



**ASİDİK KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK
AKTİVİTESİNİN GLİSEROL ESTERLEŞME REAKSİYONUNDA
İNCELENMESİ**

Veli ŞİMŞEK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2015

Veli ŞİMŞEK tarafından hazırlanan “ ASİDİK KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK AKTİVİTESİNİN GLİSEROL ESTERLEŞME REAKSİYONUNDA İNCELENMESİ ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

İkinci Danışman: Yrd. Doç. Dr. Levent DEĞİRMENÇİ

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan : Prof. Dr. Timur DOĞU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ)

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Z. Serpil TAKAÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 30/01/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Veli ŞİMŞEK

30. 01. 2015

ASİDİK KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK AKTİVİTESİNİN
GLİSEROL ESTERLEŞME REAKSİYONUNDA İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)

Veli ŞİMŞEK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2015

ÖZET

Sunulan çalışmanın amacı esterleşme reaksiyonunda yüksek ve sürdürülebilir aktivite verecek asidik katalizörlerin sentezlenmesidir. Katalizör sentezinde yüksek yüzey alanına sahip katalizörlerin sentezlenmesi büyük önem taşımaktadır. Sentezlenen katalizörlerin aktivitesinde uzun süreli kullanımlarda ve/veya tekrarlı kullanımlarda önemli bir değişikliğin olmaması da eşit ölçüde önem taşımaktadır. Bu amaçla ilk olarak aktif maddenin homojen dağılımını sağlayacak destek maddeleri MCM-41 ve SBA-15 sentezi literatür araştırması sonucu belirlenen prosedürler uyarınca gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen destek maddelerinin katalitik özellik göstermesi için bir aktif madde eklenmesi gerekmektedir. Çalışmada destek maddelerine katalitik özellik geleneksel impregnasyon yönteminden farklı olarak sentez sırasında aktif maddenin eklenmesiyle kazandırılmıştır. Aktif madde olarak silikotungstik asidin (STA) kullanıldığı çalışmada farklı yükleme oranlarında STA/SBA-15 ve STA/MCM-41 katalizörlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri etanol ve asetik asit reaktanları ile gerçekleştirilen etil asetat ve laurik asit ve gliserol reaktanları ile gerçekleştirilen gliserid üretimlerinde test edilmiştir. Katalizörler reaksiyon sonunda ortamdaki alınmış ve yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra aynı deneysel koşullarda tekrar deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gliserid üretimi Amberlit IR-120 katalizörlüğünde de yürütülmüş ve katalizörün aktivitesi sentezlenen katalizörler ile karşılaştırılmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen ve reaksiyon sonunda elde edilen katalizörler ile karakterizasyon analizleri de gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar sentezlenen katalizörlerin yüksek ve tekrarlanabilir aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Reaksiyon sonunda katalizörlerin moleküler yapılarında önemli bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir. Katalizörlerin uzun süreli kullanımlarda aktivitesinin belirlenmesi amacıyla STA/SBA-15 katalizörlüğünde 7 gün süresince gerçekleştirilen gliserid üretimi sonunda aktivitenin korunduğu görülmüştür. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ticari katalizörler ile karşılaştırılabilir aktiviteye sahip ve uzun süreli kullanımlarda aktivitesini koruyabilen katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Katalizör, Hidrotermal sentez, MCM-41-SBA-15/STA
Sürdürülebilirlik, Gliserol, Esterleşme ve Laurik asit
Sayfa Adedi : 225
Danışman : Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU
İkinci Danışman : Yrd. Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITY
IN THE GLYCEROL ESTERIFICATION REACTION OF ACIDIC CATALYST

(Ph. D. Thesis)

Veli ŞİMŞEK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2015

ABSTRACT

The aim of the present study was to synthesize acidic catalysts that would yield high and sustainable activity in esterification reactions. It is of great importance to synthesize catalysts with high surface areas. It is equally important to maintain the activity of the synthesized catalyst in repeated and/or long-term use. Syntheses of support materials namely MCM-41 and SBA-15 was conducted by applying procedures present in literature. Catalytic activity of these materials require addition of an active material on the support. Unlike the traditional impregnation method, hydrothermal method that enable simultaneous addition of the active material during the synthesis of support was employed in the study. Hence STA/MCM-41 and STA/SBA-15 catalysts with varying silicotungstic acid (STA) amounts in the course of study. Activity of these catalysts was determined by ethyl acetate and glyceride reactions conducted in the presence of ethanol with acetic acid and glycerol with lauric acid. Catalysts were recovered from the reaction medium at the end of runs and reused after being washed and dried. Glycerid production was also conducted in the presence of Amberlyst IR-120 to obtain a comparison between the synthesized catalysts and an industrial catalyst. Characterization analyses with bare and spent catalysts were also conducted in the course of study. Results indicated high and sustainable activity of the synthesized catalysts. Characterization analyses also showed that molecular configuration of the catalysts had remained almost unchanged during reaction. It was seen that the activity of the catalysts had been preserved during long-term reaction experiments conducted for 7 days. Consequently, the synthesized catalysts were determined to be comparable with industrial catalysts. It was also shown that the applied procedures had been successful in obtaining catalysts with prolonged activities.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Catalyst, Hydrothermal synthesis, MCM-41, SBA-15/STA,
Sustainability, Esterification, Lauric acid

Page Number : 225

Supervisor : Prof. Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU

Co-Supervisor : Assist. Prof. Dr. Levent DEĞİRMENCİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU'na, yardımlarından dolayı İkinci danışmanım Yrd. Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ' ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yönlendirmelerinden dolayı Prof. Dr. Timur DOĞU ve Prof. Dr. Nuray OKTAR' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca beni teşvik eden, maddi ve manevi her türlü kolaylığı sağlayan başta ablam Sayın Elif ŞİMŞEK'e ve uzun yıllar boyunca iyi eğitim ve öğretimi bana sağlamak için her türlü desteklerini esirgemeyen annem Hatice ŞİMŞEK, babam Hüseyin ŞİMŞEK, abim Hüsnü ŞİMŞEK ve kardeşim Can ŞİMŞEK'e sonsuz şükranlarımı bir borç bilirim

Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma, kinetik laboratuvarında çalışan arkadaşlarıma(Dr. Emine EKİNCİ, Burçin İKİZER, Dr. Nalan ÖZBAY, Feride AKYAVAŞOĞLU) ve eğitimimin her aşamasındaki katkılarından dolayı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına teşekkür ederim. Ayrıca maddi desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine (06/2012-18 ve 06/2012-47) teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca imkanlarından faydalandığım, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliğine, Merkezi Araştırma Laboratuvarına, M. Aslı DERMAN IŞIKDAĞ' a, Fen Bilimleri Kimya Bölümü araştırma görevlilerine ve Meslek yüksek okulu gıda ve kimya bölümü laboratuvar çalışanlarına (Öznur DURSUN ve Meral CÖMERT'e) çok teşekkür ederim.

Ayrıca; modern ve çağdaş Türk toplumunun oluşmasında en büyük paya sahip olan ve bu çağdaş yaşama katkı sağlayacak bir birey olarak yetişmem için zemin hazırlayan, Ulu Önder Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e ve sonsuz gurur duyduğum atalarım, şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
2. ESTERLEŞME REAKSİYONU.....	5
3. MONO, Dİ, TRİ LAURİN SENTEZİNDE KULLANILAN REAKTANLAR.....	7
3.1. Gliserol.....	7
3.1.1. Gliserolün endüstriyel ölçekte üretimi ve kullanım alanları.....	9
3.2. Laurik Asit.....	10
4. SENTEZLENEN DESTEK MADDELERİ VE KATALİZÖRLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	13
4.1. Santa Barbara Amorphous (SBA-15)	13
4.2. Mobil Crystalline Matter (MCM-41).....	13
4.3. Silikotungstik Asit (STA).....	14
4.4. Amberlit IR-120.....	15
5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	17
5.1. X Işını Difraktometre Analizi (XRD).....	17
5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) Analizi.....	19

	Sayfa
5.3. Brunauer Emmelt ve Teller (BET) Analizi.....	20
5.4. Termo Gravimetrik/Diferansiyel Termal (TG/DTA) Analizi	21
5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	21
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	23
7. MATERYAL VE METOD.....	33
7.1. Santa Barbara Amorphous (SBA-15) Sentezi.....	33
7.2. Mobil Crystalline Matter (MCM-41) Sentezi.....	34
7.3. Hidrotermal Yöntem ile STA İçerikli Santa Barbara Amorphous (STA/SBA-15) Sentezi.....	36
7.4. Hidrotermal Yöntemi ile STA İçerikli Mobil Crystalline Matter (STA/MCM-41)Sentezi.....	37
7.5. Etil Asetat Reaksiyonu Öncesinde Destek Maddesi ve Katalizörle ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	39
7.6. Etil Asetat Reaksiyon Deneyleri	40
7.7. Etil Asetat Reaksiyon Deneyleri Sonrasında Elde Edilen Katalizörler ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	41
7.8. Gliserol-Laurik Asit Esterleşme Reaksiyon Deneyleri	42
7.9. Gliserol-Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen Katalizörler ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	45
8.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
8.1. Etil Asetat Reaksiyonu Öncesinde SBA-15 ve STA/SBA-15 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	47
8.2. Etil Asetat Reaksiyonu Öncesinde MCM-41 ve STA/MCM-41 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	68
8.3. STA/SBA-15 Katalizörleri Varlığında Etil Asetat Reaksiyonu.....	87
8.4. STA/MCM-41 Katalizörleri Varlığında Etil Asetat Reaksiyonu	89
8.5. Etil Asetat Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen STA/SBA-15 ve MCM-41 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	91

Sayfa

8.5.1. Etil asetat reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 katalizörüne ait XRD analiz sonuçları.....	91
8.5.2. Etil asetat reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 katalizörüne ait (BET) analizi sonuçları.....	93
8.5.3. Etil asetat reaksiyon sonrası STA/SBA-15'in taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX) ve mapping analiz sonuçları.....	97
8.6. Etil Asetat Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen STA/MCM-41 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	100
8.6.1. Etil asetat reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 katalizörlerine ait XRD analiz sonuçları.....	100
8.6.2. Etil asetat reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 katalizörüne ait (BET) analizi sonuçları	102
8.6.3. Etil asetat reaksiyon sonrası STA/MCM-41'in taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX)ve mapping analiz sonuçları.....	106
8.7. Amberlit IR-120 Katalizörlüğünde Gliserol ve Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu.....	111
8.8. STA/SBA-15 Katalizörlüğünde Gliserol ve Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu	112
8.9. STA/MCM-41 Katalizörlüğünde Gliserol ve Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu.....	129
8.10. Gliserol Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonunda İncelenen Katalizörlerin Karşılaştırılması.....	139
8.11. Gliserol Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen STA/SBA-15 Katalizör (W/Si: %5) ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	141
8.11.1. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 katalizörüne ait XRD analiz sonuçları.....	141
8.11.2. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 katalizörüne ait (BET) analiz sonuçları.....	144
8.11.3. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15'in taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX) analiz sonuçları.....	146

Sayfa

8.12. Gliserol Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen STA/MCM-41 Katalizör (W/Si: %2,5) ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	155
8.12.1. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM- 41 katalizörlerine ait XRD analiz sonuçları.....	155
8.12.2. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 katalizörüne ait (BET) analiz sonuçları	158
8.12.3.Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41'in taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX) ve mapping analiz sonuçları.....	159
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	167
KAYNAKLAR.....	173
EKLER.....	185
EK-1.Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması ve katalizörlerin fiziksel özellikleri.....	186
EK-2 STA/MCM-41 (W/Si: %0,625-5) ve STA/SBA-15(W/Si: %1,25-10) katalizörleri ile etil asetat reaksiyonu sonrası elde edilen SEM görüntüleri ve EDX sonuçları	190
EK-3.STA/MCM-41-SBA-15 katalizörünün etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.....	195
EK-4.Gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda kullanılan gaz kromatografı çalışma koşulları ve laurik asit, Mono-Di-Trilaurin için kalibrasyon faktörleri.....	211
EK-5.STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen alanlar.....	212
EK-6.Etil asetat reaksiyon denge sabitlerinin hesaplanması.....	219
EK-7.Gliserol laurik asit esterleşme reaksiyon denge sabitlerinin hesaplanması(Besleme oranı 6/1).....	220
EK-8.Etil asetat ve gliserol/laurik asit esterleşme reaksiyonu GC (Gaz kromatogram) kromatogram pikleri.....	222
EK-9.Gliserol/laurik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	223
ÖZGEÇMİŞ.....	224

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Gliserolün Fiziksel Özellikleri.....	9
Çizelge 3.2. Laurik asidin fiziksel özellikleri.....	11
Çizelge 4.1. Amberlit-IR 120'nin fiziksel özellikler.....	15
Çizelge 7.1. Destek maddesi ve katalizörler ile etil asetat reaksiyonu öncesinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri.....	40
Çizelge 7.2. Reaksiyon sonrası STA/MCM-41 ve STA/SBA-15 katalizörlerine uygulanan karakterizasyon analizleri.....	42
Çizelge 7.3. Gliserid üretiminde uygulanan deneysel koşullar.....	43
Çizelge 7.4. Reaksiyon sonrası STA/MCM-41 W/Si %2,5 ve STA/SBA-15 W/Si %5 katalizörlerine uygulanan karakterizasyon analizleri.....	45
Çizelge 8.1. SBA-15 ve STA/SBA-15'in fiziksel özellikleri Hesaplamalarda kullanılan denklemler EK- 1'de verilmiştir	59
Çizelge 8.2. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/SBA-15 katalizörlerinin EDX sonuçlarına göre elde edilen W/Si değerleri.....	68
Çizelge 8.3. MCM-41 ve STA/ MCM-41katalizörlerinin fiziksel özellikleri Hesaplamalarda kullanılan denklemler EK- 1'de verilmiştir	78
Çizelge 8.4. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/MCM-41 katalizörlerinin EDX sonuçlarına göre elde edilen W/Si değerleri.....	84
Çizelge 8.5. Etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 (W/Si:%1,25-10) katalizörlerinin fiziksel özellikleri Fiziksel özellikleri hesaplama yöntemi EK-1 'de verilmiştir.....	96
Çizelge 8. 6. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/SBA-15 katalizörlerinin EDX analizi ile etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen W/Si oranları.....	98
Çizelge 8.7. Etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 (W/Si:%0,625-5) katalizörlerinin fiziksel özellikleri Fiziksel özellikleri hesaplama yöntemi EK-1 'de verilmiştir.....	105
Çizelge 8.8. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/MCM-41 katalizörlerinin EDX analizi ile etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen W/Si oranları.....	109

Çizelge	Sayfa
Çizelge 8.9. Gliserol laurik asit reaksiyonu öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 (W/Si:%5) katalizörünün fiziksel özellikleri Fiziksel özellikleri hesaplama yöntemi EK-1 'de verilmiştir.....	154
Çizelge 8.10. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/SBA-15 katalizörlerinin EDX analizi ile esterleşme reaksiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen W/Si oranları.....	155
Çizelge 8.11. Gliserol laurik asit reaksiyonu öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 (W/Si:%2,5) katalizörünün fiziksel özellikleri Fiziksel özellikleri hesaplama yöntemi EK-1 'de verilmiştir.....	165
Çizelge 8.12. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/MCM-41 katalizörlerinin EDX analizi ile esterleşme reaksiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen W/Si oranları.....	166

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Fischer esterleşme reaksiyonu.....	5
Şekil 3.1. Trigliceridin metanol ile transesterleşmesi sonucu yan ürün olarak gliserol üretimi.....	8
Şekil 5.1. Bragg yasasının kristal örgü sistemlerindeki uygulama.....	17
Şekil 5.2. MCM-41'in karakteristik XRD pikler.....	18
Şekil 5.3. SBA-15'in gözenek yapısı.....	18
Şekil 5.4. SBA-15'in karakteristik XRD pikleri.....	19
Şekil 5.5. SBA-15'in hekzagonal ve silindirik gözeneklerin (mikro ve mezogözenek çapları; <1nm, 5-30nm) gösterimi.....	19
Şekil 5.6. Brunauer Emmelt ve Teller (BET) grafiği.....	20
Şekil 7.1. SBA-15 sentezinin aşamaları.....	34
Şekil 7.2. MCM-41'in sentez aşamaları.....	35
Şekil 7.3. Hidrotermal yöntemi ile STA içerikli SBA-15 sentezinin aşamaları...	37
Şekil 7.4. Hidrotermal yöntemi ile STA içerikli MCM-41 sentezinin aşamaları..	39
Şekil 8.1. STA katalizörüne ait XRD kırınım diyagramı ($2\theta:10^{\circ}-70^{\circ}$).....	48
Şekil 8.2. SBA-15 destek maddesine ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 540°C ($1^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$) 5 s).....	49
Şekil 8.3. STA/SBA-15 (W/Si:%1,25) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C ($1^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$) 5 s).....	49
Şekil 8.4. STA/SBA-15 (W/Si:%2,5) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C ($1^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$) 5 s).....	50
Şekil 8.5. STA/SBA-15 (W/Si:%5) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C ($1^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$) 5 s).....	50
Şekil 8.6. STA/SBA-15 (W/Si:%10) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon: 350°C ($1^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$) 5 s).....	51
Şekil 8.7. STA/SBA-15 (W/Si:%1,25-10) katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C ($1^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$) 5 s).....	51

Şekil	Sayfa
Şekil 8.8. Silikotungstik asit'in FT-IR analizi.....	52
Şekil 8.9. SBA-15 destek maddesinin FT-IR analizi.....	53
Şekil 8.10. STA/SBA-15 (W/Si:%1,25, 2,5, 5,10) katalizörlerinin FTIR analizi (Kalsinasyon: 350°C'de(1 °C /dk.), 5 s).....	53
Şekil 8.11. STA/SBA-15 (W/Si:%1,25-10,) katalizörlerinin DRIFT spektrumları (Kalsinasyon:350 °C'de(1 °C /dk.), 5 s).....	54
Şekil 8.12. SBA-15 destek maddesinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi(Kalsinasyon :540 °C'de(1 °C /dk.), 5 s).....	55
Şekil 8.13. STA/SBA-15 (W/Si:%1,25) katalizörünün N ₂ dsorpsiyon /desorpsiyon izoterm eğrisi(Kalsinasyon :350°C'de(1°C /dk.), 5 s)..	55
Şekil 8.14. STA/SBA-15 (W/Si:%2,5) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon /desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon:350°C'de(1 °C /dk.)5s).	56
Şekil 8.15. STA/SBA-15 (W/Si:%5) katalizörünün N ₂ adsorpsiyon /desorpsiyon izoterm eğrisi(Kalsinasyon:350°C'de(1°C /dk.),5s)...	56
Şekil 8.16. STA/SBA-15 (W/Si:%10) katalizörününN ₂ Adsorpsiyon /desorpsiyon izoterm eğrileri(Kalsinasyon :350°C'de(1°C /dk.),5s)..	57
Şekil 8.17. STA/SBA-15 (W/Si:%1,25, 2,5, 5,10) katalizörlerinin karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı (Kalsinasyon: 350°C'de(1 °C /dk.), 5 s).....	58
Şekil 8.18. STA/SBA-15 (W/Si:% 10) katalizörünün BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı(Kalsinasyon :350°C'de(1 °C /dk.),5s).....	58
Şekil 8.19. SBA-15/STA katalizörünün TG/DTA diyagram(W/Si: %1,25).....	59
Şekil 8.20. MCM-41 destek maddesine ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 550°C, (1 °C /dk.), 6 s).....	69
Şekil 8.21. STA/MCM-41 (W/Si:%1,25) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C, (1 °C /dk.), 6 s).....	70
Şekil 8.22. STA/MCM-41 (W/Si:%2,5) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.) , 6 s).....	70
Şekil 8.23. STA/MCM-41 (W/Si:%5) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 6 s).....	71

Şekil	Sayfa
Şekil 8.24. STA ve STA/MCM-41 (W/Si:%1,25- 5) katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 6 s).....	71
Şekil 8.25. MCM-41 ve STA/MCM-41 katalizörlerine ait FT-IR analizleri.....	72
Şekil 8.26. MCM-41 ve STA katalizörüne ait FT-IR analizleri.....	72
Şekil 8.27. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%1,25) DRIFT spektrumu.....	73
Şekil 8.28. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%2,5) DRIFT spektrumu.....	73
Şekil 8.29. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%5) DRIFT spektrumu.....	74
Şekil 8.30. MCM-41destek maddesinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.....	75
Şekil 8.31. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%1,25) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.....	75
Şekil 8.32. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%2,5) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.....	76
Şekil 8.33. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%5) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.....	76
Şekil 8.34. STA/MCM-41katalizörlerinin karşılaştırmalı (W/Si:%1,25-5) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.....	77
Şekil 8.35. STA/MCM-41 (W/Si:%1,25-5) katalizörlerinin karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı.....	77
Şekil 8.36. STA /MCM-41 katalizörünün TG/DTA diyagramı(W/Si:%2,5).....	79
Şekil 8.37. W/Si: %1,25-10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörleri ile elde edilen asetik asit dönüşümleri.....	88
Şekil 8.38. a) W/Si:%1,25 b) W/Si:%2,5 c) W/Si:%5 d) W/Si: %10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörler ile gerçekleştirilen ardışık deneyler sonucunda elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması.....	88
Şekil 8.39. W/Si: %0,625-5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörleri ile elde edilen asetik asit dönüşümleri.....	90
Şekil 8.40. a) W/Si: %0,625 b) W/Si: %1,25 c) W/Si: %2,5 d) W/Si: %5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörler ile gerçekleştirilen ardışık deneyler sonucunda elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması.....	90

Şekil**Sayfa**

Şekil 8.41. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %1,25 c) W/Si: %2,5 e) W/Si: %5 g) W/Si: %10 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %1,25 d) W/Si: %2,5 f) W/Si: %5 h) W/Si: %10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları 2θ: 0°-10° (Kalsinasyon: 350°C, 5 s).....	92
Şekil 8.42. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %5 c) W/Si: %10 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %5 d) W/Si: %10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları 2θ: 20°-40° (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 5 s).....	93
Şekil 8.43. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/SBA-15 katalizörlerinin Karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı.....	94
Şekil 8.44. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %1,25 c) W/Si: %2,5 e) W/Si: %5 g) W/Si: %10 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %1,25 d) W/Si: %2,5 f) W/Si: %5 h) W/Si: %10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerine ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C (1 °C /dk.), 6s).....	95
Şekil 8.45. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %0,625 c) W/Si: %1,25 e) W/Si: %2,5 g) W/Si: %5 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %0,625 d) W/Si: %1,25 f) W/Si: %2,5 h) W/Si: %5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları 2θ: 0°-10° (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 6 s)..	101
Şekil 8.46. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %2,5 c) W/Si: %5 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %2,5 d) W/Si: %5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları 2θ: 20°-40° (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 6s)..	102
Şekil 8.47. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/MCM-41 katalizörlerinin karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı.....	103
Şekil 8.48. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %0,625 c) W/Si: %1,25 e) W/Si: %2,5 g) W/Si: %5 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %0,625 d) W/Si: %1,25 f) W/Si: %2,5 h) W/Si: %5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerine ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 6 s).....	104
Şekil 8.49. Amberlit IR-120 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol laurik asit esterleşme deneyleri (katalizör miktarı 1g).....	111

Şekil	Sayfa
Şekil 8.50. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: Amberlit IR-120).....	112
Şekil 8.51. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: Amberlit IR-120).....	112
Şekil 8.52. STA/ SBA-15 W/Si %5 katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 1g).....	113
Şekil 8.53. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 W/Si : %5; Katalizör miktarı: 1g, 1. reaksiyon).....	113
Şekil 8.54. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 W/Si: %5; Katalizör miktarı: 1g).....	114
Şekil 8.55. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 W/Si: %5; Katalizör miktarı: 1g).....	114
Şekil 8.56. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık etkisinin incelenmesi (2.Reaksiyon, katalizör miktarı 1g).....	115
Şekil 8.57. STA/ SBA-15 (W/Si: % 5) katalizörü ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 393K).....	116
Şekil 8.58. STA/ SBA-15 (W/Si: % 5) katalizörü ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 413K).....	116
Şekil 8.59. STA/ SBA-15 (W/Si: % 5) katalizörü ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 433K).....	117
Şekil 8.60. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 0,5g).....	117
Şekil 8.61. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 0,5-1g, 393K).....	118
Şekil 8.62. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 0,5-1g,413K).....	118
Şekil 8.63. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 0,5-1g, 433K).....	119
Şekil 8.64. Monolaurin seçiciliğine sıcaklığın etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 ,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5g).....	119

Şekil	Sayfa
Şekil 8.65. Dilaurin seçiciliğine sıcaklığın etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 ,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5g,).....	120
Şekil 8.66. Trilaurin seçiciliğine sıcaklığın etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 (W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5g).....	120
Şekil 8.67. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).....	121
Şekil 8.68. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).....	121
Şekil 8.69. Mono laurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).....	122
Şekil 8.70. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).....	123
Şekil 8.71. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).....	123
Şekil 8.72. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı:0,5-1g).....	124
Şekil 8.73. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).....	124
Şekil 8.74. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: SBA-15/STA, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).....	125
Şekil 8.75. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne besleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 433K).....	126
Şekil 8.76. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık ve besleme oranının etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı:1g, 433K).....	126

Şekil	Sayfa
Şekil 8.77. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık ve besleme oranının etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı:1g, 433K).....	127
Şekil 8.78. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık ve besleme oranının etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 1g, 433K). (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 5 s).....	127
Şekil 8.79. STA/ SBA-15 (W/Si: % 5) katalizörü ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonuna zamanın etkisi (reaksiyon sıcaklığı 433K).....	128
Şekil 8.80. Mono- Di- Trilaurin seçiciliğine zamanın etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 (W/Si: %5; Katalizör miktarı:0,5).....	128
Şekil 8.81. STA/MCM-41 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit 1. esterleşme deneyleri (W/Si: % 2,5, katalizör miktarı:1g).....	130
Şekil 8.82. Mono laurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 W/Si: %2,5; Katalizör miktarı: 1g).....	130
Şekil 8.83. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 W/Si: %2,5; Katalizör miktarı: 1g).....	131
Şekil 8.84. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 W/Si: %2,5; Katalizör miktarı: 1g).....	131
Şekil 8.85. STA/MCM-41 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit 2. esterleşme deneyleri (W/Si: % 2,5, 1g).....	132
Şekil 8.86. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol- laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 393K).....	132
Şekil 8.87. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol- laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 413K).....	133
Şekil 8.88. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 433K).....	133
Şekil 8.89. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörü ile laurik asit dönüşümüne katalizör miktarının etkisinin incelenmesi (Besleme oranı 6/3/1).....	134
Şekil 8.90. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörü ile laurik asit dönüşümüne katalizör miktarının etkisinin incelenmesi(Besleme oranı 6/3/1).....	134

Şekil	Sayfa
Şekil 8.91. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörü ile laurik asit dönüşümüne katalizör miktarının etkisinin incelenmesi (Besleme oranı 6/3/1)...	135
Şekil 8.92. Mono- Di-Trilaurin seçiciliğine zamanın etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 W/Si: %2,5; Katalizör miktarı:0,5g).....	136
Şekil 8.93. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 laurik asit dönüşümüne besleme oranı etkisinin incelenmesi. (Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 433K).....	137
Şekil 8.94. Mono laurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin ve besleme oranının incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 W/Si %2,5, Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı433K).....	137
Şekil 8.95. Di laurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin ve besleme oranının incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 (W/Si: %2,5; Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 433K).....	138
Şekil 8.96. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin ve besleme oranının incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 (W/Si: %2,5; Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 433K).....	138
Şekil 8.97. Amberlit IR-120, STA/SBA-15 ve STA/MCM-41 W/Si:%2,5 -5 katalizörlerinin aktivitelerinin karşılaştırılması (Sıcaklık 393K; Katalizör miktarı: 1g).....	140
Şekil 8.98. Mono laurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 393K).....	140
Şekil 8.99. Di laurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 393K).....	141
Şekil 8.100. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım diyagramı 2 θ : 0-10°(besleme oranı 6/3/1, reaksiyon sıcaklığı; 433K, Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 5 s).....	142
Şekil 8.101. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım diyagramı 2 θ : 0-10°,(besleme oranı 3/3/1, reaksiyon sıcaklığı; 433K, Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 5s).....	142
Şekil 8.102. Gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesinde a)W/Si %5 oranında sentezlenen ve b) W/Si: %5, 6/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 433K sıcaklıkta gerçekleştirilen 2. reaksiyon sonrası, STA/SBA-15 katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları 2 θ :20°-40° (Kalsinasyon: 350°C, (1 °C /dk.),5 s)...	142

Şekil	Sayfa
Şekil 8.103. Gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesinde a) W/Si %5 oranında sentezlenen ve b) W/Si: %5, 3/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 433K sıcaklıkta gerçekleştirilen 1. reaksiyon sonrası, STA/SBA-15 katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları 2θ:20°-40°(Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.),5 s).....	143
Şekil 8.104. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası XRD kırınım diyagramı 2θ: 0-10°(besleme oranı: 6/3/1, reaksiyon sıcaklığı; 433K, Kalsinasyon: 350°C (1 °C /dk.),5 s).....	144
Şekil 8.105. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu sonrası N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk.), 6s,besleme oranı: 6/3/1).....	145
Şekil 8.106. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme öncesi ve tekrar reaksiyonu sonrası N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C, (1 °C /dk.), 6s,besleme oranı: 6/3/1-(2.R)-3/3/1(1.R)).....	145
Şekil 8.107. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 7 gün, besleme oranı: 6/3/1).....	146
Şekil 8.108. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme öncesi ve tekrar reaksiyonu sonrası BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 6 s, besleme oranı: 6/3/1- 3/3/1(2.R)-3/3/1(1.R)).....	146
Şekil 8.109. MCM-41 destek maddesine ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 550°C(1 °C /dk.), 6 s).....	156
Şekil 8.110. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol- laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım diyagramı 2θ:0-10°(besleme oranı: 6/3/1, reaksiyon sıcaklığı; 433K, Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 6 s).....	156
Şekil 8.111. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol- laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım diyagramı 2θ:0-10°(besleme oranı: 3/3/1, reaksiyon sıcaklığı ; 433K, Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 6 s).....	157

Şekil**Sayfa**

- Şekil 8.112. Gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesinde a)W/Si %2,5 oranında sentezlenen ve b) W/Si: %2,5, 6/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 433K sıcaklıkta gerçekleştirilen 2. reaksiyon sonrası, STA/MCM-41 katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları 2θ:20°-40° (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.),6s)..... 157
- Şekil 8.113. Gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesinde a)W/Si %2,5 oranında sentezlenen ve b) W/Si: %2,5 3/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 433K sıcaklıkta gerçekleştirilen 1. reaksiyon sonrası, STA/MCM-41 katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları 2θ:20°-40°(Kalsinasyon:350°C(1 °C /dk.),6s)..... 157
- Şekil 8.114. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu sonrası N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.), 6s, besleme oranı: 6/3/1)..... 158
- Şekil 8.115. STA/MCM-41%2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme öncesi ve tekrar reaksiyonu sonrası N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C(1 °C /dk.),6s, besleme oranı: 6/3/1 (2.R)-3/3/1(1.R))..... 159
- Şekil 8.116. STA/ MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme öncesi ve tekrar reaksiyonu sonrası BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı(Kalsinasyon: 350°C (1 °C /dk.), 6 s, besleme oranı: 6/3/1(2.R)-3/3/1(1.R))..... 159

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Amberlit-IR 120'nin 200x'deki SEM görüntüsü.....	15
Resim 5.1. Sentezlenen katalizörlerin PH ayarlaması için kullanılan yıkama sistemi.....	35
Resim 5.2. Sentezlenen katalizörlerin kalsinasyonu için kullanılan kalsinasyon düzeneği.....	36
Resim 8.1. SBA-15 destek maddesinin SEM görüntüleri (Kalsinasyon:540 °C'de(1 °C /dk.),5 s).....	61
Resim 8.2. SBA-15 destek maddesinin SEM (100x) görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon: 540 °C'de(1 °C /dk.),5 s).....	61
Resim 8.3. STA/SBA-15 katalizörünün (W/Si:%1,25) 10kx'deki SEM görüntüsü (Kalsinasyon:350 °C'de(1 °C /dk.),5 s).....	62
Resim 8.4. STA/SBA-15 katalizörünün (W/Si:%1,25) 2kx'deki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon: 350°C'de (1 °C /dk.),5s).....	62
Resim 8.5. STA/SBA-15 katalizörünün (W/Si:%2,5) 10kx'deki SEM görüntüsü (Kalsinasyon: 350 °C'de 5 s).....	63
Resim 8.6. STA/SBA-15 katalizörünün (W/Si:%2,5) 3kx'deki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları(Kalsinasyon:350 °C'de(1 °C /dk.),5 s).....	63
Resim 8.7. STA/SBA-15 (W/Si %5) katalizörünün SEM a)10 kx b) 20kx görüntüleri (Kalsinasyon: 350 °C'de(1 °C /dk.),5 s).....	64
Resim 8.8. STA/SBA-15 (W/Si %5) katalizörünün 5 kx'deki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları(Kalsinasyon:350 °C'de(1 °C /dk.),5 s).....	64
Resim 8.9. STA/SBA-15 (W/Si %10) katalizörünün 10 kx'deki SEM görüntüsü (Kalsinasyon: 350 °C'de(1 °C /dk.),5 s).....	65
Resim 8.10. STA/SBA-15 (W/Si: %10) katalizörünün SEM (5kx) görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon: 350 °C'de(1 °C /dk.),5 s).....	65
Resim 8.11. STA/SBA-15 (W/Si: %1,25) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.....	66
Resim 8.12. STA/SBA-15 (W/Si: %2,5) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.....	66
Resim 8.13. STA/SBA-15 (W/Si: %5) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.....	67

Resim	Sayfa
Resim 8.14. STA/SBA-15 (W/Si: %10) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.....	67
Resim 8.15. a) MCM-41'in 10 kx'deki b) MCM-41'in 20 kx'deki SEM görüntüleri.....	80
Resim 8.16. STA/MCM-41'in (W/Si: %1,25) 10'kx'deki SEM görüntüsü.....	81
Resim 8.17. STA/MCM-41'in (W/Si: %1,25) 20 kx'deki SEM görüntüsü.....	81
Resim 8.18. STA/MCM-41'in (W/Si: %2,5) 10 kx'dekiSEM görüntüsü.....	82
Resim 8.19. STA/MCM-41'in (W/Si: %2,5) 20 kx'deki SEM görüntüsü.....	82
Resim 8.20. STA/MCM-41'in (W/Si: %5) 10 kx'deki SEM görüntüsü.....	83
Resim 8.21. STA/MCM-41'in (W/Si: %5) 20 kx'deki SEM görüntüsü.....	83
Resim 8.22. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si: %1,25) SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.....	84
Resim 8.23. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%2,5) SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.....	85
Resim 8.24. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%5) SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.....	85
Resim 8.25. STA/MCM-41 (W/Si: %1,25) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.....	86
Resim 8.26. STA/MCM-41(W/Si: %2,5) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.....	86
Resim 8.27. STA/MCM-41 (W/Si:%5) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.....	87
Resim 8.28. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/SBA-15 katalizörünün 20 kx değerinde a) %1,25 W/Si b) %2,5 W/Si c) %5 W/Si ve d) %10 W/Si yükleme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.....	98
Resim 8.29. Etil asetat reaksiyonu sonrası a) %1,25 b)%2,5 c)%5 ve d)%10W/Si oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerinin SEM-mapping görüntüleri.....	99
Resim 8.30. %0,625 W/Si oranında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörü ile etil asetat reaksiyonu öncesinde a) 10 kx'deki b) 20kx'deki ve etil asetat reaksiyonu sonrasında c) 10 kx'deki d) 20kx' deki SEM görüntüleri.....	107

Resim	Sayfa
Resim 8.31. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/MCM-41 katalizörünün 20kx değerinde a) %1,25 W/Si b) %2,5 W/Si c) %5 W/Si yükleme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.....	108
Resim 8.32. Etil asetat reaksiyonu sonrası a) %0,625 b)%1,25 c)%2,5 ve d)%5 W/Si oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerinin SEM mapping görüntüleri.....	110
Resim 8.33. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(10 kx, 433K; 6/3/1).....	147
Resim 8.34. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(20 kx, 433K; 6/3/1).....	148
Resim 8.35. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(10 kx- 433K; 3/3/1).....	148
Resim 8.36. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(20 kx- 433K; 3/3/1).....	149
Resim 8.37. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(10 kx- 433K;7 gün).....	149
Resim 8.38. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(20 kx- 433K;7 gün).....	150
Resim 8.39. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası EDX sonuçları (433K, 6/3/1).....	150
Resim 8.40. STA/SBA-15 (W/Si:%5) katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası EDX sonuçları(433K, 3/3/1).....	151
Resim 8.41. STA/SBA-15 (W/Si:%5) katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyon sonrası EDX sonuçları (Reaksiyon süresi;7 gün).....	151
Resim 8.42. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası mapping görüntüsü(433K, 6/3/1).....	152
Resim 8.43. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası mapping görüntüsü(433K, 3/3/1).....	152
Resim 8.44. STA/SBA-15 %5 katalizörünün SEM mapping görüntüsü (Reaksiyon süresi;7 gün).....	153
Resim 8.45. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(10 kx- 433K, 6/3/1).....	160

Resim	Sayfa
Resim 8.46. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(20 kx- 433K,6/3/1).....	161
Resim 8.47. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(10 kx- 433K, 3/3/1).....	161
Resim 8.48. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(20 kx- 433K, 3/3/1).....	162
Resim 8.49. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası EDX sonuçları(433K, 6/3/1).....	162
Resim 8.50. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası EDX sonuçları(433K, 6/3/1;dört spektrum ortalaması alınmıştır).....	163
Resim 8.51. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası mapping görüntüsü(433K, 6/3/1).....	163
Resim 8.52. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası mapping görüntüsü(433K, 3/3/1).....	164

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

OF	Organik faz
Å	Angstrom
W	Tungsten
D	Gözenek çapı
P	Basınç
Si	Silisyum

Açıklamalar

Kısaltmalar

ATR	Attenuated Total Reflection MIR
BET	Brunauer Emmelt veTeller
CTMABr	Setil trimetil amonyum bromür
DRITF	Multiple Internal Reflection
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
HCl	Hidroklorik asit
HPA	Heterepoliasit
MCM-41	Mobil Crystalline Matter
Na ₂ SiO ₂	Sodyum silikat
SBA-15	Santa Barbara Amorphous
SEM/EDX	Taramalı Elektron Mikroskobu/Energy Dispersive X-Ray
STA	Silikotungstik asit
TAME	Tersiyer Amil Metil Eter
TBA	Tersiyer Bütil Alkol
TEOS	Tetraethyl orthosilicate
TGA/DTA	Termo Gravimetrik/Diferansiyel Termal Analizi
XRD	X Işını Difraktometre

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojiye hızlı gelişmeyle birlikte üretim ve tüketim dünya genelinde sürekli artmaktadır. Bu durum kaynakların kontrolsüz kullanıma neden olmaktadır. Kaynakların kontrolsüz kullanımına önemli bir örnek teşkil eden dünya petrol rezervleri ile ilgili yapılan araştırmalar tüketimin bu hızla devam etmesi durumunda rezervlerin 2050 yılına kadar tükeneyeceğini ortaya koymuştur [1].

Petrol kaynaklarındaki tükenmenin belirli bir ölçüde azaltılması için yapılan çalışmalar arasında alternatif yakıt kaynaklarının kullanılması her geçen gün önem kazanmaktadır. Alternatif yakıt olarak son yıllarda kullanılması gündeme gelen biyodizel, üretiminde yan ürün olarak açığa çıkan gliserolün ürün karışımında yüksek bir orana sahip olması nedeniyle henüz geniş ölçekli kullanılamamaktadır. Kısaca FAME ("freeacidmethyl ester") olarak adlandırılan yağ asidi ve metil ester bileşiklerinden oluşan biyodizel karışımında gliserol kütleye %10'luk bir orana sahiptir [2]. Biyodizel üretiminin ekonomik ve sürdürülebilir olarak gerçekleştirilebilmesi ve gelecekte taşıtlarda kullanılabilmesi için ürün karışımındaki gliserolün değerlendirilmesi gereklidir. Gliserolün doğrudan yakıt olarak kullanımı uygulamada pratik bir çözüm olarak görülmekle birlikte motorlu taşıtların yakıt sistemlerinde problemlere ve eksoz emisyonlarında artışa neden olması nedeniyle uygun değildir [3,4]. Biyodizel üretiminde yan ürün olarak elde edilen gliserolün kozmetik, gıda, petrol, ilaç endüstrisinde ve hidrojen üretimi gibi farklı alanlarda değerlendirilmesi uygun bir seçenek olarak görülmektedir [2, 5, 6].

Gliserol, kullanım alanları arasında yer alan kozmetik, gıda, petrol, ilaç endüstrileri ve hidrojen üretiminin yanında son yıllarda eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında ham madde olarak da kullanılmaktadır. Gliserolün ham madde olarak kullanılabildiği esterleşme reaksiyonları denge limitli reaksiyonlardır ve reaksiyonların daha hızlı gerçekleştirilmesi için katalizör kullanımı gereklidir. Eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında asidik karakterli iyon değiştirici reçineler, zeolitler ve heteropoli asit katalizörler yüksek aktiviteleri ve seçiciliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Kimya endüstrisinde yaygın bir kullanım alanına sahip olan katalizörlerin maliyetlerinin düşürülmesi, kullanım sürelerinin,

aktivitelerinin ve tekrar kullanılabilirliklerinin artırılması için gerçekleştirilen araştırmalar artarak devam etmektedir [2, 7, 8].

Asidik katalizörler arasında yer alan Heteropoli asit katalizörlerin yüksek Bronsted asiditeleri bu katalizörlerin eterleşme, esterleşme vb. reaksiyonlarında kullanımına imkan sağlamaktadır. Bununla birlikte bu katalizörlerin düşük yüzey alanına sahip olması ve su, alkol vb. gibi polar çözücülerde çözünmeleri özellikle sıvı faz reaksiyon uygulamalarında verimli kullanılabilmelerine engel teşkil etmektedir. Heteropoli asit katalizörlerin sıvı faz reaksiyon uygulamalarında yüksek aktivite ve yapısal kararlılıkla sürdürülebilir olarak kullanılabilmeleri, bu katalizörlerin uygun destek maddeleri üzerine emdirilmeleri veya destek maddesi ile aynı anda yapıya eklenerek destek maddesine bağlanmaları ile mümkündür. Literatürde incelenen destek maddeleri arasında silika kaynaklı bileşikler yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olmaları nedeniyle ön plana çıkmıştır [9-11]. Silika kaynaklı destek maddeleri arasında SBA-15 [12,13] ve M41S ailesi [14-17] en bilinenleridir. Destekli katalizörlerin sentezinde emdirme [14-17] ve sol-jel [18] yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda heteropoli asit katalizörlerin aktif madde olarak kullanıldığı çalışmalarda direk hidrotermal yöntem, alternatif bir sentez yöntemi olarak ön plana çıkmıştır [19,20].

Doktora kapsamında ilk olarak MCM-41 ve SBA-15'in sentezleri literatürde yer alan sentez reçeteleri uygulanarak [21-23] gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen MCM-41 ve SBA-15 destek maddelerine katalizör özelliği silikotungstik asidin (STA) direkt hidrotermal yöntemle sentez sırasında eklenmesiyle kazandırılmıştır. Çalışma kapsamında STA oranları aktif madde STA'nın yapısında yer alan tungstenin (W) destek maddesi yapısında yer alan Silisyuma (Si) kütlece oranı temel alınarak belirlenmiştir. MCM-41 sentezi sırasında aktif madde yükleme oranıkütlece W/Si: %0,625-5 aralığında SBA-15 sentezinde ise kütlece W/Si: %1,25-10 aralığında belirlenmiştir. Sentezlenen destek maddeleri ve katalizörlerin fiziksel özellikleri XRD, BET, SEM/EDX, DRIFT, FTIR vb. karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin özellikleri belirlendikten sonra aktivitelerinin test edilmesi için bir model reaksiyon seçilmiştir. Çalışma kapsamında model reaksiyon

olarak seçilen etil asetat üretimi ile katalizörlerin aktiviteleri belirlenmiştir. Reaksiyonlar geri soğutuculu bir reaktörde 343 K sıcaklık ve 0,4 g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 270 dakika olarak belirlenmiştir. Etil asetat reaksiyonları sonrasında katalizörlere yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmış ve elde edilen katalizörlerin aktivitelerinin sürdürülebilirliği aynı deneysel koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri ile belirlenmiştir. Ardışık iki reaksiyon sonrasında elde edilen katalizörlerin yapısal değişiklikleri ikinci reaksiyon sonunda elde edilen katalizörlere XRD, BET, SEM/EDX ve MAPPING analizleri uygulanması ile belirlenmiştir.

Etil asetat reaksiyonunda elde edilen sonuçlar katalizörlerin “karboksili asitlerin esterleşme reaksiyonunda” yüksek aktivite verdiğini göstermiştir [24]. Bu nedenle sentezlenen katalizörlerin gliserolün esterleşme reaksiyonunda yüksek aktivite verecekleri öngörülmüştür. İlk aşamada gliserolün laurik asit ile esterleşme reaksiyonu ticari bir katalizör olan Amberlit IR-120 varlığında, sıvı fazda, kesikli otoklav reaktörde gerçekleştirilmiş, laurik asit dönüşümü ve ürün seçiciliğine sıcaklık etkisi incelenmiştir. Amberlit IR-120 varlığında gerçekleştirilen reaksiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, doktora tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyon deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

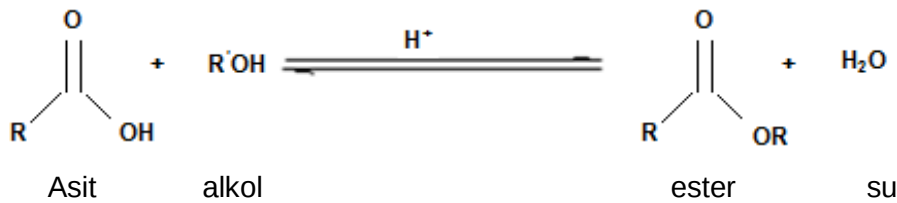
Çalışma kapsamında sentezlenmiş ve etil asetat reaksiyonu ile test edilmiş katalizörler arasından en uygun olanları seçilerek, bu katalizörler varlığında gliserolün esterleşme reaksiyonları laurik asit ile 393, 413, 433K’de, 0,5-1g katalizör yüklemesi ve 6/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranında, 1000rpm karıştırma hızında, 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Ayrıca besleme oranının etkisini incelemek için, 3/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranında 433K’de 1g katalizör varlığında aynı reaksiyon süresi ve karıştırma hızında gliserol laurik asit esterleşme reaksiyonu yapılmıştır. Sonrasında katalizörün uzun süreli aktivitesinin incelenmesi amacıyla gliserolün esterleşme reaksiyonları laurik asit ile 433K’de, 0,5 g katalizör varlığında, 6/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranında ve 1000 rpm karıştırma hızında 7 gün süresince gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonrasında laurik asit dönüşümleri belirlenmiş ve mono, di, trilaurin seçicilikleri hesaplanmıştır.

Doktora çalışmasının son aşamasında gliserolün esterleşme reaksiyonunda ardışık iki reaksiyon deneyinde incelenen katalizörlerin reaksiyon sonrasında yapılarında meydana gelen değişiklikler XRD, BET ve SEM/EDX MAPPING analiz yöntemleri ile belirlenmiştir.

Doktora tezi olarak sunulan bu çalışmanın temel amacı biyodizel üretiminde yan ürün olarak elde edilen gliserolün laurik asit ile esterleşme reaksiyonunda kullanılacak asidik karakterli gözenekli katalizörlerin direk hidrotermal yöntem ile sentezidir. Sentezlenen katalizörlerin aktivitelerinin ticari katalizörler ile kıyaslanabilir olması çalışmanın temel hedefidir.

2. ESTERLEŞME REAKSİYONU

“Esterler, karboksilli asitlerin –OH grubunun yerine –OR grubunun geçmesiyle oluşurlar. Bunlar karboksilli asit tuzlarına benzer şekilde adlandırılırlar. –OR grubundaki alkil kısmı önce söylenir, daha sonra asidin isminin sonundaki –ik eki yerine –at eki getirilir. Esterlerin çoğu hoş kokulu bileşiklerdir. Birçok çiçek ve meyvenin güzel kokusu, yapılarındaki esterlerden ileri gelir. Bunlardan pentil asetat (muz), oktil asetat(portakal), etil bütanoat(ananas) ve pentilbütanoat(kayısı) en çok bilinenler arasındadır”. Doğal kokuların yapısı oldukça karışıktır. Örneğin bir armuda koku veren ester sayısının 53 den fazla olduğu bilinmektedir. Ester karışımları parfümeride ve yapay lezzet verici eldesinde kullanılmaktadır. Bir karboksilli asit ve bir alkol, asit katalizörlüğünde (genellikle HCl ya da H₂SO₄) ısıtıldığı zaman, aşağıdaki denge tepkimesine göre ester ve suya dönüşür(Şekil 2.1) [25].



Şekil 2.1. Fischer esterleşme reaksiyonu [25].

Bu işlem “Emil Fischer tarafından geliştirildiğinden, Fischer esterleşme tepkimesi olarak bilinir”. Tepkime bir dengeye göre gerçekleşir; ester verimini arttırmak için, yani dengeyi sağa kaydırmak için bazı önlemlerin alınması gerekir. Bunun birkaç yolu vardır. Bunlardan bir tanesi alkol ya da asitten hangisi daha ucuzsa onun miktarını daha fazla kullanmaktır. Diğer bir yol tepkime ortamında oluşan alkol ya da suyu damıtma v.b. saflaştırma yöntemleri kullanarak uzaklaştırmaktır [25].

Endüstriyel ölçekte ester üretiminde homojen veya heterojen asidik katalizörler kullanılmaktadır. Reaksiyonlarda kullanılan asit katalizörler karboksillik aside proton vererek reaksiyonu katalizlemektedir [26, 27].

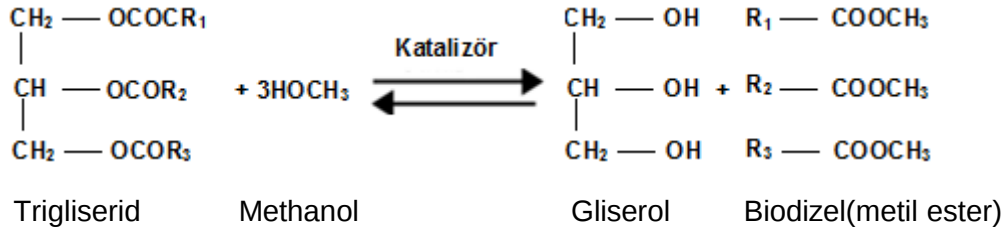
Esterleşme reaksiyonlarında genellikle homojen katalizörler kullanılır [28]. Örneğin H_2SO_4 , NaOH, HCl ve HI gibi mineral asitler geleneksel homojen katalizörlerdendir [28-31]. Homojen katalizörlerin reaksiyon ortamında hızlı çözünmeleri, üründen kolayca ayrışmaması, korozyona, çevresel kirliliğe neden olması ve bir ayırma prosesine ihtiyaç duymalarından dolayı son zamanlarda heterojen katalizörlere ilgi artmaktadır [28, 31]. Bu katalizörlerden DVB (Polistirendivinil benzen) yapısındaki asidik iyon değiştirici reçineden oluşan Amberlit grupları [31], asidik zeolitler ve heteropoli asit katalizörler sıklıkla kullanılmaktadır [32].

3. MONO, Dİ, TRİ LAURİN SENTEZİNDE KULLANILAN REAKTANLAR

3.1. Gliserol

Tüm hayvansal ve bitkisel yağların ortak yapıtaşı olan gliserol, “üç değerlikli bir alkol olup, yağlarda büyük bir çoğunlukla yağ asitleri ile esterleşmiş olarak, yani gliserid formunda bulunur”. Bununla birlikte yağlardaki miktarı trigliseritlere kıyasla çok daha az olan, ester fosfatidlerin bünyesinde de yapı taşı olarak yer almaktadır. Gliserol yapay yolla da üretilmekte ve günümüzde sanayi gereksiniminin karşılanmasında büyük rol oynamaktadır. Teknik amaçlı değişik kullanım olanağı yanında, özellikle gıda maddelerinin işlenmesi ve ilaçların üretiminde, yağ kaynaklı gliserol tercih edilmektedir [33]. Ayrıca gliserol çok higroskopik (nem çekici) bir madde olması nedeniyle, bulunduğu ortamda kurumayı önlediğinden, özellikle kozmetik sanayinde de kullanımı yaygınlaşmıştır. Kullanım amacına göre değişmek üzere, piyasaya sunulan gliseroller; rafine gliserol, destilegliserol ve kimyasal saflıkta gliserol olarak üç çeşide ayrılmaktadır. İlaç, gıda ve kozmetik alanındaki yaygın kullanımı nedeniyle, çok yüksek saflıkta olması gereken gliserolde aranan en önemli özellik, mutlak anlamda hiç su içermemesidir. Gliserol renksiz, kokusuz şurup kıvamında ve şeker tadında bir sıvıdır. Saf gliserol normal basınç altında ve 290 °C’de parçalanmaksızın destile edilebilir, alkol ve su ile her oranda karışabilen gliserol, bilinen organik çözücülerde çözünmez. Bununla birlikte soğuk aseton ve etil asetatda %7 oranında çözündüğü bilinmektedir. Değişik organik maddelere karşı gösterdiği farklı çözünürlüğü, dikkat çekici bir özelliğidir. Ayrıca anorganik bileşiklerle gliserinat olarak adlandırılan kompleks tuzlar da oluşturmaktadır. Gliserol hava oksijenine karşı fazla duyarlı değildir. Ancak katalizörlerin varlığında ve yüksek sıcaklıklarda, okside olarak parçalanmaktadır. Dikromat ve permanganat gibi kuvvetli oksitleyici maddelerle tepkimeye girdiğinde, su ve karbondioksit vererek parçalanır. Buna karşın gliserin nötr çözeltiler içinde okside olarak, aldehitlere ve dioksiasetona dönüşmektedir [33].

Biyodizel üretiminde gliserol bitkisel yağların metanol veya etanol ile transesterleşmesi sonucunda yan ürün olarak elde edilir. Transesterleşme reaksiyonu sonucunda gliserol üretimi Şekil 3.1.’de verilmektedir.

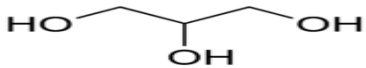


Şekil 3.1. Trigliseridin methanol ile transesterleşmesi sonucu yan ürün olarak gliserol üretimi [33].

Yağların ağırlıkça en büyük kısmını (%95-99) gliseridler oluşturur, bunlarında ağırlıklı kısmını, doğada bu formda sentezlenmeleri nedeniyle, trigliseridler teşkil eder. “Gliseridler molekülde yer alan yağ asitlerinin bir veya birkaç çeşit olmasına göre, basit ya da karışık gliserid olarak tanımlanırlar” [33]. Diğer bir ifade ile eğer gliserid molekülünün her yerleşim yerinde aynı yağ asiti yer almışsa, bu gliserid molekülü bir basit gliseriddir. Buna karşın eğer gliserid molekülünün farklı konumlarında değişik asit kökleri esterleşmişse, bu gliseridler karışık gliserid olarak adlandırılırlar. Bu durumda monogliseridler yalnızca basit gliseridler formunda olabilirken, di- ve trigliseridler, hem basit hem de karışık gliserid yapısı oluşturabilmektedir. Yapıda yer alan asit radikallerinin, molekül içi ve moleküller arası yer değiştirme tepkimeleri vermesi, gliseridler üzerinde araştırma yapılmasını güçleştirmektedir. Yapılan araştırmalara göre, tüm gliserid molekülünde oluşabilen bu tepkimeler, trigliseridlerde 275 °C’lik bir sıcaklık gerektirirken, digliseridlerde 250 °C’de ve monogliseridlerde ise, 180 °C’de oluşmaktadır. Bu arada özellikle moleküller arası radikal göçü sonucu kısmi gliseridlerden trigliseridler de oluşabilmektedir. Ayrıca gliseridlerin ergime noktalarına göre belirlenmesi, izomer formlar arasındaki özellik farklarının çok küçük olması ve kristalizasyonda gösterdikleri polimorfi (aynı maddenin farklı kristal hallerde bulunması) nedeniyle, oldukça güçtür. Belirli yapıdaki bir gliseridin bile, birden fazla ergime noktasına sahip olabilecek şekilde kristalize olabilmesi, fiziksel niteliklere dayalı tanılarda sıkça yanılgıya neden olabilmektedir. Kaldı ki yapıda doymamış yağ asitlerinin bulunması halinde, değişik yönlerden stabilitesi farklı olan monomer ve polimerlerin oluşabilmesi, gliseridlerin tanı ve kimi özelliklerinin saptanmasını, daha da güçleştirmektedir. Gliseridlerin niteliklerini belirleyen en baskın etken, yapıda yer alan yağ asitlerinin miktar ve çeşididir. Bu nedenle özellikle doymuş yağ asitlerinden oluşan homolog bir serinin küçük zincirli yağ

asitlerinden oluşan gliseridler, normal oda sıcaklığında sıvı formda bulunurken, uzun zincirli yağ asitlerinden oluşanları katı formdadır [33]. Yine aynı nedene bağlı olarak serinin küçük zincirli yağ asitlerinden oluşan yağlar, donma noktalarına yakın sıcaklık derecelerinde yumuşak kıvamda olup, normal atmosfer basıncında parçalanmaksızın destile edilebilmektedir. Ayrıca küçük moleküllü gliseridler, pek çok organik çözücü yanında suda da kolaylıkla çözünürler. Gliseridlerin tümü yağ asitlerinin gliserinle esterleşmesi sonucu oluştuğundan, isimlendirilmelerinde, örneğin oleik asit gliserin esteri yerine, yağ asidi isminin sonundaki “ ik asit” eki kaldırılıp yerine yalnızca “in” eki konularak, mono-,di veya triolein şeklinde adlandırılmaktadır [32]. Gliserolün fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Gliserolün Fiziksel Özellikleri [34].

IUPAC İsmi	 1,2,3- propanetriol
Karbon sayısı	3C
Moleküler ağırlığı	92,09 g/mol
Erime noktası(C)	290
Yoğunluk (g/ml)	1,26
Yüzey gerilimi (dyn/cm)	63,4
VizkoziteCp	1499
Oluşum ısısı (kj/mol)	667,8
Termal iletkenlik (W/m.K)	0,28
Alevlenme noktası(°C)	204

3.1.1. Gliserolün endüstriyel ölçekte üretimi ve kullanım alanları

Son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına talep artmaktadır. Temiz yakıtlar ve kimyasallara olan ihtiyaç, biyokütlenin endüstriyel uygulamalarının geliştirilmesi için yoğun araştırmalara yol açmıştır. Bu proseslere bir örnek gliserol üretimidir [35]. Gliserol üretimi dört ayrı önemli proses sonucunda elde edilir. Bu prosesler yağ asidi üretimi, yağ esteri üretimi, sabunlaşma ve mikrobiyal fermantasyondur. Bunlara ek olarak propilen oksitten sentezlenmektedir [36].Gliserolün oksitlenmesi sonucu oluşan ürünler kozmetik sanayisinde ve gıda sanayisinde tatlandırıcı organik ajanlar olarak yer almaktadır. Bununla birlikte günümüzde üretim

metotlarının yetersiz ve pahalı olmaları nedeniyle bu kimyasalların ticari olarak üretimi yaygınlaştırılamamıştır [37].

Gliserol kozmetikte, sabun, diş macunlarının bileşiminde, farmosötik kimyada ve doğrudan şekerleme ve pastalarda tatlandırıcı olarak kullanılmakta olup, sigarada nemlendirici malzeme olarak da kullanılmaktadır. Gliserolün farklı reaksiyonları sonucu elde edilen ürünler oldukça fazla, kullanım alanları oldukça geniştir [4]. Gliserol, biyozidel üretimi sırasında gerçekleşen sabunlaşma, transesterleşme, yağ hidrolizasyonu gibi reaksiyonlarda yan ürün olarak da elde edilmektedir [37].

Gliserolün hidrasyonu sonucu oluşan akrolein, akrilik asit, modern kimyasalların üretiminde ve polimer üretiminde kullanılan öncü bir kimyasaldır. Gliserolün eterleşmesi ile elde edilen ürünler dizel yakıtlarda yüksek performanslı oksijen katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. Söz konusu katkı maddeleri doğaya uygun olmalarının yanında dizel motorlarda verimliliği de sağlamaktadır [38].

Biyodizel üretimine artan talep oranında son yıllarda yükseliş olmuştur. 2010 yılı itibariyle biyodizel üretimi yıllık 1,2 milyon tona ulaşmıştır [36]. Biyodizel, çevresel yararları ve doğal yenilenebilir kaynak olması nedeniyle en fazla ilgi çeken yakıt türüdür. Düşük CO emisyonu, düşük maliyet, insanlarda düşük toksik özelliğine sahip olması, dizel motorlar için verimli olması, sülfür emisyonu ve parçacık kirliliğine neden olmaması gibi avantajlara sahiptir [39,40]. Ayrıca fosil yakıtların küresel ısınmaya sebep olması ve bu yakıtların sınırlı olmalarından dolayı, biyodizel 21. yüzyılda yenilenebilir enerji sektöründe anahtar rolüne sahip olacaktır [41]. Biyodizel üretiminde yakın gelecekte öngörülen artışa bağlı olarak üretim sonucu açığa çıkan gliserolün verimli bir şekilde değerlendirilmesi gerekecektir.

3.2. Laurik Asit

Laurik asit (dodecanoik asit) 12 karbon atomu zinciri ile doymuş, beyaz renkli, zayıf oranda defne yağı veya sabunu kokan, katı toz halinde bir yağ asididir. Laurik asit, trigliseridin bir bileşeni olup yaklaşık yarısını, hindistan cevizi yağı ve defne yağı oluşturmaktadır [42, 43]. Laurik asit aynı zamanda anne sütünde

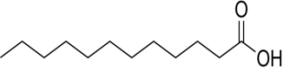
bulunur. Anne sütünde bulunan toplam yağın % 6,2'si laurik asittir. Bu oran, inek sütünde %2,9 keçi sütünde ise %3,1'dir [42].

Diğer birçok yağ asitleri gibi laurik asit pahalıdır. Bununla birlikte uzun raf ömrüne sahip olması ve toksik olmaması nedeniyle tercih edilmektedir. Laurik asit özellikle kozmetikte sabun üretimi için kullanılır. Bu amaçlarla laurik asit sodyum hidroksitle, sodyum laurate bileşimini oluşturarak nötralize edilir [43].

Laboratuvar uygulamalarında, laurik asit genellikle donma noktası alçalması ile bilinmeyen bir maddenin molekül kütlesini araştırmak için kullanılır. Bunun nedeni saf laurikasidin erime noktasının yüksek (43°C) olmasıdır [44].

Laurikasidin, antimikrobiyal (istenmeyen mikro organizmaları yok etme özelliği) özelliklere sahip olduğu iddia edilmiştir [45-48]. Yağ asitleri arasında toplam kolesterolü yükseltmede en çok artış laurik asit ile tespit edilmiştir. Ancak bu yükselme yüksek yoğunluktaki lipoprotein artışı ile "iyi" kolesterole neden olabilmektedir. Sonuç olarak, laurik asidin, doymuş ya da doymamış başka bir yağ asidinden (HDL: high density lipoprotein), iyi kolesterole neden olma bakımından daha etkili olduğu gözlenmiştir [49]. Yani toplam kolesteroldeki laurik asit oranının (iyi kolesterolle neden olan) azalmasının kalp yetmezliği (aterosklerotik) nedenlerinden biri olduğu düşünülmektedir [50]. Laurik asidin fiziksel özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Laurik asidin fiziksel özellikleri [51].

IUPAC İsmi	 Dodecanoicacid
Karbon sayısı	12C
Moleküler formülü	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Moleküler ağırlık	200,318
Görünümü (fiziksel özelliği)	Beyaz pudra şeklinde
Yoğunluğu	0,880 g/cm ³
Erime noktası	43,2 °C
Kaynama noktası	298,9 °C
Sudaki çözünürlüğü 20°C	0,006 g/100 mL
Vizkozitesi	7,30 mPa·s 323 K
Alevlenme noktası (sıcaklığı)	≥ 110 °C

4. SENTEZLENEN DESTEK MADDELERİ VE KATALİZÖRLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Doktora çalışması kapsamında ilk olarak destek maddeleri MCM-41 ve SBA-15'in sentezleri literatürde yer alan prosedürlerin [21-23] modifikasyonu sonucunda sentezlenmiştir. Katalizör sentezinde aktif madde olarak kullanılan silikotungstik asit (STA) destek maddelerinin sentezi sırasında yapıya hidrotermal yöntem ile eş zamanlı olarak eklenmiş ve destek maddelerine katalitik özellik kazandırılmıştır.

4.1. Santa Barbara Amorphous (SBA-15)

SBA-15 dar, düzgün gözenek dağılımına sahip gözenek çapları 5 ve 15 nm arasında ayarlanabilen mezogözenekli bir silis elektir. Duvar kalınlığı 3,1-6,4 nm'dir. Yüksek iç yüzey alanına (400-900 m²/g) sahip olması nedeniyle çok çeşitli uygulamalarda tercih edilmektedir. Adsorpsiyon, ayırma işlemlerinde, nano yapıları karbon veya platin üretiminde ve katalizörler için destek maddesi olarak kullanılabilir [11].

SBA-15 gözenekli malzemelerin sentezinde kullanılan ana bileşenler aşağıda sıralanmıştır;

- Yüzey aktif madde; pluronic p123 (Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraethyl orthosilicate (TEOS: Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- pH'ı ayarlamak için; HCl asit (Merck)

4.2. Mobil Crystalline Matter (MCM-41)

M41S mezogözenekli katalizörlerin yeni bir tip tanımıdır. Bu malzemelerin karakteristikleri geniş yüzey alanları ve çok dar gözenek boyut dağılımları ile gözenek çapı 15 ile 100 Å arasında ayarlanabilmektedir. M41S ailesi kübik gözenek yapısına sahip MCM-48, hekzagonal yapıya sahip MCM-41 ve kararsız yapraklı yapıya sahip MCM-50'yi içermektedir. MCM-41 ve MCM-48 türü mezo gözenekli, nano yapıları katalizörler ilk olarak 1992 yılında Mobil araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir [52]. M41S katalizörleri, yüksek Brauner- Emmet ve

Teller (BET) yüzey alanına ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$), geniş gözenek hacmine ($1\text{cm}^3/\text{g}$), düzenli gözenek dağılımlarına ve esnek sentez koşullarına sahiplerdir. MCM-41 türü katalizörlerin gözenekleri iki boyutlu altıgen yapıdadır [52, 53].

1990'lı yıllarda mobil şirketi araştırmacıları tarafından keşfedilen, M41S serisi mezogözenekli moleküler eleklerin bir üyesi olan MCM-41, yüksek yüzey alanı ve üniform gözenek boyut dağılımı nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu mezo gözenekli moleküler elekler petrokimya endüstrisinde adsorban olarak, nanometre kaplama ve makromolekül sentezinde bazı uygulama potansiyeline sahiptirler. Ancak saf MCM-41 mezo gözenekli moleküler elekler petrol proseslerinde düşük hidrotermal kararlılık, düşük katalitik aktivite ve zayıf yüzey asiditesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda araştırmalar MCM-41'in modifikasyonu yönünde artış göstermiştir [54].

MCM-41 sentezinde yer alan bileşenler yapı belirleyici yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör (asit ya da baz) olmak üzere 4 adettir [22]. Kullanılan bileşenler:

- Yüzey aktif madde; setil trimetil amonyum bromür (CTMABr: Merck)
- Silika kaynağı; sodyum silikat çözeltisi (Kütlece %27 SiO_2 : Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- Sentez çözeltisinin pH'ı ayarlamak için H_2SO_4 (Merck)

4.3. Silikotungstik Asit (STA)

Heteropoli asitler (HPA) esterleşme, eterleşme vb. reaksiyonlarda yüksek aktivite vermeleri ile bilinmektedir. Düşük yüzey alanına sahip olmaları ve alkol gibi polar çözücülerde kolaylıkla çözünmeleri bir dezavantaj gibi görünse de fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi ve kolaylıkla sentezlenmelerinden dolayı tercih edilmektedir [55]. Doktora tez çalışması kapsamında heteropoli asit katalizörlerden olan silikotungstik asit (STA) önceki çalışmalardan elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile aktif madde olarak seçilmiştir. Ayrıca heteropoli asitler değişik bileşenler ihtiva eden metal oksit katalizörler olarakta bilinmektedir. Heteropoli asitler moleküler düzeyde istenen 4 kriteri sağlamaları nedeniyle katalizör olarak

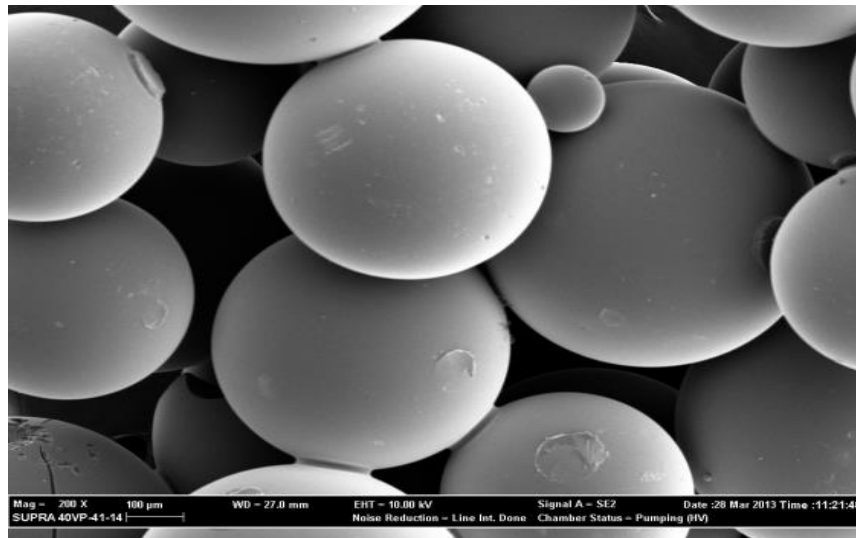
çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunlar: Kimyasal ve fiziksel özelliklerin bilinmesi, kolay sentezlenmeleri, katalitik performans ve moleköl ve yığın yapılarının belirlenmesidir [55].

4.4. Amberlit IR-120

İyon değıştirci reçineler değışebilir hareketli anyon ve katyonları bünyesinde barındıran, çözünmeyen katı maddeler olarak açıklanmaktadır [56]. Kuvvetli asidik karakterli iyon değıştirci reçinelerden biri olan Amberlit IR-120, sulfonik asit fonksiyonel grubu sayesinde çeşitli kimyasal proseslerde geniş bir kullanım alanına sahiptir [57]. Örneğın: Ester hidrolizi, fenolün saflaştırılması, alkollerin eterlere veya olefinlere dehidrasyonu (tersiyer bütıl alkol'den isobüten elde edilmesi) gibi vb. kullanım alanlarına sahiptir. Amberlit IR-120'nin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de ve 200 x'deki SEM görüntüsü Resim 4.1'de verilmiştir [55,58].

Çizelge 4.1. Amberlit-IR 120'nin fiziksel özellikleri [57].

Fiziksel formu	Küresel
Fonksiyonel grubu	H ₂ SO ₄
İyonik formu	H ⁺
Partiköl çapı	0,620-830mm
Maksimum sıcaklık	121 -135 °C



Resim 4.1. Amberlit-IR 120'nin 200x'deki SEM görüntüsü.

5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

5.1. X Işını Difraktometre Analizi (XRD)

X- ışını kırınım spektroskopisi (XRD) malzemelerin yığın faz yapısını, parçacık boyutunu belirlemek ve yığın fazdaki dönüşüm kinetiğini araştırmak için kullanılmaktadır. Numune üzerine gelen x-ışınları numunenin yapısındaki kristal örgülerin kırınımından yararlanır. X-ışınları bu kristal örgü düzleminden yansıyarak θ açısını oluşturur ve aynı açı ile yansır (Şekil 5.1). “Bu yansıma açısı ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklık ise Bragg yasası ile hesaplanır “(Eş.5.1) [59].

Bragg yasası : $n\lambda = 2d\sin\theta$ (5.1)
formülü ile ifade edilmektedir.

Burada:

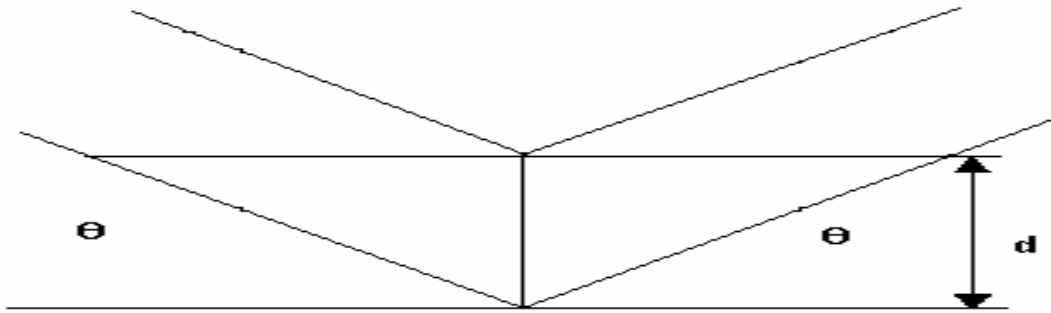
λ : X-ışını dalga boyu, nm

θ : Yansıma açısı

d Katmanlar(düzlemler) arası uzaklık, nm [59].

Olarak belirtilmiştir.

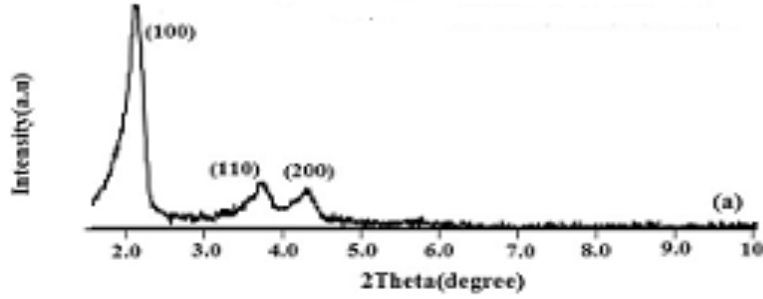
d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pikleri oluşturur. Bir başka deyişle bir kristal örgüde birden fazla d değeri bulunmaktadır.



Şekil 5.1. Bragg yasasının kristal örgü sistemlerindeki uygulaması [59] .

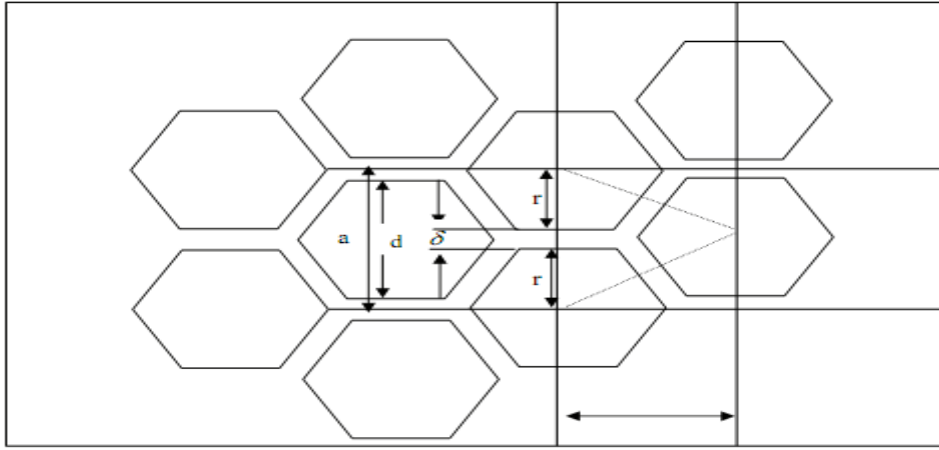
Ayrıca X- ışını kırınım spektroskopisi analizi ile malzemelerin kristal yapıları hakkında doğrudan bilgi elde edilebilir. Örneğin; MCM-41’in düzgün altıgen yapısının tayininde XRD önemli bir analiz metodudur. Kırınım modelleri mezogözenekli malzemeler için yalnızca düşük bir açı aralığında yansıyan piklere

dayanır. MCM-41 $2\theta=2^{\circ}$ - 5° arasında 3-5 yansıma verir. MCM-41 karakteristik XRD pikleri Şekil 5.2.'de [60] gösterilmiştir.

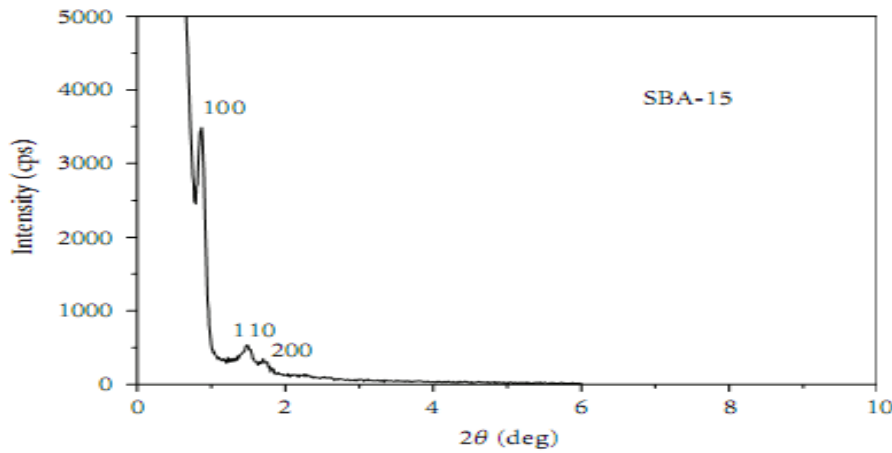


Şekil 5.2. MCM-41'in karakteristik XRD pikleri [60].

XRD'de elde edilen bu yansımalar paralel silika tüplerinin düzenli bir şekilde hekzagonal olarak dizilmelerinden dolayı hekzagonal olarak tanımlanır [61]. SBA-15'in gözenek yapısı Şekil 5.3.'de gösterilmiştir [62]. SBA-15 destek maddesine ait XRD karakteristik pikleri Şekil 5.4.'de verilmiş [63], mikro-mezo gözenek yapıları Şekil 5.5.'de gösterilmiştir [64].



Şekil 5.3. SBA-15'in gözenek yapısı [62].



Şekil 5.4. SBA-15'in karakteristik XRD pikleri [63].



Şekil 5.5. SBA-15'in hekzagonal ve silindirik gözeneklerin (mikro ve mezgözenek çapları; <1nm, 5-30nm) gösterimi [64].

5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) Analizi

FTIR bir molekülün veya bileşiklerin yapısında bulunan bağlar hakkında bilgiler verir. Kızılötesi infra-red (IR) Spektroskopisi yöntemi kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Malzemelerin çeşitli dalga boylarındaki absorpsiyon değerleri ise Beer kanunu ile elde edilmektedir(Eş 5.2.).

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot b \cdot c. \quad (5.2)$$

Burada:

I_0 = Gelen radyasyon

I = Geçen radyasyon

A =Absorbans

ϵ = Adsorptivite

b = İç hücre yoğunluğu

c = Absorplanan bileşenin konsantrasyonu[100] olarak belirlenmiştir.

5.3. Brunauer Emmelt ve Teller (BET) Analizi

Yüzey alanlarının tayini için BET yöntemi en yaygın kullanılan analiz metotlarından birisidir. BET eşitliği Eş.5.3'te verilmiştir.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (5.3)$$

Burada:

P: Toplam basınç

P₀: Adsorplanan gazın test sıcaklığındaki buhar basıncı

V: Adsorplanan gazın standart koşullardaki hacmi (0°C, 760mmHg)

V_m: Adsorplanan gazın tek moleküler tabaka hacmi (STP'de)

C: Adsorpsiyon ısı ile ilgili sabit: $\exp((\Delta H_{cond.} - \Delta H_{ads.})/RT)$ olarak belirlenmiştir.

BET ile çok noktalı yüzey alan hesaplamalarında P/P₀ 'ın değişim aralığı 0,05-0,35'dir. Bu değerler ile P/P₀ değerleri kullanılarak BET grafiği Şekil 5.6'de ki gibi çizilir. Ayrıca kesim noktası ve eğim kullanılarak V_m değeri hesaplanır. Aşağıdaki eşitlik (Eş. 5.4) ile yüzey alanı bulunur.

$$St = V_m N A_{cs} / M \quad (5.4)$$

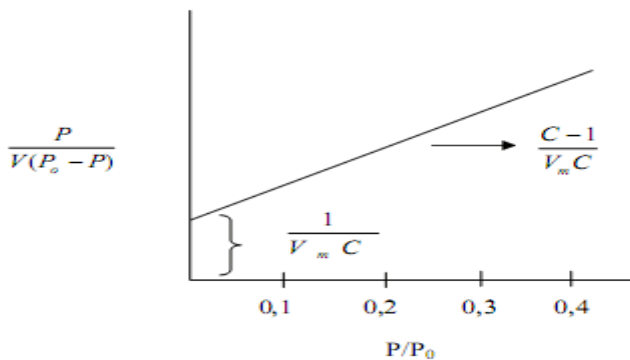
Burada:

St: Yüzey alanı

M: Adsorblanan molekül ağırlığı

A_{cs}: Adsorplanan molekülün moleküler kesit alanı

N: Avogadro sayısı (6.023x10²³ molekül/mol'dür) [62] olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.6. Brunauer Emmelt ve Teller (BET) grafiği [62].

BET ile tek noktalı yüzey alan hesaplamalarında ise adsorpsiyon sabiti (C) sonsuza gidiyor gibi kabul edilir. Bu durumda; $C=(\text{eğim/kesim noktası})+1$ eşitliği ile hesaplanır ve tek noktalı yüzey alanı hesabında C sabiti sonsuza gittiği için kesim noktası sıfır olur. V_m değeri ise $V_m=1/(\text{kesim noktası} + \text{eğim})$ eşitliği ile hesaplanır. Bu durumda BET eşitliği Eş.5.5'teki gibi olur. Bu eşitlik ile çizilen BET grafiğinin eğimi kullanılarak V_m hesaplanır.

$$\frac{P}{V(P_o-P)} = \frac{(C-1)P}{V_m C P_o} \quad (5.5)$$

5.4. Termo Gravimetrik/Diferansiyel Termal (TG/DTA) Analizi

Termo gravimetrik analiz belirli bir hızda artan sıcaklık programları kullanılarak malzemelerde(metal, alaşım, polimerler vb.) meydana gelebilecek değişiklikleri incelemek için gerçekleştirilir. Bir başka deyişle malzemenin artan sıcaklık ile yapısal özelliklerine bağlı olarak gerçekleşen madde kayıplarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Termal analiz yöntemlerinden biriside Diferansiyel Termal Analizidir(DTA). DTA yöntemi malzemelerin kaynama, erime vb. fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesinde kullanıldığı için TG yöntemine göre daha geniş kullanım alanına sahiptir.

5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Elektron mikroskopisi malzemelerin yüzey yapılarını(topografisi) ve kimyasal bileşenlerini belirlemek için kullanılmaktadır. Malzemelerin yüzey görüntülerinin ve kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi için malzeme yüzeylerinin elektrik iletkenliği özelliğine sahip olması gereklidir. İletken olmayan malzemelere iletkenlik özelliği kazandırmak için malzemelerin yüzeyleri altın, platin veya karbon fiberler ile kaplanmaktadır.

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tüm hayvansal ve bitkisel yağların ortak yapı taşı olan gliserol, üç değerlikli bir alkol olup, yağlarda büyük bir çoğunlukla yağ asitleri ile esterleşmiş olarak, yani gliserid formunda bulunur [33]. Biyodizel üretimi gliserolün elde edilmesinde son zamanlarda önemli bir kaynak vazifesi görmektedir.

Dünya genelinde enerji gereksiniminin gelişen teknoloji ile birlikte artması sonucunda çevreye zarar vermeyen yenilenebilir enerji kaynaklarına talep artmıştır. Biyokütleden biyodizel üretimi yenilenebilir enerji kaynaklarının elde edilmesine iyi bir örnek teşkil etmektedir. Üretim sırasında yan ürün olarak elde edilen gliserol önemli bir yenilenebilir kaynaktır ve günümüzde, ilaç, gıda kozmetik vb. uygulama alanlarında kullanılmaktadır [65,66]. Bununla birlikte ürün karışımında bulunan gliserolün saflaştırılması orta ve küçük çaplı biyodizel işletmeleri için oldukça maliyetli olmakta ve biyodizelin endüstriyel ölçekte üretimini olumsuz etkilemektedir. Biyodizel üretiminin ekonomik olarak gerçekleştirilebilmesi ürün karışımında yer alan gliserolün değerlendirilmesiyle mümkün olacaktır [67].

Gliserolün bitkisel ve hayvansal yağlardan ticari olarak elde edilmesi 20. yüzyıl içerisinde artış göstermiştir. 1970'li yıllarda üretim kapasitesi 40 milyon ton iken bu rakam 2005'te yaklaşık 144 milyon tona ulaşmıştır. 2015 yılında gliserol üretiminin 200 milyon tona ulaşması beklenmektedir [4, 35, 41]. Gliserol üretiminin yıllar bazında artış göstermesine rağmen elde edilen gliserolün çok küçük bir kısmı kimya endüstrisinde değerlendirilmektedir. Gliserolün eterleşme, esterleşme, oksitlenme, indirgenme ve halojenlenme, reaksiyonlarında hammadde olarak kullanılması sonucunda değerli organik bileşiklerin üretimi mümkündür ve bu durum gliserolün kullanım alanını arttırmaktadır [4, 35, 41]. Gliserolün esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen ürünler parfümeride ve yapay lezzet verici üretiminde kullanılmaktadır [36].

Esterleşme reaksiyonları denge limitasyonlu ve yavaş gerçekleşen reaksiyonlardır. Bu nedenle ester üretiminin ekonomik olarak gerçekleştirilebilmesi için katalizör kullanımına ihtiyaç vardır. Yapılan araştırmalar ester üretiminin asidik yapılı homojen ve heterojen katalizörler varlığında artış gösterdiğini ortaya koymuştur

[68]. Yağ asitleri ile gliserolün esterleşmesinde çoğunlukla reaksiyon sıcaklığını düşürmek için bir asit katalizör kullanılmalıdır. Asidik katalizörlerin kullanımları, çevre dostu katalitik süreçleri geliştirmeleri ve daha ekonomik reaksiyon koşulları oluşturarak ürün verimini arttırmaları nedenlerinden dolayı tercih edilmektedir [1,36,69]. Esterlerin sanayide pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Örneğin etanol ve asetik asidin esteri olan etil asetat, kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Etil asetat, çözücü ve kuruma geciktirici olarak boya, kozmetik ve ambalaj vb. endüstrilerinde kullanım alanına sahiptir [70]. Laurik asit, Mono-di-tri laurin kozmetikte, bir yüzey aktif maddesi olarak, gıdalarda düzenleyici ve tıpta bazı enfeksiyonları önlemede kullanılmaktadır [43, 71].

Esterleşme reaksiyonlarında son yıllarda heterojen katalizörlerin kullanımları artış göstermiştir. Heterojen katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda aktiviteye etki eden parametreler sıcaklık, karıştırma hızı, katalizör miktarı, reaktan mol oranı, beslemedeki inert madde varlığı ve alıkonma süresidir. Katı asidik katalizörlerin tercih edilmesinde en önemli etkenler homojen asidik katalizörlerin kullanımına bağlı olarak oluşan korozyon problemlerini ve bundan dolayı meydana gelecek çevresel sorunları azaltmaları ve kimyasal proste ek bir ayırma maliyeti oluşturmamalarıdır [72]. Heterojen katalizörler arasında iyon değiştirici reçineler, zeolitler ve son yıllarda heteropoli asit katalizörler eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır [32].

“İyon değiştirici reçinelerden biri olan stiren ve divinilbenzen (DVB) kopolimerleri ile tersiyer eter sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca eter sentezi heteropoli asit katalizörlüğünde Baronetti, Briand, Sedran, Thomas(1998)tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Wells-Dawson tipi heteropoli asit ile 373K’de metanolün dehidrasyonu, dimetileter’in yanı sıra metanol ve isobütenin eterleşmesi ile de MTBE üretimi gerçekleştirilmiştir [55].

Esterleşme reaksiyonunda kullanılan heterojen katalizörler genellikle gözenekli bir destek malzemesi üzerinde homojen olarak dağıtılmaktadır. Gözeneklerin, farklı büyüklük ve boyutlarda heterojen veya homojen olarak dağıldığı, doğal veya yapay katı malzemelere genel olarak gözenekli malzemeler denilmektedir. Katalizör sentezinde destek maddesi olarak kullanımları gözenekli malzemelerin

en önemli uygulama alanlarından birisidir. Gözenekli yapı katalizörlerin yüzey alanını arttırarak aktivitelerinin artmasını sağlamaktadır [73].

Literatür araştırmalarında gözenekli katalizörlerin sentezinde emdirme ve çöktürme/birlikte çöktürme yöntemlerinin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Emdirme yöntemi katalizör hazırlamada kolay uygulanabilmesi nedeniyle tercih edilmektedir. Özellikle yüksek metal oranına sahip katalizörlerde kararlılık, nano-büyükölçekte metal kristallerin elde edilmesi ve ürünün homojenliği bakımından, katalizör sentezleme yöntemlerinden birlikte çöktürme yönteminin daha uygun olduğu söylenebilir. Diğer yöntemlerden bazıları ise; sol-jel, iyon değişimi, ısı füzyon, katı-sıvı özütleme ve ıslak emdirmedir [74].

Katalizör sentezinde uygulanan metotlar katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında katalizörlerin aktiviteleri ve ürün seçiciliğine büyük oranda etki etmektedir. Katalizör sentezinde izlenen prosedür:

- a) Emdirme, iyon değişimi, çöktürme vb. gibi metotlarla metal tuzlarının destek maddesi üzerine dağılımının sağlanması
- b) Kurutma ve Kalsinasyon
- c) İndirgeme

basamaklarından oluşmaktadır [75].

Emdirilmiş HPA katalizörleri ile yürütülen reaksiyonlar, örneğin esterleşme reaksiyonları [15,18], naftalin izopilasyonu [16] ve fenol alkilasyonlardır [17]. Uygulamalara göre sentezlerde yükleme miktarı %10-80 arasında değişmektedir [15-17].

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde katalizör sentezinde destek maddesi olarak zeolitler [76], SiO_2 [77], Alumina [9] ve aktif karbonun [78,79] yaygın olarak kullanıldıkları görülmüştür. Söz konusu destek maddelerinin yüksek yüzey alanları sentez sırasında aktif madde ile etkileşimlerine olanak sağlamakta ve sentez sonucunda yüksek asitideye sahip katalizörler elde edilmektedir. Bununla birlikte adı geçen destek maddelerinin gözenek boyutu 1nm'dir. Dolayısıyla özellikle aktif madde olarak büyük moleküllü yapıların kullanılması durumunda aktif maddenin

gözenek içlerinde dağılımı mümkün olmamaktadır. Bu durum katalizörün sürdürülebilir aktivitesini korumasında olumsuz etki yapmaktadır [80]. Destek maddesi olarak mezogözenekli malzemelerin kullanılmaya başlaması ile aktif maddenin gözenek içlerinde dağılımı konusunda önemli aşamalar kaydedilmiştir. Sentez koşulları belirlenirken, esterleşme reaksiyonunda kullanılan reaktanların büyük moleküller olması nedeniyle gözenekli malzemelerin sentezinde yapı içinde yer alan mezogözenek boşluklarının mimarisi üzerinde odaklanılmıştır. Bu bağlamda çalışmalar gözenekli malzemeler olarak uygulama alanları fazla olan MCM-41 ve SBA-15 sentezi üzerinde yoğunlaşmıştır [81].

MCM-41 mezogözenekli malzemeler içinde en bilinenidir. Bu malzeme ortalama 8 nm gözenek boyutu ve yüksek yüzey alanı ile katalizör sentezinde etkin bir destek vazifesi görmektedir. Bununla birlikte bu malzemenin düşük duvar kalınlığına ve düşük hidrotermal kararlılığa sahip olması özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında dayanımını olumsuz etkilemektedir. Mezogözenekli silikat yapısında olan destek malzemeleri arasında yer alan SBA-15, 5-15 nm arasında sahip olduğu hekzagonal gözenek ve MCM-41'e kıyasla daha yüksek olan duvar kalınlığı sayesinde yüksek sıcaklık uygulamalarında da kullanılabilmektedir [9, 11, 80, 82, 83]. SBA-15 maddesinin sentez sonrası pH değeri $0 < \text{pH} < 1$ arasındadır [83,84]. Reaksiyon sırasında katalitik aktivitenin arttırılabilmesi için bir heteroatomunun yapının içine girmesine ihtiyaç vardır [5, 6, 82, 83].

SBA-15 destek maddesinde, bronsted asit siteleri oluşturmak için gözenekli yapıya alüminyum dahil edilerek katalizör sentezlenmiş ve polimerlerin bozulması için başarılı bir şekilde kullanılmıştır [80, 84, 85].

Co, Mn [86], Ru, Cu ve Co [87] metal oksit katalizörlerinin emdirmeye SBA-15 üzerinde homojen bir dağılım ve yüksek aktivite sahip oldukları rapor edilmiştir. Heteropoli asitlerin (HPA) kuvvetli Brönsted asit ve yüksek proton hareketliği içerdiği bilindiğinden farklı reaksiyonlarda kullanılmaktadır [14,78, 88-93]. Bunlar, reaksiyonlarda yüksek aktivite gösterir. Ancak bunların düşük yüzey alanı [91] ve polar çözücüler varlığında çözümleri nedeniyle katalizörlerin aktiviteleri kısıtlıdır [90, 91]. Bu bileşiklerin kullanımında araştırmalar bazı destek malzemeleri kullanımı ile bileşiğin kimyasal etkileşimlerine odaklanmıştır. Bu destek

maddelerinin kullanılmasının amacı sıvı-faz reaksiyonlarda bileşiklerin çözünmesini önlemektir [90]. SBA-15 destekli heteropoli asit katalizörlerin aktiviteleri farklı reaksiyonlarda araştırılmıştır [14-18].

HPA bileşiklerinin aktiviteleri son zamanlarda Değirmenci, Oktar, Doğu (2010) “ethyl-tert-butylether” (ETBE) [89] ve Varışlı, Doğu, Doğu(2007) “ethylen ve diethyl-ether” [93] üretimi çalışmaları ile karşılaştırılmış. Sonuçlar, STA’nın(silikotungstik asit) HPA bileşikleri içerisinde en yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir [88, 93]. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri model olarak seçilen asetik asit ile ethanolün esterifikasyonunda incelenmiştir. Reaksiyonda uygulanan parametreler literatürdeki araştırmalara göre belirlenmiştir [18, 94-96]. Gerçekleştirilen bu doktora çalışmada destek maddesi ve katalizörlerin sentezi [20] prosedürünün modifikasyonu yapılarak gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.2’de verilmiştir. Katalizörlerin aktif siteleri pridin adsorbe ettirilerek DRIFT analizi ile belirlenmiştir. Fiziksel olarak adsorbe edilen pridin 1485 cm^{-1} bandında olduğu belirlenmiştir [18, 88, 9, 97].

Yağ asitleri ile gliserolün esterleşmesinde çoğunlukla reaksiyon sıcaklığını düşürmek için bir asit katalizör kullanılmalıdır. Asidik katalizörlerin kullanımları, çevre dostu katalitik süreçleri geliştirmeleri ve daha ekonomik reaksiyon koşulları oluşturarak ürün verimini arttırmaları nedenlerinden dolayı tercih edilmektedir [1,36,69].

Bhorodwaj, Dutta(2011) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada “asetik asit ile primer, sekonder ve tersiyer bütanol arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu incelenmiştir”. Aktifleştirilmiş bentonit destekli heteropoli asit katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda aktif faz olarak dodekatungstosforik asit (TPA), dodekotungstosilisik asit (TSA) ve dodekamolibdofosforik asit kullanılmıştır. 423K sıcaklıkta ve 1-12 saat zaman aralığında gerçekleştirilen denemeler sonucunda en yüksek katalitik aktivite %20 oranında TPA içeren katalizör ile elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen alkol dönüşümleri n-bütanol>sek-bütanol>ter-bütanol olarak değişmiştir. Elde edilen esterler için seçicilik değerleri kullanılan alkol bileşeninden bağımsız olarak %100’dür. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği 12 saatlik sürenin sonunda, reaksiyon ortamından filtrasyon ile alınmış katalizörler

ile test edilmiştir. Yapılan araştırma kapsamında katalizörler birkaç kez yıkanmış ve 393K sıcaklıkta kurutularak kullanılmıştır. İşlem görmüş katalizörler ile ilk denemenin sonunda %88, 80 ve 45 olarak elde edilen n-, sek- ve ter-bütanol dönüşümleri ikinci denemede %79, 74 ve 36 olarak, üçüncü denemede %76, 68 ve 31 olarak bulunmuştur. Askorbik asit testi sonucunda dönüşüm değerlerinde gözlenen düşüşün sebebinin, reaksiyon sırasında bir miktar heteropoli asidin reaksiyon ortamına geçmesi ile ilgili olduğu belirlenmiştir [98]. Gliserol ile asetik asit arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu için gözenekli yapıya sahip karbon bazlı katalizörlerin kullanıldığı bir başka çalışmada katalizör sentezinde destek görevi gören karbon yapı direk sentez ve silika kalıp yöntemleriyle elde edilmiştir. Elde edilen katalizörlerin karbonizasyonu 673, 873 ve 1123K sıcaklıklarda, azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Destek materyallerine asidik özellik H_2SO_4 ile kazandırılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri gliserol ile asetik asit ve metanol ile oleik asit arasında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonları ile test edilmiştir. Kalıp kullanılarak sentezlenen katalizör varlığında metanol ile oleik asit arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda dönüşüm değeri %68,4 olarak, aynı reaksiyon Amberlit-15 katalizörü varlığında yürütüldüğünde ise dönüşüm değeri %30,6 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuç sentezlenen katalizörün ticari katalizöre kıyasla daha aktif olduğunu göstermiştir. Gliserol ve asetik asit arasında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda dönüşüm değerleri >%99,6 olarak hesaplanmıştır. Silika kalıp kullanılarak sentezlenen ve 873, 1123K sıcaklıklarda karbonizasyonları gerçekleştirilen katalizörler ile elde edilen dönüşüm değerleri ise oldukça düşüktür. Bununla birlikte silika kalıp ile 673K'de sentezlenen TAC 673K katalizörü ile en yüksek verim elde edilmiştir [99]. Sarkar, Ghosh, Pramonik(2010) tarafından yapılan bir çalışma ile sentezi gerçekleştirilen “mezogözenekli SnO_2/WO_3 (SW) katalizörün aktivitesi etanol ve oleik asit arasında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda incelenmiştir”. Sentezlenen mezogözenekli katalizör, 3,9 nm gözenek çapına ve $130m^2$ yüzey alanına sahiptir. Reaksiyon 80°C'de 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Etil oleat dönüşümü ve seçiciliği sırasıyla %90 ve 92'dir. Katalizör kullanılmadan aynı deneysel koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen dönüşüm değeri %10'dur. Bu sonuç esterleşme reaksiyonunda katalizör kullanımının elde edilen ürün miktarını önemli ölçüde arttırdığını göstermesi açısından önemlidir. Reaksiyon sıcaklığı çalışmada incelenen bir

başka parametredir. 40, 60 ve 80°C'de yürütülen deneylerde etil oleat dönüşümü sırasıyla %40, 67 ve 90 olarak belirlenmiştir. Dönüşümde meydana gelen artışta sıcaklığın yanı sıra yine sıcaklığa bağlı olarak kütle transfer limitasyonunun aşılmasının da önemli etkisi olduğu ifade edilmiştir. Reaksiyonda alkol olarak etanolün yanı sıra n-propanol ve n-bütanol kullanılmıştır. Reaksiyon deneyleri sonunda elde edilen sonuçlar alkollere karşılık gelen esterlerin dönüşüm değerinde alkolün molekül ağırlığına bağlı olarak azalmanın meydana geldiğini göstermiştir. Reaksiyon sonucu ortamdan alınan katalizörler yıkama ve 400 °C'de kalsinasyon sonrasında tekrar kullanılmıştır. Bu şekilde elde edilen katalizörlerle yapılan 5 deneme sonucunda aktivitede taze katalizöre kıyasla önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği WO₃ miktarında tekrar kullanıma bağlı olarak önemli bir azalmanın olmamasıyla açıklanmış ve bu görüş karakterizasyon kapsamında gerçekleştirilen EDX ve reaksiyon deneyleri ile kanıtlanmıştır [100]. Oliviera, Dezaneti, Garcia, De Macedo, Dias, Dias(2010) tarafından "oleik asit ile etanolün esterleşmesi için bir çalışma gerçekleştirilmiştir". Söz konusu çalışmada %5-60 arasında değişen oranlarda tungstofosforik asit zirkonya destek üzerine emdirme metoduyla eklenmiş, 200°C'de 4 saatlik kalsinasyon sonrasında sentezlenen katalizör ile reaksiyon deneyleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen bu çalışmada en yüksek dönüşüm %88 olarak 373K'de 1:6 asit: etanol mol oranı ile %20 HPA yüklemesiyle sentezlenen katalizör varlığında hesaplanmıştır. ³¹P MAS NMR, XRD ve FT-Raman analizleri katalizör yapısındaki Keggin anyonunun 500°C'de bozunmaya başladığını göstermektedir. Ayrıca reaksiyon sırasında katalizör yapısında ağırlıkça %8 oranında HPA kaybı görülmüştür. Katalizör rejenerasyonu kapsamında kullanılmış katalizörler n-hekzan ile yıkanmış, 100°C'de kurutulmuş ve 300°C'de 4 saat kalsine edilerek aynı reaksiyon koşullarında yeniden kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar uygulanan rejenerasyon prosedürü ile aktivitenin %70 oranında geri kazanıldığını göstermektedir [31].

Gözenekli malzemelerin sentezinde gözenek boyutunun ayarlanabilir olması ürün seçiciliğini yükseltmektedir. Reaksiyon sürecinde oluşan organik moleküllerin büyük boyutlu olmaları nedeniyle malzemenin gözenek boyutunun da büyük olması gerekmektedir. Katalizör sentezinde silika-alumina temelli malzemeler, gözenek boyut aralıklarının sentez koşullarına bağlı olarak kontrol edilebilmeleri

sebebiyle tercih edilmektedirler [101,102]. Jimenez, Gonzalez, Torres, Lopez(2010) tarafından “MCM-41’in destek malzemesi olarak kullanıldığı bir çalışmada ilk olarak Si/Zr oranı 5 alınarak Zr-MCM-41 sentezlenmiştir”. Yapı üzerinde OH gruplarının elde edilmesi için destek malzemesi, WO_3 emdirilmeden önce $190^{\circ}C$ ’de buhar ile işleme tabi tutulmuştur. Sulu amonyum metatungstat çözeltisinin yapıya eklenmesiyle tungsten bileşiklerinin yapıya eklenmesi sağlanmıştır. Sulu çözeltideki amonyum metatungstat değeri katalizör yapısındaki WO_3 oranı %5-25 arasında olacak şekilde belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörün aktivitesi oleik asit ve metanol arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu ile test edilmiştir. İlk olarak, reaksiyon sıcaklığının $65^{\circ}C$ olarak belirlendiği çalışmada başlangıçta elde edilen dönüşüm değerleri düşüktür. Ancak 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda 500 ve $700^{\circ}C$ sıcaklıkta aktive edilmiş olan katalizörler ile yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Reaksiyon sonucunda WO_3 oranı %10’un üzerinde olan katalizörler ile %100 ürün dönüşümü sağlanmıştır. Seçicilik değerleri WO_3 oranına bağlı olmaksızın %100 olarak elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda $700^{\circ}C$ ve üzerinde aktive edilen katalizörlerdeki yapının, asidik $(WO)_x/ZrO_2$ nano boyutlu partiküllere ayrıştığı görülmüştür. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlikleri denenmiş bu amaçla 4 defa tekrarlanan reaksiyon deneyleri sonucunda %15 WO_3 içeren katalizörün $200^{\circ}C$ gibi yüksek sıcaklıklarda bile aktivitesini koruduğu, katalizör yapısında WO_3 ayrışmasının olmadığı görülmüştür [103]. Hermida, Abduşlah, Mohamed(2011) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada “SBA-15 destek maddesi propil sülfonik asit ile aktifleştirilerek monogliserit sentezi gerçekleştirilmiştir”. Reaksiyonlar 413-433K sıcaklık aralığında, %1-5 katalizör yükleme oranlarında ve 2:1-4:1 gliserol/laurik asit mol oranlarında gerçekleştirilmiştir. SBA-15 ve aktive edilmiş SBA-15 malzemelerinin karakterizasyonları FT-IR, TEM, SEM ve amonyak kemisorpsiyonu yöntemleri ile incelenmiştir. Gliserol esterifikasyonu sırasında yan ürün olarak açığa çıkan su ortamdan sürekli olarak uzaklaştırılmıştır. 433K sıcaklık değerinde 6 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonun sonunda kullanılan katalizör ortamdan filtrasyon ile alınmış ve toluen ile yıkanarak $373K$ ’de kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen katalizörler ile aynı reaksiyon koşullarında 4 tekrarlı deney gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği laurik asit dönüşümü ve monogliserit seçiciliği taze katalizör ile karşılaştırma yapılarak incelenmiştir. Sentezlenen SBA-15’in gözeneklerinin TEM ve SEM analizleri sonucunda homojen ve

mezogözenekli yapıda olduğu görülmüştür. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen analizlerde dönüşüm değerleri 7 saatlik reaksiyon sonunda 413K'de %70 iken 423K'de %85 ve 433K'de ise %95 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak monogliserit verimliliği ise sırasıyla %50, 64 ve 68 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın yanı sıra reaksiyon sonucu açığa çıkan suyun ortamdan uzaklaştırılmasının, laurik asit dönüşümü ve monogliserit seçiciliklerinde meydana gelen yükselişte önemli etkisinin olduğu belirtilmiştir. Katalizör yükleme değeri %1'den 3'e çıkarıldığında laurik asit dönüşümü %90'dan %95'e yükselirken, yükleme oranı %5 olduğunda dönüşüm değerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Gliserol/laurik asit mol oranındaki yükselişe bağlı olarak istenen monogliserit seçiciliğinde artış gözlenmiştir. Trigliserit seçiciliği tüm reaksiyonlar için %2 civarında elde edilmiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi için gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri sonucunda laurik asidin monogliseride dönüşümünde %10'luk bir azalma gözlenirken seçicilik değerinde ise önemli oranda bir değişiklik gözlenmemiştir. Elde edilen bu sonuç sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğini göstermesi açısından önemlidir [104].

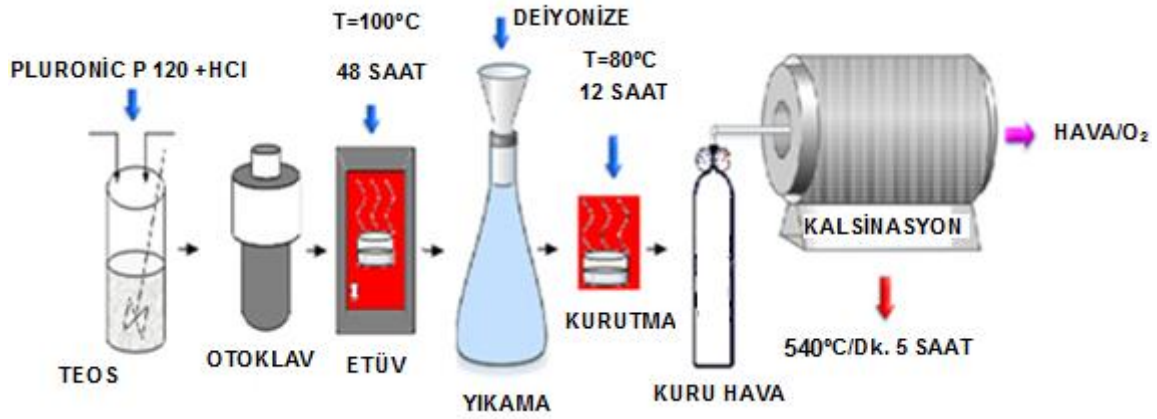
7. MATERYAL VE METOD

7.1. Santa Barbara Amorphous (SBA-15) Sentezi

Çalışma kapsamında ilk olarak SBA-15 sentezi Fuluio (2005) tarafından belirlenen sentez koşullarının modifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir. SBA-15 sentezinde direk hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemin aşamaları aşağıda maddeler halinde belirtilmekte ve sentez aşamaları Şekil 7.1.'de gösterilmektedir [21].

Sentez Aşamaları:

1. İlk olarak yüzey aktif madde çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan çözelti 4 saat boyunca 40°C'de karıştırılır. Sentezde silika kaynağı olarak kullanılan tetra etil orto silikat (TEOS) çözeltiye TEOS/Pluronic p123 oranı "2" olacak şekilde eklenir ve 2 saat süresince karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti, içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava yerleştirilerek 48 saat boyunca 100°C'de etüvde bekletilir. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune jel halini alır. Numuneyi jel halinden ayırmak için karışım deiyonize su ile yıkanarak filtrelendir.
2. Yukarıdaki işlemler sonucunda elde edilen katı ürün 12 saat süresince 80 °C'de kurutulur.
3. Sentezlenen katı ürün, içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpü kullanılarak 540°C'de 5 saat boyunca kalsine edilir. Bu amaçla, 1,5 cm çapında 100cm boyundaki cam tüp yatay konumda tüp fırına yerleştirilir. Isıtma işlemi kuru hava akışı altında oda sıcaklığından başlatılarak 1°C /dk. ısıtma hızıyla belirlenen kalsinasyon sıcaklığına getirilir. SBA-15 destek maddesinin hidrotermal metot ile sentez aşamaları aşağıda görülmektedir(Şekil 7.1.).



Şekil 7.1. SBA-15 sentezinin aşamaları.

7.2. Mobil Crystalline Matter (MCM-41) Sentezi

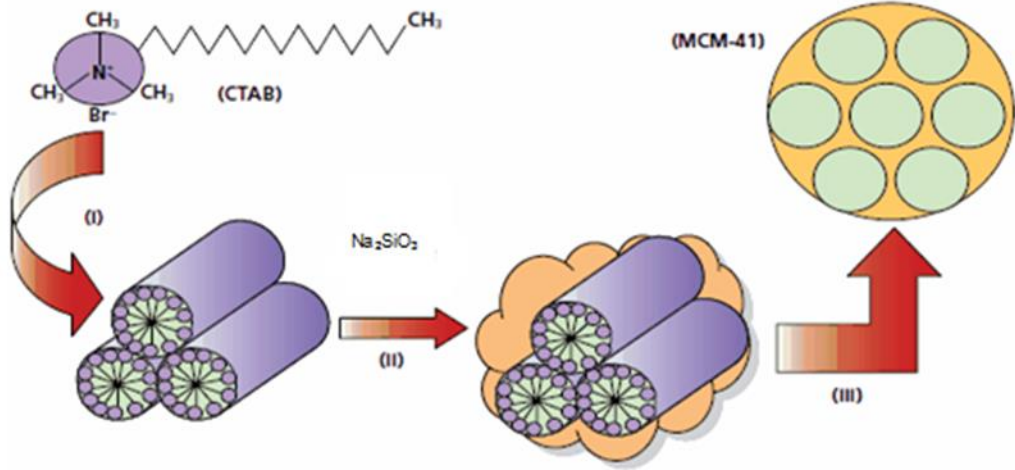
Diğer bir destek maddesi olan MCM-41'in sentezinde uygulanan yöntemin temeli Güçbilmez (2005) ve Şener, Doğu, Doğu (2006) tarafından yapılan iki ayrı çalışmadan yararlanılarak oluşturulmuştur [22, 23]. Destek maddelerinin sentezinde uygulanan reçete söz konusu çalışmalardan yararlanılarak yapılan modifikasyonlar sonucunda belirlenmiştir. MCM-41'in direk hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilen sentez aşamaları maddeler halinde aşağıda belirtilmiş ve şematik olarak Şekil 7.2'de gösterilmiştir [22, 23,105].

Sentez Aşamaları:

1. Yüzey aktif maddesi saf suda çözülür.
2. Elde edilen çözelti sıcaklığı 30°C'de sabit tutularak berrak bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılır. Berrak çözelti oluşuktan sonra karışma işlemi ile beraber çözeltiye silika kaynağı olarak kullanılan sodyum silikat damla damla ilave edilir. Bu işlemler sonunda elde edilen çözeltinin pH değeri 11'e ayarlanır. pH değeri ayarlanan çözelti yaklaşık 1 saat daha karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava aktarılan çözelti 96 saat boyunca 120°C'de etüvde bekletilir. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune jel halini alır. Jel numune filtrelenerek katı içerik elde edilir. Elde edilen katı sentez numunesi pH

değeri 7'ye yakın bir değerde sabitleninceye kadar vakumlu filtrasyon ile üzerinden saf su geçirilerek yıkanır.

3. Vakumlu filtrasyon düzeneğinde (Resim 7.1.) istenen pH değerine ulaşıldıktan sonra elde edilen katı ürün oda koşullarında kurutulur.
4. Sentezlenen katı ürün içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpü kullanılarak 550°C'de 6 saat boyunca kalsine edilir (tüpün çapı-boyu; 1,5 cm -100cm). kalsinasyon işlemi cam tüpün tüp fırınında yatay konumda yerleştirilmesiyle yapılır. Kalsinasyon sırasında ısıtma oda sıcaklığından başlayarak 1°C/dak. ısıtma hızıyla 550°C'ye kadar sürdürülür.



Şekil 7.2. MCM-41'in sentez aşamaları [105].



Resim 7.1. Sentezlenen katalizörlerin PH ayarlaması için kullanılan yıkama sistemi.

Sentezlenen SBA-15 ve MCM-41'in kalsinasyonu için kullanılan düzeneğe Resim 7.2.'de verilmiştir.



Resim 7.2. Sentezlenen katalizörlerin kalsinasyonu için kullanılan kalsinasyon düzeneği.

7.3. Hidrotermal Yöntem ile STA İçerikli Santa Barbara Amorphous (STA/SBA-15) Sentezi

STA/SBA-15 gözenekli malzemelerin sentezinde kullanılan kimyasallar aşağıda sıralanmış ve sentez aşamaları maddeler halinde verilmiştir.

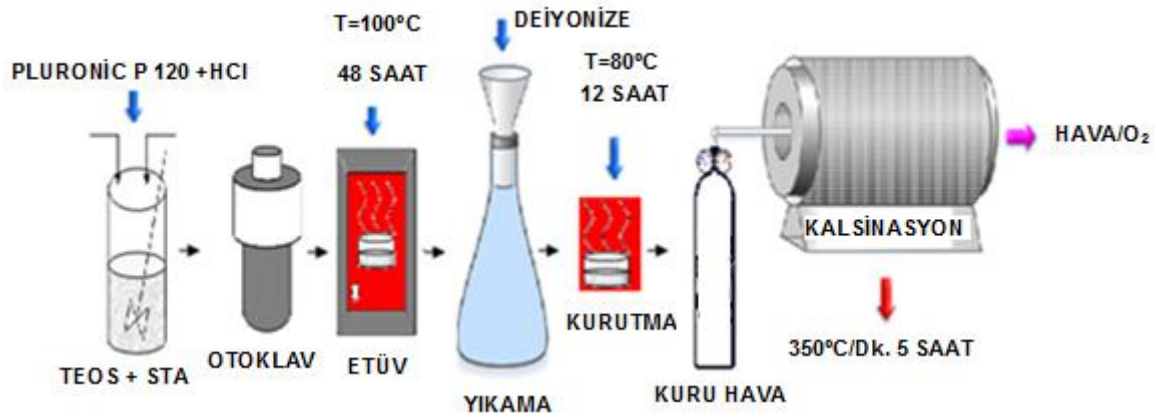
- Yüzey aktif madde; pluronic p123 (Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraethyl orthosilicate (TEOS: Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- PH'ı ayarlamak için; HCl asit.
- Silikotungstik asit (STA: Merck)

Sentez Aşamaları:

1. Yüzey aktif madde çözeltisi hazırlanır.
2. Yüzey aktif madde çözeltisi 4 saat boyunca 40°C'de karıştırılır. TEOS/Pluronicp123 oranı "2" olacak şekilde karışıma TEOS ile birlikte STA hidrotermal yöntem uyarınca aynı anda eklenir ve 2 saat daha karıştırılır.

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti, içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava yerleştirilerek 48 saat boyunca 100°C 'de etüvde bekletilir. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune kristal halini alır.

3. Yukarıdaki işlemler sonucunda elde edilen katı ürün 12 saat boyunca 80°C 'de kurutulur.
4. Son olarak kurutulan elde edilen katı ürün, içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpü(reaktörü) kullanılarak 350°C 'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesinde aktif madde olarak kullanılan STA'nın dayanımı göz önüne alınmıştır. Hidrotermal yöntem ile STA/SBA-15 sentezi şematik olarak Şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.3.Hidrotermal yöntemi ile STA içerikli SBA-15 sentezinin aşamaları.

Sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerinde aktif madde oranı belirlenirken aktif madde STA'nın yapısında yer alan tungstenin(W) silika kaynağı olarak kullanılan TEOS yapısındaki silisyuma molar oranı temel olarak alınmıştır. Buna göre çalışma kapsamında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerinde aktif madde oranı kütlece %, W/Si:1,25, 2,5, 5 ve 10 olarak belirlenmiştir.

7.4. Hidrotermal Yöntemi ile STA İçerikli Mobil Crystalline Matter (STA/MCM-41)Sentezi

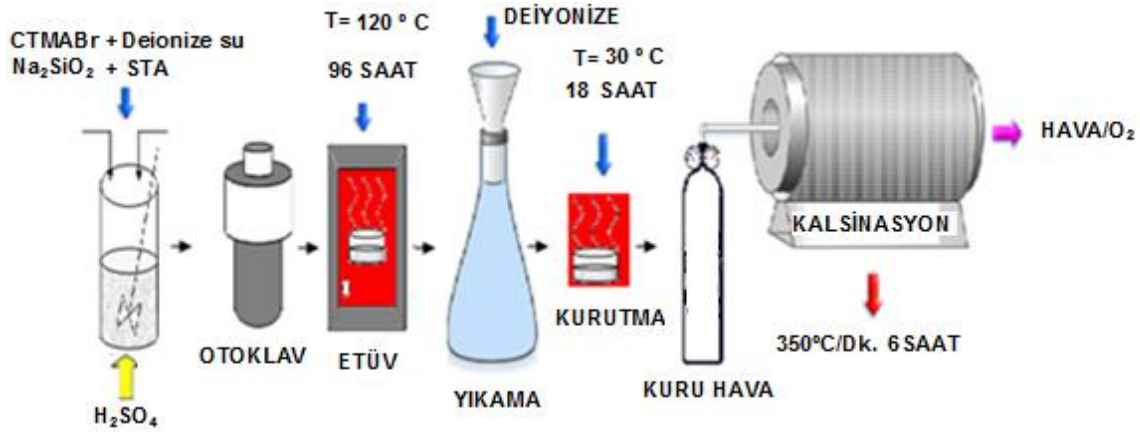
STA/MCM-41 katalizörünün sentezinde kullanılan kimyasallar ve sentez aşamaları aşağıda maddeler halinde, sentez prosedürü ise şematik olarak Şekil 7.4.'de verilmiştir.

- Yüzey aktif madde; setil trimetil amonyum bromür (CTMABr: Merck)
- Silika kaynağı; sodyum silikat çözeltisi (Kütlece %27 SiO₂: Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- Sentez çözeltisinin PH'ı ayarlamak için: H₂SO₄
- Silikotungstikasit (STA: Merck)

Sentez Aşamaları

1. Yüzey aktif madde çözeltisi hazırlanır.
2. Hazırlanan çözelti sıcaklığı 30°C'de sabit olacak şekilde sürekli olarak karıştırılır. Karıştırma işlemine berrak bir çözelti elde edilinceye kadar devam edilir. Sonrasında karışıma damla damla sodyum silikat çözeltisi ve STA aynı anda ilave edilir. Bu işlemler sonunda elde edilen çözeltinin pH değeri 11'e ayarlanır. Çözelti yaklaşık 1 saat daha karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti, içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava yerleştirilerek 96 saat boyunca 120°C'de etüvde bekletilir. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune jel halini alır. Jel halindeki numuneden katı madde filtrasyon ile ayrılır. Elde edilen katı sentez numunesinin pH'ı 7'ye yakın bir değerde sabitleninceye kadar vakumlu filtrasyon ile üzerinden saf su geçirilerek yıkanır.
3. Daha sonra vakumlu filtrasyon düzeneğinde (Resim 6.3) istenen PH değerine ulaşan katı ürün 30°C'de 18 saat boyunca kurutulur.
4. Son aşamada ise sentezlenen katı ürünün kalsinasyonu, içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpükullanılarak 350 °C'de 6 saat boyunca gerçekleştirilir.

STA/MCM-41 katalizörlerinde aktif madde oranı STA/SBA-15 ile benzer olarak STA yapısındaki tungstenin, silika kaynağı olarak kullanılan sodyum silikat yapısındaki silisyuma kütlece oranı temel alınarak belirlenmiştir. çalışma kapsamında STA/MCM-41 katalizörü için aktif madde oranları %W/Si: 0,625, 1,25, 2,5 ve 5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.4. Hidrotermal yöntemi ile STA içerikli MCM-41 sentezinin aşamaları.

7.5. Etil Asetat Reaksiyonu Öncesinde Destek Maddesi ve Katalizörler ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen destek maddeleri SBA-15 ve MCM-41 ile STA/SBA-15 ve STA/MCM-41 katalizörlerinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde XRD, FTIR, BET, SEM/EDX ve MAPPING analizlerinden yararlanılmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin asidik yapılarının belirlenebilmesi amacıyla pridin eklenen örnekler ile DRIFT analizleri de gerçekleştirilmiştir. Etil asetat reaksiyonu öncesinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Destek maddesi ve katalizörler ile etil asetat reaksiyonu öncesinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri.

Destek malzemeleri ve katalizörler	Analiz Metodu					
	XRD	FTIR	DRIFT	BET	TG/DTA	SEM/EDX
SBA-15	✓	✓		✓		✓
MCM-41	✓	✓		✓		✓
STA/SBA-15 W/Si; %1,25	✓	✓	✓	✓		✓
STA/SBA-15 W/Si; %2,5	✓	✓	✓	✓		✓
STA/SBA-15 W/Si; %5	✓	✓	✓	✓	✓	✓
STA/SBA-15 W/Si; %10	✓	✓	✓	✓		✓
STA/MCM-41 W/Si; %0,625	✓			✓		✓
STA/MCM-41 W/Si; %1,25	✓	✓	✓	✓		✓
STA/MCM-41 W/Si; % 2,5	✓	✓	✓	✓	✓	✓
STA/MCM-41 W/Si; %5	✓	✓	✓	✓		✓

7.6. Etil Asetat Reaksiyon Deneyleri

Çalışma kapsamında ilk olarak model reaksiyon olarak seçilen etil asetat üretimi gerçekleştirilmiştir. Etanol ve asetik asit reaktanları ile yürütülen etil asetat üretiminde kütlece %, W/Si: 0,625, 1,25, 2,5 ve 5 yükleme oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörleri ile kütlece %W/Si: 1,25, 2,5, 5 ve 10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörleri incelenmiştir. Deneyler 343 K sıcaklık değerinde, 0,4 g katalizör yüklemesi ve hacimce 1/1 oranında etanol/asetik asit reaktanları ile gerçekleştirilmiştir. Geri soğutuculu bir reaktörde gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri süresince belirli zaman aralıklarında elde edilen ürün ve reaktan karışımının analizleri Shimadzu GC-2010 Gaz Kromatograf cihazı ile incelenmiştir. Etanol ve asetik asit reaktanları ile etil asetat sentez reaksiyonu:



şeklinde gerçekleşmektedir. Burada AA, EtAC, EtOH sırasıyla asetik asit, etil asetat ve etanole karşılık gelmektedir. Asetik asidin (AA) etil asetata (EtAC) dönüşüm değeri aşağıdaki formül uyarınca:

$$X_{AA/EtAC} = \frac{\alpha_{EtAC} * A_{EtAC}}{(\alpha_{EtAC} * A_{EtAC}) + ((\alpha_{EtOH} * A_{EtOH}) + ((\alpha_{AA} * A_{AA}))} \quad (7.2)$$

ile hesaplanır. Burada " α " değerleri kalibrasyon faktörlerini "A "değerleri ise alan değerlerini göstermektedir. Gaz kromatografı çalışma koşulları ve kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi ile ilgili hesaplamalar EK-1'de yer almaktadır.

Çalışma kapsamında kütlece %0,625-5 oranında sentezlenen STA/MCM-41 ve STA/SBA-15%1,25-10 katalizörleri ile gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri sonrasında katalizörler reaksiyon ortamından alınarak 3 kez saf su ile yıkanmış ve sonrasında 3 saat boyunca 90°C'de kurutulmuş. Böylelikle elde edilen katalizörler aynı deneysel koşullarda reaksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon deneyleri sonucunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesiyle katalizörlerin aktivitelerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Reaksiyon deneyinde iki kez kullanılan katalizörler tekrar yıkama ve kurutma işlemine tabi tutulmuş ve ikinci reaksiyon sonrasında elde edilen katalizörler ile karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda katalizörlerin reaksiyon koşullarına bağlı olarak yapılarında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

7.7. Etil Asetat Reaksiyon Deneyleri Sonrasında Elde Edilen Katalizörler ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon analizlerinde toplamda iki reaaaksiyonda yer alan ve ikinci reaksiyon sonrası ortamdan alınarak sırasıyla yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulan katalizörler kullanılmıştır. Katalizörler ile gerçekleştirilen karakterizason analizleri Çizelge 7.2.'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Reaksiyon sonrası STA/MCM-41 ve STA/SBA-15 katalizörlerine uygulanan karakterizasyon analizleri.

Katalizör	Analiz Metodu			
	XRD	BET	MAPPING	SEM/EDX
STA/MCM-41 W/Si; %0,625	✓	✓	✓	✓
STA/MCM-41 W/Si; %1,25	✓	✓	✓	✓
STA/MCM-41 W/Si; % 2,5	✓	✓	✓	✓
STA/MCM-41 W/Si; %5	✓	✓	✓	✓
STA/SBA-15 W/Si; %1,25	✓	✓	✓	✓
STA/SBA-15 W/Si; %2,5	✓	✓	✓	✓
STA/SBA-15 W/Si; %5	✓	✓	✓	✓
STA/SBA-15 W/Si; %10	✓	✓	✓	✓

7.8. Gliserol-Laurik Asit Esterleşme Reaksiyon Deneyleri

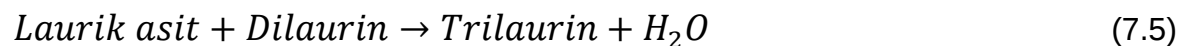
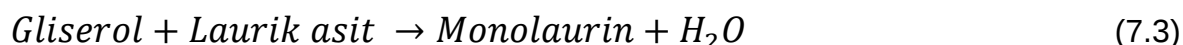
Gliserol ve laurik asit reaktanları ile gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda ilk olarak ticari bir katalizör olan Amberlit IR-120 kullanılmıştır. Reaksiyon deneyleri otojenik basınçta çalışan ve çalışma kapsamında temin edilen bir kesikli reaktör sisteminde yürütülmüştür. Reaksiyon süresi gliserid üretimi için 6 saat olarak belirlenmiştir. Gliserid üretiminde uygulanan deneysel koşullar Çizelge 7.3'de verilmiştir. Reaksiyon deneylerinde Amberlit IR-120'nin yanısıra kullanılan katalizörler, etil asetat reaksiyon deneyleri ve yukarıda sözü edilen karakterizasyon analiz sonuçlarının değerlendirilmesi ile belirlenmiştir. Buna göre çalışma kapsamında reaksiyon deneyleri W/Si: %2,5 STA/MCM-41 ve W/Si: %5 STA/SBA-15 katalizörleri varlığında yürütülmüştür. Reaksiyon sırasında gliserol ve laurik asidin verimli bir şekilde etkileşimlerine olanak sağlamak amacıyla besleme bileşiminde gliserol ve laurik asidin yanısıra etanol de bulunmaktadır.

Çizelge 7.3. Gliserid üretiminde uygulanan deneysel koşullar.

Katalizör	Katalizör miktarı (g)	Sıcaklık(K)	Besleme oranı	Tekrar Reaksiyon
Amberlit IR-120	1	363	6/3/1	1
Amberlit IR-120	1	383	6/3/1	1
Amberlit IR-120	1	393	6/3/1	1
%2,5*	0,5	393	6/3/1	1
%2,5*	0,5	413	6/3/1	1
%2,5*	0,5	433	6/3/1	1
%2,5*	1	393	6/3/1	2
%2,5*	1	413	6/3/1	2
%2,5*	1	433	6/3/1	2
%2,5*	1	433	3/3/1	1
%5**	0,5	393	6/3/1	1
%5**	0,5	413	6/3/1	1
%5**	0,5	433	6/3/1	1
%5**	1	393	6/3/1	2
%5**	1	413	6/3/1	2
%5**	1	433	6/3/1	2
%5**	1	433	3/3/1	1

*STA/MCM-41, **STA/SBA-15

Reaksiyon deneyleri süresince belirli zaman aralıklarında elde edilen ürün ve reaktan karışımının analizleri Shimadzu GC-2010 Gaz Kromotograf cihazı ile incelenmiştir. Gliserol ile laurik asit ile esterleşme reaksiyonu (Eş.7.3-5) 3 paralel reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Gliserol aşırı kullanıldığı için.



Laurik asitle mono, di, trilaurine dönüşümlerinin hesaplaması için ilk olarak response faktörü ve bu faktöre bağlı olarak kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Elde edilen faktörler laurik asit dönüşümü ve mono, di, trilaurin seçiciliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Reaksiyon sonrasında elde edilen dönüşüm ve seçicilik değerleri laurik asit dönüşümü ve ürün seçiciliği olarak(Eş.7.6-9).

$$\text{Dönüşüm \%} = [(C_M + 2C_D + 3C_T)/(C_M + 2C_D + 3C_T + C_A)] \times 100 \quad (7.6)$$

$$\text{Monolaurin seçiciliği \%} = \left[\frac{(C_M)}{(C_M + 2C_D + 3C_T)} \right] \times 100 \quad (7.7)$$

$$\text{Dilaurin seçiciliği \%} = \left[\frac{(2C_D)}{(C_M + 2C_D + 3C_T)} \right] \times 100 \quad (7.8)$$

$$\text{Trilaurin seçiciliği \%} = \left[\frac{(3C_T)}{(C_M + 2C_D + 3C_T)} \right] \times 100 \quad (7.9)$$

Formülleri ile hesaplanmaktadır. Burada C_M , C_D , C_T ve C_A sırasıyla monolaurin, dilaurin, trilaurin ve laurik asit derişimlerine karşılık gelmektedir [104]. Derişim değerleri her bir ürün ve reaktan için belirlenen “response faktörleri” ile ayrı ayrı hesaplanmıştır. Response faktörünün hesaplanmasında (Eş.7.10):

$$RF = \left(\left(\frac{A_X}{C_{IS}} \right) X \left(\frac{A_{IS}}{C_X} \right) \right) \text{formülünden yararlanılmıştır [106].} \quad (7.10)$$

Burada :

A_X = response faktörü hesaplanacak bileşenin alan değeri

C_X = response faktörü hesaplanacak bileşenin derişimi

A_{IS} = “Internal standart” alanı

C_{IS} = “Internal standart” derişimi

Olarak verilmektedir. “internal standart” terimi derişimi bilinen bir bileşiğe karşılık gelmektedir. Gaz kromatografında sentez sırasında “internal standart” olarak 0,2 M pentadekanoik asit çözeltisi kullanılmıştır. Response faktörün hesaplanmasında kullanılan yöntem basamakları aşağıdaki gibidir [104]:

- Response faktörü belirlenecek bileşiğin 0,2, 0,6 ve 0,9 M çözeltisi gliserol ve etanol ile bir arada hazırlanır. Çözelti içinde gliserol/etanol/bileşik mol oranı 6/3/1 olarak belirlenir.
- Çözeltiden 100 µl alınarak 100 µl saf su ve 100 µl metil asetat eklenir. Karışım santrifüjlenir.
- Çözeltiden 20 µl alıp üzeri 480 µl aseton ve 100 µl pentadekanoik asit eklenir.
- Çözelti vortex ile karıştırılarak organik fazdan 0,02 µl alınır ve gaz kromatografına enjekte edilir.

Response faktörü belirlenen bileşiklerin derişim değerleri:

$C_X = \left((RF)_X \left(\frac{A_{IS} x C_{IS}}{A_X} \right) \right)$ formülü ile hesaplanır. Laurik asit, mono laurin ve tri laurin için hesaplanan response faktör değerleri ve gaz kromatografı çalışma koşulları EK-4'de verilmiştir. Di laurin için response faktör değeri mono ve tri laurin için hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

7.9. Gliserol-Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen Katalizörler ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

Esterleşme reaksiyonunda kullanılan, STA/MCM-41 ve STA/SBA-15 katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen analizler Çizelge 7.4.'de özet olarak görölmektedir. Karakterizasyon analizlerinde kullanılan katalizörler reaksiyon sonrası ortamdan alınan ve yıkama ve kurutma işleminden sonra tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin geri kazanımı, reaksiyon ortamından alınan katalizörlerin üç defa saf su ile yıkanmış ve daha sonra reaksiyon sıcaklığı ve süresinde kurutma işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Çizelgede yer alan reaksiyon sayısı katalizörün kullanım sayısını göstermektedir.

Çizelge 7.4. Reaksiyon sonrası STA/MCM-41 W/Si %2,5 ve STA/SBA-15 W/Si %5 katalizörlerine uygulanan karakterizasyon analizleri.

Katalizör	Sıcaklık	Besleme oranı	Reaksiyon	Analiz Metodu			
				XRD	BET	MAPPING	SEM/EDX
%2,5	433	6/3/1	2	✓	✓	✓	✓
%5	433	6/3/1	2	✓	✓	✓	✓
%2,5	433	3/3/1	1	✓	✓	✓	✓
%5	433	3/3/1	1	✓	✓	✓	✓

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

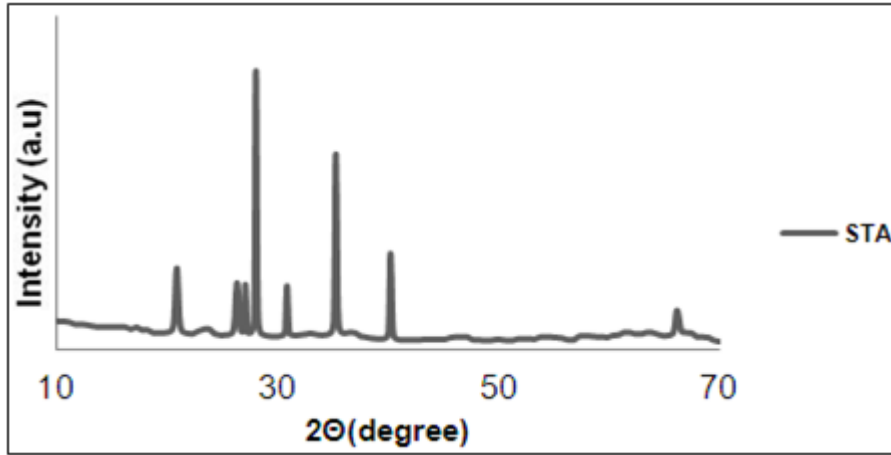
8.1. Etil Asetat Reaksiyonu Öncesinde SBA-15 ve STA/SBA-15 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezi gerçekleştirilen SBA-15'e katalizör özelliği hidrotermal yöntem ile sentez sırasında SBA-15 eklenmesiyle kazandırılmıştır. Katalizör sentezinde kullanılan aktif madde STA'nın moleküler yapıya etkisinin incelenmesi amacıyla saf STA ve STA/SBA-15, STA/MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki PANALYTICAL EMPYREAN HT-XRD cihazı ile $2\theta=0^{\circ}$ - 4° ve 0° - 10° aralıklarında gerçekleştirilmiştir. STA'ya ait XRD analiz sonuçları Şekil 8.1'de verilmiştir. STA/SBA-15 (W/Si:%1,25-10) katalizörlerinin XRD analiz sonuçları Şekil 8.2-8.6'de verilmiştir.

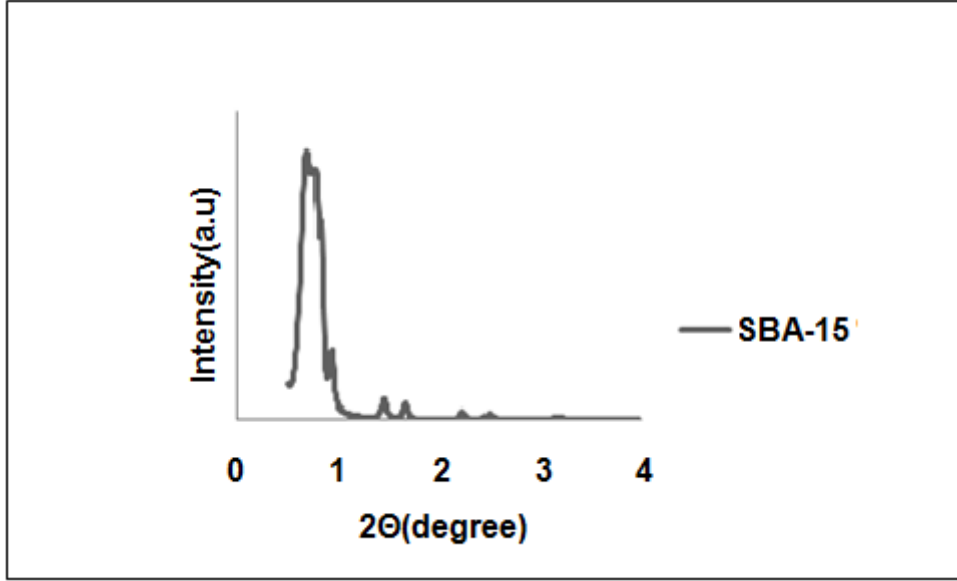
Saf STA'ya ait analiz sonucu incelendiğinde elde edilen pik değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuç veri güvenilirliğinin sağlandığını ve tekrarlanabilir sonuçların elde edildiğini göstermesi açısından önem taşımaktadır [107].

Düşük açı değerlerinde SBA-15 destek maddesi ile elde edilen Bragg pikleri ile STA/SBA-15 katalizörüne ait XRD sonucu karşılaştırıldığında SBA-15 için 2θ : $0,93^{\circ}$ değerinde elde edilen pikin % 1,25 W/Si oranında sentezlenen katalizör için daha düşük değere doğru kaydığı görülmektedir. Bu sonuç sentez sırasında aktif madde STA ile yüzey aktif madde arasında güçlü bir etkileşimin olduğunu göstermektedir [18]. STA/SBA-15 katalizöründe yükleme oranının artmasıyla temel Bragg pikinin kaybolduğu görülmüştür. Bununla birlikte yükleme oranından bağımsız olarak 110 ve 200 yansımalarında kaymalar olmasına rağmen pikler açıkça görülebilmektedir. Bu sonucun gözenek yapısındaki STA miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum moleküler simetride bozulmaya neden olsa da 110 ve 200 yansımalarına karşılık gelen piklerin artan STA'ya rağmen korunmuş olması mezogözenekli yapının korunduğunu göstermiştir (Şekil 8.2-8.5) [16].

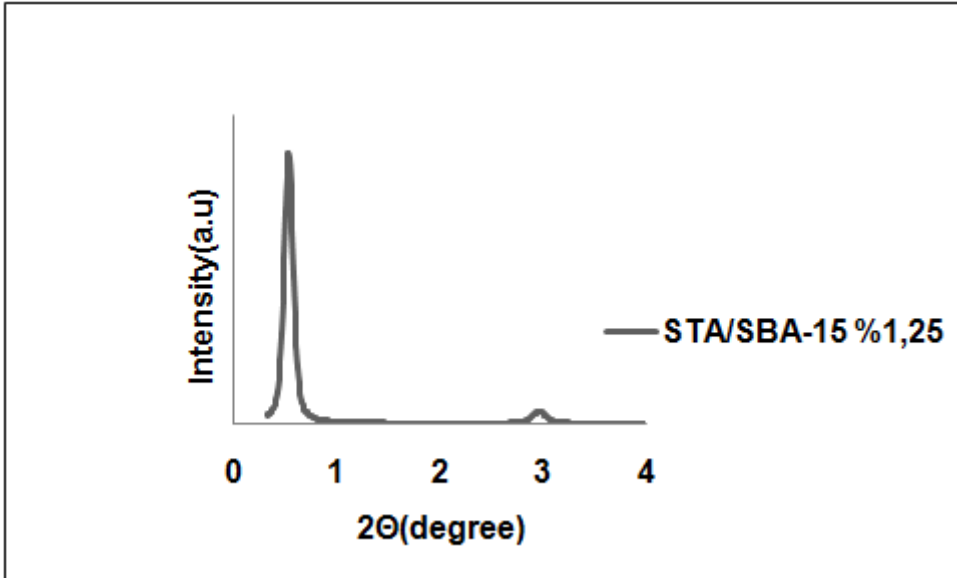
Yüksek açı değerlerinde elde edilen XRD sonuçları incelendiğinde %1,25 ve 2,5 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerinde kristal STA'ya ait fazların olmadığı buna karşılık %5 ve 10 W/Si yükleme oranlarında sentezlenen katalizörlerde kristal STA'nın gözlemlendiği görülmüştür. Bu sonuç belirli bir yükleme oranının üzerindeki değerlerde STA'nın gözenek içine göç etmesinin yanısıra destek maddesinin yüzeyinde de biriktiğini göstermiştir (Şekil 8.7). 10-70° aralığında elde edilen pikler incelendiğinde STA'ya ait karakteristik pikler net bir şekilde görülmektedir(Şekil 8.7). Bu sonuç yapıya eklenen STA'nın birincil (Keggin) yapısını koruduğunu göstermektedir($2\theta = 25,64^\circ, 27,99^\circ, 30,84^\circ, 35,2^\circ, 50,4^\circ, 51,7^\circ, 69,0^\circ$) W/Si %10 oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörü ile $31,4^\circ, 32,5^\circ, 50,3^\circ, 60,1^\circ, 63,4^\circ$ değerlerinde elde edilen pikler literatürde saf STA için elde edilen XRD sonuçları ile uyum göstermektedir [108].



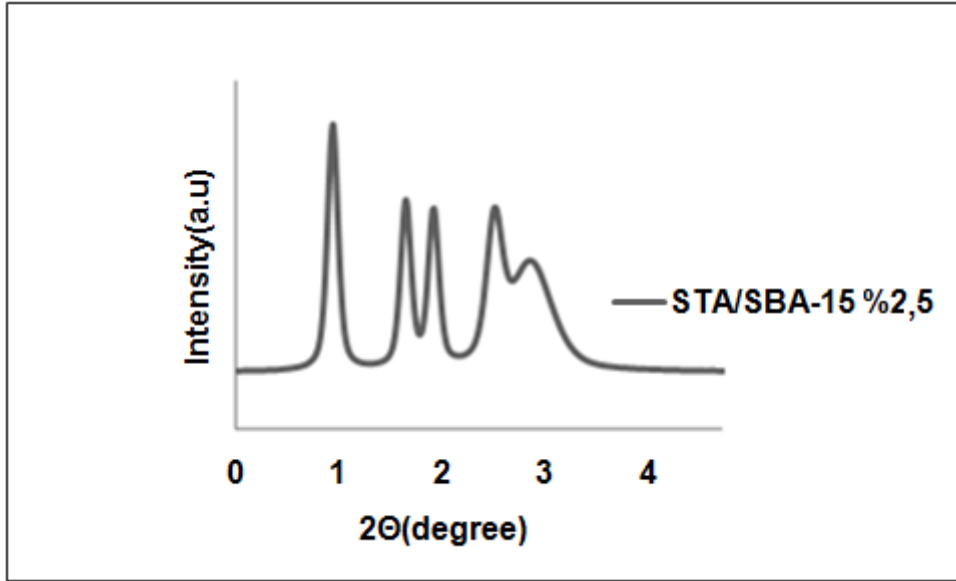
Şekil 8.1. STA katalizörüne ait XRD kırınım diyagramı ($2\theta:10^\circ-70^\circ$).



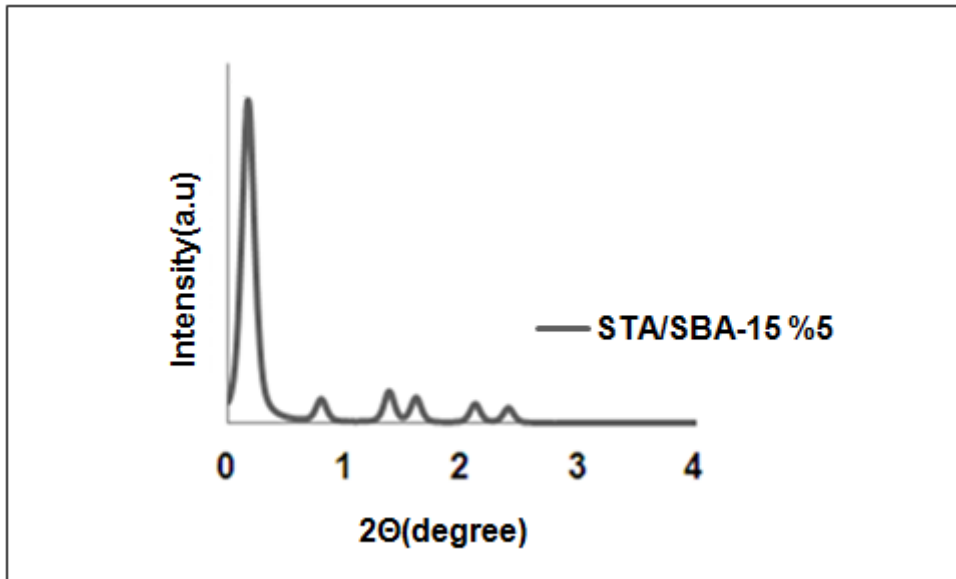
Şekil 8.2. SBA-15 destek maddesine ait XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon: 540 °C (1 °C/dk), 5 s).



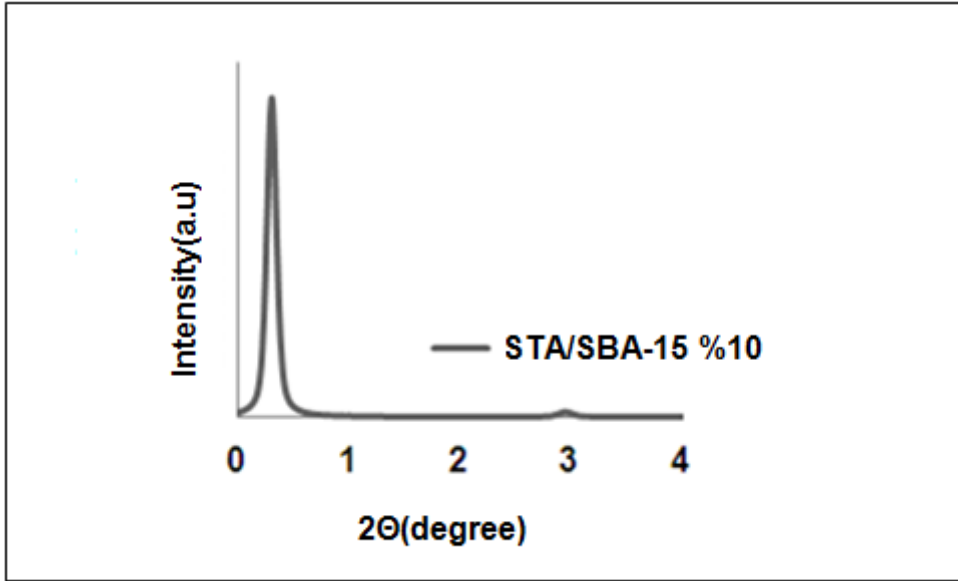
Şekil 8.3. STA/SBA-15 (W/Si: %1,25) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350 °C (1 °C/dk),5 s).



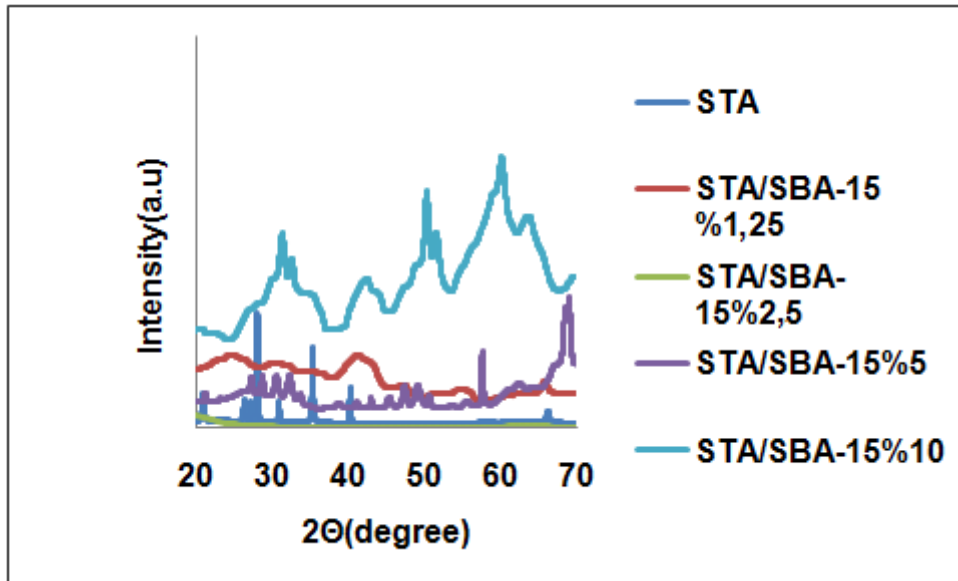
Şekil 8.4. STA/SBA-15 (W/Si:%2,5) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları
(Kalsinasyon: 350 °C (1 °C/dk),5 s).



Şekil 8.5. STA/SBA-15 (W/Si: %5) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları
(Kalsinasyon: 350 °C (1 °C/dk), 5 s).



Şekil 8.6. STA/SBA-15 (W/Si: %10) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350 °C (1 °C/dk), 5 s).

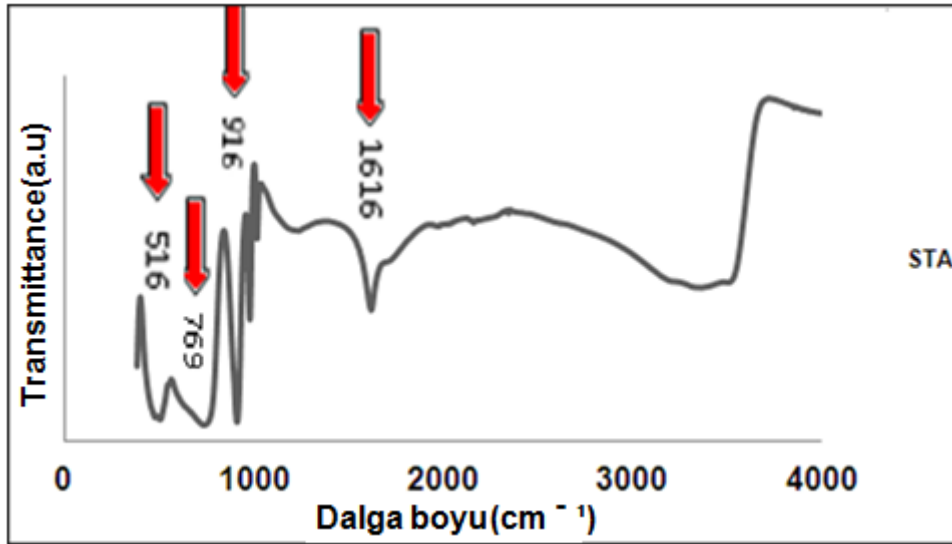


Şekil 8.7. STA ve STA/SBA-15 (W/Si: %1,25-10) katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350 °C (1 °C/dk), 5 s).

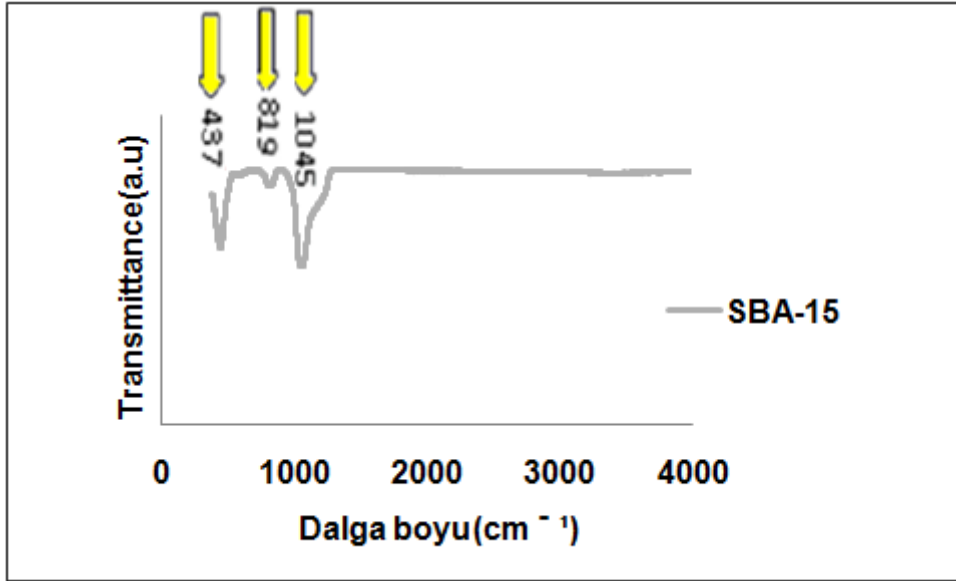
Katalizör sentezinde aktif madde olarak eklenen Silikotungstik asidin (STA) ve sentezlenen katalizörlerin FTIR analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki Perkin Elmer marka IR cihazında ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği kullanılarak $4000\text{-}380\text{cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda $516\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında STA'nın karakteristik yapısına ait pikler elde edilmiştir. $516\text{-}769\text{ cm}^{-1}$ dalga

boylarında elde edilen pikler Si-O'nun esnek titreşimlerini göstermektedir. 916, 979 ve 1017 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler sırasıyla W-O_b-W, W-O_d ve Si-O-Si yapılarını göstermektedir. 1616 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen pik STA yapısında yer alan suyu göstermektedir. FT-IR analizi sonucunda katalizörün birincil yapısını tanımlayan tüm pik değerleri belirlenmiştir(Şekil 8.8) [89].

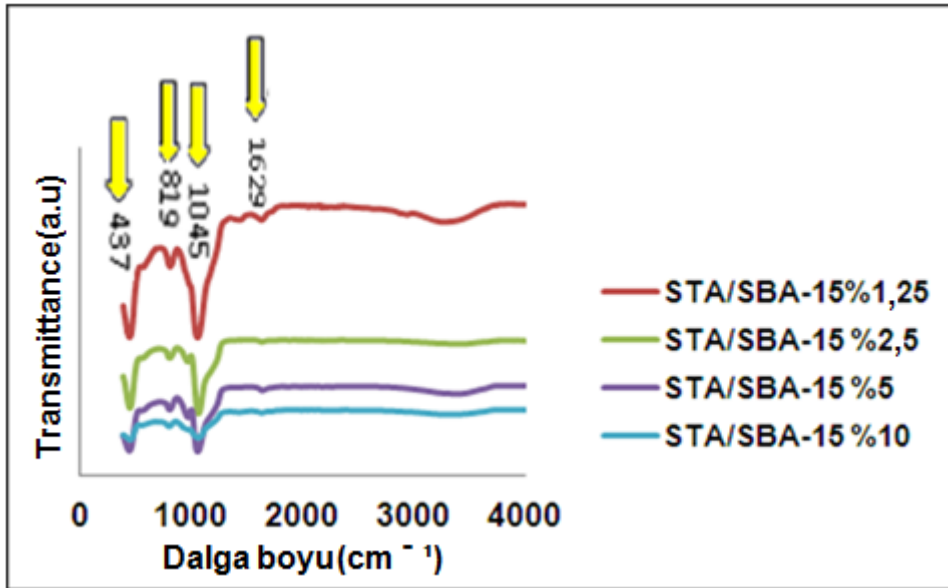
SBA-15'e ait FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde temel olarak 819 - 811 ve 1045-1055 cm^{-1} değerinde belirlenen pikler dikkati çekmektedir(Şekil 8.9). Söz konusu pikler SBA-15 yapısında yer alan tipik Si-O-Si yapısını göstermekte ve moleküler yapıdaki yoğunlaşma sonucunda oluşan silikaya bağlı olarak elde edilmektedir [109].



Şekil 8.8. Silikotungstik asit'in FT-IR analizi.



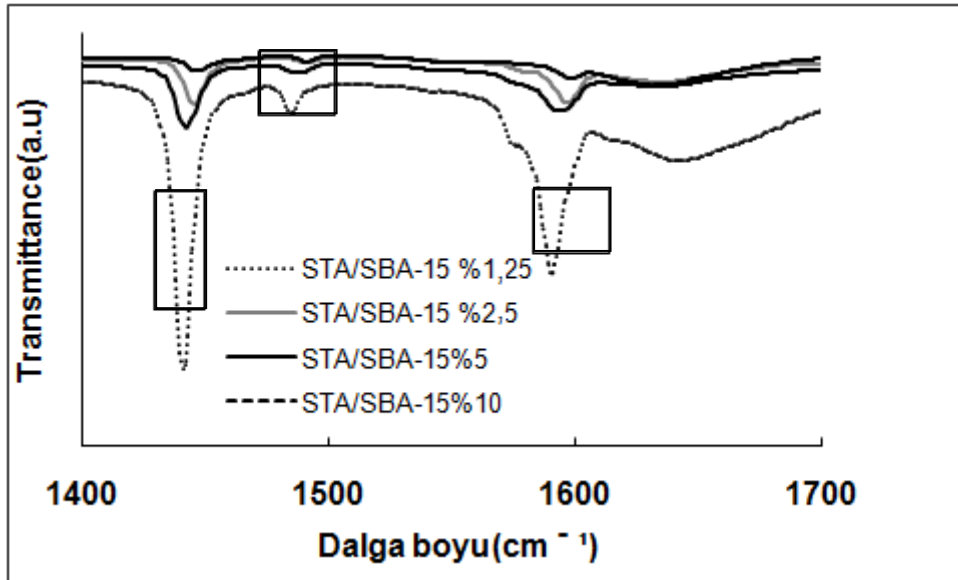
Şekil 8.9. SBA-15 destek maddesinin FT-IR analizi.



Şekil 8.10. STA/SBA-15 (W/Si: %1,25, 2,5, 5, 10)katalizörlerinin FT-IR analizi
(Kalsinasyon: 350°C'de (1 °C/dk),5 s).

Doğrudan hidrotermal yöntemle sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde 422- 1673 cm^{-1} dalga boyları arasında pikler elde edildiği görülmektedir (Şekil 8.10). Elde edilen pik değerlerinden yapıya eklenen aktif madde miktarından bağımsız olarak tüm katalizörlerde STA'nın birincil (Keggin) yapısının korunduğu anlaşılmıştır.

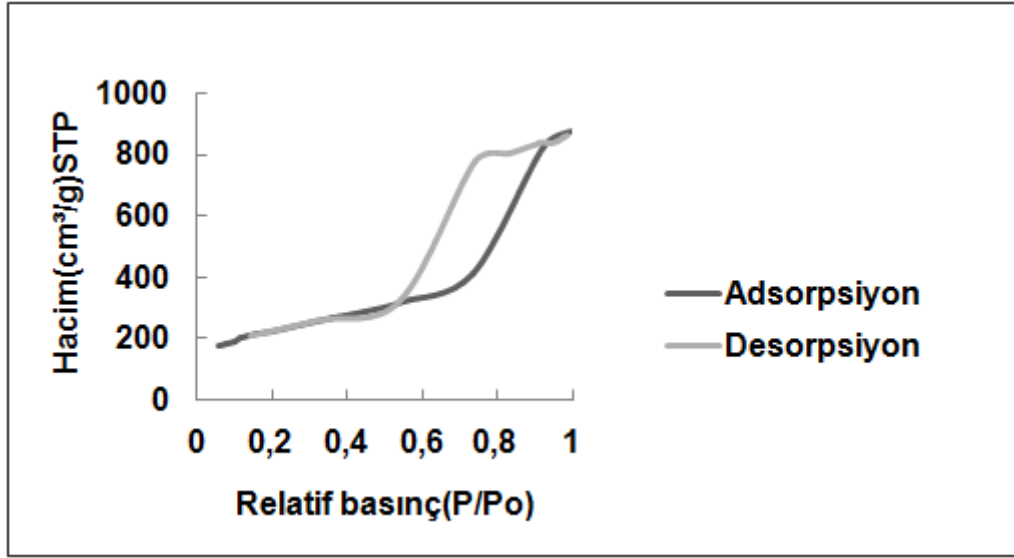
Sentezlenen katalizörlerin asidik bölgelerinin belirlenebilmesi amacıyla piridin eklenen örnekler ile DRIFT analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. STA/SBA-15 katalizörüne ait DRIFT analiz sonuçları Şekil 8.11’de verilmiştir. Sonuçlar 1441, 1485 ve 1591 cm^{-1} dalga boylarında 3 pikin elde edildiğini göstermiştir. 1441 ve 1591 cm^{-1} dalga boylarında elde edilen pikler katalizör yapısındaki Lewis ve Bronsted asit bölgelerine karşılık gelmektedir. 1485 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen pik değeri ise katalizör yapısında fiziksel olarak adsorplanan piridini göstermektedir [55, 92,110].



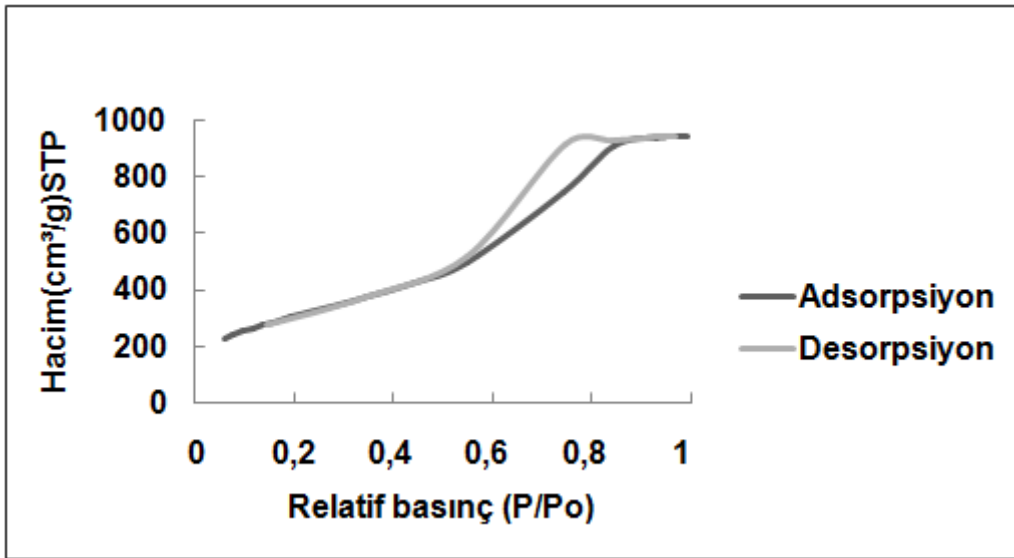
Şekil 8.11. STA/SBA-15 (W/Si: %1,25-10) katalizörlerinin DRIFT spektrumları (Kalsinasyon: 350 °C’de (1 °C/dk), 5 s).

Çalışma kapsamında sentezlenen destek malzemeleri ve katalizörlerin yüzey alanları, adsorpsiyon/desorpsiyon davranışları ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi amacıyla BET ve BJH metodları kullanılarak analizler Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan ASAP2020 Micromeritics cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SBA-15 ve STA/SBA-15 katalizörlerine ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.12-16’de verilmiştir. Sonuçlar %1,25-5 W/Si oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerinde mezogözenekli yapıyı gösteren IV. Tip izoterm eğrisinin olduğunu göstermektedir. Katalizör sentezi sırasında eklenen aktif madde miktarına bağlı olarak adsorpsiyon/desorpsiyon izotermiğinde değişiklik gözlenmemesi söz konusu

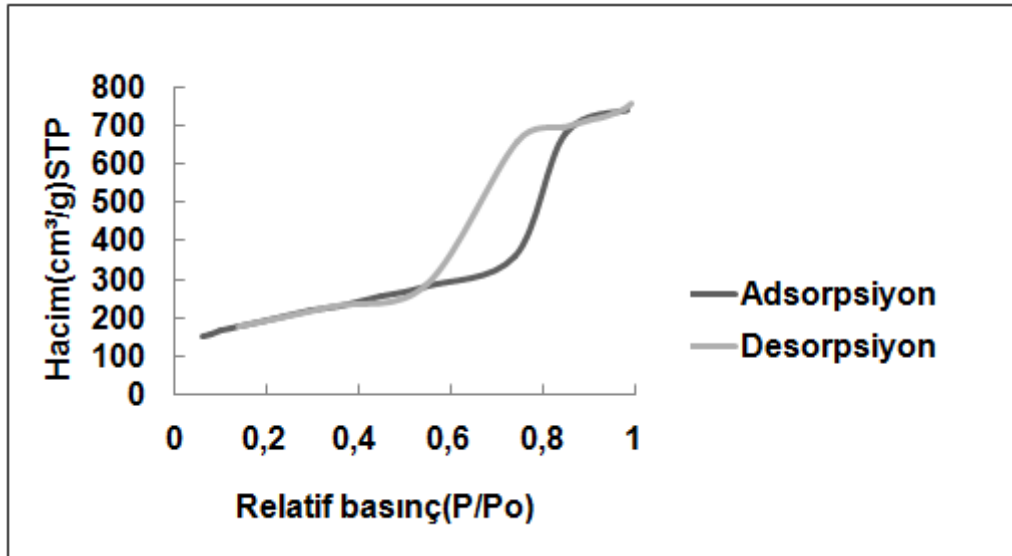
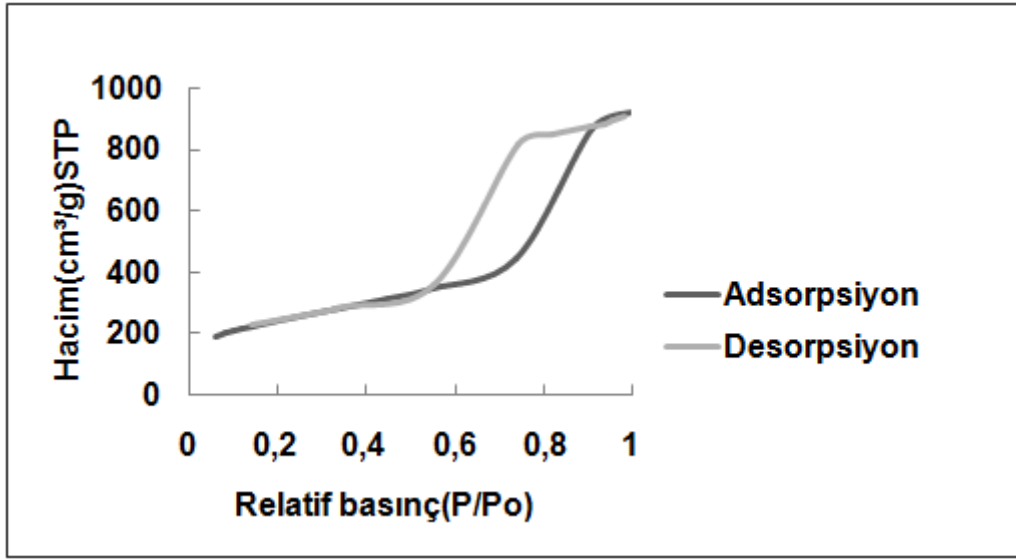
yükleme oranlarında mezogözenekli yapının korunduğunu göstermiştir (Şekil 8.12-15). Bununla birlikte W/Si %10 oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizöründe IV. Tip izoterm eğrisinin gözlenmesi ile birlikte aynı zamanda histeris etkinin azaldığı da görülmüştür. Bu sonuç %5'in üzerinde aktif madde yüklenmesi sonucunda aktif maddenin gözenek içinde birikimini tamamladığını ve artık gözenek çeperlerinde birikim yaptığını göstermiştir (Şekil 7.16).

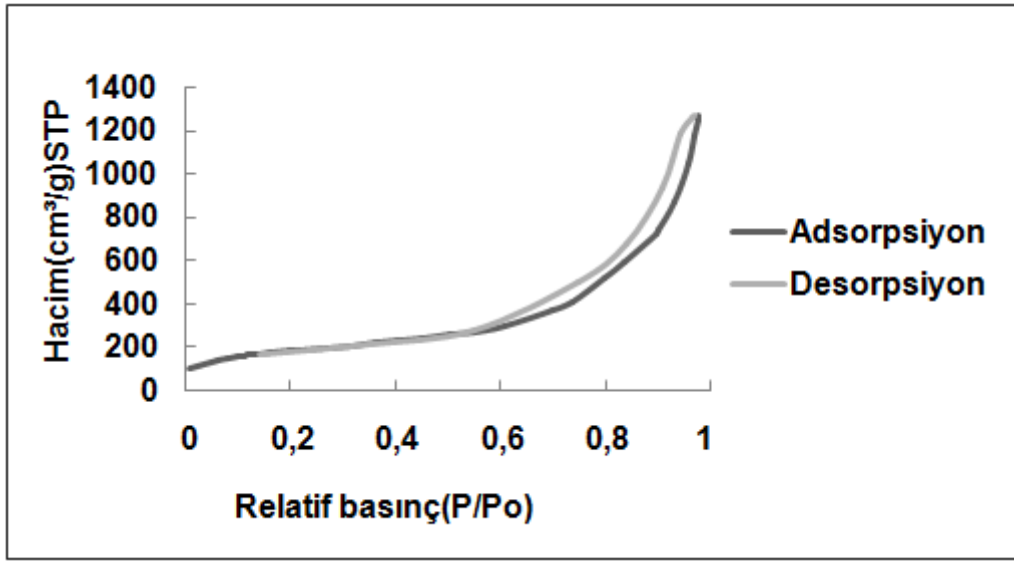


Şekil 8.12. SBA-15 destek maddesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).



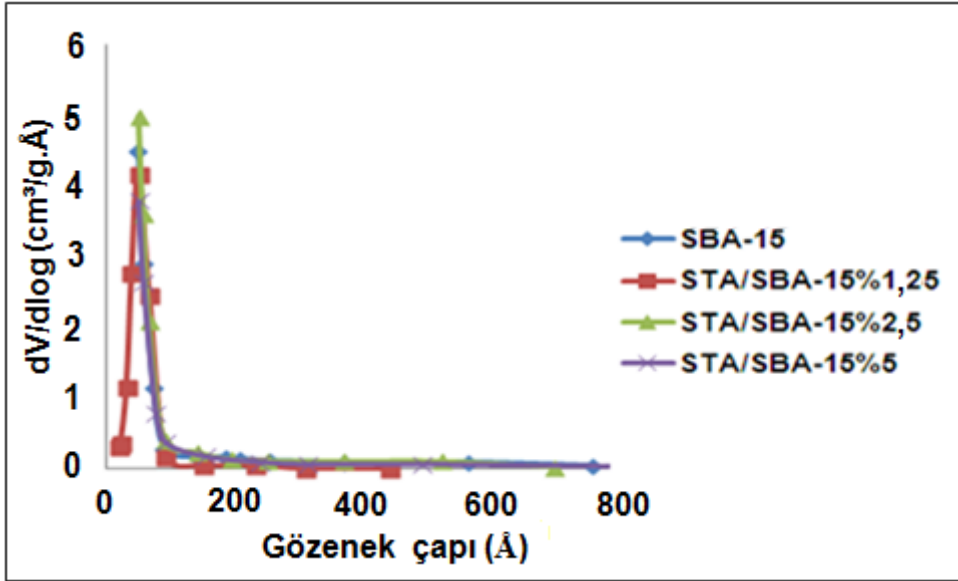
Şekil 8.13. STA/SBA-15(W/Si: %1,25) katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).



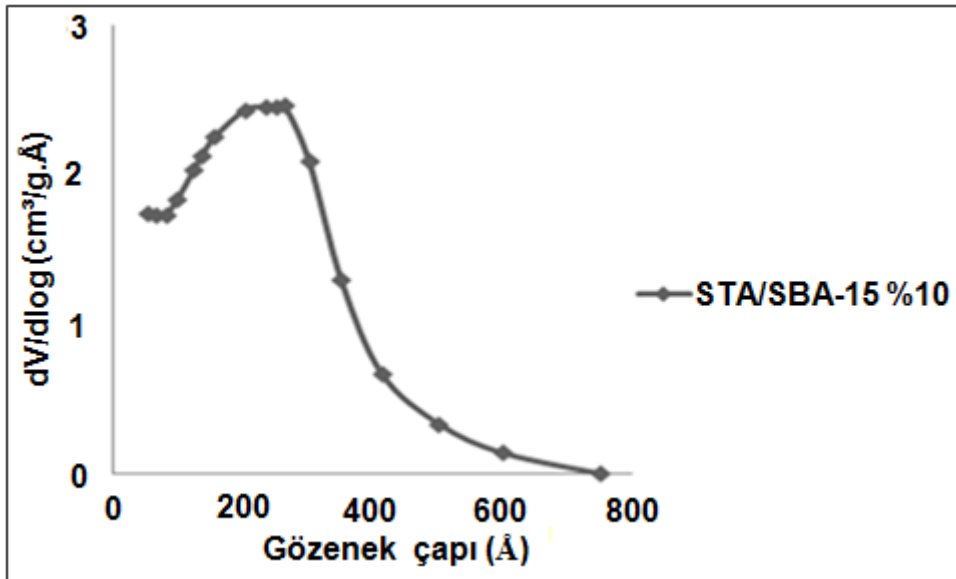


Şekil 8.16. STA/SBA-15 (W/Si: %10) katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5s).

Sentezlenen destek malzemelerinin ve katalizörlerin gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için Faas Correction; Harkins and Jura(BJH) metodu kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle hazırlanan katalizörlerin BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı %1,25-5 W/Si oranlarında sentezlenen katalizörler için SBA-15 ile karşılaştırmalı olarak Şekil 8.17'de, STA/SBA-15 (W/Si:% 10) katalizörünün BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı ise Şekil 8.18'de verilmiştir. Sonuçlar STA/SBA-15(W/Si:% 10) katalizörü hariç sentezlenen katalizörlerin eklenen madde miktarından bağımsız olarak mezogözenekli yapılarını koruduğunu göstermiştir.



Şekil 8.17. STA/SBA-15(W/Si: %1,25, 2,5, 5) katalizörlerinin karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı (Kalsinasyon: 350°C'de (1 °C/dk), 5 s).



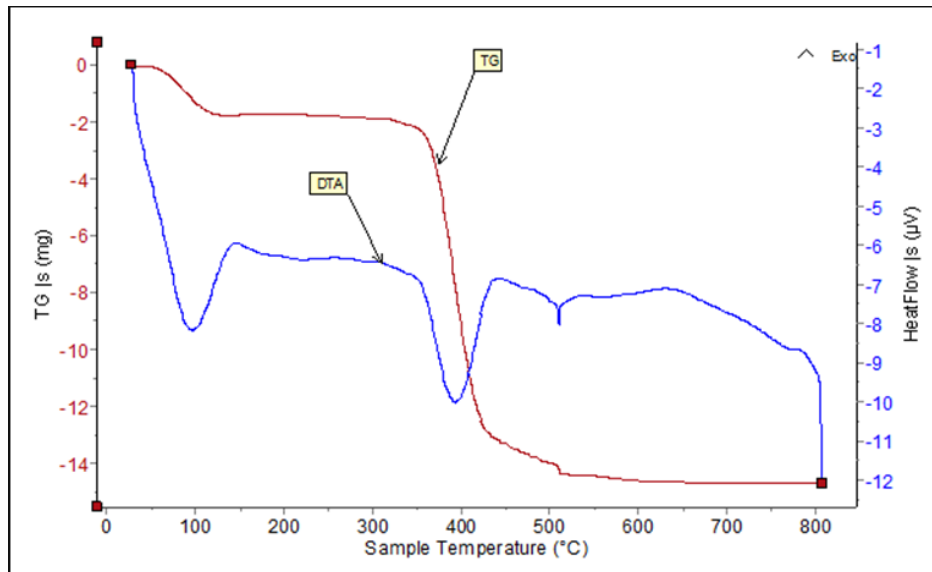
Şekil 8.18. STA/SBA-15 (W/Si: %10) katalizörünün BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı(Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).

Hidrotermal yöntemle sentezlenen destek maddesi ve katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 8.1'de verilmiştir. Fiziksel özelliklerin belirlenmesinde uygulanan hesaplama yöntemleri EK-1'de verilmiştir. Kütlece %1,25-2,5 W/Si oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörleri yüzey alanlarında artış gözlenmiştir. Bunun sebebinin STA'nın gözeneklere daha fazla dağılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 8.1. SBA-15 ve STA/SBA-15'in fiziksel özellikleri. Hesaplamalarda kullanılan denklemler EK- 1'de verilmiştir.

Destek maddesi ve katalizör	d(100) (Å)	Lattice Parametre "a"(Å)	Yüzey alanı (BET) m ² /g	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı "d _p " (Å)	Gözenek duvar kalınlığı "δ"
SBA-15	96	111	812	1,3	79	3,5
STA/SBA-15 %1,25	166	192	1093	1,4	49	14,6
STA/SBA-15 %2,5	111	128	879	1,3	75	5,7
STA/SBA-15 %5	474	548	663	1,1	91	48,2
STA/SBA-15 %10	264	305	658	1,9	129	18,3

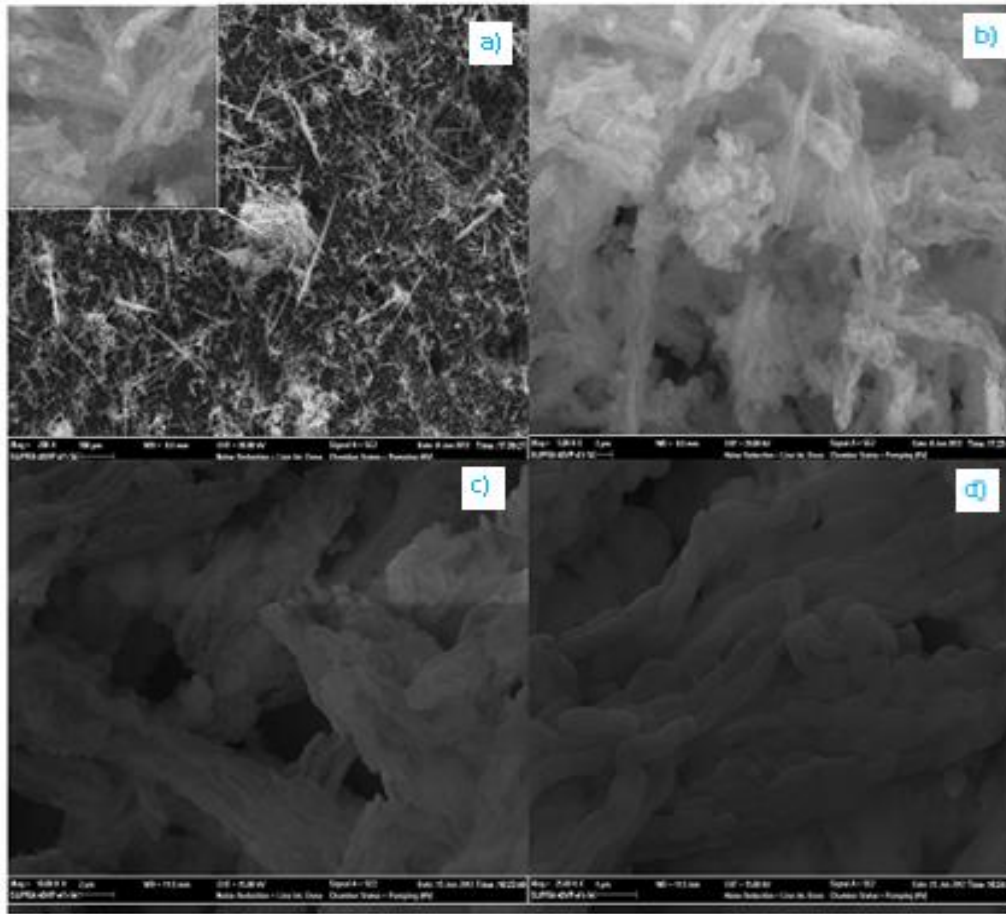
Kütlece %5 W/Si oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörü ile TGA/DTA analizi SETARAM LABSYS EVO cihazı ile 0-800°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş, analiz sonuçları Şekil 8.19 'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde katalizörün yapısında bulunan su moleküllerine bağlı olarak kütle kayıplarının olduğu gözlenmiştir. STA/SBA-15 katalizörünün TGA analiz sonucuna göre 60-200 °C sıcaklıkları arasında gözlenen kütle kayıpları STA'nın yapısındaki fiziksel ve kristal yapıdaki suyun uzaklaştırılmasına karşılık gelmektedir. Tepe noktası 460°C'de belirlenen DTA eğrisinden bu sıcaklıkta STA'nın metal oksitlere bozulduğu bir başka deyişle proton yapısını kaybettiği anlaşılmıştır [55,110-112].



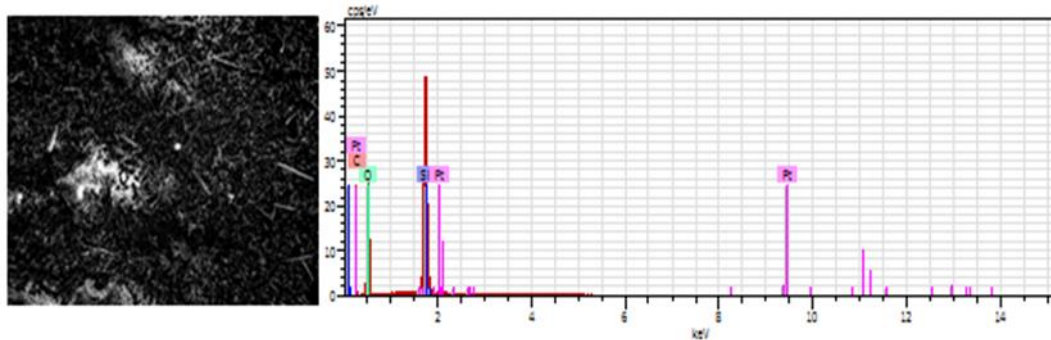
Şekil 8.19. STA/SBA-15 katalizörünün TG/DTA diyagramı(W/Si: %5).

Sentezi gerçekleştirilen destek maddesi ve katalizörlerin yüzey topografları ve kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi için SEM-EDX analizleri Bilecik şeyh Edebalı Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan Zeiss Supra VP 40 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen STA/SBA-15 ve STA/MCM-41 katalizörlerinin kalsinasyon öncesinde ve sonrasında SEM görüntüleri alınarak kalsinasyon sıcaklığının katalizörler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin kimyasal bileşenleri SEM-EDX analizleri ile belirlenmiştir. Katalizörler sentez öncesinde vakum altında platin ile kaplanarak elektriksel iletkenlikleri arttırılmış ve sentezler platin kaplanan örnekler ile gerçekleştirilmiştir.

Kalsine edilen SBA-15'e ait SEM görüntüleri sentezlenen maddenin düzenli ve hekzagonal yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Resim 8.1). 350°C'de kalsine edilen STA/SBA-15 katalizörler ile elde edilen SEM görüntülerinde temel moleküler yapının korunduğu görülmektedir. Bir başka deyişle STA eklenmesiyle katalizörün hekzagonal yapısında kayda değer bir değişiklik gözlenmemektedir. Katalizörlerin kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri ve sentezlenen katalizörlerin SEM/EDX sonuçları Resim 8.2-8.10'da verilmiştir. Doğrudan hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/SBA-15 katalizörlerinin EDX sonuçlarından belirlenen W/Si değerleri teorik olarak hesaplanan W/Si oranları ile karşılaştırmalı olarak izelge 8.2'de verilmektedir. Doktora alışması kapsamında eklenen aktif maddenin destek yüzeyinde dağılımının belirlenmesi amacıyla %1,25-10 W/Si oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlere ait SEM mapping görüntüleri Resim 8.11-14'de verilmiştir.



Resim 8.1. SBA-15 destek maddesinin SEM görüntüleri(Kalsinasyon: 540 °C'de (1 °C/dk), 5s).

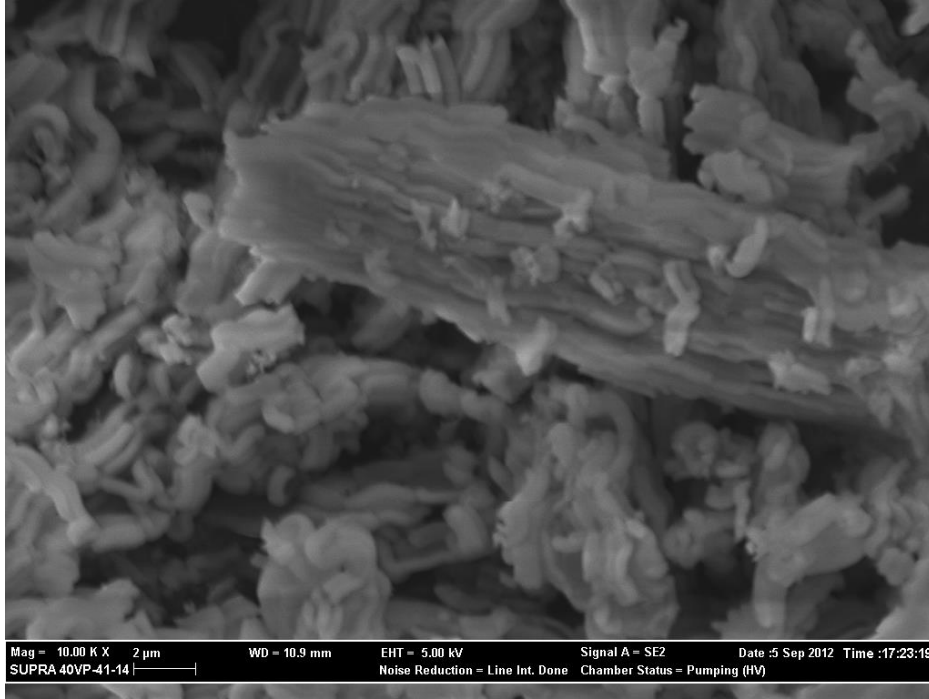


Acquisition Date:6/15/2012 4:18:00 PM HV:15.0kV Puls th.:8.92kcps
 ElANSeries unn. C norm. C Atom. C CompoundComp. Cnorm. Comp.
 CError(1Sigma)

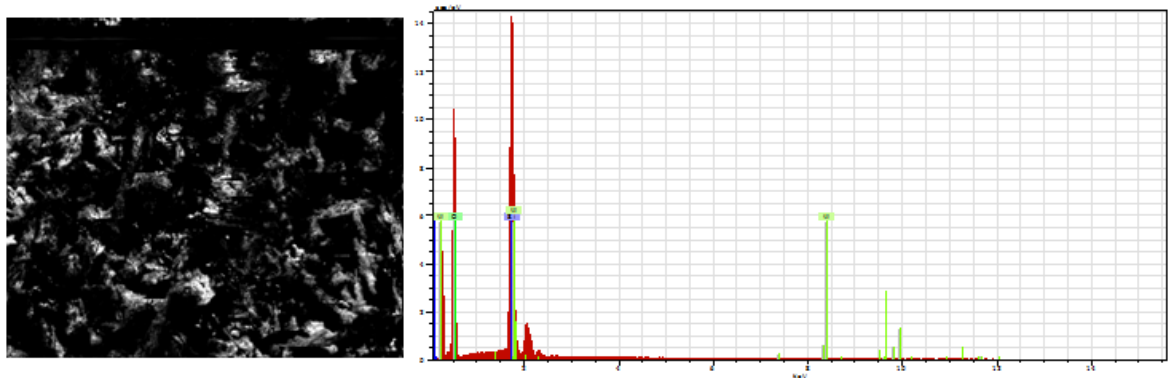
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]
Si 14	K-series	40.25	44.74	33.18	SiO2	95.71	86.12	1.70
Pt 78	M-series	3.86	4.29	0.46		4.29	3.86	0.18
C 6	K-series	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00
O 8	K-series	45.86	50.97	66.36		0.00	0.00	5.16

Total: 89.97 100.00 100.00

Resim 8.2. SBA-15 destek maddesinin SEM (100x) görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon: 540 °C'de (1 °C/dk), 5 s).



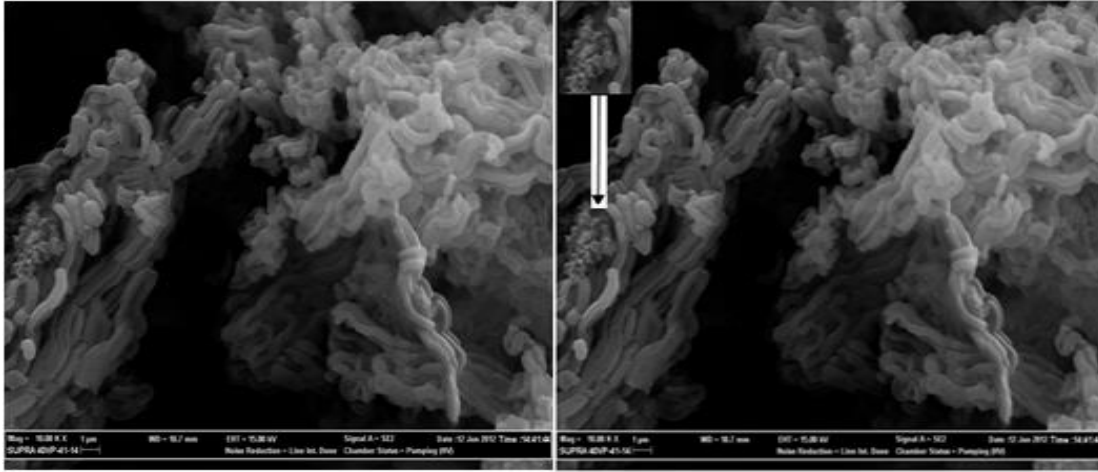
Resim 8.3. STA/SBA-15 (W/Si: %1,25) katalizörünün 10kx'deki SEM görüntüsü (Kalsinasyon: 350 °C'de(1 °C/dk), 5 s).



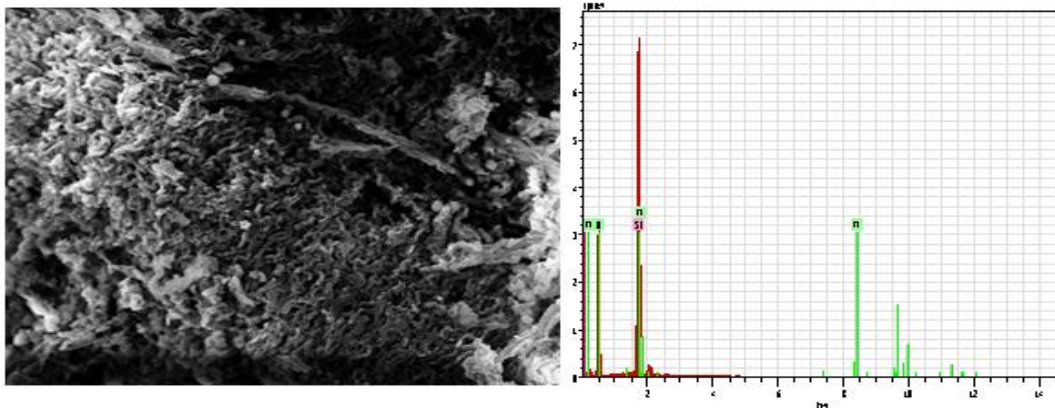
Acquisition Date:6/8/2012 5:07:33 PM HV:20.0kV Puls th.:2.61kcps

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	35.42	53.00	66.63		0.00	13.28
Silicon	31.08	46.52	33.32	SiO2	99.53	4.06
Tungsten	0.32	0.47	0.05		0.47	0.17
Total:	66.82	100.00	100.00			

Resim 8.4. STA/SBA-15 (W/Si: %1,25) katalizörünün 2kx'deki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).



Resim 8.5. STA/SBA-15 (W/Si: %2,5) katalizörünün 10kx'deki SEM görüntüsü (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).

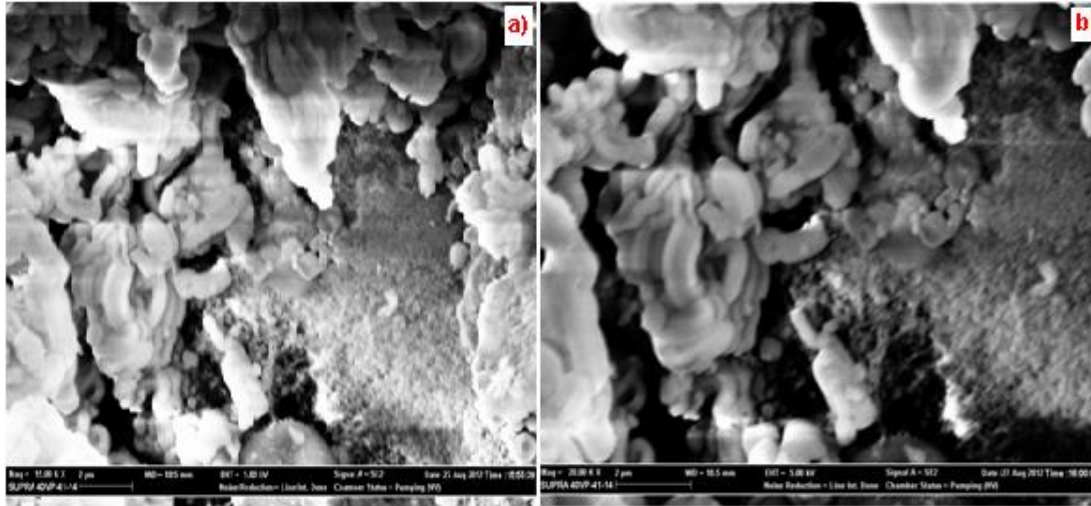


Acquisition Date:6/11/2012 5:38:00 PM HV:15.0kV Puls th.:1.30kcps El AN
 Series unn. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1
 Sigma)

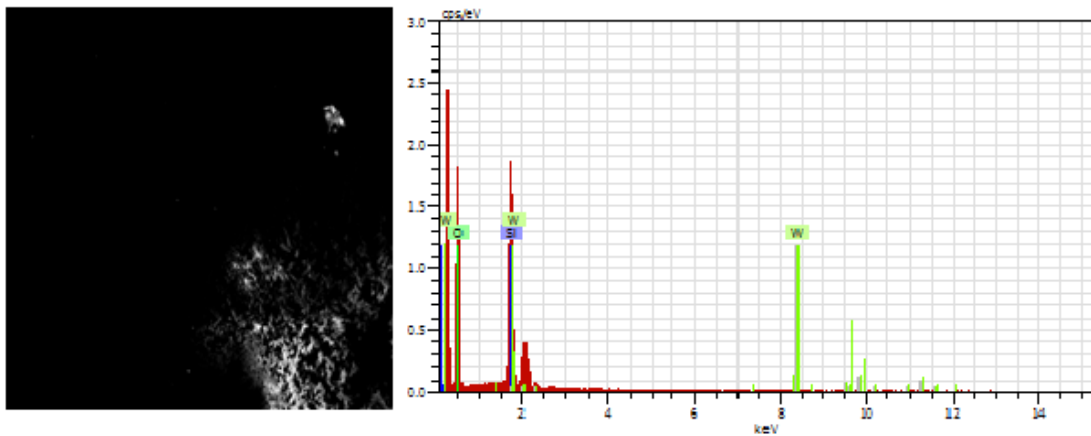
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]
Si	14 K-series	33.15	46.16	33.29	SiO2	98.75	70.93	1.41
W	74 L-series	0.89	1.25	0.14		1.25	0.89	0.16
O	8 K-series	37.77	52.59	66.58		0.00	0.00	4.90

Total:		71.82	100.00	100.00				

Resim 8.6. STA/SBA-15 (W/Si: %2,5) katalizörünün 3kx'deki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).



Resim 8.7. STA/SBA-15 (W/Si: %5) katalizörünün SEM (a) 10 kx b) 20kx görüntüleri (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).



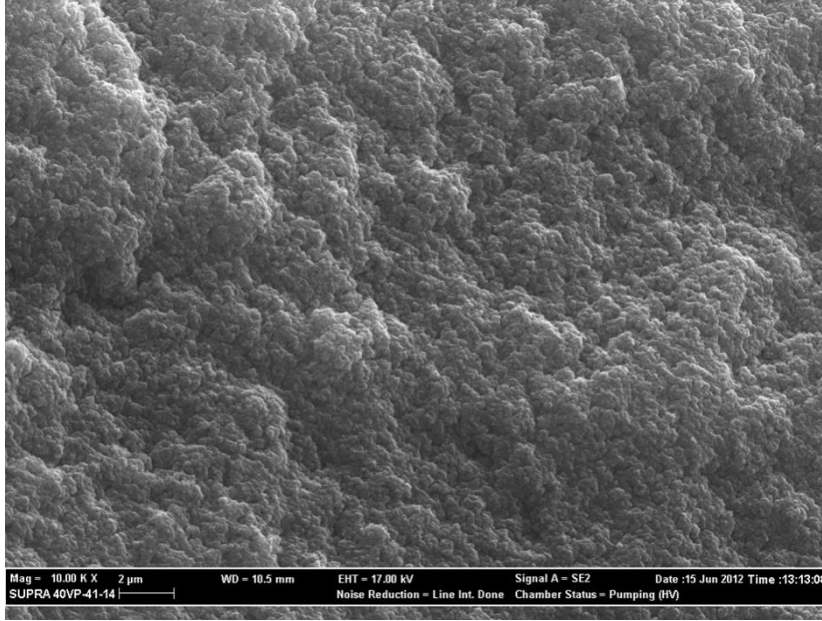
Spectrum: Acquisition

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
---------	---------------	----------------	----------------	----------	--------------------	------------------------

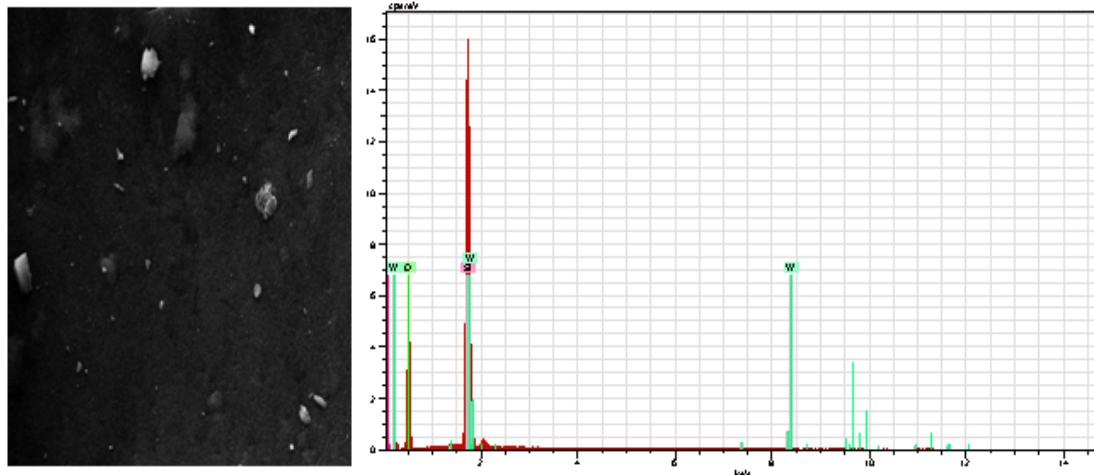
Oxygen	11.35	52.03	66.50		0.00	5.11
Silicon	9.96	45.67	33.25	SiO ₂	97.70	1.39
Tungsten	0.50	2.30	0.26		2.30	0.46

Total:	21.82	100.00	100.00			
--------	-------	--------	--------	--	--	--

Resim 8.8. STA/SBA-15 (W/Si: %5) katalizörünün 5kx'deki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).



Resim 8.9. STA/SBA-15 (W/Si: %10) katalizörünün 10 kx'deki SEM görüntüsü (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).

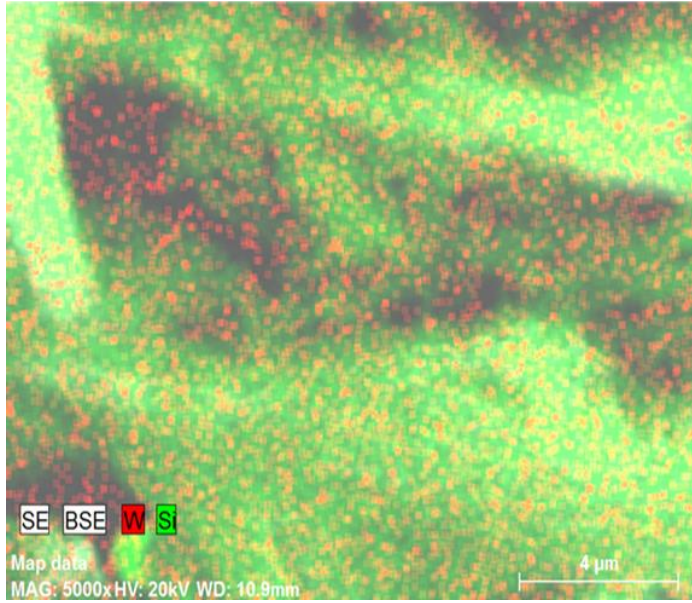


Acquisition Date:6/15/2012 1:45:48 PM HV:17.0kV Puls th.:7.89kcps
 El AN Series unn. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C
 Error (1 Sigma)

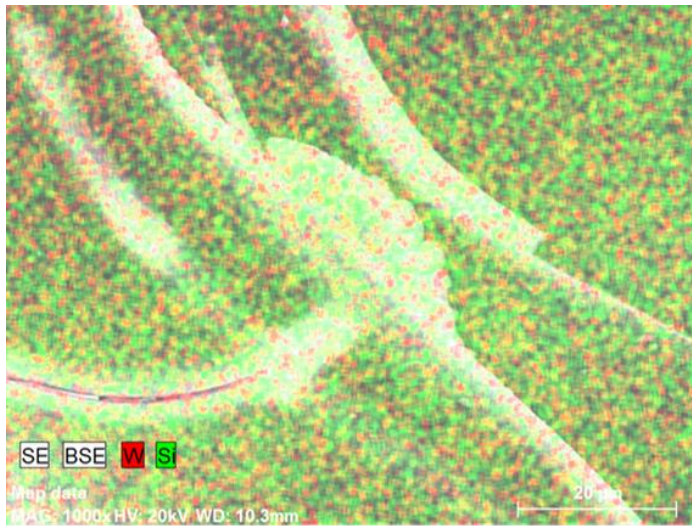
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]
Si 14 K-series	36.60	38.41	32.00	SiO2	82.18	78.29	1.56
Pt 78 L-series	12.18	12.79	1.53		12.79	12.18	0.52
W 74 L-series	3.67	3.86	0.49		3.86	3.67	0.18
N 7 K-series	1.12	1.18	1.97		1.18	1.12	0.33

Total:	95.27	100.00	100.00				

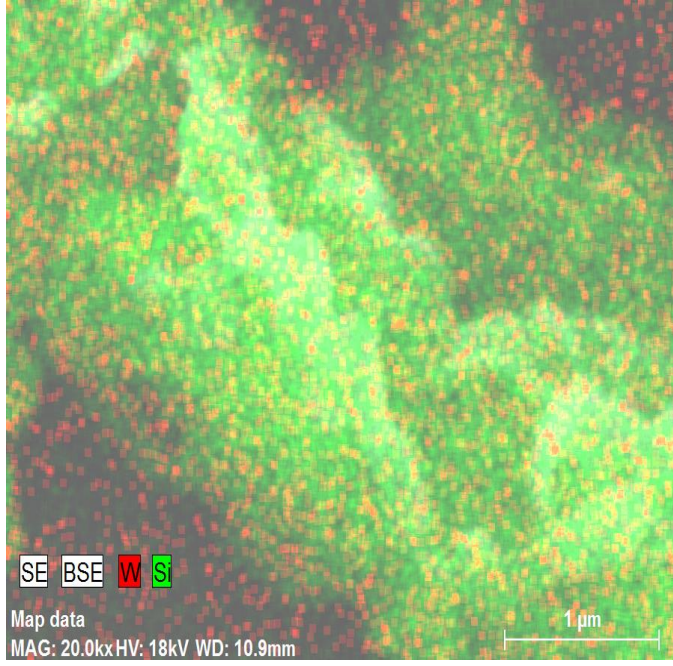
Resim 8.10. STA/SBA-15 (W/Si: %10) katalizörünün SEM (5kx) görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon: 350 °C'de (1 °C/dk), 5 s).



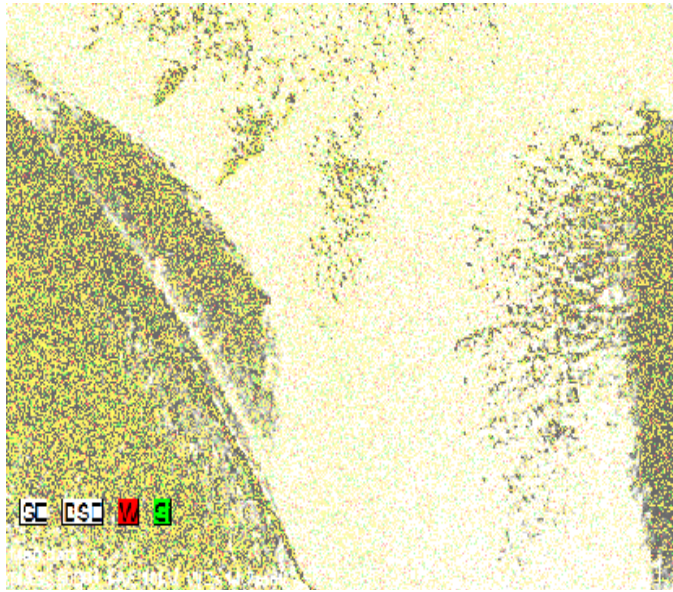
Resim 8.11. STA/SBA-15 (W/Si: %1,25) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.



Resim 8.12. STA/SBA-15 (W/Si: %2,5) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.



Resim 8.13. STA/SBA-15 (W/Si: %5) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.



Resim 8.14. STA/SBA-15 (W/Si: %10) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.

Çizelge 8.2. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/SBA-15 katalizörlerinin EDX sonuçlarına göre elde edilen W/Si değerleri.

STA/SBA-15	Element	Atom(%)	Kütlece(%)	W/Si(%)
STA/SBA-15 %1,25*	W	0,47	0,32	1,0
	Si	46,52	31,02	
STA/SBA-15 %2,5*	W	1,25	0,89	2,6
	Si	46,16	33,15	
STA/SBA-15 %5*	W	2,30	0,5	5,02
	Si	45,67	9,96	
STA/SBA-15 %10*	W	3,86	3,67	10,02
	Si	38,41	36,60	

*W/Si oranları

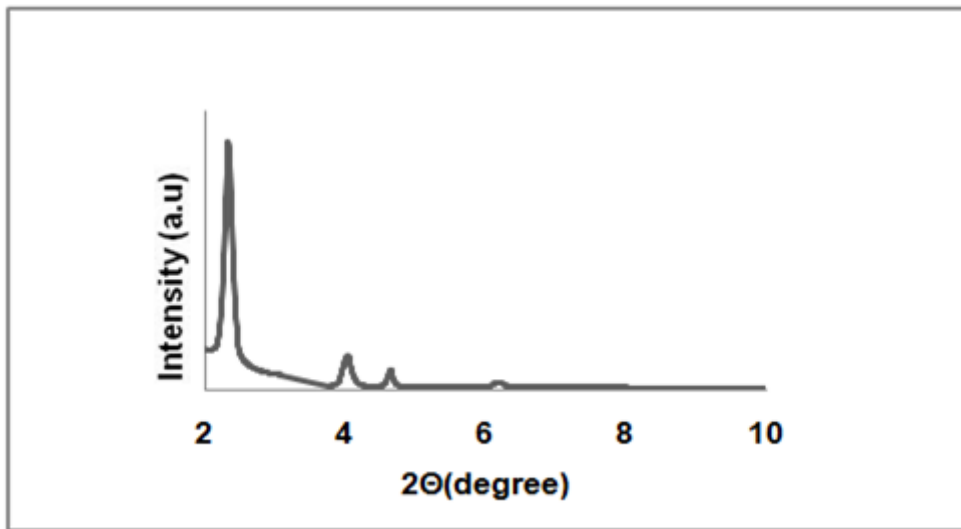
Doğrudan hidrotermal yöntem ile sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerinde teorik olarak eklenen W miktarları sırasıyla: 0,01986, 0,039725, 0,07945, 0,1589 g olarak hesaplanmıştır. EDX analizleri sonucunda W değerleri 0,01636, 0,04131, 0,07977, 0,15922 g olarak belirlenmiştir. Bu sonuçtan sentez yönteminin başarılı olduğu ve sentez sırasında aktif madde kayıplarının ihmal edilebilir düzeyde olduğu anlaşılmaktadır. EDX analizlerinde W/Si oranlarının bölgesel (spektral) olarak belirlendiği göz önüne alındığında sentez sırasında STA'nın destek yüzeyinde homojen dağılım yaptığı ve belli bir bölgede birikim yapmayıp yapının tamamına homojen olarak dağıldığı anlaşılmıştır. Resim 8.11-14'de verilen STA/SBA-15 katalizörlerine ait mapping görüntüleri aktif maddenin katalizör genelinde homojen dağıldığını doğrulamıştır.

8.2. Etil Asetat Reaksiyonu Öncesinde MCM-41 ve STA/MCM-41 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

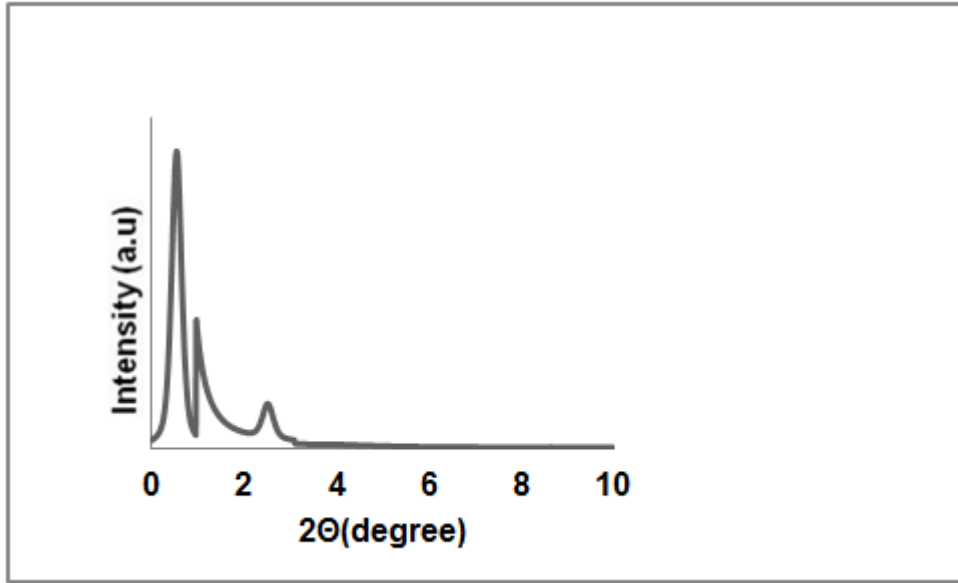
MCM-41 ve STA/MCM-41 katalizörlerine ait XRD diyagramları Şekil 8.20-8.24'de verilmiştir. MCM-41'in XRD analizi ile 2,34, 4,03, 4,64 ve 6,19° değerlerinde elde edilen pikler sırasıyla (100), (110), (200) ve (210) yansımalarına karşılık gelmektedir. Elde edilen pik değerleri MCM-41'in düzenli hekzagonal yapıda olduğunu göstermiştir (Şekil 8.20) [16, 23,113, 114]. STA/MCM-41 katalizörlerine

ait XRD analizleri incelendiğinde (100) yansımalarına ait 2θ değerlerinin artan STA oranına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Katalizörlere ait pik şiddetleri incelendiğinde artan STA miktarına bağlı olarak bir azalma görülmüştür. (100) yansımalarına ait pik değerlerinin daha yüksek 2θ değerlerine kayması MCM-41 yapısında yer alan silanol gruplarının kondenzasyonuna bağlıdır [115]. STA miktarının artması ile pik şiddetlerinde görülen azalma destek yapısında bozulmaların olduğunu göstermektedir [115-117]. Katalizör yapısında meydana gelen bozulmanın aktif madde STA ile destek maddesi yapısındaki silikat arasında hidrotermal sentez sırasında meydana gelen etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 8.20-8.23) [116,117] .

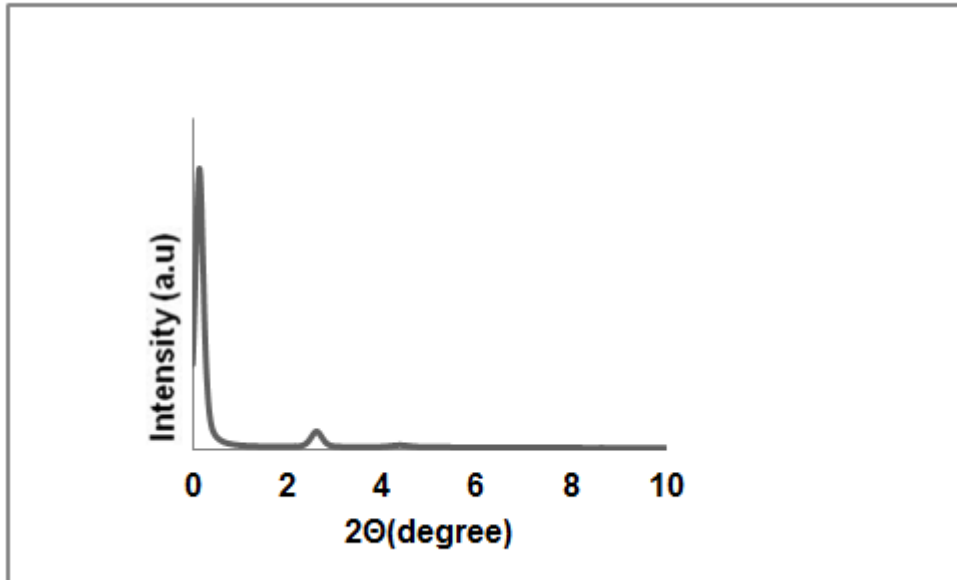
STA/MCM-41 katalizörlerine ait yüksek açı XRD değerleri incelendiğinde %2,5 W/Si yükleme oranından itibaren STA'ya ait kristal fazların varlığı görülmüştür. Bir başka deyişle STA/MCM-41 katalizörlerinde aktif madde söz konusu yükleme oranından itibaren gözenek çeperlerinde birikmektedir. SBA-15 ile karşılaştırıldığında MCM-41'in gözenek boyutunun küçük olması daha yüksek oranda STA'nın gözenek içine girmesini engellediği anlaşılmaktadır (Şekil 8. 24) [9, 11, 91, 92].



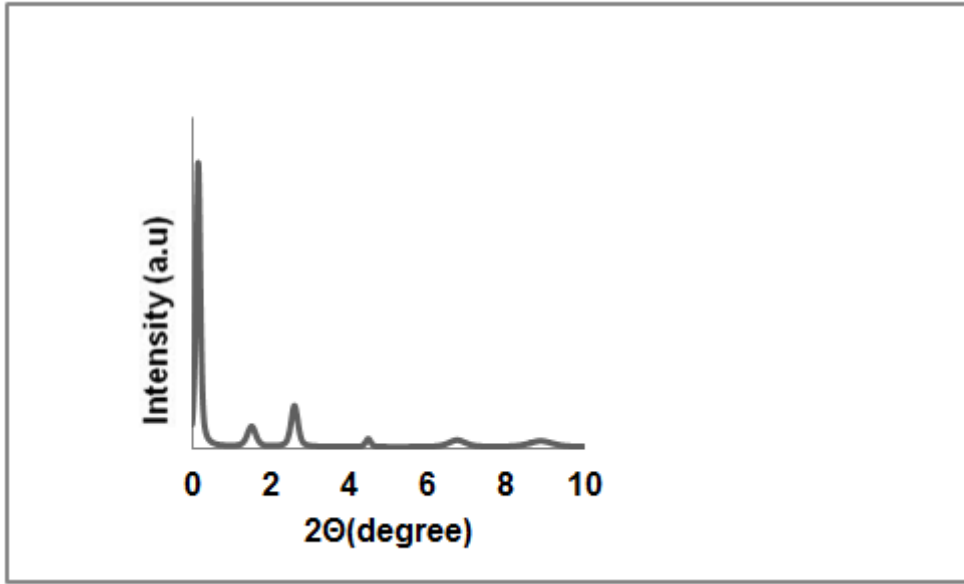
Şekil 8.20. MCM-41 destek maddesine ait XRD kırınım diyagramları
(Kalsinasyon: 550°C (1 °C/dk), 6 s).



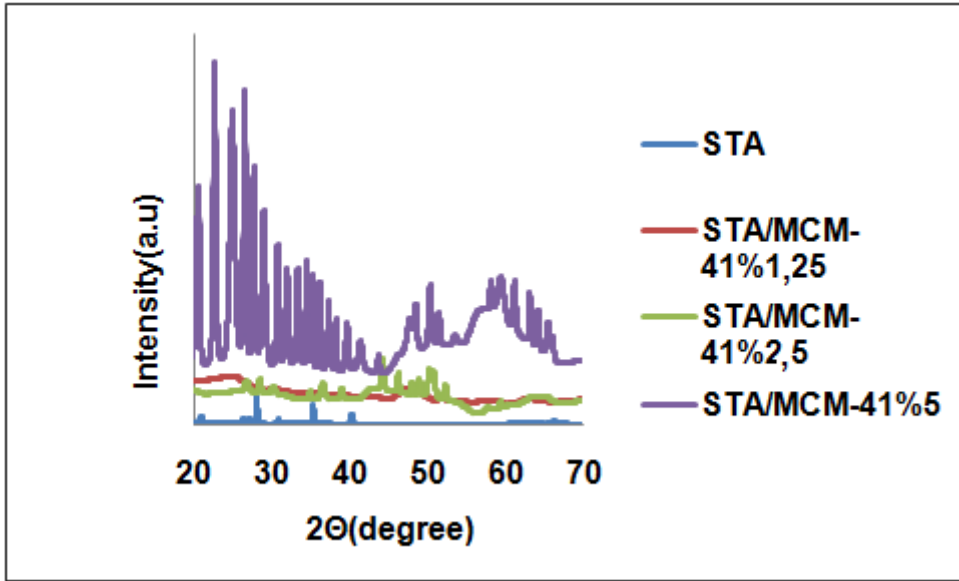
Şekil 8.21. STA/MCM-41 (W/Si: %1,25) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları
(Kalsinasyon: 350°C (1 °C/dk), 6 s).



Şekil 8.22. STA/MCM-41 (W/Si: %2,5) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları
(Kalsinasyon: 350°C (1 °C/dk), 6 s).



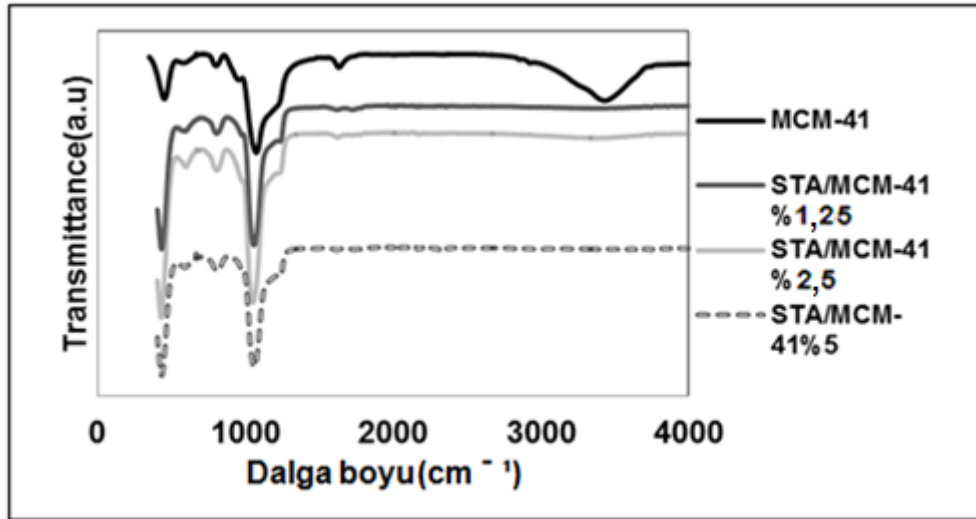
Şekil 8.23. STA/MCM-41 (W/Si: %5) katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C (1 °C/dk), 6 s).



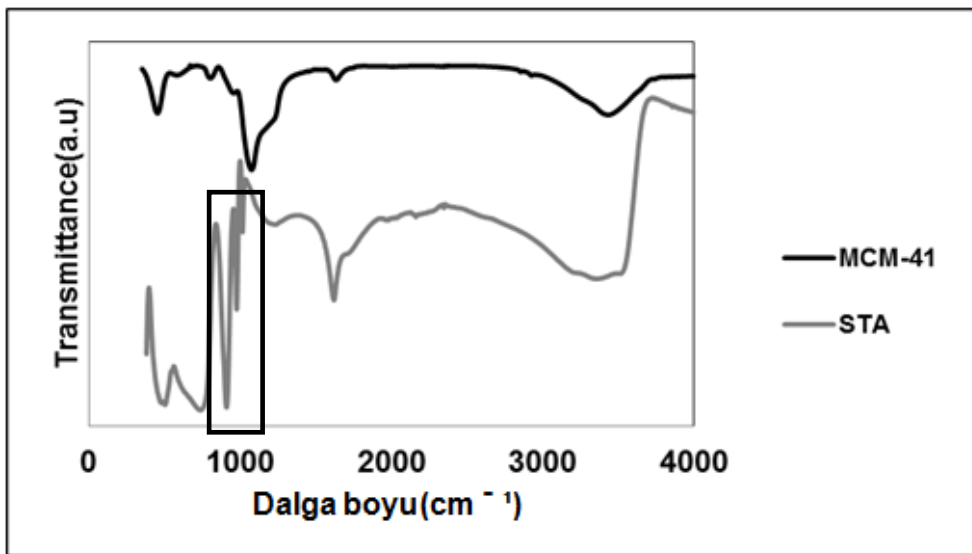
Şekil 8.24. STA ve STA/MCM-41 (W/Si: %1,25- 5) katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 350°C (1 °C/dk), 6 s).

STA/MCM-41 katalizörüne (W/Si:%1,25-5) ait FT-IR analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki Perkin Elmer marka IR cihazında; ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği kullanılarak 4000-380 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde

eklenen STA miktarından bağımsız olarak tüm katalizörlerde aynı spektrumların gözleendiği görülmüştür. Analiz sonuçları STA ile karşılaştırıldığında STA'nın yapısındaki 916, 979 cm^{-1} değerlerinde belirlenen W-O_b-W, W-O_d yapıları ile 1017 cm^{-1} değerinde gözlenen Si-O-Si yapısının, STA/MCM-41 katalizörüne ait 802 ve 1075 cm^{-1} değerlerinde elde edilen Si-O-Si yapıları ile aynı bölgede yer aldığı görülmüştür. Bir başka deyişle Si ve W yapılarını belirleyen temel pikler üst üste gelmektedir (Şekil 8.25,26). Bu nedenle STA/MCM-41 katalizörlerinde STA'nın söz konusu yükleme oranlarında FT-IR analizi ile tanımlanması mümkün olmamıştır [89,113].

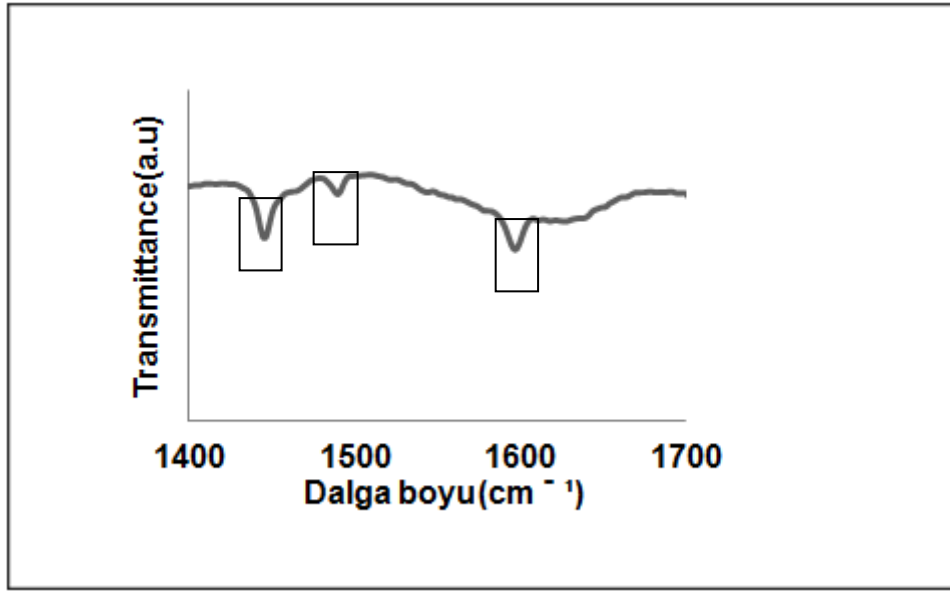


Şekil 8.25. MCM-41 ve STA/MCM-41 katalizörlerine ait FT-IR analizleri.

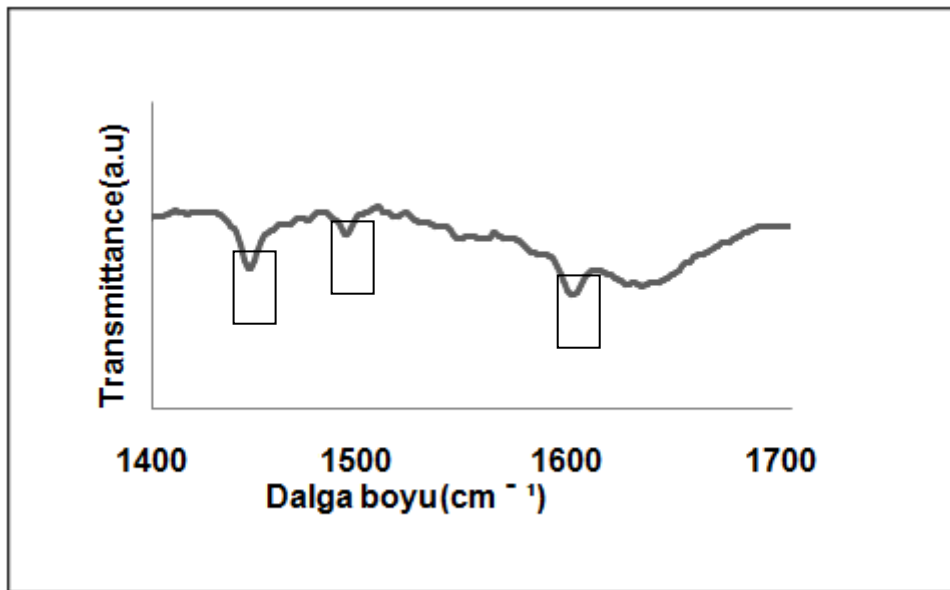


Şekil 8.26. MCM-41 ve STA katalizörüne ait FT-IR analizleri.

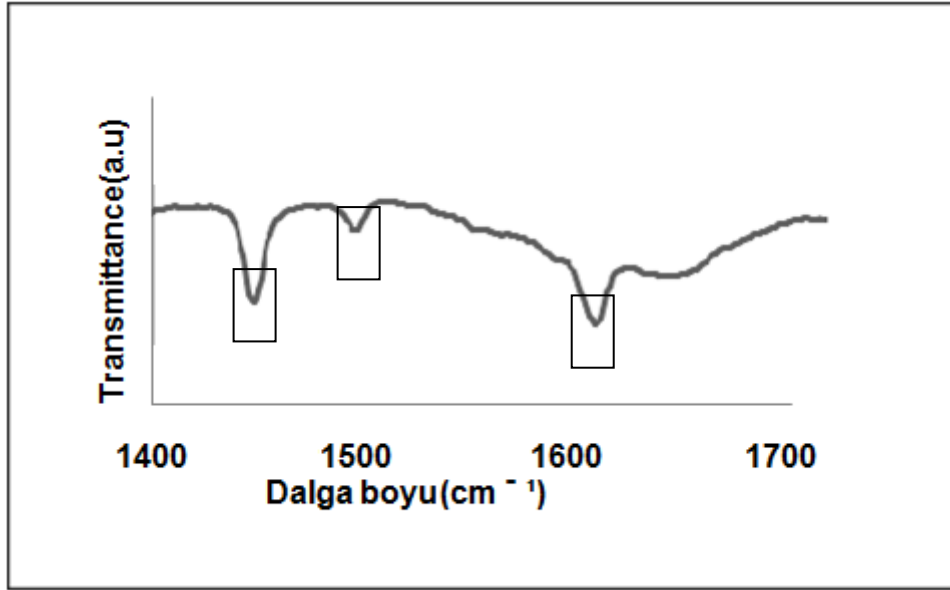
Katalizörlerin asidik bölgelerinin tanımlanması için gerçekleştirilen DRIFT analizleri sonucunda 1400-1700 cm^{-1} dalga boyları arasında aktif madde yapısına ait Lewis ve Bronsted asit bölgeleri tanımlanmıştır (Şekil 8.27-29). Analiz sonucuna göre 1441, 1591 cm^{-1} dalga boylarında elde edilen pikler katalizör yapısındaki Lewis ve Bronsted asit bölgelerine karşılık gelmektedir. 1485 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen pik değeri ise katalizör yapısında fiziksel olarak adsorplanan piridini göstermektedir [17, 94, 95].



Şekil 8.27. STA/MCM-41 (W/Si: %1,25) katalizörünün DRIFT spektrumu.

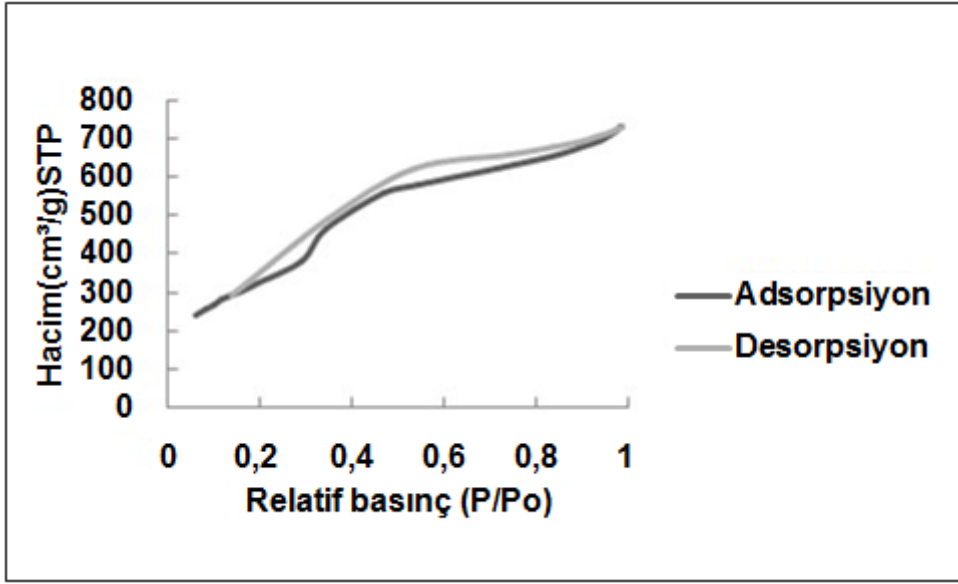


Şekil 8.28. STA/MCM-41 (W/Si: %2,5) katalizörünün DRIFT spektrumu.

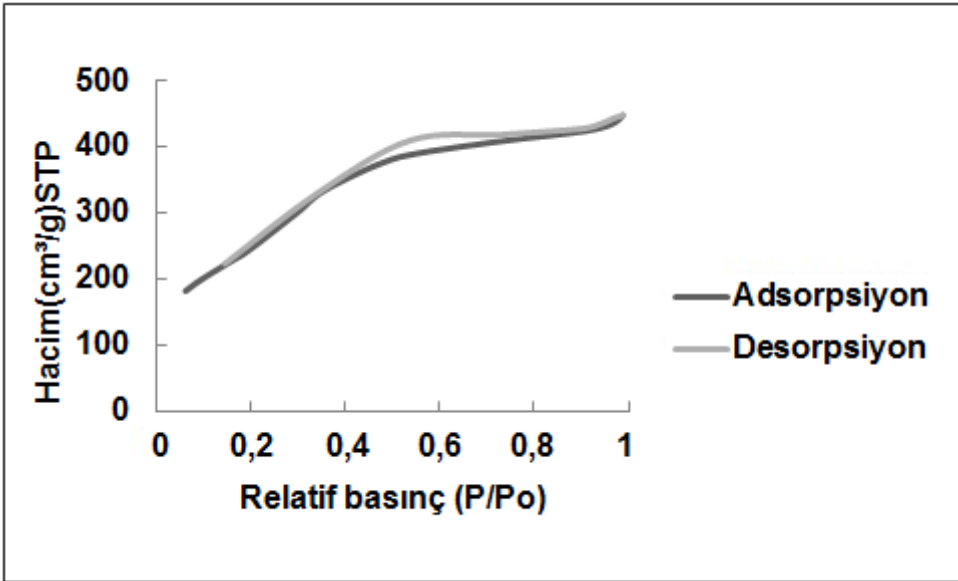


Şekil 8.29. STA/MCM-41 (W/Si: %5) katalizörünün DRIFT spektrumu.

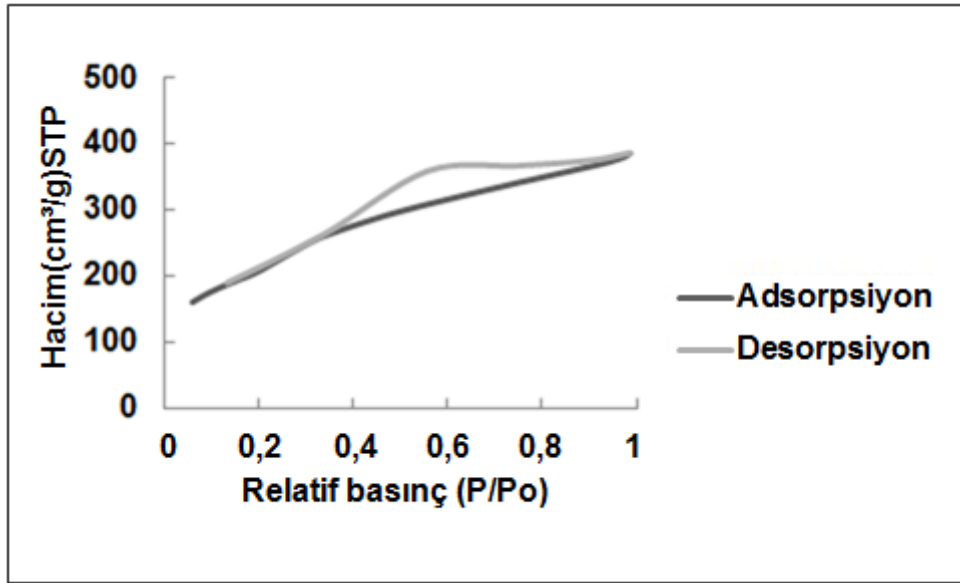
MCM-41 ve W/Si: %1,25-5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerine ait yüzey alanları, adsorpsiyon/desorpsiyon davranışları ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi amacıyla BET ve BJH metodları kullanılarak analizler Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan ASAP2020 Micromeritics cihazı ile gerçekleştirilmiştir. MCM-41 ve STA/MCM-41 katalizörlerine ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi eklenen aktif madde miktarından bağımsız olarak IV. Tip izoterm eğrisine uygun olduğu görülmüştür. Katalizör sentezi sırasında eklenen aktif madde miktarına bağlı olarak adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi değişikliği gözlenmemesinin, sentez sırasında yeterli miktarda STA'nın gözenek içlerine girmek yerine gözenek etrafında birikim yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 8.30-8.34).



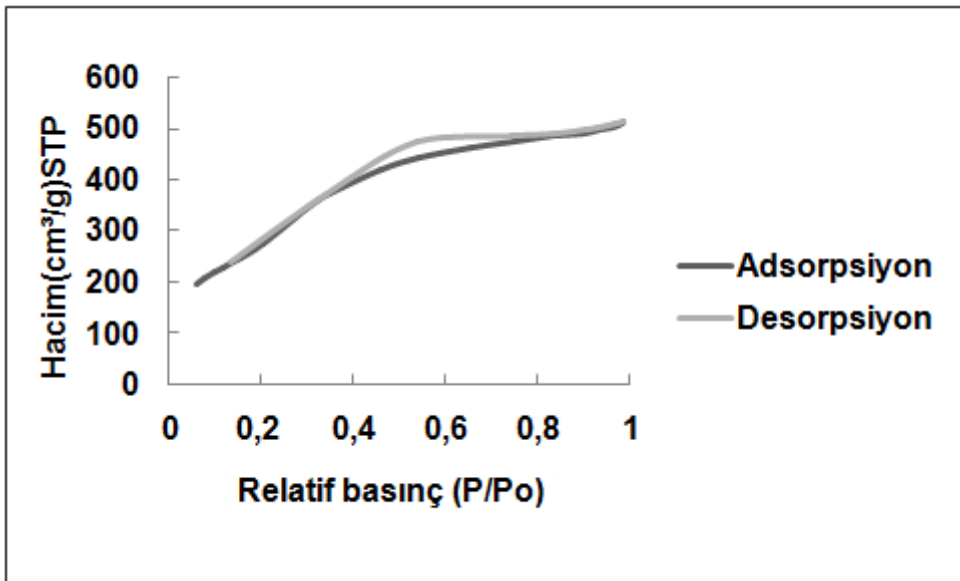
Şekil 8.30. MCM-41 destek maddesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.



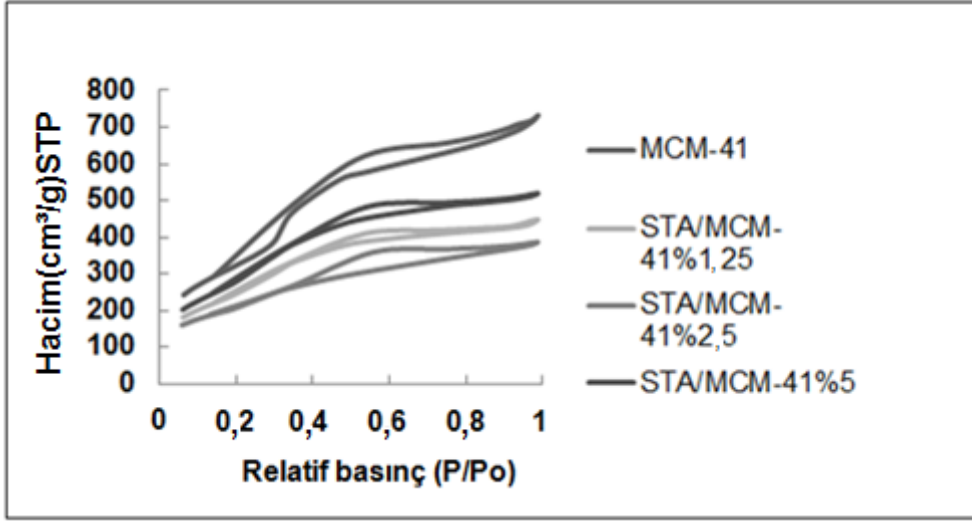
Şekil 8.31. STA/MCM-41 (W/Si: %1,25) katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.



Şekil 8.32. STA/MCM-41 (W/Si: %2,5) katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.

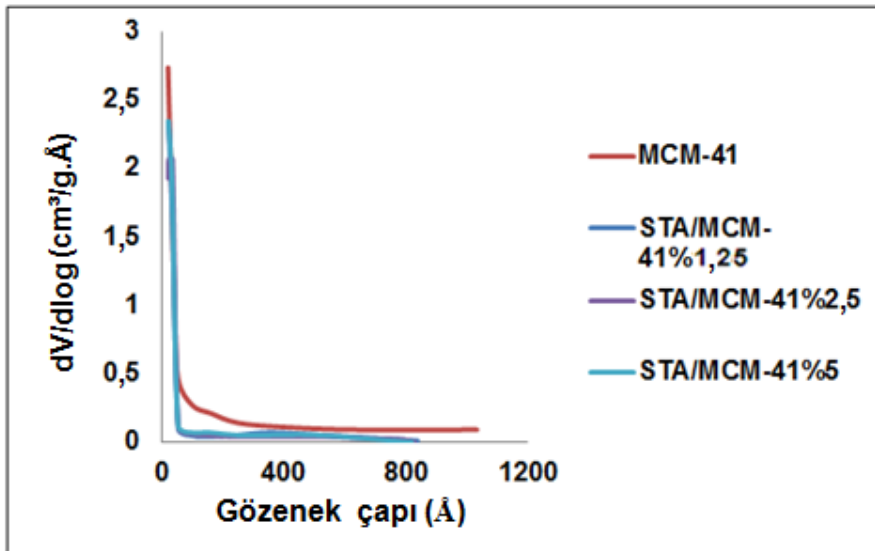


Şekil 8.33. STA/MCM-41 (W/Si: %5) katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.



Şekil 8.34. STA/MCM-41(W/Si: %1,25-5) katalizörlerinin karşılaştırmalı N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.

MCM-41 ve STA/MCM-41 katalizörlerine ait gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için Faas Correction; Harkins and Jura (BJH) metodu kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle hazırlanan katalizörlerin BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı %1,25-5 W/Si oranlarında sentezlenen katalizörler için karşılaştırmalı olarak Şekil 8.33'de verilmiştir. Sonuçlar sentezlenen katalizörlerin eklenen madde miktarından bağımsız olarak mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



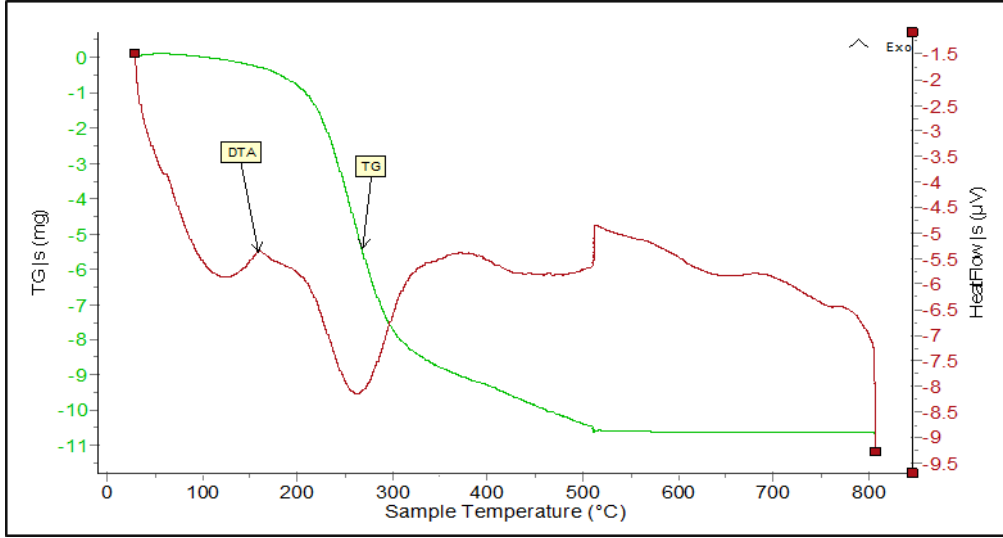
Şekil 8.35. STA/MCM-41 (W/Si: %0,625-5) katalizörlerinin karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı.

Çizelge 8.3. MCM-41 ve STA/ MCM-41katalizörlerinin fiziksel özellikleri.
Hesaplamalarda kullanılan denklemler EK -5’de verilmiştir.

Destek maddesi ve katalizör	d(100) (Å)	Lattice Parametre "a"(Å)	Yüzey alanı (BET) m ² /g	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı "d _p "(Å)	Gözenek duvar kalınlığı "δ"
MCM-41	38,7	43,5	1185,3	1,24	29	1,58
STA/ MCM-41%1,25	178,3	205,9	901,4	0,80	28	17,68
STA/ MCM-41 %2.5	586,9	677,7	629,8	0,54	30	64,90
STA/ MCM-41 %5	566,6	654,2	654,8	0,90	27	62,85

Hidrotermal yöntemle sentezlenen destek maddesi ve katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 8.3’ de verilmiştir. Yüzey alan değerlerinde STA eklenmesine bağlı olarak gözlenen azalma beklenen bir sonuçtur. Gözenek çaplarında, eklenen STA miktarı ile önemli bir değişikliğin olmaması STA’nın gözenek içine girmedikini göstermektedir. Gözenek duvar kalınlıkları karşılaştırıldığında eklenen STA miktarına bağlı olarak önemli oranda artış görülmektedir. Bu sonuç STA’nın gözenek etrafında birikim yaptığını göstermektedir. Fiziksel özellikleri hesaplama yöntemi EK-1’de verilmiştir.

STA/MCM-41(W/Si:%2,5) katalizörünün sıcaklığa karşı kütle kayıplarının ve kalsinasyonunun gerçekleştirileceği en yüksek sıcaklık değerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen DTA analizi sonucunda, tepe noktası 84°C ve 130°C olarak belirlenen iki ayrı bölgede katalizöre eklenen aktif madde STA’nın yapısında bulunan suyun uzaklaştığı belirlenmiştir. DTA analiz sonuçları tepe noktası 520°C olarak belirlenen üçüncü bir bozulma bölgesini göstermektedir. Söz konusu bölgede STA’nın proton yapısının tamamen bozulduğu anlaşılmaktadır [55,110-112]. TG/DTA analiz sonuçları Şekil 8.36’da verilmiştir.



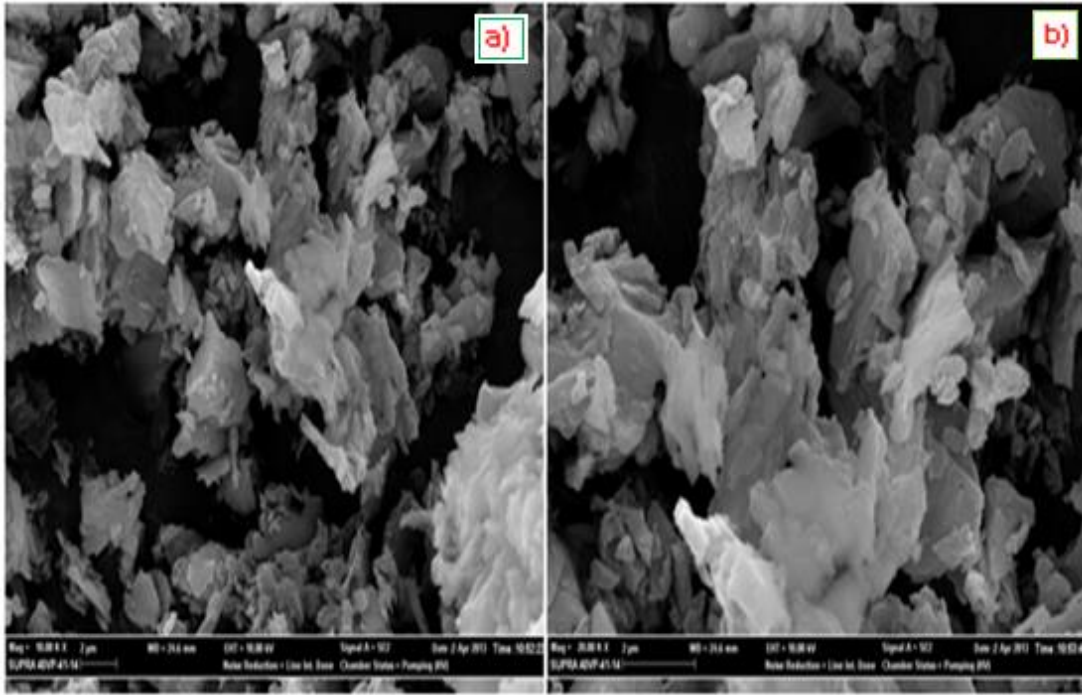
Şekil 8.36. STA /MCM-41 (W/Si: %2.5) katalizörünün TG/DTA diyagramı.

MCM-41 ve STA/MCM-41 katalizörlerinin yüzey topografileri ve kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi için SEM-EDX analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan Zeiss SupraVP 40 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin kalsinasyon öncesinde ve sonrasında SEM görüntüleri alınarak kalsinasyon sıcaklığının katalizörler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalizörler sentez öncesinde vakum altında platin ile kaplanarak elektriksel iletkenlikleri artırılmış ve sentezler platin kaplanan örnekler ile gerçekleştirilmiştir.

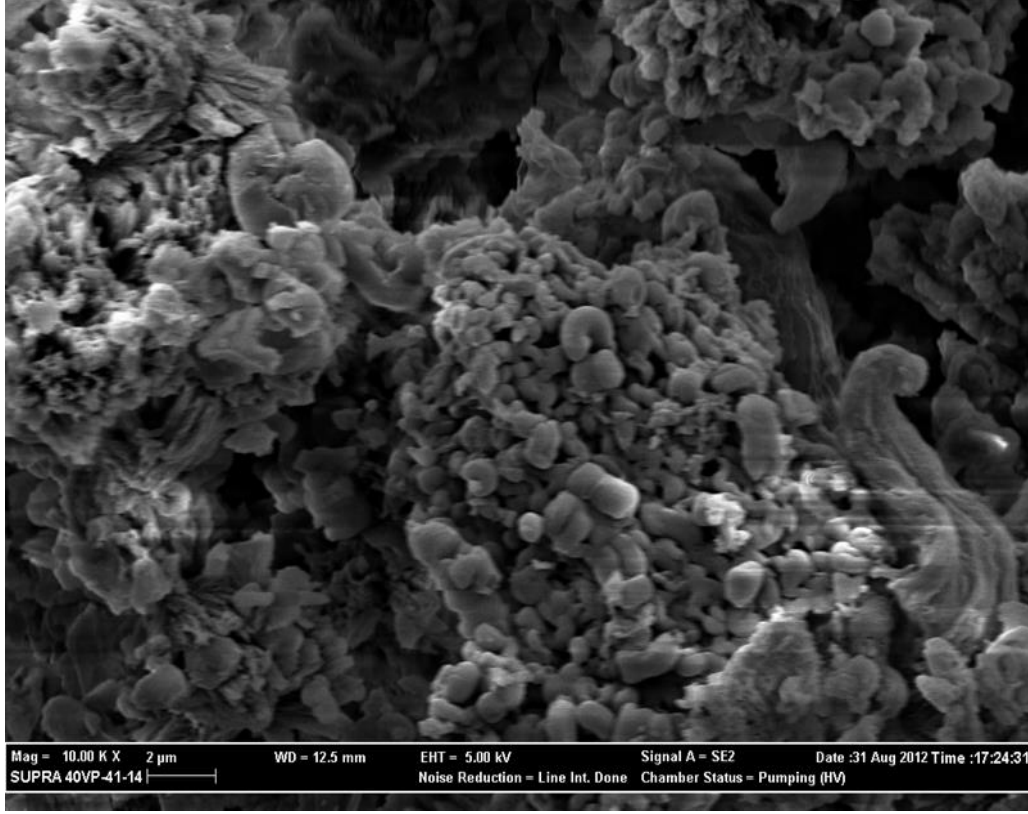
Direk hidrotermal yöntemle sentezlenen MCM-41 destek maddesi ve STA/MCM-41 (W/Si:%1,25-5) katalizörlerine ait SEM görüntüleri Resim 8.15-21’de verilmiştir. SEM görüntüleri destek maddesi MCM-41’in düzenli ve simetrik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. STA/MCM-41 katalizörlerinin SEM görüntülerinden destek maddesinin moleküler konfigürasyonunda değişiklik olmadığı görülmektedir. Sentezlenen katalizörlerin EDX analiz sonuçları Çizelge 8.4’de ve Resim 8.22-24’de verilmiştir. MAPPING analiz sonuçları Resim8.25-27’de görülmektedir.

Doğrudan hidrotermal yöntem ile sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerinde teorik olarak eklenen W miktarları sırasıyla: 0,0812, 0,1624, 0,3248, g olarak hesaplanmıştır. EDX analizleri sonucunda W değerleri 0,0611, 0,1631, 0,2227g olarak belirlenmiştir. Elde edilen EDX analiz sonuçlarına göre, sentez yönteminin

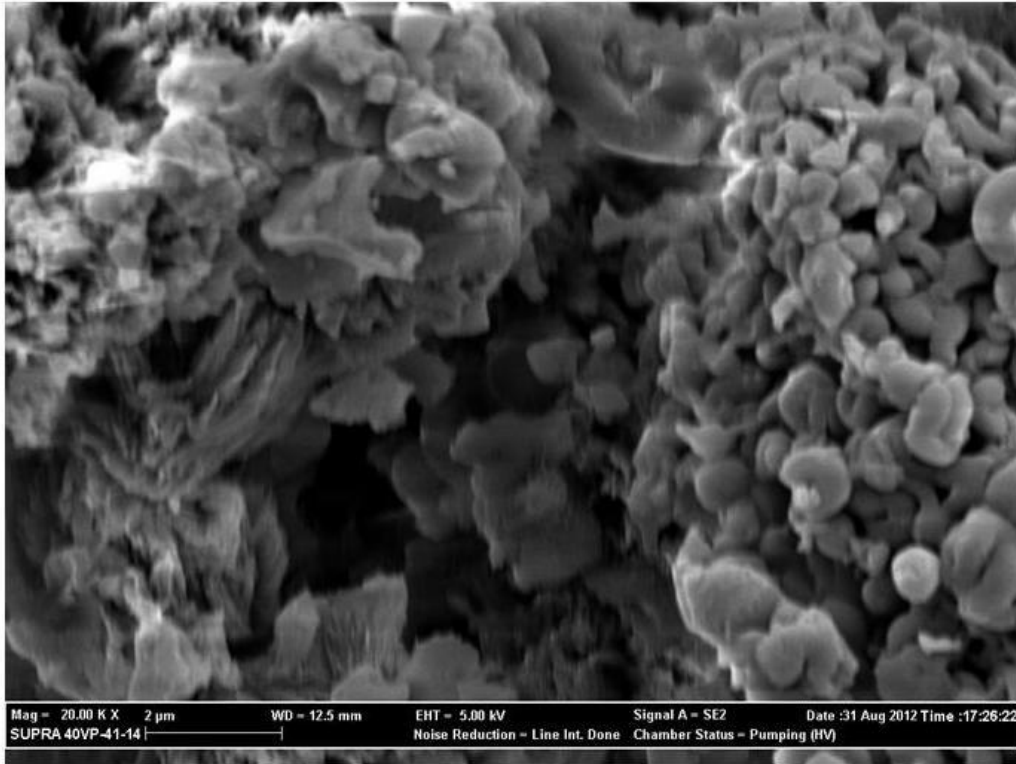
başarılı olduğu ve sentez sırasında aktif madde kayıplarının ihmal edilebilir düzeyde olduğu anlaşılmaktadır. EDX analizlerinde W/Si oranlarının bölgesel (spektral) olarak belirlendiği göz önüne alındığında sentez sırasında STA'nın destek yüzeyinde homojen dağılım yaptığı ve belli bir bölgede birikim yapmayıp yapının tamamına homojen olarak dağıldığı anlaşılmıştır. Resim 8.15-21'de verilen STA/MCM-41 katalizörlerine ait mapping görüntüleri aktif maddenin katalizör genelinde homojen dağıldığını doğrulamıştır Resim (8.25-27).



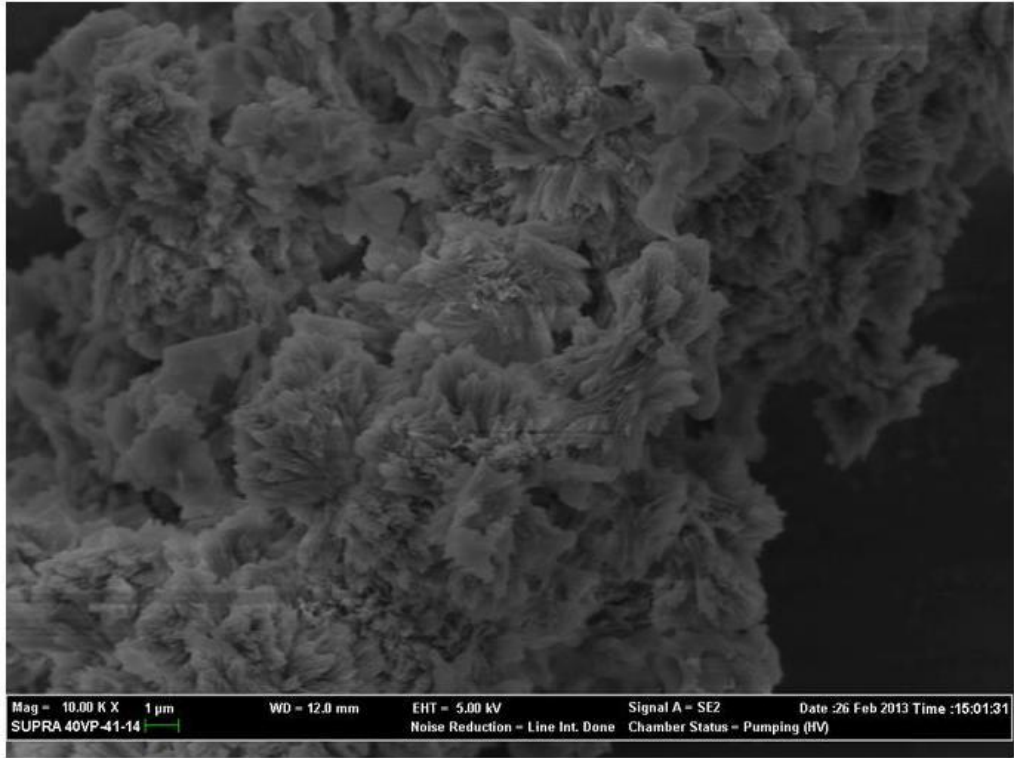
Resim 8.15. a) MCM-41'in 10 kx'deki b) MCM-41'in 20 kx'deki SEM görüntüleri.



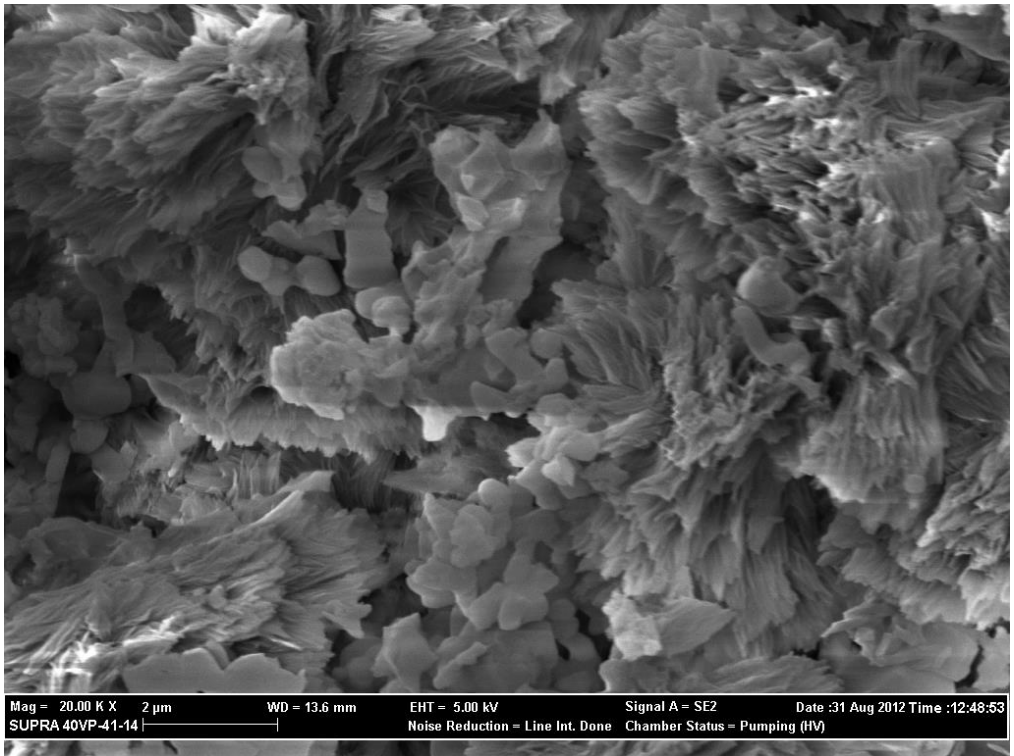
Resim 8.16. STA/MCM-41'in (W/Si: %1,25) 10'kx'deki SEM görüntüsü.



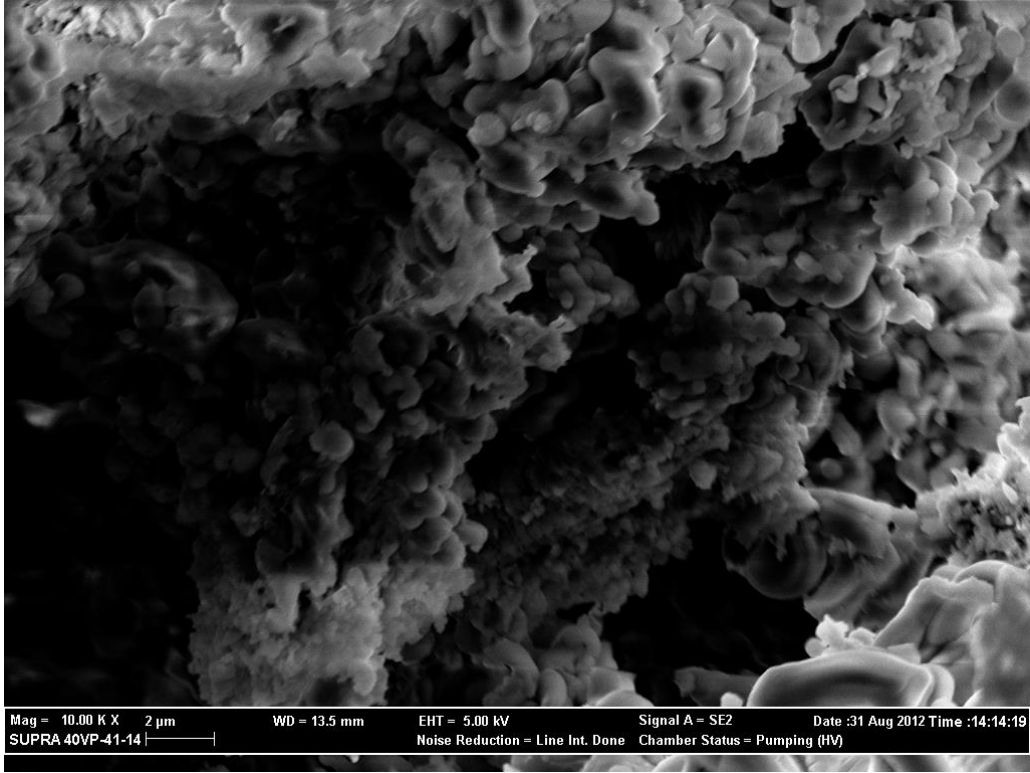
Resim 8.17. STA/MCM-41'in (W/Si: %1,25) 20 kx'deki SEM görüntüsü.



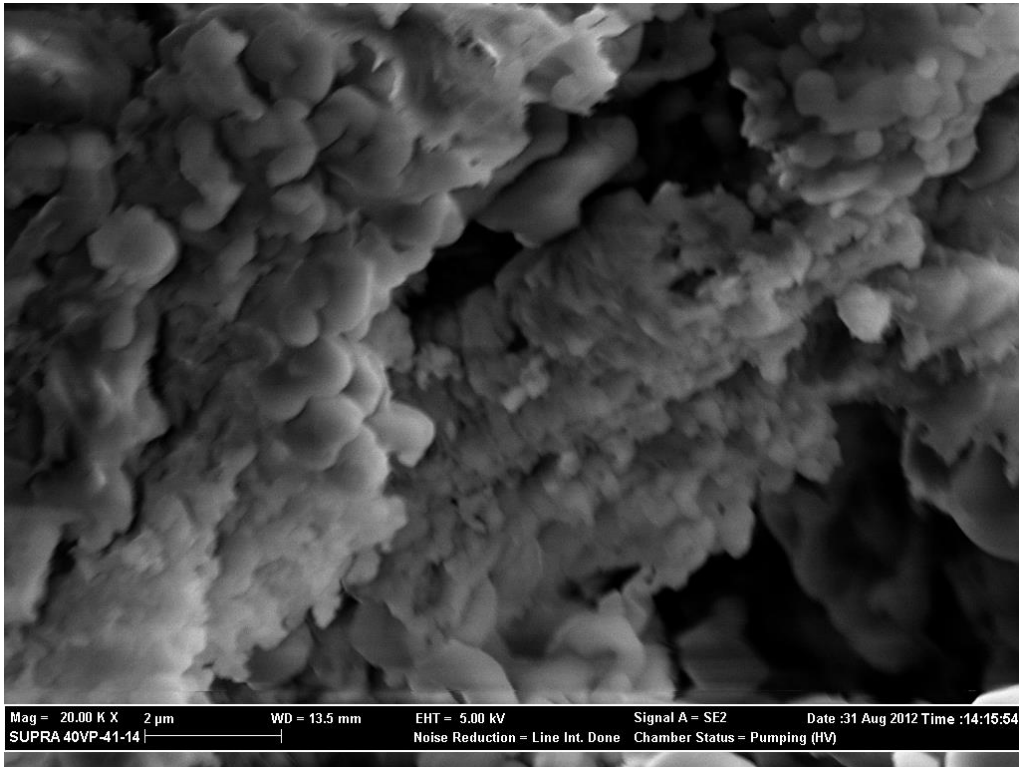
Resim 8.18. STA/MCM-41'in (W/Si: %2,5) 10 kx'deki SEM görüntüsü.



Resim 8.19. STA/MCM-41'in (W/Si: %2,5) 20 kx'deki SEM görüntüsü.



Resim 8.20. STA/MCM-41'in (W/Si: %5) 10 kx'deki SEM görüntüsü.

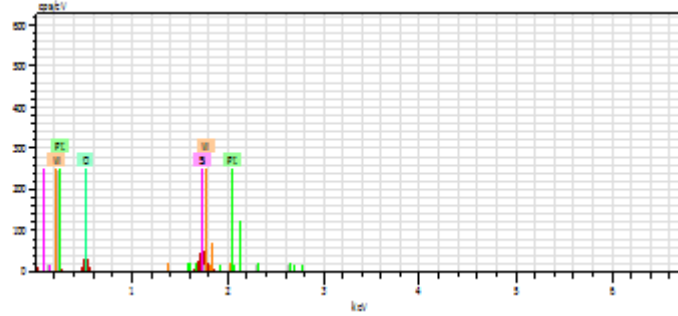
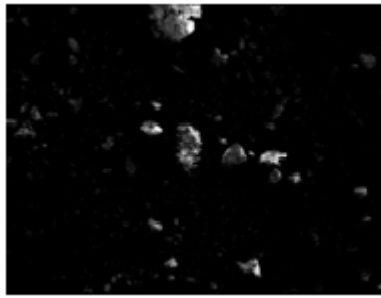


Resim 8.21. STA/MCM-41'in (W/Si: %5) 20 kx'deki SEM görüntüsü.

Çizelge 8.4. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/MCM-41 katalizörlerinin EDX sonuçlarına göre elde edilen W/Si değerleri.

STA/SBA-15	Element	Atom(%)	Kütlece(%)	W/Si(%)
STA/ MCM-41%1,25*	W	0,05	0,34	0,94
	Si	33,24	36,3	
STA/ MCM-41%2,5*	W	0,11	0,68	2,26
	Si	32,98	30,04	
STA/ MCM-41%5*	W	0,19	1,43	3,20
	Si	33,22	38,46	

*W/Si oranları

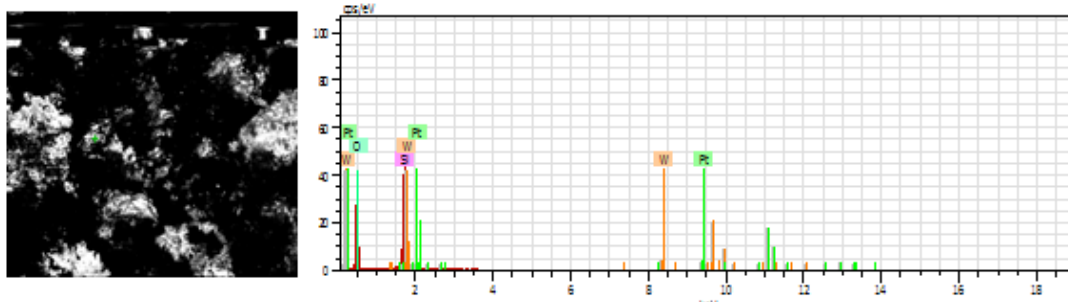


Spectrum: Acquisition

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. C [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	41.36	51.82	66.48		0.00	14.16
Silicon	36.30	45.48	33.24	SiO2	97.30	4.60
Tungsten	0.34	0.42	0.05		0.42	0.22
Platinum	1.81	2.27	0.24		2.27	0.32

Total:	79.82	100.00	100.00			

Resim 8.22. STA/MCM-41 (W/Si: %1,25) katalizörünün SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.



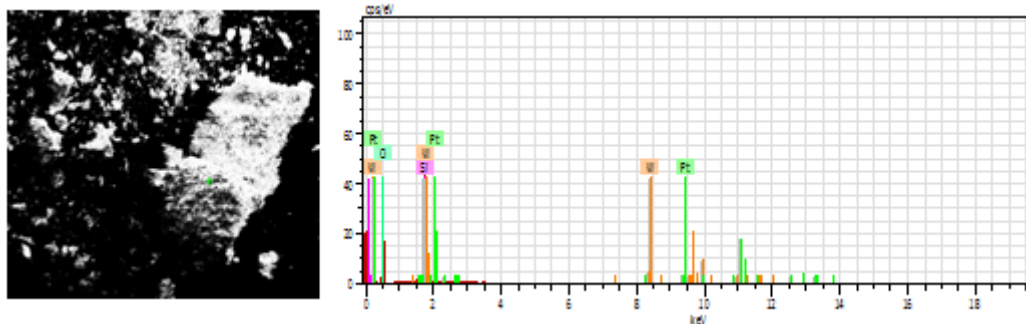
Acquisition Date:8/31/2012 12:56:07 PM HV:15.0kV Puls th.:9.14kcps

El AN Seriesunn. C norm. C Atom. C CompoundComp. C norm. Comp. C Error
(1 Sigma)

		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]
Si 14 K-series	30.04	42.38	32.98	SiO2	90.66	64.28	1.28	
Pt 78 M-series	5.94	8.38	0.94		8.38	5.94	0.26	
W 74 L-series	0.68	0.96	0.11		0.96	0.68	0.10	
O 8 K-series	34.23	48.28	65.96		0.00	0.00	3.89	

Total:	70.90	100.00	100.00					

Resim 8.23. STA/MCM-41 (W/Si: %2,5) katalizörünün SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.



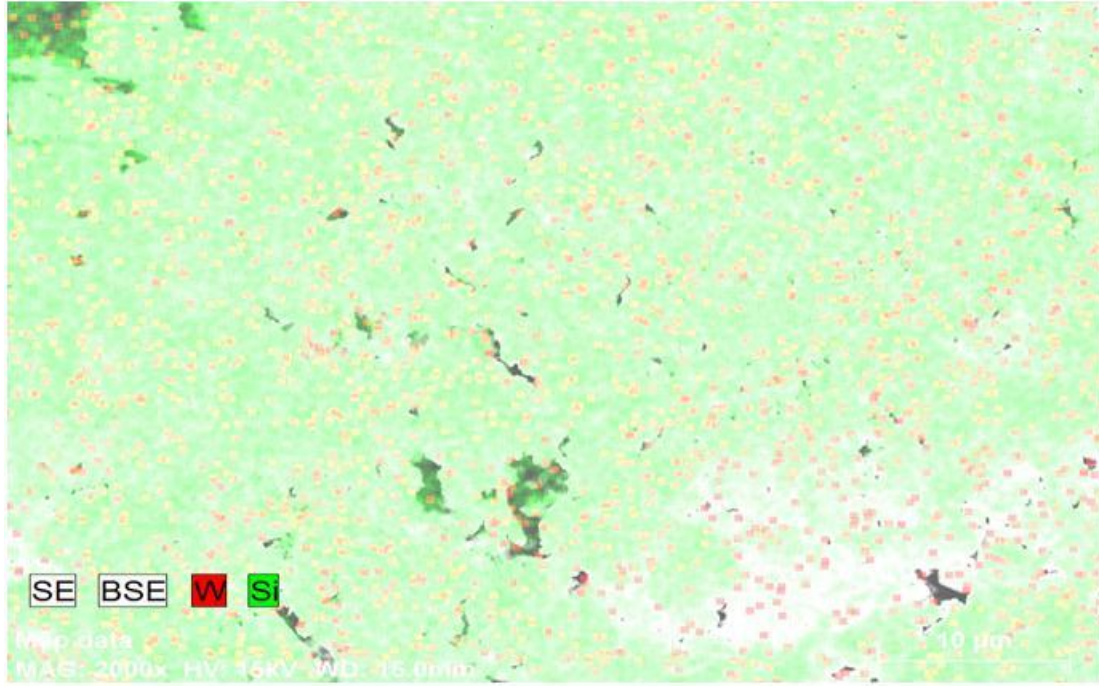
Acquisition Date:8/31/2012 2:34:33 PM HV:15.0kV Puls th.:7.99kcps

El AN Seriesunn. C norm. C Atom. C CompoundComp. C norm. Comp. C Error
(1 Sigma)

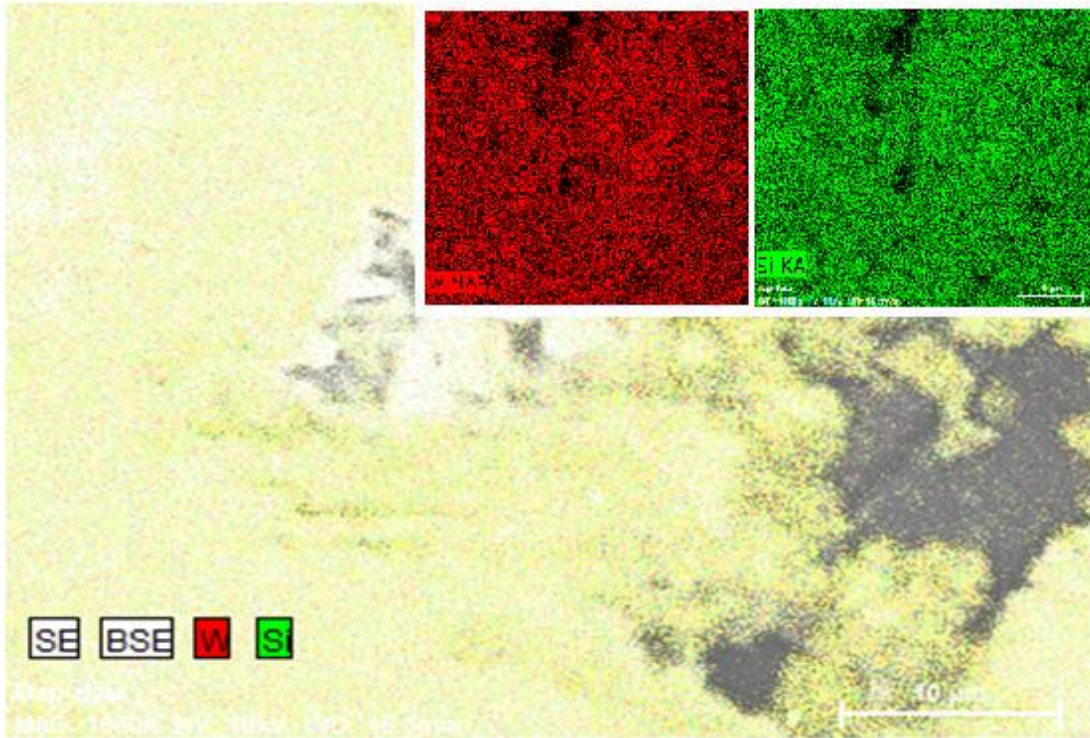
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]
Si 14 K-series	38.46	45.25	33.22	SiO2	96.81	82.29	1.62	
W 74 L-series	1.43	1.68	0.19		1.68	1.43	0.14	
Pt 78 M-series	1.28	1.51	0.16		1.51	1.28	0.09	
O 8 K-series	43.82	51.56	66.43		0.00	0.00	5.15	

Total:	85.00	100.00	100.00					

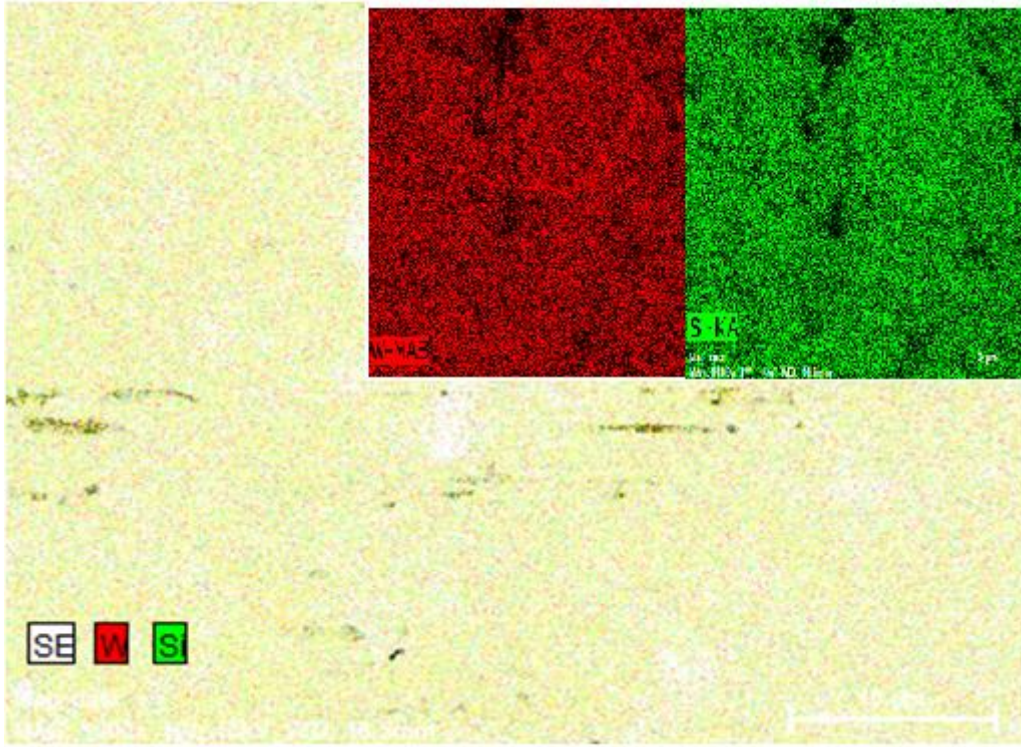
Resim 8.24. STA/MCM-41 (W/Si:%5) katalizörünün SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.



Resim 8.25. STA/MCM-41 (W/Si: %1,25) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.



Resim 8.26. STA/MCM-41 (W/Si: %2,5) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.

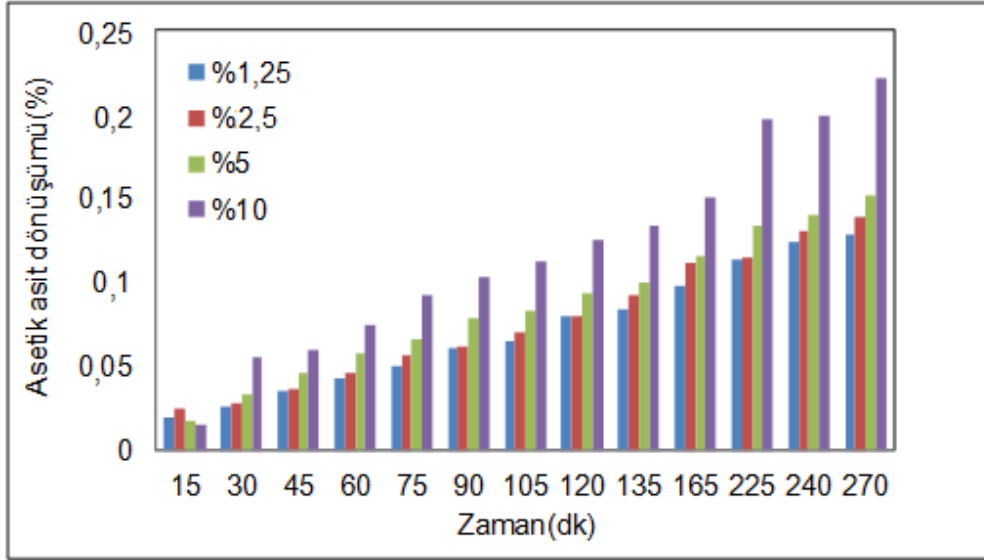


Resim 8.27. STA/MCM-41 (W/Si: %5) katalizörünün SEM mapping görüntüsü.

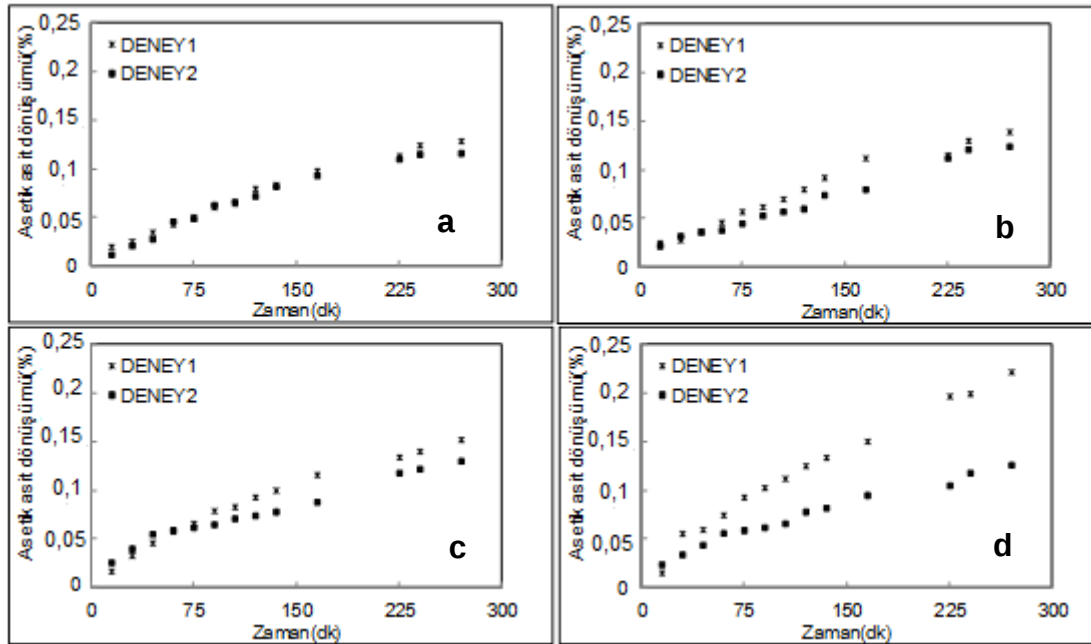
8.3. STA/SBA-15 Katalizörleri Varlığında Etil Asetat Reaksiyonu

Doktora çalışması kapsamında kütlece %1,25-10 W/Si oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörleri ile etil asetat reaksiyonu geri soğutuculu bir reaktörde 343 K sıcaklık ve 0,4 g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 270 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyon deney sonuçları Şekil 8.37’de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde artan STA miktarına bağlı olarak asetik asit dönüşüm değerlerinde artış gözlenmektedir. En yüksek dönüşüm değerine W/Si: %10 oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörü ile ulaşılmıştır. 270 dakikanın sonunda dönüşüm değeri %22 olarak belirlenmiştir. STA/SBA-15 katalizörleri etil asetat sentezi sonrasında reaksiyon ortamından alınarak yıkanmış, kurutulmuş ve reaksiyona hazır hale getirilmiştir. Bu reaksiyonlar ile aynı deneysel koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon deney sonuçları ilk kez kullanılan katalizörler ile karşılaştırmalı olarak Şekil 8.38’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde özellikle %10 W/Si oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörde yıkamaya bağlı olarak önemli oranda aktivite kaybı görülmektedir. En yüksek dönüşüm değerinin elde edildiği 270. dakika sonunda ilk kez ve yıkama sonrası kullanılan katalizörler için belirlenen dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında aktivite kayıpları W/Si: %1,25,

2,5, 5 ve 10 oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörleri için sırasıyla %9,7, 10,79, 14,47 ve 43,11 olarak hesaplanmıştır. Deneysel hata sınırları göz önüne alındığında %5 ve üzerinde W/Si oranlarında bir miktar STA'nın reaksiyon sırasında çözünerek katalizör yapısından ayrıldığı anlaşılmıştır.



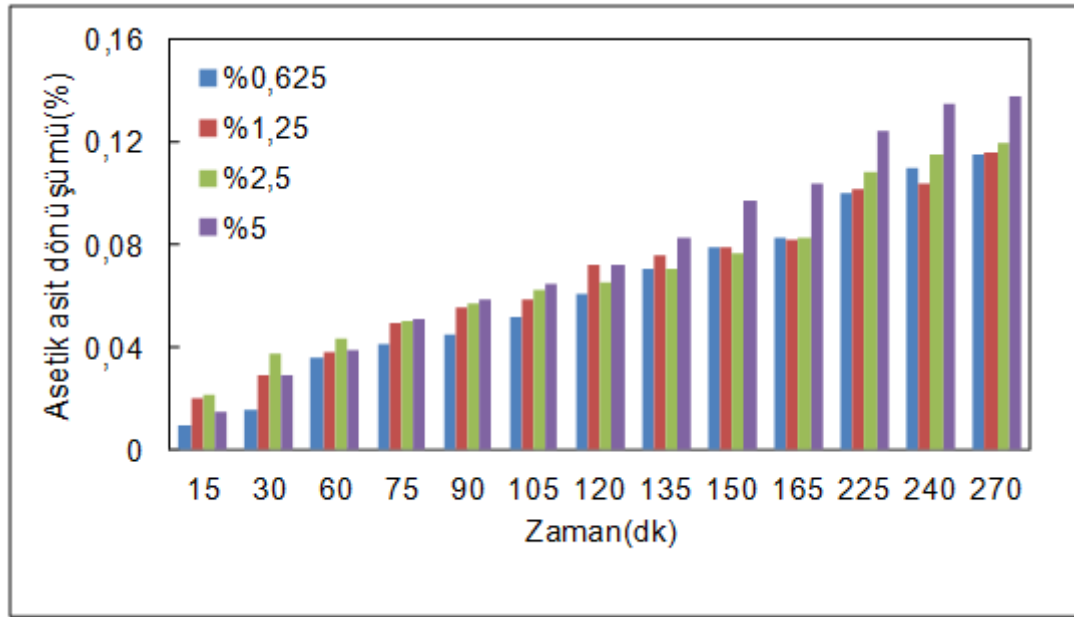
Şekil 8.37. W/Si: %1,25-10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörleri ile elde edilen asetik asit dönüşümleri.



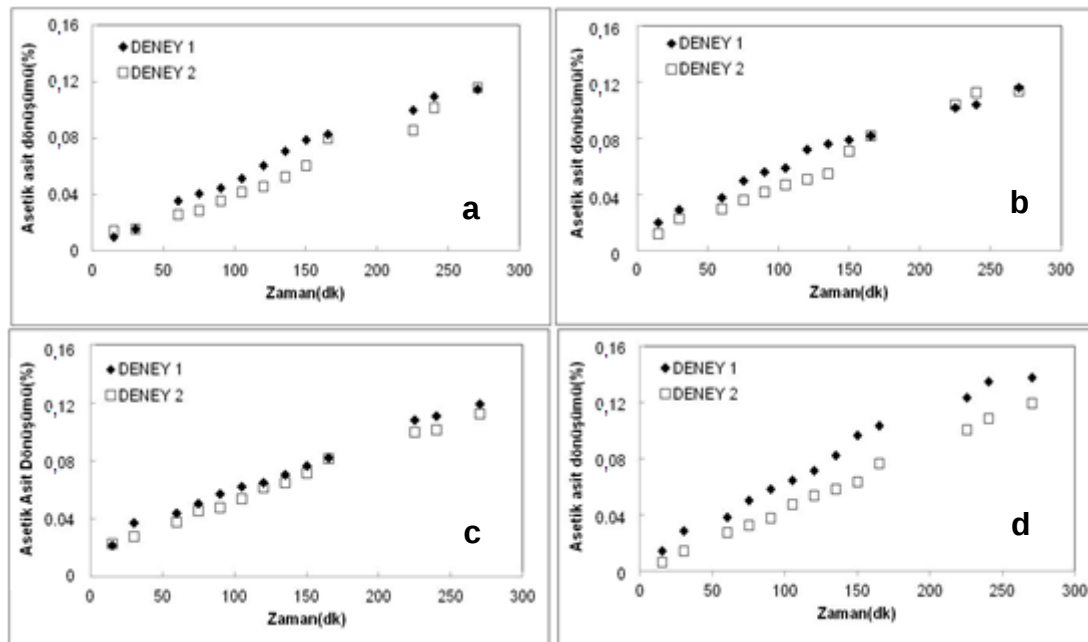
Şekil 8.38. a) W/Si: %1,25 b) W/Si: %2,5 c) W/Si: %5 d) W/Si: %10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörleri ile gerçekleştirilen ardışık deneyler sonucunda elde edilen asetikasit dönüşümlerinin karşılaştırılması.

8.4. STA/MCM-41 Katalizörleri Varlığında Etil Asetat Reaksiyonu

Doktora çalışması kapsamında kütlece %0,625-5 W/Si oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörleri ile etil asetat sentezi geri soğutuculu bir reaktörde 343 K sıcaklık ve 0,4 g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 270 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyon deney sonuçları Şekil 8.39'da görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde katalizördeki aktif madde miktarının artmasına bağlı olarak dönüşüm değerlerinde artış görülmektedir. STA/MCM-41 katalizörleri etil asetat sentezi sonrasında reaksiyon ortamından alınarak yıkanmış, kurutulmuş ve reaksiyona hazır hale getirilmiştir. Bu reaksiyonlar ile aynı deneysel koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon deney sonuçları ilk kez kullanılan katalizörler ile karşılaştırmalı olarak Şekil 8.40'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde yıkama ve kurutma işlemleri sonrasında bile katalizörlerin aktivitelerini korudukları görülmektedir. W/Si %0,625-2,5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörler için aktivite değerlerinde kayıp ihmal edilebilir düzeyde iken yükleme oranı %5 olduğunda yapıdan STA ayrılmasına bağlı olarak aktivite değerlerinde bir miktar kayıp gözlenmiştir. Etil asetat reaksiyonu sonrasında tekrarlı katalizör kullanımları ile aktivitede meydana gelen değişiklikler %0,625, 1,25, 2,5 ve 5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörler için en yüksek aktivitenin elde edildiği 270. dakikanın sonunda belirlenmiş ve sırasıyla %0,87, 1,72, 8,3 ve 13 olarak hesaplanmıştır. %0,625-2,5 yükleme oranları için aktivitede meydana gelen değişim %10'un altındadır. Reaksiyon sonuçlarından katalizörün tekrarlı kullanımlarda aktivitesini koruduğu söylenebilir.



Şekil 8.39. W/Si: %0,625-5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörleri ile elde edilen asetik asit dönüşümleri.

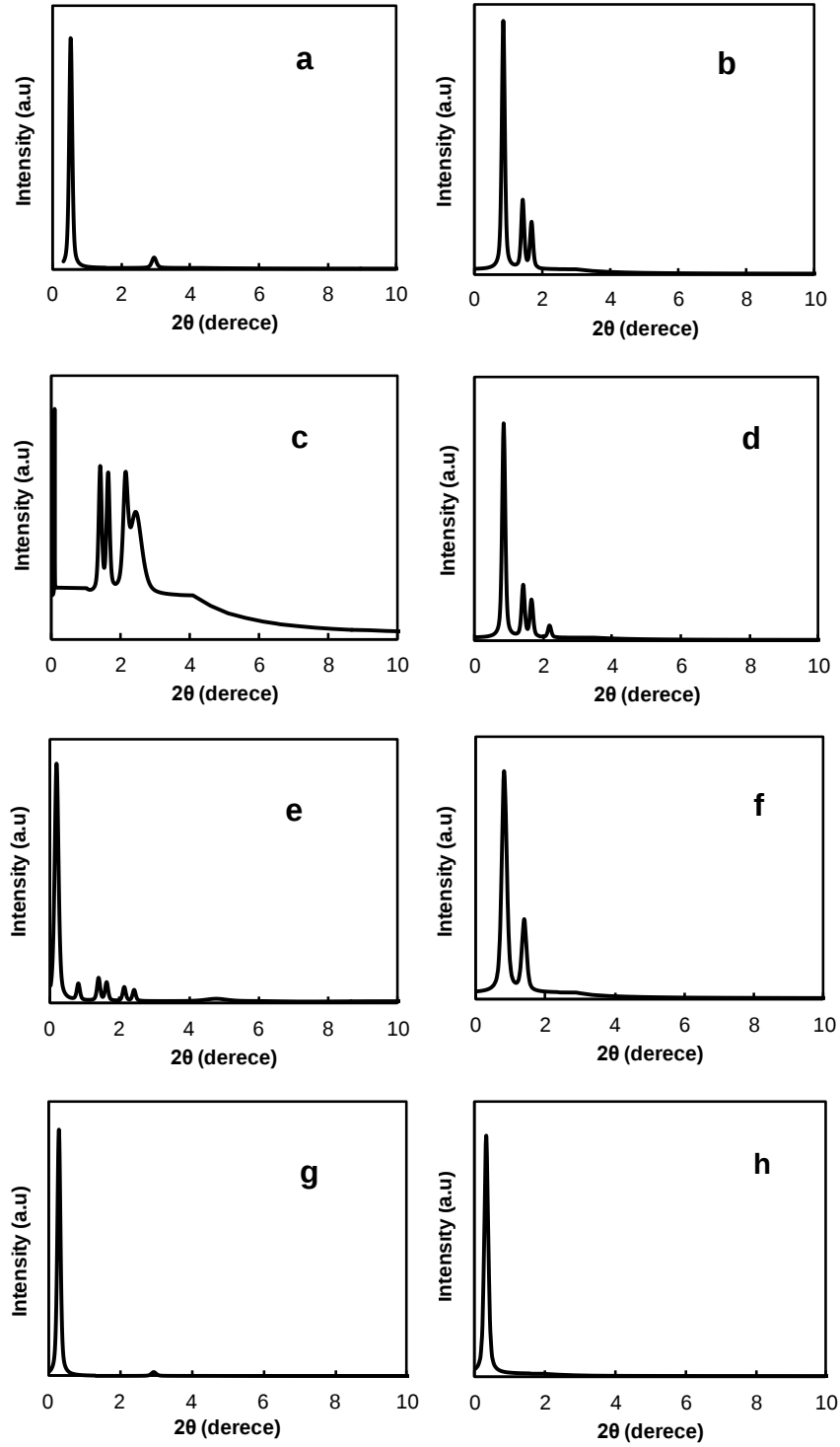


Şekil 7. 40. a) W/Si: %0,625 b) W/Si: %1,25 c) W/Si: %2,5 d) W/Si: %5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörleri ile gerçekleştirilen ardışık deneyler sonucunda elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması.

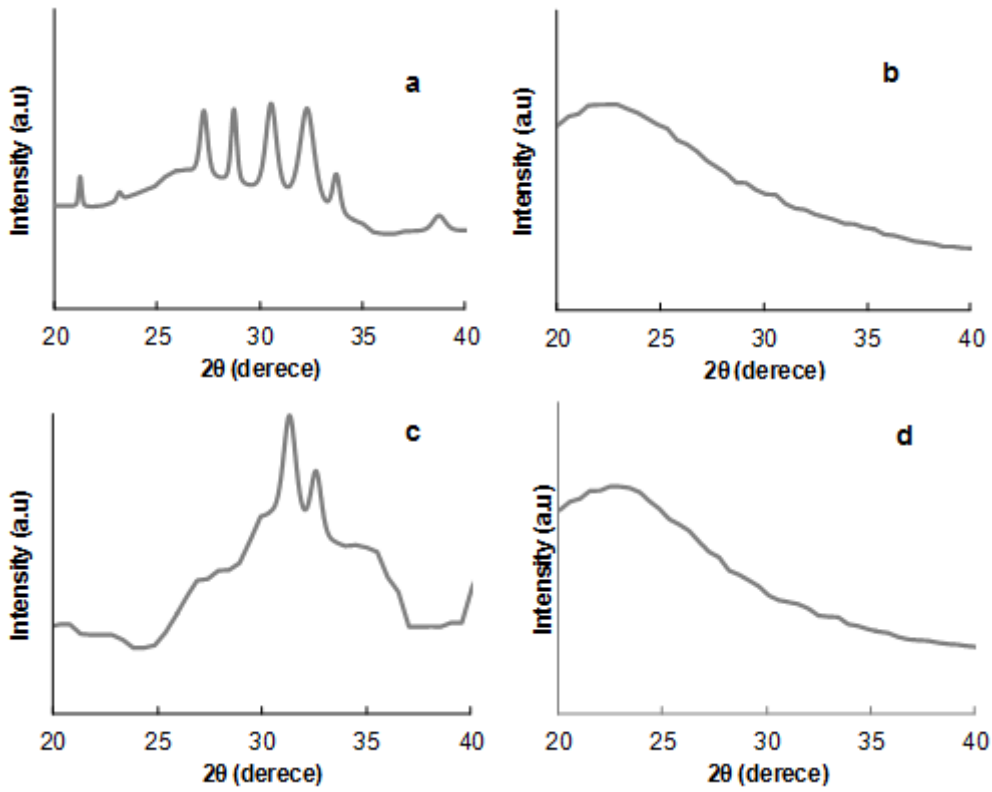
8.5. Etil Asetat Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen STA/SBA-15 ve MCM-41 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

8.5.1. Etil asetat reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 katalizörüne ait XRD analiz sonuçları

Etil asetat reaksiyonu sonrasında gerçekleştirilen XRD ($2\theta: 0^\circ-10^\circ$, $20^\circ-40^\circ$) analiz sonuçlarına göre STA/SBA-15 katalizörlerinin yapısında bozulmalar meydana gelmiştir. Bu sonucun katalizör yapısında özellikle gözenek çeperlerinde birikim yapan bir miktar STA'nın reaksiyon sırasında reaksiyon çözeltisine göç etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 8.41). $2\theta: 20^\circ-40^\circ$ aralığında %5 ve 10 W/Si oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörler için reaksiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 8.42'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde reaksiyon sonrasında katalizörlerin aktif maddesi STA'nın kristal yapısını gösteren Bragg piklerinin kaybolması STA'nın reaksiyon sırasında yapıdan ayrılmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 8. 41. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %1,25 c) W/Si: %2,5 e) W/Si: %5 g) W/Si: %10 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %1,25 d) W/Si: %2,5 f) W/Si: %5 h) W/Si: %10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları 2θ : 0° - 10° (Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 5 s).

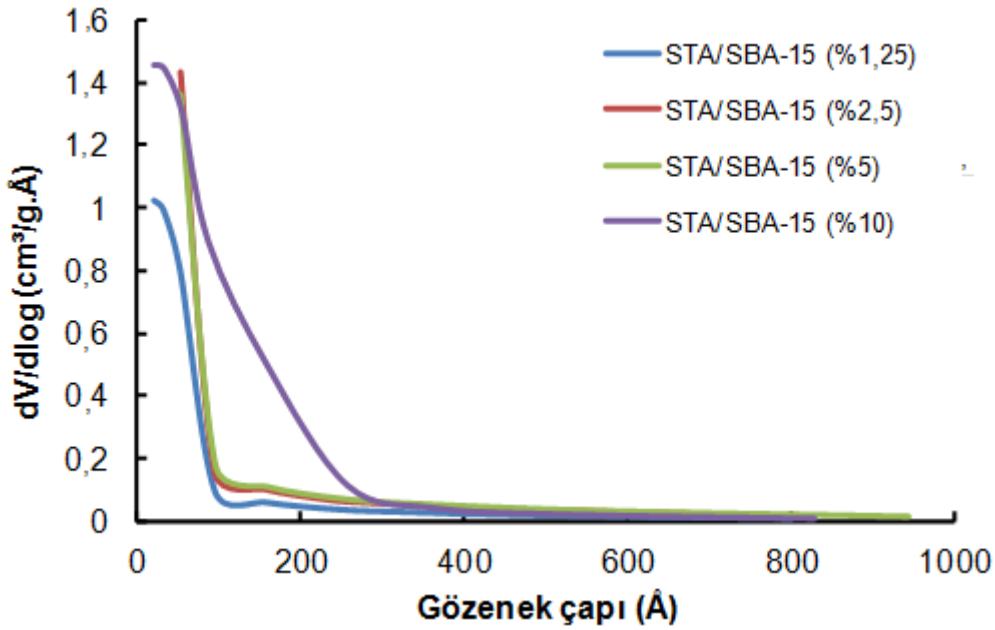


Şekil 8. 42. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %5 c) W/Si: %10 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %5 d) W/Si: %10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları 2θ : 20° - 40° (Kalsinasyon: $350^{\circ}\text{C}(1^{\circ}\text{C/dk})$, 5 s).

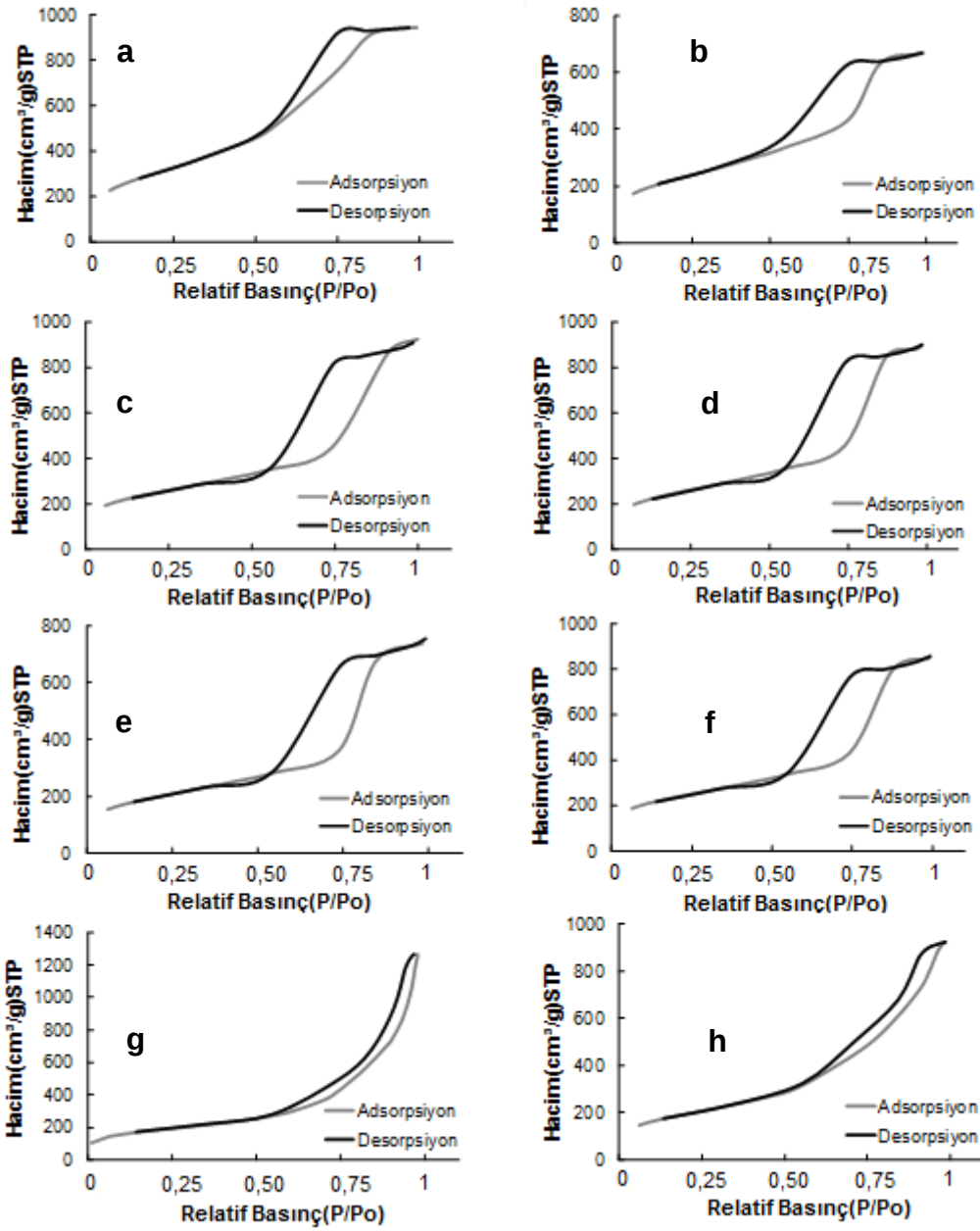
8.5.2. Etil asetat reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 katalizörüne ait (BET) analizi sonuçları

Etil asetat reaksiyonu sonrası; W/Si: %1,25-10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerine ait yüzey alanları, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon davranışları ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi amacıyla BET ve BJH metodları kullanılarak analizler Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan ASAP2020 Micromeritics cihazı ile gerçekleştirilmiştir. STA/SBA-15 katalizörlerine ait gözenek hacim dağılımları Şekil 8.43'de reaksiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.44'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde STA/SBA-15 katalizörlerinin mezogözenekli yapılarını korudukları görülmüştür.

STA/SBA-15 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen analizler sonucunda belirlenen fiziksel özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.5’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde reaksiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen gözenek hacim değerlerinde ihmal edilebilir bir değişikliğin olduğu gözlenmiştir. Yüzey alanlarında meydana gelen değişiklikler karşılaştırıldığında %5 ve 10 oranında sentezlenen katalizörlerin reaksiyon sonrasında yüzey alanlarının artması, reaksiyon sırasında bir miktar STA’nın yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde belli bir yükleme oranının üzerinde kullanılan STA’nın katalizörün yapısında tutunamadığı ve reaksiyon sırasında yapıdan ayrıldığı anlaşılmıştır. Sentezlenen STA/SBA-15 katalizörleri için STA’nın reaksiyon sırasında yapıdan ayrılmayacağı ve aktivitede kaybın minimum seviyede gerçekleşeceği en yüksek yükleme oranı %2,5 olarak belirlenmiştir. Etil asetat reaksiyonu sonrasında aktivite değerlerinde meydana gelen değişiklikler elde edilen sonuçları desteklemektedir.



Şekil 8.43. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/SBA-15 katalizörlerinin karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı.



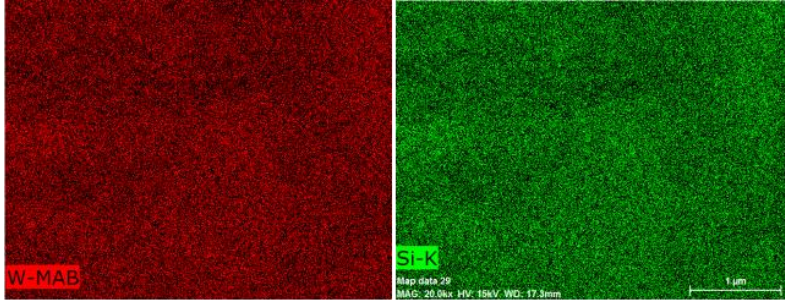
Şekil 8.44. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %1,25 c) W/Si: %2,5 e) W/Si: %5 g) W/Si: %10 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %1,25 d) W/Si: %2,5 f) W/Si: %5 h) W/Si: %10 oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 6s).

Çizelge 8.5. Etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 (W/Si:%1,25-10) katalizörlerinin fiziksel özellikleri. Fiziksel özellikleri hesaplama yöntemi EK-1 'de verilmiştir.

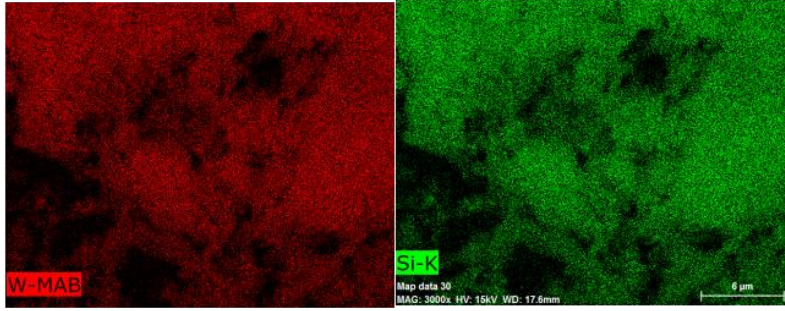
Katalizör W/Si (%)	d(100) (Å)		Lattice Parametresi "a"(Å)		Yüzey alanı (BET) m ² /g		Gözenek hacmi (cm ³ /g)		Ortalama gözenek çapı"d _p "(Å)		Gözenek duvar kalınlığı "δ"	
	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö*	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S
0(SBA-15)	95,9	-	111	-	812,1	-	1,3	-	79	-	3,5	-
1,25	167	117	192	135	1093,1	771,	1,4	1,	49	78	14,6	8,4
2,5	1110	117	128	135	879,3	832,8	1,3	1,3	75	72	5,7	7,2
5	474	119	548	137	663,1	786,8	1,1	1,2	91	76	48,2	7,4
10	264	283	305	326	658,2	673,1	1,9	1,4	129	88	18,3	24,7

8.5.3. Etil asetat reaksiyon sonrası STA/SBA-15'in taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX) ve mapping analiz sonuçları

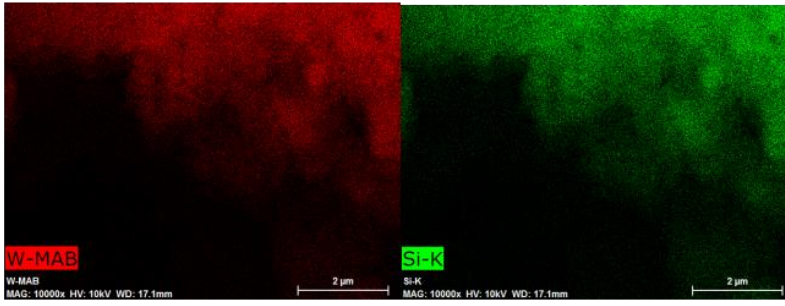
STA/SBA-15 ile etil asetat reaksiyonu sonrasında elde edilen SEM görüntüleri Resim 7.28'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde W/Si: %1,25-5 oranlarında sentezlenen katalizörlerde reaksiyon sonrası önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Ancak W/Si:%10 oranında sentezlenen katalizöre ait SEM görüntüleri incelendiğinde katalizörden STA ayrılmasına bağlı olarak katalizörün molekül yapısında bir miktar deformasyon olduğu görülmüştür. STA/SBA-15 katalizörü ile etil asetat reaksiyonu sonrasında elde edilen EDX analiz sonuçları EK-2'de verilmiştir. EDX analiz sonuçlarında elde edilen W/Si oranları etil asetat reaksiyonu öncesi ve sonrası için karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.6'da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde reaksiyon sonrasında yapıdan STA ayrılmasına bağlı olarak W/Si oranlarında artış görülmektedir. Sonuçlar %10 W/Si oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörü ile en fazla aktif madde kaybının olduğunu göstermiştir. Reaksiyon sonrası aktivite değerlerinde yapılan karşılaştırma elde edilen bulguları destekler niteliktedir. Etil asetat reaksiyonu sonrasında elde edilen SEM-mapping görüntüleri incelendiğinde STA/SBA-15 katalizörlerinde eklenen STA miktarından bağımsız olarak homojen W ve Si dağılımı olduğu görülmüştür(Resim 8. 29).



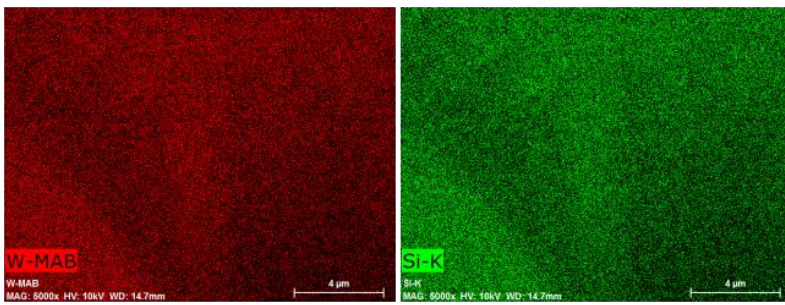
a)



b)



c)



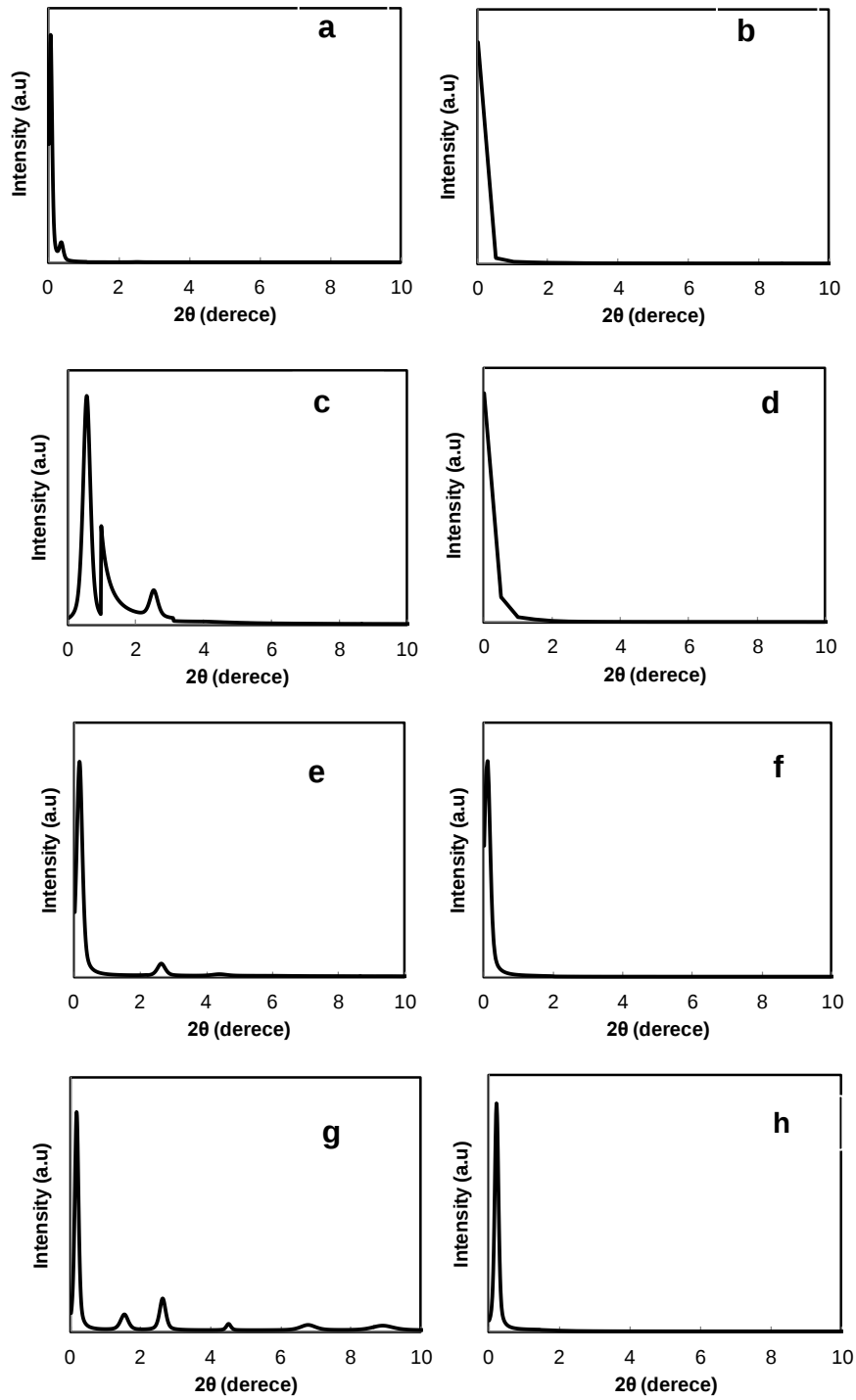
d)

Resim 8. 29. Etil asetat reaksiyonu sonrası a) %1,25 b) %2,5 c) %5 ve d) %10 W/Si oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörlerinin SEM-mapping görüntüleri.

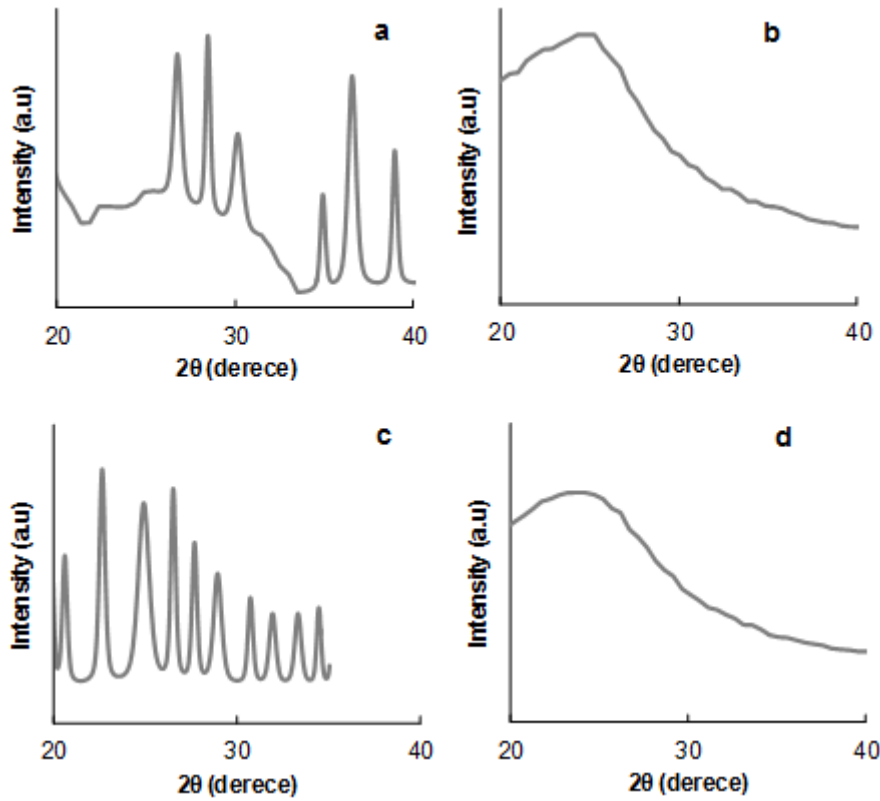
8.6. Etil Asetat Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen STA/MCM-41 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

8.6.1. Etil asetat reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 katalizörlerine ait XRD analiz sonuçları

STA/MCM-41 katalizörler ile XRD analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki PANALYTICAL EMPYREAN HT-XRD cihazı ile $2\theta: 0^\circ-40^\circ$ aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Analizler aynı deneysel koşullarda ardışık iki reaksiyon deneyi sonrasında reaksiyon ortamından alınan ve yıkama ve kurutma işleminden sonra elde edilen katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar reaksiyon öncesi analiz edilen katalizörler ile karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. Reaksiyon öncesinde analiz edilen katalizörler ile elde edilen XRD sonuçları eklenen aktif madde ile destek maddesi MCM-41'in moleküler yapısında önemli bir değişikliğin olmadığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte yapıya STA eklenmesi sonucunda MCM-41'e ait temel Bragg piklerinde kaymalar meydana gelmektedir. Bu sonuç STA eklenmesi sonucunda destek maddesinin temel moleküler yapısının korunduğunu ancak yapıda STA birikmesine bağlı olarak moleküler simetride bozulmalar olduğunu göstermektedir [108,114]. Reaksiyon sonrasında elde edilen XRD analiz sonuçları incelendiğinde $2\theta: 0^\circ-10^\circ$ aralığında MCM-41'in moleküler yapısını gösteren piklerin tamamının elde edilmediği görülmüştür. Bununla birlikte temel iskelet yapısına ait pik değeri tüm katalizörlerde mevcuttur. STA'nın Keggin yapısında meydana gelen bozunmanın daha iyi anlaşılabilmesi için $2\theta: 20^\circ-40^\circ$ aralığında %2,5 ve 5 W/Si oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörler için reaksiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 8.46'da verilmiştir. Şekil 8.46 incelendiğinde reaksiyon sonrası XRD analizlerinde STA/MCM-41 katalizörlerinde aktif madde STA'ya ait kristal yapıyı gösteren piklerin kaybolduğu görülmüştür. Bu sonuç, reaksiyon sırasında STA'nın yapıdan uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8 .45. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %0,625 c) W/Si: %1,25 e) W/Si: %2,5 g) W/Si: %5 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %0,625 d) W/Si: %1,25 f) W/Si: %2,5 h) W/Si: %5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları 2θ: 0°-10° (Kalsinasyon: 350°C(1 °C/dk), 6 s).

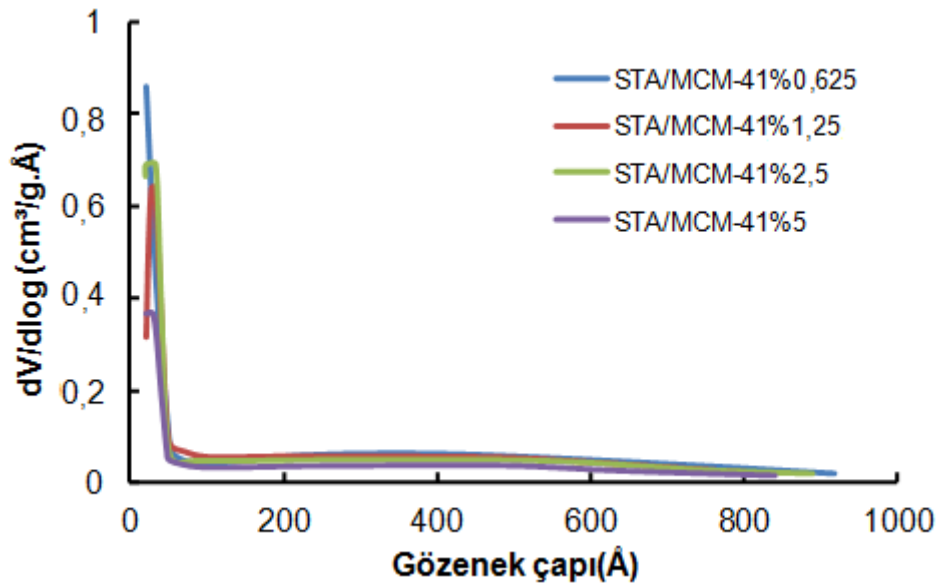


Şekil 8.46. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %2,5 c) W/Si: %5 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %2,5 d) W/Si: %5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerine ait XRD kırınım diyagramları 2θ: 20°-40° (Kalsinasyon: 350°C(1 °C/dk), 6 s).

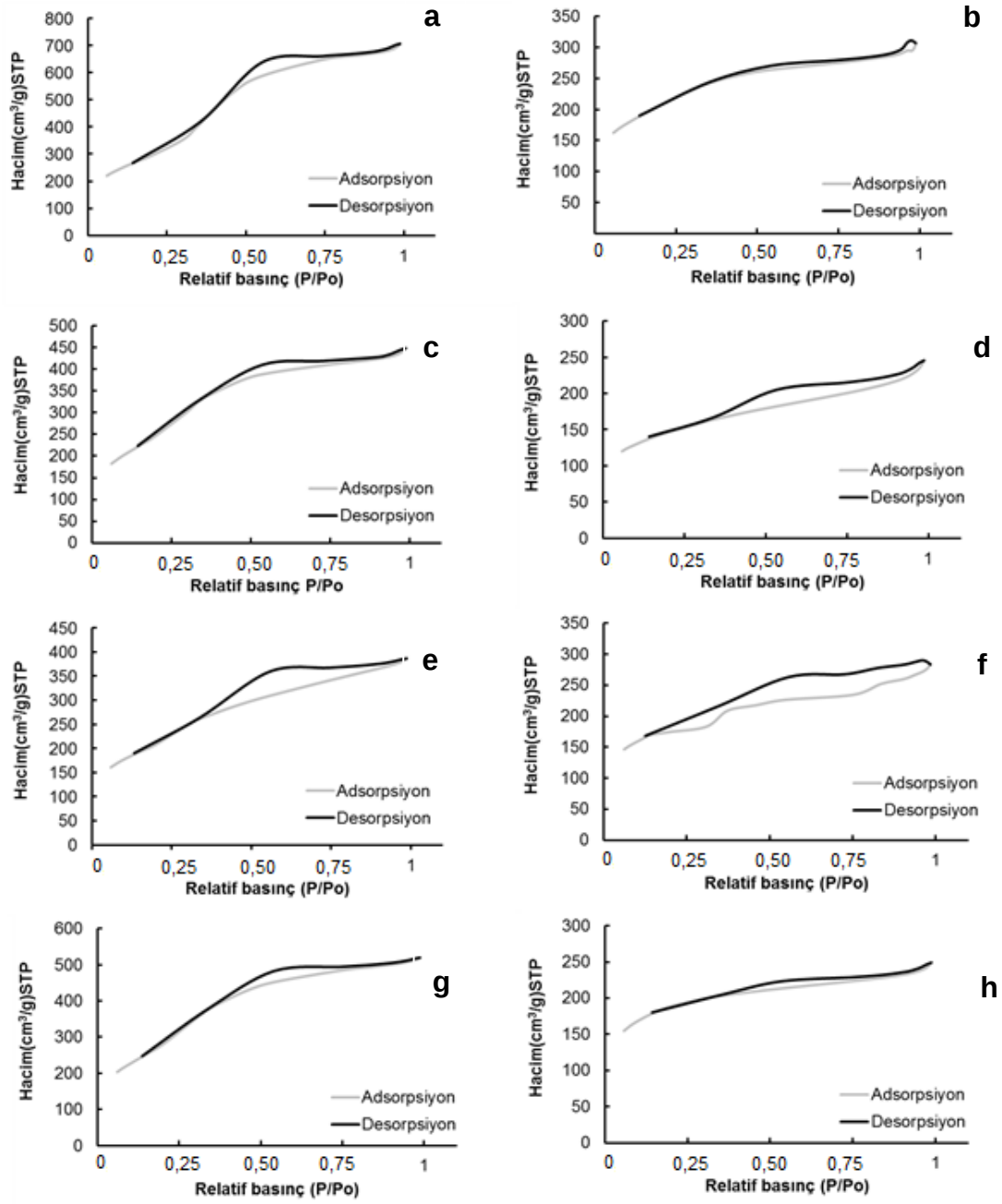
8.6.2. Etil asetat reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 katalizörüne ait (BET) analizi sonuçları

W/Si: %0,625-5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerine ait yüzey alanları, adsorpsiyon/desorpsiyon davranışları ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi amacıyla BET ve BJH metodları kullanılarak analizler Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan ASAP2020 Micromeritics cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 katalizörlerine ait gözenek hacim dağılımları Şekil 8.47’de reaksiyon sonrasında STA/MCM-41 katalizörlerine ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.48’de verilmiştir. Reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 katalizörünün fiziksel özelliklerindeki değişim Çizelge 8.7’de görülmektedir. Şekil 8.47 ve 8.48 bir arada incelendiğinde reaksiyon sonrasında gözenek yapısında deformasyonlar olmakla birlikte katalizörlerin mezogözenekli yapılarını korudukları anlaşılmıştır. Çizelgede reaksiyon öncesinde

ve sonrasında elde edilen yüzey alanları için yapılan bir karşılaştırma reaksiyon sonrasında yüzey alanlarında genel olarak bir azalmanın olduğunu ortaya koymaktadır. Benzer olarak gözenek hacimlerinde de reaksiyon sonrasında bir azalma söz konusudur. XRD analiz sonuçlarından STA'nın reaksiyon sırasında yapıdan ayrıldığı göz önüne alındığında yüzey alanı ve gözenek hacimlerinde meydana gelen azalmalar ile elde edilen sonuçlardan reaksiyon sırasında katalizör yapısından STA'nın ayrıldığı anlaşılmaktadır. Etil asetat sentezi sonucunda elde edilen asetik asit dönüşümleri karşılaştırıldığında W/Si %2,5 oranında sentezlenen katalizör ile %5 oranında sentezlenen katalizöre kıyasla daha yüksek aktivitenin elde edilmiş olması bu düşüncemizi desteklemektedir.



Şekil 8.47. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/MCM-41 katalizörlerinin karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı.



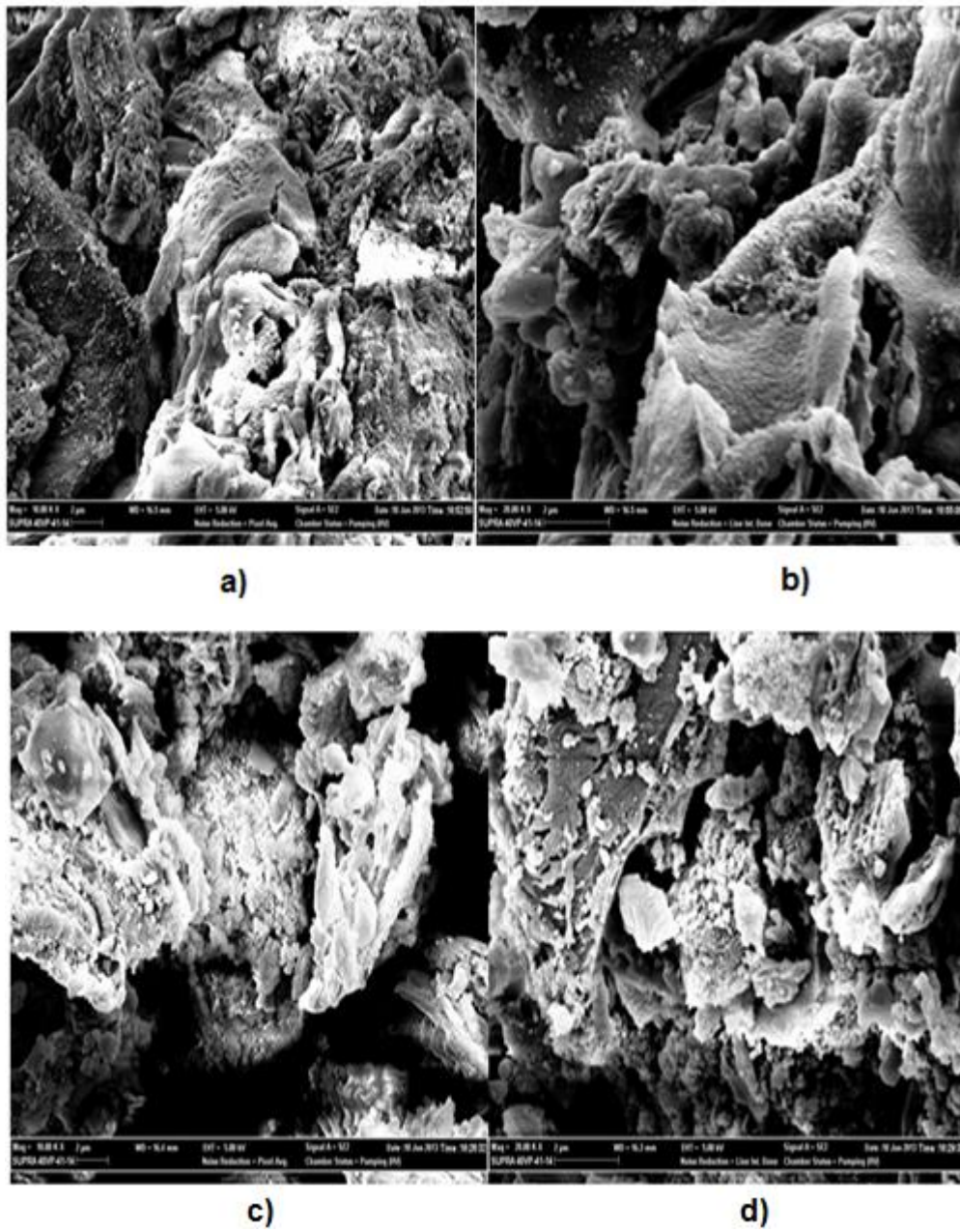
Şekil 8.48. Etil asetat reaksiyonu öncesinde a) W/Si: %0,625 c) W/Si: %1,25 e) W/Si: %2,5 g) W/Si: %5 ve etil asetat reaksiyonu sonrasında b) W/Si: %0,625 d) W/Si: %1,25 f) W/Si: %2,5 h) W/Si: %5 oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: $350^{\circ}C(1^{\circ}C/dk)$, 6 s).

Çizelge 8.7. Etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 (W/Si:%0,625-5) katalizörlerinin fiziksel özellikleri. Fiziksel özellikleri hesaplama yöntemi EK-1’de verilmiştir.

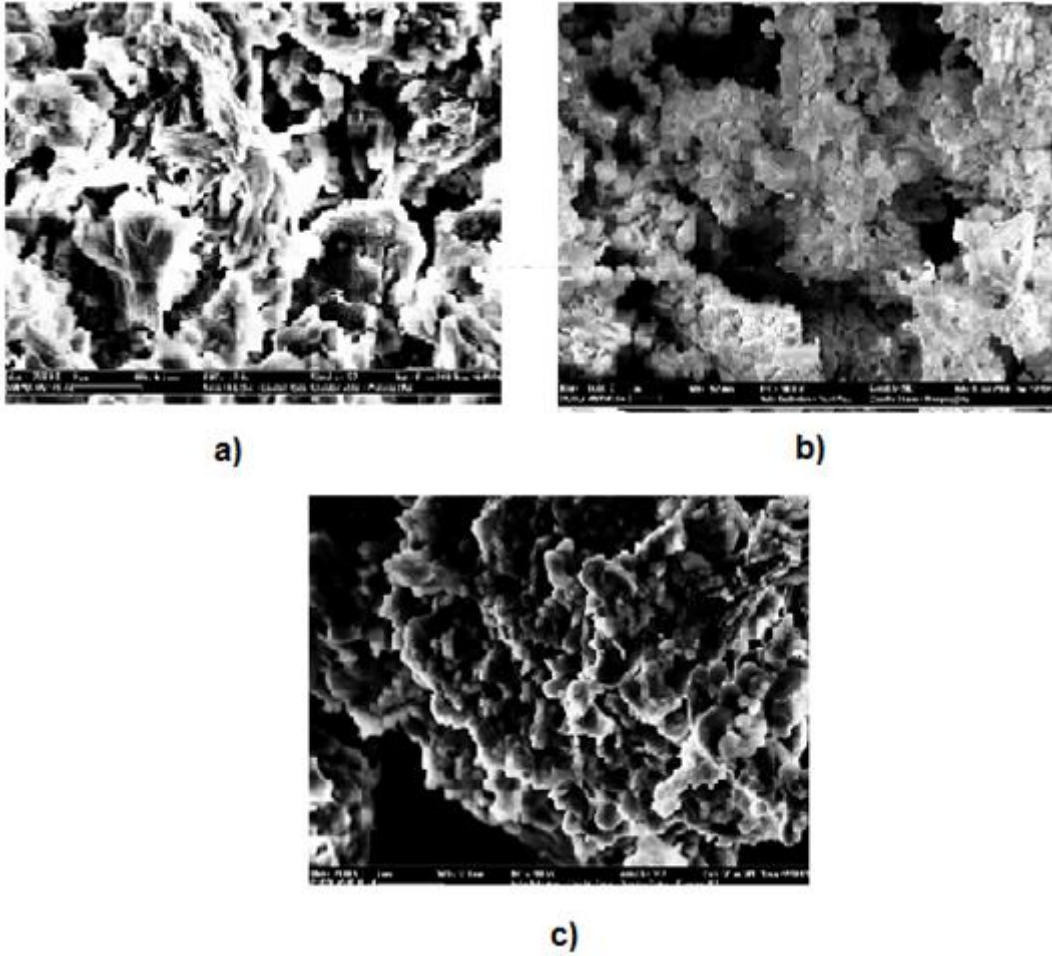
Katalizör W/Si (%)	d(100) (Å)		Lattice Parametresi "a"(Å)		Yüzey alanı (BET) m ² /g		Gözenek hacmi (cm ³ /g)		Ortalama gözenek çapı"d _p "(Å)		Gözenek duvar kalınlığı "δ"	
	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S
0,625	1640	3939	1894	4548	1165,8	684,7	1,18	0,35	52	88	185,8	452,2
1,25	178,3	3144	205,9	3630	901,4	464,1	0,80	0,26	29	129	17,9	359,4
2,5	586,9	1429	677,7	1650	629,76	604,9	0,54	0,33	30	99	64,9	162,3
5	566,6	460	654,2	532	654,77	562,6	0,90	0,18	27	106	62,9	50,6

8.6.3. Etil asetat reaksiyon sonrası STA/MCM-41'in taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX)ve mapping analiz sonuçları

Doktora çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin etil asetat reaksiyon sonrası yüzey topografileri ve kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi için SEM/EDX analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan Zeiss Supra VP 40 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon öncesinde ve sonrasında SEM görüntüleri alınarak reaksiyon sıcaklığının vb. katalizörler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin kimyasal bileşenleri SEM-EDX analizleri ile belirlenmiştir. Katalizörler sentez öncesinde vakum altında platin ile kaplanarak elektriksel iletkenlikleri artırılmış ve sentezler platin kaplanan örnekler ile gerçekleştirilmiştir. Direkt hidrotermal yöntemle %0,625 W/Si oranında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörüne ait SEM görüntüleri etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında karşılaştırmalı olarak Resim 8.30'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde etil asetat reaksiyonu sonucunda katalizörün molekül yapısında gözle görünür bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. W/Si: %1,25-5 oranında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerine ait, etil asetat reaksiyonu sonrası 20 kx değerinde elde edilen SEM görüntüleri Resim 8.31'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde %0,625 oranında sentezlenen katalizör ile benzer sonucun elde edildiği görülmektedir. Sentezlenen katalizörlerden %0,625 oranında sentezlenen STA/MCM-41'in etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen EDX analiz sonuçları ve %1,25-5 oranlarında sentezlenen katalizörler ait etil asetat reaksiyonu sonrası EDX analiz sonuçları EK-2'de verilmiştir. EDX analiz sonuçlarında elde edilen W/Si oranları etil asetat reaksiyonu öncesi ve sonrası için karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.8'de verilmiştir.



Resim 8. 30. % 0,625 W/Si oranında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörü ile etil asetat reaksiyonu öncesinde a) 10 kx'deki b) 20kx'deki ve etil asetat reaksiyonu sonrasında c) 10 kx'deki d) 20kx'deki SEM görüntüleri.



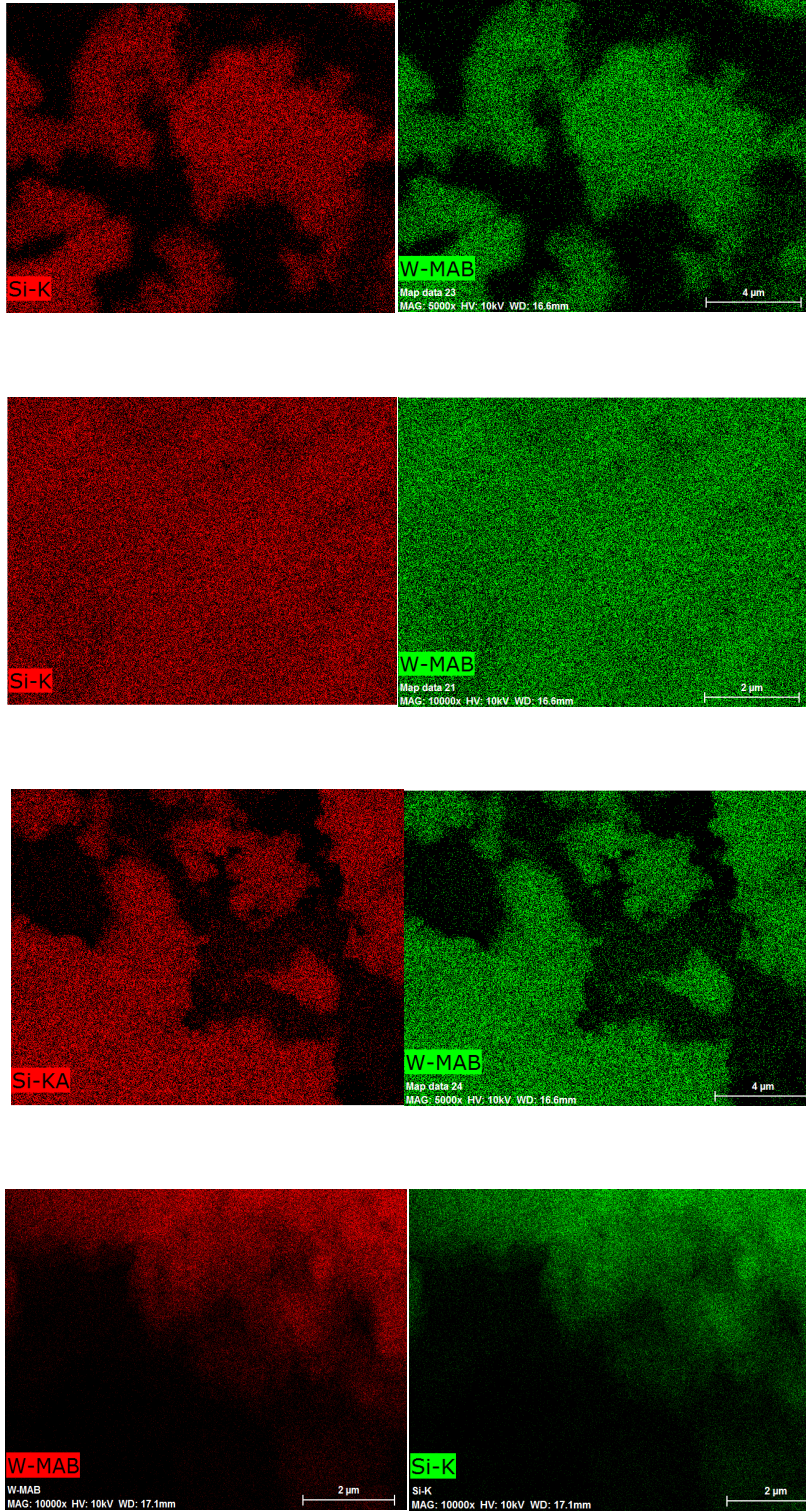
Resim 8. 31. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/MCM-41 katalizörünün 20kx değerinde a) %1,25 W/Si b) %2,5 W/Si c) %5 W/Si yükleme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.

Çizelge incelendiğinde etil asetat reaksiyonu sonrasında elde edilen W/Si oranlarının reaksiyon öncesine göre önemli oranda artış gösterdiği görülmüştür. Bu sonuç reaksiyon sırasında bir miktar STA'nın göç etmesi ve birikim sonucu gözenek yapısında kopmaların meydana gelmesi ile açıklanabilir. XRD analiz sonuçlarında MCM-41'e ait Bragg piklerinin reaksiyon sonrasında kaybolması ve BET analizleri ile belirlenen fiziksel özelliklerdeki değişimler göz önüne alındığında yapıdan Si ayrılmasına bağlı olarak W/Si oranında artışın gözlenmesi beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 8.8. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/MCM-41 katalizörlerinin EDX analizi ile etil asetat reaksiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen W/Si oranları.

Katalizör	Element	Atom (%)		Kütlece(%)		W/Si(%)	
		R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S
STA/ MCM-41%0,625*	W	17,29	6,06	1,18	0,75	3,75	1,36
	Si	40,06	55,03	31,48	54,4		
STA/ MCM-41%1,25*	W	0,05	12,68	0,34	1,56	0,94	4,7
	Si	33,24	40,82	36,3	32,8		
STA/ MCM-41%2,5*	W	0,11	14,07	0,68	1,75	2,26	5,3
	Si	32,98	40,82	30,04	32,75		
STA/ MCM-41%5*	W	0,19	12,49	1,43	1,53	3,2	3,2
	Si	33,22	40,91	38,46	32,82		

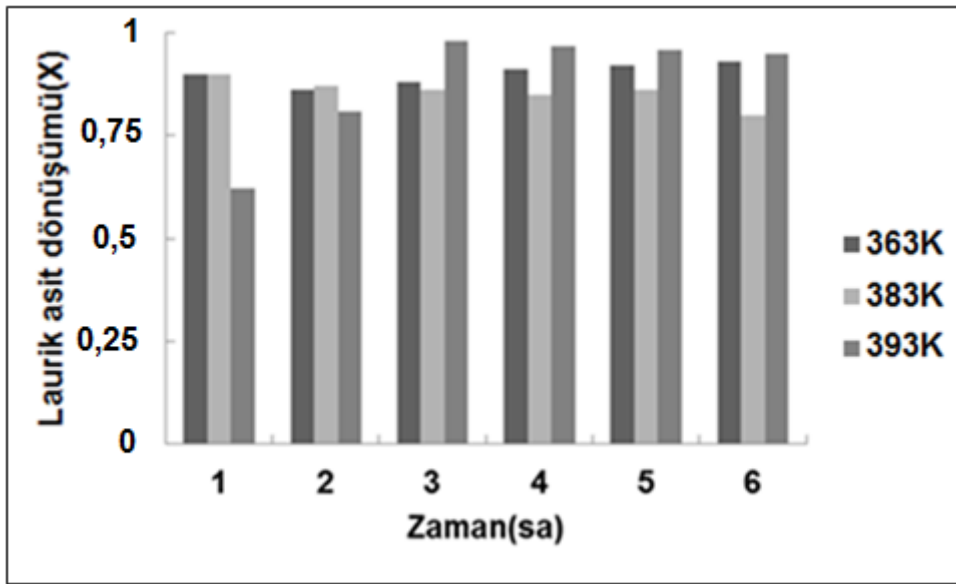
Etil asetat reaksiyonu sonrasında STA/MCM-41 katalizörleri ile elde edilen SEM-mapping görüntüleri Resim 8.32'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Resim incelendiğinde aktif madde STA'nın katalizör yüzeyinde homojen dağılıma sahip olduğu anlaşılmıştır.



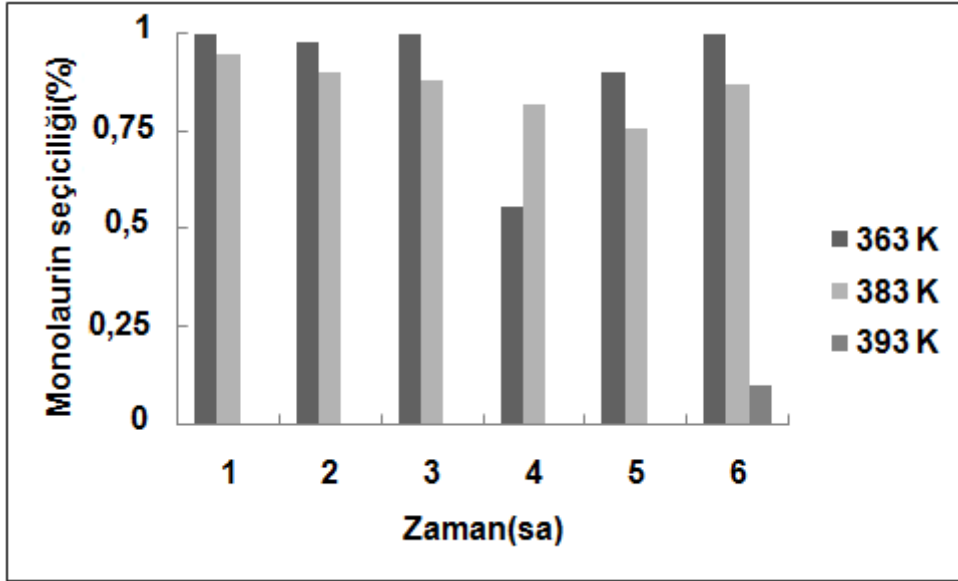
Resim 8. 32. Etil asetat reaksiyonu sonrası a) %0,625 b) %1,25 c) %2,5 ve d) %5 W/Si oranlarında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörlerinin SEM mapping görüntüleri.

8.7. Amberlit IR-120 Katalizörlüğünde Gliserol ve Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu

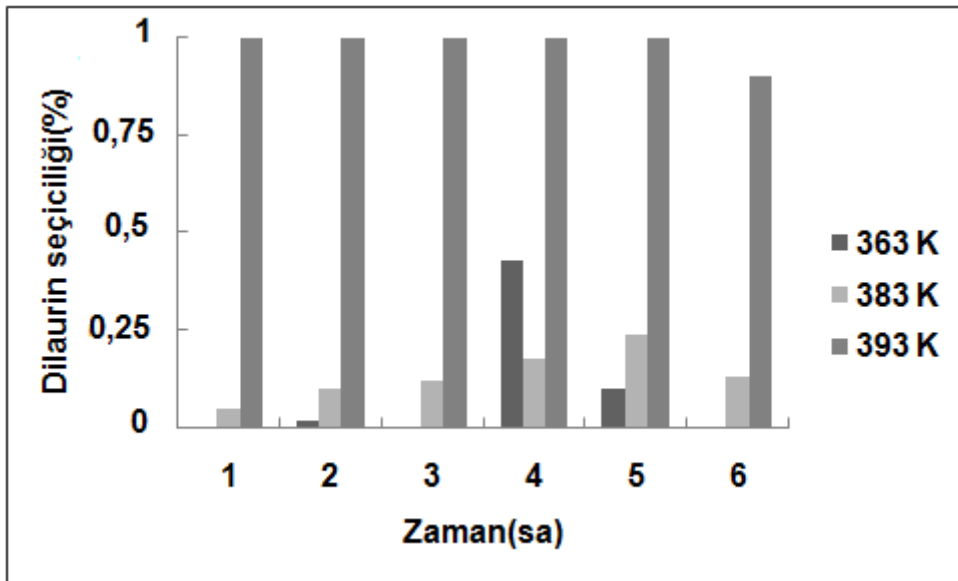
Doktora çalışması kapsamında; ilk olarak Amberlit-IR 120 ticari katalizörü ile gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyon deneyleri 363, 383, 393 K'de, 1g katalizör ve 6/3/1 besleme oranında gerçekleştirilmiş, laurik asit dönüşümleri ve mono-dilaurin seçicilikleri Şekil 8.49-51' de verilmiştir. Şekil 8.49 incelendiğinde sıcaklık artışına bağlı olarak laurik asit dönüşümünde artış olduğu görülmüştür. Seçicilik değerlerine sıcaklık etkisi incelendiğinde 363 ve 383K'de ana ürünün monolaurin olduğu görülmektedir. 383K'den itibaren dilaurin oluşumu başlamakta sıcaklık değeri 393K'e yükseltildiğinde dilaurin seçiciliğinin %100'e ulaştığı, bir başka deyişle söz konusu sıcaklık değerinde ana ürünün dilaurin olduğu görülmektedir. Sonuçlar sıcaklığa bağlı olarak Amberlit IR-120 katalizörlüğünde istenilen ürünün yüksek verimle elde edilebildiğini göstermektedir. İncelenen sıcaklık değerlerinde laurik asit dönüşümünün %80'in üzerinde olduğu görülmüştür (Şekil 8.49).



Şekil 8.49. Amberlit IR-120 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol laurik asit esterleşme deneyleri (katalizör miktarı 1g)



Şekil 8.50. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: Amberlit IR-120).

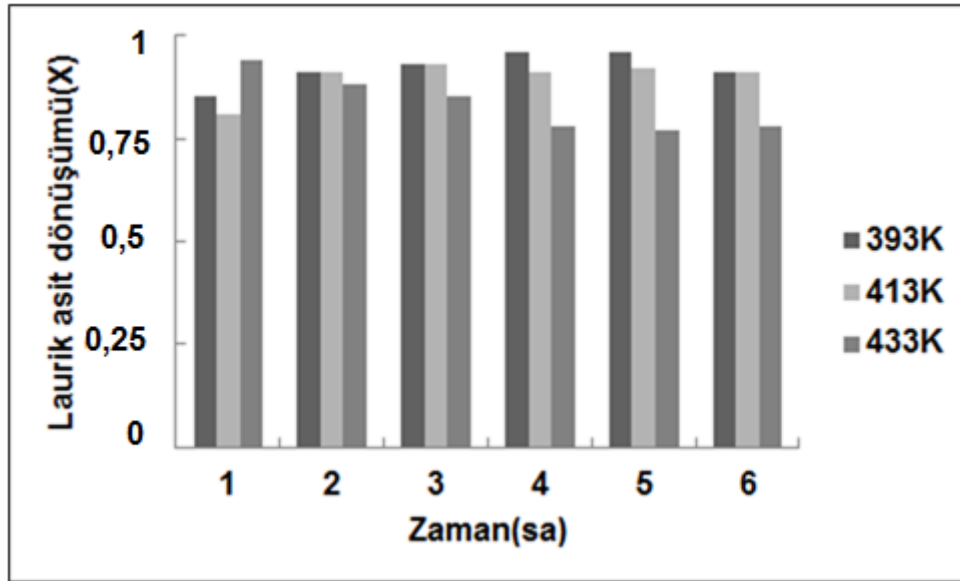


Şekil 8.51. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: Amberlit IR-120).

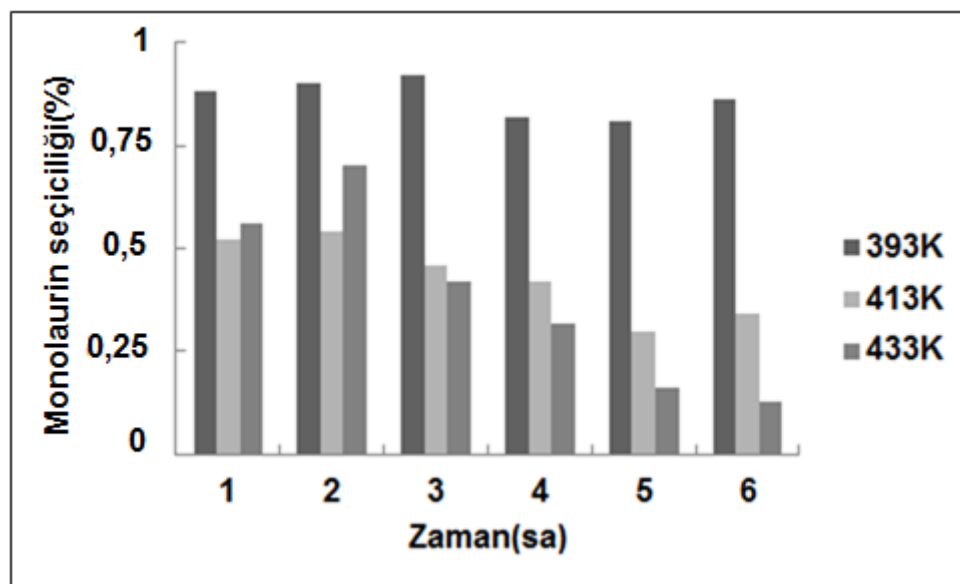
8.8. STA/SBA-15 Katalizörlüğünde Gliserol ve Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu

Doktora çalışması kapsamında; kütlece W/Si %5 oranında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol laurik asit esterleşme reaksiyonu 393, 413, 433K sıcaklıkta, 1g katalizör varlığında, 6/3/1 besleme oranında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen laurik asit dönüşümü ve mono, di, trilaurin seçicilikleri Şekil 8.52-55'de

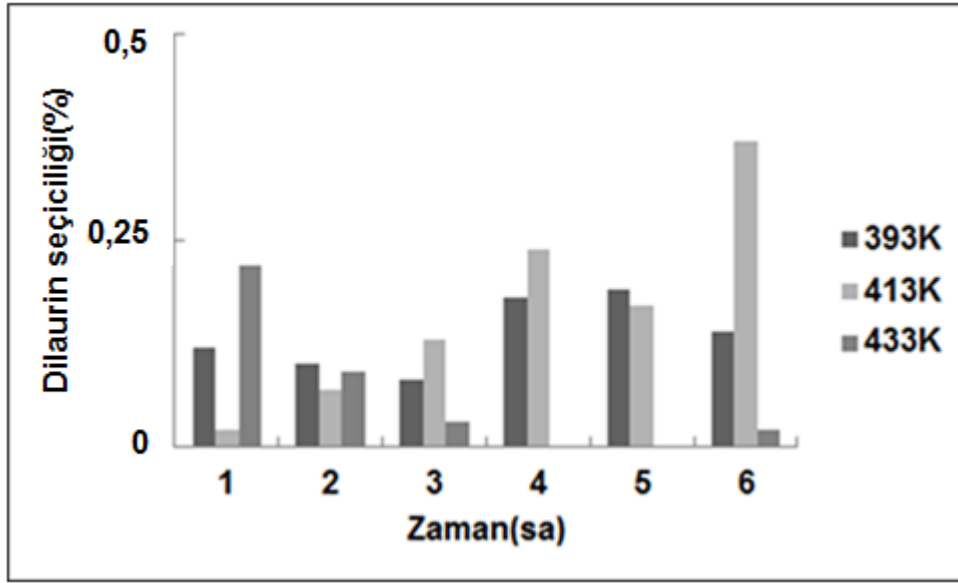
verilmiştir. Şekil 8.52 incelendiğinde 6 saat sonrasındaki laurik asit dönüşüm değerleri arasında en düşük laurik asit dönüşüm değerinin % 78 ile 433K sıcaklık değerinde elde edildiği görülmüştür. Dönüşüm değerindeki artan sıcaklık ile gözlenen azalmanın reaksiyon sırasında açığa çıkan suyun katalizörü inhibe etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



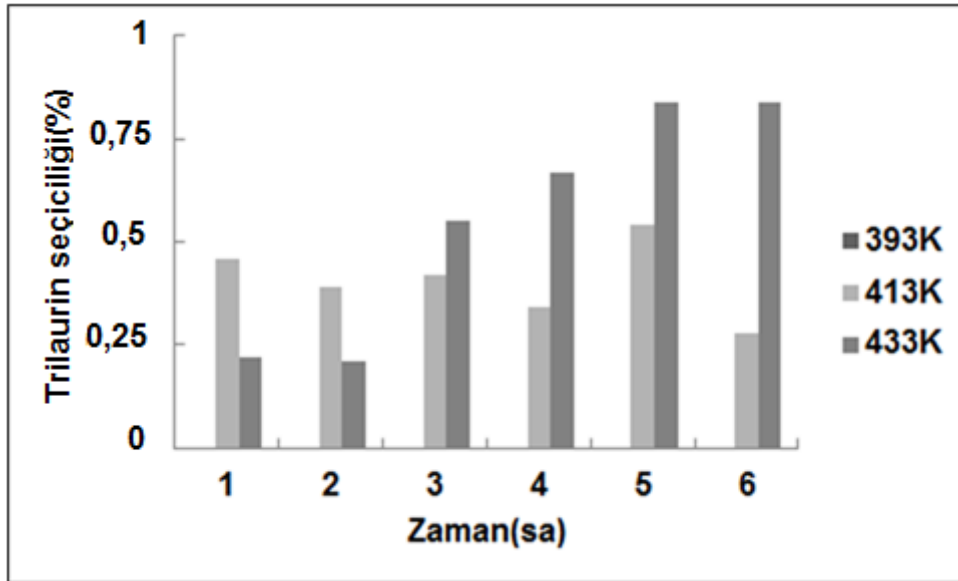
Şekil 8.52. STA/ SBA-15 W/Si: %5 katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 1g).



Şekil 8.53. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 W/Si: %5; Katalizör miktarı: 1g, 1. Reaksiyon)



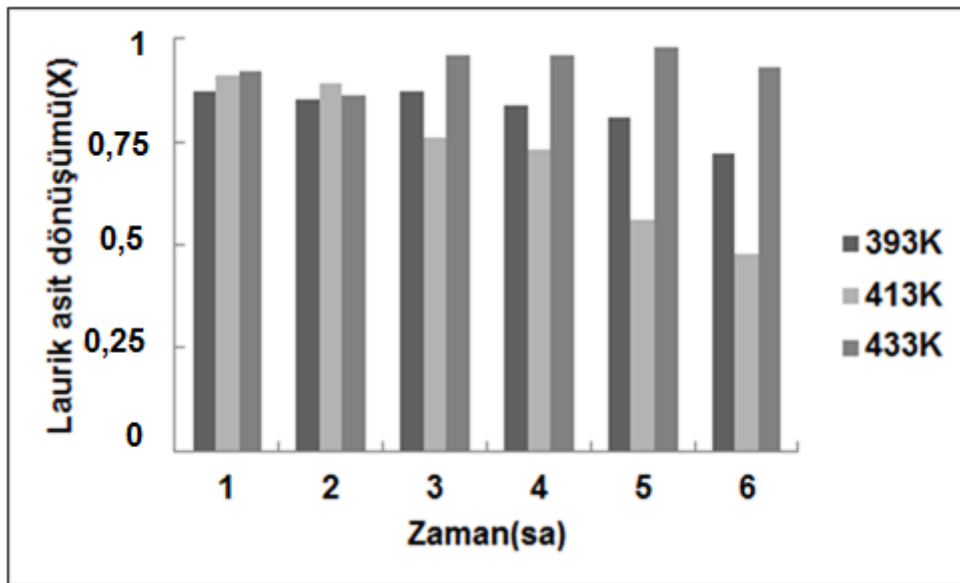
Şekil 8.54. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 W/Si: %5; Katalizör miktarı: 1g)



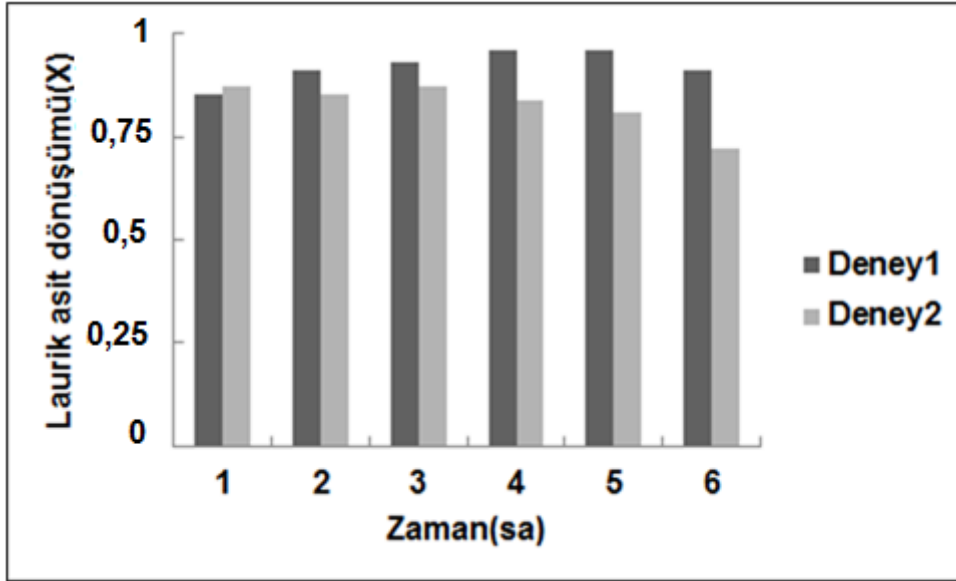
Şekil 8.55. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 W/Si: %5; Katalizör miktarı: 1g)

Şekil 8.53 incelendiğinde sıcaklık artışına bağlı olarak monolaurin seçiciliğinin azaldığı görülmektedir. Şekil 8.54 incelendiğinde ise dilaurin seçiciliği 413K’de artış göstermiş, sıcaklık artışına bağlı olarak trilaurin dönüşümündeki artış ile 433K’de azalma meydana gelmiştir. Dilaurin seçiciliği en yüksek 413K’de %37, en yüksek trilaurin seçiciliği ise 433K’de %84 olarak hesaplanmıştır.

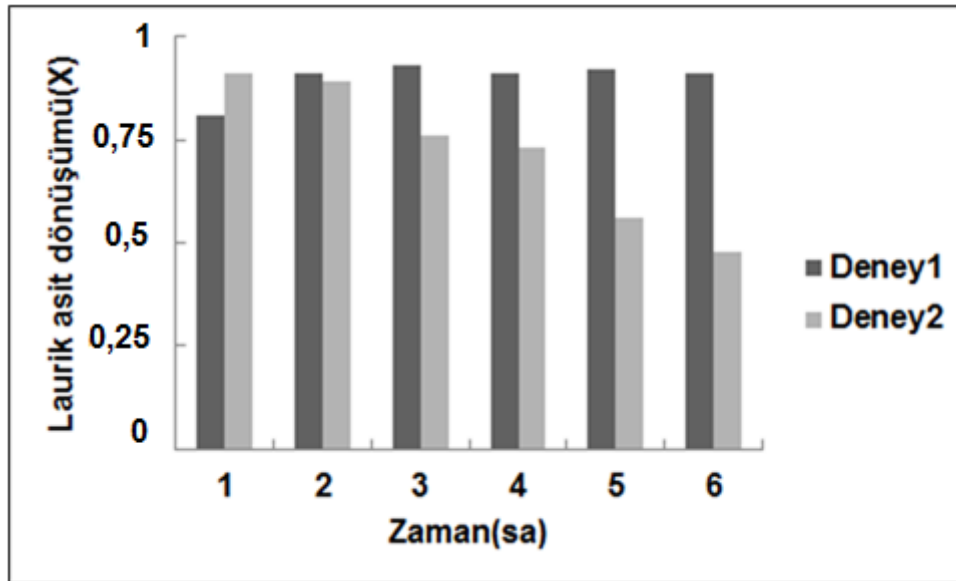
STA/SBA-15 (%5 W/Si) katalizörünün tekrar reaksiyonları için, birinci reaksiyon sonrası katalizörler ortamdan alınmış ve 3 defa saf su ile yıkandıktan sonra, reaksiyon sıcaklığında ve süresince kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra 1g katalizör varlığında ve 6/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranında, aynı sıcaklık (393,413,433K) koşullarında gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. 1. ve 2. reaksiyon sonrasında elde edilen laurik asit dönüşümleri ayrı ayrı ve karşılaştırmalı olarak Şekil 8.56-59'da verilmiştir. 1. ve 2. esterleşme reaksiyonlarının 6 saat sonundaki laurik asit dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında 393 ve 413K sıcaklık değerlerinde azalma gözlenirken 433K'de 2. Reaksiyon sonunda aktivitede artış görülmüştür. Aktivitede gözlenen artışın 1. Reaksiyon sonrasında yapıya adsorplanan laurik asitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Laurik asit dönüşümünde, 6. saatin sonunda 1. ve 2. reaksiyon sonrasında gözlenen değişim sırasıyla %30, 56 ve 19 olarak gerçekleşmiştir.



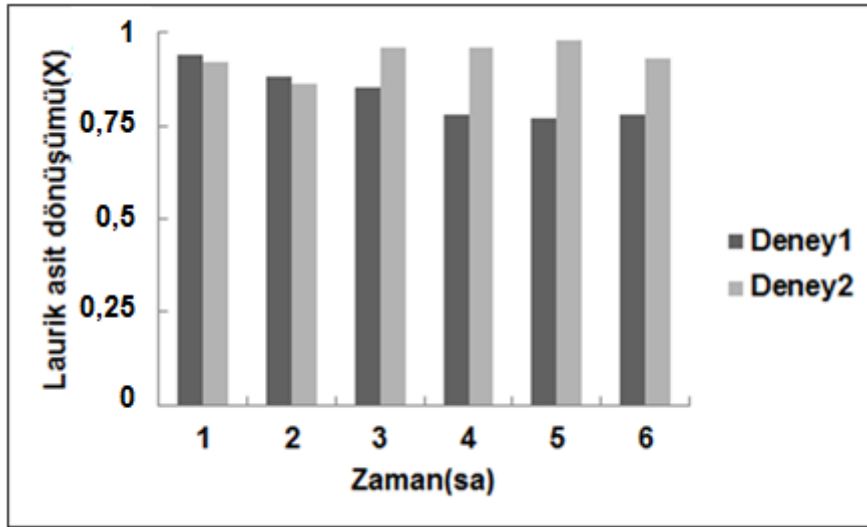
Şekil 8.56. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık etkisinin incelenmesi (2.Reaksiyon, katalizör miktarı 1g).



Şekil 8.57. STA/ SBA-15 (W/Si: % 5) katalizörü ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 393K).

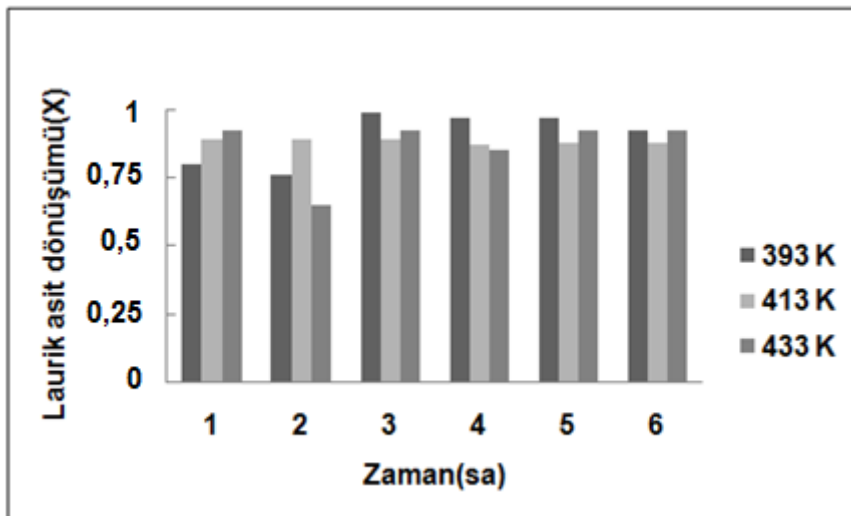


Şekil 8.58. STA/ SBA-15 (W/Si: % 5) katalizörü ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 413K).

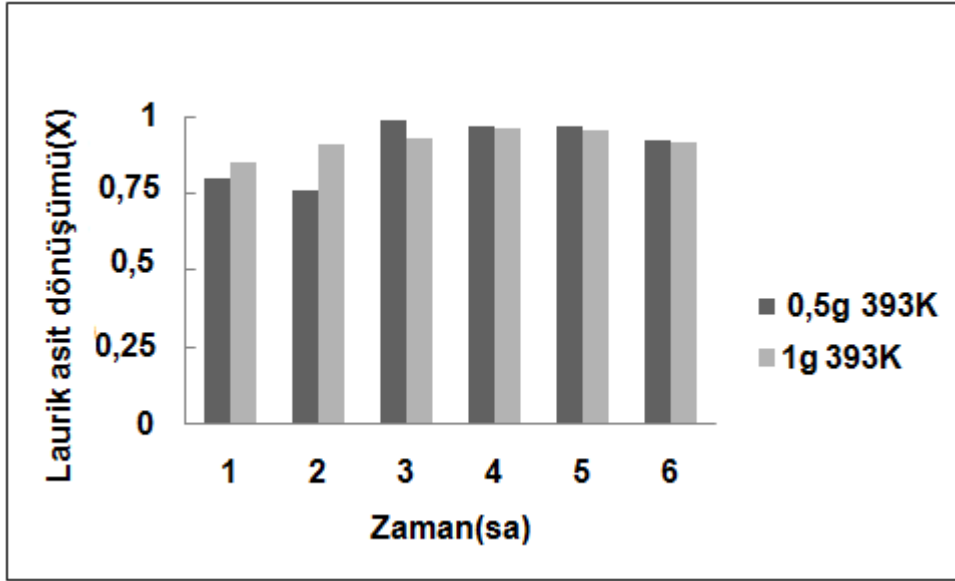


Şekil 8.59. STA/ SBA-15 (W/Si: % 5) katalizörü ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 433K).

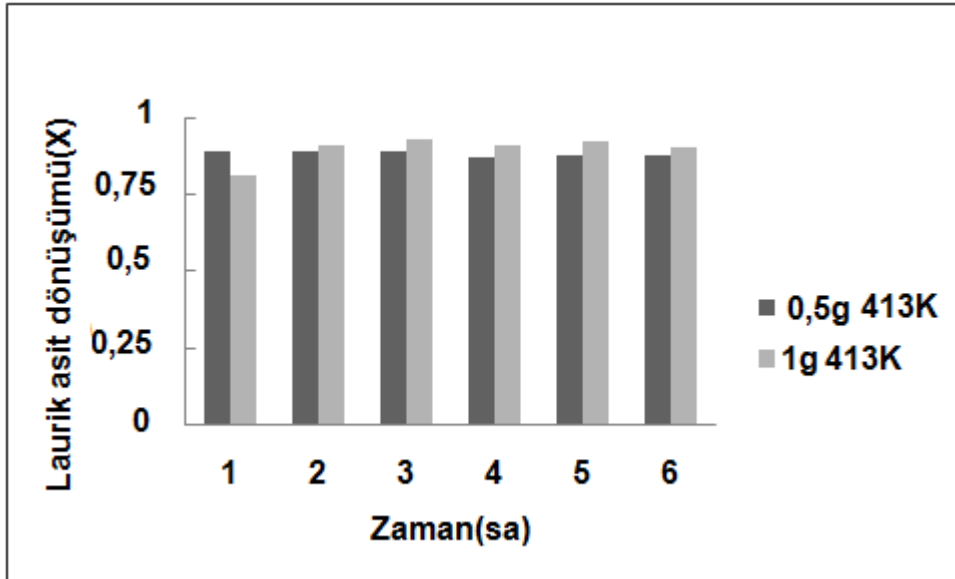
Katalizör miktarının laurik asit dönüşümüne etkisini incelemek için, gliserol- laurik asit esterleşme reaksiyonları STA/SBA-15(%5 W/Si) katalizörü ile kesikli bir reaktörde 393, 413, 433K sıcaklıkta, 6/3/1(gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 0,5, 1g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. 0,5g katalizör varlığında gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrasında elde edilen laurik asit dönüşümleri Şekil 8.60'da verilmiştir. 0,5 ve 1g katalizör varlığında ve 393, 413, 433K sıcaklığında elde edilen laurik asit dönüşümleri karşılaştırmalı olarak Şekil 8.61-63'de ve mono, di, trilaurin seçicilikleri Şekil 8.64-66'da verilmiştir.



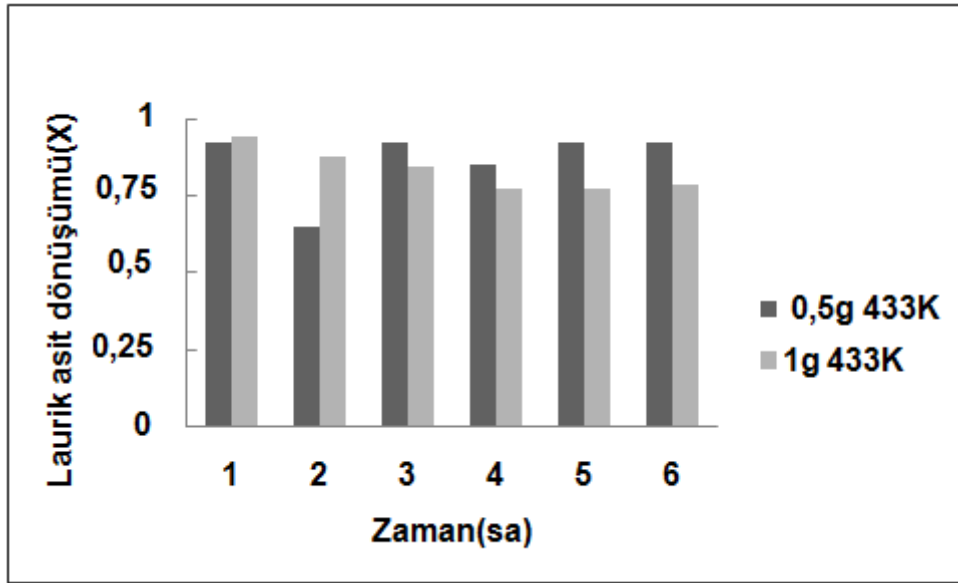
Şekil 8.60. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 0,5g).



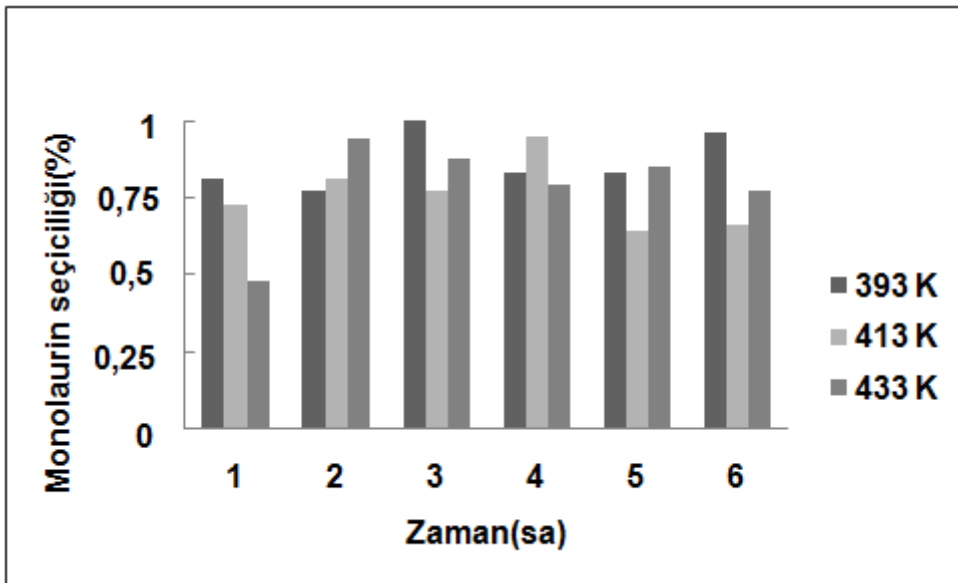
Şekil 8.61. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 0,5-1g, 393K).



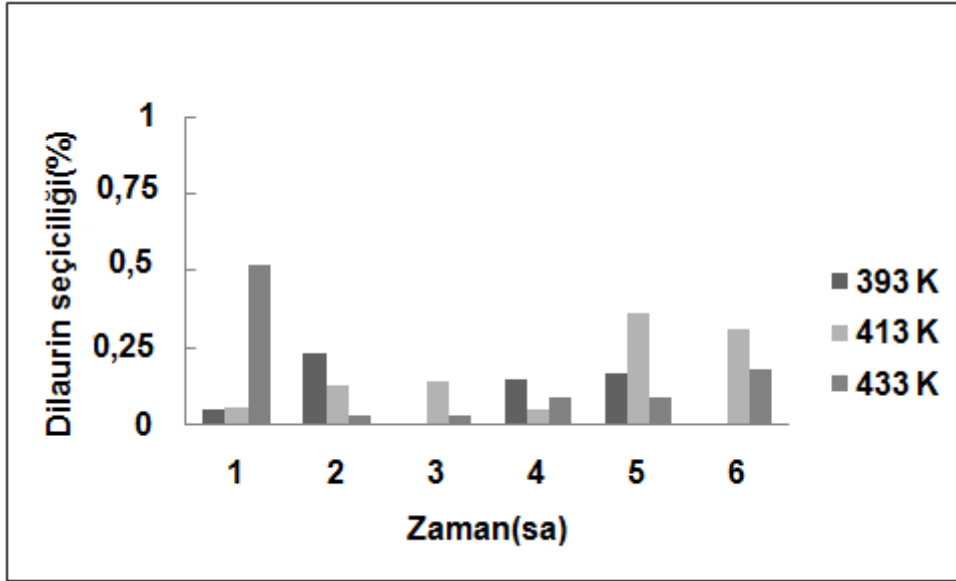
Şekil 8.62. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 0,5-1g, 413K).



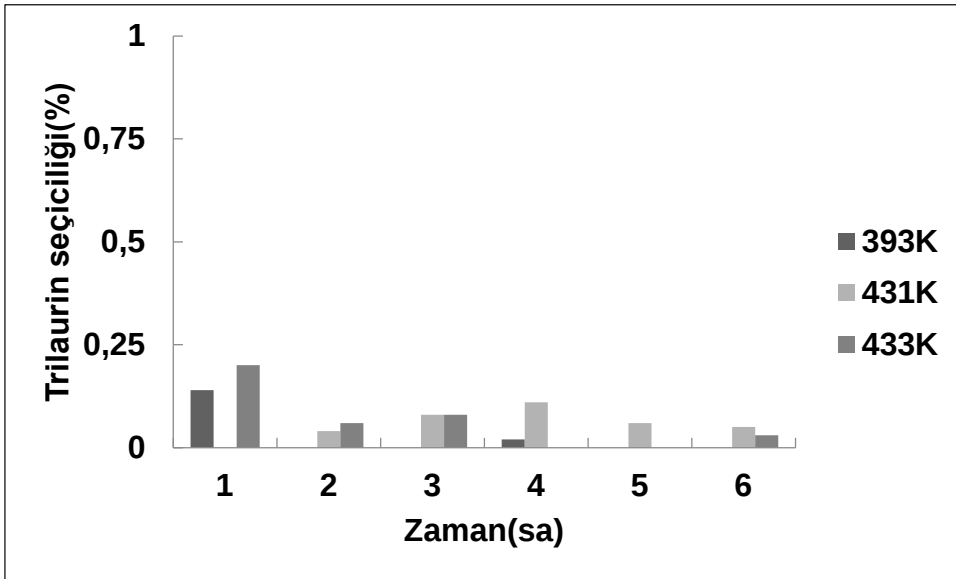
Şekil 8.63. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 0,5-1g, 433K).



Şekil 8.64. Monolaurin seçiciliğine sıcaklığın etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5g).



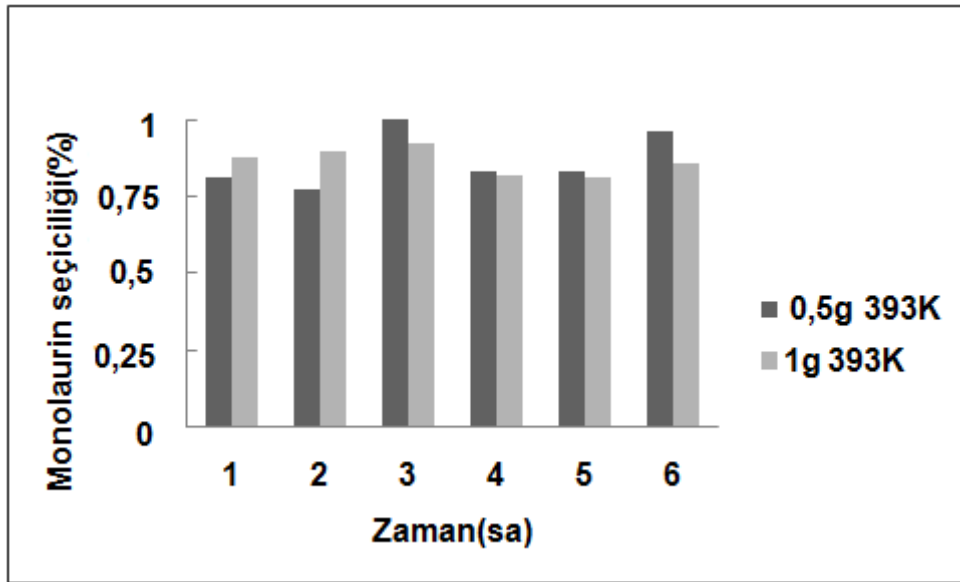
Şekil 8.65. Dilaurin seçiciliğine sıcaklığın etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5g).



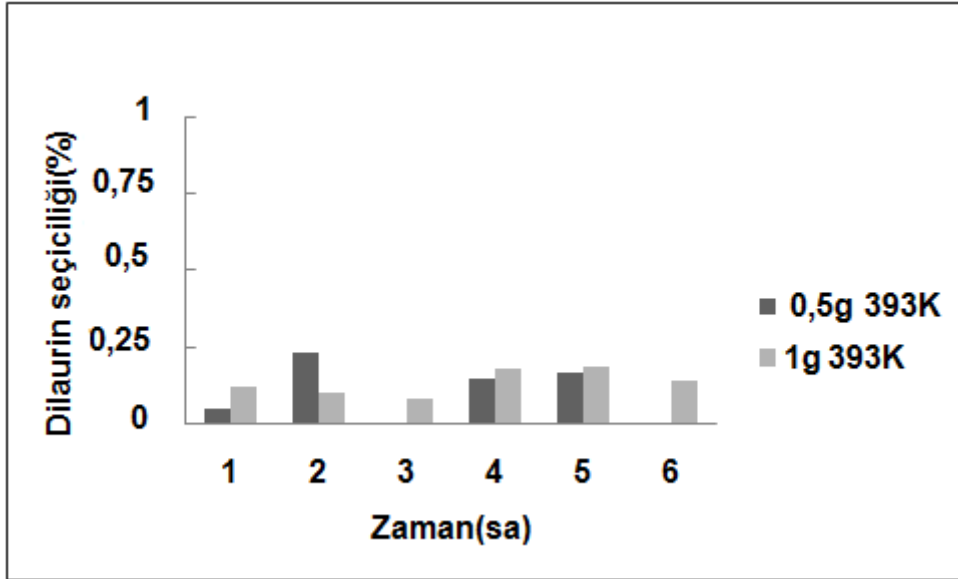
Şekil 8.66. Trilaurin seçiciliğine sıcaklığın etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 (W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5g).

Katalizör miktarı etkisini belirlemek için, 6 saat sonundaki laurik asit dönüşüm değerleri karşılaştırılmıştır. Deneysel hata sınırları dahilinde önemli değişiklikler görülmektedir. Katalizör miktarının mono, di, trilaurin seçiciliğine etkisi incelemek için 6 saat sonundaki seçicilikler karşılaştırılmış ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak monolaurin seçiciliğinin azaldığı belirlenmiştir. Ancak en yüksek dönüşümler baz alındığında seçicilik değerlerindeki değişim sınırlı

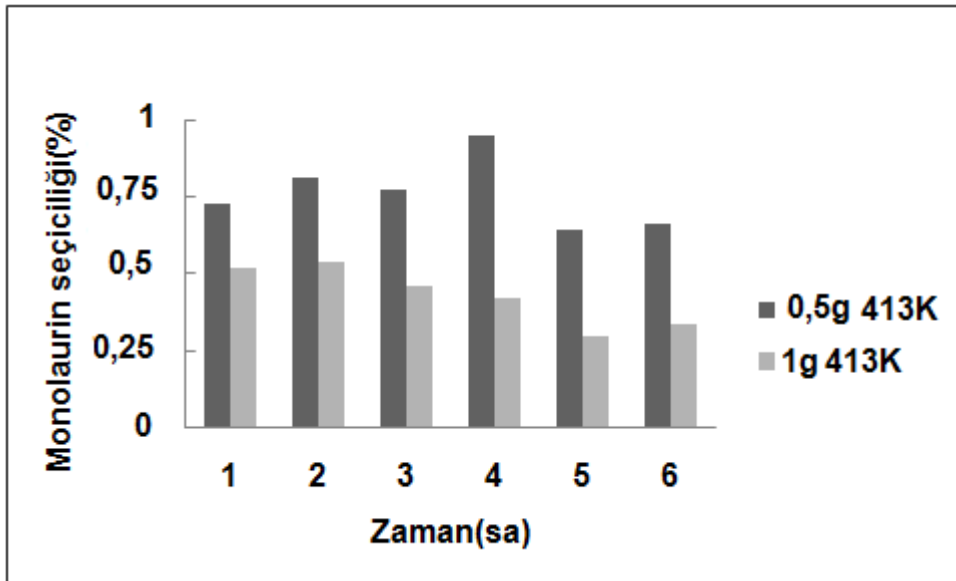
olmuştur. Katalizör miktarına bağlı olarak mono, di, trilaurin seçicilikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 8.67-74'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde katalizör miktarı artışına göre monolaurin seçiciliğinde tüm reaksiyon sıcaklıklarında (393, 413, 433K) azalma gözlenmiştir. Dilaurin seçiciliğinde ise 393, 413K'de, katalizör miktarı artışına bağlı olarak artma gözlenmiş ancak 433K'de dilaurin seçiciliğinde katalizör yükleme oranına bağlı olarak azalma görülmüştür. Trilaurin seçiciliği incelendiğinde, 413, 433K' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör miktarı artışına göre önemli artışlar elde edilmiştir.



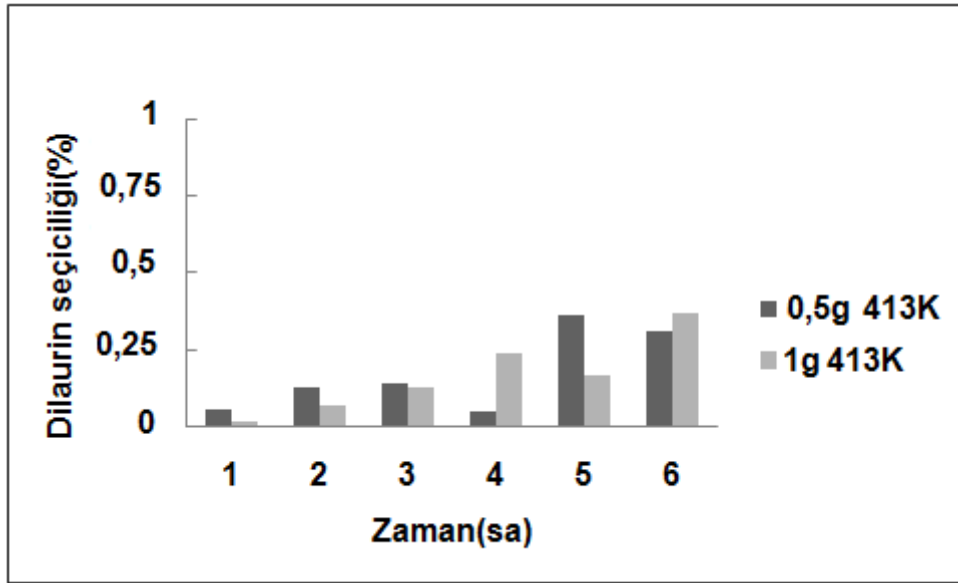
Şekil 8.67. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).



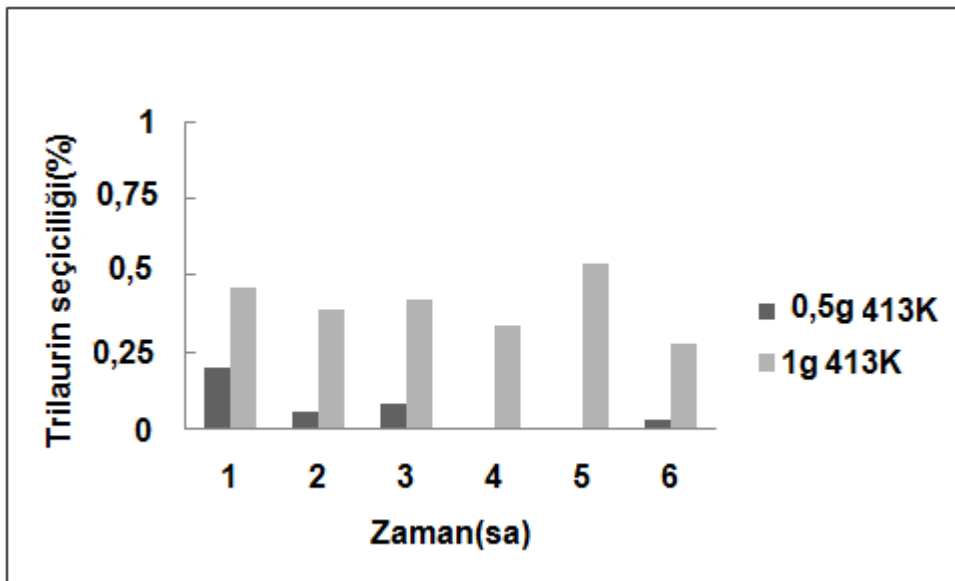
Şekil 8.68. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).



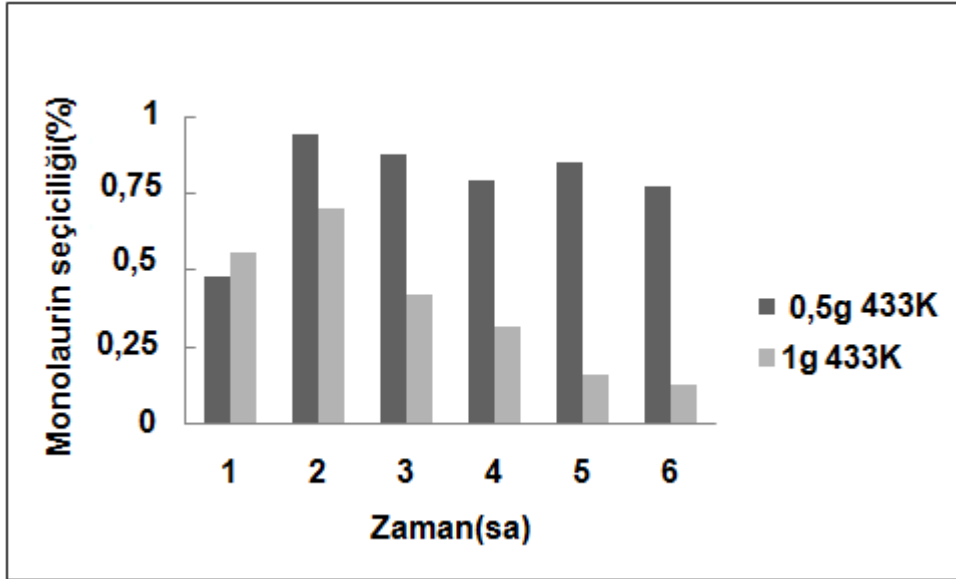
Şekil 8.69. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).



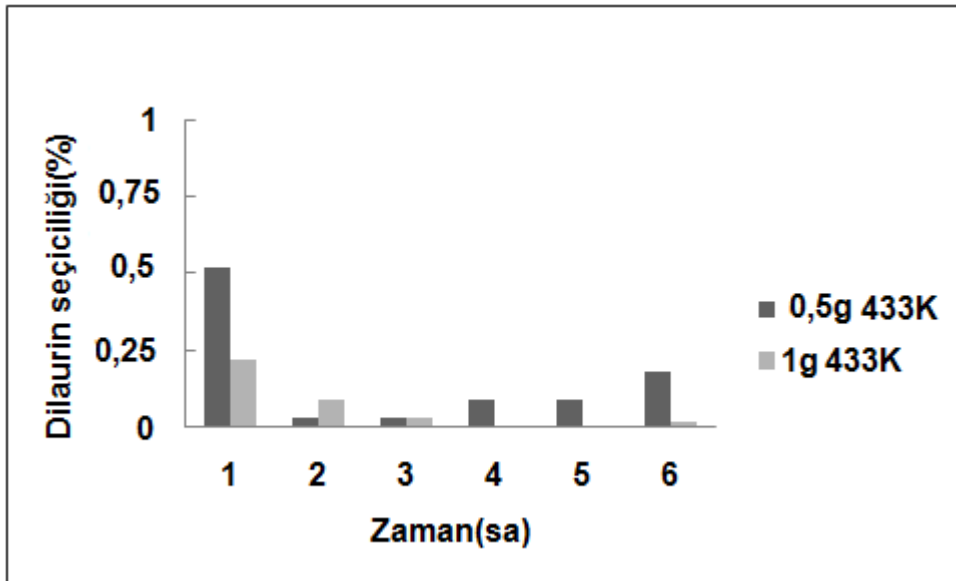
Şekil 8.70. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).



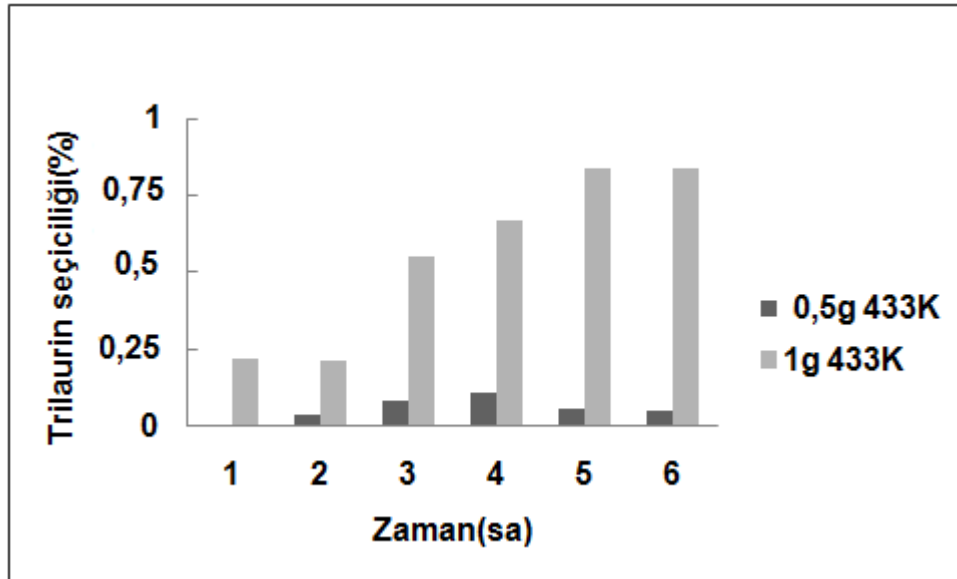
Şekil 8.71. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).



Şekil 8.72. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı:0,5-1g).

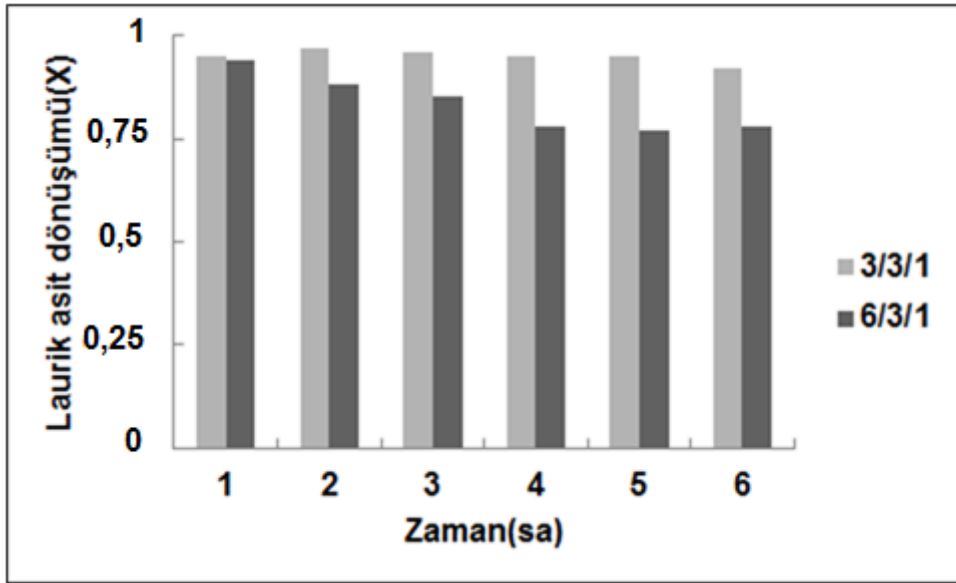


Şekil 8.73. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).

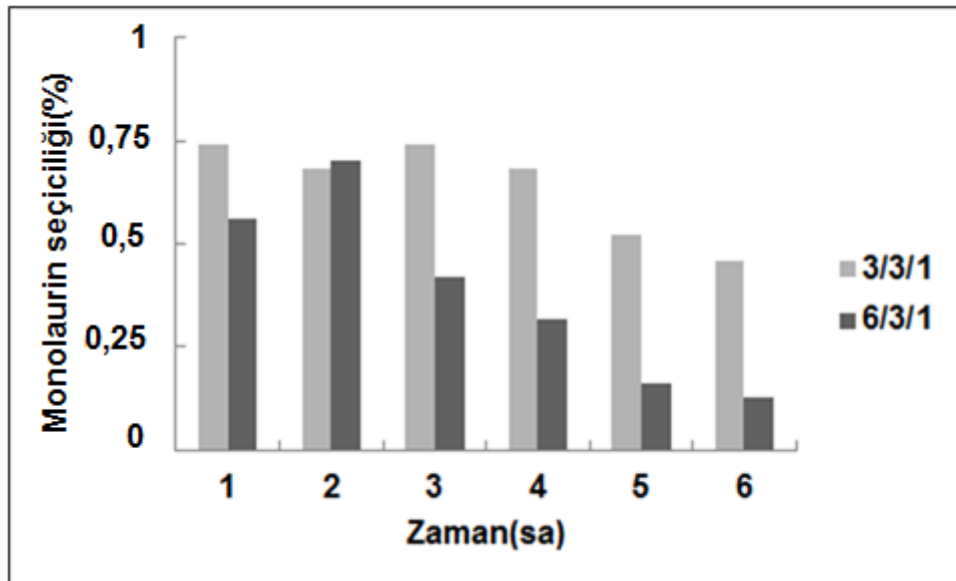


Şekil 8.74. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık ve katalizör yükleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 0,5-1g).

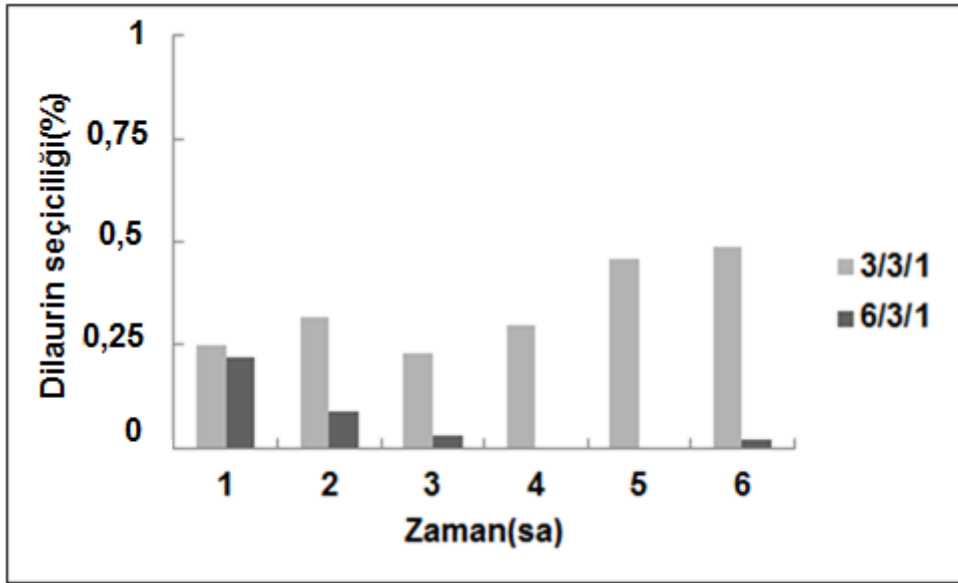
Laurik asit dönüşümüne besleme oranının etkisini incelemek için, gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu 6/3/1 ve 3/3/1(gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranlarında, 433K reaksiyon sıcaklığında, 1g katalizör varlığında ve 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Laurik asit dönüşümüne besleme oranının etkisi Şekil 8.75’de verilmiştir. Farklı besleme oranlarında elde edilen mono, di, trilaurin seçicilik değerleri ise Şekil 8.76-78’de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde besleme oranında gliserolün azalmasına bağlı olarak dönüşüm değerinde artış görülmektedir. Dönüşüm değerinde gözlenen artış besleme karışımındaki etanol miktarının artmasına bağlıdır. Besleme bileşimindeki çözücü miktarının artmasına bağlı olarak gliserolün gözenekleri daha düşük oranda bloke ettiği, bu durumda dönüşüm değerinde artışa neden olduğu düşünülmektedir. Seçicilik değerleri karşılaştırıldığında besleme oranına bağlı olarak mono ve dilaurin seçiciliklerinde gliserol artışından dolayı bir azalma gözlenirken, trilaurin seçiciliğinde besleme oranındaki gliserolün artmasına bağlı olarak artış gözlenmiştir. Bu durumun trilaurin gibi daha büyük moleküllerin katalizör yüzeyinde oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



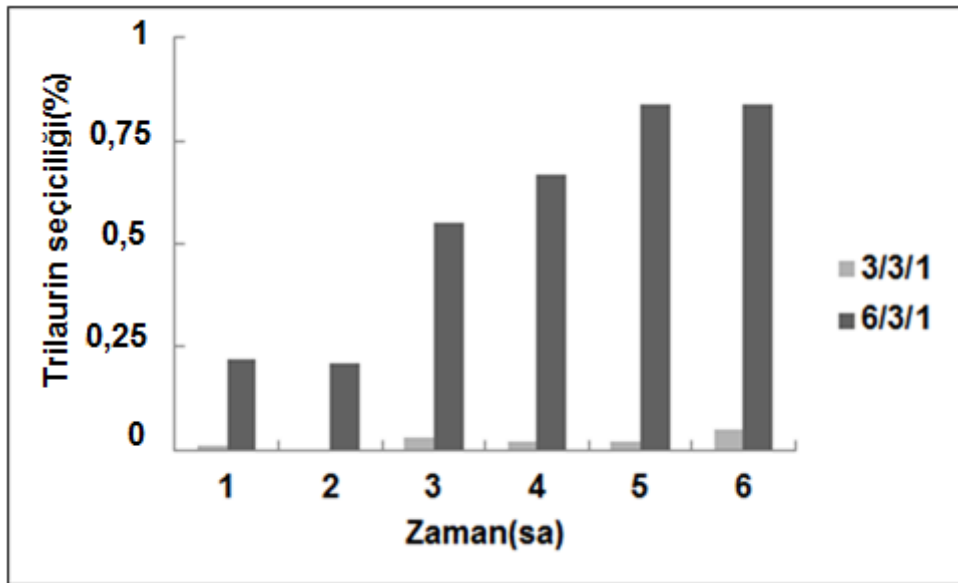
Şekil 8.75. STA/ SBA-15 (W/Si: %5) katalizörü ile laurik asit dönüşümüne besleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 1g, 433K).



Şekil 8.76. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık ve besleme oranının etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15 ,W/Si: %5; Katalizör miktarı: 1g, 433K).



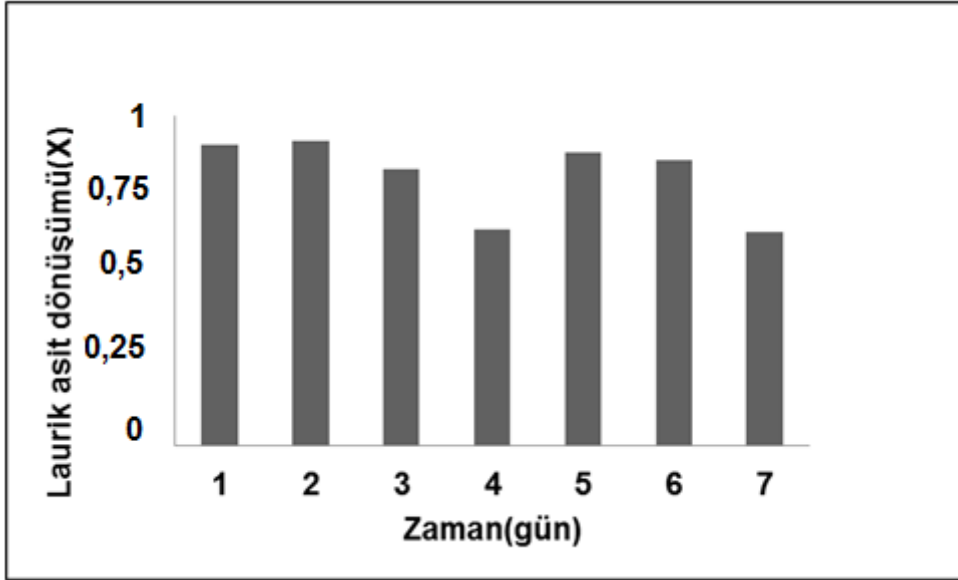
Şekil 8.77. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık ve besleme oranının etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 1g reaksiyon sıcaklığı 433K).



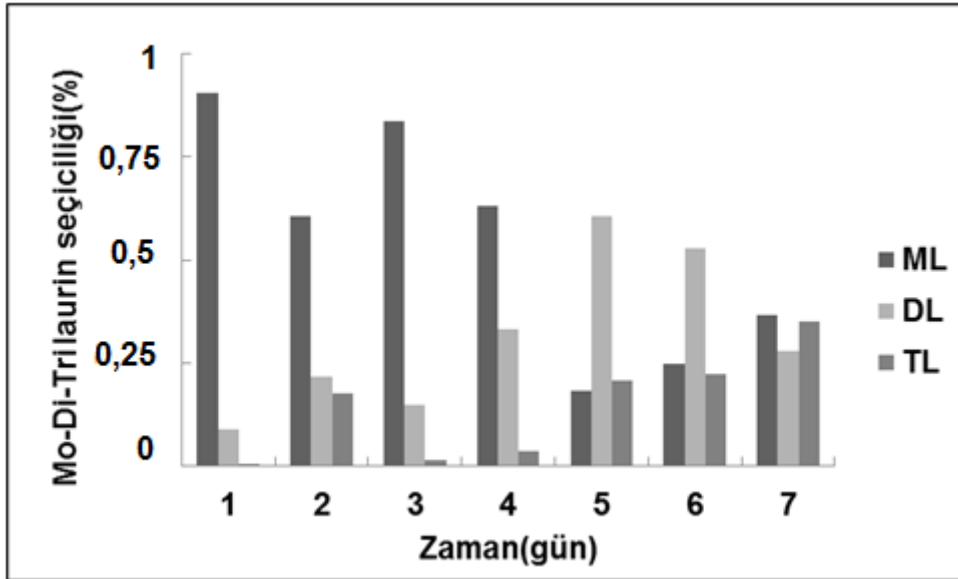
Şekil 8.78. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık ve besleme oranının etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/ SBA-15, W/Si: %5; Katalizör miktarı: 1g, 433K).

Çalışma kapsamında gliserol laurik asit esterleşme reaksiyonunda kullanılan STA/SBA-15 katalizörünün sürdürülebilir aktivitesi 433K sıcaklıkta, 0,5g katalizör varlığında, 6/3/1 besleme oranında 7 gün boyunca gerçekleştirilen reaksiyon deneyi ile belirlenmiştir. Reaksiyon sırasında numune analizi 24 saatte bir gerçekleştirilerek laurik asit dönüşümü belirlenmiş ve mono, di, trilaurin seçicilikleri

hesaplanmıştır. Elde edilen laurik asit dönüşümü ve mono, di, trilaurin seçicilikleri, sırasıyla Şekil 8.79 ve Şekil 8.80'de verilmiştir. Şekil 8.79 incelendiğinde 7gün sonrasında katalizörün katalitik aktivitesini koruduğu görülmüştür. 7 gün sonunda elde edilen laurik asit dönüşüm değeri ortalama %82'dir.



Şekil 8.79. STA/ SBA-15 (W/Si: % 5) katalizörü ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonuna zamanın etkisi (reaksiyon sıcaklığı 433K).



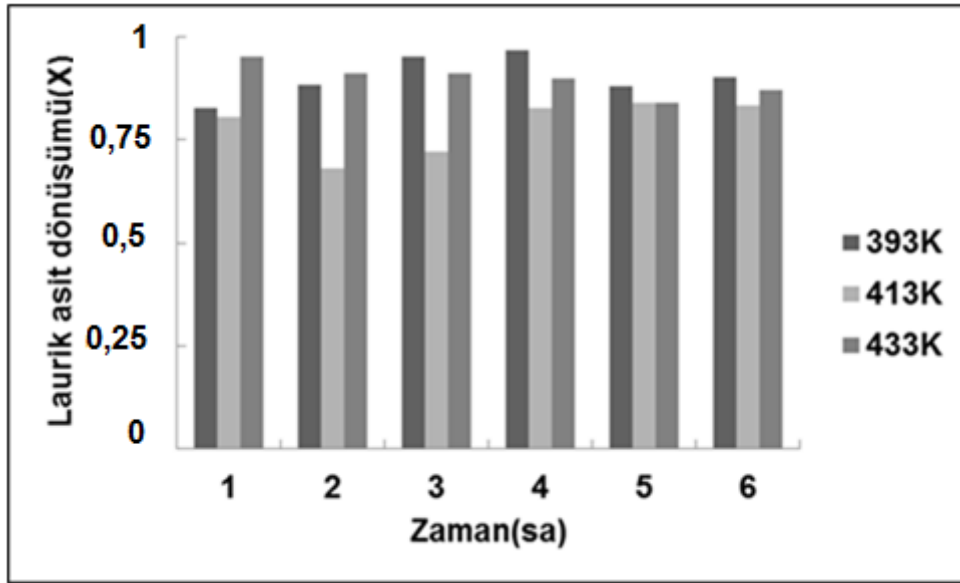
Şekil 8.80. Mono- Di-Trilaurin seçiciliğine zamanın etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/SBA-15 W/Si: %5; Katalizör miktarı:0,5g).

Şekil 8.79 incelendiğinde 7 gün sonrasında monolaurin seçiciliğinde azalma gözlenirken trilaurin seçiciliğinde artış belirlenmiştir. Dilaurin seçiciliği 5. güne kadar artış olmasına rağmen 5. günden sonra tri laurin seçiciliğindeki artışa bağlı olarak azalmalar gözlenmiştir.

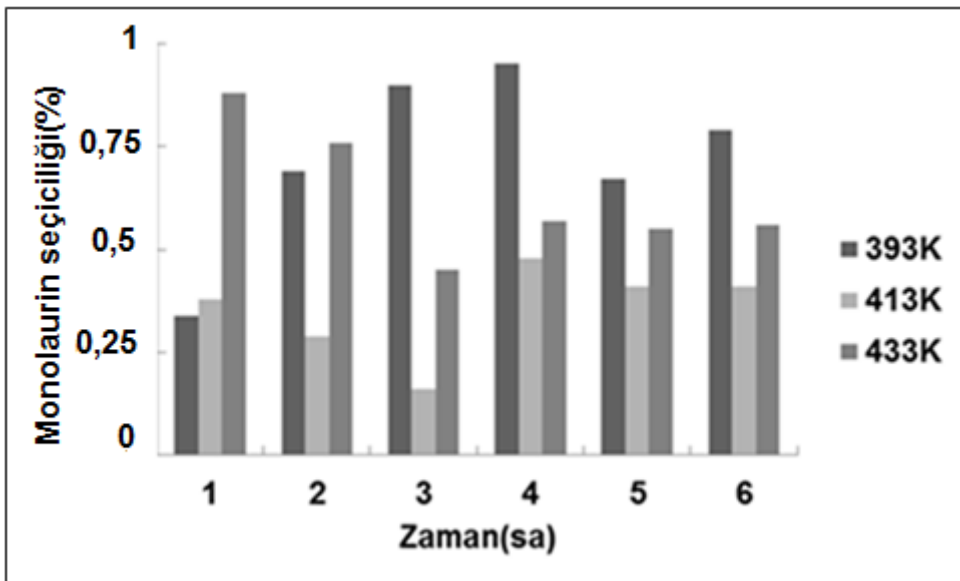
Laurik asit esterleşme reaksiyonunda yan ürün olarak su açığa çıkmaktadır. Aktivitelerde gözlenen azalmanın açığa çıkan suyun katalizör yüzeyine yarışmalı adsorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir[88]. Literatür araştırması sonucunda SBA-15 destekli katalizörlerde impregnasyon yöntemiyle %80 gibi yüksek miktarlarda yükleme oranlarının kullanıldığı görülmüştür[91]. %5 gibi düşük sayılabilecek bir yükleme oranında ticari bir katalizör ile elde edilen aktiviteye yakın bir aktivite bulunması bu bakımdan önem taşımaktadır.

8.9. STA/MCM-41 Katalizörlüğünde Gliserol ve Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu

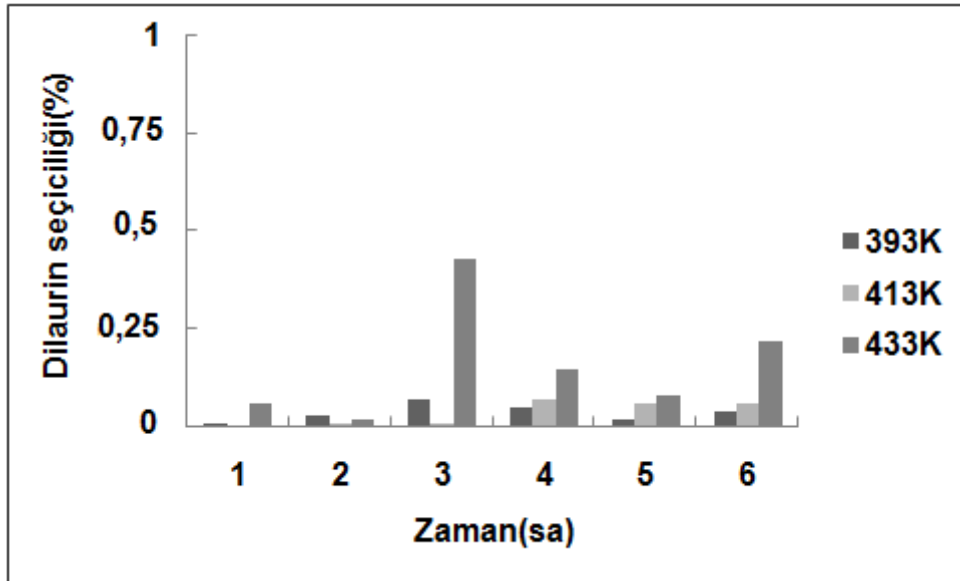
Doktora çalışması kapsamında: Kütlece %2,5 W/Si oranında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu kesikli bir reaktörde 393, 413, 433 K sıcaklık değerlerinde, 1g katalizör varlığında, 6/3/1 besleme oranında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda belirlenen laurik asit dönüşümüne sıcaklığın etkisi Şekil 8.81’de verilmiştir. Deneysel verilerden hesaplanan mono, di, trilaurin seçicilikleri sırasıyla Şekil 8.82, 8.83 ve 8.84’de verilmiştir. Şekil 8.81’de 6 saat reaksiyon süresi sonundaki laurik asit dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında dönüşüm değerlerinin, artan sıcaklık ile önce azaldığı sonra arttığı belirlenmiştir.



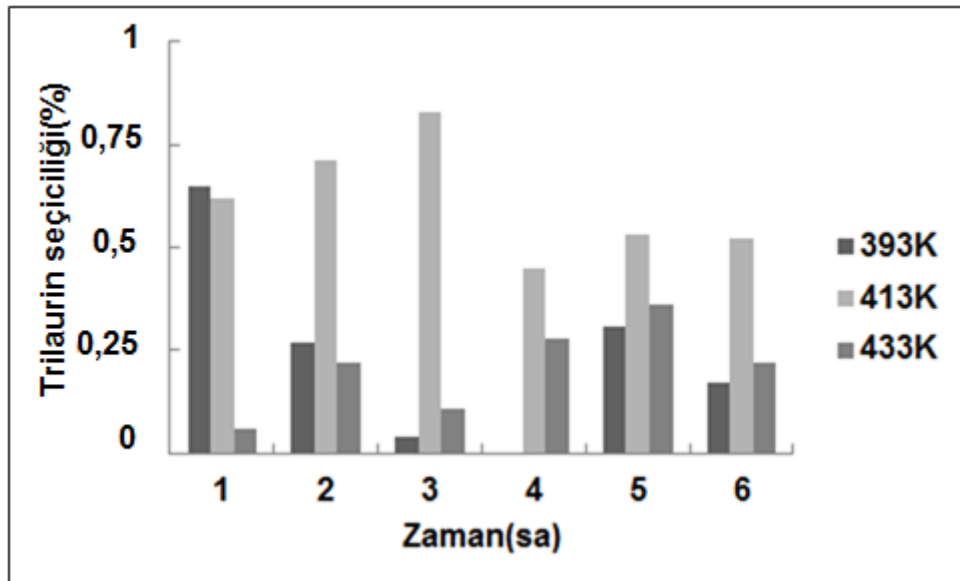
Şekil 8.81. STA/MCM-41 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit 1. esterleşme deneyleri (W/Si: % 2,5, katalizör miktarı: 1g)



Şekil 8.82. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 W/Si: %2,5, Katalizör miktarı: 1g)



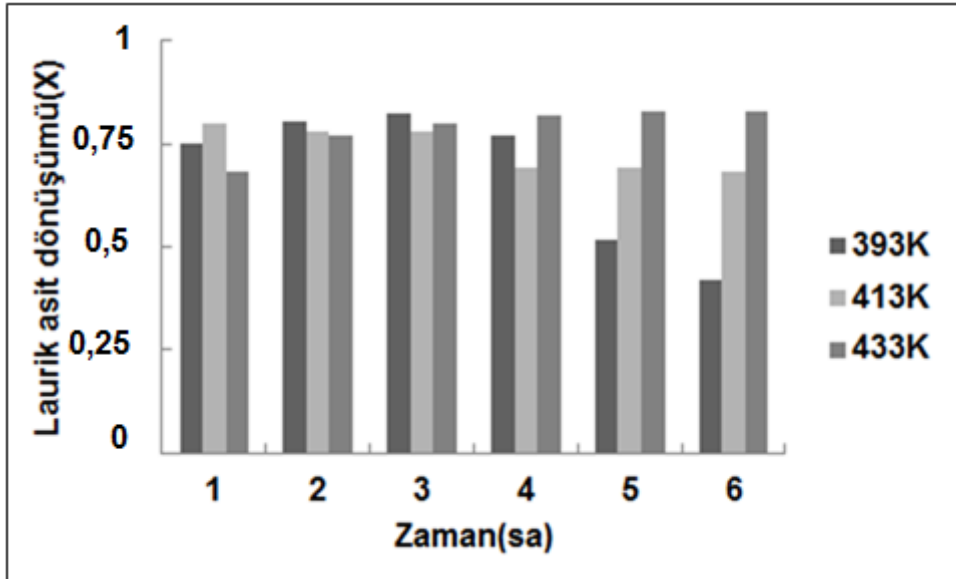
Şekil 8.83. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi(Katalizör: STA/MCM-41 W/Si: %2,5; Katalizör miktarı: 1g).



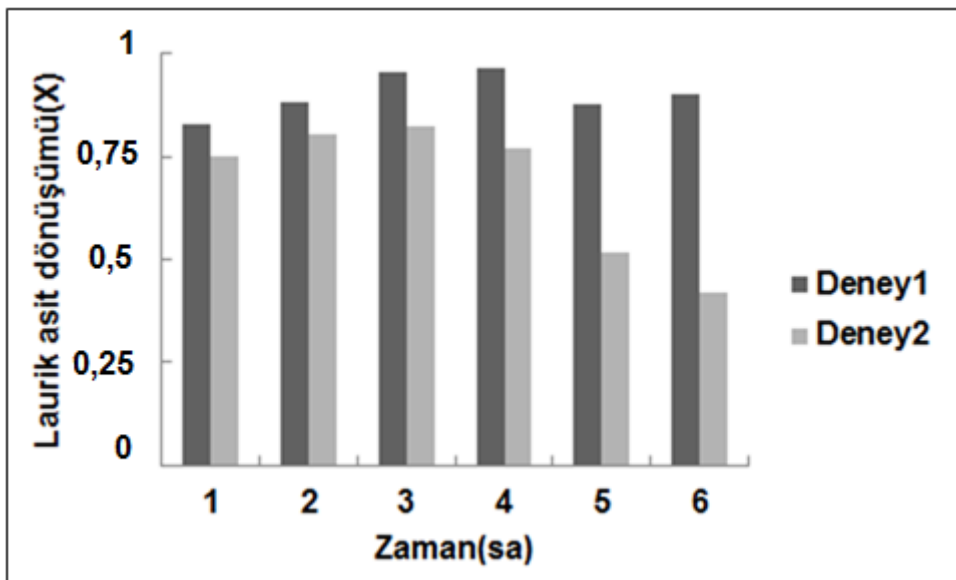
Şekil 8.84. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi(Katalizör: STA/MCM-41 W/Si: %2,5; Katalizör miktarı: 1g).

STA/MCM-41 (%2,5 W/Si) katalizörünün tekrar reaksiyonları için, birinci reaksiyon sonrası katalizörler ortamdaki alınıp ve 3 defa saf su ile yıkandıktan sonra, 1. reaksiyon sıcaklığında ve süresince kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra 1g katalizör varlığında ve 6/3/1 besleme oranında, aynı sıcaklık (393,413,433K) koşullarında gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. 1. ve 2. Reaksiyon sonrasında elde edilen sonuçlar ayrı ayrı ve karşılaştırmalı olarak Şekil

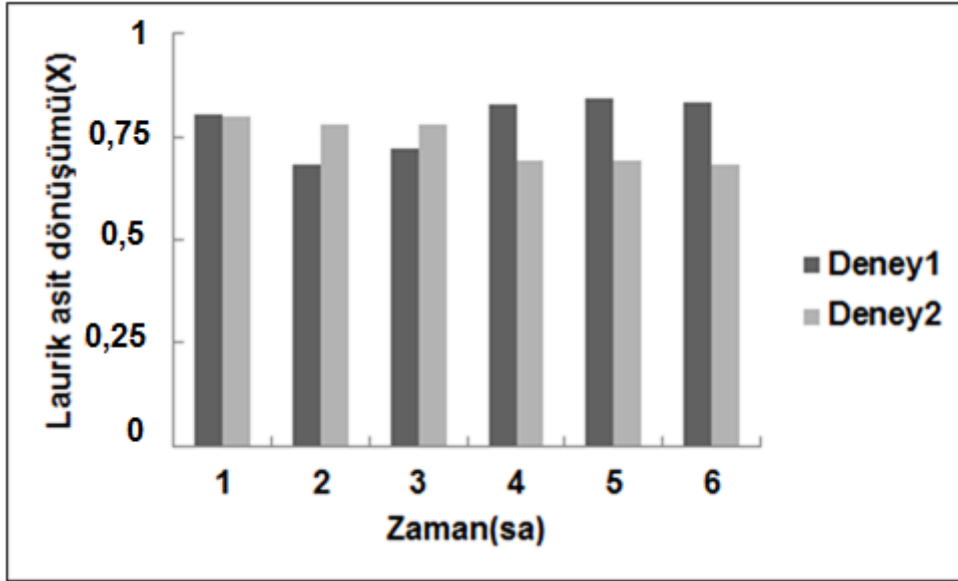
8.85-88'de verilmiştir. 1. ve 2. esterleşme reaksiyonlarının 6 saat sonundaki laurik asit dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında en düşük aktivite kaybı 433K reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. 433K sıcaklıkta gerçekleştirilen 1. ve 2. esterleşme reaksiyonları sonucunda aktivite kaybı % 4,6 olarak hesaplanmıştır.



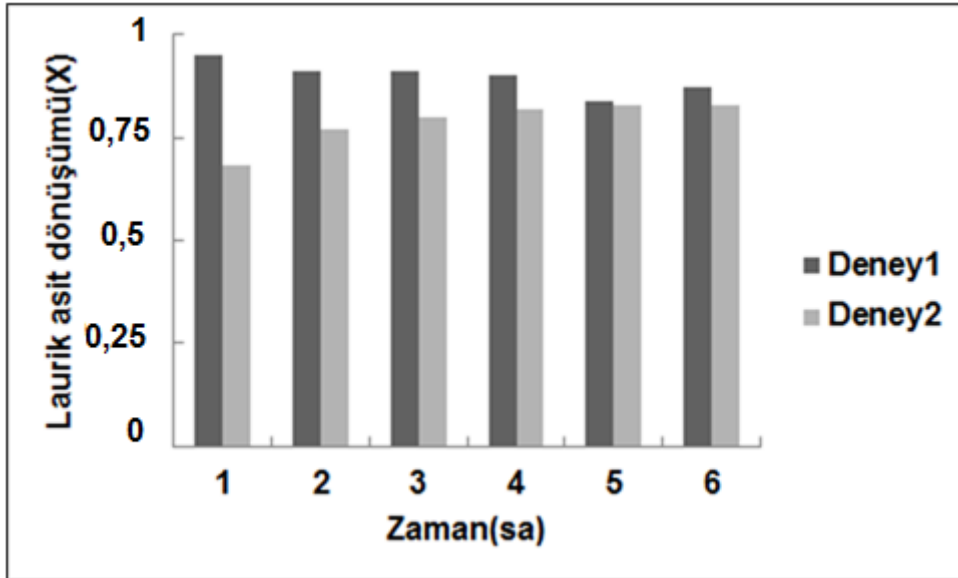
Şekil 8.85. STA/MCM-41 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit 2. esterleşme deneyleri (W/Si: % 2,5, 1g).



Şekil 8.86. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 393K).



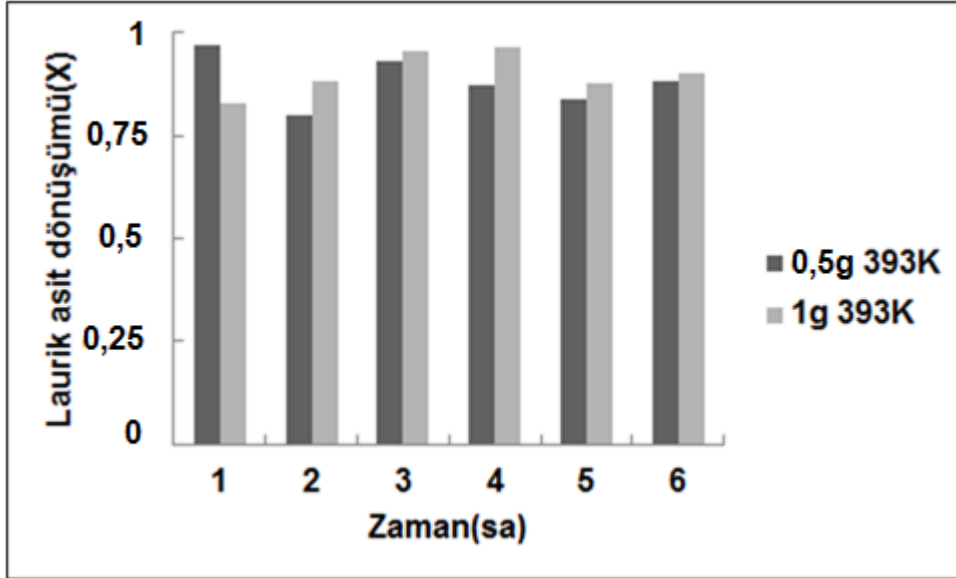
Şekil 8.87. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 413K).



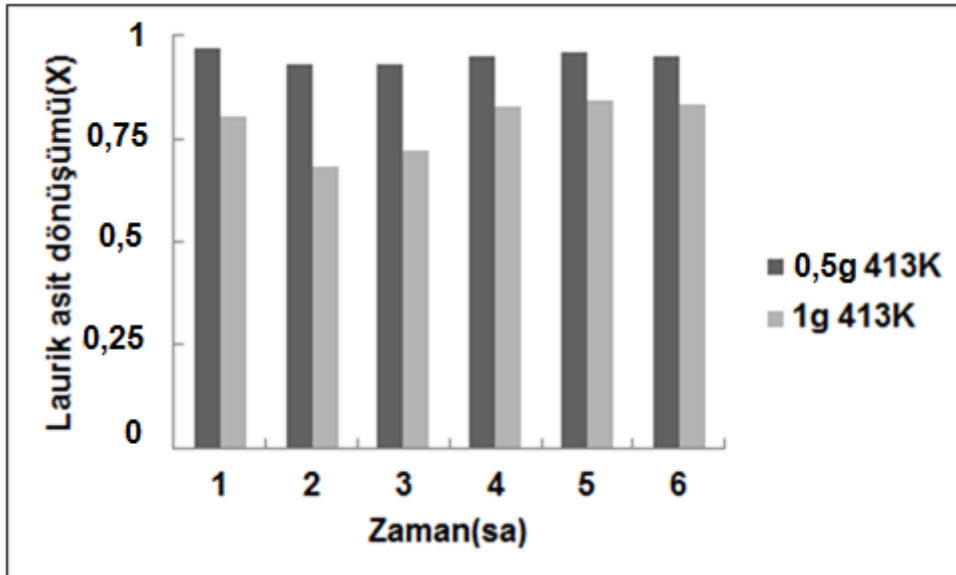
Şekil 8.88. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme deneyleri (reaksiyon sıcaklığı 433K).

Katalizör miktarının laurik asit dönüşümüne etkisini incelemek için, gliserol laurik asit esterleşme reaksiyonları STA/MCM-41(W/Si; %2,5) katalizörü ile kesikli bir reaktörde 393, 413, 433K sıcaklıkta, 6/3/1(gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 0,5, 1g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. 0,5 ve 1g katalizör

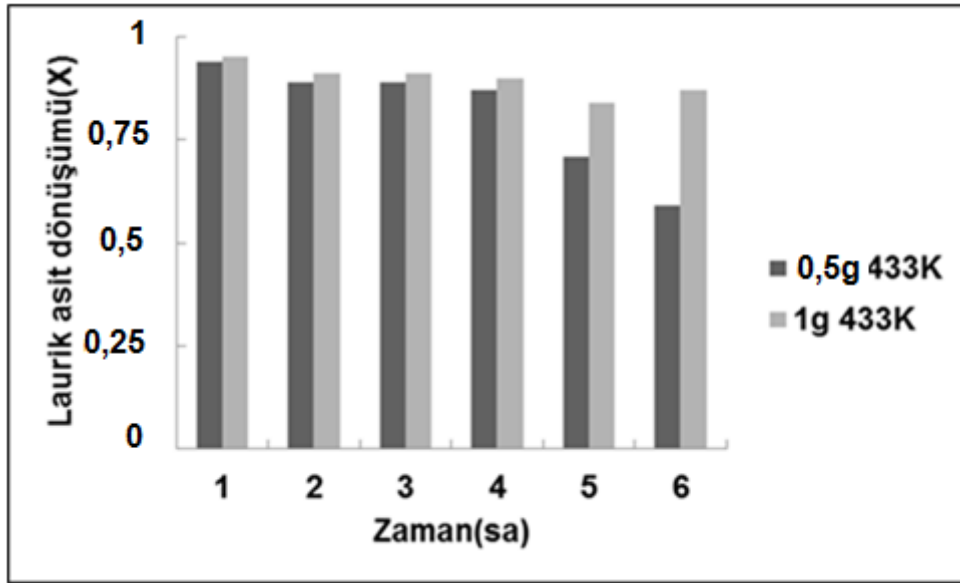
yüklemesi ile gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu sonrasında elde edilen laurik asit dönüşümleri karşılaştırmalı olarak Şekil 8.89-91’de verilmiştir.



Şekil 8.89. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörü ile laurik asit dönüşümüne katalizör miktarının etkisinin incelenmesi(Besleme oranı 6/3/1).

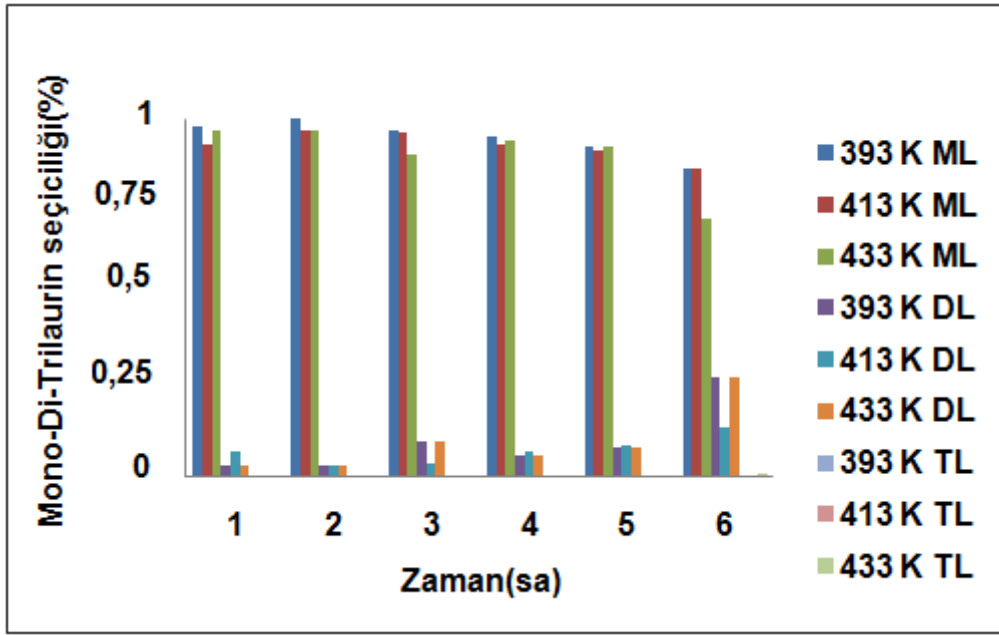


Şekil 8.90. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörü ile laurik asit dönüşümüne katalizör miktarının etkisinin incelenmesi (Besleme oranı 6/3/1).



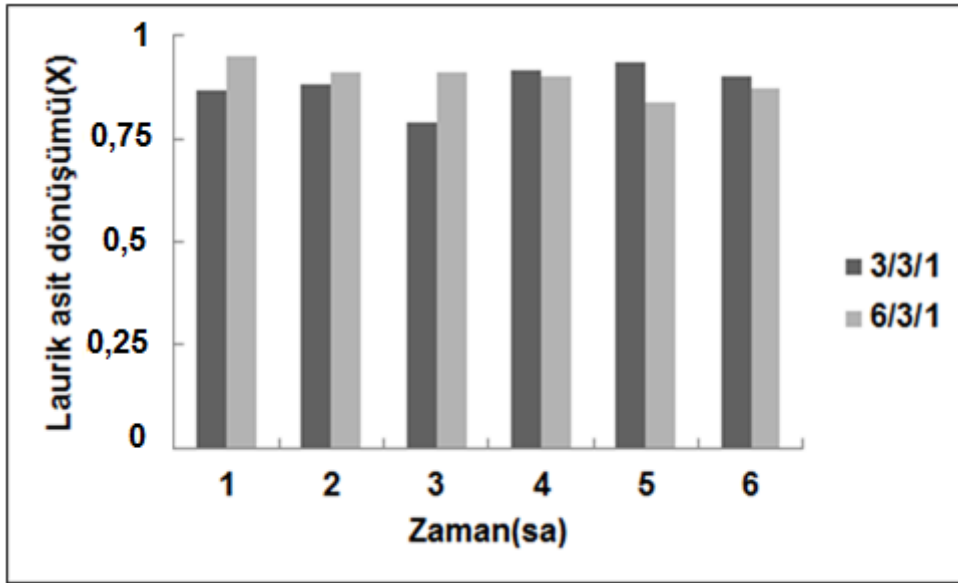
Şekil 8.91. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 katalizörü ile laurik asit dönüşümüne katalizör miktarının etkisinin incelenmesi (Besleme oranı 6/3/1).

Katalizör miktarında artış sonucunda trilaurin bileşenin elde edildiği yüksek sıcaklık değerinde laurik asit dönüşümünde artış görülmektedir. Katalizör miktarının mono, di, trilaurin seçiciliğine etkisi incelemek için en yüksek seçicilikler temel alınmıştır. Katalizör miktarı artışına göre mono laurin seçiciliğinde tüm reaksiyon sıcaklıklarında (393, 413, 433K) azalmalar meydana gelmiştir. Dilaurin seçiciliğinde ise 393, 413K'de gerçekleştirilen gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonlarında, katalizör miktarı artışına rağmen azalma görünmüş ancak 433K'de artış gözlenmiştir(0,5g: %14, 14, 22, 1g:%7, 7, 42). Trilaurin seçiciliği incelendiğinde, 393, 413, 433K' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör miktarı artışına göre önemli artışlar elde edilmiştir(0,5g:%18, 8, 21, 1g:%65, 83, 36)(Bkz. Şekil. 8.82-84, 92).

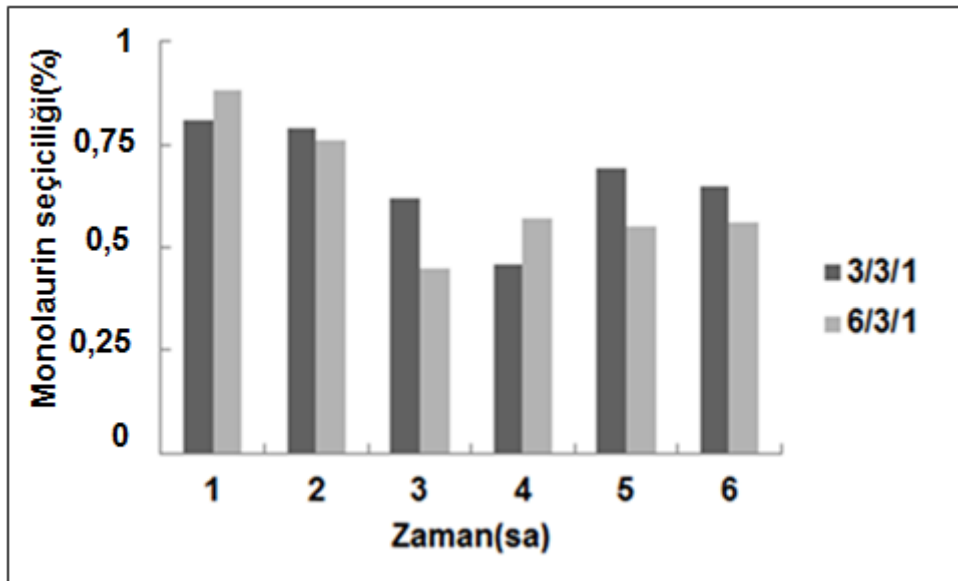


Şekil 8.92. Mono- Di-Trilaurin seçiciliğine zamanın etkisinin incelenmesi
(Katalizör: STA/MCM-41 W/Si: %2,5; Katalizör miktarı:0,5g).

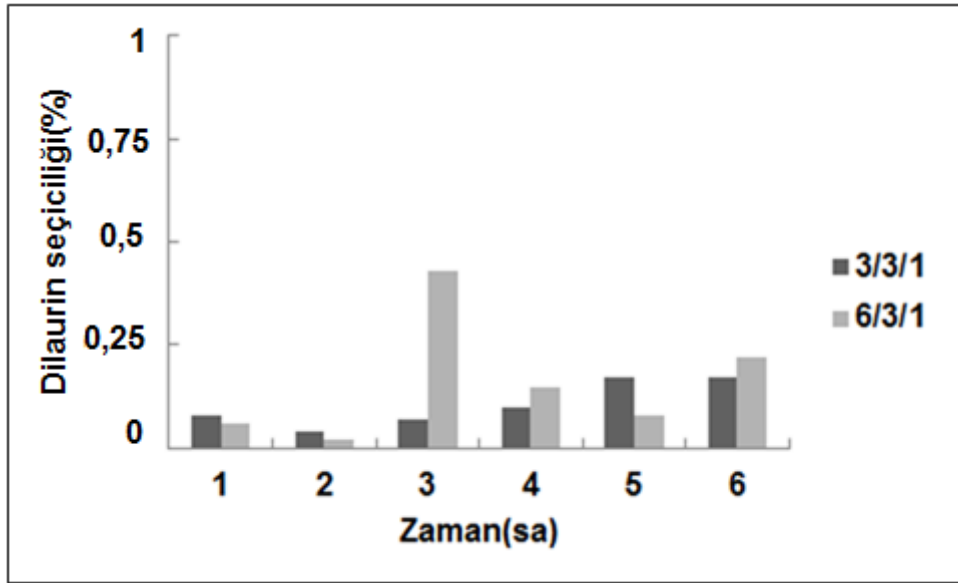
Besleme oranının etkisini incelemek için, gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonları 6/3/1 ve 3/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranlarında, 433K reaksiyon sıcaklığında, 1g katalizör varlığında ve 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Farklı(6/3/1 ve 3/3/1) besleme oranında elde edilen laurik asit dönüşümleri Şekil 8.93'de verilmiştir. Mono, di, trilaurin seçicilikleri ise Şekil 8.94-96'de gösterilmektedir. Besleme oranının dönüşüme etkisi incelendiğinde 6 saatin sonunda artan çözücü (etanol) oranına bağlı olarak önemli bir değişiklik gözlenmemektedir.



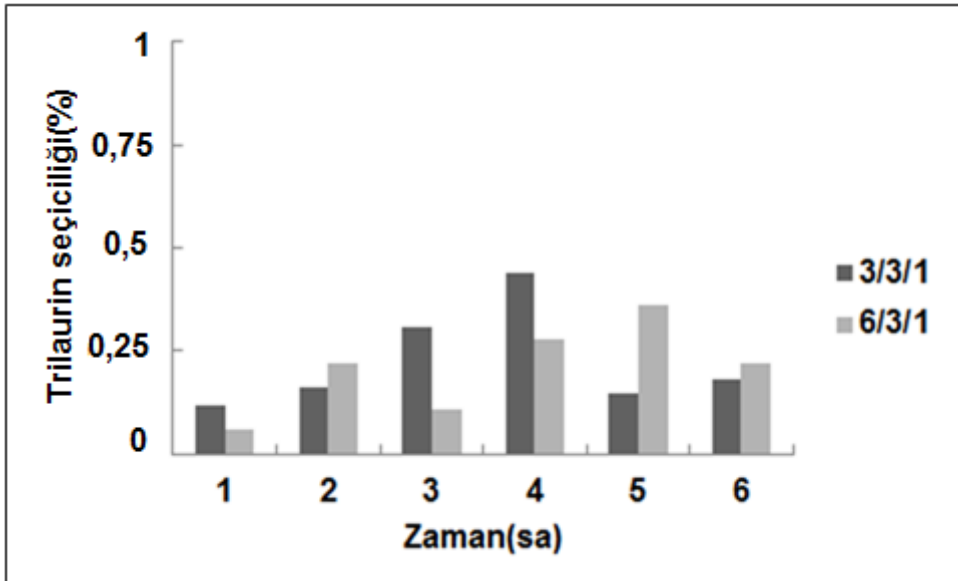
Şekil 8.93. STA/MCM-41 W/Si: % 2,5 laurik asit dönüşümüne besleme oranı etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 433K).



Şekil 8.94. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin ve besleme oranının incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 W/Si %2,5, Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 433K).



Şekil 8.95. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin ve besleme oranının incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 W/Si: %2,5; Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 433K).



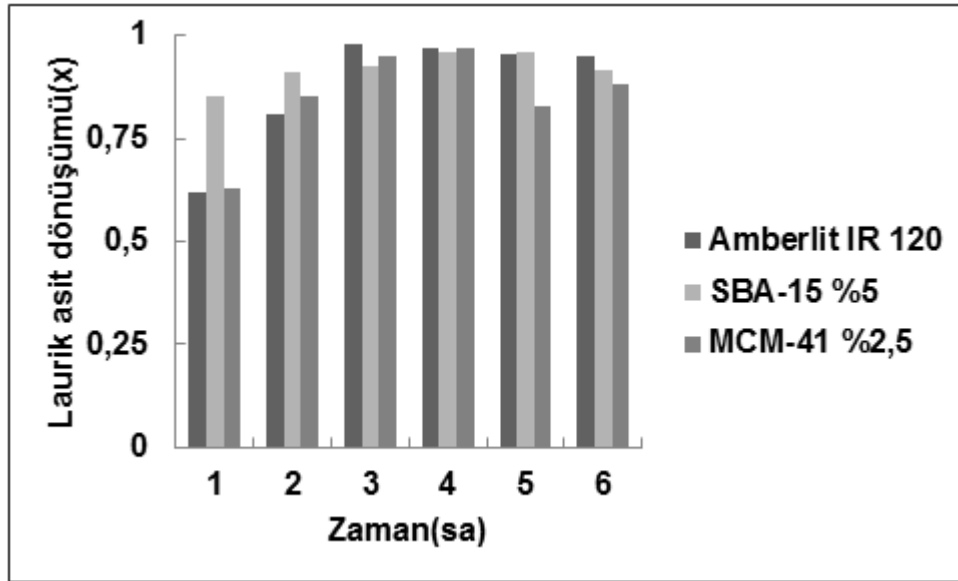
Şekil 8.96. Trilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin ve besleme oranının incelenmesi (Katalizör: STA/MCM-41 (W/Si: %2,5; Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 433K).

Seçicilik değerleri karşılaştırıldığında düşük gliserol oranında monolaurin seçiciliğinin arttığı görülmektedir. Besleme oranındaki gliserol artışına bağlı olarak dilaurin ve trilaurin seçiciliklerinde artış gözlenmiştir. Monolaurin seçiciliğinin azalan gliserol oranına bağlı olarak artması esasen besleme oranındaki etanolün

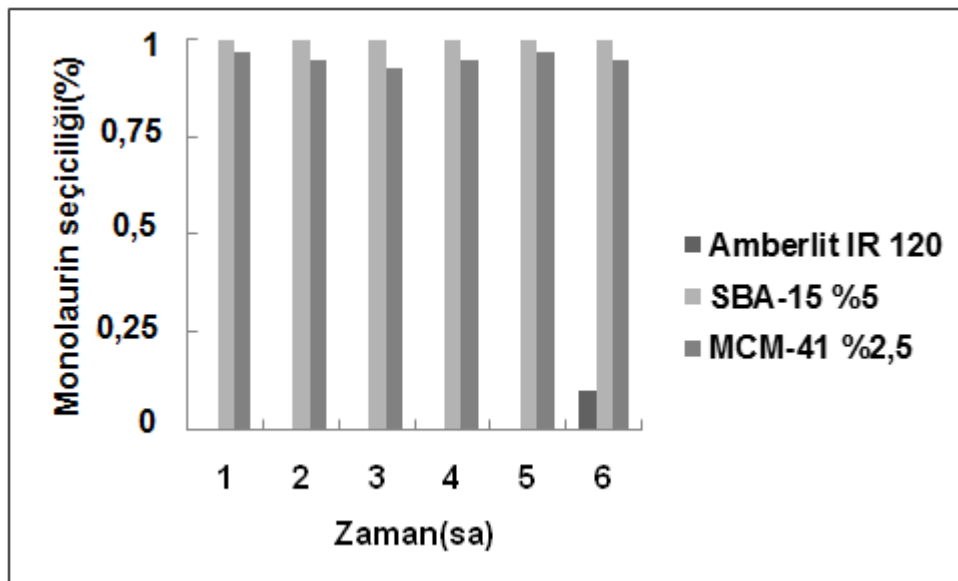
artmasına bağı olarak açıklanabilir. Besleme karışımında çözücü miktarının artmasının gliserolün ve laurik asitin reaksiyon sırasında gözenek içlerine rahat erişiminde önemli bir etken olduğu düşünülmektedir. Besleme oranının artmasına bağı olarak di laurin ve tri laurin seçiciliğinin artması gliserolün gözeneklere erişimini engellemekte ve yüzeyde gerçekleşen dilaurin ve trilaurin reaksiyonlarının oluşumuna zemin hazırlamaktadır.

8.10. Gliserol Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonunda İncelenen Katalizörlerin Karşılaştırılması

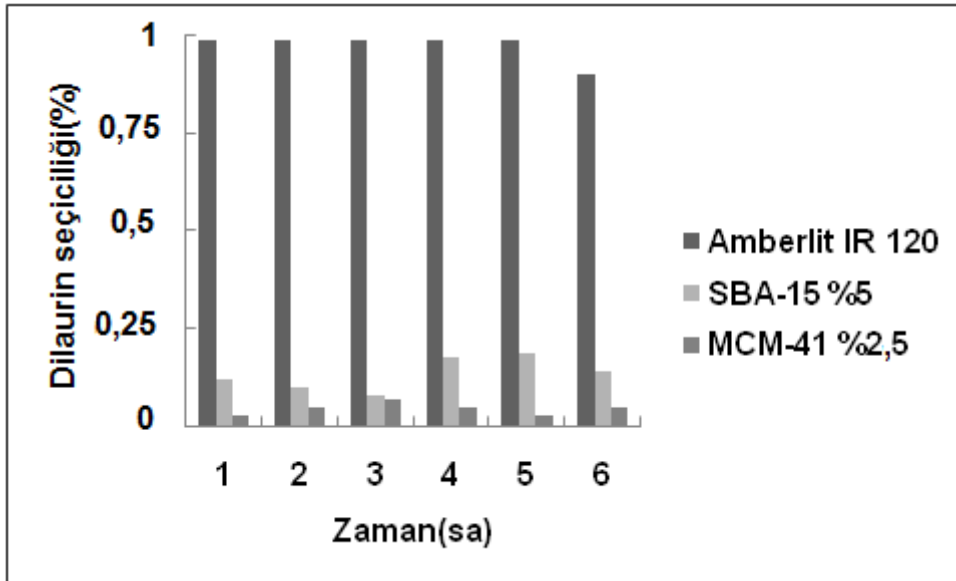
Doktora çalışması kapsamında; kütlece%5 W/Si (STA/SBA-15), W/Si %2,5 (STA/MCM-41) oranında sentezlenen katalizörler ile Amberlit IR-120 katalizörünün eş deneysel koşullar olan 393K sıcaklık, 1g katalizör yüklemesi ve 6 saat reaksiyon süresinde aktiviteleri karşılaştırıldığında sentezlenen katalizörler ile elde edilen aktivitenin ticari bir katalizör olan Amberlit IR-120'ye yakın olduğu görülmüştür. 6 saat sonrasındaki laurik asit dönüşüm değerleri, Amberlit IR-120 için %95, STA/SBA-15 için %91(%5 W/Si) ve STA/MCM-41 için %88 (%2,5 W/Si) olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde sentezlenen katalizörlerin endüstriyel ölçekte kullanım potansiyellerinin olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 8.97). 393 K'de monolaurin seçicilik değerleri karşılaştırıldığında, ticari bir katalizör olan Amberlit IR-120 ile gerçekleştirilen gliserol laurik asit esterleşme reaksiyonunda monolaurin seçiciliği 6 saat sonrasında %10 olarak hesaplanırken söz konusu sıcaklık değerinde STA/SBA-15 (%5 W/Si) ve STA/MCM-41 (%2,5 W/Si) katalizörler için monolaurin seçiciliği %95'in üzerinde hesaplanmıştır. Dilaurin seçiciliği ise Amberlit IR-120 katalizörü için %100'e yakın olarak hesaplanmasına rağmen STA/SBA-15 (%5 W/Si) ve STA/MCM-41 (%2,5 W/Si) katalizörleri için sınırlı olmuştur(Şekil 8.98, 99).



Şekil 8.97. Amberlit IR-120, STA/SBA-15 ve STA/MCM-41 W/Si:%2,5-5 katalizörlerinin aktivitelerinin karşılaştırılması (Sıcaklık 393K; Katalizör miktarı: 1g)



Şekil 8.98. Monolaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 393K).

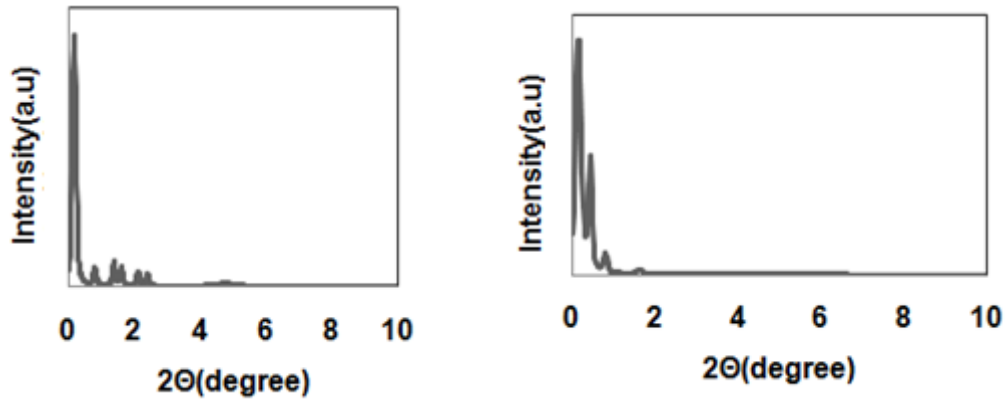


Şekil 8.99. Dilaurin seçiciliğine sıcaklık etkisinin incelenmesi (Katalizör miktarı: 1g, reaksiyon sıcaklığı 393K).

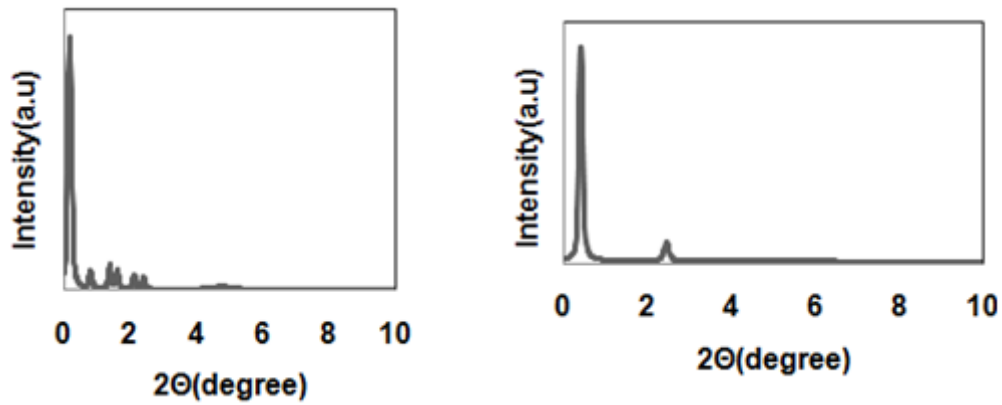
8.11. Gliserol Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen STA/SBA-15 Katalizör (W/Si: %5) ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

8.11.1. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 katalizörüne ait XRD analiz sonuçları

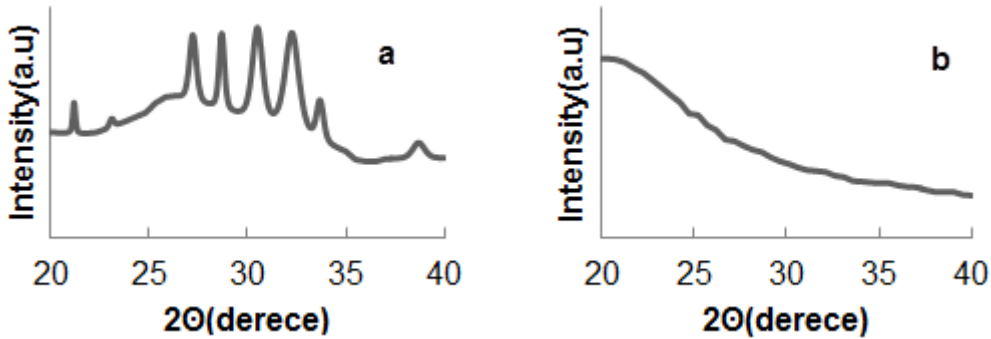
STA/SBA-15 katalizörlerine ait XRD analiz sonuçları reaksiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen katalizörler için 2θ : 0° - 10° aralığında karşılaştırmalı olarak Şekil 8.100,101'de verilmektedir. Şekiller bir arada incelendiğinde reaksiyon öncesinde elde edilen SBA-15'in temel Bragg piklerinin, esterleşme reaksiyonu sonrasında önemli bir değişikliğe uğramadığı ve katalizörün reaksiyon sonrasında da moleküler yapısını koruduğu görülmüştür. 2θ : 20° - 40° aralığında %5 W/Si oranlarında sentezlenen STA/SBA-15 katalizörü için reaksiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen XRD sonuçları karşılaştırıldığında gözenek çeperlerinde biriken STA'nın reaksiyon sırasında çözünerek yapıdan ayrıldığı anlaşılmıştır (Şekil 8.101,102).



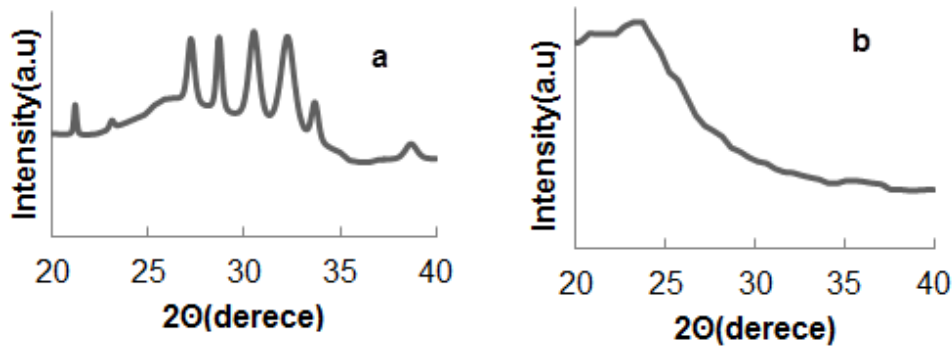
Şekil 8.100. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım diyagramı 2θ : $0-10^\circ$ (besleme oranı 6/3/1, reaksiyon sıcaklığı; 433K, Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 5 s).



Şekil 8.101. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım diyagramı 2θ : $0-10^\circ$ (besleme oranı 3/3/1, reaksiyon sıcaklığı; 433K, Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 5s).



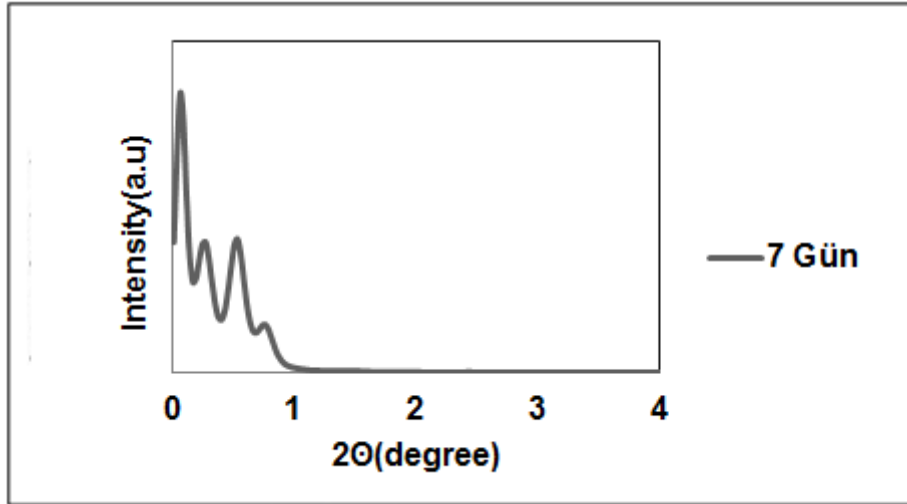
Şekil 8.102. Gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesinde a) W/Si %5 oranında sentezlenen ve b) W/Si: %5, 6/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 433K sıcaklıkta gerçekleştirilen 2. reaksiyon sonrası, STA/SBA-15 katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları 2θ : $20^\circ-40^\circ$ (Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 5 s).



Şekil 8.103. Gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesinde a) W/Si %5 oranında sentezlenen ve b) W/Si: %5, 3/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 433K sıcaklıkta gerçekleştirilen 1. reaksiyon sonrası, STA/SBA-15 katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları 20:20°-40° (Kalsinasyon: 350°C (1 °C/dk), 5 s).

Esterleşme reaksiyonu öncesi ve sonrasındaki XRD analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Hacimce 6/3/1 besleme oranı ile gerçekleştirilen 2. esterleşme reaksiyonu öncesi ve sonrasında elde edilen XRD analiz sonuçları karşılaştırıldığında temel Bragg piklerinin 2 θ değerlerinde kaymalar olmasına rağmen gözlenebildikleri görülmüştür. Öte yandan hacimce 3/3/1 besleme oranında gerçekleştirilen reaksiyon deneyi sonrasında elde edilen piklerde kayıplar görülmektedir. Bu sonuç besleme oranındaki gliserolün azalmasına bağlı olarak gliserolün gözenek içlerine girdiğini ve yıkama sonrasında yapıdan uzaklaştırılmadığını göstermektedir. 6/6/1 besleme oranında incelenen katalizörlerde gliserol miktarının fazla olmasına bağlı olarak reaksiyon yüksek sıcaklık değerlerinde gözenek içlerinden ziyade katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar söz konusu besleme oranlarında dilaurin ve trilaurin seçiciliklerindeki artışı da açıklamaktadır (Bkz. Şekil. 8.95, 96).

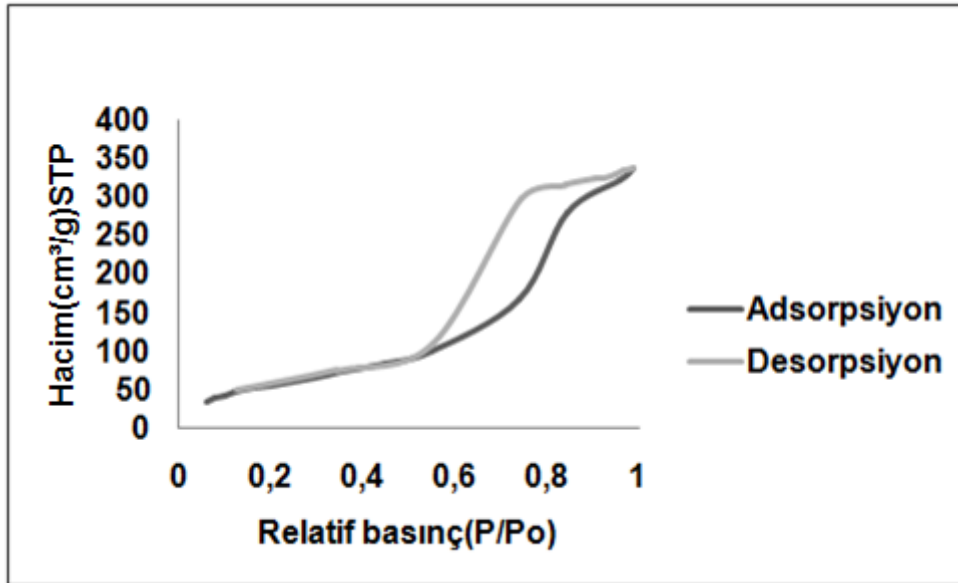
Çalışma kapsamında STA/SBA-15 katalizörü varlığında 7 gün boyunca gerçekleştirilen gliserol laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrasında katalizör reaksiyon ortamından alınarak 3 defa yıkanmış ve 24 saat boyunca reaksiyon sıcaklığında kurutulduktan sonra XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonucu Şekil 8.104'de verilmiştir. Temel Bragg piklerinde kaymaların yanında piklerin hassasiyetlerinde azalmalar görülmektedir. Bununla birlikte analiz sonuçları katalizörün moleküler yapısını uzun süreli kullanımlarda da koruduğunu göstermektedir.



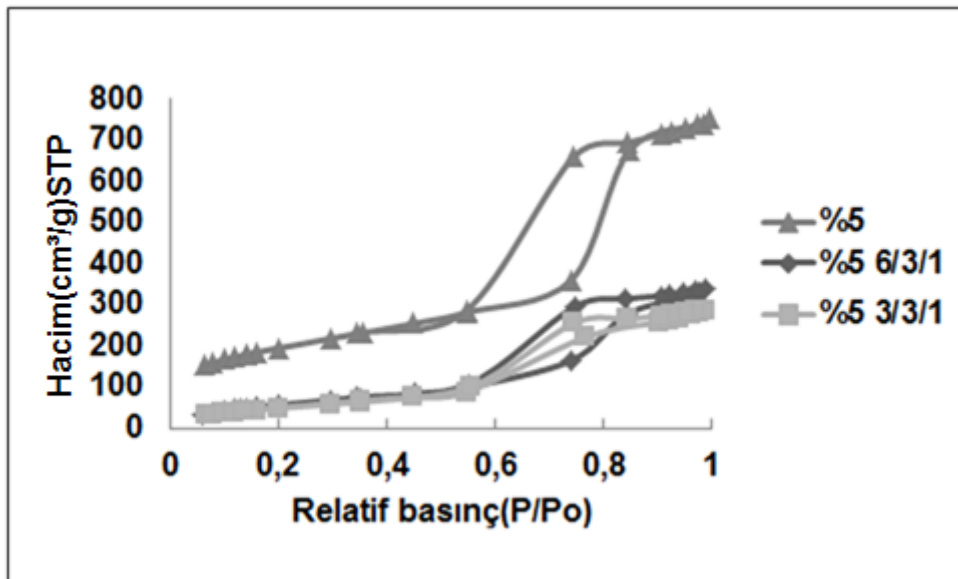
Şekil 8.104. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası XRD kırınım diyagramı 2θ : 0-10° (besleme oranı 6/3/1, reaksiyon sıcaklığı; 433, Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 5 s).

8.11.2. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 katalizörüne ait (BET) analiz sonuçları

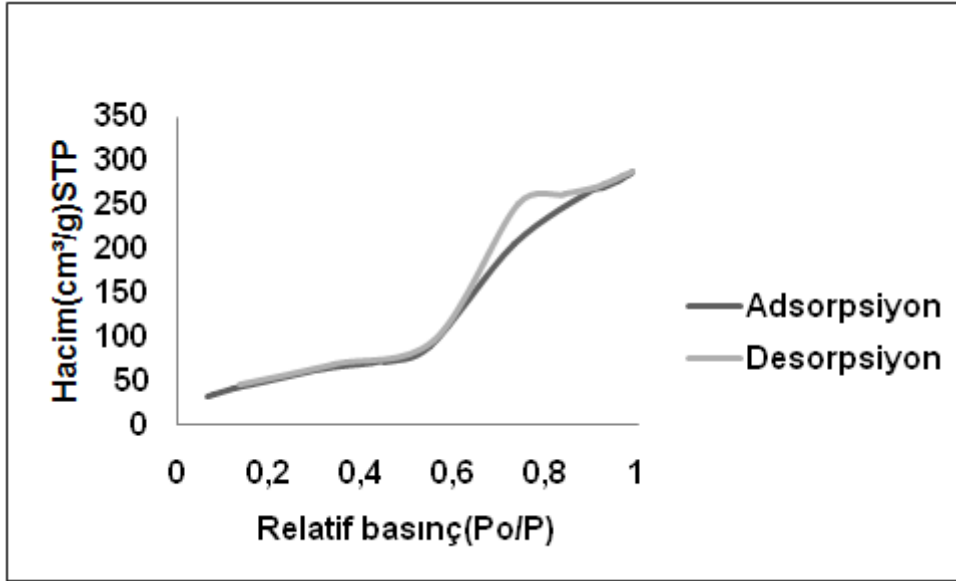
Gliserol laurik asit reaksiyonu sonrası STA/SBA-15 katalizörüne ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.105’de, STA/SBA-15 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrasındaki adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.106’da ve 7 günlük esterleşme reaksiyonu sonrası katalizörün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.107’de verilmiştir. STA/SBA-15 katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve sonrasındaki gözenek hacim dağılımları ise Şekil 8.108’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde STA/SBA-15 katalizörlerinin mezogözenekli yapılarını korudukları görülmüştür. STA/SBA-15 katalizörlerinin esterleşme reaksiyonu öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen analizler sonucunda belirlenen fiziksel özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.9’da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde reaksiyon öncesine göre reaksiyon sonrasında gözenek hacim değerlerinde azalmaların yanında, reaksiyon sonrası yüzey alanında azalmalarda gözlenmiştir. Yüzey alanındaki azalmaya, reaksiyon sırasında bir miktar gliserolün katalizör yapısında kalmasının neden olduğu düşünülmektedir. Buna karşılık gözenek hacimlerinde reaksiyon sonrasında gözlenen azalma reaksiyon sırasında yapıdan bir miktar STA’nın ayrıldığını göstermiştir.



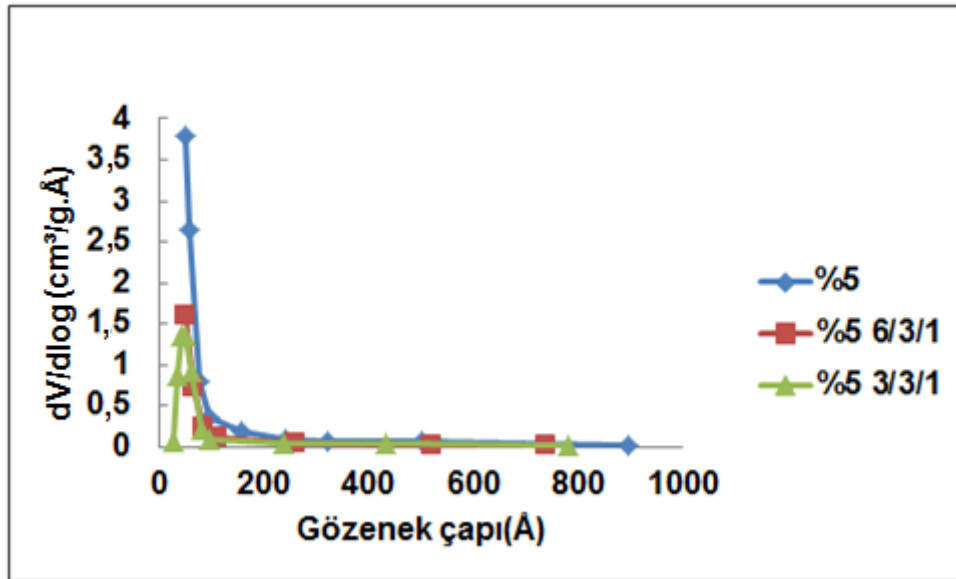
Şekil 8.105. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu sonrası N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C (1 °C/dk),5s, besleme oranı: 6/3/1).



Şekil 8.106. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme öncesi ve tekrar reaksiyonu sonrası N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C (1 °C/dk),5 s, besleme oranı: 6/3/1-(2.R), 3/3/1 (1.R)).



Şekil 8.107. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 5s, 7 gün, besleme oranı: 6/3/1).



Şekil 8.108. STA/SBA-15 % 5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme öncesi ve tekrar reaksiyonu sonrası BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı (Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 5s, besleme oranı: 6/3/1 (2.R), 3/3/1 (1.R)).

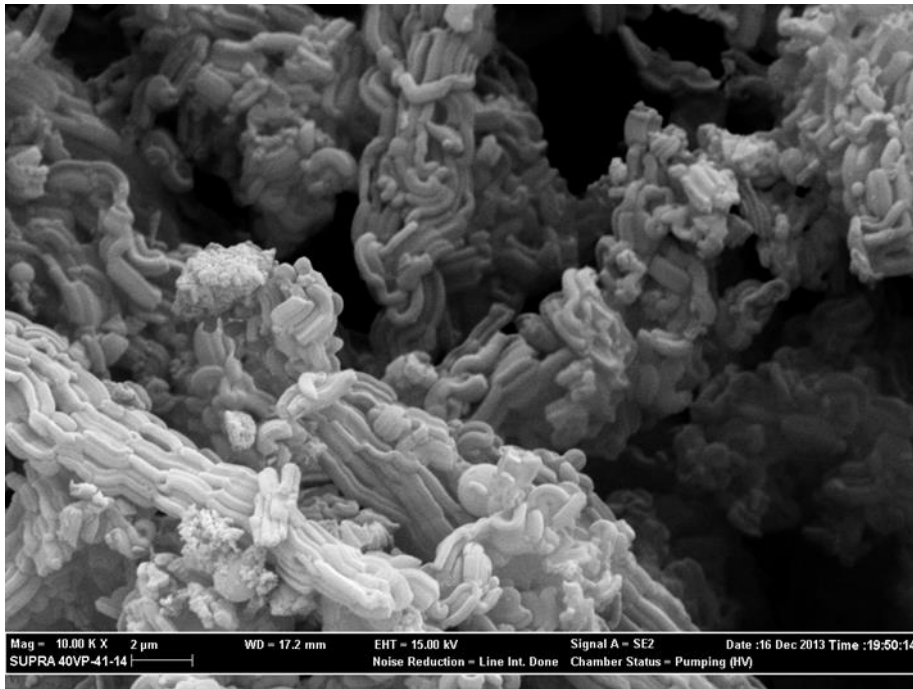
8.11.3. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15'in taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX) analiz sonuçları

STA/SBA-15 ile gliserol-laurik asit reaksiyonu sonrasında elde edilen SEM görüntüleri Resim 8.31-36'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde W/Si: %5

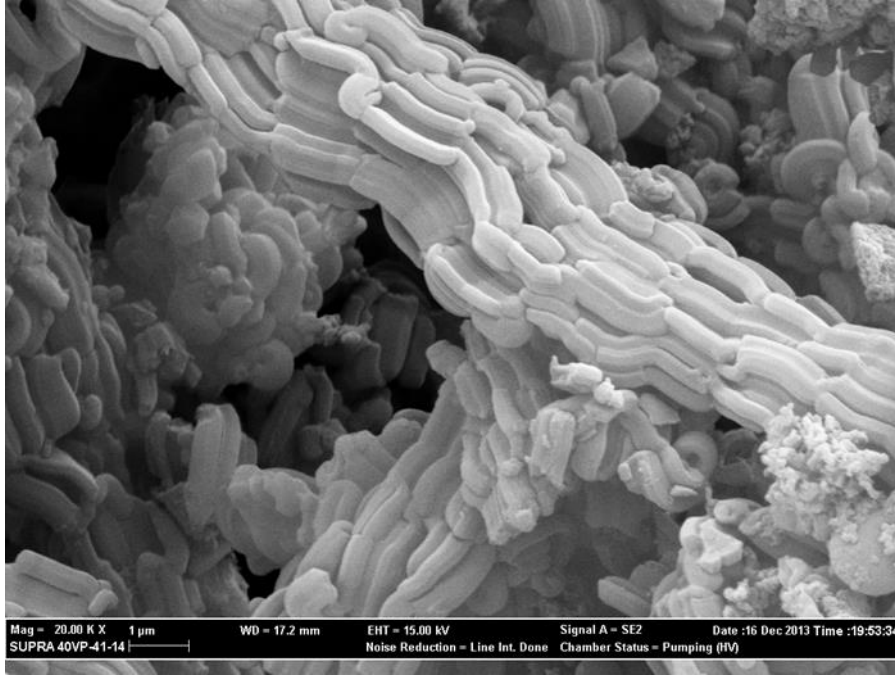
oranında sentezlenen katalizörün yüzey morfolojisinde reaksiyon sonrası önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.

STA/SBA-15 katalizörü ile 433K sıcaklıkta ve 6/3/3 ile 3/3/1 besleme oranlarında gerçekleştirilen gliserol-laurik asit reaksiyonu sonrasında elde edilen EDX analiz sonuçları Resim 8.37-39'da verilmiştir. EDX analiz sonuçlarında elde edilen W/Si oranları gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesi ve sonrası için karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.10'da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde reaksiyon sonrasında yapıdan STA ayrılmasına bağlı olarak W/Si oranlarında düşüş görülmektedir.

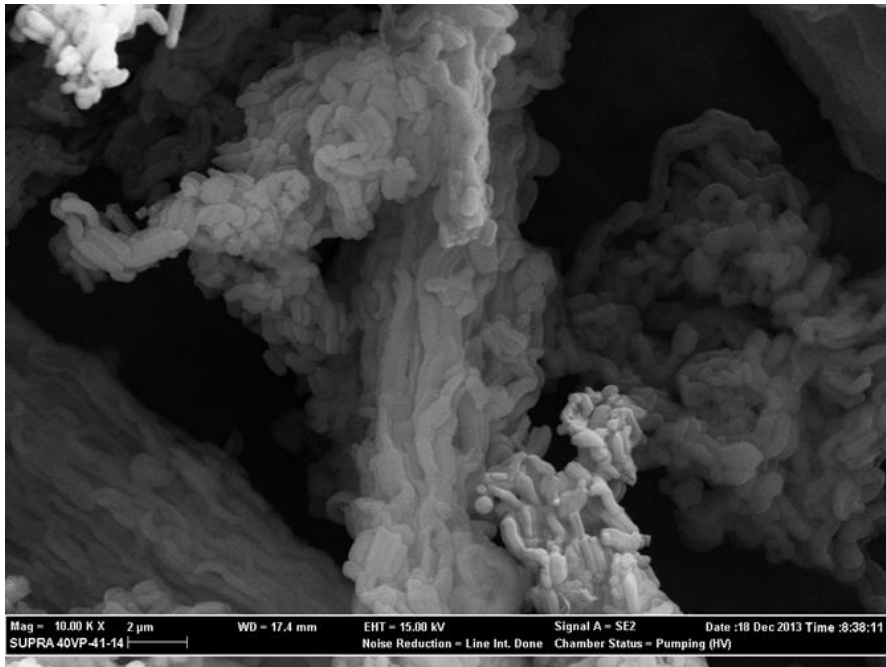
Gliserol-laurik asit reaksiyonu sonrasında elde edilen SEM-mapping görüntüleri incelendiğinde STA/SBA-15 katalizörlerinde eklenen STA miktarından bağımsız olarak homojen W ve Si dağılımı olduğu görülmüştür(Resim 8.40-42).



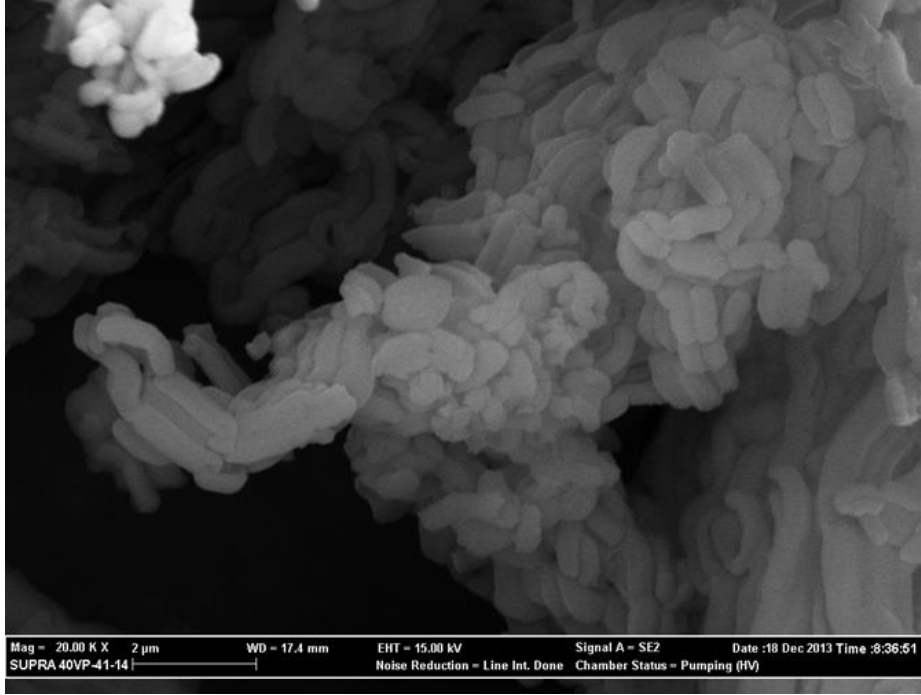
Resim 8.33. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü (10 kx, 433K; 6/3/1)



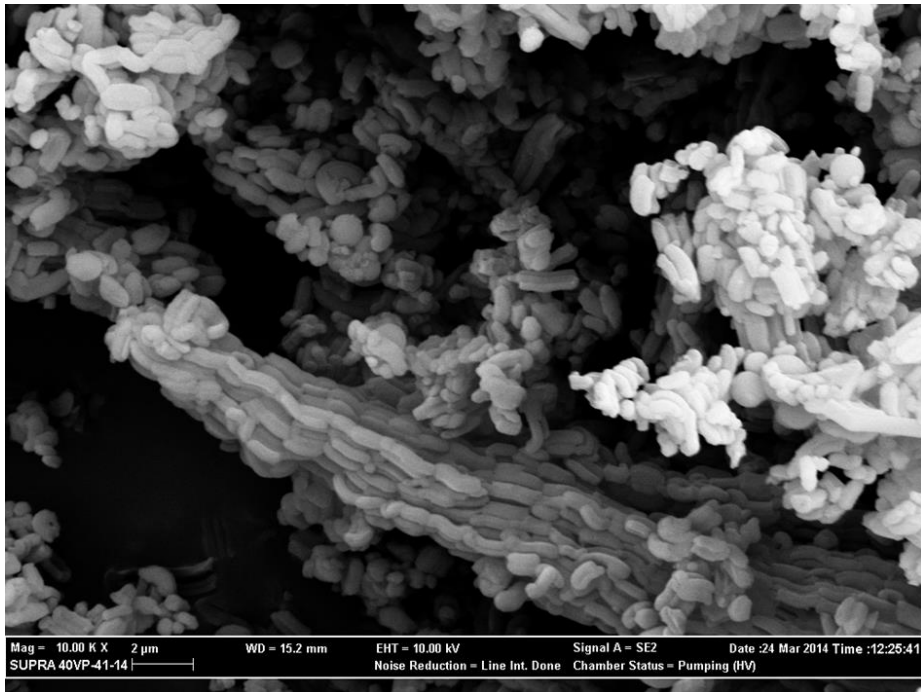
Resim 8.34. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü (20 kx, 433K; 6/3/1).



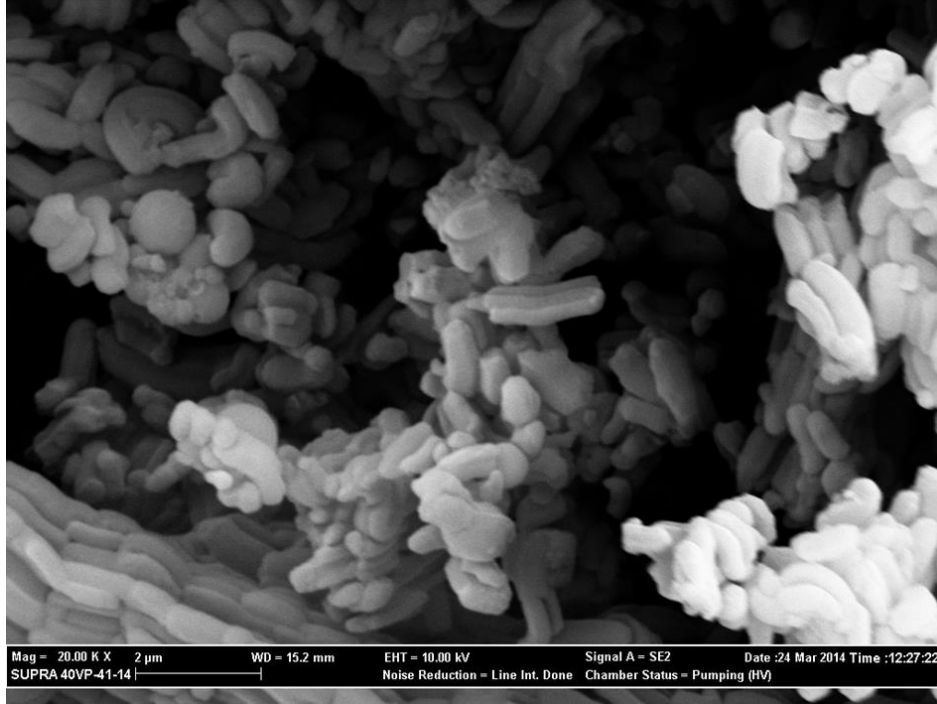
Resim 8.35. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü (10 kx- 433K; 3/3/1).



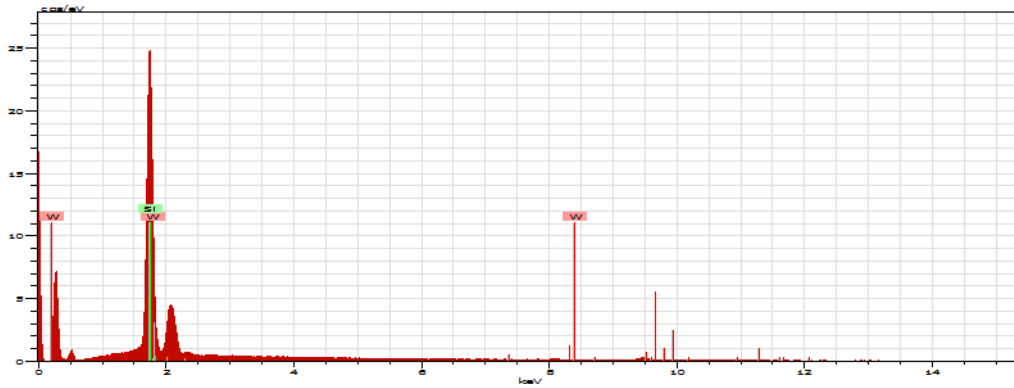
Resim 8.36. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü (20 kx- 433K; 3/3/1).



Resim 8.37. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü (10 kx- 433K;7 gün).



Resim 8.38. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü (20 kx- 433K; 7 gün).



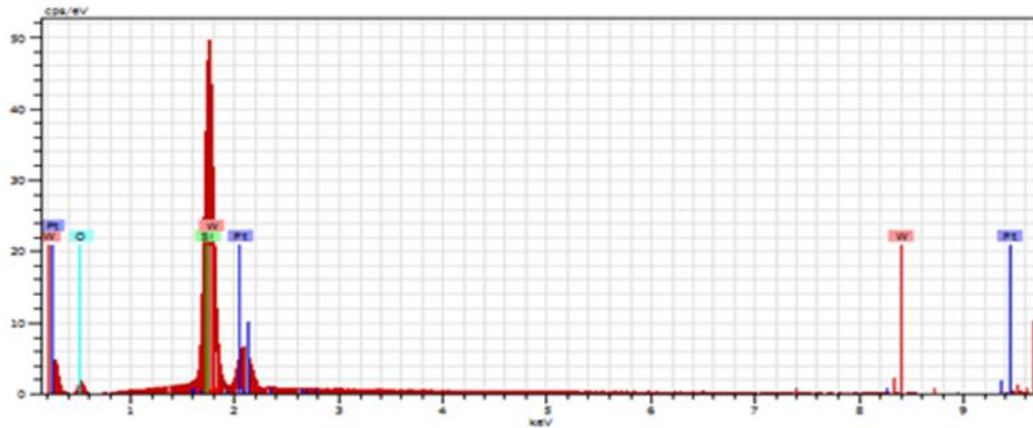
Spectrum: Acquisition

Element	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	CAtom. [at.%]	Compound norm. [wt.%]	Comp. C Error (3 Sigma) [wt.%]
---------	-------------	----------------	---------------	-----------------------	--------------------------------

Tungsten	5.72	15.04	1.89	15.04	1.04
Silicon	15.10	39.71	32.70	84.96	1.97
Oxygen	17.21	45.25	65.41	0.00	11.41

Total:	38.03	100.00	100.00		
--------	-------	--------	--------	--	--

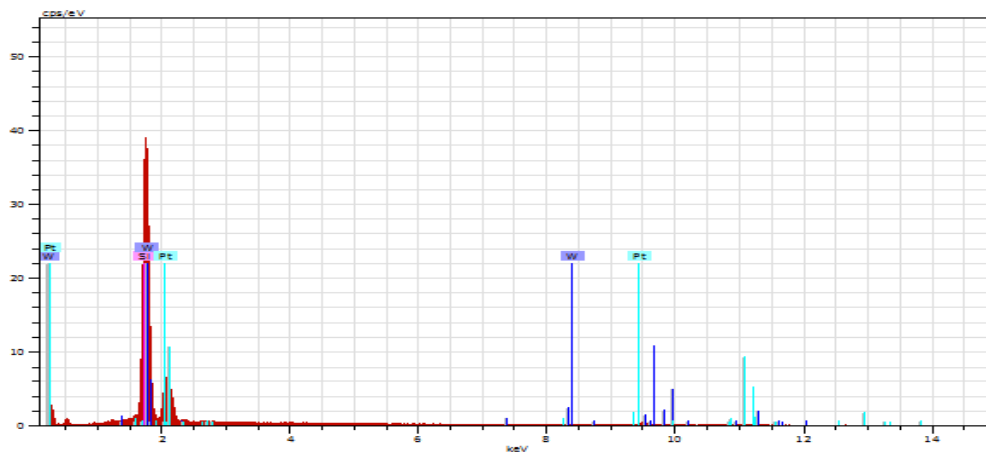
Resim 8.39. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası EDX sonuçları (433K, 6/3/1).



Acquisition Date:2/11/2014 2:46:32 PM HV:15.0kV Puls th.:13.11kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm.C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Si	14	K-series	24.74	44.05	66.65	1.06
Pt	78	M-series	18.90	33.65	7.33	0.76
W	74	L-series	7.70	13.70	3.17	0.42
O	8	K-series	4.83	8.60	22.85	0.85
Total:			56.16	100.00	100.00	

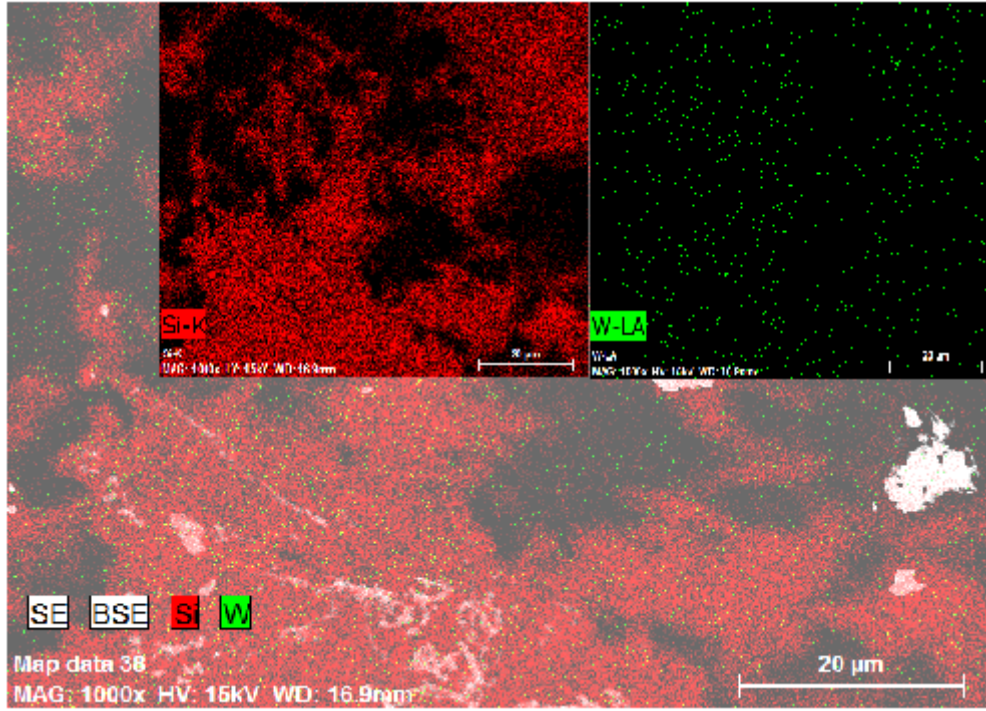
Resim 8.40. STA/SBA-15 (W/Si: %5) katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası EDX sonuçları (433K, 3/3/1).



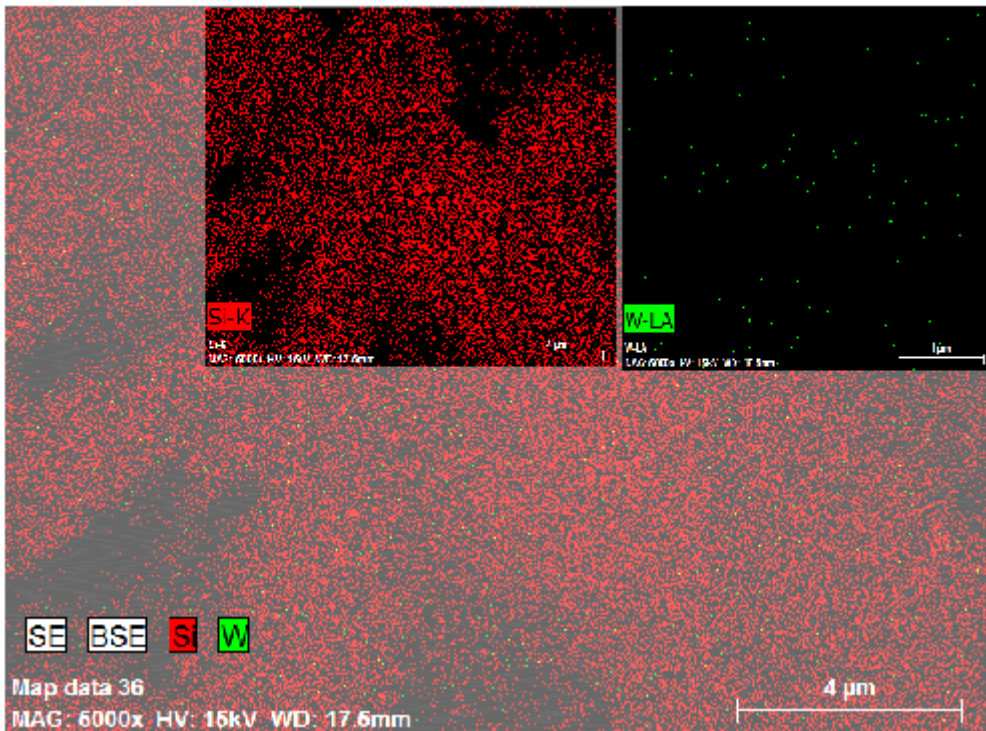
Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm.C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Silicon	K-series	29.11	43.99	84.32	1.25
Tungsten	L-series	8.81	13.32	3.90	0.60
Platinum	M-series	28.25	42.69	11.78	1.15
Total:		66.18	100.00	100.00	

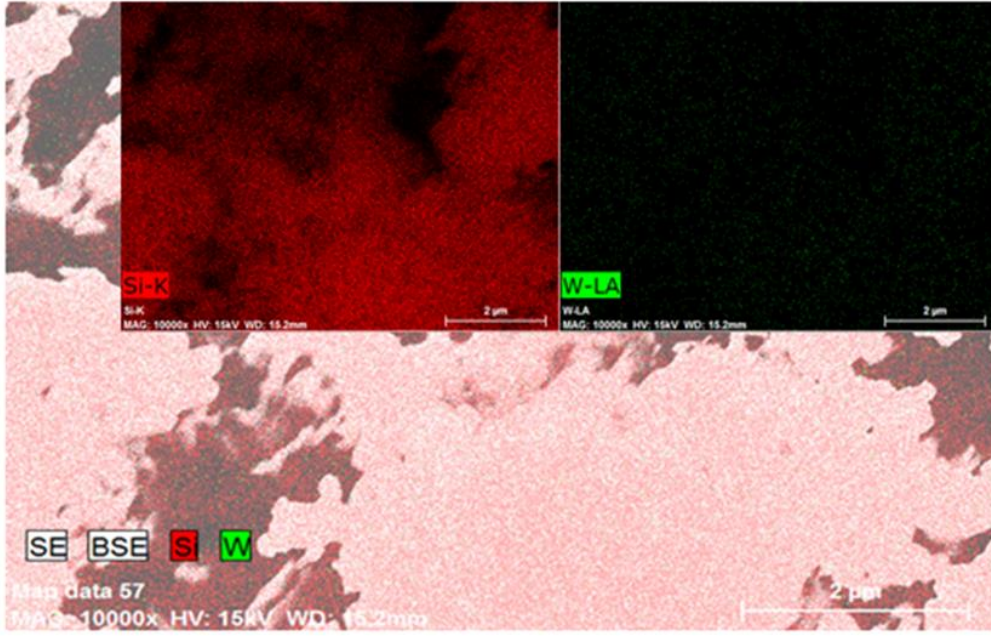
Resim 8.41. STA/SBA-15 (W/Si: %5) katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyon sonrası EDX sonuçları (Reaksiyon süresi; 7 gün).



Resim 8.42. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası mapping görüntüsü (433K, 6/3/1).



Resim 8.43. STA/SBA-15 %5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası mapping görüntüsü (433K, 3/3/1).



Resim 8.44. STA/SBA-15 %5 katalizörünün SEM mapping görüntüsü (Reaksiyon süresi; 7 gün).

Çizelge 8. 9. Gliserol laurik asit reaksiyonu öncesinde ve sonrasında STA/SBA-15 (W/Si:%5) katalizörünün fiziksel özellikleri. Fiziksel özellikleri hesaplama yöntemi EK-1 'de verilmiştir.

Katalizör W/Si (%)	d(100) (Å)		Lattice Parametresi "a"(Å)		Yüzey alanı (BET) m ² /g		Gözenek hacmi (cm ³ /g)		Ortalama gözenek çapı"d _p " (Å)		Gözenek duvar kalınlığı "δ"	
	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S
5(6/3/1)*	474	837	548	967	663,1	218,3	1,1	0,53	91	274	48,2	87,7
5(3/3/1)*	474	243,6	548	281	663,1	181,9	1,1	0,45	91	306	48,2	19,6
5(6/3/1)**	474	1402	548	1619	663,1	201,4	1,1	0,45	91	278	48,2	153,5

*Analiz süresi 6 saat

** Analiz süresi 7 gün

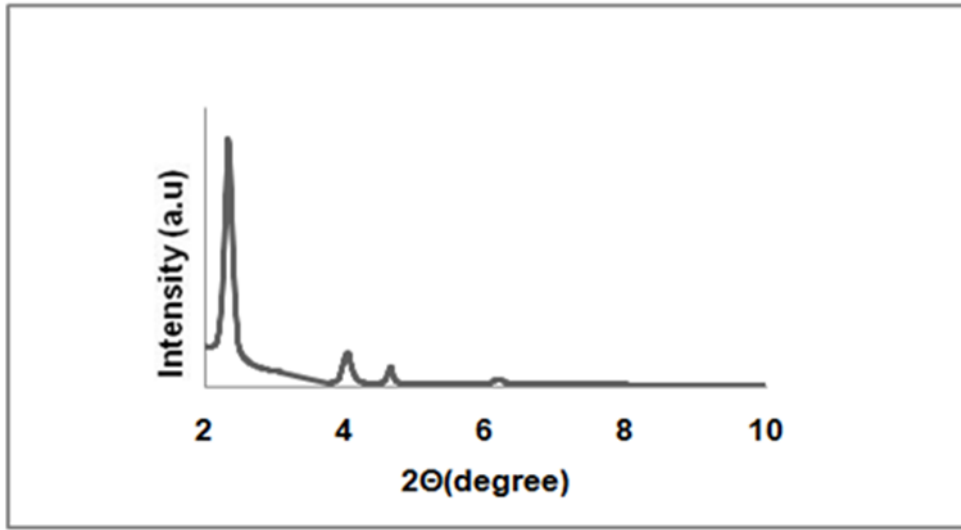
Çizelge 8.10. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/SBA-15 katalizörlerinin EDX analizi ile esterleşme reaksiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen W/Si oranları.

Katalizör	Element	Atom (%)		Kütlece(%)		W/Si(%)	
		R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S
STA/ SBA-15%5*(160°, besleme oranı;6/3/1, 2. Reaksiyon sonrası	W	2,3	7,70	0,5	3,17	5,02	4,48
	Si	45,7	24,74	9,96	66,65		
STA/ SBA-15%5*(160°, besleme oranı;3/3/1, 1. Reaksiyon sonrası	W	2,3	0,59	0,5	0,06	5,02	0,18
	Si	45,7	46,47	9,96	33,31		
STA/ SBA-15%5*(160°, besleme oranı;6/3/1, 1.Reaksiyon sonrası(7gün)	W	2,3	8,81	0,5	3,90	5,02	4,6
	Si	45,7	29,11	9,96	84,32		

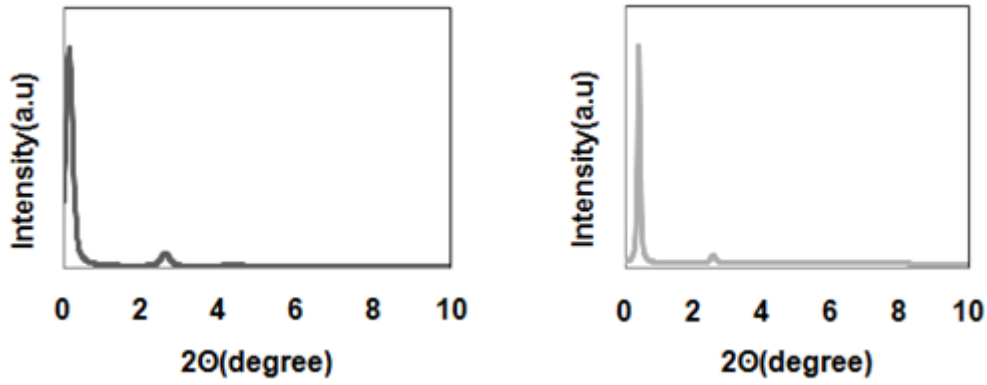
8.12. Gliserol Laurik Asit Esterleşme Reaksiyonu Sonrasında Elde Edilen STA/MCM-41 Katalizör (W/Si: %2,5) ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

8.12.1. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM- 41 katalizörlerine ait XRD analiz sonuçları

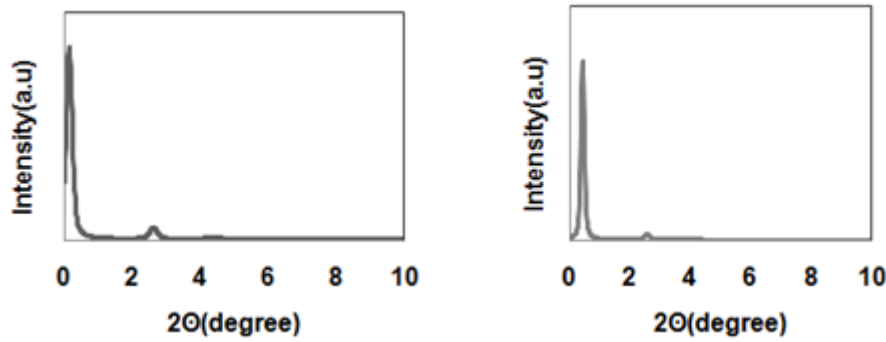
Reaksiyon öncesinde analiz edilen katalizörler ile elde edilen XRD sonuçları eklenen aktif madde ile destek maddesi MCM-41'in moleküler yapısında önemli bir değişikliğin olmadığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte yapıya STA eklenmesi sonucunda gözenek yapısında deformasyon oluşmaktadır [108,114].Gliserol laurik asit esterleşme reaksiyonu sonunda elde edilen katalizörler ile gerçekleştirilen XRD analizleri uygulanan besleme oranından bağımsız olarak benzer sonuçlar vermektedir. Sonuçlar incelendiğinde katalizörün temel moleküler yapısının korunduğu görülmektedir (Şekil 8.109-111). Yüksek açı bölgesindeki (2θ : 20°-40°) XRD sonuçları reaksiyon sırasında yapıdan STA ayrıldığını göstermiştir (Şekil 8.112-113).



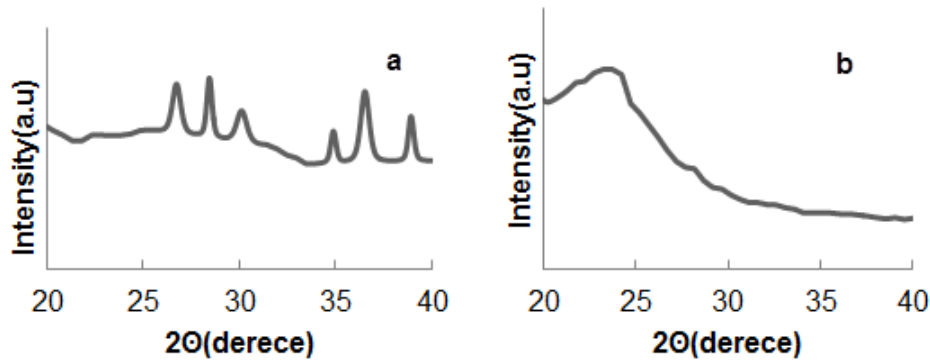
Şekil 8.109. MCM-41 destek maddesine ait XRD kırınım diyagramları (Kalsinasyon: 550°C(1 °C/dk), 6 s).



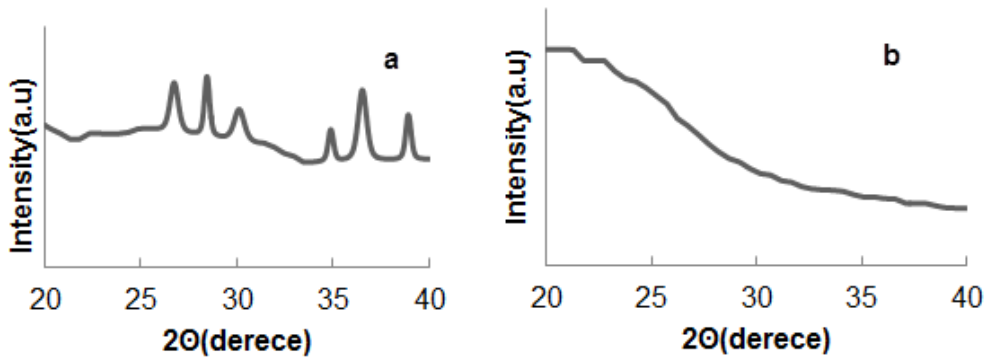
Şekil 8.110. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol- laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım diyagramı 2θ: 0-10° (besleme oranı: 6/3/1, reaksiyon sıcaklığı; 433K, Kalsinasyon: 350°C, (1 °C/dk) 6 s).



Şekil 8.111. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol- laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım diyagramı 2θ : 0-10° (besleme oranı: 3/3/1, reaksiyon sıcaklığı; 433K, Kalsinasyon: 350°C(1 °C/dk), 6 s).



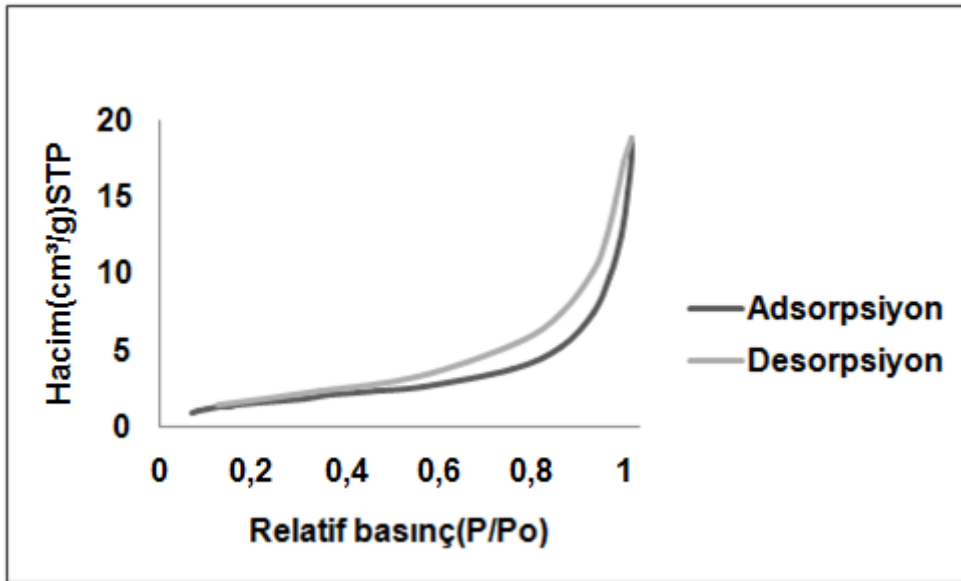
Şekil 8.112. Gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesinde a)W/Si %2,5 oranında sentezlenen ve b) W/Si: %2,5, 6/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 433K sıcaklıkta gerçekleştirilen 2. reaksiyon sonrası, STA/MCM-41 katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları 2θ :20°-40° (Kalsinasyon: 350°C(1 °C/dk),6s).



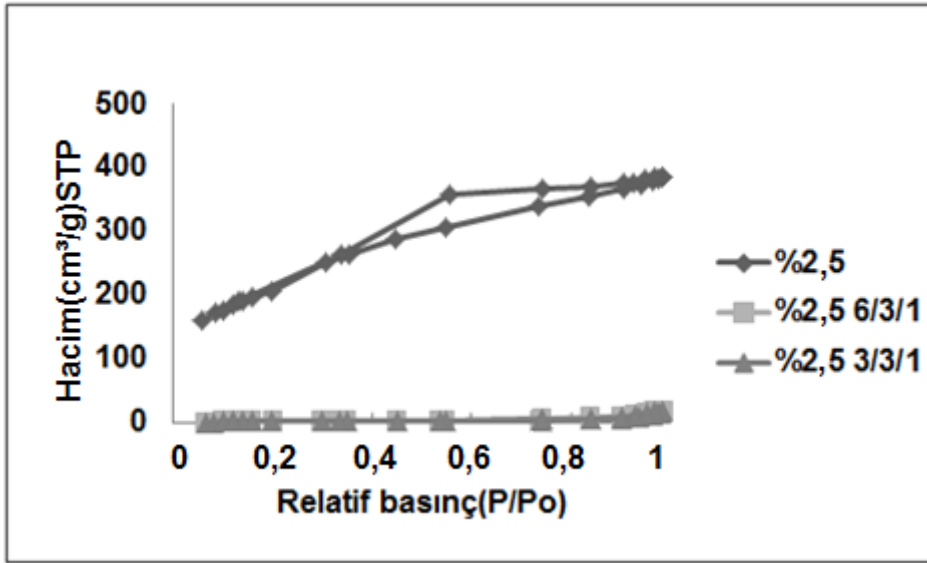
Şekil 8.113. Gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesinde a)W/Si %2,5 oranında sentezlenen ve b) W/Si: %2,5 3/3/1 (gliserol/etanol/laurik asit) besleme oranı ve 433K sıcaklıkta gerçekleştirilen 1. reaksiyon sonrası, STA/MCM-41 katalizörüne ait XRD kırınım diyagramları 2θ :20°-40° (Kalsinasyon: 350°C(1 °C/dk),6s).

8.12.2. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 katalizörüne ait (BET) analiz sonuçları

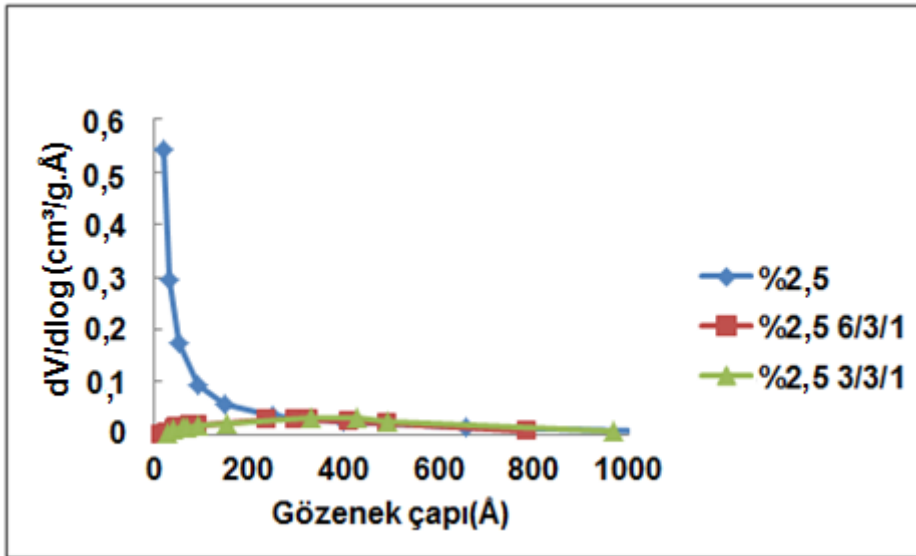
Gliserol-laurik asit tekrar reaksiyonu sonrasında STA/MCM-41 katalizörüne ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.114'de ve STA/MCM-41 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrasındaki adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.115'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. STA/MCM-41 katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve sonrasındaki gözenek hacim dağılımları ise Şekil 8.116'da verilmiştir. Reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 katalizörünün fiziksel özelliklerindeki değişim Çizelge 8.11'de görülmektedir. Şekil 8.113,114 ve 8.115 bir arada incelendiğinde reaksiyon sonrasında gözenek yapısının büyük ölçüde deforme olduğu görülmektedir. Çizelge 8.11'de reaksiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen yüzey alanları için yapılan bir karşılaştırma reaksiyon sonrasında yüzey alanlarında çok büyük derecede bir azalmanın olduğunu ortaya koymaktadır. 2. Reaksiyon sonrası katalizör gözeneksiz yapıya dönüşmektedir. Benzer olarak gözenek hacimlerinde de reaksiyon sonrasında önemli oranda bir azalma söz konusudur. Bu sonuçlar reaksiyon sırasında gözenek içlerine giren gliserolün reaksiyon sonrasında uygulanan yıkama işlemine rağmen yapıda kaldığını göstermektedir.



Şekil 8.114. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme tekrar reaksiyonu sonrası N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 6 s, besleme oranı: 6/3/1).



Şekil 8.115. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme öncesi ve tekrar reaksiyonu sonrası N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri (Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 6 s, besleme oranı: 6/3/1 (2.R)-3/3/1(1.R)).

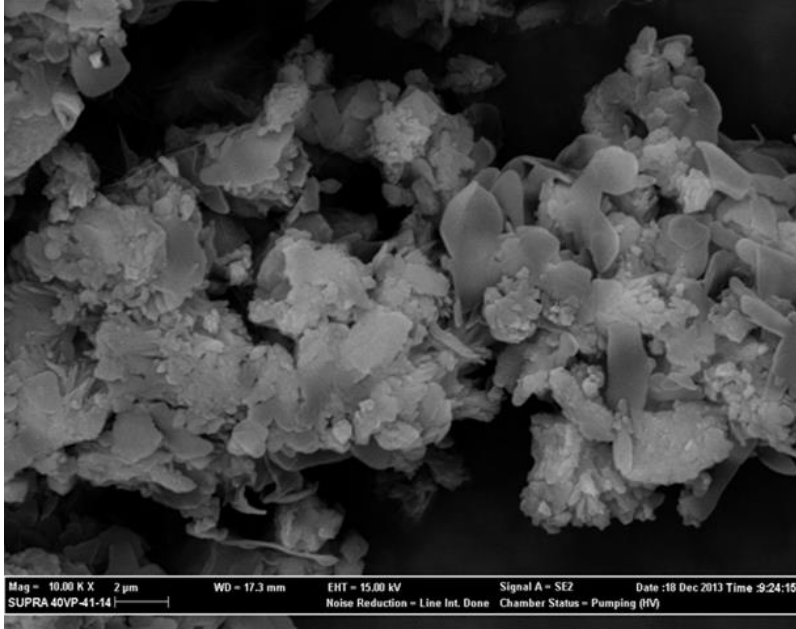


Şekil 8.116. STA/ MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme öncesi ve tekrar reaksiyonu sonrası BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı (Kalsinasyon: 350°C (1°C/dk), 6 s, besleme oranı: 6/3/1 (2.R)-3/3/1(1.R)).

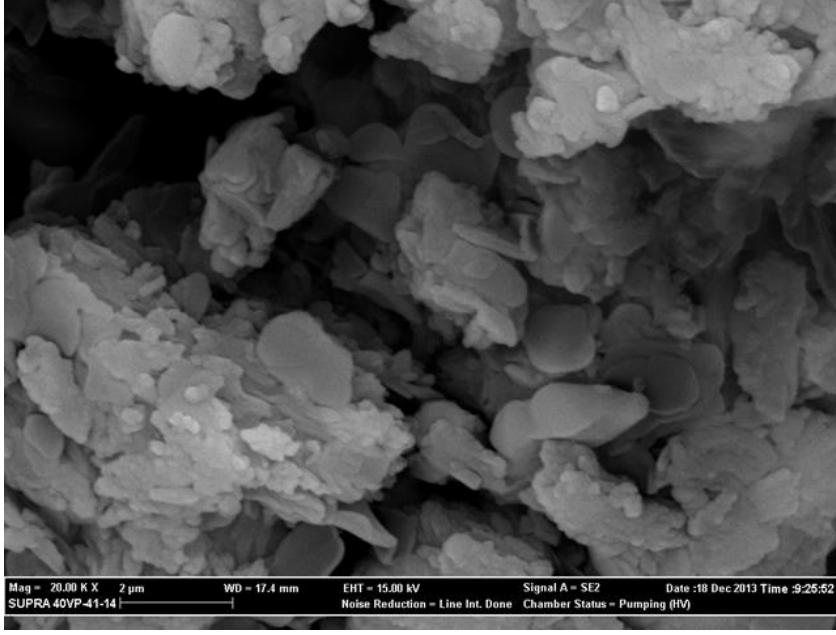
8.12.3. Gliserol laurik asit reaksiyon öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41'in taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX) ve mapping analiz sonuçları

Direkt hidrotermal yöntemle %2,5 W/Si oranında sentezlenen STA/MCM-41 katalizörüne ait esterleşme reaksiyonu sonrasında elde edilen SEM görüntüleri

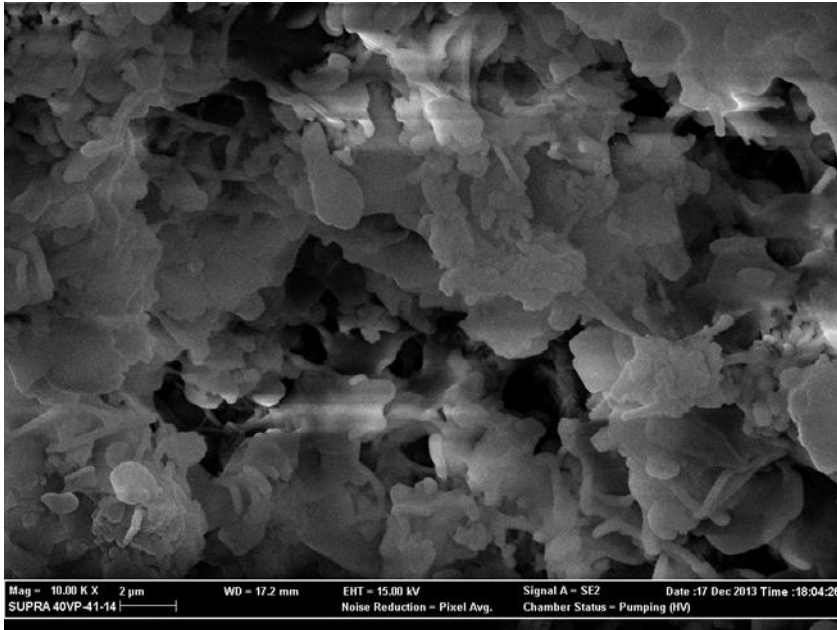
Resim 8.43-46'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde gliserol-laurik asit reaksiyonu sonucunda katalizörün molekül yapısında gözle görünür bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. EDX sonuçları Resim 8.47,48'de görünmektedir. EDX analiz sonuçlarında elde edilen W/Si oranları gliserol-laurik asit reaksiyonu öncesi ve sonrası için karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.12'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde reaksiyon sonrasında W/Si oranında önemli azalmalar gözlenmiştir. Reaksiyon sonrası MAPPING analiz sonuçları Resim 8.49,50'de verilmiştir. Elde edilen MAPPING sonuçlarına göre STA'nın MCM-41 destek maddesi yüzeyindeki varlığının yanında, homojen olarak dağıldığı belirlenmiştir.



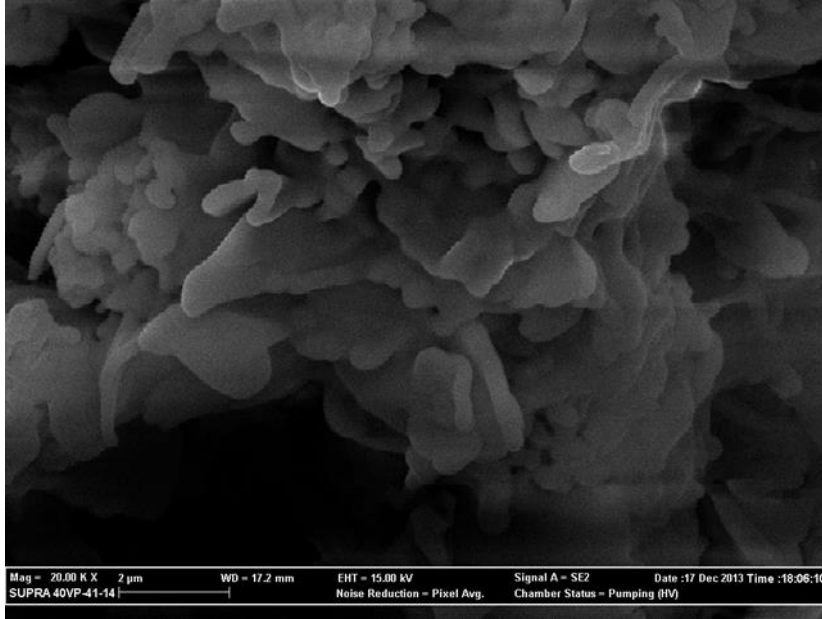
Resim 8.45. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(10 kx- 433K, 6/3/1).



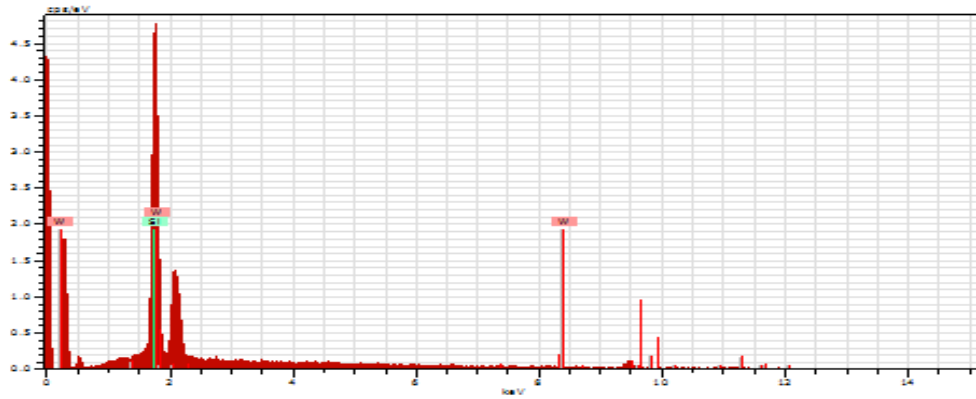
Resim 8.46. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(20 kx- 433K,6/3/1).



Resim 8.47. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü (10 kx- 433K, 3/3/1).



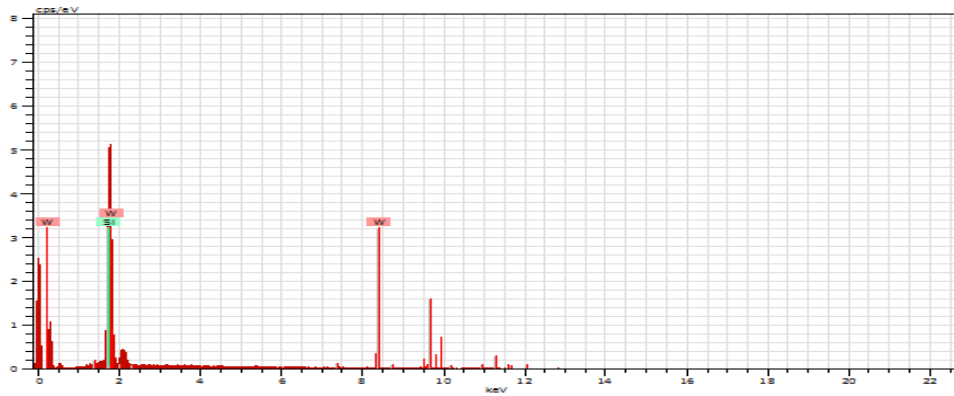
Resim 8.48. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü(20 kx- 433K, 3/3/1).



Acquisition Date:12/18/2013 10:33:55 AM HV:15.0kV Puls th.:1.90kcps
El AN Seriesunn. C norm.C Atom. C Error (1 Sigma)
[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%)

Si 14 K-series	8.84	99.56	99.93	0.41
W 74 L-series	0.04	0.44	0.07	0.06
Total:	8.88	100.00	100.00	

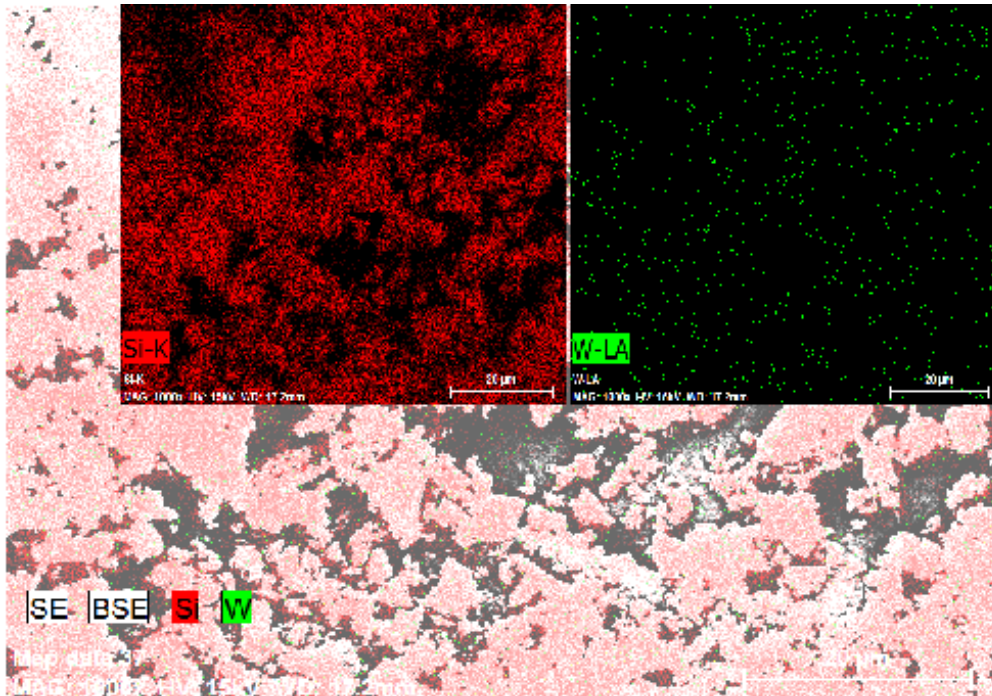
Resim 8.49. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası EDX sonuçları (433K, 6/3/1).



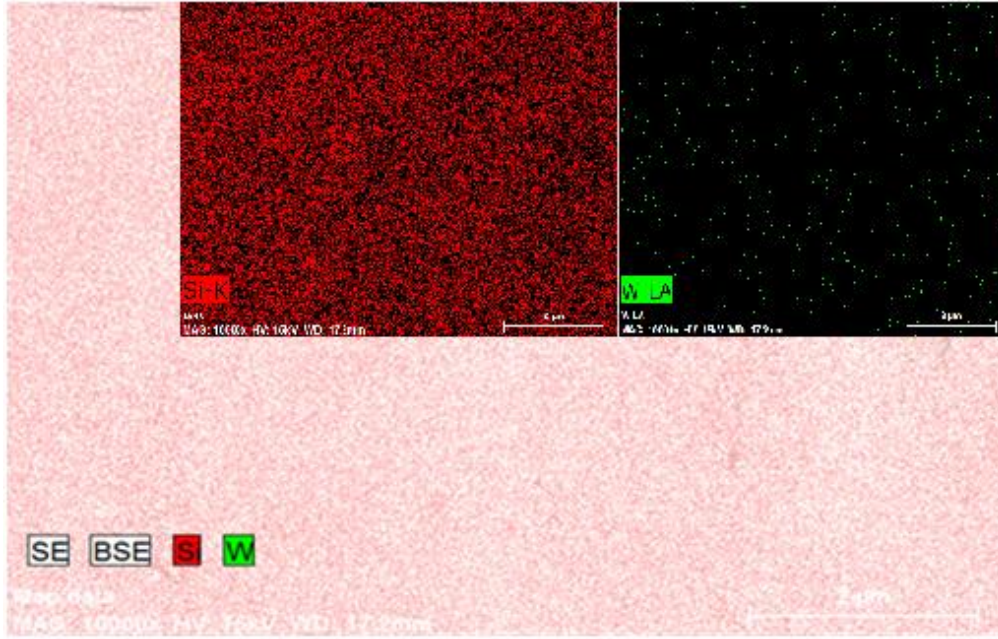
Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm.C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Silicon	K-series	16.85	82.33	98.25	0.65
Tungsten	L-series	5.45	17.67	1.75	0.17
Total:		22.40	100.00	100.00	

Resim 8.50. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası EDX sonuçları (433K, 6/3/1;dört spektrum ortalaması alınmıştır).



Resim 8.51. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası mapping görüntüsü (433K, 6/3/1).



Resim 8.52. STA/MCM-41 %2,5 katalizörünün gliserol-laurik asit esterleşme reaksiyonu sonrası mapping görüntüsü (433K, 3/3/1).

Çizelge 8. 11. Gliserol laurik asit reaksiyonu öncesinde ve sonrasında STA/MCM-41 (W/Si:%2,5) katalizörünün fiziksel özellikleri. Fiziksel özellikleri hesaplama yöntemi EK-1 'de verilmiştir.

Katalizör W/Si (%)	d(100) (Å)		Lattice Parametresi "a"(Å)		Yüzey alanı (BET) m ² /g		Gözenek hacmi (cm ³ /g)		Ortalama gözenek çapı"d _p " (Å)		Gözenek duvar kalınlığı "δ"	
	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S
2,5(6/3/1)	586,9	260	677,7	300	629,76	6,2	0,54	0,03	30,1	9608	64,90	13,5
2,5(3/3/1)	586,9	278	677,7	264	629,76	6,1	0,54	0,028	30,1	9892	64,90	9,75

Çizelge 8.12. Hidrotermal yöntemle hazırlanan STA/MCM-41 katalizörlerinin EDX analizi ile esterleşme reaksiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen W/Si oranları.

Katalizör	Element	Atom (%)		Küttelece(%)		W/Si(%)	
		R.Ö	R.S	R.Ö	R.S	R.Ö	R.S
STA/ MCM-41%2,5*(160°, besleme oranı;6/3/1, 2. Reaksiyon sonrası	W	0,11	0,44	0,68	0,07	2,26	0,07
	Si	32,98	99,56	30,04	99,93		
STA/ MCM-41%2,5*(160°, besleme oranı;3/3/1, 1. Reaksiyon sonrası	W	0,11	17,67	0,68	1,75	2,26	1,78
	Si	32,98	82,33	30,04	98,25		

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sunulan çalışmanın amacı esterleşme reaksiyonlarında sürdürülebilir ve yüksek aktiviteye sahip asidik katalizör sentezidir. Sentezlenen katalizörün ticari olarak kullanımda olan katalizörler ile kıyaslanabilir bir aktiviteye sahip olması çalışmanın temel hedefidir. Katalizör sentezinde yüksek aktivite elde etmede ilk aşama katalizörün reaksiyon sırasında reaktan ile etkileşiminin arttırılmasıdır. Bu amaçla ilk olarak katalizörün homojen dağılım göstereceği destek maddeleri çalışma kapsamında gerçekleştirilen literatür araştırması sonucunda seçilmiş ve sentezleri yine literatür araştırması sonucunda elde edilen prosedürler uyarınca gerçekleştirilmiştir. Destek maddesi olarak seçilen SBA-15 ve MCM-41 maddelerine katalizör özelliği aktif madde olarak kullanılan silikotungstik asidin yapıya eklenmesi ile kazandırılmıştır. Aktif maddenin eklenmesinde geleneksel olarak kullanılan impregnasyon yönteminden farklı olarak bu çalışmada hidrotermal metot kullanılmıştır. Hidrotermal metot aktif maddenin destek maddesi yapısına sentez sırasında eklenmesini içermektedir. Böylelikle aktif maddenin gözenek yapısının içinde kalması hedeflenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen destek maddelerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında ilk olarak destek maddeleri ile XRD, BET, FT-IR, DRIFT TGA/DTA ve SEM/EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçları yorumlanmıştır. Karakterizasyon analizleri sonucunda her iki destek maddesi için de belirlenen sentez yöntemlerinin başarılı bir şekilde uygulandığı görülmüştür.

Hidrotermal yöntem ile katalizör özelliği kazandırılan STA/MCM-41 ve STA/SBA-15 katalizörlerinin aktiviteleri etil asetat ve gliserid üretimlerinde test edilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonları XRD, BET, FT-IR, DRIFT, SEM/EDX ve MAPPING analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin yüksek aktivite vermelerinin yanında elde edilen aktivitenin sürdürülebilir olması aynı derecede önem taşımaktadır. Bu amaçla reaksiyon sonrası ortamdan alınan ve yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra elde edilen katalizörler ile tekrar deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ardışık olarak gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrası elde edilen katalizörler ile XRD, SEM-EDX, MAPPING, BET

ve BJH metodları kullanılarak gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri ile katalizörün yapısında reaktan ile etkileşime bağlı olarak meydana gelen değişiklikler belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özet olarak verilmektedir:

- STA/SBA-15 katalizörlerinde sentez sırasında aktif madde STA ile sentezde kullanılan yüzey aktif madde arasında güçlü bir etkileşimin olduğu belirlenmiştir. Sentez sırasında eklenen aktif maddenin mezogözenekli yapıyı bozmadığı gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri ile belirlenmiştir. Bununla birlikte sonuçlar gözenek içine giren STA miktarının sınırlı olduğunu göstermektedir. Buna göre %5 W/Si yükleme oranından itibaren aktif madde katalizör yüzeyinde de birikmektedir.
- STA/SBA-15 katalizörlerinin sentezi sırasında aktif madde kaybının olmadığı sentezlenen katalizörler ile gerçekleştirilen EDX analizlerinin yorumlanmasıyla anlaşılmıştır.
- STA/SBA-15 katalizörlerine ait MAPPING görüntüleri ve SEM resimleri incelendiğinde mezogözenekli yapıya sahip aktif maddenin katalizör genelinde homojen dağılım yaptığı katalizörlerin sentezlendiği görülmüştür.
- STA/MCM-41 katalizörü ile gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri destek yapısında yer alan silika kaynağı ile aktif madde arasında meydana gelen kuvvetli etkileşimlere bağlı olarak deformasyonların olduğunu göstermiştir. %2.5 W/Si yükleme oranından itibaren aktif maddenin katalizör yüzeyinde birikmektedir. Sonuçlar MCM-41'in düşük gözenek çapına bağlı olarak daha yüksek oranda STA'nın yapı içine girmesinin engellendiğini göstermektedir.
- STA/MCM-41 katalizörü ile gerçekleştirilen MAPPING analizleri aktif maddenin katalizör içinde homojen dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. EDX analiz sonuçlarından sentez sırasında ihmal edilebilir miktarda STA'nın yapıdan ayrıldığı görülmüştür.
- STA/SBA-15 ve STA/MCM-41 katalizörlerin aktiviteleri model reaksiyon olarak belirlenen etil asetat üretiminde incelenmiştir. Ardışık reaksiyonlar sonucunda yapıdan STA ayrılmasına bağlı olarak aktivitede kayıpların meydana geldiği görülmüştür.
- Ardışık iki reaksiyon sonrası elde edilen STA/SBA-15 ve STA/MCM-41 katalizörleri ile gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri yapıdan STA

ayrılmasını doğrulamaktadır. Bununla birlikte reaksiyon sonrasında katalizörün mezogözenekli yapısının korunduğu anlaşılmıştır.

- STA/SBA-15 katalizörünün aktivitesi çalışma kapsamında gliserol ile laurik asit arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonunda da test edilmiştir. Sonuçlar artan sıcaklık ile laurik asit dönüşümünde azalmanın meydana geldiğini göstermiştir. Dönüşüm değerinde gözlenen azalmanın yan ürün olarak açığa çıkan suyun gliserol ile yarışmalı adsorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Reaksiyon deneylerinin gerçekleştirildiği 393,413 ve 433K sıcaklık değerlerinde artan sıcaklık ile mono laurin seçiciliği azalırken dilaurin ve trilaurin seçicilik değerlerinde artış görülmüştür. Reaksiyon sonrasında elde edilen katalizörler ile gerçekleştirilen tekrar deneyleri sonucunda yapıdan STA ayrılmasına bağlı olarak aktivitede düşüşler görülmüştür.
- Laurik asit dönüşümüne katalizör miktarının incelenmesi amacıyla aynı deneysel koşullarda 0.5g katalizör ile gerçekleştirilen deneyler katalizör miktarının dönüşüme önemli oranda etkisinin olmadığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte kullanılan katalizör miktarında artış ile birlikte monolaurin seçiciliği düşerken, dilaurin ve trilaurin seçiciliklerinde artış görülmektedir.
- Laurik asit dönüşüm değerlerine besleme oranının etkisinin incelendiği reaksiyon deneyleri düşük gliserol oranında laurik asit dönüşümünün arttığı görülmektedir. Buna karşılık besleme oranında gliserolün azalmasına bağlı olarak monolaurin ve dilaurin seçicilikleri artarken trilaurin seçiciliğinde azalma gözlenmiştir. Besleme oranında gliserolün azalmasına bağlı olarak laurik asit ile gliserolün karışabilirliğinin artmaktadır. Bu durumun gliserolün gözenek içlerine girmesini kolaylaştırdığı dolayısıyla laurik asit dönüşümünü arttırdığı düşünülmektedir.
- STA/SBA-15 katalizörü ile 7 gün süresince yürütülen reaksiyon deneylerinde ortalama %82 laurik asit dönüşümü elde edilmiştir. Sentezlenen katalizörler uzun süreli kullanımlarda aktivitelerini koruyabilmektedir.
- STA/MCM-41 katalizörlüğünde gerçekleştirilen laurik asit esterleşme reaksiyonu artan sıcaklıkla dönüşüm değerinin önce arttığı sonra azaldığını göstermiştir. Benzer eğilim monolaurin seçiciliklerinde de gözlenmektedir.

Sonuçlar incelenen sıcaklık değerlerinde artan sıcaklığa bağlı olarak suyun adsorpsiyon hızının önce artması sonrasında azalması ile açıklanabilir.

- STA/MCM-41 katalizörlüğünde laurik asit dönüşümüne besleme oranının etkisinin incelendiği reaksiyon deneyleri besleme bileşiminde azalan gliserol ile laurik asit dönüşümünün arttığını göstermiştir. Sonuçlar STA/SBA-15 ile elde edilen sonuçlar ile paralellik göstermektedir.
- Sentezlenen katalizörler ile ticari bir katalizör olan Amberlit IR-120 ile elde edilen laurik asit dönüşüm değerleri birbirine yakındır. Bu sonuç sentezlenen katalizörlerinin endüstriyel olarak da kullanılabileceğini göstermiştir.
- Laurik asit esterleşme reaksiyonu elde edilen katalizörler ile gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri reaksiyon sırasında yapıdan STA'nın ayrıldığını göstermektedir.
- Ardışık reaksiyon deneylerinde kullanılan STA/MCM-41 katalizörünün yüzey alanlarında ve gözenek hacimlerinde önemli oranda azalma gözlenmiştir. Bu sonuç reaksiyon sırasında gözeneklere adsorplanan gliserolün katalizörün yeniden kullanımı öncesinde yapıdan uzaklaştırılmadığını göstermektedir.
- STA/SBA-15 ve STA/MCM-41 katalizörleri karşılaştırıldığında STA/SBA-15 katalizörünün mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu görülmüştür.
- Katalizörler ile gliserid üretiminde yüksek aktivite elde edilmektedir. Elde edilen aktivitenin yüksek olması ve uzun süreli kullanımlarda sürdürülebilir olması katalizörün endüstriyel ölçekte kullanım için geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.
- Tez çalışması kapsamında incelenen besleme oranları değiştirilerek ürün seçicilikleri önemli oranda değiştirilebilmiştir. Benzer şekilde katalizör miktarının artırılması laurik asit dönüşümünde kayda değer bir artış sağlamamakla birlikte ürün seçiciliğini önemli ölçüde değiştirmektedir. Dolayısıyla katalizör miktarını ayarlayarak istenilen ürünü yüksek seçicilikte elde etmek mümkündür.
- Reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklık ve besleme oranlarında reaksiyon deneylerinin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

- Reaksiyon sonrasında gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri katalizörün aktivitesini koruduğunu göstermiştir. Bununla birlikte reaksiyon sonrası elde edilen katalizörler ile gerçekleştirilecek DRIFT analizleri katalizörün asiditesi hakkında daha detaylı bilgi verecektir.
- Reaksiyon sonrasında ortamdan alınan katalizörler su ile yıkanarak reaksiyon sıcaklığında kurutulmaktadır. Reaksiyon sonrası elde edilen katalizörler ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarında gözenek yapısında reaktanların kaldığı görülmüştür. Bu sonuç su ile yıkama işleminin yeterli olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla yıkama işleminin farklı solventler ile gerçekleştirilmesinin katalizör aktivitesine etkileri de incelenmelidir.

KAYNAKLAR

1. Goyal, H. B., Seal, D., Saxena, R. C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resource: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 12, 504-517.
2. Melero, J.A., Grieken R., Morales. G., Panioguna M. (2007). Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis bioadditives to petrol fuel. **Energy and Fuels**, 21, 1782- 1791.
3. Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., Pina, C.D. (2007). From glycerol to value-added products, **Angewandte Chemie International Edition**, 46, 2-20.
4. Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol", **Green Chem.**, 10,13-30.
5. Murphy, J.D. and Mc Carthy K. (2005). Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland, **Applied Energy**, Volume 82, Issue 2, october, pages 148-166.
6. Rustamov, V., R., Abdullayev, K.,M., Samedov, E., A. (1998). Biomass conversion to liquid fuel by two-stage thermochemical cycle. **Energy Conversion and Management**, 39, 869 – 876.
7. Hagen, J. (1999). Industrial catalysis a pratical approach. **Fourth edition, Wiley-VCH**, 1-13.
8. Bowker, M. (1998). The basis and applications of heterogeneous catalysis", First edition. **Oxford University Pres**, 36.
9. Tokay, K. C., Dogu, T., Dogu, G. (2012). Dimethylether synthesis over alumina based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, 184, 278-285.
10. Gucbilmez, Y., Dogu T., Balci, S. (2005). Vanadiumin corporated high surface area MCM-41 catalysts. **Catalysis Today**, 100, 473-477.
11. Thieleman, J. P., Girgsdies, F., Schlögl R., Hess C. (2011). Pore structure and surface area of silica SBA-15: Influence of washing and scale-up", **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 2, 110-118.
12. Hess, C. (2009). **Chem Phys Chem.**, 10, 319-326. Doi:10 1002/cphc. 200800585.
13. Cavalleri, M., Hermann, K., Knop- Gericke, A., Havecker, M., Herbert, R., Hess, C., Oestereich, A., Döbler, J., Schlögl, R. J. (2009). **Catal.** 2009, 262, 215-223. Doi :10.1016/j.jcat. 2008.12.013.

14. Brahmkhatri, V., Patel, A. (2011). 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids. **Applied Catalysis A: general**, 403, 161-172.
15. Sawant, D. P., Vinu, A., Justus J., Srinivasu, P., Halligudi S. B. (2007). Catalytic performances of silicotungstic acid/zirconia supported SBA-15 in an esterification of benzyl alcohol with acetic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 276, 150-157.
16. Liu, Q. Y., Wu, W. L., Wang, J., Ren, X. Q., Wang, Y. R. (2004). Characterization of 12-tungstophosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, 76, 51-60.
17. Kumar, G. S., Vishnubharthan, M., Palanichamy, M., Murugesan, V. (2006) SBA-15 supported HPW: Effective catalytic performance in the alkylation of phenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 260, 49-55.
18. Yang, L., Qui, Y., Yuan, X., Shen J., Kim J. (2005). Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 229, 199-205.
19. Varisli. D, Dogu, T., Dogu, G. (2009). Novel mesoporous nanocomposite WO_x -silicate acidic catalysts: Ethylene and diethylether from ethanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48, 9394–9401.
20. Fulvio, P. F., Pikus, S., Jaroinec, M. (2005). Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources. **Journal of Colloid and Interface Science**, 287, 717-720.
21. Fulvio et al. (2005). **Journal of Colloid and Interface Science**, 287, 717-720.
22. Güçbilmez, Y. (2005). Vanadium and molybdenum incorporated MCM-41 catalysis for selective oxidation. Doktora Tezi, **Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 27-33.
23. Sener, C., Dogu, T., Dogu, G. (2006). Effects of synthesis conditions on the structure of Pd incorporated MCM-41 type mesoporous nanocomposite catalytic materials with high Pd/Si ratios. **Microporous and mesoporous materials**, 94, 89–98.
24. Kovalchuk, T. V., Kochkin, Ju. N., Sfihi, H., Zaitsev V. N. J., Fraissard, J. (2009). Oniumsilica-immobilized-Kegginacids: Acidity and catalytic activity for ethyltert-butylether synthesis and aceticacid esterification with ethanol. **Journal of Catalysis**, 263, 247-257.

25. Hart, H., Hart D. J., Craine, L. E. (2008). *Organik kimya*(Dokuzuncu baskı).Türkiye(Ankara): **Palme Yayıncılık**, 164-170,300-310.
26. Maki-Arvela, P., Salmi, T., Sundell, M., Ekman, K., Peltonen, R., Lehtonen, J. (1999). Comparison of polyvinylbenzen and polyolefin supported sulphonic acid catalysts in the esterification of acetic acid. **Applied Catalysis A: General**, 184, 25-32.
27. De Almeida, R., M., Souza, F.,T.,C., Junior, M., A., C., Albuquerque, N., J.,A., Meneghetti, S.,M.,P., Meneghetti, M.,R. (2014). Improvements in acidity for TiO₂ and SnO₂ via impregnation with MoO₃ for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, 46, 179-182.
28. Yin, W. L. P., Liu, X., Chen, W., Chen, H., Liu, C., Qu, R., Xu, Q. (2013). Microwave assisted esterification of free fatty acid over a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, 76,1009-1014.
29. Helminen, J., Leppamäki, M., Paatero, E., Minkkinen, P. (1998). Monitoring the kinetics of the ion –exchange resin catalysed esterification of acetic acid with ethanol using near infrared spectroscopy with PLS model. **Chem. Int. Lab. Sys.**, 44, 341-352.
30. Poonjarersilp, C., Sano, N., Tamon, H. (2014). Hydrothermally sulfonated single-walled carbon nano horns for use as solid catalysts in biodiesel production by esterification of palmitic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, 147, 726-732.
31. 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.
32. Lilja, J., Murzin, D., Salmi, T., Aumo, J., Mäki-Arvela, P., Sundell, M. (2002). Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the teft equation”, **Journal of Molecular Catalysis A.Chemical**, 182-183:555-563.
33. Saldamlı, İ. (2007). *Gıda Kimyası*. (Üçüncü baskı) Türkiye (Ankara): **Hacettepe Üniversitesi Yayınları**, 133-175.
34. İnternet: Othmer, K. (1978). Encyclopedia of 3rd ed., Vol., Mc Graw Hill, New York 921-931, URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Ftr.wikipedia.org%2Fwiki+%2FGliserin&date=2015-01-28> Son Erişim Tarihi:28.01.2015.
35. Oliveira, A. D. S., Vasconcelos, S. J. S., Sousa, J. R. De., Sousa, F. F. De., Filho. J. M., Oliveira, A. C. (2011). Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies. **Chem. Eng. J.**,168, 765-774.

36. Zhou, C. H., Beltramini, J. N., Fan, Y. X., Lu, G. Q. (2008). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, 37, 527- 549.
37. Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., Castanheiro, J. E. (2009). Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid engaged in USY zeolite. **Catalysis Communications**, 10:481-484.
38. Zheng, Y., Chen, X., Shen, Y. (2008). Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chem. Rev.**, 108, 5253-5277.
39. Ong, H., R., Khan, M., R., Chowdhury, M. N. K., Yousuf, A., Cheng, C. K. (2014). Synthesis and characterization of CuO/C catalyst for the esterification of free fatty acid in the rubber seed oil. **Fuel**, 120, 195-201.
40. Jiag, Y., Lu, J., Sun, K., Ma, L., Ding, J. (2013). Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. **Energy Conversion and Management**, 76, 980-985.
41. Zhang, Y., Wong, W. T., Yung, K. F. (2014). Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, 116, 191-198.
42. Internet: Beare-Rogers, J., Dieffenbacher, A., Holm, J. V. (2001). Lexicon of lipid nutrition (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry** 73, (4):685–744. doi:10.1351/pac200173040685.
URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fiupac.org%2Fpublications%2Fpac%2F73%2F4%2F0685%2F.&date=2015-01-28>: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
43. David, A. J., Both, S., Christoph, R., Fieg, G., Steinberger, U., Westfechtel, A. (2006). Fatty Acids in Ullmann's **Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a10_245.pub2 .
44. Internet: Using Freezing Point Depression to find Molecular Weight. University of California, Irvine (2010). URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Feee.uci.edu%2Fprograms%2Fgchem%2F02MANfrzptdep.pdf.&date=2015-01-28>: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
45. Hoffman, K. L., Han, I. Y., Dawson, P. L. (2001). Antimicrobial effects of cornzein films impregnated with nisin, lauric acid, and EDTA. **J. Food Prot.**, 64(6), 885–9. PMID 11403145.
46. Ouattar, B., Simard, R. E., Pielt G., Bégin, A., Holley R., A. (2000). Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. **Int. J. Food Microbiol.**, 62 (1–2), 139–48. doi:10.1016/S0168-1605(00)00407-4. PMID 11139014.

47. İnternet: Dawson, P. L., Carl, G. D., Acton, J. C., and Han, I. Y. (2002). Effect of lauric acid and nisin-impregnated soy-based films on the growth of *Listeria monocytogenes* on turkey bologna" (Freefulltext). **Poultry Science** 81, (5):721–726. PMID 12033424. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.uci.edu%2Fprograms%2Fgchem%2F02MANfrzptdep.pdf.&date=2015-01-28>: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
48. Ruzin, A., and Novick, R., P. (2000). Equivalence of Lauric Acid and Glycerol Monolaurate as Inhibitors of Signal Transduction in *Staphylococcus aureus* (Freefulltext). **J Bacteriol**, 182 (9): 2668–2671. doi:10.1128/JB.182.9.2668-2671.2000. PMC 111339. PMID 10762277(.05.2000).(20.04.2012).
49. İnternet: Mensink R., P., Zock P., L., Kester A., D., M., Katan M., B. (2003). Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of 60 controlled trials. **American Journal of Clinical Nutrition** 77, (5): 1146–1155. ISSN 0002-9165. PMID 12716665. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ajcn.org%2Fcontent%2F77%2F5%2F1146.full%3Fijkey%3D846a72387ebc0d82545acd5442a0c3a9e9fc3566.%28.&date=2015-01-28>: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
50. Thijssen, M. A., and Mensink, R. P. (2005). Fatty Acids and atherosclerotic risk. In Arnold von Eckardstein (Ed.). **Atherosclerosis: Diet and Drugs. Springer pp.**, 171–172. ISBN 9783540225690.
51. İnternet: http://en.wikipedia.org/wiki/Lauric_acid (29.09.2014). URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FLauric_acid&date=2015-01-28: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
52. Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. (2001). Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. **Advances in colloid and interface science**, 89-90: 439-466.
53. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli J. C., and Beck, J.S. (1992). Ordered mesoporous molecular synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, Vol. 359, pp. 710-712.
54. Zhao, O., Zhou, X., Li, Y., Li, M., Jiang, T., Yin, H., Li, C. (2009). Effect of the thermal and hydrothermal treatment on textural properties of Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieve. **Applied Surface Science**, 255, 6397-6403.
55. Değirmenci, L. (2009). Heteropoli asitlerin benzin katkı maddesi oksijenlibileşiklerin üretiminde katalizör olarak değerlendirilmesi. **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi**, Ankara 20-25.

56. Ihm, S., K., Ahn, J. H., Jo, Y. D. (1996). Interaction of Reaction and Mass Transfer in Ion-Exchange Resins. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 35: 2946- 2954.
57. İnternet: <http://www.sigmaaldrich.com/katalog/product/aldrich> 21(14.11.2014). URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fkatalog%2Fproduct%2Faldrich+&date=2015-01-28>: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
58. Harmer, M. A., Sun, Q. (2001). Solid acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis A: General**, 221: 45-62, (2001).
59. Niemantsverdriet, J. W. (2000). Spectroscopy in Catalysis An Introduction. **Second Completely Revised Edition, Wiley-Vch, Weinheim**, 39-60, 138-139, 169-171.
60. Jabariyan, S., Zanjanchi, M. A. (2012). A simple and fast sonication procedure to remove surfactant templates from mesoporous MCM-41. **Ultrasonics Sonochemistry**.
61. Gispen, W. H. (2003). MCM-41 and Catalyst Preparation, On the preparation and characterisation of MCM-41 supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts. **Ponsen & Looijen BV**, Chapter 2, 7-26.
62. Aktaş, O. (2008). Propanın seçici oksidasyonu ile propilene dönüşümü için SBA-15 ve MCF destekli katalizör geliştirilmesi. **Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara 55-105.
63. Huang, H., Ji, Y., Oiağ, Z., Zhao, C., He, J., Zhang, H. (2010). Preparation, characterization, and application of magnetic Fe-SBA-15 mesoporous silica molecular sieves. **Journal of Automated Methods and Management in Chemistry**.
64. İnternet: Monte Carlo Simulations of TMM Synthesis (MCF& SBA-15)2012. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2F%2F09http%3A%2F%2Fsupriyo.net%2Fresearch.htm%E2%80%9Dlattice&date=2015-01-28>: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
65. Corma, A., Iborra, S., Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chem. Rev.**, 107, 2411-2502.
66. Guo, L., Zhou, J., Mao, J., Guo, X., Zhang, S. (2009). **Appl. Catal, A: Chem.**, 367, 93-98.
67. Luo, N., Fu, X., Cao, F., Xiao, T., Edwards, P. P. (2008). Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst-effect of catalyst composition and reaction conditions. **Fuel**, 87, 3483-3489.

68. Röhnbak, R., Salmi, T., Vuari, A., Hoorio, H., Lehtene, J., Sundquist, A., Tirronen, E. (1997). Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogenous acid catalyst. **Chemical Engineering Science**, 52: 3369 -3381.
69. Motokura, K., Tada, M., Iwasawa, Y., Am, J. (2007). **Chem. Soc.**, 129, 9540-9541.
70. Bayram, İ. (2010). Tepkimeli bir damıtma kolonunun doğrusal olmayan genelleştirilmiş öngörmeli kontrolü. **Yüksek lisans tezi, Ankara fen bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 8-10.
71. İnternet: <http://en.wikipedia.org/wikimonolaurin>.(14.11.2014).
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2F%09http%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwikimonolaurin&date=2015.01.28>: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
72. Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W. J. N. (2009). Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol. **Applied Catalysis A: General**, 363-1-10.
73. Simsek, V. (2008). Application of Mercury Porosimetry to Three Dimensional (3D) Stochastic Network Model and Researching Network Size Effect on Structure of Porous Media. **Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara(1-10).
74. Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, 77, 299-314.
75. Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, 41,129-137.
76. Kusuma R. I., Hadinoto J. P., Ayucitra A., Soetaredjo F. E., Ismadji S., (2013). Natural zeolite from Pacitan Indonesia, as a catalyst support for trans esterification of palmoil. **Applied Clay Science**, 74,121-126.
77. Li, B., Li, H., Weng, W. Z., Zhang Q., Huang C. J., Wan H. L.(2013).Synthesis gas production from partial oxidation of methane over highly dispersed Pd/SiO₂ catalyst. **Fuel**, 103, 1032-1038.
78. Obalı, Z., Dogu, T. (2008). Activated carbon-tungstophosphoric acid catalysts for the synthesis of tert-amylethylether (TAEE). **Chemical Engineering Journal**, 138, 548-555.
79. Degirmenci, L., Oktar, N., Dogu G. (2011). Activated carbon supported silicotungstic acid catalysts for ethyl-tert-butylether synthesis. **AIChE Journal**, 57 (11) 3171-3181.

80. Obalı, Z., Sezgi, N. A., Dogu, T. (2011). The synthesis and characterization of aluminum loaded SBA-type materials as catalyst for polypropylene degradation reaction. **Chemical Engineering Journal**, 176-177, 202-210.
81. Pariente, J. P., Diaz, I., Mohino, F., Sastre, E. (2003). Selective synthesis of fatty monoglyceride by using functionalised mesoporous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 254, 173-188.
82. Dai, Q., Wang, X., Chen, G., Zheng, Y., Lu, G. (2007). Direct synthesis of Cerium (III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method. **Microporous and Mesoporous Materials**, 100, 268-275.
83. Aktas, O., Yasyerli, S., Dogu, G., Dogu, T. (2011). Structural variations of MCF and SBA-15-like mesoporous materials as a result of differences in synthesis solution Ph. **Materials Chemistry and Physics**, 131, 151-159.
84. Obalı, Z., Sezgi, N. A., Dogu, T. (2012). Catalytic degradation of polypropylene over alumina loaded mesoporous catalysts. **Chemical Engineering Journal**, 207-208, 421-425.
85. Marcilla, A., Gomez-Siurana, A., Berenguer, D. (2006). Study of the influence of the characteristics of different acid solids in the catalytic pyrolysis of different polymers. **Applied Catalysis A: General**, 301, 222-231.
86. Laugel, G., Arichi, J., Bernhardt, P., Moliere, M., Kennemann, A., Garin, F., Louis, B. (2009). Preparation and characterisation of metal oxides supported on SBA-15 as a methane combustion catalysts. **C. R. Chimie**, 12, 731-739.
87. De Sousa, F. F., Oliveira, A. C., Filho, J. M., Pinheiro, G. S., Giotto, M., Barros, N. A., Souza, H. S. A., Oliveira, A. C. (2013). Metal oxides nanoparticles from complexes on SBA-15 for glycerol conversion. **Chemical Engineering Journal**, 228, 442-448.
88. Degirmenci, L., Oktar, N., Dogu, G. (2009). Product distributions in Ethyl tert butyl ether synthesis over different solid acid catalysts. **Ind. & Eng. Chem. Res.**, 48 (5), 2566-2576.
89. Degirmenci, L., Oktar, N., Dogu, G. (2010). ETBE Synthesis Over Silicotungstic Acid and Tungstophosphoric Acid Catalysts Calcined at Different Temperature. **Fuel Processing Technology**, 91, 737-742.
90. El-Wahab, M. M. M. A., Said, A. A. (2005). Phosphomolybdic acid supported on silica gel and promoted with alkali metal ions as catalysts for the esterification of acetic acid by ethanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 240, 109-118.

91. Ciftci, A., Varisli, D., Tokay, K. C., Sezgi N. A., Dogu, T. (2012). Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporus catalysts. **Chemical Engineering Journal**, 207-208, 85-93.
92. Varisli, D, Dogu, T, Dogu, G. (2010). Petrochemicals from ethanol over a W-Si based nanocomposite bidisperse solid acid catalyst. **Chemical Engineering Science**, 65, 153-159.
93. Varisli, D, Dogu, T, Dogu, G. (2007). Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. **Chemical Engineering Science**, 62, 5349-5352.
94. Hasanoglu, A., Salt, Y., Keleser, S., Dincer, S. (2009). The esterification of acetic acid with ethanol in a pervaporation membrane reactor. **Desalination**, 245, 662-669.
95. Cavlar, N., Gonzalez, B., Dominguez, A. (2007). Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column. **Chemical Engineering and Processing**, 46, 1317-1323.
96. Miao, S., Shanks, B. H. (2011). Mechanism of acetic acid esterification over sulfonic acid-functionalized mesoporus silica. **Journal of Catalysis**, 279, 136-143.
97. Sawant, D. P., Vinu, A., Jacob, N. E., Lefebvre, F., Halligudi, S. B. (2005). Formation of nanosized zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid in mesoporus silica SBA-15: A stable and versatile solid acid catalyst for benzylation of phenol. **Journal of catalysis**, 235, 341-352.
98. Bhorodwaj, S. K., Dutta, D. K. (2011). Activated clay supported heteropoly acid catalysts for esterification of acetic acid with butanol. **Applied Clay Science**, 53, 347-352.
99. Sanchez, J. A., Hernandez, D. L., Moreno, J. A., Modragon, F., Fernandez, J. J. (2011). Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetyl glycerols. **Applied Catalysis A: General**, 405, 55-60.
100. Sarkar, A., Ghosh, S. K., Pramanik, P. (2010). Investigation of the catalytic efficiency of a new mesoporous catalyst SnO₂/WO₃ towards oleic acid esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 327, 73-79.
101. Clark, J. H. (2002). Solid acids for green chemistry. **Acc. Chem. Res.**, 35:791-797.
102. Wilson, K., Clark J. H. (2000). Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. **Pure Appl. Chem.**, 72:1313-9.

103. Jimenez, M. I., 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.
104. Hermida, L., Abduşlah, A. Z., Mohamed, A. R. (2011). Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst. **Chemical Engineering Journal**, 174, 668-676.
105. İnternet: Material Matters, 3.1, 17(2008).
URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fsigmaaldrich%2Ftechnicaldocuments%2Farticles%2Fmaterial-matters%2Fmesoporous-materials.html&date=2015-01-28>: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
106. İnternet: <http://www.azdhs.gov/lab/documents/license/resources/calibration-training/07-calibration-or-response-factor-calib.pdf> (11.11. 2013).
URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.azdhs.gov%2F07-calibration-or-response-factor-calib.pdf%2811.11.+2013%29.&date=2015-01-28>: Son Erişim Tarihi: 28.01.2015.
107. Hoang, V. T., Huang, Q., Eic, M., Do, T. O. (2005). Kaliaguine, S. **Langmuir**, 21, 2051-2057. Doi:10.1021/la048349d.
108. Varisli, D., Dogu, T., and Dogu, G. (2008). Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 47, 4071-4076.
109. Li, J., Qi, T., Wang, L., Liu, C., Zhang, Y. (2007). Synthesis and characterization of imidazole-functionalized SBA-15 as an adsorbent of hexavalent chromium. **Materials Letters**, 61, 3197-3200.
110. Shanmugam, S., Viswanathan, B., Varadarajan, T. K., (2006). Synthesis and characterization of silicotungstic acid based organic-inorganic nanocomposite membrane. **Journal of Membrane Science**, 275, 105-109.
111. Sun, J., Mac Farlane, D. R., Forrsth, M. (2001). Characterization of a protonconductor based on silicotungstic acid. **Electrochimica Acta.**, 46, 1673-1678.
112. Thomas, A., Dablemont, C., Basset, J., M., Lefebvre, F. (2005). Comparison of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacids supported on silica by ^1H MAS NMR. **C. R. Chimie**, 8: 1965-1974.

113. Aparacio, M., Castro, Y., Duran, A. (2005). Synthesis and characterization of proton conducting styrene-co-methacrylate-silica-sol-gel membranes containing tungstophosphoric acid. ***Solid State Ionics***, 176, 333- 340.
114. Varışlı, D., (2007). Kinetic studies for dimethylether and diethylether production. ***Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 90-92.
115. Chen, Y., Chen, X., Dong, B. B., Wang, G. H., Zheng, X., C. (2014). Facile synthesis and characterization of 12-tungstophosphoric acid anchoring MCM-41 mesoporous materials. ***Materials Letters***, 114, 72-75.
116. Merchant, S., Q., Almohammad, K., A., Bassam, A. A. M., Ali, S. H. (2013). Biofuels and additives: Comparative kinetic study of Amberlite IR 120-catalyzed esterification of ethanol with acetic, propanoic and pentanoic acids to produce eco-ethyl esters, 111, 140-147.
117. Karthikeyan G, Pandurangan A. (2009). Heteropolyacid ($H_3PW_{12}O_{40}$)supported MCM-41: An efficient solid acid catalyst for the green synthesis of xanthenedione derivatives. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.***, 311: 36-45.

EKLER

EK-1. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması ve katalizörlerin fiziksel özelliklerinin hesabı.

AA: Asetik asit alanı

AB: Etanol alanı

AC: Etil asetat alanı

y_i : i bileşenine ait hacim kesri

x_i : i bileşenine ait hacim kesri

α_i : i bileşenine ait relatif kalibrasyon faktörü

Etanol/asetik asit: 4/1 oranında hazırlanan karışım için:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{y_A}{y_B} * \frac{\frac{\rho_A}{M_A}}{\frac{\rho_B}{M_B}} = 0,25 * \frac{\frac{1,05}{60,05}}{\frac{0,79}{46,07}} = 0,255$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A = 0,2, \quad x_B = 0,8$$

$$\alpha = \frac{x_A}{\frac{AA}{AB} (1 - x_A)} = \frac{0,2}{\frac{5167615}{18062685} (1 - 0,2)} = 0,89$$

benzer şekilde elde edilen kalibrasyon faktörleri Çizelge EK-1.1 ve 1.2'de verilmiştir.

EK-1. (devam) Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması ve katalizörlerin fiziksel özelliklerinin hesabı.

Çizelge 1.1. Asetik asit için alan değerleri ve kalibrasyon faktörleri

Etanol/asetik asit	AB	AA	AB/AA	α	α_{ort}
4/1	25875258	4018766	6,44	1,64	1,58
	32703099	5308611	6,16	1,57	
	38716264	6284519	6,16	1,57	
	37030979	6123643	6,05	1,54	
4/2	26140684	16172548	1,62	0,82	0,85
	23416069	14168309	1,65	0,84	
	16628612	9519433	1,75	0,89	
	17515268	10458423	1,67	0,85	
4/3	30167896	15175888	1,99	1,52	1,60
	25206709	11963930	2,11	1,61	
	24658412	11757212	2,10	1,60	
	23323372	10800477	2,16	1,65	
4/4	25307946	15008095	1,69	1,72	1,68
	25786080	15457007	1,67	1,70	
	25793910	15680748	1,64	1,68	
	23626267	14779898	1,60	1,63	

$\alpha_{\text{AA}}:1,43$

EK-1. (devam) Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması ve katalizörlerin fiziksel özelliklerinin hesabı

Çizelge 1.2. Etil asetat için alan değerleri ve kalibrasyon faktörleri

Etanol/etil asetat	AB	AC	AB/AC	α	α_{ort}
4/1	54025386	17061629	3,17	0,47	0,47
	57357229	18289727	3,14	0,47	
	59564138	18987896	3,14	0,47	
	100886393	33115503	3,05	0,46	
4/2	31564460	17885824	1,76	0,53	0,56
	28300236	14947145	1,89	0,57	
	24795392	12705873	1,95	0,58	
	32062823	17250324	1,86	0,56	
4/3	30846836	11552422	2,67	1,20	1,15
	28946836	11589684	2,50	1,12	
	29310853	11042580	2,65	1,19	
	32319232	13340531	2,42	1,09	
4/4	17670674	17024081	1,04	0,62	0,63
	19631364	19005588	1,03	0,62	
	19567895	19123577	1,02	0,61	
	11662597,2	10521978	1,11	0,66	

$\alpha_{AC}:0,70$

EK-1. (devam) Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması ve katalizörlerin fiziksel özelliklerinin hesabı.

AA: Asetik asit alanı

AB: Etanol alanı

AC: Etil asetat alanı

α_i : Etanol bileşenine ait relatif kalibrasyon faktörü

α_k : Asetik asit bileşenine ait relatif kalibrasyon faktörü

α_j : Etil asetat bileşenine ait relatif kalibrasyon faktörü

XA: Dönüşüm oranı

$$XA = \frac{AC \cdot \alpha_{AC}}{AC \cdot \alpha_{AC} + AB \cdot \alpha_{AB} + AA \cdot \alpha_{AA}} \quad (1)$$

Çizelge 1.3. Etil asetat reaksiyonu gaz kromatografisi çalışma koşulları

Kolon	TRB-WAX:30mx0,32mmx0,5 µm kapiler kolon
Dedektör	FID (Alev iyonlaştırıcı dedektör)
Taşıyıcı gaz (N₂) akış hızı	1,5 ml/dk.
Kolon sıcaklık programı	45°C (1dakika) $\xrightarrow{30^\circ C / dakika}$ 100°C (2 dakika)
Dedektör sıcaklığı	300 °C
Enjeksiyon giriş sıcaklığı	280 °C

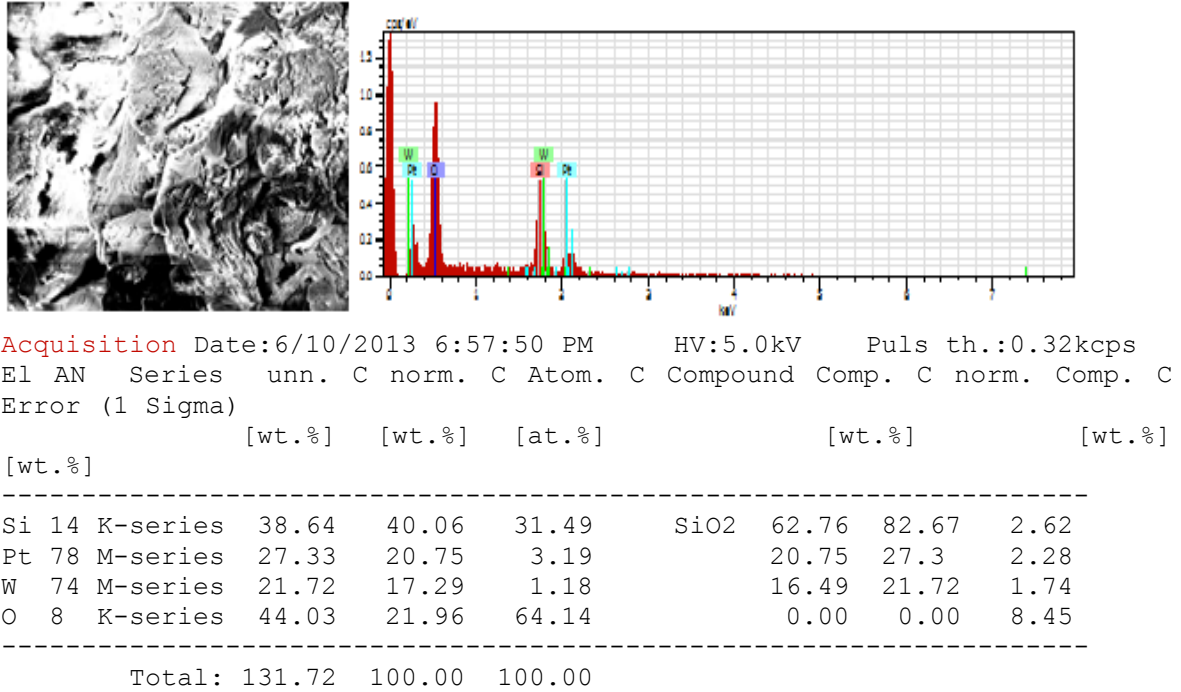
Karakteristik lattice parametreleri Eq.(2) ile hesaplanmıştır. Örneklerin yapısal ve lattice parametreleri BET ve XRD analizleri ile ölçülmüştür[23].

$$a = 2d_{(100)}/\sqrt{3} \quad (2)$$

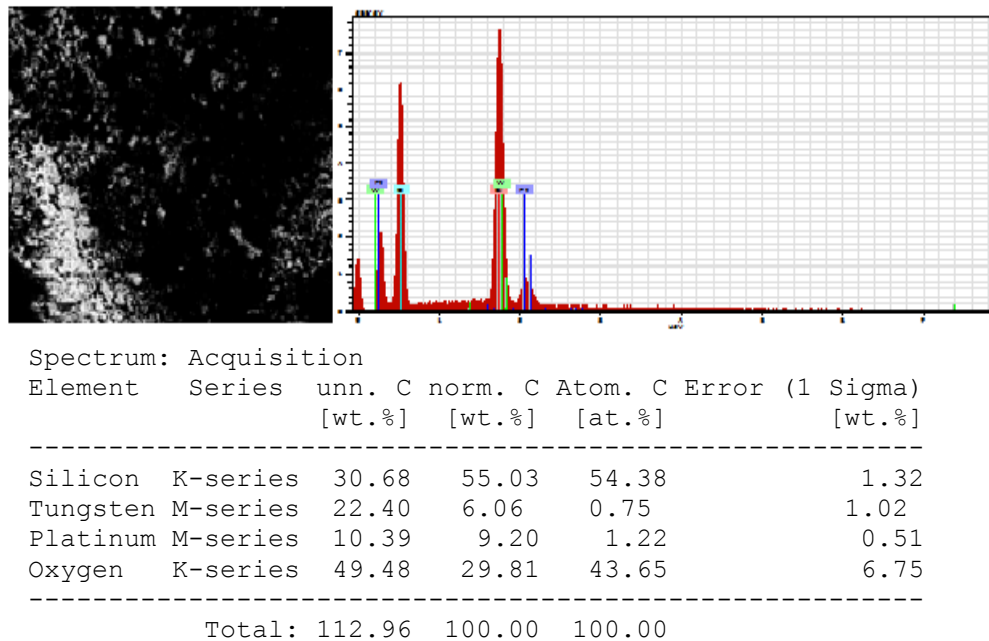
Duvar kalınlığı” δ ”, ortalama gözenek çapı BJH (BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı: d_p) ortalama gözenek çapı kabul edilerek ve lattice parametresi ”a” kullanılarak belirlenmiştir Eq.(3)[23].

$$\delta = a - 0.95d_p \quad (3)$$

EK-2. STA/MCM-41 (W/Si: %0,625-5) ve STA/SBA-15 (W/Si: %1,25-10) katalizörleri ile etil asetat reaksiyonu sonrası elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları.

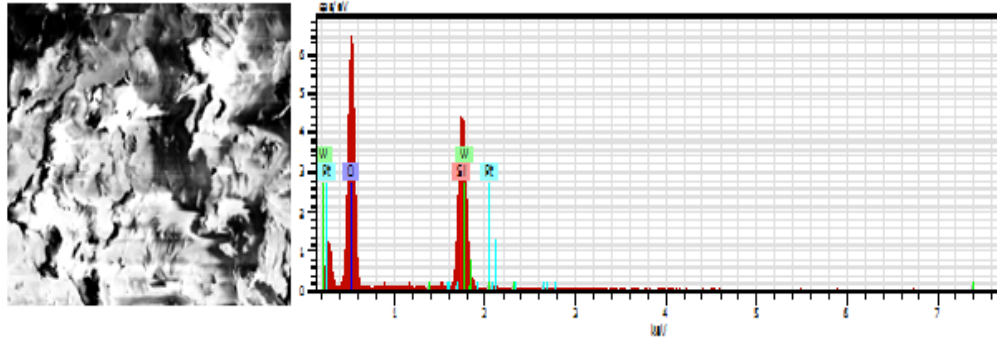


Resim 2.1. STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%0,625) SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.



Resim 2. 2. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%0,625) SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.

EK-2. (devam) STA/MCM-41 (W/Si: %0,625-5) ve STA/SBA-15 (W/Si: %1,25-10) katalizörleri ile etil asetat reaksiyonu sonrası elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları.



Spectrum:

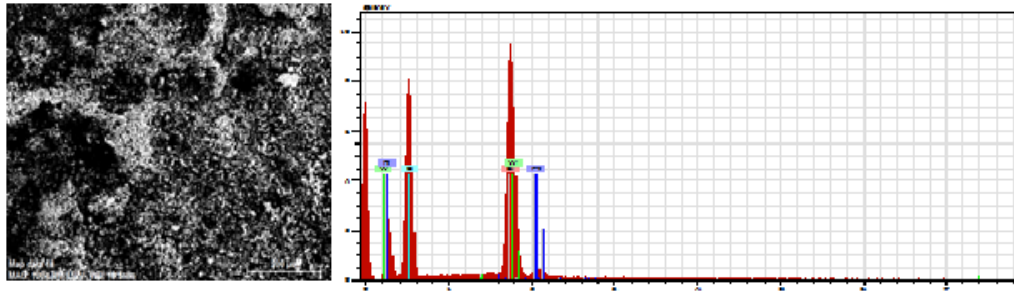
Acquisition

Acquisition Date: 6/10/2013 7:18:56 PM HV: 5.0kV Puls th.: 1.44kcps
El AN Series un. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C
Error (1 Sigma)

		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]
Si 14 K-series	80.52	37.62	32.48	SiO ₂	80.48	172.26	3.97
W 74 M-series	41.77	19.52	2.57		19.52	41.77	2.18
O 8 K-series	91.74	42.86	64.95		0.00	0.00	12.45
Pt 78 M-series	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00

Total:	214.03	100.00	100.00				

Resim 2. 3. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%1,25) SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.



Spectrum: Acquisition

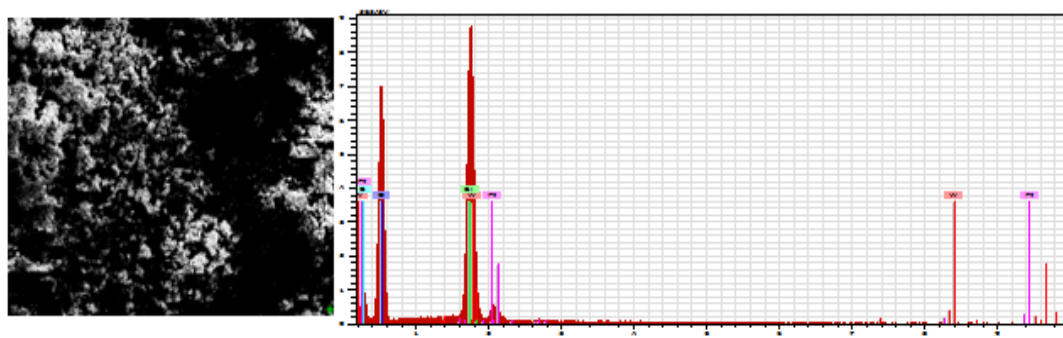
Element	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]

Silicon	K-series	40.43	28.13	24.43	1.72
Tungsten	M-series	30.97	21.55	2.86	1.38
Platinum	M-series	4.13	2.87	0.36	0.26
Oxygen	K-series	68.22	47.46	72.35	9.01

Total:		143.74	100.00	100.00	

Resim 2. 4. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%2,5) SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.

EK-2. (devam) STA/MCM-41 (W/Si: %0,625-5) ve STA/SBA-15 (W/Si: %1,25-10) katalizörleri ile etil asetat reaksiyonu sonrası elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları.

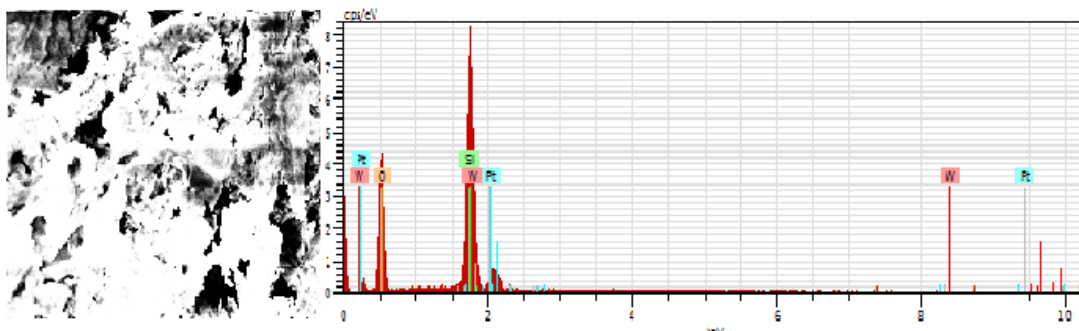


Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Tungsten	M-series	28.66	19.42	2.34	1.28
Silicon	K-series	36.09	24.46	19.32	1.54
Oxygen	K-series	61.72	41.83	57.99	8.29
Carbon	K-series	15.95	10.81	19.96	3.10
Platinum	M-series	5.13	3.48	0.40	0.30

Total:		147.56	100.00	100.00	

Resim 2. 5. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/MCM-41 katalizörünün (W/Si:%5) SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.



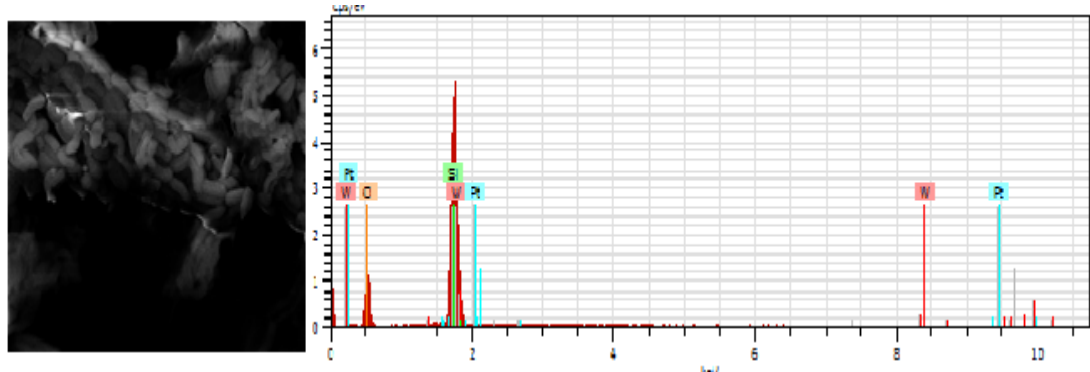
Spectrum: Acquisition

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. C [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Tungsten	9.42	12.98	2.78		12.98	1.51
Silicon	15.33	21.12	29.59	SiO2	45.19	2.15
Platinum	30.36	41.84	8.44		41.84	3.93
Oxygen	17.47	24.06	59.19		0.00	7.85

Total:		72.58	100.00	100.00		

Resim 2. 6. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/SBA-15 katalizörünün (W/Si:%1,25) 2kx'deki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon:350°C'de 5 s).

EK-2. (devam) STA/MCM-41 (W/Si: %0,625-5) ve STA/SBA-15 (W/Si: %1,25-10) katalizörleri ile etil asetat reaksiyonu sonrası elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları.

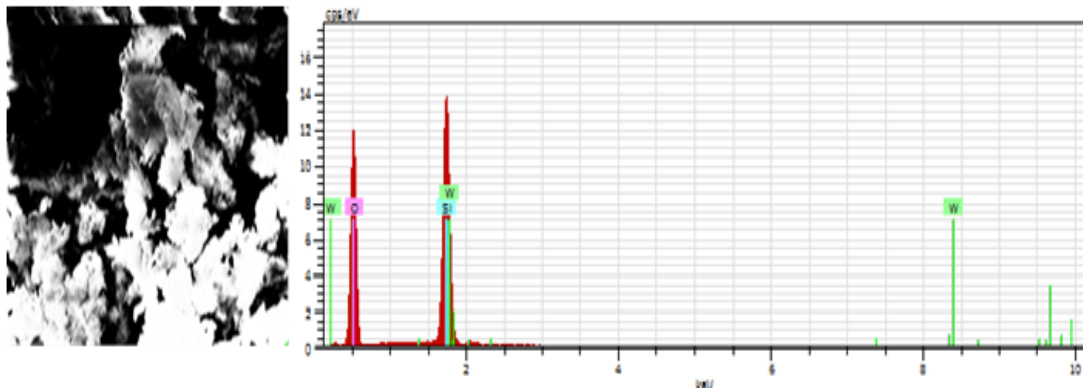


Acquisition Date:6/27/2013 1:39:27 PM HV:15.0kV Puls th.:5.05kcps
El AN Series unn. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C
Error (1 Sigma)

		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	
	[wt.%]							
Si 14 K-series	25.07	36.85	32.43	SiO2	78.84	53.64	1.08	
Pt 78 M-series	11.46	16.84	2.13		16.84	11.46	0.51	
W 74 L-series	2.94	4.32	0.58		4.32	2.94	0.33	
O 8 K-series	28.56	41.99	64.86		0.00	0.00	3.69	

Total:	68.03	100.00	100.00					

Resim 2. 7. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/SBA-15 katalizörünün (W/Si:%2,5) 3kx'deki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon:350 °C'de 5 s).



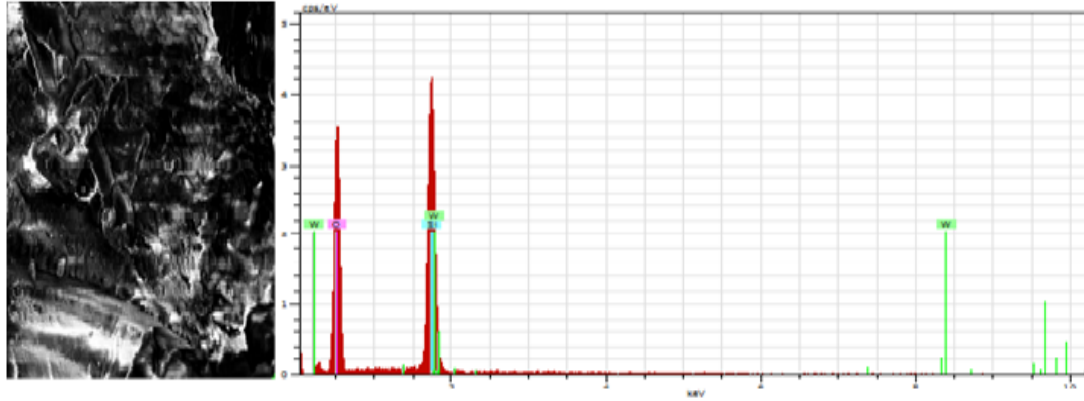
Spectrum: Acquisition
Element unn. C norm. C Atom. C Compound norm. Comp. C Error (3 Sigma)
[wt.%] [wt.%] [at.%] [wt.%] [wt.%]

Silicon	43.33	43.65	33.08	SiO2	93.37	5.43	
Tungsten	6.58	6.63	0.77		6.63	0.98	
Oxygen	49.36	49.73	66.16		0.00	18.40	

Total:	99.27	100.00	100.00				

Resim 2. 8. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/SBA-15 W/Si %5 katalizörünün SEM görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon:350 °C'de 5 s).

EK-2. (devam) STA/MCM-41 (W/Si: %0,625-5) ve STA/SBA-15 (W/Si: %1,25-10) katalizörleri ile etil asetat reaksiyonu sonrası elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları.



Spectrum: Acquisition

Element	unn.	C norm.	C Atom.	C Compound norm.	Comp.	C Error (3 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	[wt.%]
Silicon	48.74	43.95	33.10	SiO ₂	94.03	6.38
Tungsten	6.63	5.97	0.69		5.97	1.28
Oxygen	55.53	50.07	66.21		0.00	25.25

Total:	110.90	100.00	100.00			

Resim 2. 9. Etil asetat reaksiyonu sonrası STA/SBA-15 W/Si %10 katalizörünün SEM(5kx) görüntüsü ve EDX sonuçları (Kalsinasyon:350 °C'de 5 s).

EK-3. STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.1. STA/SBA-15 (%1,25) katalizörünün etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	19312987,4	9408470,2	963131,	1,43	1	0,7	0,020
30	20507247,5	10690302,8	1339121,4	1,43	1	0,7	0,026
45	19552383,6	10375966,2	1777590,8	1,43	1	0,7	0,035
60	18033813,4	9478590,3	2036120,4	1,43	1	0,7	0,043
75	19844301,3	10330056,5	2630176,6	1,43	1	0,7	0,051
90	22847234,1	13674339,1	3911514,4	1,43	1	0,7	0,061
105	22504375	13240772,7	4086924,5	1,43	1	0,7	0,065
120	25710936,6	15668957,7	5959932,1	1,43	1	0,7	0,079
135	25369004,9	15783257,6	6259442,4	1,43	1	0,7	0,084
165	20425549,2	10076896,3	5155080,2	1,43	1	0,7	0,098
225	19567702,9	10427844,9	6279375,3	1,43	1	0,7	0,113
240	19323980,8	11079265,7	7124175,6	1,43	1	0,7	0,124
270	21537032,6	12999517,5	8455252,7	1,43	1	0,7	0,129

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.2. STA/SBA-15 (%2,5) katalizörünün etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	16880118,4	9423345,2	1111947,2	1,43	1	0,7	0,025
30	27712268	15687743	2076572,9	1,43	1	0,7	0,028
45	21286970,9	11346572,9	2102392,9	1,43	1	0,7	0,037
60	26626639,4	14220987,7	3305006,1	1,43	1	0,7	0,046
75	24311678,8	13692185,7	3794115,7	1,43	1	0,7	0,057
90	32154838,3	19608592,1	5704530,7	1,43	1	0,7	0,062
105	19376976,6	10618317	3741183,4	1,43	1	0,7	0,071
120	25402047,1	12818905,8	5462827,5	1,43	1	0,7	0,083
135	22403025,8	12816139,5	5870033,8	1,43	1	0,7	0,092
165	17520237,8	9987652,3	5721634	1,43	1	0,7	0,112
225	25984414,9	16038507,4	9089338,5	1,43	1	0,7	0,115
240	20650741,9	14214461,7	8757081	1,43	1	0,7	0,135
270	18151133,9	9536825,8	7332695,2	1,43	1	0,7	0,139

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.3. STA/SBA-15 (%5) katalizörünün etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	27911746,9	14700481,8	1216724,7	1,43	1	0,7	0,017
30	27764560,3	15236962,2	2402604,1	1,43	1	0,7	0,033
45	21946274,3	10828751,7	2573056,4	1,43	1	0,7	0,046
60	20987885,9	10242699,9	3107793,9	1,43	1	0,7	0,058
75	20179856,2	9479490,6	3420424,1	1,43	1	0,7	0,066
90	26079824,9	14567952	5782780,9	1,43	1	0,7	0,079
105	18177579,9	8593350,6	3959081,8	1,43	1	0,7	0,083
120	21802562,2	10854436,2	5474235,4	1,43	1	0,7	0,093
135	14894032,6	7636806	4252389,5	1,43	1	0,7	0,101
165	19188645,8	9180959,3	6041481,6	1,43	1	0,7	0,116
225	17890164,8	7889225,4	6456337,5	1,43	1	0,7	0,132
240	18318932,7	8939192,6	7233547,9	1,43	1	0,7	0,143
270	21587553,7	11607910,2	9784581,3	1,43	1	0,7	0,152

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.4. STA/SBA-15 (%10) katalizörünün etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	28885141,5	18674836,7	1243414,1	1,43	1	0,7	0,015
30	9937392	4547030,3	1385421,9	1,43	1	0,7	0,055
45	27444057	17859077,5	4808435,2	1,43	1	0,7	0,059
60	26774513,9	18275493,2	6094783,2	1,43	1	0,7	0,074
75	25963303,9	17117647,7	7377689,5	1,43	1	0,7	0,093
90	22425587,6	14329723,5	7022443,8	1,43	1	0,7	0,103
105	17410573,4	9729041,9	5653293	1,43	1	0,7	0,112
120	19629806	12195643,9	7574144	1,43	1	0,7	0,125
135	14090945,1	7558637,1	5491307,1	1,43	1	0,7	0,134
165	13928526,8	7519491,8	6239616,8	1,43	1	0,7	0,150
225	14586896,4	8956975,1	9579116,4	1,43	1	0,7	0,197
240	14056043,4	7485014,6	8792916	1,43	1	0,7	0,199
270	16549482,9	10077101,8	12586259,4	1,43	1	0,7	0,222

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.5. STA/SBA-15 (%1,25) katalizörünün tekrar etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	39542735,9	20533672,3	1181771,4	1,43	1	0,7	0,012
30	23240766	10478091,1	1198402,4	1,43	1	0,7	0,021
45	22685357,21	10316567,9	1548932,9	1,43	1	0,7	0,028
60	22534744,1	8370789,7	2410174,7	1,43	1	0,7	0,046
75	20487250,4	8047403	2339976,4	1,43	1	0,7	0,049
90	17227309,2	7490711,4	2671579,8	1,43	1	0,7	0,063
105	26739448,1	11518295,1	4332197,2	1,43	1	0,7	0,066
120	27902792,7	12248350,8	5056139,6	1,43	1	0,7	0,072
135	26569004,9	15783268,6	6259542,1	1,43	1	0,7	0,082
165	25865252,9	11682428,2	6227687,3	1,43	1	0,7	0,093
225	19066565,2	8526348,1	5502196,5	1,43	1	0,7	0,114
240	18877667,1	8141213,5	5692802,7	1,43	1	0,7	0,115
270	30954244,5	13904866,1	9521614,7	1,43	1	0,7	0,116

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.6. STA/SBA-15 (%2,5) katalizörünün tekrar etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	19751241,5	7415627,1	988767	1,43	1	0,7	0,022
30	28324804,9	11118403,2	2115158,8	1,43	1	0,7	0,032
45	34398399,5	953219,9	1910128	1,43	1	0,7	0,036
60	12364000,2	4005365,7	1031342,7	1,43	1	0,7	0,038
75	32116442,1	13118869,4	3445520,7	1,43	1	0,7	0,045
90	22970891,4	8389484,9	2833433,6	1,43	1	0,7	0,053
105	23113454,7	8825794,5	3112144,3	1,43	1	0,7	0,057
120	32500691,9	12983502,7	4673824,4	1,43	1	0,7	0,063
135	31592941,6	12379015,5	5596605,8	1,43	1	0,7	0,074
165	22970891,4	8389484,9	2833433,6	1,43	1	0,7	0,084
225	23615419,5	8942814,2	6443317,1	1,43	1	0,7	0,112
240	23008364,2	7966809,7	6729544	1,43	1	0,7	0,121
270	23004793,2	8550706,1	7158830,7	1,43	1	0,7	0,124

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.7. STA/SBA-15 (%5) katalizörünün tekrar etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	19229403,8	10016544	1209609,9	1,43	1	0,7	0,026
30	17364915	7531421	1697992,7	1,43	1	0,7	0,043
45	13587299	5799516,9	1820477,2	1,43	1	0,7	0,055
60	18717277,5	7650314,7	2680141,3	1,43	1	0,7	0,059
75	18717276,3	7650312,9	2780141,9	1,43	1	0,7	0,062
90	19686070,2	6306645,1	2850336,9	1,43	1	0,7	0,065
105	22101693,4	10890011,1	4105265,5	1,43	1	0,7	0,071
120	19981886,5	7858924,4	3582189,7	1,43	1	0,7	0,074
135	15676924,5	6651436,8	3025915,2	1,43	1	0,7	0,078
165	17739317,2	7509094,7	3948456,6	1,43	1	0,7	0,088
225	24130710,7	11616568,3	6151617,1	1,43	1	0,7	0,118
240	14244648,9	5536801,7	4237685,6	1,43	1	0,7	0,122
270	17388456,6	7378455,6	5991285	1,43	1	0,7	0,132

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.8. STA/SBA-15 (%10) katalizörünün tekrar etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	19645385,1	7670357,4	1100093,7	1,43	1	0,7	0,024
30	26066109,9	10036483,6	2071915	1,43	1	0,7	0,034
45	21815490,4	8019223,5	2184654,8	1,43	1	0,7	0,044
60	16518763,5	5624073,4	2106120,7	1,43	1	0,7	0,056
75	22164083,6	17473141,7	4242815,9	1,43	1	0,7	0,059
90	20107415	7696476,8	2932629,1	1,43	1	0,7	0,062
105	22934267	9680248,1	3712587,1	1,43	1	0,7	0,066
120	20145026,5	7129877,2	3705864,9	1,43	1	0,7	0,078
135	23042951,8	8340912,1	4442735,8	1,43	1	0,7	0,082
165	23773581	8466559,9	5391484,2	1,43	1	0,7	0,095
225	25775622,8	11147531,7	7020796,7	1,43	1	0,7	0,105
240	24838290,1	8878463	7204985,6	1,43	1	0,7	0,118
270	26322423,6	10594940,3	8580417,8	1,43	1	0,7	0,126

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.9. STA/MCM-41 (%0,625) katalizörünün etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	39913579,1	29984290,5	1237153,5	1,43	1	0,7	0,010
30	30738652,1	15913816,6	1261899,7	1,43	1	0,7	0,016
45	12982638,9	5614336,7	1112933,2	1,43	1	0,7	0,036
60	23626263	10817717,2	2382971,6	1,43	1	0,7	0,041
75	29982685,6	14053894,8	3406375,8	1,43	1	0,7	0,045
90	22941888,1	10046504,6	2941690,2	1,43	1	0,7	0,052
105	25431826,6	12485559,6	4024836,6	1,43	1	0,7	0,061
120	15102061,9	7046453,9	2754720,6	1,43	1	0,7	0,071
135	22024146,9	10049071,7	4489681,2	1,43	1	0,7	0,079
165	13082534	9983152,9	3527332,4	1,43	1	0,7	0,083
225	21099226,8	9036933,4	5475903,3	1,43	1	0,7	0,101
240	18540363,9	6827441,5	5128398,3	1,43	1	0,7	0,112
270	24818247	10575738,2	7402577,4	1,43	1	0,7	0,115

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.10. STA/MCM-41 (%1,25) katalizörünün etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	22899366,8	10676717,5	1196771,2	1,43	1	0,7	0,021
30	16020314,7	9431003,1	1272617,7	1,43	1	0,7	0,029
45	17044779,7	8002500,8	1595254,9	1,43	1	0,7	0,038
60	21831350	10307260,7	2798810	1,43	1	0,7	0,052
75	21032474,4	9977640	2973996,7	1,43	1	0,7	0,056
90	18032474,3	8997640	2773996,7	1,43	1	0,7	0,059
105	15031878,1	9018537	3103416,1	1,43	1	0,7	0,072
120	21114095,8	11296927	4371947,2	1,43	1	0,7	0,076
135	20114095,8	10096927	4221947,2	1,43	1	0,7	0,079
165	20995839	9995732	4536112	1,43	1	0,7	0,082
225	23123120,6	11309539	7195226,5	1,43	1	0,7	0,102
240	23061110,7	14095392	7199628,5	1,43	1	0,7	0,104
270	16180092,2	8737498,9	5383350,2	1,43	1	0,7	0,116

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.11. STA/MCM-41 (%2,5) katalizörünün etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	22506366,8	10576717,5	1196771,2	1,43	1	0,7	0,022
30	17044779,7	8089500,8	1585254,9	1,43	1	0,7	0,037
45	22278476	11045191	2495977	1,43	1	0,7	0,044
60	22931350	10317169,7	2868280	1,43	1	0,7	0,050
75	19032474,4	8997640	2773996,7	1,43	1	0,7	0,057
90	23382414	10841852,7	3700339,6	1,43	1	0,7	0,062
105	20794901	9842401	3470206	1,43	1	0,7	0,065
120	17061874,5	8018537	3103416,1	1,43	1	0,7	0,070
135	20814095,8	10196928	4221958,5	1,43	1	0,7	0,077
165	20995839	9995732	4536112	1,43	1	0,7	0,082
225	23061110,7	13095392	7199628,5	1,43	1	0,7	0,108
240	16280092,2	8737498,9	5383350,2	1,43	1	0,7	0,115
270	16521045	8412027	5724586,3	1,43	1	0,7	0,123

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.12. STA/MCM-41 (%5) katalizörünün etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	30911383,2	20574475,3	1331585,8	1,43	1	0,7	0,015
30	15674184,5	8333453,2	1184142,4	1,43	1	0,7	0,029
45	24404435,5	15700302,9	2717137,5	1,43	1	0,7	0,039
60	19159830,4	11380325,3	2721086	1,43	1	0,7	0,051
75	23014054,9	14199715,1	3932179,9	1,43	1	0,7	0,059
90	24986613,5	14745173,5	4604930,7	1,43	1	0,7	0,065
105	19345847,5	10765972,7	3862962,8	1,43	1	0,7	0,072
120	24404435,5	15700302,9	2717137,5	1,43	1	0,7	0,083
135	15585082,5	7648491	3463326,9	1,43	1	0,7	0,097
165	16263027,6	11537424,9	5050415,1	1,43	1	0,7	0,104
225	27446153,6	16995574,1	8585473,6	1,43	1	0,7	0,124
240	24310013,7	13784159,7	8932943,2	1,43	1	0,7	0,135
270	22066362,7	12401760,1	9097985,6	1,43	1	0,7	0,138

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.13. STA/MCM-41 (%0,625) katalizörünün etil asetat reaksiyonu sonrası alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	28913579,1	17984290,5	1217253,5	1,43	1	0,7	0,015
30	30738652,1	15913816,6	1261899,7	1,43	1	0,7	0,016
45	17982638,9	7514336,7	1112933,2	1,43	1	0,7	0,026
60	23587354,9	11309668,9	1719692,3	1,43	1	0,7	0,029
75	30120908,1	14356392,3	2718864,4	1,43	1	0,7	0,036
90	22626263	10817717,2	2382971,6	1,43	1	0,7	0,042
105	29832685,6	14053894,8	3406375,8	1,43	1	0,7	0,046
120	22541888,1	10046504,6	2941690,2	1,43	1	0,7	0,053
135	25431826,6	12485559,6	4024836,6	1,43	1	0,7	0,061
165	22024146,9	10049071,7	4489681,2	1,43	1	0,7	0,080
225	21605307,1	9366979,9	4700136,6	1,43	1	0,7	0,086
240	20839226,8	9036933,4	5475903,3	1,43	1	0,7	0,102
270	23207486,2	8582008,5	6714478,2	1,43	1	0,7	0,116

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.14. STA/MCM-41 (%1,25) katalizörünün etil asetat reaksiyonu sonrası alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	29948399,3	19533555	1012367	1,43	1	0,7	0,012
30	22189653,3	11992355,5	1379933,6	1,43	1	0,7	0,023
45	13935045	9765658,9	1419430,5	1,43	1	0,7	0,034
60	33867101,5	18929493,8	3254747,5	1,43	1	0,7	0,036
75	30654871,4	16850593,2	3466976,6	1,43	1	0,7	0,042
90	11559156,3	13852609,1	2206198	1,43	1	0,7	0,047
105	22947981,9	13396437,3	3229079,2	1,43	1	0,7	0,051
120	28314946,3	16050228,5	4303092,9	1,43	1	0,7	0,055
135	20310321,8	11359064,5	3999597,3	1,43	1	0,7	0,071
165	16227945,3	9171535	3736166,5	1,43	1	0,7	0,082
225	20985967,5	11871407,2	6330309,8	1,43	1	0,7	0,104
240	41011074,7	14908428,2	11343367,3	1,43	1	0,7	0,113
270	23652169,7	15117179,5	8349175,5	1,43	1	0,7	0,114

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.15. STA/MCM-41 (%2,5) katalizörünün etil asetat reaksiyonu sonrası alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	22520212,7	13510109,5	1412380,5	1,43	1	0,7	0,023
30	26095441,1	16769250	2036684,3	1,43	1	0,7	0,028
45	20831844,4	12049379,3	2124388,2	1,43	1	0,7	0,038
60	19680791,3	10432719,5	2413868	1,43	1	0,7	0,046
75	20412914,4	11463822,2	2673646,3	1,43	1	0,7	0,048
90	23988439	15436088	3796845,7	1,43	1	0,7	0,054
105	21261381,9	12514290,3	3685772,6	1,43	1	0,7	0,062
120	20378212,8	12141078,8	3779466,9	1,43	1	0,7	0,065
135	27536588,2	18031269,6	5892860,8	1,43	1	0,7	0,072
165	18264603,8	11004674	4372556,9	1,43	1	0,7	0,082
225	18013382	11126192,3	5416933	1,43	1	0,7	0,100
240	13457564,4	7931673,4	4046257,6	1,43	1	0,7	0,102
270	20220265,5	12530136,5	6938171,4	1,43	1	0,7	0,113

EK-3. (devam) STA/ SBA-15; MCM-41 katalizörlerinin etil asetat reaksiyonu alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Çizelge 3.16. STA/MCM-41 (%5) katalizörünün etil asetat reaksiyonu sonrası alan, kalibrasyon faktörleri ve dönüşüm değerleri.

Zaman(dk.)	Etanol (alanı)	Asetik asit (alanı)	Etil asetat (alanı)	Asetik asit (α)	Etanol (α)	Etil asetat (α)	Xa (Dönüşüm)
15	19020140,4	8126782,1	323185,6	1,43	1	0,7	0,007
30	26545479,3	14864676,2	1065823,5	1,43	1	0,7	0,015
45	16949962,7	8097733,5	1163206,6	1,43	1	0,7	0,028
60	18182403,9	14557132,1	1893710,3	1,43	1	0,7	0,033
75	21712205,4	10440081,8	2097674,1	1,43	1	0,7	0,038
90	28624010	12673261	3402620,6	1,43	1	0,7	0,048
105	20372819,3	22120946	4286109,9	1,43	1	0,7	0,054
120	26877197,2	14859943,8	4315412,2	1,43	1	0,7	0,059
135	28809677,1	15163661,2	4973301,1	1,43	1	0,7	0,064
165	23457996,4	11412321	4774675,6	1,43	1	0,7	0,077
225	21706707,8	10656437,4	5943901,3	1,43	1	0,7	0,101
240	18580498,4	8788077,9	5450872,9	1,43	1	0,7	0,109
270	24370347,1	9676140,7	7572233,7	1,43	1	0,7	0,122

EK-4. Gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda kullanılan gaz kromatografi çalışma koşulları ve laurik asit, Mono-Di- Trilaurin için kalibrasyon faktörleri

Çizelge 4.1. Gaz kromatografi çalışma koşulları

Kolon	Restek Rtx-1 kapiler kolon 30mx0,32mmx0,1µm
Dedektör	FID (Alev iyonlaştırıcı dedektör)
Taşıyıcı gaz (N₂) akış hızı	1,5 ml/dk.
Kolon sıcaklık programı	80°C (1dakika) $\xrightarrow{15^{\circ}C/dakika}$ 330°C (2 dakika)
Dedektör sıcaklığı	380 °C
Enjeksiyon giriş sıcaklığı	280 °C

Çizelge 4.2. Laurik asit için belirlenen kalibrasyon faktörleri

C_x	A_x	A_{in}	C_{in}	RF	ORTALAMA
0,2	234258	55861699	0,2	3,27E+14	7,18E+14
	453975	87272127	0,2	9,90E+14	
	250859	66479920	0,2	4,17E+14	
	344547	87514903	0,2	7,54E+14	
	430337	86835533	0,2	9,34E+14	
	409722	86608583	0,2	8,87E+14	
0,6	48379	79634572	0,2	3,21E+13	4,15E+13
	48241	73947981	0,2	2,97E+13	
	40148	59320559	0,2	1,98E+13	
	157799	64124398	0,2	8,43E+13	
0,9	156688	70367668	0,2	6,13E+13	5,69E+13
	116630	76575853	0,2	4,96E+13	
	124449	86432283	0,2	5,98E+13	
				Ortalama	2,72E+14

Çizelge 4.3. Mono-Di- Trilaurin kalibrasyon faktörleri(kalibrasyon faktörleri hesaplamalarında laurik asit yöntemi kullanılmıştır).

C_x	ML	DL	TL
0,2	2,89428E+13	3,81537E+14	7,34131E+14
0,6	2,48354E+13	1,06573E+14	1,88311E+14
0,9	7,34131E+14	7,29508E+13	1,27522E+14
Ortalama	2.40524E+13	1,8702E+14	3,49988E+14

EK-5. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen alanlar.

Çizelge 5.1. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	393	74182,4	39728,8	0	163505,7
2	393	134319,7	58256,7	0	165843
3	393	347629,8	116434,2	0	336108,3
4	393	500911,7	425669,4	0	279914,2
5	393	376293,9	351862,6	0	230517
6	393	335024,9	203923,4	0	411158,5

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.2. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	413	11745,6	1945	49609	58226,1
2	413	37511,2	18540,5	132885,3	75609,8
3	413	37543,8	40144,9	167037,4	71256,9
4	413	30192	66851	265185,7	94078,8
5	413	42041,6	177565,1	167929,5	145311,9
6	413	88752,1	283157,1	128051,1	200282,4

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.3. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	433	40538	63166,6	76639,5	50416,3
2	433	202131,2	828171,1	232659,4	347946,4
3	433	73731	13414,1	284935,5	262881,1
4	433	32282,2	620,8	325582,9	326024
5	433	9760,7	604,6	246236,6	199919,1
6	433	7781,1	5021,7	239788,8	181529,3

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

EK-5. (devam) STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen alanlar.

Çizelge 5.4. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	393	74874,7	16467	62315,8	257053,7
2	393	75515,2	87639,2	0	357932,8
3	393	335189,2	63023,3	37650,2	333047
4	393	302154,5	218753,7	0	134006,8
5	393	473845,6	386791,7	0	204563,2
6	393	280265,5	50235,2	0	303038,9

*Katalizör miktarı 0.5 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.5. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	413	364798,4	38609,9	71800	241159,5
2	413	384089,4	56585,8	178522,8	425702,6
3	413	215235	100075,6	151006,8	533066
4	413	409260,5	153469,1	140395,4	495254,4
5	413	366504,9	160862,4	126799,9	467321,2
6	413	532388,9	324372,2	16735,2	431344,7

*Katalizör miktarı 0.5 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.6. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	433	149680,7	50008,8	200888,7	276264,6
2	433	251493,9	152219	89588,1	421861,3
3	433	190791,1	136647,7	99144,4	341316,5
4	433	209248	42238,7	4272,8	367752,5
5	433	173337	379033	5194	438235,2
6	433	207986,4	388463	45756	492016,7

*Katalizör miktarı 0.5 gr, besleme oranı 6/3/1

EK-5. (devam) STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen alanlar.

Çizelge 5.7. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin 2.esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	393	212411	17732,5	2012113	423542,9
2	393	236072,5	17837,3	301806,7	605739
3	393	165648	23488,1	117398	331442,7
4	393	201280,6	26218,2	124926,7	506783,5
5	393	221921	33615,9	223576,7	743030,4
6	393	88909	9315,7	190786,6	573166,2

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.8. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin 2. esterleşme tekrar reaksiyonun tekrarında elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	413	212411	17732,5	118056	213863,7
2	413	236072,5	17837,3	107985	489611
3	413	165648	23488,1	409565	1084207
4	413	201280,6	26218,2	398390	679446
5	413	221921	33615,9	73928	594050
6	413	88909	9315,7	77788	714597,5

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.9. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin 2. esterleşme tekrar reaksiyonun tekrarında elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	433	73019	16254	157087	111977,5
2	433	148533,4	31392,1	129406,3	347946,4
3	433	548786,8	157686,5	66373,3	281428,6
4	433	256237,5	131726	101361,6	149398,8
5	433	339098,9	346284	65826,6	111673,6
6	433	160707	181044,8	97292	186192,5

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

EK-5. (devam) STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen alanlar.

Çizelge 5.10. STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	433	212294,6	274512,9	13426,9	166242,5
2	433	163831,3	299774,5	4671,5	89687
3	433	233893	276337	47243,4	154853,5
4	433	240905,9	410764,9	37945	200009,7
5	433	156582,8	542264,1	31704	195517,5
6	433	100186,3	420283,7	49721,4	203104,9

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 3/3/1

Çizelge 5.11. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	393	17740,1	2390,6	165281,9	123448,2
2	393	85691,1	16339,1	163902,1	184660,2
3	393	149754,4	43409,1	30345,2	93997,4
4	393	299911,8	56199,6	0	123866,5
5	393	127260,9	13677,1	291621,6	297591,7
6	393	163740,1	31242,5	169281,9	253448,2

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.12. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık °C	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	413	31132,6	0	251324	226937,8
2	413	26447,5	2005,2	314965	486005,9
3	413	4266,9	650,9	106463,7	114787,3
4	413	54574	30311,9	249114,5	271456,2
5	413	47203,9	27240,7	296026	247226,9
6	413	47120,5	28007,5	290093,7	259030

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

EK-5. (devam) STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen alanlar.

Çizelge 5.13. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	433	230039,6	58522,9	81740,4	144990,3
2	433	119775,4	15277,9	164669,8	177712,8
3	433	45357,4	168318,8	54728,7	106285,9
4	433	59346,4	61862,9	138957,7	126611
5	433	45332,4	26992,8	144817	171723,7
6	433	74577,1	112438,7	140660,7	215473

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.14. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	393	1078853,3	87741,1	132656,7	397232,7
2	393	116705,7	0	120290,5	410514,5
3	393	500566,1	65862	92636	435902,7
4	393	326652,6	67279	287779,7	661707,6
5	393	118401,9	39987,6	45315,3	305060,6
6	393	137072,6	89546,3	3254,5	247379

*Katalizör miktarı 0.5 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.15. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	413	192502,4	58562,9	0	61612,1
2	413	377315,7	40456,1	81883,4	330027,7
3	413	371721,1	55208,5	156020	374685,3
4	413	339145,6	92371,6	22397,4	200739,3
5	413	533437,5	205902,9	5765,6	301689,4
6	413	485203	309892	8857,8	309892,2

*Katalizör miktarı 0.5 gr, besleme oranı 6/3/1

EK-5. (devam) STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen alanlar.

Çizelge 5.16. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	433	629015,4	79314,1	4752,3	467209,5
2	433	272334,5	30528,1	155047,6	443585,6
3	433	141508,3	59869	7687,4	211774,2
4	433	225439,3	57701,5	171009,6	481302,6
5	433	83988,9	28352,2	43366	461261,6
6	433	26975	40187,1	47909,3	376609,4

*Katalizör miktarı 0.5 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.17. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin 2.esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	393	77932,9	18578,9	82844,6	375361,3
2	393	100539,3	28474,5	152964,5	384322,4
3	393	138953,3	35388,8	205377,7	456302,4
4	393	95914,8	33253,1	139363,1	448616,6
5	393	31954	5549,8	29908	415406,8
6	393	21061,3	5992,6	41231,3	490141,3

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

Çizelge 5.18. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin 2.esterleşme tekrar reaksiyonun tekrarında elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	413	77652,5	4753	722944,3	647054,6
2	413	25851,3	483	414484,5	364101,9
3	413	17827,6	831,5	382639	307884,7
4	413	17141,6	1696,6	359408,7	465691,2
5	413	12603,5	5976	175322,3	259630,2
6	413	19658,6	40254,4	155390,2	328297,9

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

EK-5. (devam) STA/SBA-15 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen alanlar.

Çizelge 5.19. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin 2.esterleşme tekrar reaksiyonun tekrarında elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	433	81595,9	2978,1	222828,4	669931,4
2	433	109914,4	34817,5	110530,5	472577,9
3	433	183915,4	50895,2	270531,8	711558,8
4	433	426469,1	298704,6	145913,7	1333028,5
5	433	202163,6	169508,7	118796,1	607712,3
6	433	170824,7	106301,3	331185,3	620754,7

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 6/3/1

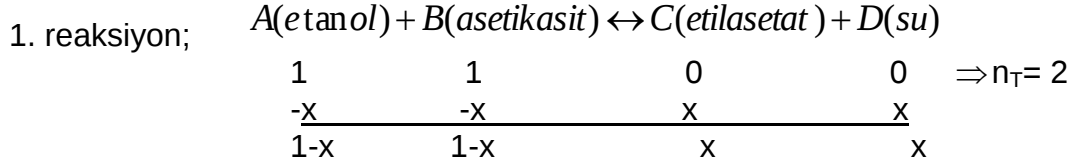
Çizelge 5.20. STA/MCM-41 katalizörü ile gliserol ve laurik asidin esterleşme reaksiyonunda elde edilen monolaurin(ML), dilaurin(DL), trilaurin (TL) ve laurik asit alanları.

Zaman(saat)	Sıcaklık K	ML	DL	TL	Laurik Asit
1	433	196378,5	75695,9	136153	419109,1
2	433	274744,9	59104,4	276564,7	518921,1
3	433	119808,3	54653,5	288681,2	582437,9
4	433	93514,4	81819,9	430331,5	217237,8
5	433	183056,9	172225,1	192181,4	203280,4
6	433	235982,7	243745,3	312019,4	443222,1

*Katalizör miktarı 1 gr, besleme oranı 3/3/1

EK-6. Etil asetat reaksiyon denge sabitlerinin hesaplanmaları

Etanolun asetik asitle etil asetat reaksiyonu Deneysel reaksiyon çalışmaları gliserin/asetik asit 1/1 molar oranında gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalarda bu oran dikkate alınmıştır.



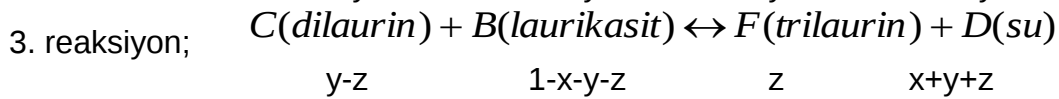
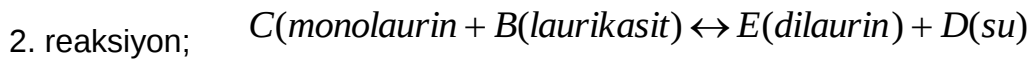
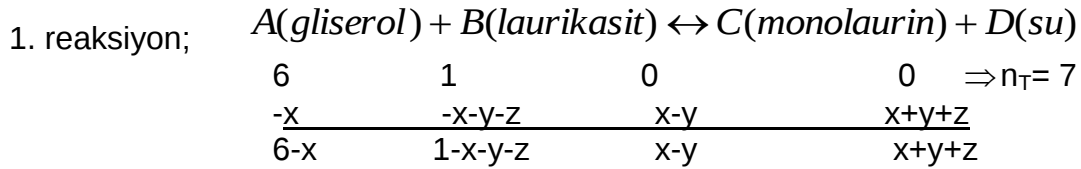
$$K_y = \frac{y_C \cdot y_D}{y_A \cdot y_B}$$

Buna göre

$$K_1 = \frac{\frac{(x)}{n_t} \cdot \frac{(x)}{n_t}}{\frac{(1-x)}{n_t} \cdot \frac{(1-x)}{n_t}}$$

EK-7. Gliserol laurik asit esterleşme reaksiyon denge sabitlerinin hesaplanması (Besleme oranı 6/1, 3/1).

Gliserolün laurik asitle esterleşme reaksiyonu üç seri reaksiyondan oluşmaktadır. Deneysel reaksiyon çalışmaları gliserin/laurik asit 6/1 molar oranında gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalarda bu oran dikkate alınmıştır.



$$K_y = \frac{y_C \cdot y_D}{y_A \cdot y_B}$$

Buna göre;

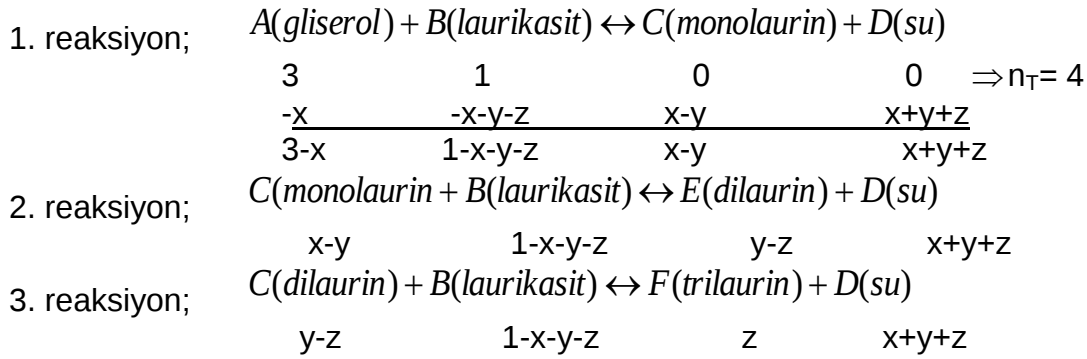
$$K_1 = \frac{\frac{(x-y)}{n_t} \cdot \frac{(x+y+z)}{n_t}}{\frac{(6-x)}{n_t} \cdot \frac{(1-x-y-z)}{n_t}} \quad K_2 = \frac{\frac{(y-z)}{n_t} \cdot \frac{(x+y+z)}{n_t}}{\frac{(x-y)}{n_t} \cdot \frac{(1-x-y-z)}{n_t}}$$

$$K_3 = \frac{\frac{z}{n_t} \cdot \frac{(x+y+z)}{n_t}}{\frac{(y-z)}{n_t} \cdot \frac{(1-x-y-z)}{n_t}}$$

Buna göre gliserol dönüşümü; x 'e, monolaurin dönüşümü; $(x-y)$ 'e, dilaurin dönüşümü; $(y-z)$ 'e, trilaurin dönüşümü ise z 'ye eşittir.

EK-7. (devam) Gliserol laurik asit esterleşme reaksiyon denge sabitlerinin hesaplanması (Besleme oranı 6/1, 3/1).

Gliserolün laurik asitle esterleşme reaksiyonu üç seri reaksiyondan oluşmaktadır. Deneysel reaksiyon çalışmaları gliserol/laurik asit 3/1 molar oranında gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalarda bu oran dikkate alınmıştır.



$$K_y = \frac{y_C \cdot y_D}{y_A \cdot y_B}$$

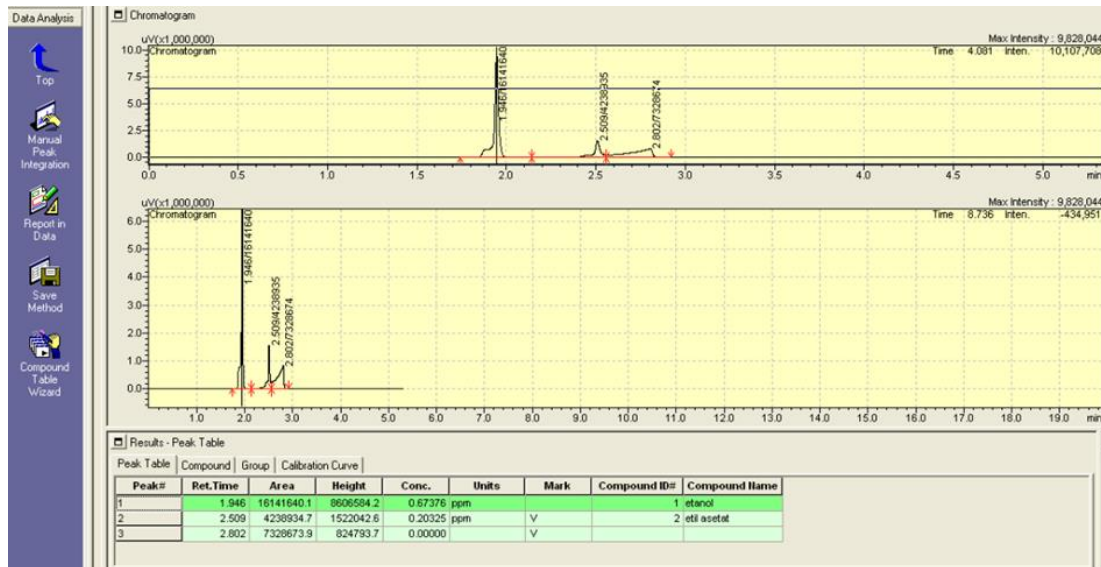
Buna göre;

$$K_1 = \frac{\frac{(x-y)}{n_t} \cdot \frac{(x+y+z)}{n_t}}{\frac{(3-x)}{n_t} \cdot \frac{(1-x-y-z)}{n_t}} \quad K_2 = \frac{\frac{(y-z)}{n_t} \cdot \frac{(x+y+z)}{n_t}}{\frac{(x-y)}{n_t} \cdot \frac{(1-x-y-z)}{n_t}}$$

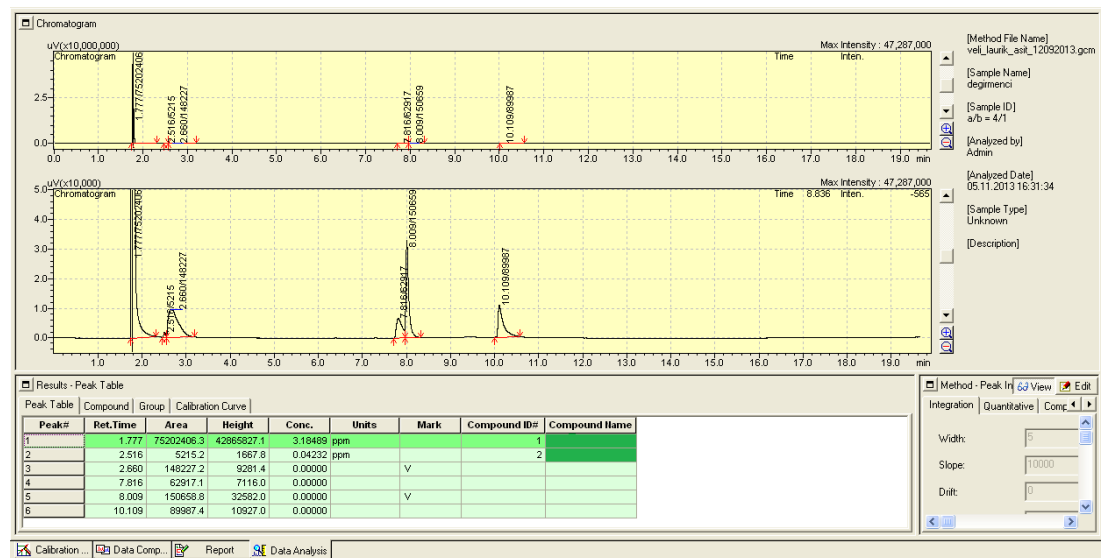
$$K_3 = \frac{\frac{z}{n_t} \cdot \frac{(x+y+z)}{n_t}}{\frac{(y-z)}{n_t} \cdot \frac{(1-x-y-z)}{n_t}}$$

Buna göre gliserol dönüşümü; x 'e, monolaurin dönüşümü; $(x-y)$ 'e, dilaurin dönüşümü; $(y-z)$ 'e, trilaurin dönüşümü ise z 'ye eşittir.

EK-8. Etil asetat ve Gliserol laurik asit esterleşme reaksiyonu GC (gaz kromotogram) kromotogram pikleri.

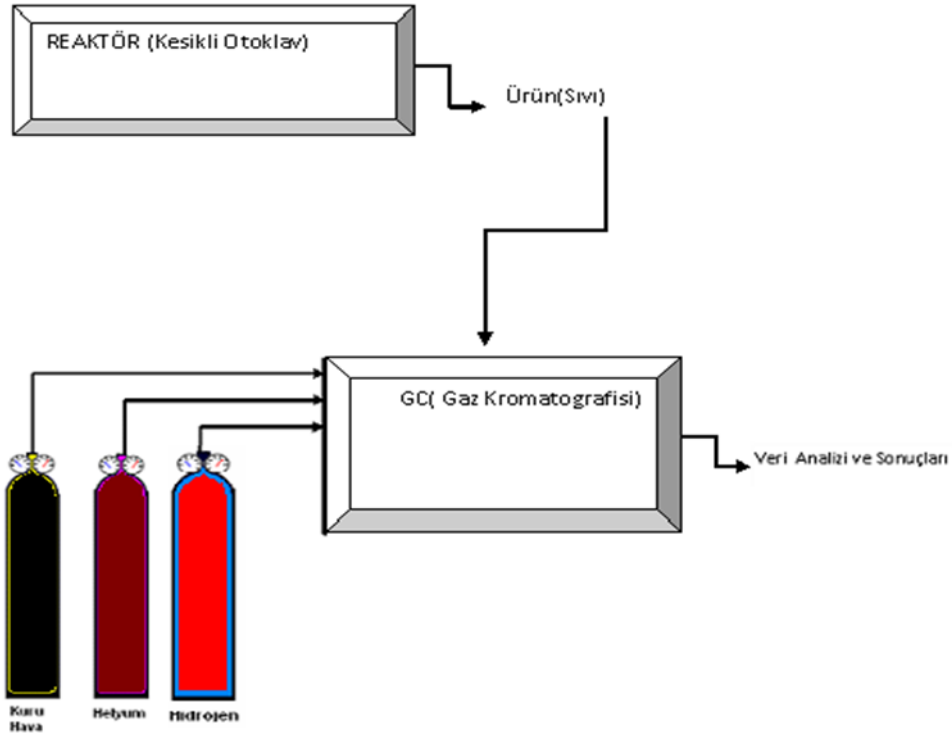


Resim 8.1. Etil asetat GC kromotogram pikleri(Pikler sırasıyla: Etanol(1,98 dk.), etil asetat(2,45 dk.), asetik asit (2,84dk.)).



Resim 8.2. Gliserol/ laurik asit GC kromotogram pikleri(Pikler sırasıyla: Aseton ve pentadekanoik asit (1,78 dk.), Trilaurin(2,68 dk.), Monolaurin(7,01dk.), Dilaurin(8,00 dk.), Laurikasit (10,108 dk.)).

EK-9. Gliserol/laurik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi ve çalışma koşulları.



Reaksiyon koşulları: Yarı kesikli reaktör(OTOKLAV), reaktör hacmi(TEFLON KAP) 77ml, karıştırma hızı 1000 rpm, Sıcaklık değişimi, sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir(+5, -5 °C).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞİMŞEK, Veli
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 25/11/1976 Darende
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 05058110833
 e-posta : veli.simsek@bilecik.edu.tr



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet yılı
Doktora	Gazi Üni. Kimya Mühendisliği	2015
Yüksek lisans	Gazi Üni. Kimya Mühendisliği	2008
Lisans	Süleyman D. Üni. Çevre Mühendisliği	2001
Önlisans	Akdeniz Üni. Tıbbi Tekniker	1997
Lise	Malatya Lisesi	1993

İş Deneyimi, Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2011-	Bilecik Şeyh Edebali Üni. MARAL	Uzman
2010-2011	Bilecik Şeyh Edebali Üni. Mühendislik Fakültesi	Uzman

Yabancı Dili

İngilizce

Yayınlar

1.Simsek, V.(2008). Amberlit -35 Katalizörünün Gözenek Yapısının Üç Boyutlu (3D) Ağ Modeli Üzerinde Modellenmesi ve Ağ boyutu Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Ankara.

2.Simsek, V., Oktar, N. ve Mürtezaoğlu, K.(2008). Application of Mercury Porosimetry to Three Dimensional (3D) Stochastic Network Model on Acidic Ion Exchange Resins, Presented in 5th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries-EMCC5, organized by the Institute on Membrane Technology (ITM-CNR, Italy) at the University of Calabria, Editors: F. Scura, M. Liberti, G. Barbieri, E.Drioli, Book of Abstracts page: 182-185, May 24-29 2008, Cetraro, Italy.

3.Şimşek, V., Değirmenci, L., Mürtezaoğlu, K.(2013). Synthesis and characterization of tungstosilicic acid anchored SBA-15/STA catalysts April 20-23 2013, ECCE9 | ECAB2 Amsterdam, Netherlands.

4.Şimşek, V., Değirmenci, L., Mürtezaoğlu, K. (2013). Synthesis and characterization of novel mesoporous acidic MCM-41 and SBA-15 catalysts international Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition PPM 2013 3-6 September 2013 Çeşme Turkey.

5.Şimşek, V., Değirmenci, L., Mürtezaoğlu, K.(2014). Silicotungstic Acid incorporated mesoporous catalysys and activity tests in ethyl acetate production. National catalysis conference-5(NCC-5) 23-26 April, 2014 AdanaTurkey.

6.Şimşek, V., Değirmenci, L., Mürtezaoğlu, K.(2014). Esterification reactions over Amberlit ır –120 catalyst 23rd internaional symposium on chemical reaction engineering (ISCRE 23), 7-10 September, Bangkok Tailand.

Hobiler

Spor yapmak, kitap okumak, resim yapmak.



GAZİ GELECEKTİR..