

**SBA-15/SBA-16 DESTEKLİ METAL DEĞİŞİMLİ HETEROPOLİ ASİT
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SOLKETAL
SENTEZİNDE AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

Gamze ŞENOL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Elif AKBAY

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Eylül 2022

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gamze ŞENOL'un SBA-15/SBA-16 DESTEKLİ METAL DEĞİŞİMLİ HETEROPOLİ ASİT KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SOLKETAL SENTEZİNDE AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ başlıklı çalışması 05/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Doç. Dr. Elif AKBAY

Üye

: Doç. Dr. Başar UYAR

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Suzan BİRAN AY

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danışmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans öğrencisi Gamze şENOL, SBA-15/SBA-16 DESTEKLİ METAL DEĞİşİMLİ HETEROPOLİ ASİT KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SOLKETAL SENTEZİNDE AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görölmüştür.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Elif AKBAY

ÖZET

SBA-15/SBA-16 DESTEKLİ METAL DEĞİŞİMLİ HETEROPOLİ ASİT KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SOLKETAL SENTEZİNDE AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Gamze ŞENOL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül 2022

Danışman: Doç. Dr. Elif AKBAY

Gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonu biyodizel yan ürünü olan gliserolün değerlendirilebilmesi açısından son dönemlerde oldukça önem kazanmıştır. Bu çalışmanın ilk aşamasında metal (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) değişimli heteropoli asit (12-tungtofosforik asit, 12-tungstosilik asit, 12-molibdofosforik asit) katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRF, FT-IR, piridin adsorpsiyonu kullanılarak FT-IR, XRD, TGA, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM-EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. M-HPA katalizörlerinin solketal sentezindeki gliserol dönüşümleri ve solketal seçicilikleri üzerindeki aktiviteleri incelenmiştir. Gliserolün ketalizasyon reaksiyonunda en aktif katalizörün %100 gliserol dönüşümü ve %97 solketal seçiciliği ile Fe-TPA katalizörü olduğu görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında katalitik aktivitesi en yüksek olan Fe-TPA, hidrotermal yöntemle sentezlenen SBA-15 ve SBA-16 destek malzemesine %20, %30, %40 yükleme yüzdelerinde ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörler aynı karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin gliserol dönüşümleri ve solketal seçicilikleri üzerindeki aktiviteleri incelenmiştir. En aktif katalizörün %100 gliserol dönüşümü ve %97 solketal seçiciliği ile %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü olduğu görülmüştür. En aktif katalizör ile reaksiyon parametreleri araştırılmış ve yeniden kullanılabilirlik deneyleri 5 geri döngü için yapılmış olup, gliserol dönüşümünde sadece %3,12 kayıp ile sürdürülebilir bir katalizör olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: SBA-15, SBA-16, Solketal, Heteropoli asit, Gliserol.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SOLKETAL SYNTHESIS OF SBA-15/SBA-16 SUPPORTED METAL EXCHANGED HETEROPOLY ACID CATALYSTS EXAMINATION OF ITS ACTIVITY

Gamze ŞENOL

Department of Chemical Engineering

Programme in Basic Operations and Thermodynamics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, September 2022

Supervisor: Assoc. Prof. Elif AKBAY

The ketalization reaction of glycerol with acetone has recently gained importance in terms of evaluating glycerol, a by-product of biodiesel. In the first stage of this study, metal (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) modified heteropoly acid (12-tungtophosphoric acid, 12-tungstosilistic acid, 12-molybdophosphoric acid) catalysts were synthesized. The synthesized catalysts were characterized by FT-IR, XRD, TGA, N_2 adsorption/desorption and SEM-EDS analyzes using XRF, FT-IR, pyridine adsorption. The activities of M-HPA catalysts on glycerol conversions and solketal selectivity in solketal synthesis were investigated. It was observed that the most active catalyst in the ketalization reaction of glycerol was Fe-TPA catalyst with 100% glycerol conversion and 97% solketal selectivity.

In the second stage of the study, Fe-TPA, which has the highest catalytic activity, was loaded on the SBA-15 and SBA-16 support material synthesized by wet impregnation methods at 20%, 30%, and 40% loading percentages. SBA-15 and SBA-16 were synthesized by the hydrothermal methods. The synthesized catalysts were characterized by the same characterization methods. The activities of the catalysts on glycerol conversion and solketal selectivity were investigated. The most active catalyst was found to be 40% Fe-TPA/SBA-15 catalyst with 100% glycerol conversion and 97% solketal selectivity. The reaction parameters were investigated with the most active catalyst and reusability experiments were carried out for 5 cycles, and it was found to be a sustainable catalyst with only 3.12% loss in glycerol conversion.

Keywords: SBA-15, SBA-16, Solketal, Heteropoly acid, Glycerol.

TEŞEKKÜR

Tez çalışma sürecim boyunca tecrübe ve fikirleri ile yol gösteren, hiçbir zaman bilgisini ve desteğini esirgemeyen, her zaman yardıma açık olan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Elif ÖDEŞ AKBAY'a,

Karakterizasyon çalışmalarında imkanlarını sunan; Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi'ne (AÜBİBAM), personellerinden, Şennur GÖRGÜLÜ ve Fulya KAYNARCA'ya ve Eskişehir Teknik Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi (SAM) personellerinden Orhan ÇETİN ve Ferhat POLAT'a,

Deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını hiç esirgemeyen, desteği ile her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Buse SAKARYA'ya,

Hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile beni sevgiliyle büyüten, her zaman aldığım kararlarda arkamda duran, yüksek lisans sürecimdeki en büyük motivasyon kaynaklarım olan sevgili annem Vildan ŞENOL'a ve sevgili babam Cengiz ŞENOL'a, biricik kardeşim Cengizhan ŞENOL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gamze ŞENOL

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Gamze ŞENOL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Gliserol	6
2.2. Yakıt Katkı Maddesi.....	7
2.3. Solketal.....	9
2.3.1. Solketal sentezinde kullanılan homojen asit katalizörler	11
2.3.2. Solketal Sentezinde kullanılan heterojen asit katalizörler	12
2.4. Nano Katalizörler	13
2.5. Heteropoli Asitler	14
2.5.1. Keggin heteropoli asitler	15
2.5.2. Wells-Dawson heteropoli asitler.....	17
2.5.3. Anderson heteropoli asitler	17
2.6. Mezo Gözenekli Malzemeler	18
2.6.1. M41S ailesi	18
2.6.2. Santa Barbara Amorf (SBA-n)	20
2.6.2.1. SBA-15	20

2.6.2.2. SBA-16	21
2.7. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri.....	22
2.7.1. X- ışınları floresans spektroskopisi (XRF).....	22
2.7.2. X- ışını kırınım desenleri (XRD)	22
2.7.3. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR)	23
2.7.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	24
2.7.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	25
2.7.6. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET).....	26
2.8. Çalışmanın Amacı	28
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	29
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	39
4.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	39
4.1.2. Kullanılan cihazlar	39
4.2. DeneySEL Yöntem	40
4.2.1. Katalizör sentezi	40
4.2.1.1. Metal-heteropoli asit nano katalizörlerin sentezi	40
4.2.1.2. SBA-15 sentezi	40
4.2.1.3. SBA-16 sentezi	41
4.2.1.4. SBA-15 ve SBA-16 içerisine Fe-TPA'nın emdirilmesi	41
4.2.2. Katalizör karakterizasyonu.....	42
4.2.2.1. X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF)	42
4.2.2.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD)	42
4.2.2.3. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR/ATR).....	43
4.2.2.4. Piridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asidite belirlenmesi.....	43
4.2.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA).....	43
4.2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	43
4.2.2.7. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi analizi (BET)	44
4.2.3. Sentezlenen katalizörlerin solketal reaksiyonunda aktivite çalışmaları	44
4.2.4. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği.....	45

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	46
5.1. Metal-Heteropoli Asit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	46
5.1.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) analizi	46
5.1.2. Fourier kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR/ATR) analizi.....	47
5.1.3. Piridin-Fourier kızıl ötesi spektroskopisi (piridin/FT-IR/ATR) analizi.....	50
5.1.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	52
5.1.5. X-ışını kırınım desenleri (XRD) analizi.....	56
5.1.6. M-HPA katalizörleri için taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	59
5.1.7. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET) analizi.....	62
5.2. Metal-Heteropoli Asit Katalizörlerin Reaksiyon Sonuçları.....	66
5.2.1. M-TPA katalizörlerinin reaksiyon sonuçları.....	66
5.2.2. M-TSA katalizörlerinin reaksiyon sonuçları	67
5.2.3. M-MPA katalizörlerinin reaksiyon sonuçları.....	69
5.3. %Fe-TPA/SBA-15 ve %Fe-TPA/SBA-16 Katalizörleri Karakterizasyon Sonuçları.....	70
5.3.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) analizi	70
5.3.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR/ATR) analizi	71
5.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA)	73
5.3.4. X-ışını kırınım desenleri (XRD) analizi.....	76
5.3.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi	78
ŞEKİL 5.27. SBA-16 VE %20, %30, %40 FE-TPA/SBA-16 KATALİZÖRLERİNİN SEM GÖRÜNTÜLERİ; A) SBA-16, B) %20 FE- TPA/SBA-16, C) %30 FE-TPA/SBA-16, D) %40 FE-TPA/SBA-16	81
5.3.6. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET) analizi	82
5.4. %20, %30, %40 Fe-TPA Yüklenen SBA-15 ve SBA-16 Katalizörlerinin Reaksiyon Sonuçları.....	86
5.4.1. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin reaksiyon sonuçları	87

5.4.2. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin reaksiyon sonuçları	88
5.4.3. Solketal reaksiyonu için parametre deneyleri	90
5.4.3.1. <i>Zaman</i>	90
5.4.3.2. <i>Katalizör miktarı</i>	91
5.4.3.3. <i>Molar oran</i>	93
5.4.3.4. <i>Sıcaklık</i>	95
5.5. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği	96
6. SONUÇLAR	102
KAYNAKÇA	106
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Gliserol türleri arasındaki farklar (Alashek, Keshe, & Alhassan, 2022).	7
Tablo 2.2. Ana heteropolianyonlar ve kimyasal formülleri (Silva & Oliveira, 2018).	14
Tablo 2.3. Keggin heteropoliasit anyonunun karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları ($a-X^{n+}M_{12}O_{40}^{8-n}$; $X = P^{5+}$ veya Si^{4+} ; $M = W^{6+}$ veya Mo^{6+}) (Silva & Oliveira, 2018).	17
Tablo 2.4. Farklı mezogözenekli malzemelerin özellikleri ve sentez yollarına genel bir bakış (Chaudhary & Sharma, 2017).	19
Tablo 3.1. Solketal sentezi için metal katalizörler ile ilgili literatür araştırması	29
Tablo 3.2. Solketal sentezi için kullanılan heteropoli asitler ile ilgili literatür araştırması	32
Tablo 3.3. Solketal sentezinde kullanılan SBA-15 ve SBA-16 destek malzemeleri ile ilgili literatür araştırması.....	35
Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.....	39
Tablo 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar	40
Tablo 5.1. M-HPA nano katalizörleri için X-ışınları floresans (XRF) analiz sonucu hesaplanan değerler	46
Tablo 5.2. M-HPA, katalizörlerinin SEM-EDS sonuçları	61
Tablo 5.3. M-HPA katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon analiz sonuçları	65
Tablo 5.4. Fe-TPA katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C, 1 sa.)	66
Tablo 5.5. Fe-TSA katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C, 1 sa.)	68
Tablo 5.6. Fe-MPA katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C, 1 sa.).....	69
Tablo 5.7. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri için X-ışınları floresans (XRF) analiz sonucu hesaplanan değerler	70

Tablo 5.8. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin SEM-EDS analizi ile belirlenen %Fe oranları.....	81
Tablo 5.9. SBA-15, SBA-16 ile %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon analiz sonuçları	85
Tablo 5.10. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.).....	87
Tablo 5.11. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C, 1 sa.).....	88
Tablo 5.12. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün SEM-EDS analiz sonuçları	99
Tablo 5.13. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon analiz sonuçları.....	100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonu ile solketal sentezi (Rahaman, ve diğerleri, 2020).	9
Şekil 2.2. Keggin heteropolianyonunun çokyüzlü gösterimi (Silva & Oliveira, 2018).	15
Şekil 2.3. Keggin HPA'ların ikincil yapısı (Silva & Oliveira, 2018).	15
Şekil 2.4. İkincil yapının (M_3O_{12}) düzeni (Silva & Oliveira, 2018).	16
Şekil 2.5. IUPAC sınıflandırmasına göre izoterm eğrileri (Yurdakal, Garlisi, Özcan, Bellardita, & Palmisano, 2019).	27
Şekil 5.1. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları	47
Şekil 5.2. M-TSA nano katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları	48
Şekil 5.3. M-MPA nano katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları	49
Şekil 5.4. M-HPA nano katalizörlerinin piridin FT-IR/ATR spektrumları a) P/M- TPA b) P/M-TSA c) P/M-MPA.....	51
Şekil 5.5. M-TPA katalizörlerinin TGA eğrileri	53
Şekil 5.6. M-TSA katalizörlerinin TGA eğrileri	54
Şekil 5.7. M-MPA katalizörlerinin TGA eğrileri	55
Şekil 5.8. M-TPA nano katalizörlerin XRD kırınım desenleri.....	56
Şekil 5.9. M-TSA nano katalizörlerin XRD kırınım desenleri.....	57
Şekil 5.10. M-MPA nano katalizörlerin XRD kırınım desenleri.....	58
Şekil 5.11. M-TPA katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) Fe-TPA, b) Cu-TPA, c) Co- TPA, d) Ni-TPA.....	59
Şekil 5.12. M-TSA katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) Fe-TSA, b) Cu-TSA, c) Co-TSA d) Ni-TSA.....	60
Şekil 5.13. M-MPA katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) Fe-MPA, b) Cu-MPA, c) Co- MPA, d) Ni-MPA.....	61
Şekil 5.14. M-TPA katalizörlerinin izoterm eğrileri	63
Şekil 5.15. M-TSA katalizörlerinin izoterm eğrileri	63
Şekil 5.16. M-MPA katalizörlerinin izoterm eğrileri	64
Şekil 5.17. M-TPA katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonundaki dönüşüm değerleri (1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.).....	67

Şekil 5.18. M-TSA katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonundaki dönüşüm değerleri(1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.).....	68
Şekil 5.19. M-MPA katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonundaki dönüşüm değerleri(1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.).....	69
Şekil 5.20. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları	71
Şekil 5.21 %20, %30, %40 SBA-16 katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları	72
Şekil 5.22. %20, %30, %40 Fe-TPA katalizörlerinin TGA eğrileri	73
Şekil 5.23. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin TGA eğrileri.....	75
Şekil 5.24. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin XRD kırımın desenleri	76
Şekil 5.25. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin XRD kırımın desenleri	77
Şekil 5.26. SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) SBA-15, b) %20 Fe-TPA/SBA-15, c) %30 Fe-TPA/SBA-15 d) %40 Fe-TPA/SBA-15.....	79
Şekil 5.27. SBA-16 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) SBA-16, b) %20 Fe-TPA/SBA-16, c) %30 Fe-TPA/SBA-16, d) %40 Fe-TPA/SBA-16	81
Şekil 5.28. SBA-15, ve %20, %30, %40 Fe-TPA SBA-15 katalizörlerinin izoterm eğrileri	82
Şekil 5.29. SBA-16, ve %20, %30, %40 Fe-TPA SBA-16 katalizörlerinin izoterm eğrileri	83
Şekil 5.30. SBA-15, %20, %30, %40 Fe-TPA-SBA-15 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı	84
Şekil 5.31. SBA-16, %20, %30, %40 Fe-TPA-SBA-16 gözenek boyut dağılımı.....	85
Şekil 5.32. SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonunda katalizör yükleme yüzdelерinin dönüşüme etkisi (1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.)	87
Şekil 5.33. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonunda katalizör yükleme yüzdelерinin dönüşüme etkisi(1:6 molar oraan, %4 kat., 35 °C, 1 sa.)	89

Şekil 5.34. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda zamanın dönüşüm ve seçiciliğe etkisi a) Dönüşüm b) Seçicilik (1:6 molar oran %4 kat. 35°C, 1 sa.).....	91
Şekil 5.35. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda katalizör miktarının dönüşüm ve seçiciliğe etkisi a) Dönüşüm b) Seçicilik (1:6 molar oran 1 sa., 35°C)	92
Şekil 5.36. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda molar oranın dönüşüm ve seçiciliğe etkisi a) Dönüşüm b) Seçicilik (1 sa, %4 kat. 35°C)	94
Şekil 5.37. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda sıcaklığın dönüşüm ve seçiciliğe etkisi a) Dönüşüm b) Seçicilik (1:6 molar oran 1 sa., %4 kat.).....	96
Şekil 5.38. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda tekrar kullanılabilirlik çalışmaları (1:6 molar oran, 35 °C, 1 sa., %4 kat.).....	97
Şekil 5.39. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün XRD kırınım desenleri	98
Şekil 5.40. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün SEM görüntüsü a) %40 Fe-TPA/SBA-15 b) 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15	99
Şekil 5.41. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün izoterm eğrisi.....	100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

MCM	: Mobil Crystalline Material
M41S	: Mobile Composition of Matter
KIT	: Korean Advanced Institute of Science and Technology Fudan University)
TEOS	: Tetraetilortosilikat
SBA	: Santa Barbara Amorphous
XRF	: X ışınları floresansı
XRD	: X ışınları difraktometresi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
TGA	: Termogravimetrik analiz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
HPA	: Heteropoli asit
M-HPA	: Metal değişimli heteropoli asit katalizörü
M-TPA	: Metal değişimli 12- tungstofosforik asit katalizörü
M-TSA	: Metal değişimli 12- tungstosilikat asit katalizörü
M-MPA	: Metal değişimli 12- molibdofosforik asit katalizörü
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
ICDD	: International Center for Diffraction Data (Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi)
GC	: Gaz Kromatografisi
nm	: Nanometre
kg	: Kilogram
g	: Gram
mg	: Miligram
m ²	: Metrekare
cm ³	: Santimetreküp

mL	: Mililitre
dk	: Dakika
P/P0	: Bağıl Basınç
sa	: Saat
t	: Zaman
D	: Düzlemler Arasındaki Mesafe
Θ	: Geliş Açısı
Λ	: X-Işını Dalga Boyu



1. GİRİŞ

Fosil yakıtların tükenmesi ve sera etkisi yapan gazların yüksek emisyonu nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının arayışı, biyodizel endüstrisinin büyümesine yol açmıştır. Biyodizel genellikle bitkisel yağların metanol ile karşılıklı esterleşmesi ile üretilir ve gliserol ana yan üründür. Yan ürün olan gliserol, metanol ile yüksek kontaminasyonu nedeniyle gıda ve ilaç endüstrilerinde kullanılamamaktadır. Ancak, oksidasyon, hidrojenoliz, esterifikasyon, dehidrasyon, esterleştirme ve asetalizasyonu içeren farklı katalitik süreçlerle katma değerli kimyasallara dönüştürülebilmektedir (Gadamsetti, Rajan, Rao, & Chary, 2015).

Üretilen her biyodizel miktarı için ağırlıkça %10 ham gliserol üretildiği tahmin edilmektedir. Biyodizel üretimindeki artışla birlikte, aşırı miktarda gliserol üretimi beklenmektedir. Biyodizel endüstrisinden üretilen ham gliserol, su, inorganik tuzlar (sodyum veya potasyum tuzları), metanol, yağ asitleri ve esterler vb. gibi safsızlıklar içermektedir. Bu nedenle genellikle biyodizel endüstrisinin atık akışı olarak değerlendirilmektedir. Büyük biyodizel üreticilerinin atık akışını endüstriyel uygulamalar için rafine etmesi ekonomik olarak uygundur fakat küçük biyodizel üreticileri arıtma maliyetlerinden yararlanamazlar. Bu sebeple gliserol giderimi için ödeme yapmaktadırlar. Biyodizel üretiminin öngörülen hızlı büyümesi, piyasaya girdiğinde gliserol fiyatını daha da düşürecektir. Bu nedenle, biyodizel endüstrilerinin sürdürülebilirliğini ve ham gliserolün değerini artırmak amacıyla gliserol kullanımı için yeni ve ekonomik yollar geliştirilmelidir (Nanda, ve diğerleri, 2016).

Gliserolün katalitik ve biyolojik dönüşümü, propandioller, akrolein, dihidroksiaseton, gliserik asit, tartarik asit, epiklorohidrin, hidrojen, sentez gazı, eterler, esterler vb. gibi katma değerli kimyasallar üretmek için potansiyel sunmaktadır (Nanda, ve diğerleri, 2016).

Gliserol dönüşümünün çeşitli katalitik süreçleri arasında asetalizasyonu, gliserolün yüksek değerli oksijenli yakıt katkı maddelerine en önemli kimyasal dönüşümlerinden biri olduğu görülmüştür (Gadamsetti, Rajan, Rao, & Chary, 2015).

Yakın geçmişte, gliserolün aldehitler ve ketonlarla, asitle katalize edilen asetalizasyonu yoluyla asetal ve ketal sentezine özel ilgi gösterilmiştir. Bunlar, dezenfektanlar, yakıt katkı maddeleri, tatlandırıcılar, kozmetikler, yüzey aktif maddeler, farmasötikler, yiyecek ve içecek endüstrileri gibi çok sayıda uygulama alanı

olan ticari olarak önemli dallı oksijenli bileşiklerdir (Priya, Selvakannan, Chary, Kantam, & Bhargava, 2017).

Son zamanlarda, başka bir gliserol türevi olan solketal (yani 2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-metanol) dizel fosili ve benzinin özelliklerini iyileştirebilen bir bileşik olarak dikkat çekmiştir (da Silva, Teixeira, Chaves, & Siqueira, 2020).

Solketal farklı sentezler için bir platform kimyasalıdır. Propilen glikol üretimi, kinolin sentezi ve transsetalizasyon reaksiyonları yoluyla daha yüksek aldehitlerin üretimi bazı örnekleridir (da Silva & Rodrigues, 2020).

Solketal ve gliserolün eterleri ve esterleri asitle katalize edilen reaksiyonlarla sentezlenen bileşiklerdir, ancak bu işlemlerden bazıları, doğası gereği oldukça aşındırıcı ve çevre açısından tehlikeli olan homojen katalizörlerin kullanımını içerir. Bazı çalışmalar, gıda ve ilaç endüstrisinin gereklilikleri olarak yüksek saflıkta gliserol üretmek amacıyla solketalin hidrolizini desteklemek için sülfürik asit gibi homojen asit katalizörlerinin kullanılabileceğini göstermiştir (da Silva, Teixeira, Chaves, & Siqueira, 2020). Hidroklorik asit (HCl), hidroflorik asit ve sülfürik asit gibi mineral asitler reaksiyonlarda kullanılmıştır (Jamil, ve diğerleri, 2017). Bununla birlikte, bu çözünür katalizörlerin hala ciddi dezavantajları vardır. Homojen bir katalizörü ürünlerden ayırabilmek için birkaç işlem uygulanması gerekmektedir. Bunun sonucunda büyük bir atık su ve nötralizasyon tortusu oluşmaktadır (da Silva, Teixeira, Chaves, & Siqueira, 2020).

Gliserol ketalizasyonundaki ortak dezavantaj, homojen katalizörün asit kuvvetini zayıflatan ve reaksiyonun tersine çevrilebilirliğini destekleyen su oluşumudur. İşlemden suyu çıkarmak için çözücülerin kullanılması, gliserol ketallerin ve asetallerin verimini artırmak için çok önemlidir. Ancak bu uygulama, solventlerin zararlı etkileri nedeniyle çevre dostu değildir. Son çalışmalar, heterojen katalizörlerin kullanıldığı gliserol asetalizasyon reaksiyonunda çözücüsüz işlemlerle gerçekleşmektedir. Kataliz alanındaki önemli gelişmeler, reaksiyon ortamında bu tür çözücülerin yokluğunda istenen ürünlere (örneğin solketal) yüksek seçiciliğe sahip yeni heterojen katalizörlerin sentezlenmesine yol açmıştır. Ayrıca, kolay ayrılma ve korozyon olmaması, heterojen katalizörlerin diğer avantajlarıdır (Talebian-Kiakalaieh & Tarighi, 2019).

Homojen katalizörlerin belirtilen olumsuz yönleri sebebiyle heterojen asit katalizörleri, gliserol asetalizasyonu için popüler seçenekler olmuştur. Bununla birlikte, aseton ve gliserol karışımlarının çözünürlüğü düşük olduğu için (ağırlıkça %5 veya <0.03

gliserol / aseton molar oranı), iki fazlı olmasına neden olur. Bundan dolayı kütle transferini azaltmaktadır. Gliserol ve asetonun tam olarak birbiriyle karışamaması nedeniyle oluşan iki faz, iki reaktan ile katalizörlerin aktif bölgeleri arasındaki ortak teması büyük ölçüde sınırlar. Bu nedenle katalizi bozmaktadır. Gliserol ketalizasyonu dahil çok fazlı reaksiyonlarda kütle transferindeki azalma kaçınılmazdır, ancak en aza indirilebilmektedir (Rahaman, ve diğerleri, 2020). Gliserolün ketalizasyonu tersine çevrilebilir bir reaksiyondur. Su reaksiyon ortamından çıkarılmazsa, solketal verimini artırmak için denge reaksiyonunu ürünlere kaydırmak amacıyla her zaman fazla reaktife ihtiyaç duyulmaktadır. Böylece fazla reaktif kullanımı kütle transferi sınırlamasını da en aza indirmeye katkı sağlamaktadır (da Silva & Rodrigues, 2020).

Son zamanlarda solketal üretim için sülfatlanmış zirkonya, SBA-15, ZSM-5, destekli heteropoli asit, metal fosfatlar ve karbon silika kompozit malzemeler kullanılmaktadır (Jamil, ve diğerleri, 2017).

Çeşitli katalitik sistemler arasında, desteklenmeyen ve farklı malzemeler üzerinde desteklenen Keggin yapısına sahip heteropoli asitler, moleküler düzeyde kontrol edilebilen asidik ve redoks özellikleri nedeniyle asit ve oksidasyon katalizi alanında çok ilgi görmüştür (Popa, Sasca, Verdes, Barvinschi, & Holclajtner-Antunović, 2014).

Heteropoli asitler güçlü Brønsted asitliğine sahiptir ve heteropoli asitlerin asitliği bazı geleneksel asitlerden daha güçlüdür. Ayrıca, heteropoli asitlerin asit bölgeleri, diğer asit katalizörlerine göre daha düzgün ve kontrol edilmesi daha kolay olabilmektedir (Zhang, Duana, Yao, Fu, & Zu, 2016). Güçlü asidik bölgeler (Keggin anyonları) ve ayarlanabilir asitlik, çeşitli gliserol dönüşüm çalışmalarında heteropoli asitleri önemli oranda ilginç kılan ana faktörler olsa da düşük yüzey alanı, nispeten düşük termal stabilite, suda ve polar çözücüler içinde yüksek çözünürlük gibi bazı sınırlamalarla da ilişkilidir. Yüzey alanlarının düşük olması nedeniyle de yüzeylerindeki asidik alanların miktarı azdır. Bu özellikleri artırmak için heteropoli asitler genellikle yüksek yüzey alanına sahip farklı gözenekli malzemeler (altıgen mezogözenekli silika, titanya, karbon, zirkonya, polimerler, moleküler elekler) ile ya da protonlarının alkali metallerle değiştirilmesi ile heteropoli asitlerin etkinliği arttırılmaya çalışılmıştır. Son yıllarda, mezogözenekli silika malzemeler üzerinde desteklenen heteropoli asitler, çok yüksek yüzey alanları ve mezogözenekli bölge içindeki düzenli altıgen tek tip gözenek boyutları ile çok dikkat çekmiştir (Popa, Sasca, Verdes, Barvinschi, & Holclajtner-Antunović, 2014); (Talebian-Kiakalaieh & Tarighi, 2019).

Heteropoli asitlerin düşük yüzey alanlarını arttırmak ve su ve polar çözücülerdeki yüksek çözünürlüklerinin engellenebilmesi amacı ile metal katyonları ile iyon değişimleri gerçekleştirilerek metal heteropoli asit katalizörleri elde edilir. Metal katyonlarının değişimi heteropoli asitlerde çözünürlüklerini azaltmanın yanı sıra, Lewis asit bölgeleri sunmaktadır (Silva, Chaves, Júlio, Rodrigues, & Bruziquesi, 2020).

Heterojen katalizörlerde Lewis ve Bronsted asit bölgelerinin varlığı ve aktifliği, solketal sentezinde verim için oldukça önemlidir. Lewis asit bölgeleri solketal sentezinde ilk önce asetondaki karbonil grubunu aktive eder. Asetondaki karbonil grubunun karbon atomu üzerinde oluşan elektrofilik merkez daha sonra gliserolün hidroksil gruplarından biri ile etkileşime girer. Son olarak dehidrasyon aşaması ile solketal elde edilir. Bronsted asitte ise ilk olarak, gliserolün hidroksil grubu ve asetonun karbonil grubu arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak üçüncül alkol oluşur ve bronsted asit bölgeleri ile etkileşime girer. Daha sonra, alkol dehidrasyonu ile bir karbenium iyonu oluşur; solketal ve ardından bir yan ürün olarak su molekülü oluşturmak için, hızlı bir şekilde ikincil veya terminal hidroksil grubu gliserole hızlı bir şekilde maruz kalır (Stawicka, ve diğerleri, 2016).

Son dönemlerde, 3 boyutlu kübik yapıda olan mezopor silikalar (SBA-16, SBA-15, SBA-1 HOM-9 ve KIT-6 gibi) metaller, metal oksitler ve metal sülfür katalizörlere destek malzemesi olarak kullanılmışlardır. Geliştirilen katalizörlerde kullanılan bu destek malzemelerinin, tanecikler arası topaklanmaları azalttığı, katalizörün stabilitesini arttırdığı aynı zamanda reaktan ve ürün arasında akışı hızlandırdığı görülmüştür (Zhao, ve diğerleri, 2012).

Mezogözenekli malzemelerin keşfi, yüksek özgül yüzey alanları, tekdüze gözenek boyutu dağılımı ve büyük gözenek boyutları nedeniyle kataliz, ayırma ve adsorpsiyondaki daha geniş uygulamaları nedeniyle büyük ilgi uyandırmıştır. Mezogözenekli malzemeler arasında, SBA-15 malzemeleri hidrotermal ve termal stabilite, daha büyük gözenek boyutu ve daha kalın gözenek duvarı gibi çeşitli özelliklerinden dolayı özel ilgi görmüştür. Bununla birlikte, saf SBA-15 malzemeleri, redoks ve asitlik/bazlık gibi çeşitli özelliklerin eksikliğinden dolayı kimyasal reaksiyonların katalizinde istenen aktiflikte olamamaktadır. Bu durumun çözümü, çeşitli geçiş metallerini mezogözenekli SBA-15 matrisine dahil ederek sağlanabilmektedir (Ammaji, Rao, & Chary, 2018).

Geniş kafes, düzenli gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı ve yüksek termal stabilitesi nedeniyle, SBA-16 mezogözenekli malzeme, ayırma için katalitik destek ve paketleme

malzemeleri için en iyi adaylardan biri olarak ortaya çıkmıştır (Masteri-Farahani & Modarres, 2016). Kafes benzeri yapıda olan SBA-16'nın (cubic, Im3m) ayarlanabilir bir kafes boyutu (4-35 nm) ve por giriş boyutu (genellikle <4 nm) vardır. Nanositler (nanocage) 3 boyutlu olarak 8 tane komşu kafese bağlıdır. Bu sayede tıkanmaya karşı dirençli bir gözenek yapısı oluşur ve reaktanların ve ürünlerin sorunsuz taşınmasını sağlamaktadır. SBA-16'nın izole edilmiş nanositleri metal kompleksleri barındırabilir ve metal partiküllerin kafes yapıya yerleşmesini sağlamaktadır. Buna ek olarak SBA-16, özellikle su varlığında yüksek sıcaklıktaki uygulamalar için bir ön koşul olan iyi bir termal stabiliteye sahiptir (Zhao, ve diğerleri, 2012).

Yüksek termal stabilitesi, yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek hacmi nedeniyle, SBA-16, HPA'lar gibi katalitik aktif türlerin barınması için iyi bir destek olarak kabul edilebilir (Masteri-Farahani & Modarres, 2016).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Gliserol

Gliserol ilk olarak, İsveçli kimyager Carl W. Scheele tarafından 1779 yılında zeytinyağı ve PbO'in ısıtılması sonucu yarı saydam ve viskoz bir sıvı olarak keşfedilmiştir (Abida & Ali, 2022). Fransız kimyager Michel Eugene Chevreul tarafından 1823 yılında gliserin adı, Charles- Adolphe Wurtz tarafından 1855 yılında $C_3H_8O_3$ formülü verilmiştir (Chilakamarry, ve diğerleri, 2022). Gliserol (gliserin veya 1, 2, 3-propantriol), $C_3H_8O_3$ kimyasal formülüne sahip organik bir bileşiktir. Her karbona bağlı bir hidroksil grubu olan üç karbonlu bir zincirden oluşan düşük toksiteli bir alkoldür. Gliserol düşük uçuculuğa ve düşük buhar basıncına sahiptir. İnsan sağlığına zararlı etkisi yoktur. Aynı zamanda çevresel olarak toksik etkisi yoktur. Fiziksel olarak gliserol berrak, renksiz, kokusuz, viskoz bir sıvıdır (Cornejo, Barrioa, Campoy, Lázaro, & Navarrete, 2017). Gliserol, higroskopik özelliğinden dolayı düşük uçuculuk ve buhar basıncına sahiptir. Gliserol çözeltilerinin 0-70 °C sıcaklık aralığındaki sıcaklık değişikliklerinin buhar basınçları üzerinde çok az etkisi vardır (Quispe, Coronado, & Jr., 2013). Gliserol yüksek kaynama noktasına (290 °C), 1,261 g/cm³ özgül ağırlığa ve 18 °C 'de erime noktasına sahiptir (Abida & Ali, 2022); (Chilakamarry, ve diğerleri, 2022).

Gliserol, gıda endüstrisinde aroma verici, koruyucu, koyulaştırıcı, nemlendirici ve tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Gliserolün tıp ve ilaç endüstrilerinde, alerji tedavisi, öksürük şurupları, balgam söktürücü, katkı maddesi, aroma ve yumuşatıcı olarak endüstriyel uygulamaları mevcuttur. Kişisel bakım endüstrilerinde diş macunu, nemlendirici, gargara, yumuşatıcı, sabun ve cilt ve saç bakımı ürünlerinde bulunmaktadır. Gliserol otomotiv ve kimya endüstrilerinde ise antifriz, alkolsüz alternatifler, patlayıcılar, koruyucu maddeler, polimer, hidrolik ve yağlayıcı maddeleri üretiminde kullanılmaktadır (Chilakamarry, ve diğerleri, 2022).

Gliserol, hidroksil gruplarının varlığından dolayı hidrojenoliz, eterleşme, esterleşme, asetalizasyon, ketalizasyon gibi katalitik süreçler ile farklı kimyasallara dönüştürülmesi mümkündür. Gliserolün çeşitli kimyasallara dönüştürülebilmesinden dolayı biyorafineride platform kimyasalı olarak kabul edilir (Costa, ve diğerleri, 2021).

Ham gliserol sabunlaştırma, hidroliz, transesterifikasyon ve mikrobiyal fermentasyon gibi kimyasal süreçler ile üretilmektedir (Alashek, Keshe, & Alhassan, 2022). Ham gliserol, bitkisel veya hayvansal yağların kısa zincirli alkoller ile katalizör varlığında transesterifikasyonu sonucunda üretilen biyodizelin önemli bir yan ürünüdür

(Zhang, Wang, .Muldoon, & Deng, 2022). Üretilen 1 kg biyodizel için yaklaşık 0,10 kg ham gliserol üretilmektedir. Ayrıca yağ asitlerinin sabunlaşmasından (sabun üretimi) ve hidrolizinden de üretilebilir. Genel olarak gliserolün %10' u hidrolizden, %12' si sabunlaştırmadan ve %50-80' i transesterifikasyon sürecinden üretilmektedir. Araştırmalar dünyadaki gliserolün %66' sının yalnızca biyodizel endüstrisinden geldiğini belirtmektedir (Kaur, Sarma, Jha, & Gera, 2020). Gliserol ham, saflaştırılmış ve ticari olarak üç kategoriye ayrılabilir. Tablo 2.1.'de biyodizel endüstrilerinden elde edilen gliserol türleri arasındaki farklar görülmektedir.

Tablo 2.1. *Gliserol türleri arasındaki farklar (Alashek, Keshe, & Alhassan, 2022).*

Parametre	Ham gliserol	Saflaştırılmış gliserol	Rafine/ticari gliserol
Gliserol içeriği (%)	60–80	99,1–99,8	99,20–99,98
Nem içeriği (%)	1,5–6,5	0,11–0,8	0,14–0,29
Kül (%)	1,5–2,5	0,054	<0,002
Sabun (%)	3,0–5,0	0,1–0,16	0,04–0,07
Asitlik(pH)	0,7–1,3	0,10–0,16	0,04–0,07
Klörür(ppm)	ND	1,0	0,6–9,5

Ham gliserol sentezlerde hammadde olarak kullanılmak için yetersiz kalitede olması nedeniyle saflaştırılması gerekir. Damıtma (en yaygın olanı), filtrasyon, kimyasal işlem, aktif karbon ile adsorpsiyon, reçine ile iyon değişimi, ekstraksiyon veya birkaçının kombinasyonu gibi farklı yöntemler kullanılarak saflaştırılmaktadır (Cornejo, Barrioa, Campoy, Lázaro, & Navarrete, 2017).

2.2. Yakıt Katkı Maddesi

Yakıt katkı maddesi, karbüratör, emme valfi ve yakıt enjektörü gibi motor parçasının temizliğine yardımcı olan, eksik yanmayı önleyen, yakıt jelleşmesini ve nozül boğulmasını önleyen kimyasal bir maddedir (Rahmat, Abdullah, & Mohamed, 2010). Yakıt katkı maddeleri, yakıt özelliklerini iyileştirerek yüksek performansa ulaşmaları için özellikle benzin, dizel ve biyodizel gibi yakıtlara eklenen maddelerdir. Yakıtlara

eklendiğinde hidrokarbonlar, partikül, CO₂ ve NO_x emisyonları gibi zararlı emisyonları azaltmaktadır. Yakıtların viskozitesini ve vuruntuyu azaltır. Oktan, setan ve soğuk akış özelliklerini iyileştirmektedir. Termal kararlılığı sağlayarak, motorların ve motor parçalarının korozyonunu önlemektedir (Nda-Umar, Ramli, Taufiq-Yap, & Muhamad, 2019).

Gliserolün, yakıtların özelliklerini geliştirmek amacıyla yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesi potansiyel uygulama alanlarından biridir. Bunların arasında oksijenli katkı maddeleri her geçen gün önem kazanmaktadır. Gliserol hidrokarbonlarda çözünmeyen bir tri-alkoldür. Bu nedenle benzin, dizel ve biyodizel ile doğrudan karıştırılamaz. Bununla birlikte gliserol, molekül kütlesinin %52'sinin oksijen atomlarından oluşması eterler, esterler ve ketaller gibi oksijenli türevlerin sentezi için potansiyel bir hammaddedir (Ribeiro, Cavalcante, & Young, 2022). Gliserolün, esterifikasyon ve asetalizasyon reaksiyonları ile yüksek oranda oksijenlenmiş yakıtlara dönüştürülmesi, biyodizel proseslerinden gliserol yan ürünlerinin sentezi için ekonomik olarak uygun olduklarından, özel ilgi konusu olmuştur (Malleshham, Rao, & Reddy, 2016).

Gliserolün gliserol bazlı yakıt katkı maddesine dönüşümü;

1. Gliserolün asetilasyon veya esterifikasyon prosesi yoluyla asetik asit ile reaksiyonu
2. Gliserolün eter substratı ile eterleştirme işlemi yoluyla reaksiyonu
3. Gliserolün aseton ve asit anhidrit ile asetalasyon prosesi ile reaksiyonu ile gerçekleşmektedir (Rahmat, Abdullah, & Mohamed, 2010).

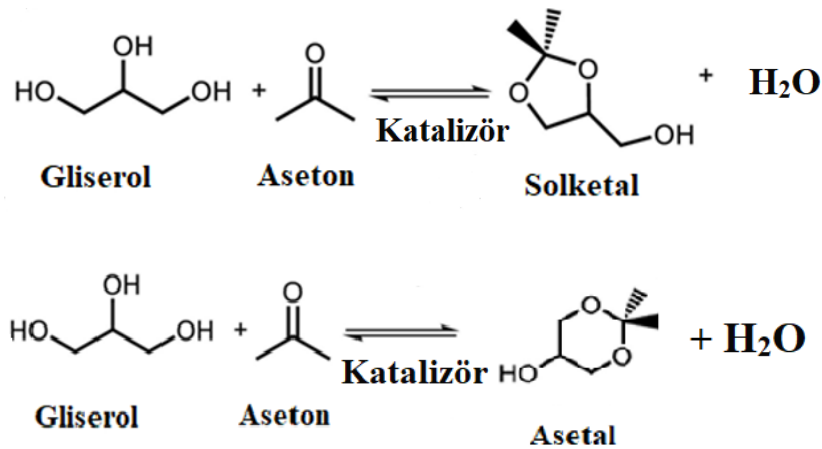
Gliserolün asetik asit ile esterleştirilmesi ile değerli biyodizel ve petro yakıt katkı maddeleri olarak çok miktarda kullanım potansiyeline sahip di- ve triasetin üretilir. Viskoziteyi azaltmak için yakıt katkı maddesi olarak di- ve triasetin kullanılır. Triasetin, EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarının gerektirdiği parlama noktası (>374 K) ve oksidasyon kararlılığı (383 K'da 6 saat) özelliklerini karşılamaktadır (Sepúlveda, ve diğerleri, 2015).

Gliserolün alkenler (en yaygın olarak izobüten) ve alkoller (en yaygın olarak tert-butanol) ile alkilasyonu sonucunda gliserol eterler sentezlenmektedir (Nda-Umar, Ramli, Taufiq-Yap, & Muhamad, 2019). Gliserolün izobütillen ile reaksiyonunun mono-tert-bütül gliserol eter, di-tert-bütül gliserol eter ve tri-tert-bütül gliserol eter sentezlenmektedir. Di-tert-bütül gliserol ve tri-tert-bütül gliserol yakıt viskozitesini azaltır, oktan sayısını artırır ve biyodizel ile karıştırıldığında yakıtın bulutlanma noktasını düşürerek kaliteli

yakıt katkı maddesi olarak kabul edilirler. Ayrıca, mono-tert-bütıl gliserolün suda yüksek oranda çözünmesinden dolayı yakıt katkı maddesi için uygun olmadığı belirtilmiştir. Aynı neden, soğuk özellikleri geliştirmek, dizel yakıtı için viskoziteyi azaltmak ve benzinle darbe etkisi yapmak için değerli yakıt katkı maddeleri olarak gösterilen daha yüksek asetil gliserol, diasetil ve triasetil gliserol için de geçerlidir. Bu nedenle, gliserolün yakıt katkı maddelerine dönüşümünde en zorlu olan, yüksek gliserol dönüşümü ile istenen ürünün yüksek seçiciliğini elde etmektir (Rahmat, Abdullah, & Mohamed, 2010).

Gliserolün aseton ile ketalizasyonu yakıt katkı maddesi için önem taşıyan bir reaksiyondur (Cornejo, Barrioa, Campoy, Lázaro, & Navarrete, 2017). Son zamanlarda, başka bir gliserol türevi olan solketal (yani 2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-metanol) dizel fosili ve benzinin özelliklerini iyileştirebilen bir bileşik olarak dikkat çekmiştir (da Silva, Teixeira, Chaves, & Siqueira, 2020). Solketal gliserolün bir keton ile asit katalizörleri üzerinde reaksiyonundan elde edilen bir maddedir. Gliserol bir tri-alkol olduğundan, ketalize edildiğinde siklik bir yapı üretir, serbest bir hidroksil bırakarak beş üyeli bir halka (dioksolan) oluşturmaktadır. Gliserolün aseton ile ketalizasyonu, solketal ve bir su molekülü üreten tersinir bir ekzotermik reaksiyondur (Ribeiro, Cavalcante, & Young, 2022). Solketalin yakıt katkı maddesi olarak benzinlerde sakız oluşumunu azalttığını ve oktan sayısını iyileştirdiği ve partikül emisyonunu azalttığı bilinmektedir. Solketal, benzine eklendiğinde yüksek çözünürlüğü nedeniyle oktan sayısını 2,5 birim artırarak oksidasyon kararlılığını sağlamaktadır (Bumbac & Banu, 2022).

2.3. Solketal



Şekil 2.1. Gliserolün aseton ile ketalizasyonu ile solketal sentezi (Rahaman, ve diğerleri, 2020).

Gliserol ve asetonun bir asit katalizör varlığında gerçekleşen ketalizasyonu sonucunda solketal elde edilmektedir. Fischer ilk olarak solketali aseton ve gliserolden, hidrojen klorür ile katalize edilen bir kesikli reaktörde hazırlamıştır. Fischer ve Pfahler, 25 yıl sonra benzer bir işlemle hidrojen klorür ve susuz sodyum sülfat kullanılarak gliserol ketalizasyonu çalışmışlarını sürdürmüşlerdir. Daha sonra, 1948'de Renoll ve Newmann, sızdırmaz mekanik karıştırıcı ile donatılmış geri akışlı üç boyunlu bir cam balonda gerçekleştirilen solketal sentezi çalışmalarını yayınlamışlardır (Nanda, ve diğerleri, 2016).

Solketal, IUPAC'a göre (2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-il) metanol, gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonu sonucunda solventsiz sentezlenir. Gliserolün karbonil bileşikleri, (aldehit veya keton ile asetalizasyonu), Lewis veya Bronsted asitlerinin varlığında altı üyeli halka asetaller ve beş üyeli halka ketaller (solketal) oluşturur. Ancak beş üyeli halka (ketal) yapısal olarak daha uygundur ve esas olarak Bronsted asit katalizörleri kullanılarak üretilir (Chansorn, Amnuaypanich, Soontaranon, Rugmai, & Amnuaypanich, 2022).

Solketal suda çözünen, renksiz, kokusuz 1,063 g/mL yoğunluğunda, çok düşük toksisiteye sahip sıvı bir kimyasaldır (Hidalgo-Carrillo, ve diğerleri, 2021). Solketal, oktan sayısının artmasına yardımcı olan ve dizel yakıtla karıştırıldığında zararlı emisyonlarda önemli bir azalmaya yol açan potansiyel bir yakıt katkı maddesi ve vuruntu önleyici bir maddedir. Uzun süreli depolama sırasında biyodizelin parlama noktası ve oksidasyon stabilitesine ulaşmasının yanı sıra viskoziteyi etkin bir şekilde azaltan, soğuk akış özelliklerini artıran, benzin ve biyodizel yakıtların hazırlanmasında kullanılan ana bileşendir. Biyodizelin viskozitesinin ve diğer özelliklerinin yakıt katkı maddelerinin kullanılmasıyla önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Biyodizel için yeni biyolojik olarak parçalanabilir, toksik olmayan ve yenilenebilir yakıt katkı maddeleri arayışında, biyo türevi gliserolden solketal sentezi ve kullanımı büyük talep görmektedir (Priya, Selvakannan, Chary, Kantam, & Bhargava, 2017).

Gliserolün asetonla ketalizasyonu, tipik olarak asit katalizörlerin varlığında ekzotermik bir tersinir reaksiyondur (Li, Jiang, Zhou, & Hou, 2019). Gliserol ketalizasyonu asit bölgeleri tarafından katalize edilerek 5- ve 6 üyeli halkalı (4-hidroksimetil-2,2-dimetil-1,3-dioksan) solketal ve (5-hidroksi-2,2-dimetil-1,3-dioksan) asetali oluşturmaktadır (Rahaman, ve diğerleri, 2020).

Altı üyeli halka bileşikleri termodinamik olarak beş üyeli olanlara göre daha kararlı olmasına rağmen, solketal her zaman en seçici ürün olarak bulunmuştur. Solketalin (2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-il) metanol termodinamik olarak 2,2-dimetil-1,3-dioksan-5-ol izomerinden daha kararlı olduğunu görülmüştür. Bu, altı üyeli halkanın eksenel konumdaki dioksan izomerindeki metil grubunun altı üyeli halkanın iki eksenel hidrojeni ile itici bir şekilde etkileşime girdiğini ve onu dioksolandan (yani solketal) daha az kararlı hale getirdiğini göstermiştir (Ozorio, Pianzulli, Mota, & Mota, 2012); (da Silva, Teixeira, Chaves, & Siqueira, 2020).

Ek olarak, solketal farklı sentezler için bir platform kimyasalıdır. Propilen glikol üretimi, kinolin sentezi ve transsetalizasyon reaksiyonları yoluyla daha yüksek aldehitlerin üretimi bazı örnekleridir (da Silva & Rodrigues, 2020). Solketal (SK), antihipertansif ilaçların sentezinde, propranolol, ilaç taşıyıcısı ve kiral sentez için ucuz bir indükleyici bileşik olarak kullanılabilen önemli bir organik sentez ara ürünüdür (Li, ve diğerleri, 2022).

Solketal suda çözündüğünde toprağa nüfuz eden metil *tert* -butil eter (MTBE) gibi diğer oksijenatların aksine, kararlıdır ve yer altı suyunun kirlenmesini önlemektedir (Lin & Tsai, 2018).

2.3.1. Solketal sentezinde kullanılan homojen asit katalizörler

Geleneksel olarak homojen mineral asit katalizörleri, gliserolün aseton ile ketalizasyonunda yüksek gliserol dönüşümü elde edilmesini sağlar ancak aşındırıcı ve ayrılması zor katalizörlerdir. Reaksiyonun sonunda saf ürünü elde etmek için nötralizasyon gerekmektedir. Bu nedenle bu tür katalizörler geri dönüştürülemez. Ortaya çıkan atık, birtakım çevresel sorunlara neden olmaktadır (Li, Jiang, Zhou, & Hou, 2019).

Tipik olarak, gliserolün ketalizasyonu HCl veya H₂SO₄ vb. gibi Bronsted asit katalizörleri kullanılarak homojen bir fazda gerçekleştirilen bir reaksiyondur (da Silva & Rodrigues, 2020).

Gliserol asetalizasyonundaki ortak dezavantaj, homojen katalizörün asit kuvvetini zayıflatan ve reaksiyonun tersine çevrilebilirliğini destekleyen su oluşumudur. İşlemden suyu çıkarmak için çözücülerin kullanılması, gliserol ketallerin ve asetallerin verimini artırmak için çok önemlidir. Ancak bu uygulama, solventlerin zararlı etkileri nedeniyle çevre dostu değildir (Talebian-Kiakalaieh & Tarighi, 2019).

2.3.2. Solketal Sentezinde kullanılan heterojen asit katalizörler

Genel olarak solketal sentezinde heterojen asit katalizörler tercih edilmektedir. Homojen asit katalizörlerin düşük maliyet, yüksek aktivite gibi avantajları olmasına rağmen katalizörlerin tekrar kullanımları için uygun olmaması ve ürün verimini arttırmak için daha uzun süreye ihtiyaç duyulması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu sebeple son yıllarda heterojen asit katalizörler varlığında solketal sentezleri gerçekleştirilmiştir (Ao & Rokhum, 2022).

Gliserolün aseton ile ketalizasyonu reaksiyonunda kullanılan heterojen katalizörler ile çözücüsüz reaksiyonlar gerçekleştirilerek daha çevresel koşullarda sentezler gerçekleştirilmektedir. Kataliz alanındaki önemli gelişmeler, reaksiyon ortamında bu tür çözücülerin yokluğunda istenen ürünlere (örneğin solketal) yüksek seçiciliğe sahip yeni heterojen katalizörlerin sentezlenmesine yol açmıştır. Ayrıca heterojen katalizörlerin kolay ayrılması ve korozyon olmaması bir diğer avantajlarıdır. Ketalizasyon reaksiyonu sonucunda su oluşumu Lewis ve Bronsted asit bölgelerini deaktive edebilmektedir. Bu nedenle, son on yılda bu alanda farklı türde heterojen asit katalizörlerinin uygulandığı bildirilmiştir (Talebian-Kiakalaieh & Tarighi, 2019).

Heterojen katalizde, iyon değişim reçineleri gibi farklı katalizör türleri (Amberlyst-15, Amberlyst-36, Amberlyst-35), gliserolün asetilasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Bu katalizörler, iyi bir başlangıç dönüşümü sergilemektedir. Ancak hızlı katalizör deaktivasyonuna ve istenmeyen yan ürünlerin üretilmesine eğilimlidirler. Son dönemlerde solketal sentezinde sülfatlanmış zirkonya, SBA-15, ZSM-5, destekli heteropoli asit, metal fosfatlar ve karbon silika kompozit malzemeler kullanılmaktadır (Jamil, ve diğerleri, 2017).

Metal fosfat katalizörlerinde hem Brønsted hem de Lewis asit bölgelerinin varlığı sebebi ile asit katalizörlerle katalize edilmiş dehidrasyon, ketonların diollerle ketalizasyonu için seçici ve izomerizasyon reaksiyonlarında aktif katalizörler olarak kullanılmalarını sağlamaktadır (Gadamsetti, Rajan, Rao, & Chary, 2015).

Çeşitli katalitik sistemler arasında, desteklenmeyen ve farklı malzemeler üzerinde desteklenen Keggin yapısına sahip heteropoliasitler (HPA'lar), moleküler düzeyde kontrol edilebilen asidik ve redoks özellikleri nedeniyle asit ve oksidasyon katalizi alanında çok ilgi görmüşlerdir (Popa, Sasca, Verdes, Barvinschi, & Holclajtner-Antunović, 2014). Katı asitler arasında, Keggin yapısına sahip heteropoli asitler (HPA'lar), örneğin 12-tungstophosphoric asit ($H_3PW_{12}O_{40}$), çok güçlü Bronsted asitliği,

yapısı ve özellikleri nedeniyle katı asit katalizörü olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Abdollahi-Alibeik, poor-Baltork, Zaghaghi, & Yousefic, 2008). Heteropoli asitler güçlü Bronsted asitliğine sahiptir ve heteropoli asitlerin asitliği bazı geleneksel asitlerden daha güçlüdür (Zhang, Duana, Yao, Fu, & Zu, 2016).

Heteropoli asitler hem homojen hem de heterojen sistemlerde sıkça kullanılmaktadır. Heteropoli asitler gözeneliliğinin az oluşundan gözenekli destek malzemelerine desteklenmesi veya nano, mikro gözenekli çözünmeyen tuzlara dönüştürülmesi gerekmektedir. Heteropoli asitler nano veya mikro boyutlarda çözünmeyen tuzlara dönüştürülüp, gözenekli bir destek malzemesine desteklendiklerinde reaksiyonlar için iyi bir aktivite ve karakteristiğe sahip katalizör görevi göreceklerdir.

Solketal sentezinde kullanılan bir diğer katalizör geçiş metal tuzlarıdır. Geçiş metal tuzlarının asitle katalize edilen reaksiyonlarda güzel bir seçenek olduğu ortaya çıkmıştır. Bu reaksiyonlarda, çözeltideki metal nitratin varlığıyla tetiklenen pH değerinin düşürülmesinin, metal katalizörlerin verimliliğiyle bağlantılı olduğu doğrulanmıştır (da Silva & Rodrigues, 2020).

Son dönemlerde, 3 boyutlu kübik yapıda olan mezopor silika (SBA-16, SBA-1, HOM-9, SBA-15 ve KIT-6 gibi) metaller, metaloksitler ve metal sülfür katalizörlere destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Geliştirilen katalizörlerde kullanılan bu destek malzemelerinin, tanecikler arası topaklanmaları azalttığı, katalizörün stabilitesini arttırdığı aynı zamanda reaktan ve ürün arasında akışı hızlandırdığı görülmüştür (Zhao, ve diğerleri, 2012).

2.4. Nano Katalizörler

Nanopartiküller 1-100 nano metre arasında boyutlandırılmış partiküllerdir (Singh & Tandon, 2014). Nanoparçacıklar, sağlam, yüksek yüzey alanlı heterojen katalizörler ve katalizör destekleri olarak geleneksel malzemelere sürdürülebilir alternatifler olarak ortaya çıkmıştır (Polshettiwar & Varma, 2010). Nanokatalizörler, hem homojen hem de heterojen kataliz, yüksek katalitik aktivite ve reaksiyon tamamlandıktan sonra katalizörün ayrılması gibi seçicilik avantajına sahiptir ve bu da onları heterojen katalize daha yakın hale getirir. Geleneksel heterojen katalizör sistemleri, homojen muadillerine kıyasla bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar; reaktan moleküllerin erişebildiği azaltılmış yüzey alanıdır. Dolayısıyla katalitik aktivitelerini sınırlandırır ve gereksiz yere pahalı katalizör malzemeleri tüketimine yol açmaktadır. Nano ölçekli katalitik malzemeler, yüzey/hacim

oranını (S/V) artırarak bu sorunları çözebilmektedir (Singh & Tandon, 2014). Böylece tepkenler ve katalizör arasındaki teması önemli ölçüde artırır. Ayrıca, nano-katalizörün aktivitesi ve seçiciliği, boyut, şekil, bileşim ve morfoloji gibi kimyasal ve fiziksel özellikler uyarlanarak manipüle edilebilir (Polshettiwar & Varma, 2010).

2.5. Heteropoli Asitler

Heteropoli asitler daha yüksek Bronsted asitliği, proton hareketliliği ve seçiciliği açısından diğer homojen ve heterojen asit katalizörlere göre daha iyi aktivite gösteren katalizörlerdir. Çevre dostu ve toksik olmayan katalizörlerdir (Esmi, Borugadda, & Dalai, 2022). Heteropoli asitler, hidrojen, oksijen, ek atomlar [tungsten (W), vanadyum (V), molibden (Mo)] ve hetero atomlardan [silikon (Si), arsenik (As) veya fosfor (P)] oluşmaktadır (Hanif, Nisar, & Rashid, 2017). Heteropoli asitler hava ve neme karşı oldukça kararlı, ekonomik ve patlayıcı olmayan, suya dayanıklı hidrofobik katı asitlerdir (Heravi & Faghihi, 2014).

Heteropoli asitlerin şekil, boyut, bileşim, yük, redoks potansiyeli, çözünürlük gibi birçok özelliği geçiş metal iyonları ile heteropoli asit tuzları oluşturularak değiştirilebilir (Zhang, ve diğerleri, 2020). Heteropoli asitlerin büyük yapısal çeşitlilikleri vardır. Heteropoli asitlerin yapısal formülleri Tablo 2.2.' de verilmiştir.

Tablo 2.2. Ana heteropolianyonlar ve kimyasal formülleri (Silva & Oliveira, 2018).

Seriler	Heteropolianyonlar	Merkezi Birimler
Keggin	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	XO_4
Dawson	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	XO_4
Anderson	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	XO_6
Waugh	$X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$	XO_6
Silverton	$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	XO_{12}

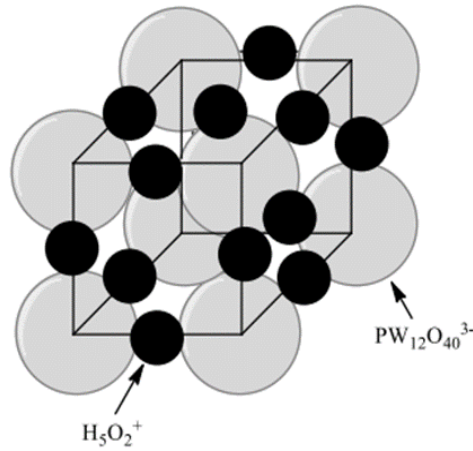
2.5.1. Keggin heteropoli asitler

Tüm HPA yapısal türleri arasında en çok araştırılan ve Spektroskopik olarak en iyi karakterize edilenler Keggin heteropolianyonlarıdır. Anyonlarının genel formülü $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ 'dir. Burada $M = W^{+6}$ veya Mo^{+6} ve X^{n+} , p blok elemanlarının (yani, P^{+5} , Si^{+4}) bir heteroatomudur (Silva & Oliveira, 2018).



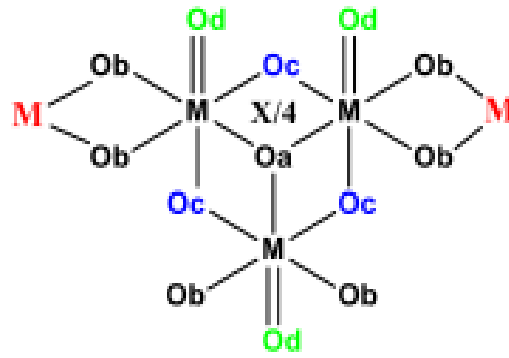
Şekil 2.2. Keggin heteropolianyonunun çokyüzlü gösterimi (Silva & Oliveira, 2018).

HPA yapısı, etrafı çevrili bir heteroatom X ($X = P^{+5}$, Si^{+4}) içeren bir tetrahedrondan (XO_4) oluşur. On iki kenar ve köşe paylaşımlı metal-oksijen oktahedra ile (MO_6 , $M = W^{+6}$, Mo^{+6}) üçerli dört grup halinde bulunur. Oktahedra (yani, M_3O_{12}) tetrahedronun ortak kenarları ve köşeleri ile (XM_{12}) ile bağlantılıdır (Silva & Oliveira, 2018).



Şekil 2.3. Keggin HPA'ların ikincil yapısı (Silva & Oliveira, 2018).

İkincil yapıda, hidrojen bağı, dihidronyum katyonunu (yani, $H_5O_2^+$) dört Keggin anyonunun terminal oksijen atomlarına bağlanır. Bu nedenle, farklı miktarlarda hidrasyon suyunun ve/veya karşı reaksiyonların mevcudiyeti Keggin anyonlarının kristalografik yapısını etkiler. Sidgwick, bu HPA'ların kızılötesi spektrumlarında farklı absorpsiyon bantlarının ortaya çıkmasından sorumlu olan Keggin heteropolianyonlarında dört tip ek-oksijen bağlantısı tanımlamaktadır. Şekil 2.4'te bir ikincil yapının (M_3O_{12}) düzenini gösterilmektedir (Silva & Oliveira, 2018).



Şekil 2.4. İkincil yapının (M_3O_{12}) düzeni (Silva & Oliveira, 2018).

“O_a” ile işaretlenen oksijen atomları, oktahedral koordinasyona sahip olan ve aynı üçlülere ait olan ve heteroatom X'e bağlı olan heteroatom (yani X) ve ek metal atomlarını (yani M) birbirine bağlar. Ob”, iki farklı gruba (yani, M_3O_{13}) yerleştirilmiş iki metal ek atomu birbirine bağlar. “O_c” olarak tanımlanan oksijen atomları, aynı M_3O_{13} üçlüsünde iki ek atomu birbirine bağlar. Son olarak, “O_d” terminal oksijen atomlarını ifade eder. Üçüncül yapı, katı polioksometalatların proton dağılımından ve dokusundan sorumludur (Silva & Oliveira, 2018). Tablo 2.3.’de Keggin heteropoli anyonlarının FT-IR adsorpsiyonundaki karakteristik pikleri verilmiştir.

Tablo 2.3. Keggin heteropoliasit anyonunun karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları ($a-X^{n+}M_{12}O_{40}^{8-n}$; $X = P^{5+}$ veya Si^{4+} ; $M = W^{6+}$ veya Mo^{6+}) (Silva & Oliveira, 2018).

Bağlar	Keggin Heteropoli Anyonları			
	$PW_{12}O_{40}^{3-}$	$PMo_{12}O_{40}^{3-}$	$SiW_{12}O_{40}^{4-}$	$SiMo_{12}O_{40}^{3-}$
(X-O)	1080-1081	1062-1068	920-928	899-904
(M=O _t)	976-995	954-975	967-981	940-957
(M-O _c -M)	890-900	869-880	878-894	855-868
(M-O _b -M)	805-810	785-810	780-797	770-795

2.5.2. Wells-Dawson heteropoli asitler

Wells–Dawson heteropoli-anyonları, $[(Xn^+)_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$ formülüne sahiptir; burada Xn^+ , bir merkezi atomu (fosfor(V), arsenik(V), kükürt(VI), flor) bir kafesle çevrilidir. Tungsten (VI), molibden (VI) gibi M ek atomları veya her biri MO_6 (M-oksijen) oktahedral birimleri oluşturan elementlerin bir karışımıdır. Ek atomlar, vanadyum, geçiş metalleri, lantanitler, halojenler ve inorganik radikaller gibi diğer elementler tarafından kısmen ikame edilir. Wells–Dawson heteropoli-anyonu, inorganik (H^+ , alkali elementler, vb.) veya hibrit bileşikler oluşturan organik karşı katyonlarla ilişkilidir. Wells–Dawson asitleri fosfo-tungstik $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 24H_2O$, fosfo-molibdik $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ ve arsenik-molibdik $H_6As_2Mo_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ olmak üzere üç çeşit olmakla birlikte hem çözeltide hem de katı halde süper asitliğe ve dikkate değer bir kararlılığa sahiptir (Briand, Baronetti, & Thomas, 2003).

2.5.3. Anderson heteropoli asitler

Anderson tipi heteropoli asidin genel yapısal formülü $[XM_6O_{24}]^{-q}$ dur. Anderson yapısı, altı MO_6 grubuna ($X=Co, Ni, Fe$ veya I ve $M=Mo$ veya W) sahip bir XO_6 oktahedrondan oluşur. Altı M atomu, heteroatom çevresinde bir altıgen oluşturarak, çemberin tepesini paylaşarak altı oktahedron içeren bir heteropolioksometalat ile sonuçlanır. Her M atomu, katalitik aktivitenin kaynağı olduğu düşünülen iki terminal oksijen türü içermektedir (Jiajia, ve diğerleri, 2019).

2.6. Mezo Gözenekli Malzemeler

Mezogözenekli malzemelerin IUPAC tarafından gözenek boyutları 2 ile 50 nm arasında tanımlanmıştır (ALothman, 2012).

Silika bazlı mezogözenekli yapılar yaygın olarak, kuaterner amonyum iyonlarının yapıyı yönlendiren ajanları ile çözeltilerde inorganik öncülerin kendiliğinden bir araya gelmesiyle hazırlanır. Yıllar boyunca, farklı öncül kaynakları, yapı sürücüler ve sentez sırasındaki ve sonrasındaki değişiklikler değerlendirilmiştir. Bu malzemeler yüksek yüzey alanı değerlerine ve iyi tanımlanmış gözenek boyutlarına sahiptir. 1990'ların başında, Mobil Oil Corporation'daki araştırmacılar, yeni bir mezogözenekli malzemesi olan M41S ailesini geliştirmişlerdir (Costa, ve diğerleri, 2021).

2.6.1. M41S ailesi

1992'de Mobil Corporation bilim adamları, düzenli mezogözeneklilik, ayarlanabilir gözenek çapı (2-30 nm) ve yüksek spesifik yüzey alanı (800 m²/g) ile M41S fazı olarak bilinen yeni bir silikat/alüminosilikat malzeme ailesi keşfettiler (Chaudhary & Sharma, 2017).

M41S ailesi, farklı gözenek düzenlemelerinde üç mezogözenekli malzeme, silikat ve alüminosilikat sunar. M41S ailesinin bileşenleri MCM-41, MCM-48 ve MCM-50 mezogözenekli dizilerdir. MCM-41 – P6mm uzay-grubu simetrisine sahip iki boyutlu (2D) altıgen yapı; MCM-48 – Ia3d uzay-grubu simetrisine sahip üç boyutlu (3B) kübik sistem ve MCM-50 – uzay-grup simetrisi olmayan katmanlı yapıdır. Bu malzemelerin sentezinde ortak bir yön, silikon kaynağının kullanılması ve yapısal bir yönlendirici maddenin varlığıdır. Malzemeler arasındaki fark, yönlendirici madde/silikon oranı ile belirlenir. MCM-41, oran 1'den küçük olduğunda oluşur. MCM-48, oran 1'den büyük olduğunda, (1 ile 15 arasında) oluşur. 1.2'den büyük ve 2'den küçük oranlar için, MCM-50 sentezlenir. Mezogözenekli malzemelerin hazırlanması için en çok kullanılan silika kaynakları, TEOS [(Si(OCH₂CH₃)₄)] ve TMOS [(Si(OCH₃)₄)] gibi (Si(OR)₄) tetraalkoksisilanlardır. Ayrıca, doğal silika kaynakları, çevre dostu ve daha temiz ekstraksiyon yoluyla meydana geldiği, sürdürülebilir, yenilenebilir ve düşük maliyetli olduğu için büyük ilgi görmektedir (Costa, ve diğerleri, 2021).

M41S serisinin keşfinden bu yana, katalizörler, ayırma, ilaç dağıtımı ve sensörler gibi çeşitli uygulama alanlarında mezogözenekli silikat malzemelere büyük ilgi duyularak araştırmalar sürdürülmüştür (Chaudhary & Sharma, 2017).

Gözenekli silika ve gözenekli camların tipik olarak mezogözenekli malzemeler olduğu düşünülmüştür. Geniş gözenek dağılımına sahiptirler. Mezogözenekli malzemelerin bazı önemli özellikleri şunlardır:

- 1) Uzun menzilli düzenli gözenekli yapıya sahiptirler.
- 2) Gözenek boyutu dağılımları genellikle oldukça dardır ve gözenek boyutu, sentez karışımının veya yüzey aktif maddelerin bileşimi değiştirilerek 2 nm ila 30 nm arasında değiştirilebilir.
- 3) Geniş yüzey alanlarına sahiptirler.
- 4) Farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak bu malzemelerin çubuk, levha ve 3 boyutlu yapılar gibi farklı yapıları elde edilebilir.
- 5) Modifikasyondan sonra yüksek termal stabilite ve hidrotermal stabilite elde edilebilir (Kumar, Malik, & Purohit, 2017).

Tablo 2.4.'te Farklı mezogözenekli malzemelerin özellikleri ve sentez yollarının genel bir bakışı verilmiştir.

Tablo 2.4. Farklı mezogözenekli malzemelerin özellikleri ve sentez yollarına genel bir bakış (Chaudhary & Sharma, 2017).

Mezogözenekli Malzemeler	Yapı (mezofaz)	Yapı Ajanları	pH değerleri	Özellikleri
MCM-41	p6m, hegzagonal	CetylTrimethyl Ammonium Bromide (CTAB)	Bazik pH 11–13)	Tek boyutlu mezogözenek, 1.10 nm duvar kalınlığı, hidrotermal olarak kararlı değil
MCM-48	1a3d, kübik	CetylTrimethyl Ammonium Bromide (CTAB)	Bazik (pH 11–13)	3D mezogözenek, düşük duvar kalınlığı
MCM-50	p2, katmanlı	CetylTrimethyl Ammonium Bromide (CTAB)	Bazik (pH 11–13)	Yüksek yüzey alanı (700m ² /g)
HMS	Sünger tipi çerçeve	Amines, e.g. Dodecylamine (C12H27N)	Bazik pH 9	Daha yüksek termal kararlılık, MCM-41'e kıyasla daha kalın duvar çerçevesi

Tablo 2.4. (Devam) Farklı mezogözenekli malzemelerin özellikleri ve sentez yollarına genel bir bakış (Chaudhary & Sharma, 2017).

Mezogözenekli Malzemeler	Yapı (mezofaz)	Yapı Ajanları	pH değerleri	Özellikleri
SBA-15	p6m, 2-D hekzagonal	Pluronic P123 (EO20PO70EO20)	Asidik pH 1	(400-900m ² /g) yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu (4-30 nm), yüksek termal kararlılık
SBA-16	Im3m, 3-D kübik	Pluronic F127 (EO106PO70EO106)	Asidik pH 1	Yüksek yüzey alanı ve 3D mezogözenek, kalın gözenek duvarı ve yüksek termal kararlılık

2.6.2. Santa Barbara Amorf (SBA-n)

1998'de Stucky ve arkadaşları, düzgün gözenek yapısı, geniş gözenek boyutu, (4.6–30 nm), kalın gözenek duvarı ve yüksek termal ve hidrotermal stabilite özelliklerine sahip altıgen gözenek yapısında Santa Barbara Amorf (SBA) 'i sentezlemişlerdir. Santa Barbara Amorf (SBA) kataliz, adsorpsiyon, immobilizasyon, ilaç dağıtımı ve kromatografik tekniklerdeki birçok uygulamalarda kullanımları mevcuttur. Literatürde SBA-1 (Pm3n, kübik), SBA-15 (P6mm, altıgen) ve SBA-16 (Im3m, kübik) gibi çok çeşitli SBA malzemeleri bildirilmiştir (Chaudhary & Sharma, 2017).

2.6.2.1. SBA-15

SBA-15, tüm mezogözenekli silika arasında yüksek yüzey alanı, kalın gözenek duvarları ve düz silindirik gözenekler gibi özellikleri nedeniyle en yoğun çalışılan malzemelerden biri olmuştur. SBA-15'in gözenek boyutu 4 ila 12 nm arasında değişir ve trimetilbenzen gibi organik katkı maddelerinin eklenmesiyle 30 nm' ye kadar arttırılabilmektedir. SBA-15, şablon olarak etilen oksit ve propilen oksit birimlerinden (EO20PO70EO20) oluşan, Pluronic P123 ve tetraetoksisilan (TEOS) veya tetrametoksisilan (TMOS) olarak da bilinen iyonik olmayan bir üç bloklu kopolimerin kullanımıyla sentezlenir. Propilen oksit SBA-15'in hidrofobik kısmı oluştururken, etilen oksit birimleri hidrofilik kısmı oluşturmaktadır.

Pluronic P123 şablonu sentez sırasında silika duvarına nüfuz eden altıgen kanala dik mikro gözenekler oluşturur. Mikro gözeneklerin ve mezo gözeneklerin boyutu, sentez sırasındaki sıcaklık işlemine bağlı olarak değişebilir. SBA-15'in mezo gözenek duvarındaki mikro gözenekler, yüzey aktif maddenin daha hidrofilik EO zincirlerinden meydana gelmektedir. Bu zincirler sentez sırasında silika duvarına girerek kalsinasyondan sonra mikro gözeneklilik ortadan kalkmaktadır. SBA malzemeleri adsorpsiyon ve kataliz uygulamaları için mükemmel bir seçim haline gelmiştir. Ayrıca mikro gözeneklilikteki değişim, başlangıç karışımındaki silika kaynağının P 123'e oranına bağlıdır.

SBA-15 malzemelerinin (çubuk, küre, altıgen prizma) farklı morfolojileri, sentez parametreleri değiştirilerek veya yardımcı çözücüler, yardımcı yüzey aktif maddeler kullanılarak ve çeşitli inorganik tuzlar eklenerek de elde edilebilir (Chaudhary & Sharma, 2017).

2.6.2.2. SBA-16

Üç boyutlu kübik yapılara sahip mezo gözenekli malzemeler, gözeneklerine ve diğer anizotropik yapılara göre daha kolay erişilebildiği için kataliz, kimyasal ayırma uygulamaları alanlarında ilgi çeken malzemelerdir (Hwang, Chang, Kwon, & Park, 2004). SBA-16, kalın gözenek duvarları, üç boyutlu kafes (Im3m tipi) yapısı, geniş yüzey alanı ve mükemmel termal ve hidrotermal kararlılığı sebebi ile iyi bir destek malzemesi olarak tanımlanmaktadır (Kiani, Meshksar, & Rahimpour, 2022). SBA-16'daki vücut merkezli kübik yapıdaki her mezopor, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopuyla kanıtlandığı gibi en yakın sekiz komşusuyla bağlantılıdır. Ayrıca SBA-16 ve diğer SBA'lar, yüzey aktif maddenin amorf silisli duvarlara nüfuz eden daha hidrofilik EO zincirlerinden dolayı önemli miktarda mikro gözeneklere (hacminin %50'si kadar) sahiptir (Stevens, ve diğerleri, 2006). SBA-16 'nın üç boyutlu gözenek yapısı, diğer altıgen mezogözenekli malzemelerin tek yönlü gözenek yapılarından daha uygun kütle transfer kinetiği sağladığı bilinmektedir (Choi, ve diğerleri, 2010).

SBA-16 sentezinde Pluronic F127, F108 ve F98 gibi büyük poli(etilen oksit) (PEO) zincirlerine sahip triblok kopolimerler şablon olarak kullanılırken, F88 (EO₁₀₄ PO₃₉ EO₁₀₄) gibi çok uzun PEO zincirlerine sahip şablonlar ve F68 (EO₇₆ PO₂₉ EO₇₆), SBA-16 sentezinde nadiren kullanılan kimyasallardır (Rivera-Muñoz & Huirache-Acuña, 2010).

SBA-16 tekdüze düzenli ve birbirine bağı küresel mezogözenek kanal yapısı, 3D kübik yapıları ve yüksek spesifik yüzey alanı gibi özellikleri ile farklı metal ve asit yüklemeleri ile katalizör destek malzemesi olarak kullanılmışlardır (Ouargli-Saker, ve diğerleri, 2017).

2.7. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

2.7.1. X- ışınları floresans spektroskopisi (XRF)

XRF analizinde, numuneler bir X-ışını tüpünden veya radyo izotop kaynağından gelen yüksek enerjili fotonlarla ışınlanır. Birincil X-ışını, numunedeki elektronları uyararak ikincil X-ışınları yaymasına, yani elektronların yörüngelerine dönüşü sırasında floresan ışık vermesine neden olur. Yayılan X-ışınları, belirli bir enerji spektrumu üzerinde tepeler olarak görünen, numunedeki elementlere özgü enerjilerde meydana gelir. Belirli bir tepe noktasının yüksekliği veya yoğunluğu, kısmen numunedeki o elementin konsantrasyonunu yansıtır ve genellikle tespitten sonra iyi karakterize edilmiş standartlara dayalı bir regresyon çizgisine kıyasla konsantrasyon birimlerine dönüştürerek element miktarını tayin eder. XRF analizi malzemenin yüzdelik (%) ve milyonda birlik (ppm) cinsinden analiz edilmesini sağlar. X-ışını spektrometrisi, az miktarda örnek ile malzemeye zarar vermeden kimyasal bileşimlerin saniyeler içinde belirlenmesini sağlayarak analizlerde kullanım kolaylığı sağlamaktadır (Shackley, 2018).

2.7.2. X- ışını kırınım desenleri (XRD)

Numunenin kristallliği ve karışım halindeki numunenin element oranları XRD analizi yardımıyla belirlenir. Kristallik derecesi, belirli bir elementin ideal bileşiminden sapması ve yapısal durumu da veri analizinden elde edilebilir. X-ışınları daha kısa dalga boylu elektromanyetik radyasyondur. Yeterli enerjiye sahip elektrik yüklü parçacıklar yavaşlatıldığında, X-ışınları üretilir. Elektrotlar arasında elektronları metal hedefe doğru çeken yüksek bir voltaj korunur. Çarpma noktasında X-ışınları üretilir ve her yöne yayılır. Üretilen bu X-ışınları toplanarak ince öğütülmüş bir toz olan bir örneğe yönlendirilir. X-ışınları dedektör tarafından algılanır ve sinyaller bir mikroişlemci ile işlenir veya elektronik olarak yapılır. Kaynak, numune ve dedektör arasındaki açı değiştirilerek X-ışını veya spektrograf taraması elde edilir.

Saçılma, X-ışını bir kristal kafese çarptığında meydana gelir. Saçılma, başka bir düzlemde gelen saçılmalarla aynı fazda olduğunda, kırınım meydana gelir. Burada

yansımalar yeni dalga cepheleri oluşturmak üzere birleştirildiğinden yapıcı girişim meydana gelir. Her kristalin malzemenin kendine özgü bir atomik yapısı vardır. Bu nedenle X-ışınlarını benzersiz bir modelde kırar. Bragg denklemi ile verilen kırınım açısını ölçmek için kullanılır.

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

d, düzlemler arasındaki mesafeyi, θ geliş açısını, n bir tamsayıyı ve λ , ışın dalga boyunu gösterir (Titus, Samuel, & Roopan, 2019).

2.7.3. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR)

FTIR spektroskopisi, kimyasal bileşikler analiz etmek için çok yaygın olarak kullanılan çok geleneksel bir analitik tekniktir. FTIR, çeşitli fonksiyonel grupların temel titreşimlerinin ve bu fonksiyonel grupların molekülün diğer atomları ile ardışık etkileşimleri hakkında bilgi vererek her bileşik için benzersiz bir IR spektrumu vermektedir. Genellikle IR spektroskopisi numunenin yapısal bilgisi ve bileşiğin tanımlanması için kullanılmaktadır.

Bir IR spektrumu, malzemeyi oluşturan atomların bağları arasındaki titreşim frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon tepe noktaları ile bir numunenin parmak izini temsil eder. Her malzemenin benzersiz bir bileşimi ve buna bağlı olarak farklı atom düzenlemesi olduğundan, iki bileşik tam olarak aynı IR spektrumunu üretmemektedir. Bu nedenle, IR spektroskopisi, her tür malzeme kalitatif analiz yapmaktadır. Ek olarak, spektrumdaki bir tepe noktasının boyutu, mevcut malzeme miktarının doğrudan bir göstergesidir. Modern yazılım algoritmaları ile IR, nicel analiz için mükemmel bir araçtır.

FTIR spektroskopisinin avantajları;

- Ürünün fiziksel ve kimyasal yapısını bozmaz.
- Harici kalibrasyon gerektirmeyen hassas bir ölçüm yöntemi sağlar.
- Her saniyede tarama yaparak hızlı bir analiz sonucu sunar.

Her saniye tarayabildiği için hassasiyeti artırarak gürültüyü azaltır (Dutta A. , 2017).

Cihaz, parlayan bir siyah cisim kaynağından yayılan bir IR ışınması ışını üretmektedir. Daha sonra ışın, spektral kodlamanın gerçekleştiği interferometreye geçmektedir. Işın numune bölmesine girer ve numune, interferogramdan numunenin benzersiz özelliği olan belirli enerji frekanslarını emmektedir. Ardından dedektör, tüm frekanslar için aynı anda enerjiye karşı özel interferogram sinyalini ölçmektedir. Bu

arada, cihazın çalışması için bir referans (arka plan) sağlamak üzere bir ışın üst üste bindirilir. Son olarak, interferogram, Fourier dönüşüm bilgisayar yazılımı ile numune spektrumundan arka planın spektrumunu otomatik olarak çıkardıktan sonra istenen spektrum elde edilmektedir (Mohamed J. Jaafar, 2017).

2.7.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA, bir maddenin kontrollü koşullarda sıcaklığa veya zamana göre ağırlık değişimi miktarını ve oranını belirlemektedir. TGA, bir maddenin ağırlığındaki bir değişikliğin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği bir analiz tekniğidir. Sıcaklıktaki değişiklik, numunenin kütlesini değiştirerek numuneyi etkiler. Kristalleşme, desorpsiyon, süblimleşme, buharlaşma, oksidasyon, indirgeme ve bozunma gibi reaksiyonlar numunenin kütlesinde büyük değişikliklere neden olur.

Bir numunenin kütlesindeki değişimi etkileyen faktörleri dikkate almak çok önemlidir. Sonuçlar, kütle değişimi ve sıcaklık arasında bir grafik çizilerek elde edilir. TGA'dan elde edilen veriler “termogram” olarak bilinen eğri şeklinde kaydedilir. Fırın, sıcaklığı 1000 °C'ye kadar yükseltilebilmektedir.

Numune, otomatik numune alıcı yardımıyla mikro teraziye yüklenir. Termokupl numunenin hemen üstüne yerleştirilir. Fırının sıcaklığı yavaşça yükseltilir. Daha sonra sıcaklığa karşılık gelen kütledeki değişim ölçülür. Termokupl, numunenin sıcaklığını ölçmek için kullanılır ve ağırlıktaki değişim, ışın sapmasını bularak ölçülür. Tüm deney boyunca, numune platin tepsiye yerleştirilirken numunenin termokupl ile doğrudan teması önlenir. TGA, numune kütlesindeki değişiklikleri ölçmek için kullanılır ve taraması oldukça kontrollü bir atmosferde gerçekleştirilir. Numunenin ağırlığı, termo terazi ile sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. İyi veriler elde etmek için numune hazırlama çok önemlidir. Numunenin ağırlığı azaltılırsa, ağırlık ölçümlerinin doğruluğunu etkiler. Genellikle, uygulamaların çoğunda 10–20 mg numune kullanılır. Numune doğası gereği uçucu ise, numunenin ağırlığı 50-100 mg olmalıdır. Çoğu TGA cihazının genellikle, 10 mg'lık bir numune maddesinin %0.25'ine eşit olan 0.025 mg'lık temel sapma değerine sahip olduğu dikkate alınmalıdır. Katalizörün durumundaki değişim TGA analizi ile belirlenebilmektedir.

Avantajları:

1. Çok az numune miktarı ile her türlü katı analiz edilebilir.

2. Yüksek denge doğruluğuna, yüksek sıcaklık kontrol sistemi hassasiyetine ve atmosferik koşullara sahiptir.
3. Kullanışlı ve zaman kazandıran bir tekniktir.
4. Numune ve numune tutucu kolayca değiştirilebilir (Akash & Rehman, 2020).

2.7.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

SEM, bir malzemenin yüzey topografyası, morfolojisi, bileşimi, tanelerin yönelimi, kristalografik bilgiler vb. hakkında bilgi verir. Morfoloji şekil ve boyutu belirtirken, topografi bir nesnenin yüzey özelliklerini veya "nasıl görüldüğünü", dokusunu, düzgünlüğünü veya pürüzlülüğünü belirtir. Numune yüzeyinin diğer moleküller ile değiştirilmesinden sonra partikülde meydana gelen herhangi bir morfolojik değişiklik olup olmadığını analiz edebilmektedir. SEM, yüksek kaliteli ve 1 nm uzamsal çözünürlüğe sahip bir parçacığın ayrıntılı görsel görüntüsünü elde edebilen bir cihazdır. Bu tür aparatların büyötmeleri 300.000 kata kadar uzayabilir. SEM malzemenin yüzeyinde bulunan parçacıkların yüzey özellikleri ve dokusu, şekli, boyutu ve düzeni hakkında bilgi sağlar. Numunenin içerdığı elementlerin ve bileşiklerin türü ve bunların bağıl oranlarının yanı sıra tek kristal parçacıklardaki atomların dizilimi ve düzen dereceleri hakkında bilgi sağlanabilir.

Prensip olarak, tabanca önce elektromanyetik alanlar ve lensler boyunca dikey bir hareket yolu izleyen bir vakum içinde tutulan elektron ışını yayar. Elektron ışını, numune üzerindeki objektif mercek tarafından odaklanır. Daha sonra odaklanmış ışın, tarama jeneratörü tarafından kontrol edilen deflektör bobinlerin yardımıyla, odaklanmış ışının malzemelerin yüzeyi boyunca rasterleştirildiği numune yüzeyinin belirli bir alanını tarar. Büyötmeye, tarama deseninin boyutunu kontrol eder. Elektron ışını malzemeye çarptığında, bu çarpma çok sayıda sinyal üretir, yani numuneden elektronlar ve X-ışınları yayılır. Bu sinyaller dedektör tarafından algılanır (detektör tipine bağılı olarak) ve sinyallerden görüntülerin üretildiği sinyallere dönüştürölür. Elektron-numune etkileşiminden kaynaklanan sinyal, numuneyi oluşturan malzemelerin dış morfolojisi (doku), kimyasal bileşimi ve kristal yapısı ve oryantasyonu gibi malzeme hakkında ayrıntılı bilgi verir. Taramalı elektron mikroskopunun aynı anda daha fazla numuneye odaklanmaya izin veren büyük bir alan derinliğine sahiptir.

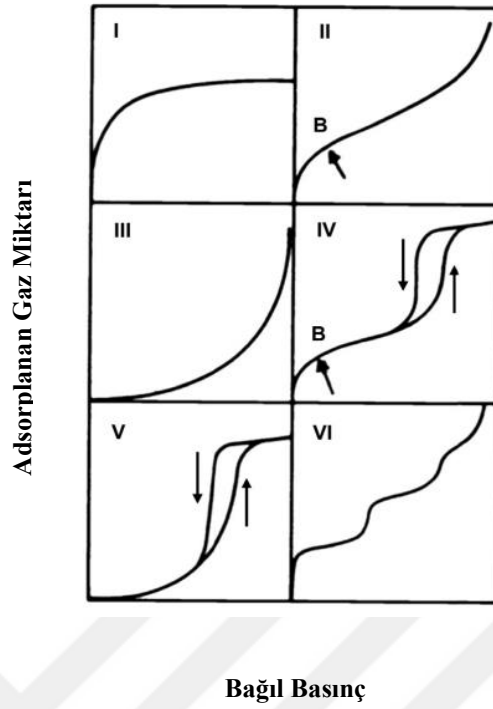
EDS dedektörü ise numune içindeki çeşitli elementlerin x-ışını karakteristiğini enerji spektrumuna ayırmaktadır. Spektrum, belirli elementin genliğini belirlemek için

EDS sistem yazılımı tarafından analiz edilir (foton enerjisi elektrik sinyallerine dönüştürülecektir). Son olarak, elementlerin kimyasal bileşim haritaları hem niteliksel hem de niceliksel olarak belirlenebilmektedir (Akhtar, Khan, Khan, & Asiri, 2019).

2.7.6. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET)

Katı katalizör malzemelerinin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları, 77 K'de gaz adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ile belirlenmektedir (Iwanow, Gärtner, Sieber, & König, 2020). Adsorpsiyon işlemi genellikle, sabit sıcaklıkta kısmi basıncının veya konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak adsorban üzerindeki adsorbat miktarını temsil eden izotermier aracılığıyla incelenir. Adsorplanan miktar, farklı malzemelerin karşılaştırılmasını sağlamak için hemen hemen her zaman adsorbanın kütlesi tarafından normalize edilir (Yurdakal, Garlisi, Özcan, Bellardita, & Palmisano, 2019). Ölçümlerden tekrarlanabilir izotermier elde etmek için, adsorbanın tanımlanmış bir sıcaklık, basınçtaki değişiklik ve artık basınç ile kontrollü bir gaz çıkışı, tüm adsorplanmış türler yüzeyden uzaklaştırmak için gereklidir. Sonuç olarak, mol/g cinsinden adsorbe edilen gaz n_a miktarının denge bağıl basıncına (p/p_0) karşı grafiği çizilerek izotermier elde edilir. Ortaya çıkan izotermier altı farklı tipte gruplandırılabilir. Tip 1 izotermier, p/p_0 eksenine içbükeydir ve n_a , $p/p_0 \rightarrow 1$ sınır değerine yaklaşır. Bu tip, nispeten küçük bir dış yüzeye sahip mikro gözenekli katılardan, örneğin aktif karbonlar veya moleküler elek zeolitlerinden oluşur. Farklı varsayımlarla izotermiere uyarlanarak yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek dağılımı ve gözenek hacminin hesaplanması için çok sayıda yöntem mevcuttur. Örneğin, gözenekli malzemelerin yüzey alanının belirlenmesi için Brunauer–Emmet–Teller (BET) yöntemi veya Langmuir yöntemi, mikro gözenekliliğin hesaplanması için Dubinin-Radushkevich denklemi ve gözenek boyutu dağılımı için Barrett –Joyner–Halenda (BJH) modeli uygulanmaktadır. Ayrıca analiz, adsorpsiyon ve desorpsiyon arasındaki histerik mezogözenekler hakkında bilgi vermektedir. Histerezisin olmaması, mezoporozenitenin olmadığını veya çok az olduğunu gösterir. BET analizi ile malzemeler gözenek boyutlarına göre; ultramikro gözenekler (<0,7 nm), mikro gözenekler (<2nm), mezo gözenekler (2-50 nm) ve makro gözenekler (50 nm) olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır (Iwanow, Gärtner, Sieber, & König, 2020).

BET yöntemi, IUPAC sınıflandırmasına göre altı farklı şekilde sınıflandırılrsa da yalnızca I, II, IV ve VI tipleri katalizör karakterizasyonlarında kullanılmaktadır. Görsel 2.5. 'de IUPAC 'a göre altı tip izoterm sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 2.5. IUPAC sınıflandırmasına göre izoterm eğrileri (Yurdakal, Garlisi, Özcan, Bellardita, & Palmisano, 2019).

Tersinir tip I izoterm, nispeten küçük dış yüzeylere sahip mikro gözenekli katılar için elde edilebilir. Sınırlayıcı alım, erişilebilir mikro gözenek hacmine bağlıdır.

Tersinir Tip II izoterm çok katmanlı adsorpsiyon sergiler ve makro gözenekli malzemeler bu tür bir davranış gösterir.

Tip III tersinir bir izoterm türüdür ve alım eğrisi tüm aralıktaki basınç oranına dışbükeydir. İzotermin karakteristik şekli, düşük su aktivitelerinde düşük nem içeriği gösterir. Yüksek su aktivitelerinde alım keskin bir şekilde artar.

Tip IV izoterm, kapiler yoğunlaşma ile mezoporların doldurulması/boşaltılmasıyla ilişkilendirilen histerezis döngüsü ile karakterize edilir. Bu tip, Tip I ve Tip II adsorpsiyon izotermelerinin bir kombinasyonuna benzemektedir.

Tip V izoterm, karakteristik S eğrisi ile bilinir ve ayrıca histerezis döngüsü gösterir. Bu izoterm tipi, farklı zeolit türleri üzerine su adsorpsiyonu için gözlenir. Bu izoterm eğrisi, polar olmayan veya zayıf polar gözenek yüzeyi üzerine adsorpsiyona atfedilen ilk yüzey için düşük adsorbsiyona sahiptir. Adsorbanın hidrofilik doğasından dolayı adsorpsiyonda ani bir artışla mikro gözeneklerin yoğunlaşmış su ile dolmasına izin

vererek fark edilebilir. Daha sonra, bir eşik adsorpsiyon elde edildikten sonra alım artışı azalır.

Tip VI izotermi, Tip II'ye benzer şekilde, tek tip gözeneksiz bir yüzey üzerinde çok katmanlı adsorpsiyon sergiler, ancak bu tipte adsorpsiyon adım adım gerçekleşir (Muttakin, Mitra, Thu, Ito, & Saha, 2018).

2.8. Çalışmanın Amacı

Tez çalışması kapsamında metal heteropoli asit nano katalizörler ve belirli yükleme yüzdelerinde (%20, %30, %40) M-HPA'nın SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine yüklenerek katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi ve solketal sentezindeki gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde metal-heteropoli asit nano katalizörleri sentezlenerek solketal sentezindeki gliserol dönüşümü ve solketal seçicilikleri üzerindeki aktiviteleri incelenmiştir. Bu amaçla metal-tungstofosforik asit, metal-tungstosilik asit ve metal-molibdofosforik asit nano katalizörleri (M-TPA, M-TSA ve M-MPA) sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları (XRF, FT-IR, piridin adsorpsiyonu ile FT-IR, XRD, TGA, SEM, BET) yapılmıştır. Sentezlenen katalizörler ile solketal sentezi gerçekleştirilerek en yüksek gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliğini sağlayan en aktif katalizör belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde SBA-15 ve SBA-16 destek malzemeleri sentezlenmiştir. En aktif metal-heteropoli asit nano katalizör belirlenen yükleme yüzdelerinde (%20, %30, %40) SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine yüklenerek katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları (XRF, FT-IR, XRD, TGA, SEM, BET) yapılmıştır. Belirli yükleme yüzdelerinde M-HPA yüklenen SBA-15 ve SBA-16 destek malzemeleri ile solketal sentezi gerçekleştirilerek en yüksek gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliğini sağlayan en aktif katalizör belirlenmiştir. En aktif katalizör ile reaksiyonun parametre çalışmaları gerçekleştirilerek optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Katalizörün yeniden kullanılabilirliği çalışmaları gerçekleştirilerek katalizörün katalitik aktivitesi test edilmiştir. Yeniden kullanılan katalizörün karakterizasyon çalışmaları (XRD, SEM, BET) yapılmıştır.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonları metal, heteropoli ve SBA-15/SBA-16 destekli katalizörler olarak üç grupta incelenmiştir. Tablo 3.1. 'de metal katalizörler ile solketal sentezinin literatür araştırması sonucu bulguları verilmiştir.

Tablo 3.1. Solketal sentezi için metal katalizörler ile ilgili literatür araştırması

Katalizör	Gliserol dönüşüm (%)	Solketal seçicilik (%)	Reaksiyon koşulları	Kaynak
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	98	97	G:A 1:20, ağı. %3 kat. 25°C, 1 sa.	(da Silva & Rodrigues, 2020).
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	32	86	G:A 1:20, ağı. %3 kat. 25°C, 1 sa.	(da Silva & Rodrigues, 2020)
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	97	96	G:A 1:20, ağı. %3 kat. 25°C, 1 sa.	(da Silva & Rodrigues, 2020)
Cu-mor	95	98	G:A 1:3, 50 mg kat. 25°C, 2 sa.	(Priya, Selvakannan, Chary, Kantam, & Bhargava, 2017).
TiO ₂ -1SiO ₂	95	90	G:A 1:4, 2,2g kat. 70°C, 3 sa.	(Fan, ve diğerleri, 2012).

Solketal sentezinde kullanılan metal katalizörler incelendiğinde yüksek gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği elde edilmiştir. Tablo 3.1.' de gerçekleştirilen reaksiyonlar değerlendirildiğinde, Silva ve arkadaşları çalışmalarında, solketal üretmek için birkaç ticari geçiş metali tuzu olan Fe(NO₃)₃.9H₂O, Al(NO₃)₃.9H₂O ve Cu(NO₃)₂.3H₂O katalizörleri ile reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon bir geri akış soğutucu ile donatılmış 25 mL'lik üç boyunlu bir cam reaktörde, gliserol (850,0 mg; 9,23 mmol) ve aseton (13.7 mL, 185 mmol) oranlarında gerçekleştirilmiştir. Manyetik olarak karıştırıldıktan ve reaksiyon sıcaklığına (363 K) ısıtıldıktan sonra, çözeltiye yeterli katalizör (yaklaşık %0,30 mol) ilave edilmiş ve reaksiyon başlatılmıştır. Fe(NO₃)₃.9H₂O 'nun, düşük konsantrasyonlarda bile Al(NO₃)₃.9H₂O 'dan daha aktif bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır. Fe(NO₃)₃.9H₂O 'nun Lewis asitliğinin yüksek oluşu, bu üstün aktiviteyi açıklayabilir. Katalizör konsantrasyonuna bakılmaksızın, tüm reaksiyonlar 30 dakikaya kadar maksimum dönüşüme ulaşmış daha sonra neredeyse sabit kalmışlardır. Sadece %0,025 mol'den düşük katalizör konsantrasyonlarında %90'dan daha düşük dönüşümler elde edilmiştir. Fe(NO₃)₃.9H₂O 'nun çok aktif bir katalizör olduğu kanıtlanmıştır. Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu aralarında en yüksek katalitik aktivite ve yaklaşık 30

dakikada %95 solketal seçiciliğini veren etkili bir katalizör olmuştur. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ katalizörü, ticari olarak temin edilebilen aşındırıcı olmayan ve suya toleranslı Lewis asidi katalizörüdür. Reaksiyon tamamlandıktan sonra katalizörü geri dönüştürmek için basit bir sıvı-sıvı ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun bitiminden sonra fazla aseton, indirgenmiş basınç altında çıkarılmıştır. Daha sonra kalan sıvıya 10 mL su ilave edilmiş ve karışım üç kez etil asetat ile ekstre edilmiştir. Sulu faz ısıtılmış ve neredeyse kuruyana kadar buharlaştırılmış ve sonra oda koşullarında kurutulmuştur. Elde edilen katı 373 K'de bir fırında kurutularak, tartılmış ve başka bir katalitik çalışmada yeniden kullanılmıştır. Gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda, solketal sentezinde metal katalizörlerin yüksek gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği için çok iyi bir katalizör olduğu görülmektedir. Katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin mümkün olması da daha az kimyasal kullanımı ile çevre kirliliğinin de önüne geçebilmek için oldukça avantajlı bir özelliktir (da Silva & Rodrigues, 2020).

Priya ve arkadaşları çalışmalarında, ısıtma yöntemi olarak mikrodalga ışıınımı ile yenilenebilir gliserol asetalizasyonundan solketal elde etmişlerdir. Geçiş metal iyonu Cu mordenit katı asit katalizörleri (Cu-Mordenite) ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanarak reaksiyondaki aktivitelerini incelemişlerdir. Bakır iyonu ile modifiye edilmiş mordenit ile 1:3 gliserol/aseton molar oranında, 100 °C, 500W mikrodalga gücü ile gerçekleştirilen reaksiyon %95 gliserol dönüşümü ve %98 solketal seçicilik sergilemiştir. Gliserolün aseton ile Cu-Mor katalizörüne göre asetalizasyonu üzerindeki etkisini değerlendirmek için mikrodalgada reaksiyon sıcaklığını 40 °C'den 120 °C'ye arttırarak farklı deneyler gerçekleştirilmiş ve gliserol dönüşümü sıcaklıkla artarak 100 °C'de maksimuma (%95) ulaşmıştır. Gliserol asetalizasyonu için gerekli olan optimum gliserol:aseton molar oranını tespit etmek için 100 °C'de 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 gibi çeşitli oranlarda gliserol:aseton kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Gliserol dönüşümünün ve solketal seçiciliğinin, gliserol:aseton molar oranının 1:1'den 1:3'e çıkarılmasıyla kademeli olarak arttığını açıkça göstermektedir. Bununla birlikte, gliserolün asetona molar oranı 1:3'ten 1:4'e yükseldiğinde, solketal seçicilikte daha fazla artış olmamıştır ve gliserol dönüşümünde hafif bir düşüş fark edilmiştir. Gliserol asetalizasyonu, 100 °C'de 100 ila 600 W arasında değişen mikrodalga gücü ve 1:3 gliserol/aseton molar oranı kullanılarak sistematik olarak incelenmiştir. Mikrodalga gücünün 100 W'dan 600 W'a yükselmesiyle gliserol dönüşümünde gözle görülür bir artış gözlenmiştir. Katalizör miktarının gliserolün asetalizasyonu sırasında gliserol dönüşümü ve solketal seçicilik üzerindeki etkisi,

katalizör miktarı 20 mg'dan 60 mg'a arttırarak incelenmiştir. 20 mg'dan 40 mg'a artışla birlikte sırasıyla %90'dan %95'e ve %92'den %98'e yükselmiştir. Bu nedenle 40 mg katalizör, reaksiyon için optimum miktar olarak kabul edilmiştir. Reaksiyon, 5 dakikadan 20 dakikaya kadar farklı reaksiyon sürelerinde izlenmiş ve reaksiyon süresinin 15 dakikaya çıkarılmasıyla, maksimum gliserol dönüşümü (%95) ve solketal seçicilik (%98) elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin 20 dakika daha fazla artması, aktivitede önemli bir artışa neden olmamıştır. Bu nedenle 15 dakika, mevcut çalışmada optimum reaksiyon süresi olarak kabul edilmiştir. Cu-Mordenite katalizörü dört reaksiyon döngüsünde de iyi geri dönüştürülebilirlik göstermiştir (Priya, Selvakannan, Chary, Kantam, & Bhargava, 2017).

Fan ve arkadaşları, belirli molar oranlarda sentezledikleri $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörleri ile kesikli bir sistemde gliserolün aseton ile ketalizasyon deneylerini gerçekleştirerek reaksiyon için uygun parametre koşullarını araştırmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda 550 °C'de kalsine edilmiş $\text{TiO}_2\text{-1SiO}_2$ katalizörleri ile reaksiyonun optimum koşulları için reaksiyon süresi deneyleri gerçekleştirilmiştir. 100 g gliserol başına 1:4 (G:A) molar oranında, 2,2 g katalizör ile 70 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonda gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliğinin arttığı görülmüştür. Katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi sabit tutularak molar oranın etkisi araştırıldığında artan molar oranın dönüşümü arttırdığını ancak fazla aseton miktarının dönüşümü bir miktardan sonra olumsuz etkilediği görülmüştür. Bunun sebebinin fazla asetonun katalizör konsantrasyonundaki azalmaya etkisi olabileceğinden dolayı olduğu bildirilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça dönüşümün de arttığı gözlenmiştir. 100 g gliserol başına 2.2 g katalizör miktarı, 1:4 molar oran ve reaksiyon süresi 3 saat olan reaksiyon koşullarında, reaksiyon sıcaklığının aseton ile gliserol ketalizasyonuna etkisi incelendiğinde gliserol dönüşümünün ve seçiciliğin reaksiyon sıcaklığındaki artışla neredeyse %95'in üzerine doğrusal bir artış sergilediğini göstermektedir. Sıcaklık artışının gliserol dönüşümü için faydalı olduğu belirlense de asetonun uçması sebebi ile çok yüksek sıcaklıkların elverişsiz olduğu saptanmıştır. Optimum koşullar altında, gliserol dönüşümü %95 ve solketal seçiciliği %90 olarak bulunmuştur (Fan, ve diğerleri, 2012).

Solketal sentezinde kullanılan heterepoli asitler ile yapılan çalışmalar araştırılmış ve Tablo 3.2. 'de verilmiştir.

Tablo 3.2. *Solketal sentezi için kullanılan heteropoli asitler ile ilgili literatür araştırması*

Katalizör	Gliserol dönüşüm(%)	Solketal seçicilik(%)	Reaksiyon koşulları	Kaynak
PW_S (silikaya desteklenmiş tungstofosforik asit)	98	99	4g gl., 30g ac., 0,2g kat. 70°C	(Ferreira, Fonseca, Ramos, J.Vital, & J.E.Castanheiro, 2010).
SW_S (silikaya desteklenmiş tungstosilik asit)	98	99	4g gl., 30g ac., 0,2g kat. 70°C	(Ferreira, Fonseca, Ramos, J.Vital, & J.E.Castanheiro, 2010).
PMo_S (silikaya desteklenmiş molibdofosforik asit)	97	99	4g gl., 30g ac., 0,2g kat. 70°C	(Ferreira, Fonseca, Ramos, J.Vital, & J.E.Castanheiro, 2010).
SiMo_S (silikaya desteklenmiş molibdosilik asit)	97	98	4g gl., 30g ac., 0,2g kat. 70°C	(Ferreira, Fonseca, Ramos, J.Vital, & J.E.Castanheiro, 2010)
Sn ₂ SiW ₁₂ O ₄₀	-	98	25°C 4 sa.	(da Silva, Teixeira, Chaves, & Siqueira, 2020).
Fe _{4/3} SiW ₁₂ O ₄₀	99	98	Gl. 9,2mmol, Ac. 184,6mmol 25°C 1 sa.	(da Silva & Rodrigues, 2020).
HR/Y-W20	100	97,87	(G/A) 1:20, %10 kat. 40°C 2 sa.	(Talebian-Kiakalaieh & Tarighi, 2019).

Tablo 3.2. incelendiğinde destekli heteropoli asitlerde yüksek verim ve seçicilik elde edildiği görülmektedir. Literatürdeki solketal sentezinde kullanılan heteropoli asit katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyon koşulları, gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği incelendiğinde; Ferreira ve arkadaşlarının çalışmalarında, silika ile desteklenmiş heteropoliasit katalizör olan tungstofosforik asit (PW), tungstosilik asit (SiW), molibdofosforik asit (PMo) ve molibdosilik asit (SiMo) katalizörlerini sentezleyerek gliserolün ketalizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Katalitik aktivitenin PW_S>SiW_S> PMo_S> SiMo_S serilerinde azaldığını gözlemişlerdir. Gliserolün %97-98 civarında dönüştüğünü ve solketal seçiciliğini yaklaşık %99 olarak bulmuşlardır. Reaksiyon 70 °C ‘de, gliserol-aseton molar oranı 1:6, 0,2 g katalizör ile gerçekleşmiştir. Katalizör yüklemesi, gliserolün asetona molar oranı ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin gliserol asetalizasyonu üzerindeki PW_S katalizörü üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı 40 °C ile 70 °C arasında değişirken, gliserol: aseton molar oranı ve katalizör miktarı sabit tutulmuştur. Gliserol dönüşümünün sıcaklıkla biraz arttığı gözlenmiştir. Gliserol/aseton oranı, 1:3, 1:6 ve 1:12 oranlarını kullanarak değiştirilmiştir. Molar oran attırça dönüşüme daha kısa sürede ulaşılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen yüksek gliserol dönüşümü ve solketal verimi katalizörün güçlü asitliğinin bir sonucu olduğu düşünülmüştür. Aynı katalizör tekrar kullanılarak ard arda dört kez denenmiş ve katalizörün %10-13 civarında aktivitesini kaybettiği görülmüştür. Bu sonuçta katalizörün iyi katalitik kararlılığını göstermiştir. Deneyler sonucunda solketal sentezinde en etkili katalizörün tungstofosforik asit oduğu görülmüştür (Ferreira, Fonseca, Ramos, J.Vital, & J.E.Castanheiro, 2010).

Silva ve arkadaşları gerçekleştirdikleri iki farklı çalışmalarda, Demir (III) silikotungstat ve Kalay (II) silikotungstat katalizörünü sentezlemişlerdir. Demir (III) silikotungstat katalizörüyle gerçekleştiren reaksiyonda, yaklaşık 1 saat reaksiyon süresinde, oda sıcaklığında gliserol-aseton molar oranı 1:20, %0,30 katalizör ile aseton ile gliserol ketalizasyonunda yüksek bir solketal verimi elde etmişlerdir. Gliserol dönüşümünü %99 ve solketal seçiciliğini yaklaşık %99 olarak bulmuşlardır. Gliserol-aseton molar oranı, katalizör yükü etkileri gibi ana reaksiyon parametreler denenmiştir. $\text{Fe}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ katalizörünün yüksek aktivitesinin asitliğinin yüksekliğine bağlanmıştır. Katalizörün yeniden kullanılabilirliği denenmiş ve çözünebilir olmasına rağmen, demir (III) silikotungstat katalizörü, aktivite ve seçicilik kaybı olmadan yeniden kullanılmıştır. Kalay (II) silikotungstat katalizöründe ise, reaksiyon 1:4 gliserol:aseton molar oranında, 1 saat ve 298K'de gerçekleştirilmiştir. Gliserol:aseton molar oranının dönüşüme etkisi incelenmiş ve 1:4-1:16 molar oranlarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Molar oran arttıkça dönüşüm arttığı gözlenmiştir. Gliserol asetalizasyonu tersine çevrilebilir bir reaksiyon olduğundan, aseton yükündeki bir artış dengeyi ürünlere doğru kaydırmış ve reaksiyonların hem başlangıç hızını hem de son dönüşümünü arttırmıştır. Yüksek gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği elde edilmiştir. $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Fe}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ tuzları hem Lewis ve Brønsted asit katalizörleridir. Heteropoli asit Brønsted asit bölgelerini metal katyonları ise Lewis asit bölgelerini güçlendirir. Solketal sentezi biyodizel yan ürünü olan gliserolün yeni bir kimyasal olarak değerlendirilebilmesi için oldukça önemlidir (da Silva, Teixeira, Chaves, & Siqueira, 2020); (da Silva & Rodrigues, 2020).

Kiakalaieh ve arkadaşlarının çalışmalarında, hiyerarşik zeolit destekli heteropoli asit katalizörleri sentezleyerek gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunu

gerçekleştirmişlerdir. Heteropoli asit olarak 12-tungstofosforik asit kullanılmıştır. Deneyler 1:10 (G:A) molar oranında, %10 katalizör varlığında 40 °C'de 2 saatte sabit reaksiyon koşullarında incelenmiştir. Bu çalışmada ham gliserol (%85) kullanıldığından gliserolün sistemin viskozitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğu bilindiği için aseton ve katalizör ile teması göz önünde bulundurularak yüksek molar oranda deneyler gerçekleştirilmiştir. Gliserol dönüşümünü %100 ve solketal verimini yaklaşık %97,87 olarak bulmuşlardır. Reaksiyon parametreleri incelenerek parametrelerin gliserol dönüşümü ve solketal seçicilikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. 1, 5, 15 ve 20 molar oranları (G:A), 20, 30, 40, 50 ve 60 °C reaksiyon sıcaklıkları, 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika reaksiyon süresi ve ağırlıkça %0,5, %5, %10, %15 ve %20 katalizör miktarı deney parametreleri olarak reaksiyonlarda incelenerek optimum reaksiyon koşullarının bulunması hedeflenmiştir. 40°C ve 90 dakikanın üzerindeki reaksiyon sıcaklığı ve süresi artışının, solketal verimi düşürdüğü gözlemlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışın yalnızca başlangıç reaksiyon hızını etki ederek solketal verimi üzerinde bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Molar oran ve sıcaklığın artması ile solketal veriminin düştüğü gözlenmiştir. 40 °C 'in üstündeki sıcaklıklarda gliserol sıvı fazdayken aseton buhar faza geçerek sıvı gliserol moleküllerinin buharlaşmış aseton molekülleri ile etkileşimi katalizör yüzeyinde azaldığından dolayı solketal veriminde düşüşe sebep olmuştur. Bu sebeple düşük sıcaklığın solketal verimini arttırmak için en iyi seçim olacak belirlenmiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik çalışmaları yapılarak katalizör dört kez reaksiyonda denenmiştir. Her reaksiyondan sonra katalizör, reaksiyon karışımından ayrılarak 10 ml metanol ve su ile yıkanmış ve 110 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. 4 kez katalizör denemesi sonucunda katalizörün aktifliğinde önemli ölçüde bir düşme gözlemlenmemiştir (Talebian-Kiakalaieh & Tarighi, 2019).

Solketal sentezinde kullanılan SBA-15 ve SBA-16 destek malzemeleri için yapılan çalışmalar araştırılmış ve Tablo 3.3.'te verilmiştir.

Tablo 3.3. *Solketal sentezinde kullanılan SBA-15 ve SBA-16 destek malzemeleri ile ilgili literatür araştırması*

Katalizör	Gliserol dönüşüm (%)	Solketal seçicilik (%)	Reaksiyon Koşulları	Kaynak
Nb-SBA-15	95	100	(G/A) 1:3, 100 mg kat. 25°C 1 sa.	(Ammaji, Rao, & Chary, 2018).
%40 MoPO/SBA-15	100	98	(G/A) 1:3, 25-100 mg kat. 25°C 1 sa	(Gadamsetti, Rajan, Rao, & Chary, 2015).
Al-SBA-15	75	99	1 mmol gl., 1 mmol Ac. %0,1 kat. 100 °C,8 sa.	(Gonzalez-Arellano, Arancon, & Luque, 2014)
Fe/Al -SBA-15	58	99	1 mmol gl., 1 mmol Ac., 100 °C,8 sa	(Gonzalez-Arellano, Deb, & Luque, 2014).
NbSBA-16-373-24	85	-	303K 20-40 dk.	(Feliczak-Guzik & Nowak, 2019).

Ammaji ve arkadaşları çalışmalarında, kesikli bir reaktörde Zr,Ti,Nb ve Al metallerini SBA-15 destek malzemesine yükleyerek gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonlarındaki aktivitelerini incelemişlerdir. Reaksiyon oda sıcaklığında atmosferik basınç altında 25ml'lik reaktörde 1:3 (G:A) molar oranında 100 mg katalizör varlığında 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda saf SBA-15 destek malzemesi %10 gliserol dönüşümü ve %55 solketal seçiciliği elde edilmiştir. Nb-SBA-15 ve Zr-SBA-15 katalizörlerinden, Ti ve Al yüklü SBA-15 katalizörlerine kıyasla daha yüksek gliserol dönüşümü elde edilmiştir. Bunun sebebinin Nb-SBA-15 ve Zr-SBA-15 katalizörlerinin daha yüksek yüzey alanı ve asit miktarlarından kaynaklandığı vurgulanmıştır. Tüm katalizörlere kıyasla Nb-SBA-15 katalizörü %95 gliserol dönüşümü ve %100 solketal seçiciliği ile en yüksek aktiviteyi göstermiştir. SBA-15 destek malzemesinin metal içeren katalizörlere kıyasla daha az asidik olmasından dolayı gliserolün ketalizasyon reaksiyonunda daha az aktivite göstermiştir. Reaksiyonun optimum koşullarının belirlenebilmesi amacı ile parametre deneyleri yapılmıştır. Molar oranlar 1:2, 1:3, ve 1:4 oranında denenmiş olup, molar oranın 1:2'den 1:3'e artması ile gliserol dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Gliserolün solketale ketalizasyonu bir denge reaksiyonu olduğu için molar oran arttıkça dönüşümün artması beklenen bir sonuçtur. Molar oranın 1:4 oranında artması ile gliserol dönüşümünde bir artış gözlenmemiştir. Bu sonuçta fazla asetonun gliserol dönüşümüne bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

Optimum katalizör miktarının belirlenebilmesi için katalizör miktarları 25-100 mg olarak reaksiyonlarda denenmiştir. Katalizör miktarı 25 mg'dan 100 mg'a yükselmesi ile gliserol dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebinin mevcut katalizörlerdeki toplam asidik bölgelerinin sayısının artışına bağlı olduğu bildirilmiştir. Gerçekleştirilen sıcaklık deneyleri sonucunda da oda sıcaklığını bu reaksiyon koşulları için en iyi sıcaklık değeri olduğu görülmüştür. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik deneyleri için katalizörler her reaksiyon sonrası santrifüj ile reaksiyon karışımından ayrılarak metanol ile yıkanmış ve 100°C'de 10 saat boyunca kurutulmuştur. Nb-SBA-15 katalizörünün 4 döngüden sonra gliserol dönüşümünün %80'e solketal seçiciliğinin ise %94'e düştüğü saptanmıştır (Ammaji, Rao, & Chary, 2018).

Gadamsetti ve arkadaşları, ağırlıkça %5-50 arasında değişen MoPO yüklemeleri ile SBA-15 üzerinde desteklenen molibden fosfat katalizörleri ile gliserolün solketal ketalizasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilen standart deneyler 0.92 g gliserol ve 0.58-1.74 g aseton ile 25-100 mg katalizör varlığında kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Gliserolün ketalizasyon deneylerinde, ağırlıkça %40 MoPO/SBA-15 katalizörünün diğer katalizörlere kıyasla daha iyi katalitik aktivite sergilediği görülerek %100 gliserol dönüşümü ve %98 solketal seçiciliği elde edilmiştir. Optimum reaksiyon koşullarının belirlenebilmesi amacı ile parametre deneyler yapılmıştır. Optimum molar oranın belirlenebilmesi için 1:1, 1:2, 1:3 molar oranlarda gliserol ağırlığınca %5 katalizör varlığında 2 saatlik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Molar oranın artması ile gliserol dönüşümün de arttığı saptanmıştır. Optimum reaksiyon süresi standart deney koşullarında incelendiğinde 60 dakika maksimum dönüşüme ulaşıldığı görülmüştür. Solketal seçiciliğinin reaksiyonun başlangıcından itibaren yüksek olması ve reaksiyon süresince sabit kalması reaksiyonun denge durumuna ulaştığını göstermektedir. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde 1., 2., 3. ve 4. döngülerdeki gliserol dönüşümü sırasıyla %100, %70, %68 ve %62 olarak bulunmuştur. Solketal'in seçiciliği her zaman %97-98 olarak sabit kalmıştır. Katalizörün Bronsted asit bölgelerindeki toplam asitlik, gliserolün ketalizasyonunun katalitik performansını etkileyen en önemli faktörlerden olduğu ve %40 MoPO/SBA-15 numunesinin katalitik aktivitesinin 4. Döngü sonunda, MoPO türlerinin sızması nedeniyle azaldığı saptanmıştır (Gadamsetti, Rajan, Rao, & Chary, 2015).

Gonzalez-Arellano ve arkadaşları Al-SBA-15 katalizörünü sentezleyerek gliserolün aseton ile ketalizasyonu reaksiyonunda katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Al-SBA-15 katalizörü ile standart deneyler 1 mmol gliserol, 1 mmol aseton, 0,1 g katalizör varlığında 100 °C’de 8 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda %75 gliserol dönüşümü ve %99 solketal seçiciliği elde edilmiştir. Katalizörü tekrar kullanılabilirliği için deneysel çalışmalar standart deney koşulları ile gerçekleştirilerek katalizörün aktifliği araştırılmıştır. Al-SBA-15 katalizörü ile gerçekleşen deneyler sonucunda 5. Döngüden sonra gliserol dönüşümünün %60’a düştüğü gözlemlenmiştir (Gonzalez-Arellano, Arancon, & Luque, 2014).

Gonzalez-Arellano ve arkadaşları diğer bir çalışmada Fe/Al -SBA-15 ve Al-SBA-15 katalizörleri ile gliserolün aseton ile ketalizasyonu reaksiyonunda katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Fe/Al -SBA-15 ve Al-SBA-15 katalizörleri ile deneyler 1 mmol gliserol, 1 mmol aseton ile farklı katalizör miktarlarında 100 °C’de 8 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Fe/Al -SBA-15 katalizörü ile 1/50 (gliserol/katalizör (mg/mmol)) katalizör miktarı yapılan deneylerde gliserol dönüşümü %51, 1/100 (gliserol/katalizör (mg/mmol)) katalizör miktarı ile yapılan deneylerde ise %58 gliserol dönüşümü elde edilmiştir. Solketal seçiciliği iki katalizör miktarında da %99 olarak sabit kalmıştır. Al-SBA-15 katalizörü ile 1/50 (gliserol/katalizör (mg/mmol)) katalizör miktarı yapılan deneylerde ise %6 gliserol dönüşümü ve %99 solketal seçiciliği elde edilmiştir. Fe/Al -SBA-15 katalizörü ile katalizörün tekrar kullanılabilirlik testleri gerçekleştirildiğinde 5 döngü boyunca gliserol dönüşüm ve seçiciliğinin sabit kaldığı görülmüştür. Katalizör uzun süreli kullanımını kanıtlamıştır (Gonzalez-Arellano, Deb, & Luque, 2014).

Feliczak-Guzik ve arkadaşları, mezo gözenekli SBA-16 destek malzemesine Nb yüklemesi yapılarak farklı Si/Nb molar oranlarında sentezleyerek gliserolün ketalizasyonundaki katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Gliserolün aseton ile ketalizasyon deneyleri geleneksel ısıtma yöntemi ve mikrodalga ısıtma yöntemi uygulanarak iki farklı reaktörde sentezlenerek en uygun sistem belirlenmiştir. Geleneksel yöntemde, standart deneyler manyetik karıştırıcı ile ve 323 K’de 24 saat süren reaksiyon boyunca elektrikli ısıtma ile reaktörde gerçekleştirilmiştir. 0,05 g (50 mg) katalizör varlığında 0,02 mol dm⁻³ aseton ve 25 ml gliserol 500 rpm ‘de karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. 1 ila 24 saat (sırasıyla 1 saat, 5 saat, 24 saat) arasında bir reaksiyon süresinden sonra numuneler alındı. Reaksiyon ürünleri, reaktör açılmadan bir septum içinden şırınga ile çekilmiş ve 1, 5 ve 24 saat aralıklarında örnekler alınarak analizleri

yapılmıştır. Mikrodalga radyasyonu kullanılarak gliserolün ketalizasyonu deneylerinde ise gliserol ve aseton karışımı reaktöre aktararak 303 K’de 20, 30 ve 40 dakika boyunca karıştırılarak analizleri yapılmıştır. Mikrodalga radyasyonunun uygulanması, geleneksel ısıtma yöntemine kıyasla daha yüksek gliserol dönüşümü elde edilmesini ve reaksiyon süresinin kısaltılmasını sağlamıştır. NbSBA-16-373-24 katalizörü ile mikrodalga radyasyonunda gliserol dönüşümü %85 olarak bulunmuştur (Feliczak-Guzik & Nowak, 2019).



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

4.1.1. Kullanılan kimyasallar

Solketal sentezinde kullanılmak amacı ile metal-heteropoli asit nano katalizörleri, Fe-TPA yüklü SBA-15 ve SBA-16 katalizörlerinin sentezinde ve reaksiyonda kullanılan kimyasallar ile temin edildiği firmalar Tablo 4.1. 'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formül	Marka
12-Tungstosforik Asit Hidrat	$H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$	Merck
12-tungstosilik asit hidrat	$H_4SiW_{12}O_{40}.nH_2O$	Merck
12-molibdofosforik asit hidrat	$H_3PMO_{12}O_{40}.nH_2O$	TCI
Demir (III) Nitrat Nonahidrat	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	Carlo Erba Reagents
Nikel (II) Nitrat HekzahEidrat	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Carlo Erba Reagents
Bakır (II) Nitrat Trihidrat	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Carlo Erba Reagents
Kobalt (II) Nitrat Hekzahidrat	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Carlo Erba Reagents
Pluronic® P123	$C_3H_6O.C_2H_4O)_x$	Sigma Aldrich
Pluronic® F-127	$C_7H_{16}O_4$	Sigma Aldrich
%37 Hidroklorik Asit	HCl	Merck
TEOS (Tetraetil Orto Silikat)	$C_8H_{20}O_4Si$	Merck
Etanol	C_2H_6O	Merck
Metanol	CH_3OH	Merck
Aseton	C_3H_6O	Merck
Gliserol	$C_3H_8O_3$	Tekkim

4.1.2. Kullanılan cihazlar

Metal-heteropoli nano katalizörleri, Fe-TPA yüklü SBA-15 ve SBA-16 katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve solketal sentezinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar için kullanılan ekipmanlar Tablo 4.2. 'de verilmiştir.

Tablo 4.2. *Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar*

Ekipmanlar	Marka/Model
Etüv	Memmert VO 500
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	Wise Stir MSH-20A
Ultrasonik homojenizatör (sonikatör)	Bandelin Sonoplus
Hassas terazi	(Shimadzu AUX320)
Kalsinasyon fırını	Proterm Furnoces
Santrifüj	Thermo Scientific Pico 21
N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon (BET)	Micromeritics Tri Star II 3020
X-Işınları floresans spektroskopisi (XRF)	Rigaku – ZSX Primus II
X-Işınları kırınımı (XRD)	Rigaku – Rint 2200
Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	Perkin Elmer – STA 6000
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	HITACHI TM 3030 Plus
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	Shimadzu, IR-Tracer 100
Gaz Kromatografisi (GC)	HP 7890 B

4.2. Deneysel Yöntem

4.2.1. Katalizör sentezi

4.2.1.1. Metal-heteropoli asit nano katalizörlerin sentezi

0,05 M metal nitrat (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ve 0,04 M heteropoli asit (12-tungstofosforik asit, 12-tungstosilik asit, 12-molibdofosforik asit) sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Farklı hacim oranlarında hesaplanan metal nitrat çözeltileri akış ölçer ile 1 ml/dk akış hızında ultrasonik homojenizatör altında karıştırılan heteropoli asit çözeltileri üzerine eklenerek 90 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler 60 °C 'de ısıtıcıda kurutularak sonrasında metanol varlığında yıkanmıştır. Numuneler kurutularak metal-heteropoli asit nano katalizörleri elde edilmiştir.

4.2.1.2. SBA-15 sentezi

SBA-15 sentezi için; 4 g Pluronic P-123, 30 ml saf su ile 35 °C 'de 300 rpm karıştırma hızında 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Yavaş karıştırma hızında Pluronic P-123 çözdürüldükten sonra 700 rpm'de 1 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından hızı 1000 rpm'e çıkarılarak 1 saat boyunca karıştırılma işlemi tekrar edilmiştir.

Üç saatin sonunda çözeltiye 2M 125 ml HCl çözeltisi ilave edilerek 700 rpm’de 1 saat karışmaya bırakılmıştır. 9 ml TEOS çözeltiye ilave edilerek 300 rpm’ de 20 saat karışmaya bırakılmıştır. 20 saatin sonunda iki fazlı viskoz olan çözelti teflon şişelere aktararak 100 °C’de 67 saat etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan çözelti vakum altında süzülerek pH’ı 7 oluncaya kadar ultra saf su ile yıkanmıştır. pH’ı 7 olan numune 30°C’de 45 saat etüvde kurutulmuştur. 45 saat sonunda kuruyan numuneler kalsinasyon fırınında 1°C/dk ısıtma hızında 600°C ‘ye kadar ısıtılarak 5,5 saat boyunca kalsine edilmiştir (Akbay & Ölmez, 2018).

4.2.1.3. SBA-16 sentezi

SBA-16 sentezi için; 2,64 g Pluronic F-127 üzerine 30 ml saf su eklenerek 1 saat boyunca 40 °C’de 300 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye 1,5 M 136 ml HCl çözeltisi ilave edilip karıştırılma hızı 700 rpm’e çıkartılarak 1 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır. Ardından 8,75 ml TEOS çözeltinin her noktasına homojen şekilde ilave edilerek hızı 300 rpm’ de 24 saat karışmaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda iki fazlı viskoz olan çözelti teflon şişelere aktararak 80 °C’de 48 saat etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan çözelti vakum altında süzülerek pH’ı 7 oluncaya kadar ultra saf su ile yıkanmıştır. pH’ı 7 olan numune 80°C’de 12 saat etüvde kurutulmuştur. 12 saat sonunda kuruyan numuneler kalsinasyon fırınında 600°C’de 5,5 saat boyunca kalsine edilmiştir (Mohammadi, Daneshafroz, & Sheibani, 2021).

4.2.1.4. SBA-15 ve SBA-16 içerisine Fe-TPA’nın emdirilmesi

Fe-TPA (Fe-tungstofosforik asit), SBA-15 ve SBA-16 içerisine belirlenen yükleme yüzdelerinde (%20, %30, %40) emdirilmiştir. SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine ıslak emdirme yöntemi ile yüklemeler yapılmıştır.

İlk olarak belirlenen oranlarda demir nitrat nonahidrat sulu çözeltisi hazırlanarak ultrasonik homojenizatör ile çözünmesi sağlanmıştır. 1 g SBA-15 çözeltiye eklenerek belirli bir süre karıştırılmış ve 110 °C’de 2 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numuneler 500 °C’de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. İkinci aşamada ise belirlenen oranlarda 12-tungstofosforik asit sulu çözeltisi hazırlanarak ultrasonik homojenizatör ile çözünmesi sağlanmıştır. Ardından kalsine edilen numuneler 12-tungstofosforik asit çözeltisine ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çözeltiler 110 °C’de 2

saat etüvde kurutulmuştur. Kuruyan numuneler 300 °C’de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Numunelerin içerisinde kalan serbest 12-tungstofosforik asidi ayırmak amacı ile elde edilen katı metanol varlığında 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler 12 000 rpm’ de 30 dakika boyunca santrifüjlenerek 100 °C’de gece boyunca kurutulmuştur. SBA-16 destek malzemesine Fe-TPA yüklemesi için belirlenen yükleme oranlarında (%20, %30, %40) aynı prosedür uygulanmıştır (Akday & Demir, 2017).

4.2.2. Katalizör karakterizasyonu

Sentezlenen metal-heteropoli asit nano katalizörler ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ile %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin kimyasal kompozisyonlarının belirlenebilmesi için XRF, kristal boyutları ve moleküler yapılarının belirlenebilmesi için XRD, fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR/ATR, asit bölgelerinin belirlenebilmesi için piridin FT-IR/ATR, sıcaklığa karşı kütle kayıpları ve değişimlerinin görülebilmesi için TGA, yüzey morfolojisinin saptanabilmesi için SEM ve yüzey alanı için BET analizleri yapılarak sonuçlar bölümünde verilmiştir.

4.2.2.1. X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF)

Katalizörlerin kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi amacı ile X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF) analizi yapılmıştır. Analizler Rigaku ZSX Primus II marka X-ışını floresans cihazı ile 50 kV ve 50 mA cihaz koşullarında gerçekleştirilmiştir. XRF analiz sonuçları metal-heteropoli asit nano katalizörler için ağırlıkça molar oran, %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ile %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri için ağırlıkça yüzde cinsinden verilmiştir.

4.2.2.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

X-ışını kırınım desenleri, katalizörlerin kristal boyutları ve moleküler yapılarını belirlemek amacı ile Rigaku Rind XRD MiniFlex 600 cihazı kullanılarak tanımlanmıştır. XRD grafiklerini oluşturabilmek için $\text{CuK}\alpha=0,15418$ nm ışımasında, 40 kV 15 mA cihaz koşullarında metal-heteropoli asit nano katalizörler için 2θ (5° - 80°) tarama aralığında ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ile %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri için 2θ (5° - 80°) tarama aralığında, $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı ve $0,02^\circ$ tarama açısında analizler gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.3. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR/ATR)

Katalizörlerin yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek amacı ile FT-IR/ATR analizleri, Thermo-Scientific Nicolet is10 marka cihaz kullanılarak incelenmiştir. ATR ünitesine yerleştirilen katalizörlerin 649- 4000 cm^{-1} bant aralığında FT-IR/ATR analizleri yapılmıştır.

4.2.2.4. Piridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asidite belirlenmesi

Katalizörlerin yapısındaki Bronsted ve Lewis asit bölgelerini tanımlamak amacı ile piridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR /ATR analizi yapılmıştır. Piridin adsorpsiyonu için 50 mg katalizör etüvde 100 °C’de 1 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan örneklerin üzerine 0,5 ml piridin damlatılarak etüvde 120°C’de 1 saat boyunca vakum altında kurutulmuştur. Vakum altında kurutularak piridin adsorpsiyonu sağlanan örnekler desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelen katalizörler 649- 4000 cm^{-1} bant aralığında FT-IR/ATR analizleri yapılarak asit bölgeleri belirlenmiştir.

4.2.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz Ölçümleri katalizörlerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları ve değişimlerinin görülebilmesi amacı ile Perkin Elmer STA 6000 marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Termogravimetrik termal analiz ölçümleri metal-heterepoli asit katalizörleri için 30-700 °C sıcaklık aralığında, %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ile %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri için 30-800 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında 50 mL akış hızında azot gazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Katalizörlerin yüzey morfolojilerinin belirlenebilmesi amacı ile HITACHI TM 3030 Plus markalı SEM cihazı kullanılarak SE, BSE, Mix dedektörlerinde 15 kV işlem koşullarında 5k büyütme oranı ile incelenmiştir. Katalizörlerinde yüzeyindeki kimyasal bileşimleri belirleyebilmek için 5k büyütme oranında EDS (Enerji dağılım spektrometre) analizi ile 3 bölgenin ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

4.2.2.7. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi analizi (BET)

Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek boyutları ve gözenek hacimleri Micromeritics Tri Star II 3020 cihazı ile belirlenmiştir. Analizden önce metal-heteropoli asit nano katalizörler 100 °C’ de 2 saat boyunca degas işlemine, %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörleri 250°C’de 12 saat boyunca degas işlemine, %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri ise 200°C’ de 7 saat degas işlemine tabii tutulmuştur.

4.2.3. Sentezlenen katalizörlerin solketal reaksiyonunda aktivite çalışmaları

Bu çalışmanın ilk aşamasında metal-heteropoli asit nano katalizörlerin gliserolün aseton ile ketalizasyon deneylerindeki aktivitesi test edilerek en aktif katalizör seçilmiştir.

Deney su banyosu içerisine yerleştirilen 20 ml’lik kapalı cam reaktörler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 750 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı termometre ile kontrol edilmiştir. (Termocouple’ın sıcaklık kontrol etme hassasiyeti $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ’ dir.)

Ketalleşme tepkimesi için yapılan standart deneylerde, önceden ısıtılan reaktantlar cam tüp reaktörlere 9,23 mmol gliserol ile (gliserol: aseton) 1:6 molar oranında aseton ve gliserolün ağırlığınca %4 katalizör ilave edilerek deneyler başlatılmıştır. Alınacak örnek sayısı kadar reaktör hazırlanarak belirli zaman aralıklarında örnek alınmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan reaktörlere 2 ml etanol ilave edilerek çözelti karıştırılmış ve reaktörlerin içerisinden 1 ml örnek alınmıştır. Örnek alınan çözelti 13000 rpm ‘de 10 dk santrifüjlenmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünler ve reaktantların miktar analizi Gaz kromatografisi (GC) ile belirlenmiştir.

Tepkime ortamından belirli zaman aralıklarında alınan örnekler FID dedektöre sahip HP 7890 B gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Analizler için 30 m uzunluğunda 0,320 mm iç çaplı ve 0,25 μm film kalınlığı olan HP-5 kolonu kullanılmıştır. GC analizlerinde fırın için uygulanan sıcaklık programı; 70°C’de 3 dakika bekleme süresi, 10°C/dk ısıtma hızı ile 240°C’ de 3 dakika bekleme süresi şeklinde programlanmıştır. Dedektör sıcaklığı 300°C ve enjeksiyon sıcaklığı ise 230°C olarak ayarlanmıştır. Sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.

$$\% \text{ Gliserol Dönüşümü} = \frac{\text{Gliserolün Başlangıç Molü} - \text{Gliserolün Alındığı An Mol Değeri}}{\text{Gliserolün Başlangıç Molü}} \quad (4.1)$$

$$\% \text{Solketal Seçiciliği} = \frac{\text{Oluşan Solketal Molü}}{\text{Harcanan Gliserol Molü}} \quad (4.2)$$

4.2.4. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği

Katalizörün tekrar kullanılabilirliği ekonomik, çevresel ve endüstriyel kullanımı açısından oldukça önemli bir husustur. Bu sebeple yapılan deneyler sonucunda aktivitesi en yüksek olan katalizör ile katalizörün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. İlk solketal reaksiyonundan sonra katalizör 13000 rpm' de 10 dakika boyunca santrifüjlenerek reaksiyon ortamından ayrılmıştır. Ayrılan katalizör metanol ile ultrasonik homojenizatörde birkaç kez yıkandıktan sonra 100 °C' de gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulan katalizör standart deney koşullarında (1:6 molar oran, 35°C, 1 saat, %4 kat.) tekrar kullanılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği 5 kez denenmiş olup gliserol dönüşümleri incelenmiştir.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Metal-Heteropoli Asit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

5.1.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) analizi

Metal değişimli heteropoli asit nano katalizörlerinin kimyasal yapısının korunduğunu görebilmek ve stokiyometrik oranlarını göstermek amacı ile X-ışınları floresans (XRF) analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 5.1. 'de verilmiştir.

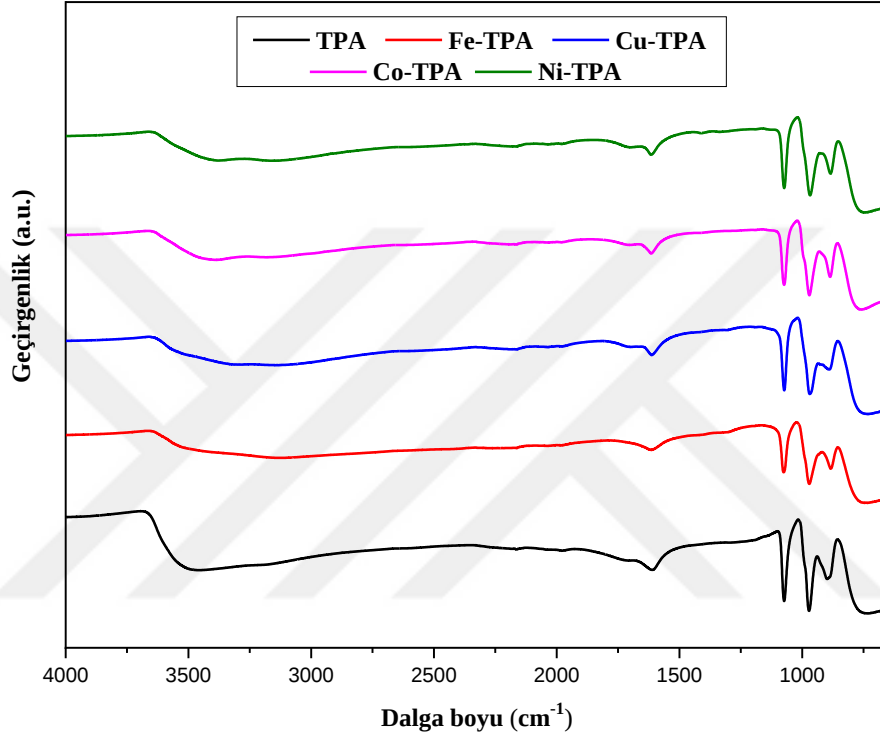
Tablo 5.1. M-HPA nano katalizörleri için X-ışınları floresans (XRF) analiz sonucu hesaplanan değerler

Teorik stokiyometrik oran			Hesaplanan stokiyometrik oran	
Katalizör	W/M	P/M	W/M	P/M
Fe ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃	12	1	11,15	0,58
Cu ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	8	0,66	11,20	0,71
Co ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	8	0,66	12,74	0,78
Ni ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	8	0,66	15,40	0,81
Fe ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	9	0,75	10,54	0,86
Cu ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₂	6	0,5	8,85	0,71
Co ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₂	6	0,5	10,43	0,83
Ni ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₂	6	0,5	9,26	0,49
Fe ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₃	12	1	11,93	0,92
Cu ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	8	0,66	11,73	0,60
Co ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₃	8	0,66	8,20	0,67
Ni ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	8	0,66	10,27	0,73

Tablo 5.1. incelendiğinde stokiyometrik W/M ve hesaplanan W/M oranlarında Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ metal iyonlarının, heteropoli asitlerin protonları (H⁺) ile tam olarak yer değiştirmedikleri gözlenerek kısmi yer değiştirdikleri saptanmıştır. Bunun sebebinin yıkama işlemi sırasında metal iyonlarının uzaklaşmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

5.1.2. Fourier kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR/ATR) analizi

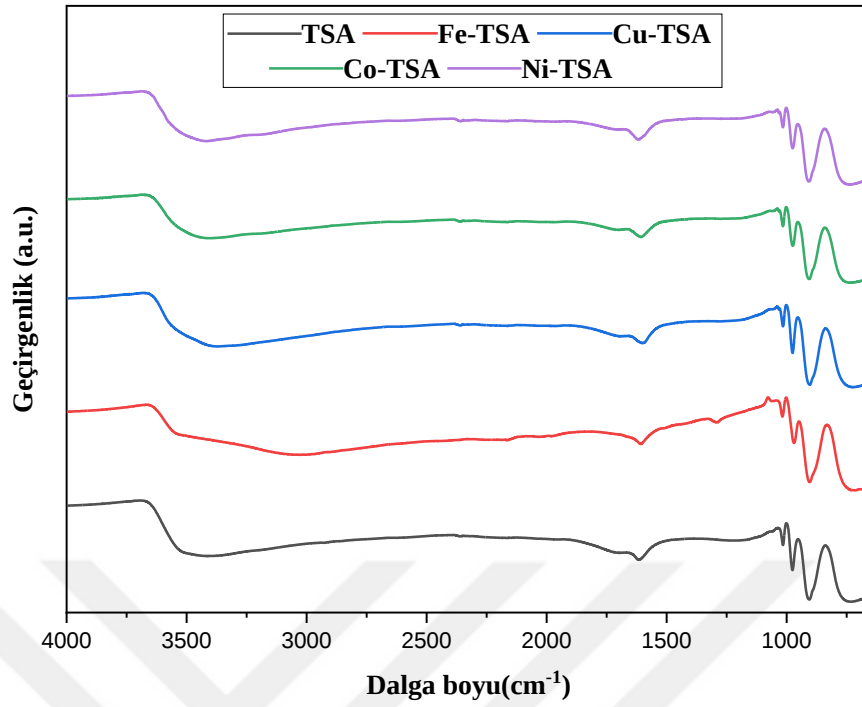
Sentezlenen metal (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) değişimli heteropoli asit nano katalizörlerinin yüzey bileşim yapı ve bağlarının belirlenebilmesi için $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 5.1. 'de belirlenen dalga boyu aralığındaki M-TPA nano katalizörlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.1. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları

Şekil 5.1. 'deki metal değişimli (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) 12-tungstofosforik asit nano katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları incelendiğinde, tungstofosforik asidin karakteristik spektrumları görülmektedir. 12- tungstofosforik asit 1075 cm^{-1} 'de P-O bağı, 971 cm^{-1} de W=O bağı, 898 ve 765 cm^{-1} de ise W-O-W bağı sergilemektedir. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonları ile yer değiştirmiş 12-tungstofosforik asit nano katalizörlerinin pikleri incelendiğinde aynı spektrum aralıklarında pikler verdiği görülmüştür (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

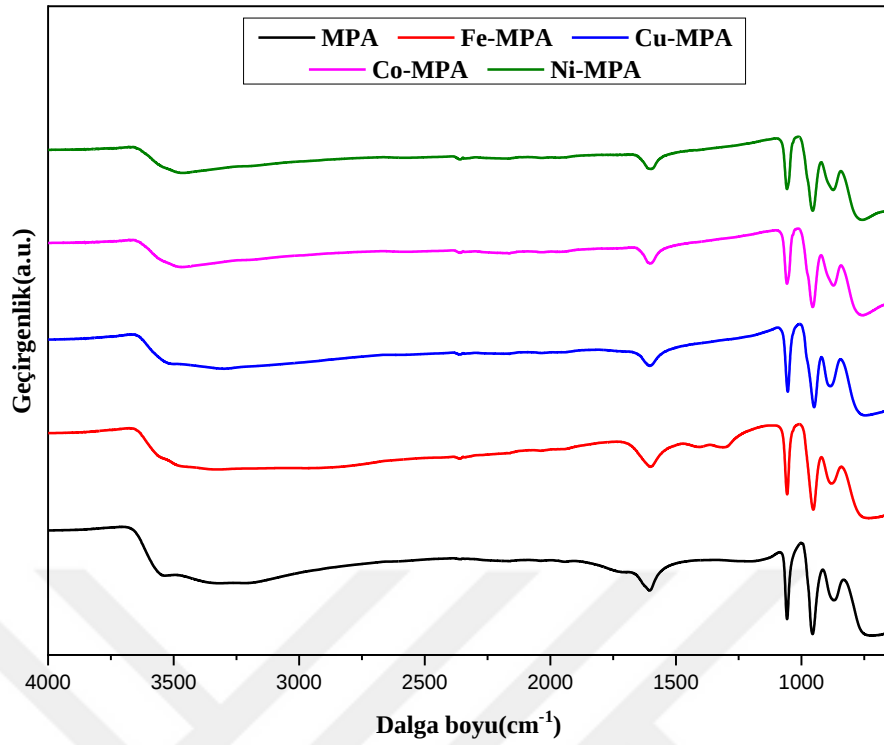
Şekil 5.2. 'de belirlenen dalga boyu aralığındaki M-TSA nano katalizörlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.2. M-TSA nano katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları

Şekil 5.2. 'deki metal değişimli (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) tungstosilik asit nano katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları incelendiğinde, tungstosilik asitin karakteristik spektrumları görülmektedir. 975 cm^{-1} 'de Si-O_a bağı, 1015 cm^{-1} 'de $\nu_{\text{as}} (\text{W}=\text{O}_d)$ bağı, 908 cm^{-1} 'de $\nu_{\text{as}} (\text{W-O}_b\text{-W})$ bağı ve 762 cm^{-1} 'de $\nu_{\text{as}} (\text{W-O}_c\text{-W})$ bağı gözlenmektedir. Oksijen atomlarında alt simgeler heteropoli anyonlarının yer değişimlerini simgelemektedir. O_a , silikon atomlarına, O_b WO_6 oktahedral iyonuna, O_c katalizör kenarlarındaki ve O_d tungsten atomlarına bağlı oksijen atomudur (da Silva & Rodrigues, 2020).

Şekil 5.3. 'de belirlenen dalga boyu aralığındaki M-MPA nano katalizörlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.3. M-MPA nano katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları

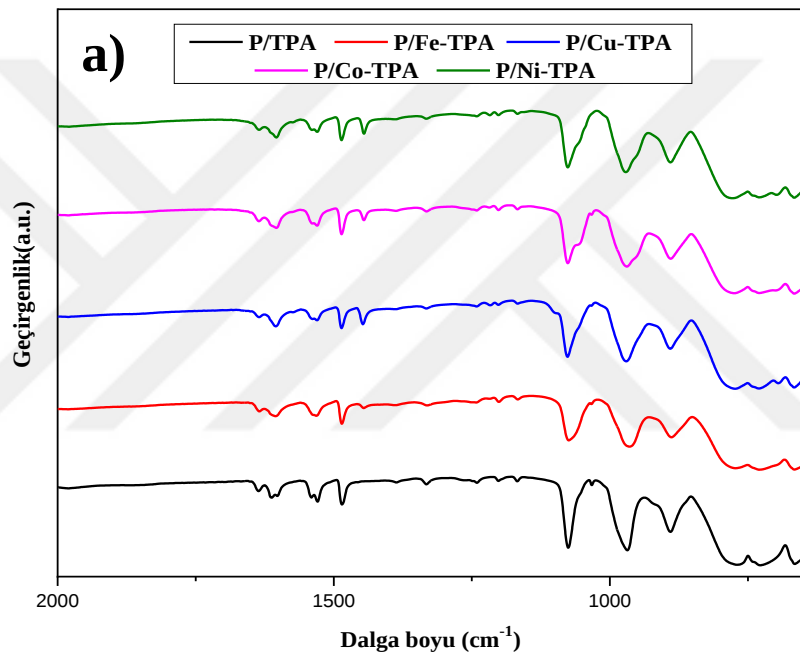
Şekil 5.3. ‘deki metal değişimli (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) molibdofosforik asit nano katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları incelendiğinde, molibdofosforik asitin karakteristik spektrumları görülmektedir. 12- molibdofosforik asit 1058 cm^{-1} ‘de P-O bağı, 956 cm^{-1} de Mo = O bağı, 886 ve 756 cm^{-1} de ise Mo-O-Mo bağı sergilemiştir. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonları ile yer değiştirmiş 12-molibdofosforik asit nano katalizörlerinin pikleri incelendiğinde aynı spektrum aralıklarında pikler verdiği görülmüştür (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

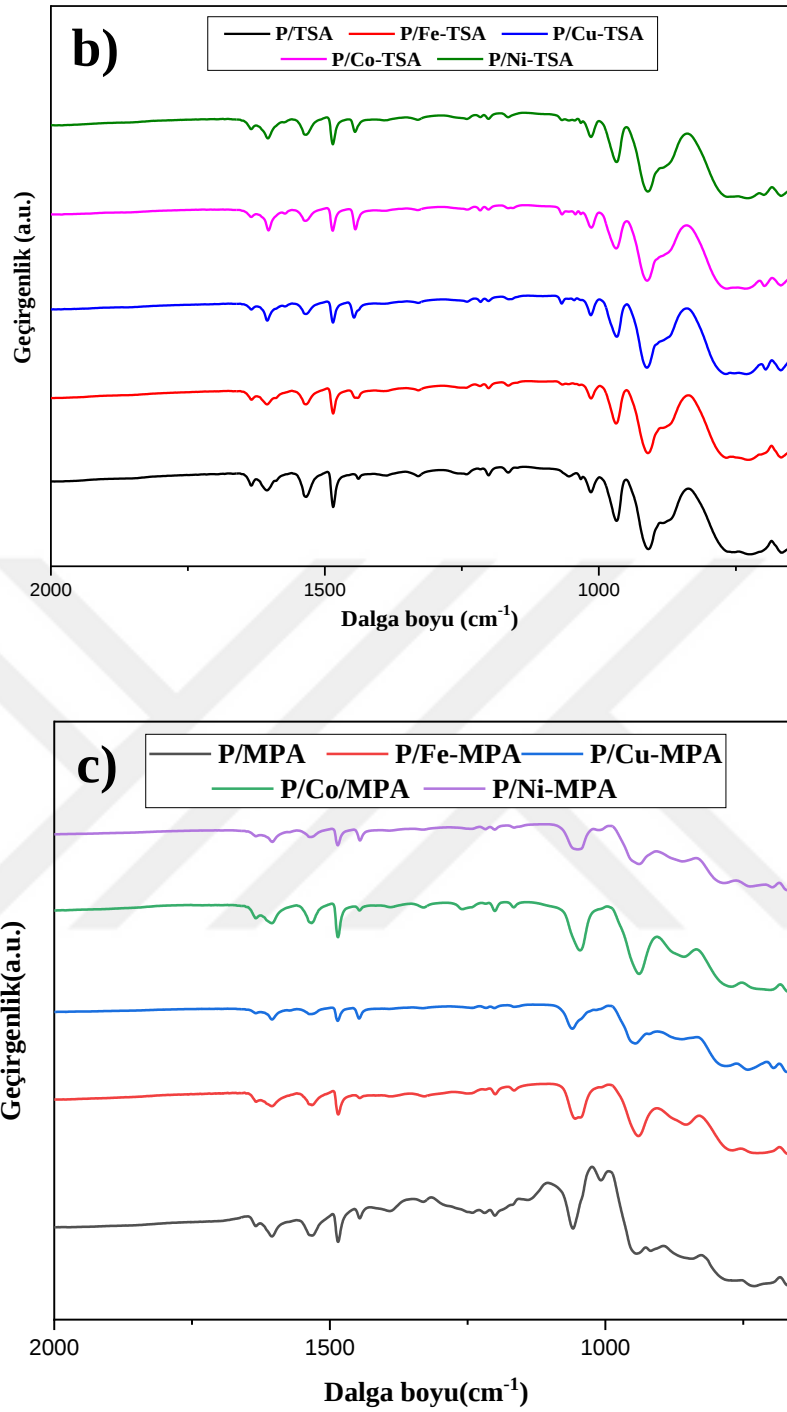
Şekil 5.1.-5.3. ‘de incelenen spektrumlarda sentezlenen metal değişimli heteropoli asit nano katalizörlerinin içerisinde metal katyonları (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ile asidik protonlarının (H^+) kısmen ya da tamamen yer değiştirdiği gözlenmektedir. FT-IR spektrumları sonucunda Keggin yapısının mevcut olduğu görülmektedir. $1620\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ ‘deki gözlenen pikler M-HPA katalizörlerindeki H_5O_2^+ katyonlarının varlığını göstermektedir (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016). Ayrıca metal-heteropoli asit tuzlarının sentezinde metal nitratlar kullanıldığı için katalizörlerde nitrat atomlarının pikleri incelendiğinde 1380 cm^{-1} ‘de nitrat atomunun karakteristik pikinin gözlenmemesi

katalizör sentezi sırasında nitrat iyonlarının uzaklaştırıldığını kanıtlamıştır (Ertaş & Akbay, 2022).

5.1.3. Piridin-Fourier kızıl ötesi spektroskopisi (piridin/FT-IR/ATR) analizi

Katalizörlerin yapısındaki Bronsted ve Lewis asit bölgelerini tanımlamak amacı ile piridin adsorpsiyonu yapılarak 2000-649 cm^{-1} bant aralığında FT-IR /ATR analizi yapılmıştır. Şekil 5.4. 'de piridin adsorpsiyonu yapılan M-HPA katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları verilmiştir.





Şekil 5.4. M-HPA nano katalizörlerinin piridin FT-IR/ATR spektrumları a) P/M-TPA b) P/M-TSA c) P/M-MPA

Şekil 5.4. incelendiğinde $1530-1540\text{ cm}^{-1}$ ve $1630-1640\text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki bantları adsorbe edilen piridin Bronsted asit bölgesini, 1440 ve 1610 cm^{-1} bölgelerindeki iki bant adsorbe edilen piridin Lewis asit bölgesinin varlığını, 1489 cm^{-1}

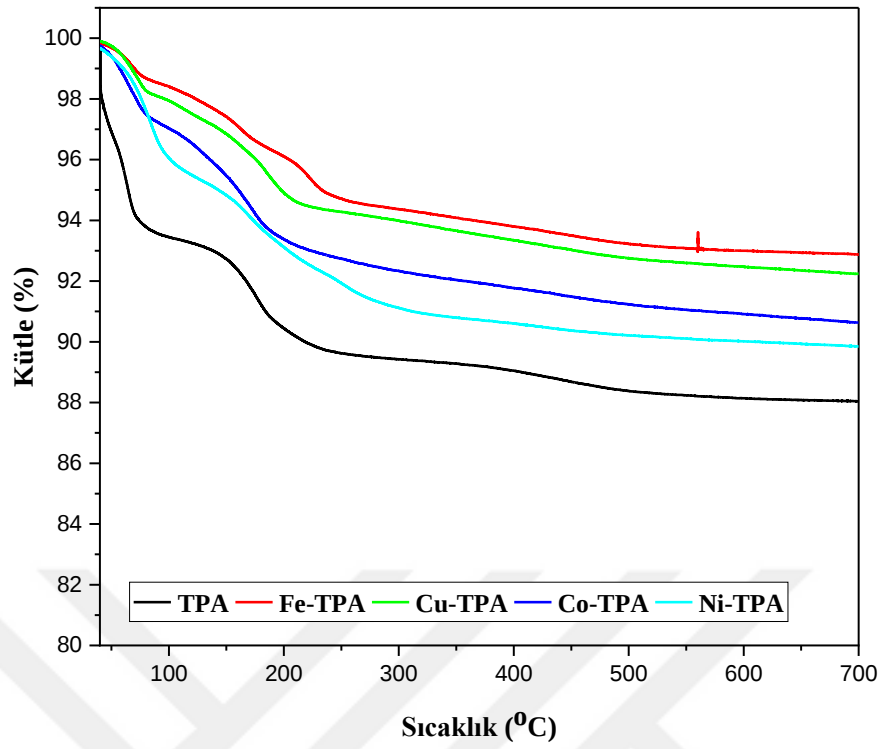
de gelen adsorpsiyon piki ise Bronsted ve Lewis asit bölgesinin ortak piridin adsorpsiyonunu göstermektedir. Heteropoli asitlerin ($H_3PW_{12}O_{40}$) protonları Bronsted asit bölgelerini temsil etmektedir. 1485,46, 1529,34, 1541,39, 1636,37 cm^{-1} 'de gözlenen pikler Bronsted asit bölgelerinde aside adsorbe edilen piridine karşılık gelmektedir (Silva, Chaves, Júlio, Rodrigues, & Bruziquesi, 2020).

M-HPA katalizörlerinde metal iyonlarının heteropoli asit protonları ile iyon değişimleri sonucunda Lewis asit bölgeleri oluşmuştur. M-HPA katalizörlerinin piridin FT-IR spektrumları incelendiğinde Bronsted ve Lewis asit bölgelerinin varlığını gösteren pikler gözlenmiştir. M-HPA katalizörlerinde 1489 cm^{-1} , 1604,5 cm^{-1} civarlarında gözlenen pikleri Lewis asit bölgesinin varlığını doğrulamaktadır.

Ayrıca genel olarak, Lewis asitleri 1442 cm^{-1} 'de güçlü bir absorpsiyon bandına sahiptir (Silva, Chaves, Júlio, Rodrigues, & Bruziquesi, 2020). M-HPA katalizörlerinde 1442 cm^{-1} dalga boyu civarlarında gözlenen pikler Lewis asit bölgesine aittir. Katalizörlerdeki Bronsted ve Lewis asit bölgelerinin varlığı piridin adsorpsiyonu ile kanıtlanmıştır.

5.1.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

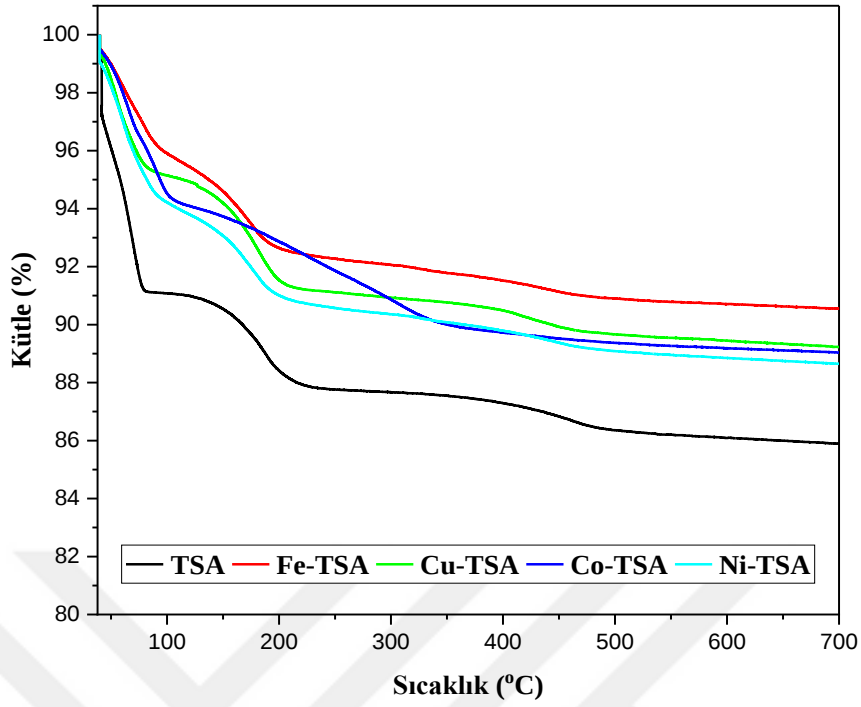
Termogravimetrik termal analiz ölçümleri metal-heterepoli asit katalizörleri için 30-700 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında 50 mL akış hızında azot gazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.5. 'te M-TPA katalizörlerinin TGA eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.5. M-TPA katalizörlerinin TGA eğrileri

Şekil 5.5. incelendiğinde M-TPA katalizörlerinde 40-100°C sıcaklık aralığında kütle kayıpları gözlenmiştir. Fe-TPA katalizöründe %1,6, Cu-TPA’da %2,1, Co-TPA’da %3, Ni-TPA’ da ise %4’lük kütle kayıpları mevcuttur. Kütle kayıpları katalizörlerdeki adsorbe edilmiş su kayıplarından dolayı meydana gelmektedir. 100-240°C sıcaklık aralığında ise Fe-TPA katalizöründe %3,35, Cu-TPA’ da %3,6, Co-TPA ‘da 4,2, Ni-TPA’ da ise %3,85 kütle kayıpları gözlenmektedir. Bu kütle kayıplarının heteropoli asit bünyesinde bulunan kristal suyun uzaklaşmasında kaynaklandığı saptanmıştır. 240-550 °C sıcaklık aralığında Fe-TPA katalizöründe %1,8, Cu-TPA’da %1,7, Co-TPA ‘da %1,8, Ni-TPA katalizöründe ise %2 oranlarında kütle kayıpları mevcuttur. Bu sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıpları 12-tungstosforik asidin WO_3 ve PO_x yapılarının yüksek sıcaklıklarda bozulmasından kaynaklanmaktadır (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

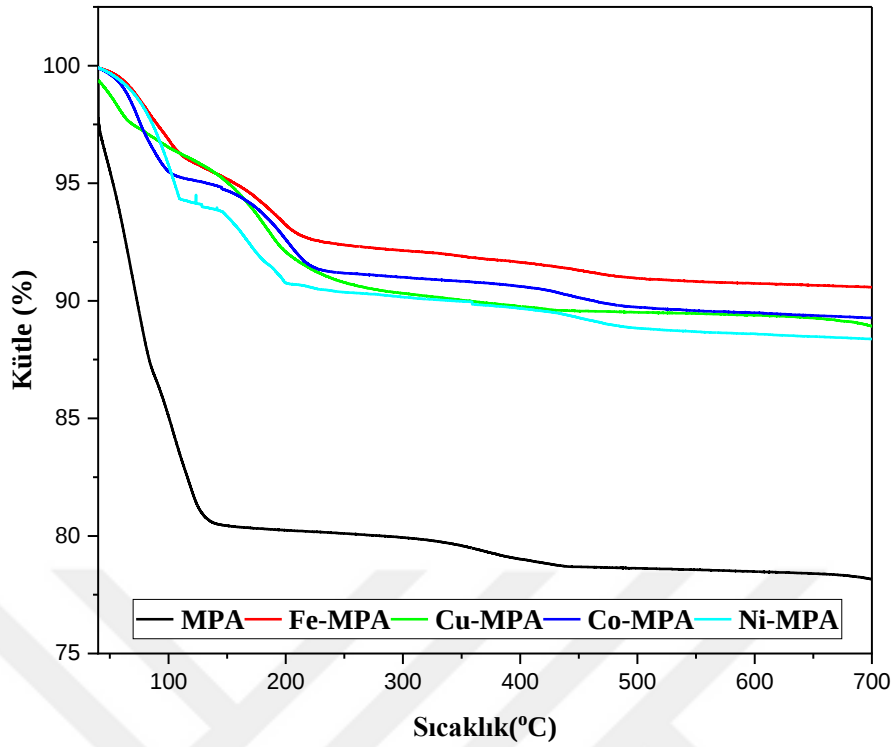
Şekil 5.6. ‘de M-TSA katalizörlerinin TGA eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.6. M-TSA katalizörlerinin TGA eğrileri

Şekil 5.6. incelendiğinde M-TSA katalizörlerinde 40-100°C sıcaklık aralığında kütle kayıpları gözlenmiştir. Fe-TSA katalizöründe %4,1, Cu-TSA’da %4,9, Co-TSA’da %5,6, Ni-TSA’ da ise %5,8 ’lik kütle kayıpları mevcuttur. Kütle kayıpları katalizörlerdeki adsorbe edilmiş su kayıplarından dolayı meydana gelmektedir. 100-200°C sıcaklık aralığında ise Fe-TSA katalizöründe %3,3 Cu-TSA’ da %3,6, Co-TSA ‘da %1,6, Ni-TSA’ da ise %4,8 kütle kayıpları gözlenmektedir. Bu kütle kayıplarının heteropoli asit bünyesinde bulunan kristal suyun uzaklaşmasında kaynaklandığı saptanmıştır. 200-550 °C sıcaklık aralığında Fe-TSA katalizöründe %1,9, Cu-TSA’da %2, Co-TSA ‘da %3,6, Ni-TSA katalizöründe ise %2,1 oranlarında kütle kayıpları mevcuttur. Bu sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıpları 12-tungsilistik asit bünyesindeki yapılarının yüksek sıcaklıklarda bozulmasından kaynaklanmaktadır (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

Şekil 5.7. ‘de M-MPA katalizörlerinin TGA eğrileri verilmiştir.



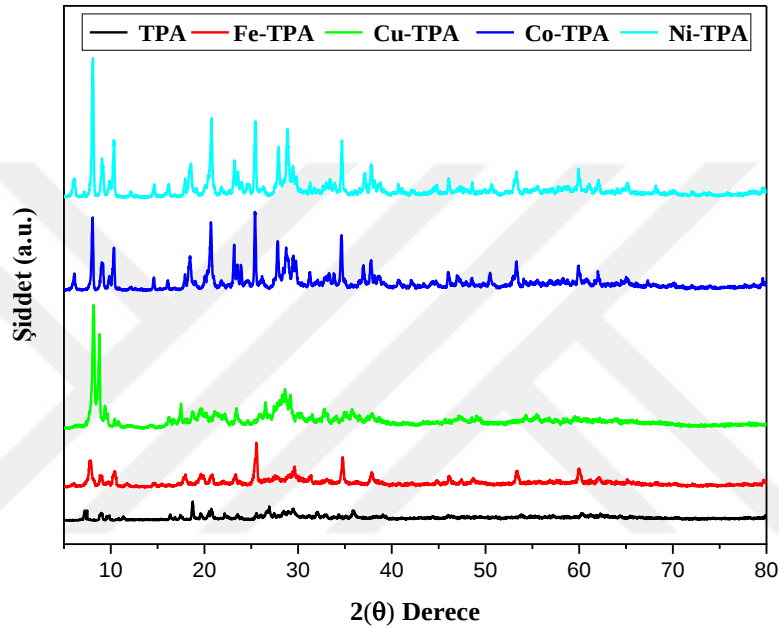
Şekil 5.7. M-MPA katalizörlerinin TGA eğrileri

Şekil 5.7. incelendiğinde M-MPA katalizörlerinde 40-100°C sıcaklık aralığında kütle kayıpları gözlenmiştir. Fe-MPA katalizöründe %3,2, Cu-MPA'da %3,5, Co-MPA'da %4,6, Ni-MPA' da ise %4,4 'lük kütle kayıpları mevcuttur. Kütle kayıpları katalizörlerdeki adsorbe edilmiş su kayıplarından dolayı meydana gelmektedir. 100-200°C sıcaklık aralığında ise Fe-MPA katalizöründe %3,7 Cu-MPA' da %4,5, Co-MPA 'da %2,9, Ni-MPA' da ise %4,9 kütle kayıpları gözlenmektedir. Bu kütle kayıplarının heteropoli asit bünyesinde bulunan kristal suyun uzaklaşmasında kaynaklandığı saptanmıştır. 200-550 °C sıcaklık aralığında Fe-MPA katalizöründe %2,3, Cu-MPA'da %3, Co-MPA 'da %3, Ni-MPA katalizöründe ise %2,1 oranlarında kütle kayıpları mevcuttur. Bu sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıpları 12-molibdofosforik asit bünyesindeki yapılarının yüksek sıcaklıklarda bozulmasından kaynaklanmaktadır (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

M-HPA katalizörlerinin TGA eğrileri, saf heteropoli asitlerden belirgin şekilde farklı olduğunu göstermiştir. M-HPA katalizörlerinde, metal katyonlarının heteropoli asit proton değişiminin termal kararlılığı iyileştirdiği sonucuna varılmıştır (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

5.1.5. X-ışını kırınım desenleri (XRD) analizi

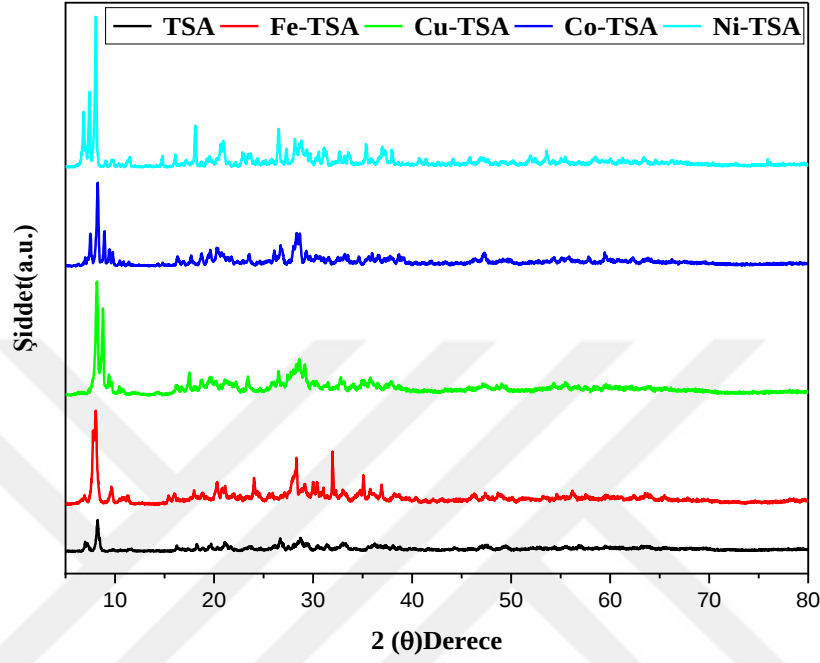
X-Işını kırınım desenleri, katalizörlerin kristal boyutları ve moleküler yapılarını belirlemek amacı ile RigakuRind XRD MiniFlex 600 cihazı kullanılarak metal-heterepoli asit nano katalizörler için 2θ (5° - 80°) tarama aralığında $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı ve $0,02^\circ$ tarama açısında analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8. 'de M-TPA katalizörlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 5.8. M-TPA nano katalizörlerin XRD kırınım desenleri

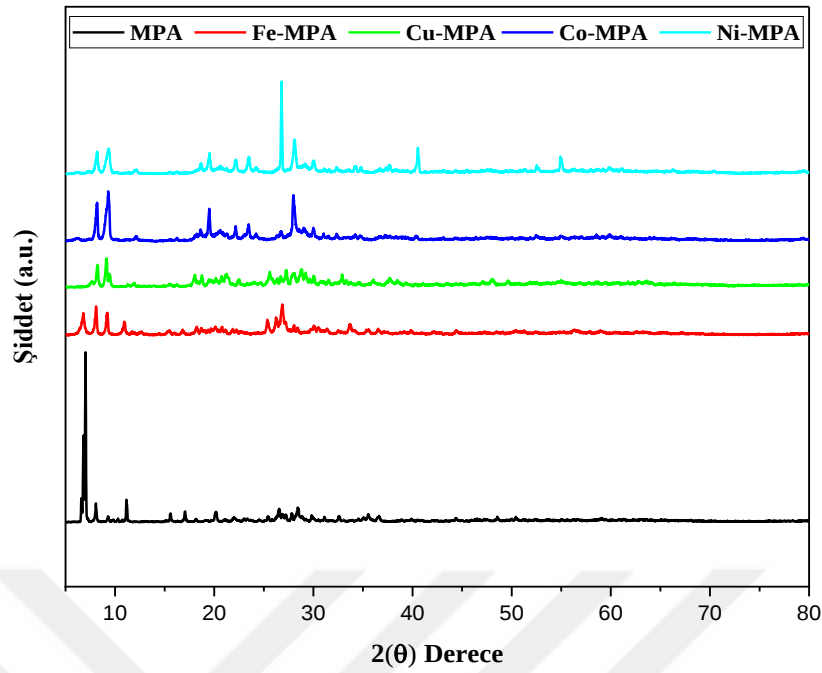
Şekil 5.8. incelendiğinde 12-tungstofosforik asidin Keggin yapısının karakteristik pikleri $2\theta = 9,1^\circ, 18,74^\circ, 20,76^\circ, 26,94^\circ, 29,5^\circ, 31,6^\circ$ ve $35,98^\circ$ olarak gözlemlenmiştir. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} değişimli 12-tungstofosforik asit ($\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$, $\text{Co}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$, $\text{Ni}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$) nano katalizörlerinin XRD eğrileri incelendiğinde saf 12-tungstofosforik asit ile benzer kırınım desenleri gösterdiği görülmektedir. Fe-TPA katalizörünün karakteristik pikleri $2\theta = 10,4^\circ, 14,7^\circ, 17,98^\circ, 19,6^\circ, 23,32^\circ, 25,56^\circ, 29,58^\circ, 34,74^\circ$ 'te görülmüştür. Literatürde benzer bir çalışmada Fe-TPA katalizörünün karakteristik piklerinin $2\theta = 10,5^\circ, 14,7^\circ, 18,1^\circ, 21^\circ, 23,4^\circ, 25,7^\circ, 29,8^\circ, 35,2^\circ$ ve $38,3^\circ$ olduğu belirtilmiştir (Kumar, Rambabu, Maheria, Dalai, & Lingaiah, 2014). Fe-TPA katalizöründeki Keggin yapısının varlığı doğrulanmıştır. $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizöründe $2\theta = 8,16^\circ, 8,76^\circ, 17,5^\circ, 23,38^\circ, 27,6^\circ, 35,8^\circ$, $\text{Co}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizöründe $2\theta = 8,06^\circ$,

9,08°, 10,6°, 20,7°, 25,4°, 34,64°, 36,9°, 42,16° 'te, $\text{Ni}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizöründe ise $2\theta=8,01^\circ, 10,32^\circ, 20,76^\circ, 25,44^\circ, 28,86^\circ, 34,7^\circ$ ve $37,12^\circ$ 'de şiddetli kırınım desenleri gözlenmiştir. Şekil 5.9. 'da M-TSA katalizörlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 5.9. M-TSA nano katalizörlerin XRD kırınım desenleri

Şekil 5.9. incelendiğinde 12-tungstosilik asidin Keggin yapısının karakteristik pikleri literatürde de belirtildiği gibi $2\theta=7^\circ, 8,24^\circ, 10,46^\circ$ ve $32,96^\circ$ olduğu görülmüştür (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016). Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} değişimli 12-tungstosilik ($\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Cu}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$, $\text{Co}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$, $\text{Ni}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$) nano katalizörlerinin XRD eğrileri incelendiğinde saf 12-tungstosilik asit ile benzer kırınım desenleri gösterdiği görülmektedir. $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizöründe $2\theta=8,04^\circ, 9,64^\circ, 15,34^\circ, 24,01^\circ, 28,28^\circ$ ve $31,94^\circ$ 'te, kırınım desenler gözlenmiştir. $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizörü, diğer katalizörler ile benzer kırınım zirveleri göstermektedir. $\text{Cu}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizöründe $2\theta=8,14^\circ, 8,76^\circ, 23,44^\circ, 28,6^\circ$ ve $32,8^\circ, 35,74^\circ$, $\text{Co}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizöründe $2\theta=7,48^\circ, 8,26^\circ, 8,96^\circ, 26,78^\circ$ ve $28,42^\circ, 36,66^\circ, 41,9^\circ$ 'da ve $\text{Ni}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizöründe ise $2\theta=6,828^\circ, 7,44^\circ, 8,06^\circ, 18,01^\circ, 26,54^\circ, 32,62^\circ, 36,98^\circ$ de şiddetli kırınım desenleri gözlenmiştir. Şekil 5.10. 'da M-MPA katalizörlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 5.10. M-MPA nano katalizörlerin XRD kırınım desenleri

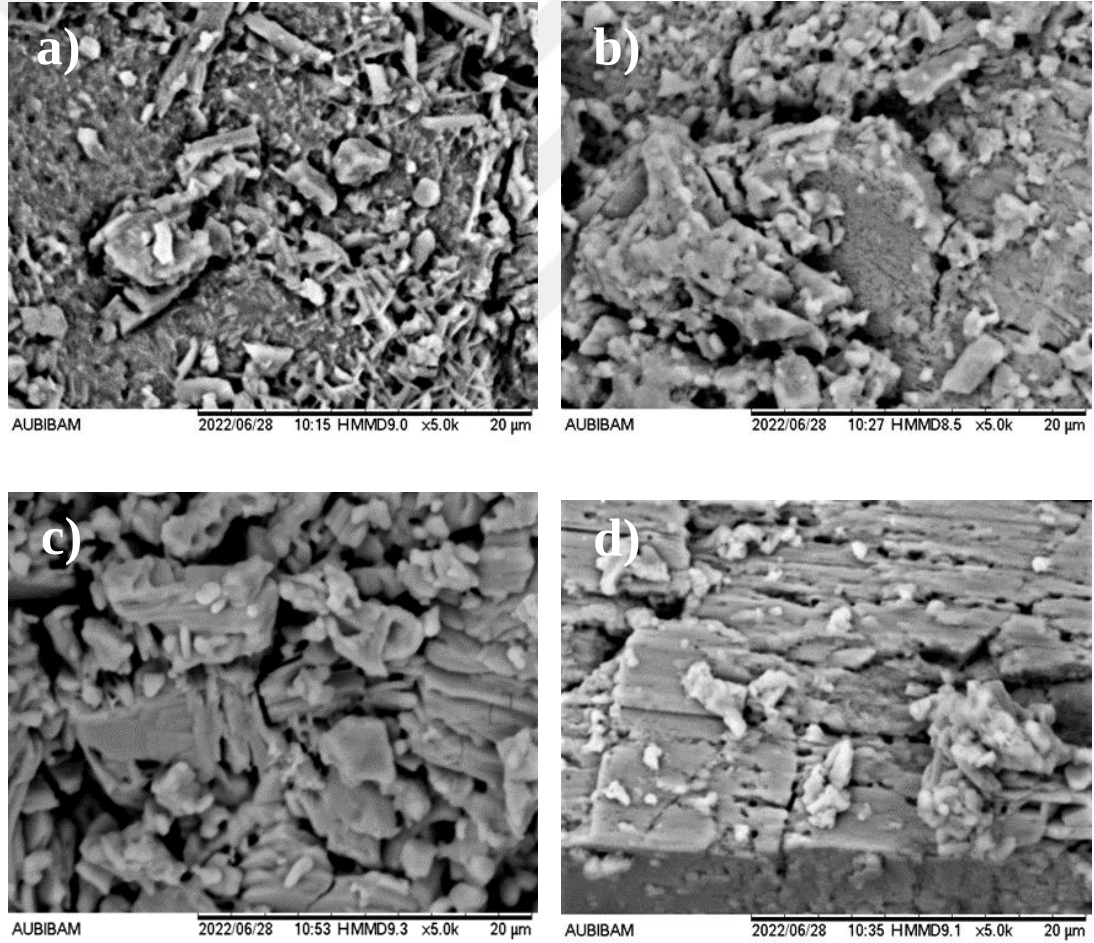
Şekil 5.10. incelendiğinde 12-molibdofosforik asidin Keggin yapısının karakteristik pikleri literatürde de belirtildiği gibi $2\Theta = (5.0-10.0)^\circ$, $(18.0-23.0)^\circ$, $(25.0-30.0)^\circ$ ve $(31-38)^\circ$ aralıklarında gözlenmiştir (Silva, Torres, & Vilanculo, 2022). Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} değişimli 12-molibdofosforik ($\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Cu}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$, $\text{Co}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Ni}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$) nano katalizörlerinin XRD eğrileri incelendiğinde saf 12-molibdofosforik asit ile benzer kırınım desenleri gösterdiği görülmektedir. $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizöründe $2\Theta = 6,82^\circ$, $8,08^\circ$, $9,24^\circ$, $15,38^\circ$, $25,36^\circ$, $26,88^\circ$ 'de, $\text{Cu}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizöründe $2\Theta = 8,24^\circ$, $9,16^\circ$, $(18-23)^\circ$, $(25-30)^\circ$, $37,66^\circ$, 'da, $\text{Co}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizöründe $2\Theta = 8,14^\circ$, $9,3^\circ$, $19,5^\circ$, $22,18^\circ$, $23,48^\circ$, $27,98^\circ$, $34,82^\circ$, $40,48^\circ$ 'de, $\text{Ni}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizöründe ise $2\Theta = 8,2^\circ$, $9,3^\circ$, $19,54^\circ$, $22,16^\circ$, $23,48^\circ$, $26,8^\circ$, $28,1^\circ$, $37,78^\circ$ 'de şiddetli kırınım desenleri gözlenmiştir.

Şekil 5.8.-5.10. incelendiğinde XRD ICDD kart faz datasından Fe_2O_3 $14,67^\circ$ (JCPDS, 01-079-5902), CuO $36,85^\circ$ (JCPDS, 01-080-1916), NiO $36,85^\circ$ (JCPDS 65-6920), CoO $36,5^\circ$ (JCPDS, 03-065-3103) olduğu bilinmektedir. Elde edilen bulgular sonucunda M-HPA katalizörleri içerisindeki metal iyonlarının varlığı doğrulanmıştır. M-HPA katalizörlerinin, heteropoli asitlere göre pik şiddetlerinin belirgin bir şekilde arttığı ve pik kaymalarının meydana geldiği görülmüştür. Bu durum H^+ katyonlarının metal

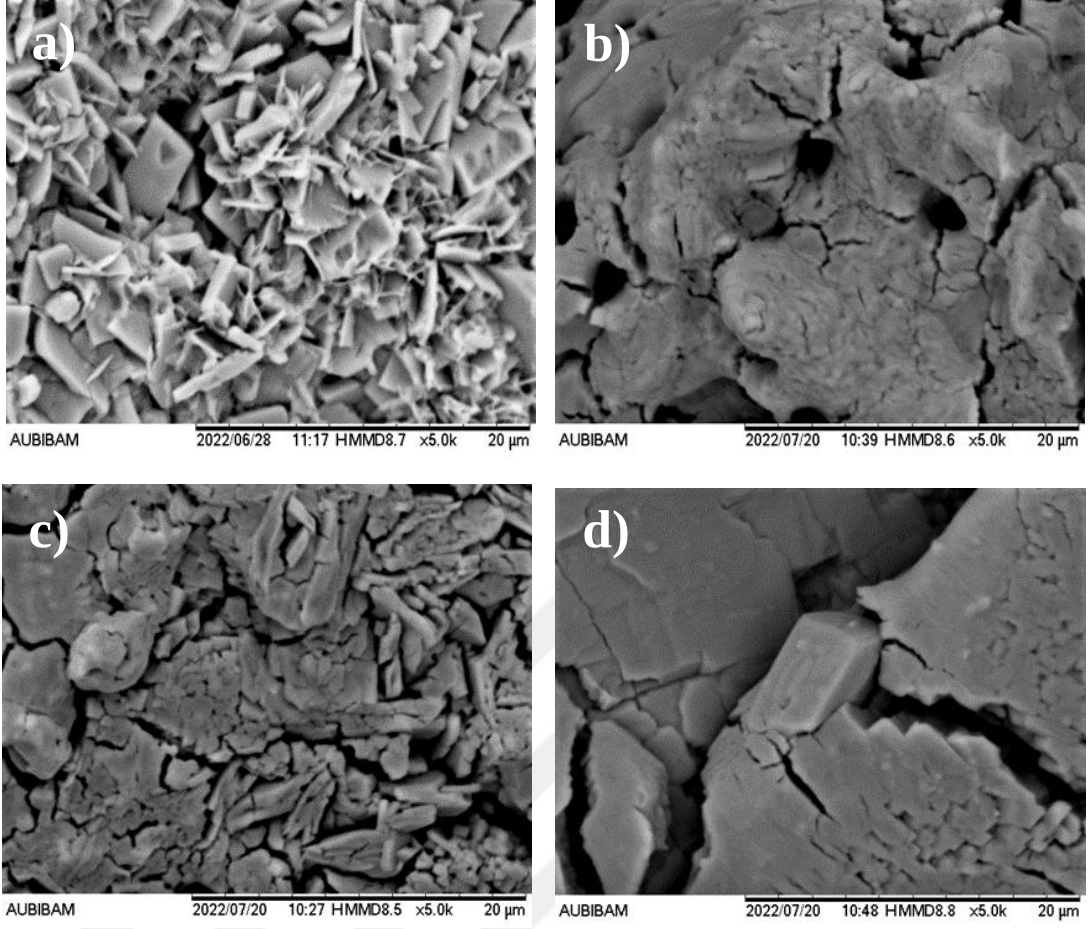
katyonları ile (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ile yer deðiřtirdiğini ispatlamaktadır (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

5.1.6. M-HPA katalizörleri için taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

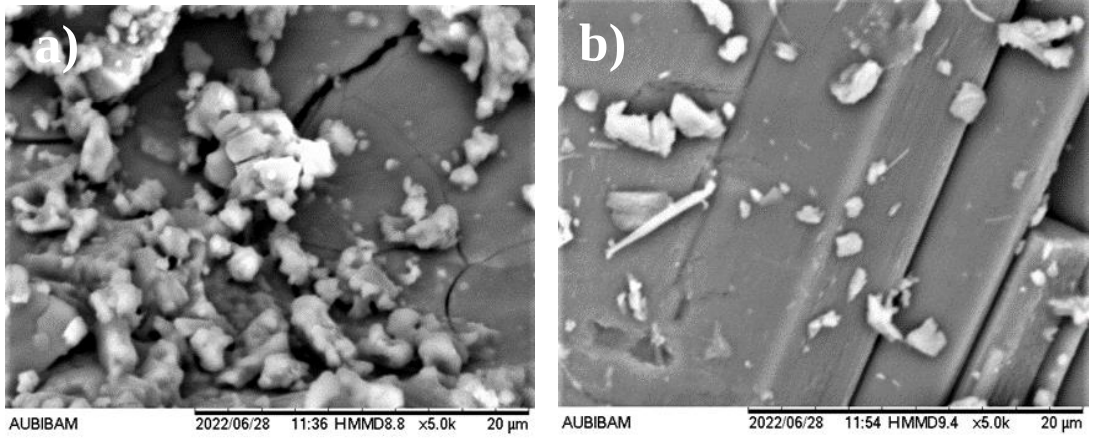
M-TPA, M-TSA ve M-MPA katalizörlerinin yüzey morfolojilerinin belirlenebilmesi amacı ile SEM analizleri yapılmıştır. Görüntüler 15 kV işlem koşullarında 5k büyütme oranı ile incelenmiştir. Katalizörlerinde yüzeyindeki kimyasal bileşimleri ve yapının korunduğunu belirleyebilmek için EDS (Enerji dağılım spektrometre) analizi ile 3 bölgenin ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 5.11-5.13.'te M-TPA, M-TSA, M-MPA, katalizörlerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

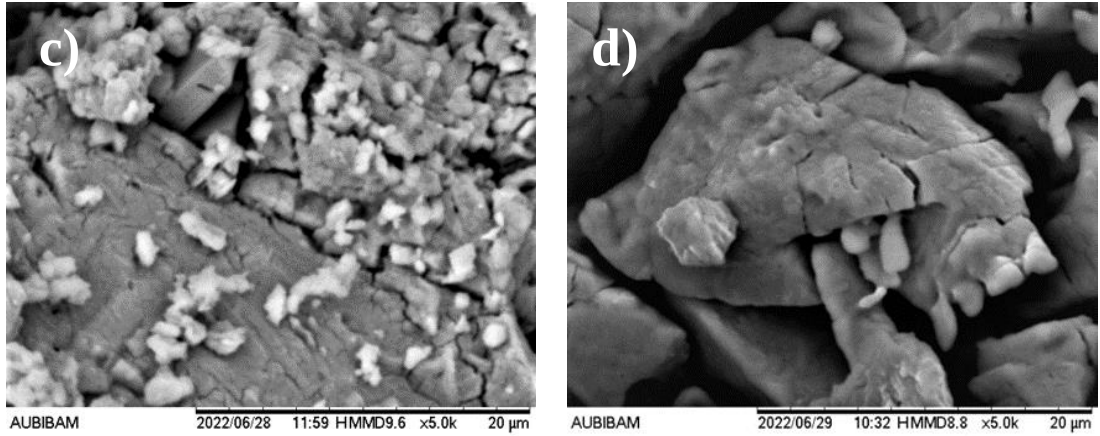


Şekil 5.11. M-TPA katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) Fe-TPA, b) Cu-TPA, c) Co-TPA, d) Ni-TPA



Şekil 5.12. M-TSA katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) Fe-TSA, b) Cu-TSA, c) Co-TSA d) Ni-TSA





Şekil 5.13. M-MPA katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) Fe-MPA, b) Cu-MPA, c) Co- MPA, d) Ni-MPA

Şekil 5.11.-5.13. incelendiğinde metal değişimli heteropoli asit tuzları M-HPA katalizörlerinin morfolojik yapısının nano katalizörlere uygun olarak kristal bir yapıda olduğu görülmüştür. Heteropoli asidin lamel yapıda olduğu bilinmektedir (Chaves, Ferreira, Silva, Natalino, & Silva, 2019).M-HPA katalizörlerin SEM görüntülerine bakıldığında metallerin heteropoli asitler ile dağılım göstererek nano yapıların oluştuğu görülmüştür. Tablo 5.2. 'de M-HPA, katalizörlerinin SEM-EDS sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.2. M-HPA, katalizörlerinin SEM-EDS sonuçları

Katalizör	Teorik Stokiyometrik Oran		Hesaplanan Stokiyometrik Oran	
	W/M	P/M	W/M	P/M
Fe-TPA	12	1	9,12	1
Cu-TPA	8	0,66	12,31	1,03
Co-TPA	8	0,66	7,06	0,74
Ni-TPA	8	0,66	10,20	0,85
Fe-TSA	9	0,75	10,26	0,81
Cu-TSA	6	0,5	8,06	0,42
Co-TSA	6	0,5	10,95	0,39
Ni-TSA	6	0,5	10,74	0,36

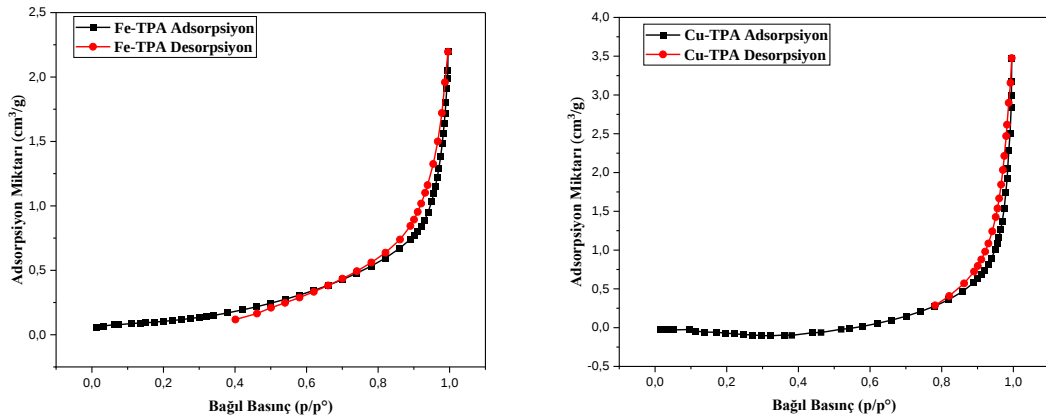
Tablo 5.2. (Devam) M-HPA katalizörlerinin SEM- EDS analiz sonuçları

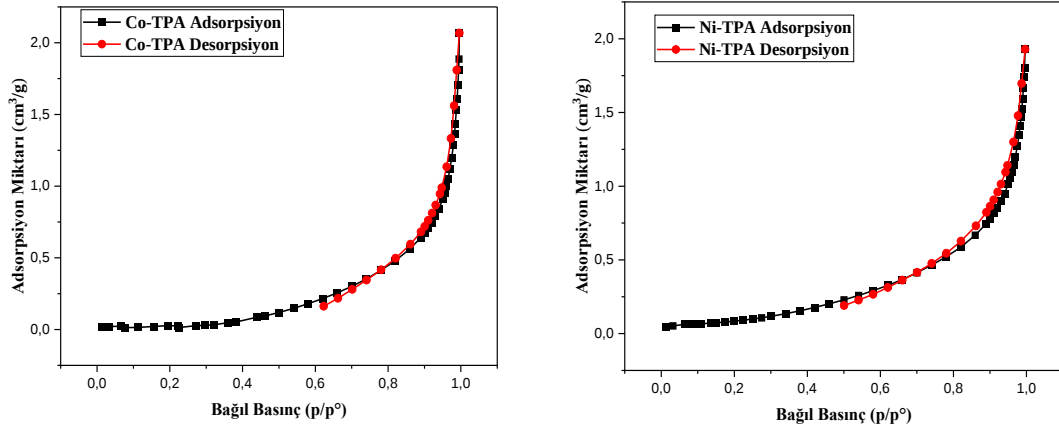
Katalizör	Teorik Stokiyometrik Oran		Hesaplanan Stokiyometrik Oran	
	W/M	P/M	W/M	P/M
Fe-MPA	12	1	6,04	0,41
Cu-MPA	8	0,66	16,25	1,07
Co-MPA	8	0,66	9,95	0,74
Ni-MPA	8	0,66	10,59	0,72

Tablo 5.2. incelendiğinde SEM-EDS analizinde üç bölgenin ortalaması alınarak hesaplanan stokiyometrik oranlar bölgesel analiz sonucunda XRF analiz sonuçları ile benzerlik göstermektedir. M-HPA katalizörlerinin teorik stokiyometrik W/M, P/M oranları ile SEM-EDS analizleri sonucunda hesaplanan W/M, P/M stokiyometrik oranları yakınlık gösterse de istenilen stokiyometrik orandan daha düşük elde edilmiştir. Bu durum, FT-IR sonuçlarında da gözlemlendiği gibi metallerin hidrojen (H^+) iyonlarıyla tam olarak yer değiştirmediklerini göstermektedir. Hesaplanan stokiyometrik oranlara bakıldığında tüm katalizörlerde metal iyonlarının heteropoli asit protonlarıyla kısmen yer değiştirdiği görülmüştür.

5.1.7. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET) analizi

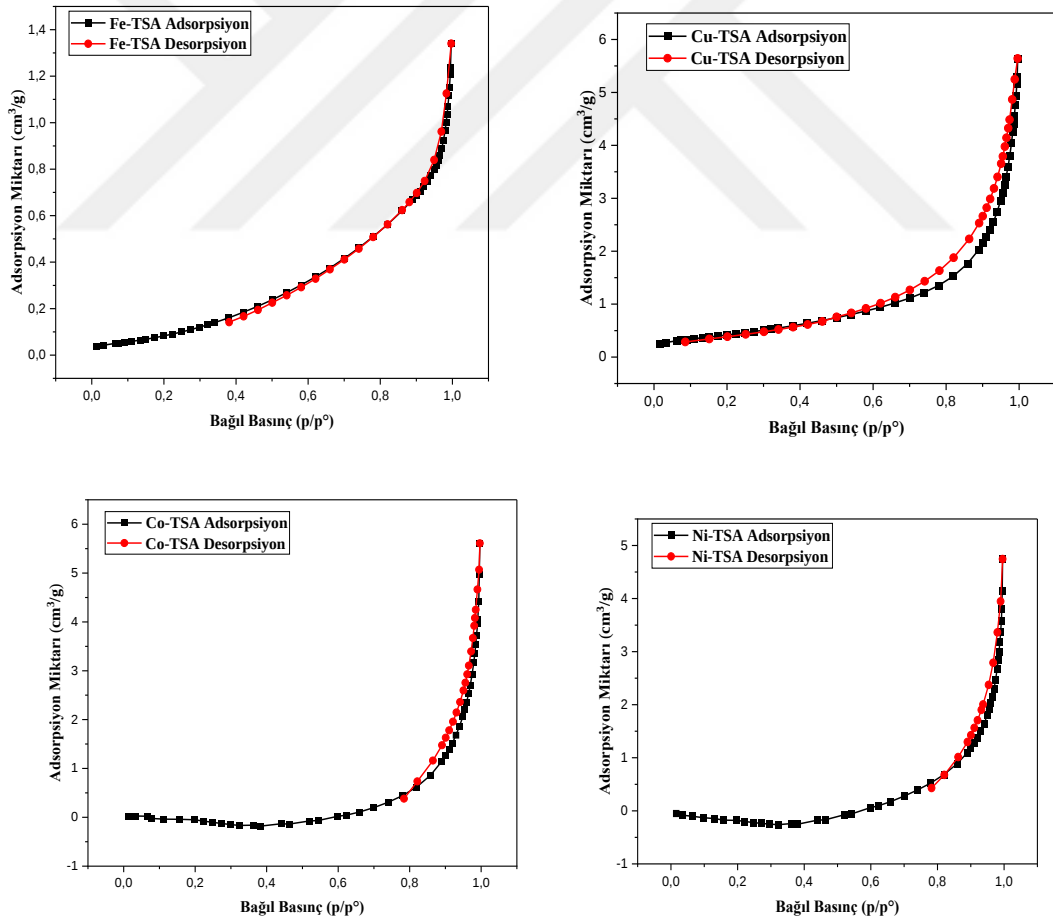
Sentezlenen M-TPA, M-TSA ve M-MPA katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri yapılmıştır. Şekil 5.14.'de M-TPA katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir.





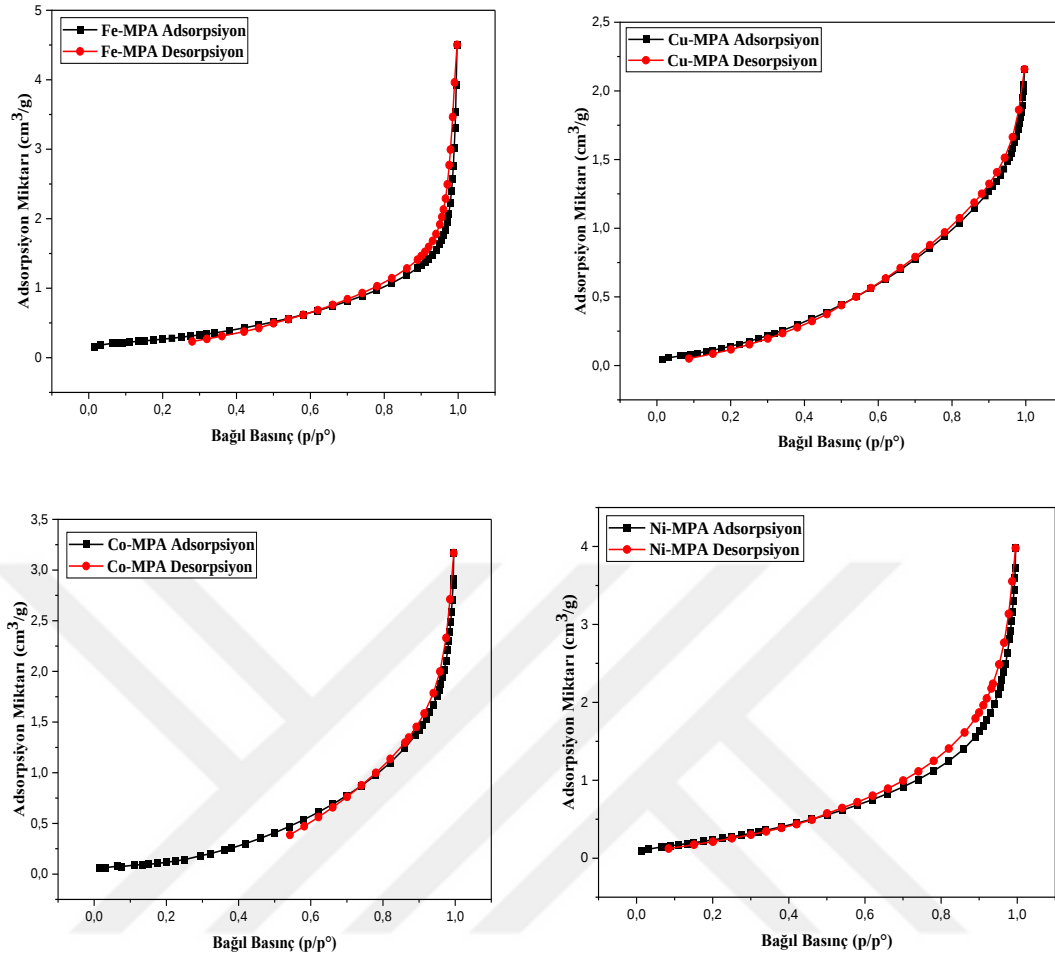
Şekil 5.14. M-TPA katalizörlerinin izoterm eğrileri

Şekil 5.15.'de M-TSA katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.15. M-TSA katalizörlerinin izoterm eğrileri

Şekil 5.16.'da M-MPA katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.16. M-MPA katalizörlerinin izoterm eğrileri

Şekil 5.14.-5.16. 'da M-HPA katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri incelendiğinde, tüm katalizörler IUPAC sınıflandırmasına göre H3 histerik döngüsü ile tip III ve tip V arasında bir ara izoterm davranışı sergilemiştir (Silva, Chaves, Júlio, Rodrigues, & Bruziquesi, 2020).

Tablo 5.3.'de M-HPA katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon analiz sonuçları verilmektedir.

Tablo 5.3. M-HPA katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon analiz sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı(m ² /g)	Gözenek Hacmi V_{BJH} , (x10 ⁻³) (cm ³ /g)	Gözenek Çapı d_{BJH} , (nm)
Fe-TPA	0,41	1,151	5,5
Cu-TPA	-	0,9	7,8
Co-TPA	0,08	0,98	5,9
Ni-TPA	0,37	1,154	5,6
Fe-TSA	0,42	1,025	5,03
Cu-TSA	1,60	3,135	5,9
Co-TSA	0,07	1,758	8,6
Ni-TSA	-	1,702	8,2
Fe-MPA	0,99	2,009	5,34
Cu-MPA	0,66	1,883	4,92
Co-MPA	0,55	2,122	5,30
Ni-MPA	0,96	2,381	5,33

Tablo 5.3.'da N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm analizi sonucunda hesaplanan yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları incelendiğinde, M-TPA katalizörlerinin yüzey alanları oldukça düşük gözenek hacimleri ile düşük BET alanlarına sahip oldukları (<1m²/g) görülmüştür. Fe-TPA, Co-TPA ve Ni-TPA katalizörlerinin gözenek çapları oldukça yakın değerler (5-6 nm) göstermektedir. Cu-TPA katalizörünün gözenek diğer nano katalizörlere göre daha yüksek bulunmuştur. M-TSA katalizörlerinin yüzey alanları oldukça düşük gözenek hacimleri ile düşük BET alanlarına sahip oldukları (<2 m²/g) görülmüştür. Fe-TSA ve Cu-TSA katalizörlerinin gözenek çapları oldukça yakın değerler (5-6 nm) göstermektedir. Co-TSA ve Ni-TSA katalizörlerinin gözenek çapları diğer nano katalizörlere göre daha yüksek (<9 m) bulunmuştur. M-MPA katalizörlerinin yüzey alanları oldukça düşük gözenek hacimleri ile düşük BET alanlarına sahip oldukları (<2 m²/g) görülmüştür. Fe-MPA, Cu-MPA, Co-MPA, Ni-MPA katalizörlerinin gözenek çapları oldukça yakın değerler (4-6 nm) göstermektedir.

M-HPA katalizörlerinin ortalama gözenek çaplarının, literatürdeki metal-heteropoli asit nano katalizörlere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu düşüklüğün sebebinin M-HPA katalizörlerinin sentezi sırasında ultrasonik homojenizatör kullanımından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır ((Ertaş & Akbay, 2022).

5.2. Metal-Heteropoli Asit Katalizörlerin Reaksiyon Sonuçları

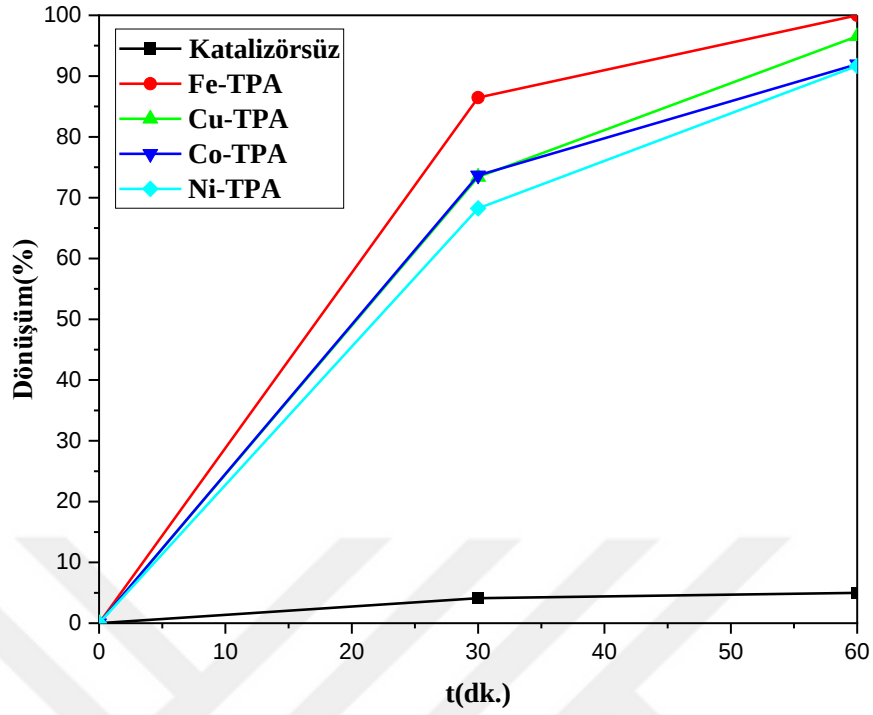
Gliserolün aseton ile ketalizasyon deneylerinde metal-heteropoli asit katalizörlerin gliserol dönüşümündeki aktivitesi incelenmiştir. Deneyler 1:6 molar oranında (G:A), 35 °C reaksiyon sıcaklığında, 750 rpm 'de 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. M-TPA katalizörlerinin reaksiyon sonuçları

Metal tungstofosforik asit nano katalizörleri ile gliserolün aseton ile ketalizasyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm ve seçicilik sonuçları Tablo 5.4. 'te, gliserolün zamana karşı dönüşümü Şekil 5.17. 'de verilmiştir.

Tablo 5.4. *Fe-TPA katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.)*

Katalizör	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)
Katalizörsüz	5	77,54
Fe-TPA	100	97,09
Cu-TPA	96,55	97,08
Co-TPA	91,96	96,39
Ni-TPA	91,86	96,36



Şekil 5.17. M-TPA katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonundaki dönüşüm değerleri (1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.)

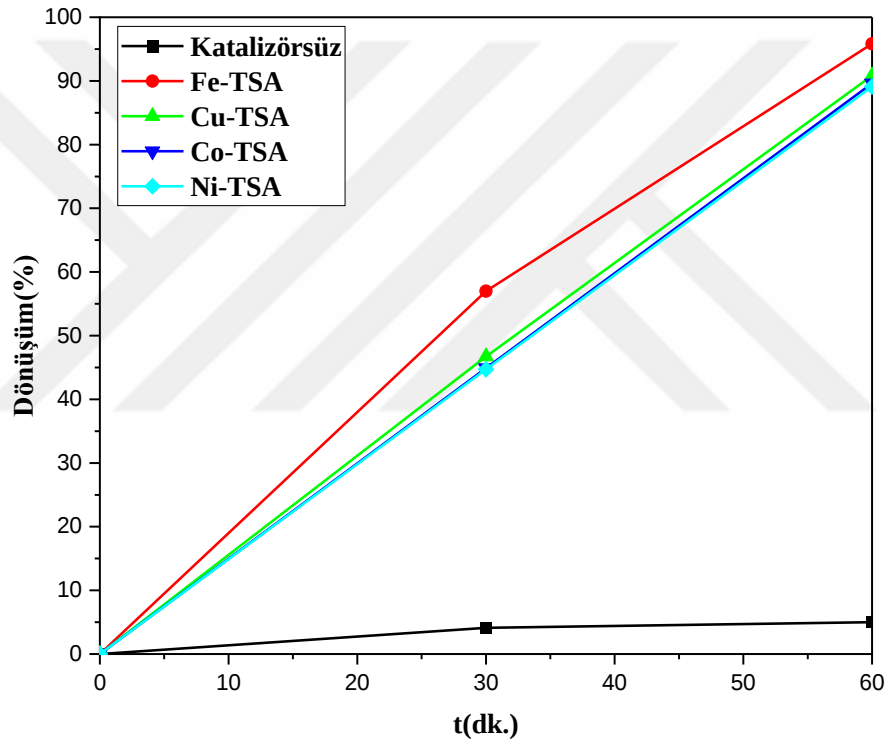
Tablo 5.4. ve Şekil 5.17. incelendiğinde M-TPA katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol ketalizasyonu deneyleri sonucunda gliserol dönüşümünün Fe-TPA> Cu-TPA>Co-TPA>Ni-TPA şeklinde olduğu gözlenmiştir. Fe-TPA katalizöründe 1 saatin sonunda %100 dönüşüm ve %97 seçiciliğin elde edildiği görülmüştür. Metal-12-tungstofosforik asit nano katalizörleri arasında en aktif katalizörün Fe-TPA katalizörü olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2.2. M-TSA katalizörlerinin reaksiyon sonuçları

Metal tungstosilistik asit nano katalizörleri ile gliserolün aseton ile ketalizasyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm ve seçicilik sonuçları Tablo 5.5.'de, gliserolün zamana karşı dönüşümü Şekil 5.18.'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Fe-TSA katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.)

Katalizör	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)
Katalizörsüz	5	77,54
Fe-TSA	95,84	97
Cu-TSA	90,83	96,74
Co-TSA	89,62	96,83
Ni-TSA	89,12	96,99



Şekil 5.18. M-TSA katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonundaki dönüşüm değerleri(1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.)

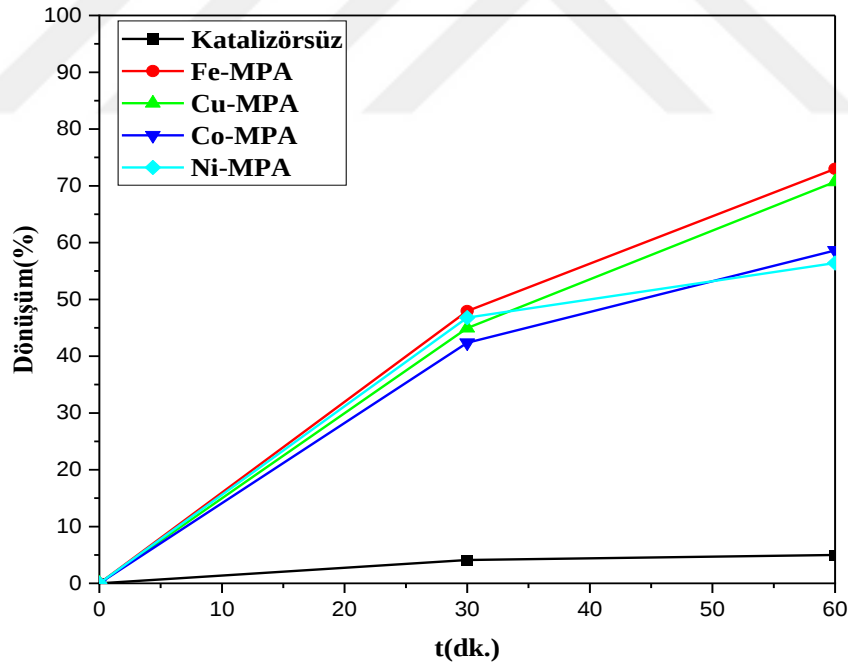
Tablo 5.5. ve Şekil 5.18. incelendiğinde M-TSA katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol ketalizasyonu deneyleri sonucunda gliserol dönüşümünün Fe-TSA> Cu-TSA>Co-TSA>Ni-TSA şekilde olduğu gözlenmiştir. Fe-TSA katalizöründe 1 saatin sonunda %95 dönüşüm ve %97 seçiciliğin elde edildiği gözlenmiştir. Metal-12-tungstosilik asit nano katalizörleri en aktif katalizörün Fe-TSA katalizörü olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2.3. M-MPA katalizörlerinin reaksiyon sonuçları

Metal-molibdofosforik asit nano katalizörleri ile gliserolün aseton ile ketalizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm ve seçicilik sonuçları Tablo 5.6.'da, gliserolün zamana karşı dönüşümü Şekil 5.19. 'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Fe-MPA katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.)

Katalizör	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)
Katalizörsüz	5	77,54
Fe-MPA	73	97
Cu-MPA	70,71	96,54
Co-MPA	58,62	96,62
Ni-MPA	56,41	96,31



Şekil 5.19. M-MPA katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonundaki dönüşüm değerleri(1:6 molar oran %4 kat. 35°C,1 sa.)

Tablo 5.6. ve Şekil 5.19. incelendiğinde M-MPA katalizörleri ile gerçekleştirilen gliserol ketalizasyonu deneyleri sonucunda gliserol dönüşümünün Fe-MPA> Cu-

MPA>Co-MPA>Ni-MPA şekilde olduğu gözlenmiştir. Fe-MPA katalizöründe 1 saatin sonunda %73 dönüşüm ve %97 seçiciliğin elde edildiği gözlenmiştir. Metal-12-molibdofosforik asit nano katalizörleri en aktif katalizörün Fe-MPA katalizörü olduğu sonucuna varılmıştır.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda en aktif metalin Fe^{+3} ve en aktif heteropoli asidin 12-tungstofosforik asit olduğuna karar verilmiştir. Fe-TPA katalizörü ile %100 dönüşüme ulaşılmıştır. Heteropoli asitler arasında en yüksek verim 12-tungstofosforik asitli katalizörde elde edilmiştir. 12-tungstofosforik asit diğer heteropoli asitler ile karşılaştırıldığında daha yüksek asitlik ve termal kararlılığı nedeniyle bu heteropoli asit serisinde tercih edilen katalizör olmuştur (Dutta, ve diğerleri, 2004). Asit katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda HPA'ların katalitik etkisi asitlik, heteropolianyon yapısı ve reaksiyon tipine bağlıdır. Heteropoli asitler kuvvetli asitlerdir ve asitliklerinin heteropolianyon yükünün değişmesiyle kontrol edilebilir. Bu sebeple Fe-TPA katalizörü belirlenen yükleme yüzdelerinde SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine ıslak emdirme yöntemi ile yüklenerek solketal sentezinde gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği bir sonraki adımda incelenmiştir.

5.3. %Fe-TPA/SBA-15 ve %Fe-TPA/SBA-16 Katalizörleri Karakterizasyon Sonuçları

5.3.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) analizi

Kütlece belirli yükleme yüzdelerinde (%20, %30, %40) Fe-TPA yüklü SBA-15/SBA-16 katalizörlerinin kimyasal yapısının korunduğunu ve SBA-15/SBA-16 destek malzemesi içerisine Fe-TPA'nın yüklendiğini göstermek amacı ile X-ışınları floresans (XRF) analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 5.7. 'de verilmiştir.

Tablo 5.7. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri için X-ışınları floresans (XRF) analiz sonucu hesaplanan değerler

Katalizör	Yüklemeler (%)
%20 Fe-TPA/SBA-15	21,64
%30 Fe-TPA/SBA-15	27,47
%40 Fe-TPA/SBA-15	37,99

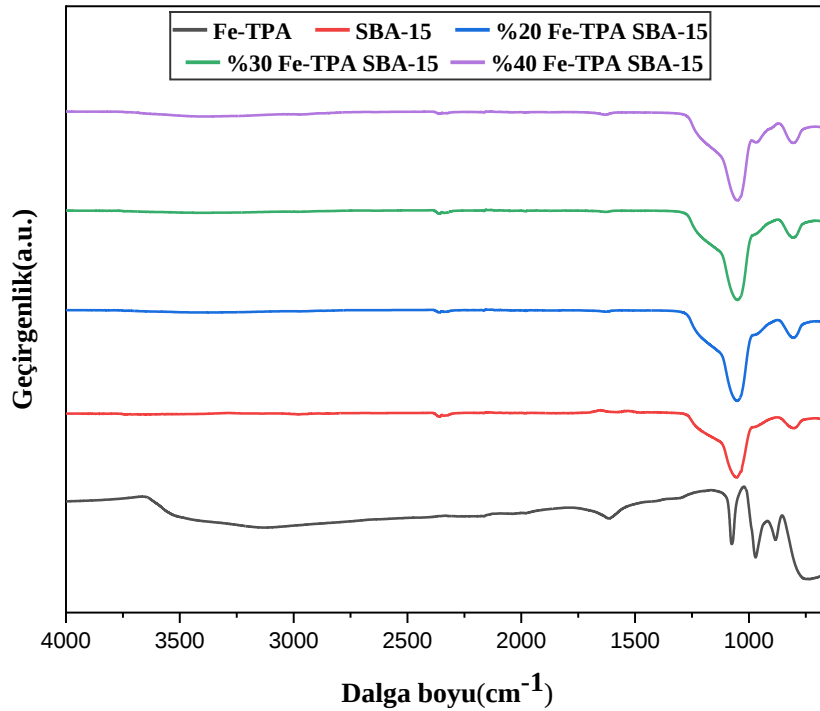
Tablo 5.7. (Devam) %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri için X-ışınları floresans (XRF) analiz sonucu hesaplanan değerler

Katalizör	Yüklemeler (%)
%20 Fe-TPA/SBA-16	22,16
%30 Fe-TPA/SBA-16	33,77
%40 Fe-TPA/SBA-16	43,41

Tablo 5.7.'de XRF analiz sonuçları incelendiğinde, teorik ve analiz sonucundaki yükleme yüzdelerinin örtüştüğü gözlenerek Fe-TPA' nın SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine istenilen yüzdelerde yüklendiği saptanmıştır.

5.3.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR/ATR) analizi

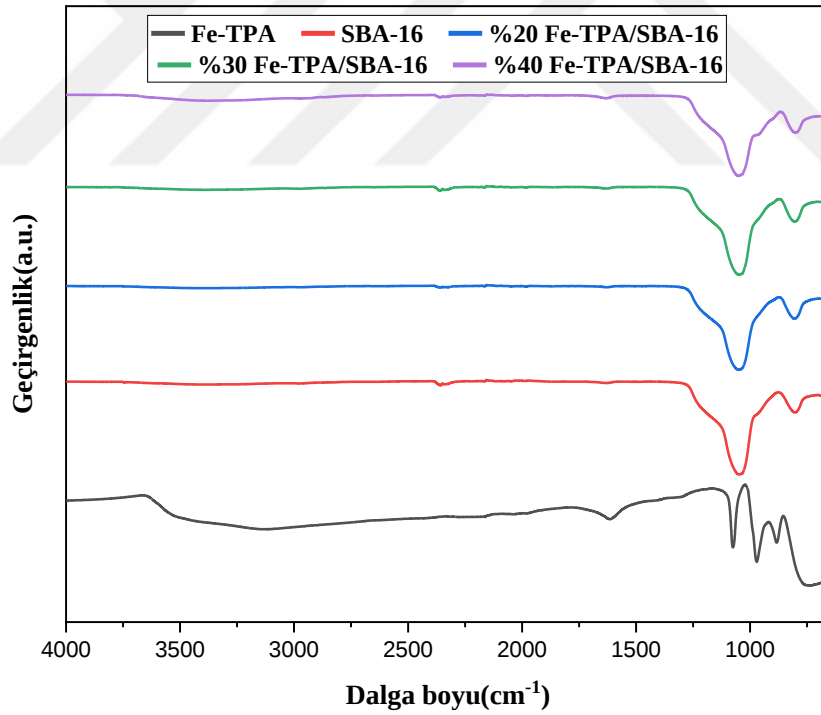
%20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin yüzey bileşim yapı ve bağlarının belirlenebilmesi için 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 5.20 'de belirlenen dalga boyu aralığındaki %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.20. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları

Şekil 5.20 'de Fe-TPA, SBA-15 ve %Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları incelendiğinde, SBA-15 destek malzemesi 1115 -1030 cm^{-1} bant aralığında Si-O-Si asimetrik gerilmesine karşılık gelen geniş bir bant göstermiştir. 806 cm^{-1} 'de görülen pik gerilimi de Si-O-Si bağlarından dolayı görülmektedir (Brahmkhatri & Patel, 2011). Fe-TPA katalizörüne ait Keggin iyonlarına karşılık gelen yapı 1078 cm^{-1} 'de P-O bağı, 972 cm^{-1} 'de W=O bağı, 886 de ise W-O-W bağı sergilemektedir (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016). SBA-15 destek malzemesi ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin IR bantlarına bakıldığında Fe-TPA yüklemesi ile IR bantlarında yoğunlaşma görülmektedir. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizöründe 972 cm^{-1} 'de bant oluşumu gözlenmiştir. Fe-TPA yüklenen SBA-15 katalizörlerinde Keggin yapısının karakteristik pikleri gözlenmemiştir.

Şekil 5.21. 'de belirlenen dalga boyu aralığındaki %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



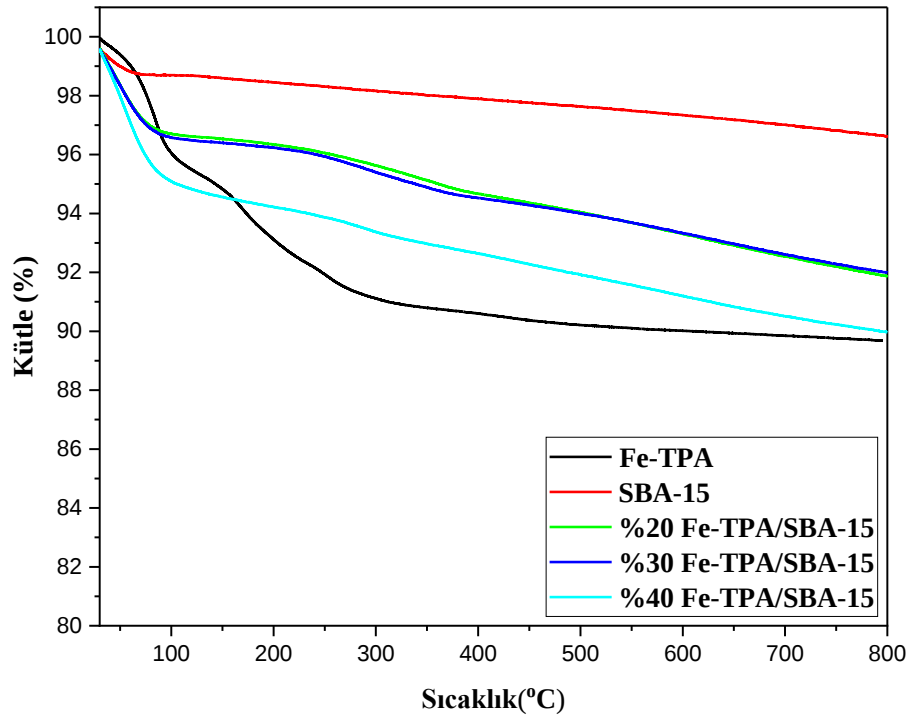
Şekil 5.21 %20, %30, %40 SBA-16 katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları

Şekil 5.21. 'de Fe-TPA, SBA-16 destek malzemesi ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin FT-IR/ATR spektrumları incelendiğinde, SBA-16 destek malzemesinin karakteristik spektrumları 1046 cm^{-1} ve 804 cm^{-1} 'de asimetrik ve simetrik

gerilme titreşimleri göstermiştir (Masteri-Farahani & Modarres, 2016). Fe-TPA katalizörüne ait Keggin iyonlarına karşılık gelen yapı 1078 cm^{-1} 'de P-O bağı, 972 cm^{-1} 'de W=O bağı, 886 cm^{-1} de ise W-O-W bağı sergilemektedir (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016). SBA-16 destek malzemesi ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin IR bantlarına bakıldığında Fe-TPA yüklemesi yapılan katalizörler düz SBA-16 destek malzemesi ile benzer bant aralıkları göstermektedir. SBA-16 destek malzemesinin 1046 cm^{-1} 'de geniş bir bant göstermesi o aralıktaki heteropoli asit pikleri ile örtüştüğünden heteropoli asidin düşük yükleme yüzdelerindeki karakteristik pikleri SBA-16 destek malzemesine yüklenen Fe-TPA katalizörlerinde gözükmemektedir.

5.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termal Gravimetrik Analiz Ölçümleri katalizörlerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları ve değişimlerinin görülebilmesi amacı ile SBA-15, %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ile SBA-16, %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri için $30-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızında 50 mL akış hızında azot gazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.22. 'de Fe-TPA, SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin TGA eğrileri verilmiştir.

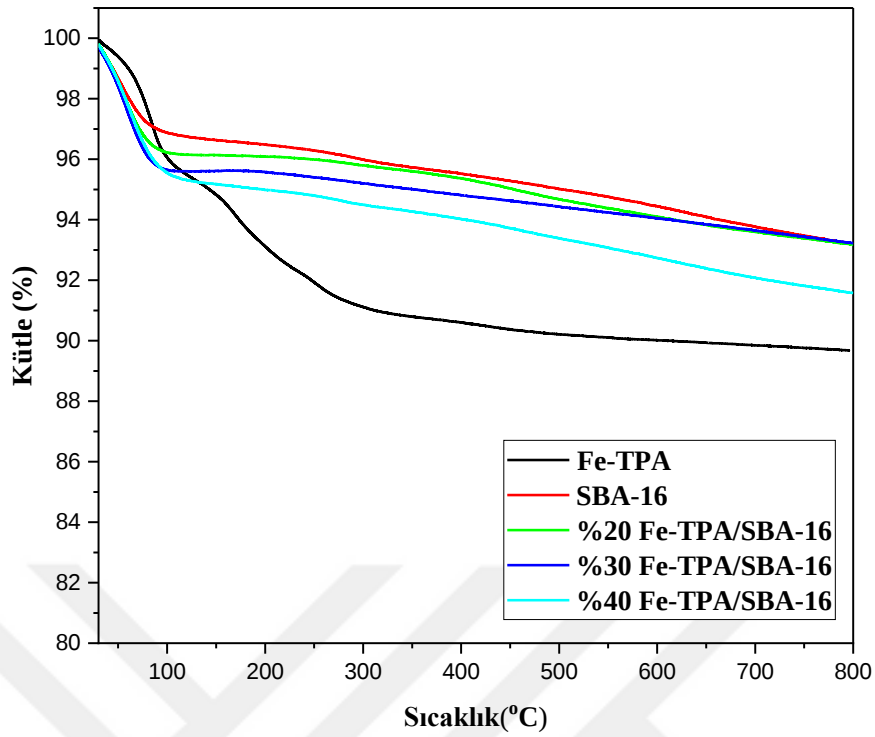


Şekil 5.22. %20, %30, %40 Fe-TPA katalizörlerinin TGA eğrileri

Şekil 5.22. incelendiğinde 30-100 °C sıcaklık aralığında SBA-15 destek malzemesinde %1,4 'lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Fe-TPA yüklü SBA-15 katalizörlerinde ise ilk kütle kaybı, %20 Fe-TPA/SBA-15' de %3,3, %30 Fe-TPA/SBA-15 'de %3,5 ve %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinde %5 olarak görülmüştür. Kütle kayıpları, katalizörlerdeki adsorbe edilmiş su kayıplarından dolayı meydana gelmektedir. 100-300 °C sıcaklık aralığında %20 Fe-TPA/SBA-15 ve %30 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinde %1,1, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizöründe ise %1,7 olarak bulunmuştur. Bu kütle kayıplarının heteropoli asit bünyesinde bulunan kristal su kayıplarından kaynaklandığı görülmüştür. Katalizörlerde 300-800 °C sıcaklık aralığında SBA-15 destek malzemesinde %1,5, %20 Fe-TPA/SBA-15 katalizöründe %3,6, %30 Fe-TPA/SBA-15' de %3,7, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizöründe ise %3,33 kütle kaybı gözlenmektedir.

Gözlenen bu kayıplar TPA'nın Keggin yapısındaki aktif fazın ayrışması sonucunda WO₃'ün kristalleşmesine ve Keggin yapısına ait asidik protonlar ve oksijenden oluşan yapısal suyun 300-800 °C sıcaklık aralığında uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Popa, Sasca, & Holclajtner-Antunović, 2012); (Verdes, Sasca, Popa, Suba, & Borcanescu, 2021). 800 °C sıcaklığa ulaşıldığında toplam kütle kayıpları SBA-15 için %3,4, %20, %30 ,40 Fe-TPA SBA-15 katalizörleri için sırasıyla %8, 8,3 %10,03 olarak bulunmuştur.

Şekil 5.23.'de Fe-TPA, SBA-16 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin TGA eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.23. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin TGA eğrileri

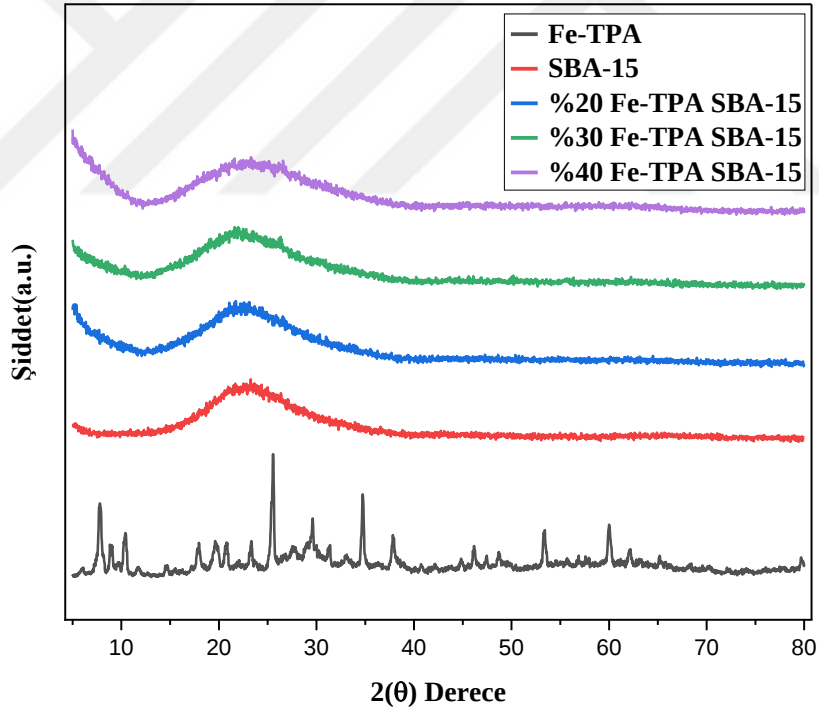
Şekil 5.23. incelendiğinde SBA-16 destek malzemesinde 30-100 °C sıcaklık aralığında %3,2'lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Fe-TPA yüklü SBA-16 katalizörlerinde ise %20 Fe-TPA/SBA-16'da %3,8, %30 Fe-TPA/SBA-16 ve %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinde ise %4,4 ilk kütle kaybı gözlenmiştir. Kütle kayıpları, katalizörlerdeki adsorbe edilmiş su kayıplarından dolayı meydana gelmektedir. 100-300 °C sıcaklık aralığında %20 Fe-TPA/SBA-16 katalizöründe %0,5, %30 Fe-TPA/SBA-16'da %0,4, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizöründe ise %1,1 olarak bulunmuştur. Bu kütle kayıplarının heteropoli asit bünyesinde bulunan kristal su kayıplarından kaynaklandığı görülmüştür. Katalizörlerde 300-800 °C sıcaklık aralığında %20 Fe-TPA/SBA-16 katalizöründe %2,5, %30 Fe-TPA/SBA-16'da %2, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizöründe ise %2,9 kütle kaybı gözlenmektedir.

Gözlenen bu kayıplar TPA'nın Keggin yapısındaki aktif fazın ayrışması sonucunda WO₃'ün kristalleşmesine ve Keggin yapısına ait asidik protonlar ve oksijenden oluşan yapısal suyun 300-800 °C sıcaklık aralığında uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Popa, Sasca, & Holclajtner-Antunović, 2012); (Verdes, Sasca, Popa, Suba, & Borcanescu, 2021). 800 °C sıcaklığa ulaşıldığında toplam kütle kayıpları SBA-16, %20 ve %30 Fe-TPA SBA-16 için %6,8, %40 Fe-TPA SBA-16 katalizörü için %8,5 olarak bulunmuştur.

Şekil 5.22. ve Şekil 5.23. 'de SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine Fe-TPA yükleme yüzdesi arttırıldıkça 100 °C'ye kadar olan kütle kayıplarının arttığı görülmüştür. Bunun sebebinin 30-100 °C sıcaklık aralığındaki bölgede SBA-16 destek malzemesine yüklenen Fe-TPA kütlesinin artması ile heteropoli asit bünyesindeki yüzeye adsorplanan su miktarının da artmasıdır.

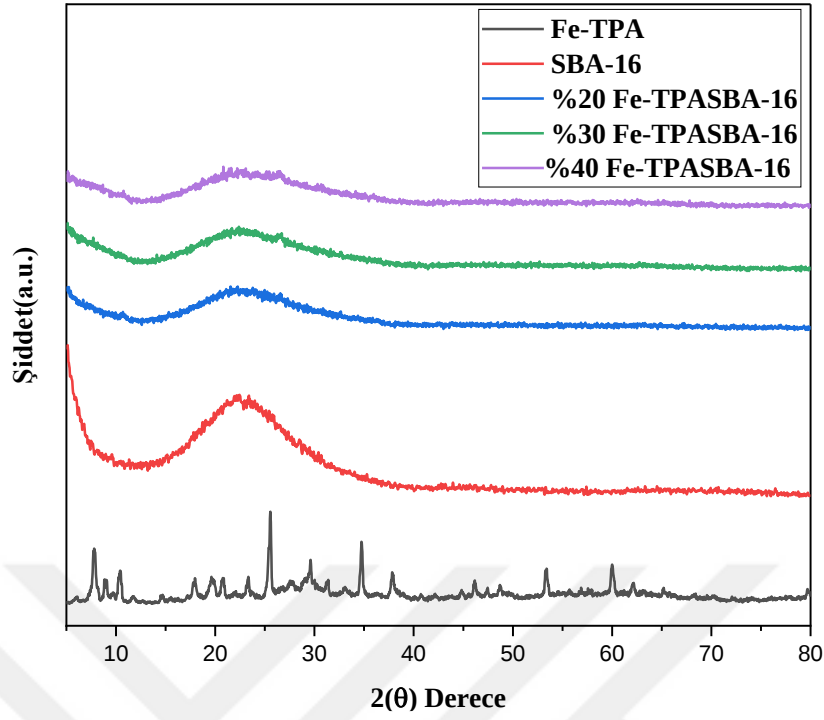
5.3.4. X- ışını kırınım desenleri (XRD) analizi

X-Işını kırınım desenleri, katalizörlerin kristal boyutları ve moleküler yapılarını belirlemek amacı ile ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ile %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri için 2θ (5° - 80°) tarama aralığında, $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı ve $0,02^\circ$ tarama açısında analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.24. 'de Fe-TPA, SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 5.24. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin XRD kırınım desenleri

Şekil 5.25. 'te Fe-TPA, SBA-16 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 5.25. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin XRD kırınım desenleri

Şekil 5.24'te katalizörlerin geniş açıda XRD kırınım desenleri incelendiğinde SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörleri, istenen amorf silikanın özelliği olarak anlaşılan geniş kırınım tepeleri (23°) göstermiştir. Fe-TPA yükleme yüzdeleri arttıkça katalizörlerin kristal fazında herhangi bir karakteristik zirve gözlenmemiştir. (Ooi, ve diğerleri, 2022).

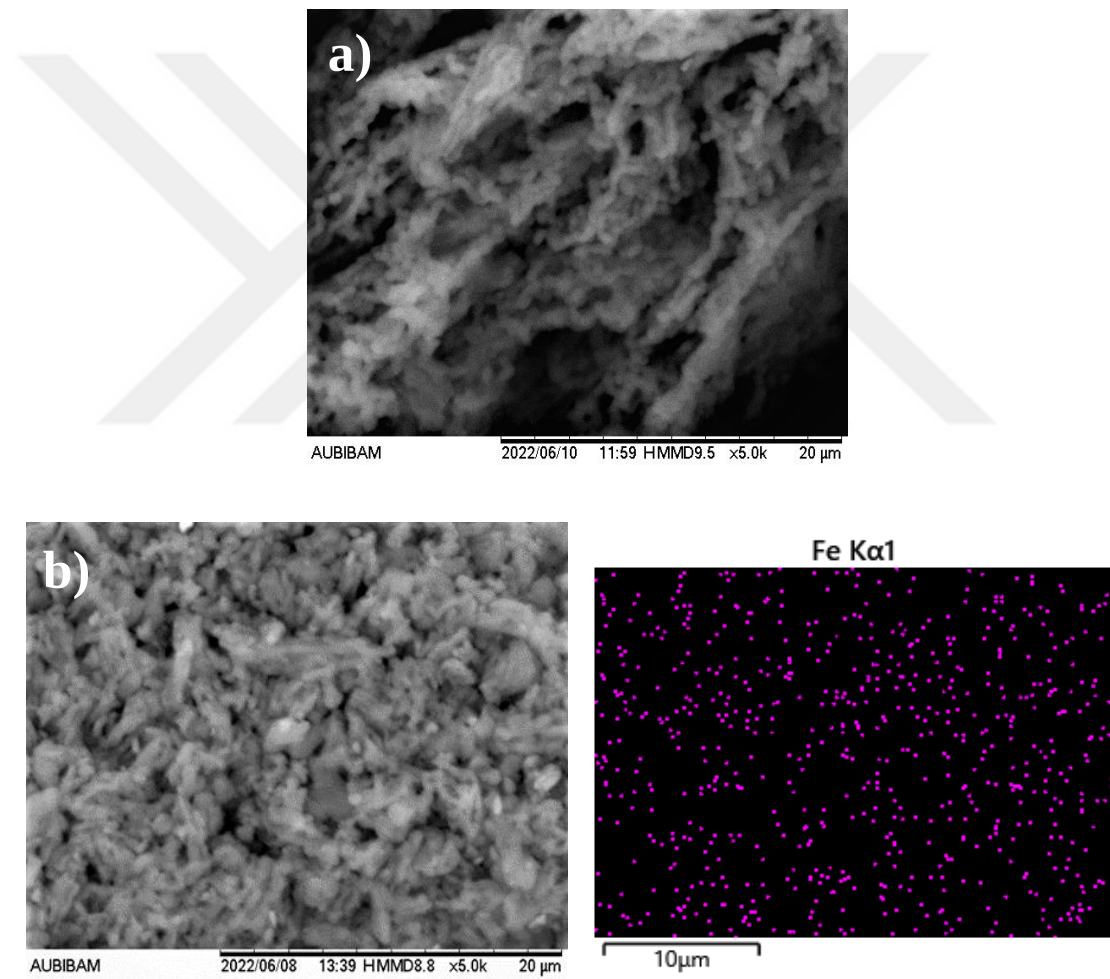
Şekil 5.25. 'te katalizörlerin geniş açıda XRD kırınım desenleri incelendiğinde SBA-16 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri de SBA-15 katalizörleri ile aynı benzerliği sergileyerek amorf silikanın varlığını gösteren geniş fakat benzer kırınım tepeleri (23°) göstermiştir. Bu tepe noktası tepe noktaları, 3D (Im3m) kübik mezo gözenekli amorf SBA-16 destek malzemesi için karakteristik tepe noktasıdır (Sankar, Reddy, Jyothi, Raju, & Rao, 2017).

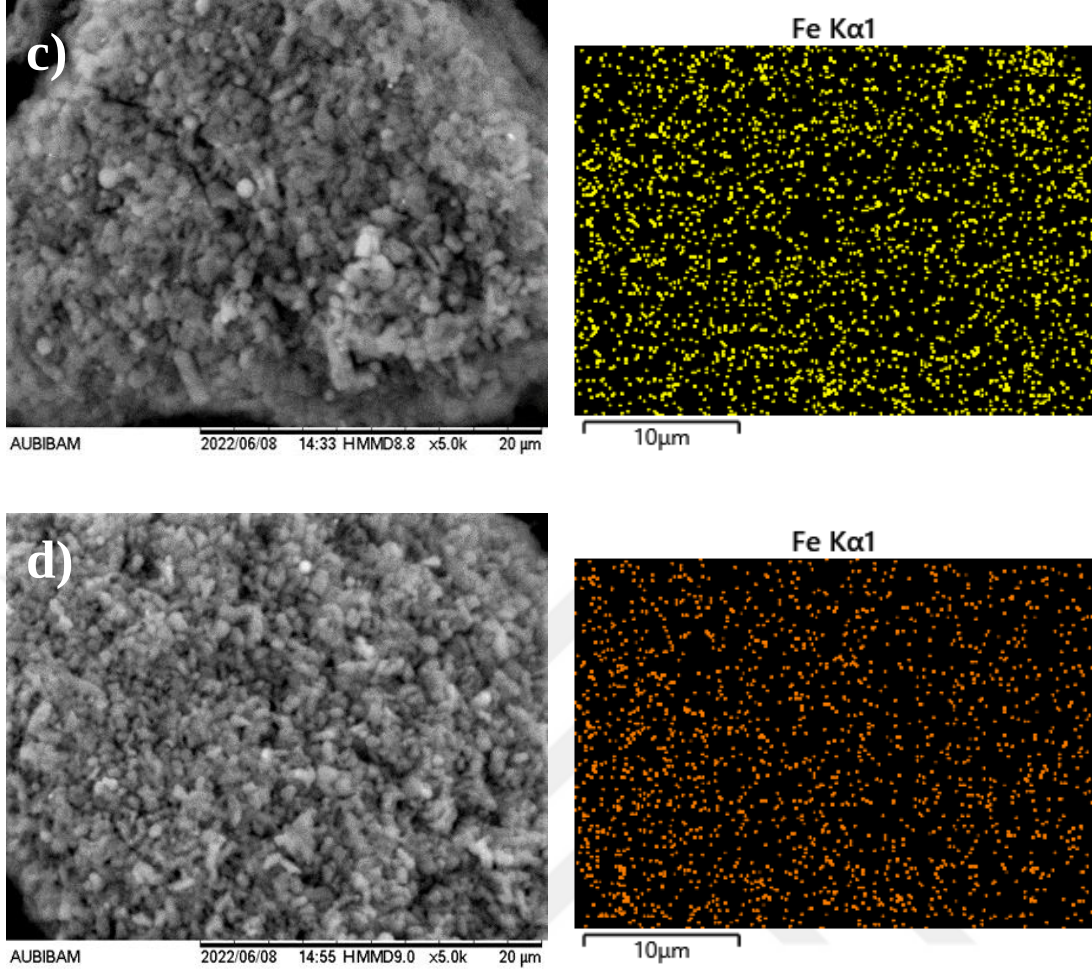
SBA-15 ve SBA-16 destek malzemesine Fe-TPA yükleme yüzdeleri arttıkça herhangi bir karakteristik zirve gözlenmemiştir. Elde edilen XRD kırınım desenleri Fe-TPA'nın SBA-15 ve SBA-16 gözeneklerin içine homojen bir şekilde dağıldığı göstermiştir.

5.3.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine %20, %30 ve %40 oranlarında yüklenen Fe-TPA katalizörlerinin yüzey morfolojilerinin belirlenebilmesi amacı ile SEM analizleri yapılmıştır. Görüntüler 15 kV işlem koşullarında 5k büyütme oranı ile incelenmiştir. Katalizörlerinde yüzeyindeki kimyasal bileşimleri ve yapının korunduğunu belirleyebilmek için 5k büyütme oranında EDS (Enerji dağılım spektrometre) analizi ile 3 bölgenin ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Şekil 5.26. 'da SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin, SEM görüntüleri verilmiştir.



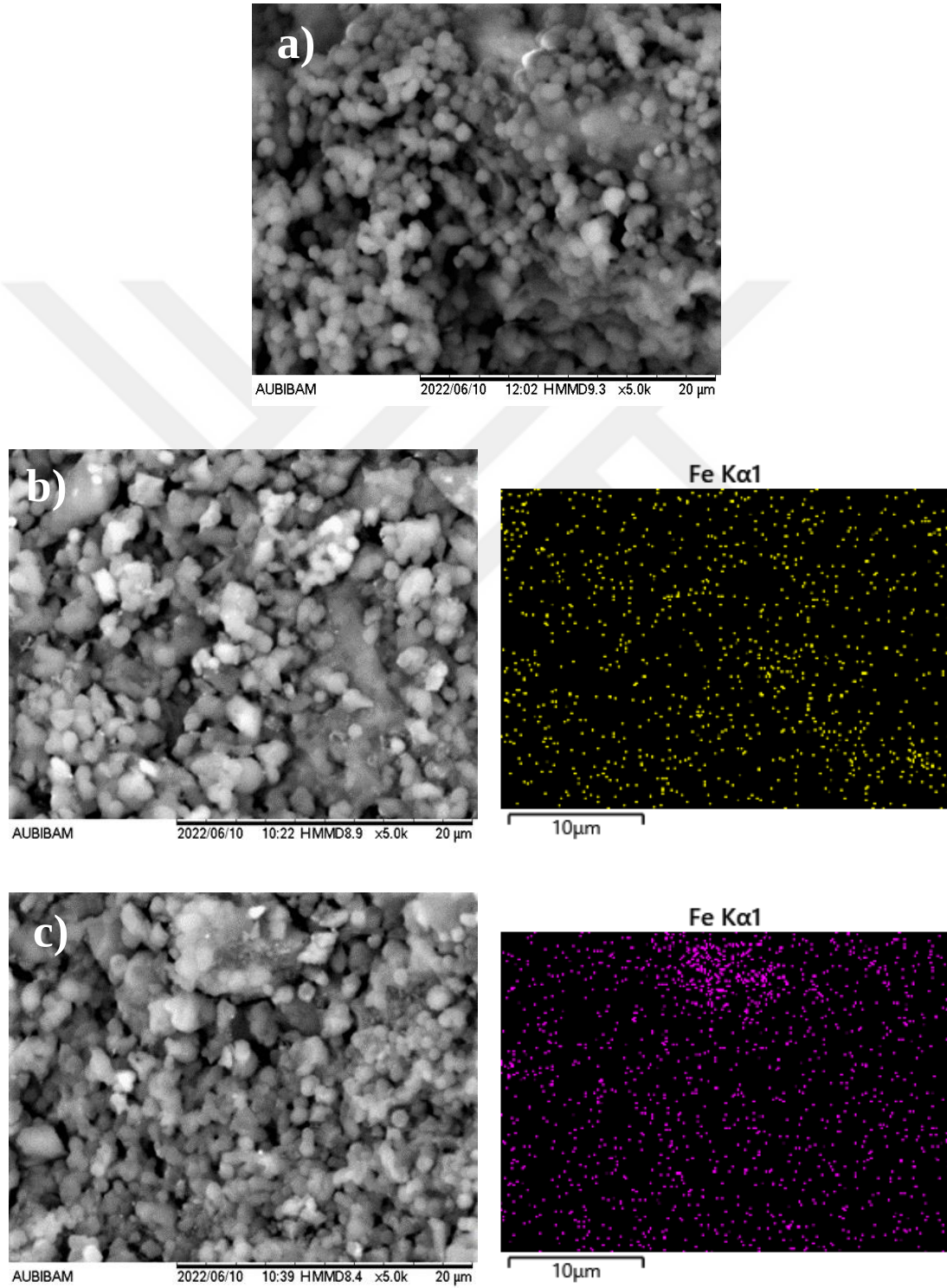


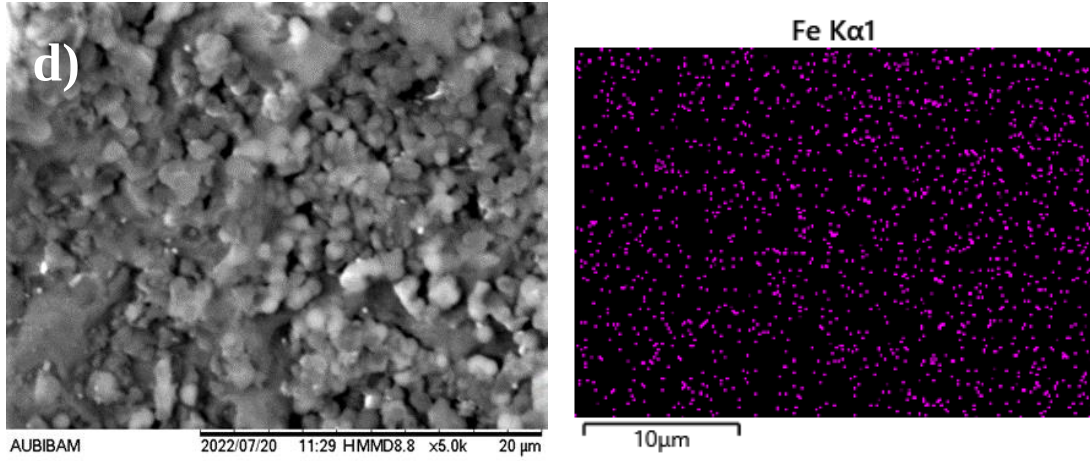
Şekil 5.26. SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) SBA-15, b) %20 Fe-TPA/SBA-15, c) %30 Fe-TPA/SBA-15 d) %40 Fe-TPA/SBA-15

Şekil 5.26. incelendiğinde SBA-15 destek malzemesinin küçük ipliksi bir morfolojik yapıda olduğu görülmektedir (Saleh, Yusoff, & Abdullah, 2018). SBA-15 destek malzemesinin yapısal özelliğini koruyarak başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. SBA-15 destek malzemesine %20, %30 ve %40 oranlarında Fe-TPA yüklemesi gerçekleştirilen katalizörler karşılaştırıldığında SBA-15'in ipliksi yapısını korunduğu, gözenek ve yüzeyine Fe-TPA' nın iyi bir dağılım sağlayarak başarılı bir

şekilde yüklendiği görülmektedir. Katalizörler şekil ve yüzey morfolojisi açısından benzerlik göstermiştir.

Şekil 5.27.'de SBA-16 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin, SEM görüntüleri verilmiştir.





Şekil 5.27. SBA-16 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin SEM görüntüleri; a) SBA-16, b) %20 Fe-TPA/SBA-16, c) %30 Fe-TPA/SBA-16, d) %40 Fe-TPA/SBA-16

Şekil 5.27. incelendiğinde SBA-16 destek malzemesinin yapısal özelliği olan 3 boyutlu küresel bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir (Wróblewska, ve diğerleri, 2021). SBA-16 destek malzemesine %20, %30 ve %40 oranlarında Fe-TPA yüklemesi gerçekleştirilen katalizörler karşılaştırıldığında yükleme oranı arttıkça yüzeye tutunan Fe-TPA miktarı artmıştır. SBA-16 destek malzemesinin morfolojik yapısının korunduğu, gözeneklerine ve yüzeyine Fe-TPA'nın iyi bir dağılım sağlayarak yüklendiği görülmektedir. Katalizörler şekil ve yüzey morfolojisi açısından benzerlik göstermiştir. Tablo 5.8. 'de %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin, SEM-EDS sonuçları verilmiştir.

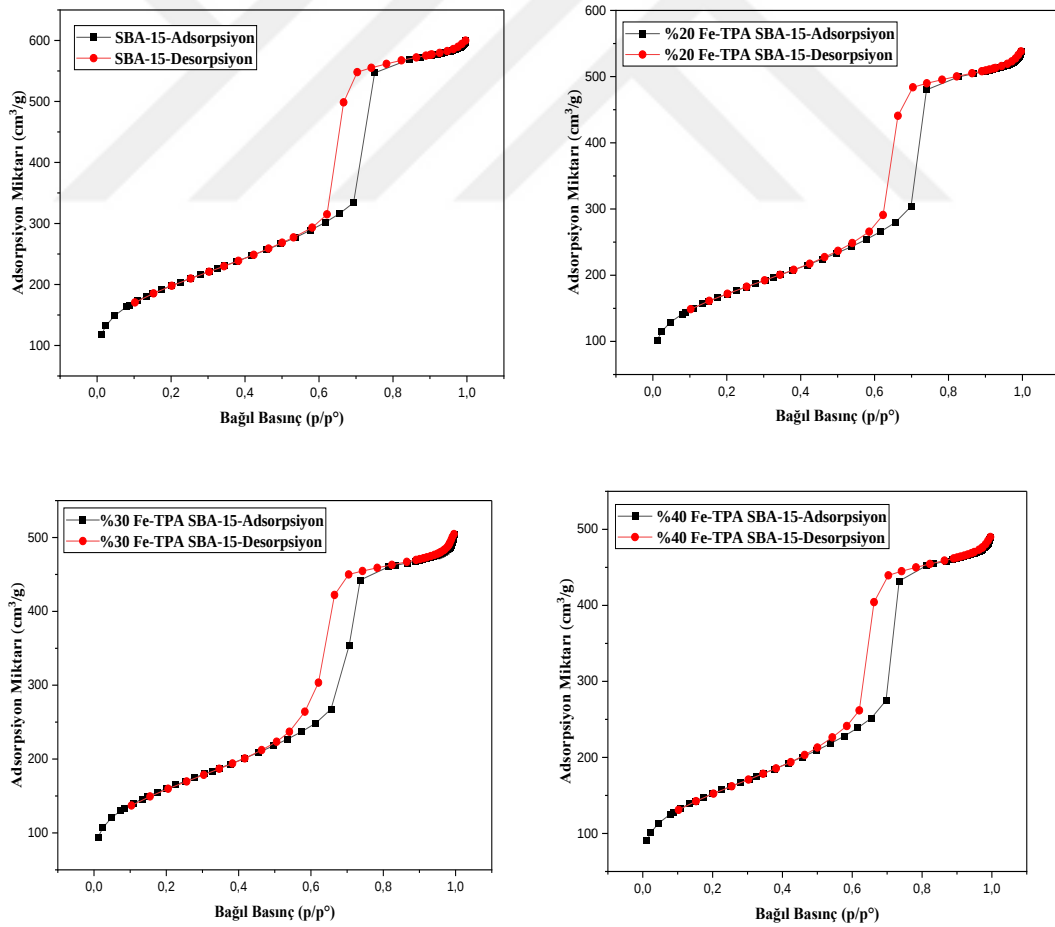
Tablo 5.8. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin SEM-EDS analizi ile belirlenen %Fe oranları

Katalizör	Teorik %Fe	SEM-EDS %Fe
%20 Fe-TPA/SBA-15	%20	13,88
%30 Fe-TPA/SBA-15	%30	25,40
%40 Fe-TPA/SBA-15	%40	36,14
%20 Fe-TPA/SBA-16	%20	19,38
%30 Fe-TPA/SBA-16	%30	29,15
%40 Fe-TPA/SBA-16	%40	36,66

Tablo 5.8. incelendiğinde teorik ve hesaplanan Fe yükleme yüzdelерinin yaklaşık olarak uyuştuğu gözlenmektedir. XRF analizi sonucunda Fe yükleme yüzdelерinin istenilen oranlarda katalizörlere yüklendiği görölmüştür. SEM-EDS analizinde yüzeysel ölçüm yapılmasından dolayı Fe-TPA'nın bir kısmının SBA-15 ve SBA-16 destek malzemesinin gözeneklerinin içine girdiği görölmektedir. Bu sebepten hesaplanan Fe yüzdesinin teorik Fe yüzdesine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

5.3.6. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET) analizi

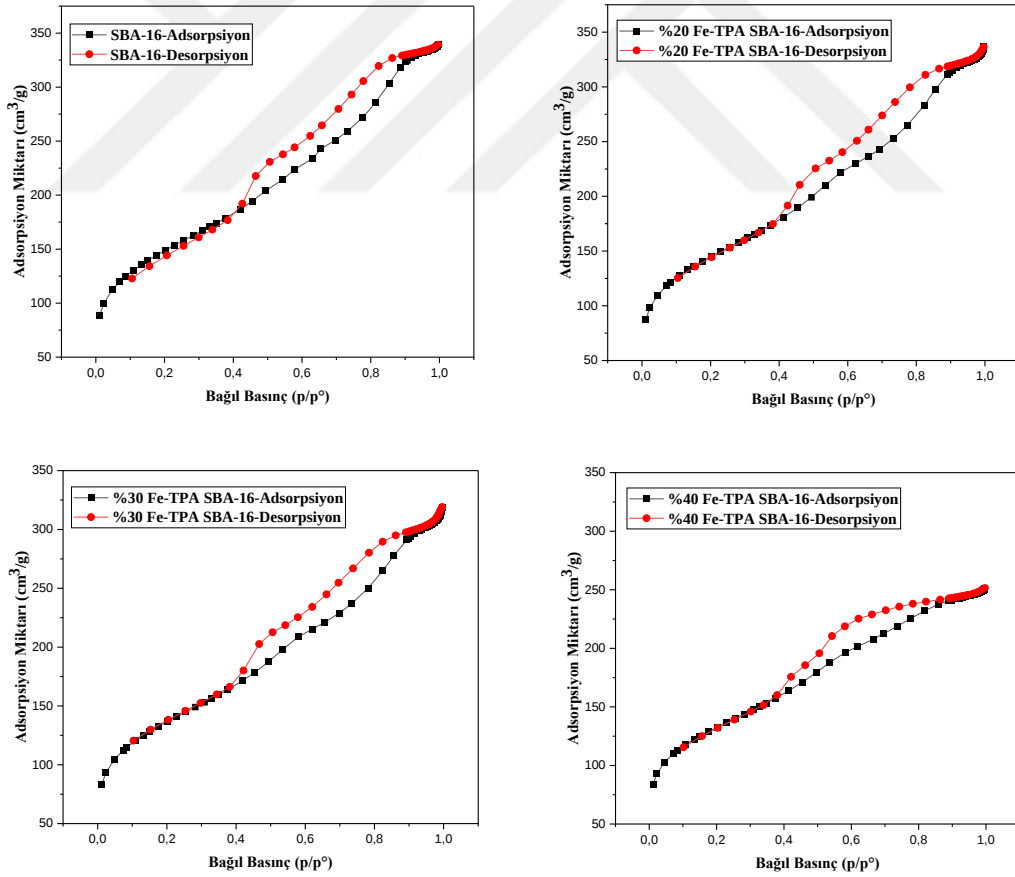
Sentezlenen SBA-15, SBA-16 ve %20, %30 %40 Fe-TPA SBA-15 ile %20, %30 %40 Fe-TPA SBA-16 katalizörlерinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon analizleri yapılmıştır. Şekil 5.28. 'de SBA-15 ve %20, %30 %40 Fe-TPA SBA-15 N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.28. SBA-15, ve %20, %30, %40 Fe-TPA SBA-15 katalizörlerinin izoterm eğrileri

Şekil 5.28. 'de SBA-15 ve %20, %30 %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri incelendiğinde, tüm katalizörler IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV izoterm davranışını sergilemiştir. Tüm katalizörlerin izotermeleri 0,6-0,8 aralığındaki bağıl basınçlarda H1 histerik döngüsüyle uyum göstermiştir. Ayrıca tüm katalizör izotermelerinde adsorpsiyon eğrilerindeki keskin bükülmeler katalizörlerin düzgün mezogözenek boyut dağılımlarını ifade etmektedir (Saleh, Yusoff, & Abdullah, 2018). SBA-15 destek malzemesine Fe-TPA yüklemesi yapılan %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin adsorpsiyon desorpsiyon izotermelerine bakıldığında aynı izoterm eğrileri sergilendiği ve SBA-15 destek malzemesinin mezogözenekli yapısının korunduğu görülmüştür.

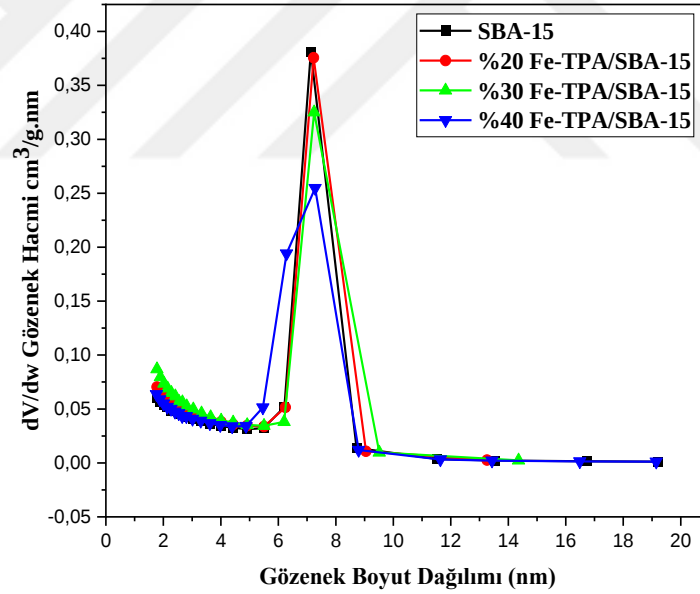
Şekil 5.29. 'da SBA-16 ve %20, %30 %40 Fe-TPA/SBA-16 N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.29. SBA-16, ve %20, %30, %40 Fe-TPA SBA-16 katalizörlerinin izoterm eğrileri

Şekil 5.29. 'da SBA-16 ve %20, %30 %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri incelendiğinde, tüm katalizörler IUPAC sınıflandırmasına göre H2 histerik döngüsü ile tip IV izoterm davranışını sergilemiştir. Bu izoterm ve histerik döngü 3 boyutlu kafes yapısına sahip mezo gözenekli malzemenin tipik bir örneğidir. İzoterm açık ve çok gözenekli bir yapının varlığını gösteren desorpsiyon dağılımı göstermektedir (Masteri-Farahani & Modarres, 2016). SBA-16 destek malzemesine Fe-TPA yüklemesi yapılan %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermine bakıldığında aynı izoterm eğrilerini sergilediği ve SBA-16 destek malzemesinin mezogözenekli yapısının korunduğu görülmüştür.

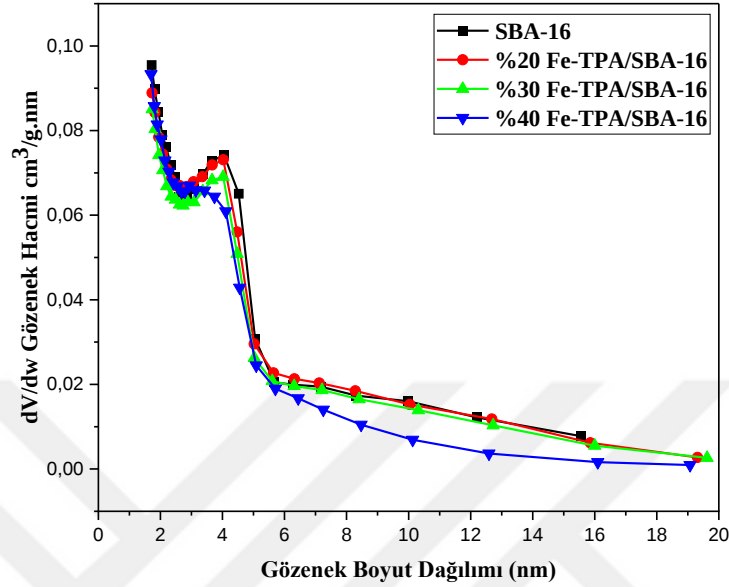
Şekil 5.30' da SBA-15, %20, %30, %40 Fe-TPA-SBA-15 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı verilmiştir.



Şekil 5.30. SBA-15, %20, %30, %40 Fe-TPA-SBA-15 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı

Şekil 5.30 incelendiğinde SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin dar ve düzgün gözenek boyutu sergiledikleri görülmektedir. Tüm katalizörlerin 5-10 nm aralığındaki gözenek boyut dağılımları mezogözenekli yapının varlığını ispatlamıştır (Zhu, ve diğerleri, 2022).

Şekil 5.31. 'de SBA-16, %20, %30, %40 Fe-TPA-SBA-16 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı verilmiştir.



Şekil 5.31. SBA-16, %20, %30, %40 Fe-TPA-SBA-16 gözenek boyut dağılımı

Şekil 5.31. incelendiğinde SBA-16 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin mezogözenek dağılımı sergiledikleri ve gözenek boyutlarında mikro gözeneklerin de bulunduğu görülmektedir. Fe-TPA yüklemesi arttıkça gözenek hacimlerinde azalma görülmüştür (Banafti, Jahanshahi, Peyravi, & Khalili, 2020).

Tablo 5.9. 'da SBA-15, SBA-16 ile %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon analiz sonuçları verilmektedir.

Tablo 5.9. SBA-15, SBA-16 ile %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon analiz sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi V _{BJH} , (cm ³ /g)	Gözenek Çapı d _{BJH} , (nm)
SBA-15	678,23	0,79	5,46
%20 Fe-TPA SBA-15	588,36	0,70	5,44
%30 Fe-TPA SBA-15	549,28	0,65	5,32
%40 Fe-TPA SBA-15	523,95	0,64	5,49

Tablo 5.9. (Devam) SBA-15, SBA-16 ile %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon analiz sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi V _{BJH} , (cm ³ /g)	Gözenek Çapı d _{BJH} , (nm)
SBA-16	507,64	0,41	4,14
%20 Fe-TPA SBA-16	494,32	0,41	4,24
%30 Fe-TPA SBA-16	465,75	0,38	4,21
%40 Fe-TPA SBA-16	449,55	0,31	3,55

Tablo 5.9. 'da N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm analizi sonucunda hesaplanan yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları incelendiğinde, SBA-15 destek malzemesinin BET yüzey alanı 678,23 m²/g, SBA-16 destek malzemesinin BET yüzey alanı 507,64 m²/g olarak bulunmuştur.

SBA-15 ve SBA-16 destek malzemesine %20, %30, %40 yükleme oranlarında Fe-TPA yüklemesi gerçekleştirildiğinde yükleme yüzdesi artışı ile doğru orantılı olarak yüzey alanlarında, gözenek çaplarında ve gözenek hacimlerinde azalma saptanmıştır. %20, %30, %40 oralarında Fe-TPA yüklemesi gerçekleştirilen SBA-15/SBA-16 katalizörleri ile düz SBA-15 ve SBA-16 destek malzemesi karşılaştırıldığında, katalizörlerin yükleme yüzdeleri arttıkça yüzey alanlarının azalması Fe-TPA gruplarının gözeneklerin içine dağıldığını doğrulamaktadır.

5.4. %20, %30, %40 Fe-TPA Yüklenen SBA-15 ve SBA-16 Katalizörlerinin Reaksiyon Sonuçları

İkinci aşama olarak ilk aşamada gliserolün aseton ile ketalizasyon deneylerinde metal-heteropoli asit nano katalizörler ile gerçekleştirilen deneylerde dönüşüm ve seçiciliği en yüksek olan Fe-TPA (Fe₃(PW₁₂O₄₀)₃) katalizörü mezo gözenekli yüksek yüzey alanlarına sahip olan SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine %20, %30, %40 oranlarında yüklenmiştir. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri ile 1:6 molar oranında (G:A), ağırlıkça %4 katalizör (gliserol ağırlığınca), 35 °C reaksiyon sıcaklığında, 750 rpm 'de 1 saat boyunca deneyler gerçekleştirilmiştir.

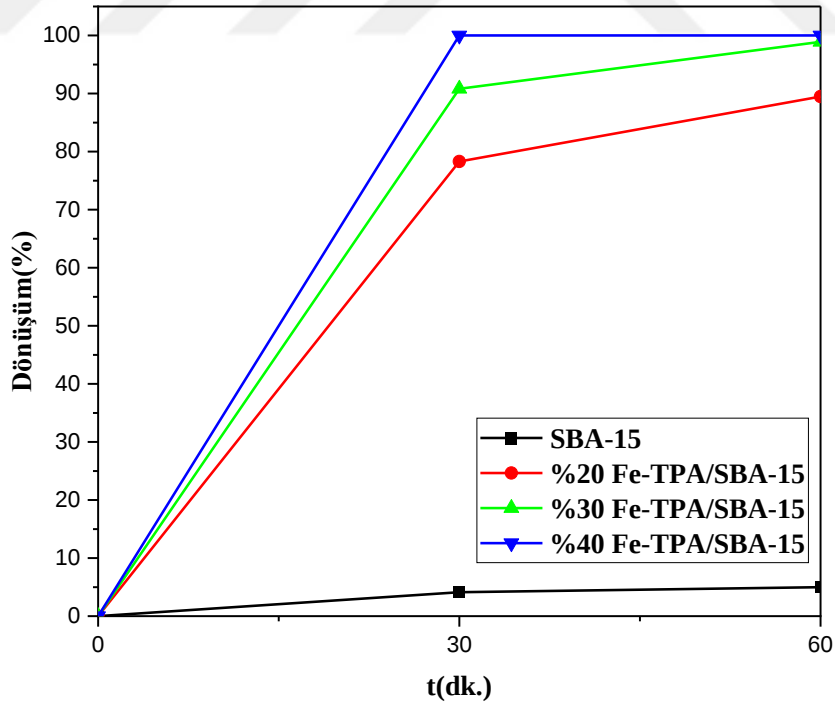
5.4.1. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin reaksiyon sonuçları

En etkin Fe-TPA belirlenen yükleme yüzdelinde (%20, %30 ve %40) SBA-15 destek malzemesine yüklenerek solketal sentezinde aktiviteleri test edilmiştir. Tablo 5.10. 'da, katalizörlerin 1 saatlik gliserolün ketalizasyon reaksiyonunda gliserol dönüşümleri ve solketal seçicilikleri verilmiştir.

Tablo 5.10. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C, 1 sa.)

Katalizör	Dönüşüm	Seçicilik
SBA-15	5	77
%20 Fe-TPA/SBA-15	89	87
%30 Fe-TPA/SBA-15	98	93
%40 Fe-TPA/SBA-15	100	97

Şekil 5.32. 'da gliserolün zamana karşı dönüşümü verilmiştir.



Şekil 5.32. SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonunda katalizör yükleme yüzdelерinin dönüşüme etkisi (1:6 molar oran %4 kat. 35°C, 1 sa.)

Şekil 5.32. incelendiğinde %20, %30 ve %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin standart deney koşullarında bir saatlik aktiviteleri incelendiğinde SBA-15 destek malzemesinin Fe-TPA yükleme yüzdesi arttıkça gliserol dönüşümünün de arttığı gözlemlenmiştir. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizöründe 30. dakikada %100 dönüşüm ve %97 seçiciliğin elde edildiği, dönüşüm ve seçiciliğin sabit kaldığı gözlemlenmiştir. En etkin katalizörün %40 Fe-TPA/SBA-15 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca solketal reaksiyonunda metal-heterepoli asit nano katalizörleri ile %20, %30 ve %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörleri aynı katalizör miktarlarında (ağırlıkça %4 gliserol) kullanılmıştır. %20, %30 ve %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin içerisinde bulunan Fe-TPA miktarı nano katalizöre göre daha düşük olduğundan %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile yapılan deneyde %100 dönüşümün bulunması oldukça başarılı bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Nano katalizörlerin SBA-15 destek malzemesi üzerine dağıtılarak kullanılmasının daha etkin sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle çalışmalara %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörleri ile devam edilmiştir.

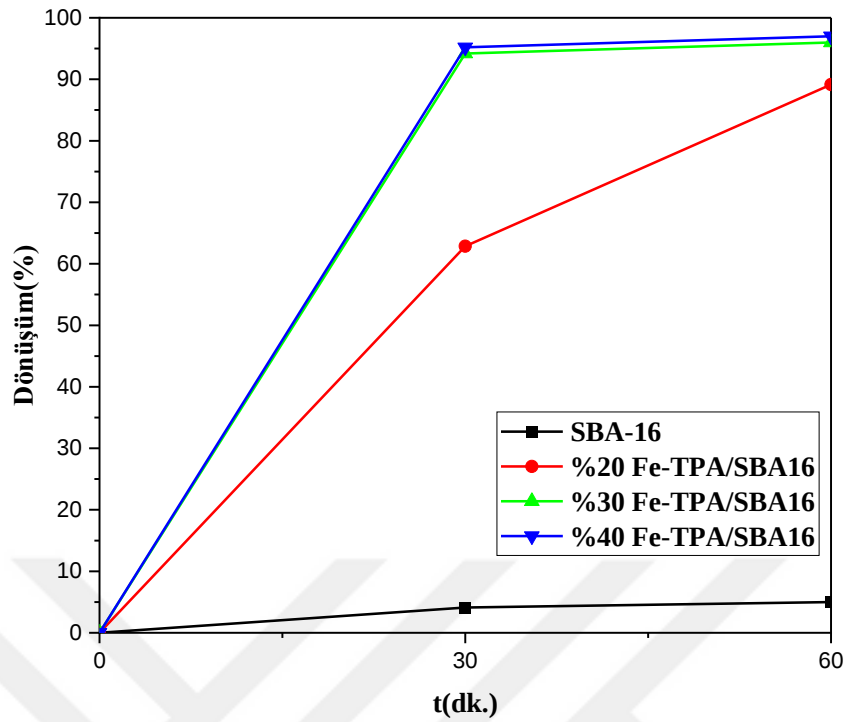
5.4.2. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin reaksiyon sonuçları

En etkin Fe-TPA belirlenen yükleme yüzdelерinde (%20, %30 ve %40) SBA-16 destek malzemesine yüklenerek solketal sentezinde aktiviteleri test edilmiştir. Tablo 5.11.'de, katalizörlerin 1 saatlik gliserolün ketalizasyon reaksiyonunda gliserol dönüşümleri ve solketal seçicilikleri verilmiştir.

Tablo 5.11. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin solketal reaksiyonundaki aktivitesi sonucu elde edilen gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği (1:6 molar oran %4 kat. 35°C, 1 sa.)

Katalizör	Dönüşüm	Seçicilik
SBA-16	5	77
%20 Fe-TPA/SBA-16	89	88
%30 Fe-TPA/SBA-16	96	93
%40 Fe-TPA/SBA-16	97	96

Şekil 5.33.'de gliserolün zamana karşı dönüşüm grafiği verilmiştir.



Şekil 5.33. %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri ile sentezlenen solketal reaksiyonunda katalizör yükleme yüzdelерinin dönüşüme etkisi (1:6 molar oran, %4 kat., 35 °C, 1 sa.)

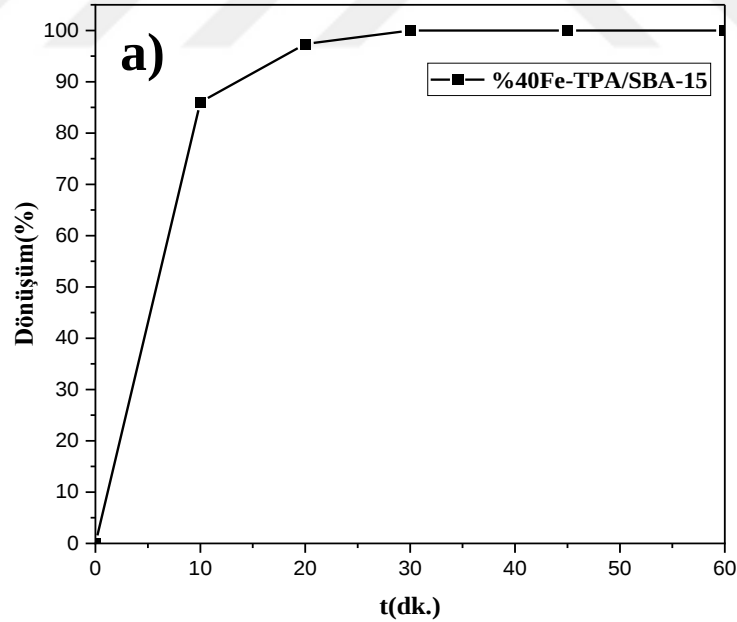
Şekil 5.33. incelendiğinde %20, %30 ve %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin standart deney koşullarında bir saatlik aktiviteleri incelendiğinde SBA-16 destek malzemesinin Fe-TPA yükleme yüzdesi arttıkça gliserol dönüşümünün de arttığı gözlenmiştir. En etkin katalizörün %97 gliserol dönüşümü ve %96 seçicilik ile %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörü olduğu görülmektedir. Ayrıca solketal reaksiyonunda metal-heterepoli asit nano katalizörler ile %20, %30 ve %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri aynı katalizör miktarlarında (ağırlıkça %4 gliserol) kullanılmıştır. %20, %30 ve %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörlerinin içerisinde bulunan Fe-TPA miktarı nano katalizörlere göre daha düşük olduğundan %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörü ile yapılan deneyde %97 dönüşümün elde edilmesi %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizöründe de söz edildiği gibi oldukça başarılı bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri değerlendirildiğinde SBA-15’li katalizörde %100 verim elde edildiği için parametre ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarına %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile devam edilmiştir.

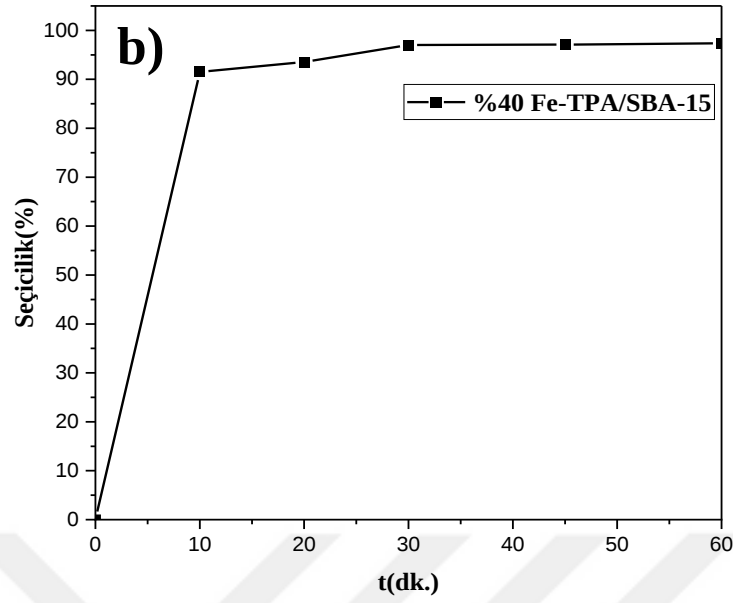
5.4.3. Solketal reaksiyonu için parametre deneyleri

Gliserolün aseton ile ketalizasyon deneylerinde metal-heterepoli asit nano katalizörlerin aktivitesi incelenerek en etkin metal ve heterepoli asit SBA-15 ve SBA-16 'ya belirlenerek yüzdelerde yüklenerek aktiviteleri incelenmiştir. En etkin katalizör %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü seçilmiştir. Deneylerin parametre aşamalarına %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile devam edilmiştir. Solketal sentezi için en uygun koşulların bulunması amacı ile reaksiyon molar oranı, katalizör miktarı, zaman ve reaksiyon sıcaklıkları değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

5.4.3.1. Zaman

%40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile katalizörün zamana bağlı parametre deneyi gerçekleştirilmiştir. Zaman bağlı gerçekleştirilen gliserol-aseton ketalizasyon reaksiyonunda 1:6 (G:A) molar oranında gliserolün ağırlığınca %4 katalizör miktarı ile, 35°C sıcaklıkta 1 saat boyunca deney gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.34. 'de gliserolün aseton ile ketalizasyonun zamana karşı dönüşüm grafiği verilmiştir.



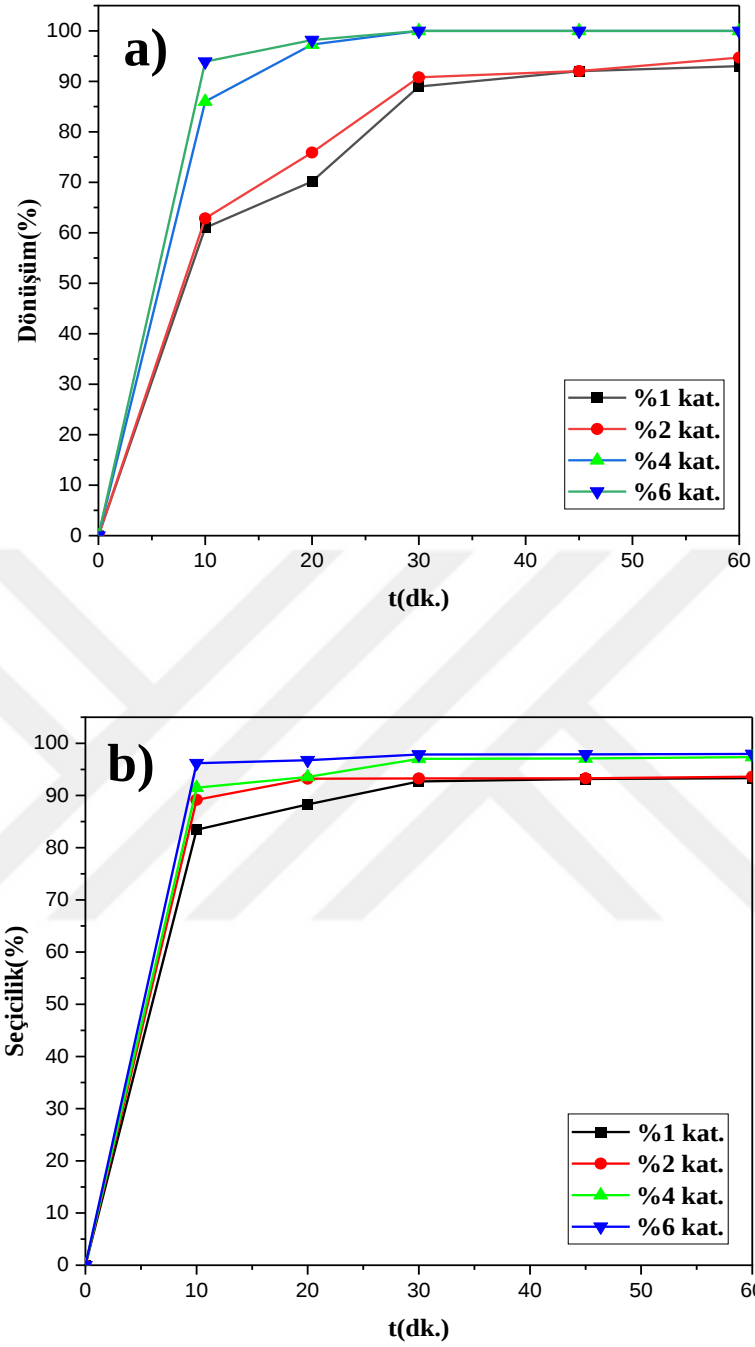


Şekil 5.34. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda zamanın dönüşüm ve seçiciliğe etkisi a) Dönüşüm b) Seçicilik (1:6 molar oran %4 kat. 35°C, 1 sa.)

Şekil 5.34. incelendiğinde zamana bağlı olarak gliserol dönüşümünün ve solketal seçiciliğinin arttığı gözlenmektedir. 10. dakikada %86 dönüşüm %91 seçicilik, 20. dakikada %97 dönüşüm %93 seçicilik, 30. dakikada ise %100 maksimum dönüşüm ve %97 solketal seçiciliği elde edilmiştir. 30. dakikadan itibaren 1 saatin sonuna kadar gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği sabit kalmıştır.

5.4.3.2. Katalizör miktarı

Maksimum verim ve optimum koşulunun bulunması amacı ile %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile reaksiyonun katalizör miktarına bağlı olarak parametre deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarına bağlı gerçekleştirilen gliserol-aseton ketalizasyon reaksiyonlarında 1:6 (G:A) molar oranında, 1 saat boyunca 35°C sıcaklık koşullarında gliserolün ağırlığınca %1, %2, %4 ve %6 katalizör miktarlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarının gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 5.35. 'te %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda katalizör miktarının dönüşüme etkisi verilmektedir.



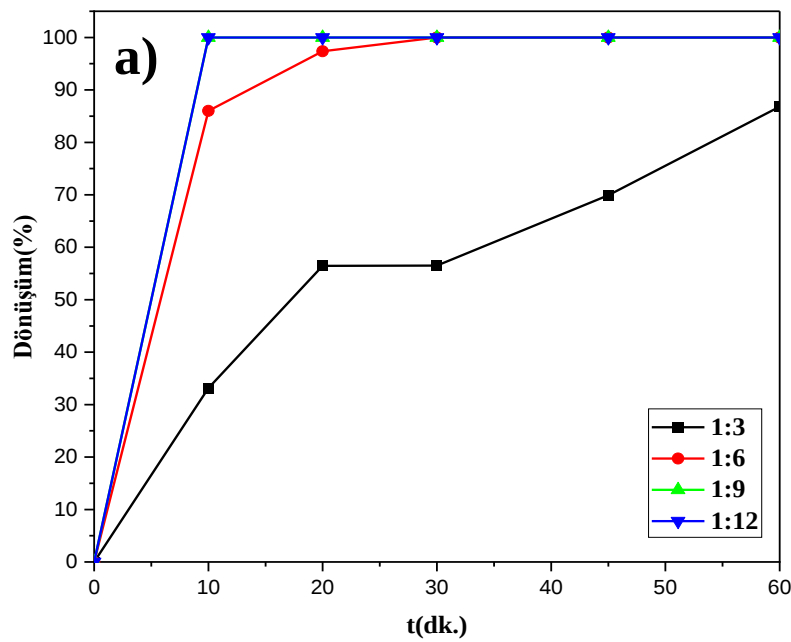
Şekil 5.35. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda katalizör miktarının dönüşüm ve seçiciliğe etkisi a) Dönüşüm b) Seçicilik (1:6 molar oran 1sa., 35°C)

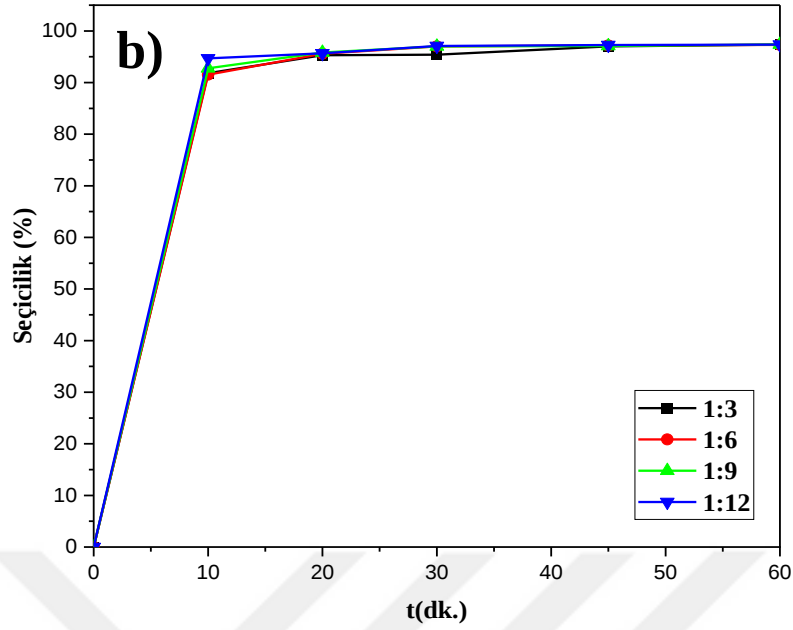
Şekil 5.35.'te gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gerçekleştirilen farklı katalizör miktarlarında 1 saatlik reaksiyon sonuçları incelendiğinde, %1 ve %2 katalizör miktarlarının sırasıyla gliserol dönüşümü %93 ve %94, solketal seçicilikleri ise iki katalizör miktarında da %93 olarak

bulunmuştur. %4 ve %6 katalizör miktarlarında 1 saatlik reaksiyon sonucunda %100 dönüşüm ve %97 seçicilik elde edilmiştir. 30. dakikada %4 ve %6 katalizör miktarlarında %100 gliserol dönüşümü ve %97 solketal seçiciliklerine ulaşılmıştır. Artan katalizör miktarı ile gliserol dönüşüm ve seçicilikleri artmıştır ve ilerleyen zamanlarda sabit kalmıştır. Elde edilen bulgular sonucunda %4 ve %6 katalizör miktarları incelendiğinde katalizör miktarı arttıkça yüzeydeki aktif merkez sayısı artsa da adsorplanan reaktant miktarı aynı kalmaktadır. Maksimum adsorpsiyon dengesine ulaşılmasından dolayı optimum katalizör miktarı %4'tür.

5.4.3.3. Molar oran

Maksimum verim ve optimum koşulunun bulunması amacı ile %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile reaksiyonun molar orana bağlı parametre deneyi gerçekleştirilmiştir. Molar orana bağlı gerçekleştirilen gliserol-aseton ketalizasyon reaksiyonlarında gliserolün ağırlığınca %4 katalizör miktarı ile, 1 saat boyunca 35°C sıcaklık koşullarında 1:3, 1:6, 1:9 ve 1:12 molar oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Molar oranın gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 5.36. 'te %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda molar oranın dönüşüme etkisi verilmektedir.



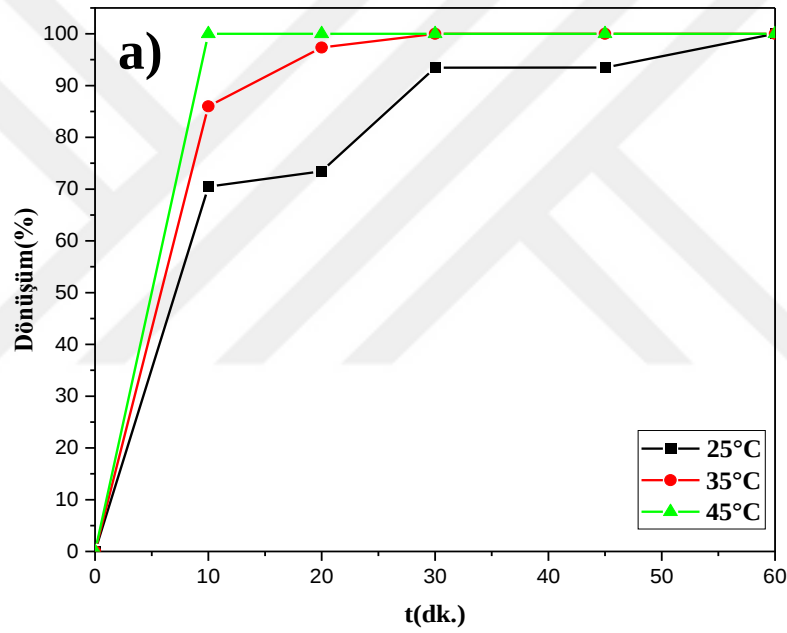


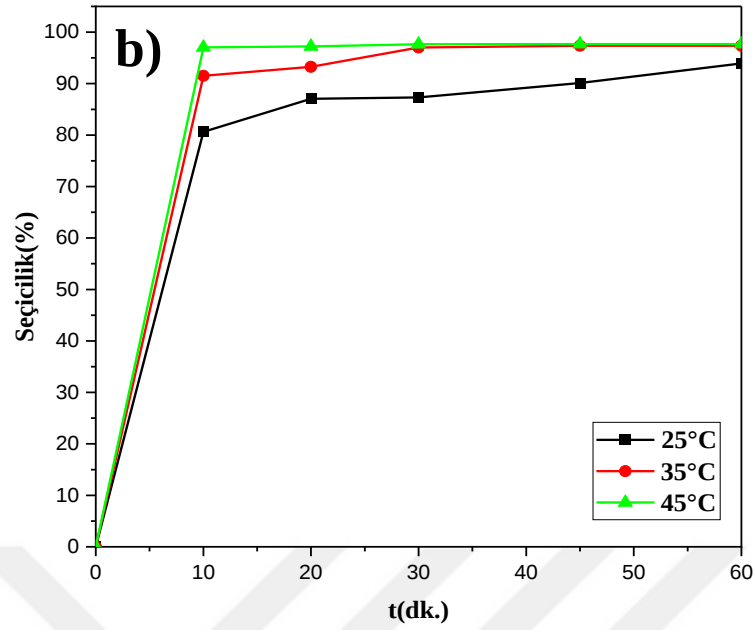
Şekil 5.36. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda molar oranın dönüşüm ve seçiciliğe etkisi a) Dönüşüm b) Seçicilik (1 sa, %4 kat. 35°C)

Şekil 5.36. 'te gliserolün ketalizasyon reaksiyonunda %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gerçekleştirilen farklı molar oranlardaki 1 saatlik reaksiyon sonuçları incelendiğinde, 1:3 molar oranında %86, 1:6, 1:9 ve 1:12 molar oranlarında ise %100 dönüşüm elde edilmiştir. 1 saatlik reaksiyon sonundaki seçicilikleri tüm katalizör molar oranları için %97 olarak bulunmuştur. 1:9 ve 1:12 molar oranlarında 10. dakikada %100 dönüşüm elde edilmiş ve seçicilikler sırasıyla %92 ve %94 olarak bulunmuştur. Gliserol ketalizasyonu bir denge reaksiyonu olduğundan, aseton miktarındaki artışın dengeyi ürüne doğru ilerletmesi ile reaksiyonlarda daha kısa sürede %100 gliserol dönüşümünün elde edildiği saptanmıştır. Molar oranın artması ile kısa sürede maksimum dönüşüm elde edilse de ilerleyen zamanlarda seçiciliğin arttığı görülmüştür. 1:6, 1:9 ve 1:12 molar oranlarında 30. dakikada %100 dönüşüm ve %97 seçicilik elde edilmiştir. Yüksek gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği elde edilmiştir. Yarım saatlik dönüşüm sonuçları ele alındığında optimum molar oran 1:6 olarak belirlenmiştir.

5.4.3.4. Sıcaklık

Maksimum verim ve optimum sıcaklık koşulunun bulunması amacı ile %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile katalizörün sıcaklığa bağlı parametre deneyi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı gerçekleştirilen gliserol-aseton ketalizasyon reaksiyonlarında 1:6 (G:A) molar oranında, gliserolün ağırlığınca %4 katalizör miktarı ile, 1 saat boyunca 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık koşullarında deneyler gerçekleştirilerek sıcaklığın gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 5.37. 'de %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda sıcaklığın dönüşüme etkisi verilmektedir.





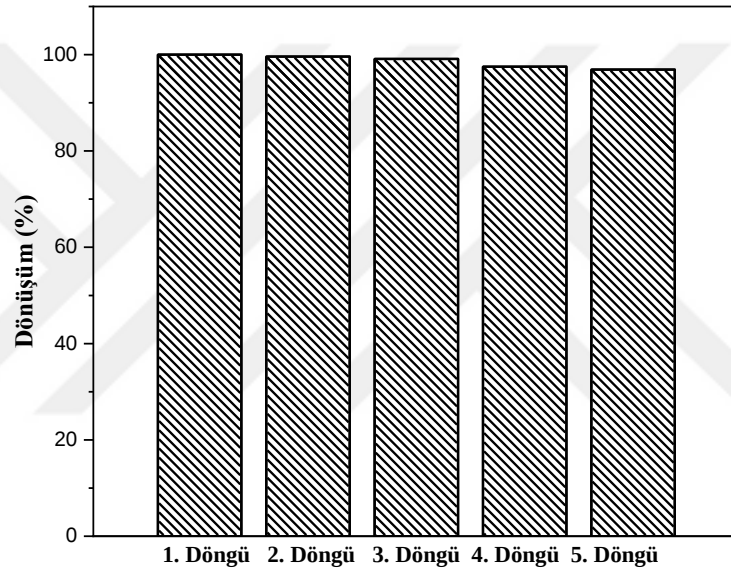
Şekil 5.37. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda sıcaklığın dönüşüm ve seçiciliğe etkisi a) Dönüşüm b) Seçicilik (1:6 molar oran 1 sa., %4 kat.)

Şekil 5.37. 'de gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gerçekleştirilen farklı sıcaklıklarda 1 saatlik reaksiyon sonuçları incelendiğinde 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık koşullarında %100 dönüşüm elde edilirken, seçicilik değerleri 25°C sıcaklıkta %93, 35°C ve 45°C sıcaklıkta %97 olarak bulunmuştur. 45°C sıcaklık koşulunda 10. dakikada %100 dönüşüm ve %97 seçiciliğe ulaşılmıştır. 30. dakikada 35°C ve 45°C sıcaklık koşullarında %100 dönüşüm ve %97 seçicilik elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça %100 gliserol dönüşümüne daha kısa sürede ulaşılmıştır. En kısa sürede solketal dönüşüm ve seçiciliğinin 45°C'de elde edildiği görülmüştür. Üç sıcaklık değeri değerlendirildiğinde 45°C'de tepkime hızı artarak kısa sürede gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliğinin elde edildiği görülse de ekonomik koşullar göz önünde bulundurulduğunda yarım saatlik deney koşulları için 35°C'nin dönüşüm ve seçicilik için yeterli bir sıcaklık değeri olduğu gözlenmiştir.

5.5. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

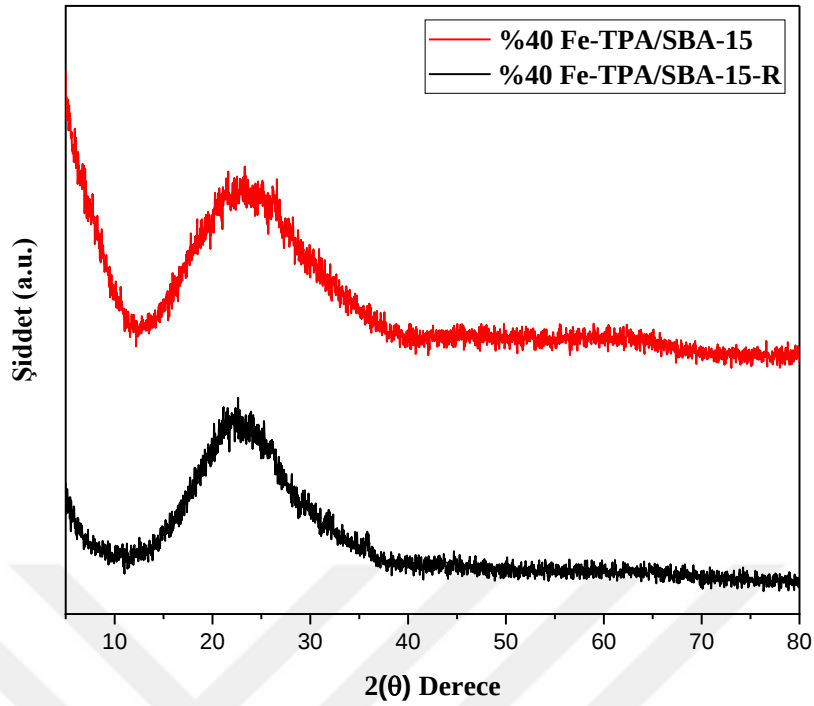
Katalizörün tekrar kullanılabilirliği sentezlerin ticari uygulamaları için oldukça önem taşımaktadır. Solketal deneyleri sonucunda aktivitesi en yüksek olan %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile reaksiyon ortamındaki kararlılığının gözlenebilmesi amacıyla

yeniden kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır. İlk solketal reaksiyonundan sonra katalizör 13000 rpm’ de 10 dakika boyunca santrifüjlenerek reaksiyon ortamından ayrılmıştır. Ayrılan katalizör metanol ile ultrasonik homojenizatörde birkaç kez yıkandıktan sonra 100 °C’de gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulan katalizör standart deney koşullarında (1:6 molar oran, 35°C, 1 saat, %4 kat.) tekrar kullanılmıştır. Her deney sonunda prosedür tekrar edilerek katalizör bir sonraki reaksiyon için hazırlanmıştır. 5 döngüde kullanılan %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün her döngü sonundaki gliserol dönüşümleri Şekil 5.38. ‘da verilmiştir.



Şekil 5.38. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda tekrar kullanılabilirlik çalışmaları (1:6 molar oran, 35 °C, 1 sa., %4 kat.)

Şekil 5.38. ‘da %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün ilk kullanımından 5. döngü sonundaki gliserol dönüşümleri incelendiğinde, gliserol dönüşümünün %100’den %96,88’e düştüğü gözlenmiştir. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün 5. Döngüdeki dönüşümü incelendiğinde aktivitesinde kayıp olmadığı, katalizörün oldukça kararlı ve uzun süre reaksiyonlarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. 5. döngü sonundaki katalizörün XRD, SEM ve BET analizleri yapılmıştır. Şekil 5.39. ‘de taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. Döngü sonu %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün XRD kırınım desenleri verilmiştir.

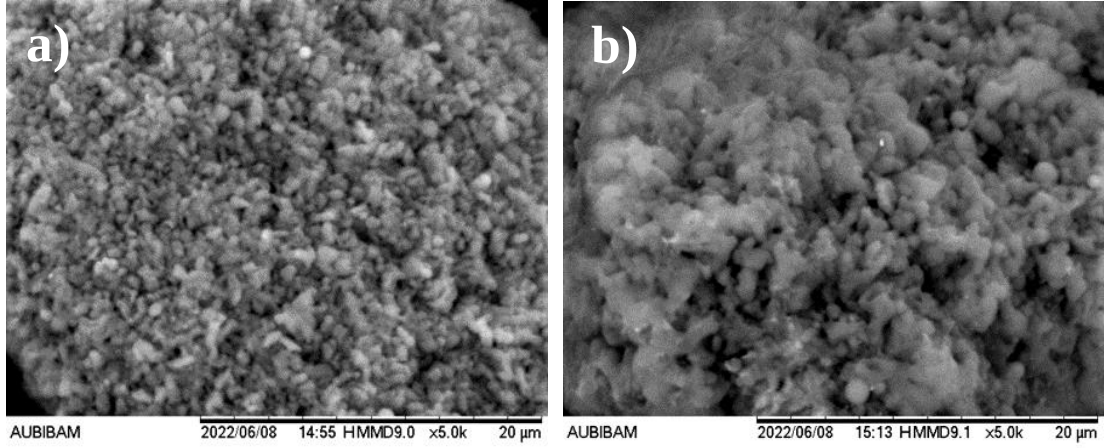


Şekil 5.39. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün XRD kırınım desenleri

Şekil 5.39. 'da taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. Döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin XRD kırınım desenleri incelendiğinde iki katalizörün de 23°'de kırınım tepesi gösterdiği görülmektedir. 5. Döngü sonunda elde edilen bu karakteristik pik ile SBA-15 katalizörünün amorf özelliğini koruyarak reaksiyon döngülerinde bozulmadığı görülmüştür.

%40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün morfolojilerinin belirlenebilmesi amacı ile SEM analizi yapılmıştır. Görüntü 15 kV işlem koşullarında 5k büyütme oranı ile incelenmiştir. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün yüzeyindeki kimyasal bileşimleri ve yapının korunduğunu belirleyebilmek için 5k büyütme oranında EDS (Enerji dağılım spektrometre) analizi ile 3 bölgenin ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Şekil 5.40. 'de taze %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile 5. Döngü sonu %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.40. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün SEM görüntüsü a) %40 Fe-TPA/SBA-15 b) 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15

Şekil 5.40. 'de yapılan analiz sonucunda taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ile 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey morfolojilerinin benzerlik gösterdiği görülmektedir. 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün morfolojik yapısını koruduğu gözlemlenmiştir.

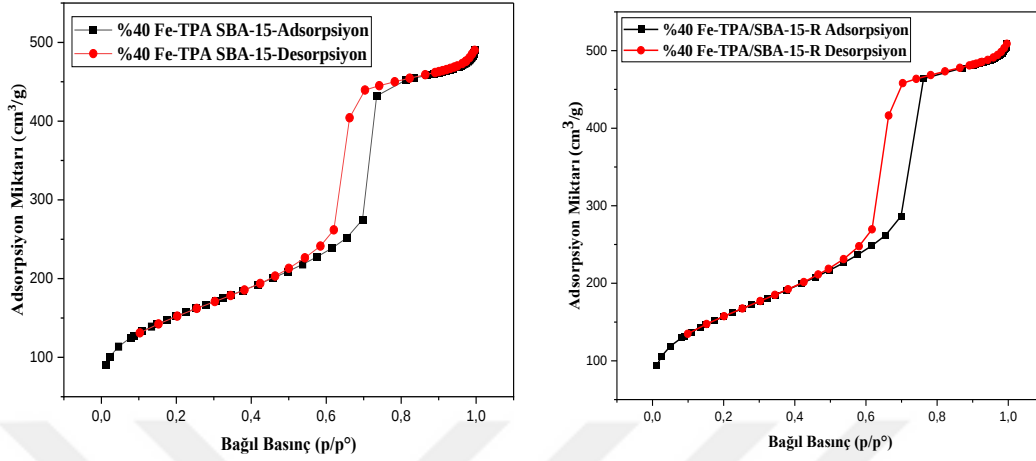
Tablo 5.12. 'de taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün SEM-EDS analizi sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.12. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün SEM-EDS analiz sonuçları

Katalizör	Teorik %Fe	SEM-EDS %Fe
%40 Fe-TPA/SBA-15	%40	36,14
%40 Fe-TPA/SBA-15-R	%40	33,52

Tablo 5.12. 'de taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ile 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörleri karşılaştırıldığında 5. döngü sonunda %Fe oranında yok sayılacak derecede azalma saptanmıştır. 5. döngü sonundaki metal yükleme miktarını koruması katalizörün aktifliğini kanıtlamıştır. 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon analizleri yapılmıştır. Şekil 5.41. 'da %40 Fe-

TPA/SBA-15 katalizörünün 5. döngü sonu N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.41. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün izoterm eğrisi

Şekil 5.41. incelendiğinde %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün IUPAC sınıflandırmasına göre H1 döngüsü ve tip IV izoterm davranışını sergilediği SBA-15 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri yorumlarında belirtilmiştir. Taze katalizör ile 5. Döngü sonundaki katalizörün adsorpsiyon/ desorpsiyon eğrilerinin aynı olduğu görülmüştür. Aynı adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermelerini sergileyen katalizörlerin eğrilerinden yola çıkarak 5. Döngü sonundaki katalizörde SBA-15 destek malzemesinin mezogözenekli yapısının korunduğu görülmüştür. Bu sebeple katalizörün uzun süreler tekrar kullanımının mümkün olduğu ve katalitik aktivitesini koruduğu gözlenmiştir. Tablo 5.13. 'de taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonu %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutları verilmektedir.

Tablo 5.13. Taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon analiz sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı(m ² /g)	Gözenek Hacmi V _{BJH} , (cm ³ /g)	Gözenek Çapı d _{BJH} , (nm)
%40 Fe-TPA/SBA-15	523,95	0,64	5,49
%40 Fe-TPA/SBA-15-R	553,45	0,68	5,39

Tablo 5.13.'de taze %40 Fe-TPA/SBA-15 ve 5. döngü sonundaki %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörleri karşılaştırıldığında 5. döngü sonundaki katalizörün BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı düşük miktarda artış göstermiştir. 5. döngü sonundaki katalizörde, yüzey alanındaki bir miktar artışın SEM-EDS analiz sonucunda da görüldüğü üzere Fe-TPA'nın SBA-15 gözeneklerinden düşük miktarda azalmasından kaynaklanmaktadır.



6. SONUÇLAR

Bu çalışmanın ilk aşamasında metal (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) değişimli heteropoli asit (12-tungstofosforik asit, 12-tungstosilik asit, 12-molibdofosforik asit) nano katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRF, piridin adsorpsiyonu uygulanarak FT-IR, FT-IR, XRD, TGA, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM-EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Gliserolün aseton ile ketalizasyon reaksiyonunda katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

XRF analiz sonuçları incelendiğinde M-HPA katalizörlerinde metal katyonlarının heteropoli asit protonları ile kısmi yer değiştirdikleri sonucuna varılmıştır.

FT-IR spektrumları incelendiğinde M-HPA katalizörlerinde Keggin yapısının mevcut olduğu görülmüştür. Metal katyonlarının heteropoli asit protonlarının (H^+) kısmen ya da tamamen yer değiştirdiği gözlenmektedir (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

Katalizörlere piridin adsorpsiyonu uygulanan FT-IR spektrumları incelendiğinde, M-HPA katalizörlerinde Bronsted ve Lewis asit bölgelerinin varlığı doğrulanmıştır.

TGA analiz sonuçları doğrultusunda M-HPA katalizörlerinin saf heteropoli asitlerden belirgin şekilde farklı olduğunu görülmüştür. M-HPA katalizörlerinde, metal katyonlarının heteropoli asit proton değişiminin termal kararlılığı iyileştirdiği sonucuna varılmıştır (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

XRD kırınım desenlerinde M-HPA katalizörlerindeki metal pikleri görülerek iyon değişiminin olduğu görülmüştür. Katalizörlerdeki pik kaymalarının ve heteropoli aside göre pik şiddetlerinin belirgin bir şekilde artmasının heteropoli asit protonları ile metal katyonlarının yer değiştirmesinden kaynaklandığı görülerek kristalliklerinin arttığı gözlenmiştir (Silva, Liberto, Leles, & Pereira, 2016).

SEM görüntülerinde M-TPA katalizörlerinin morfolojik yapısının nano katalizörlere uygun olarak kristal bir yapıda olduğu görülmüştür.

N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri, tüm M-HPA katalizörler için IUPAC sınıflandırmasına göre H3 histerik döngüsü ile tip III ve tip V arasında bir ara izoterm davranışı sergilemiştir (Silva, Chaves, Júlio, Rodrigues, & Bruziquesi, 2020).

Gliserolün aseton ile ketalizasyon deneylerinde katalizörlerin gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği üzerindeki katalitik aktiviteleri sonucunda Fe-TPA katalizöründe 1 saatin sonunda %100 dönüşüm ve %97 seçiciliğin elde edildiği görülmüştür. M-HPA

nano katalizörler arasında en aktif katalizörün Fe-TPA katalizörü olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, nano katalizörler arasında katalitik aktivitesi en yüksek olan Fe-TPA tuzu hidrotermal yöntemle sentezlenen SBA-15 ve SBA-16 destek malzemesine %20, %30, %40 yükleme yüzdelerinde ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Sentezlenen %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %20, %30, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri XRF, FT-IR, XRD, TGA, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM-EDX analizleri ile karakterize edilmiştir.

XRF analizi sonucunda teorik ve hesaplanan yükleme yüzdelerinin örtüştüğü gözlenerek istenilen oranlarda Fe-TPA'nın SBA-15 ve SBA-16 destek malzemesine yüklendiği saptanmıştır.

FT-IR spektrumları incelendiğinde SBA-15 ve SBA-16 destek malzemesinin karakteristik pikleri gözlenmiştir. %20, %30, %40 Fe-TPA yüklenen SBA-15 ve SBA-16 katalizörlerinde, SBA-15 ve SBA-16'nın karakteristik geniş bantlarında dolayı o aralıktaki heteropoli asit pikleri ile örtüştüğünden heteropoli asidin düşük yükleme yüzdelerindeki karakteristik pikleri katalizörlerin spektrumlarında gözlenememiştir.

TGA analiz sonuçları doğrultusunda 800 °C sıcaklığa ulaşıldığında toplam kütle kayıpları SBA-15, %20 %30 %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörleri için sırasıyla %3,4 %8, 8,3 %10,03 ve SBA-16, %20 %30 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri için %6,8 %40 Fe-TPA SBA-16 katalizörü için %8,5 olarak bulunmuştur.

XRD kırınım desenlerinde Fe-TPA yüklenen SBA-15 ve SBA-16 katalizörleri amorf silikanın özelliği olarak anlaşılan geniş kırınım tepeleri (23°) göstermiştir. (Ooi, Hoo et al. 2022). Elde edilen XRD kırınım desenleri sonucunda Fe-TPA'nın SBA-15 ve SBA-16'nın gözeneklerin içine homojen bir şekilde dağıldığı kanıtlanmıştır (Sankar, Reddy, Jyothi, Raju, & Rao, 2017).

Katalizörlerin SEM görüntülerinde SBA-15 destek malzemesinin küçük ipliksi bir morfolojik yapıda (Saleh, Yusoff, & Abdullah, 2018), SBA-16 destek malzemesinin 3 boyutlu küresel bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir (Wróblewska, ve diğerleri, 2021). SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine %20, %30 ve %40 oranlarında Fe-TPA yüklemesi gerçekleştirilen katalizörler karşılaştırıldığında Fe-TPA'nın, gözenek ve yüzeyine iyi bir dağılım sağlayarak yüklendiği görülmektedir.

N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterm eğrileri, Fe-TPA yüklü SBA-15 katalizörleri için IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV izoterm davranışı ve H1 histerik döngüye

(Saleh, Yusoff, & Abdullah, 2018). Fe-TPA yüklü SBA-16 katalizörleri için IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV izoterm davranışı ve H₂ histerik döngüye uyumlu olduğu görülmüştür (Masteri-Farahani & Modarres, 2016).

Gliserolün aseton ile ketalizasyon deneylerinde katalizörlerin gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliği üzerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün 1 saatlik reaksiyon sonunda %100 dönüşüm ve %97 seçicilik, %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörü ile yapılan deneyde ise %97 dönüşüm ve %96 seçicilik elde edilmiştir. %40 Fe-TPA/SBA-15 ve %40 Fe-TPA/SBA-16 katalizörleri değerlendirildiğinde SBA-15’li katalizörde %100 dönüşüm elde edildiği için en aktif katalizör olarak seçilmiştir.

%40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörü ile zaman, katalizör, miktarı, molar oran ve sıcaklık parametre deneyleri gerçekleştirilerek reaksiyon için optimum koşullar belirlenmiştir. Reaksiyonun optimum koşullarının %4 katalizör miktarı, 1:6 G:A molar oran, 35 °C ve 30 dakika olduğu belirlenmiştir.

Solketalin endüstriyel üretimi için tüm koşullar göz önünde bulundurulduğunda yüksek molar oranın reaksiyon hızını arttırmasına rağmen fazla reaktant kullanımı ekstradan ayırma işlemi gerektireceğinden maliyet artışı olacaktır. Ayrıca maliyetinden dolayı katalizörün optimum miktarda kullanımı önemlidir. Sıcaklık artsa da reaksiyon hızını arttırmasına rağmen yaratacağı enerji maliyeti açısından da değerlendirilerek teknolojik analiz yapılmalı ve uygun üretim koşulları belirlenmelidir.

%40 Fe-TPA/SBA-15 katalizörünün reaksiyon ortamındaki kararlılığının gözlenebilmesi amacı ile yeniden kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler ve karakterizasyonlar doğrultusunda 5. döngü sonunda gliserol dönüşümü sadece %100’den %96’ya düşerek katalizörün katalitik aktivitesinin korunduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmanın sonucunda literatürdeki metal tuzları ile karşılaştırıldığında Silva ve arkadaşlarının çalışmasında en yüksek Fe(NO₃)₃.9H₂O metal tuzu ile %98 gliserol dönüşümü ve %97 seçicilik (Silva, Rodrigues, & Pinheiro, 2020), Ferreira ve arkadaşlarının çalışmasında ise PW_S (silikaya desteklenmiş tungstofosforik asit) katalizörü ile %98 dönüşüm ve %99 seçicilik (Ferreira, Fonseca, Ramos, J.Vital, & J.E.Castanheiro, 2010) elde edildiği gözlenmiştir. %40 Fe-TPA/SBA-15 katalizöründe %100 dönüşüm ve %97 seçicilik elde edilerek Fe⁺³ ve 12-tungstofosforik asidin SBA-15 destek malzemesine yüklenmesi ile literatürdeki demir ve desteklenmiş 12-

tungstofosforik asit katalizörlerine kıyasla daha yüksek dönüşüm elde edildiği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKÇA

- Abdollahi-Alibeik, M., poor-Baltork, I. M., Zaghaghi, Z., & Yousefic, B. H. (2008). Efficient synthesis of 1,5-benzodiazepines catalyzed by silica supported 12-tungstophosphoric acid. *Catalysis Communications*, 9(15), 2496-2502.
- Abida, K., & Ali, A. (2022). A review on catalytic role of heterogeneous acidic catalysts during glycerol acetylation to yield acetins. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(6), 100459.
- Akash, M. S., & Rehman, K. (2020). Thermo Gravimetric Analysis. *Essentials of Pharmaceutical Analysis* (s. Springer Nature Singapore: 215-222.). içinde Singapore: Muhammad Sajid Hamid Akash; Kanwal Rehman.
- Akbay, E., & Demir, G. (2017). Synthesis and characterization of cesium salt of 12-tungstophosphoric acid supported on SBA-15. *International Journal of Innovative Science and Modern Engineering*, 5(1), 3.
- Akbay, E., & Ölmez, T. G. (2018). Sonochemical synthesis and loading of PbS nanoparticles into mesoporous silica. *Materials Letters*, 263-267.
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2019). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. *Handbook of Materials Characterization*, 113-145.
- Alashek, F., Keshe, M., & Alhassan, G. (2022). Preparation of glycerol derivatives by entered of glycerol in different chemical organic reactions: A review. *Results in Chemistry*, 4, 100359.
- ALothman, Z. A. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5, 2874-2902.
- Ammaji, S., Rao, G. S., & Chary, K. V. (2018). Acetalization of glycerol with acetone over various metal-modified SBA-15 catalysts. *Applied Petrochemical Research*, 8(2), 107-118.
- Ao, S., & Rokhum, S. L. (2022). Recent Advances in the Valorization of Biodiesel By-Product. *Journal of Chemistry*, 4938672.

- Banafti, S., Jahanshahi, M., Peyravi, M., & Khalili, S. (2020). Controllable release activity of antibacterial Ag/SBA-16 cage-like synthesized by one-pot method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 299, 110107.
- 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(1-2), 161-172.
- Briand, L. E., Baronetti, G. T., & Thomas, H. J. (2003). The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds: A review of their properties and applications. *Applied Catalysis A: General*, 256(1-2), 37-50.
- Bumbac, G., & Banu, I. (2022). Modeling and simulation process for solketal synthesis from glycerol and acetone by catalytic distillation in a modified structure of a divided wall column. *Renewable Energy*, 183, 662-675.
- Chansorn, N., Amnuaypanich, S., Soontaranon, S., Rugmai, S., & Amnuaypanich, S. (2022). Increasing solketal production from the solventless ketalization of glycerol catalyzed by nanodispersed phosphotungstic acid in poly(N-methyl-4-vinylpyridinium) grafted on silica nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 112, 233-243.
- Chaudhary, V., & Sharma, S. (2017). An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions. *Journal of Porous Materials*, 24, 741-749.
- Chaves, D. M., Ferreira, S. O., Silva, R. C., Natalino, R., & Silva, M. J. (2019). Glycerol Esterification over Sn(II)-Exchanged Keggin Heteropoly Salt Catalysts: Effect of Thermal Treatment Temperature. *Energy & Fuels*, 33(8), 7705-7716.
- Chilakamarthy, C. R., Sakinah, A. M., Zularisam, A. W., Sirohi, R., Khilji, I. A., Reddy, V. J., & Pandey, A. (2022). Bioconversion of Glycerol into Biofuels—Opportunities and Challenges. *BioEnergy Research*, 15(1), 46-61.
- Choi, S. J., Park, Y.-K., Jeong, K.-E., Kim, T.-W., Chae, H.-J., Park, S. H., . . . Kim, S.-S. (2010). Catalytic degradation of polyethylene over SBA-16. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27, 1446–1451.

- Cornejo, A., Barrioa, I., Campoy, M., Lázaro, J., & Navarrete, B. (2017). Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1400-1413.
- Costa, J. A., Jesus, R. A., Santos, D. O., Neris, J. B., Figueiredo, R. T., & Paranhos, C. M. (2021). Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3), 105259.
- da Silva, M. J., & Rodrigues, A. A. (2020). Metal silicotungstate salts as catalysts in furfural oxidation reactions with hydrogen peroxide. *Molecular Catalysis*, 493, 111104.
- da Silva, M. J., Teixeira, M. G., Chaves, D. M., & Siqueira, L. (2020). An efficient process to synthesize solketal from glycerol over tin (II) silicotungstate catalyst. *Fuel*, 281, 118724.
- Dutta, A. (2017). Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (s. Elsevier: 73-93). içinde Sabu Thomas, Raju Thomas, Ajesh Zachariah, Raghvendra Mishra.
- Dutta, P., Roy, S. C., Nandi, L. ., Samuel, P., Pillai, S. M., Bhat, B. D., & Ravindranathan, M. (2004). Synthesis of lower olefins from methanol and subsequent conversion of ethylene to higher olefins via oligomerisation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223(1-2), 231-235.
- Ertaş, M. C., & Akbay, E. (2022). Metal-exchanged phosphotungstate nanoparticles with improved acidity as the catalyst for esterification of glycerol with acetic acid. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*.
- Esmi, F., Borugadda, V. B., & Dalai, A. K. (2022). Heteropoly acids as supported solid acid catalysts for sustainable biodiesel production using vegetable oils: A review. *Catalysis Today*.
- Fan, C.-N., Xu, C.-H., Liu, C.-Q., Huang, Z.-Y., Liu, J.-Y., & Ye, Z.-X. (2012). Catalytic acetalization of biomass glycerol with acetone over TiO₂-SiO₂ mixed oxides. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 107, 189-202.

- Feliczak-Guzik, A., & Nowak, I. (2019). Application of glycerol to synthesis of solvo-surfactants by using mesoporous materials containing niobium. *Microporous and Mesoporous Materials*, 277, 301-308.
- Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., J.Vital, & J.E.Castanheiro. (2010). Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1-2), 94-99.
- Gadamsetti, S., Rajan, N., Rao, G., & Chary, K. (2015). Acetalization of glycerol with acetone to bio fuel additives over supported molybdenum phosphate catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 49-57.
- Gonzalez-Arellano, C., Arancon, R. A., & Luque, R. (2014). Al-SBA-15 catalysed cross-esterification and acetalisation of biomass-derived platform chemicals. *Green Chemistry*, 16(4), 4985-4993.
- Gonzalez-Arellano, C., Deb, S., & Luque, R. (2014). Selective glycerol transformations to high value-added products catalysed by aluminosilicate-supported iron oxide nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, 4(12), 4242-4249.
- Hanif, M. A., Nisar, S., & Rashid, U. (2017). Supported solid and heteropoly acid catalysts for production of biodiesel. *Catalysis Reviews*, 59(2), 165-188.
- Heravi, M. M., & Faghihi, Z. (2014). Applications of heteropoly acids in multi-component reactions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11, 209-224.
- Hidalgo-Carrillo, J., Estévez-Toledano, R. C., López-Tenllado, F. J., Bautista, F. M., Urbano, F. J., & Marinas, A. (2021). Fourth generation synthesis of solketal by glycerol acetalization with acetone: A solar-light photocatalytic approach. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 125, 297-303.
- Hwang, Y. K., Chang, J.-S., Kwon, Y.-U., & Park, S.-E. (2004). Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16. *Microporous and Mesoporous Materials*, 68(1-3), 21-27.
- Iwanow, M., Gärtner, T., Sieber, V., & König, B. (2020). Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 16, 1188-1202.

- Jamil, F., Saxena, S. K., Al-Muhtaseb, A., Baawain, M., Al-Abri, M., Viswanadham, N., . . . Abu-Jrai, A. M. (2017). Valorization of waste “date seeds” bio-glycerol for synthesizing oxidative green fuel additive. *Journal of Cleaner Production*, 165, 1090-1096.
- Jiajia, X., Zhiguo, Z., Ziliang, Y., Ting, S., Yuchao, Z., Wanzhong, R., . . . Hongying, L. (2019). Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 5-formyl-2-furancarboxylic acid over a Fe-Anderson type catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 104, 8-15.
- Kaur, J., Sarma, A. K., Jha, M. K., & Gera, P. (2020). Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. *Biotechnology Reports*, 27, e00487.
- Kiani, P., Meshksar, M., & Rahimpour, M. R. (2022). Biogas reforming over La-promoted Ni/SBA-16 catalyst for syngas production: Catalytic structure and process activity investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Kumar, C. R., Rambabu, N., Maheria, K. C., Dalai, A. ., & Lingaiah, N. (2014). Iron exchanged tungstophosphoric acid supported on activated carbon derived from pinecone biomass: Evaluation of catalysts efficiency for liquid phase benzylation of anisole with benzyl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 485, 74-83.
- Kumar, S., Malik, M. M., & Purohit, R. (2017). Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 350-357.
- Li, X., Jiang, Y., Zhou, R., & Hou, Z. (2019). Layered α -zirconium phosphate: An efficient catalyst for the synthesis of solketal from glycerol. *Applied Clay Science*, 174, 120-126.
- Li, X., Lai, J., Cong, H., Shu, C., Zhao, R., Wang, Y., . . . Gao, X. (2022). Toward sustainable and eco-efficient novel catalytic distillation process for production of solketal using seepage catalytic packing internal. *Catalysis Today*, 388-389, 92-108.
- Lin, C.-Y., & Tsai, S.-M. (2018). Emulsification characteristics of nano-emulsions of solketal in diesel prepared using microwave irradiation. *Fuel*, 221, 165-170.

- Mallesham, B., Rao, B. G., & Reddy, B. M. (2016). Production of biofuel additives by esterification and acetalization of bioglycerol. *Comptes Rendus Chimie*, 19(10), 1194-1202.
- Masteri-Farahani, M., & Modarres, M. (2016). Wells-Dawson heteropoly acid immobilized inside the nanocages of SBA-16 with ship-in-a-bottle method: A new recoverable catalyst for the epoxidation of olefins. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 417, 81-88.
- Mohamed J. Jaafar, A. F. (2017). Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Membrane Characterization* (s. Elsevier: 3-29). içinde Nidal Hilal; Ahmad Ismail; Takeshi Matsuura; Darren Oatley-Radcliffe.
- Mohammadi, P., Daneshafruz, H., & Sheibani, H. (2021). Gold nanoparticles on cyanuric citric acid functionalized magnetic SBA-16 as an effective catalyst for dye reduction. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 126, 114392.
- Muttakin, M., Mitra, S., Thu, K., Ito, K., & Saha, B. B. (2018). Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 122, 795-805.
- Nanda, M. R., Zhang, Y., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H. S., & Xu, C. (2016). Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1022-1031.
- Nda-Umar, U. I., Ramli, I., Taufiq-Yap, Y. H., & Muhamad, E. N. (2019). An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. *Catalysts*, 9(1), 15.
- Ooi, S. Y., Hoo, P. Y., Abdullah, A. Z., Rahim, S. K., Teoh, Y. P., Shuit, S. H., & Ng, Q. H. (2022). Magnesium stabilized 12-tungstophosphoric acid impregnated SBA-15 for selective monolaurin production. *South African Journal of Chemical Engineering*, 41, 51-64.
- Ouargli-Saker, R., Bouazizib, N., Boukoussa, B., Barrimo, D., Ana-Paola-Nunes-Beltrao, & A.Azzouz. (2017). Metal-loaded SBA-16-like silica – Correlation

- between basicity and affinity towards hydrogen. *Applied Surface Science*, 411, 476-486.
- Ozorio, L. P., Pianzolli, R., Mota, M. B., & Mota, C. J. (2012). Reactivity of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) and Glycerol/Formaldehyde Acetals toward Acid-Catalyzed Hydrolysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(5), 931-937.
- Polshettiwar, V., & Varma, R. S. (2010). Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*, 12(5), 743-754.
- Popa, A., Sasca, V., & Holclajtner-Antunović, I. (2012). The influence of surface coverage on textural, structural and catalytic properties of cesium salts of 12-molybdophosphoric acid supported on SBA-15 mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 156, 127-137.
- Popa, A., Sasca, V., Verdes, O., Barvinski, P., & Holclajtner-Antunović, I. (2014). Acidic and neutral caesium salts of 12-molybdophosphoric acid supported on SBA-15 mesoporous silica. The influence of Cs concentration and surface coverage on textural and structural properties. *Materials Research Bulletin*, 50, 312-322.
- Priya, S. S., Selvakannan, P. R., Chary, K. V., Kantam, M. L., & Bhargava, S. K. (2017). Solvent-free microwave-assisted synthesis of solketal from glycerol using transition metal ions promoted mordenite solid acid catalysts. *Molecular Catalysis*, 434, 184-193.
- Quispe, C. A., Coronado, C. J., & Jr., J. A. (2013). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475-493.
- Rahaman, M. S., Phung, T. K., Hossain, M. A., Chowdhury, E., Tulaphol, S., Lalvani, S. B., . . . Sathitsuksanoh, N. (2020). Hydrophobic functionalization of HY zeolites for efficient conversion of glycerol to solketal. *Applied Catalysis A: General*, 117369.

- Rahmat, N., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2010). Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), 987-1000.
- Ribeiro, M. B., Cavalcante, R. M., & Young, A. F. (2022). Simulation and economic evaluation of fuel additives production from glycerol. *Renewable Energy*, 181, 1081-1099.
- Rivera-Muñoz, E. M., & Huirache-Acuña. (2010). Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material. *Rivera-Muñoz, E. M., & Huirache-Acuña, R. (2010). Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material. International Journal of Molecular Sciences*, 3069–3086.
- Saleh, S. N., Yusoff, M. H., & Abdullah, A. Z. (2018). Caesium Salt of Tungstophosphoric Acid Supported on Mesoporous SBA-15 Catalyst for Selective Esterification of Lauric Acid with Glycerol to Monolaurin. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 5771–5783.
- Sankar, E. S., Reddy, K. S., Jyothi, Y., Raju, B. D., & Rao, K. S. (2017). Alcoholysis of Furfuryl Alcohol into n-Butyl Levulinate Over SBA-16 Supported Heteropoly Acid Catalyst. *Catalysis Letters volume*, 147, 2807-2816.
- Sepúlveda, J., Busto, M., Vera, C., Gonçalves, M., Carvalho, W., & Mandelli, D. (2015). Synthesis of Oxygenated Fuel Additives from Glycerol. *Biofuels- Status and Perspective*.
- Shackley, M. S. (2018). X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF). *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*, 1-5.
- Silva, M. J., & Oliveira, C. M. (2018). Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts. *Current Catalysis*, 7(1), 26-34.
- Silva, M. J., Chaves, D. M., Júlio, A. A., Rodrigues, F. A., & Bruziquesi, C. G. (2020). Sn(II)-Exchanged Keggin Silicotungstic Acid-Catalyzed Etherification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 9858-9868.

- Silva, M. J., Liberto, N. A., Leles, L. C., & Pereira, U. A. (2016). Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃-catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422, 69-83.
- Silva, M. J., Rodrigues, A. A., & Pinheiro, P. F. (2020). Solketal synthesis from glycerol and acetone in the presence of metal salts: A Lewis or Brønsted acid catalyzed reaction? *Fuel*, 276, 118164.
- Silva, M. J., Torresa, J. A., & Vilanculo, C. B. (2022). Vanadium-doped phosphomolybdic acids as catalysts for geraniol oxidation with hydrogen peroxide. *RSC Advances*, 12(19), 11796-11806.
- Singh, S. B., & Tandon, P. K. (2014). Catalysis: A brief review on Nano-Catalyst. *J Energy Chem Eng*, 2(3), 106-115.
- Stawicka, K., Díaz-Álvarez, A. E., Calvino-Casilda, V., Trejda, M., Bañares, M. A., & Ziolek, M. (2016). The Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in Acetalization of Glycerol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(30), 16699-16711.
- Stevens, W. J., Mertens, M., Mullens, S., Thijs, I., Tendeloo, G. V., Cool, P., & Vansant, E. F. (2006). Formation mechanism of SBA-16 spheres and control of their dimensions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93(1-3), 119-124.
- Talebian-Kiakalaieh, A., & Tarighi, S. (2019). Hierarchical faujasite zeolite-supported heteropoly acid catalyst for acetalization of crude-glycerol to fuel additives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 79, 452-464.
- Timofeeva, M. N. (2004). Acid Catalysis by Heteropoly Acids. *Applied Catalysis A: General*, 256, 19-35.
- Titus, D., Samuel, E. J., & Roopan, S. M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, 303-319.
- Verdes, O., Sasca, V., Popa, A., Suba, M., & Borcanescu, S. (2021). Catalytic activity of heteropoly tungstate catalysts for ethanol dehydration reaction: Deactivation and regeneration. *Catalysis Today*, 366, 123-132.

- Wróblewska, A., Makuch, E., Retajczyk, M., Sreńscek-Nazzal, J., C.Koren, Z., & Michalkiewicz, B. (2021). Synthesis, characterization and application of the SBA-16 catalyst modified with titanium(IV) chloride in the eugenol isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110685.
- Yurdakal, S., Garlisi, C., Özcan, L., Bellardita, M., & Palmisano, G. (2019). Chapter 4 - (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. *Heterogeneous Photocatalysis* (s. Elsevier: 87-152). içinde G. Marci; L. Palmisano.
- Zhang, C.-L., Ma, R.-H., Liu, C.-T., Yang, M.-R., Wen, Q., & Cao, R. (2020). Preparation and photocatalytic performance of micro/nano structured β -SiW₁₁Mn doped polyaniline. *Journal of Coordination Chemistry*, 73, 20-22.
- Zhang, D.-Y., Duana, M.-H., Yao, X.-H., Fu, Y.-J., & Zu, Y.-G. (2016). Preparation of a novel cellulose-based immobilized heteropoly acid system and its application on the biodiesel production. *Fuel*, 172, 293-300.
- Zhang, J., Wang, Y., Muldoon, V. L., & Deng, S. (2022). Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 159, 112206.
- Zhao, Y., Zhang, Y., Chen, J., Li, P. J., Liew, P. K., & Nordin, M. R. (2012). SBA-16-Supported Cobalt Catalyst with High Activity and Stability for Fischer–Tropsch Synthesis. *ChemCatChem*, 4(2), 265-272.
- Zhu, J., Chen, D., Wang, Z., Wu, Q., Yin, Z., & Wei, Z. (2022). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over CaO-SBA-15 catalyst. *Chemical Engineering Science*, 258, 117760.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-8186-4091

Adı Soyadı: Gamze ŞENOL

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Bilgileri:

2011-2015: Bandırma Ayyıldız Anadolu Lisesi

2015-2019: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

2020-2022: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı