



**Glikoz, Nişasta ve Selülozdan Oktil Glikozitlerin Sentezlenmesi İçin Katı Asit
Katalizörlerin Geliştirilmesi**

Program Kodu: 1001

Proje No: 117M160

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Selahattin YILMAZ

Araştırmacı(lar):
Dr. Vahide Nuran MUTLU

Bursiyer(ler):
Vahide Nuran MUTLU
Mustafa KALKANDELEN

HAZİRAN 2021
İZMİR

ÖNSÖZ

Şekerler ve alifatik alkollerin glikozidasyonu sonucunda üretilen alkil glikozitler (özellikle alkil zincirlerinde 8 ile 18 arasında karbon atomu barındıran uzun zincirli alkil glikozitler), mükemmel yüzey aktif özellikleri, biyobozunur olmaları ve düşük toksisiteleri nedeniyle değerlidir. Bu alkil glikozitler, kozmetik ve deterjan yüzey aktif maddesi, gıda emülgatörü ve farmasötik dağıtıcı madde olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Katma değeri yüksek olup ülkemizde çoğunlukla ithal edilerek temin edilmektedir.

Projemizde, bütil ve oktil glikozitlerin sentezi için aktif, seçici ve tekrar kullanılabilir heterojen katalizör / katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, propil sülfrik asit içeren SBA-15 (Propil-SO₃-SBA-15), sülfatlanmış Zr katkılı SBA-15 (SO₄²⁻/Zr-SBA-15), tungstofosforik asit katkılı SBA-15 (TPA-SBA-15), sülfatlanmış La katkılı TiO₂-SiO₂ (SO₄²⁻/La-TiO₂-SiO₂) ve sülfatlanmış mezogözenekli karbon (SO₄²⁻/CMK-3) katalizörlerin hazırlanmıştır. Katalizörlerin asitlikleri sülfatlama ve heteropoli asit yüklemesi ile artırılmıştır. Katalizörlerin asitlikleri, yüzey alanları, gözenek boyutları, kristal yapıları, hidrofobik / hidrofilik özellikleri ve elementel kompozisyonları FTIR, NH₃-TPD, azot adsorpsiyonu, XRD, Raman spektroskopisi, TGA, SEM, XRF ve ICP-OES ile incelenmiştir. Hazırlanan katalizörler öncelikle bütil glikozit sentezinde test edilerek, aktiviteleri ve kararlılıkları belirlenmiş, aktif, seçici ve kararlı bulunan katalizörler 1-oktanolün glikozidasyonunda kullanılmıştır. Glikozidasyon tepkimelerinde en uygun tepkime koşullarının belirlenmesi için katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve reaktant konsantrasyonu gibi tepkime parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar SO₄²⁻/La-TiO₂-SiO₂ ve TPA-SBA-15 katalizörlerin bütil ve oktil glikozit sentezinde aktif, seçici ve kararlı olduklarını göstermiştir. Literatürdeki katalizörler ile kıyaslandığında da yüksek ve umut vaat eden sonuçlara ulaşılmıştır. Selüloz ve nişasta SO₄/La-TiO₂-SiO₂ ve SO₄/CMK-3 katalizörleri üzerinde okatanol ile alkolizasyon tepkimesinde oktil glukozit sentezi çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

Projemiz kapsamında yapılan tüm çalışmalar TÜBİTAK 1001 programı kapsamında 117M160 numaralı projemiz ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Y

1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Sülfatlanmış Zr Katkılı SBA-15 Katalizörler.....	9
2.2 Sülfatlanmış TiO ₂ -SiO ₂ Katalizörler.....	10
2.3 Heteropoli Asit Yüklü Katalizörler.....	11
2.4 Organosülfonik Asit Fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 Katalizörleri.....	13
2.5 Mezogözenekli Karbon Katalizörler.....	14
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	16
3.1 Katalizör Hazırlama.....	16
3.1.1 SO ₄ /Zr-SBA-15 Katalizörlerin Hazırlanması.....	16
3.1.2 SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ Katalizörlerin Hazırlanması.....	17
3.1.3 TPA-SBA-15 Katalizörlerinin Hazırlanması.....	18
3.1.4 Propil-SO ₃ -SBA-15 Katalizörlerinin Hazırlanması.....	19
3.1.5 SO ₄ /CMK-3 Katalizörlerinin Hazırlanması.....	19
3.2 Katalizör Karakterizasyonu.....	21
3.2.1 Azot Adsorpsiyonu.....	21
3.2.2 X-ışını Difraksiyon.....	21
3.2.3 İskelet FTIR Spektroskopisi.....	21
3.2.4 Sıcaklık Programlı Amonyak Desorpsiyonu.....	21
3.2.5 Pridin Adsorbe FTIR.....	22
3.2.6 Element analizi.....	22
3.2.7 Termal Gravimetrik Analiz.....	22
3.3 Butil Glikozit ve Oktil Glikozit Sentezi.....	22
3.3.1 Aktivite Testleri ve Ürün Analizi.....	22
3.3.2 Yeniden Kullanılabilirlik Testleri.....	25
3.3.3 Oktil Glikozit Sentezinde Tepkime Parametrelerinin İncelenmesi.....	25
3.4 Nişasta ve Selülozdan Oktil Glikozitlerin Sentezi.....	25
3.5 Nişastadan Bütil Glikozit Sentezi ve Transasetilizasyon.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	28
4.1.1 SO ₄ /Zr-SBA-15 Katalizörler.....	28
4.1.2 SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ Katalizörleri.....	33
4.1.3 TPA-SBA-15 Katalizörleri.....	38

4.1.4	Propil- SO ₃ -SBA-15 Katalizörleri.....	43
4.1.5	SO ₄ /CMK-3 Katalizörleri.....	48
4.2	Butil Glikozit Sentezi.....	52
4.2.1	Aktivite Testleri.....	52
4.2.2	TPA-SBA-15 ve SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ Katalizörlerinin Yeniden Kullanılabilirliği....	63
4.2.3	Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	65
4.3	Oktil Glikozit Sentezi.....	65
4.3.1	Oktil Glikozit Sentezinde Tepkime Koşullarının Etkisi.....	68
4.4	Selülozdan Oktil Glikozit Sentezi.....	70
4.5	Niştastadan Oktil Glikozit Sentezi.....	72
4.5.1	Niştastadan Bütil Glikozit Sentezi Ve Transasetilizasyon.....	72
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. D-glikoz dönüşümü (○), butil glukofuranoside (BGF) (▲) ve butil glikopiranoside (BGP) (●) 110 °C'de (a) H-mordenit, (b) H-ZSM-5, (c) H-MCM-22 ve (d) HY-100 (Kaynak: Corma ve ark. 1996).....	4
Şekil 2. Reaktör düzeneği.....	23
Şekil 3. Glikoz, BGF, BGP, OGF ve OGP için kalibrasyon eğrileri.....	24
Şekil 4. SO ₄ /Zr-SBA-15 katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları.....	28
Şekil 5. SO ₄ /Zr-SBA-15 katalizörlerin XRD desenleri.....	30
Şekil 6. SO ₄ /Zr-SBA-15 katalizörlerin FTIR spektrumları.....	30
Şekil 7. (a) Zr-SBA08 ve (b) Zr-SBA1 katalizörlerin SEM mikrogafikleri.....	31
Şekil 8. Sülfatlı Zr-SBA08 ve Zr-SBA1 katalizörlerin SEM mikrogafikleri (a)S05/Zr-SBA08, b) S1/Zr-SBA08, c)S05/Zr-SBA1, d) S1/Zr-SBA1).....	32
Şekil 9. SO ₄ /Zr-SBA-15 katalizörlerin TGA profilleri.....	33
Şekil 10. SO ₄ /Zr-SBA-15 katalizörlerin NH ₃ -TPD profilleri.....	34
Şekil 11. Pridin adsorbe edilmiş SO ₄ /Zr-SBA-15 katalizörlerin FTIR spektrumları.....	34
Şekil 12. SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları.....	35
Şekil 13. SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörlerinin XRD modelleri.....	36
Şekil 14. SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörlerinin FTIR spektrumları.....	37
Şekil 15. SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörlerinin TGA profilleri.....	37
Şekil 16. SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörlerinin NH ₃ -TPD profilleri.....	38
Şekil 17. Pridin adsorbe edilmiş SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörlerinin FTIR spektrumları.....	39
Şekil 18. TPA-SBA-15 katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları.....	39
Şekil 19. TPA-SBA-15 katalizörlerinin XRD modelleri.....	40
Şekil 20. TPA-SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 21. TPA-SBA-15 katalizörlerinin FTIR spektrumları.....	42
Şekil 22. TPA-SBA-15 katalizörlerinin TGA profilleri.....	42
Şekil 23. TPA-SBA-15 katalizörlerinin NH ₃ -TPD profilleri.....	43
Şekil 24. Pridin adsorbe edilmiş TPA-SBA-15 katalizörlerinin FTIR spektrumları.....	43
Şekil 25. Propil- SO ₃ -SBA-15 katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları.....	44
Şekil 26. Propil- SO ₃ -SBA-15 katalizörlerinin XRD modelleri.....	45

Şekil 27. SBA-15 ve propil-SO ₃ -SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 28. Propil- SO ₃ -SBA-15 katalizörlerinin FTIR spektrumları.....	46
Şekil 29. Propil- SO ₃ -SBA-15 katalizörlerinin TGA profilleri.....	47
Şekil 30. Propil-SO ₃ -SBA-15 katalizörlerinin NH ₃ -TPD profilleri.....	47
Şekil 31. Pridin adsorbe edilmiş propil-SO ₃ -SBA-15 katalizörlerinin FTIR spektrumları.....	48
Şekil 32. SO ₄ /CMK-3 katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları.....	49
Şekil 33. SO ₄ /CMK-3 katalizörlerinin XRD desenleri.....	49
Şekil 34. SO ₄ /CMK-3 katalizörlerinin SEM görüntüleri.....	50
Şekil 35. SO ₄ /CMK-3 katalizörlerinin FTIR spektrumları.....	51
Şekil 36. SO ₄ /CMK-3 katalizörlerinin NH ₃ -TPD profilleri.....	51
Şekil 37. Pridin adsorbe edilmiş SO ₄ /CMK-3 katalizörlerinin FTIR spektrumları.....	52
Şekil 38. Glikozun S1/Zr-SBA1 katalizörleri üzerinden dönüştürülmesi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	53
Şekil 39. Zr-SBA-15 ve sülfatlı Zr-SBA-15 katalizörler üzerinde glikoz dönüşümü.....	54
Şekil 40. Zr-SBA-15 ve sülfatlı Zr-SBA-15 katalizörler üzerinde bütül glikozit verimi.....	54
Şekil 41. Glikozun S1/La ₄ -TiO ₂ -SiO ₂ katalizörleri ile dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	55
Şekil 42. Glikozun SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörleri ile dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	56
Şekil 43. SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörleri üzerinden elde edilen bütül glikozit verimi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	56
Şekil 44. Glikozun TPA-SBA-3 katalizörleri üzerinden dönüştürülmesi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	57
Şekil 45. TPA-SBA-15 katalizörleri üzerinde elde edilen glikoz dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	58
Şekil 46. TPA-SBA-15 katalizörleri üzerinde elde edilen bütül glikozit verimi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	58
Şekil 47. Glikozun 10SO-SBA-15 katalizörleri üzerinde dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	59
Şekil 48. Propil-SO ₃ -SBA-15 katalizörleri üzerinde elde edilen glikoz dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	60
Şekil 49. Propil-SO ₃ -SBA-15 katalizörleri üzerinde elde edilen bütül glikozit verimi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	60
Şekil 50. 05-CMK-3 katalizörleri üzerinde glikoz dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	61

Şekil 51. SO ₄ /CMK-3 katalizörleri üzerinden elde edilen glikoz dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	61
Şekil 52. SO ₄ /CMK-3 katalizörleri üzerinden elde edilen bütül glikozit verimi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	62
Şekil 53. Yeniden kullanılabilirlik testlerinden elde edilen butil glikozit verimleri (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).....	64
Şekil 54. 1-Oktanöl ve glikoz tepkimesinin TPA-SBA-3 katalizörü üzerinde glukozun ve elde edilen ürünlerin mollerindeki değişimi (T= 125 °C, NO/GLC = 40/1, mkat.= 30 wt% glikoz).....	66
Şekil 55. TPA-SBA-15 ve SO ₄ /La ₄ -TiO ₂ -SiO ₂ katalizörleri üzerinde elde edilen glikoz dönüşümü (T= 125 °C, NO/GLC = 40/1, mkat.= 30 wt% glikoz).....	67
Şekil 56. TPA-SBA-15 ve SO ₄ /La ₄ -TiO ₂ -SiO ₂ katalizörleri üzerinde elde edilen oktil glikozit verimi (T= 125 °C, NO/GLC = 40/1, mkat.= 30 wt% glikoz).....	67
Şekil 57. Alfa Selülozun SO ₄ /CMK-3 katalizörü varlığında oktanöl ile tepkimesinden elde edilen ürünün (24 sa) H-NMR analizi.....	70
Şekil 58. Alfa selülozun Amberlist-15 katalizörüyle oktanöl tepkimesinden elde edilen ürünün (24 sa) H-NMR analizi.....	71
Şekil 59. Alfa selülozun SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizör varlığında oktanöl ile tepkimesinde elde edilen ürünün (24 sa) H-NMR analizi.....	71
Şekil 60. Nişastanın sülfatlı La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörü kullanılarak bütanol ile tepkimesinden elde edilen ürünün (5,5 sa) H-NMR analizi.....	73
Şekil 61. Nişastanın SO ₄ /CMK-3 katalizörü kullanılarak bütanol ile tepkimesinden elde edilen ürünün (5,5 sa) H-NMR analizi.....	73

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1. Alkil glikozitlerin doğrudan ve iki aşamalı sentezi.....	1
Şema 2. Önerilen reaksiyon mekanizması (1: bütül-glukofuranosit, 2: bütül-glukopiranosit, 3a: oktil-glukofuranosit, 4a: oktil-glukopiranosit) (Kaynak: Corma ve ark. 1998).....	5
Şema 3. Selülozun alkil- α , β -glikozit yüzey aktif maddelere tek aşamalı dönüşümü (Kaynak: Villandier ve ark. 2010).....	8
Şema 4. $H_3PW_{12}O_{40}$ -silika kompozitinin Guo methoduyla hazırlanması.....	12
Şema 5. HPA-SBA-15 kompozitinin Yang metoduyla hazırlanması.....	12
Şema 6. HPA-SBA-15'in Sheng metoduyla hazırlanması.....	13
Şema 7. Organosülfonik asit fonksiyonelleştirilmiş SBA-15'in hazırlanması.....	13
Şema 8. Mezogözenekli katı asit CMK-SO ₃ H materyallerinin hazırlanışının şematik gösterimi (Kaynak: Xing ve ark., 2007).....	15
Şema 9. SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörlerinin hazırlanması.....	18
Şema 10. TPA-SBA-15 Katalizörlerinin Hazırlanması.....	18
Şema 11. Propil-SO ₃ -SBA-15 Katalizörlerinin Hazırlanması.....	19
Şema 12. SO ₄ /CMK-3 Katalizörlerinin hazırlanması.....	20
Şema 13. Butanol ile glikozidasyon.....	52

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Yüzey alanı ve gözenek boyutunun glikoz dönüşümü ve butil glikozit verimi üzerindeki etkisi (Kaynak: Climate ve ark., 1999).....	6
Tablo 2. SO ₄ /Zr-SBA-15 Katalizörler.....	17
Tablo 3. Hazırlanan katalizörlerin etiketleri.....	17
Tablo 4. Nişastanın hidrolizi ve glikozidasyonu için gerçekleştirilen deneyler.....	26
Tablo 5. Katalizörlerin yapısal özellikleri ve asitlikleri.....	29
Tablo 6. SO ₄ /La-TiO ₂ -SiO ₂ katalizörlerinin özellikleri.....	36
Tablo 7. TPA-SBA-15 katalizörlerinin özellikleri.....	40
Tablo 8. Propil-SO ₃ -SBA-15 katalizörlerinin özellikleri.....	44
Tablo 9. SO ₄ /CMK-3 katalizörlerinin özellikleri.....	48
Tablo 10. Aktivite testlerinden elde edilen glikoz dönüşümleri ve butil glikozit verimleri.....	63
Tablo 11. Taze ve kullanılmış SO ₄ /La ₄ -TiO ₂ -SiO ₂ katalizörlerinin elemental analiz sonuçları.....	64
Tablo 12. Taze ve kullanılmış TPA-SBA-15 katalizörlerinin elemental analiz sonuçları.....	65
Tablo 13. TPA-SBA-2 ve S1/La ₄ -TiO ₂ -SiO ₂ katalizörleri üzerinde reaksiyon sıcaklığının ve katalizör miktarının glikoz dönüşümüne ve butil glikozit verimine etkisi, 6 sa sonunda.....	65
Tablo 14. Aktivite testlerinden elde edilen oktil glikozit verimleri.....	66
Tablo 15. Sıcaklık, katalizör miktarı ve Oktanol/Glikoz mol oranının tepkime üzerine etkileri	69

ÖZET

Bu çalışmada, glikozun 1-oktanol ile glikozidasyonu yoluyla oktil glukozitlerin sentezlenmesi için asidik mezo-gözenekli katalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Katalizör tarama testleri bütil glukozit sentezinde yapılmıştır. Propil sülfirik asit içeren SBA-15 (Propil-SO₃-SBA-15), sülfatlanmış Zr katkılı SBA-15 (SO₄²⁻/Zr-SBA-15), tungstofosforik asit katkılı SBA-15 (TPA-SBA-15), sülfatlanmış La katkılı TiO₂-SiO₂ (SO₄²⁻/La-TiO₂-SiO₂) ve sülfatlanmış mezogözenekli karbon (SO₄²⁻/CMK-3) katalizörler hazırlanmıştır. Aktif malzemelerin (sülfatlar, tungstofosforik asit ve organosülfonik asit) ve katkı malzemesinin (La) katalizör özellikleri ve aktivitesi üzerindeki etkileri ayrıntılı karakterizasyonlarla araştırılmıştır. Tüm katalizörler mezo-gözenekli yapıya ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Asitlik ve asit bölgesi karakteri, katalizör tipine ve aktif malzemenin miktarına bağlı olarak değişmiştir. La katkısının sülfatlama performansını arttırmak ve sülfatların kararlılıklarını geliştirmek için etkili olduğu bulunmuştur.

TPA-SBA-15 katalizörleri yüksek glikoz dönüşümleri (% 99 'un üzerinde) ve bütil glukozit verimleri (% 95'in üzerinde) sağlamıştır. Bu katalizörlerin aktiviteleri, yüksek asitlikleri ve Keggin iyon yapısından kaynaklanmaktadır. SO₄/La- TiO₂-SiO₂ katalizörleri ve SO₄/CMK-3 katalizörleri de sırasıyla % 74,4 ve % 70 glikoz dönüşümleri ile aktif bulunmuştur. Bu katalizörlerin 1-butanol ile glikozidasyonda tekrar kullanılabilir oldukları tespit edilmiştir. Oktil glukozit sentezi, glikozun 1-oktanol ile doğrudan glikozidasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. TPA-SBA-15 ve SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörleri üzerinde elde edilen oktil glukozit verimleri sırasıyla % 55 ve % 43'ün üzerindedir. TPA-SBA-15 ve SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörleri üzerinde, reaksiyon sıcaklığı (100, 110 ve 125 °C), oktanol/glikoz mol oranları (20/1, 30/1, 40/1) ve katalizör miktarı (glikoza göre kütlece % 20, % 30 ve 40%) reaksiyon parametresi olarak incelenmiştir. Katalizörler ilerdeki araştırmalar için umut verici bulunmuştur.

Son olarak, nişasta ve selülozdan oktil glukozit sentezi için SO₄/La-TiO₂-SiO₂ ve SO₄/CMK-3 katalizörleri araştırılmıştır. Sonuçlar, yalnızca SO₄/CMK-3 katalizörünün nişasta veya selülozu kısmen hidrolize edebildiğini ancak oktil glukoziti üretmemiştir. Bu nedenle, nişasta butanol ile SO₄/CMK-3 katalizörü üzerinde alkolizasyonundan sonra elde edilen butil glukozitin (%44 verim) oktanol ile transasetilizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş, % 29 verimle oktil glukozit elde edilmiştir.

ABSTRACT

In this study, it was pursued to develop acidic mesoporous catalysts for the synthesis of octyl glucosides. Butyl glucoside synthesis was used for catalyst screening. Tungstophosphoric acid (TPA) incorporated mesoporous silica (TPA-SBA-15), sulfated La incorporated titania-silica ($\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$), organosulfonic acid functionalized mesoporous silica (Propyl- $\text{SO}_3\text{-SBA-15}$), sulfated Zr incorporated mesoporous silica ($\text{SO}_4/\text{Zr-SBA-15}$) and sulfated mesoporous carbon ($\text{SO}_4/\text{CMK-3}$) catalysts were prepared for this purpose. The effects of the active species (sulfates, tungstophosphoric acid and organosulfonic acid) and promoter (La) on the catalyst properties and activity were investigated. All the catalysts had mesoporous structure and high surface area. The acidity and acid site character varied depending on the catalyst type and amount of the active sites. La promoter was found effective to enhance the sulfation performance and to improve the stability of sulfates.

The TPA-SBA-15 catalysts provided high glucose conversions (over 99%) and butyl glucoside yields (over 95%) due to their acidity, Keggin ion structure and pore size. The $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts and $\text{SO}_4/\text{CMK-3}$ catalysts were also active with glucose conversions of 74.4 % and 70 % respectively. These catalysts were found to be reusable in glycosidation with 1-butanol. Octyl glucoside synthesis was carried out via direct glycosidation. The octyl glucoside yields obtained over TPA-SBA-15 and $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts were above 55 % and 43 % respectively. The reaction temperature (100, 110, 125 °C), octanol/glikoz mol ratio (20/1, 30/1 and 40/1) and catalyst amount (20, 30, 40 wt% wrt. glucose) were studied reaction parameters in butyl glucoside synthesis over TPA-SBA-15 and $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$, which were the most active catalysts. These catalysts were found promising for further investigations.

Finally, $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{SO}_4/\text{CMK-3}$ catalysts were investigated for octyl glucoside synthesis from starch and cellulose. Results indicated that, only $\text{SO}_4/\text{CMK-3}$ catalyst was able to successfully hydrolyze the reagents however direct synthesis of octyl glucosides from these reagents was not obtained. Hence, starch was alkylated with butanol and butyl glucoside obtained was converted to octyl glucoside by transesterification with octanol using $\text{SO}_4/\text{CMK-3}$ catalyst. Butyl glucoside yield of 44 % and octyl glucoside yield of 29 % were obtained.

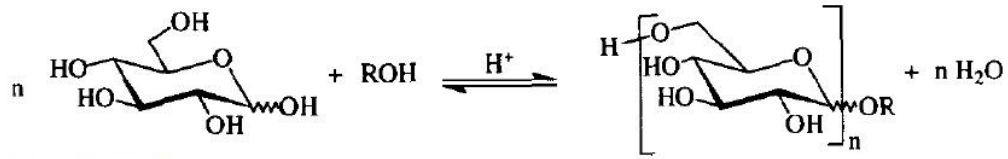
1. GİRİŞ

Günümüzde, petrol kaynaklarının tükenmesi, çevre kirliliği sorunları ve sürdürülebilir kimyasal işleme arayışı nedeniyle biyokütleden kimyasalların üretilmesi ilgili araştırmaları arttırmıştır. Karbonhidratlar doğada bol miktarda bulunan temel biyokütle kaynaklarından biridir ve değerli kimyasalların çoğunun üretimi için hammadde olarak kullanılırlar.

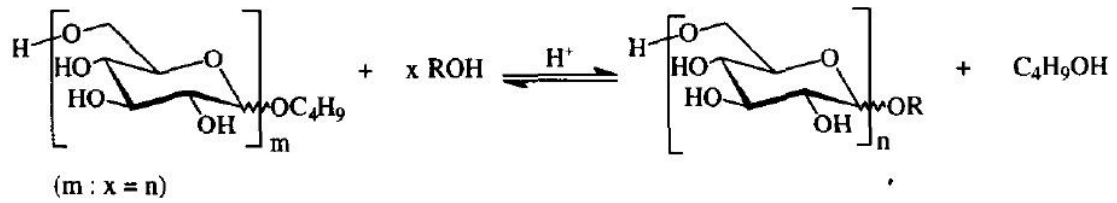
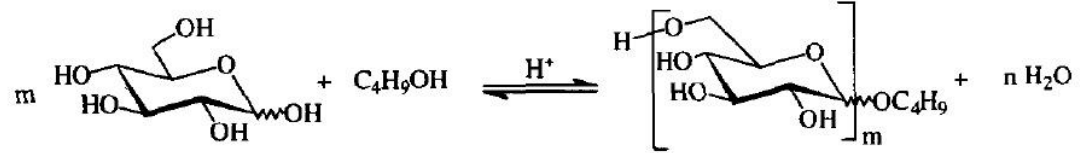
Alkil glikozitler, karbonhidrattan türetilmiş en basit yüzey aktif maddelerdir. Özellikle 8 ile 18 karbon atomu arasında uzun karbon zincirleri içeren alkil glikozitler, iyi yüzey aktif madde özellikleri, biyolojik bozunabilirlikleri ve düşük toksisiteleri sayesinde en değerli olanlardır. Kozmetiklerde ve deterjanlarda yüzey aktif madde, gıda için emülgatör ve ilaçlar için dağıtıcı olarak yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Endüstriyel olarak, alkil glikozitler Fischer sentezi (Şema 1) ile sentezlenir. Glikoz ve alkol reaksiyona girerek, alkil glikozit ve su sentezlenir. Bu yöntemde, glikozun alkol içindeki çözünürlüğü reaksiyon için önemli bir faktördür. Alkolün hidrokarbon zinciri uzunluğu arttıkça, alkollerdeki glikoz çözünürlüğü keskin bir şekilde azalır ve reaksiyon karışımı iki faza ayrılır. Bu sorunu çözmek için, n-butanol gibi düşük kaynama noktalı bir alkol ile sentez başlatılır ve daha sonra butil glikozitler, daha yüksek alkil glikozitlere transasetalize edilir.

Direct synthesis:



Two step synthesis:



Şema 1. Alkil glikozitlerin doğrudan ve iki aşamalı sentezi

Glikozidasyon reaksiyonu, asidik bir katalizör varlığında gerçekleştirilir. Ticari olarak, alkil glikositlerin üretimi, H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 gibi homojen katalizörler kullanılarak gerçekleştirilir (Mansfield ve diğerleri, 1970 ve Mansfield ve diğerleri, 1974). Bununla birlikte, bu homojen asit katalizörlerin, ürün saflaştırmasının ve geri kazanımının zor olması, aşındırıcılık, suya duyarlılık, çevresel zararları ve atık kontrolü gibi sorunları vardır. Bu nedenle, prosesi karmaşık hale getirirler ve enerji tüketimini ve üretim maliyetini artırır. Bu faktörler nedeniyle aktif, seçici ve çevre dostu heterojen katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir. İyonik reçineler, çeşitli zeolitler (Corma ve ark., 1996, Cambor ve ark., 1997, Corma ve ark., 1998), Al katkılı mezogözenekli silika (MCM41) (Climate ve ark., 1999), enzimler (Ljunger ve ark. 1994) dahil olmak üzere farklı katalizörler incelenmiştir. Glikozidasyon için kullanılan şekerlerin alkoldeki çözünürlüğü, katalizörün asitliği, gözenek boyutu ve stabilitesi alkil glikozit verimini belirleyen faktörlerdir. Uzun zincirli alkollerde glikoz çözünürlüğü düşük olduğundan, uzun zincirli alkil glikozitler genellikle iki işlem adımı ile üretilir. İlk aşamada bütül glikozit üretilir ve ardından bütül glikozit, ikinci aşamada uzun zincirli alkollerle transasetalize edilir. Uzun zincirli alkil glikozitler için aktif, seçici ve yeniden kullanılabilir heterojen katalizöre olan ihtiyaç henüz karşılanmamıştır.

Önerilen çalışmada, uzun zincirli alkil glikozit üretimi için yüksek aktivite, stabilite ve tekrar kullanılabilirliğe sahip heterojen katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Organosülfonik asit işlevselleştirilmiş mezogözenekli silika (Propil- SO_3 -SBA-15), tungstofosforik asit (TPA) katkılı mezogözenekli silika (TPA-SBA-15), sülfatlanmış La destekli titanya-silika ($SO_4/La-TiO_2-SiO_2$) ve sülfatlanmış mezogözenekli karbon ($SO_4/CMK-3$) katalizör olarak hazırlandı. Katalizörlerin asitliği sülfatlama ve heteropoli asidin mezo yapılı silikaya katılmasıyla artırıldı. Katalizörlerin asitliğini ve stabilitesini geliştirmek için La promotörü kullanıldı. Katalizörlerin asitlikleri, yüzey alanları, gözenek boyutları, kristal yapıları ve element bileşimleri FTIR, NH_3 -TPD, N_2 adsorpsiyonu, XRD, TGA, SEM, XRF ve ICP-OES ile analiz edildi. Katalizör tarama testleri, butanol ile glikozidasyonda gerçekleştirildi. Bütül glikozit sentezinde aktif bulunan katalizör, yeniden kullanılabilirlikleri ve optimum reaksiyon koşulları (reaksiyon sıcaklığı ve katalizör miktarı) açısından test edildi. Oktil glikozit sentezi, aktif ve yeniden kullanılabilir katalizörler üzerinde incelenmiştir. Ürün analizi için Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) kullanıldı.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Alkil glikozitler, yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddelerdir. Deterjan formülasyonlarında alkil glikozit kullanımına ilişkin ilk patent yaklaşık 40 yıl önce Almanya'da alınmıştır. Fischer tarafından keşfedilen senteze dayanılarak, alkil glikozit üretimi için yeni teknik işlemler geliştirilmiştir.

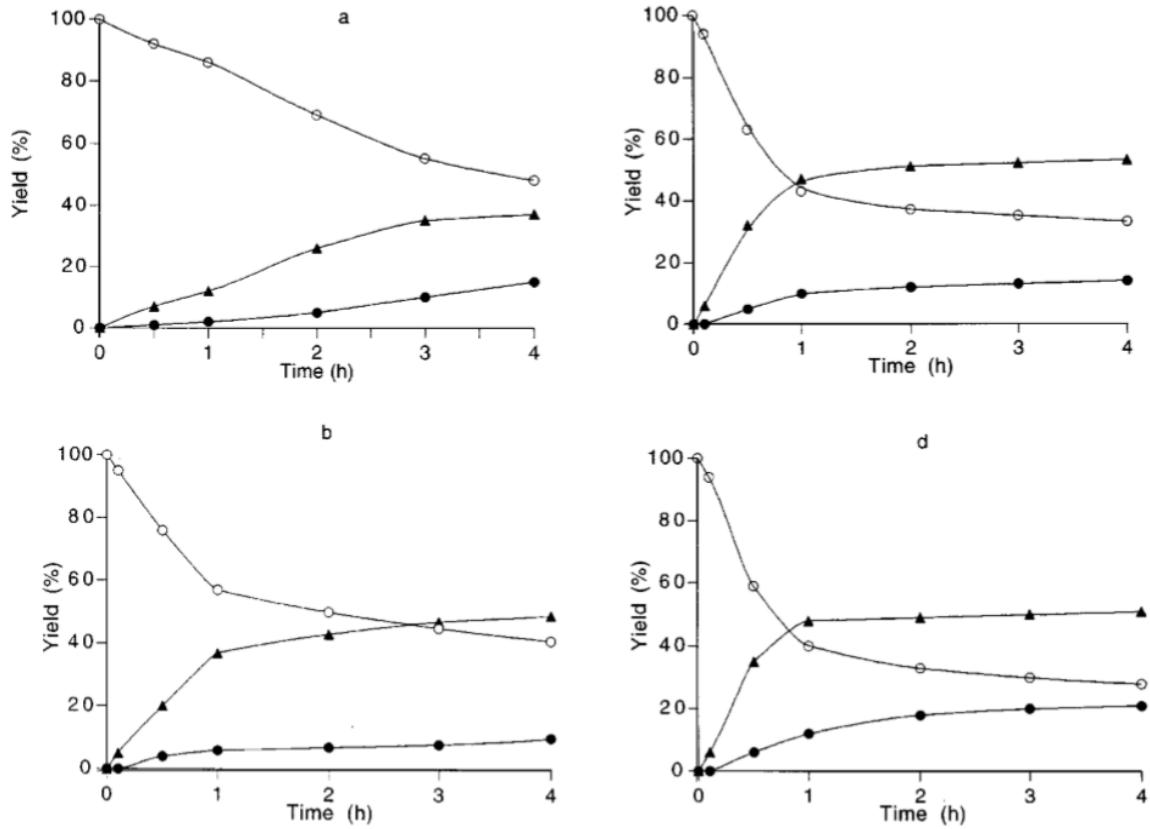
Alkil glikozitlerin üretimi ile ilgili farklı patentler mevcuttur. Bu patentlerde katalizör olarak HCl, HF, H₂SO₄ ve p-Toluensülfonik asit gibi homojen mineral asitler kullanılmıştır. Üretim ya iki aşamalı sentez (Mansfield ve ark., 1970) ya da doğrudan sentez (Mansfield ve ark., 1974) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Mansfield ve ark. (1974), glikozun n-hekzanol, n-oktanol, n-dekanol ve n-dodekanol gibi farklı alkollerle, H₂SO₄ katalizörü varlığında glikozidasyonunu gerçekleştirmiştir. Alkil glikozit veriminin alkolün moleküler ağırlığıyla azaldığı gözlemlenmiş ve reaktant olarak alkol/glukoz mol oranının daha yüksek kullanılmasıyla bu etkinin azaltılabileceği belirtilmiştir.

Bu homojen katalizörlerin yanı sıra, β -galaktosidaz ve β -amilaz, alkil glikozit sentezi için çalışılan enzimlerdir. Hafif reaksiyon koşulları, stabilite sorunları ve yüksek maliyet gerekliliği nedeniyle enzimlerin endüstride uygulanabilir olduğu düşünülmemektedir (Rantwijk ve ark., 1999 ve Ljunger ve ark., 1994).

Homojen katalizörün ve enzimlerin dezavantajları, araştırmacıların alternatif olarak heterojen katalizörler geliştirmesine neden olmuştur. De Goede ve ark. (1996), iki aşamalı sentez yöntemi ile H-MCM-41 katalizörü üzerinden farklı sakkarit ve alkollerin glikozidasyonu ile alkil glikozitlerin sentezini incelemiştir. İlk olarak, glukozil donörü n-butanol ile reaksiyona girmiş ve ardından butil glikozitler, daha yüksek alkil glikozitlere transasetalize edilmiştir. Reaksiyonlar yüksek miktarda alkol kullanılarak yapılmıştır. İstenmeyen yan reaksiyonların önlenmesi için reaksiyon sıcaklığının karbonhidratın erime noktasından yüksek olmaması gerektiği bildirilmiştir. Elde edilen alkil monoglikosit verimleri yaklaşık %55 olmuştur.

Corma ve ark. (1996), n-butanol ile glikozidasyonda Na-HY, ZSM-5, H-mordenit, MCM-22 ve H-Beta gibi farklı zeolit türlerini araştırmıştır. Glikozidasyon reaksiyonları 110 °C 'de 4 sa süreyle gerçekleştirilmiştir. Ürün karışımında hem butil-glukofuranosidler hem de butil-glukopiranosidler bulunmuştur. Katalizörlerin aktivite testleri ve karakterizasyon sonuçları, katalizörlerin Brønsted asitliği, gözenek boyutu ve hidrofobikliğinin aktivite için önemli olduğunu göstermiştir. Ayrıca, orta kuvvetli asit bölgesinin reaksiyonu gerçekleştirilebildiği ve hidrofilik yüzeyli katalizörlerin reaksiyon için iyi olmadığı bildirilmiştir.

Ayrıca, oligosakaritlere ve alkil-oligosakarit oluşumuna neden olan istenmeyen yan reaksiyonların olduğu belirtilmiştir. Katı katalizörün gözenek yapısını ayarlayarak bu reaksiyonları azaltmanın mümkün olduğu belirtilmiştir. Mordenit (12 üyeli halka (MR) tek yönlü zeolit), zeolit Y (12-MR üç yönlü boşluklu zeolit), Beta (12-MR üç yönlü boşluksuz zeolit), MCM-22 (10-MR ve 12-MR sisteminin kombinasyonu) ve ZSM-5 (orta gözenekli çift yönlü zeolit) gibi farklı gözenek yapılarına sahip zeolitler test edilmiştir. Elde edilen bütül glikozit verimleri Şekil 1 'de verilmiştir. Gözenek yapısı, ürünlerin difüzyon oranını ve zeolitın aktivitesini etkilediği belirtilmiştir. Büyük boşluklara ve gözeneklere sahip HY, daha düşük difüzyon direnci sağlamış ve asit bölgesi başına maksimum başlangıç aktivitesini vermiştir (Corma ve ark., 1996).

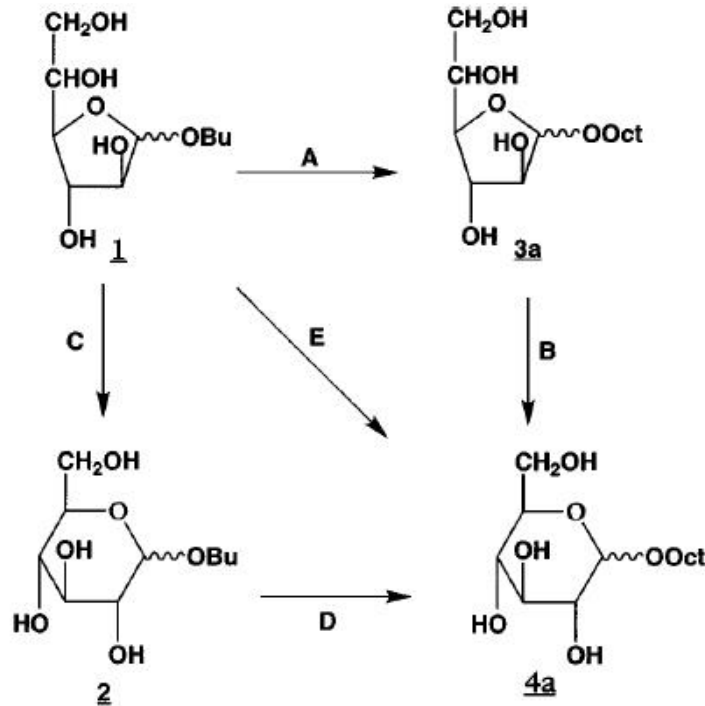


Şekil 1. D-glikoz dönüşümü (○), butil glukofuranoside (BGF) (▲) ve butil glikopiranoside (BGP) (●) 110 °C'de (a) H-mordenit, (b) H-ZSM-5, (c) H-MCM-22 ve (d) HY-100 (Kaynak: Corma ve ark. 1996)

Hidrofobik/hidrofilik karakterin kataliz üzerindeki etkisini belirlemek için butil glikozit sentezi için farklı Si/Al oranlarına sahip bir dizi H-Beta katalizörü çalışılmıştır. Reaktanların farklı polaritelere sahip olması nedeniyle adsorpsiyonun glikozidasyon reaksiyonu için önemli

bir parametre olduğu bulunmuştur. Hidrofobik katalizör, adsorpsiyonu azaltarak alkil glikozit verimini arttırmıştır (Cambor ve ark., 1997).

Corma ve ark. (1998), H-Beta katalizörü üzerindeki araştırmalarına, bu katalizörün hem doğrudan hem de iki aşamalı yöntemlerle uzun zincirli alkil glikozitin sentezi için uygulanmasıyla sürdürmüşlerdir. İki aşamalı sentez için önce bütül glikozitler üretilmiş, oktil ve dodesil glikozitlere transasetalize edilmiştir. Transasetalizasyon aşamasında, bütül glikozit/alkol mol oranı 12 olarak ayarlanmıştır. Doğrudan glikozidasyon reaksiyonlarında reaksiyonun ilk 4 sa için glikoz, sabit olarak az miktarlarda reaksiyon karışımına 30 dk aralıklarla ilave edilmiştir. Bu, uzun zincirli alkollerde düşük glikoz çözünürlüğünden kaynaklanmıştır. Reaksiyon ilerledikçe, üretilen alkil glikozitler, emülsiyonlaştırıcılar gibi davranmış ve glikozun çözünürlüğünü arttırmıştır. Transasetalizasyon için önerilen reaksiyon şeması Şema 2 'de verilmiştir. Bu çalışma, fazla miktarda alkol kullanılarak ve alkil glikozitlerin emülsifiye edici özelliğinden yararlanılarak, yüksek uzun zincirli alkil glikozit veriminin doğrudan sentez yöntemleriyle elde edilebileceğini kanıtlamıştır. Oktil glikozit izomerleri H-Beta zeolit üzerinden % 60 verimle (glikoza göre ağırlıkça % 40) 120 °C 'de 4 sa reaksiyonla elde edilmiştir.



Şema 2. Önerilen reaksiyon mekanizması (1: bütül-glukofuranosit, 2: bütül-glukopiranosit, 3a: oktil-glukofuranosit, 4a: oktil-glukopiranosit) (Kaynak: Corma ve ark. 1998)

Climent ve ark. (1999), farklı Si/Al oranı (14, 26 ve 50) ile hazırlanan ve farklı yüzey özelliklerine sahip Al-MCM-41 katalizörleriyle butil glukozidlerin (butil glukofuranosid (BGF) ve butil glukopiranosid (BGP)) sentezini incelemiştir. Reaksiyonlar, kondansatör bağlanmış kesikli cam reaktörde 120 °C'de 4 sa süreyle gerçekleştirilmiştir. 4 sa reaksiyonun sonunda elde edilen en yüksek butil glukopiranosid verimi % 59 olmuştur (Tablo 1). Daha büyük gözenek boyutuna sahip katalizörlerin reaksiyon için daha aktif olduğu gözlenmiştir. En düşük glikoz dönüşümü (% 80), en büyük yüzey alanına (880 m²/g) ve en küçük gözenek boyutuna (25 Å) sahip olan MCM-41-5 ile elde edilmiştir. Asitliğin ve hidrofobik/hidrofilik karakterin etkisi de araştırılmıştır. Daha yüksek Si/Al oranına sahip katalizörlerde asitlik azaldıkça katalitik aktivitenin azalması beklenmiştir. Aksine, Si/Al oranı arttıkça katalitik aktivite artmıştır (Tablo 1). Bu, hidrofobik/hidrofilik karakterin rolünün de dikkate alınması gerektiğiyle açıklanmıştır. MCM-41'in hidrofobikliği, daha yüksek Si/Al oranı ile artırılmıştır. Böylece, alifatik alkolün adsorpsiyonu ve ürünlerin desorpsiyonu ve difüzyonu daha karmaşık bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu, MCM-41 materyalinin katalitik aktivitesini arttırmıştır.

Tablo 1. Yüzey alanı ve gözenek boyutunun glikoz dönüşümü ve butil glikozit verimi üzerindeki etkisi (Kaynak: Climate ve ark., 1999)

Katalizör	Si/ Al	S_{BET} (m²/g)	d_{B_{JH}} (Å)	BGF Verimi (%)	BGP Verimi (%)	Glikoz Dönüşümü (%)
MCM-41-1	14	720	49	55	42	97
MCM-41-2	26	624	54	61	33	94
MCM-41-3	50	753	53	39	59	98
MCM-41-4	51	835	45	58	36	94
MCM-41-5	50	880	25	55	25	80

Heijden ve ark. (1999), D-fruktozun 1-oktanol, 1-dekanol ve 1-dodekanol gibi farklı alkollerle MCM-41 katalizörleri üzerinden alkilasyonunu çalışmışlardır. Farklı Si/Al oranlarına (30, 40, 60 ve 100) sahip bir dizi MCM-41 katalizörü incelenmiştir. Fruktozun oktil fruktozite dönüşümü, Si/Al oranı 60 olan MCM-41 katalizöründe % 60 olarak bildirilmiştir. Bu durum katalizörün asitliği ve hidrofobik özelliği ile açıklanmıştır. Daha uzun alkoller (1-dekanol ve 1-dodekanol) kullanıldığında, dönüşüm yaklaşık % 40'a düşmüştür. Bu, fruktozun bu alkollerdeki düşük çözünürlüğünden kaynaklanmıştır ve ilk çözüm olarak transalkilasyon işlemi önerilmiştir. Diğer bir çözüm ise inert bir çözücünün kullanılması olarak belirtilmiştir. Bununla birlikte, çözücünün alkil fruktozidlerin gıda ve kişisel ürünlerde amaçlanan kullanımı

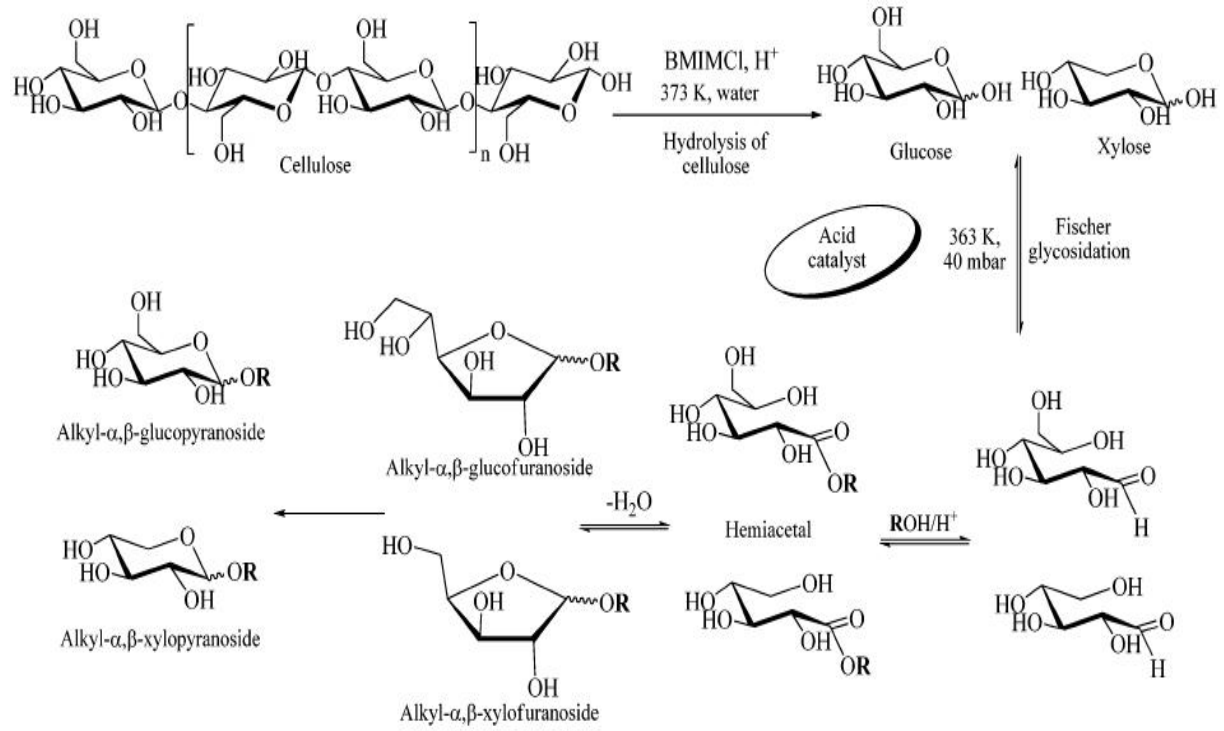
ile olası uyumsuzluğundan dolayı uygun çözücünün seçimi çok önemli olduğu belirtilmiştir. Tert-butanol ve dimetoksietan, çalışmada çözücüler olarak test edilmiştir. Başlangıç reaksiyon hızı dimetoksietan ile daha yüksek iken maksimum dodesil fruktoz verimi her iki çözücü için aynı olmuştur (% 60).

Deng ve ark. (2010), selülozdan metil- α -glikozitlerin ve metil- β -glikozitlerin sentezi için homojen katalizör olarak $H_3PW_{12}O_{40}$ ve H_2SO_4 ve heterojen katalizör olarak H-ZSM-5 ve SO_4/ZrO_2 kullanmıştır. Reaksiyon testleri 200 °C'de 30 bar altında gerçekleştirilmiş ve verim yaklaşık %40 olarak bulunmuştur. Bu çalışma, yüksek basınç altında asit katalizörlerin varlığında selülozun hidrolizinin ve metil glikozitlere dönüştürülmesinin mümkün olduğunu göstermiştir.

Villandier ve ark. (2010), bir adımda Amberlyst-15 ve 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride ([BMIM][Cl]) kullanarak selülozun alkil glikozitlere yaklaşık %82 verimle dönüştürüldüğünü bildirmiştir. Hem selüloz hidrolizi hem de Fischer glikozidasyon reaksiyonu asidik katalizörlerin varlığında gerçekleştirildiği için, hidroliz ve glikozidasyon reaksiyonlarını uygun bir şekilde entegre ederek 4 ila 8 karbonlu alkil glikozitleri doğrudan selülozdan sentezlemenin mümkün olduğu vurgulanmıştır. Selüloz ilk olarak 373 K' de iyonik sıvı içinde ([BMIM][Cl]) yaklaşık 1 sa süreyle glikoza ve ksiloza hidrolize edildi. Ardından alkol ve katalizör eklenerek 363 K'da alkil glikozitler sentezlenmiştir (Şema 3). Katalizör olarak para-toluensülfonik asit, silika destekli heteropoli asit (SiO_2 -HPW) ve heteropoli tungstosforik asit ($H_3PW_{12}O_{40}$) test edilmiştir. $H_3PW_{12}O_{40}$ 'ın selüloz hidrolizi ve glikoz glikozidasyonu için etkili bir homojen katalizör olduğu ve 6 sa reaksiyon sonunda %46,1 selüloz dönüşümü ve %46,1 alkil glikozit verimi sağladığı bildirilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar, farklı alkol ve glikozil donörleri ve asit katalizörlerin varlığında alkil glikozitlerin çeşitli yöntemlerle sentezlenmesinin mümkün olduğunu göstermiştir ve bu yöntemler arasında basit ve ucuz olması nedeniyle Fischer glikozidasyon yönteminin tercih edildiğini bildirilmiştir. Sülfürik asit, iyonik sıvı ve heteropoli asit gibi homojen asit katalizörleri birçok durumda araştırılmıştır. Bu katalizörlerle yapılan deneylerde, alkol/şeker oranının, reaksiyon sıcaklığının ve alkolün hidrokarbon zincirinin uzunluğunun alkil glikozit verimi üzerinde etkili faktörler olduğu belirlenmiştir. Heterojen katalizörlerle yapılan çalışmalar, zeolitler, mezogözenekli silika (MCM-41) ve sülfatlanmış ZrO_2 ile sınırlandırılmıştır. Ek olarak, sınırlı sayıda olan ve heterojen katalizörlerle yapılan bu çalışmaların, katalizin katalizörlerin etkinliği ve stabilitesi üzerinde oynadığı rolü incelemiş ve yapısal özelliklerini, asitliğini ve hidrofobik/hidrofilik özelliklerini karakterize etmiştir. Ancak literatürdeki bazı çalışmalar (Cambor ve ark., 1997 ve Aich ve ark., 2007), katalizörün gözenek boyutunun, asit merkezlerinin ve hidrofobik yapısının, reaksiyonda elde edilecek alkil glikozit verimini

doğrudan etkilediğini göstermiştir. Heterojen katalizörlerle yapılan çalışmalarda katalizörlerin yeniden kullanımına ilişkin hiçbir sonuç bildirilmemiştir. Bununla birlikte, alkil glikozit sentezi için katalizörlerin yeniden kullanılabilirliğinin araştırılmamış olması, heterojen katalizörlerin en önemli özelliklerinden biri yeniden kullanılabilirlikleri olduğundan, önemli bir dezavantajdır.



Şema 3. Selülozun alkil-α, β-glikozit yüzey aktif maddelere tek aşamalı dönüşümü (Kaynak: Villandier ve ark. 2010)

Alkil glikozitler, kozmetikten tekstile ve ilaçlara kadar çeşitli alanlarda kullanılabilen değerli noniyonik yüzey aktif maddelerdir. Bu kimyasalların çevre dostu işlemlerle sentezlenebilmesi için heterojen katalizörlere şiddetle ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır. Önerilen çalışmada, glikozil donörü olarak glikoz, nişasta ve selüloz kullanılarak alkil glikozitlerin sentezi için aktif, seçici ve tekrar kullanılabilir heterojen katalizörlerin geliştirilmesi, detaylı karakterizasyon ve aktivite testlerinin yapılması ve uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Literatürdeki çalışmalardan alkil glikozit üretimi için iyi bir katalizörün büyük gözenekli, yüksek yüzey alanlı, asidik yapısının Brønsted asit bölgelerine sahip olması ve hidrofobik karaktere sahip olması gerektiği anlaşılmıştır. Kapsamlı olarak incelenen katalizör desteklerinden biri, mezogözenekli silika olmuştur (Melero ve ark., 2010 ve Brahmkhatri ve

ark., 2011). Bu malzemeler yüksek yüzey alanı, geniş gözenek hacimleri ve hidrofobik özelliklerinden dolayı önerilen projeye uygun bulunmuşlardır. SBA ailesinden mezogözenekli malzemeler daha küçük gözeneklere (2-3,5 nm çapında) sahip olması nedeniyle, son zamanlarda diğer mezogözenekli silikalara (MCM ailesi gibi) kıyasla daha fazla dikkat çekmişlerdir. Özellikle SBA-15, yüksek yüzey alanı, geniş gözenekleri, ayarlanabilir özellikleri ve güçlü hidrotermal kararlılığı nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Zhang ve ark., 2009). Ayrıca, sülfonasyon için organosülfonik asitlerin kullanılması, hidrokarbon gruplarının silika yüzeyine bağlanmasından kaynaklanan katalizörlerin hidrofobik özelliklerini iyileştirebilir olduğu bulunmuştur (Melero ve ark. 2010). Ayrıca literatürde (Villandier ark., 2010) heteropoli tungstofosforik asit homojen bir katalizör olarak araştırılmıştır. Selülozdan alkil glikozit elde etmek için aktif bir katalizör olduğu bildirilmiştir. Sülfatlanmış mezo gözenekli katı karbon (CMK-3) katalizörler çok fazla ilgi çekmiştir (Peng ve ark., 2010 ve Xing ve ark. 2007). Sülfatlanmış metal oksitler süper asitliklerinden dolayı izomerizasyon, ayrılma, bölünme ve esterleşme reaksiyonlarında kullanılmışlardır. Yang ve ark. (2003) SO_4^{2-}/TiO_2-SiO_2 katalizörünün yüksek yüzey alanına ve asitliğe sahip olduğunu bulmuşlardır. Bu katalizör, toluen içinde asetik asit ile reaksiyonda yüksek gliserin aktivitesi (% 91,4 dönüşümü) göstermiştir. Bu katalizörlerin mezogözeneklere sahip olduğu belirtilmiştir.

Bu nedenle bu çalışmada sülfatlanmış zirkonyum katkılı mezogözenekli silika ($SO_4/Zr-SBA-15$), organosülfonik asit fonksiyonlu mezogözenekli silika (Propil- $SO_3-SBA-15$), tungstofosforik asit (TPA) içeren mezogözenekli silika (TPA- $SBA-15$), sülfatlanmış mezogözenekli karbon (CMK-3), sülfatlı titanya katalizörleri glukozidasyon reaksiyonunun araştırılması için seçilmiştir.

2.1 Sülfatlanmış Zr Katkılı SBA-15 Katalizörler

SBA-15 malzemelerin asitlik özelliklerinin artırılarak katalitik aktivite kazanmalarını sağlamak için yapıya heteroatomların eklenmesi ve sülfatlama işlemi uygulamaları literatürde çalışılmıştır (Zhang ve ark., 2009, Garg ve ark., 2009, Fuxiang ve ark., 2007). Zr içeren SBA-15 katalizörler iyi katalitik özellikler göstermişlerdir ve aynı zamanda destek malzemesi olarak da kullanılmışlardır.

Garg ve ark. (2009), sülfatlanmış zirkonya ile modifiye edilmiş SBA-15 katalizörünün asitliğini ve katalitik aktivitesini araştırmışlardır. Bu çalışmada, Zr-SBA-15 katalizörler zirkonyanın, üre hidroliz yöntemi ile SBA-15 mezogözenekli malzeme içinde dağıtılması ile hazırlanmıştır. Zr-SBA-15 katalizörünün sülfonlanması sonucu yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapının azaldığı tespit edilmiştir. Sülfonlama işlemi ile Brønsted asit bölgeleri artarken, Lewis asit bölgeleri giderek azalmıştır.

Fuxiang ve ark. (2007), SBA-15 katalizörüne yüksek zirkonyum yüklemesini, bunun karakterizasyonunu ve sülfatlandıktan sonra katalitik performansını incelemiştir. SBA-15 katalizörünü sülfatlamak için emdirme yöntemi kullanılmış ve katalizörler pentan izomerizasyon reaksiyonunda test edilmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucunda SBA-15 katalizörünün sülfatlanmış formunun çok düzenli mezogözenekli kanallara ve büyük gözenek boyutuna sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Sonuçlar, Zr/Si oranının artmasının, katalizörün yüzey alanı ve mezo gözenek hacminin azalmasına neden olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak sülfatlı Zr-SBA-15 katalizörünün umut verici süper asit katalizörü olduğu belirtilmiştir.

2.2 Sülfatlanmış TiO₂-SiO₂ Katalizörler

Katı asit katalizörler olarak sülfatlanmış metal oksitler (SO₄²⁻/M_xO_y), yüksek asitlikleri, yüksek aktiviteleri, kolay ayrışmaları ve geri dönüştürülebilirlikleri nedeniyle ilgi çekmiştir. Bu katalizörler, esterleştirme (Jiang ve ark., 2010, Liao ve ark., 2011 ve Roperro-Vega ve ark., 2010), epoksidasyon (Asish ve ark., 2014), dehidrasyon (Suzuki ve ark., 2011), alkilasyon (Smirnova ve ark., 2010), izomerizasyon (Smirnova ve ark., 2010 ve Moreno ve ark., 2001) ve asetalizasyon (Li ve ark., 2001) gibi asit katalizli reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, yüzey sülfatının sıvıya süzülmesinden dolayı stabilite sorunları ortaya çıkmıştır (Lopez ve ark., 2005). Bu durumun üstesinden gelmek için karışık oksitler çalışılmıştır ve tek başına kullanılan oksitlerinden daha iyi aktivite ve termal stabilite göstermişlerdir (Jiang ve ark., 2010).

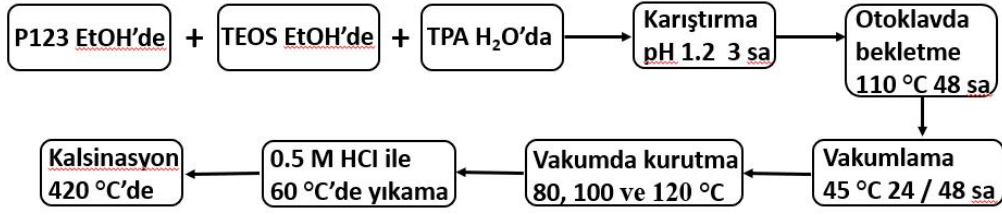
Titanya-silika birleşik oksitler, literatürde kapsamlı bir şekilde rapor edilmiştir. Birlikte çöktürme, emprenye etme, alev hidrolizi, kimyasal buhar biriktirme vb. gibi farklı sentez yöntemleri geliştirilmiştir (Aguado ve ark., 2006). Bunların yanı sıra, sol-jel yönteminin, hazırlık koşullarını ayarlayarak kontrollü yüzey özellikleri için yüksek potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir. Sol-jel ile hazırlanan TiO₂-SiO₂ malzemelerinin genellikle amorf olduğu belirtilmiştir. Düşük Ti konsantrasyonları uygulandığında, Ti atomlarının esas olarak Si ağ bağlarının tetrahedral pozisyonlarında bulunduğu ve Ti-O-Ti oluşumunu önlediği bulunmuştur (Aguado ve ark., 2006). Saf titanya yalnızca Lewis asit bölgelerine sahipken titanya-silika'nın, hazırlama koşullarına bağlı olarak çok sayıda asit bölgesi ve asit kuvveti gösterdiği belirtilmiştir (Ren ve ark., 2008). Sülfonlamanın, yüzeyde Brønsted asit bölgeleri oluşturduğu ve titanya-silikanın asitliğini geliştirdiği bulunmuştur (Kılıç ve ark., 2015). Shao ve ark. (2013), sol-jel ile hazırlanan TiO₂-SiO₂ üzerine sülfatı emprenye ederek SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ katalizörlerini hazırlamışlardır. Sülfonlama işlemi, daha aktif heterojen bir katalizör oluşturmak için

katalizörün asidik özelliklerini geliştirmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının, katalizörün sülfür miktarı, yüzey alanı ve gözenek boyutu üzerinde en etkili parametre olduğu bulunmuştur. En yüksek verim 550 °C'de kalsine edilen katalizörler ile elde edilmiştir. Nadir toprak iyonlarının (La, Sm, Nd ve Y) promoter olarak kullanılmasının, farklı çalışmalarda katalizörlerden yüzey sülfat sızmasını önlemede etkili olduğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2013). Li ve ark. (2013) esterleşme reaksiyonunda La katkılı SO_4^{2-}/TiO_2-SiO_2 katalizörlerini test etmiş ve La ilavesinin katalizörlerin hem aktivitelerini hem de stabilitesini artırdığını vurgulamışlardır. Bununla birlikte, La miktarının katalizör kararlılığı üzerindeki etkisi ve katalizörlerin özellikleri ayrıntılı olarak incelenmemiştir.

2.3 Heteropoli Asit Yüklü Katalizörler

Heterojen katalizör formülasyonlarında heteropoli asitlerin (HPA'lar) kullanılmasının potansiyel ekonomik ve çevresel avantajları vardır. HPA'ların güçlü Brønsted asitliği olmasına rağmen, tek başına HPA'nın kullanılması, düşük yüzey alanı ve mevcut asit bölgelerinin sınırlı sayıda olması nedeniyle düşük katalitik aktiviteye neden olabileceği belirtilmiştir (Guo ve ark., 2008). HPA içeren katı katalizörler, HPA'ların birçok çözücü içinde kolaylıkla çözünebilmesi nedeniyle katalizör geri kazanımının zorluğu gibi problemlerin olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, HPA yüklü katalizörler için farklı hazırlama yöntemleri araştırılmıştır. Sentez sonrası aşılama ve doğrudan birlikte yoğunlaştırma sol-jel yöntemi en yaygın iki prosedür olmuştur. Sentez sonrası aşılama yönteminin, HPA yükleme kontrolündeki zorluklar, homojenlik kaybı ve HPA'nın sıvıya sızması gibi bazı dezavantajlarının varlığı bildirilmiştir.

Guo ve ark. (2008) triblok kopolimer (P123) (Şema 4) kullanarak farklı $H_3PW_{12}O_{40}$ yüklemelerini (%4,0 – 65,1) sol-jel hidrotermal metodunu kullanarak mezogözenekli $H_3PW_{12}O_{40}$ -silikayı sentezlemişlerdir. Araştırmacılar, Keggin yapısının 1,5'in üzerindeki pH'ta ayrıştığını ve 465 °C'de tüm asidik protonlarını kaybettiğini vurgulamışlardır. Katalizöre, % 7,5 HPA yüklemesinin (753,0 m²/g) en yüksek yüzey alanı değeri verdiğini göstermişlerdir.

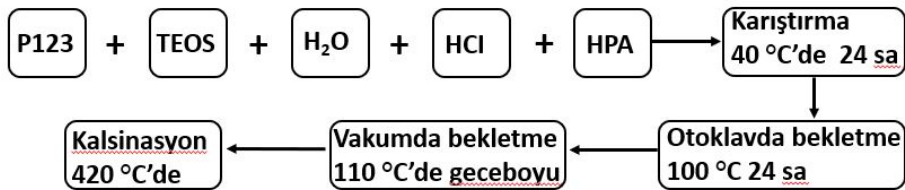


Şema 4. $H_3PW_{12}O_{40}$ -silika kompozitinin Guo methoduyla hazırlanması

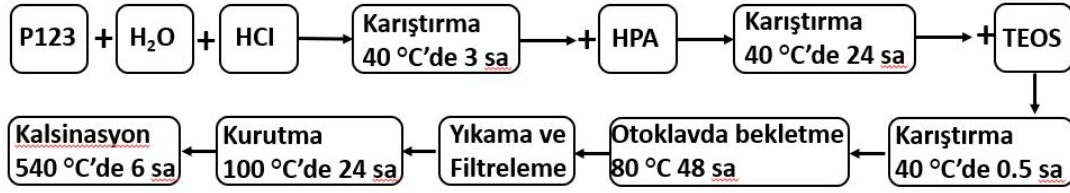
Yang ve ark. (2005) HPA'yı sol-jel tekniği ile SBA-15 yapısına dahil etmişlerdir. Jel bileşimi SiO_2 :HPA:P123:HCl:H₂O = 4,07: 0,036: 0,7: 2,4: 544 olarak ayarlanmıştır. Şema 5, hazırlık aşamalarını göstermektedir. Katalizörün BET yüzey alanı 578 m²/g ve asitliği 0,62 mmol NH₃/g katalizör olarak hesaplanmıştır.

Sheng ve ark. (2014), $H_3PW_{12}O_{40}$ 'ın SBA-15'e yapısına dahil edildiğini bildirmişlerdir. Katalizörü hem sol-jel (doğrudan sentez) (Şema 6) hem de karşılaştırma için emprenye yöntemleriyle hazırlamışlardır. Katalizörleri o-ksilen alkilasyonunda stiren ile test etmiş ve doğrudan sentezlenen numunenin daha yüksek verime ve daha iyi stabiliteye sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Bu, SBA-15'teki iyi dağılmış HPA 'ya ve HPA ile sızmayı da önleyen destek arasındaki güçlü etkileşime bağlanmıştır. Sol-jel yönteminin aşamaları Şema 6'da verilmiştir. Emprenye edilmiş numunenin yüzey alanı (622 m²/g), sol-jel metoduyla sentezlenmiş numuneden (430 m²/g) daha yüksek olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, HPA 'nın SBA-15'e dahil edilmesinin SBA-15'in gözenek boyutunu azaltmadığı, buna karşın emprenye yönteminin azalttığı bulunmuştur.

Literatürdeki çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır. Sol-jel yöntemi, emprenye yöntemine kıyasla daha stabil yapıların oluşmasına neden olmuştur. Sheng ve ark. (2014) ve Yang ve ark. (2005). yöntemleri, saf SBA-15 sentezine benzerdir. Çalışmamız için revize edilebilir ve kullanılabilir olduğu belirlenmiştir. Guo ve ark. (2008) önemli iddiası kalsinasyon sıcaklığıydı, asidik proton kaybının önlenmesi için kalsinasyon sıcaklığının 465 °C'nin altında olması gerektiği bildirilmiştir.



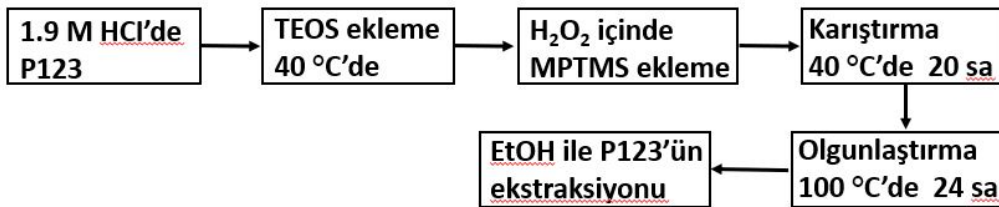
Şema 5. HPA-SBA-15 kompozitinin Yang metoduyla hazırlanması



Şema 6. HPA-SBA-15'in Sheng metoduyla hazırlanması

2.4 Organosülfonik Asit Fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 Katalizörleri

Mezogözenekli silikanın katalitik performansı, işlevselleştirilmiş organik asitler dahil edilerek geliştirilebileceği raporlanmıştır. Organik ve inorganik sülfonik asitle işlevselleştirilmiş mezogözenekli silika, asit katalizli reaksiyonlar için iyi sonuçlar göstermiştir (Diaz ve ark., 2001 ve Siril ve ark., 2009). En yaygın olarak kullanılan asit işlevselleştirme, alkil sülfonik asit grupları ile yapılmıştır. Tipik olarak bu asit grupları, katı destek üzerindeki yüzey Si-OH grupları ile kolayca yoğunlaşan işlevselleştirilmiş bir trialkoksisilan yoluyla dahil edilmişlerdir. 3-Merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTMS), bu trialkoksisilanların yaygın olarak kullanılan bir örneği olmuştur (Siril ve ark., 2009). Sentez sonrası yüzeye bağlama ve birlikte yoğunlaştırma, işlevselleştirme için kullanılan iki yaygın yöntem olmuştur. Sentez sonrası aşılama destek hazırlanmış ve ardından işlevselleştirilmiştir (Serrano ve ark., 2003 ve Fryxell ve ark., 1999). Öte yandan, birlikte yoğunlaştırmada ise işlevselleştirilmiş silan sol-jel karışımına eklenmiş ve moleküler elek oluştururken yapıya dahil edilmiştir (Margolese ve ark., 2000 ve Serrano ve ark., 2003). Siril ve ark. (2009), SBA-15 destekli sülfonik asitlerin hazırlanması için bu iki yolu karşılaştırmış ve birlikte yoğunlaştırma yolunun yüzeye bağlanma metodundan daha yüksek düzeyde işlevselleşmeye yol açtığını bildirmişlerdir. Literatürde birlikte yoğunlaştırma yöntemi ile ilgili farklı çalışmalar olsa da, her çalışma aşağıda Şema 7'de verilen hemen hemen aynı prosedürü açıklamaktadır.



Şema 7. Organosülfonik asit fonksiyonelleştirilmiş SBA-15'in hazırlanması

Margolese ve arkadaşları (2000), MPTMS miktarının (MPTMS/(MPTMS + TEOS) mol oranının 0,02-0,2 arasında), tetraetilortosilikatın (TEOS) ön hidroliz süresinin ve H₂O₂ miktarının katalizörün yapısı üzerindeki etkisini araştırmıştır. FTIR spektrumlarında iyi bir asitlik elde etmek ve -SH bağlarını gözlemlemek için MPTMS/TEOS mol oranının en az 0,10 olması gerektiği görülmüştür. Öte yandan MPTMS/(MPTMS + TEOS) oranı 0,1 ve üzeri olduğunda ise SBA-15'in altıgen mezogözenekli yapısının bozulduğu görülmüştür. Altıgen mezogözenekli yapıyı korumak için MPTMS ve H₂O₂ eklenmeden önce TEOS'un ön hidroliz süresi en az 45 dk olması gerektiği belirtilmiştir (Margolese ve ark., 2000). Bu katalizörler, FAME esterifikasyonu (140 °C 2 sa) (Melero ve ark., 2010) ve benzilasyon (80 °C 1 sa) (Margolese ve ark., 2000) gibi farklı asit katalizli reaksiyonlar için test edilmiş ve yeniden kullanılabilir oldukları bulunmuştur.

Yukarıda verilen literatür çalışmalarının sonuçları dikkate alınarak çalışmamızda katalizör hazırlama yöntemi olarak birlikte yoğunlaştırma yöntemi seçilmiştir. Hegzagonal mezogözenekli yapıyı elde etmek için MPTMS miktarının etkisi 0,1 ve 0,15 MPTMS/(MPTMS + TEOS) mol oranı kullanılarak TEOS için 90 dk ön hidroliz süresi kullanılarak incelenecektir.

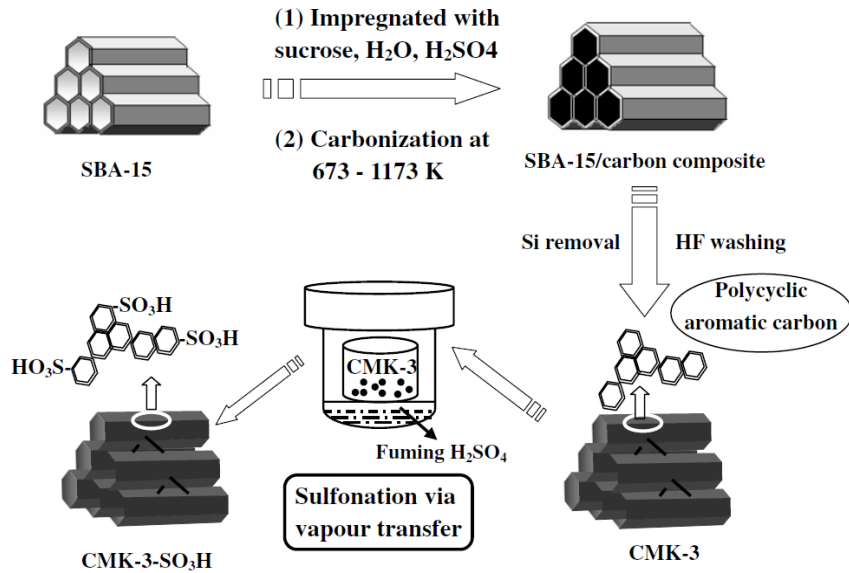
2.5 Mezogözenekli Karbon Katalizörler

Glikoz ve nişasta gibi karbonhidratların pirolizinden elde edilen aktif karbonlar ve karbon destek malzemeleri de asit katalizörler için kullanılan diğer malzemeler olmuşlardır (Lou ve ark., 2008). Ancak bu malzemelerin en büyük dezavantajının düşük yüzey alanı olduğu raporlanmıştır. Son yıllarda yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli karbonları hazırlamak için yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde önce mezogözenekli silikalar hazırlanmış ve daha sonra bu malzeme sakkaroz gibi bir karbon kaynağı ile 400 - 900 °C arasında karbonize edilmiştir. Son aşamada, hazırlanan malzeme hidrojen florür ile yıkanmış ve silisyum uzaklaştırılarak mezogözenekli karbon malzeme elde edilmiştir. Bu süreçte katalizörün özelliklerini etkileyen en önemli parametrenin karbonizasyon sıcaklığı olduğu raporlanmıştır. Peng ve ark. (2010), 673 - 773 K'da karbonizasyon yapıldığında düzenli bir mezogözenekli yapı elde edilemediğini ve 873 K'da düzenli bir mezogözenekli yapı elde edildiğini bulmuşlardır. Xing ve ark. (2007), 823 K ve 1173 K'de karbonize ve sülfatlanmış mezogözenekli karbonun (CMK-3) asitliklerini karşılaştırmıştır. 823 K'da karbonize edilen katalizörlerin asitliği yüksek iken, 1173 K'da karbonize edilen katalizörün hemen hemen hiç asit merkezinin bulunmadığı bildirilmiştir. Hazırlama prosedürü Şema 8'de verilmiştir. Mezogözenekli karbon üzerine farklı metaller ve sülfon grupları bağlanarak aktif merkezlerin oluşturulabilir olduğunu ve asitliklerinin artırılabilir olduğu belirlenmiştir (Peng ve ark., 2010)

ve Xing ve ark., 2007). Yüksek yüzey alanı, büyük gözenek boyutu, termal ve kimyasal stabilite ve asitlik özellikleri farklı sülfat ve metal yüklemeleriyle kontrol edilebildiğinden, bu çalışmada sentez ve test için mezogözenekli karbon katalizörleri seçilmiştir.

Sülfatlanmış mezogözenekli karbon katalizörleri, esterleştirme (Peng ve ark., 2010, hidrodesülfürizasyon, hidredenitrojenasyon (Koranyi ve ark., 2008) gibi çeşitli reaksiyonlarda test edilmiş ve 5 geri dönüşüme kadar yeniden kullanılabilir olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada, butil ve oktil glikozitlerin glikoz kullanılarak direkt sentez yöntemi ile tek aşamada sentezlenmesi amaçlanmıştır. Literatürdeki bilgiler ışığında, sülfatların ve tungstofosforik asitin aktif bileşenler olduğu belirlenmiştir. Sülfonlanmış mezogözenekli silika (Propyl-SO₃-SBA-15), tungstofosforik asit (TPA) katkılı mezogözenekli silika (TPA-SBA-15, sülfatlı La katkılı titanasilika (SO₄/TiO₂-SiO₂-La) ve sülfatlı mezogözenekli karbon (SO₄/CMK-3) katalizör olarak hazırlanmıştır. Katalizörlerin asiditesini ve yapısal özelliklerini analiz etmek için katalizörlerin detaylı karakterizasyonu yapılmıştır. Hazırlanan katalizörler butil ve oktil glikozitlerin sentezinde test edilmiştir. Reaksiyon testleri sonucunda tekrar kullanılabilirlik testleri en yüksek alkil glikozit verimi veren katalizörlerle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca en aktif ve kararlı katalizörler üzerinde oktil glikozitlerin sentezi için en uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.



Şema 8. Mezogözenekli katı asit CMK-SO₃H materyallerinin hazırlanışının şematik gösterimi (Kaynak: Xing ve ark., 2007)

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Katalizör Hazırlama

3.1.1 SO₄/Zr-SBA-15 Katalizörlerin Hazırlanması

Yapısına değişik miktarlarda Zr yerleştirilmiş SBA-15 destek malzemelerinin sentezlenmesi için 0,017:1:0,08:220 ve 0,017:1:0,1:220 (P123:Si:Zr:H₂O) atomik oranlarında konsantrasyonlar içeren sentez karışımları hazırlanmıştır. Sentez için Mutlu ve ark. (2016) makalesindeki yöntem kullanılmıştır [1].

0,017:1:0,08:220 oranında Zr-SBA-15 için 5 g P123 150 ml de-iyonize suda 37 °C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak çözünmüştür. Diğer yandan 1,311 g ZrOCl₂.8H₂O kullanılarak 50 ml lik sulu çözelti hazırlanmıştır. P123 çözüldükten sonra çözeltiliye 11,53 ml TEOS eklenmiştir. TEOS 'un ardından ZrOCl₂.8H₂O sulu çözeltisi de eklendikten sonra sentez karışımı 24 sa süreyle 37 °C sürekli karıştırılarak bekletilmiştir. 24 sa sürenin ardından elde edilen jel teflon otoklava alınarak 90°C de 24 sa bekletilmiştir. Otoklavdan çıkartılan jel santrifüje edilerek de-iyonize su ile yıkanmıştır. Hazırlanan Zr-SBA-15 oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kalsine edilmiştir. Kalsinasyon için fırının sıcaklığı 2 °C/dak hız ile 550 °C ye çıkartılmış ve kuru hava akışı altında 550 °C de 6 sa süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Bu oranda hazırlanan Zr-SBA-15 destek malzemesi Zr-SBA-08 olarak kodlanmıştır ve raporumuzun devamında bu kısaltma kullanılacaktır.

0,017:1:0,1:220 oranında Zr-SBA-15 için de aynı prosedür uygulanmıştır. Sadece ZrOCl₂.8H₂O sulu çözeltisi için kullanılan ZrOCl₂.8H₂O miktarı 1,311 g yerine 1,639 g olarak alınmıştır. Bu oranda hazırlanan Zr-SBA-15 destek malzemesi Zr-SBA-1 olarak kodlanmıştır ve raporumuzun devamında bu kısaltma kullanılacaktır.

Hazırlanan Zr-SBA-08 ve Zr-SBA-1 katalizörleri 0,5 M ve 1 M H₂SO₄ çözeltileri ile sülfatlanmıştır. Sülfatlama işlemi için 1 g katalizör 15 ml H₂SO₄ içerisinde 1 sa oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra filtre edilmiştir. Ardından 80 °C de gece boyu kurutma ve 550 °C de 3 sa kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. Tablo 2 de bu yöntem ile hazırlanan katalizörlerin adlandırmaları açıklanmıştır.

Tablo 2. SO₄/Zr-SBA-15 Katalizörler

Katalizör	Katalizör Özellikleri
S05-ZrSBA08	0,5 M H ₂ SO ₄ ile sülfatlanmış Zr-SBA-08
S1-ZrSBA08	1 M H ₂ SO ₄ ile sülfatlanmış Zr-SBA-08
S05-ZrSBA1	0,5 M H ₂ SO ₄ ile sülfatlanmış Zr-SBA-1
S1-ZrSBA1	1 M H ₂ SO ₄ ile sülfatlanmış Zr-SBA-1

3.1.2 SO₄/La-TiO₂-SiO₂ Katalizörlerin Hazırlanması

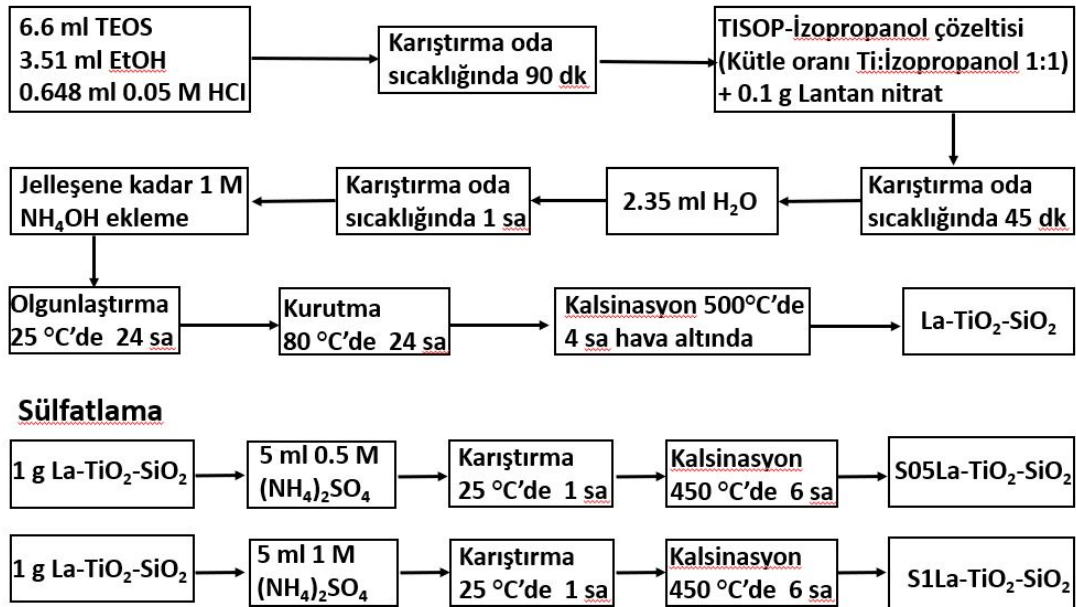
La katkılı TiO₂-SiO₂ katalizörleri sol-jel yöntemi ile hazırlandı. Etanol ile seyreltilmiş TEOS (etanol:TEOS mol oranı = 2) oda sıcaklığında 90 dk karıştırılarak 0,05 M HCl (H₂O: TEOS mol oranı = 1,2) içinde hidrolize edildi. Çözelti daha sonra bir buz banyosuna yerleştirildi ve TISOP-izopropanol çözeltisi (kütle oranı Ti: İzopropanol 1: 1) damla damla ilave edildi. Üç farklı miktarda (0,025, 0,05 ve 0,1 g) lantanyum nitrat eklenmiştir. 45 dk karıştırıldıktan sonra 2,35 ml deiyonize su eklendi ve çözelti 1 sa daha karıştırıldı. Jel elde edilene kadar damla damla 1 M amonyak çözeltisi ilave edildi. pH artışı, çözeltinin jelleşmesine ve şeffaf bir jel elde edilmesine neden oldu. Jel, oda sıcaklığında 24 sa bırakıldı ve daha sonra gece boyunca 80 °C'de kurutuldu. Öğütülmüş ürün daha sonra 500 °C'de 4 sa süreyle kalsine edildi. Hazırlanan katalizörün sülfatlandırılması, iki farklı (NH₄)₂SO₄ (0,5 M ve 1 M) konsantrasyonuyla gerçekleştirildi. 1 sa boyunca her gram katalizör için 5 ml (NH₄)₂SO₄ çözeltisi kullanılarak sülfatlama gerçekleştirildi. Sülfatlamadan sonra katalizör 450 °C'de 6 sa süreyle kalsine edildi (Şema 9). Hazırlanan katalizörlerin etiketleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Hazırlanan katalizörlerin etiketleri

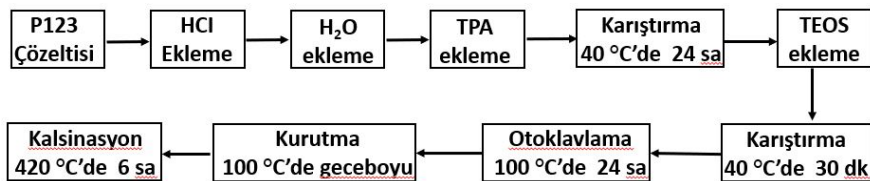
Katalizör	Katalizör Özellikleri
S05/La1-TiO ₂ -SiO ₂	0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , La/Si mol oranı: 0,002
S1/La1-TiO ₂ -SiO ₂	1 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , La/Si mol oranı: 0,002
S05/La2-TiO ₂ -SiO ₂	0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , La/Si mol oranı: 0,004
S1/La2-TiO ₂ -SiO ₂	1 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , La/Si mol oranı: 0,004
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , La/Si mol oranı: 0,008
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	1 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , La/Si mol oranı: 0,008

3.1.3 TPA-SBA-15 Katalizörlerinin Hazırlanması

Heteropolitungstofosforik asidin (TPA) katkılanması, doğrudan sentez yoluyla gerçekleştirildi. 4 g P123 polimeri 120 g 2 M HCl çözeltisi içinde çözülerek berrak bir çözelti hazırlandı. Sonrasında şiddetli karıştırma altında damla damla sulu TPA çözeltisi (15 ml) eklendi. 24 sa karıştırıldıktan sonra karışıma 8 g TEOS ilave edildi. 30 dk daha karıştırıldıktan sonra karışım bir otoklava koyuldu ve 80 ° C'de 24 sa statik koşullarda tutuldu. Elde edilen ürün santrifüjlendi, deiyonize su ile yıkandı ve gece boyunca 100 ° C'de kurutuldu. Materyal, kuru hava akımı altında 420 °C'de 6 sa (2 °C/dak) boyunca kalsine edildi (Şema 10). Katalizörler, iki farklı TPA miktarıyla hazırlandı. Molar bileşimler P123: Si: TPA: HCl: H₂O 0,07: 4,07: 0,02: 25,2: 840 ve 0,07: 4,07: 0,02: 25,2: 840 idi. Bu katalizörler sırasıyla TPA-SBA-2 ve TPA-SBA-3 olarak adlandırıldı.



Şema 9. SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörlerinin hazırlanması

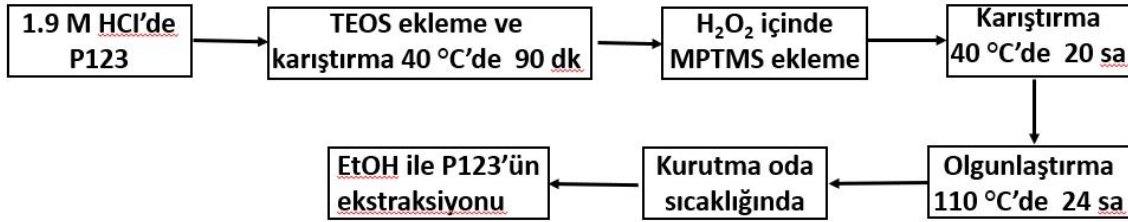


Şema 10. TPA-SBA-15 Katalizörlerinin Hazırlanması

3.1.4 Propil-SO₃-SBA-15 Katalizörlerinin Hazırlanması

Sentez için Pluronic P-123, tetraetil ortosilikat (TEOS), HCl ve 3-merkaptopropil-trimetoksisilan kullanıldı. İki farklı miktarda, % 5 mol (5SO-SBA15) ve % 10 mol (10SO-SBA15) 3-merkaptopropil-trimetoksisilan (MPTMS) yüklemesi yapıldı. Sentez prosedürü, Miao ve ark. (2009) ve Melero ve ark. (2010) çalışmalarından uyarlanmıştır.

10SO-SBA15'in sentezi için, 4 g P123, oda sıcaklığında 125 g 1,9M HCl içerisinde çözüldürüldü. Daha sonra çözelti 40 °C'ye ısıtıldı ve 8,41 ml TEOS eklendi. TEOS'un ön hidrolizi için karışım 40 °C'de 90 dk karıştırıldı. Çözeltiyeye 0,802 ml MPTMS ve 3,128 ml H₂O₂ eklenmiş ve 40 °C'de 24 sa karıştırılmıştır. Karışım, teflon otoklavda 110 °C'de 24 sa bekleme bırakıldı ve 2 gün oda sıcaklığında kurutuldu. Sentezlenen materyalden, P123 kopolimerini çıkarmak için 24 sa boyunca geri akış altında (400 mL etanol/g materyal) etanol ile yıkandı. 0,401 ml MPTMS (Şema 11) kullanılarak 5SO-SBA15 için de aynı prosedür uygulandı.



Şema 11. Propil-SO₃-SBA-15 Katalizörlerinin Hazırlanması.

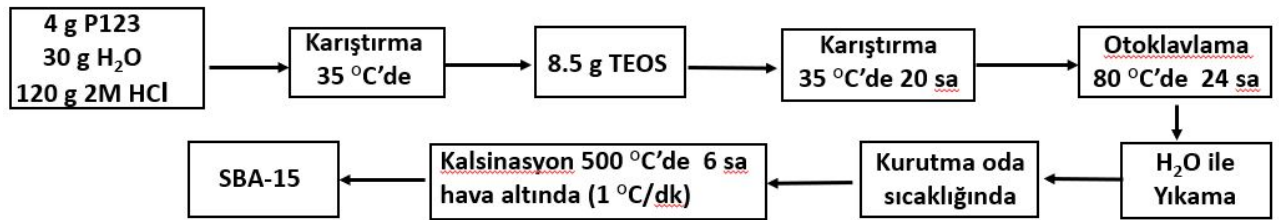
3.1.5 SO₄/CMK-3 Katalizörlerinin Hazırlanması

Mezogözenekli karbon katalizörleri (CMK-3), SBA-15'te sükrözün karbonlaştırılmasıyla hazırlandı. SBA-15 ilk olarak bu amaçla sentezlendi. SBA-15, Zhao ve ark. (1998) tarafından belirtilen yöntemle hazırlanmıştır. Sentez sırasında P123, TEOS ve HCl kullanıldı. Karışım çözeltisi, 4 g P123'ün deiyonize su (30 g) ve 2 M HCl (120 g) içinde 35 °C'de sürekli karıştırılarak çözülerek berrak bir çözelti verecek şekilde hazırlandı. Bu solüsyona 8,5 g TEOS eklendi ve 20 sa 35 °C'de karıştırıldı. 20 sa sonunda elde edilen jel 80 °C'de otoklava alındı. Otoklavdan çıkarılan ürün daha sonra santrifüjlendi ve deiyonize su ile yıkandı. Yıkanan katalizör, oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kalsine edildi. Kuru hava akımı altında 1 °C/dk hızında 500 °C'ye ısıtıldı ve 6 sa bu sıcaklıkta tutuldu.

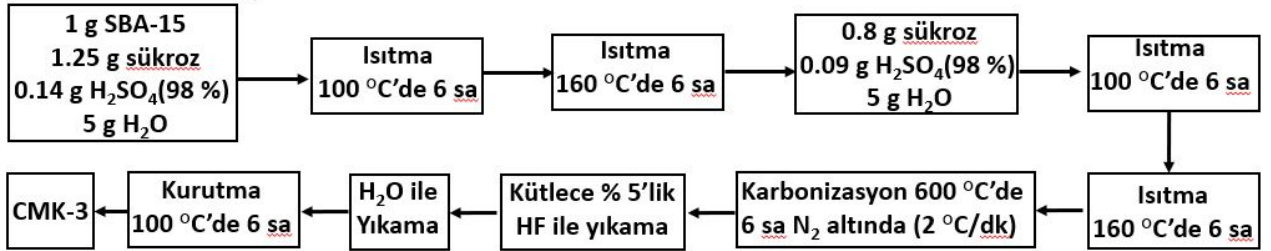
Hazırlanan SBA-15, mezogözenekli karbon katalizörün sentezinde kullanıldı. 1,25 g sukroz, 0,14 g H₂SO₄ ve 5 g deiyonize su karışımı 1 g SBA-15'e eklenmiştir. Emprenye edildikten sonra karışım 100 °C'de 6 sa ve 160 °C'de 6 sa tutulmuştur. Malzemenin renginin beyazdan kahverengi-siyaha döndüğü görülmüştür. İkinci karbonizasyon aşaması, 0,8 g sukroz, 0,09 g H₂SO₄ ile uygulanmış ve 5 g deiyonize su karışıma eklenmiş ve yeniden emprenye edilmiştir. Materyale, aynı ısıtma prosedürü uygulandı. 600 °C'de (ısıtma hızı 2 °C/dak) 6 sa süreyle azot akışı altında kalsinasyon yapıldı. Elde edilen malzemeden silikanın uzaklaştırılması için iki kez 1 M NaOH solüsyonu (50/50 etanol-su) ile 100 °C'de yıkandı.

Sülfatlama 0,5 M ve 1 M H₂SO₄ solüsyonları ile yapıldı. 1 g materyal üzerine 15 ml çözelti döküldü ve oda sıcaklığında 1 sa karıştırıldı. Bu aşamadan sonra malzeme süzüldü ve gece boyunca 80 °C'de kurutuldu. Katalizörler, 05-CMK-3 ve 1-CMK-3 (Şema 12) olarak etiketlendi.

SBA-15'in hazırlanması



SBA-15'in karbonizasyonu



CMK-3'ün sülfatlanması



Şema 12. SO₄/CMK-3 Katalizörlerinin hazırlanması

3.2 Katalizör Karakterizasyonu

3.2.1 Azot Adsorpsiyonu

Micromeritics ASAP 2010 model statik volümetrik adsorpsiyon cihazı, N₂ fizyopsiyon için kullanıldı. Analiz öncesinde katalizör numuneleri 6 sa 200 °C'de tutulmuş ve 77 K'da N₂ adsorpsiyonu yapılmıştır.

3.2.2 X-ışını Difraksiyon

XRD analizi 5° ve 80° içinde CuKα radyasyonlu Philips X'Pert difraktometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Tarama açısı 0,02 idi. Düşük açılı XRD analizi ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda Rigaku Ultima IV X-ışını Difraktometresi üzerinde CuKα radyasyonu kullanılarak 0,5 – 80° 2θ aralığında 2 dk⁻¹ çözünürlükte gerçekleştirildi.

3.2.3 İskelet FTIR Spektroskopisi

Katalizörlerin anayapı titreşimleri FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Numuneler, ağırlıkça % 3'lük bir numune konsantrasyonu ile KBr pelet tekniği kullanılarak analiz edildi. Spektrumlar, Shimadzu FTIR 8400S cihazıyla 400 - 2000 cm⁻¹ (4 cm⁻¹ çözünürlük) dalga sayısı aralığında elde edildi.

3.2.4 Sıcaklık Programlı Amonyak Desorpsiyonu

Micromeritics AutoChem II Chemisorption Analyzer cihazı kullanılarak asitlik ve asit kuvvetini belirlemek için NH₃-TPD yöntemi uygulanmıştır. Katalizör numuneleri 400 °C'ye (5 °C/ dak) kadar ısıtıldı ve 70 ml/dak He akışı altında 30 dk bu sıcaklıkta tutuldu. Daha sonra numune, 30 ml/dak He akışı altında 60 °C'ye (5 °C/dak) soğutuldu. Bunu takiben, gaz akışı 30 dk süreyle 30 ml/dk NH₃-He'ye çevrildi. Sonrasında katalizör yüzeyine fiziksel bağlanmış NH₃'ü uzaklaştırmak 2 sa boyunca 70 ml/dak He akışı altında 60 °C'de tutuldu. Daha sonra numuneden NH₃ desorpsiyonu 60 °C'den 700 °C'ye ısıtılarak (10 °C/dk) analiz edildi ve elde edilen TCD sinyalleri kayıt edildi.

3.2.5 Pridin Adsorbe FTIR

IR spektroskopisi ile katalizörlerin asit bölge karakterini belirlemek için pridin adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi kullanıldı. Numuneler 300 °C'de vakum altında (2×10^{-2} mmHg) 2 sa süreyle tutulduktan sonrannumuneye pridin, 150 °C'de 30 dk adsorbe edildi. Fizyosorp olmuş pridin, 120 °C'de 2 sa boyunca 30 ml/dk N₂ akışı altında tutularak numune yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. 150 mg KBr peletleri ağırlıkça % 3 numune konsantrasyonu ile hazırlanmıştır. Shimadzu FTIR 8400S model Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi Spektrometre kullanılarak 400 ile 4000 cm⁻¹ arasında IR analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.6 Element Analizi

Katalizörlerin elementel analizi için ICP-OES ve XRF kullanılmıştır. ICP analizinden önce numuneler lityum metaborat ve lityum tetraborat ile 1000 °C'de 1 sa eritildi ve ağırlıkça % 5 HNO₃'te çözündürüldü. XRF analizi için Spectro IQ II cihazı ve CuK α radyasyonu kullanılarak toz yöntemi uygulanmıştır.

3.2.7 Termal Gravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz, Shimadzu TGA-51 cihazı kullanılarak, akan hava altında 5 °C/dk artış hızında 1000 °C'ye ısıtılarak yapıldı.

3.3 Butil Glikozit ve Oktil Glikozit Sentezi

3.3.1 Aktivite Testleri ve Ürün Analizi

Katalizörlerin aktivite testlerine ilk olarak homojen katalizör testleri ile başlanmıştır. Sülfirik asit (%95) kullanılarak yapılan reaksiyonlar, 10 ml hacimli kesikli bir cam reaktörde gerçekleştirilmiş ve 5 ml n-butanol, 0,5 g glikoz ve 10 μ l H₂SO₄ kullanılmıştır.

Heterojen katalizörlerin aktivite testleri Radley paralel reaktör sisteminde (Şekil 2) yapılmıştır. Bu sistemde, 1 yan boyunlu 100 ml'lik yuvarlak tabanlı cam reaktörlere bir yoğunlaştırıcı adapte edilmiştir. Reaksiyonlar 117 °C'de inert N₂ altında 6 sa süreyle gerçekleştirilmiştir. Glikoz/n-bütanol mol oranı 1/40 ve katalizör miktarı glikoza göre ağırlıkça % 20 ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak kullanılmıştır. Reaksiyon karışımından numuneler (1

ml) belirli zaman aralıklarında (0, 30, 60, 120, 180, 240 ve 360 dk) alınmıştır. Numuneler önce buzdolabında soğutulmuş ve ardından katalizörleri ayırmak için santrifüjlenmiştir (5 dk 13000 rpm). Oktil glikozit sentezi de benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Tek fark, 125 °C olan reaksiyon sıcaklığıdır.



Şekil 2. Reaktör düzeneği

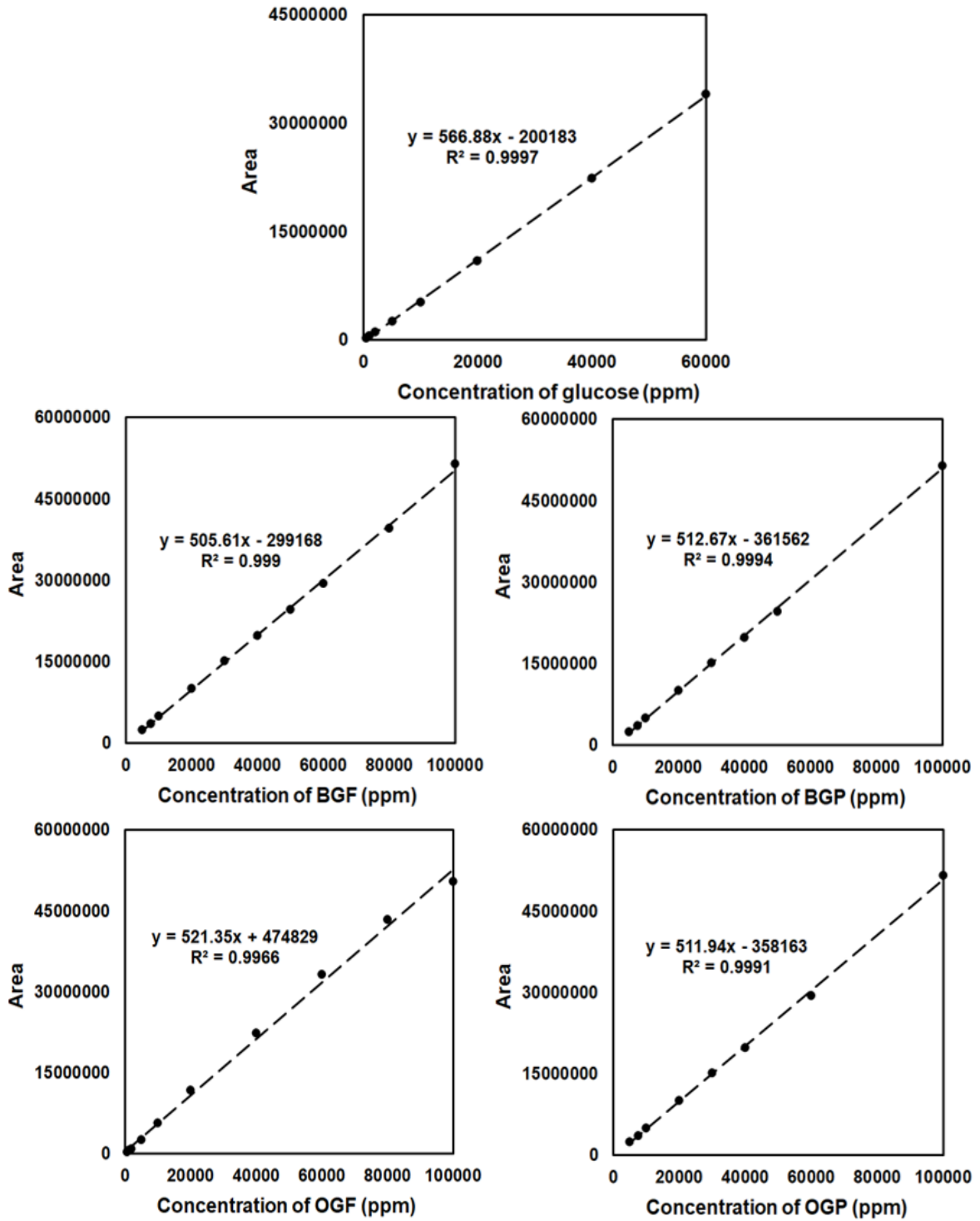
Ürün analizi, mobil faz olarak 3 mM H₂SO₄ ile 50 °C'de Thermo Hyperez (30 cm x 0,77 cm) kolon kullanılarak Agilent 1100 serisi HPLC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Madde miktarının tayini için kalibrasyon eğrisi, bilinen konsantrasyonlara sahip standartlar kullanılarak gerçekleştirildi. Glikoz, bütül glukofuranosid (BGF), bütül glukopiranosid (BGP), oktil glukofuranosid (OGF) ve oktil glukopiranosid (OGP) için elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3 'te verilmiştir.

Glikoz dönüşümü (X_{GLC}), butil glikozit (Y_{BG}) ve oktil glikozit (Y_{OG}) verimleri, aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. $C_{Glikoz_{başlangıç}}$ ve $C_{Glikoz_{son}}$ sırasıyla ilk ve son glikoz konsantrasyonu iken, C_{BG} butil glukozid ve C_{OG} oktil glukozid konsantrasyonudur.

$$X_{GLC}(\%) = \frac{(C_{Glikoz_{başlangıç}} - C_{Glikoz_{son}})}{C_{Glikoz_{başlangıç}}} \times 100$$

$$Y_{BG} \text{ Verimi}(\%) = \frac{C_{BG}}{C_{Glikoz_{başlangıç}}} \times 100$$

$$Y_{OG}(\%) = \frac{C_{OG}}{C_{Glikoz\ başlangıç}} \times 100$$



Şekil 3. Glikoz, BGF, BGP, OGF ve OGP için kalibrasyon eğrileri

3.3.2 Yeniden Kullanılabilirlik Testleri

Reaksiyonun sonunda katalizörler süzülerek ayrıştırıldıktan ve metanol ve suyla yıkandıktan sonra 80 °C'de 12 sa kurutulularak bir sonraki reaksiyonda kullanılmıştır.

3.3.3 Oktil Glikozit Sentezinde Tepkime Parametrelerinin İncelenmesi

Oktil glikozit sentezinde; tepkime sıcaklığı (100 °C, 110 °C ve 125 °C), alkol / glikoz mol oranı (40/1, 30/1, 20/1) ve katalizör miktarı (glikoza göre kütlece %20, %30, %10) tepkime parametreleri olarak test edilmiştir.

3.4 Nişasta ve Selülozdan Oktil Glikozitlerin Sentezi

Nişastadan oktil glikozit sentezi 100 ml'lik, 3 boyunlu ve yoğunlaştırıcı bağlanmış reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler Sakamoto ve ark. (2020)'nin çalışmasından yola çıkılarak Tablo 4 de belirtilen oranlarda hidroliz ve glikozidasyon reaksiyonları yapılmıştır. İlk tepkime testleri katalizörsüz yapılmıştır. Bunun için reaktöre 25 mg nişasta (Sigma Aldrich, 03967) ve 5 mL su koyulmuştur ve sıcaklık 90 °C ye karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlanarak 2 sa hidroliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizörlü gerçekleştirilen reaksiyonlarda da aynı miktarlar ve şartlar kullanılmıştır Ortama 50 mg katalizör (Amberlist-15, SO₄/CMK-3 veya Sülfatlı La-TiO₂-SiO₂) eklenmiştir. Katalizörlü reaksiyonlarda hidrolizden sonra ortama ayrıca 0,555 mL oktanol eklenerek 1,5 sa glikozidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hidroliz ve glikozidasyon aşamalarında numuneler alınmıştır. Alınan numuneler santrifüj edildikten HPLC analizleri yapılmıştır.

Selülozdan oktil glikozit sentez işlemi 100 ml hacimli, 3 boyunlu ve yoğunlaştırıcı bağlanmış reaktörde azot akışı altında Villandier ve ark. (2011) metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 0,3 g Alfa selüloz (Sigma Aldrich, C8002) ve 6 g iyonik sıvı (1-butyl 3-methylimidazolium chloride (Sigma Aldrich)) yaklaşık 30 dk 100 °C'de karıştırılmıştır. Ardından 0,16 g katalizör (Amberlist-15, SO₄/CMK-3 veya SO₄/La-TiO₂-SiO₂) ve 0,315 ml su ortama eklendi ve 1,5 sa 800 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra sıcaklık 90 °C'ye ayarlandı ve 6,77 ml oktanol reaktöre eklenmiş (Alkol/glikoz mol oranı 23) ve reaktöre azot verilmeye başlanmıştır. Oktanöl eklenmesiyle 24 sa reaksiyon süresi başlatıldı. Belirli zaman

aralıklarında bir miktar numune analiz için alındı. Katalizör numunelerden santrifüj ile ayrıştırıldı. Kalan sıvı HPLC ve H-NMR ile analiz edildi. HPLC analizi için numuneler içindeki oktanol hexan ile ekstrakte edildi. Ardından döner buharlaştırıcıda arta kalan heptan ve oktanol uzaklaştırılmıştır. Elde edilen numunenin 1 ml'si, 5 ml su ile seyreltilerek analizleri yapılmıştır. NMR analizi için ise katalizörden ayrıştırılan sıvı numunelerin analizi yapılmıştır.

Tablo 4. Nişastanın hidrolizi ve glikozidasyonu için gerçekleştirilen deneyler

<i>Niştasta</i>	<i>Şahit</i>	<i>Amberlist 15</i>	<i>SO₄/CMK-3</i>	<i>SO₄/La-TiO₂-SiO₂</i>
Hidroliz	+	+	+	-
Oktil glikozit reaksiyonu	-	+	+	+
Koşullar:	50 mg niştasta 10 mL su @90°C 600 rpm	25 mg niştasta 5 mL su 50 mg katalizör @90°C/600 rpm	25 mg niştasta 5 mL su 50 mg katalizör @90°C/600 rpm	25 mg niştasta 5 mL su 50 mg katalizör @90°C/600 rpm

3.5 Niştastadan Bütil Glikozit Sentezi ve Transasetilizasyon

Yukarıda yapılan selüloz ve niştastanın oktanol ile alkolizasyon tepkimesinden oktil glikozit verimleri çok düşük olduğundan, B planına geçilmiştir. Niştasta'dan bütil glikozit sentezi 100 ml'lik, 3 boyunlu ve yoğunlaştırıcı bağlanmış reaktörde gerçekleştirildi. Tepkimeler Xu ve ark. (2015)'nin çalışmasının modifiye edilmesiyle gerçekleştirildi. Reaktöre 7 g niştasta, 49 g bütanol, 1,05 g katalizör (SO₄/CMK-3 veya SO₄/La-TiO₂-SiO₂) ve 0,7 g su tek seferde eklendi ve reaksiyon 110 °C sıcaklıkta 24 sa olarak gerçekleştirildi. Kütle oranları olarak niştasta:bütanol:katalizör:su, 1:7:0,15:0,1 çalışıldı. Reaksiyon boyunca analiz için belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. Alınan numunelerden katalizör santrifüj yapılarak ayrıştırıldı. Kalan sıvı numunelerin HPLC, FTIR ve H-NMR da analizleri yapılmıştır.

Transasetilizasyon reaksiyonlarına homojen deneyler ile başlanmıştır. H₂SO₄ katalizörü kullanılarak elde edilen bütil glikozitler yine aynı katalizör kullanılarak oktanol ile transasetilizasyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 100 ml'lik, 3 boyunlu ve yoğunlaştırıcı bağlanmış reaktörde azot akışı altında gerçekleştirildi. Reaksiyon Corma ve ark. (1998) metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Öncelikle reaktöre 2 g bütil glikozit ve 10 ml oktanol koyulmuş ve reaksiyon sıcaklığı 120 °C'ye karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlanmıştır. Sıcaklık

120 °C'ye ulaştığında 0,05 ml H₂SO₄ ortama eklendi ve 2 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Saat başı numuneler alınarak HPLC'de analizleri gerçekleştirildi.

Nişastadan SO₄/CMK-3 katalizörü kullanılarak elde edilen bütül glikozitler oktanol ile transasetilize edildi. Reaksiyon Corma ve ark. (1998) metoduna göre gerçekleştirilmiştir. 5 g bütül glikozit ve 50 ml oktanol reaktöre konduktan sonra ve reaksiyon sıcaklığı 120 °C'ye karıştırma hızı 1000 rpm'e ayarlanmıştır. Sıcaklık 120 °C'ye ulaştığında 1,5 g SO₄/CMK-3 ortama eklenmiştir ve 5 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Saat başı numuneler alınarak HPLC'de analiz yapılmıştır.

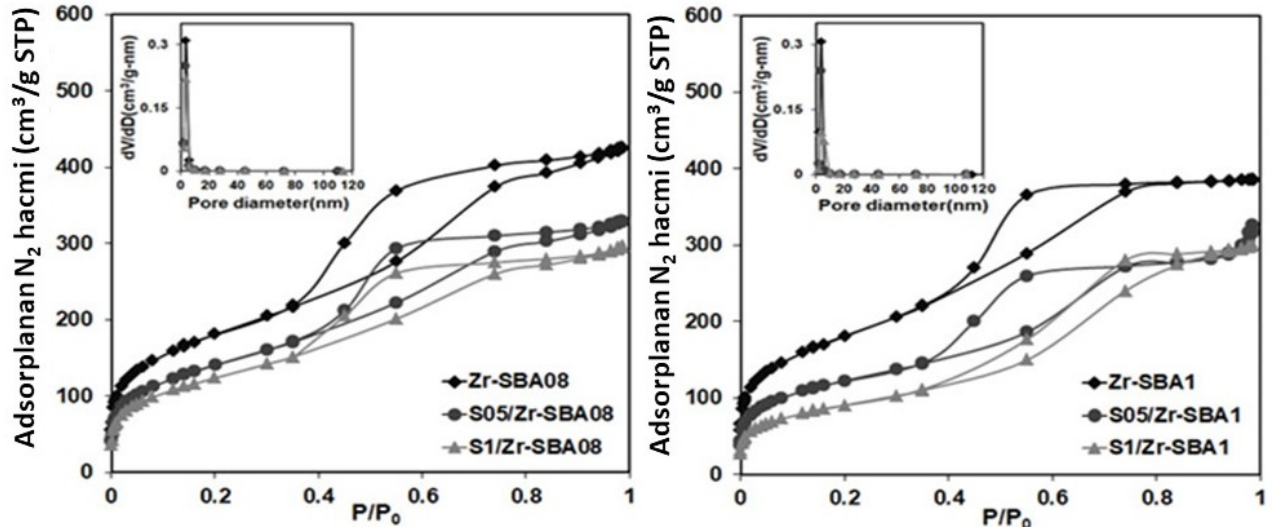
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu

4.1.1 SO₄/Zr-SBA-15 Katalizörler

Azot adsorpsiyon analizi sonuçları, dar gözenek boyutu dağılımına ve yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli SO₄/Zr-SBA-15 katalizörler sentezlendiğini göstermiştir (Şekil 4). Zr-SBA-15 bazlı katalizörler tip 4 histerizis döngüsü ve H1 (sadece Zr-SBA08 için) ve H2 histerezisli izoterm göstermiştir. H1 histerezis oldukça düzgün bir şekilde düzenlenmiş kümelenmeleri (aglomerasyon) veya küresel parçacıkları ve tekdüze silindirik geometriye sahip kanalları işaret ederken H2 histerezis ağ etkilerinin varlığını belirtmektedir. Sülfatlama işlemi sonrasında Zr-SBA-15 katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyutlarında beklendiği gibi düşüş olmuştur. Zr miktarının ve sülfatlama için kullanılan sülfirik asit konsantrasyonunun artmasıyla, yüzey alanındaki düşme daha belirgin olmuştur (Tablo 5).

Tablo 5 de katalizörlerin elemental analiz sonuçları da yer almaktadır. ICP-OES sonuçlarına göre katalizörlerde, mezogözenekli silika yapısı içerisine yüklenmesi istenen Zr miktarlarına ulaşıldığı görülmektedir (Zr/Si oranları). Ayrıca sülfatlama işlemindeki asit konsantrasyonunun artmasıyla S/Zr oranı da yükselmiştir. Bu orandaki yükselme katalizörlerin asitliklerini de etkilemektedir.



Şekil 4. SO₄/Zr-SBA-15 katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyutu dağılımları

Tablo 5. Katalizörlerin yapısal özellikleri ve asitlikleri

Katalizör	S_{BET} (m^2/g)	d_{BJH} (Å)	d_{100}^a (Å)	a_0^b (Å)	T_w^c (Å)	Zr/Si ^d	S/Zr ^d	Asitlik (mmol NH ₃ / g katalizör)	B/L ^e
Zr-SBA08	639,1	34,4	88,3	101,9	67,5	0,08	-	1,81	1,12
Zr-SBA1	554,7	37,7	88,3	101,9	64,2	0,11	-	1,97	0,84
S05/Zr-SBA08	502,8	33,2	84,9	98,0	64,8	0,10	0,95	1,92	1,27
S1/Zr-SBA08	444,8	33,1	83,3	96,2	63,1	0,09	1,42	2,10	1,18
S05/Zr-SBA1	428,7	39,0	90,1	104,0	65,0	0,12	0,86	2,20	1,12
S1/Zr-SBA1	322,5	42,6	91,9	106,2	63,6	0,11	1,53	2,42	1,97

^a Bragg denkleminde ($2d\sin\Theta = n\lambda$) hesaplanan düzlemler arası boşluk

^b Birim hücre parametresi $a_0 = 2/\sqrt{3}d_{100}$

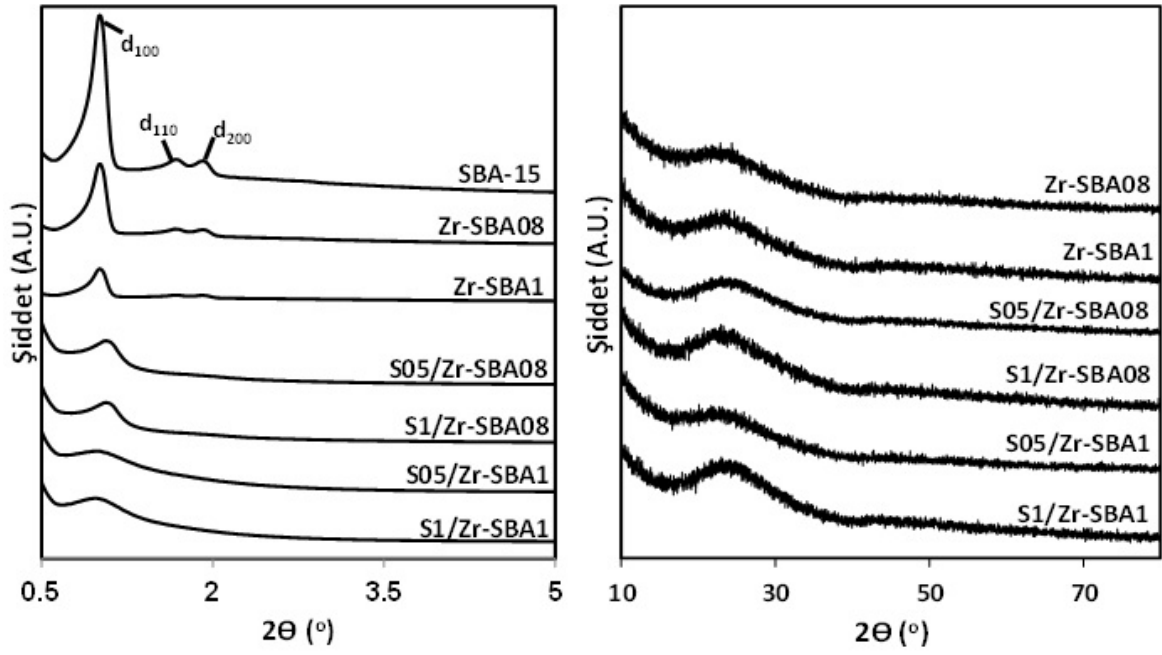
^c Gözenek duvar kalınlığı $T_w = a_0 - d_{BJH}$

^d ICP-OES sonuçlarından hesaplanan elemental analiz değerleri

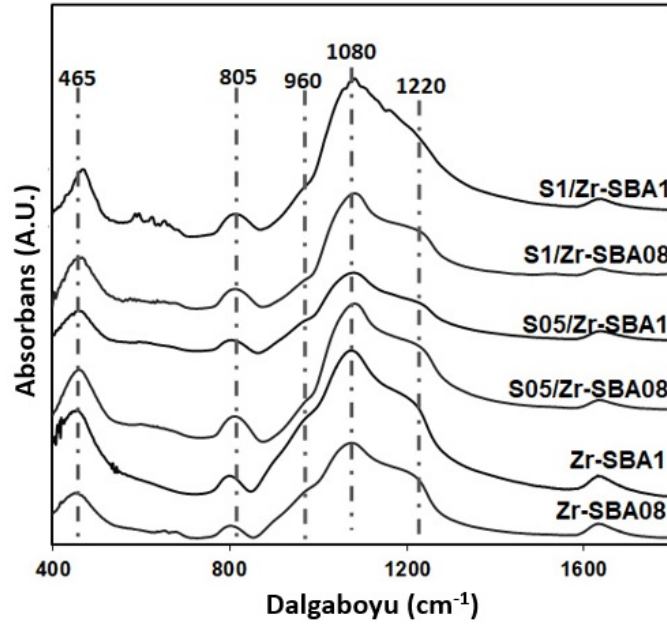
^e Pridin adsorplanan FTIR analizlerinde 1540 cm^{-1} ile 1445 cm^{-1} dalgaboylarındaki piklerin altında kalan alanların oranı

Şekil 5 katalizörlerin X-ışını kırınım modellerini göstermektedir. Karşılaştırma amacıyla SBA-15 malzemesinin de düşük açılı XRD desenine yer verilmiştir. SBA-15 malzemesinin karakteristik pikleri $0,7\text{--}2^\circ$ aralığında birçok güçlü ve iki zayıf pikten oluşmaktadır ve bunlar sırasıyla (100), (110) ve (200) düzlemlerine atfedilmektedir (Fuxiang ve ark. 2007). Bunlar, 2D altıgen varlığını gösteren karakteristik tepe noktalarıdır.

Zr katkılı SBA-15 katalizörlerin yapısal analizleri FTIR ile yapılmış ve SBA-15 ile de karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 6 da gösterilmiştir. SBA-15 spektrumunda $990\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen ve 1200 cm^{-1} de omuz yapan şiddetli titreşim piki Si-O-Si asimetric gerinimini göstermektedir. 935 cm^{-1} deki küçük pik ise Si-OH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Yapıya Zr eklenmesi ile bu iki bant genişlemekte ve birleşmektedir. Zr-SBA-15 katalizörlerde 960 cm^{-1} de Si-O-Zr titreşiminden kaynaklanan bant oluşmuştur. Bu durum zirkonyumun SBA-15 yapısına eklendiğini kanıtlamaktadır. 465 cm^{-1} ve 805 cm^{-1} de görülen diğer küçük pikler ise sırasıyla Si-O-Si titreşim ve simetric gerinime işaret etmektedir (Fuxiang ve ark. 2007).

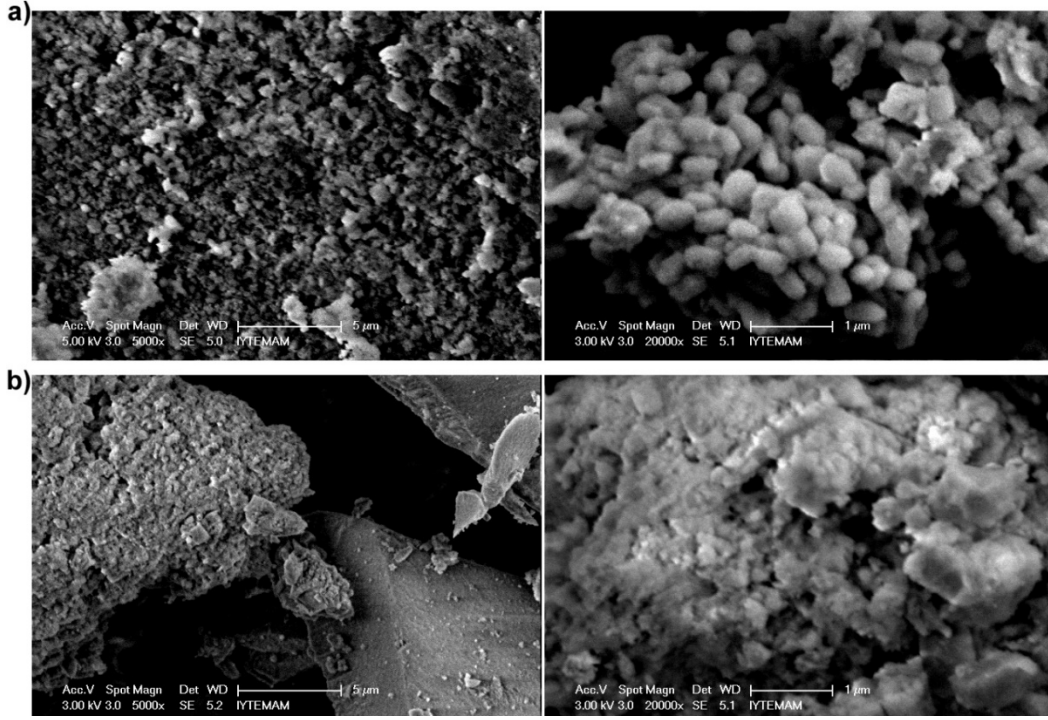


Şekil 5. $\text{SO}_4/\text{Zr-SBA-15}$ katalizörlerin XRD desenleri.



Şekil 6. $\text{SO}_4/\text{Zr-SBA-15}$ katalizörlerin FTIR spektrumları

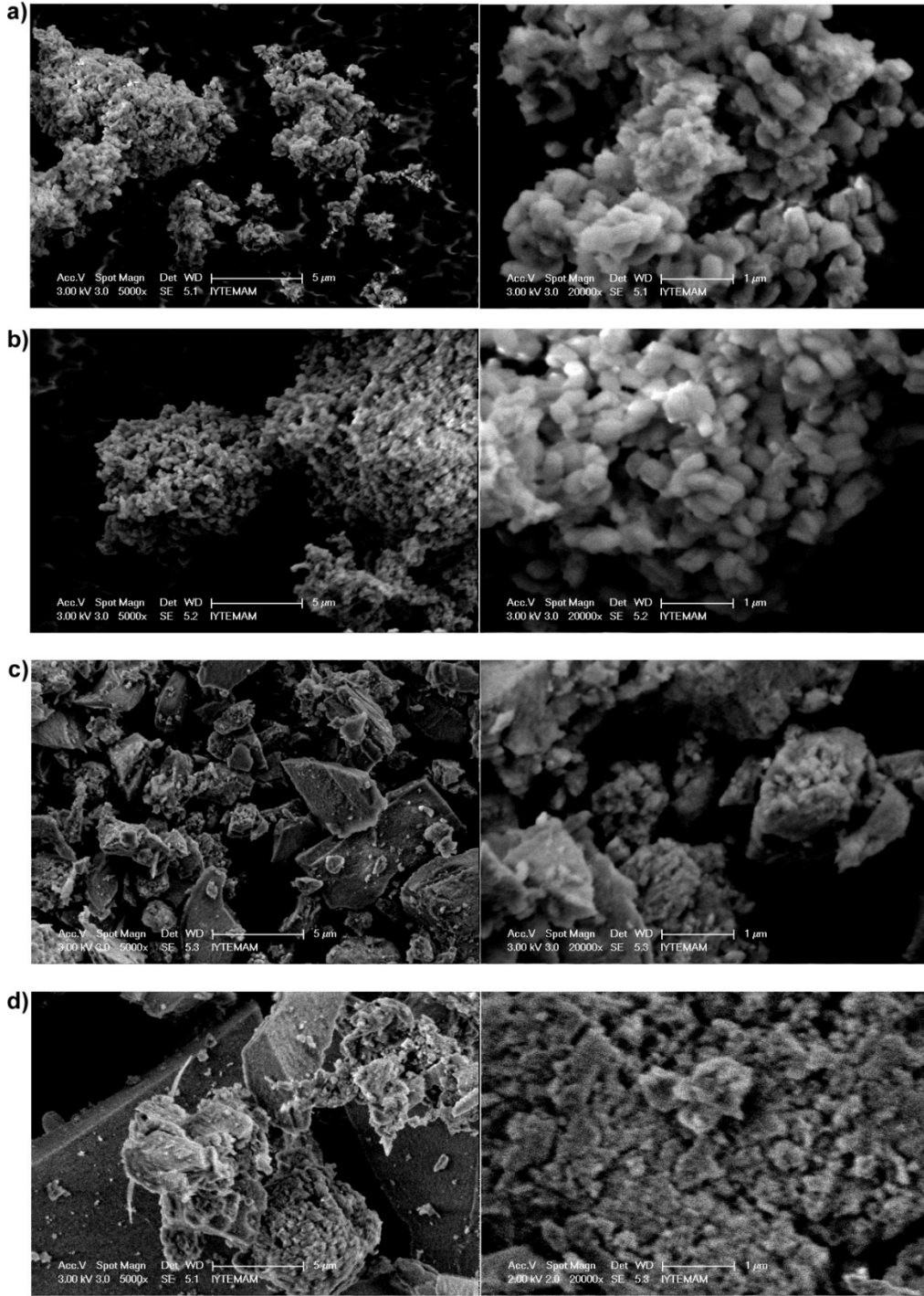
Zr katkılı SBA-15 katalizörlerin SEM mikrofotoları Şekil 7 de gösterilmiştir. Buna göre Zr-SBA08 katalizörünün buğday benzeri taneciklere sahip homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu yapı SBA-15 yapısı ile de benzerdir. Zr miktarının artması ile yapı yoğunlaşmış ve homojen tanecikler kaybolmuştur.



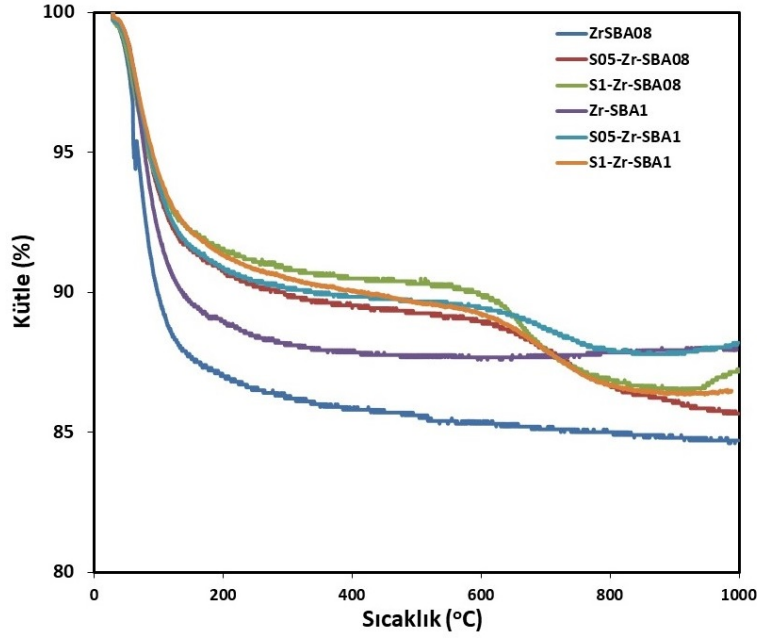
Şekil 7. (a) Zr-SBA08 ve (b) Zr-SBA1 katalizörlerin SEM mikrografikleri

Sülfatlama işleminin sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 8 de verilmiştir. İki farklı konsantrasyonda H₂SO₄ ile uygulanan sülfatlama işleminin ardından Zr-SBA08 ve Zr-SBA1 katalizörlerin yapılarında çok belirgin değişimlerin olmadığı gözlemlenmiştir. Her iki katalizör de sülfatlama işlemi öncesinde elde edilen bulgulara benzer özellikler göstermiştir.

Katalizörlerin termal gravimetrik analizinde (Şekil 9) 150 °C'ye kadar hızlı bir kütle kaybı görülmüştür. Bu kayıp, adsorbe su moleküllerinin desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Sülfatlanmış Zr-SBA-15 katalizörleri için suyun desorpsiyonun kaynaklanan bu kütle kaybının daha az olduğu saptanmıştır. Diğer bir deyişle sülfatlı katalizörlerde adsorplanan su miktarı daha az olmuştur, bunun nedeni de sülfatlama işleminin katalizörlerin hidrofobik karakterini geliştirmesidir. İkinci kütle kaybı bölgesi 150 °C – 450 °C aralığındadır. Bu sıcaklık aralığında gözlenen kütle kayıpları SBA-15'te bulunan P123 gibi organiklerin yapı ajanlarının kalıntılarının uzaklaştırılması ile açıklanmaktadır. Sülfatlanmış Zr-SBA-15 katalizörleri başka bir kütle kaybı ise 600 °C üzerinde görülen ve sülfat gruplarının bozulmasından kaynaklanan kütle kayıplarıdır. Böylece sülfatların 600 °C sıcaklığa kadar kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 8. Sülfatlı Zr-SBA08 ve Zr-SBA1 katalizörlerin SEM mikrografikleri (a)S05/Zr-SBA08, b) S1/Zr-SBA08, c)S05/Zr-SBA1, d) S1/Zr-SBA1)



Şekil 9. SO₄/Zr-SBA-15 katalizörlerin TGA profilleri

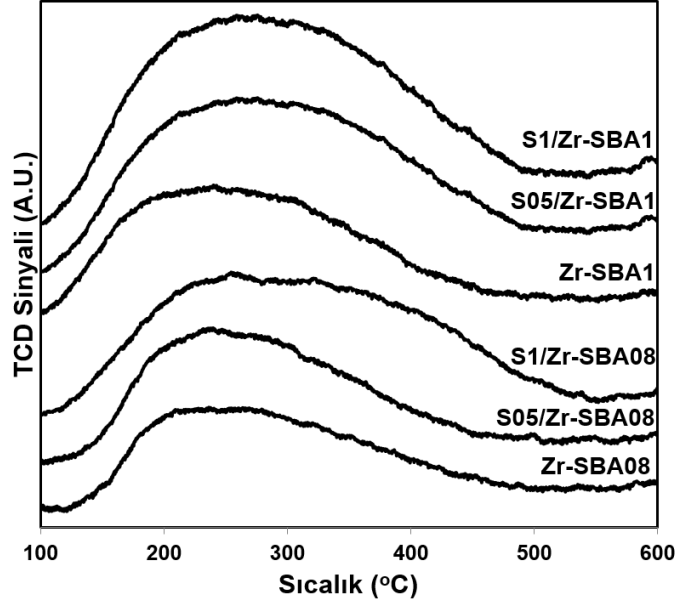
Katalizörlerin asitliklerinin NH₃-TPD analiz sonuçları Şekil 10 da verilmiştir. Tüm katalizörlerde 120 - 550 °C arasında geniş bir TCD piki gözlemlenmiştir. Bu, tüm katalizörlerin zayıf, orta ve güçlü asit merkezlerine sahip olduklarını göstermektedir. Bu profiller ile hesaplanan toplam asitlik değerleri Tablo 5 de verilmiştir. Zr-SBA-15 katalizörlerinin asitliği Zr ilavesi ve sülfatlama ile arttığı belirlenmiştir.

Katalizörlerin asit bölgesinin türü (Lewis ve Brønsted asit merkezleri) pridin adsorplanan katalizörlerin FTIR spektrumları ile belirlenmiştir (Şekil 11). Burada 1445 cm⁻¹ deki pik Lewis asit merkezleri üzerindeki pridin koordinasyonunu, 1540 cm⁻¹ deki pik ise Brønsted asit merkezlerine bağlı pridinyum iyonunu göstermektedir. 1495 cm⁻¹ deki pik ise hem Lewis hem de Brønsted asit bölgeleriyle ilişkilidir. Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin oranı ilgili piklerin alanlarının oranı ile hesaplanmış ve Tablo 5 de verilmiştir. Sadece S1/Zr-SBA15 katalizörünün B/L oranında sülfatlama ile önemli bir artış olmuştur.

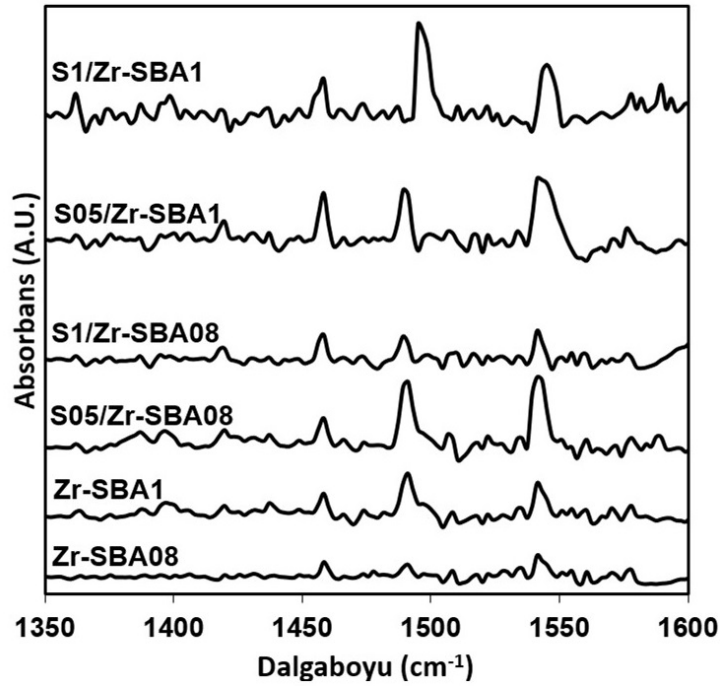
4.1.2 SO₄/La-TiO₂-SiO₂ Katalizörleri

La miktarının La-TiO₂-SiO₂ katalizörlerinin özelliklerine ve sülfatlaşma performansına etkisi incelenmiştir. Şekil 12, SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Örnekler, dar yarık benzeri gözeneklere sahip mezogözenekli yapıyı, mezogözenekli silikadan oluşan duvarlarla düzensiz şekilli iç boşlukları gösteren dar H4

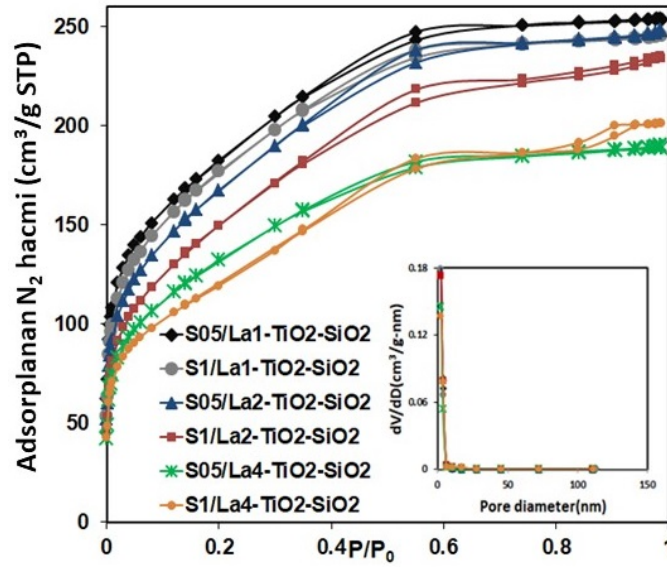
histerezis döngülerine sahip tip IV izoterm sergilemiştir (Ren ve ark., 2008 ve Pabon ve ark., 2004). Katalizörlerin gözenek boyutu 2 nm'nin üzerindedir (Tablo 6). La içeriği, katalizörlerin gözenek hacminde bir azalmaya neden olurken gözenek boyutunu etkilememiştir. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ yapısına La ilavesi ve daha fazla sülfat yüklemesi ile yüzey alanı da azalmıştır.



Şekil 10. $\text{SO}_4/\text{Zr-SBA-15}$ katalizörlerin NH_3 -TPD profilleri



Şekil 11. Pridin adsorbe edilmiş $\text{SO}_4/\text{Zr-SBA-15}$ katalizörlerin FTIR spektrumları.



Şekil 12. $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyutu dağılımları

Element analizi, katalizörlere yüklenen S miktarının La miktarı ile önemli ölçüde arttığını ortaya koydu (Tablo 6). La ilavesi, sülfat grupları ile katalizör yüzeyi arasındaki etkileşimi arttırdı. $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ile sülfatlanmış üç katalizör arasında en yüksek S içeriği (ağırlıkça % 1,3), en yüksek La miktarına ($\text{S1/La4-TiO}_2\text{-SiO}_2$) sahip katalizörde elde edildi. Katalizörlerin asitlikleri doğrudan S yüklemesinin miktarı ile ilişkili olduğundan, katalizörün asitliği de La katılmasıyla artırıldı.

Amorf SiO_2 yapısına atfedilen XRD desenlerinde (Şekil 13) Ti türleriyle ilgili kırınım noktaları gözlenmedi. Bunun nedeni, silika matrisinde izole edilmiş Ti^{4+} türlerinin homojen dağılımı olabilir (Ren ve ark., 2008).

Si-O-Ti bağlarının oluşumu FTIR spektroskopisi kullanılarak belirlendi (Şekil 14). 1100 cm^{-1} , 797 cm^{-1} ve 465 cm^{-1} 'deki zirveler sırasıyla Si-O-Si simetrik germe titreşimlerine, asimetrik gerilme titreşimlerine ve bükülmelere atanmıştır. 960 cm^{-1} 'deki bant Ti-O-Si bağına yorumlanmıştır (Ren ve ark., 2008, Navarrete ve ark., 1996 ve Clercq ve ark., 2018).

TGA eğrisi (Şekil 15), dış yüzeyden su uzaklaştırılması nedeniyle 150 °C 'ye kadar % 10 ile % 15 arasında bir ağırlık kaybı göstermiştir. İkinci önemli ağırlık kaybı (yaklaşık % 5) 450 °C 'den sonra gözlemlendi. Bu, sülfatların bozunmasına ve yapısal hidroksillerin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bu aşamada Si-O-Ti bağları kırılır ve Ti-O-Ti yapısal bağlarının oluşumuna yol açar, ancak ağırlık kaybıyla hiçbir ilişkisi yoktur. Titanyum merkezleri, 500 °C 'ye kadar olan sıcaklıklarda kalsinasyondan sonra -OH terminal grupları

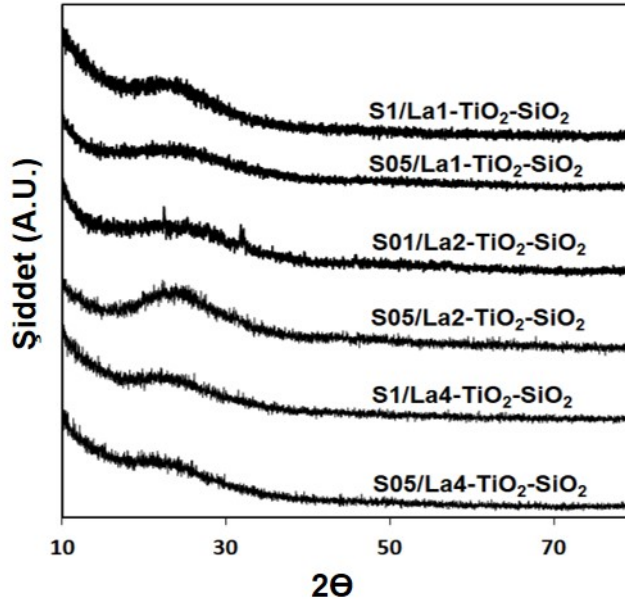
ile ilişkilendirilmiştir, ancak 750 °C'de kalsinasyondan sonra azalma veya tamamen ayrılma gözlenmiştir (Ren ve ark. 2008).

Tablo 6. SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörlerinin özellikleri.

Katalizör	S_{BET} (m²/g)	d_{BJH} (Å)	Vp* (cm ³ / g)	Ti (wt%)	La (wt%)	S (wt%)	Asitlik (mmol NH₃/ g katalizör)	B/L*
S05/La1-TiO ₂ -SiO ₂	635,2	26,0	0,39	10,4	0,8	0,4	0,9	1,2
S1/La1-TiO ₂ -SiO ₂	618,0	26,0	0,33	10,8	0,7	0,7	1,1	1,4
S05/La2-TiO ₂ -SiO ₂	594,5	26,7	0,24	11,2	2,2	0,5	1,1	1,6
S1/La2-TiO ₂ -SiO ₂	537,3	27,6	0,19	11,2	2,7	0,9	1,2	1,5
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	320,8	23,5	0,13	12,5	4,9	0,7	1,4	1,4
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	261,2	21,3	0,11	13,4	5,0	1,3	1,5	1,7

* Vp, BJH desorpsiyon gözenek hacmidir.

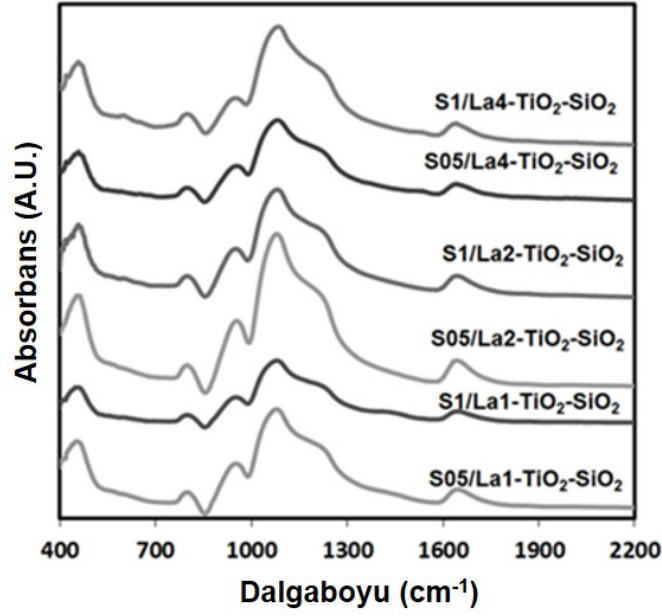
* 1540 cm⁻¹ ila 1445 cm⁻¹'deki pik alanların oranıdır.



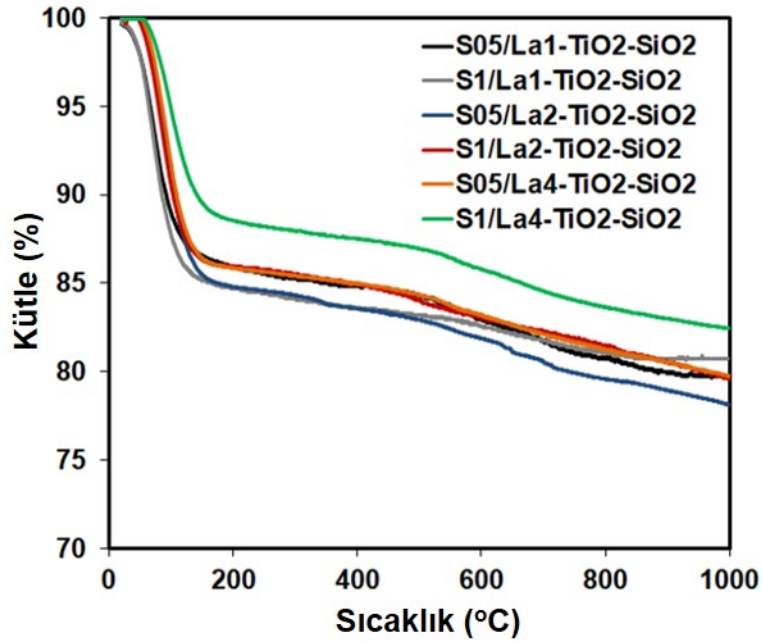
Şekil 13. SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörlerinin XRD modelleri

NH₃-TPD testleri katalizörlerin 200 ve 550 °C arasında tek bir geniş tepe ile orta düzeyde asit bölgelerine (Şekil 16) sahip olduğunu göstermiştir. Toplam asitlik ve hem sülfatlama performansı La miktarı ile artmıştır. En yüksek La ve S içeriğine sahip S1/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörü en yüksek toplam asitliğe (1,5 mmol NH₃/g kat) sahip olduğu

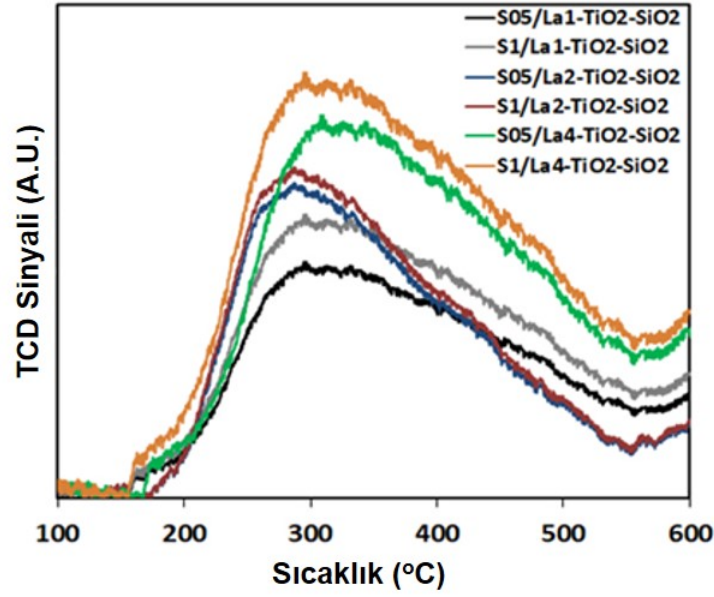
belirlenmiştir. La miktarı azaldıkça, toplam asitlik de aynı H_2SO_4 konsantrasyonu için azalmıştır.



Şekil 14. $SO_4/La-TiO_2-SiO_2$ katalizörlerinin FTIR spektrumları



Şekil 15. $SO_4/La-TiO_2-SiO_2$ katalizörlerinin TGA profilleri

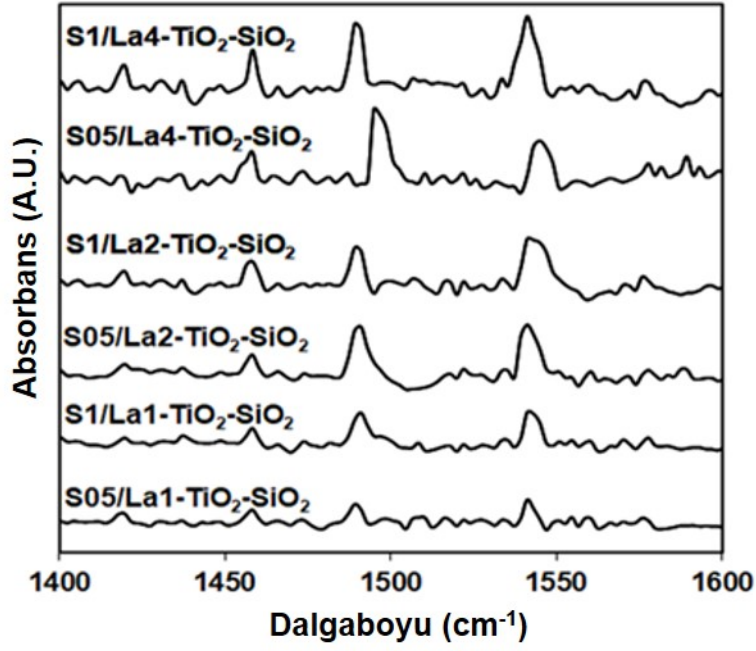


Şekil 16. $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörlerinin NH_3 -TPD profilleri.

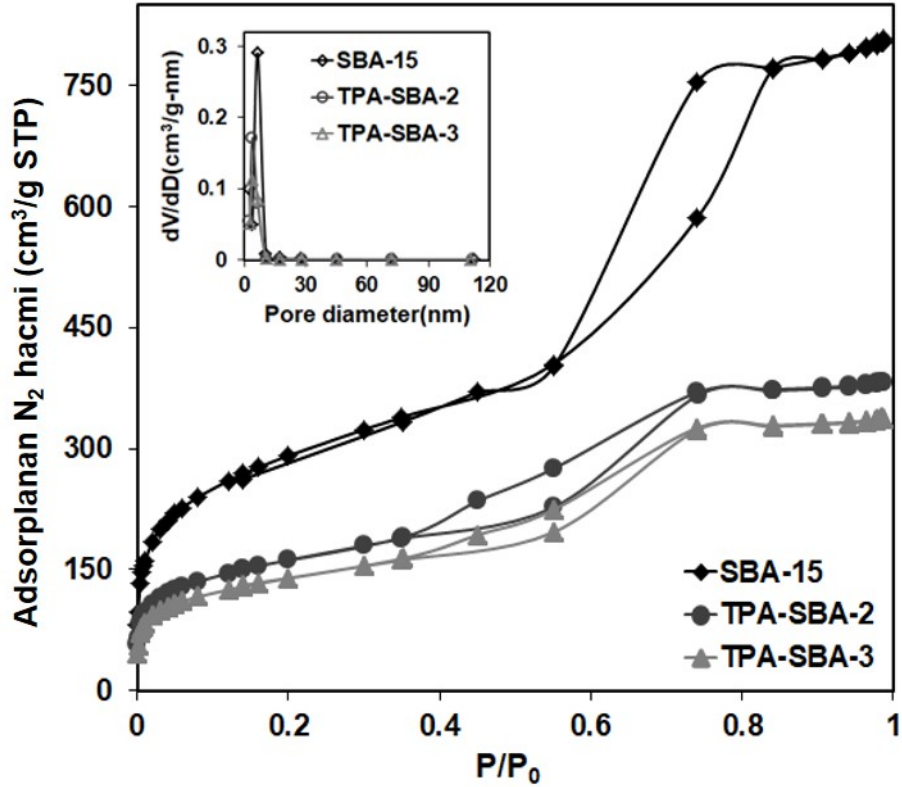
Katalizörlerin asit merkezi tipi, pridin adsorpsiyonu ile belirlenmiştir (Şekil 17). Tüm katalizörlerin 1455, 1490 ve 1540 cm^{-1} 'de üç önemli zirveye sahip olduğu gözlemlendi. 1455 cm^{-1} 'deki zirve, Lewis asidi merkezine kemisorbe olmuş pridin titreşimine aittir. 1540 cm^{-1} 'deki tepe, Brønsted koordineli pridin titreşimine karşılık gelir. 1490 cm^{-1} 'deki bant, hem Lewis hem de Brønsted asit merkezlerinin varlığına işaret etmektedir (Mutlu ve ark., 2020 ve Ren ve ark., 2008). Hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerinin alanları La içeriği ile artarken, Brønsted asit bölgelerinin alanı beklediği gibi daha fazla S miktarı ile arttı. Brønsted asit merkezlerinin Lewis asit merkezlerine (B/L) oranı, Brønsted (1515 - 1565 cm^{-1} arasında) ve Lewis asit merkezleri (1420 - 1470 cm^{-1} arasında) altındaki alanlar kullanılarak hesaplandı (Tablo 6) (Rajagopal ve ark., 1995). En yüksek B/L oranı (1,7), aynı zamanda en yüksek toplam asitliğe sahip olan S1/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörü için gözlemlenmiştir.

4.1.3 TPA-SBA-15 Katalizörleri

İyi yapılandırılmış TPA-SBA-15 malzemeleri yüksek yüzey alanı ve mezogözenekli yapı ile sentezlenmiştir (Tablo 7 ve Şekil 18). SBA-15 malzemesinin sonuçları da karşılaştırma amacıyla verilmiştir. TPA'nın SBA-15'e dahil edilmesi ile yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmi azalmıştır. TPA miktarındaki artış, daha düşük bir yüzey alanı, daha küçük gözenek boyutu ve hacmi ile sonuçlanmıştır. TPA-SBA-15 katalizörleri için plaka benzeri partiküllerin sert olmayan kümeleri gösteren H3 tipi histerezis döngüleri gözlemlenmiştir.



Şekil 17. Pridin adsorbe edilmiş $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörlerinin FTIR spektrumları



Şekil 18. TPA-SBA-15 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları

Tablo 7. TPA-SBA-15 katalizörlerinin özellikleri

Katalizör	S_{BET} (m^2/g)	d_{BJH} (Å)	Vp^* (cm^3/g)	d_{100}^a (Å)	T_w^b (Å)	P/Si^c	W/Si^c	Asitlik ($mmol NH_3$ / g katalizör)	B/L^d
SBA-15	1009,3	49,5	1,31	88,3	57,2	-	-	-	-
TPA-SBA-2	557,9	42,6	0,64	81,7	53,9	0,002	0,02	1,71	2,05
TPA-SBA-3	497,2	40,4	0,56	80,2	50,2	0,003	0,03	1,81	2,07

* Vp , BJH desorpsiyon gözenek hacmidir.

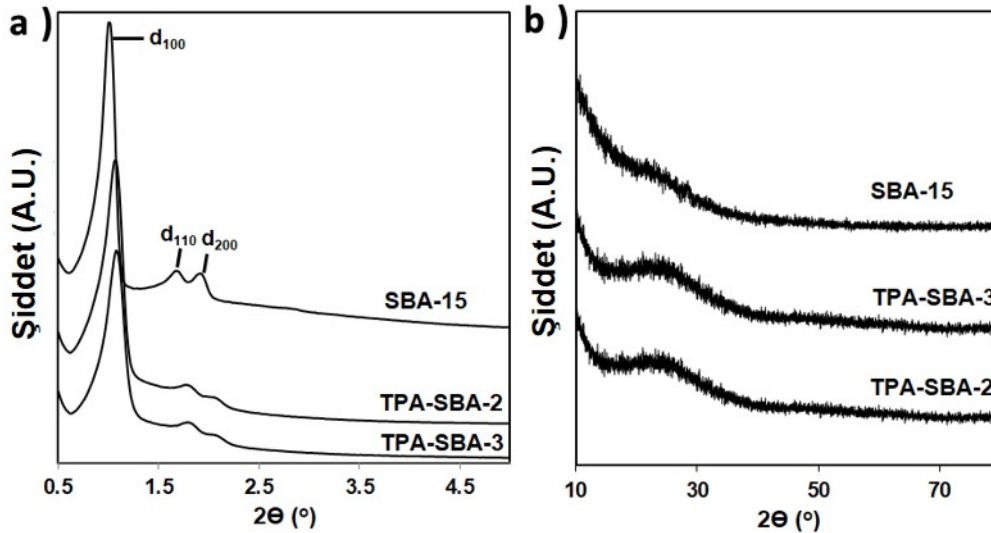
^a Düzlemler arası aralık (Bragg denklemi).

^b Gözenek duvar kalınlığı $T_w = a_0 - d_{BJH}$ burada a_0 birim hücre parametresidir $a_0 = 2/\sqrt{3}d_{100}$.

^c ICP-OES ile tespit edilen molar oran.

^d 1540 cm^{-1} ila 1445 cm^{-1} 'deki pik alanların oranı.

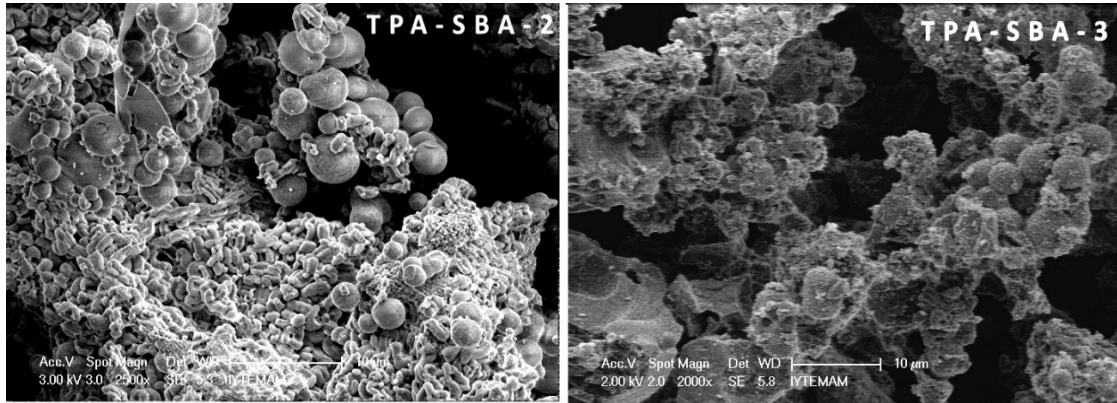
Katalizörlerin XRD desenleri (Şekil 19), SBA-15'in (100), (110) ve (200) düzlemlerine atfedilen 2D altıgen kafes yapısının karakteristik zirveleri olan güçlü ve iki zayıf kırınım tepesine sahip olduğunu göstermiştir (Fuxiang ve ark., 2007). Bu üç kırınım zirvesi, SBA-15 yapısının korunduğunu kanıtlayan TPA-SBA-15 katalizörleri için de gözlenmiştir. SBA-15 ile karşılaştırıldığında, TPA-SBA-15 daha küçük gözeneklere ve daha ince gözenek duvarlarına sahip olduğu bulunmuştur (Tablo 7). Ayrıca, elementel analizden, istenen TPA miktarlarının başarıyla dahil edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 19. TPA-SBA-15 katalizörlerinin XRD modelleri

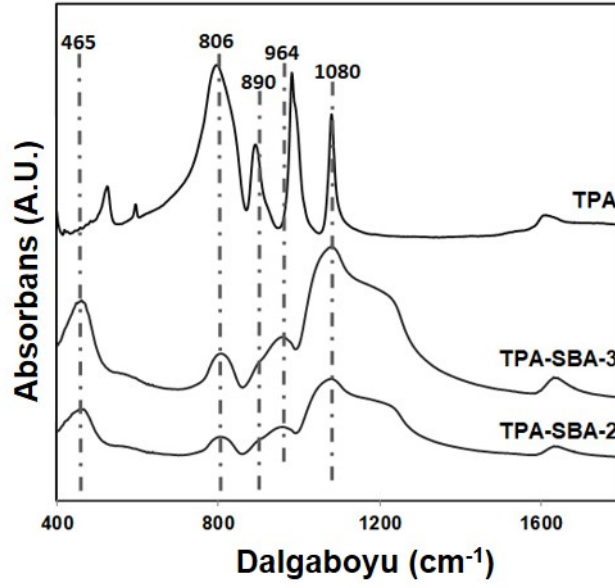
Katalizörlerin SEM görüntüleri (Şekil 20), her iki katalizörün de 1 µm boyutunda buğday benzeri SBA-15 yapısına ve Keggin iyon yapılarını temsil eden 1-5 µm boyutunda küre benzeri parçacıklara sahip olduğunu gösterdi. Bu çalışmada TPA ilavesi silis kaynağı ilavesinden önce yapılmıştır. Bu nedenle teorik olarak, TPA anyonlarının çoğunun mezogözenekli şablon (P123) arasında sıkışması ve silika duvarların daha sonra üzerlerinde oluşması bekleniyordu. SEM görüntüleri, teorik beklentilerin karşılandığını ve buğday benzeri silika partikülleri arasında küresel TPA kristallerinin gözlemlendiğini göstermiştir (Hoo ve ark., 2014).

Katalizörlerin FTIR spektrumları Şekil 21 de verilmiştir ve saf TPA ile karşılaştırılmıştır. Keggin iyon yapısının IR pikleri 800 ve 890 cm^{-1} (W-O-W), 980 cm^{-1} (terminal W = O) ve 1080 cm^{-1} (merkezi tetrahedronda P-O) TPA'nın spektrumlarında gözlenmiştir. TPA-SBA-15 katalizörlerinde, bağ enerjilerindeki değişikliği gösteren dalga sayılarında küçük bir kayma görülmüştür. Bu bulgular, TPA'nın Keggin anyon yapısının korunduğunu göstermektedir (Sheng ve ark., 2014).

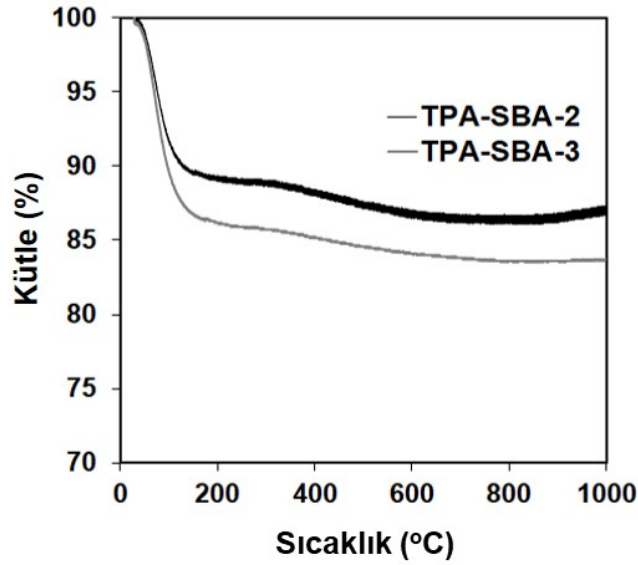


Şekil 20. TPA-SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntüleri

Katalizörlerin termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 22 de verilmiştir. 150 °C'ye kadar olan ağırlık kaybı su desorpsiyonu ile ilişkilendirilmiştir. Keggin iyon yapısını oluşturmak için TPA'nın kristalizasyonu sırasında su uzaklaştırılmasına karşılık gelen 150 - 250 °C arasında hafif bir ağırlık kaybı (% 1-1,5) gözlenmiştir. 300 ila 600 °C arasındaki ağırlık kaybı (yaklaşık %3), SBA-15 mezogözenekleri içindeki TPA moleküllerinde bulunan su kaybına bağlanmıştır. Ek olarak, 600 °C'nin üzerindeki ağırlık kaybına TPA'nın ayrışması neden olabilir (Brahmkhatri ve ark., 2011 ve Hoo ve ark., 2014).

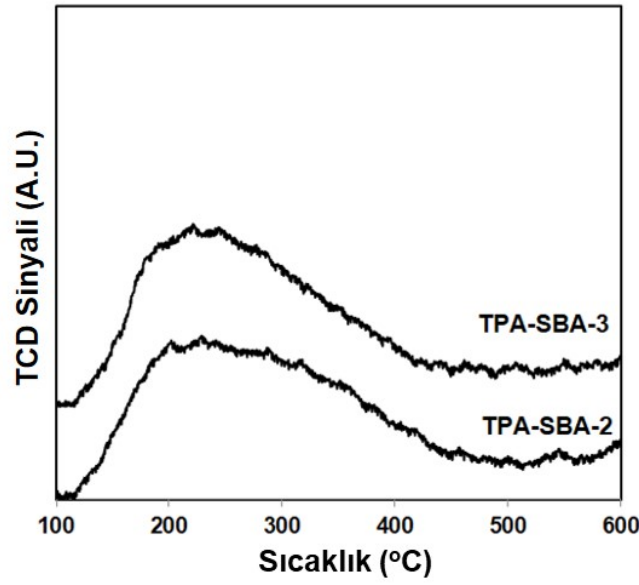


Şekil 21. TPA-SBA-15 katalizörlerinin FTIR spektrumları

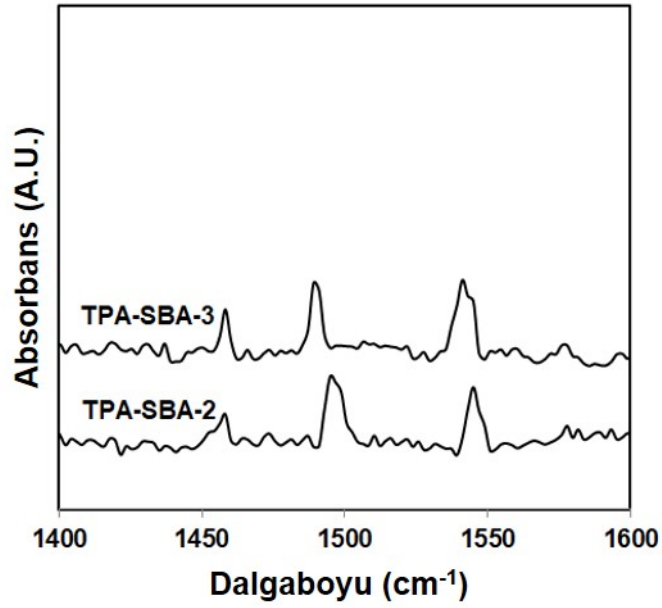


Şekil 22. TPA-SBA-15 katalizörlerinin TGA profilleri

NH_3 -TPD profilleri (Şekil 23), TPA-SBA-15 katalizörlerinin hem orta hem de güçlü asit merkezlerine sahip olduğunu gösterdi. Toplam asitlikler pik alanından belirlenmiştir (Tablo 7). Katalizörlerin asitliği, daha yüksek TPA yüklemesi ile değişmemiştir. Katalizörlerin asit merkezi tipi de araştırıldı (Şekil 24). Katalizörler hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerine sahip olduğu belirlenmiştir. Brønsted asit merkezlerinin Lewis asit merkezlerine oranı (B/L) da farklı TPA miktarları için sabit kalmıştır (Tablo 7).



Şekil 23. TPA-SBA-15 katalizörlerinin NH₃-TPD profilleri



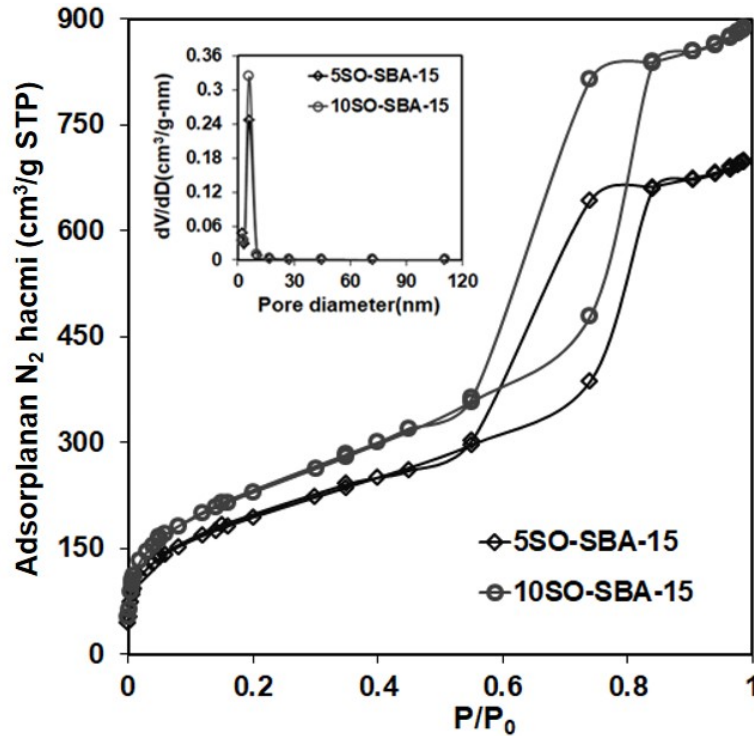
Şekil 24. Pridin adsorbe edilmiş TPA-SBA-15 katalizörlerinin FTIR spektrumları

4.1.4 Propil- SO₃-SBA-15 Katalizörleri

Propil-SO₃-SBA-15 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları Şekil 25 de gösterilmektedir. Farklı sülfon grubu içeriklerine sahip her iki katalizör, tip 4 izoterm ve H1 histeresis döngüsü ile mezogözenekli yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Bu da düzenli yapının ve iyi şekilde oluşmuş silindirik gözenek kanallarının varlığını

göstermiştir. Yüzey alanı, gözenek boyutu, asitlikler ve element analizi sonuçları Tablo 8 de listelenmiştir. Yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi organosülfonik asit miktarı ile artmıştır. Gözenek boyutu 48,8 ile 50,2 Å arasında değişmiştir. Gözenek büyüdükçe Si duvarlarının kalınlığı, T_w , (Tablo 8 de) azalmıştır. Kükürt içeriği ve asitliği, merkaptopropil-trimetoksisilan (MPTMS) miktarı ile artmıştır.

Katalizörlerin XRD desenleri Şekil 26 da verilmiştir. Altıgen mezogözenekli SBA-15 yapısının üç karakteristik zirvesi, yoğunluklarda önemli bir azalma olmaksızın propil- SO_3^- -SBA-15 katalizörleri için fark edilebilir. 5-80° aralığında pik gözlenmemiştir.



Şekil 25. Propil- SO_3^- -SBA-15 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları

Tablo 8. Propil- SO_3^- -SBA-15 katalizörlerinin özellikleri

Katalizör	S_{BET} (m^2/g)	d_{BJH} (Å)	V_p^* (cm^3/g)	d_{100}^a (Å)	T_w^b (Å)	S/S^c	Asitlik (mmol NH_3 / g katalizör)	B/L^c
5SO-SBA-15	702,4	48,8	1,07	88,3	53,2	0,016	0,502	1,48
10SO-SBA-15	827,6	50,2	1,36	81,7	44,3	0,036	0,698	1,94

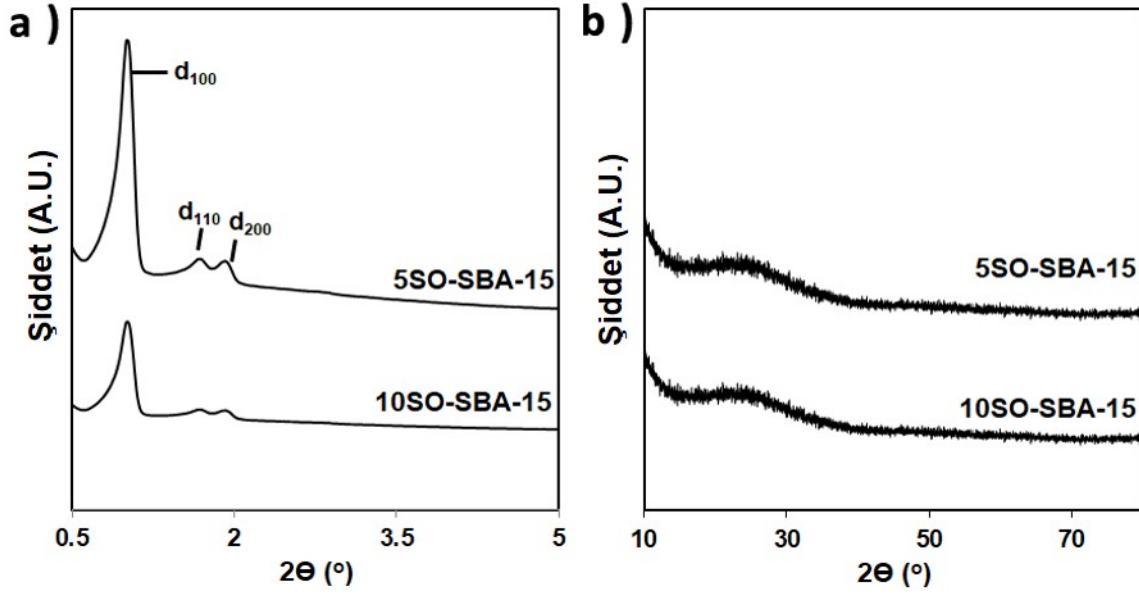
* V_p , BJH desorpsiyon gözenek hacmidir.

^a Düzlemler arası aralık (Bragg denklemi).

^b Gözenek duvar kalınlığı $T_w = a_0 - d_{BJH}$ burada a_0 birim hücre parametresidir $a_0 = 2/\sqrt{3}d_{100}$.

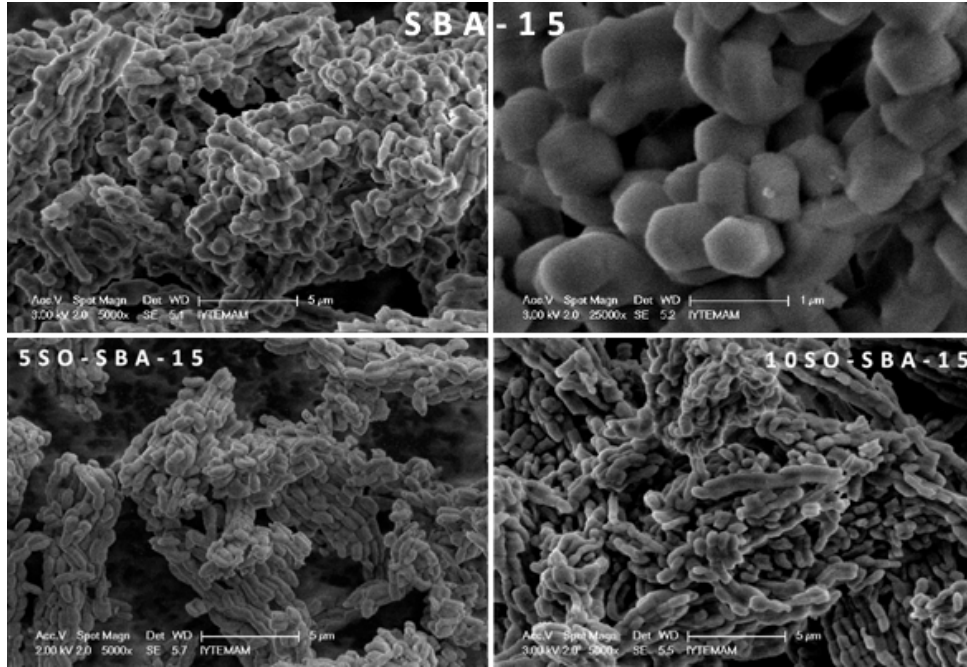
^c ICP-OES ile tespit edilen molar oran.

^d 1540 cm^{-1} ile 1445 cm^{-1} 'deki pik alanlarının oranı.



Şekil 26. Propil- SO₃-SBA-15 katalizörlerinin XRD modelleri

Katalizörlerin sıralı mezogözenekli yapısı SEM görüntülerinden gözlemlenebilir (Şekil 27). Katalizörler boyutu 1 nm civarında olan saf SBA-15'e benzer buğday benzeri parçacıklara sahiptir.

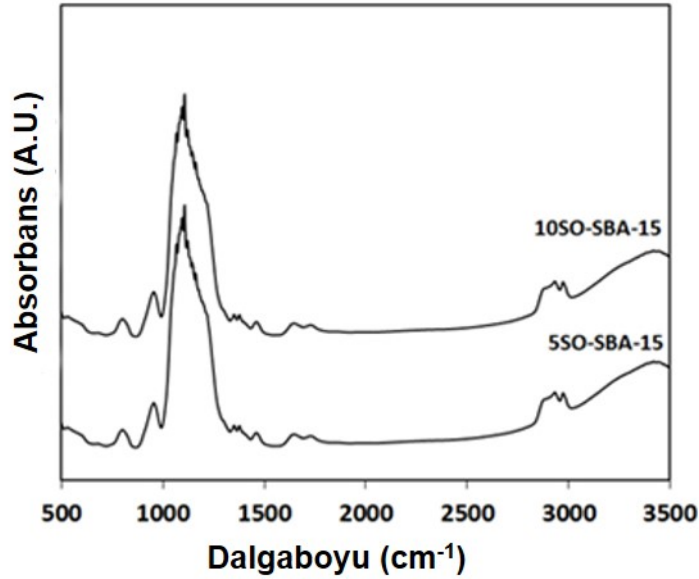


Şekil 27. SBA-15 ve propil-SO₃-SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntüleri

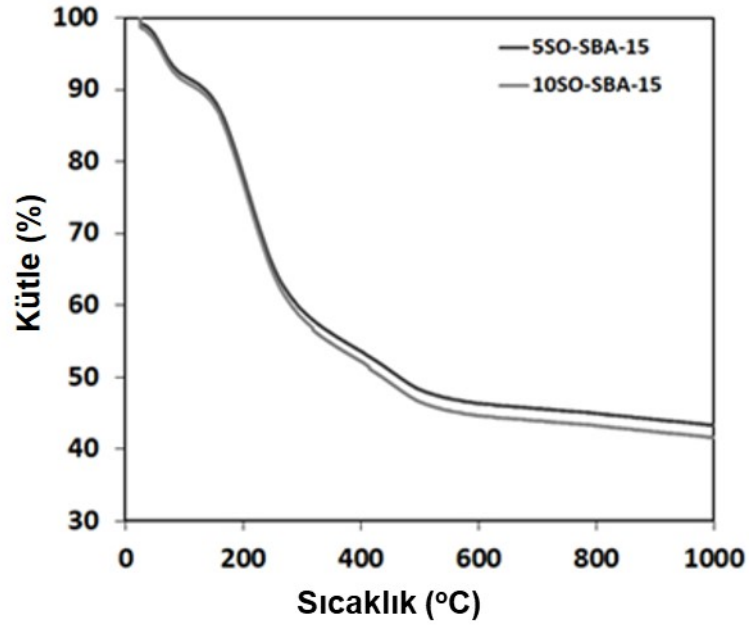
Propil- SO₃-SBA-15 katalizörlerinin FTIR spektrumları Şekil 28 de verilmiştir. Burada 2900 cm⁻¹'de gözlenen tepe noktaları, C-H bağındaki güçlü titreşimlerden kaynaklanmaktadır ve propilenden gelmektedir (Margolese ve ark., 2000 ve Yang ve ark., 2005).

Propil-SO₃-SBA-15 katalizörlerinin TGA grafiklerinde ağırlık kayıpları Şekil 29 da gösterilmektedir. Bunlar üç bölümde incelenebilir. 150 °C'ye kadar olan ağırlık kaybı, dış yüzey suyu giderilmesine (yaklaşık %10) bağlanmıştır. 150 ve 350 °C (yaklaşık %35) arasındaki ağırlık kaybı, yüzey aktif maddeleri uzaklaştırmak için etanol ekstraksiyonu sırasında yüzeyde adsorbe edilen tortusal yüzey aktif maddeler ve etoksi grupları ile açıklanabilir. SBA-15 yapısına bağlı sülfonik asit gruplarının ayrışması, 350 °C'nin üzerinde ağırlık kayıpları ile sonuçlanmıştır (Melero ve ark., 2010).

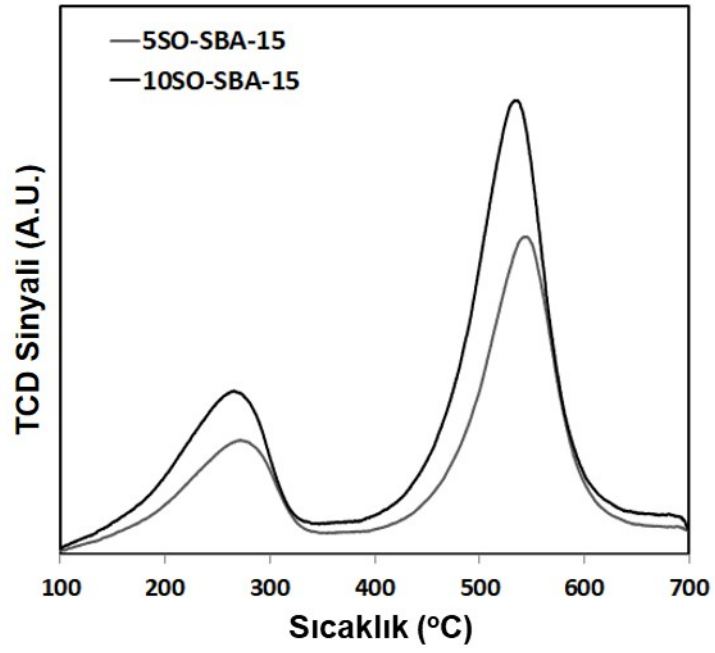
Propil-SO₃-SBA-15 katalizörlerinin asitlikleri NH₃-TPD analizi ile belirlenmiş ve ortaya çıkan profiller Şekil 30 da verilmiştir. Katalizörler orta ve güçlü asit merkezlerine sahiptir. Daha yüksek sülfon yüklemesi, katalizörlerin asitliğini önemli ölçüde değiştirmemiştir (Tablo 8). Katalizörler hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerine sahiptir. Brønsted asit merkezlerin miktarı, organosülfonik asit miktarı ile artmıştır (Şekil 31 ve Tablo 8).



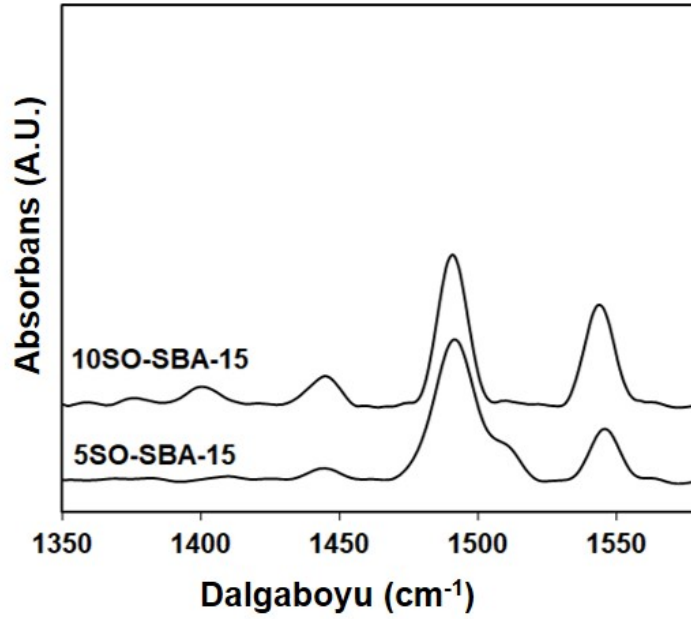
Şekil 28. Propil- SO₃-SBA-15 katalizörlerinin FTIR spektrumları



Şekil 29. Propil- SO₃-SBA-15 katalizörlerinin TGA profilleri



Şekil 30. Propil-SO₃-SBA-15 katalizörlerinin NH₃-TPD profilleri



Şekil 31. Pridin adsorbe edilmiş propil-SO₃-SBA-15 katalizörlerinin FTIR spektrumları

4.1.5 SO₄/CMK-3 Katalizörleri

Mezogözenekli karbon katalizörleri, Şekil 32 de gösterildiği gibi silindirik gözenek geometrisini ve yüksek gözenek boyutu tekdüzeliğini gösteren dar H1 histerezis döngülerine sahip tip IV izotermelere sahiptir. Karbonizasyon, SBA-15 malzemesinin yüzey alanında ve gözenek boyutunda önemli bir azalma ile sonuçlanmıştır (Tablo 9). Mezogözenekli karbon malzemelerin gözenek boyutları 3 nm'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. (Tablo 9). Sülfasyon, yüzey alanında ve gözenek hacminde hafif bir azalmaya neden olmuştur.

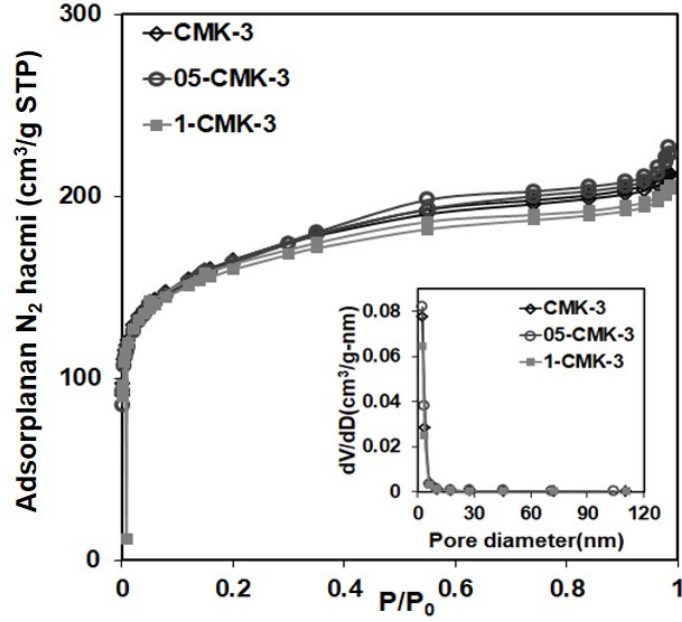
Tablo 9. SO₄/CMK-3 katalizörlerinin özellikleri

* V _p , BJH	Katalizör	S _{BET} (m ² /g)	d _{BJH} (Å)	V _p * (cm ³ /g)	Asitlik (mmol NH ₃ / g katalizör)	B/L ^b
	SBA-15	1009,3	49,5	1,31	-	-
	CMK-3	533,4	31,1	0,17	-	-
	05-CMK-3	533,0	33,7	0,20	1,12	2,02
	1-CMK-3	513,1	32,7	0,15	1,01	1,38

desorpsiyon gözenek hacmidir.

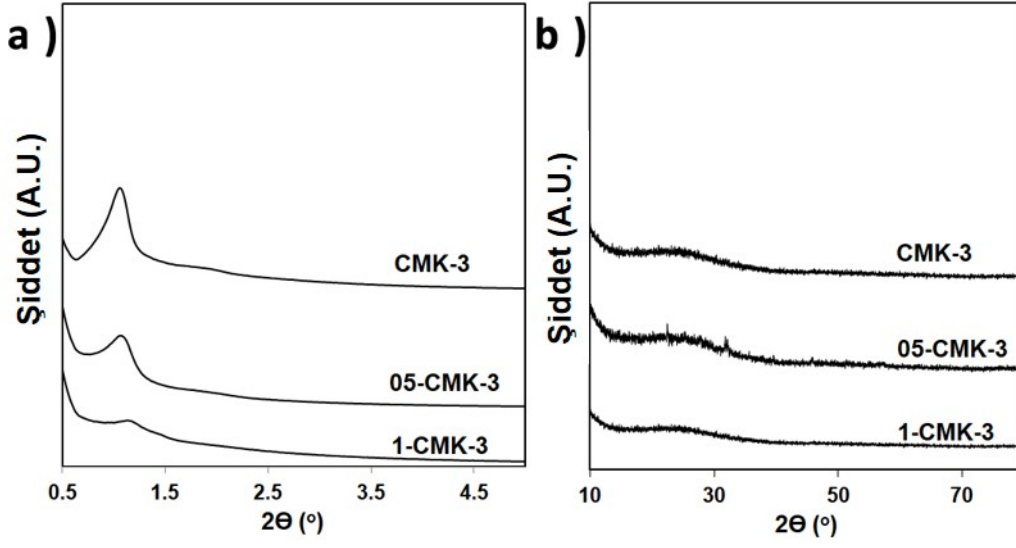
^a Düzlemler arası aralık (Bragg denklemi).

^b 1540 cm⁻¹ ila 1445 cm⁻¹'deki pik alanların oranı.



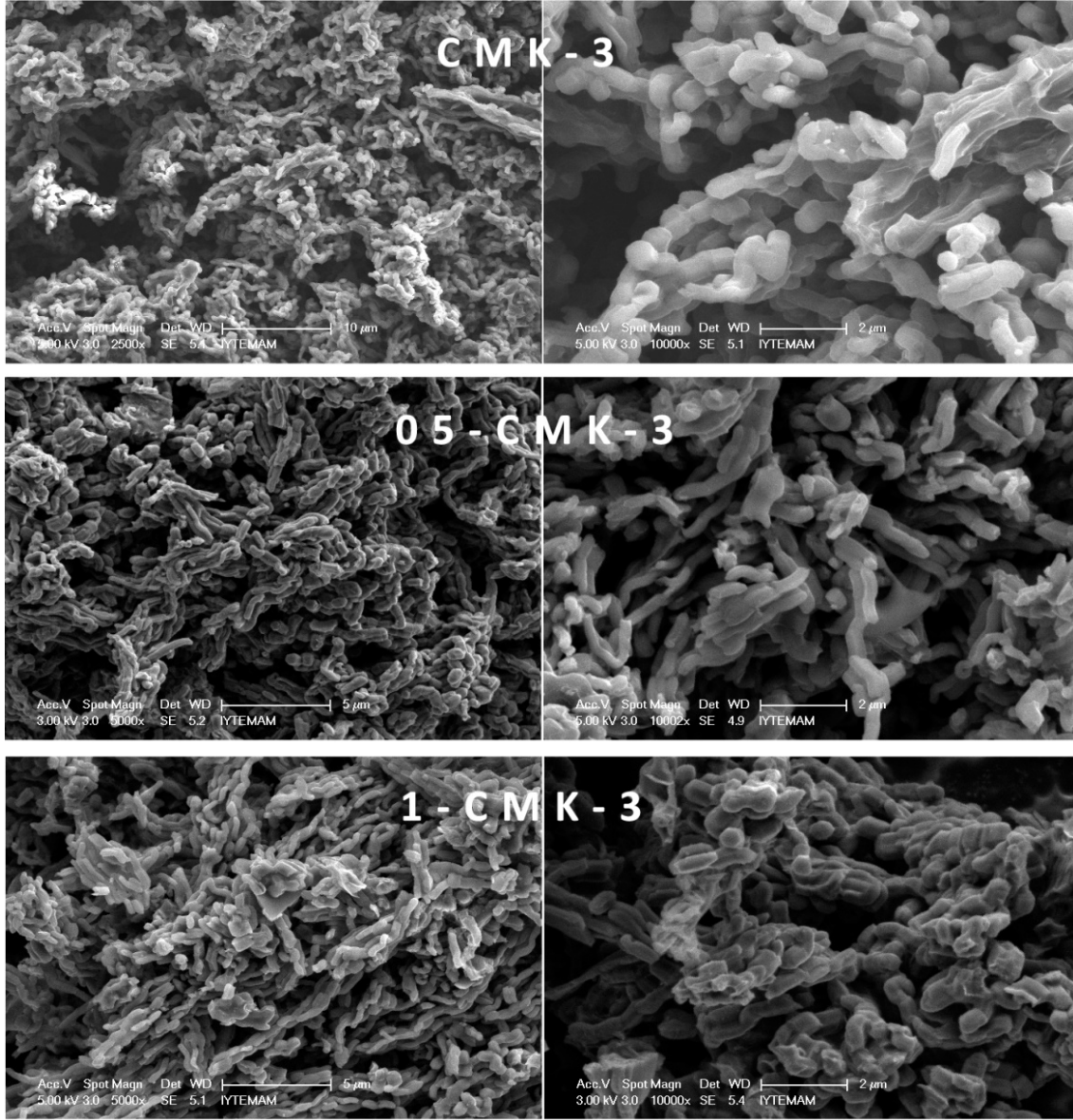
Şekil 32. SO₄/CMK-3 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyutu dağılımları

Mezogözenekli karbon katalizörlerin XRD kırınımı desenleri (Şekil 33), CMK-3 için (100) düzlemini temsil eden yoğun bir kırınım tepe noktasının gözlemlendiğini gösterdi. SBA-15'in diğer iki karakteristik zirvesi ((110) ve (200) düzlemi), karbonizasyondan sonra kaybolmuştur. Ayrıca, mezogözenekli karbonun sülfatlanması, kırınım zirvesinin daha düşük bir yoğunluğuyla sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar, CMK-3 mezogözenekli karbonun SBA-15'in ters bir kopyası olduğunu göstermektedir. (Xing ve ark., 2007, Jun ve ark., 2000 ve Peng ve ark., 2010).



Şekil 33. $\text{SO}_4/\text{CMK-3}$ katalizörlerinin XRD desenleri

SEM görüntüleri mezogözenekli karbon ve katalizörlerin (Şekil 34) çubuk benzeri parçacıklara sahip olduğunu göstermiştir.

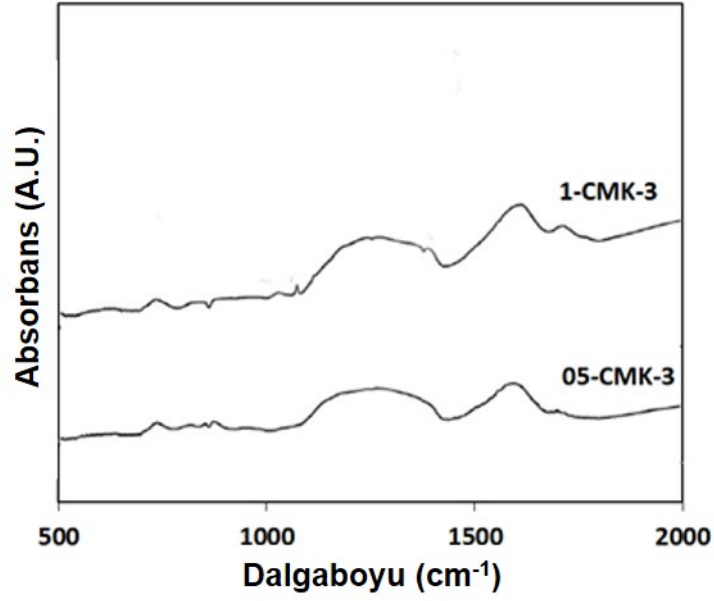


Şekil 34. SO₄/CMK-3 katalizörlerinin SEM görüntüleri

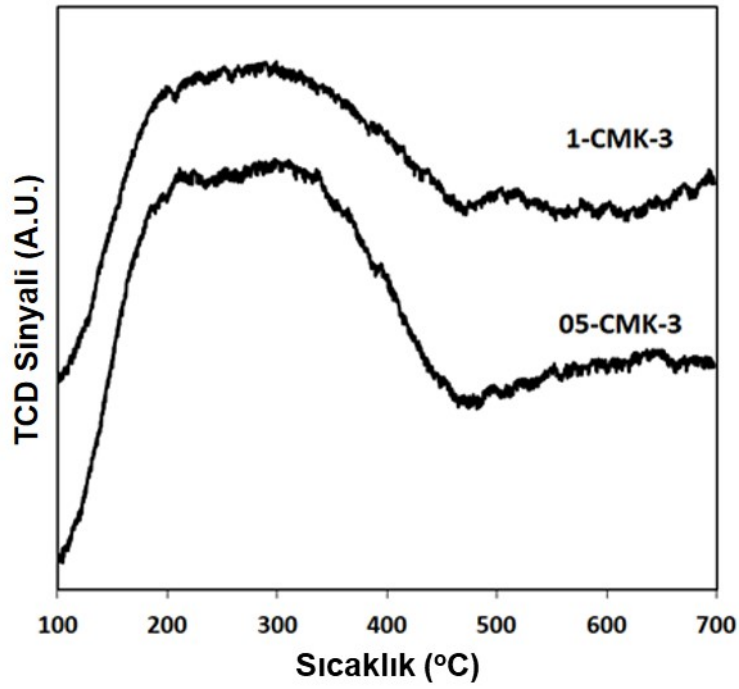
Sülfatlanmış mezogözenekli karbon katalizörlerinin FTIR spektrumları Şekil 35 de verilmektedir. SO₃H'de SO₂'nin S=O simetrik ve asimetric gerilmesi ve asimetric gerilmesi 1040, 1080 ve 1397 cm⁻¹'deki titreşim bantları ile gösterilmiştir. Bunlar, SO₃H gruplarının varlığını göstermiştir. Öte yandan, 1719 cm⁻¹'deki bant -COO- ve COOH gruplarının C=O gerilmesine bağlanmıştır (Xing ve ark., 2007).

SO₄/CMK-3 katalizörlerin NH₃-TPD testleri katalizörlerin orta kuvvette asit merkezlerine sahip olduğunu göstermiştir. 05-CMK-3 katalizörlerinin toplam asitliği, 1-CMK-3 katalizöründen biraz daha yüksek bulunmuştur (Şekil 36 ve Tablo 9), bu beklenmedik bir sonuçtur. Pridin adsorbe edilmiş numunelerin FTIR spektrumlarına göre, katalizörler hem

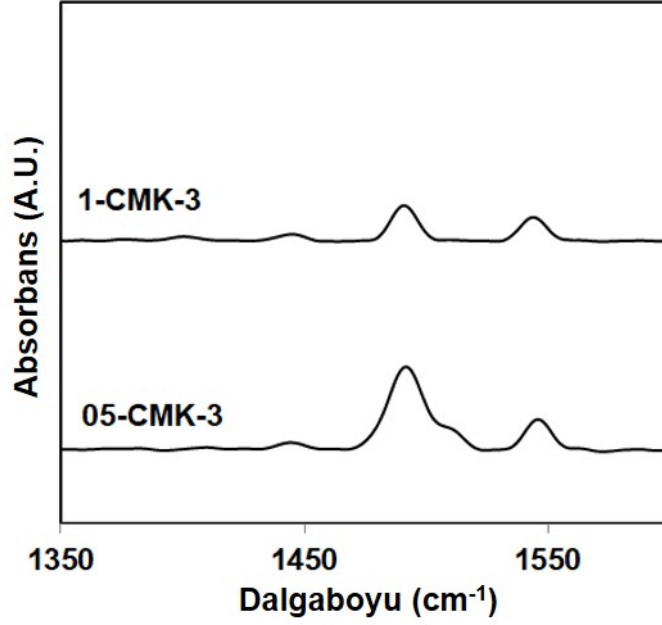
Lewis hem de Brønsted asit bölgelerine sahiptir. B/L oranı da 05-CMK-3 katalizörü için daha yüksektir (Şekil 37).



Şekil 35. SO₄/CMK-3 katalizörlerinin FTIR spektrumları



Şekil 36. SO₄/CMK-3 katalizörlerinin NH₃-TPD profilleri

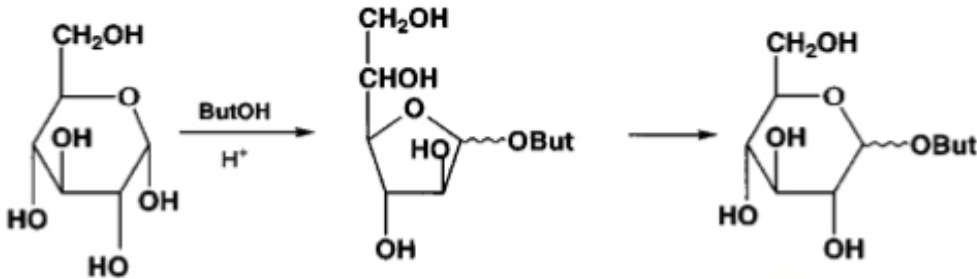


Şekil 37. Pridin adsorbe edilmiş SO₄/CMK-3 katalizörlerinin FTIR spektrumları

4.2 Butil Glikozit Sentezi

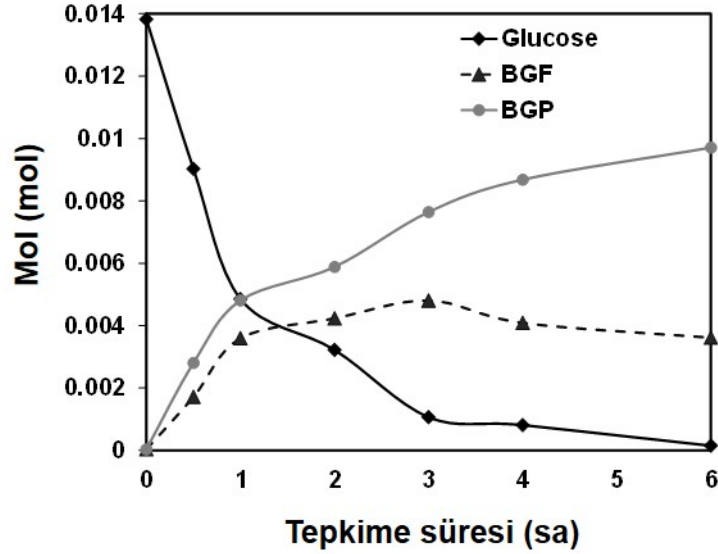
4.2.1 Aktivite Testleri

Ön reaksiyon testleri için homojen katalizör olarak H₂SO₄ kullanıldı. Ayrıca reaksiyon, karşılaştırma amacıyla katalizör olmadan da gerçekleştirildi. H₂SO₄, çok yüksek aktivite gösterdi ve %99,8'lik bir butil glikozit (BG) verimi ile %100 dönüşüm verdi. Ana ürünler olarak iki butil glikozit izomeri, butil- α -glukopiranosid (BGP) ve butil- α -glukofuranosid (BGF) elde edildi (Şema 13). Katalizör olmadan elde edilen BGF verimi, BGP üretilmezken sadece %1,23 idi. H₂SO₄ katalizörü, beklendiği gibi en yüksek glikozit verimini sağlamıştır.



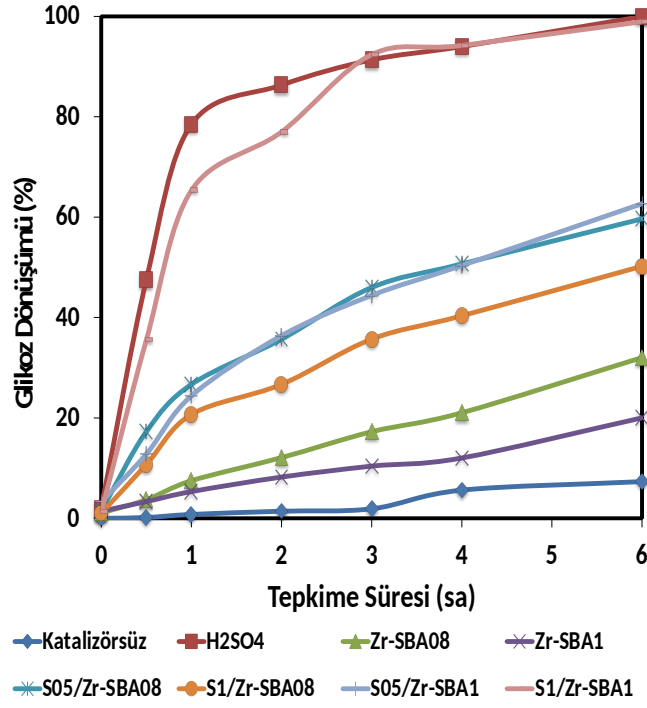
Şema 13. Butanol ile glikozidasyon

Şekil 38 de glikoz, BGF ve BGP miktarlarının tepkime süresince S1/Zr-SBA1 katalizörü üzerinde değişimini göstermektedir. Tepkimenin ilk sa diliminde glikoz miktarı hızla düşerken BGF ve BGP miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir. 1 sa sonunda glikoz dönüşümü yavaşlamıştır. Ayrıca, 3 sa tepkime sonrasında BGF miktarının azaldığı ve BGP miktarının arttığı görülmüştür. Bu durumda BGF nin izomerize olarak BGP'ye dönüştüğü söylenebilir.

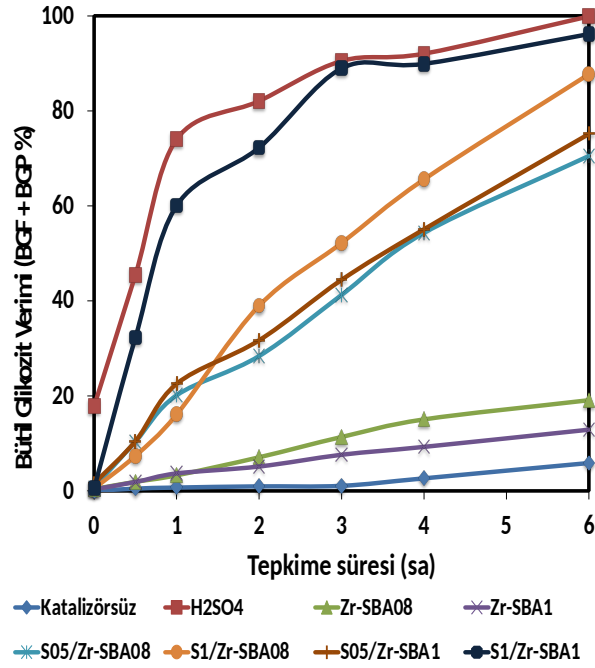


Şekil 38. Glikozun S1/Zr-SBA1 katalizörleri üzerinden dönüştürülmesi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz).

Şekil 39 ve 40 da Zr-SBA-15 ve sülfatlı Zr-SBA-15 katalizörlerin glukoz dönüşümü ve elde edilen butil glukozit verimleri verilmiştir. Zr-SBA08 ve Zr-SBA1 katalizörlerin tepkimelerde aktivitelerinin düşük olduğu görülmüştür. Sülfatlama sonrasında ise katalizörler daha etkili olmuşlardır. S1/Zr-SBA1 katalizörü homojen H₂SO₄ katalizörüne yakın bir aktivite göstermiştir. Bu gruptaki katalizörler arasında en yüksek glikoz dönüşümü (98,9%) ve butil glukozit verimi (95,2%) S1/Zr-SBA1 üzerinde elde edilmiştir. Ancak tepkime sonrasında alınan katalizör örneklerinin ICP ile incelenmesi sonucunda Zr-SBA-15 katalizörlerde sülfatların tepkime ortamına geçtiği görülmüştür. Bu nedenle tekrar kullanılabilirlik testleri yapılmamıştır.

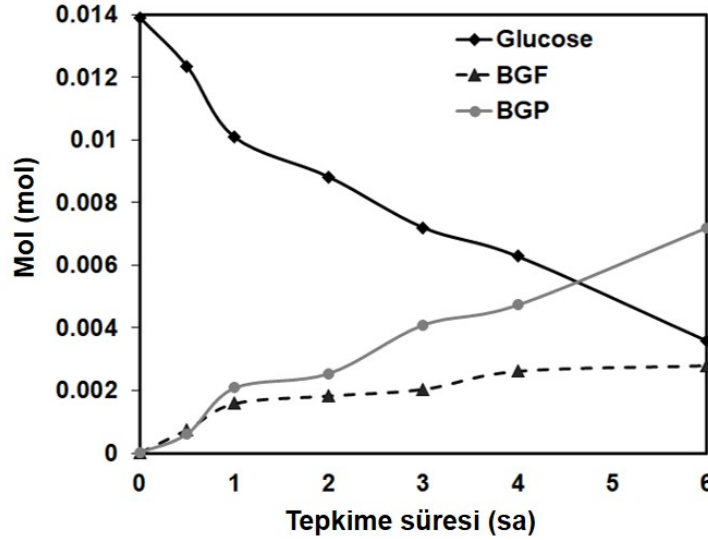


Şekil 39. Zr-SBA-15 ve sülfatlı Zr-SBA-15 katalizörler üzerinde glikoz dönüşümü



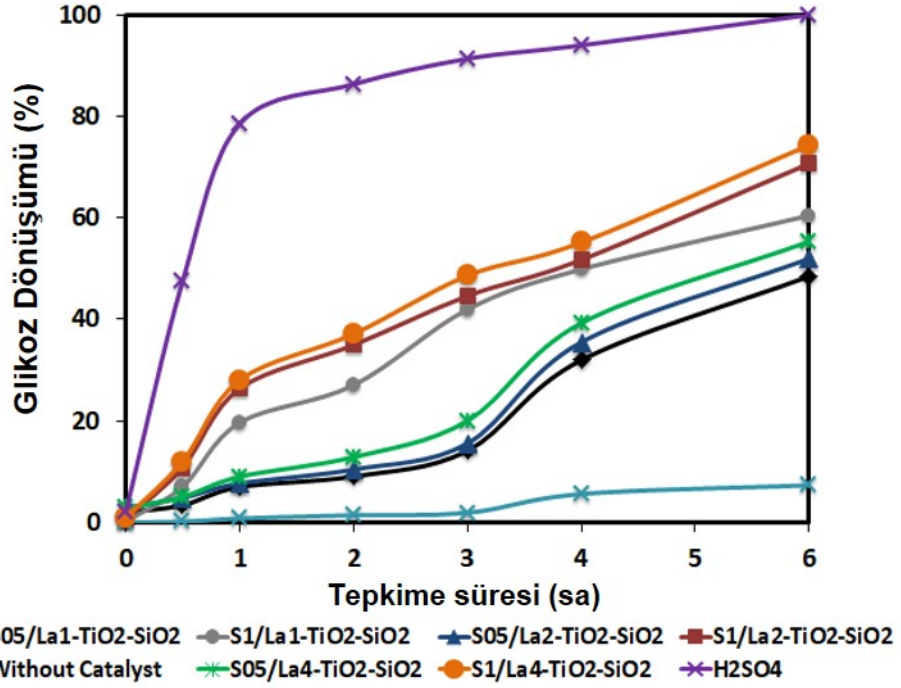
Şekil 40. Zr-SBA-15 ve sülfatlı Zr-SBA-15 katalizörler üzerinde bütül glikozit verimi

Glikozun S1/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörü üzerinden dönüşümü Şekil 41 de verilmiştir. Glikoz miktarı sürekli olarak azalırken BGF ve BGP miktarları artmıştır. 4 sa sonra BGF miktarının neredeyse sabit kalırken, BGP miktarı artmaya devam etmiştir.

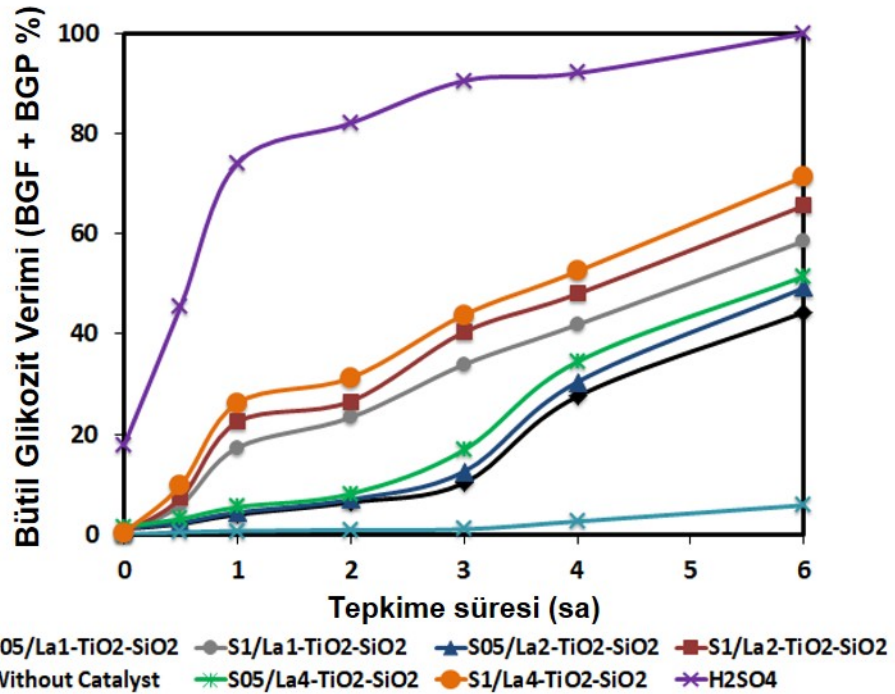


Şekil 41. Glikozun S1/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörleri ile dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz)

SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörleri üzerinden elde edilen glikoz dönüşümü, H₂SO₄ ve boş reaksiyon sonuçları ile karşılaştırılarak Şekil 42 de verilmiştir. Homojen H₂SO₄ katalizörü kullanıldığında, glikoz dönüşümü ilk 1 sa reaksiyon süresinde dramatik bir şekilde artmıştır. Daha sonra glikoz dönüşüm oranı azaldı ve 6 sa sonunda neredeyse tam glikoz dönüşümüne ulaşılmıştır. Katalizör olmadan glikoz dönüşümü çok düşüktür (%6). SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörleri üzerinden elde edilen glikoz dönüşümü, katalizörlerin La ve sülfat içeriğine göre değişiklik göstermiştir. Daha yüksek sülfat ve La miktarına sahip katalizörler, daha yüksek glikoz dönüşümü sağlamıştır. En yüksek glikoz dönüşümü (% 74,4) grup içinde en yüksek asitlik ve B/L oranına sahip katalizör olan SO₄/La-TiO₂-SiO₂ üzerinden elde edilmiştir. Benzer şekilde, daha yüksek sülfat ve La yüklenmiş katalizörlerde daha yüksek bütül glikozit verimleri elde edildi (Şekil 43). Bu, katalizörlerin asitliği ile açıklanabilir. La miktarı arttıkça, katalizörün asitliği ve B/L oranı artarak daha iyi bir katalitik performans elde edildi (Tablo 6). Asitlik ve asit merkezi karakterinin, katalitik aktivite üzerinde geniş yüzey alanı ve gözeneklerden daha etkili olduğu sonucuna varılabilir.

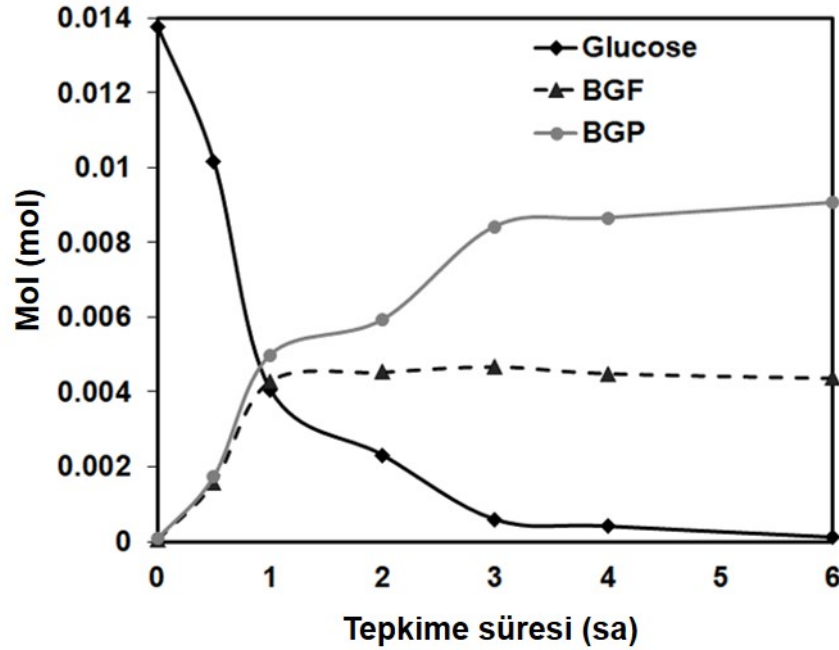


Şekil 42. Glukozun $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörleri ile dönüşümü ($T = 117^\circ\text{C}$, $\text{NB/GLC} = 40/1$, $\text{mkat.} = 20 \text{ wt \%}$ glukoz)



Şekil 43. $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörleri üzerinden elde edilen bütül glukozit verimi ($T = 117^\circ\text{C}$, $\text{NB/GLC} = 40/1$, $\text{mkat.} = 20 \text{ wt \%}$ glukoz)

Şekil 44, TPA-SBA-3 katalizörü üzerinde tepkime süresi ile glikoz miktarındaki hızlı düşüşü göstermektedir. Düşüş ilk sa çok hızlı olmuş ve daha sonra yavaşlamıştır. Glikoz dönüşümü 3 sa sonunda neredeyse tamamlanmıştır. Öte yandan, reaksiyonun ilk 1 sa diliminde BGF ve BGP miktarları benzer bir oranda artmıştır. Ardından, BGP miktarı artarken BGF miktarı neredeyse sabit kalmıştır.

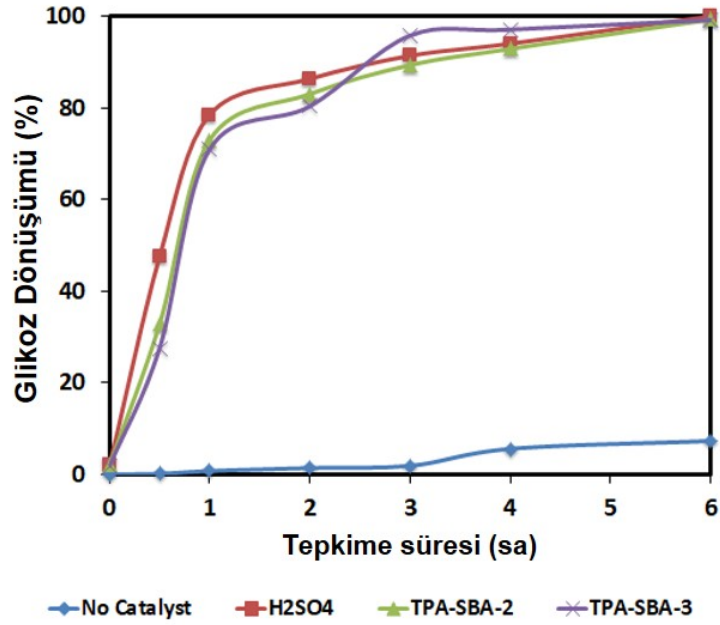


Şekil 44. Glikozun TPA-SBA-3 katalizörleri üzerinde dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz)

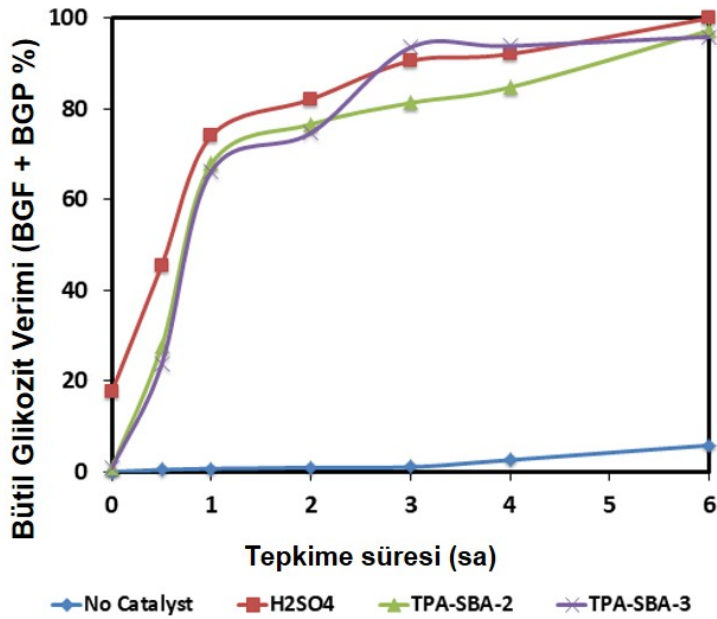
TPA-SBA-15 katalizörleri, H₂SO₄ ile elde edilene yakın çok yüksek glikoz dönüşümleri (% 99'un üzerinde) vermiştir (Şekil 45). Bu katalizörlerin yüksek katalitik aktivitesi, hem asitlikleri hem de Keggin iyon yapıları ile ilişkili olabilir. Literatür araştırmalarında TPA'nın kendisinin de selülozun glikozidasyonu için aktif bir katalizör olduğu belirtilmiştir (Villandier ve ark., 2010). TPA'nın SBA-15 yapısına dahil edilmesinin, hazırlık için etkili bir yöntem olduğu bulunmuştur. SBA-15'in mezogözenekli yapısı korunmuş ve katalizörlerin asitliği artmıştır. TPA miktarının glikoz dönüşümü üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır (Şekil 45). TPA-SBA-15 katalizörleri üzerinden elde edilen butil glikozit verimleri de % 95'in üzerindedir. Daha yüksek TPA miktarı ile butil glikozit veriminde az bir artış gözlenmiştir (Şekil 46).

Glikoz miktarı, 10SO-SBA-15 katalizörü kullanıldığında neredeyse doğrusal olarak azaldı (Şekil 47). Bu arada hem BGF hem de BGP miktarı reaksiyon sırasında yavaş yavaş

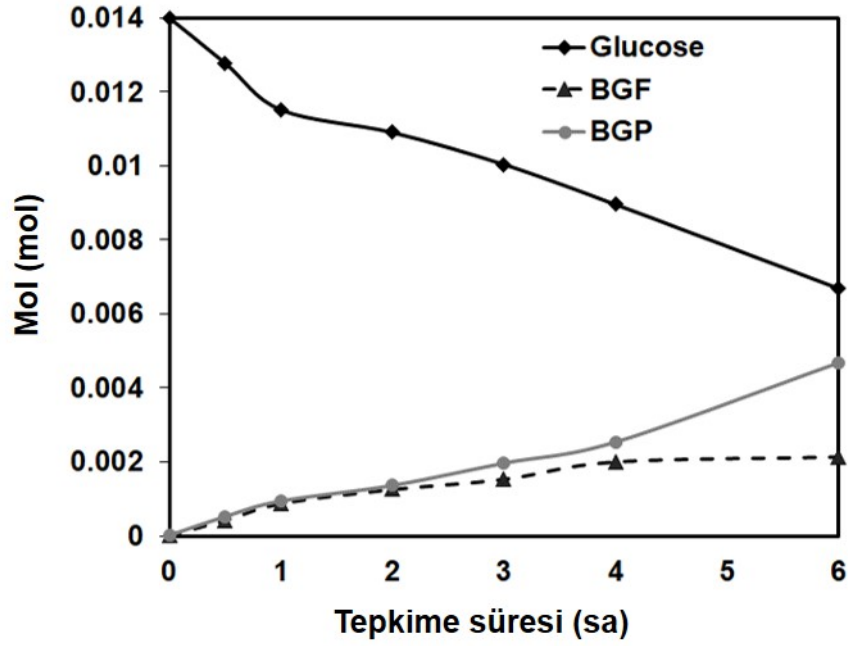
artmıştır. BGF miktarı 4 sa sonra sabit kalma eğilimindeyken, BGP miktarı artmaya devam etmiştir.



Şekil 45. TPA-SBA-15 katalizörleri üzerinde elde edilen glukoz dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glukoz)



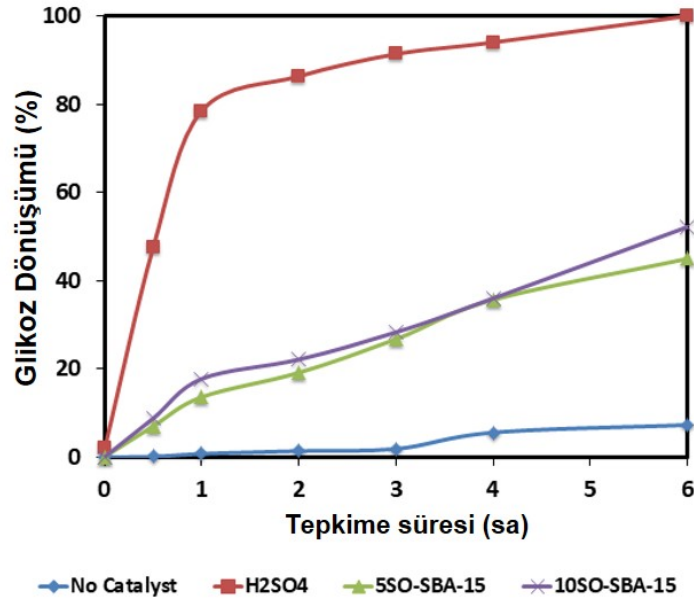
Şekil 46. TPA-SBA-15 katalizörleri üzerinde elde edilen bütül glukozit verimi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glukoz)



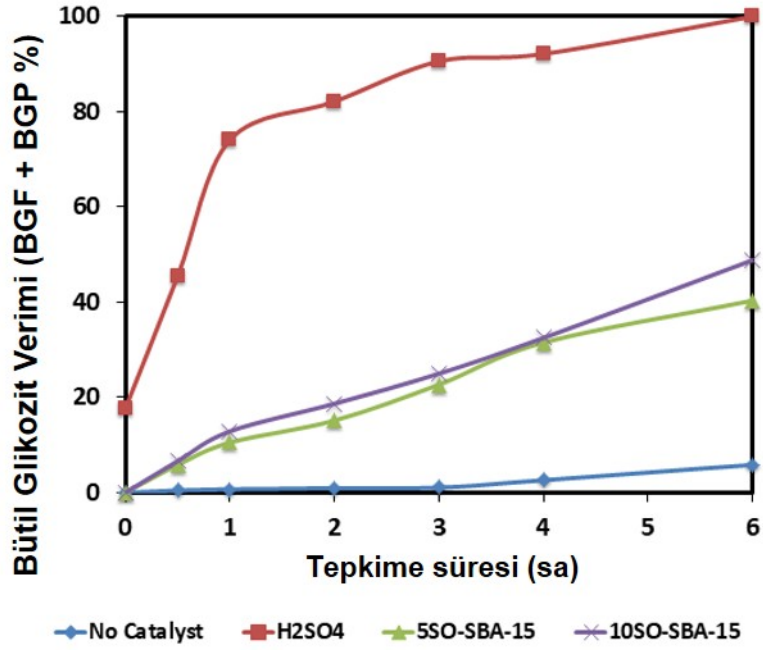
Şekil 47. Glikozun 10SO-SBA-15 katalizörleri üzerinde dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz)

Organosülfonik asit işlevselleştirilmiş SBA-15 katalizörleri üzerinden elde edilen glikoz dönüşümü (Şekil 48), diğer katalizör gruplarına göre elde edilenlerden daha düşük olmuştur. Sülfon grubunun miktarı arttıkça, glikoz dönüşümü de biraz artmıştır (5SO-SBA-15 ve 10SO-SBA-15 için sırasıyla % 44,9 ve % 52,2). Propil-SO₃-SBA-15 katalizörlerinin yüzey alanı ve gözenek boyutu yüksek olmasına rağmen, katalizörler arasında en düşük toplam asitliğe sahiptirler. Elde edilen düşük katalitik aktivite, katalizörlerin daha düşük asitliğine bağlanmıştır. 5SO-SBA-15 ve 10SO-SBA-15 üzerinden elde edilen bütül glikozit verimleri sırasıyla % 40,3 ve % 48,7 olmuştur (Şekil 49). 6 sa reaksiyon süresi boyunca katalizör deaktivasyonu gözlenmemiştir. Bu katalizörler, daha yüksek glikoz dönüşümü ve bütül glikozit verimlerine ulaşmak için daha uzun reaksiyon süresi için test edilebilir.

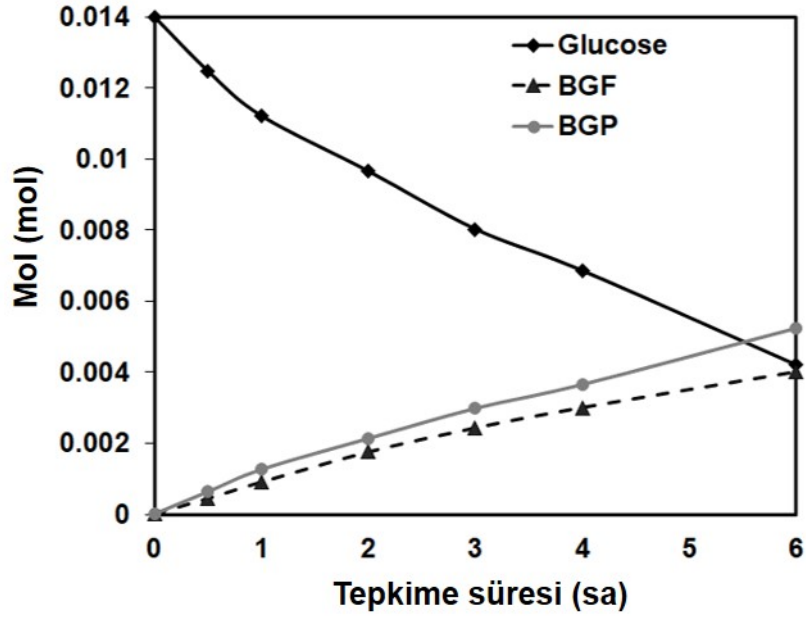
Glikozun 05-CMK-3 üzerinde dönüşümü Şekil 50 de verilmiştir. Tepkime süresi ile glikoz linear bir şekilde azalırken hem BGF hem de BGP miktarları artmıştır. Katalizörün daha ileri araştırmalar için umut verici olduğu görülmüştür. Sülfatlanmış mezogözenekli karbon katalizörleri, % 65'in üzerinde glikoz dönüşümleri vermiştir (Şekil 51 ve Tablo 10). Her iki katalizör de reaksiyon süresi boyunca hiçbir deaktivasyon göstermemiştir. Aynı katalitik aktiviteyi göstermişlerdir. 05-CMK-3 (% 66,1) üzerinde elde edilen bütül glikozit verimi, 1-CMK-3'ten (61,8) daha yüksektir (Şekil 52 ve Tablo 10). Bu sonuç, 05-CMK-3'ün daha yüksek asitliği ile açıklanabilir.



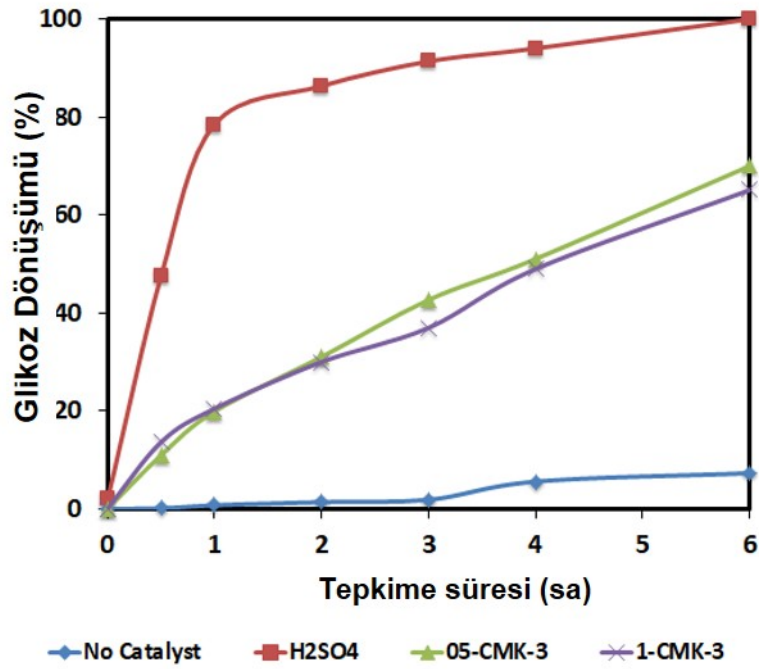
Şekil 48. Propil-SO₃-SBA-15 katalizörleri üzerinde elde edilen glukoz dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glukoz)



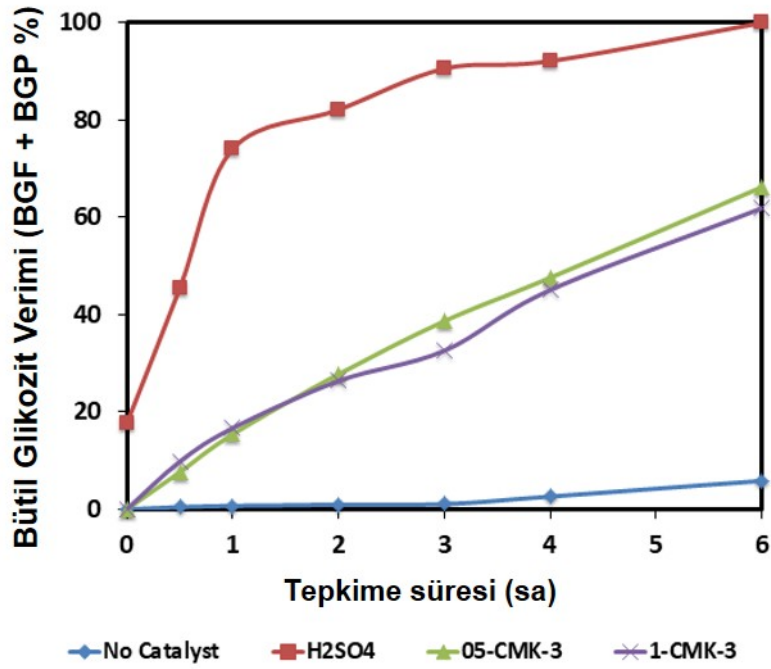
Şekil 49. Propil-SO₃-SBA-15 katalizörleri üzerinde elde edilen bütıl glukozit verimi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glukoz)



Şekil 50. 05-CMK-3 katalizörleri üzerinde glikoz dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz)



Şekil 51. SO₄/CMK-3 katalizörleri üzerinden elde edilen glikoz dönüşümü (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz)



Şekil 52. SO₄/CMK-3 katalizörleri üzerinden elde edilen bütül glikozit verimi (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz)

Tablo 10, hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite testi sonuçlarını özetlemektedir. TPA-SBA-15 katalizörlerinin bu çalışmada en etkili katalizörler olduğu sonucuna varılmıştır. 6 sa reaksiyon süresi içinde neredeyse tam glikoz dönüşümü ve çok yüksek butil glikozit verimleri sağladılar. Bu sadece asitlik ile değil, aynı zamanda katalizörlerin asit merkezi karakteri ve Keggin iyon yapısı ile de ilişkili olabilir. Ayrıca, TPA-SBA-15 katalizörleri S1/La₂-TiO₂-SiO₂ ve SO₄/CMK-3 katalizörlerinden daha büyük gözeneklere sahiplerdir. Bu aynı zamanda katalizörlerin yüksek asitliği ile birlikte katalitik aktivite üzerinde de etkili olabilir. İkinci aktif grup, sülfatlanmış La katkılı TiO₂-SiO₂ katalizörleriydi. Bu katalizörler için La ve sülfat içeriğinin etkisi araştırılmıştır. Daha yüksek La miktarının katalizörün sülfatlama performansını artırdığı ve sonuç olarak daha yüksek bütül glikozit verimleri elde edilmiştir.

05-CMK-3'ün asitliği S1/La₂-TiO₂-SiO₂ 'nin asitliğinin iki katı olmasına rağmen, bu katalizörler üzerinden elde edilen glukoz dönüşümü ve butil glikozit verimleri birbirine yakındır. Organosülfonik asit işlevselleştirilmiş SBA-15 katalizörleri, geniş gözeneklere ve yüksek yüzey alanına sahip olmalarına rağmen, düşük asitliklerinden dolayı en düşük bütül glikozit verimini vermiştir.

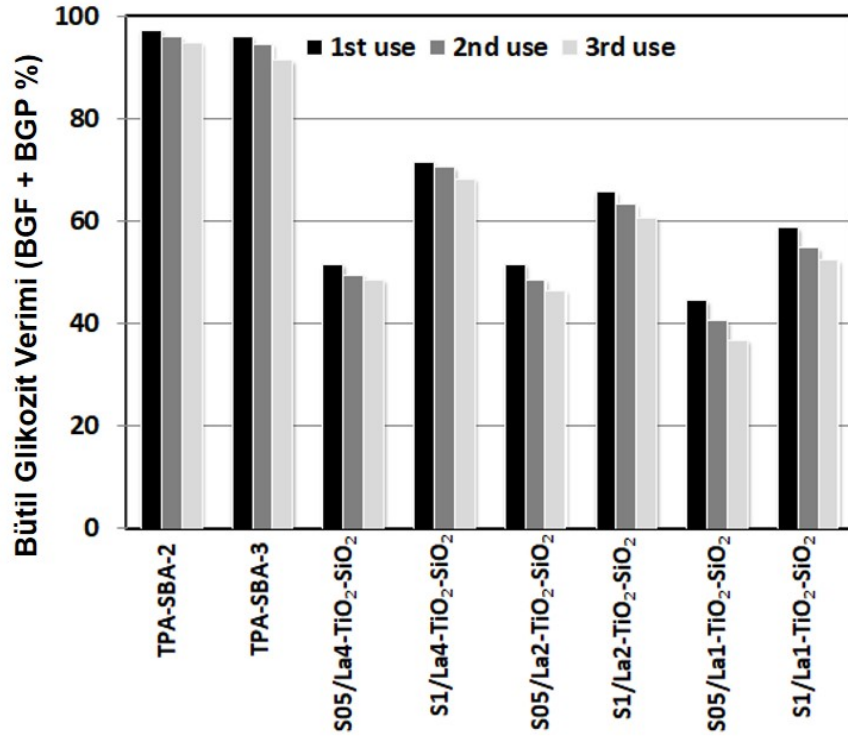
Tablo 10. Aktivite testlerinden elde edilen glikoz dönüşümleri ve butil glikozit verimleri

Katalizör	Glikoz Dönüşümü (%)	BGF Verimi (%)	BGP Verimi (%)	Toplam BG Verimi (%)
Katalizörsüz	7,3	1,2	0	1,2
H ₂ SO ₄	100,0	27,8	72,1	99,8
S05/La1-TiO ₂ -SiO ₂	48,5	21,3	23,1	44,4
S1/La1-TiO ₂ -SiO ₂	60,5	22,6	36,0	58,6
S05/La2-TiO ₂ -SiO ₂	52,0	23,0	27,7	51,5
S1/La2-TiO ₂ -SiO ₂	70,7	26,8	38,8	65,6
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	55,3	23,9	27,7	51,5
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	74,4	28,6	42,8	71,4
TPA-SBA-2	99,2	27,8	69,4	97,1
TPA-SBA-3	99,1	31,2	64,6	95,8
5SO-SBA-15	44,9	16,2	24,1	40,3
10SO-SBA-15	52,2	20,3	28,4	48,7
05-CMK-3	70,0	28,7	37,4	66,1
1-CMK-3	65,1	29,2	32,6	61,8

4.2.2 TPA-SBA-15 ve SO₄/La-TiO₂-SiO₂ Katalizörlerinin Yeniden Kullanılabilirliği

TPA-SBA-15 ve SO₄/La₄-TiO₂-SiO₂ katalizörlerinin yeniden kullanılabilirliği, bu çalışmada en aktif katalizörler oldukları için araştırılmıştır (Şekil 53). Sülfat sızıntısı, taze ve kullanılmış katalizörlerin elemental bileşimleri de ICP-OES ile analiz edilerek araştırılmıştır (Tablo 11). Farklı La miktarına sahip katalizörler karşılaştırıldığında, kararlılığın La ilavesi ile geliştirildiği görülmüştür. La içeriği ne kadar fazlaysa, katalizörden sülfat sızması o kadar az olmuştur. SO₄/La₄-TiO₂-SiO₂ katalizörleri için bu sülfat süzülmesine bağlı olarak bütül glikozit veriminde az bir düşüş gözlenmiştir. TPA-SBA-15 katalizöründe BG verimi, 2. yeniden kullanımdan sonra TPA-SBA-15 katalizöründe çok az azalmıştır (ağırlıkça% 3), bu da katalizörün stabilitesini ve yeniden kullanılabilirliğini göstermiştir. Taze ve kullanılmış

katalizörlerin element analizi Tablo 12 de verilmiştir. Kullanılan katalizörler için önemli bir sızıntı gözlemlenmemiştir.



Şekil 53. Yeniden kullanılabilirlik testlerinden elde edilen butil glikozit verimleri (T= 117 °C, NB/GLC = 40/1, mkat.= 20 wt % glikoz)

Tablo 11. Taze ve kullanılmış SO₄/La₄-TiO₂-SiO₂ katalizörlerinin elemental analiz sonuçları

Katalizör	Taze			Kullanılmış		
	Ti (M)*	La(M) *	S (M) *	Ti (M)*	La(M) *	S (M) *
S05/La1-TiO ₂ -SiO ₂	0,801	0,016	0,159	0,796	0,015	0,103
S1/La1-TiO ₂ -SiO ₂	0,803	0,017	0,398	0,797	0,015	0,321
S05/La2-TiO ₂ -SiO ₂	0,799	0,032	0,197	0,791	0,031	0,158
S1/La2-TiO ₂ -SiO ₂	0,802	0,031	0,419	0,800	0,029	0,379
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	0,801	0,067	0,236	0,798	0,062	0,212
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	0,806	0,068	0,487	0,802	0,065	0,467

* ICP-OES sonuçlarından hesaplanan molarite.

Tablo 12. Taze ve kullanılmış TPA-SBA-15 katalizörlerin elemental analiz sonuçları

Katalizör	Taze		Kullanılmış	
	P (M)*	W(M) *	P (M)*	W(M)*
TPA-SBA-2	0,0228	0,194	0,0219	0,189
TPA-SBA-3	0,0271	0,267	0,0264	0,258

* ICP-OES sonuçlarından hesaplanan molarite.

4.2.3 Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

TPA-SBA-2 ve S1/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörleri kullanılarak farklı reaksiyon sıcaklıkları ve katalizör miktarları reaksiyon parametreleri olarak test edilmiştir. Sonuçlar Tablo 13 de verilmektedir. Daha düşük reaksiyon sıcaklığı, daha düşük glikoz dönüşümü ve BG verimi ile sonuçlanmıştır. Katalizör miktarındaki artış, hem glikoz dönüşümünde hem de BG veriminde az bir artışa neden olmuştur.

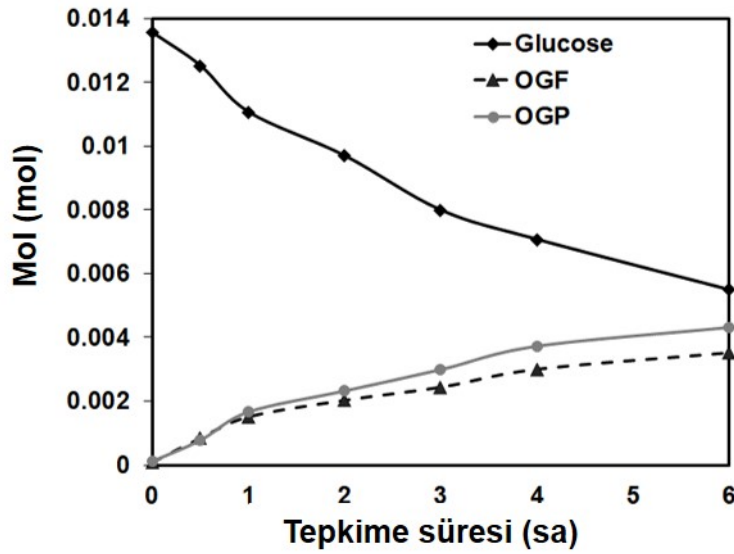
Tablo 13. TPA-SBA-2 ve S1/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörleri üzerinde reaksiyon sıcaklığının ve katalizör miktarının glikoz dönüşümüne ve butil glikozit verimine etkisi, 6 sa sonunda

Katalizör	T (°C)	Katalizör miktarı (% glikoz kütlesine göre)	Glikoz Dönüşümü (%)	BGF Verimi (%)	BGP Verimi (%)	Toplam BG Verimi (%)
TPA-SBA-2	117	20	99,2	27,8	69,4	97,1
TPA-SBA-2	100	20	87,5	30,7	53,4	84,1
TPA-SBA-2	117	30	99,3	28,2	70,1	98,3
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	117	20	74,4	28,6	42,8	71,4
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	100	20	59,8	24,1	21,2	55,3
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	117	30	76,2	29,7	44,2	73,9

4.3 Oktil Glikozit Sentezi

TPA-SBA-15 ve SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörleri, oktil glikozit sentezinde test edilmiştir. Ürün olarak oktil glukofuranosid (OGF) ve oktil glukopiranosid (OGP) oluşmuştur. TPA-SBA-3 katalizörü kullanıldığında reaksiyon süresince glikoz, OGF ve OGP miktarlarındaki değişiklikler Şekil 54 de verilmiştir. Glikoz miktarında doğrusal bir azalma olurken, oktil glikozit izomerlerinin miktarları artmıştır. Oktil glikozit sentezinde test edilen tüm katalizörler iyi aktiviteler gösterdiler. Yüksek oktil glikozit verimleri elde etmek için optimum reaksiyon koşullarını belirlemek için daha fazla araştırma yapılmalıdır. Reaksiyon parametreleri olarak reaksiyon sıcaklığı, alkol/glikoz mol oranı ve katalizör miktarı incelenebilir.

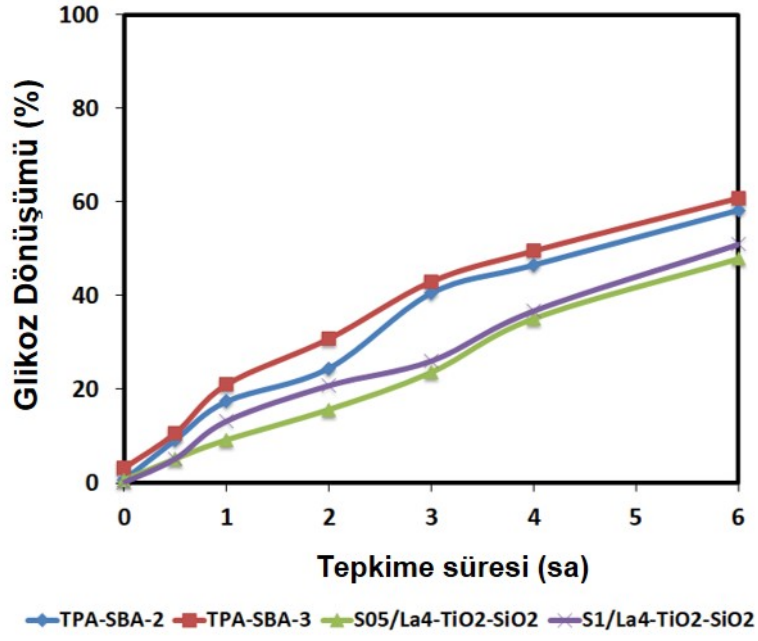
Farklı katalizörler üzerinden elde edilen glikoz dönüşümü ve oktil glikozit verimi sırasıyla Şekil 55 ve Şekil 56 da verilmektedir. Ayrıca Tablo 14 de sonuçlar topluca verilmiştir. TPA-SBA-15 katalizörleri, literatürdeki çalışmalar ile benzer olarak % 52'nin üzerinde oktil glikozit verimleri sağlamıştır (Corma ve ark., 1998 ve Aich ve ark., 2007). S05/La4-TiO₂-SiO₂ ve S1/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörleri üzerinden elde edilen oktil glikozit verimi sırasıyla % 43,2 ve % 47,7 olmuştur. Daha yüksek toplam asitlik ve B/L oranı, daha yüksek oktil glikozit verimleri ile sonuçlanmıştır.



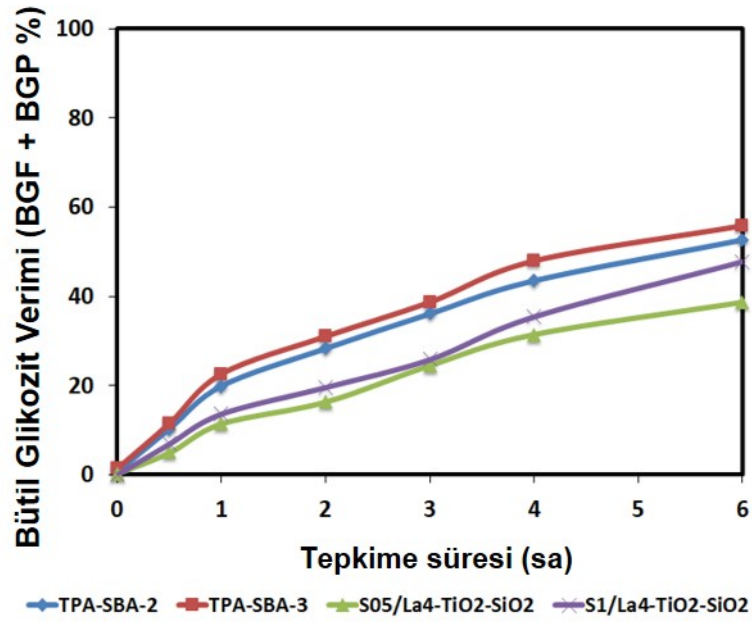
Şekil 54. 1-Oktanöl ve gliköz tepkimesinin TPA-SBA-3 katalizörü üzerinde gluközün ve elde edilen ürünlerin mollerindeki değişimi (T= 125 °C, NO/GLC = 40/1, mkat.= 30 wt% gliköz)

Tablo 14. Aktivite testlerinden elde edilen oktil glikozit verimleri

Katalizör	Gliköz Dönüşümü (%)	OGF Verimi (%)	OGP Verimi (%)	Toplam OG Verimi (%)
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	47,9	20,8	22,4	43,2
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	50,9	18,9	28,8	47,7
TPA-SBA-2	58,3	22,0	30,7	52,7
TPA-SBA-3	60,8	25,0	30,8	55,8



Şekil 55. TPA-SBA-15 ve $SO_4/La_4-TiO_2-SiO_2$ katalizörleri üzerinde elde edilen glukoz dönüşümü ($T = 125\text{ }^\circ\text{C}$, $NO/GLC = 40/1$, mkat.= 30 wt% glukoz)



Şekil 56. TPA-SBA-15 ve $SO_4/La_4-TiO_2-SiO_2$ katalizörleri üzerinde elde edilen oktil glukozit verimi ($T = 125\text{ }^\circ\text{C}$, $NO/GLC = 40/1$, mkat.= 30 wt% glukoz)

4.3.1 Oktil Glikozit Sentezinde Tepkime Koşullarının Etkisi

Kararlı ve aktif oldukları belirlenen TPA-SBA-15 ve sulfatlı La-TiO₂-SiO₂ katalizörlerin oktil glukoze tepkimesinde farklı tepkime koşullarında alınan test sonuçları Tablo 15 'de verilmiştir. Tepkime testleri sonucunda oktil glikofuranosit (OGF) ve oktil glikopiranosit (OGP) olmak üzere 2 izomer halinde oktil glikozit oluşmuştur.

Katalizör miktarı (kütlece %20) ve oktanol/glikoz mol oranı (40/1) sabit tutulup sıcaklık değiştirildiğinde (100, 110 ve 125 °C) yüksek sıcaklıkta tüm katalizörlerde daha yüksek glikoz dönüşümü ve oktil glikozit verimi elde edildiği görülmektedir. Düşük sıcaklıkta (100 °C) en yüksek glikoz dönüşümü (%54,3) TPA-SBA-3 katalizörü üzerinde en düşük glikoz dönüşümü ise (%45,2) S05/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörü üzerinde elde edilmiştir. Sıcaklıktaki düşüş OG verimi üzerinde daha etkili olmuştur. S05/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörü en düşük OG veriminin (%33,5) elde edildiği katalizör olmuştur.

Sabit sıcaklık (125 °C) ve oktanol/glikoz mol oranında (40/1) katalizör miktarının artması glikoz dönüşümünü ve oktil glikozit verimini arttırmıştır. Sülfatlı La-TiO₂-SiO₂ katalizörlerde katalizör miktarlarının artırılması oktil glikozit veriminde TPA-SBA-15 katalizörlerine göre daha etkili olmuştur. Benzer şekilde katalizör miktarının yarıya indirilmesi durumunda (kütlece %20 iken %10 'a düşürüldüğünde) glikoz dönüşümü ve oktil glikozit veriminin düştüğü görülmüştür. En düşük OG verimi (%36,1), S05/La4-TiO₂-SiO₂ katalizörü üzerinde %10 katalizör miktarı ile elde edilmiştir. Katalizör miktarının parametric incelemesi üzerine elde edilen sonuçlar TPA-SBA-3 katalizörü için %20 katalizör miktarının yeterli olduğunu göstermiştir. Bu katalizör için katalizör miktarının %20 den %30 a çıkarılması glikoz dönüşümünü %60,8 den %61,2 ye yükseltirken, OG verimi ise %55,8 den % 52,5 e düşmüştür.

Oktanol/Glikoz mol oranının farklı katalizörler üzerinde elde edilen glikoz dönüşümü ve oktil glikozit verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Oktanol miktarının azalması tüm katalizörlerde hem glikoz dönüşümünün hem de oktil glikozit veriminin düşmesi ile sonuçlanmıştır. Sonuçlara göre Oktanol/Glikoz mol oranı 40/1 olarak kullanılmalıdır.

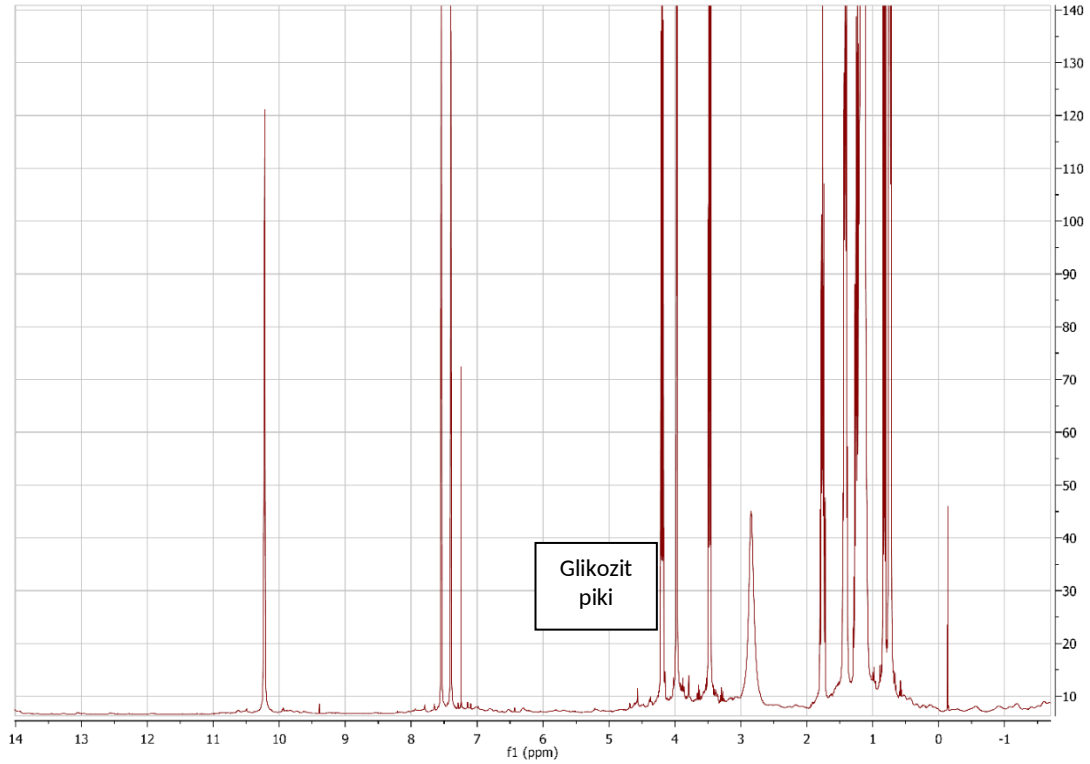
Elde edilen sonuçlar ışığında glikozdan oktil glikozit sentezi için 125 °C sıcaklık, 40/1 Oktanol/Glikoz mol oranı ve kütlece %20 katalizör miktarı uygun koşullar olarak belirlenmiştir.

Tablo 15. Sıcaklık, katalizör miktarı ve Oktanol/Glikoz mol oranının tepkime üzerine etkileri

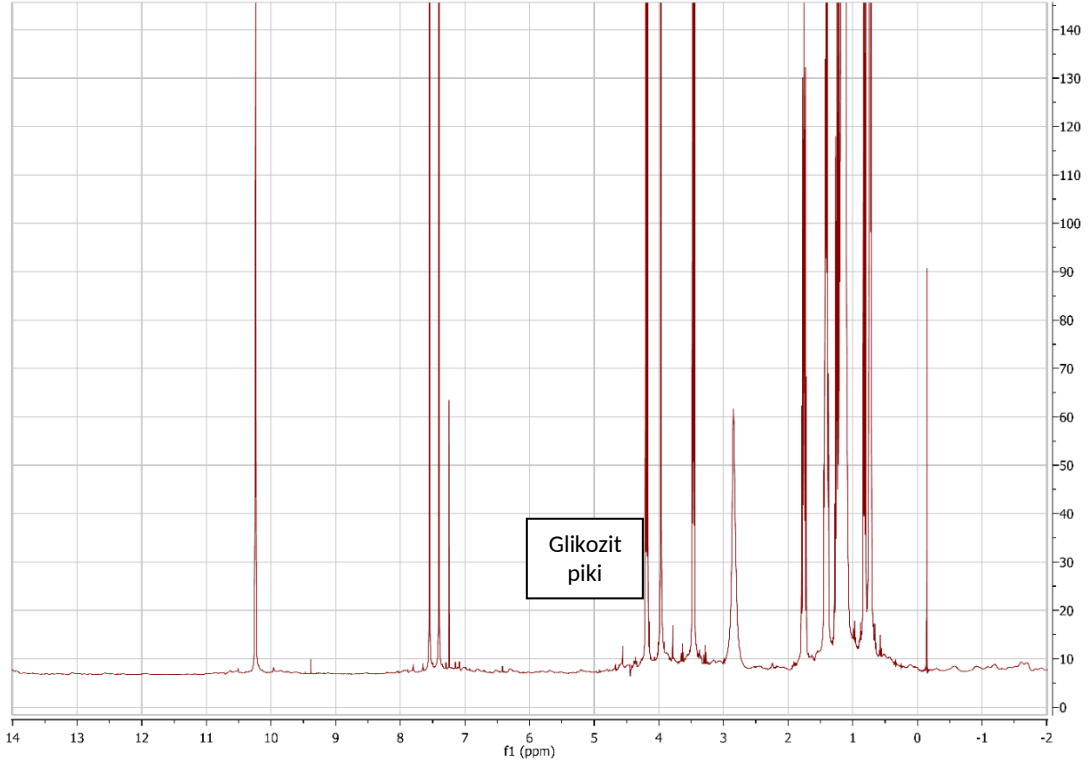
Katalizör	T (°C)	Oktanol/Glikoz	Kat.miktarı kütlece%	X _{GLC} (%)	Y _{OGF} (%)	Y _{OGP} (%)	Y _{OG} (%)
TPA-SBA-2	125	40/1	20	58,2	21,9	30,7	52,7
TPA-SBA-2	110	40/1	20	55,4	20,1	27,5	47,6
TPA-SBA-2	100	40/1	20	51,6	19,2	24,8	43,0
TPA-SBA-2	125	40/1	10	57,5	22,8	29,2	52,0
TPA-SBA-2	125	40/1	30	58,8	18,7	34,5	53,2
TPA-SBA-2	125	30/1	20	49,7	19,5	20,3	39,8
TPA-SBA-2	125	20/1	20	46,8	17,5	19,8	37,3
TPA-SBA-3	125	40/1	20	60,8	25,0	30,8	55,8
TPA-SBA-3	110	40/1	20	57,4	23,2	28,6	51,8
TPA-SBA-3	100	40/1	20	54,3	21,8	27,5	49,3
TPA-SBA-3	125	40/1	10	57,2	23,2	27,8	51,0
TPA-SBA-3	125	40/1	30	61,2	22,4	30,1	52,5
TPA-SBA-3	125	30/1	20	45,2	17,2	18,9	36,1
TPA-SBA-3	125	20/1	20	40,1	12,8	13,4	36,2
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	40/1	20	49,3	17,6	20,9	38,6
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	110	40/1	20	47,4	15,7	19,8	35,5
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	100	40/1	20	45,2	14,9	18,6	33,5
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	40/1	10	47,9	16,1	20,0	36,1
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	40/1	30	51,3	19,1	21,7	40,8
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	30/1	20	46,5	15,7	18,4	34,1
S05/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	20/1	20	44,3	16,9	17,3	34,2
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	40/1	20	50,9	18,9	28,8	47,8
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	110	40/1	20	48,7	17,6	26,4	44,0
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	100	40/1	20	47,1	16,8	25,7	43,5
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	40/1	10	48,3	16,9	23,4	40,3
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	40/1	30	51,6	20,1	26,5	46,6
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	30/1	20	45,7	17,3	22,6	39,9
S1/La4-TiO ₂ -SiO ₂	125	20/1	20	40,1	13,8	16,9	30,7

4.4 Selülozdan Oktil Glikozit Sentezi

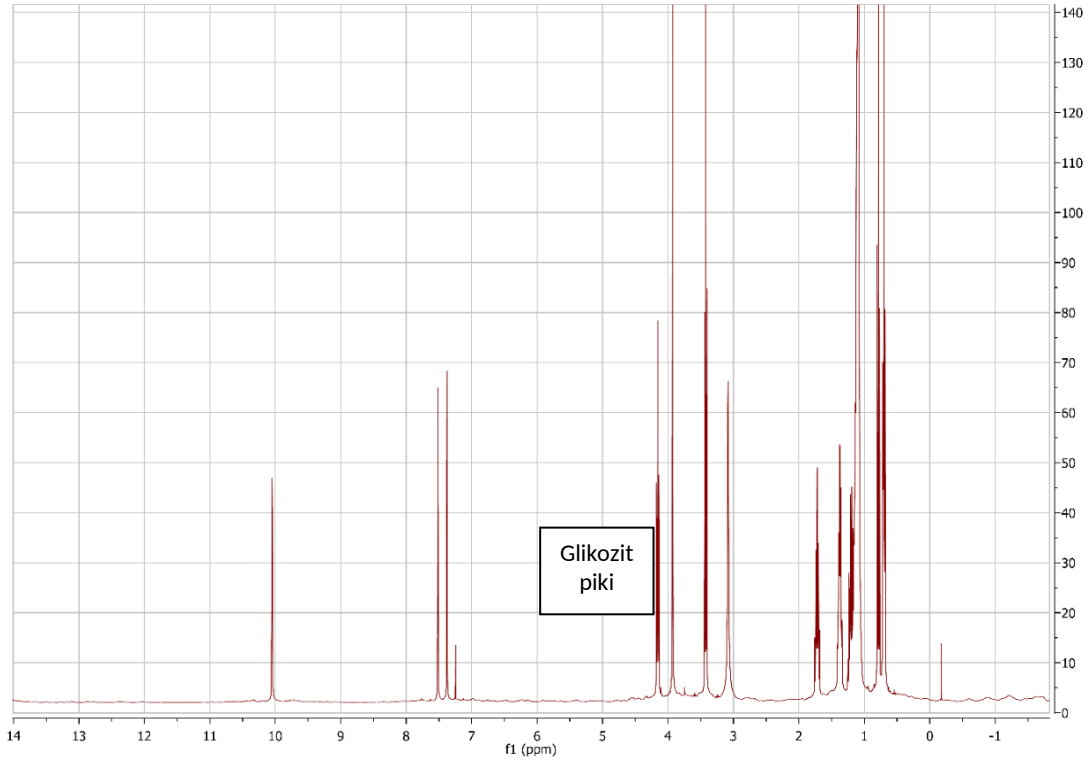
Bu reaksiyon için HPLC sonuçlarına bakıldığında kullanılan katalizörlerden, $\text{SO}_4/\text{CMK-3}$ ve Amberlist-15'in hidroliz aşamasında alfa selülozu glikoza parçalamada başarılı olduğu görülmüştür. Ancak 24 sa sonunda istenmeyen ürünlerin oluştuğu ve oktil glikozitin oluşmadığı görülmüştür. $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörü kullanıldığında ise hem hidrolizin oluşmadığını hemde oktil glikozit sentezinin olmadığı görülmüştür. NMR ve FTIR sonuçları da HPLC sonuçlarını desteklemektedir. Bu yüzden selülozdan oktil glikozit sentezi çalışmalarına devam edilmemiştir. Şekil 57, 58 ve 59'da sırasıyla, $\text{SO}_4/\text{CMK-3}$, Amberlist-15 ve $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörleriyle 24 sa sonunda elde edilen numunelerin NMR sonuçları verilmektedir. Glikozit piki 4,75 ile 5 ppm arasında beklenmektedir, ancak bizim sonuçlarımızda glikozit piki görülmemiştir.



Şekil 57. Alfa Selülozun $\text{SO}_4/\text{CMK-3}$ katalizörü varlığında oktanol ile tepkimesinden elde edilen ürünün (24 sa) H-NMR analizi.



Şekil 58. Alfa selülozun Amberlist-15 katalizörüyle oktanol tepkimesinden elde edilen ürünün (24 sa) H-NMR analizi.



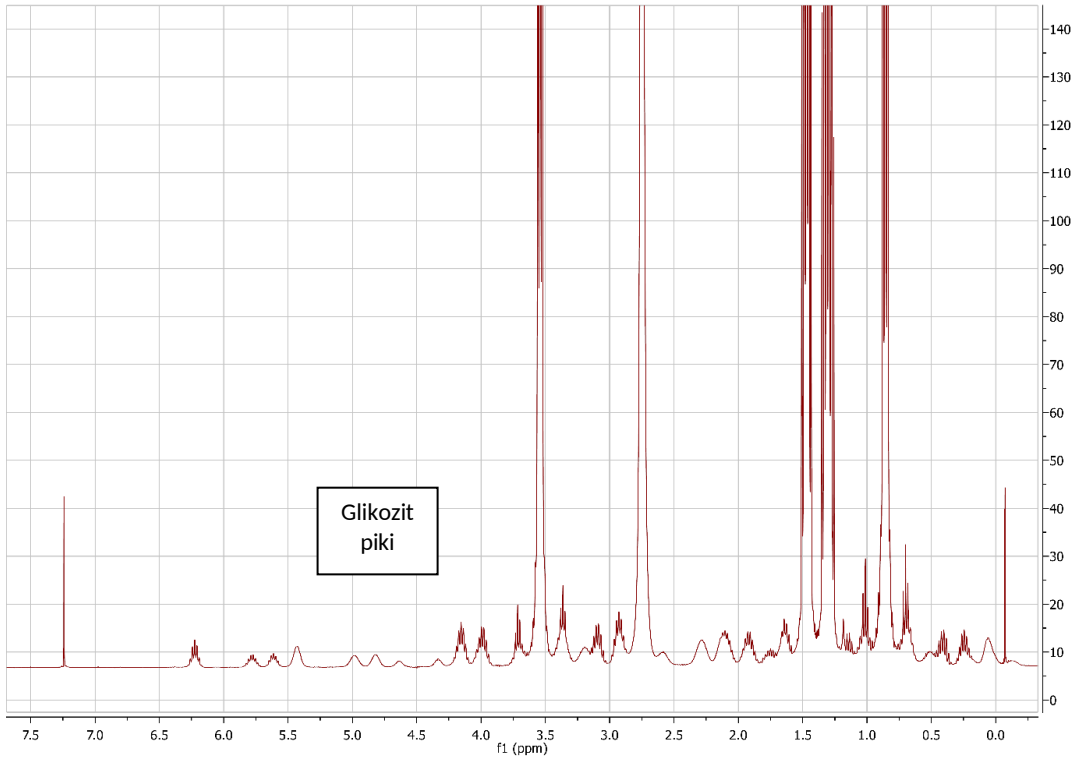
Şekil 59. Alfa selülozun SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizör varlığında oktanol ile tepkimesinde elde edilen ürünün (24 sa) H-NMR analizi.

4.5 Nişastadan Oktil Glikozit Sentezi

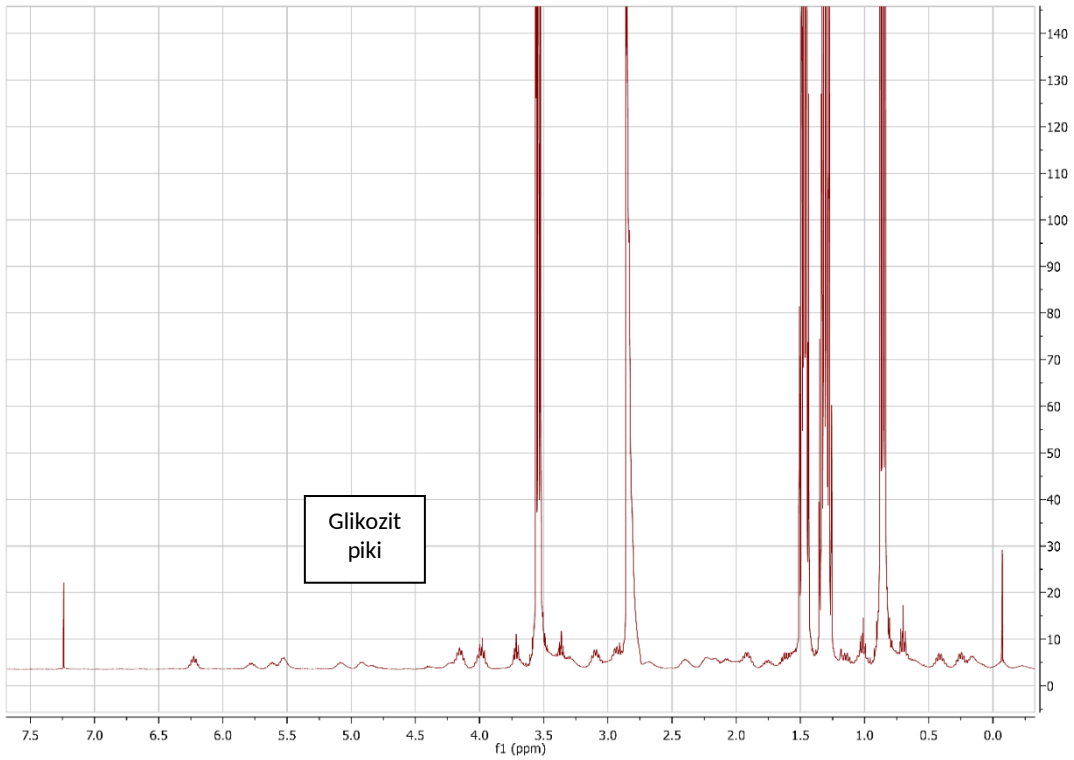
SO₄/CMK-3, Amberlist-15 ve SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörleriyle yapılan deneyler sonucunda alınan numunelerin HPLC de analiz edilmesiyle, nişastanın hidrolizinden glikozun çok az miktarda oluştuğu ve oktil glikozitlerin ise hiç oluşmadığı görülmüştür. Bu yüzden bu deneylere devam edilmemiştir.

4.5.1 Nişastadan Bütil Glikozit Sentezi Ve Transasetilizasyon

Nişastanın SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörü kullanılarak bütanol ile deneyleri yapılmıştır. Alınan numunelerin HPLC analizlerinde glikoz ve bütil glikozite ait pikler elde edilememiştir. Ancak NMR sonuçlarına bakıldığında glikozit piklerinin olduğu görülmektedir (Şekil 60). NMR da görülen bu pik yan ürünlere ait bir pik olabilir çünkü HPLC analizinde bütil glikozit standardıyla çakışmamaktadır. Bunun yanında bu pikin bütil poliglikozitlere ait olma ihtimali de vardır ama bu çalışmada bunu belirleyemediğimizden dolayı bu katalizör ile daha fazla deney yapılmamıştır. SO₄/CMK-3 ile yapılan denemeler sonunda ise hem HPLC sonuçlarından hemde NMR (Şekil 61) sonuçlarından glikoz ve bütil glikozit oluştuğu görülmüştür. HPLC sonuçlarından bütil glikozit verimi kütlece 44 % olarak hesaplanmıştır. Nişastadan elde edilen butil glukozitlerin SO₄/CMK-3 katalizörü üzerinde oktanol ile transasetilizasyonundan %29 verimle oktil glikozit oluşmuştur.



Şekil 60. Nişastanın sülfatlı La-TiO₂-SiO₂ katalizörü kullanılarak bütanol ile tepkimesinden elde edilen ürünün (5,5 sa) H-NMR analizi.



Şekil 61. Nişastanın SO₄/CMK-3 katalizörü kullanılarak bütanol ile tepkimesinden elde edilen ürünün (5,5 sa) H-NMR analizi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Proje kapsamında hazırlanan; sülfatlanmış La içeren mezogözenekli titanya-silikat ($\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$), organosülfonik asit işlevselleştirilmiş mezogözenekli silika (Propil- SO_3 -SBA-15), sülfatlanmış mezogözenekli karbon ($\text{SO}_4\text{-CMK-3}$) ve tungstofosforik asit (TPA) içeren mezogözenekli silika (TPA-SBA-15) katalizörlerin ayrıntılı karakterizasyonu yapılmıştır. Tüm katalizörler, yüksek yüzey alanına (261 ile 827 m^2/g arasında değişen) sahip mezogözenekli yapı (2 ile 5 nm arasında değişen gözenek boyutları) göstermiştir. Katalizörler hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerine sahiptir. Toplam asitlik ve B/L (Brønsted / Lewis asit) oranının, katalizörün tipine ve aktif türlerin (sülfat ve organosülfonik asit) ve destekleyicilerin (La ve Zr) yükleme miktarına göre değiştiği görülmüştür.

Sentezlenen katalizörler arasından en verimli olanlar, yüksek asitliklerinden dolayı TPA-SBA-15 katalizörleri olmuştur. Bu katalizörler butil glikozit sentezinde çok yüksek glikoz dönüşümü (% 99'un üzerinde) ve yüksek BG verimleri (% 95'in üzerinde) sağlamışlardır. Bu katalizörlerin yüksek aktiviteleri, Brønsted asit bölgeleri ve Keggin iyon yapısı ile açıklanmıştır. TPA-SBA-15 katalizörleri sırasıyla $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ve $\text{SO}_4\text{-CMK-3}$ katalizörleri izlemiştir. TPA-SBA-15 ve $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörlerinin butil glikozit sentezinde tekrar kullanılabilir olduğu bulunmuş ve oktil glikozit sentezinde kullanılmışlardır. Uzun zincirli alkil glikozitlerin doğrudan sentezi, glikozun alkolde düşük çözünürlüğü nedeniyle zor olsa da, katalizörler umut verici bulunmuştur. Hem TPA-SBA-15 hem de $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalizörleri üzerinde % 50 ve üzerinde glikoz dönüşümü sağlanmıştır. En yüksek oktil glikozit verimi (%55,8) TPA-SBA-3 katalizörü ile elde edilmiştir. Sıcaklık, reaktant mol oranı ve katalizör miktarı gibi reaksiyon koşullarının etkileri incelenmiş ve 125 °C sıcaklık, %20 (glikoza göre kütlece) katalizör miktarı ve 40:1 oktanol:glikoz mol oranı en uygun şartlar olarak belirlenmiştir.

Selüloz ve nişastadan Amberlyst-15, $\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ve $\text{SO}_4\text{-CMK-3}$ katalizörleri kullanılarak oktil glikozit sentez reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Yalnızca $\text{SO}_4\text{-CMK-3}$ katalizörü ile çok az hidroliz ürünü olan glikoz oluşmuştur. Buna karşın oktil glikozit elde edilememiştir. Nişastanın $\text{SO}_4\text{-CMK-3}$ katalizörü üzerinde butanol ile akolizasyonundan % 44 verim ile butil glukozit elde edilmiştir. Elde edilen ürünün aynı katalizör varlığında oktanol ile transasetilasyonundan % 29 verimle oktil glukozit elde edilemiştir.. Selüloz ve nişastanın glikozidasyonu ile ilgili çalışmaların genişletilerek araştırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. SELAHATTİN YILMAZ
Proje No:	117M160
Proje Başlığı:	Glikoz, Nişasta Ve Selülozdan Oktıl Glikozitlerin Sentezlenmesi İçin Katı Asit Katalizörlerin Geliştirilmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	VAHİDE NURAN MUTLU
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2017 - 01/02/2021
Onaylanan Bütçe:	463500.0
Harcanan Bütçe:	430552.71
Öz:	<p>Bu çalışmada, glikozun 1-oktanol ile glikozidasyonu yoluyla oktil glukozitlerin sentezlenmesi için asidik mezo-gözenekli katalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Katalizör tarama testleri bütil glukozit sentezinde yapılmıştır. Propil sülfirik asit içeren SBA-15 (Propil-SO₃-SBA-15), sülfatlanmış Zr katkılı SBA-15 (SO₄²⁻/Zr-SBA-15), tungstofosforik asit katkılı SBA-15 (TPA-SBA-15), sülfatlanmış La katkılı TiO₂-SiO₂ (SO₄²⁻/La-TiO₂/SiO₂) ve sülfatlanmış mezogözenekli karbon (SO₄²⁻/CMK-3) katalizörler hazırlanmıştır. Aktif malzemelerin (sülfatlar, tungstofosforik asit ve organosülfonik asit) ve katkı malzemesinin (La) katalizör özellikleri ve aktivitesi üzerindeki etkileri ayrıntılı karakterizasyonlarla araştırılmıştır. Tüm katalizörler mezo-gözenekli yapıya ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Asitlik ve asit bölgesi karakteri, katalizör tipine ve aktif malzemenin miktarına bağlı olarak değişmiştir. La katkısının sülfatlama performansını arttırmak ve süfatların kararlılıklarını geliştirmek için etkili olduğu bulunmuştur.</p> <p>TPA-SBA-15 katalizörleri yüksek glikoz dönüşümleri (% 99 'un üzerinde) ve bütil glukozit verimleri (% 95'in üzerinde) sağlamıştır. Bu katalizörlerin aktivite, yüksek asitlikleri ve Keggin iyon yapısından kaynaklanmaktadır. SO₄/La- TiO₂-SiO₂ katalizörleri ve SO₄/CMK-3 katalizörleri de sırasıyla % 74,4 ve % 70 glikoz dönüşümleri ile aktif bulunmuştur. Bu katalizörlerin 1-butanol ile glikozidasyonda tekrar kullanılabilir oldukları tespit edilmiştir. Oktıl glukozit sentezi, glikozun 1-oktanol ile doğrudan glikozidasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. TPA-SBA-15 ve SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörleri üzerinde elde edilen oktil glukozit verimleri sırasıyla % 55 ve % 43'ün üzerindedir. TPA-SBA-15 ve SO₄/La-TiO₂-SiO₂ katalizörleri üzerinde, reaksiyon sıcaklığı (100, 110 ve 125 oC), oktanol/glikoz mol oranları (20/1, 30/1, 40/1) ve katalizör miktarı (glikoza göre kütlece % 20, % 30 ve 40%) reaksiyon parametresi olarak incelenmiştir. Katalizörler ilerideki araştırmalar için umut verici bulunmuştur.</p> <p>Son olarak, nişasta ve selülozdan oktil glukozit sentezi için SO₄/La-TiO₂-SiO₂ ve SO₄/CMK-3 katalizörleri araştırılmıştır. Sonuçlar, yalnızca SO₄/CMK-3 katalizörünün nişasta veya selülozu kısmen hidrolize edebildiğini ancak oktil glukoziti üretmemiştir. Bu nedenle, nişasta butanol ile SO₄/CMK-3 katalizörü üzerinde alkolizasyonundan sonra elde edilen butil glukozitin (%44 verim) oktanol ile transasetilizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş, % 29 verimle oktil glukozit elde edilmiştir.</p>

Abstract:	<p>In this study, it was pursued to develop acidic mesoporous catalysts for the synthesis of octyl glucosides. Butyl glucoside synthesis was used for catalyst screening. Tungstophosphoric acid (TPA) incorporated mesoporous silica (TPA-SBA-15), sulfated La incorporated titania-silica (SO₄/La-TiO₂-SiO₂), organosulfonic acid functionalized mesoporous silica (Propyl-SO₃-SBA-15), sulfated Zr incorporated mesoporous silica (SO₄/Zr-SBA-15) and sulfated mesoporous carbon (SO₄/CMK-3) catalysts were prepared for this purpose. The effects of the active species (sulfates, tungstophosphoric acid and organosulfonic acid) and promoter (La) on the catalyst properties and activity were investigated. All the catalysts had mesoporous structure and high surface area. The acidity and acid site character varied depending on the catalyst type and amount of the active sites. La promoter was found effective to enhance the sulfation performance and to improve the stability of sulfates.</p> <p>The TPA-SBA-15 catalysts provided high glucose conversions (over 99%) and butyl glucoside yields (over 95%) due to their acidity, Keggin ion structure and pore size. The SO₄/La-TiO₂-SiO₂ catalysts and SO₄/CMK-3 catalysts were also active with glucose conversions of 74.4 % and 70 % respectively. These catalysts were found to be reusable in glycosidation with 1-butanol. Octyl glucoside synthesis was carried out via direct glycosidation. The octyl glucoside yields obtained over TPA-SBA-15 and SO₄/La-TiO₂-SiO₂ catalysts were above 55 % and 43 % respectively. The reaction temperature (100, 110, 125 oC), octanol/glikoz mol ratio (20/1, 30/1 and 40/1) and catalyst amount (20, 30, 40 wt% wrt. glucose) were studied reaction parameters in butyl glucoside synthesis over TPA-SBA-15 and SO₄/La-TiO₂-SiO₂, which were the most active catalysts. These catalysts were found promising for further investigations.</p> <p>Finally, SO₄/La-TiO₂-SiO₂ and SO₄/CMK-3 catalysts were investigated for octyl glucoside synthesis from starch and cellulose. Results indicated that, only SO₄/CMK-3 catalyst was able to successfully hydrolyze the reagents however direct synthesis of octyl glucosides from these reagents was not obtained. Hence, starch was alkylated with butanol and butyl glucoside obtained was converted to oktil glucoside by transacetylation with octanol using SO₄/CMK-3 catalyst. Butyl glucoside yield of 44 % and octyl glucoside yield of 29 % were obtained.</p>
Anahtar Kelimeler:	alkil glikozit, bütül glikozit, oktil glikozit, heterojen asit katalizör, Fischer glikozidasyon
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet
Projeden Yapılan Yayınlar:	<p>1- Synthesis of butyl glucoside over sulphated Zr-SBA-15 and tungstophosphoric acid incorporated SBA-15 catalysts (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>2- Synthesis of Butyl Glucoside over Sulfated Zr-SBA-15 and Tungstophosphoric Acid incorporated SBA-15 Catalysts (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>3- Sulfated Zr-SBA-15 and La-TiO₂-SiO₂ Catalysts for Selective Butyl Glycoside Synthesis (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>4- Butyl Glucoside Synthesis Over Mesoporous Carbon And Mesoporous Silica Catalysts (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p>