

TUNGSTOFOSFORİK ASİTLE MODİFİYE H-BETA ZEOLİT KATALİZÖRLER VARLIĞINDA DİFENİLMETAN SENTEZİ

Sema AKYALÇIN^{1*}, Levent AKYALÇIN², Fatma Hande KESKİN³, Çağan SATIR⁴

- ¹ Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, ORCID No: <https://orcid.org/0000-0001-8269-2968>
- ² Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, ORCID No: <https://orcid.org/0000-0001-6779-1597>
- ³ Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, ORCID No: <https://orcid.org/0009-0003-0813-6850>
- ⁴ Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, ORCID No: <https://orcid.org/0009-0003-8678-3885>

Anahtar Kelimeler	Özet
Benzilasyon Benzil alkol Difenilmetan Heteropoli asit H-Beta	<i>Bu çalışmada, H-Beta (HB) zeolit destekli tungstofosforik asit (TPA) üzerinde benzenin benzil alkol ile reaksiyonundan difenilmetan (DPM) sentezi araştırılmıştır. Destek zeoliti üzerinde ağırlıkça %5 ila %20 arasında değişen TPA yüklemeleri ıslak emdirme yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve desteklenen katalizörler kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan katalizörler ICP-OES, XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, amonyakın sıcaklık programlı desorpsiyonu (NH₃-TPD) ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, %98,9 benzil alkol dönüşümü ve %87,3 difenilmetan seçiciliği ile %5TPA-HB'nin hazırlanan diğer katalizörlerden daha yüksek bir katalitik performansa sahip olduğunu göstermiştir. Çalışma, %5TPA-HB'nin uygun gözenek büyüklüğü ve yüksek erişilebilir güçlü asit bölgelerinin iyi bir kombinasyonu sayesinde DPM sentezinde potansiyel uygulamalara sahip olduğunu göstermiştir.</i>

SYNTHESIS OF DIPHENYLMETHANE OVER TUNGSTOPHOSPHORIC ACID MODIFIED H-BETA ZEOLITE CATALYSTS

Keywords	Abstract
Benzilation Benzyl alcohol Diphenylmethane Heteropoly acid H-Beta	<i>In this study, the synthesis of diphenylmethane (DPM) from the reaction of benzene with benzyl alcohol over tungstophosphoric acid (TPA) supported on H-Beta (HB) zeolite was investigated. TPA loadings on the support zeolite ranging from 5 to 20% w/w were achieved using the wet impregnation method, and the supported catalysts were subjected to calcination treatment. The prepared catalysts were characterized by ICP-OES, XRD, nitrogen adsorption-desorption isotherms, temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), and FT-IR. The results showed that 5%TPA-HB had a higher catalytic performance than the other prepared catalysts, with 98.9 % benzyl alcohol conversion and 87.3 % diphenylmethane selectivity. The study suggested that 5%TPA-HB has potential applications in the synthesis of DPM owing to a good combination of suitable pore size and large accessible strong acid sites.</i>

Araştırma Makalesi

Research Article

Başvuru Tarihi : 03.04.2024

Submission Date : 03.04.2024

Kabul Tarihi : 19.09.2024

Accepted Date : 19.09.2024

* Sorumlu yazar: sdogruel@eskisehir.edu.tr
<https://doi.org/10.31796/ogummf.1464296>

1. Giriş

Difenilmetan (DPM) tarım kimyasalları, boya, koku ve polimer endüstrilerinde kullanılan önemli bir kimyasaldır. Ayrıca DPM, jet yakıtlarının stabilitesini ve kayganlığını artırmak için bir katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır (Candu, Florea, Coman ve Parvulescu,

2011; Yin ve diğ., 2006). DPM, benzenin benzil klorür veya benzil alkol ile reaksiyona girmesiyle sentezlenebilir. Reaktant olarak benzil klorür yerine benzil alkol kullanılması, DPM sentezi sırasında hidroklorür üretimini ortadan kaldırmaktadır (Candu, Wuttke, Kemnitz, Coman ve Parvulescu, 2012). Benzenin benzil alkol ile sıvı faz benzilasyonu genellikle



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

FeCl₃, AlCl₃ ve H₂SO₄ ile homojen katalizörler varlığında gerçekleştirilmektedir (Leng ve diğ., 2012; Satam ve Jayaram, 2008). Homojen katalizörlerin korozyon, yeniden kullanılmama, atık yönetimi ve katalizörün reaksiyon karışımından ayrılmasındaki zorluklar gibi dezavantajları vardır (Leng ve diğ., 2012; Satam ve Jayaram, 2008). Bu sorunların üstesinden gelmek için çevre dostu bir süreç düşünmek önemlidir. Bu nedenle, zeolitler (ZSM-5, Y, Beta, Mordeite, MCM-22) ve hiyerarşik zeolitler benzilasyon reaksiyonunda katı asit katalizörleri olarak kullanılmıştır (Candu ve diğ., 2011; Chaube, 2004; Jin, Ansari, Jeong ve Park, 2012; Karabulut ve Akyalcin, 2021; Sun ve Prins, 2008; Wang ve diğ., 2015).

Benzilasyon reaksiyonu elektrofilik bir ara madde aracılığıyla ilerlemektedir. Benzilasyon ajanı, Brønsted asit bölgeleri tarafından polarize edilerek benzen halkası ile etkileşen ve bir DPM oluşturan bir elektrofile dönüştürülmektedir (Candu ve diğ., 2011; Singh, Bhattacharya ve Sharma, 1995). Heteropoli asitler (HPA'lar) güçlü Brønsted asitliğine ve düşük yüzey alanlarına sahiptirler ve polar ortamda yüksek oranda çözünürler. HPA'lar arasında tungstosilik asit (TPA) diğerlerine göre daha yüksek termal kararlılığa ve asitliğe sahiptir (Kozhevnikov, 2007). HPA'lar yüzey alanlarını artırmak ve reaktantların aktif bölgelere erişebilirliğini iyileştirmek için polianilin, zirkonya, silika ve zeolitler gibi çeşitli destek maddeleri üzerinde depolanırlar; böylece, HPA'nın desteklenmiş formu farklı reaksiyonlarda etkili bir katalizör olarak kullanılabilir (Baroi ve Dalai, 2014; Devassy ve Halligudi, 2005; Kuai, Wang, Meng, Shi ve Liu, 2022; Satam ve Jayaram, 2008; Wang ve Liu, 2021). Wu ve diğ. (1996) göre, desteğin asidik özellikleri (basit oksitler ve zeolitler için) ile güçlü bir şekilde immobilize edilmiş HPA miktarı arasında bir korelasyon vardır (Wu ve diğ., 1996). Desteklenmiş HPA'lar Friedel-Crafts alkilasyon ve asilasyon reaksiyonları için umut verici katı asit katalizörleridir (Bai ve diğ., 2012; Bhatt ve Patel, 2011; Kamalakar, Komura, Kubota ve Sugi, 2006; Kuai ve diğ., 2022; Li ve diğ., 2014). Kamalakar ve diğ. (2006) FSM-16, MCM-41 ve SBA-15 gibi mezogözenekli silikalara molibdofosforik asit, tungstosilik asit ve tungstosilik asit gibi HPA'ların emdirilmesiyle aromatiklerin benzil alkol ile benzilasyonu için desteklenmiş katalizör hazırlamışlardır. TPA'nın mezogözenekli silika üzerine immobilizasyonunun katalitik aktiviteyi arttırdığını ve MCM-41 üzerinde desteklenen ağırlıkça %50 TPA'nın benzilasyon reaksiyonu için en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiğini bildirmişlerdir (Kamalakar ve diğ., 2006). Li ve diğ. (2014) heteropoli anyon bazlı iyonik sıvı ile işlevselleştirilmiş bir mezogözenekli kopolimer (P(VB-VMS) PW) katalizör hazırlamışlar ve HPA- anyonlarının varlığı nedeniyle uygun mezoporoziteye ve gelişmiş asitliğe sahip olan katalizörün, arenlerin benzil alkol ile benzilasyon reaksiyonunda benzilasyon ürünleri için üstün verim ve seçicilik sergilediğini bildirmişlerdir (Li

ve diğ., 2014). Akyalcin ve diğ. (2019) de DPM sentezinde katalizörlerin gözenek boyutunun ve asitliğinin önemini vurgulamışlardır (Akyalcin, Akyalcin ve Bjørgen, 2019). Chaube (2004) benzenin benzil klorür ile reaksiyonunda H-Beta'nın (Si/Al=13) H-Y'den (Si/Al=2.05) daha seçici fakat daha az aktif olduğunu bildirmiştir (Chaube, 2004). Candu ve diğ. (2011) benzenin benzil alkol ile reaksiyonunda farklı Si/Al oranlarına sahip H-Mordenit ve H-Beta zeolitlerinin katalitik performansını araştırmışlardır. Si/Al oranları 10,8 ve 35,8 olan H-Beta zeolitlerinin katalitik performansları karşılaştırıldığında, deneysel metodolojiden bağımsız olarak H-Beta'nın (Si/Al=10,8) H-Beta'dan (Si/Al=35,8) daha etkili olduğunu bildirmişlerdir (Candu ve diğ., 2011). Wang ve diğ. (2015) hiyerarşik Beta zeolitleri hazırlamak için ticari bir Beta'yı (Si/Al=12,5) sırasıyla baz ve asit çözeltileri ile muamele etmişler ve Zeolit Beta'daki toplam asit bölgelerinin sayısının desilikasyondan sonra önemli ölçüde azaldığını ve sonraki asit işlemiyle arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca Brønsted asit bölgelerinin sayısı ile katalizörün katalitik aktivitesi arasında iyi bir korelasyon olduğunu bildirmişlerdir (Wang ve diğ., 2015). Zeng ve diğ. (2019), benzil alkolün çeşitli arenlerle benzilasyonunda katalizörlerin şekil seçiciliği (moleküler elek) ve Brønsted asitliğinin etkisini araştırmak için farklı Si/Al oranlarına sahip mikro gözenekli ve mezogözenekli H-Beta zeolitleri hazırlamışlardır. H-Beta zeolitlerin seçilen benzilasyon reaksiyonlarındaki katalitik performansının, asitlikle dengelenmiş uygun bir gözenekliliğe bağlı olduğunu bildirmişlerdir (Zeng ve diğ., 2019).

Bu çalışmada, güçlü bir Brønsted asitliğine sahip olan tungstosilik asit (TPA), üç boyutlu bir kanal sistemi içeren H-Beta zeoliti üzerinde depolanmıştır. H-Beta zeoliti, 0,56 x 0,56 nm'lik oluklu kanal halkası açıklıklarına bağlı 0,66 x 0,67 nm'lik iki paralel düz kanal açıklığı olan tetragonal bir yapıya sahiptir (Kurnia ve diğ., 2017). TPA yüklü H-Beta zeolit katalizörlerinin katalitik aktivitesi, DPM sentezlemek için benzenin benzil klorürden daha az reaktif olan benzil alkol ile reaksiyonunda değerlendirilmiştir.

2. Yöntem

2.1. Katalizörlerin Hazırlanması

NH₄-Beta (SiO₂/Al₂O₃=25) Alfa Aesar'dan TPA (H₃PW₁₂O₄₀.xH₂O, Emplura) ise Merck firmasından satın alınmıştır. NH₄-Beta, 550 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiş ve H-Beta (HB) formu elde edilmiştir (Wang ve diğ., 2015). Farklı TPA yüklemelerine (ağırlıkça %5-20) sahip katalizörler ıslak emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır (Sakthivel, Komura, ve Sugi, 2008). Zeolit desteği istenen miktarda TPA içeren 15 mL metanol çözeltisine eklenmiş, oda sıcaklığında 16 saat karıştırılmış ve 90 °C'de 45 dakika kurutulmuştur. Kurutulan malzemeler 250 °C'de 6 saat boyunca kalsine edilmiştir (Baroi ve Dalai, 2014). Elde edilen katalizörler

%xTPA-HB olarak etiketlenmiştir; burada %x, TPA yüklemesinin ağırlık yüzdesini göstermektedir.

2.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Zeolit numunelerindeki TPA içeriği, ICP-OES spektrometresi (Optima 4300DV-Perkin Elmer) kullanılarak belirlenmiştir.

Katalizör örneklerinin XRD desenleri, 2°/dak tarama hızında CuK α radyasyonlu Rigaku MiniFlex 600 difraktometre kullanılarak elde edilmiştir.

Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, örnekler vakum altında 250 °C'de 5 saat boyunca degas edildikten sonra Quantachrome Autosorb IQ-MP-XR cihazı kullanılarak sıvı azot sıcaklığında (77 K'de) elde edilmiştir.

Katalizörlerin asitliği, Quantachrome Autosorb IQ-Chemi-XR cihazında amonyağın sıcaklık programlı desorpsiyon (NH₃-TPD) analizi ile değerlendirilmiştir. Katalizör numunesi önce helyum gazı akışında 550°C'de 2 saat aktive edilmiş ve aynı akış altında 100°C'ye soğutulmuştur. Ardından, numune 100°C'de 15 dakika boyunca saf amonyak akışıyla doyurulmuş ve helyum gazı akışında 120 dakika boyunca fiziksel olarak adsorplanan amonyağın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Son olarak, NH₃-TPD, 30 mL/dak helyum akışında 10°C/dk ısıtma hızında sıcaklık 600°C'ye yükseltilerek gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin FTIR spektrumları oda sıcaklığında Thermo Scientific Nicolet IS-10 spektrometre kullanılarak geçirgenlik modunda KBr peletleri ile 4 cm⁻¹ çözünürlükte kaydedilmiştir.

2.3. Katalizörlerin Aktivite Testleri

Benzilasyon reaksiyonu önceki çalışmalarımızda özellikleri verilen kesikli reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir (Akyalcin ve diğ., 2019; Karabulut ve Akyalcin, 2021). Deney, reaktöre 40 mL (448 mmol) benzen (B) eklenmesiyle başlamıştır. Manyetik karıştırma (1400 rpm) altında benzenin sıcaklığı 80°C'ye ulaştığında, reaktöre 200 mg taze katalizör ve 7,95 mmol benzil alkol (BA) eklenmiş ve ardından reaksiyon karışımının başlangıç bileşimini belirlemek için ilk numune alınmıştır. Reaktörden çeşitli zaman aralıklarında alınan numuneler buz banyosundaki santrifüj tüplerine aktarılmış, katalizörü uzaklaştırmak için santrifüjlenmiş ve gaz kromatografisi cihazı ile analiz edilmiştir. GC analizi için alev iyonizasyon dedektörlü (FID) ve HP-5 kapiler kolonlu (30 m uzunluk x 0,32 mm ID x 0,25 µm film kalınlığı) Agilent HP 7890 GC kullanılmıştır. GC sıcaklık programı 2 dakika boyunca 50 °C'de başlamış, 20 °C/dak hızla 250 °C'ye yükseltilmiş ve ardından 6 dakika boyunca 250 °C'de tutulmuştur. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları 250°C'de tutulmuştur. BA dönüşümünün, DPM, dibenzil eter (DBE) ve polialkillenmiş ürünlerin (PAB) ürün

verimlerinin ve DPM seçiciliğinin hesaplanması için kullanılan denklemler Eşitlik (1)-(5) verilmiştir:

$$BA \text{ dönüşümü (\%)} = \left(\frac{\text{tüketilen BA mol sayısı}}{\text{başlangıçtaki BA mol sayısı}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$DPM \text{ verimi (\%)} = \left(\frac{\text{oluşan DPM mol sayısı}}{\text{başlangıçtaki BA mol sayısı}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$DBE \text{ verimi (\%)} = \left(\frac{2 \times \text{oluşan DBE mol sayısı}}{\text{başlangıçtaki BA mol sayısı}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$PAB \text{ verimi (\%)} = BA \text{ dönüşümü (\%)} - (DPM \text{ verimi (\%)} + DBE \text{ verimi (\%)}) \quad (4)$$

$$DPM \text{ seçiciliği} = \left(\frac{\text{oluşan DPM mol sayısı}}{\text{tüketilen BA mol sayısı}} \right) \quad (5)$$

Devir frekansı (TOF) Eşitlik (6)'ya göre hesaplanmıştır:

$$TOF = \frac{\text{oluşan DPM mmol sayısı}}{\text{Katalizördeki H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \text{ mmol sayısı} \times \text{reaksiyon süresi}} \quad (6)$$

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Katalizör Karakterizasyonu

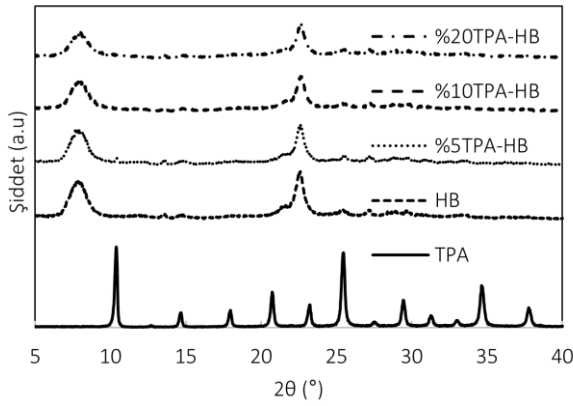
Hazırlanan katalizörlerin ICP-OES analizi, destekli katalizörlerdeki elde edilen TPA yüklemelerini belirlemek için yapılmıştır. Tablo 1'deki sonuçlar, numunelerin tungsten içeriğinin TPA yüklemesi ile arttığını ve katalizörlerin elde edilen TPA yüklemelerinin hedeflenen TPA miktarlarına oldukça yakın olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. ICP-OES ile Elde Edilen Destekli Katalizörlerin Element Bileşimi

Katalizör	W (wt. %)	Si (wt. %)	Al (wt. %)	Elde edilen TPA yüklemesi ^a (wt. %)
%5TPA-HB	3,6	32	3,1	4,7
%10TPA-HB	5,5	31	2,9	7,2
%20TPA-HB	12,6	27	2,5	16,4

^a W içeriğine göre hesaplanmıştır.

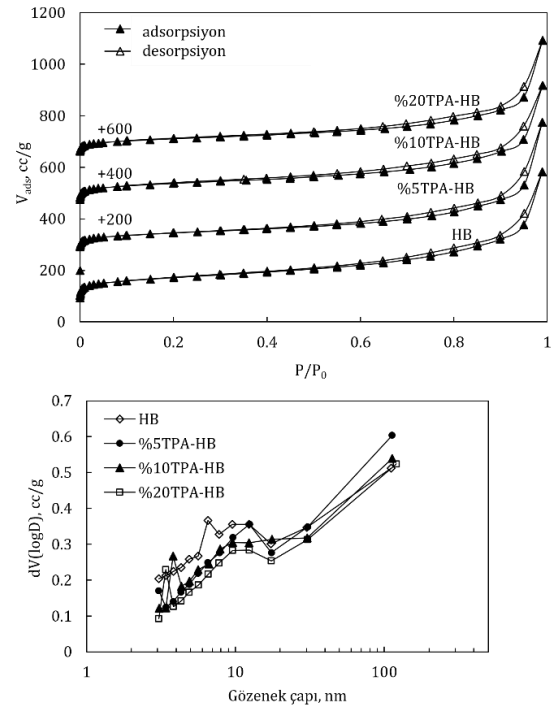
TPA, HB ve TPA emdirilmiş HB'nin XRD desenleri Şekil 1'de gösterilmektedir. TPA'ya karşılık gelen pikler 10,4°, 25,4° ve 34,7°'lik 2 θ değerlerinde tespit edilmiştir. H-Beta'nın 7,9° ve 22,6°'deki iki karakteristik piki (Freitas, Araújo, Paiva, Dias ve Dias, 2018) destekli katalizörlerde mevcuttur.



Şekil 1. Yığın ve Destekli Katalizörlerin (%xTPA-HB) XRD Desenleri

Şekil 1, TPA modifikasyonundan sonra H-Beta zeolitin kristal yapısının korunduğunu, ancak TPA yüklemesi arttıkça pik yoğunluklarının azaldığını göstermektedir. Ayrıca, %5TPA-HB hariç, %xTPA-HB katalizörlerinde TPA'nın karakteristik pikleri net bir şekilde tespit edilememiştir. Freitas ve diğ. (2018) çalışmalarındaki çoğu kompozitin kristal bir HPA fazı sergilemediğini, bunun HPA partiküllerinin tespit edilemeyecek kadar küçük olmasından veya destek üzerinde iyi dağılmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir (Freitas ve diğ., 2018). Bununla birlikte, %5TPA-HB için 10,4°'lik 2θ değerindeki pikin yoğunluğunda hafif bir artış gözlenmiştir. Bu artışın TPA'nın katı halinin karakteristik pikinin HB zeoliti ile çakıştığından kaynaklandığı düşünülmektedir (Atalay ve Gündüz, 2011).

Yığın ve HB zeoliti üzerine ağırlıkça % TPA yüklemesine sahip (%xTPA-HB) destekli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 2'de verilmektedir. Katalizörlerin izotermi, mezogözeneklerin varlığını gösteren histerezis döngüleriyle birlikte tip I ve tip IV'ün bir kombinasyonudur (Sing ve diğ., 1985). Destekli katalizörlerin destekle benzer izotermilere sahip olması desteğin yapısının bozulmadığını, adsorpsiyon miktarındaki düşüş ise HB'nin gözeneklerinin TPA ile dolduğunu göstermektedir (Pithadia, Patel ve Hatiya, 2022). Yığın ve destekli katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. HB ve %xTPA-HB Katalizörlerinin N_2 Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Boyutu Dağılım Eğrileri

Yığın ve destekli katalizörlerin dokusal özellikleri Tablo 2'de özetlenmiştir. HB zeolit üzerine TPA yüklemesi katalizörlerin yüzey alanını (S) ve gözenek hacmini (V) azaltmıştır. Sonuçlar zeolit desteklerin gözeneklerinin TPA ile dolu olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, yığın ve destekli katalizörlerin gözenek çapı (D_{por}) 3,1 ile 3,8 nm arasında küçük bir değişiklik göstermiştir. Destekli katalizörlerin gözenek boyutundaki artış, katalizörlerin hazırlanması sırasında gerçekleşen kısmi dealuminasyondan kaynaklanmaktadır (Freitas, Paiva, Dias ve Dias, 2017).

Tablo 2. Katalizörlerin Dokusal Özellikleri

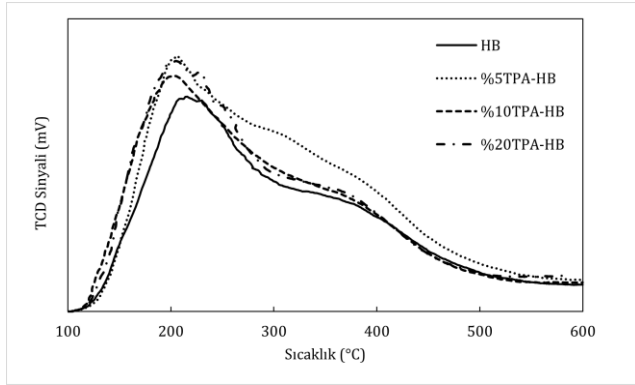
Katalizör	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro}^a (m^2/g)	S_{mezo}^b (m^2/g)	V_{mikro}^a (cm^3/g)	V_{mezo}^b (cm^3/g)	$V_{toplanc}^c$ (cm^3/g)	D_{por}^b (nm)
HB	631	383	166	0,16	0,69	0,90	3,06
%5TPA-HB	541	357	138	0,15	0,71	0,89	3,06
%10TPA-HB	507	330	132	0,14	0,64	0,80	3,82
%20TPA-HB	403	231	122	0,09	0,63	0,76	3,42

^a t-Metot

^b BJH Metot (adsorpsiyon branch)

^c $p/p_0=0,99$ da adsorplanan hacim

Katalizörlerin asidik özelliklerini belirlemek için NH_3 -TPD analiz sonuçları değerlendirilmiştir. HB ve %xTPA-HB katalizörlerinin NH_3 -TPD profilleri Şekil 3'te sunulmuştur.



Şekil 3. HB ve %xTPA-HB Katalizörlerinin NH₃-TPD Profilleri

Katalizör numuneleri, Şekil 3'te görüldüğü gibi iki desorpsiyon piki sergilemektedir. Yaklaşık 100-300 °C ve 300-550 °C'de tespit edilen pikler sırasıyla zayıf ve güçlü asit bölgelerine karşılık gelmektedir (Almulla, Ali, Aldossary, Alnaimi ve Garforth, 2020). Desorplanan amonyakın pik alanlarına göre belirlenen asidik bölgelerin sayısı Tablo 3'te listelenmiştir.

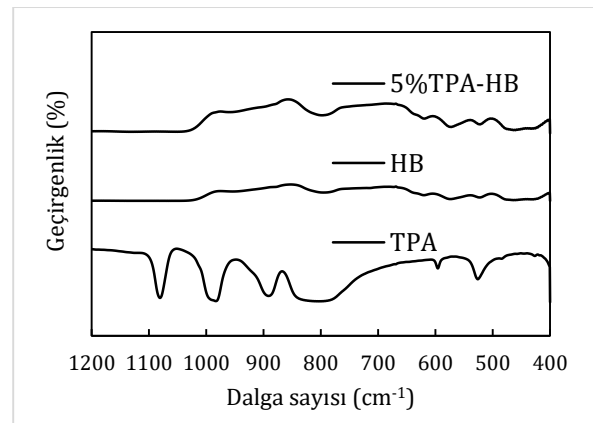
Tablo 3. NH₃-TPD Deneyleri ile Belirlenen Katalizörlerin Asidik Bölgeleri

Katalizör	Asidik alanlar (mmol/g)		Toplam
	Zayıf (150-300 °C)	Kuvvetli (300-550 °C)	
HB	1,33	0,48	1,81
5%TPA-HB	0,95	0,68	1,63
10%TPA-HB	1,10	0,54	1,64
20%TPA-HB	1,05	0,28	1,33

Tablo 3, TPA yüklemesi ile HB'nin zayıf asidik bölgelerinin sayısında bir azalma olduğunu göstermektedir. Destekli katalizörün toplam asit bölgesi sayısı HB üzerindeki ağırlıkça %10 TPA yüklemesine kadar sabit kalmıştır. Bununla birlikte, TPA yüklemesindeki daha fazla artış, toplam asit bölgelerinde bir azalma ile sonuçlanmıştır. Destekli katalizörler arasında %5 TPA-HB, hem Brønsted hem de Lewis asit bölgeleri dahil olmak üzere en yüksek sayıda güçlü asit bölgesine sahiptir. HB üzerine ağırlıkça %20 TPA yüklemesine sahip destekli katalizörün güçlü asit bölgelerinin sayısı diğer katalizörlere kıyasla daha düşüktür. Jansen ve diğ. (1997) zeolit beta'nın mikro gözeneklerde ve nispeten geniş dış yüzeyde Brønsted asit bölgelerine sahip olduğunu bildirmiştir (Jansen, Creyghton, Njo, van Koningsveld ve van Bekkum, 1997). Daha yüksek TPA yüklemelerinde TPA'nın kristal formunun oluşması, numunelerin daha küçük bir yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilir ve bu da asitlikte bir düşüşe neden olur (Viswanadham, Pavankumar ve Chary, 2014; Wang ve Liu, 2021). Bununla birlikte, asidik bölgelerin gücü, katalitik aktivite için çok önemlidir. Zeng ve diğ. (2019) NH₃-TPD'de daha yüksek

desorpsiyon sıcaklığının, asit bölgelerinin daha yüksek gücüne bağlı olarak, adsorbe edilen amonyak molekülleri ile yüzey asidik bölgeleri arasında daha yüksek bağlanma enerjilerinden kaynaklandığını belirtmiştir (Zeng ve diğ., 2019). Şekil 3, %5TPA-HB örneğinin diğerlerine göre daha yüksek desorpsiyon sıcaklığına sahip olduğunu göstermektedir. Destek ve TPA arasındaki elektronik etkileşimler, desorpsiyon pikinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymasını açıklamaktadır (Katryniok ve diğ., 2012).

TPA, HB ve %5TPA-HB katalizörlerinin 1200-400 cm⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumları Şekil 4'te verilmektedir. TPA'nın FTIR spektrumu 1080, 983, 890 ve 796 cm⁻¹'de sırasıyla P-O, W=O, W-O-W (köşe paylaşan oksijen) ve W-O-W (kenar paylaşan oksijen) fazlarına atfedilen dört karakteristik banda sahiptir (Viswanadham, Nagaraju, Rohitha, Vishwanathan ve Chary, 2018; Wang, Song ve Sun, 2016). HB ve %5TPA-HB'nin FTIR spektrumları 1020-1200 cm⁻¹ bölgesinde geniş pikler göstermiştir. Bu geniş pik, zeolit çerçevesindeki silisyum ve alüminyum içeriğine bağlı olan asimetrik gerilim titreşimi O-T-O'ya atfedilmektedir (Narkhede ve Patel, 2013). Bu geniş bant, %5 TPA-HB numunesindeki TPA'nın P-O bantlarının gerilim titreşimi ile örtüşmektedir. Bununla birlikte, 890 cm⁻¹'deki gerilim titreşimi %5TPA-HB'de mevcut olmasına rağmen 983 cm⁻¹'deki titreşim Jovic ve diğ. (2017) çalışmalarında da belirttikleri gibi sadece daha yüksek (%20 TPA'dan daha yüksek) yüklemelerde görülebilir (Jovic ve diğ., 2017). Bu sonuçlar, TPA'nın literatürde bildirildiği gibi H-Beta zeolit üzerinde başarılı bir şekilde yüklendiğini doğrulamaktadır (Viswanadham ve diğ., 2018; Wang ve diğ., 2016).

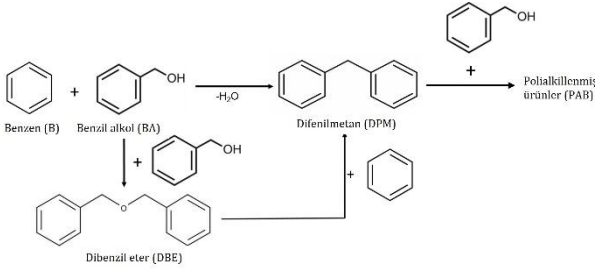


Şekil 4. Yığın ve Destekli Katalizörlerin FTIR Spektrumları

3.2. Katalizörlerin Aktivite Testleri

Katalizörlerin katalitik performansı, DPM sentezinde benzenin benzil alkol ile reaksiyonu için değerlendirilmiştir. Şekil 5 toplam reaksiyonu göstermektedir (Karabulut ve Akyalcin, 2021). Reaksiyon, B/BA molar oranı 56/1 ve ağırlıkça %0,56 katalizör yüklemesi ile 80°C'de gerçekleştirilmiştir. BA

dönüşümü, ürün verimi ve 60 dakikalık bir reaksiyon süresinden sonra DPM seçiciliği Tablo 4'te verilmiştir.



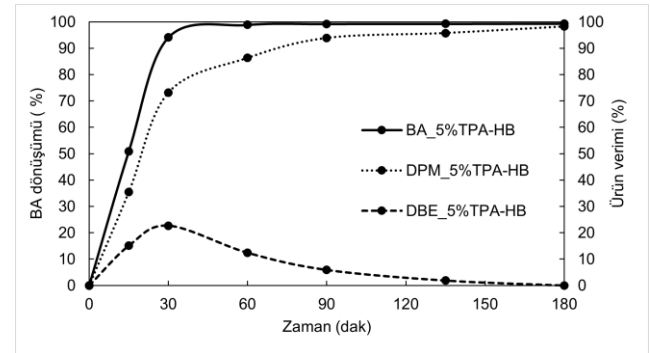
Şekil 5. Benzen ile Benzil Alkolün Toplam Reaksiyonu

Tablo 4. 56/1 B/BA Molar Oranında, Ağırlıkça %0,56 Katalizör Yüklemesinde, 80 °C Reaksiyon Sıcaklığında ve 60 Dakika Reaksiyon Süresinde Çeşitli Katalizörler Varlığında Benzenin Benzil Alkol ile Benzilasyonu

Katalizör	BA dönüşümü (%)	Ürünlerin verimi (%)			DPM seçici liği (%)	TOF (dak ⁻¹)
		DPM	DBE	PAB		
HB	66,5	44,5	22,0	0,0	66,9	-
%5TPA-HB	98,9	86,3	12,4	0,2	87,3	35,05
%10TPA-HB	98,8	83,6	8,4	6,8	84,6	22,15
%20TPA-HB	98,7	74,2	11,4	13,1	75,2	8,64

Tablo 4, TPA emdirilmiş H-Beta zeolitlerin H-Beta zeolitten daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Zeng ve diğ. (2019) Brønsted asit kuvvetinin artırılmasının mikro-HB ve mezo-HB zeolitleri üzerinde benzilasyon reaksiyonlarını teşvik edebileceğini bildirmiştir (Zeng ve diğ., 2019). TPA'nın güçlü Brønsted asitliğinden yararlanılarak hazırlanan destekli katalizörler, benzilasyon reaksiyonunda H-Beta zeolitlerin katalitik aktivitesini arttırmıştır. Bununla birlikte, numunelerin katalitik aktivitesi, zeolitler üzerindeki TPA yüklemesinin artışına göre herhangi bir düzenlilik göstermemiştir. Desteklenen katalizörlerin TPA dağılımıyla ilgili olan asidik özellikleri, numunelerin katalitik aktivitesini etkilemektedir. TPA yüklemesi HB zeoliti için ağırlıkça %5'e ulaştığında, katalizörün güçlü asit bölgelerinin sayısı ve gücü maksimuma ulaşır ve bu da %10TPA-HB için hesaplanan 22,15 dak⁻¹'e kıyasla 35,05 dak⁻¹'lik daha yüksek bir TOF ile sonuçlanır. %xTPA-HB numunelerindeki güçlü asit bölgelerinin (Brønsted ve Lewis asit bölgeleri) sayısı (bkz.Tablo 3) artan TPA yüklemesi ile azalsa da erişilebilir güçlü Brønsted asit bölgesi miktarı ~%99 BA dönüşümü sağlamıştır (Tablo 4). Zeng ve diğ. (2019) mikro-HB zeolitleri (1,1-1,2 nm) ve mezo-HB zeolitleri (13,5-15,7 nm) hazırlamışlar ve bu katalizörleri arenlerin benzil alkol ile benzilasyonunda test etmişlerdir. Mezo-HB zeolitlerinde yüzeydeki aktif alanların, sadece büyük arenler için değil, tüm arenler için mikro-HB zeolitleri

üzerindekilerden daha aktif olduğunu belirtmişlerdir (Zeng ve diğ., 2019). Katalizörün gözenek kanalları ve gözenek boyutu reaktantların, ara ürünlerin ve ürünlerin kütle aktarım kabiliyeti için çok önemli olsa da erişilebilir güçlü Brønsted asidik bölgelerin sayısı benzil alkol dönüşümü için gereklidir. Tablo 4'te özetlendiği üzere, HB katalizörlüğünde DPM verimi %44,5 iken %5TPA-HB katalizörü varlığında %86,3'e yükselmiştir. TPA yüklemesinin artması, PAB oluşumu nedeniyle DPM seçiciliğini %87,3'ten %75,2'ye düşmesine neden olmuştur. Benzilasyon reaksiyonu, %5TPA-HB katalizörü varlığında, B/BA molar oranı 56/1, katalizör yüklemesi ağırlıkça %0,56 ve reaksiyon sıcaklığı 80°C'de 180 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresine karşı BA dönüşümü ve ürün verimi Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. 56/1 B/BA Molar Oranında, Ağırlıkça %0,56 Katalizör Yüklemesinde ve 80 °C Reaksiyon Sıcaklığında %5TPA-HB Katalizörlüğünde Benzenin Benzil Alkol ile Benzilasyonu İçin Reaksiyon Süresine (dak.) Karşı BA Dönüşümü (%) ve Ürün Verimi (%)

Şekil 6'da gösterildiği gibi, %5TPA-HB katalizörü varlığında BA dönüşümü 30 dakika reaksiyon süresinde %94,1'e ulaşmıştır. DPM verimi zamanla artarken, DBE verimi 30 dakikalık reaksiyon süresinde maksimuma ulaşmış ve daha sonra reaksiyonun geri kalanında DPM oluşturmak için tüketilmiştir. Şekil 5, DPM oluşturmak üzere benzenin benzil alkol ile reaksiyonu için iki reaksiyon basamağı önerildiğini göstermektedir: (1) benzenin benzil alkol ile alkilasyonu ile doğrudan oluşum ve (2) benzil alkolün kendi kendine yoğunlaşması ile oluşan DBE'nin DPM'e dönüşümü. TPA yüklemesine bağlı olarak Brønsted asidik bölgelerinin sayısındaki artış, PAB oluşum oranını artırmış ve bu da DPM'de bir azalmaya yol açmıştır (bkz. Şekil 5).

Benzenin benzil alkol ile reaksiyonunda kullanılan %5TPA-HB'nin katalitik performansı, literatürde daha önce bildirilen katalizörlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 5).

Tablo 5. Rapor Edilen Katalizörlerle Karşılaştırma

Katalizör	BA miktarı (mmol)	Reaksiyon koşulları*	BA dönüşümü (%)	DPM Seçiciliği (%)	Kaynak
5%TPA-HB	7,95	56/1:200:80:1 56/1:200:80:1,5	98,9 100	87,3 94	Bu çalışma
50%TPA-MCM-41	9,24	21/1:50:90:1 21/1:50:90:4	86 100	41 80	(Kamalakar ve diğ., 2006)
P(VB-VMS) PW	4	5/1:100:120:8	78,4	88,2	(Li ve diğ., 2014)
HMCM-22	7,95	56/1:200:80:1,5	73,6	48,5	(Karabulut ve Akyalcin, 2021)

* Reaksiyon koşulları= B/BA molar oranı: katalizör miktarı (mg): sıcaklık (°C): zaman (saat)

Tablo 5, katalizörün doğasının ve reaksiyon koşullarının, yani reaktant molar oranı, katalizör yüklemesi ve reaksiyon sıcaklığının BA dönüşümünü ve DPM seçiciliğini etkilediğini göstermektedir. Li ve diğ. (2014) benzilasyon reaksiyonunu yeni bir heteropoli anyon bazlı asidik iyonik sıvı fonksiyonlu mezogözenekli kopolimer olan P(VB-VMS) PW üzerinde gerçekleştirmişler ve 120 °C'de 8 saatte %78,4 BA dönüşümü elde etmişlerdir (Li ve diğ., 2014). Sistemin reaktant molar oranı ve katalizör miktarı bizim sistemimizden daha düşük olmasına rağmen, bu çalışmada %5TPA-HB katalizörü varlığında 80 °C reaksiyon sıcaklığında bir saatlik reaksiyon süresinde %98,9 BA dönüşümü elde edilmiştir. Aynı reaksiyon koşulları altında HMCM-22 ve %5TPA-HB zeolitlerinin katalitik aktiviteleri değerlendirildiğinde, %5TPA-HB varlığında BA dönüşümü HMCM-22 varlığında elde edilenden daha yüksektir. Ayrıca, %5TPA-HB, %50TPA-MCM-41'den daha yüksek DPM seçiciliği sergilemiştir.

4. Sonuç

Difenilmetan, H-Beta zeolit destekli tungstofosforik asit varlığında basit ve çevre dostu bir yöntem olan benzenin benzil alkol ile reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. TPA emdirilmiş H-Beta kullanımı, mezoporozite ve artan Brønsted asit bölgesi sayısı nedeniyle daha yüksek DPM verimi ile sonuçlanmıştır. Beta zeolit üzerine ağırlıkça %5 tungstofosforik asit yüklenen destekli katalizör (%5TPA-HB), tungstofosforik asit ve H-Beta zeolit arasındaki sinerjik etki nedeniyle hazırlanan tüm katalizörler arasında en yüksek katalitik aktivite ve DPM seçiciliğini göstermiştir. 56/1 B/BA molar oranında, ağırlıkça %0,56 katalizör yüklemesinde, 80°C reaksiyon sıcaklığında ve 90 dakika reaksiyon süresinde, BA dönüşümü %100'e DPM seçiciliği %94'e ulaşmıştır. Bu sonuçlar, %5TPA-HB'nin DPM sentezinde potansiyel uygulamalara sahip olduğunu göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Eskişehir Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Proje Komisyonu tarafından 19ADP079 ve 20ADP151 numaralı projeler kapsamında

desteklenmiştir. ICP-OES analizleri için ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na (Ankara, Türkiye) teşekkür ederiz.

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Yazar1 literatür araştırması, deneysel çalışmaların yürütülmesi, sonuçların değerlendirilmesi, yorumlanması ve makale yazımı; Yazar2 sonuçların değerlendirilmesi, yorumlanması ve makale yazımı; Yazar3 ve Yazar4 deneysel çalışmaların yürütülmesinde katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Akyalcin, S., Akyalcin, L. & Bjørgen, M. (2019). Optimization of desilication parameters of low-silica ZSM-12 by Taguchi method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 273, 256–264. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.014>
- Almulla, F. M., Ali, S. A., Aldossary, M. R., Alnaimi, E. I., Jumah, A. bin & Garforth, A. A. (2020). Transalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene over large pore zeolites: Role of pore structure and acidity. *Applied Catalysis A: General*, 608, 117886. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117886>
- Atalay, B. & Gündüz, G. (2011). Isomerization of α -pinene over H3PW12O40 catalysts supported on natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1311–1318. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.037>
- Bai, G., Li, T., Yang, Y., Zhang, H., Lan, X., Li, F., Han, J., Ma, Z., Chen, Q. & Chen, G. (2012). Microwave-assisted Friedel-Crafts acylation of indole with acetic anhydride over tungstophosphoric acid modified H β zeolite. *Catalysis Communications*, 29, 114–117. doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.09.028>
- Baroi, C. & Dalai, A. K. (2014). Esterification of free fatty acids (FFA) of Green Seed Canola (GSC) oil using H-Y zeolite supported 12-Tungstophosphoric acid (TPA). *Applied Catalysis A: General*, 485, 99–107. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.033>
- Bhatt, N. & Patel, A. (2011). Supported 12-tungstophosphoric acid: A recoverable solid acid catalyst for liquid phase Friedel-Crafts alkylation of phenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2), 356–362. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.07.017>

- Candu, N., Florea, M., Coman, S. M. & Parvulescu, V. I. (2011). Benzylolation of benzene with benzyl alcohol on zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 393(1-2), 206-214. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.044>
- Candu, N., Wuttke, S., Kemnitz, E., Coman, S. M. & Parvulescu, V. I. (2012). Replacing benzyl chloride with benzyl alcohol in heterogeneous catalytic benzylolation of aromatic compounds. *Pure and Applied Chemistry*, 84(3), 427-437. doi: <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-11-09-34>
- Chaube, V. D. (2004). Benzylolation of benzene to diphenylmethane using zeolite catalysts. *Catalysis Communications*, 5(6), 321-326. doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.02.013>
- Devassy, B. M. & Halligudi, S. B. (2005). Zirconia-supported heteropoly acids: Characterization and catalytic behavior in liquid-phase veratrole benzoylation. *Journal of Catalysis*, 236(2), 313-323. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.016>
- Freitas, E. F., Araújo, Á. A. L., Paiva, M. F., Dias, S. C. L. & Dias, J. A. (2018). Comparative acidity of BEA and Y zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids. *Molecular Catalysis*, 458, 152-160. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.005>
- Freitas, E. F., Paiva, M. F., Dias, S. C. L. & Dias, J. A. (2017). Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification. *Catalysis Today*, 289, 70-77. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.010>
- Jansen, J. C., Creighton, E. J., Njo, S. L., van Koningsveld, H. & van Bekkum, H. (1997). On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis. *Catalysis Today*, 38(2), 205-212. doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00070-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00070-9)
- Jin, H., Ansari, M. B., Jeong, E. Y. & Park, S. E. (2012). Effect of mesoporosity on selective benzylolation of aromatics with benzyl alcohol over mesoporous ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 291, 55-62. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.006>
- Jovic, A., Bajuk-Bogdanovic, D., Nedic Vasiljevic, B., Milojevic-Rakic, M., Krajcnsnik, D., Dondur, V., Popa, A., Uskokovic-Markovic, S. & Holclajtner-Antunovic, M. (2017). Synthesis and characterization of 12-phosphotungstic acid supported on BEA zeolite. *Materials Chemistry and Physics*, 186, 430-437. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.015>
- Kamalakar, G., Komura, K., Kubota, Y. & Sugi, Y. (2006). Friedel-Crafts benzylolation of aromatics with benzyl alcohols catalyzed by heteropoly acids supported on mesoporous silica. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(6), 981-988. doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.1488>
- Karabulut, D. & Akyalcin, S. (2021). Friedel-Crafts alkylation of benzene with benzyl alcohol over H-MCM-22. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 19(5), 541-551. doi: <https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0175>
- Katryniok, B., Paul, S., Capron, M., Bellière-Baca, V., Rey, P. & Dumeignil, F. (2012). Regeneration of silica-supported silicotungstic acid as a catalyst for the dehydration of glycerol. *ChemSusChem*, 5(7), 1298-1306. doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201100635>
- Kozhevnikov, I. V. (2007). Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 262(1-2), 86-92. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.072>
- Kuai, L., Wang, M., Meng, X., Shi, L. & Liu, N. (2022). W Modified HY Zeolite as Catalyst for Alkylation of Aromatic. *Catalysis Letters*, 152(8), 2480-2490. doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03820-4>
- Kurnia, I., Karnjanakom, S., Bayu, A., Yoshida, A., Rizkiana, J., Prakoso, T., Abudula, A. & Guan, G. (2017). In-situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of lignin over high aluminum zeolites. *Fuel Processing Technology*, 167, 730-737. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.026>
- Leng, K., Sun, S., Wang, B., Sun, L., Xu, W. & Sun, Y. (2012). Benzylolation of benzene with benzyl chloride on iron-containing mesoporous mordenite. *Catalysis Communications*, 28, 64-68. doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.08.016>
- Li, J., Zhou, Y., Mao, D., Chen, G., Wang, X., Yang, X., Wang, M., Peng, L. & Wang, J. (2014). Heteropolyanion-based ionic liquid-functionalized mesoporous copolymer catalyst for Friedel-Crafts benzylolation of arenes with benzyl alcohol. *Chemical Engineering Journal*, 254, 54-62. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.124>
- Narkhede, N. & Patel, A. (2013). Biodiesel production by esterification of oleic acid and transesterification of soybean oil using a new solid acid catalyst comprising 12-tungstosilicic acid and zeolite h β . *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(38), 13637-13644. doi: <https://doi.org/10.1021/ie402230v>

- Pithadia, D., Patel, A. & Hatiya, V. (2022). 12-Tungstophosphoric acid anchored to MCM-22, as a novel sustainable catalyst for the synthesis of potential biodiesel blend, levulinate ester. *Renewable Energy*, 187, 933–943. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.01.106>
- Sakhthivel, A., Komura, K. & Sugi, Y. (2008). MCM-48 supported tungstophosphoric acid: An efficient catalyst for the esterification of long-chain fatty acids and alcohols in supercritical carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(8), 2538–2544. doi: <https://doi.org/10.1021/ie071314z>
- Satam, J. R. & Jayaram, R. V. (2008). Liquid phase Friedel-Crafts benzylation of aromatics on a polymer-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst. *Catalysis Communications*, 9(9), 1937–1940. doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.03.018>
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. & Siemieniowska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. doi: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Singh, A. P., Bhattacharya, D. & Sharma, S. (1995). Benzoylation of toluene with benzoyl chloride over zeolite catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 102(3), 139–145. doi: [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00104-2](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00104-2)
- Sun, Y. & Prins, R. (2008). Friedel-Crafts alkylations over hierarchical zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 336(1–2), 11–16. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.015>
- Viswanadham, B., Nagaraju, N., Rohitha, C. N., Vishwanathan, V. & Chary, K. V. R. (2018). Synthesis, Characterization and Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein Over Phosphotungstic Acid Supported Y-Zeolite Catalysts. *Catalysis Letters*, 148(1), 397–406. doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2236-9>
- Viswanadham, B., Pavankumar, V. & Chary, K. V. R. (2014). Vapor phase dehydration of glycerol to acrolein over phosphotungstic acid catalyst supported on niobia. *Catalysis Letters*, 144(4), 744–755. doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1204-x>
- Wang, Y., Sun, Y., Lancelot, C., Lamonier, C., Morin, J. C., Revel, B., Delevoye, L. & Rives, A. (2015). Effect of post treatment on the local structure of hierarchical Beta prepared by desilication and the catalytic performance in Friedel-Crafts alkylation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 206, 42–51. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.017>
- Wang, Y., Song, H. & Sun, X. (2016). Alkylation of toluene with tert-butyl alcohol over HPW-modified H β zeolite. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 37(12), 2134–2141. doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62587-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62587-1)
- Wang, Z. & Liu, L. (2021). Mesoporous silica supported phosphotungstic acid catalyst for glycerol dehydration to acrolein. *Catalysis Today*, 376, 55–64. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.007>
- Wu, Y., Ye, X., Yang, X., Wang, X., Chu, W. & Hu, Y. (1996). Heterogenization of Heteropolyacids: A General Discussion on the Preparation of Supported Acid Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(8), 2546–2560. doi: <https://doi.org/10.1021/ie950473s>
- Yin, D., Li, C., Tao, L., Yu, N., Hu, S. & Yin, D. (2006). Synthesis of diphenylmethane derivatives in Lewis acidic ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245(1–2), 260–265. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.010>
- Zeng, X., Wang, Z., Ding, J., Wang, L., Jiang, Y., Stampfl, C., Hunger, M. & Huang, J. (2019). Catalytic arene alkylation over H-Beta zeolite: Influence of zeolite shape selectivity and reactant nucleophilicity. *Journal of Catalysis*, 380, 9–20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.035>