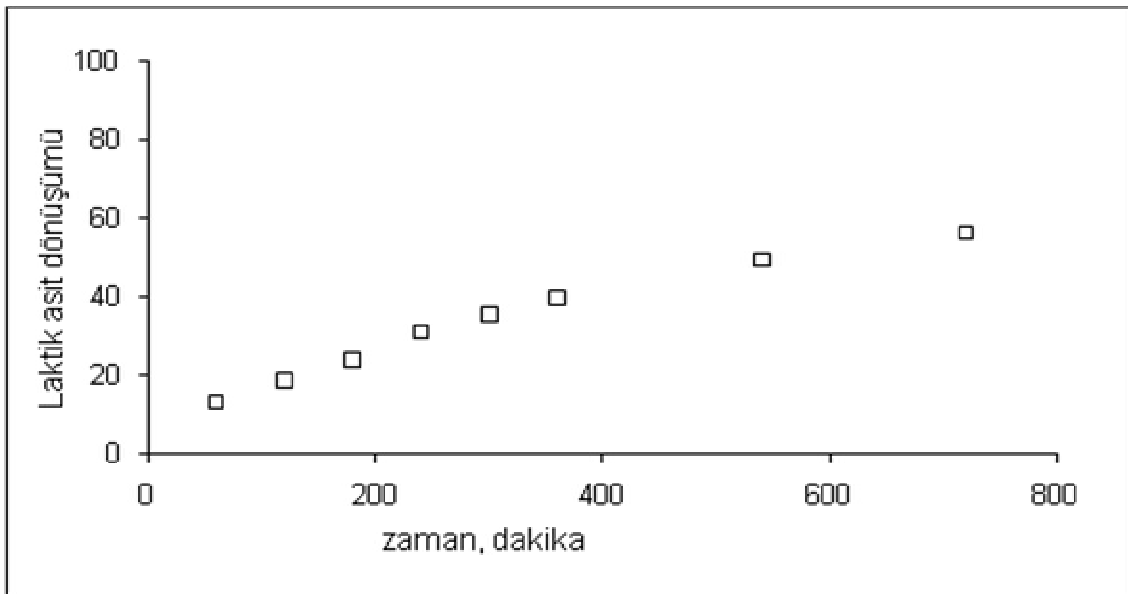
Doğal zeolit üzerine yaş emdirme yöntemi ile farklı tungstofosforik asit miktarlarında hazırlanan katalizörler etil alkol ile laktik asit arasındaki esterleşme tepkimesinde kullanıldı. Her iki doğal zeolit partikül boyutu için farklı tungstofosforik asit miktarlarında (%15, %30, %45'lik) ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (200, 400 ve 600 °C) sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri incelendi ve ticari iyon değiştirici reçine olan Amberlyst-15 ile karşılaştırıldı.

Katalizörler, tepkimeleri hızlandırmakta kullanılan maddeler olmakla beraber, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği deneysel olarak belirlenmektedir. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü reaktant moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder. Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON turnover number) ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (turnover frequency) ile ölçülmektedir (Avşar, 2008).

İlk olarak Amberlyst-15'in etil alkol-laktik asit esterleşme tepkimesindeki etkinliği belirlendi. Hazırlanan katalizörler ile Amberlyst-15 in karşılaştırılmasının doğru yapılabilmesi için, Amberlyst-15 katalizörü de 1 g kullanıldı. Gaz kromatografisi ile yapılan analizlerden elde edilen laktik asit dönüşümüne ait sonuçlar Çizelge 6.2.'de ve Şekil 6.13'de görülmektedir.

Çizelge 6.2. A-15 varlığında laktik asidin zamanla dönüşümü (70 °C sıcaklık, 750 rpm karıştırma hızı, 1g katalizör).

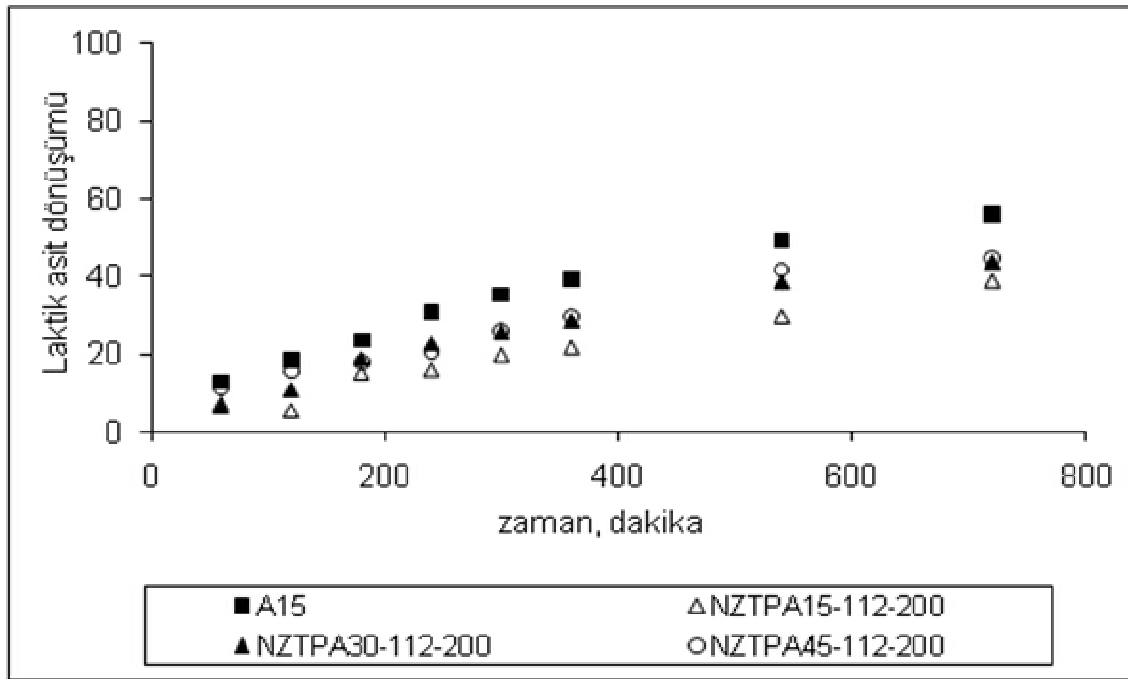
Zaman, dk	Laktik asit dönüşümü %
60	12,88
120	18,29
180	23,59
240	30,71
300	35,26
360	39,47
540	49,28
720	56,13



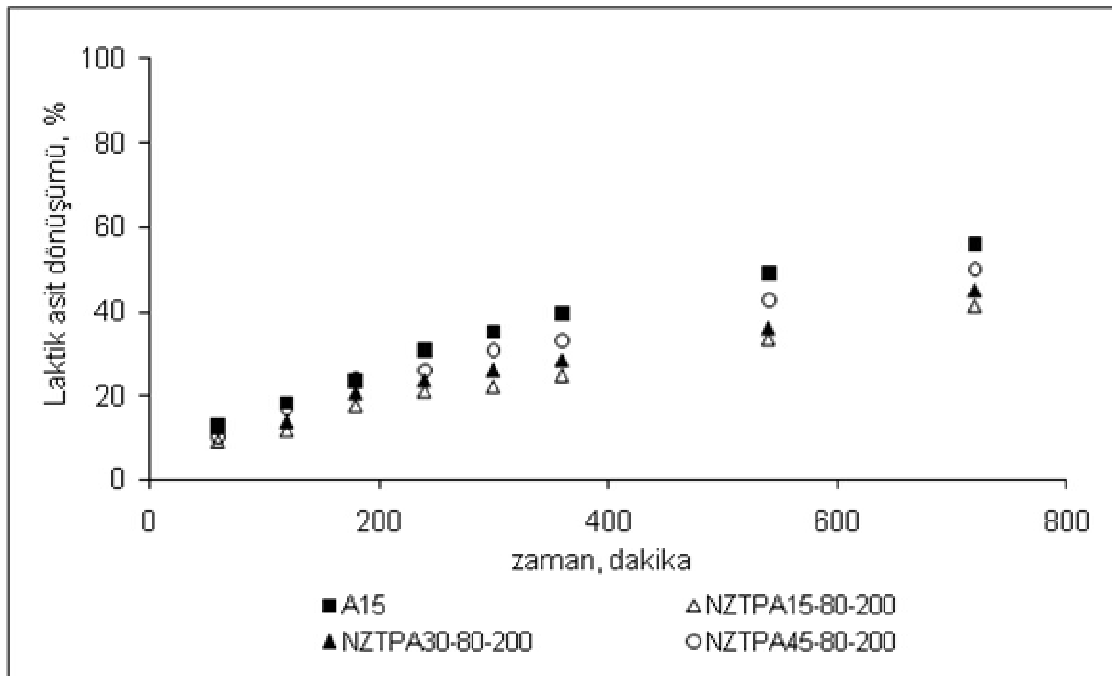
Şekil 6.13. A-15 varlığında laktik asit dönüşümünün zamanla değişimi.

6.2.1. Tungstofosforik asit miktarının etkisi

Doğal zeolit üzerine yaş emdirme yöntemi ile farklı tungstofosforik asit miktarlarında hazırlanmış katalizörler etil alkol ile laktik asit arasındaki esterleşme tepkimesinde kullanıldı. Sonuçlar laktik asit dönüşümü cinsinden her bir partikül boyutu için Şekil 6.14 ve Şekil 6.15’de görülmektedir.



Şekil 6.14. 112-140 µm partikül boyutu için farklı TPA miktarlarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.

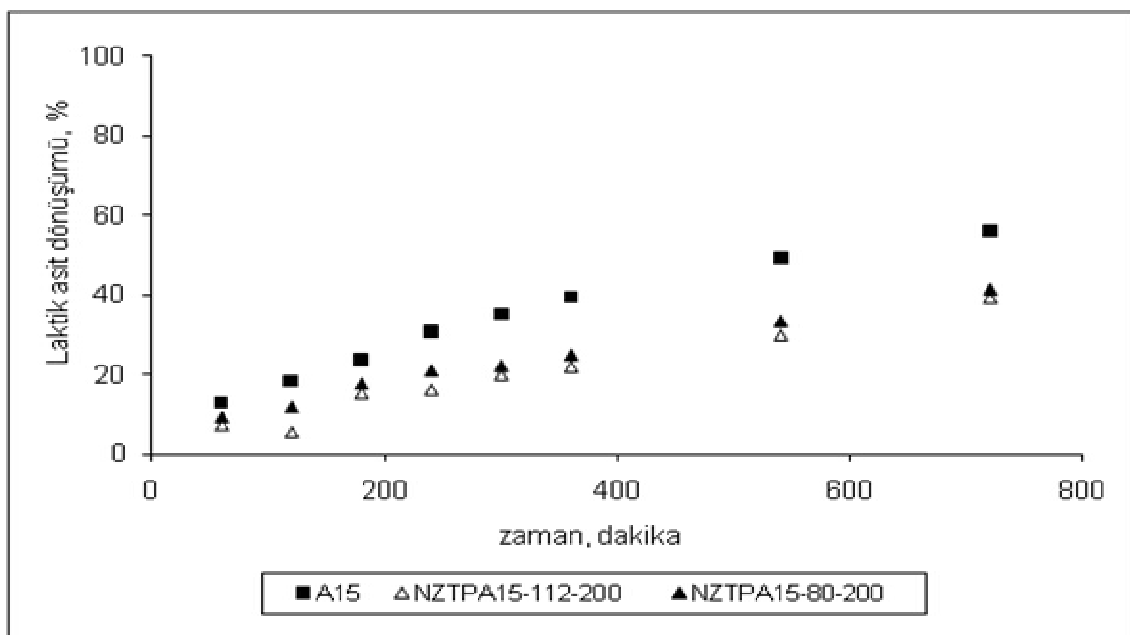


Şekil 6.15. 80-112 µm partikül boyutu için farklı TPA miktarlarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.

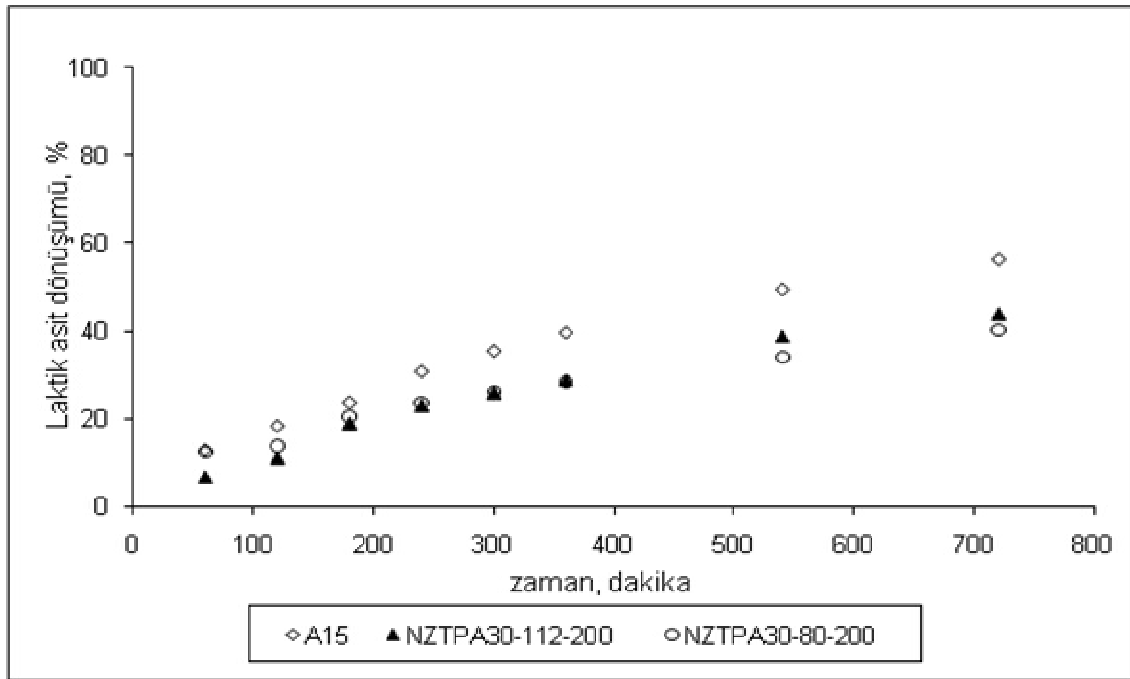
Şekil 6.14 ve Şekil 6.15 incelendiğinde tungstofosforik asit miktarının artışı ile laktik asit dönüşümünün arttığı gözlenmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Ağırlıkça %45 tungstofosforik asit ile hazırlanan katalizör Amberlyst-15 in etkinliğine en yakın olan katalizördür.

6.2.2. Doğal zeolit partikül boyutunun etkisi

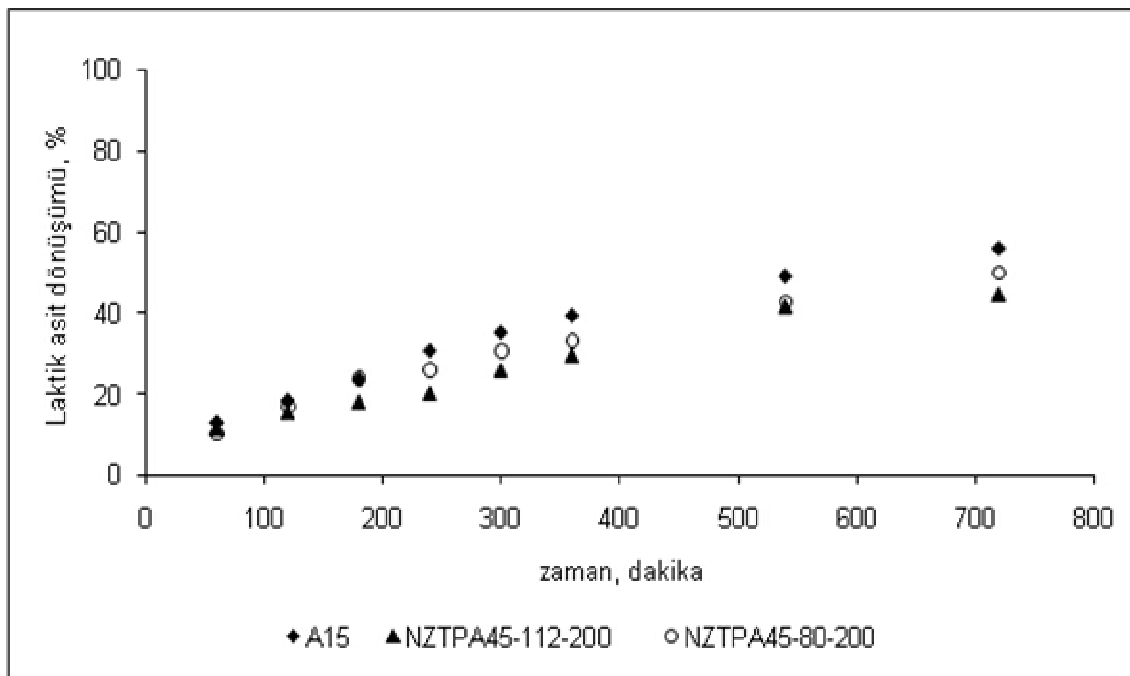
Aynı tungstofosforik asit miktarında hazırlanan katalizörlerin katalitik etkinlikleri partikül boyutuna göre de incelendi. Buna göre ağırlıkça %15 tungstofosforik asit içeren 80-112 ve 112-140 μm partikül boyutlu doğal zeolitten hazırlanan katalizörlerin etil alkol laktik arasındaki esterleşme tepkimesinde laktik asit dönüşümü cinsinden etkinliği Şekil 6.16'da, ağırlıkça %30 tungstofosforik asit içeren 80-112 ve 112-140 μm partikül boyutlu doğal zeolitten hazırlanan katalizörlerin etil alkol laktik arasındaki esterleşme tepkimesinde laktik asit dönüşümü cinsinden etkinliği Şekil 6.17'de, ağırlıkça %45 tungstofosforik asit içeren 80-112 ve 112-140 μm partikül boyutlu doğal zeolitten hazırlanan katalizörlerin etil alkol laktik arasındaki esterleşme tepkimesinde laktik asit dönüşümü cinsinden etkinliği Şekil 6.18'de görülmektedir.



Şekil 6.16. Her iki partikül boyutu için %15 lik TPA miktarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.



Şekil 6.17. Her iki partikül boyutu için %30 luk TPA miktarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.

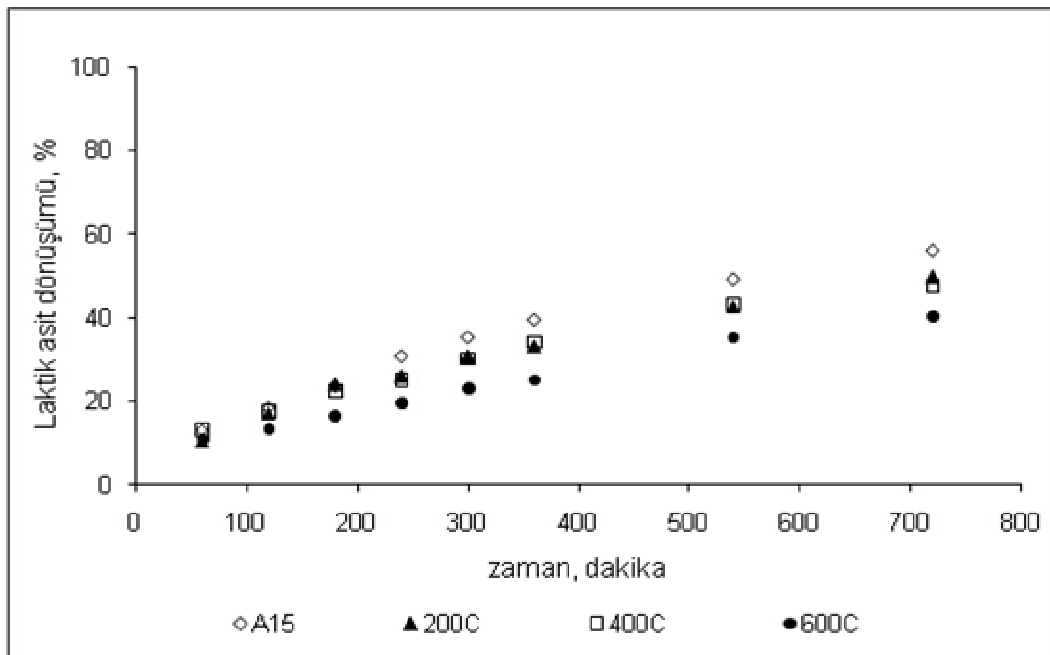


Şekil 6.18. Her iki partikül boyutu için %45 lik TPA miktarında hazırlanan katalizörün laktik asit dönüşümüne etkisi.

Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanları Çizelge 6.1’de verilmiştir. Buna göre her iki partikül boyutunun da birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ancak yüzey alanı biraz daha büyük olan 80-112 μm partikül boyutlu doğal zeolit ile hazırlanan katalizörlerin katalitik etkinliğinin aynı oranda daha iyi olduğu görülmektedir.

6.2.3. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi

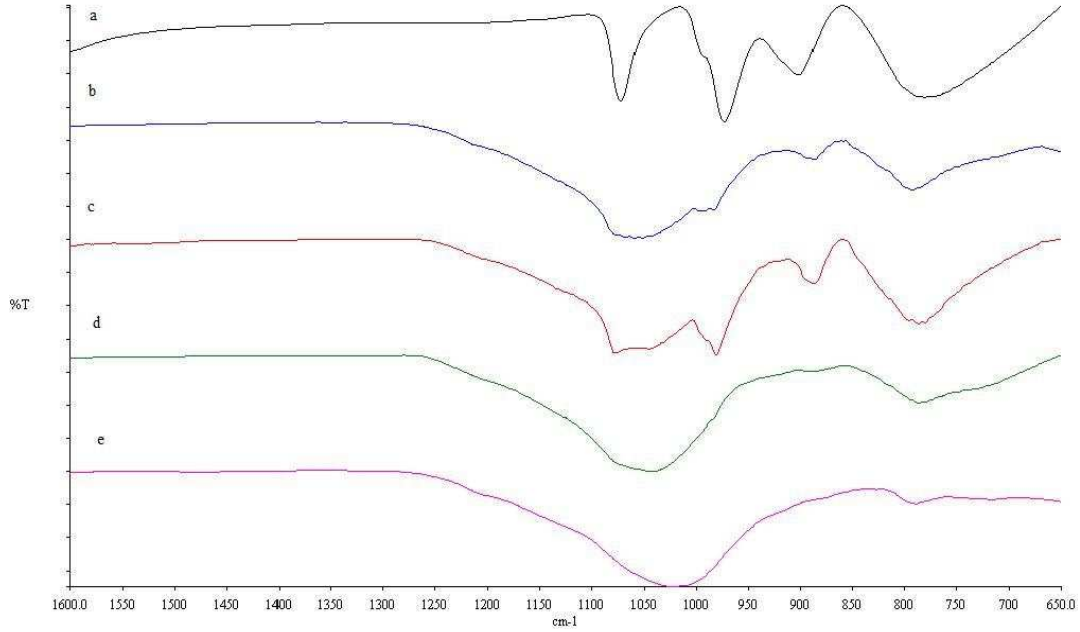
80-112 μm boyut aralığındaki doğal zeolitten ağırlıkça %45’lik tungstosforik asit ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (200, 400 ve 600 $^{\circ}\text{C}$) hazırlanan katalizörlerin katalitik etkinliği, etil alkol laktik arasındaki esterleşme tepkimesinde laktik asit dönüşümü cinsinden Şekil 6.19’da verilmiştir.



Şekil 6.19. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan katalizörlerin laktik asit dönüşümüne etkisi (%45 lik TPA miktarında, 80-112 μm partikül boyutunda)

Şekil 6.19’a göre kalsinasyon sıcaklığı arttıkça hazırlanan katalizörlerin katalitik etkinliklerinin azaldığı görülmektedir. Aynı tungstosforik asit yüzdesine sahip katalizörlerdeki bu azalmanın nedeni yüksek sıcaklıkta tungstosforik asitin bozunmasıdır. Bu yapısal değişimin tespiti için hazırlanan katalizörlerin FT-IR

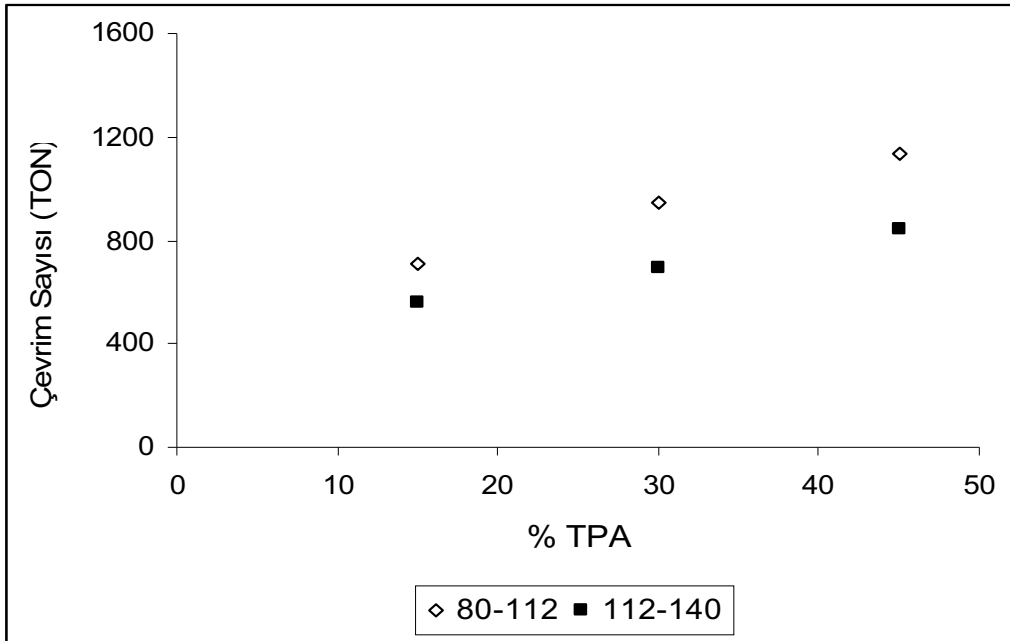
spektrumları alınmıştır. Sonuçlar Şekil 6.20'de görülmektedir. Buna göre Şekil 6.20 d' de verilen 600 °C kalsinasyon sıcaklığında hazırlanmış katalizörün spektrumunda tungstofosforik asite ait karakteristik pikler görülmemektedir. Bu sonuç literatür ile de uyumludur (Obalı and Doğu, 2008).



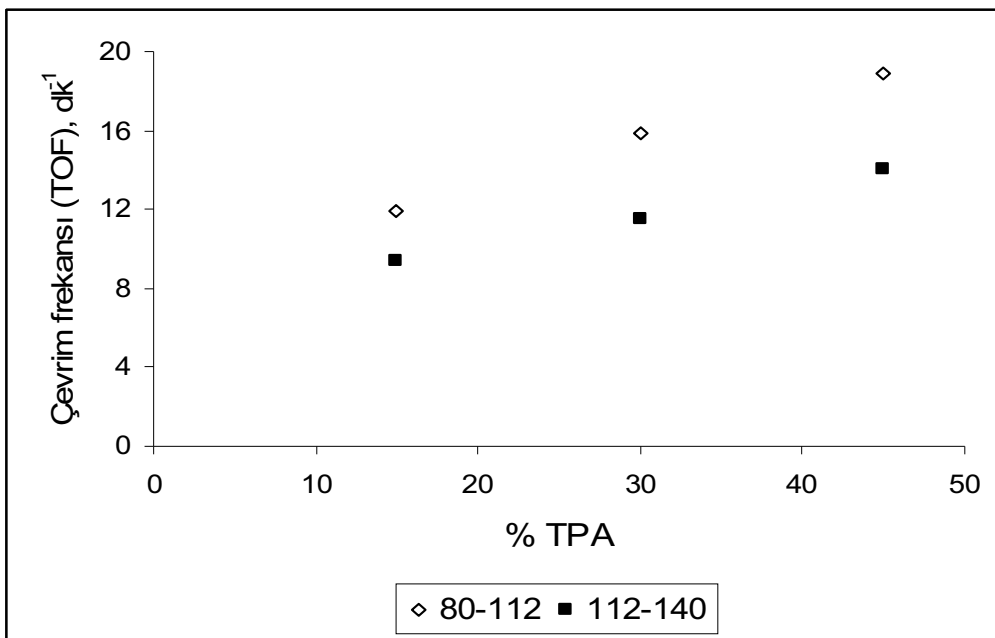
Şekil 6.20. FT-IR spektrometre sonuçları (a) TPA (b) NZTPA45-80-200 (c) NZTPA45-80-400 (d) NZTPA45-80-600 (e) NZ.

6.2.4. Çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) değerleri

Katalizörlerin etkinliğini genel anlamı ile ifade etmek için çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) değerleri her iki doğal zeolit partikül boyutu için de hesaplandı. Sonuçlar Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de gösterilmiştir. TON ve TOF değerlerinin hesaplanmasında 60 dakika sonunda harcanan laktik asit molü kullanıldı. 80-112 µm partikül boyutunda hazırlanan katalizörlerin etkinliğinin yüksek olduğu burada da görülmektedir.



Şekil 6.21. Farklı partikül boyutlarında hazırlanan katalizörlerin ağırlıkça tungstofosforik asit miktarı ile çevrim sayısı (TON) değerleri arasındaki ilişki.



Şekil 6.22. Farklı partikül boyutlarında hazırlanan katalizörlerin ağırlıkça tungstofosforik asit miktarı ile çevrim frekansı (TOF) değerleri arasındaki ilişki.

7. SONUÇLAR

Doğal zeolit destekli tungstofosforik asit katalizörlerin sentezlenmesi, çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu ve etil alkol-laktik asit tepkimesinde katalitik aktivitelerinin test edilmesi bu tez çalışmasının kapsamını oluşturmuştur. Doğal zeolit partikül boyutu, tungstofosforik asit miktarı ve kalsinasyon sıcaklığı bu çalışmanın parametreleri olarak seçilmiştir. Yaş emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörler daha sonra BET, XRD, FT-IR ve FT-Raman ile karakterize edilmiştir. Katalitik aktivite testler için ise kesikli bir reaktör kullanılarak etil alkol-laktik asit arasındaki esterleşme tepkimesi incelenmiştir. Katalizörlerin etkinliği ticari bir reçine olan Amberlyst-15 ile karşılaştırılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu BET, XRD, FT-IR ve FT-Raman ile gerçekleştirilmiştir. BET ile katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu belirlenmiştir. Doğal zeolit bünyesine giren tungstofosforik asit miktarı arttıkça katalizörlerin yüzey alanı azalmıştır. Azot adsorpsiyon desorpsiyon sonuçlarına göre katalizörlerin izotermelerinin tip II'ye uygun olduğu bulunmuştur. XRD, FT-IR ve FT-Raman analizleri sonucunda ise tungstofosforik asite ait yapının sentezlenen katalizör bünyelerinde de olduğu görülmüştür.

Kesikli bir reaktör kullanılarak yapılan katalitik aktivite testlerine ait sonuçlara göre ağırlıkça %45 lik tungstofosforik asit yüklü katalizörün etkinliğinin ticari Amberlyst-15'e en yakın sonuç veren katalizör olduğu bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla sentezlenen katalizörlere ait katalitik testlerde 600 °C kalsinasyon sıcaklığı olan katalizörün etkinliğinin en düşük olduğu gözlenmiştir. Bu katalizörlerin yapısının FT-IR ile incelenmesi sonucunda ise bu sıcaklıkta kalsine edilen katalizördeki tungstofosforik asit yapısının bozulduğu tespit edilmiştir.

Son olarak bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlere ait çevrim sayısı ve çevrim frekansı değerleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre 80-112 µm doğal zeolit partikül boyutunda sentezlenen katalizörlerin daha etkin oldukları bulunmuştur.

Bu tez çalışması ile katalizör sentezi, karakterizasyonu ve katalitik testleri gerçekleştirilmiştir. Bu konuda ileride çalışma yapacak olan araştırmacılar için, bu tez çalışmasında elde edilen tecrübelerle ilave olarak bazı önerilerde bulunulabilir. Bu tez çalışmasında kullanılan destek katısı doğal zeolittir ve herhangi bir ön işlemden geçirilmemiştir. Doğal zeolitin yüzey alanı ise diğer destek katılarına (aktif karbon, MCM-41, SBA-15 gibi) göre düşüktür. Dealüminasyon benzeri ön işlemler ile destek katısı zeolitin yüzey alanı büyütülebilir. Öğütme ile partikül boyutunun küçültülmesi daha yüksek yüzey alanı sağlayabilir. Ancak partikül boyutunun küçültülmesinin çözünme gibi sorunlara yol açmaması için bir optimizasyon yapılması gerekebilir. Tungstofosforik asit yaygın kullanılan bir heteropoli asit türüdür. Diğer heteropoli asit türlerinin katalitik etkinlikleri de test edilebilir. Böylece heteropoli asitler arasında bir karşılaştırma imkanı sağlanmış olur.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Anastas, P.T., and Warner, J.C., 1998, Green Chemistry; Theory and Practice, Oxford Univ. Press, New York.
- Asthana, N.S., Kolah, A.K., Vu, D.T., Lira, C.T., Miller, D.J., 2006, A kinetic model for the esterification of lactic acid and its oligomers, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 5251-5257.
- Avşar, G., 2008, Orijinal nitelikte florlanmış fosfin ve rodyum(I) komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 204 s.
- Aytürk, E., Hamamcı, H., Karakaş, G., 2003, Production of lactic acid esters catalyzed by heteropoly acid supported over ion-exchange resins, Green Chemistry, 5, 460-466.
- Brown G.M., Noe-Spirlet M.R., Busing W.R., Levy H.A., 1977, Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{3-})$. The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data, Acta Crystallogr., B33, 1038.
- Caliman, E., Dias, J.A., Dias, S.C.L., Garcia, A.C., Macedo, J.L. and Almeida, L.S., 2010, Preparation and characterization of $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on niobia, Microporous and Mesoporous Materials, 132, 103-111.
- Corma, A., 1997, Solid acid catalysts, Current Opinion in Solid State & Material Science, 2, 63-75.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Delgado, P., Sanz, M.T., Beltran, S., 2007, Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 126, 111-118.
- Dhanashri, P.S., D.P. Devassy, B.M., Halligudi, S.B., 2004, Friedel Crafts benzoylation of diphenyl oxide over zirconia supported 12-tungtophosphoric acid, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 217, 211-217.
- Gündüzoğlu, G., 2008, Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mühendisliği Anabilim Dalı, 133 s.
- Izumi, Y., 2001, *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, Ed. R. A. Sheldon, H. Von Bekkum, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Jin, D.F., Gao, J., Hou, Z.Y., Guo, Y., Lu, X., Zhu, Y.H., Zheng, X.M., 2009, Microwave assisted in situ synthesis of USSY-encapsulated heteropoly acid (HPW-USY) catalysts, *Applied Catalysis A:General*, 352, 259-264.
- Kerton, M. F., 2009, *Alternative Solvents for Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry.
- Kozhevnikov, I.V., 1998, Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chemical Reviews*, 98, 171–198.
- Lee, K.Y., Misono M., 2008, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Sehuth, J. Weitkamp, 2nd Ed., Wiley-VCH.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Misono, M., Okuhara, T., 1994, Oxide Catalysts in Solid State Chemistry, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Editor R Bruce King, John Wiley and Sons.

Misono, M., 2000, Acid catalysts for clean production. Green aspects of heteropoly acid catalysts, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, 3, (6), 471-475.

Obalı, Z., Doğu, T., 2008, Activated carbon-tungstophosphoric acid catalysts for the synthesis of tert-amyl ethyl ether (TAEE), Chemical Engineering Journal , 138, 548-555.

Oliveira, C.F., Dezaneti, L.M., Garcia, F.A.C. de Macedo, J.L., Dias, J.A., Dias, S.C.L., Alvim, K.S.P., 2010, Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia, Applied Catalysis A: General, 372, 153-161.

Palcheva, R., Spajokina, A., Dimitrov, L. and Jiratova, K., 2009, 12-Tungstophosphoric heteropolyacid supported on modified SBA-15 as catalyst in HDS of thiophene, Microporous and Mesoporous Materials, 122, 128-134.

Quintarelli, I.G., Zito, R., Cifonelli, J.A., 1971, On phosphotungstic staining, The Journal of Histochemistry and Cytochemistry 19, 11, 641.

Sheldon, R. A., Arends, I., Hanefeld, U., 2007, Green Chemistry and Catalysis, Wiley-VCH. Verlag GmbH & KGaA, Weinheim.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sing, K. S. W., Everett D. H., Haul, R. A, Moscou, W. L, Pierotti, R. A., Rouquerol, J, Siemieniewska, T., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem*, 57, 603-619.
- Sulikowski, B., Olejniczak, Z., Kubacka, A., and Gasior, M., 2000, Heterogenization of 12-tungstophosphoric acid on stabilized zeolite Y, *Topics in Catalysis*, 11/12, 391-400.
- Sunita, G., Devassy, B.M., Vino, A., Sawant, D.P., Balasubramanian, V.V. Halligudi, S.B., 2008, Synthesis of biodiesel over zirconia supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts, *Catalysis Communications*, 9, 696-702.
- Timofeeva, M.N., 2003, Acid catalysis by heteropoly acids, *Applied Catalysis*, 256, 19-35.
- Yazu, K., Furuya, T. and Miki, K., 2003, Immobilized tungstophosphoric acid-catalyzed oxidative desulfurization of diesel oil with hydrogen peroxide, *Journal of the Japon Petroleum Institute*, 46, 379-382.
- Yörükoğulları, E., 1997, Doğal zeolitlerde fiziksel adsorbsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Yu, L., Xu, L., Xu, B., Li, Z., Jia, L., Gua and W., 2009, Toluene alkylation with 1-octane over supported heteropoly acids on MCM-41 catalysts, *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, 297, 86-92.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yuan, C., Zhang F., Wang J., Ren X., 2005, 12-Phosphotungstic acid and its Cs salt supported on various porous carriers as catalysts for the synthesis of fructose, Catalysis Communications, 6, 721-724.

(http 1) <http://settlement.arc.nasa.gov/teacher/course/zeolite>.