

BUHAR FAZINDA ETİL TERSİYER BÜTİL ETER (ETBE) SENTEZİNDE KULLANILAN POLİHEMA BAZLI SİLİKOTUNGSTİK ASİT KATALİZÖRLER

Levent DEĞİRMENÇİ*, Nuray OKTAR**

*Bilecik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, 11210 Gülümbe, Bilecik, Türkiye

**Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara

nuravoktar@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 25.10.2011; Kabul/Accepted: 02.04.2012)

ÖZET

PoliHEMA-Silikotungstik asit katalizörlerin (PH-STA) aktivitesi buhar fazında, 353-373K sıcaklık aralığında, isobüten/etanol (IB/EtOH) mol oranının 0,17 olduğu reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen ETBE üretimi için incelenmiştir. Çalışmada sentezlenen katalizörler varlığında IB'nin ETBE'ye dönüşümü denge dönüşüm değerine yakın bulunmuştur. PH-STA'nın (25/75 v/v HEMA/EGDMA) 373K sıcaklık değerinde gerçekleştirilen aktivite deneyleri sonucunda dönüşüm 0,17 olarak elde edilmiştir. Belirtilen dönüşüm değerine katalizördeki aktif madde miktarı (STA) ağırlıkça %8 varlığında ulaşılmıştır. Söz konusu dönüşüm değeri önceki çalışmalarımızda saf STA katalizörü ile elde edilen dönüşüm değerinden daha yüksektir. Katalizör dayanımı etanol ile işlem görmüş PH-STA katalizörler ile gerçekleştirilen deneyler ile test edilmiştir. TGA analizi ile sentezlenen katalizörlerin moleküler yapısının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. PoliHEMA'nın camı geçiş sıcaklığı (Tg) DSC analizi sonucunda 136 °C olarak belirlenmiştir. PoliHEMA ve PH-STA katalizörlerine ait FTIR ve XPS analizleri polimer yapısının oluşumunu ve yapıdaki STA'nın varlığını göstermektedir. Katalizörlerin asidik karakteri gerçekleştirilen DRIFTS analizi ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PoliHEMA, STA, katalizör, izobüten, ETBE.

POLYHEMA BASED SILICOTUNGSTIC ACID CATALYSTS FOR VAPOR PHASE ETHYL *TERT*-BUTYL ETHER (ETBE) SYNTHESIS

ABSTRACT

The activity of PolyHema-Silico tungstic acid (PH-STA) catalysts were investigated for vapor phase ETBE production conducted between 353-373K with isobutene/ethanol (IB/EtOH) molar ratio of 0.17. IB conversions to ETBE were found to be close to the equilibrium value with these synthesized catalysts. Activity test of PH-STA (25/75 v/v HEMA EGDMA) at 373K revealed a conversion value of 0.17 which was higher than that obtained in the presence of pure STA in our previous study. Comparison of the activity with pure STA revealed an improvement in the activity of PH-STA even though the active material in catalyst had been 8% (w/w). Catalyst stability was tested by repeated experiments conducted in the presence of PH-STA catalysts treated with ethanol. TGA analysis revealed changes in the molecular structure of synthesized catalysts with a change in temperature. Glass transition temperature (Tg) of polyHEMA was determined as 136 °C by DSC analysis. FTIR and XPS analyses of polyHEMA and polyHEMA based STA catalysts revealed formation of polymeric structure in addition to STA. Acidic nature of the synthesized catalysts were determined by DRIFTS analysis.

Key Words: PolyHEMA, STA, catalyst, isobutene, ETBE.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Benzinin yeniden formülasyonu 1970'den itibaren kurşunlu bileşiklerin formülasyondan çıkarılarak

yerlerine katkı maddesi olarak oksijenli bileşiklerin eklenmesi ile yürürlüğe konmuştur. Tersiyer eterler, yüksek oktan sayıları, düşük "Reid" buhar basınçları, benzine tam karışma gibi özelliklerinden dolayı katkı

maddesi olarak kullanılmaktadır. Dünya genelinde en fazla üretilen katkı maddesi olan metil tersiyer bütil eter (MTBE), depolama tanklarından ve boru hatlarından sızıntı ile yer altı sularına karışmaktadır. MTBE, sudaki yüksek çözünürlüğü nedeniyle suyun tadını ve kalitesini bozmakta ve sağlık açısından tehdit oluşturmasının yanı sıra kirliliğe neden olmaktadır. Sonuç olarak MTBE'nin katkı maddesi olarak kullanımına sınırlama getirilmiştir [1]. Kharoune ve ark.¹ tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada tersiyer eterlerin biyolojik bozunmaları incelenmiş ve besleme oranından bağımsız olarak en düşük bozunma oranının etil tersiyer bütil eter'e (ETBE) ait olduğu anlaşılmıştır. MTBE'ye kıyasla üstün özellikler göstermesinden dolayı ETBE uzun bir süredir MTBE'nin alternatifi olarak görülmektedir [1-3].

Tersiyer eterlerin üretimi homojen ya da heterojen asidik katalizörlerin varlığında gerçekleştirilebilmektedir. Homojen asit katalizörler yerine asidik karakterli katı katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda dönüşüm ve seçicilikte artış görülmektedir, yanı sıra reaksiyon sonucunda saflaştırma işlemine de gerek duyulmaz. Asidik iyon-değiştirici reçineler ile tersiyer eter üretimi grubumuz tarafından yapılan çalışmalar ile detaylı olarak incelenmiştir [4-8]. Saf ve destekli heteropoli asit katalizörler varlığında ETBE üretimi de bu çalışmanın yazarları tarafından incelenmiştir [9-11]. Koordinasyon bileşikleri olarak bilinen heteropoli asit katalizörler (HPA) inorganik tuzların kondenzasyonu ile sentezlenmektedir [12]. Söz konusu katalizörler asidik özelliklerine bağlı olarak eterifikasyon, esterifikasyon vb. reaksiyonların yanı sıra oksidasyon reaksiyonlarında da kullanılmaktadır. HPA katalizörler varlığında tersiyer eter üretimi ile ilgili yapılan araştırmalar bu katalizörlerin üstün asidik özelliklerinin anlaşılması ile artmıştır [13-15].

HPA katalizörlerin aktivitesi bir destek üzerine emdirilmeleri durumunda katalizörün reaktan ile etkileşim yüzeyinin artmasına bağlı olarak artış göstermektedir. Bu kapsamda gerçekleştirilen bir çalışmada Degirmenci ve ark.¹¹ destek maddesi olarak kullanılan aktif karbon (AC) üzerine STA'nın emdirme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen aktif karbon destekli STA katalizörünün (AC-STA) %40 STA yüklemesinin gerçekleştirildiği koşullarda saf STA katalizöründen daha yüksek aktivite verdiği görülmüştür. 373K sıcaklık değerinde, aynı alıkonma sürelerinde elde edilen IB'nin ETBE'ye dönüşüm değerleri saf STA ve AC-STA için sırasıyla 0,16 ve 0,20 olarak belirlenmiştir. Katalizör dayanımının belirlenmesi amacıyla reaksiyon deneyleri aynı deneysel koşullarda, 8 saat süresince etanol ile işlem görmüş katalizörler ile tekrar edilmiştir. Sonuçlar IB'nin ETBE'ye dönüşümünde düşük oranda bir

azalmanın meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuca dayanarak sentezlenen katalizörlerin buhar fazı ETBE üretimi için yüksek aktiviteye ve dayanıma sahip olduğu söylenebilir. Shikata ve ark.¹⁶, silika destekli Dawson tipi tungstosforik asit katalizörünün (TPA-D) aktivitesini MTBE üretimi için incelemişlerdir. Sonuçlar katalizör aktivitesinin Amberlit 15 ile kıyaslanabilir olduğunu göstermiştir. Silika destekli TPA-D varlığında elde edilen MTBE seçiciliği Amberlit 15 varlığında elde edilen seçiciliğe nazaran daha yüksek bulunmuştur. Molnar ve ark.¹⁷ tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Keggin tipi HPA'ların silika matrisi yapısına ilave edilmesinde sol-jel tekniği kullanılmıştır. Katalizörlerin Fridel-Crafts reaksiyonunda ve MTBE üretiminde yüksek aktivite verdiği belirlenmiştir.

Silika yapısında ve yüksek yüzey alanına sahip materyallerin destek olarak kullanılması ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Bu yapıların en bilinenleri MCM-41 ve SBA-15'dir. Varışlı ve ark.¹⁸ tarafından yapılan bir çalışmada STA eklenmiş, homojen gözenek dağılımına sahip MCM-41 ve mezogözenekli aluminosilikat katalizörlerin sentezi incelenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin aktiviteleri alkolün dehidrasyonu reaksiyonunda test edilmiştir. 250 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda etilen verimi %100 olarak elde edilmiştir. Dietil eter (DEE) oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği çalışmada DEE için en yüksek verim 180 °C'de %70 olarak elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda DEE oluşumunun STA'nın yapısında bulunan Bronsted asit bölgelerinden kaynaklandığı elde edilen sonuçlar arasındadır. Lim ve ark.¹⁹ tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada HPA-polimer kompozit filmlerin sentezi gerçekleştirilmiş, elde edilen filmler sıvı fazda tersiyer bütil alkol (TBA) ve buhar fazında ETBE sentezinde katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar film yüzeyinde HPA'nın homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Kompozit filmlerde adsorplanan aşırı etanolün katalizör aktivitesini geliştirdiği ve aktivitenin sürekliliğini sağladığı belirlenmiştir. Polivinil alkol-polietilen glikol destekli HPA'ların sentezi ve karakterizasyonu Monopoli ve ark.²⁰ tarafından yapılan bir çalışma ile incelenmiştir. Sonuçlar HPA'nın Keggin yapısının korunduğunu göstermiştir. Çalışmada ayrıca HPA ile polimer matris arasında gerçekleşen bağlanmaya ilişkin bulgular da elde edilmiştir. Katalizörün deaktive olmadan yer alabileceği en yüksek sıcaklık değeri DSC ve TGA analizleri sonucunda 160-200 °C aralığında belirlenmiştir.

Sunulan çalışma poliHEMA destekli STA katalizörlerin (PH-STA) sentezi ve buhar fazında ETBE üretiminde kullanımları ile ilgili bulguları içermektedir. Sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin dayanımı 8 saat süresince etanol ile uygulanan yıkama

işlemi sonrasında kurutulmuş katalizörlerin etanol ile işlem görmeyen katalizörler ile aynı deneysel koşullarda test edilmesi ile incelenmiştir. TGA, DSC, FT-IR, XPS ve DRIFTS analizleri ile reaksiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler birlikte değerlendirilmiş, katalizör yapısı ve aktivitesi belirlenmiştir. Polimerlerin katalizör sentezinde kullanımları ile ilgili literatürde az sayıda çalışma mevcuttur. Bu nedenle söz konusu çalışmanın literatüre önemli oranda katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. STA destekli PoliHEMA (PH-STA) katalizörlerin hazırlanması (Preparation of PolyHEMA supported STA (PH-STA) catalysts)

PH-STA katalizörler 1 g STA ile belirlenen oranlarda HEMA/EGDEMA'nın (2-Hidroksietil-metakrilat/etilenglikoldimetakrilat) etanol içinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Çözeltiye başlatıcı olarak Benzoil peroksit (0,5g) eklenmiştir. Elde edilen sonuç çözelti 70 °C'de 24 saat boyunca tutularak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

HEMA/EGDEMA çözeltisinin v/v temelinde oranları 25/75, 40/60, 50/50, 60/40, 75/25 olarak ayarlanmış ve farklı HEMA/EGDEMA oranları içeren katalizörler sentezlenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen PH-STA katalizörlerin polar ortamlarda stabilitelelerinin test edilmesi amacıyla katalizörler manyetik karıştırıcıda (250 rpm) etanol içerisinde karıştırılmıştır. Yıkama prosedürü 8 saat boyunca uygulanmış ve etanol ile işlem görmüş katalizörler ile reaksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

2.2. Kimyasal ve Katalizörler (Chemicals and Catalysts)

Reaktan olarak kullanılan etanol (EtOH) ve isobüten (IB) Merck ve Air Products'tan temin edilmiştir. PH-STA'nın etkin maddesi olan Silikotungstik asit (STA) Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. PoliHEMA sentezinde yer alan 2-Hidroksietil-metakrilat (HEMA) ve etilenglikoldimetakrilat EGDEMA alımları Merck'den, benzoil peroksit alımı ise Sigma Aldrich'den gerçekleştirilmiştir.

2.3. Katalitik Reaksiyonlar (Catalytic reactions)

PH-STA katalizörlüğünde buhar fazında gerçekleştirilen etil tersiyer bütil eter (ETBE) reaksiyonu için sıcaklık aralığı, poliHEMA dayanımı göz önüne alınarak 353-373K arasında belirlenmiştir. Besleme bileşimindeki IB/EtOH molar oranı, önceki çalışmalarımız⁹⁻¹¹ temel alınarak 0,17 olarak ayarlanmıştır. Reaksiyonlarda fırın içine yerleştirilmiş

dolgu akış reaktör kullanılmıştır. Katalizör yüklemeleri 0,1 ve 0,5g olarak belirlenmiş ve ETBE üretimi aynı deneysel koşullarda, değişen katalizör yükleme oranlarında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin tanecik boyut aralıkları $1 < dp < 2$ mm olarak değiştirilmiş ve IB'nin ETBE'ye dönüşümüne tanecik boyut etkisinin incelenmesi amacıyla söz konusu tanecik boyut aralıklarında aynı deneysel koşullarda reaksiyonlar yürütülmüştür. Reaktanlardan etanol buharlaştırılmış ve helyum ile reaksiyon sistemine beslenmiştir. Bu sırada ayrı bir hattan isobüten reaksiyon sistemine girmiştir. Reaksiyon deneylerinde akış hızı 113 ml/dk olarak belirlenmiştir. Reaktör çıkışında reaktan ve ürün karışımı Chromosorb AW (15% FFAB) kolonlu gaz kromatografına (Agilent 6890N) taşınarak cihaz bünyesinde yer alan FID dedektör ile "on-line" olarak analiz edilmiştir.

2.4. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization studies)

25/75 v/v HEMA/EGDMA oranında hazırlanan PH-STA katalizörlerin TGA analizleri Dupont 921 Termal analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler azot ortamında 293-873K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Analiz edilen örnekler 873K sıcaklığa 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. poliHEMA ve PH-STA (25/75 v/v HEMA/EGDMA) katalizörünün DSC analizleri 5 °C/dk ısıtma hızında Perkin Elmer Diamond DSC cihazı ile 223-523K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

PoliHEMA ve 25/75 v/v HEMA/EGDMA çözeltisi ile hazırlanan PH-STA katalizörünün FT-IR analizleri STA varlığının belirlenmesi ve polimerik yapının teyit edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Analizler Thermo Nicolet 8700 cihazı ile yürütülmüştür.

PH-STA'ya ait (25/75 v/v HEMA/EGDMA) X-ışın fotoelektron spektroskopisi analizleri SPECS cihazı ile MgK α anot (300 W) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu elde edilen bağlanma enerji değerleri C 1s spektrumu için referans kabul edilen 284,6 eV değerine göre kalibre edilmiştir^{21,22}.

Piridin ile işleme tabi tutulan katalizörler ile DRIFTS analizleri Perkin Elmer Spectrum One cihazında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar önceki çalışmamızda STA için elde edilen DRIFTS sonucu⁹ ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

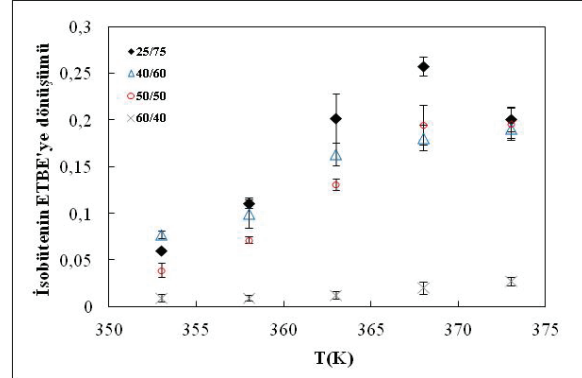
3. BULGUAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

3.1. Reaksiyon Deneyleri (Reaction Experiments)

Buhar fazında ETBE üretimi PH-STA katalizörler varlığında 353-373K sıcaklık aralığı ve 0,17 IB/EtOH molar akış oranında 0,1 ve 0,5g katalizör yüklemeleri ile dolgu akış reaktöründe gerçekleştirilmiştir. PH-STA katalizörlerin sentezinde uygulanan

HEMA/EGDMA v/v çözelti oranının IB'nin ETBE'ye dönüşümüne etkisi Şekil 1.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde PH-STA katalizörlüğünde %100 ETBE seçiciliği ile yüksek IB dönüşümleri elde edildiği görülmektedir. Polimer içeriğindeki HEMA oranının azaltılması ile IB'nin ETBE'ye dönüşümünde artış meydana gelmiştir. IB dönüşümü, HEMA/EGDEMA çözelti oranından bağımsız olarak, sıcaklık artışı ile artış göstermektedir. En yüksek katalitik aktiviteye 25/75 v/v HEMA/EGDEMA oranında hazırlanan PH-STA ile ulaşılmıştır. En yüksek ETBE dönüşümü 0,26 olarak 368K sıcaklığında elde edilmiştir. ETBE üretim reaksiyonun gerçekleştirildiği 353-373K sıcaklık aralığında 25/75 HEMA/EGDEMA oranında hazırlanan PH-STA katalizör varlığında elde edilen ETBE dönüşüm değerleri aynı sıcaklık aralığında hesaplanan denge dönüşüm değerleri ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 1.'de verilmiştir⁹. Tablo incelendiğinde elde edilen ETBE dönüşüm değerlerinin 368K sıcaklık değerinden itibaren denge dönüşüm değerlerine yaklaştığı görülmektedir. 373K sıcaklık değerinde IB'nin ETBE'ye dönüşümünde gözlenen azalma yine denge limitasyonuna bağlıdır. Şekil incelendiğinde PH-STA sentezi sırasında uygulanan HEMA/EGDEMA oranına bağlı olarak katalitik aktivitenin 25/75>40/60>50/50>60/40 v/v HEMA/EGDMA olarak değiştiği görülmüştür. 75/25 v/v HEMA/EGDEMA oranında hazırlanan PH-STA katalizör ile gerçekleştirilen ETBE sentezinde aktivite elde edilememiştir (Şekil 1.). IB dönüşümüne tanecik boyut etkisi 25/75 v/v HEMA/EGDEMA oranında hazırlanan PH-STA katalizörleri varlığında aynı koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri ile incelenmiştir. Deneylerde kullanılan katalizörlerin tanecik boyut aralıkları $1 < dp < 2$ mm olarak belirlenmiştir. Deneylerde katalizör miktarları 0,1g olarak seçilmiş ve sonuçlar önceki çalışmamızda aynı alıkonma süresi için saf STA ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır⁹ (Şekil 2.). PH-STA katalizörler ile elde edilen IB'nin ETBE'ye dönüşüm değerleri, aynı alıkonma süresi için saf STA ile elde edilen dönüşüm değerlerine⁹ yakın bulunmuştur. Saf STA varlığında IB'nin ETBE'ye dönüşümü 373K sıcaklığında 0,16 olarak elde edilmiştir. Bu değer 25/75 v/v HEMA/EGDEMA çözelti oranında hazırlanan PH-STA ile ($1 < dp < 2$ mm) elde edilen dönüşüm değeri ile aynıdır. poliHEMA destekli STA katalizörün içeriğindeki aktif madde olan STA miktarının ağırlıkça %8 olduğu dikkate alındığında STA aktivitesinde poliHEMA destek üzerine impregnasyon ile önemli oranda iyileşme olduğu görülmüştür. Tanecik boyutunun IB'nin ETBE'ye dönüşümüne etkisi ihmal edilebilir düzeydedir (Şekil 2.). Buradan difüzyon kısıtlamalarının eterleşme reaksiyonunda etkisinin belirtilen tanecik boyut aralıkları için ihmal edilebilir olduğu sonucu çıkmaktadır.

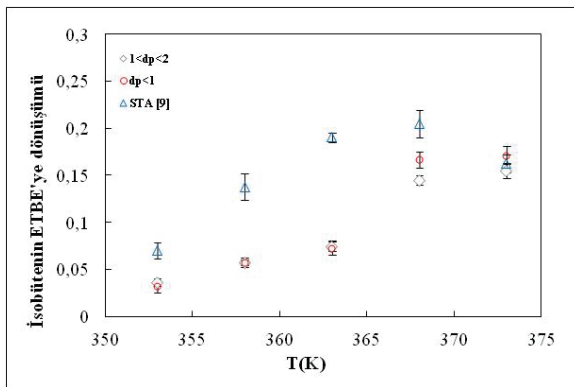
Çalışmada sentezlenen katalizörlerin stabilitelelerini test etmek amacıyla farklı HEMA/EGDEMA çözelti oranında hazırlanan PH-STA katalizörler 8 saat süresince etanol ile işleme tabi tutulmuş ve sonrasında reaksiyon deneyleri etanol ile işlem görmüş katalizörler ile aynı deneysel koşullarda gerçekleştirilmiştir. IB'nin ETBE'ye dönüşümüne etanol ile işlemin etkisi Şekil 3.'de 25/75, 40/60 ve 50/50 HEMA/EGDEMA çözelti oranları ile hazırlanan PH-STA katalizörler için verilmiştir. Etanol ile işlem sonucu IB'nin ETBE'ye dönüşümünde meydana gelen azalma polimerik yapıdan bir miktar STA'nın işlem sırasında çözeltiye geçmesine bağlıdır. Yıkama işleminin sürekli karıştırma ile 8 saat süresince gerçekleştirildiği göz önüne alındığında aktivitede gözlenen bir miktar kayıp beklenen bir sonuçtur. Etanol ile işlem özellikle aşırı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni katalizörlerin sıvı faz reaksiyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin öngörülmesidir. Deneysel sonuçlar bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin buhar fazı ETBE üretiminde yüksek aktivite verdiğini göstermektedir. Etanol ile işlem sonucu aktivitede meydana gelen kayıplar en yüksek dönüşüm değerlerinin elde edildiği 373K sıcaklık değeri için karşılaştırıldığında en yüksek stabiliteye sahip katalizörün 40/60 v/v HEMA/EGDEMA oranında hazırlanan PH-STA olduğu görülmüştür (Şekil 3.).



Şekil 1. PH-STA katalizörlüğünde IB'nin ETBE'ye dönüşümüne, ◆: 25/75 HEMA/EGDEMA (v/v); △:40/60 HEMA/EGDEMA (v/v); ○:50/50 HEMA/EGDEMA (v/v); ×:60/40 HEMA/EGDEMA (v/v) oranının incelenmesi; Katalizör miktarı:0,5g, Alıkonma süresi: 4,42E-03 g.min/cm³ (Effect of ◆: 25/75 HEMA/EGDEMA (v/v); △:40/60 HEMA/EGDEMA (v/v); ○:50/50 HEMA/EGDEMA (v/v); ×:60/40 HEMA/EGDEMA (v/v) ratio on IB conversion to ETBE in the presence of PH-STA catalyst; Catalyst amount:0.5g, Space time: 4.42E-03 g.min/cm³)

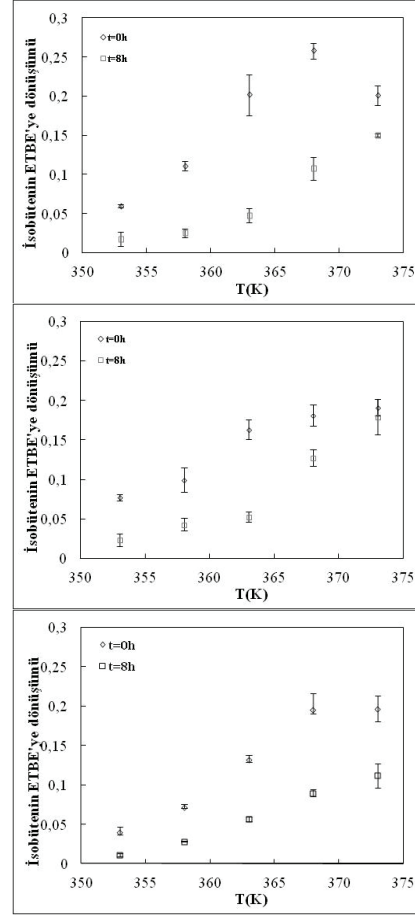
Tablo 1. PH-STA katalizörlüğünde elde edilen IB'nin ETBE'ye dönüşüm değerlerinin aynı sıcaklık aralığında hesaplanan denge dönüşüm değerleri ile karşılaştırılmalı olarak incelenmesi (Comparison of IB conversion to ETBE with calculated equilibrium conversions for the same temperature interval)

Sıcaklık (K)	IB'nin ETBE'ye dönüşümü	Denge dönüşümü
353	0,06	0,47
358	0,11	0,40
363	0,20	0,33
368	0,26	0,27
373	0,20	0,21



Şekil 2. Tanecik boyutunun IB'nin ETBE'ye dönüşümüne etkisinin incelenmesi; Katalizör miktarı:0,1g, Alıkonma süresi: $8,85E-04$ g min/cm³ (Effect of particle diameter (dp) on IB conversion to ETBE; Catalyst amount:0.1g, Space time: $8.85E-04$ g.min/cm³)

%40 STA yüklemesi ile hazırlanan AC-STA katalizörünün aktivitesi önceki çalışmalarımızda¹¹ incelenmiş ve 373K sıcaklık değerinde IB'nin ETBE'ye dönüşümü 0,2 olarak elde edilmiştir. Aynı deneysel koşullarda (IB/EtOH molar oranı:0,17, Katalizör yüklemesi: 0,1g, Alıkonma süresi: $8,85E-04$ g.dk/cm³) STA'nın AC-STA'nın ve PH-STA'nın IB dönüşümü temel alınarak aktiviteleri karşılaştırıldığında poliHEMA desteğin kullanılması ile STA aktivitesinde önemli oranda iyileşme olduğu görülmektedir. AC-STA katalizöründeki aktif madde STA miktarının %40, PH-STA katalizöründe ise bu oranın %8 olduğu dikkate alındığında katalizör aktivitesindeki iyileşme daha iyi anlaşılmaktadır.



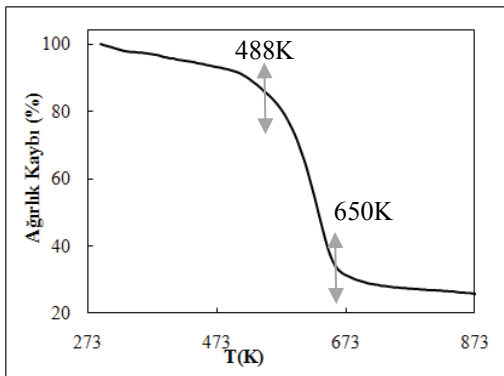
Şekil 3. Etanol ile işlemin a) 25/75 HEMA/EGDMA b) 40/60 HEMA/EGDMA c) 50/50 HEMA/EGDMA çözeltilerinde hazırlanan PH-STA katalizörünün aktivitesine etkisinin incelenmesi

(Effect of ethanol treatment on the stability of PH-STA catalysts synthesized with different synthesis solution ratios a) 25/75 HEMA/EGDMA b) 40/60 HEMA/EGDMA c) 50/50 HEMA/EGDMA)

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization studies)

25/75 v/v HEMA/EGDEMA çözelti oranında hazırlana PH-STA katalizörüne ait TGA analiz sonucu Şekil 4.'de verilmiştir. Önceki çalışmamızda¹⁰ saf STA için gerçekleştirilen TGA analizi sonucunda STA'nın 382 ve 488K'de sırasıyla fiziksel olarak adsorplanmış suyun ve STA'nın molekül yapısındaki kristal suyun ayrılmasına karşılık gelen iki bozunma bölgesine sahip olduğu görülmüştür. Sonuçlar STA yapısında suyun varlığını ortaya koymuştur¹⁰. PH-STA ile gerçekleştirilen TGA analizi sonucunda üç bozunma bölgesi elde edilmiştir. %7'lik ağırlık kaybının gözlemlendiği 293-488K sıcaklık aralığında katalizör yapısından fiziksel olarak adsorplanan suyun ayrıldığı anlaşılmaktadır. 488-650K sıcaklık aralığında ise poliHEMA'nın moleküler yapısındaki bozunmanın yanı sıra katalizör yapısında yer alan STA'nın moleküler yapısındaki kristal suyun da

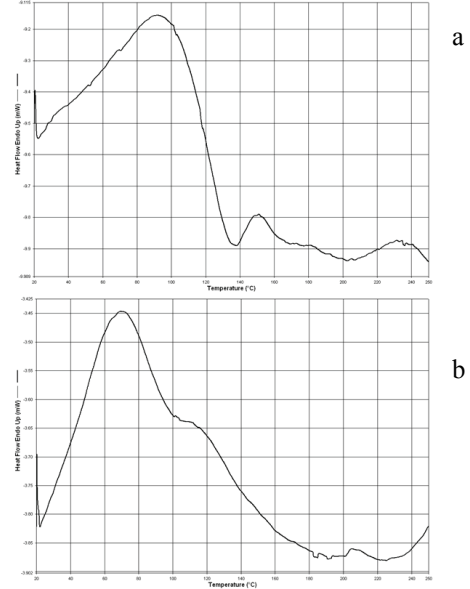
bozunduğu görülmektedir. Şekil incelendiğinde STA yapısında yer alan kimyasal bağlı suyun 650-873K sıcaklık aralığında geniş bir aralıkta bozunduğu görülmüştür (Şekil 4.). STA için elde edilen sıcaklık aralığı önceki çalışmamızla uyumludur¹⁰. Toplam ağırlık kaybı %82 olarak belirlenmiştir. STA'nın yapısındaki kimyasal bağlı suyun bozunması Thomas²³ tarafından yapılan bir çalışma ile uyumludur. Söz konusu çalışmada 673K sıcaklığın üzerinde moleküler yapıdaki bozunmaya bağlı olarak gerçekleşen proton kaybı ısı işleme tabi tutulmuş STA ile gerçekleştirilen P-NMR analizleri ile gösterilmiştir. PoliHEMA'ya ait DSC analizi sonucunda polimerin camı geçiş sıcaklığı (T_g) 136 °C olarak elde edilmiştir (Şekil 5.). Burguete ve ark.²⁴ tarafından yapılan bir çalışmada polimetil metakrilat polimerlerin camı geçiş sıcaklıklarının 120-130 °C sıcaklık aralığında değiştiği belirtilmektedir. Sonuç olarak poliHEMA için elde edilen T_g değeri literatür ile uyumludur. PH-STA'ya ait DSC analizi incelendiğinde 100-120 °C sıcaklık aralığında düz bir plato görülmektedir. Plato oluşumunun STA'nın yapısındaki fiziksel suyun ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir^{24,10} (Şekil 5).



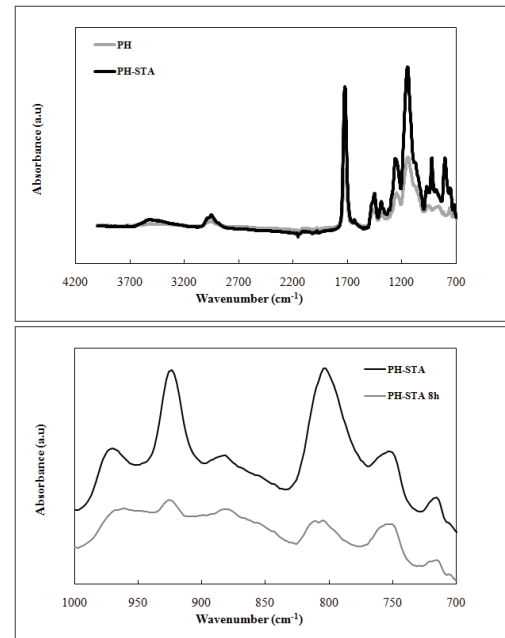
Şekil 4. 25/75 v/v HEMA/EGDEMA oranında hazırlanan PH-STA katalizörünün TGA analizi (TGA analysis of PH-STA synthesized with 25/75 v/v HEMA/EGDMA solution ratio)

PoliHEMA, PH-STA ve etanol ile işlem görmüş (8 sa) PH-STA'ya ait FT-IR analiz sonuçları Şekil 6.'da verilmiştir. poliHEMA ve PH-STA'ya ait pik değerleri STA ve poliHEMA için elde edilen literatür verisi ile karşılaştırmalı olarak Tablo 2.'de görülmektedir. 1150 ve 1260 cm⁻¹'de gözlenen pikler polimer yapısındaki C-O-C bağlarının oluşumuna karşılık gelmektedir. C=O ve C-H gerilim pikleri sırasıyla 1720 ve 2979,5 cm⁻¹'de belirlenmiştir. Elde edilen pik değerleri literatür verisi ile uyumludur ve poliHEMA yapısını göstermektedir. Polimer yapısında STA'nın varlığı 700-1000 cm⁻¹ aralığında elde edilen pik değerlerinin literatür ile karşılaştırılması sonucu belirlenmiştir (Şekil 6., Tablo 2.). Etanol ile işleme tabi tutulan PH-STA'ya (8 h) ait

FT-IR analiz sonuçları 700-1000 cm⁻¹ aralığında PH-STA ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Etanol ile işlem sonucunda pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç etanol ile işlem süresince bir miktar STA'nın katalizör yapısından ayrıldığını göstermektedir.



Şekil 5. DSC analizleri a) PoliHEMA b) PH-STA (25/75 v/v HEMA/EGDMA) (DSC analyses of a) PolyHEMA b)PH-STA (25/75 v/v HEMA/EGDMA))



Şekil 6. FT-IR analizi a) PoliHEMA ve PH-STA (700-4200 cm⁻¹) b) PH-STA ve etanol ile işlem görmüş PH-STA (İşlem süresi:8 h; 700-1000cm⁻¹) (FT-IR analyses of a) PolyHEMA and PH-STA (700-4200 cm⁻¹) b)PH-STA and EtOH treated PH-STA (Treatment:8h ; 700-1000cm⁻¹)

Tablo 2. PH ve PH-STA'nın FT-IR analizleri sonucunda elde edilen pik değerleri

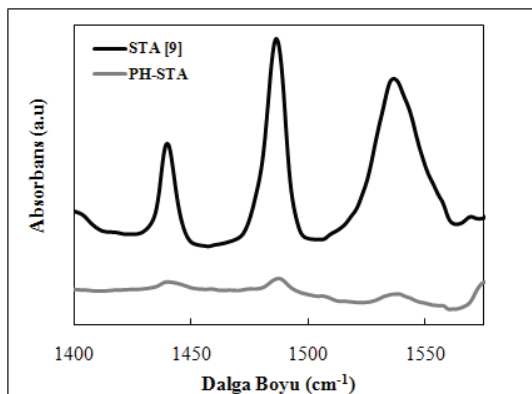
STA	Referans değer	Bağ yapısı
802 cm ⁻¹	719 ¹⁰ ;815 ²⁵	W-O _c -W
921	903 ¹⁰ ;895 ²⁵	W-O _b -W
970	968 ¹⁰ ;980 ²⁵	(W-O _d)
PH		
1150 cm ⁻¹	(1148,4-1156,1) ²⁴	(C-O-C) bond
1260	(1267,8-1272,9) ²⁴	(C-O-C) bond
1720	(1713,4-1719,2) ²⁴ ; 1720 ²⁶	(C=O) str.
2979,5	(2934-2952) ²⁴	(C-H) str.
3511	3400 ²⁶	O-H

c:corner shared

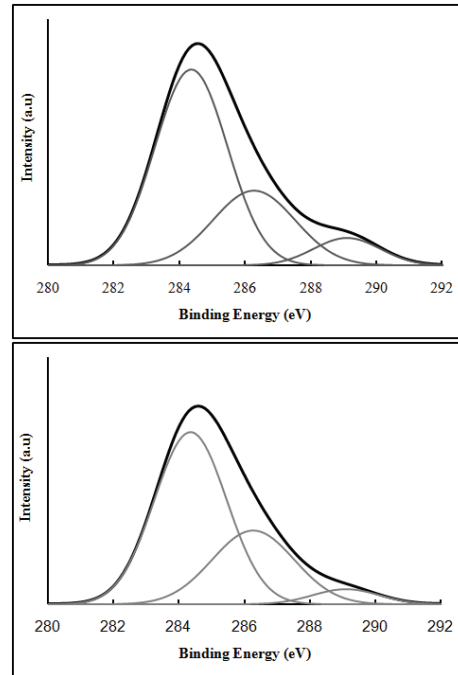
b:edge shared

d:terminal

Piridin adsorplanan PH-STA (50/50 v/v HEMA/EGDEMA) katalizör ile gerçekleştirilen DRIFTS analizi önceki çalışmamızda⁹ STA için elde edilen DRIFTS analiz sonucu ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bronsted asit bölgesine adsorplanan piridin, Lewis asit bölgelerine koordineli bağlanma sonucu oluşan CN titreşim piki ve fiziksel olarak adsorplanan piridin sırasıyla 1539 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹ and 1487 cm⁻¹'de belirlenmiştir (Şekil 7.). Elde edilen bölgeler katalizörün asidik özelliğini göstermektedir. Saf STA ile yapılan karşılaştırma sonucu PH-STA katalizöre ait pik şiddetlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. PH-STA katalizörde aktif madde olan STA oranının %8 olduğu göz önüne alındığında gözlenen azalma beklenen bir sonuçtur.

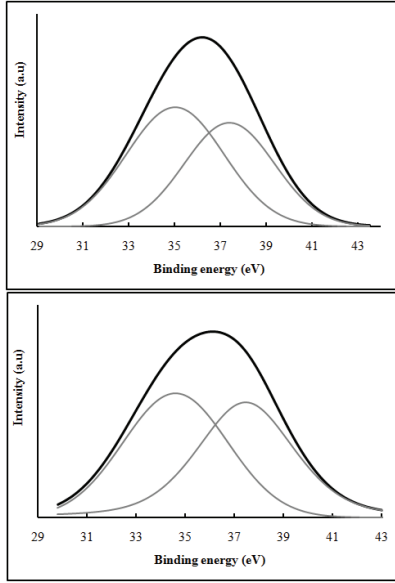
**Şekil 7.** STA⁹ ve PH-STA katalizörlerin DRIFTS analizi(DRIFTS analyses of STA⁹ and PH-STA catalysts, 50/50 v/v HEMA/EGDMA)

PH-STA ve etanol ile işlem görmüş (8 sa) PH-STA'ya ait yüksek çözünürlük C 1s, O 1s ve W 4f XP spektrumları Şekil 8-10'da verilmiştir. Elde edilen pik değerleri literatür ile karşılaştırmalı olarak Tablo 3.'de görülmektedir. C 1s XP spektrumunda, PoliHEMA yapısına özgü CH_x, O=C-O ve C-O-piklerine karşılık gelen 3 bölge görülmektedir. Elde edilen bölgeler PoliHEMA yapısına özgüdür²⁵⁻²⁷. C 1s için elde edilen pik alan %'lerinden PH-STA katalizörün polimerik yapısında etanol ile işlem sonucu (Tablo 3.) çok az oranda değişim olduğu görülmüştür. STA yapısındaki +6 değerlikli tungstene (W(VI)) ait W 4f_{7/2} ve W 4f_{5/2} pikleri polimer yapısındaki STA'yı göstermektedir²¹. W 4f için pik alan %'lerinde gözlenen farklılık etanol ile işlem sonucu bir miktar STA'nın katalizör yapısından ayrıldığını göstermektedir. Etanol ile işlem sonucu yapıdan ayrılan STA'nın net miktarı XPS analizi ile belirlenmemektedir. Bunun nedeni bu metodun yalnızca yüzeydeki değişimlerin gözlenebilmesine olanak tanınmasıdır. Bununla birlikte O 1s XP spektrumundan belirlenen W-O-W pik alan %'si etanol ile işlem sonucu önemli oranda değişmemektedir. Bu sonuç etanol ile işlem sonucu katalizör yüzeyinden STA kaybının düşük oranda gerçekleştiğini göstermektedir.

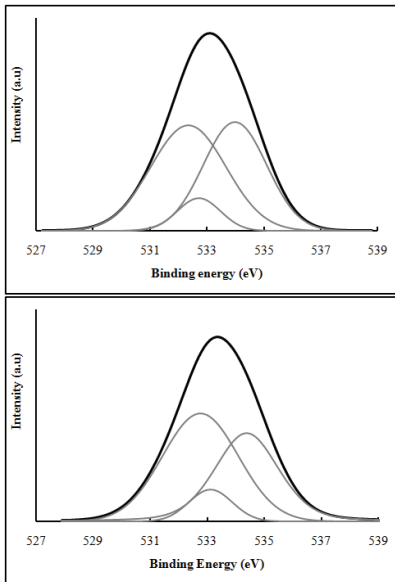
**Şekil 8.** Yüksek Çözünürlüklü a) PH-STA t= 0 sa b) PH-STA t= 8 sa katalizörlerine ait C 1s spektrumu (High Resolution C 1s spectra of a)PH-STA catalyst; t=0h b)PH-STA catalyst t=8h)

Tablo 3. Şekil 8-10'da gösterilen piklere ait Yüksek Çözünürlüklü XP Spektrumları
(List of High Resolution XPS peaks illustrated in Figures 8-10)

Tür	Pik (eV)		FWHM* (eV)	Yüze y grubu	Pik Alanı % t=0 sa	Pik Alanı % t=8 sa	Ref.
C1s							
	Sunulan Çalışma	Referans					
1	284,4 (t=0h, t=8h)	285; 284,8;284,2 -284,9	2,60	CH _x	64,1	64,0	26,27,2 8
2	289,2 (t=0h, t=8h)	288,9;288,8	2,39	O=C-O	8,4	5,0	26,27
3	286,3 (t=0h, t=8h)	286,6;286,4	2,95	C-O	27,6	31,0	26,27
W4f							
	Sunulan Çalışma	Referans					
1	35,0 (t=0h) 34,6 (t=8h)	35,7	5,02	W 4f _{7/2}	55,4	49,9	21
2	37,4 (t=0h) 37,5 (t=8h)	37,7	4,63	W 4f _{5/2}	44,6	50,1	21
O1s							
	Sunulan Çalışma	Referans					
1	534 (t=0h) 534,4 (t=8h)	533,2-533,8	2,62	C-O-	42,3	40,0	28
2	532,4 (t=0h) 532,8 (t=8h)	531,7-532,4	3,12	C=O	49,0	51,4	28
3	532,7 (t=0h) 533,1 (t=8h)	531,2	1,78	W-O-W	8,6	8,6	28



Şekil 9. Yüksek Çözünürlüklü a) PH-STA $t=0$ sa b) PH-STA $t=8$ h katalizörlerine ait W 4f spektrumu (High Resolution W 4f spectra of a)PH-STA catalyst; $t=0$ h b)PH-STA catalyst $t=8$ h)



Şekil 10. Yüksek Çözünürlüklü a) PH-STA $t=0$ sa b) PH-STA $t=8$ h katalizörlerine ait O 1s spektrumu (High Resolution O 1s spectra of a)PH-STA catalyst; $t=0$ h b)PH-STA catalyst $t=8$ h)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

PH-STA katalizörü varlığında buhar fazında gerçekleştirilen ETBE sentezinde IB'nin ETBE'ye dönüşüm değerleri yüksek bulunmuştur. Elde edilen dönüşüm değerleri denge limitasyonuna yakındır. Farklı tanecik boyutları ile aynı koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri partiküller arası difüzyon sınırlamalarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermiştir. PH-STA katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırıldığında en yüksek aktivitenin 25/75 v/v HEMA/EGDMA çözelti oranında hazırlanan PH-STA katalizör ile elde edildiği görülmüştür. Birim STA kütlesi başına yapılan bir

karşılaştırma STA'nın poliHEMA destek üzerine impregnasyonu ile aktivitesinde artışın olduğunu ortaya koymuştur.

PH-STA'ya ait TGA analizleri temelde ağırlık kaybının 488K'den başladığını göstermiştir. Bu değer DSC analizi ile elde edilen camı geçiş sıcaklığından 79K daha yüksektir. poliHEMA'ya ait camı geçiş sıcaklığı (136 °C) PMMA polimerlerin değerlerine yakın bulunmuştur. STA yapısında yer alan fiziksel ve kristal suyun bozunma bölgeleri STA'nın proton yapısını tanımlayan kimyasal bağlı suyun bozunması ile birlikte elde edilmiştir. poliHEMA ve PH-STA'ya ait FT-IR analizleri polimer yapısının tanımlanmasının yanı sıra katalizör yapısındaki STA'nın varlığı ile ilgili önemli ipuçları vermiştir. Etanol ile işlem görmüş PH-STA'nın FT-IR analizi polimer yapısından işlem ile bir miktar STA'nın ayrıldığını göstermektedir. Katalizörün asidik özelliği DRIFTS analizi ile ortaya konmuştur.

PoliHEMA yapısı ve STA'nın varlığı gerçekleştirilen XPS analizi ile de gösterilmiştir. XPS analizleri aynı zamanda etanol ile işlem sonucu meydana gelen aktif madde kaybını da göstermektedir.

DSC, FT-IR ve XPS verisi bir arada değerlendirildiğinde poliHEMA sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür. Etanol ile işlem görmüş katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyon deneylerinde IB'nin ETBE'ye dönüşümünde gözlenen azalma karakterizasyon çalışmalarını doğrular niteliktedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Yazarlar çalışmanın hazırlanmasında emeği geçen Prof. Dr. Gülşen Doğu'ya, Prof. Dr. Timur Doğu'ya, maddi desteklerinden ötürü Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimine (BAP 06/2006-23 and BAP 06/2007-30) ve TÜBİTAK'a (106M287) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Kharoune, M., Paus, A. and Lebeault, M., J., "Aerobic biodegradation of an oxygenates mixture: ETBE, MTBE and TAME in an Upflow Fixed-Bed Reactor", **Wat. Res.**, 35 (7), 1665-1674, 2001.
2. Manzini, F., "Inserting renewable fuels and technologies for transport in Mexico City Metropolitan Area", **International Journal of Hydrogen Energy**, 31, 327-335, 2006.
3. Malça, J., Freire, F., "Renewability and life-cycle energy efficiency of bioethanol and bioethyl tertiary-butyl ether (bioETBE): Assessing the implications of allocation", **Energy**, 31, 3362-3380, 2006.
4. Oktar, N., Murtezaoglu, K., Dogu, G., Gonderten, I., Dogu, T., "Etherification Rates of 2-Methyl 2-Butane and 2-Methyl-1- Butene with Ethanol for Environmentally Clean Gasoline Production", **J. Chem. Tech. Biotech.**, 74, 155-161, 1999.

5. Oktar, N., Murtezaoglu, K., Dogu, T., Dogu, G., "Dynamic analysis of adsorption equilibrium and rate parameters of reactants and products in MTBE, ETBE and TAME production", **Can. J. Chem. Eng.**, 77, 406-412, 1999.
6. Boz, N., Dogu, T., Murtezaoglu, K., Dogu, G., "Effect of Hydrogen Ion-Exchange Capacity on Activity of Resin Catalysts in *Tert*-amyl-ethyl-ether Synthesis", **Appl. Catal. A: General**, 268, 175-182, 2004.
7. Dogu, T., Boz, N., Aydin, E., Oktar, N., Murtezaoglu, K., Dogu, G., "DRIFTS Studies for the Reaction and Adsorption of Alcohols and Isobutylene on Acidic Resin Catalysts and the Mechanism of ETBE and MTBE Synthesis", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 40, 23, 5044-5051, 2001.
8. Boz, N., Doğu, T., Mürtezaoğlu, K., Doğu, G., "Mechanism of TAME and TAAE synthesis from diffuse-reflectance FTIR analysis", **Catalysis Today**, 100, 419-424, 2005.
9. Degirmenci, L., Oktar, N., Dogu, G., "Product Distributions in Ethyl- *tert*-Butyl-Ether Synthesis over Different Solid Acid Catalysts", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48, 5, 2566-2576, 2009.
10. 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.
11. Degirmenci, L., Oktar, N., Dogu, G., "Activated Carbon Supported Silicotungstic Acid Catalysts for ETBE Synthesis" **AICHE Journal**. DOI: 10.1002/aic.12524, 2011.
12. Li, G., Dong, Y., Wang, J., Wang, X., Suo, J., "New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 262, 67-76, 2007.
13. Cavani, F., "Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acidic and oxidizing properties", **Catalysis Today**, 41, 73-86, 1998.
14. Kozhevnikov, I.V., "Heterogeneous Acid Catalysis by Heteropoly Acids: Approaches to Catalyst Deactivations", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 305, 104-111, 2009.
15. Mestl, G., Ilkenhans, T., Spielbauer, D., Dieterle, M., Timpe, O., Kröhnert, J., Jentoft, F., Knözinger, H., Schlögl, R., "Thermally and chemically induced structural transformations of Keggin-type heteropoly acid catalysts", **Applied Catalysis A: General**, 210, 13-34, 2001.
16. Shikata, S., Nakata, S., Okuhara, T., Misono, M., "Catalysis by Heteropoly Compounds. 32. Synthesis of Methyl *tert*-Butyl Ether Catalyzed by Heteropolyacids Supported on Silica", **Journal of Catalysis**, 166, 263-271, 1997.
17. Molnar, A., Keresszegi, C., Török, B., "Heteropoly acids immobilized into a silica matrix: characterization and catalytic applications", **Applied Catalysis A: General**, 189, 217-224, 1999.
18. 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.
19. Lim, S.S., Park, G.I., Song, I.K., Lee, W.Y., "Heteropolyacid (HPA)-polymer composite films as catalytic materials for heterogeneous reactions", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 182-183, 175-183, 2002.
20. Monopoli, V.D., Pizzio, L.R., Blanco, M.N., "Polyvinyl alcohol-polyethyleneglycol blends with tungstophosphoric acid addition: Synthesis and characterization", **Materials Chemistry and Physics**, 108, 331-336, 2008.
21. Berry, F.J., Derrick, G.R., Marco, J.F., Mortimer, M., "Silica-Supported Silicotungstic Acid: A Study by X-ray Photoelectron Spectroscopy", **Materials Chemistry and Physics**, 114, 1000-1003, 2009.
22. Yu, X., Guo, Y., Li, K., Yang, X., Xu, L., Guo, Y., Hu, J., "Catalytic Synthesis of Diphenolic Acid from Levulinic Acid over Cesium Partly Substituted Wells-Dawson Type Heteropolyacid", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 290, 44-53, 2008.
23. Thomas, A., Dablemont, C., Basset, J.M., Lefebvre, F., "Comparison of H₃PW₁₂O₄₀ and H₄SiW₁₂O₄₀ heteropolyacids supported on silica by H MAS NMR", **C.R. Chimie**, 8, 1969-1974, 2005.
24. Burguete, M.I., Fabregat, V., Galindo, F., Izquierdo, M.A., Luis, S.V., "Improved polyHEMA-DAQ films for the optical analysis of nitrite", **European Polymer Journal**, 45, 1516-1523, 2009.
25. 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.
26. Bodas, D.S., Desai, S.M., Gangal, S.A., "Deposition of Plasma-polymerized Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) on Silicon in Presence of Argon Plasma", **Applied Surface Science**. 245, 186-190, 2005.
27. Gonçalves, I.C., Martins, M.C.L., Barbosa, M.A., Ratner, B.D., "Protein adsorption and clotting time of pHEMA hydrogels modified with C18 ligands to adsorb albumin selectively and reversibly", **Biomaterials**, 30, 5541-5551, 2009.
28. Terzyk, A., "The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH" **Colloids and Surfaces**, 17, 23-45, 2001.