



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU

PROJE ADI

**POLİMER BAZLI ASİDİK KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU**

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: YRD. DOÇ. DR. LEVENT DEĞİRMENCİ

ARAŞTIRMACILAR: DOÇ. DR. NURAY OKTAR

BAŞLAMA TARİHİ:

BİTİŞ TARİHİ: 01.06.2012

BİLECİK ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2012



T.C.
BİLECİK ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
ÜNİVERSİTE DEĞERLENDİRME KOMİSYONU PROJE SONUÇ
RAPORU FORMU

Proje numarası	2010-01-BIL.01-010
Projenin Adı	POLİMER BAZLI ASİDİK KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
Proje Yürütücüsü	YRD. DOÇ. DR. LEVENT DEĞİRMENÇİ

DEĞERLENDİRME SONUCU;

Sonuç raporu uygundur.

Sonuç raporu, açıklamalar kısmında belirtilen görüşler doğrultusunda tekrar sunulmalıdır.

Açıklamalar:

--

İmzalar



T.C.
BİLECİK ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
ÜNİVERSİTE DEĞERLENDİRME KOMİSYONU PROJE SONUÇ
RAPORU FORMU

Değerlendirme Kurulu Üyeleri Adı, Soyadı	

Tarih:

POLİMER BAZLI ASİDİK KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Esterleşme ve eterleşme reaksiyonları farklı özellikteki kimyasalların üretilmesinde yaygın olarak uygulanmaktadır. Reaksiyon sırasında ürün veriminin yükseltilmesinde katalizör kullanımı büyük önem taşımaktadır. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyonların gerçekleştirildiği polar ortamlara dayanıklı olması ve özellikle yüksek verimin elde edildiği sıvı faz reaksiyonlarında yeniden kullanılabilirliğinin olması, uygulanan endüstriyel proseslerin devamlılığı açısından önem taşımaktadır.

Sunulan bu raporda yukarıda değinilen hedefleri gerçekleştirmek üzere asidik karakterli polimer bazlı katalizörlerin sentezine değinilmiştir. Polimer yapısına asidik özellik sentez sırasında yapıya eklenen silikotungstik asit (STA) ile kazandırılmıştır. Proje kapsamında uygulanan sentez prosedürleri belirtilmiş ve bu prosedürler uyarınca gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri ve karakterizasyon çalışmaları yorumlanmıştır. Proje kapsamında sentezi gerçekleştirilen polimer bazlı asidik katalizörler arasında en yüksek aktiviteye MA-PVA-STA katalizörleri ile ulaşılmıştır. Bu katalizörler ile karakterizasyon çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen FT-IR ve XRD analizleri sonucunda polimer yapısına eklenen STA'nın birincil molekül yapısını koruduğu belirlenmiştir. Proje kapsamında katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği gerçekleştirilen tekrarlı deneyler ile incelenmiştir. Etanol ve asetik asit reaktanları ile 70°C'de, geri soğutuculu reaktör ile etil asetat reaksiyonu incelenmiştir. Etil asetat reaksiyonunda kullanılan MA-PVA-STA katalizörleri ile kısa zaman aralıklarında %30'lara varan aktivitelere ulaşılmıştır. Tekrarlı deneylerde aktivite kaybı en yüksek %20 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin polar ortamlarda dayanım gösterdiğini ve yüksek verimle yeniden kullanılabilirdiklerini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: STA, PVA, etil asetat,

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER BASED ACIDIC CATALYSTS

ABSTRACT

Esterification and etherification reactions are frequently used in the synthesis of chemicals with various properties. Utilization of catalysts in the course of reactions is crucial for increasing product yield. In catalyst employment synthesis of the catalysts with high chemical resistance to the reactants is one of the key factors in obtaining continuity of the ongoing processes. The continuity of the applied process is important. In order to maintain continuity the catalysts must be used. The synthesized catalysts must survive through polar reaction media and must perform reproducible activity during consecutive utilization especially in liquid phase.

In the present study synthesis of acidic polymeric catalysts was investigated. The acidity of the polymeric structure was accomplished with silicotungstic acid (STA) added in the course of synthesis. The details of the applied synthesis procedures were given and results of reaction experiments and characterization studies obtained with these catalysts were discussed. The highest activity was obtained with MA-PVA-STA catalysts. FT-IR and XRD analyses of these catalysts revealed preservation of primary structure of STA. Reusability of the catalysts was investigated with reaction experiments conducted in the presence of spent catalysts. Experiments were conducted at 70°C in a batch reactor system with reflux condenser. Highest acetic acid conversion was obtained as 30%. Results obtained with spent catalysts revealed a loss of 20% in catalyst activity. Evaluation of the results showed that the synthesized catalysts were stable in polar media and reusable in consecutive reactions.

Keywords: STA, PVA, ethyl acetate.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
KISALTMALAR VE GÖSTERİMLER	vi
GİRİŞ	1
AMAÇ VE KAPSAM	3
MATERYAL VE YÖNTEM	4
KATALİZÖR SENTEZİ	4
LD1 Katalizörünün Sentezi	4
Gliserine KBR eklenmesi:	4
Mg ⁺² ile aktifleştirme:	5
Silika jel içine emdirme:	5
LD4 Katalizörünün Sentezi	5
Gliserine KBR eklenmesi- Mg ⁺² ile aktifleştirme:	5
Polistiren Sentezi-İmpregnasyon:	6
Sülfolama İşlemi:	7
MA-PVA-STA Katalizörlerinin Sentezi	7
REAKSİYON DENEYLERİ	8
LD1 Ve LD4 Katalizörleri ile Etil Asetat Üretiminin İncelenmesi	8
MA-PVA-STA Katalizörleri ile Etil Asetat Üretiminin İncelenmesi	9
Karakterizasyon çalışmaları	10
ANALİZ VE BULGULAR	10
LD1 VE LD4 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Reaksiyon Deneylei	10
MA-PVA-STA Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları	12
MA-PVA-STA Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Reaksiyon Deneylei	17
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	21
KAYNAKLAR	23
EK	26
Mali Etkinlikler	26
Bilimsel Ekinlikler	27

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. LD1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen etil asetat üretimi için asetik asit dönüşümün zamanla değişimi (Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C).....	11
Şekil 2. LD4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen etil asetat üretimi için asetik asit dönüşümün zamanla değişimi (Reaksiyon Sıcaklığı: 50°C).....	11
Şekil 3. a) MA-PVA ve b) MA-PVA-STA (0.3) katalizörlerine ait TGA-DTA analizi	14
Şekil 4. a) MA-PVA ve MA-PVA-STA (0.3) katalizörlerine ait a) 400-4000 cm ⁻¹ b) 400-2000 cm ⁻¹ dalga boyu aralığında elde edilen FT-IR analizi.....	15
Şekil 5. MA-PVA-STA katalizörüne ait XRD diyagramı a) 2θ: 1-6 b) 2θ:10-35.....	17
Şekil 6. MA-PVA-STA katalizörlüğünde elde edilen asetik asit dönüşümüne MA/PVA oranının etkisinin incelenmesi (Reaksiyon sıcaklığı: 70°C; Etanol/Asetik asit=1/1 (mol)).....	18
Şekil 7. Etil asetat üretimine STA etkisinin incelenmesi (Reaksiyon sıcaklığı: 70°C; Etanol/Asetik asit=1/1 (mol)).....	19
Şekil 8. Etil asetat üretiminde MA-PVA-STA (0.5) katalizörünün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi(Reaksiyon sıcaklığı: 70°C; Etanol/Asetik asit=1/1 (mol)).....	20
Şekil 9. Etil asetat üretiminde deiyonize su ile işleme tabi tutulan MA-PVA-STA (1) katalizörünün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi (Reaksiyon sıcaklığı: 70°C; Etanol/Asetik asit=1/1 (mol)).....	21

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. MA-PVA-STA katalizörlerinde uygulanan MA/PVA oranları	8
Çizelge 2. LD1 Ve LD4 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Gaz Kromotografi Çalışma Koşulları	9
Çizelge 3. MA-PVA-STA katalizörleri ile Gerçekleştirilen Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Gaz kromotografi Çalışma Koşulları	10
Çizelge 4. MA-PVA ve MA-PVA-STA (0.3) katalizörlerine ait FT-IR spektrumları ...	16

KISALTMALAR VE GÖSTERİMLER

MA	:	Maleik asit
PVA	:	Polivinil alkol
STA	:	Silikotungstik asit
TGA-DTA	:	Termogravimetrik analiz-Diferansiyel termal analiz
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared
XRD	:	X- Ray Diffraction

GİRİŞ

Endüstride gerçekleştirilen üretimlerin büyük bir çoğunluğunda çeşitli özellikteki pek çok katalizör yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalizörler kullanılan reaktanların verimliliklerini arttırmalarının yanı sıra reaksiyonun tamamlanması için gerekli süreyi azaltarak mevcut proseslerin ekonomik ve uygulanabilir olmalarını sağlamaktadırlar. Literatürde katalizör sentezi ile ilgili çalışmalar önemli bir yer tutmaktadır. Araştırmalar genellikle yüksek aktivite gösteren, termal ve fiziksel olarak kararlı ve yüksek verim ile yeniden kullanımı mümkün olan katalizörlerin sentezine yöneliktir.

Katalizör sentezi ile ilgili literatürde yer alan araştırmalar incelendiğinde heteropoli asit katalizörlerin yaygın olarak kullanıldıkları görülmektedir [1,2]. Bu katalizörlerin kullanılmasında, reaksiyonlarda gösterdikleri yüksek aktivitenin yanı sıra en önemli etken kolaylıkla işlenebilir olmaları ve farklı destek materyalleri ile birlikte sentezlenebilmeleridir [3-6].

Heteropoli asitlerin destek maddesi üzerine çeşitli yöntemler kullanılarak eklenmesi ile ilgili çalışmalarda son zamanlarda destek maddesi olarak polimer bileşiklerinin kullanıldığı görülmektedir. Polimer bileşikleri arasında yer alan poli vinil alkol (PVA) ile gerçekleştirilen önemli sayıda çalışma mevcuttur. PVA, destek materyali olarak kullanıldığı sentezlerde kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Yanı sıra üstün fiziksel özelliklere sahip olması ve kimyasal direncinin yüksek olması bu polimerin tercih edilmesinde en önemli unsurlardır [7].

Polimer malzemeler ilk olarak adsorban olarak ve membran ayırma işlemlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Sentezlerinin kolay olması ve sentez sonucunda elde edilen moleküler konfigürasyonun üstün mekanik özellikleri polimerik malzemelerin uygulamalarda tercih edilmelerinde en önemli etkenlerdir. Polimerlerin asit ile işleme tabi tutulduklarında mekanik dayanımları nedeniyle yapıları bozunmamaktadır. Bu nedenle polimerlere asitlerle işleme tabi tutularak katalizör özellik kazandırılması önemli bir uygulama olarak önem kazanmıştır [8-11].

Metal yüklü organik polimerlerin sentezi polimerlerin katalizör olarak kullanımları ile ilgili literatürde yer alan ilk uygulamalar arasındadır. Kralik ve ark.

tarafından yapılan bir çalışmada destek maddesi olarak polivinil pirolidon (PVP), polietilen imin (PEI) ve polivinil alkol'ün (PVA) kullanıldığı katalizör sentezleri ile ilgili yapılmış çalışmalar özet olarak verilmiştir. Destekli polimer sentezinde üç aşama uygulanmaktadır. İlk olarak destek maddesi olacak polimerin sentezi gerçekleştirilir sonrasında destek maddesine metal bileşikler eklenir ve son olarak polimer ile metal arasında etkileşim sağlanarak katalizör elde edilir. Ancak son yıllarda yapılan araştırmalarda polimer sentezi ile yapıya aktivitenin aynı anda kazandırılması tercih edilmiştir. Bu sayede katalizör aktivitesinde artışın sağlandığı yapılan reaksiyon çalışmaları ile belirlenmiştir [12].

Destek maddesi olarak kullanılan polimerler arasında poli vinil alkol (PVA) son yıllarda yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. PVA destek maddesi olarak uygun bir aday olmakla birlikte özellikle sıcaklık etkisi ile suda çözünmektedir. Esterleşme reaksiyonu gibi polar ortamda gerçekleşen ve reaksiyon sonucunda yan ürün olarak suyun açığa çıktığı reaksiyonlarda bu polimerin sıvı faz reaksiyonlarda destek maddesi olarak kullanımı aktiviteye olumsuz etki edecektir. PVA'nın suda çözünürlüğünün engellenmesi amacıyla yapılan çalışmalar incelendiğinde sentez sırasında yapıya sukkinik asit, maleik asit (MA) gibi dikarboksilik asitlerin eklenmesi ile yapının çapraz bağlandığı görülmüştür. Maleik asit eklenmesi ile yapının termal özelliklerinde iyileşme de görülmektedir. Çapraz bağlanma, hazırlanan MA-PVA çözeltisinin farklı sıcaklıklarda kür işlemine tabi tutulması ile gerçekleşmektedir [13].

PVA ile heteropoli asitlerin bir arada kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde sentezlerin genellikle kompozit film olarak gerçekleştirildiği görülmektedir. Konuyla ilgili Feng ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada PVA ile dekatungstomolybdovanadogermanic heteropoli asit kompozitleri hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen FT-IR analizleri sonucunda eklenen heteropoli asidin kompozit yapısında Keggin formunu koruduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında farklı heteropoli asit oranlarında sentezlenen kompozitler ile gerçekleştirilen iletkenlik çalışmaları sonucunda eklenen heteropoli asit miktarının artırılması ile iletkenliğin arttığı görülmüştür. Sonuçlar sentezi gerçekleştirilen kompozit malzemenin iyi bir proton iletkeni olduğunu ortaya koymuştur [14].

“Polimer Bazlı Asidik Katalizörlerin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu” konu başlığıyla yürütülen projede farklı polimer destekler kullanılarak katalizör sentezi

gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında etanol ve asetik asit reaktanları ile etil asetat üretimi model reaksiyon olarak seçilmiş ve sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri asetik asit dönüşümünün zamanla değişimine bağlı olarak belirlenmiştir.

AMAÇ VE KAPSAM

Proje kapsamında ulaşılması amaçlanan iki hedef bulunmaktadır. Bu bağlamda ilk olarak aktivitesi yüksek bir katalizörün sentezi, yanı sıra sentezlenen katalizörün polar ortamlara dayanıklı olması hedeflenmiştir. 1. Ara rapor döneminde gerçekleştirilen çalışmalarda söz konusu hedeflerin gerçekleştirilmesi amacıyla ilk olarak aktivitesinin yüksek olduğu bilinen silikotungstik asit (STA) katalizörünün kullanılması planlanmıştır. Silikotungstik asidin eterleşme ve esterleşme gibi farklı reaksiyonlarda yüksek aktivite gösterdiği bilinmektedir. Bununla birlikte bu katalizörün sıvı faz reaksiyonlarında özellikle polar ortamlarda çözünerek reaksiyon ortamından ayrıldığı da bilinen bir gerçektir. Dolayısıyla proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda ilk olarak STA'nın aktivitesinin sürdürülebilirliği hedeflenmiş ve sentez prosedürleri bu hedefe uygun olarak oluşturulmaya çalışılmıştır. 1. Ara rapor döneminde gerçekleştirilen katalizör sentezlerinde destek maddesi olarak silika jel ve polistiren kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri etanol ve asetik asit reaktanları ile etil asetat üretiminde denenmiştir. Reaksiyon deneyleri ve reaksiyon karışımının analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Projenin ikinci rapor döneminde yapılan çalışmalarda öncelikle kolaylıkla takip edilebilen ve kullanılan kimyasal miktarının optimize edildiği dolayısıyla aktifleştirme, yıkama, saflaştırma vb. aktivite kaybına neden olabilecek ek uygulamaların olmadığı bir sentez prosedürünün oluşturulması hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen literatür araştırmasında Gohill ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada uygulanan sentez prosedürü modifiye edilerek kullanılmıştır [13]. Sentez prosedürü temel olarak maleik asit (MA) ile çarpaz bağlanmış polivinil alkol (PVA) destek üzerine STA'nın emdirme yöntemiyle eklenmesini içermektedir. Proje kapsamında farklı MA/PVA oranında katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve katalizörlerin aktiviteleri yine etil asetat üretiminde incelenmiştir. Reaksiyon sisteminin kurulumu Bilecik Şeyh Edebali

Üniversitesi imkanları dahilinde yeniden yapılmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünün analizi için kullanılan gaz kromatograf cihazı da yine üniversitemiz imkanları dahilinde temin edilmiştir. Bu dönemde sentezlenen katalizörler ile reaksiyon sisteminde tekrarlanabilen deneyler gerçekleştirilerek sistem güvenilirliği sağlanmıştır.

Projenin son çalışma döneminde MA-PVA-STA katalizörlerinin sentezlerine devam edilmiş ve sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri ve özellikleri bu dönemde yapılan reaksiyon deneyleri ve karakterizasyon çalışmaları ile incelenmiştir. Proje kapsamında sentezlenen katalizörler ile sürdürülebilir aktivitenin elde edilebilmesi amacıyla kullanılan katalizörler ile tekrarlı deneyler gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

KATALİZÖR SENTEZİ

Projenin 1. Ara rapor kapsamında silika jel ve polistiren destekli katalizörlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör sentezindeki temel amaç aktif madde silikotungstik asidin (STA) özellikle sıvı fazda gerçekleştirilecek reaksiyonlarda katalizör yapısından ayrılmasının engellenmesidir. Bu sayede katalizörün tekrarlı kullanımlar sırasında aktivitesini koruması hedeflenmiştir. Projenin 1. Ara rapor kısmında LD1 ve LD4 olarak adlandırılan katalizörlerin sentezleri aşağıdaki prosedürler uyarınca gerçekleştirilmiştir.

LD1 Katalizörünün Sentezi

Gliserine KBR eklenmesi:

- 7.93 ml gliserine 6.6 ml H₂SO₄ eklenerek 100 ml'lik damıtma balonunda 15 dakika boyunca karıştırılır.
- Balon soğuduktan sonra (oda sıcaklığı) üzerine 25 ml KBr çözeltisi damla damla eklenir, bu sırada çözelti manyetik karıştırıcıda 60°C'de karıştırılır.
- Ekleme bitince 40 dakika kadar karıştırma yapılır.
- Reaksiyon çözeltisi buz banyosuna alınarak ani kristallendirme ile KOH çöktürülür.

- Çözelti süzgeç kağıdından süzülür.
- Süzüntü önce 5 ml H_2SO_4 , sonra 5 ml H_2O , sonrasında 10 ml Na_2CO_3 ile yıkanır. 10g $CaCl_2$ ile kurutulur.

Mg⁺² ile aktifleştirme:

- Bir damıtma balonuna Mg^{+2} alınır. Üzerine 30 ml dietil eter eklenerek karıştırılır.
- Damıtma balonu su banyosu içine yerleştirilmiş ve altında manyetik karıştırıcının olduğu bir deney düzeneğine yerleştirilir.
- Bu karışıma damla damla sonuç çözeltisi eklenir.
- Ekleme sonrasında dietil eteri tamamen uzaklaştırılır.
- Mg^{+2} içeren karışıma 5 ml suda çözülmüş 2.5g STA damla damla eklenir.
- Çözelti 2 saat karıştırmanın sonunda beyaz renkli süzgeç kağıdından süzülür.

Silika jel içine emdirme:

- Yaklaşık 1.1 g silika jel yaş bazda tartılarak $100^{\circ}C$ etüvde gece boyu ("overnight") bekletilir.
- 100 ml lik rotary balonun içine alınan silika jel üzerine çözelti eklenerek $100^{\circ}C$ 'lik ısı banyosu altında karıştırılır.
- 3 saat boyunca karıştırma yapılır.
- Balonun içindeki Silika jel 2 kere 10 ml etanol sonrasında yeterli miktarda su ile yıkanarak etüve alınır, kurutulur.

LD4 Katalizörünün Sentezi

Gliserine KBR eklenmesi- Mg^{+2} ile aktifleştirme:

- 7.93 ml gliserine 6.6 ml H_2SO_4 eklenerek 100 ml'lik damıtma balonunda 15 dakika boyunca karıştırılır.
- Balon soğuduktan sonra (oda sıcaklığı) üzerine 25 ml KBr çözeltisi damla damla eklenir, bu sırada çözelti manyetik karıştırıcıda $60^{\circ}C$ 'de karıştırılır.
- Ekleme bitince 40 dakika kadar karıştırma yapılır.

- Reaksiyon çözeltisi buz banyosuna alınarak ani kristallendirme ile KOH çöktürülür.
- Çözelti önce 5 ml H_2SO_4 , sonra 5 ml H_2O , sonrasında 10 ml Na_2CO_3 (ekleme damla damla yapılmalı) ile yıkanır. 10g $CaCl_2$ ile kurutulur.
- Bir damıtma balonuna Mg alınır. Üzerine 30 ml dietil eter eklenerek karıştırılır.
- Damıtma balonu su banyosu içine yerleştirilmiş ve altında manyetik karıştırıcının olduğu bir deney düzeneğine yerleştirilir. $30^\circ C$ 'de ısıtma başlatılır.
- Bu karışıma damla damla sonuç çözeltisi eklenir.
- Ekleme sonrasında dietil eter tamamen uzaklaştırılır.
- Çözeltiye 5ml H_2O_2 /1g STA eklenir. 1 saatin sonunda süzülür.
- Sonuç çözelti gece boyunca karıştırılır (Çözelti A)

Polistiren Sentezi-İmpregnasyon:

Polistiren sentezinde monomer olarak stiren, çarpaz bağlayıcı olarak divinilbenzen (DVB) ve başlatıcı olarak Azobisisobutironitril (AIBN) kullanılmıştır. Eklenen bileşenlerin miktarları 0.1 mol değerine karşılık gelmektedir. Prosedür basamakları aşağıdaki gibidir:

- 100 ml balon içinde toluen eklenir. Balon, ısıtmalı manyetik karıştırıcı üzerinde yer alan içi su dolu bir kaseye yerleştirilir.
- Toluenin içine stiren, DVB, AIBN eklenerek karıştırma başlatılır. Bu sırada çözelti sıcaklığı $80^\circ C$ 'dir.
- Polimerizasyon başlatılır. Bu sırada gece boyu bekleyen Çözelti A, polimer çözeltisine 5 saat boyunca 30 dakika aralıklarla eklenir.
- 5 saatin sonunda polimerleşme 0.1g hidrokinon eklenerek sonlandırılır.
- Polimer çözeltisi ekstraksiyon balonuna alınarak toluenden ayrılır.
- Çözelti 10g silika jel ile 1 saat boyunca $80^\circ C$ 'de karıştırılır.
- Silika jel sırasıyla etanol ve su ile yıkanarak $80^\circ C$ 'de kurutulur. Silika jel içine emdirilen polistiren-gliserin-STA çözeltisi elde edilir.

Sülfolama İşlemi:

Sentezi gerçekleştirilen LD4 katalizörünün aktivitesini arttırmak amacıyla klorosülfonik asit aşağıdaki prosedür uyarınca eklenmiştir:

- 4 ml klorosülfonik asit 12 ml kloroforma eklendi. Karışım 50°C'ye gelince üzerine silika jel destekli katalizör eklendi.
- Yaklaşık 2 saat boyunca arada el ile karıştırma yapılarak klorosülfonik asidin silika jel destekli katalizör ile etkileşimi sağlandı.
- 2 saatin sonunda katalizör alınarak, su ile yıkandı ve kurutuldu.

MA-PVA-STA Katalizörlerinin Sentezi

Proje kapsamında sentezlenen katalizörlerde destek maddesi olarak silika jel ve polistirenin yanı sıra polivinil alkol de (PVA) kullanılmıştır. Polivinil alkolün sudaki çözünürlüğü özellikle esterleşme reaksiyonu gibi ürün olarak suyun açığa çıktığı reaksiyonlarda önemli bir engel teşkil etmektedir. Bu nedenle PVA'nın sudaki çözünürlüğünün engellenmesi amacıyla yapıya çarpaz bağlayıcı olarak maleik asit (MA) eklenmiştir. MA aynı zamanda polimere asidik özellik kazandırdığı için yapıda hali hazırda bulunan STA'nın yanı sıra aktiviteyi artırıcı etki gösterecektir. Uygulanan prosedürlerde PVA/MA oranı değiştirilirken STA'nın PVA'ya oranı tüm sentezlerde 0.25 değerinde sabit tutulmuştur. Sentez prosedürü aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır:

- PVA ve STA bileşenleri tartılır. Karışıma 10 ml su eklenir.
- Karışımın yer alan PVA'nın çözünmesi kaynar su banyosunda ultrasonik karıştırıcıda gerçekleştirilir. Ultrasonik karıştırıcıda karışımın tutulma süresi PVA'nın tamamen çözünmesine bağlı olarak belirlenir.
- Çözelti üzerine maleik asit eklenir.
- Elde edilen sonuç çözelti teflon plakalara dökülerek oda sıcaklığında kür işlemi başlatılır.
- 24 saatin sonunda alınan örnekler 120°C'ye ayarlı fırında iki saat boyunca kür işlemine tabi tutulur.

Sentezlenen katalizörlerde maleik asidin PVA'ya oranı sırasıyla 0.3, 0.5 ve 1 olarak alınarak farklı MA/PVA oranında katalizörler elde edilmiştir. Sentezlenen MA-

PVA-STA katalizörlerinin yanı sıra karakterizasyon çalışmalarında ve reaksiyon deneylerinde karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla MA-PVA sentezi ayrıca gerçekleştirilmiştir. Sentez sırasında MA-PVA oranı 0.3 olarak belirlenmiştir. Proje kapsamında sentezi gerçekleştirilen katalizörler ve uygulanan koşullar özet olarak Çizelge 1.'de verilmiştir.

Çizelge 1. MA-PVA-STA katalizörlerinde uygulanan MA/PVA oranları

Katalizör	MA/PVA
MA-PVA	0.3
MA-PVA-STA (0.3)	0.3
MA-PVA-STA (0.5)	0.5
MA-PVA-STA (1)	1

REAKSİYON DENEYLERİ

LD1 Ve LD4 Katalizörleri ile Etil Asetat Üretiminin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin aktiviteleri etanol (EtOH) ile asetik arasında (AA) gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu ile incelenmiştir. Projenin ilk ara rapor döneminde esterleşme reaksiyonunun yürütüleceği reaksiyon sistemi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesinde bulunmadığından reaksiyon deneyleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bünyesinde yer alan Kinetik Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda toplam hacmi 50 ml olan etanol-asetik asit çözeltisi kesikli otoklav reaktöre eklenmiş ve 0.4 g LD1 için 70°C'de 54 saat, 1.2 g LD4 için ise 50°C'de 2 saat süresince reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Besleme bileşimi her iki deneyde de 4/1 etanol/asetik asit olacak şekilde ayarlanmıştır.

Reaksiyon çalışmalarında reaktant ve ürün analizleri FID dedektörlü, split-splitless enjeksiyon bloğu donanımlı gaz kromatografında gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografinin çalışma koşulları Çizelge 2.'de verilmiştir.

Çizelge 2. LD1 Ve LD4 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Gaz Kromatografi Çalışma Koşulları

Kolon	HP-Innowax kapiler kolon (30 m, 0,32 mm i.d., 0,5 µm film thickness)
Dedektör	FID (Alev iyonlaştırıcı dedektör)
Taşıyıcı gaz (He) akış hızı	1,2 ml/dak
Kolon sıcaklık programı	80°C (5 dakika) $\xrightarrow{10^{\circ}C/dakika}$ 160°C (1 dakika)
Dedektör sıcaklığı	300 °C
Enjeksiyon giriş sıcaklığı	300 °C

MA-PVA-STA Katalizörleri ile Etil Asetat Üretiminin İncelenmesi

MA-PVA-STA katalizörlüğünde gerçekleştirilen etil asetat üretimi 70°C sıcaklık değerinde, 1/1 etanol/asetik asit mol oranında, geri soğutuculu bir reaktörde yürütülmüştür. Reaksiyon başlangıcında ilk 1 saat boyunca 15 dakika aralıklarla, 1 saatin sonunda ise reaksiyon tamamlanuncaya kadar 30 dakika aralıklarla numuneler alınmıştır. Reaksiyon deneyleri için gerekli reaksiyon sisteminin kurulumu Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği imkanları dahilinde yapılmıştır. Reaksiyon sonrasında elde edilen ürün karışımının analizi yine bölümümüz bünyesinde yer alan Shimadzu GC-2010 Plus gaz kromatografi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografinin çalışma koşulları Çizelge 3.'de verilmiştir.

Proje kapsamında sentezlenen katalizörlerin yeniden kullanımda aktivitelerinde meydana gelen değişimin incelenmesi amacıyla MA-PVA-STA (0.5) ve MA-PVA-STA (1) katalizörlüğünde aynı koşullarda tekrarlı deneyler gerçekleştirilmiştir. MA-PVA-STA (0.5) katalizörü kurutma dışında hiçbir ön işleme tabi tutulmadan ardışık 2 deneyde kullanılırken, MA-PVA-STA (1) katalizörü ilk kullanımı takiben deiyonize su ile yıkanmış ve sonrasında kurutulan katalizör ile reaksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3. MA-PVA-STA katalizörleri ile Gerçekleştirilen Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Gaz kromatografi Çalışma Koşulları

Kolon	TRB-5 kapiler kolon (30 m, 0,32 mm i.d., 0,5 µm film thickness)
Dedektör	FID (Alev iyonlaştırıcı dedektör)
Taşıyıcı gaz (N₂) akış hızı	1,74 ml/dak
Kolon sıcaklık programı	45°C (4 dakika) $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C/dakika}}$ 100°C (1 dakika)
Dedektör sıcaklığı	300 °C
Enjeksiyon giriş sıcaklığı	300 °C

Karakterizasyon çalışmaları

Proje kapsamında sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin ve sentez sırasında kullanılan destek maddesi MA-PVA'nın fiziksel özellikleri TGA-DTA, FT-IR ve XRD analizleri ile Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan analiz cihazları kullanılarak incelenmiştir.

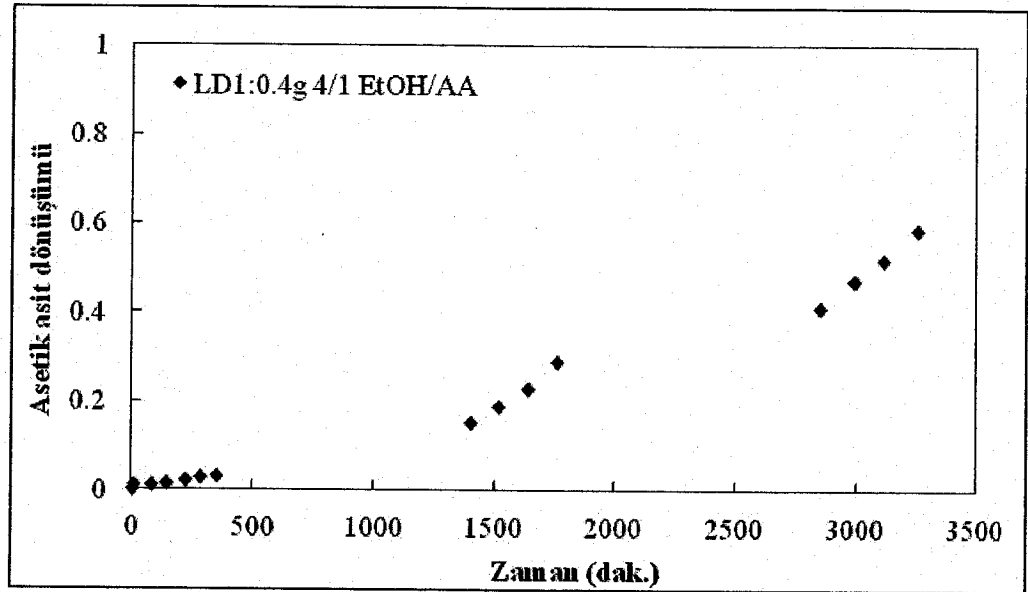
MA-PVA ve MA-PVA-STA (0.3) katalizörlerinin TGA-DTA analizleri SETARAM LABSYS EVO cihazı ile 30-600°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizleri Perkin Elmer cihazı ile 380-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, XRD desenleri panalytical Empryan HT-XRD cihazı ile 2θ= 0°-40° aralığında elde edilmiştir.

ANALİZ VE BULGULAR

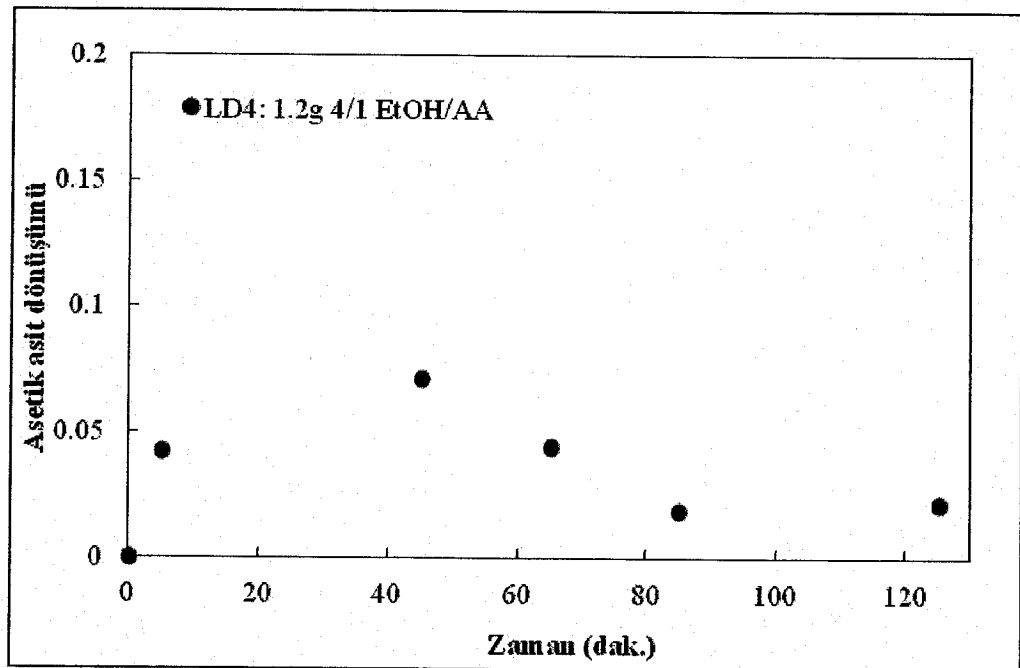
LD1 VE LD4 Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Reaksiyon Deneyleri

Etanol ile asetik asit arasında esterleşme reaksiyonu sıvı fazda ve "otogeneous" basınçta otoklav tipi kesikli reaktörde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar LD1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyon deneyi için zamana karşı asetik asit dönüşümü olarak Şekil 1'de, LD4 için gerçekleştirilen reaksiyon deneyi için ise Şekil 2'de verilmiştir. Reaksiyon deneyleri 0.4 g LD1 için 70°C'de 54 saat, 1.2 g LD4 için ise

50°C'de 2 saat süresince yürütülmüştür. Reaksiyon sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde etil asetat seçiciliğinin %100 olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 1. LD1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen etil asetat üretimi için asetik asit dönüşümünün zamanla değişimi (Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C)



Şekil 2. LD4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen etil asetat üretimi için asetik asit dönüşümünün zamanla değişimi (Reaksiyon Sıcaklığı: 50°C)

Reaksiyon deneylerinde ilk olarak LD1 katalizörü denenmiştir. Asetik asit dönüşümünün tam anlamıyla incelenebilmesi amacıyla reaksiyon süresi 54 saat olarak belirlenmiştir. Sonuçlar 54 saatin sonunda %59'luk asetik asit dönüşümüne ulaşıldığını göstermektedir. Bu sonuç yüksek sayılabilecek bir değer olmasına rağmen söz konusu dönüşüm değerine 54 saat gibi uzun bir sürenin sonunda ulaşılmış olması katalizörün endüstriyel kullanımda ekonomik olmayacağını göstermektedir (Şekil 1.). LD4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen etil asetat üretimi incelendiğinde asetik asit dönüşümünün 125 dakika sonunda 0.02 olduğu görülmüştür (Şekil 2). LD4 katalizörlüğünde elde edilen en yüksek dönüşüm değeri 0.07'dir. Reaksiyonlar sırasında LD4 katalizörü LD1'e kıyasla daha yüksek miktarda kullanılmıştır. Buna rağmen elde edilen dönüşüm değeri oldukça düşüktür.

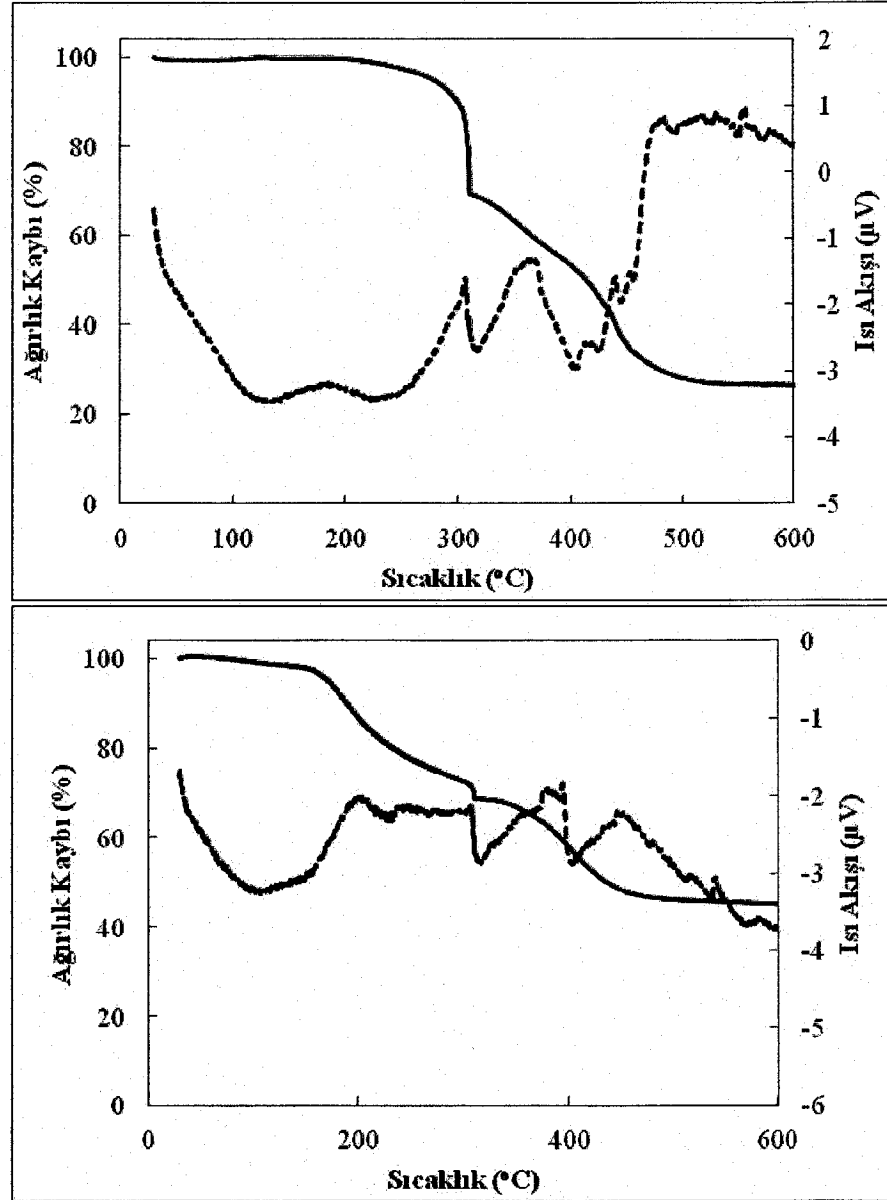
LD1 ve LD4 katalizörleri ile gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri sonucunda gözlenen düşük aktivitenin pek çok nedeni olabilir. Sentez prosedürlerinde uygulanan adımlar genel olarak değerlendirildiğinde prosedürün oldukça fazla aşamadan oluştuğu anlaşılmıştır. Sentez prosedürlerinde kullanılan kimyasallar kalsinasyon, yıkama vb. uygun bir arıtma yöntemi kullanılmadığı sürece katalizör yapısında birikim yapmakta ve aktivitede azalmaya neden olabilmektedir. Katalizörün saflaştırılması için uygulanabilecek tüm aşamalar sentez maliyetinde artışa neden olacaktır. Bu nedenle prosedür basmaklarında azaltılmaya gidilmesi ve sentez sırasında mümkün olduğunca az kimyasalın kullanılması gerekmektedir. LD1 ve LD4 katalizörleri ile elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde projenin ilerleyen aşamalarında literatür güncellemesi yapılarak farklı sentez prosedürlerinin uygulanması gerektiği görülmüştür.

MA-PVA-STA Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

Projenin ilerleyen aşamalarında yapılan literatür güncellemesi sonucunda MA-PVA-STA katalizörüne ait sentez prosedürü geliştirilmiştir. Proje kapsamında sentezlenen MA-PVA-STA katalizörlerinin özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla MA-PVA ve MA-PVA-STA (0.3) katalizörleri ile TGA-DTA, FT-IR ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlere ait TGA-DTA sonuçları Şekil 3.'de verilmektedir. MA-PVA' ya ait TGA-DTA analizi incelendiğinde temel ağırlık kayıplarının 200-300°C ve 300-470°C olarak belirlenen iki sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Söz konusu sıcaklık aralıklarında meydana gelen ağırlık kayıpları

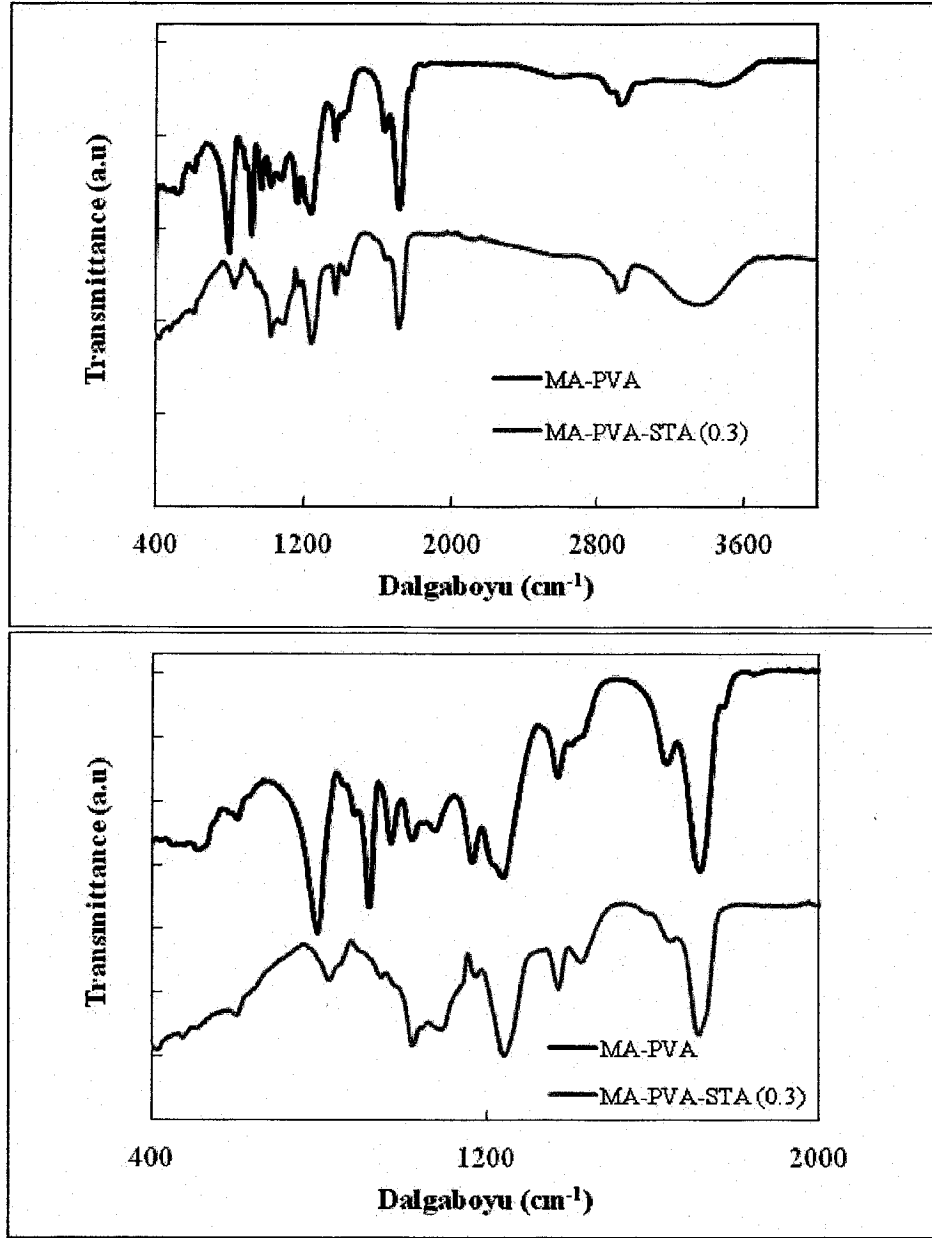
polimer molekülündeki yan zincir ve ana zincir yapılarının bozunmalarına karşılık gelmektedir [15]. MA-PVA-STA (0.3) katalizörüne ait TGA-DTA analizinde üç farklı bozunma bölgesi tespit edilmiştir. 150-225°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ağırlık kaybı büyük oranda STA yapısında yer alan fiziksel suyun yapıdan ayrılmasına bağlıdır. 225-300°C sıcaklık aralığında PVA yapısında yer alan yan zincirlerin yanı sıra STA yapısında bulunan kristal su yapıdan ayrılmaktadır. [2, 15-17]. 300°C'nin üzerinde yer alan sıcaklıklarda gözlenen üçüncü bozunma bölgesinde katalizör yapısında yer alan polimerin ana zinciri ile birlikte aktif bileşen olan STA'nın metal oksitlere bozunduğu anlaşılmıştır. [18].

Katalizörler ile gerçekleştirilen FT-IR analizleri sonucunda elde edilen pik değerleri Şekil 4 ve literatürde elde edilen değerler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4'de verilmiştir. MA-PVA katalizörüne ait analizde tepe noktası 3474 cm^{-1} olarak belirlenen pik değeri polivinil alkol zincirleri ve vinil alkol molekülleri içindeki O-H gerilimlerine karşılık gelmektedir. C-H gerilim titreşimi 2924 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenmiştir. 1717 ve 1637 cm^{-1} değerinde elde edilen pikler sırasıyla polimer yapısındaki karbonil gruplarını ve moleküler yapıdaki $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ gerilmesini göstermektedir [13,15,16]. 1372 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen pik C-H bağlarını göstermektedir [15,16,19]. 1077 ve 796 cm^{-1} değerlerinde elde edilen pikler PVA'nın moleküler yapısını ortaya koymaktadır [16,19]. MA-PVA-STA (0.3) katalizörüne ait FT-IR spektrumu incelendiğinde $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında şiddet değerinde STA'nın yapıya eklenmesiyle artış olduğu görülmektedir. Söz konusu bölgede pik şiddetinde gözlenen artış PVA'nın yapısında yer alan O-H gruplarının yanı sıra eklenen STA'nın yapısında da özellikle yapıdaki kristal su molekülünden kaynaklanan O-H gruplarının bulunmasında bağlıdır. Analiz sonucunda 1092 , 947 , 824 ve 604 cm^{-1} dalga boylarında elde edilen pikler sırasıyla Si-Oi-Si, W-O_d, W-O_b-W, W-Oc-W yapılarını göstermektedir [2,20].



Şekil 3. a) MA-PVA ve b) MA-PVA-STA (0.3) katalizörlerine ait TGA-DTA analizi

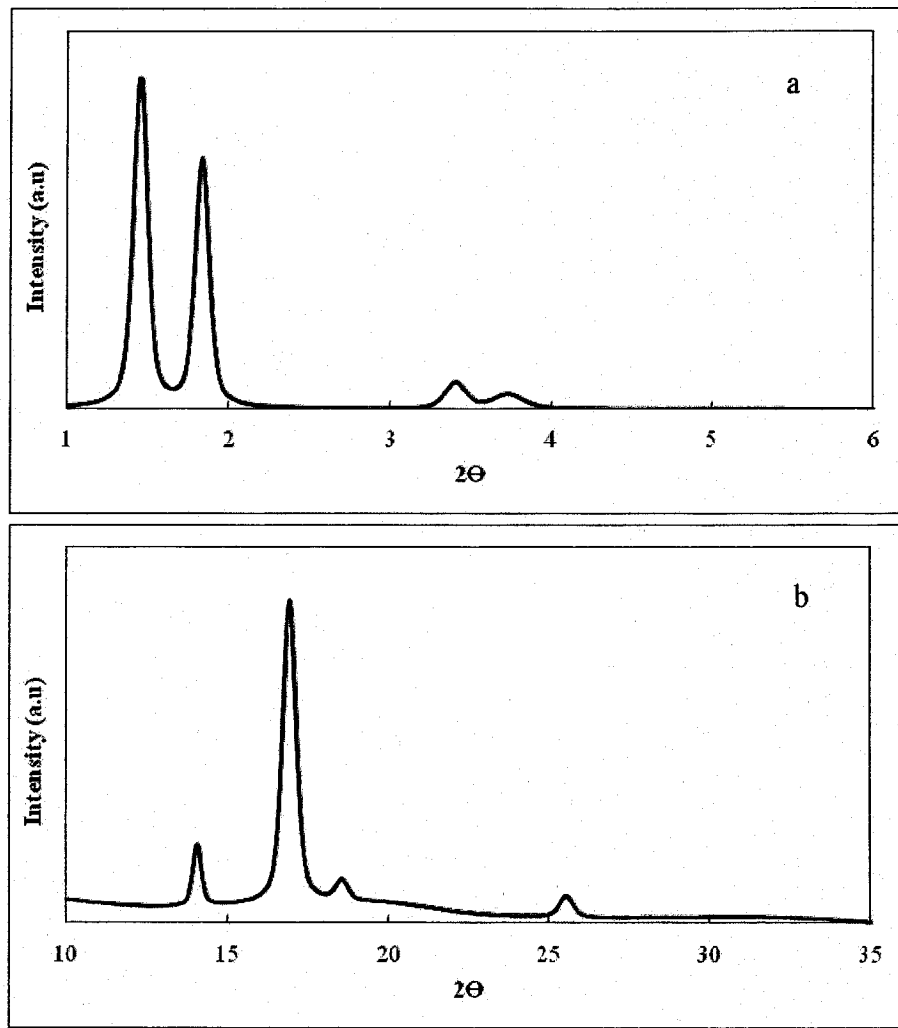
Karakterizasyon çalışmaları kapsamında son olarak MA-PVA-STA (0.3) katalizörü ile XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu Şekil 5.'de görülmektedir. XRD analizleri incelendiğinde düşük açılı bölgede (2θ :1-6) ve yüksek açılı bölgede $25.5 2\theta$ değerinde STA'nın kristal yapısına ait pikler görülmektedir. 14.1 , 16.9 ve $18.5 2\theta$ değerlerinde gözlenen pikler PVA'ya aittir. Bu sonuç STA'nın molekül yapısında eklenmeye bağlı olarak yapısal bir değişikliğin olmadığını göstermesi bakımından önemlidir [21,22].



Şekil 4. a) MA-PVA ve MA-PVA-STA (0.3) katalizörlerine ait a) 400-4000 cm⁻¹ b) 400-2000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında elde edilen FT-IR analizi

Çizelge 4. MA-PVA ve MA-PVA-STA (0.3) katalizörlerine ait FT-IR spektrumları

MA-PVA			
Dalga boyu (cm⁻¹)	Referans değer (cm⁻¹)	Referans	Bağ yapısı
3350-3700	3200-3400; 3334	13;16	O-H gerilimi
2924	2934; 2945	13;16	C-H gerilim titreşimi
1717	1707; 1735; 1704	13; 15; 16	Karbonil gerilimi
1637	1674	13	-CO-CH=CH- gerilimi
1372	1327; 1305;1335	15;16;19	C-H bağı
1077	1091;1093	16; 19	C-O bağı
796	815	16	O-H bağı
MA-PVA-STA (0.3)			
3000-3700	3300	2	O-H bağı
1092	1100; 1080	2; 20	Si-O-Si
947	968; 980	2; 20	W-O _d terminal
824	903; 895	2; 20	W-O _b -W edge shared
604	719;815	2;20	W-O _c -W corner shared



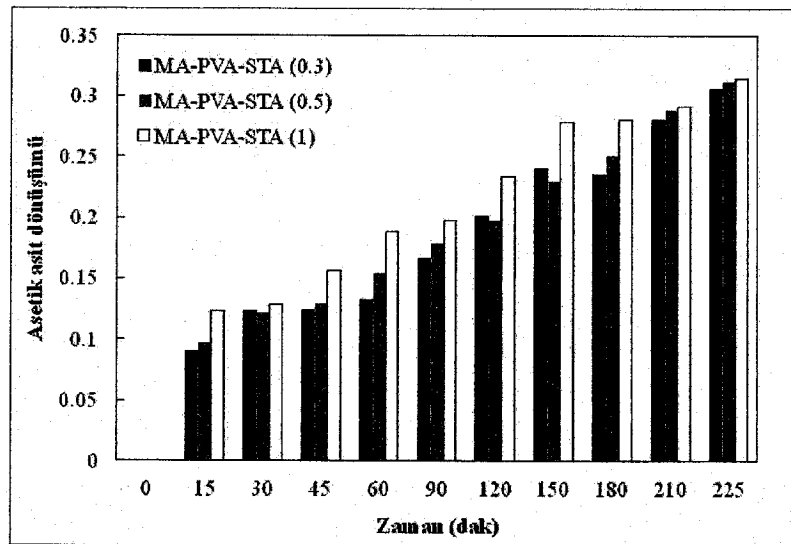
Şekil 5. MA-PVA-STA katalizörüne ait XRD diyagramı a) 2θ : 1-6 b) 2θ :10-35

MA-PVA-STA Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Reaksiyon Deneyleri

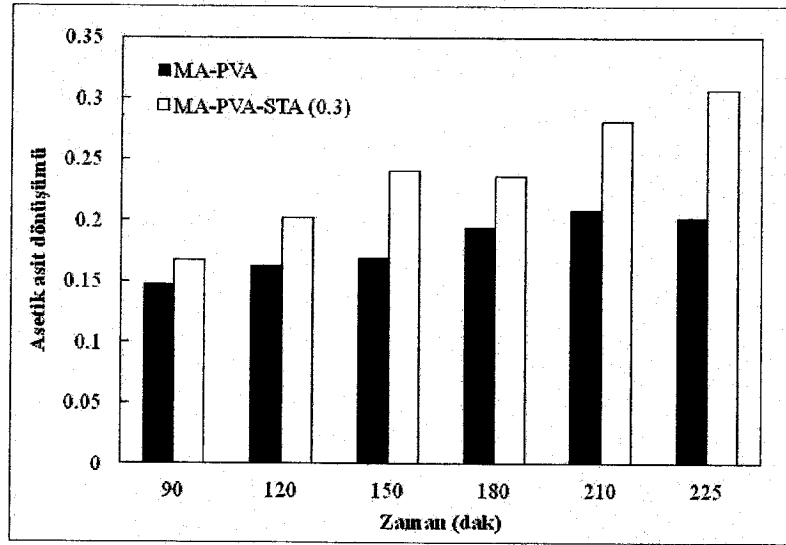
MA-PVA-STA katalizörlerinin aktivitelerinin test edilmesi amacıyla etil asetat üretimi geri soğutuculu reaktörde 70°C sıcaklık değerinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan reaktanlar; etanol ve asetik asit mol oranı 1/1 olarak belirlenmiştir. Katalizör aktivitelerinin incelenmesi amacıyla etil asetat üretiminin seçilmesinde en önemli etken reaksiyon koşullarının kolaylıkla takip edilebilir olmasıdır. Reaksiyonlarda kullanılan MA-PVA-STA katalizörlerindeki MA/PVA oranı sırasıyla 0.3, 0.5 ve 1 olarak belirlenmiştir. Proje kapsamında MA-PVA (0.3) ile aynı deneysel koşullarda karşılaştırma deneyi gerçekleştirilmiştir.

MA-PVA-STA katalizörlerine MA/PVA oranının etkisi Şekil 6'da görülmektedir. Şekil incelendiğinde artan MA oranına bağlı olarak katalizör aktivitesinin arttığı görülmektedir. Reaksiyon deneyleri sonucunda en yüksek dönüşüm değeri MA-PVA-STA (1) katalizörlüğünde 0.31 olarak elde edilmiştir.

Reaksiyon sonucunda azalan STA oranına bağlı olarak aktivitede artış görülmesi beklenmeyen bir sonuçtur. Bu nedenle STA eklenmeden sentezlenen MA-PVA (0.3) katalizörü ile benzer koşullarda reaksiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar MA-PVA-STA (0.3) ile karşılaştırmalı olarak Şekil 7'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde sentezi gerçekleştirilen MA-PVA destek materyali ile yapıdaki maleik aside bağlı olarak aktivite elde edildiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla yapıya STA eklenmesiyle var olan aktivitede artış meydana gelmektedir.

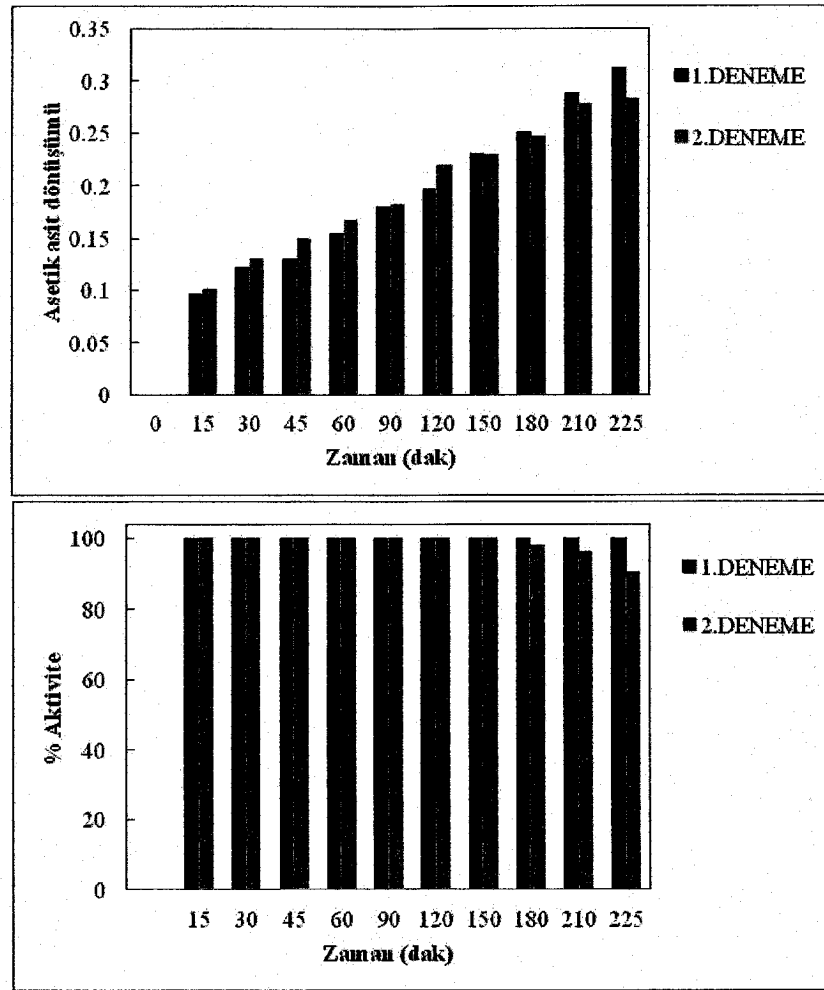


Şekil 6. MA-PVA-STA katalizörlüğünde elde edilen asetik asit dönüşümüne MA/PVA oranının etkisinin incelenmesi (Reaksiyon sıcaklığı: 70°C; Etanol/Asetik asit=1/1 (mol))



Şekil 7. Etil asetat üretimine STA etkisinin incelenmesi (Reaksiyon sıcaklığı: 70°C; Etanol/Asetik asit=1/1 (mol))

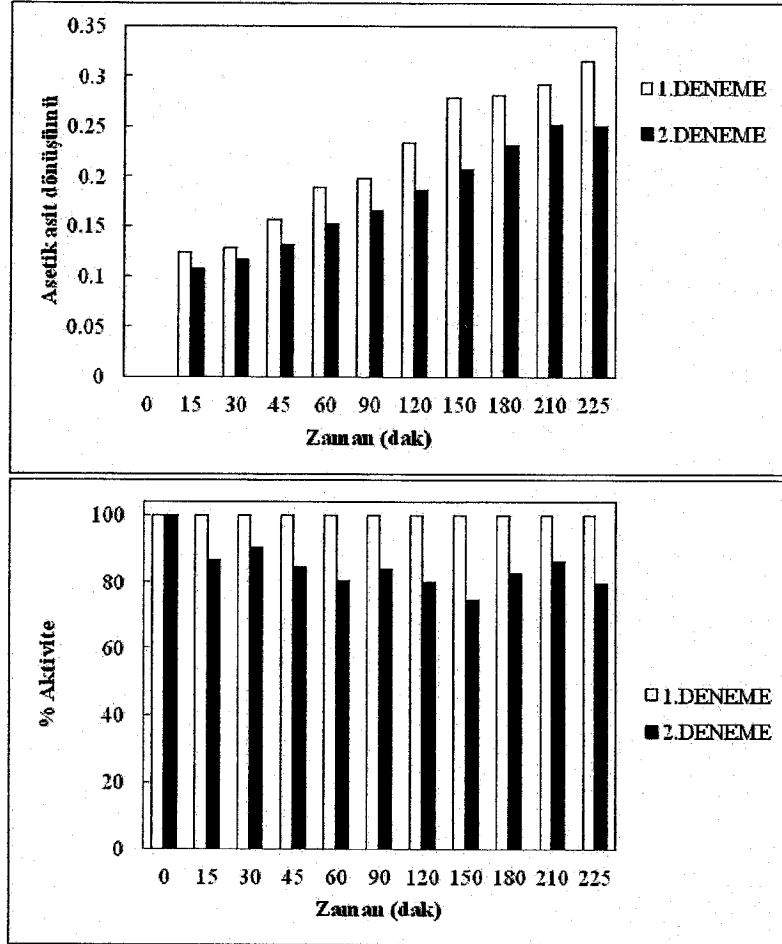
Sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin reaksiyonda tekrarlı kullanımlarının incelenmesi amacıyla MA-PVA-STA (0.5) ve MA-PVA-STA (1) ile aynı koşullarda reaksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kurutma dışında herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmayan MA-PVA-STA (0.5) katalizörü ile gerçekleştirilen ardışık 2 denemenin sonucu, asetik asit dönüşümü ve % aktivitenin zamanla değişimi olarak Şekil 8’de, ilk kullanımın ardından deiyonize su ile yıkanan MA-PVA-STA (1) katalizörü ile gerçekleştirilen ardışık 2 denemenin sonucu yine asetik asit dönüşümü ve % aktivitenin zamanla değişimi olarak Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 8. Etil asetat üretiminde MA-PVA-STA (0.5) katalizörünün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi (Reaksiyon sıcaklığı: 70°C; Etanol/Asetik asit=1/1 (mol))

MA-PVA-STA (0.5) ile gerçekleştirilen tekrarlı reaksiyon deneyleri incelendiğinde katalizörün yeniden kullanımında 2. deneme için önemli bir aktivite kaybının olmadığı görülmektedir. Etil asetat üretiminde kullanılan asetik asit reaksiyon sonrasında katalizör yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmaktadır. Bu nedenle katalizörün asiditesi reaksiyon sonrasında daha da artmaktadır. Aktivite kaybının gözlenmemesinde katalizörün asiditesinde asidik asit nedeniyle meydana gelen artışın etkili olduğu düşünülmektedir. Deiyonize su ile işleme tabi tutulan MA-PVA-STA (1) katalizöründe aktivite kaybının en yüksek %20 olduğu görülmektedir. Reaksiyon sonuçları genel olarak incelendiğinde bir miktar STA'nın yapıdan reaksiyon çözeltisine ekstrakte olmasına bağlı olarak aktivite kaybının gerçekleştiği anlaşılmıştır. Gözlenen aktivite

kaybı etil asetat gibi polaritesi oldukça yüksek bir ortamda gerçekleşen reaksiyonlar için kabul edilebilir ölçüdedir.



Şekil 9. Etil asetat üretiminde deiyonize su ile işleme tabi tutulan MA-PVA-STA (1) katalizörünün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi (Reaksiyon sıcaklığı: 70°C; Etanol/Asetik asit=1/1 (mol))

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

“Polimer Bazlı Asidik Katalizörlerin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu” konulu projede temel olarak bir destek maddesi üzerine aktif bir maddenin eklenerek farklı reaksiyonlarda yüksek aktivite verecek bir katalizörün sentezlenmesi amaçlanmıştır. Proje kapsamında katalizör aktivitesi etil asetat üretimi ile test edilmiştir.

Katalizör sentezinde aktif madde olarak STA'nın seçilmesinde ve destek maddesi olarak da farklı polimerlerin denenmesinde proje ekibinin konuyla ilgili tecrübeleri önemli rol oynamıştır [1-3]. STA aktivitesi ve özellikleri bilinen bir katalizördür. Seçilmesinde en önemli etkenlerden birisi farklı reaksiyonlarda yüksek aktivite vermesinin yanı sıra çeşitli türdeki destek maddeleri ile bir arada sentezlenebilme kolaylığına sahip olmasıdır. Sonuç olarak farklı türdeki destek materyalleri ile uyumlu olması bu katalizörün tercih edilmesinde önemli rol oynamıştır.

Polimerlerin işlenebilme kolaylıklarının yanı sıra farklı sentez prosedürlerinin uygulanması ile fiziksel özellikleri kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Proje kapsamında ilk olarak polistiren destek maddesi olarak denenmiştir. Yapılan ön denemeler sonucunda arzu edilen sonuca ulaşamadığı için araştırmalar farklı polimerler üzerine yoğunlaştırılmıştır.

Projenin ikinci döneminden itibaren PVA destek maddesi ile ilgili sentez prosedürleri incelenmiştir. PVA'nın fiziksel özellikleri reaksiyonların gerçekleştirildiği sıcaklık aralıkları için uygundur. Yanı sıra PVA'nın türdeşleri arasında yüksek kimyasal dirence sahip olduğu bilinmektedir. PVA'nın dezavantajı su varlığında çözünmesidir. Bu sorunun giderilmesi amacıyla yapıya MA eklenmesi düşünülmüş ve sentez prosedürleri PVA'nın bu dezavantajı dikkate alınarak oluşturulmuştur. Sonuç olarak proje kapsamında farklı MA/PVA oranlarında MA-PVA-STA katalizörleri sentezlenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen katalizörler ile yapılan reaksiyon deneylerinde katalizörlerin 4 saat gibi kısa sayılabilecek sürelerde %30'lara varan aktivitelere ulaştıkları görülmüştür. Reaksiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar aktivitesi yüksek bir katalizörün sentezlenmesi hedefinin gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Proje kapsamında yürütülen çalışmalarda sentezlenen katalizörlerin yüksek aktivite göstermelerinin yanı sıra tekrarlı reaksiyonlarda da aktivitelerini korumaları hedeflenmiştir. Herhangi bir yıkama işlemine tabi tutulmadan reaksiyon ortamından alındığı gibi kurutularak kullanılan MA-PVA-STA (0.5) katalizörü ile gerçekleştirilen tekrar deneyi sonucunda aktivitede herhangi bir kayıp gözlenmemiştir. Katalizörün yüzeyine adsorplanan asetik asidin katalizör aktivitesinde artışa neden olduğu göz önüne alındığında elde edilen sonuç aktivitenin korunup korunmadığını tam olarak yansıtmamaktadır. Bu nedenle MA-PVA-STA (1) katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon deneylerinde katalizör ilk kullanımdan sonra deiyonize su ile yıkama işlemine

tabi tutulmuş ve kurutulan katalizör ile reaksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonuçları aktivitede %20'lik bir kaybı göstermektedir. Bu sonuç uygulanan sentez prosedürüne bağlı olarak aktivitesini önemli ölçüde koruyabilen katalizörlerin sentezlendiğini göstermesi bakımında önemlidir.

Aktivitede gözlenen azalma kabul edilebilir ölçülerdedir. Proje kapsamında sunulan sonuçlara genel olarak bakıldığında öngörülen hedeflerin tamamına ulaşıldığı görülmektedir. Konuyla ilgili gelecekte yürütülebilecek proje veya projelerde temel hedef aktivite kayıplarının daha da azaltılması olmalıdır. Yapılan çalışmalarda edindiğimiz tecrübelerle dayanarak söz konusu hedefe farklı kür sıcaklıklarında sentezlenen MA-PVA-STA katalizörleri ile ulaşılacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Degirmenci, N. Oktar, G. Dogu, Product distributions in ethyl- *tert*-butyl-ether synthesis over different solid acid catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (5), 2566-2576, 2009.
- [2] Degirmenci, L., Oktar, N., Dogu, G., "ETBE Synthesis Over Silicotungstic Acid and Tungstophosphoric Acid Catalysts Calcined at Different Temperatures", *Fuel Processing Technology*, 91, 737-742, 2010.
- [3] Degirmenci, L., Oktar, N., Dogu, G., "Activated Carbon Supported Silicotungstic Acid Catalysts for ETBE Synthesis", *AIChE Journal*, 57 (11), 3171-3181, 2011.
- [4] Varisli, D., Dogu, T., Dogu, G., "Silicotungstic Acid Impregnated MCM-41-like Mesoporous Solid Acid Catalysts for Dehydration of Ethanol", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 4071-4076, 2008.
- [5] Obalı Z, Doğu T., "Activated Carbon-Tungstophosphoric Acid Catalysts for the Synthesis of *Tert*-amyl ethyl ether (TAEE)", *Chemical Engineering Journal*, 138, 548-555, 2008.
- [6] Varisli, D., Dogu, T., Dogu, G., "Novel mesoporous nanocomposite W₆O₁₉-silicate acidic catalysts: ethylene and diethylether from ethanol", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 9394-9401, 2009.
- [7] Gong, J., Li, X. D., Shao, C. L., Ding, B., Lee, D. R., Kim, H. Y., "Photochromic and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/H₆P₂W₁₈O₆₂ hybrid membranes",

- Materials and Chemistry and Physics*, 79, 87-93, 2003.
- [8] Kocirik, M., Brych, J., Hradil, J., "Carbonization of bead shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes", *Carbon*, 39, 1919-1928, 2001.
- [9] Abrams, I. M., Millar, J. R., "A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins", *Reactive&Functional Polymers*, 35,7-22, 1997.
- [10] Ihm, S., K., Ahn, J., H., Jo, Y., D., "Interaction of Reaction and Mass Transfer in Ion-Exchange Resins", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2946-2954, 1996.
- [11] Yu, W., Hidayat, K., Ray, A., K., "Determination of adsorption and kinetic parameters from ethyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlit 15", *Applied Catalysis A: General*, 260,191-205, 2004.
- [12] Kralik, M., Biffis, A., "Catalysis bu metal nanoparticles supported on organic functional polymers" *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 177, 113-138, 2001.
- [13] Gohil, J., M., Bhattacharya , A., Ray, P., "Studies on the Cross-linking of Poly(Vinyl Alcohol)" *Journal of Polymer Research*, 13, 161-169, 2006.
- [14] Feng, W., Wang, J., Wu, Q., "Preparation and conductivity of PVA films composited with decatungstomolybdovanadogermanic heteropoly acid", *Materials Chemistry and Physics*, 93, 31-34, 2005.
- [15] Riyajan, S. A., Chaiponban, S., Tanbumrung, K., "Investigation of the preparation and physical properties of a novel semi-interpenetrating polymer network based on epoxised NR and PVA using maleic acid as the crosslinking agent", *Chemical Engineering Journal*, 153, 199-205, 2009.
- [16] Wang, J., Zheng, X., Dong, X., Qu, Z., Liu, G., "Synthesis of LaMnO₃ Nanofibers via Electrospinning" *Applied Physics Research*, 1 (2), 30-36, 2009.
- [17] Yang, C. C., Lee, Y. J., "Preparation of the acidic PVA/MMT nanocomposite polymer membrane for the direct methanol fuel cell (DMFC)" *Thin Solid Films*, 517, 4735-4740, 2009.
- [18] Shanmugam, S., Viswanathan, B., Varadarajan, T. K., "Synthesis and characterization of silicotungstic acid based organic-inorganic nanocomposite membrane" *Journal of Membrane Science*, 275, 105-109, 2006.

- [19] Sui, C., Li, C., Guo, X., Cheng, T., Gao, Y., Zhou, G., Du, J., "Facile synthesis of silver nanoparticles-modified PVA/H₄SiW₁₂O₄₀ nanofibers-based electrospinning to enhance photocatalytic activity" *Applied Surface Science*, 258, 7105– 7111, 2012.
- [20] Aparacio, M., Castro, Y., Duran, A.," Synthesis and characterization of proton conducting styrene-co-methacrylate-silica sol-gel membranes containing tungstophosphoric acid" *Solid State Ionics* 176, 333–340, 2005.
- [20] Varışlı, D., Tokay, C. K., Çiftçi, A., Doğu, T., Doğu, G., "Methanol dehydration reaction to produce clean diesel alternative dimethylether over mesoporous aluminosilicate-based catalysts" *Turkish Journal of Chem.*, 33, 355-366, 2009.
- [21] Guirguis, W. O., Moselhey, M. T. H., "Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends", *Natural Science*, 4 (1), 57-67, 2012.

EK

Mali Etkinlikler

Proje kapsamında ilk olarak makine teçhizat alımı kaleminde yer alan manyetik karıştırıcı-kontak termometre alımı gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılacak polimerlerin sentezlenebilmesi ve reaksiyon deneylerinin hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi amacıyla sarf malzemesi kaleminde proje önerisinde yer alan kalemlerin tümü temin edilmiştir.

Projede ilk etapta Gazi Üniversitesinde gerçekleştirilen reaksiyon deneylerinin devamının Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesinde aynı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedefe ulaşabilmek amacıyla üniversitemiz bünyesinde yer alan gaz kromatografi cihazının kullanılması düşünülmüştür. Gaz kromatografında analizlerde kullanılan gaz kromatografi şırıngalarında kullanıma bağlı olarak ve/veya kullanıcı hatası sonucunda tıkanmalar veya kırılmalar meydana gelebilmektedir. Böyle bir durumun projenin devamlılığını engellemesi ihtimalinin ortadan kaldırılması amacıyla proje önerisinde “Yurt Dışı Geçici Görevlendirme” kaleminde ayrılan ödenek, kalem değişikliği ile söz konusu sarf malzemelerinin alımı için yeniden tahsis edilmiştir.

Projenin ilerleyen safhalarında sentezlenen katalizörlerin yüzey yapılarının daha iyi tanımlanabilmesi amacıyla üniversitemiz bünyesinde yer almayan TEM analizinin farklı bir kuruluştaki hizmet alımı olarak yapılması ihtiyacı doğmuştur. Bu nedenle yapılan kalem değişikliği sonucunda “Hizmet Alımı” kaleminde yer alan ödeneğin 1200 TL si TEM analizlerine aktarılmıştır. TEM analiz sonuçlarında polimer örneklerinde yüksek akım gerekliliğine bağlı olarak iyi kontrast alınmadığı için analiz sonuçları düzgün olarak elde edilememiş, bu nedenle sonuç raporunda sunulması uygun görülmemiştir. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen TGA-DTA, XRD ve FT-IR analizleri Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi bünyesinde yer alan Merkezi Araştırma Laboratuvarından hizmet alımı olarak temin edilmiştir.

Bilimsel Ekinlikler

Projede elde edilen sonuçların SCI indeksinde taranan bir dergide kısa not olarak yayınlanması için yapılan hazırlıklar tamamlanma aşamasındadır.