

**DEMİR-KROM YÜKLEMESİNİN VE YÜZEY SÜLFOLAMANIN
SBA-15'İN YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Cansu MUSAOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2013

ANKARA

Cansu MUSAOĞLU tarafından hazırlanan “DEMİR, KROM YÜKLEMESİNİN VE YÜZEY SÜLFOLAMANIN SBA-15’İN YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. F. Suna BALCI

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. F. Suna BALCI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Naime Aslı SEZGİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Alper TAPAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Y. Doç. Dr. Zeynep ÇULFAZ EMECEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 03/10/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Cansu MUSAOĞLU

DEMİR-KROM YÜKLEMESİNİN VE YÜZEY SÜLFOLAMANIN SBA-15'İN YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Cansu MUSAOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2013

ÖZET

SBA-15, mezo gözenek boyutlarında tek boyutlu hekzagonal yapı, düzenli gözenek boyutu ve dağılımına ilave olarak mikro gözenekler de içeren yapıdır. Yüksek yüzey alanına, mekanik ve hidrotermal dayanıma sahip olmasına rağmen nötr yüzey kombinasyonuna sahip olduğu için düşük katalitik aktivite sergiler. SBA-15'in katalitik aktivitesi, sentez esnasında ve/veya sonrasında yapılan bir takım modifikasyonlarla artırılabilir. Bu çalışmada katalitik aktivitenin artırılması için yapıya yüklenecek aktif metaller, düşük karbon zincirli organik bileşiklerin reaksiyon uygulamalarında etkin olan metaller arasından demir ve krom olarak seçilmiştir. Bu metaller son yörüngelerinde yer alan değerlik elektronlarının fazla olması sebebi ile yapı üzerinde farklı formlarda katalitik aktif merkezlerin oluşmasını sağlar. Kullanılan diğer modifikasyon işlemi olan yüzey sülfolama işlemi ise; yüzey fonksiyonel grupların sayısını artırarak katalitik aktiviteyi artırır. Çalışma kapsamında sentezlenen SBA-15 destekli katalizörlere metal yüklemesi, $n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ molar yüzdesi %3, 5 ve 7 olacak şekilde hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey sülfolama işlemi ise sentez asidinin değiştirilmesi ve aktif metallerin sülfat içeren tuzlarının kullanımı ile tekli veya çoklu modifikasyonlarla gerçekleştirilmiştir. XRD (X Işını Kırınımı) desenlerinde, sentez asidinin HCl yerine H_2SO_4 ile değiştirilmesinin, destek yapının düzenli gözenek dizilimini

bozmadığı ancak gözenek duvar kalınlığını 4,93 nm'den 5,61 nm'ye artırdığı ve metal yüklemesi ile duvar kalınlığında tekrar azalma olduğu gözlenmiştir. Metal aktif bileşenlerinin yapıdaki varlığı, kullanılan düşük molar oranlar nedeni ile, X-ışını kırınım desenlerinde tespit edilememiştir. Sentezlenen tüm numunelerin adsorpsiyon izotermi Tip 4, ve desorpsiyon esnasında meydana gelen histerisis açıklıkları Tip 1 davranışı sergilemiştir. Bu durum; tekli veya çoklu modifikasyonlar ile destek yapısının gözenek şekli ve dağılımında belirgin bir deformasyonunun meydana gelmediğini desteklemektedir. Sentez asidinin değiştirilmesi; mikro gözenek hacmini ve yüzey alanını artırmış fakat mezo gözenek hacminde ve mezo gözenek boyutlarında azalmaya neden olmuştur. İlave metal yükleme modifikasyonu; toplam, mikro ve mezo gözenek hacimlerini ve yüzey alanı değerlerini artırırken mezo gözenek boyutlarında biraz azalmaya neden olmuştur. 1130 m²/g ile en yüksek yüzey alanına sahip %5Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin; 1,43 cm³/g gözenek hacmine, %11 mikro gözenek hacmine ve 6,5 nm gözenek çapına sahip olduğu belirlenmiştir. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) çalışmalarında, yapıya sülfat, sülfid ve metal gruplarının yerleştiği tespit edilmiştir. Sentez asidinin değiştirilmesi yapıdaki asiditeyi artırmış, aktif metal bileşeni yüklemeleri ile bu artış biraz daha yükselmiştir. %5'lik metal yüklemeli örnekler üzerine uygulanan X ışını fotoelektron spektroskopisi yöntemiyle, demir aktif bileşeninin +2, +3 ve +4 değerlikte, krom aktif bileşeninin ise +2 ve +3 değerlikte bulunduğu ve yapıya metal oksit ve metal sülfür formlarında bağlandığı görülmüştür. TEM/EDX (Geçirmeli Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi) analizinde ise, yapılan modifikasyonların SBA-15 düzenli gözenek dizilimini ve hekzagonal yapısını bozmadığı ve metal aktif bileşenlerin ikili metal kombinasyonda daha yüksek yükleme başarıları ile yapıya yüklendiği belirlenmiştir.

Bilim Kodu	: 912.1.092
Anahtar Kelimeler	: SBA-15, metal yükleme, sülfolama, karakterizasyon, yapısal özellikler, yüzey asitliği
Sayfa Adedi	: 143
Tez Yöneticisi	: Prof. Dr. F. Suna BALCI

**EFFECT OF IRON AND CHROMIUM INCORPORATION AND SURFACE
SULPHONATION ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF SBA-15**

(M.Sc.Thesis)

Cansu MUSAOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2013

ABSTRACT

SBA-15, in addition to one dimensional hexagonal structure, uniform pore dimension and distribution, also contains micropores in the structure. Although having the high surface area, mechanical and hydrothermal stability, due to the neutral surface combination, it exhibits low catalytic activity. Catalytic activities of SBA-15 can be improved with some modifications done during and/or after the synthesis. In this study, to increase the catalytic activity, the active metals to be incorporated to the structure had been selected through the metals efficient in the low carbon-chain organic compounds reaction applications as iron and chromium. These metals ensures the formation of different type of catalytic active sites on the structure because of the presence of high number of valence electrons in their last orbits. Sulphonation process which is used as the other modification method, increases the catalytic activity by rising the number of surface functional groups. The metal loading to SBA-15 supported catalysts synthesised in the scope of the study, were done hyrothermally by the molar percent of $n_{\text{metal}}/n_{\text{silicon}}$ as 3, 5 and 7%. The surface sulfonation was carried out by changing the synthesis acid and use of the sulfate containing salts of the active metals with single and multiple modifications. XRD (X Ray Diffraction) patterns indicated that the alteration of synthesis acid HCl with H₂SO₄ did not destroy the sequence of regular pore structure of the support material, however, the increase of pore wall thickness from 4.93 nm to 5.61 nm and again a

decrease in the pore wall thickness was observed by metal loading. Due to the used low molar ratios, the presence of the metal active species in the structure was not identified in the X ray diffraction patterns. Adsorption isotherms of all synthesized samples exhibit Type 4 and hysteresis openings occurred during desorption Type 1 behaviour. This situation supported that no significant deformation in the pore shape and distribution of the support structure were occurred by single and multiple modifications. Synthesis acid alteration increased the micro pore volume and surface area, but caused decrease of meso pore volume and meso pore sizes. Additional metal loading increased the values of total, micro and meso pore volumes and surface areas and it caused little decreases in the sizes of meso pore. It was determined that, the %5-Cr-H₂SO₄-SBA-15 sample with 5% chromium loading having the highest surface area with 1130 m²/g, had 1.43 cm³/g pore volume, 11% micro porosity and 6.5 nm pore diameter. In FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) characterization, it was determined that the sulphate, sulphite and metal groups were localized to the surface structure. Changing the synthesis acid, increased the acidity and this increase rised a little by the active metal loading. By XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) method applied to 5% metal loaded samples, it was seen that the presence of iron active species with +2, +3 and +4 valancies and the chromium active species with +2 and +3 valancies and bonding of them to the structure as in the forms of metal oxide and metal sulfur. In TEM/EDX (Transmission Electron Microscopy-Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) characterization, it was detected that, the modifications did not destroy the regular pore distribution and the hexogonal array of SBA-15 incorpoarion of metal active species by much more loading success by bimetalic combination.

Science code : 912.1.092
 Key words : SBA-15, metal incorporation, sulfonation, structural properties, surface acidity
 Page number : 143
 Supervisor : Prof. Dr. F. Suna BALCI

Anneciğim ve Babacığım'a...

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesi, kapsamının detaylandırılması, sonuçların yorumlanmasında değerli katkıları ile beni yönlendiren ve tüm laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. F. Suna BALCI'ya,

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Araş. Gör. Filiz AKTI'ya ve Kimya Yüksek Mühendisi Arzu SOLMAZ'a, XRD ve XPS ve TEM/EDX analizlerinin yapıldığı ODTÜ Merkez Laboratuvarına,

Bütün hayatım boyunca benim yanımda olan, aldığım kararlarda beni destekleyen, beni seven ve koruyan annem Hayriye MUSAOĞLU ve babam Ömer Faruk MUSAOĞLU'na, ağabeyim Ahmet Tansu MUSAOĞLU ve eşi İlke MUSAOĞLU'na ve çalışmalarım sırasında hep yanımda olan, benden yardımını esirgemeyen çok değerli arkadaşım Bahar PALA'ya,

Bu çalışmayı 06/2012-54 nolu projeyle maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER	x
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Heterojen Katı Katalizörler.....	4
2.1.1. Heterojen katı katalizörlerin sentez bileşenleri	6
2.1.2. Heterojen katı katalizörlerin sentez yöntemleri.....	7
2.2. Mezo Gözenekli Destek Yapılar: MCM-41 ve SBA-15	9
2.2.1.Sentez mekanizmaları ve ortak özellikleri	9
2.2.2.Farklı özellikleri	10
2.2.3. SBA-15 destek yapısının MCM-41'e göre üstünlükleri	12
2.3. Demir, Krom Aktif Metallerinin ve Yüzey Sülfolama İşleminin Özellikleri.....	13
2.3.1. Demir aktif bileşeni	13
2.3.2. Krom aktif bileşeni.....	14
2.3.3. Kükürt aktif bileşeni ve yüzey sülfolama.....	14
2.4.Katalizörlerin Karakterizasyon Yöntemleri	15

Sayfa

2.4.1. X – ışını kırınımı	16
2.4.2. Geçirimli elektron mikroskobu	17
2.4.3. Gaz adsorpsiyon/desorpsiyon.....	19
2.4.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.....	23
2.4.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi	26
2.4.6. Elektron dağılımlı X-ışını spektroskopisi.....	27
2.5. Literatür Çalışması	28
2.5.1. Demir aktif metal bileşeni ile ilgili çalışmalar	28
2.5.2. Krom aktif metal bileşeni ile ilgili çalışmalar	32
2.5.3. Sülfolama işlemi ile ilgili çalışmalar	34
2.5.4. Planlanan çalışma	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Sentez Çalışmaları	38
3.1.1. HCl-SBA-15 destek yapının sentezi	38
3.1.2. H ₂ SO ₄ -SBA-15 destek yapının sentezi	39
3.1.3. M-H ₂ SO ₄ -SBA-15 (M=Fe, Cr, Fe-Cr) katalizörlerinin sentezi.....	40
3.1.4. Ürün kodlaması	41
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	41
3.2.1. X-ışını kırınımı	41
3.2.2. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon	42
3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.....	42
3.2.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi	43

Sayfa

3.2.5. Geçirimli elektron mikroskobu - Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. X-ışını Kırınım Desenleri	45
4.2. N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon	52
4.2.1. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	52
4.2.2. Gözenek hacim değerleri	57
4.2.3. Gözenek boyut dağılımı	66
4.2.4. Yüzey alanı değerleri	71
4.3. FT-IR Spektrumları	75
4.4. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi	90
4.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu - Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi	97
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	112
EKLER	119
EK-1. XRD Karakterizasyonu ve Bragg Yasası Hakkında Teorik Bilgi ve Örnek Hesaplama	120
EK-2. Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon Hakkında Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar	122
EK-3. Sentez Hesaplamaları	133
EK-4. Numunelerinin FT-IR Spektrumları	136
EK-5. TEM/EDX Analizlerine Ait Hesaplamalar	141
ÖZGEÇMİŞ	143

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. MCM-41 ve SBA-15 destek yapılarının temel sentez farklılıkları	11
Çizelge 2.2. Kalsinasyon sonrası SBA-15 için XRD analiz sonuçları	17
Çizelge 4.1. Tüm numunelerin örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri	50
Çizelge 4.2. Sentezlenen numunelerin gözenek hacim değerleri.....	64
Çizelge 4.3. Numunelerin sahip oldukları gözenek boyutları.....	70
Çizelge 4.4. Numunelerin değişik metotlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri	72
Çizelge 4.5. Değişik asitler ile sentezlenen numunelerin FT-IR çalışmalarında gözlemlenen gruplar ve dalga sayısı aralıkları	75
Çizelge 4.6. Kükürt, demir ve krom içerikli numunelere ait yapılan FT-IR çalışmalarında gözlemlenen gruplar	80
Çizelge 4.7. Oksijen, karbon, azot, silisyum ve kükürt elementlerinin bulunuş şekilleri, bağ orbitalleri ve bağlanma enerjileri	91
Çizelge 4.8. Demir elementinin bulunuş şekilleri, bağ orbitalleri ve bağlanma enerjileri	93
Çizelge 4.9. Krom elementinin bulunuş şekilleri, bağ orbitalleri ve bağlanma enerjileri	95
Çizelge 4.10. Sentez çözeltisindeki ve sentezlenen numunelerdeki (TEM/EDX analizi ile belirlenen) metal/silisyum mol oranları	103
Çizelge E.2.1. H_2SO_4 - SBA-15 numunesinin $0,001 < P/P_o < 0,7$ kısmi basınç aralığına azot adsorpsiyon verisi	127
Çizelge E.2.2. V-t grafiklerinin eğim çizgisi denklemleri	129
Çizelge E.2.3. H_2SO_4 -SBA-15 numunesinin $0,05 < P/P_o < 0,35$ kısmi basınç aralığında sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon verisi	130
Çizelge E.3.1. Sentez reçetesinde yer alan molar oranlar	133

Çizelge	Sayfa
Çizelge E.3.2. Sentezlenen numunelerin aktif metal içerikleri	134
Çizelge E.5.1. TEM/EDX sonuçları ve yapıda yer alan elementlerin moleküler ağırlıkları	141

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Katalizör bileşenleri	4
Şekil 2.2. MCM-41 ve SBA-15 destek yapılarının ortak sentez mekanizmaları	10
Şekil 2.3. SBA-15'in kalsinasyon sonrası X-ışını kırınımı deseni	16
Şekil 2.4. Kalsine edilmiş Fe-SBA-15 malzemesinin TEM görüntüsü a) Gözenek eksenine dik yönde b) Gözenek eksenine paralel yönde	18
Şekil 2.5. a) Gaz adsorpsiyon izotermi, b) Histerisis tipleri	21
Şekil 2.6. SBA-15 numunesine ait N ₂ adsorpsiyon izotermi örneği	22
Şekil 2.7. SBA-15 numunesinin oda koşullarındaki FT-IR spektroskopisi örneği a) Prob molekül kullanılmayan, b) Piridin prob molekülü kullanılan çalışma.....	25
Şekil 2.8. İçerisinde demir, krom, karbon, oksijen ve alüminyum elementleri bulunan sütunlu kil numunesine ait XPS örneği	27
Şekil 3.1. M-H ₂ SO ₄ -SBA-15 heterojen katı katalizörlerini sentez şeması	40
Şekil 4.1. Değişik asitler ile sentezlenen numunelerinin X-ışını kırınım desenleri ...	46
Şekil 4.2. Sentez çözeltisi içerisinde değişen molar oranlarda aktif metal bileşeni içeren numunelerin 0,5°<2θ<10° aralığına ait X-ışını kırınım desenleri a) % 0, b) %3 Fe, c) %5 Fe, d) %7 Fe, e) %3 Cr, f) %5 Cr, g) %7 Cr, h) %3 Fe-Cr, ı) %5 Fe-Cr ve j) %7 Fe-Cr.....	48
Şekil 4.3. Sentez çözeltisi içerisinde değişen molar oranlarda aktif metal bileşeni içeren numunelerin 10°<2θ<90° aralığına ait X-ışını kırınım desenleri a) %3 Fe, b) %5 Fe, c) %7 Fe, d) %3 Cr, e) %5 Cr, f) %7Cr, g)%3Fe-Cr, h) %5 Fe-Cr ve ı) %7 Fe-Cr	51
Şekil 4.4. Değişik asitler ile sentezlenen numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon)....	53
Şekil 4.5. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda demir aktif bileşeni içeren Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunelerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon) ...	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda krom aktif bileşeni içeren Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunelerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon) ..	55
Şekil 4.7. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda demir ve krom aktif bileşeni içeren Fe-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunelerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon) ..	56
Şekil 4.8. Değişik asitler ile sentezlenen numunelere ait V-t grafiği.....	59
Şekil 4.9. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda demir aktif metal bileşeni içeren Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği	60
Şekil 4.10. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda krom aktif metal bileşeni içeren Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği	61
Şekil 4.11. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda demir ve krom aktif metal bileşeni içeren Fe-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği	62
Şekil 4.12. Değişik asitler ile sentezlenen numunelerin gözenek boyut dağılımı grafiği	65
Şekil 4.13. Sentez çözeltisinde içerisinde farklı molar oranlarda demir aktif bileşeni içeren Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunelerinin gözenek boyutu dağılımı grafiği	67
Şekil 4.14. Sentez çözeltisinde içerisinde farklı molar oranlarda krom aktif bileşeni içeren Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunelerinin gözenek boyutu dağılımı grafiği	68
Şekil 4.15. Sentez çözeltisinde içerisinde farklı molar oranlarda demir ve krom aktif bileşeni içeren Fe-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunelerinin gözenek boyutu dağılımı grafiği	69
Şekil 4.16. Piridin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş HCl- SBA-15 numunesinin a) FT-IR DRIFT spektrumu, b) Lewis Bronsted bölgesi	76
Şekil 4.17. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş HCl- SBA-15 numunesinin a) FT-IR DRIFT spektrumu, b) Lewis Bronsted bölgesi	78

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş H_2SO_4 - SBA-15 numunesinin a) FT-IR DRIFT spektrumu, b) Lewis Bronsted bölgesi	81
Şekil 4.19. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda metal aktif bileşeni içeren numunelerinin lutidin adsorpsiyonu ile oda koşullarındaki FT-IR spektrumları a) $Fe-H_2SO_4$ -SBA-15, b) $Cr-H_2SO_4$ -SBA-15 ve c) $Fe-Cr-H_2SO_4$ -SBA-15	82
Şekil 4.20. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda metal aktif bileşeni içeren numunelerin lutidin adsorpsiyonu ile oda koşullarındaki FT-IR spektrumlarının metal grupları bölgesi a) $Fe-H_2SO_4$ -SBA-15, b) $Cr-H_2SO_4$ -SBA-15 ve c) $Fe-Cr-H_2SO_4$ -SBA-15	83
Şekil 4.21. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş $Fe-H_2SO_4$ -SBA-15 numunelerinin Lewis Bronsted bölgesindeki FT-IR DRIFT spektrumları a) %0, b) %3Fe, c) %5Fe, d) %7Fe	86
Şekil 4.22. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş $Cr-H_2SO_4$ -SBA-15 numunelerinin Lewis Bronsted bölgesindeki FT-IR DRIFT spektrumları a) %0, b) %3Cr, c) %5Cr, d) %7Cr	87
Şekil 4.23. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş $Fe-Cr-H_2SO_4$ -SBA-15 numunelerinin Lewis Bronsted bölgesindeki FT-IR DRIFT spektrumları a) %0, b) %3Fe-Cr, c) %5Fe-Cr, d) %7Fe-Cr	88
Şekil 4.24. H_2SO_4 -SBA-15 numunesine ait XPS grafiği	92
Şekil 4.25. %5- $Fe-H_2SO_4$ -SBA-15 numunesine ait XPS grafiği	94
Şekil 4.26. %5- $Cr-H_2SO_4$ -SBA-15 numunesine ait XPS grafiği	95
Şekil 4.27. %5- $Fe-Cr-H_2SO_4$ -SBA-15 numunesine ait XPS grafiği.....	96
Şekil 4.28. %5 $Fe-H_2SO_4$ -SBA-15 numunesinin TEM görüntüsü a) gözenek eksenine paralel yönde, b) gözenek eksenine dik yönde.....	99
Şekil 4.29. %5 $Cr-H_2SO_4$ -SBA-15 numunesinin TEM görüntüsü a) gözenek eksenine paralel yönde, b) gözenek eksenine dik yönde.....	99
Şekil 4.30. %5 $Fe-Cr-H_2SO_4$ -SBA-15 numunesinin TEM görüntüsü a) gözenek eksenine paralel yönde, b) gözenek eksenine dik yönde.....	100

Şekil	Sayfa
Şekil 4.31. %5Fe-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunesinin gözenek eksenine dik yönde başka bir TEM görüntüsü.....	101
Şekil 4.32. Numunelerin EDX analizlerinin gerçekleştirildiği TEM görüntüleri a) %5 Fe, b) %5 Cr, c) %5 Fe-Cr.....	102
Şekil E.1.1. Kristal yapı tayininde XRD analizi şematik gösterimi.....	120
Şekil E.2.1. H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunesine ait V-t grafiği.....	128
Şekil E.2.2. H ₂ SO ₄ -SBA-15 numunesinin çok nokta BET analizi	131
Şekil E.4.1. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %3-Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu	136
Şekil E.4.2. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %5-Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu	136
Şekil E.4.3. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %7-Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu	137
Şekil E.4.4. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %3-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu	137
Şekil E.4.5. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %5-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu	138
Şekil E.4.6. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %7-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu	138
Şekil E.4.7. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %3-Fe-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu...	139
Şekil E.4.8. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %5-Fe-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu...	139
Şekil E.4.9. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %7-Fe-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu...	140

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
a	Örgü parametresi, nm
d	Gözenek çapı, nm
d(hkl)	Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe, nm
P/P₀	Kısmi basınç oranı
V toplam	P/P ₀ =0.99 kısmi basınç değerinde adsorbsiyon verisinden belirlenen toplam hacim, cm ³ /g
V mikro+mezo	P/P ₀ =0.96 kısmi basınç değerinde desorplanan hacmi, cm ³ /g
V mikro	0,001<P/P ₀ <0,7 kısmi basınç aralığında V-t metot kullanılarak elde edilen mikro gözenek hacmi, cm ³ /g
V toplam mezo gözenek	V toplam -V mikro, cm ³ /g
θ	Bragg açısı, derece
δ	Gözenek duvar kalınlığı, nm

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
BDDT	Brunauer, Deming, Deming, Teller
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C₁₆TMABr	Setil trimetil amonyum bromür
DRIFT	Difüz yansımali kızılötesi dönüşümlü
EDS	Elektron dağılım X-ışını spektroskopisi
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Kısaltmalar	Açıklama
HCl-SBA-15	Sentez asidi olarak hidroklorik asit kullanılmış SBA-15 destek yapısı
H₂SO₄-SBA-15	Sentez asidi olarak sülfürik asit kullanılmış SBA-15 destek yapısı
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
K.B.	Keyfi birim
M-H₂SO₄-SBA-15	sentez asidi olarak sülfürik asit kullanılmış ve metal aktif bileşeni yüklenmiş SBA-15 heterojen katı katalizörü
%(a)-M-H₂SO₄-SBA-15	$n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ molar oranı a/100 olan, aktif metal bileşeni hidrotermal yöntem ile yüklenmiş ve sentez asidi olarak sülfürik asit kullanılmış SBA-15 katalizörü
MCM	Mobil composition of matter
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
P123	Poli(etilen oksit)-poli(propilen oksit)-poli(etilen oksit)
SBA	Santa barbara amorphous
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SF	Saito-Foley
TEM	Geçirmeli elektron mikroskobu
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TPD	Sıcaklık programlı desorpsiyon
TPR	Sıcaklık programlı indirgenme
UV-Görünür Bölge	UV görünür bölge spektroskopisi
XPS	X ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım desenleri

1. GİRİŞ

Kullanıldıkları reaksiyon sistemleri ile farklı fazda olmaları sebebiyle, katı katalizörler “heterojen katalizör” olarak adlandırılırlar. Heterojen katalizörler; destek malzeme, aktif bileşen ve güçlendirici yapılarından oluşur. Kullanılacak destek malzemesi gözenekli ya da gözeneksiz olabilir fakat gözenekli malzemeler; birim kütle başına düşen aktif yüzey alanlarının yüksek olmaları sebebi ile sıklıkla tercih edilirler. Destek yapıya aktif bileşen yüklemesi, sentez esnasında veya sonrasında yapılabilir. Hidrotermal sentez yöntemi (sentez esnasında); heterojen katalizörlerin hazırlanmasında, gözenek tıkanmalarına ve daralmalarına neden olmayarak kütle transferini kolaylaştırması, yüklenen aktif bileşenlerin yapıda homojen bir dağılım göstermesi ve tek aşamalı bir işlem olması ile sentez ekonomisine üstünlükler kazandırır ve sıklıkla tercih edilir [1-2].

Gözenekli malzemeler; yapısında farklı büyüklüklerde ilişkili ya da ilişkisiz, düzenli ya da düzensiz boşluklara sahip olan malzemeler olarak tanımlanmakta ve adsorbent, katalizör ve katalizör destek malzemesi olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Bu malzemeler IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) tarafından gözenek boyutlarına göre üç sınıfa ayrılırlar. Gözenek boyutu, 2 nm’den küçük olanlar malzemeler “mikro gözenekli”, 2 nm ile 50 nm arasında olanlar “mezo gözenekli” ve 50 nm’den büyük olan malzemeler ise “makro gözenekli” olarak adlandırılmaktadır. Malzemelerin gözenek boyutları tek veya çok dağılımlılık gösterebilmektedir. Gözenek şekli ise malzemenin üretildiği hammadde veya üretim yöntemine bağlı olarak; düz, eğimli veya silindirik olabilmektedir [3].

Doğal mikro gözenekli (tek dağılımlı) malzeme sınıfının en bilinen üyesi olan zeolitler, yüksek aktif yüzey alanına sahiptir. Tek dağılımlı gözenek boyutuna sahip oldukları için moleküler elek, iyon değiştirme kapasitesine sahip oldukları için ise iyon değiştirici olarak görev alırlar. Ancak en büyük dezavantajları, sahip oldukları küçük gözenek boyutlarının reaksiyon sırasında kütle transferini zorlaştırmasıdır. Bunun için; 19. yüzyılın başlarında, kütle transferini sınırlamalarını azaltacak veya

ortadan kaldıracak, doğal gözenekli malzemelere benzer fakat daha üstün özelliklere sahip malzemelerin sentezine başlanmıştır. İçerisinde mikro gözenekler de barındıran mezo gözenekli malzemeler; geniş gözenek boyut dağılımları, yüksek yüzey alanları, gözenek hacimleri, termal ve hidrotermal kararlılık özellikleri ile ön plana çıkmaktadır [4]. Zeolit yapının sahip olduğu düzgün sıralı gözenek dizilimi özelliğini mezo boyutlara taşıyan SBA-15, MCM-41 vb. malzemeler; hegzagonal (silindirik), mikro gözenekler de ihtiva eden mezo gözenek yapıları, ayarlanabilir gözenek boyutu ve dağılımları, yüksek yüzey alanları ve yüksek mekanik ve termal dayanımları ile birbirlerine benzer özellikler sergileyen yapılardır [5]. Bu katalizörlerin düşük karbon zincirli alkan, alken ve alkollerin seçici oksidasyon, dehidrasyon, dekompozisyon, hidrokarbonların siklik ve aromatik yapıya dönüşümü, aromatiklerin alkillenmesi gibi reaksiyon uygulamalarında yüksek katalitik aktivite gösterdikleri bilinmektedir. MCM-41 ve SBA-15 metal içerikli katalizörlerinin bu tür reaksiyonlarda uygulamalarına bakıldığı zaman; metanolün oksidasyonunda, etanolün oksidasyonunda, etanın oksidatif hidrojenasyonunda, etilasetat oksidasyonunda fenol hidroksilasyonunda, izobütanın seçici oksidasyonunda, metanın seçici oksidasyonda katalizörün yapısal özelliklerinin yanı sıra yüzey asitliğinin de katalizör aktivitesi üzerinde önem taşıdığı gözlenmiştir.

Aktif metal bileşeni olarak geçiş metallerinin kullanılması, son yörüngelerinde yer alan değerlik elektronlarının fazla olması sebebi ile yapı üzerine katalitik aktif merkezlerin oluşmasını sağlar. Yüzey sülfolama işlemi ise; yapı içerisinde yer alan fonksiyonel grupların sayısını artırarak katalitik aktiviteyi artırır. Bu çalışmada katalitik aktivitesi artırılmış heterojen katı katalizörler için destek yapı olarak SBA-15 malzemesi kullanılmıştır. Heterojen katı katalizörlerin hazırlanmasında kullanılacak aktif metal seçimi düşük karbon zincirli organik bileşiklerinin reaksiyon uygulamalarında katalitik aktivite gösteren aktif metal bileşenlerinden olan demir ve kromun kullanılması ile ve $n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ molar oranı 0,03, 0,05 ve 0,07 olacak şekilde hidrotermal yöntem kullanılarak yürütülmüştür. Katalitik aktivitenin artırılmasına yönelik olarak yapılan yüzey sülfolama işlemi sentez asidinin sülfürik asit ile değiştirilmesi ve metal aktif bileşenlerinin sülfat tuzlarının kullanılması ile tekli veya çoklu modifikasyonlarla gerçekleştirilmiştir.

Ayrıntılı karakterizasyon çalışmaları ise; düzenli gözenek dizilimi tayini için X ışını kırınım deseni, gözenek yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon, yapı içerisinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, fonksiyonel grupların yapıda bulunuş değerliklerinin belirlenebilmesi için X ışını fotoelektron spektroskopisi, düzenli gözenek diziliminin görüntülenmesi ve metal aktif bileşenlerinin yapıya yüklenme başarılarının belirlenmesinde geçirimli elektron mikroskopu/enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Modern kimya endüstrisi katalitik prosesler üzerine kuruludur. Heterojen katalizörler; organik ve inorganik kimyasalların üretimi, petrokimya, çevresel atıkların giderimi ve enerji dönüşüm prosesleri gibi geniş alanlarda tercih edilen katı katalizörlerdir [3-5]. Yakın zamanda yapılan tahminlere göre kimyasal reaksiyonların %85'inde katalizör kullanımı gerçekleşirken, endüstriyel katalitik reaksiyon sistemlerinde; heterojen katı katalizörler % 80, homojen katalizörler %17 biyokatalizörler ise %3 oranında kullanılmaktadır [6]. Heterojen katı katalizörlerin sentez bileşenleri, sentez yöntemleri, sıkça tercih edilmelerindeki üstün özellikleri ve karakterizasyonları bu bölümde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

2.1. Heterojen Katı Katalizörler

Sıvı ya da gaz fazı reaksiyonlarda tercih edilen heterojen katı katalizörler, destek yapı, aktif metal ve güçlendirici bileşenlerinden oluşmaktadırlar (Bakınız Şekil 2.1). Bu tip katalizörler aktif bileşenlerin uygun destek yapı içerisine yerleştirilmesi ile elde edilirler.



Şekil 2.1. Katalizör bileşenleri [7]

Aktif bileşenler ve uygun destek yapı seçildiğinde asıl görev aktif bileşenlerin öncülerinden olan özellikleri ve destek yapısını kullanarak, bir yapı oluşturmak ve bunu ticari bir kullanıcının talebine sunmaktır. Bu nedenle katalizörler; aktivite, seçicilik, kararlılık, morfoloji, mekanik dayanım, termal karakteristik özellikler, tekrar üretilebilirlik ve maliyet açısından üstünlüklere sahip olmalıdır [8].

Aktivite; katalizörün sahip olduğu yüksek aktiflik az miktarda katalizörün kullanılması ile yüksek ürün verimliliği sağlamaktadır. Reaksiyon çalışma koşulları da göz önüne alındığında eğer termodinamik özellikler elverişli ise, yapının yüksek seçicilik ve kararlılık özelliklerine de katkıda bulunmaktadır. *Seçicilik*; reaksiyon sisteminde meydana gelebilecek olası istenmeyen ürünler içerisinde istenilen ürünün elde edilebilmesidir. Seçicilik özelliğinin sahip olunmasında, katalitik özelliklere ilave olarak; gözenek hacmi, gözenek boyutu ve dağılımı da önemli rol üstlenir. *Kararlılık*; bu özellik kullanım ve rejenerasyon sırasında gittikçe azalabilmektedir. Sadece teorik olarak bir katalizör reaksiyon esnasında değişmeden kalır. Katalizörün kararlılık özelliğine sahip olmaması, aktivite ve seçicilik özelliklerinin zaman içerisinde azalması anlamına gelmektedir. Bir katalizörün kararlılık özelliğini olumsuz yönde etkileyen durumlar; kok oluşumu, katalizör zehirlenmeleri ve destek yapının sahip olduğu üstün özelliklerde meydana gelecek deformasyonlar olarak örneklendirilebilir. *Morfoloji*; bir katalizörün yapısal özellikleri; örneğin biçimi ya da gözenek büyüklüğü, uygulanacak hedef reaksiyon sistemleri için uygun olmalıdır. Reaktör içerisinde meydana gelecek basınç düşmesi gibi sınırlamalar ya da uygulama alanı açısından uygun morfolojide katalizör kullanılması; katalizörün sahip olduğu üstün özelliklerden maksimum oranda yararlanılabilmesini sağlar. *Mekanik dayanım*; reaktör sistemleri içerisinde sürtünmeden kaynaklı yıpranmalara ya da meydana gelebilecek olası problemlere karşı katalizörün mekanik dayanıklılık özelliğine sahip olması gerekmektedir. *Termal karakteristik özellikler*; reaksiyon esnasında meydana gelen ani sıcaklık artışlarına karşı göstereceği kararlı davranış, malzemenin üstün özelliklerinin korunmasını sağlar. Hidrotermal dayanım özelliğinin yüksek olması; katalizörün, reaksiyon şartlarında olası su ve alkol buharına karşı dayanıklılık göstermesi ve üstün özelliklerini koruyabilmesini sağlar. *Tekrar üretilebilirlik*; laboratuvar koşullarında

hazırlanan katalizörün sanayiye uygun olarak sürekli üretilebilirliğinin gerçekleştirilebilmesi için, hazırlanma esnasında kullanılan parametrelerin nihai ürün özellikleri açısından netleştirilmesi gerekmektedir. Pilot ölçekli üretimlerin endüstriyel üretimlere geçişlerinde hızlıca müdahale edilebilirlik ve ekonomiklik özelliklerinin göz önüne alınması gerekmektedir. *Maliyet*; bir katalizör, sayılan tüm bu üstün özelliklere sahip olsa bile, onunla eşdeğer özelliklere sahip bir diğer katalizöre göre ekonomik üstünlüğe sahip olmalıdır [8].

Bahsedilen özelliklere sahip heterojen katı katalizörün hazırlanmasında kullanılan sentez bileşenleri ve hazırlama yöntemlerine ait ayrıntılar bu bölümde alt başlıklar halinde yer almaktadır.

2.1.1. Heterojen katı katalizörlerin sentez bileşenleri

Katı katalizörler için seçilen destek yapı, gözenekli veya gözeneksiz olabilir. Gözenekli destek yapılar birim kütlede daha yüksek miktarda aktif bileşen içerir. Bu sebeple gözenekli destek yapılar hedef reaksiyon sistemlerine uygun olarak sıkça tercih edilirler. Heterojen katalizörlerin oluşumunda kullanılan destek malzemesi; reaksiyon şartlarında kararlılık, yüksek termal ve mekanik dayanım özelliklerinin yanında; aktif yüzey alanına sahip olması, inert ve düşük maliyetli olması gerekmektedir. Destek yapıların bu özelliklere paralel olarak, yapısında büyük gözenekler ihtiva etmeleri kütle transferini kolaylaştırıcı özelliklerini artırır [9]. Bu sebeple mezo gözenek boyutlarına sahip destek yapıları ön plana çıkmaktadır. En çok kullanılan mezo gözenekli yüksek yüzey alanlı destekler SBA-15 ve MCM-41'dir.

Aktif bileşenler ise; hedeflenen reaksiyon sistemleri için istenilen ürün verimliliği ve seçicilik özelliklerini artırırken termal, mekanik dayanım ve kararlılık üzerinde iyileşmeler sağlayabilir. Uygulama alanı ve istenilen ürün verimi dikkate alınarak destek malzemesinin yapısına yerleştirilen aktif bileşenleri, (özellikle geçiş metalleri) yapıda katalitik aktif merkezlerin oluşmasını sağlar. Son yörüngelerinde yer alan değerlik elektron sayılarının fazla olması sebebi ile tercih edilen geçiş metalleri

destek yapı üzerinde kurdukları farklı bağ yapıları ile malzemenin içerdği fonksiyonel grupların sayısının artmasını, böylece yapı içerisinde katalitik aktif merkezlerin çoğalmasını sağlar [9].

Güçlendiriciler ise, tek başına katalitik etkiye sahip olmadığı halde, çok az miktarları katalizöre eklendiğinde, katalizörün seçiciliğini artıran ve diğer özelliklerini iyileştiren maddelerdir. İstenilen üstün özelliklere sahip heterojen katı katalizörlerin sentezlenebilmesi için sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve gözenek boyutunun kontrol altında tutulacak destekleyici ajanlar gibi güçlendiriciler kullanılır [9].

2.1.2. Heterojen katı katalizörlerin sentez yöntemleri

Bir katalizörü oluşturan destek yapı, aktif bileşen ve güçlendiricilerin birleştirilebilmesi için sıklıkla kullanılan sentez yöntemleri; birlikte çöktürme, sol-jel ve sentez sonrası modifikasyon olarak emdirmedir.

Birlikte çöktürme yöntemi; iki ya da daha fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürmesiyle gerçekleştirilir. İlk olarak destek çözeltisi ve metal iyonu içeren bir metal bileşeni çözeltisi, çöktürme ajanı ile temas ettirilir. Destek ve metal tuzu çözeltisinin, çöktürme ajanı olarak kullanılan alkali yapı ile temas ettirilmesi destek üzerinde çökmeyi kolaylaştırır. Karışım sağlandıktan sonra çökelek oluşumu gözlenene kadar beklenir. Oluşan metal hidroksit çökeleği ortamdaki safsızlıklardan arındırmak için su ile yıkanır, süzülür ve kalsine edilerek gözeneklerin oluşumu sağlanır. Çöktürme metodu birden fazla bileşik içeren katalizörlerin ve desteklerin sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında gelir. Bu yöntemin avantajları; elde edilen ürününün saflaştırılmasının kolaylığı, yöntemin kolay uygulanabilirliği, basit ve ucuz cihazların kullanılması, sentez sırasında çok fazla madde tüketilmemesi, elde edilen ürünün katalizör performansının yüksek oluşu ve sentez süresinin kısıllığıdır. Yöntemin en büyük avantajı operasyonun ürün elde edebilmek için basit yollardan oluşması ve çöktürme işlemi gözenek büyüklüğü ve dağılımının kontrolü açısından da oldukça avantajlı olmasıdır. Dezavantajlarının başında çöktürme süresi boyunca yığın kompozisyonu sürekli değişmesi

gelmektedir; bu durum çöktürmenin en başında ve en sonunda çökelek oluşumunda birkaç farklı ürünün oluşmasına neden olabilir ve böylece ürünün homojenliği bozulabilir. Bir diğer dezavantajı ise oluşan çökeltinin sürekli sistem halinde uzaklaştırılması durumunda ilk olarak alınan çökeltinin daha uzun süre yaşlanmaya tabii tutulmasıdır. Bu da yine karışım içerisinde homojenliği bozabilecek istenmeyen bir durumdur [8].

Sol-jel yöntemi; çözücü içerisinde çözünen kolloidal tanecikli yapıların oluşturduğu kararlı bir süspansiyon olan sol'un, sentez asidinin ve jelleşme ajanının devreye girmesi ile sıvı içerisinde bir ağ yapısı oluşturarak jel'i meydana gelmesi, süzülmesi ve kurutulmasının ardından elde edilen katıdan kalsinasyon yardımıyla organiklerin uzaklaştırılması ve gözenekliliğin oluşturulması işlemidir [6-8]. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörler; başlangıç maddelerini saflığından kaynaklanan biçimde yüksek saflıkta olmaları, gözenek boyutu ve gözenek hacmi gibi fiziksel karakteristik özelliklerin değiştirilebilir olması, homojen yapıya sahip olmaları, düşük sıcaklıkta ve tek basamaklı bir işlem olmalarından dolayı sentez ekonomikliğine sahip olmaları nedenleri ile üstünlükler sağlamaktadır. Ayrıca sol jel yöntemi; toz, ince film veya membran gibi farklı fiziksel formlarda ürünlerin elde edilmesinde kullanılabilmesi avantajını taşımaktadır [9]. Dezavantajları ise; destek yapı oluşumunda gözenekliliğin oluşması amacı ile kullanılan organik yapının miktarının az olmasına karşın fiyatının yüksek olması ve aktif bileşenin tamamının yapıya yüklenememesi veya bir kısmının duvar içerisinde hapsolmasıdır [10].

Emdirme yöntemi ise; sonradan sentez yöntemidir. Burada aktif bileşen destek malzeme üzerine bir çözelti içerisinden emdirilir. Eğer aktif bileşen pahalı ise katalizörler bu şekilde hazırlanabilir. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve kalsinasyon işlemi ile aktif bileşenlerin yapıya yerleşmesi sağlanır. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler, çöktürmeyle hazırlanan katalizörlere göre yüzey alanları daha geniştir. Bu yöntem ile yapı içerisine metal aktif bileşeni yükleme başarısı yüksek olmaktadır fakat homojen bir dağılım gösterememektedir. Emdirme yöntemini en büyük dezavantajı, sonradan yapıya eklenen aktif bileşenlerin gözenekleri tıkayarak yüzey alanı değerinin azalmasına yol açmasıdır [8].

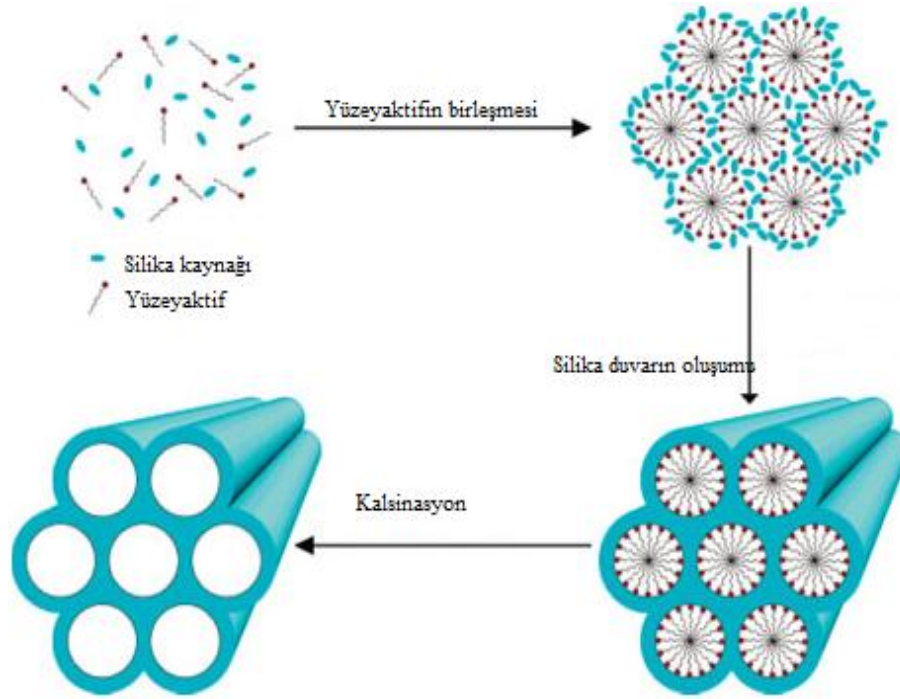
2.2. Mezo Gözenekli Destek Yapılar: MCM-41 ve SBA-15

Bu çalışmada, düşük karbon sayılı organiklerin dönüşüm reaksiyonlarını katalizleyebilecek üstün özelliklere sahip heterojen katı katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu yürütülmüştür. Hedeflenen reaksiyon sistemlerinin olası ürünleri; alkanlar, alken, ketonlar, halejon gruplar ve su molekülüdür. Bu amaçla; kullanılacak destek yapının hidrotermal dayanım özelliğine sahip, yapısında yüksek aktif yüzey alan barındıran MCM-41 ve SBA-15 destek yapıları arasından tercih edilmiştir. Bu destek yapılarının ortak sentez mekanizmaları ve özellikleri, farklılıkları ve birbirlerine göre olan üstünlükleri bu bölümde alt başlıklar halinde sunulmuştur.

2.2.1. Sentez mekanizmaları ve özellikleri

MCM-41 ve SBA-15 mezo gözenekli yapılarının sentez bileşenleri; yüzey aktif madde, çözücü, silika kaynağı ve sentez asiti/bazıdır. Bu malzemeler, üretim basamaklarında aynı olmasından kaynaklanan çeşitli benzerlikler göstermektedirler. MCM-41 ve SBA-15 destek yapılarının ortak sentez mekanizmalarının yer aldığı Şekil 2.2’de, yapısında hidrofilik ve hidrofobik kutuplar barındıran organik yüzey aktif maddenin çözücü içerisinde çözünmesi ile oluşturduğu misel yapılarının bir araya gelmesi ile oluşan hekzagonal düzleminin, inorganik silika kaynağı ilavesi ile çevrelendiği ve kalsinasyon sonucu organik yapının uzaklaştırılmasıyla gözenekliliğin meydana geldiği görülmektedir.

Burada; yüzey aktif madde (S), sentez asidinden gelen pozitif (H^+) ve negatif yüklü gruplar (X^-) ve silika yapıdan gelen $[Si-O_H^H]^+$ pozitif yüklü kuvvetlerin (I^+) meydana getirdiği $(S-H^+)(X^-I^+)$ etkileşim ile polimerizasyon, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu silika duvara sahip amorf yapının oluşumu sağlanır [11-12].



Şekil 2.2. MCM-41 ve SBA-15 destek yapılarının ortak sentez mekanizmaları [13]

Her iki malzemenin de sentez mekanizmasının ortaklığından kaynaklanan benzerlikler; hekzagonal gözenek şekillere sahip olmaları ve düzenli gözenek dizilimine sahip olmalarıdır. İçerisinde mikro gözenekler de barındıran mezo gözenekli bu yapılar, yüksek yüzey alanlara sahiptirler fakat nötral yüzey kombinasyonuna sahip oldukları için katalitik aktiviteleri düşüktür. Yapısal ve yüzey özelliklerinin iyileştirilebilir olması ve amorf yapıya sahip olmaları da bir diğer benzerlikleridir [11,12,14].

2.2.2. Farklı özellikleri

MCM-41 ve SBA-15 destek yapılarının benzer sentez mekanizması ile sentezlenmiş olmalarına rağmen, sentez farklılıkları ve bu farklılıktan dolayı sahip olduğu bazı özellikler Çizelge 2.1’de yer almaktadır.

Çizelge 2.1. MCM-41 ve SBA-15 destek yapılarının temel sentez farklılıkları [14]

	MCM-41	SBA-15
Kullanılan Yüzey Aktif Madde	C ₁₆ TMABr	P123
Kullanılan Silika Kaynağı	Na ₂ SiO ₃	TEOS
pH	>8 bazik	<1 asidik
Gözenek Boyutları, nm	4-30	5-100
Duvar Kalınlıkları, nm	1-3	4-14

MCM-41 destek yapının sentezinde organik şablon olarak kullanılan yüzey aktif madde genellikle, 16 karbon zinciri uzunluğunda, katyonik yapılı (setiltrimetil amonyumbromür) CTMABr'dür. SBA-15 destek yapının sentezinde ise organik şablon olarak çoğunlukla noniyonik, polimer yapılı (poli(etilen oksit)-poli(propilen oksit)-poli(etilen oksit)) P123 malzemesi kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddenin suda çözünmesi ile oluşan misel yapıları; polimerik yapıdaki P123 malzemesinin kullanımında, 16 karbon zinciri uzunluğunda olan CTMABr malzemesinin kullanımına göre daha geniş dairesel çapa sahip olacağından; kalsinasyon sonucu yapıdan uzaklaştırılan organik maddenin oluşturacağı gözenek boşluklarının daha geniş olması beklenir. Oluşan gözenek boyutları MCM-41 malzemesinde 4-30 nm aralığında değişirken, polimerik yapıda P123 malzemesinin kullanımı ile bu aralık 5-100 nm'ye kadar çıkartılmıştır [11,12,14]. Destek yapılar arasındaki bir diğer farklılık kullanılan inorganik maddenin (silika kaynağının) farklılık göstermesidir. MCM-41 malzemesinin sentezinde genellikle sodyum silikat (Na₂SiO₃) kullanılırken, SBA-15 malzemesinin sentezinde sıklıkla tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılmaktadır. Bu iki silika kaynağının temel farklılığı, yüzey aktif madde ile etkileşimleri ile oluşan amorf gözenek duvarlarının yapısal özelliklerini etkilemeleridir. Örneğin, SBA-15 sentezi esnasında yüzey aktif madde olarak P123 ve silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanıldığında elde edilen nihai ürün, istenmeyen pamuksu bir yapıda oluşmaktadır.

Sentez esnasında katyonik yüzey aktif maddenin kullanımı ile meydana gelen (S⁺-H⁺)(X⁻-I⁺) etkileşimi, noniyonik ve polimer yapılı yüzey aktif madde kullanımı

ile oluşan hidrofojik (etilen oksit) grupların daha uzun olması sebebi ile oluşan $(S^0-H^+)(X^-I^+)$ etkileşiminden düşüktür. Bunun sonucu olarak; MCM-41 yapının gözenek duvar kalınlığı 1-3 nm arasında değişirken bu aralık SBA-15 malzemesi için 4-14 nm'ye ulaşmaktadır [11,12,14]. Kalın gözenek duvarları mekanik, termal ve hidrotermal dayanım özelliklerini malzemeye kazandıran önemli bir parametredir.

Sentez yapıların bir diğer farklılığı ise SBA-15 malzemesi genellikle asidik ortamda üretilirken MCM-41 malzemesinin ise genellikle bazik ortamda üretilmesidir [11,12,14]. Fakat her iki numune de üretim proseslerinde yer alan süzme işlemi ile nötr kombinasyona getirilmektedir.

2.2.3. SBA-15 destek yapısının MCM-41'e göre üstünlükleri

SBA-15 malzemesi, sentezinde kullanılan polimer yapıya sahip P123 malzemesi sayesinde daha geniş miseller oluşturarak kalsinasyon sonrasında MCM-41 destek yapıya kıyasla daha geniş gözenek boyutuna sahiptir. Her iki malzeme de mikro gözeneklilik ve mezo gözeneklilik bölgelerinde iki dağılımlı gözenek boyutlarına sahip olmasına rağmen, SBA-15 malzemesinin sahip olduğu daha geniş gözenek boyutları kütle transfer sınırlamaları açısından önem taşımaktadır. Malzemenin sentezinde kullanılan yüzey aktif madde-sentez asiti ve silika kaynağından kaynaklanan $(S-H^+)(X^-I^+)$ etkileşimi SBA-15 destek yapıda daha yüksek olduğundan, MCM-41'e kıyasla daha kalın gözenek duvarlarına sahiptir. Organiklerin dönüşümü reaksiyonlarında olası ürünler arasında yer alan su molekülü ve alkol buharlarına karşı, daha kalın gözenek duvarlarına sahip SBA-15 malzemesi; mekanik, termal ve hidrotermal dayanım yönünden de MCM-41'e kıyasla üstünlük sağlamaktadır. Ayrıca hedef reaksiyon sistemi için benzer katalitik aktiviteye sahip SBA-15 ve MCM-41 katalizörlerinin endüstriyel olarak üretimi düşünüldüğünde, kullanılan son yıkama suyu ve çevresel atıkların azlığından kaynaklanan ekonomik kazanç da yine SBA-15 malzemesinin üstünlükleri arasındadır. Sahip olduğu üstün özellikler göz önüne alındığında, bu çalışmada destek yapısı olarak SBA-15 malzemesi tercih edilmiştir.

2.3. Demir, Krom Aktif Metallerinin ve Yüzey Sülfolama İşleminin Özellikleri

Bu çalışmada, organiklerin dönüşümü reaksiyonlarında kullanılabilmek üzere sentezlenen metal destekli SBA-15 katı katalizörlerinin sentezi sırasında kullanılacak metal aktif bileşeni seçimi; düşük karbon zincirli organik bileşiklerinin reaksiyon uygulamalarında katalitik aktivite gösteren aktif metal bileşenleri arasından tercih edilmiştir. Karbon sayısı 4'e kadar olan alkan, alken ve alkollerin seçici oksidasyonu (dehidrojenasyon), dehidrasyonu ve dekompozisyonu reaksiyonlarında, hidrokarbonların siklik ve aromatik yapıya dönüşümü, aromatiklerin alkillenmesi gibi reaksiyon sistemlerinin ortak özellikleri orta ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmeleri ve reaksiyon esnasında olası ürünlere (alkan, alken, aldehit, keton, alkol ve halojen gruplar) ek olarak su ve alkol buharı gibi yan ürünlerin oluşmasıdır. Bu reaksiyon sistemlerinde kullanılacak katalizörlerin yüksek sıcaklıkta kararlı, mekanik, termal ve hidrotermal dayanımı yüksek ve istenilen ürün için yüksek seçicilik sağlayacak bir katalizör olması gerekmektedir.

Demir ve krom aktif metal bileşenlerinin organiklerin dönüşümü reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite (yüksek dönüşüm ve seçicilik) gösterdiği bilinmektedir [15-18]. Bu tür reaksiyon sistemlerinde, katalizörün yapısal özelliklerinin yanı sıra yüzey asitliğinin de katalizör aktivitesi üzerinde önem taşıdığı gözlenmiştir. Yapının aktivite, seçicilik ve termal kararlılık özelliklerine katkı sağlayacak demir, krom aktif metal bileşeni ve yüzey sülfolaması ile ilgili bilgiler alt başlıklar halinde sunulmuştur.

2.3.1. Demir aktif bileşeni

Demir aktif bileşeni periyodik tabloda 8B grubu geçiş elementlerinden olup elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ olan, son yörüngesinde bulunan değerlik elektronları sayesinde Fe^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+4} ve Fe^{+6} değişen yükseltgenme basamaklarına sahip olan bir elementtir. Demir aktif bileşeni içeren SBA-15 yapıları, yüksek termal kararlılığa ve yüzey asitliğine sahip olmasından dolayı organik bileşiklerin dönüşüm reaksiyonlarında ve uçucu organiklerin giderilmesi reaksiyonlarında tercih

edilmektedir. Literatürde katalitik aktivitenin artırılması amacı ile kullanılan demir aktif bileşeninin sıklıkla nitrat tuzları; buna ilaveten klorür tuzları, sülfat tuzları, siyanit tuzları ve asetonat tuzlarının kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur.

2.3.2. Krom aktif bileşeni

Krom aktif bileşeni periyodik tabloda 6B grubu geçiş elementlerinden olup elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ olan, son yörüngesinde bulunan değerlik elektronları sayesinde Cr^{+3} , Cr^{+4} , Cr^{+5} ve Cr^{+6} değişen yükseltgenme basamaklarına sahip olan bir elementtir. Krom aktif bileşeni içeren SBA-15 yapıların ise; başta alkanların oksidasyon reaksiyonları olmak üzere birçok reaksiyonda yüksek katalitik aktivite sergilediğini gösteren literatür çalışmaları bulunmaktadır. Krom aktif metal bileşeni ise sıklıkla nitrat tuzları ve klorür tuzları şeklinde kullanılmıştır.

2.3.3. Kükürt aktif bileşeni ve yüzey sülfolama

Çalışma kapsamında kullanılan kükürt aktif bileşeni, periyodik tabloda 6A grubunda yer alan, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ elektron diziliminde ve S^{-1} , S^{-2} , S^{+1} , S^{+2} , S^{+3} , S^{+4} , S^{+5} ve S^{+6} değerliklerine sahip olan bir elementtir. Literatürde kükürt aktif bileşeni içeren çalışmalar oldukça azdır bunun yerine yapı içerisinde yer alan fonksiyonel grupların artırılması amacı ile sülfat (SO_4^{2-}) ve sülfid (SO_3^{2-}) gruplarını içeren çalışmalar mevcuttur. Sülfolama işlemi sıklıkla sentez sonrasında numunenin H_2SO_4 ile muamele edilmesi veya kalsinasyon esnasında kuru havaya ilave olarak başka bir oksitleyici olan H_2S gazın kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu sentez sonrası modifikasyonlar, tekrar kalsinasyon işlemi gerektireceği için sentez ekonomisini olumsuz yönde etkileyecektir. Bu çalışma kapsamında, yüzey fonksiyonel grupların artırılması ve katalitik özelliklerin iyileştirilebilmesi adına yapılan yüzey sülfolaması modifikasyonu; sentez asidinin sülfürik asit ile değiştirilmesi ve kullanılan demir ve krom metal kaynaklarının sülfat tuzu bileşiklerinin kullanılması ile yürütülmüştür.

Zhao ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada hekzagonal mezo gözenekli SBA-15 destek malzemesinin sentezinde; asidik koşullarda çalışılmak kaydı ile ($\text{pH} < 1$) sentez asidi olarak HCl yerine; HBr, HI, HNO_3 , H_2SO_4 ve H_3PO_4 gibi asitler kullanılabileceği vurgulanmıştır [11]. Böylece sentez asidine ait halid grupları (X^-) kuvvetlerinin Cl^- iyonları yerine SO_4^{2-} iyonlarının kullanılması ile artacağı, silika kaynağı (I^+) ile yapmış olduğu ($\text{X}^- - \text{I}^+$) etkileşimini artıracacağı, silika duvar oluşumu mekanizmasını ($\text{S}^0 - \text{H}^+$)($\text{X}^- - \text{I}^+$) etkileyeceği ve yapı içerisindeki fonksiyonel grupların sayısını artırarak katalitik aktivitenin artmasını sağlayacağı beklenmektedir.

Metal tuzlarının yapı üzerinde yarattığı etkilerin incelendiği çalışmalarda [19,20] nitrat ve klorür tuzlarının birbirine benzer özellikte olduğu fakat sülfat tuzlarının kullanımı ile polar başa sahip olan SO_4^{2-} iyonlarının yüksek elektron alma eğilimine sahip olması sebebiyle mekanizmada yer aldıkları ve gözenek özellikleri üzerinde iyileşmeler sağladığı vurgulanmıştır. Hem sentez asidinin değiştirilmesi hem de metallerin sülfat tuzlarının kullanımı ile sentez esnasında sayısı arttırılan SO_4^{2-} iyonlarının, silika kaynağı ile yapmış olduğu etkileşimin daha da artacağı düşünülmektedir. Noniyonik yüzey aktif maddenin hidrofobik gruplarının sentez karışımı içerisindeki H^+ iyonları ile etkileşiminin ($\text{S}^0 - \text{H}^+$) sabit kalması fakat ($\text{X}^- - \text{I}^+$) etkileşimindeki negatif gruplarının sayısının artması sonucu meydana gelen pozitif negatif çekimin gözenek boyutunu ve duvar kalınlığını etkilemesi beklenmektedir.

2.4. Katalizörlerin Karakterizasyon Yöntemleri

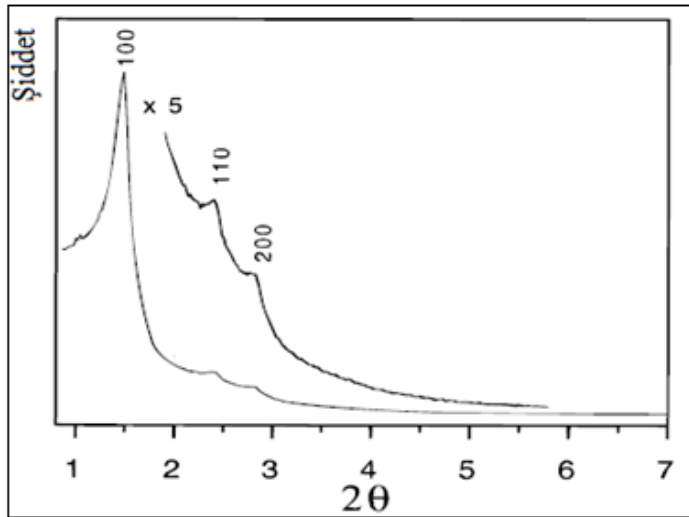
Katalitik aktiflik ve seçicilik kavramları, katalizörün morfolojisi, yüzey kimyasal kompozisyonu ve yapısal özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle malzemenin yapısal özelliklerinin performans üzerinde etkisi çeşitli karakterizasyon teknikleri ile belirlenir [21]. Gözenekli katı katalizörlere ait; yüzey alanı, gözeneklilik, gözenek boyutu ve dağılımı gibi yapısal ve morfolojik özelliklerin, yüzey kimyasal kompozisyonun, fonksiyonel grupların ve asidik/bazik merkezlerin belirlenebilmesi için kullanılan karakterizasyon yöntemlerine ait teorik bilgiler bu bölümde alt başlıklar halinde sunulmuştur.

2.4.1. X – ışını kırınımı

X - ışını kırınımı (XRD); gözenek ve parçacık yapısının tam olarak belirlenmesinde kullanılan bir metottur. Bu yöntem, X ışınlarının katı yüzeyine belli bir açı ile (Θ) çarpması sonucu yüzeyden saçılan ve saçılmadan kalan ışınların bir alt katmana geçerek burada saçılmalar yapması esasına dayanır.

Cihazın bileşenleri sırasıyla kaynak, X ışını için filtre, X ışını monokromatörü ve sinyal işleyicisidir. Cihazda kırınım açısı 2Θ olup x eksenine, ışının kırınım şiddeti y eksenine geçirilerek piklerden oluşan çıktı elde edilir. Pik genişlikleri ve belirli açılarda yaptığı yansımalarla bakılarak malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilir [22].

X ışını kırınımı ile yapılan örnek bir çalışma olarak; amorf duvarlara sahip fakat düzenli gözenek dizilimi olan SBA-15 mezo gözenekli destek malzemesinin X ışını kırınım deseni Şekil 2.3'te görülmektedir. Kalsine edilmiş SBA-15 numunesine ait XRD analiz sonuçları ise Çizelge 2.2'de yer almaktadır.



Şekil 2.3. SBA-15'in kalsinasyon sonrası X-ışını kırınımı deseni [11]

Çizelge 2.2. Kalsinasyon sonrası SBA-15 için XRD analiz sonuçları [11]

Kalsine Edilmiş SBA-15 için XRD Analiz Sonuçları		
2θ	d(Å)	Örgü Düzlemleri
0,92	95,7	100
1,6	55	110
1,92	47,7	200
2,78	31,7	300
3,22	27,5	220
3,33	26,5	310

SBA-15 malzemesinin kalsinasyon sonrası XRD karakterizasyonunda 4 tane ana pik gözlenmektedir (Bakınız Şekil 2.3). Bu pikler hekzagonal simetriyi belirleyen (100) (110) (200) ve (210) düzlemlerine ait yansımalarını vermektedir. $2\theta = 2,5-3,5^\circ$ aralığında ise saçılma yansımaları olan (300), (220) ve (310) da 3 tane daha pik gözlenmektedir. Bu analiz sonucu yedi tane pikin gözlenmesi SBA-15'in termal olarak kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

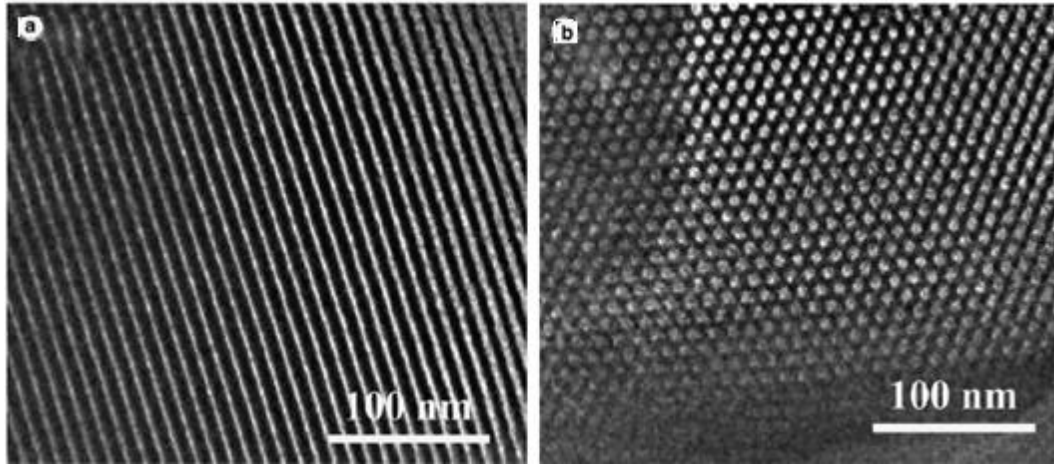
Bragg yasasının kullanılması sonucu düzlemler arasındaki mesafenin belirlenmesi ile iki gözenek arasındaki mesafenin belirlenmesinde, d_{100} düzlemine ait saçılmanın özelliklerinden yararlanılır. Sentezlenen numunelerin X ışını kırınım desenleri Bölüm 4.1'de ayrıntılı olarak incelenmiştir. X ışını kırınım desenlerine ve Bragg yasasına ait teorik bilgiler EK-1'de yer almaktadır.

2.4.2. Geçirimli elektron mikroskobu

Gözenekli malzemeler optik altında güçlkle görülebilen çok ince boşluklar içerdiğinden, geçirimli elektron mikroskobu bunları araştırmak için son derece kullanışlı bir yöntemdir. Geçirimli elektron mikroskobunda (TEM); görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden doğrudan geçen kırınımına uğramamış ışınları ve numunenin belirli düzlemlerinden uygun açılarda kırınımına uğramış ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır. Sırasıyla; sadece geçen ışın demetini ve kırınımına uğramış ışınlardan birini kullanılarak yapılan

görüntüleme teknikleri olan “Aydınlık Alan” ve “Karanlık Alan” görüntüleri numunelerdeki mikron altı boyutlardaki oluşumların incelenmesinde, var olan ikinci fazların ayırt edilmesinde en çok kullanılan yöntemlerdir. Geçirimli elektron mikroskobu, ışık kaynağı, yoğunlaştırıcı lens, numune basamağı, optik lens ve projektör merceğinden oluşur. Bu yöntem ile 500 – 1000000 kat büyütme yapabilir [23].

TEM karakterizasyonu için yapılan örnek bir çalışma olarak, Fe-SBA-15 malzemesine ait TEM görüntüsü Şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4. Kalsine edilmiş Fe-SBA-15 malzemesinin TEM görüntüsü a) Gözenek eksenine paralel yönde b) Gözenek eksenine dik yönde [24]

Burada, gözenek eksenine dik ve gözenek eksenine paralel olarak alınan TEM görüntüleri ile malzemenin istenilen düzgün gözenek dizilimine ve 2 boyutlu hekzagonal gözenek yapısında sahip olduğu görülmektedir. Ardışık merkezler arasında yer alan açıklıklar (gözenek çapı ve uzunlukları), TEM görüntülerinden yararlanılarak elde edilebilir.

2.4.3. Gaz adsorpsiyon/desorpsiyon

Gözenekli malzemelerin karakterizasyonu yapılırken, gözenek yapısal özelliklerinin belirlenebilmesinde, bir fiziksel adsorpsiyon yöntemi olan azot adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi sıklıkla tercih edilir. Fiziksel adsorpsiyon, kullanılan prob molekülün (azot, su buharı, karbondioksit, argon vb.) numune içerisine adsorbe edilerek zayıf kuvvetler yardımı ile malzeme yüzeyine tutunmasıdır. Burada; katı ve gaz arasındaki denge tersinirdir. Desorpsiyon işlemi ise, işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorplanan malzemelerin yüzeyden uzaklaştırılmasıdır [25].

Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorbentin farklı kısmı basınca karşılık adsorplanan miktar verilerinden yararlanılarak elde edilir. Branauer, Deming, Deming ve Teller'in yapmış olduğu kapsamlı araştırmaya göre elde edilen adsorpsiyon izotermi 6 tiptedir [26].

Bu adsorpsiyon izotermi'nin gösterdiği farklılıklar Şekil 2.5'te yer almaktadır. Farklı tipteki adsorpsiyon izotermi'nin ayrıntılı açıklamaları alt başlıklar halinde sunulmuştur.

Tip 1 adsorpsiyon izotermi; Adsorpsiyonun birkaç molekül tabakayla sınırlı olduğu durumlarda karşılaşılan izotermi'dir. Fiziksel adsorpsiyonda gözenek boyutu yüzeye tutunan molekülün çapını aşmayan mikro gözenekli tozlarda tip 1 adsorpsiyon izotermi gözlemlenir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi Şekil 2.5'te görüldüğü gibi, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise daha düşük adsorplanan hacim değerlerinde görülmektedir.

Tip 2 adsorpsiyon izotermi; Bu tip izoterm ile gözeneksiz ya da gözenek boyutu mikro gözenekten daha büyük yapılarda adsorpsiyon gerçekleştiği zaman karşılaşılr. İzotermi'nin dönüm noktası genellikle ilk adsorplanan tabakanın tamamlanmasına yakın oluşur.

Tip 3 adsorpsiyon izotermi; Bu tip izoterm adsorplama kapasitesi çok düşük olan yapılara ait izoterm tipidir. Adsorplanan tabaka ile adsorbat etkileşimi adsorban yüzeyi ile etkileşiminden daha büyük olduğu için adsorpsiyon ilerledikçe kolaylaşır.

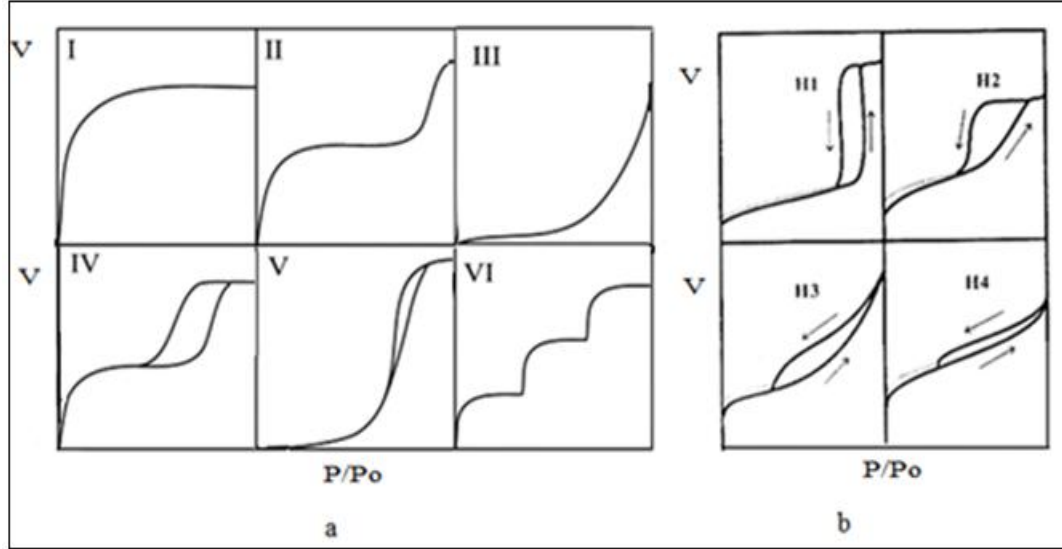
Tip 4 adsorpsiyon izotermi; kısmi basıncın artması ve gözeneklerin dolmaya başlamasıyla tip 4 izoterm eğrisi artış gösterir. Tip 2 izotermde olduğu gibi, mikro gözeneklerin prob molekül ile dolması sonucu diz gözlenmektedir. Tip 2 izoterminden en belirgin farkı, yarıçap aralığı 15 – 1000 Å olan gözeneğe sahip adsorbanlarda gözlenmesidir.

Tip 5 adsorpsiyon izotermi; Küçük adsorban ve adsorbat etkileşim potansiyelleri sonucu oluşur ve tip 3 izotermiyle benzerlik gösterir. Ancak tip 5 izotermlerinin gözenek aralıkları tip 4 izotermilerinin gözenek aralıkları ile aynıdır.

Tip 6 adsorpsiyon izotermi; Basamak izotermidir. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi gösterir [26].

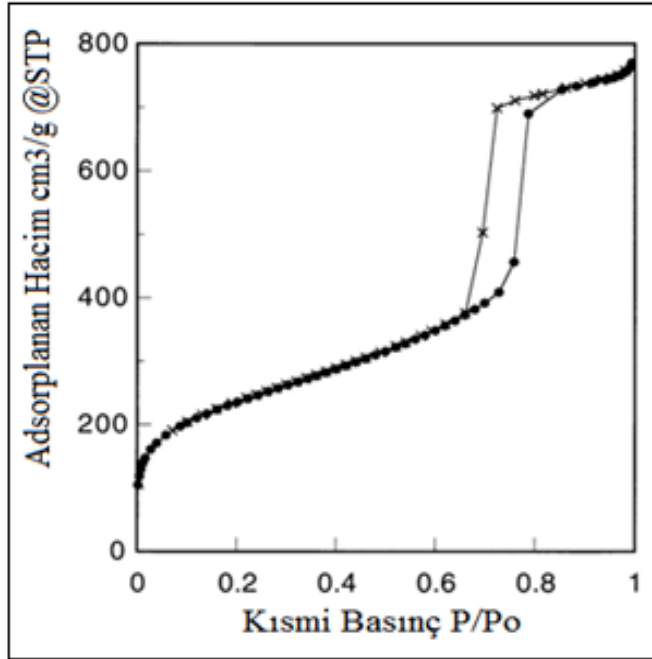
Adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarındaki farklılık, kısmi basınç değeri 0.3-0.8 aralığında net olarak gözlenen bir açıklığa neden olur. Bu açıklık histerisis olarak tanımlanır. Yapıya düşük kısmi basınç değerlerinde adsorplanan prob molekül, sahip olduğu küçük molekül çapı sayesinde önce mikro gözeneklere yerleşir. Mikro gözeneklerin kullanılan prob molekül ile tamamen dolması, düşük kısmi basınç değerlerinde oluşan dirseğin tamamlanması ile anlaşılır. Kısmi basınç değeri artıkça, mezo gözeneklere tabakalar halinde dolmaya başlayan prob molekül, kısmi basınç değeri 1'e ulaştığında gözenekli malzemenin tüm gözeneklerini doldurur. Kısmi basınç değerinin azalmaya başlaması ile ilk olarak mezo boyuttaki gözeneklerden uzaklaşan prob molekül, tabakalar halinde değil de, gözenek açıklığından süpürülerek uzaklaştırılma mekanizması ile desorplanır. Histerisis, yapıda mezo gözeneklerin varlığını belirleyen ve gözenek şekli ile doğrudan ilişkili olan bir tanımdır. Gözenek şekilleriyle ilişkili olarak de Boer, 4 tip histerisis tanımlamıştır. Şekil 2.5. b'de görünen *Tip 1 histerisi*, her iki ucu açık silindirik gözenek şeklini,

Tip 2 histerisisi dar ve uzun gözenekleri veya paralel tabakalar arasındaki boşluğu, *Tip 3 histerisisi* konik şeklinde sivrilen (şişe ağzı gibi olan) gözenekleri, *Tip 4 histerisisi* de konik şeklinde fakat bir veya daha fazla açık ucu bulunan gözenek şekillerini tanımlar [26].



Şekil 2.5. a) Gaz adsorpsiyon izotermi [26], b) Histerisis tipleri [27]

Örnek bir çalışma olarak SBA-15 malzemesine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6. SBA-15 numunesine ait N₂ adsorpsiyon izotermi örneği [11]

SBA-15 malzemesinin Tip 4 adsorpsiyon izoterm davranış sergilediği ve $0,6 < P/P_0 < 0,8$ kısmi basınç aralığında gözlenen histerisis açıklığının Tip 1 histerisisi şeklinde olduğu Şekil 2.6’da görülmektedir.

Malzemelerin yüzey alanının belirlenmesinde Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisinden yararlanılır. BET yöntemi olarak bilinen bu yöntemin temeli, katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonudur. Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilen izoterm çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir ve kısmi basıncın $0,05 < P/P_0 < 0,35$ olduğu aralıkta tanımlanır (Bakınız Ek-2 Eş. 2.3). Kısmi basıncın 0,05 ile 0,35 olduğu aralıkta BET denkleminde göre çizilen grafik, doğrusal olmalıdır. Doğruluğu yüksek yüzey alanı ölçümleri için bu aralıkta doğrusallığın dışında kalan noktalar ihmal edilmelidir.

Gözenek çapının belirlenmesinde desorpsiyon verileri ve Kelvin denkleminde yararlanılır. Kelvin denklemi (Bakınız Ek-2 Eş 2.5), adsorplanan gazın buhar basıncının azalması sonucu adsorplanan gaz ile doldurulmuş olan kanal yarıçapı arasındaki bağıntı ile ilgilidir [26].

Gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde ise, Kelvin denklemi ile geliştirilen ve mezo boyuttaki gözeneklere ait gözenek boyutu dağılımlarının belirlenebilmesi için desorpsiyon verileri kullanılarak geliştirilmiş Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ve mikro gözeneklilik bölgesine ait gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak Saito-Foley (SF) metotları sıklıkla kullanılır. Gözenek hacmi değerlerinin belirlenmesinde ise $P/P_0=0,99$ ve $P/P_0=0,96$ desorpsiyon basınç değerlerinde gözenekten desorplanan gaz hacmi değerlerinden elde edilen sıvı azot hacmi değerleri ile sırasıyla; toplam gözenek hacim değeri ve mikro gözenekleri de içeren mezo gözenek hacim değeri elde edilir.

Mikro gözeneklilik bölgesinin tayini için adsorpsiyon izotermelerinde mikro gözeneklerin dolduğu, mezo gözeneklerin dolmaya başladığı bölgedeki ($0,001 < P/P_0 < 0,7$ kısmi basınç aralığındaki) değerler ve de Boer (Ek-2 Eş 2.2) denkleminde faydalanılarak V-t grafikleri oluşturulur. Adsorpsiyon izotermi ile benzer davranış sergileyen V-t grafiklerinde, iki farklı lineer bölgenin düşük tabaka kalınlıklarındaki 1. Bölgenin eğiminden toplam (spesifik) yüzey alanı, 2. Bölgenin eğiminden dış yüzey alanı ve kayma değerinden mikro gözeneklilik hacmi değeri belirlir.

Sentezlenen numunelerin adsorpsiyon izoterm davranışları ve gözenek özelliklerine ait yapılan çalışmalar Bölüm 4.2’de ayrıntılı olarak incelenmiştir. Gözenek özelliklerini belirlenmesinde kullanılan yöntemler hakkında teorik bilgi EK- 2’de yer almaktadır.

2.4.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisi, moleküllerin elektronanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga sayılarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır. Cihazın bileşenleri ise; ışık kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. Çalışma prensibi; kaynaktan çıkan ışınların küresel aynalar yardımıyla ikiye ayrılarak yarisının numuneden, öteki yarisının ise referanstan (genellikle hava) geçirilerek elde edilen

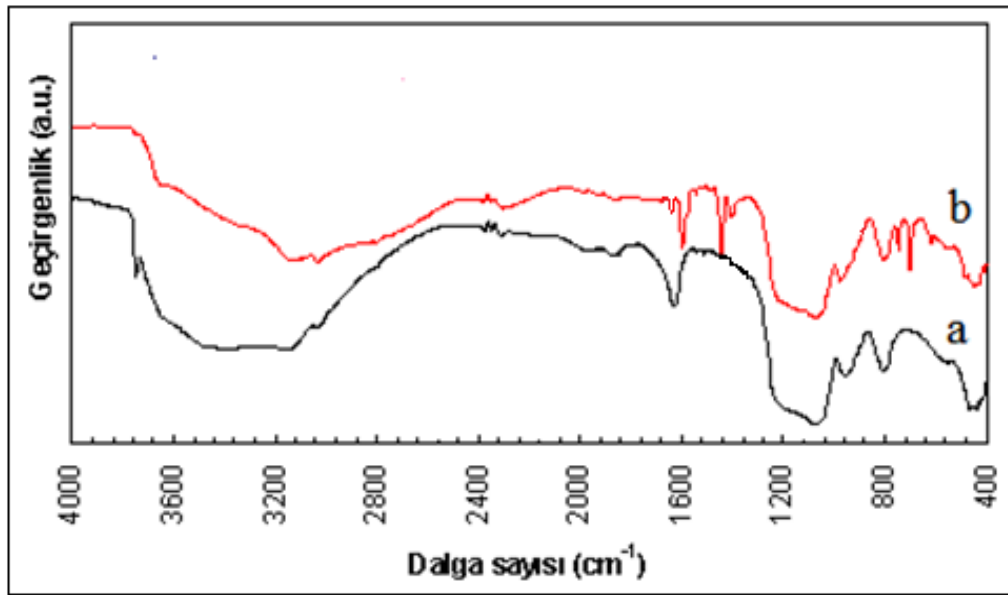
referans ışınının ve numuneden çıkan ışının monokromatörden dalga boylarına ayrılarak dedektörde ayrıştırılması ve ölçümün elde edilmesidir [28]. IR bölgesi yakın IR, orta IR ve uzak IR olmak üzere üç kısımda incelenebilir. Birinci grup; fonksiyonel grup bölgesidir ve $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ arasında yer alır. İkinci grup; parmak izi bölgesidir ve $1300 - 910 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenir. Son grup ise aromatik bölgedir ve $910 - 650 \text{ cm}^{-1}$ arasında bulunur. Fourier-dönüşümlü (FTIR) spektrometreler, doğrudan hidroksil gruplarının gücünü ölçerek yapı içerisindeki fonksiyonel grupları ve malzemenin yüzey asitliğini belirlemek için sıklıkla kullanılmaktadır.

Malzemelerin asitliği birçok yöntemle belirlenebilir. Numune yüzeyindeki asit-baz etkileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri de asit siteler ile etkileşime girerek prob molekül görevi gören malzemelerin numune üzerine adsorplanması ve yüksek sıcaklıklarda desorplanmasıdır [29]. Numune içerisinde yer alan kuvvetli asit siteleri, proton verebilme kapasiteleri yüksek olan “Bronsted Asit Siteleri”, zayıf asit siteleri ise elektron alma kapasiteleri yüksek olan “Lewis Asit Siteleri” olarak adlandırılmıştır. Lewis asit bölgelerinin yerini belirlemek Bronsted’e göre daha zor olmasının nedeni, Lewis asit bölgeleri FT-IR spektrumlarında spesifik özellik ortaya koymamalarından kaynaklanır. Bu özellikler belirlenirken bazı yardımcı maddelerden yararlanılır. Yapının asidik aktivitesini ölçmek için kullanılan prob moleküller, aynı tipte fakat farklı güçteki asit bölgeleri arasındaki farklılaşmaya izin vererek ölçümlerini kolaylaştırır.

Zayıf bir baz olan piridin ($pK_B \sim 9$) yalnızca kuvvetli asit merkezleriyle reaksiyona girmesi nedeniyle asit merkezlerinin belirlenmesinde en çok tercih edilen prob moleküllerden biridir. Yapı içerisinde yer alan asit sitelerinin ayrıntılı olarak belirlenmesinde; sadece kuvvetli asit siteleri ile değil zayıf asit siteleri ile de etkileşime giren ve piridin molekülü ile benzer bir davranış gösteren lutidin ($pK_B \sim 7.4$) prob molekülü de kullanılabilir. Bu moleküller, yüzeyler arasında bağlar kurarak; Lewis ve Bronsted asit bölgeleri üzerinde spektral farklılıklar oluşturup doğru ve güvenilir ölçümler yapılmasına olanak sağlamaktadır [6,30]. Piridin ve

Lutidin prob molekülleri için karakteristik bantlar; Bronsted 1540-1640 cm^{-1} ve Lewis 1450-1620 cm^{-1} şeklindedir [29,30].

Şekil 2.8’de SBA-15 numunesinin oda koşullarında yapılan FT-IR ölçümünde prob molekül olarak kullanılan piridinin adsorplanması ile meydana gelen farklılık görülmektedir.



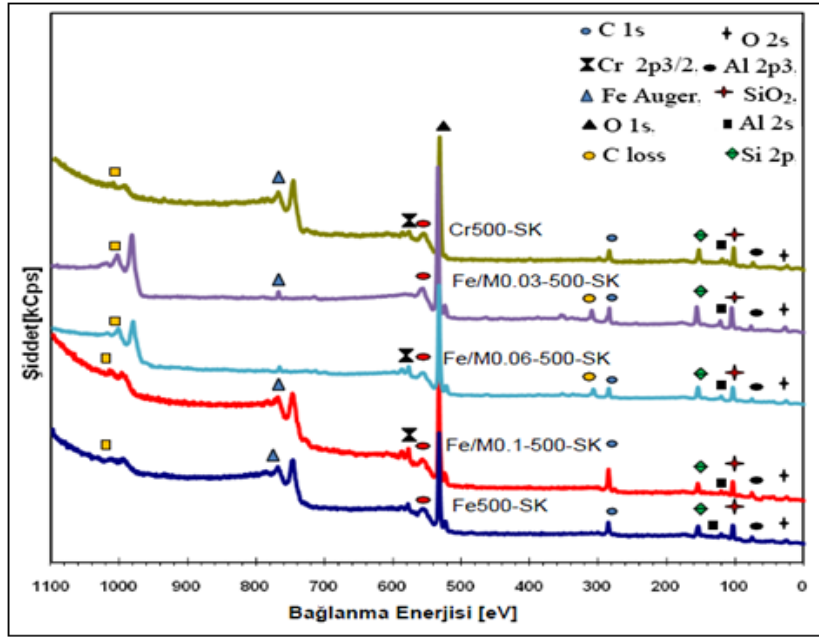
Şekil 2.8. SBA-15 numunesinin oda koşullarındaki FT-IR spektroskopisi örneği a) Prob molekül kullanılmayan, b) Pridin prob molekülü kullanılan çalışma [31]

Burada, oda koşullarında yapılan iki ölçüm arasındaki en belirgin fark; 1450-1640 cm^{-1} dalga sayısı aralığında prob molekül etkisi ile meydana gelen piklerdir. Şekil 2.8.a’da 1640 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik yapı içerisinde yer alan aktif merkezlerin ortam nemi ile yapmış olduğu bağlar olarak yorumlanırken b’de ise prob molekül ilavesinin ardından aktif merkezlerin ortam nemi ile yapmış olduğu pik oldukça azalmış bunun yerine sırasıyla 1470, 1600 ve 1640 cm^{-1} dalga sayılarında 3 farklı pikin oluştuğu görülmektedir. Bu pikler sırasıyla Lewis+Bronsted, Lewis ve Bronsted pikleri olarak yorumlanırlar. Sentezlenen numunelerin FT-IR spektrumlarının yorumlanması ile ilgili ayrıntılar Bölüm 4.3’te yer almaktadır.

2.4.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yüzey analizlerinde kullanılan hassas bir tekniktir. Bu teknikte numunenin yüzeyinden 50-70 Å derinliklerine kadar ulaşarak ölçümler yapılabilmektedir. Bu analiz tekniği ile malzeme yüzeyinin kimyasal bileşimi ve bağlanan metalin oksidasyon derecesi analiz edilebilmektedir. X-ışını radyasyonundan yayılan fotoelektronların bağ yapma enerjisi her atomda farklı olmaktadır. Bağ yapma enerjisi, kimyasal olarak bağ yapmış atomların konfigürasyonuna bağlıdır. XPS analizi, fotoelektronların üretilebilmesi için belirli bir güçte fotoelektron üreticisine ve çeşitli enerji analizörlerine sahip olarak vakum ortamında çalıştırılarak yapılır. Fotoelektronların kinetik enerjisi, malzeme yüzeyinden ne kadar derinliğe kadar kimyasal analizin yapılabileceğini belirlemektedir. Her bir pik, omuz ve tepeye karşılık olarak analizi yapılan numunede yer alan elementlerin bağlanış şekilleri hakkında karakteristik bilgiler vermekte ve numunede yer alan elementlerin bağlanma orbitalleri ve kimyasal durumunu göstermektedir. XPS ölçümü ile içerisinde yer alan elementlerin her türlü bağlanış şekli ve yaptığı bağ orbitalleri hakkında bilgi edinmek mümkündür [32,33].

Şekil 2.9’da içerisinde demir, krom, karbon, oksijen, alüminyum ve elementleri bulunan sütunlu kil numunesine ait XPS karakterizasyonu çıktısı yer almaktadır.



Şekil 2.9. İçerisinde demir, krom, karbon, oksijen ve alüminyum elementleri bulunan sütunlu kil numunesine ait XPS örneği [34]

Yapı içerisinde yer alan demir aktif metal bileşeninin auger formda, krom aktif metal bileşeninin 2p_{3/2} bağ orbitali ile bağ yaptığı görülmektedir. Ayrıca kil numunesi içerisinde yer alan alüminyum elementinin 2s, silisyum elementinin ise 2p orbitali ile bağ yaptığı Şekil 2.9’da görülmektedir. Sentezlenen numunelerin XPS spektrumlarının yorumlanması ile ilgili ayrıntılar Bölüm 4.4’te yer almaktadır.

2.4.6. Elektron dağılımlı X ışını spektroskopisi

Elektron dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX); bir kimyasal mikro analiz tekniğidir ve sıklıkla TEM analizi ile birlikte kullanılır. Bu spektroskopik yöntem genel olarak; bilinmeyen madde analizlerinde, korozyon değerlendirmesinde, metal alaşımlarının belirlenmesinde ve fazların dağılımlarının belirlenmesinde kullanılır. EDS analiziyle örneğe gönderilen X ışınları ile elektron bombardımanı sırasında örnekten saçılan ışın yoğunluğu ölçülür. Böylece, yapı içerisindeki metalin konsantrasyonu ve yapıda bulunan metal oksitlerinin kütlece yüzde olarak miktarları belirlenebilir [33]. Sentezlenen numunelerin TEM/EDX karakterizasyonlarına ait bulgular Bölüm 4.5’te yer almaktadır.

2.5. Literatür Çalışması

Metal destekli SBA-15 malzemesinin sentezi sırasında kullanılacak metal aktif bileşeni; düşük karbon zincirli organik bileşiklerinin reaksiyon uygulamalarında katalitik aktivite gösteren aktif metal bileşenleri arasından tercih edilmiştir. Karbon sayısı 4'e kadar olan alkan, alken ve alkollerin seçici oksidasyon (dehidrojenasyon), dehidrasyon, dekompozisyon, hidrokarbonların siklik ve aromatik yapıya dönüşümü, aromatiklerin alkillenmesi gibi reaksiyon sistemlerinde demir ve krom aktif metal bileşenlerinin yüksek katalitik aktivite gösterdiği bilinmektedir. Bu reaksiyon sistemlerinde, kullanılan katalizörün yapısal özelliklerinin yanı sıra yüzey asitliğinin de aktivite üzerinde önem taşıdığı gözlenmiştir. Bu amaçla; yapıdaki fonksiyonel grupların sayısını artırarak malzemenin katalitik aktivitesi üzerinde iyileşmeler sağlayabilmek için yüzey sülfolama işlemi yapılmıştır.

Literatür çalışması kapsamında, kullanılacak metal aktif bileşenlerin yapıya yüklenme oranları, metal aktif bileşeninin yapıya yüklenme yöntemi ve sülfolama işlemine ait yöntemler belirlenmiştir. Yapılan literatür araştırması, bu amaca uygun olarak yürütülmüştür.

2.5.1. Demir aktif metal bileşeni ile ilgili çalışmalar

Li ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Fe-SBA-15 numunesi zayıf asidik koşullarda sentezlenmiştir. Demir aktif bileşeni demir nitrat bileşeni içerisinden alınmış ve yapıya hidrotermal yöntem ile yüklenmiştir. Elde edilen sonuçlarda XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve TEM karakterizasyon çalışmaları ile yapının istenilen mezo gözenekli ve düzgün sıralı hekzagonal dizilimli olduğu görülmüştür. En yüksek yüzey alanı değeri $n_{\text{demir}}/n_{\text{silisyum}}$ molar oranı %10 olduğunda 963,6 m²/g olarak elde edilmiştir. Gözenek boyut dağılımı yapı içerisinde %1-10 arasında değişen aktif metal molar oranı artırmıştır. Ayrıca metal tuzu etkisi de araştırılmış ve nitrat tuzunun yapıda istenilen mezo gözenekliliğin ve düzenli gözenek dizilimi özelliklerinin sağlanmasına olumlu katkıları olduğu belirtilmiştir. Gözenek duvar kalınlığı yapı içerisinde aktif metal bileşeninin artışı ile azalmış en yüksek değer

%2'lik yüklemede 6,0 nm olarak belirlenmiştir. Yapıların 500°C'de bile termal kararlılıklarını korudukları vurgulanmıştır [24].

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, metanın oksijenle seçici oksidasyon reaksiyonu için farklı molar oranlarda demir yüklemesi ile FeO_x-SBA-15 katalizörü sentezlenmiş ve bu katalizörlerin X-ışını kırınım, UV-Görünür Bölge spektroskopisi ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analiz yöntemleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Demir kaynağı olarak nitrat tuzu kullanılmıştır. Sonuç olarak, tüm numunelerin tipik hekzagonal ve mezo gözenekli yapıda olduğunu görülmüştür. Emdirme yöntemi ile yapılan yüklemelerde yapı içerisindeki FeO_x molar oranı arttıkça yüzey alanı değerinin (saf SBA-15 in yüzey alanı değeri 645 m²/g olarak bulunmuştur) 521 m²/g'a kadar düştüğü görülmüştür. Gözenek hacmi değeri de demir oksit yüklemesinden sonra 0,8 cm³/g değerinden 0,72 cm³/g değerine kadar düşmüş fakat gözenek boyutu değeri tüm numuneler için 5,6-6,0 nm civarında elde edilmiştir. Formaldehit seçiciliği ve formaldehit oluşumu yapıda artan demir oranı ile azalmaktadır. Demir oranı kütlece % 0,05 olan katalizör en yüksek formaldehit seçiciliğine sahip olduğu görülmüştür. Metanın formaldehite seçici oksidasyon reaksiyonu performansı izole demir elementi ile doğrudan ilişkili olup yapıdaki kristal Fe₂O₃ yer alması reaksiyonun tamamlanmasında önemli yer teşkil etmektedir. Reaksiyon çalışmaları metanın kafes yapısı içerisinde yer alan oksijen ile reaksiyona girdiği ve ürün olarak CO ve CO₂ ortaya çıktığı görülmüştür. Kinetik incelemeler kütlece %0,05 oranının üzerinde olan FeO_x/SBA-15 katalizörlerinde karbonmonoksitin önemli ana ürün olarak oluştuğunu göstermiştir [35].

Zhang ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir diğer çalışmada ise; bimetalik Ce-Fe-SBA-15 malzemesi sentezlenmiş ve fenol hidroksilasyonu reaksiyonundaki katalitik performansı incelenmiştir. Seryum ve demir yüklemeleri yapılmış numuneler hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve ICP-AES, XRD, TEM, FT-IR, UV-görünür bölge ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar sentezlenen tüm numunelerin tipik hekzagonal yapıda ve yüksek yüzey alanına sahip mezo gözenekli malzemeler olduğunu, hetero

atomların SBA-15 matrisi içerisine yerleştirildiğini göstermektedir. Sentezlenen numuneler arasında en yüksek yüzey alanı değeri ($1,28 \text{ cm}^3/\text{g}$ ile en yüksek gözenek hacmine sahip olan) bimetalik Ce-Fe-SBA-15 numunesinde $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Yapı içerisine eşit oranda yapılan aktif metal bileşeni yüklemesi ile TEM karakterizasyonu ile belirlenen 10 nm gözenek boyutuna sahip katalizörler geliştirilmiştir. Fe aktif bileşeninin, Ce aktif bileşeninin yapıya yüklenme başarısını olumlu yönde etkilediği ICP karakterizasyonu ile belirlenmiştir. Bimetalik çalışma ile aktiflik ve kararlılık açısından daha üstün özelliklere sahip ürünlerin elde edildiğini vurgulanmıştır. Katalitik test sonuçları farklı Ce/Fe oranlarda yapılan yüklemelerin farklı katalitik performans sergilediklerini göstermiş, hedef reaksiyon için optimum katalizör seçiminde uygun olan Ce/Fe oranının bulunmasını vaat etmişlerdir [36].

Popova ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, MCM-41 malzemesi demir ve titanyum aktif metal bileşenlerini hidrotermal ve emdirme yöntemleri kullanılarak yapıya yerleştirilmiş ve XRD, TEM, TPR, UV-görünür bölge, FTIR spektroskopi karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiştir. Toplam toluen oksidasyon reaksiyonunda katalitik olarak davranışı incelenmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen numunelerin üzerine emdirme işleminin yapılması ile yüzey alanı değeri $1198 \text{ m}^2/\text{g}$ olan saf MCM-41 numunesinin bimetalik emdirme işlemi ile yüzey alanının $573 \text{ m}^2/\text{g}$ değerlerine kadar düştüğü belirlenmiştir. Gözenek hacmi değeri de emdirme işlemi ile %40 azalma göstermiştir. Öte yandan malzemelerin iyi dağılımlı mikro gözeneklerin oluşumunu artırdığını, hidrotermal yöntem ile sentezlenen numunelerin ise toplam toluen oksidasyonu reaksiyonunda daha yüksek katalitik aktiflik sergilediğini vurgulamıştır. Bimetalik çalışma ile yapı içerisinde yer alan $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ ve $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ redoks iyonlarının katalitik aktivite üzerindeki etkilerinin artışı belirtilmiştir. Toplam toluen oksidasyon reaksiyonunda en yüksek katalitik aktivite Fe-MCM-41 numunesi tarafından sergilenmiştir [37].

Demir aktif metal bileşeni yalnızca organiklerin dönüşümü reaksiyonunda değil inorganiklerin dönüşümü reaksiyonlarında da yüksek katalitik aktivite sağlayan ve tercih edilen bir aktif metal bileşenidir.

Reyes-Carmona ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Fe aktif metali içeren SBA-15 malzemesi hidrojen sülfidin kısmı oksidasyonu reaksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenmişlerdir. Doğrudan sentez ile elde edilen numuneler 200°C, 1 atm çalışma koşullarında hedef reaksiyon için kullanılmıştır. Elde edilen tüm numuneler gözenekli hekzagonal yapıyı sağlamış ve hem kimyasal hem de mekanik dayanım göstermişlerdir. Yapılan metal yüklemelerinin yapıdaki silisyum ile molar oranları %2,5-%20 arasında değişmekte olup demir aktif metal bileşenin %5 atomik oranda yüklenmesi ile elde edilen yüzey alanı değerinin 860 m²/g ile en yüksek yüzey alanı değerine sahip olduğu, aynı numunenin 102 m²/g ile en yüksek mikro gözeneklilik yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Fakat yapı içerisine aktif metal yüklemesi artıkça gözenek hacmi ve gözenek boyutu değerlerinin azaldığı görülmüştür. Düşük oranda yapılan metal yüklemeleri sonucunda daha yüksek H₂S dönüşümü ve daha yüksek seçicilik (%99'dan fazla Sülfür seçiciliği) elde edilmiştir [38].

Zhang ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada, bimetalik Fe-Mo-SBA-15 malzemesi doğrudan hidrotermal yöntem kullanarak sentezlenmiş ve NO'nin NH₃'a seçici katalitik indirgenme reaksiyonu için test edilmiştir. Elde edilen numuneler XRD, TEM, Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon, ICP, TG-DTA, FT-IR, UV-Görünür Bölge, XPS ve Amonyak TPD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, tüm numunelerin tipik hekzagonal ve mezo gözenekli yapıda olduğunu, demir yüklemesindeki başarı ve homojen dağılımın yapıda yer alan molibden aktif bileşenin davranışına etki ettiği ve yapıdaki molibden aktif bileşenin oranını artırmanın yapısal özelliklerde daha olumlu gelişmelere sebep olduğu görülmektedir. En yüksek yüzey alanı değeri aktif metal bileşenlerinin yapıya eşit molar oranlarda yerleştirildiği durum için 1005 m²/g olarak bulunmuştur. Aynı numune için gözenek hacmi değeri ise 1,17 cm³/g olarak belirlenmiştir. Bimetalik çalışma ile gözenek boyutunda tek aktif metal bileşenli numunelere göre bir artış meydana gelmiştir. TEM karakterizasyonu ile Fe-Mo-SBA-15 numunelerinin, Fe-SBA-15 numunelerine göre daha düzgün hekzagonal dizilime sahip olduğu, metal grupların çoğunlukla gözenek uç kısımlarına yerleştiği vurgulanmıştır. Bimetalik çalışmaların, tek metal

aktif bileşen içeren çalışmalara göre NO'nun NH_3 'a seçici katalitik indirgenme reaksiyonu için daha yüksek katalitik aktivite sergilediği vurgulanmıştır [38].

Özetle; yapılan çalışmalar özellikle demir bileşikler kullanılarak SBA-15 yapının yüksek sıcaklıklarda yapısal ve termal kararlılığını koruduğu bu özelliklerin hidrotermal yöntem kullanıldığında muhafaza edildiği, $n_{\text{demir}}/n_{\text{silisyum}}$ molar oranının %10'un altında olduğu durumlarda hedef reaksiyonlar için daha etkili sonuçlar verdiğini, yapıya ikinci metali yüklenmesiyle katalitik aktivitenin arttığını, en yüksek katalitik aktiflik değerinin bimetalik çalışmalar için eşit molar oranlar ile yapılan çalışmalar olduğu, hidrotermal yöntem ile sentezlenen numunelerin daha başarılı sonuçlar verdiğini göstermektedir.

2.5.2. Krom aktif metal bileşeni ile ilgili çalışmalar

Go'mez-Cazalilla ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, alüminyum destekli krom katalizör katkılı SBA-15'i farklı krom yüzdeleri kullanarak ıslak emdirme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Krom kaynağı olarak krom nitratin kullanıldığı çalışmada, 450°C 'ye ısıtılan numune 2 saat inert ortama tabii tutulmuştur. Bu inert ortam uygulaması esnasında yapıdaki kromun oksidasyon basamağının artırılabilmesi için başka bir oksitleyici olan H_2S gazı sistemden geçirilerek sülfolama işlemi yapılmıştır. Yapı üzerine emdirme yöntemi ile yüklenen krom aktif metal bileşenin yüzey alanı değerini $135 \text{ m}^2/\text{g}$ değerlerine kadar azalttığı, gözenek boyutunun aktif metal yüklemesi ile değişmediği görülmüştür. Elde edilen numuneler; XRD, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon, NH_3 -TPD, XPS ve H_2 -TPRS karakterizasyon yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. XPS karakterizasyonu ile metal aktif bileşenlerin yapıya sülfid (Cr_xS_y) ve oksit (Cr^{+3}) formlarda bağlandığı vurgulanmıştır. Numunelerin katalitik performans değerlendirmesi ise dibenzotiofenin hidrodesülfürizasyon reaksiyonunda $260\text{-}340^\circ\text{C}$ dereceleri arasında 3 Mpa basınç altında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar; SBA-15 numunesinin en düşük katalitik performansı gösterdiğini Al-SBA-15'in ise Cr destekli Al-SBA-15 numunesine kıyasla daha düşük sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur. Katalitik

aktivitenin sadece krom yüklemeleri ile değil aynı zamanda sülfatlama işlemi uygulamasıyla da artış gösterdiği vurgulanmıştır [40].

Wang ve arkadaşları isobütanın oksidatif dehidrasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere CrO_x destekli SBA-15 malzemesini emdirme yöntemi ile sentezlemiş ve katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada SBA-15 malzemesi sol-jel yöntemi ile %1-12 kütle oranlarında CrO_x yüklemesi SBA-15 destek malzemesi üzerine ıslak emdirme yöntemi ile yapılmış ve sonucunda CrO_x yüklemesi arttıkça SBA-15 malzemesinin yapısında mevcut olan uzun ilişkili gözenek kanallarının kısa çubuklara dönüştüğü, yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinin azaldığı belirtilmiştir. Yapılan X-Ray fotoelektron spektroskopisi ile yüzeyde bulunan Cr yapılarının genellikle Cr^{+6} mono ve poli kromatlar, çok az miktarda da ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ oluşumundan dolayı) Cr^{+3} olarak bağlandığı belirlenmiştir. Sonuç olarak 10% $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ katalizörünün 79% C4-olefin seçiciliği ve 11% C4-olefin verimi ile 540 °C’de en yüksek verimi gösterdiği sonucuna varılmıştır [41].

Takehira ve arkadaşları M-MCM-41 (M= V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co) malzemesini sentezlemiş ve propanın karbondioksit ile dehidrojenasyonu reaksiyonunda kullanılmak üzere test etmiştir. Bu amaçla sentezlenen M-MCM-41 numunelerinden (M= V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co) Cr-MCM-41 numunesi, hedef reaksiyon için en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. Aktif metal bileşeni kaynaklarının nitrat tuzlu bileşenleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda saf MCM-41 numunesinin 1025 m^2/g ’a sahip olduğunu gösterirken bu değer artan krom yüklemeleri ile 629 m^2/g değerine kadar düştüğü görülmüştür. Gözenek boyutu aktif metal yüklemesinden etkilenmezken, artan krom aktif metal yüklemesi ile gözenek hacmi değerinin 0,94 cm^3/g değerinden 0,36 cm^3/g değerine düştüğü belirlenmiştir. Doğrudan hidrotermal sentez ile sentezlenen Cr-MCM-41 numunesinin hedef reaksiyon için %90 seçicilik ve %30 propen dönüşümü sağladığını ve yüksek aktivitede olduğunu göstermektedir. Bu durum; mevcut tetrahedral koordinatlı Cr^{+6} yapıların aktif monokromat yapıları oluşturması ve reaksiyon esnasında Cr^{+3} oktahedral yapılarına indirgenerek daha az aktif polikromat yapılarının oluşması ile ilişkilendirilmiştir. Krom bileşiğinin Cr^{+3}

'ten Cr^{+6} ya kadar olan farklı bağ yapabilme özellikleriyle yüzeyde aktif sitelerin varlığını ve hedef reaksiyon için işlevini artırdığı düşünülmüştür [42].

Zhang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada Cu, Fe, Cr ve Al aktif metal bileşenleri kullanarak tekli ve çoklu aktif metal yüklemeleri ile kuru emdirme yöntemi kullanarak sentezledikleri SBA-15 katalizörlerini N_2 adsorpsiyon, XRD, TEM, H_2 -TPR, ^{27}Al NMR ve XPS karakterizasyon yöntemleri ile tayin etmiştir. Cr-SBA-15 numunesinin TEM görüntüsünden; gözenek boyutunun 6,3 nm, duvar kalınlığının ise 4,9 nm olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca zararlı NO_x bileşiklerinin katalitik indirgenmesi işlemi için indirgeme ajanı olarak propenin kullanıldığı $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO} + \text{O}_2$ reaksiyonunda katalitik aktivitesini test etmişlerdir. Emdirme yöntemi kullanılmasına rağmen hedeflenen sıralı ve düzgün gözenek yapısı korunmuştur. Tekli ve çoklu aktif metal bileşenlerinin ilavesi ile yürütülen çalışmada Cr-SBA-15 ve Cr-Al-SBA-15 numunelerinin hedef reaksiyonda yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüş, bimetalik çalışmada daha üstün katalitik aktivite gözlemlendiği vurgulanmıştır [43].

Özetle; krom elementinin katalitik uygulamalarda yüksek katalitik aktiflik gösterdiği ve yapıya sıklıkla emdirme yöntemi kullanılarak yerleştirildiği gözlenmiştir. Bimetalik çalışmaların kullanıldığı reaksiyon uygulamalarında daha yüksek dönüşüm ve seçiciliğin elde edildiği, katalitik aktivite özelliğinin arttığı belirlenmiştir.

2.5.3. Sülfolama işlemi ile ilgili çalışmalar

Malzemenin katalitik aktivitesinin artırılmasında tercih edilen yöntemlerden biri de yüzey sülfolamasıdır. Yapıya kükürt bileşenlerinin yerleştirilmesi, asit grupların sayısını artırarak yapının katalitik aktivitesinin artışına yol açmaktadır. Sülfolama işlemi genellikle zirkonyum oksit katalizörlü çalışmalarda yer almakta ve eterifikasyon, esterifikasyon, alkilasyon, alkollerin dehidrasyonu ve kondenzasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Yapılan çalışmalarda yapı içerisindeki SO_4^{2-} gruplarının birleşmesi ile oluşan etki araştırılmış ve katalitik aktivitenin artmasının yüksek oranda yüzey asitliği ile ilişkili olduğu belirtilmiştir.

Garg ve arkadaşları %10-50 (a/a) oranlarında çözünmüş sülfatlanmış zirkonya numunesi içeren SBA-15 malzemesini üre hidrolizi yöntemi ile hazırlamışlardır. Sülfolama işlemi, bir miktar numunenin 3 saat 15ml/g 1N H₂SO₄ ile oda sıcaklığında karıştırılması ve kurutulması ile yapılmıştır. XRD, N₂ adsorpsiyon, TEM, TGA ve asidite için piridin prob moleküllü IR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen saf SBA-15 numunesi 696 m²/g yüzey alanına, 0,96 cm³/g gözenek hacmine ve 6,6 nm gözenek boyutuna sahip iken sülfatlama işleminden sonra bu değerler sırasıyla 325 m²/g, 0,52 cm³/g ve 4,51 nm olarak belirlenmiştir. TEM çalışması ile, yapılan sülfolama işleminin destek yapının düzenli gözenek dizilimi ve hekzagonal yapısını etkilemediği belirlenmiştir. Katalitik aktivitesi kümen cracking ve sikloheksanolün esterifikasyon reaksiyonlarında test edilmiştir. %35 sülfolanmış ZrO₂ içeren numunelerin sülfatlanmış zirkonya (ZrO₂) malzemesine oranla 6,4 kat fazla aktiflik gösterdiği vurgulanmıştır [44].

Ahmed ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada ZrO₂ katalizör içerisinde SO₄²⁻ iyonlarının birleşmesi ile oluşan etkiyi araştırmışlardır. Katalizörler, ıslak emdirme yöntemi ile %5-30 (a/a) farklı molar oranlarında SO₄²⁻ içerecek şekilde sentezlenmiştir. Sülfolama işlemi bir miktar katalizörün farklı kütle oranlarda sülfürik asit ile oda koşullarında karıştırılması, 120 °C’de kurutulması ve 600 °C’de kalsinasyonu ile yapılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, FT-IR ve DTA ile gerçekleştirilmiştir. Kütlece %15 SO₄²⁻/ZrO₂ içeren ve 500°C’de kalsine edilmiş numunenin etanol dehidrasyonu reaksiyonu için maksimum katalitik aktiflik gösterdiği ve katalitik aktivitenin sülfat (SO₄²⁻) gruplarından kaynaklandığı vurgulanmıştır [45].

Fuxiang ve arkadaşları ise, zirkonyum nitrat ve tetraetilortosilikat kaynakları kullanılarak Zr/Si molar oranı (0-2,32) olacak şekilde sentezlenmiş Zr-SBA-15 yapıları hidrotermal yöntem ile sentezlemiş ve 600 °C’de kalsine etmişlerdir. Sülfolama işlemi 15 mL 1 M sülfürik asit çözeltisi içerisinde 1 gram Zr-SBA-15 katalizörünün karıştırılması, oda koşullarında kurutulması ve 600 °C’de 6 saat kalsine edilmesi işlemleri ile gerçekleştirilmiştir. n-pentanin izomerizasyonu reaksiyonunda test edilmek üzere sentezlenen katalizörler XRD, TEM, N₂

adsorpsiyon desorpsiyon ve EDS karakterizasyonları ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar; yapı içerisinde ZrO_2 aktif merkezlerinin eş dağılımlı bir şekilde yer aldıklarını ve sülfolama işleminin malzemenin düzenli gözenek dizilimini olumsuz yönde etkilemediği göstermektedir. Malzeme içerisinde yer alan zirkonyumun molar oranının artması ile elde edilen katalizörlere yapılan sülfolama işleminin yüzey alanını $727 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar düşürdüğü, $1,03 \text{ m}^3/\text{g}$ olan gözenek hacmi değerini $0,2 \text{ m}^3/\text{g}$ 'a düşürdüğü ve gözenek boyutunu da $9,5 \text{ nm}$ değerinden $6,3 \text{ nm}$ değerine düşürdüğü tespit edilmiştir. TEM analizinde; numunelerin gözenek boyutunun 10 nm , duvar kalınlıklarının ise 4 nm olduğu belirlenmiştir. Sülfolama işleminden sonra 35°C 'de n-pentanin izomerizasyonunda kullanılan sülfatlandırılmış Zr-SBA-15 katalizörleri ile %80 dönüşüm ve %100'e yakın seçicilik elde edilmiştir. Sülfatlama işlemi ile elde edilen Zr-SBA-15 katalizörlerin yüksek katalitik aktivite gösteren süper asit katalizörler olduğu öngörülmüştür [46].

2.5.4. Planlanan çalışma

Fe ve Cr içerikli SBA-15 katalizörlerin sentezinin genellikle tekli metal yüklemesi ile yürütüldüğü, çoklu metal kombinasyonu ile yürütülen çalışmaların çok az sayıda olduğu görülmüştür. Bimetalik (iki metalli) çalışmanın, krom aktif bileşeninin sahip olduğu yüksek katalitik aktiflikten ve demir aktif bileşeninin sahip olduğu yüksek termal dayanımından doğacak sinerji ile üstün özellikler sergileyeceği düşünülmektedir. Bu amaçla; SBA-15 destek yapıya metal aktif bileşen yükleme işleminin hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. $n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ molar oranını %10'un altında tutulan ve yapı içerisinde bimetalik yüklemelerde n_{metal} molar oranının eşit yüzdelerde aktif metal içerdiği çalışmaların gözenek özellikleri üzerindeki üstün özellikleri belirlenmiş ve aynı molar oranlar bu tez çalışmasında uygulanmıştır.

Literatürde SBA-15 yapılarda demir-krom bimetalik çalışmalar oldukça az olmakla birlikte yüzey sülfolama işlemleriyle ilgili çalışmalar da oldukça enderdir. Fonksiyonel grupların artırılması metal tuzlarının değiştirilmesi gibi işlemler de oldukça sınırlıdır. Yapılan çalışmalar sıklıkla, sentez sonrası sülfürik asit ile

muamele edilme işlemi gibi modifikasyonlar olduğundan, yeniden kalsinasyon işlemi ile sentez ekonomisini olumsuz yönde etkileyeceği düşünülmektedir. Sentezlenecek SBA-15 destek yapıları demir ve krom aktif metal bileşenlerini içeren numunelerin katalitik özelliklerinin iyileştirilebilmesi için sentez asidinin değiştirilmesi ve metal kaynağının sülfat grupları içeren tuzlarının kullanılması ile fonksiyonel grupların sayısının artırılması ve yüzey asitliğinin artırılması amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, demir ve krom aktif metallerini içeren ve yüzey fonksiyonel grupları sentez asidinin değiştirilmesi ve metal kaynaklarının sülfat grupları içeren tuzlarının kullanılması ile artırılmış M-H₂SO₄-SBA-15 heterojen katı katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu yürütülmüştür. Çalışma kapsamında yapılan sentez ve karakterizasyon işlemleri ile ilgili ayrıntılar Bölüm 3.1 ve Bölüm 3.2’de verilmiştir.

3.1. Sentez Çalışmaları

Çalışma kapsamında katalitik aktivitesi yüzey sülfolama işlemi ile artırılmış demir ve krom aktif metal bileşenlerini içeren SBA-15 destek yapının kullanıldığı heterojen katı katalizörlerin sentezine ilişkin ayrıntılar bu bölümde alt başlıklar halinde sunulmuştur.

3.1.1. HCl-SBA-15 destek yapının sentezi

SBA-15 malzemesinin sentezi, Zhao ve arkadaşlarının sentez reçetesi kullanılarak, sol-jel metodu ile gerçekleştirilmiştir [11]. Yüzey modifikasyonları yapılacak numunelerin orijinal numune ile kıyaslanmasında kullanılan HCl-SBA-15 malzemesinin sentezinde, yüzey aktif malzeme olarak triblok kopolimer PEO-PPO-PEO [Plunorik123, Aldrich, Cas No: 9003-11-6], silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat [TEOS, Merck, %98, Cas No: 78-10-4], çözücü olarak deiyonize su ve asit kaynağı olarak 2M’lık hidroklorik asit [HCl, Merck, %37, 7647-01-0] çözeltisi kullanılmıştır. Sentez reçetesi; molar oranlar "*n* P123:*n* H₂O:*n* TEOS:*n* HCl=0,034:0,833:0,0204:0,5995" olacak şekilde yürütülmüştür. Kullanılan molar oranların hesaplamaları EK-3’te yer almaktadır.

Bu senteze ait detaylı bilgi aşağıda sırası ile verilmiştir.

- ❖ 2 g yüzey aktif madde (P123) ve 15 g deiyonize su oda koşullarında manyetik karıştırıcıda yüzey aktif maddenin katısı çözününceye kadar karıştırılır.
- ❖ Elde edilen yüzey aktif madde ve deiyonize su çözeltisine 60 ml 2M HCl çözeltisi ilave edilir ve sıcaklık 37°C'ye artırılır.
- ❖ Sıcaklık 34°C iken 4,25 g silika kaynağı (TEOS) damla damla sentez çözeltisi üzerine eklenir.
- ❖ Çözeltinin sıcaklığı 37°C'ye sabitlenerek ve 24 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda sabit sıcaklık ve karıştırma hızında karıştırılır.
- ❖ Jelleşme mekanizmasının tamamlanabilmesi için, 24 saatin ardından sentez çözeltisi teflon kap içerisine alınarak otojen basınçta (kendi buhar basıncında) 100 °C'de 48 saat boyunca etüvde bekletilir.
- ❖ Otoklavdan çıkarılan karışım pH nötr oluncaya kadar deiyonize su ile yıkanır ve filtre edilerek yaklaşık iki gün boyunca oda sıcaklığında kurutulur.
- ❖ Kurutulan numune oda koşullarından dakikada 1°C artacak şekilde programlanmış kalsinasyon fırınında 500 °C'de 6 saat kuru hava akış (200mL/dakila) ortamında kalsine edilir ve HCl-SBA-15 destek yapı elde edilmiş olur.

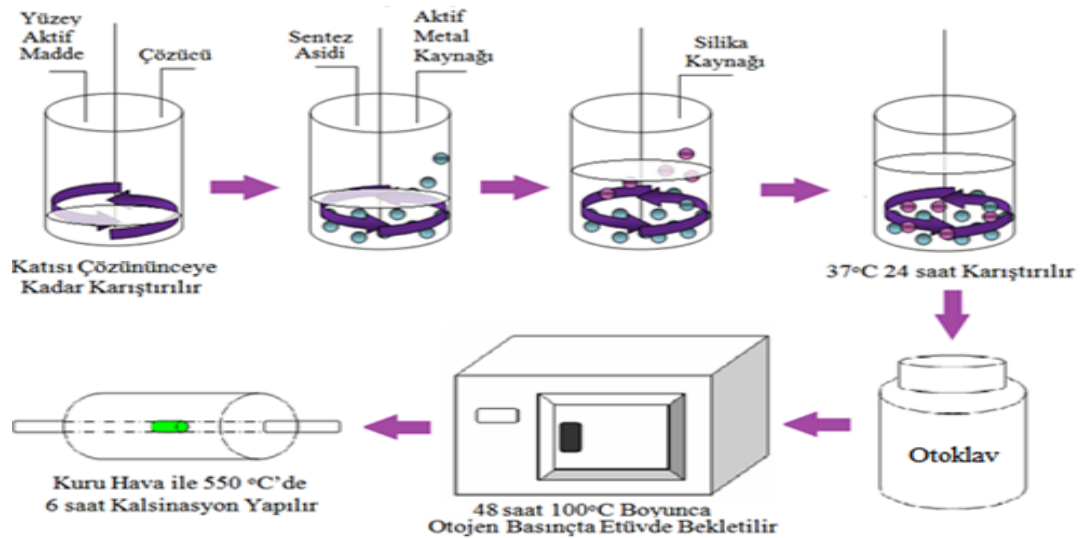
3.1.2. H₂SO₄-SBA-15 destek yapının sentezi

H₂SO₄-SBA-15 yapının sentezi Zhao ve arkadaşları tarafından öngörülen reçetede sentez asidi değiştirilerek yürütülmüştür [11]. Silika kaynağı ve yüzey aktif madde aynı tutularak, asit kaynağı olarak sülfürik asit [H₂SO₄, Sigma Aldrich, %95-98, Cas No: 7664-93-9] kullanımı ile SBA-15 malzemesi sentezlenmiştir. Sentez şartları ve molar oranlara dikkat edildiğinde, sülfürik asit kaynağının miktarı, içerisinde aynı molar oranda H⁺ iyonu barındıracak şekilde 1 M H₂SO₄ çözeltisinden 60 ml alınarak kullanılmıştır. Sülfürik asit ile sentezlenmiş H₂SO₄-SBA-15 yapının sentez aşamasında; sentez reçetesi "*n*P123:*n*H₂O:*n*TEOS:*n*H₂SO₄=0,034:0,833:0,0204:0,6088" olacak şeklinde kullanılmıştır. Elde edilen ürünün yıkama süzme oda koşullarında kurutma ve kalsinasyonu HCl-SBA-15 destek yapı ile aynı olacak şekilde yürütülmüştür.

3.1.3. M-H₂SO₄-SBA-15 (M=Fe, Cr) katalizörlerinin sentezi

Yapıya metal yüklemesi H₂SO₄-SBA-15 destek yapının sentezi esnasında doğrudan hidrotermal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sülfürik asit ile sentezlenen ve yapıya metal yüklemesi yapılan SBA-15 destek yapının sentez basamakları H₂SO₄-SBA-15 destek yapıya benzer şekilde yürütülmüştür. Aktif metal bileşeni sentez reçetesini etkilemeyecek şekilde bir miktar çözücü (deiyonize su) içerisinde çözünerek, karışım çözeltisine TEOS ilavesinden hemen önce ilave edilmiştir. Sentez karışımında molar oranlar aynı tutulmuştur. Süzme, oda koşullarında kurutma ve kalsinasyon işlemleri HCl-SBA-15 numunesi ile aynı olacak şekilde yürütülmüştür. Tekli metal yüklemesi ile elde edilen ve bimetalik çalışma ile elde edilen numunelerin sentezinde; demir kaynağı olarak FeSO₄•7H₂O (Merck, CAS no: 7782-63-0) ve krom kaynağı olarak Cr₂(SO₄)₃•12H₂O (Sigma-aldrich, CAS no: 15244-38-9) bileşikleri kullanılmıştır. Metal-H₂SO₄-SBA-15 malzemelerinin sentezinde kullanılacak aktif metal bileşenlerinin miktarlarına ilişkin örnek hesaplama EK-3'te yer almaktadır.

Bölüm 3.1'de ayrıntılı olarak anlatılmış sentez koşulları Şekil 3.1'de sentez şeması haline dönüştürülmüştür.



Şekil 3.1. M-H₂SO₄- SBA-15 heterojen katı katalizörlerini sentez şeması

3.1.4. Ürün kodlaması

Yapılan çalışmada; sentez asidi olarak hidroklorik asit kullanılan numune HCl-SBA-15 olarak, sülfürik asit kullanılan numune ise H₂SO₄-SBA-15 olarak adlandırılmıştır. Sentez çözeltisi içerisinde değişen molar oranlarda ($n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}=\%3,\%5$ ve $\%7$) tek metal aktif bileşeni içeren numuneler $\% a\text{-M-H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$ (a =sentez reçetesinde kullanılan molar oran, $M= \text{Fe}$ veya Cr) olarak adlandırılmıştır. Sentez çözeltisinde demir ve krom aktif metal bileşenlerini eşit molar oranlarda içeren bimetallik numuneler ise, değişen molar oranlarda ($n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}=\%3,\%5$ ve $\%7$; $\text{Metal}=\text{Fe-Cr}$) yüklemeler için tekli metal kodlaması ile benzer olarak $\% a\text{-M-H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$ (a =sentez reçetesinde kullanılan toplam molar oran, $M=\text{Fe-Cr}$) olarak adlandırılmıştır.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Elde edilen katalizörlerin düzgün sıralı gözenek dizilimi ve duvar kalınlığının belirlenmesinde XRD, gözenek yapısal özelliklerinin belirlenmesinde N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, yapısında yer alan fonksiyonel gruplar ve aktif merkezlerin belirlenmesinde FT-IR, fonksiyonel grupların yapı içerisinde bulunuş değerliklerinin ve yapmış oldukları bağ yapılarının belirlenmesinde XPS ve düzenli gözenek diziliminin görüntülenmesi ve metal yükleme başarılarının tespitinde TEM/EDX karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler için kullanılan cihazlara ve karakterizasyon işlemi için gereken ön hazırlıklara ait bilgiler alt başlıklar halinde sunulmuştur.

3.2.1. X – ışını kırınımı

Sentezlenen numunelerin düzenli gözenek diziliminde meydana gelecek değişikliklerin belirlenebilmesi için X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. X-ışını kırınım desenleri, 0,02 adım aralığında ve 0,005 (2 θ /s) tarama hızında dalga boyu 0,15406 nm olan CuK α ışın kaynaklı “Rigaku Ultima IV Difraktometre” ile elde edilmiştir. SBA-15 malzemesinin karakteristik piklerinin (Bakınız Çizelge 2.2)

belirlenmesi için; Bragg açısı (2θ) $0,5^\circ$ ile 10° arasında kırınım desenleri alınırken, yapıya yerleştirilen metal kaynağının SBA-15 destek malzemesi içerisinde yarattığı farklılığın yorumlanabilmesi için 2θ değeri 10° ile 90° arasında kırınım desenleri alınmıştır.

3.2.2. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon

Elde edilen destek yapı ve metal destekli katalizörlerin numunelerin yüzey alan, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmi gibi değerlerinin belirlenebilmesi için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinden yararlanılmıştır. Örneklerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon çalışması “Quantochrome Autosorb 1C Fiziksel Adsorpsiyon Cihazı” ile yürütülmüştür. Etüvde 100°C ’de 2gün bekletilerek kaba nemi giderilmiş numuneler, analiz öncesi 10^{-7} bar basıncında ve 300°C de bekletilerek degas (gaz giderme) işlemi yapılmıştır. Daha sonra cihazın analiz kısmına alınarak sıvı azot sıcaklığında (77K), $10^{-7} < P/P_0 < 0,99$ kısmı basınç aralığında 101 farklı kısmi basınç değerinde analiz gerçekleştirilmiştir. Malzemenin yüzey alanı değerlerinin belirlenmesinde BET ve BJH (adsorpsiyon) metotlarından, gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde Kelvin denkleminden türetilmiş SF (adsorpsiyon) ve BJH (desorpsiyon) metotlarından yararlanılmıştır. Mikro gözeneklilik hacmi, toplam (spesifik) yüzey alanı ve dış yüzey alanı değerlerin belirlenmesinde ise tek tabaka oluşumu için gerekli adsorplanan hacimden yararlanılan V-t metot kullanılmıştır. Mikro gözenek bölgesinin net bir biçimde gözlemlenebilmesi için adsorpsiyon izotermelerinin içerisine logaritmik grafik yerleştirilmiştir.

3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Sentezlenen numunelerin yüzey asitliği ve yapılarında bulundurdıkları fonksiyonel grupları “Bruker Vertex 70FT-IR Spektrofotometre Cihazı” ile belirlenmiştir. Ölçümler 16 tarama sayısı ve 4 cm^{-1} çözünürlük şartlarında yapılmıştır. Spektrum alınmadan önce, spektrumu alınacak örnekler ve KBr 100°C ’de bekletilmiştir. Ölçümler sırasında ilk önce KBr (potasyum bromür) numunesinden alınan 1 gram örnek ile arka plan ölçümü çekilmiş ve sentezlenen tüm numunelerin FT-IR

spektrumları yaklaşık 0,001 gram numune 0,1 gram KBr içerisinde karıştırılıp seyreltilerek (numune/KBr =0.01), KBr arka planı kullanılarak ölçülmüştür. Asit merkezlerinin belirlenebilmesinde piridin ve lutidin prob moleküllerinden yararlanılmıştır. Prob moleküller 1 hafta süre desikatörde numune ile birlikte bekletilmiş ve 10^{-6} bar basınçta, oda koşullarında vakum altında numunenin prob molekülü adsorplaması sağlanmıştır. Numunelere ait FT-IR spektrumları 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığı kullanılarak belirlenmiştir. Prob molekülün yapıdan uzaklaştığının gözlemlenebilmesi için spektrumların; oda koşullarında ve 150-450 °C'ye kadar 50°C artan sıcaklıklarda FT-IR DRIFT spektrumları alınmıştır.

3.2.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi

Sentezlenen örnekler arasından XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve FT-IR karakterizasyonlarında iyi sonuçlar gösteren numunelerin, kantitatif atomik ve kimyasal bileşimi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile belirlenmiştir. Çalışmada XPS analizleri elementlerin kimyasal durumlarının belirlenebilmesi için; “SPECS ESCA sistem Mg K α ve Al K α Çifte Anot ve EA 200 Çok Kanallı Detektör (MCD)” ile gerçekleştirilmiştir. Bağlanma enerjisi olarak 284,5 eV olan karbon karbon bağları referans olarak alınıp, hava ortamında analiz edilmiştir. Ölçümler 0-1150 eV bağlanma enerjisi aralığında 1 eV artış ile alınarak yürütülmüştür.

3.2.5. Geçirimli elektron mikroskobu - Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

Sentezlenen örnekler arasından XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve FT-IR karakterizasyonlarında iyi sonuçlar gösteren numunelerin kimyasal analizleri ve yüksek çözünürlüklü görüntüleri geçirimli elektron mikroskobu - enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (TEM/EDX) karakterizasyon tekniği ile elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan TEM cihazı yüksek çözünürlüklü 80-200 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan JEOL marka JEM 2100F model geçirimli elektron mikroskobudur. Örnek hazırlamaları; oldukça az miktarda numunenin 2 mL etanol içerisinde çözülmesi ve iyi dağılımlı bir çözelti elde edilebilmesi için ultrasonik banyoda 2 saat bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin TEM görüntüleri,

hazırlanan çözelti içerisinde mikro litre mertebesinde alınan miktarın karbon grit üzerine damlatılması, kurutulması ve cihaza yerleştirilmesi ile sağlanmıştır. Aynı numuneye ait EDX ölçümleri, JEOL marka JEM 2100F model TEM cihazı ile ortak çalışan OXFORD marka INCA X-Sight model EDS dedektörü ile yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada katalitik aktivitesi artırılmış heterojen katı katalizörler için destek yapı olarak SBA-15 malzemesi kullanılmıştır. Katalitik özelliklerin iyileştirilebilmesi amacı ile yapılan yüzey sülfolama işleminin SBA-15 destek yapısının yüzey özelliklerine olan etkisinin araştırılabilmesi için öncelikli olarak, literatüre benzer şekilde hidroklorik asit ile sentezlenmiş numunenin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez asidinin sülfürik asit ile değiştirilmesi işlemi ile destek yapının gözenek özelliklerinin korunduğu ve sahip olduğu asiditenin artığı belirlendikten sonra; metal yüklemeli numuneler sülfürik asit kullanımı ile sentezlenmiştir. Heterojen katı katalizörlerin hazırlanmasında kullanılacak aktif metaller, düşük karbon zincirli organik bileşiklerinin reaksiyon uygulamalarında yüksek katalitik aktivite gösteren aktif metal bileşenlerinden olan demir ve kromun olarak seçilmiştir. Metallerin yapıya yüklenmesi, sülfat tuzlu bileşiklerinin kullanılması ve $n_{\text{metal}}/n_{\text{silyum}}$ molar oranı 0,03, 0,05 ve 0,07 olacak şekilde hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

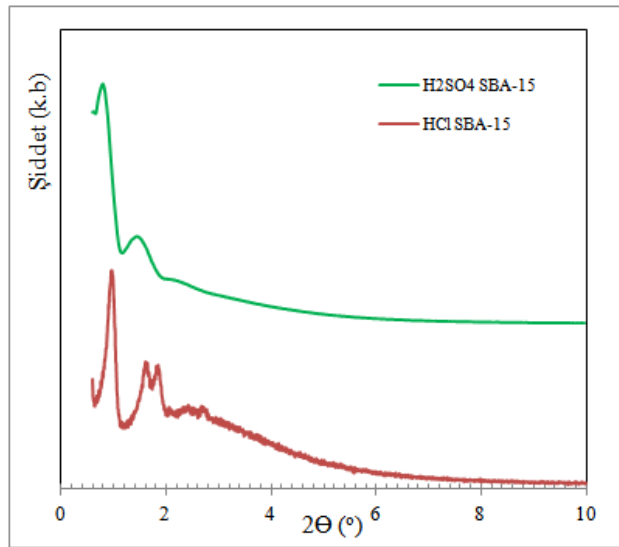
Sentez asidinin değiştirilmesi, aktif metal yüklemesi ve aktif metal bileşenlerinin sülfat tuzlarının kullanılması ile yapılan çoklu modifikasyonlar; XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, FT-IR, XPS ve TEM/EDX karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmiştir. Her bir karakterizasyon tekniğinde elde edilen bulgular bu bölümde alt başlıklar halinde sunulmuştur.

4.1. X-Işının Kırınım Desenleri

SBA-15 destek malzemesinin karakteristik piklerinin (Bakınız Çizelge 2.2) belirlenmesi için; Bragg açısı (2θ) 0,5° ile 10° arasında difraksiyonları alınırken, yapıya yerleştirilen metal kaynağının SBA-15 destek malzemesi içerisinde yarattığı farklılığın yorumlanabilmesi için 2θ değeri 10° ile 90° arasında difraksiyonları alınmıştır. Sentez asidinin değiştirilmesi ile destek yapı üzerindeki etkileri ve metal destekli katalizörlerin hazırlanmasında yapılan yüzey sülfolama işleminin düzenli gözenek dizilimine olan etkisi bu bölümde alt başlıklar halinde yer almaktadır.

Sentez asidi değişiminin gözenek özellikleri üzerine etkisi

Sentezlenen numunelerin düzenli gözenek dizilimde meydana gelen değişiklikler ve gözenek duvar kalınlıklarının belirlenmesi için öncelikle sentez asidinin değiştirilmesine (HCl-SBA-15 ve H₂SO₄-SBA-15 numunelerine) ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sülfürik asitle ve hidroklorik asit ile sentezlenen SBA-15 destek yapılarının X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1’de yer almaktadır.



Şekil 4.1. Değişik asitler ile sentezlenen numunelerinin X-ışını kırınım desenleri

Zhao ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada SBA-15 destek yapısına ait karakteristatik XRD pikleri 0.92°, 1.6° ve 1.92° Bragg açılarında görölmüştür (Bakınız Çizelge 2.2) [11]. Bu çalışmada, hidroklorik asit ile sentezlenen numunenin XRD karakterizasyonunda Bragg açısının (2θ) 0,95°, 1,6° ve 1,81° olduğu bölgelerde net bir şekilde gözlenebilen piklere rastlanmıştır. Bu durum sentez reçetesinden yararlanılan Zhao ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ile benzer ürünün elde edildiğini göstermektedir. H₂SO₄-SBA-15 olarak adlandırılan destek yapının XRD sonuçlarında ise, Bragg açısının 0,8°, 1,4° ve 2,1° olduğu değerlerde pikler gözlenmiştir. Gözlenen pikler sentezlenen HCl-SBA-15 numunesi ile kıyaslandığında piklerin daha düşük 2θ açılara kaydığı görölmektedir. Ancak d₁₀₀ düzlemine ait pik şiddetinin HCl-SBA-15 numunesi ile benzer olması yapının

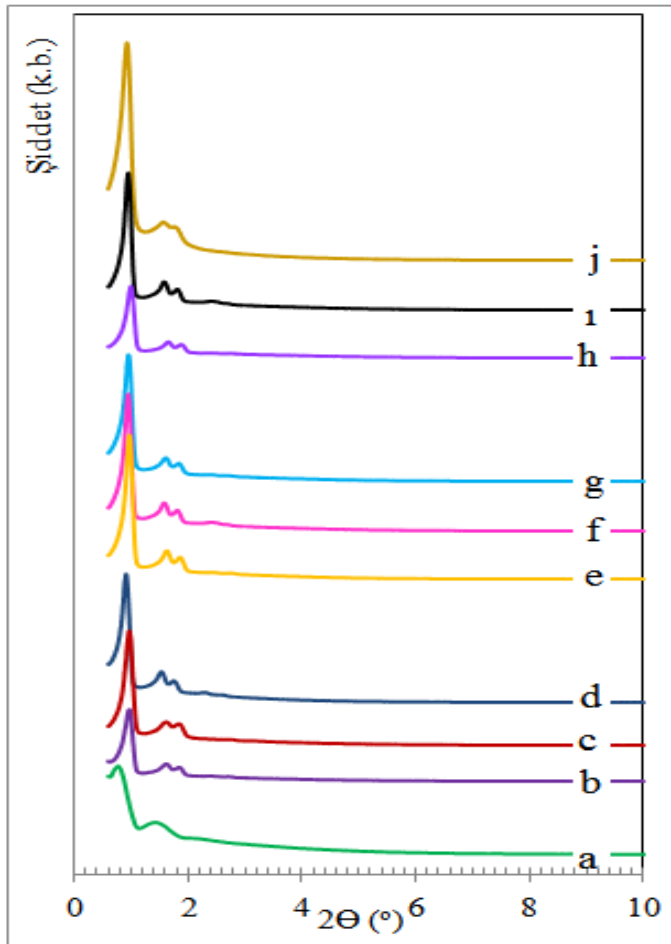
düzenli gözenek dizilimini koruduğu bilgisini vermektedir. d_{100} düzlemine ait pikin daha düşük açılarda görülmesi ise, sülfürik asit ile sentezlenen numunenin hidroklorik asit ile sentezlenen numuneye göre örgü düzlemleri arasındaki mesafenin daha büyük olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum ya gözenek duvar kalınlığının artması ya da gözenek boyutlarında meydana gelecek bir artıştan kaynaklanmaktadır. Numunelere ait gözenek boyutu dağılımı grafiklerinde (Bakınız Şekil 4.12) sülfürik asit ile sentezlenen numunenin gözenek boyutunun hidroklorik asit ile sentezlenen numuneye göre daha küçük olduğu (sırası ile 10 nm ve 7,5) ve H_2SO_4 -SBA-15 numunesinin daha kalın gözenek duvarlarına sahip olduğu belirlenmiştir (Bakınız Çizelge 4.3). Bu durum, yapıda meydana gelen mekanizmasal etki ile açıklanabilir. Sentez sırasında, kullanılan yüzey aktif maddenin hidrofilik ve hidrofobik gruplanmalar ile misel dairesel yapılarını oluşturduğu bilinmektedir. Yüzey aktif madde içerisindeki hidrofobik kısımların sentez asitinden gelen H^+ iyonları ile yapmış olduğu etkileşimin sabit kalması fakat, sentez asitinin değişimi ile yapıya Cl^- iyonları yerine dahil olan SO_4^{2-} iyonlarının silika kaynağı (I^+) ile yapmış olduğu etkileşimin artması sonucu duvar kalınlığının arttığı, gözenek boyutlarının ise azaldığı tespit edilmiştir. Öte yandan duvar kalınlığının artmış olması, numunenin d_{110} ve d_{200} düzlemlerine ait saçılmaların pik şiddetlerinde bir azalmaya neden olmuştur. Sülfat veya sülfid grupları ile bağlanabilecek yapıların destek yapıdaki varlığı FTIR çalışması (Bakınız Bölüm 4.3) ve XPS çalışması (Bakınız Bölüm 4.4) ile desteklenmiştir.

Numunelere ait gözenek duvar kalınlığı değeri, Bragg yasası ve N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon karakterizasyonu ile belirlenen gözenek boyutu değerlerinden yararlanılarak belirlenmiştir. HCl-SBA-15 numunesine ait gözenek duvar kalınlığı 4,93 nm olarak hesaplanmıştır. Literatürde hidroklorik asit kullanımı ile elde edilen SBA-15 numunesinin gözenek duvar kalınlığının, Meynen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 3 ila 6 nm arasında değişebileceği vurgulanmıştır [14]. H_2SO_4 -SBA-15 numunesine ait gözenek duvar kalınlığı ise 5,61 nm olarak hesaplanmıştır (Bakınız EK-1). Yüksel'e ait çalışmada sentez asidi olarak (bu çalışmaya kısayla birim silika başına 2 kat fazla H^+ iyonunun kullanımı ile) sülfürik asit kullanımı ile elde edilmiş SBA-15 destek yapısına ait gözenek duvar kalınlığı 8,54 nm olarak

belirtilmiştir [31]. Sentez asidinin değiştirilmesi ile elde edilen sonuç literatür ile uyumlu olarak bulunmuştur.

M-H₂SO₄-SBA-15 heterojen katı katalizörlerinin XRD sonuçları

Sentez asidi sülfürik asit ile değiştirilen destek yapısı ve demir krom aktif metal bileşenlerini içeren heterojen katı katalizörlerin, silika yapılarında meydana gelebilecek değişikliklerin incelenebilmesi için 2θ değeri $0,5^\circ$ ile 10° aralığında X ışını kırınım desenleri incelenmiştir. M-H₂SO₄-SBA-15 Numunelerine ait XRD sonuçları Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.2. Sentez çözeltisi içerisinde değişen molar oranlarda aktif metal bileşeni içeren numunelerin $0,5^\circ < 2\theta < 10^\circ$ aralığına ait X-ışını kırınım desenleri
a) % 0, b) %3 Fe, c) %5 Fe, d) %7 Fe, e) %3 Cr, f) %5 Cr, g) %7 Cr,
h) %3 Fe-Cr, ı) %5 Fe-Cr ve j) %7 Fe-Cr

M-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin XRD analizi ile elde edilen sonuçlar, sülfürik asitle sentezlenmiş H₂SO₄-SBA-15 destek yapının XRD sonuçlar ile karşılaştırıldığında, d₁₀₀ düzlemine ait pik şiddetlerin artan metal yüklemeleri ile artması, metal yüklemesinin yapının düzenli gözenek dizilimini olumlu yönde etkilediği anlamına gelmektedir. M-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin d₁₀₀ düzlemine ait piklerinin yaklaşık 0,9° Bragg açısında elde edilmesi (sentezlenen H₂SO₄-SBA-15 numunesine göre daha yüksek değerlerde olması) örgü düzlemleri arasındaki mesafenin azalmış olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum ya gözenek boyutu ya da duvar kalınlığı değerinin azalmış olmasından kaynaklanabilmektedir. Metal yüklemesi ile gözenek boyutunda yaklaşık %20 azalma meydana geldiği belirlenmiştir (Bakınız Çizelge 4.6). Meydana gelen bu azalma, yüzey aktif maddenin sentez asitinden gelen H⁺ iyonları ile yapmış olduğu etkileşim sabit kalırken, yapıya metal tuzu ve sentez asidi ile ilave olan SO₄²⁻ gruplarının silika kaynağından gelen pozitif gruplarla yaptığı etkileşimi daha da artırması sonucu oluşan çekim kuvvetlerinin artması ile açıklanabilir. Yapıda meydana gelen mekanizmasal değişiklik hem gözenek çapının hem de duvar kalınlığının azalmasına neden olmuştur.

Şekilde, metal yüklemesi ile ikincil ve üçüncül piklerin belirginleştiği görülmektedir. Karışıma sentez asidi ve metal tuzu ile ilave olan SO₄²⁻ iyonları etkisi sonucu, hem gözenek açıklığının azalması hem de gözenek duvar kalınlığının azalması ile d₁₁₀ ve d₂₀₀ düzlemlerine ait pik şiddetleri daha belirgin hale gelmiştir.

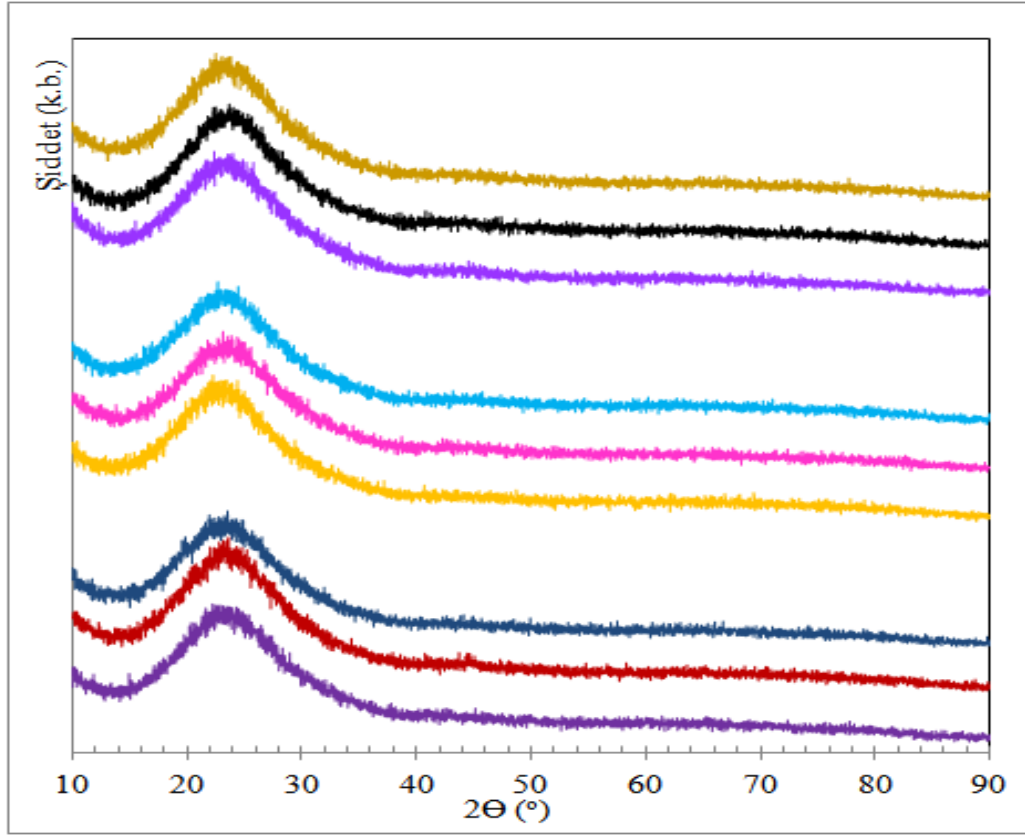
0,5°<2θ<10° aralığındaki X ışını difraksiyonlarından yararlanılarak hesaplanan örgü düzlemleri arasındaki mesafe, örgü parametresi ve (azot adsorpsiyon desorpsiyon verilerine ait gözenek boyutu değerlerinden yararlanılarak hesaplanan) gözenek duvar kalınlığı değerleri Çizelge 4.1’de görülmektedir. Bu amaçla yapılmış ortak bir hesaplama EK-1’de yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Tüm numunelerin örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri

Numune	d_{100} (nm)	a (nm)	δ (nm)
HCl-SBA-15	9,80	11,32	4,93
H ₂ SO ₄ -SBA-15	11,03	12,74	5,61
%3Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	8,87	10,24	4,06
%5Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	9,49	10,95	5,25
%7Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	9,97	11,51	4,86
%3Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	9,39	10,84	4,66
%5Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	9,59	11,07	4,90
%7Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	9,59	11,02	4,84
%3 Fe-Cr -H ₂ SO ₄ -SBA-15	9,10	10,50	4,80
%5 Fe-Cr -H ₂ SO ₄ -SBA-15	9,54	11,01	5,31
%7 Fe-Cr -H ₂ SO ₄ -SBA-15	9,24	10,67	4,97

Sentez asidinin değiştirilmesi yapının gözenek duvar kalınlığının artmasına neden olmuştur. Bu durumun yapının hidrotermal dayanım özellikleri üzerinde olumlu etki yaratabileceği ancak birim hacim başına düşen gözenek sayısının azalmasına yol açabileceği anlamına gelmektedir. Fakat metal yüklemesinin artması ile gözenek duvar kalınlığında bir azalma meydana gelmiştir. Metal kaynaklarının sülfat tuzlu bileşiklerinin kullanılması ile yapıda çoklu sülfolama modifikasyonu yapılmış M-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin, SO₄²⁻ ve SO₃²⁻ iyonlarının misel oluşumu mekanizmasında yapıya girerek kondenzasyon reaksiyonlarını etkilemesi ile HCl-SBA-15 numunesinden daha fazla fakat H₂SO₄-SBA-15 numunelerinden daha az gözenek duvar kalınlığına sahip olduğu belirlenmiştir.

M-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin yüksek Bragg açılarındaki XRD spektrumları 2 θ değeri 10°-90° aralığında alınmıştır ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Sentez çözeltisi içerisinde değişen molar oranlarda aktif metal bileşeni içeren numunelerin $10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$ aralığına ait X-ışını kırınım desenleri
a) %3 Fe, b) %5 Fe, c) %7 Fe, d) %3 Cr, e) %5 Cr, f) %7Cr, g) %3Fe-Cr, h) %5 Fe-Cr ve i) %7 Fe-Cr

Sentezlenen M-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinde, 2θ yaklaşık 25° Bragg açısında geniş bir pik gözlenmiştir. Bu pikin amorf silika yapısını temsil etmekte olduğu bilinmektedir [47,48]. Bragg açısının değeri yükseldikçe yapıdaki metal kaynaklarının farklı oluşumlarına ait difraksiyon pikleri gözlenememiştir.

Literatürde $n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ molar oranının bu çalışmadan yüksek olduğu çalışmalarda yüksek Bragg açılı XRD karakterizasyonunda metal gruplara ait pikler gözlenmiştir. Örneğin; Li ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada demir/silisyum molar oranı %10 olarak belirlenmiş ve yüksek Bragg açılı XRD karakterizasyonunda metal gruplara ait pikler gözlenmiştir [49]. Popova ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, titanyum silisyum molar oranı %50 olan MCM-41 numunesinin yüksek Bragg açılarında alınan difraksiyonlarında titanyum yüklemelerine ilişkin pikler

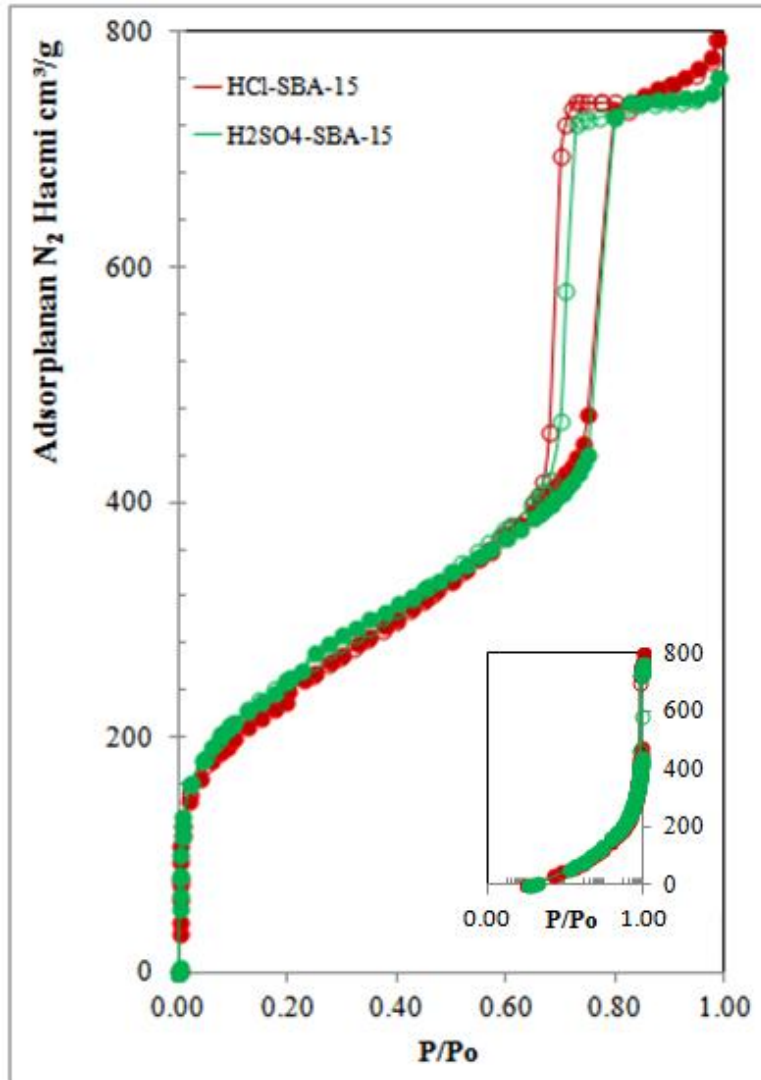
gözlemlenmiştir [37]. Fakat aktif metal bileşenlerinin düşük molar oranlarda kullanıldığı birçok çalışmada, Bragg açısı $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığına ait XRD difraksiyonlarına rastlanmamıştır. Bu durum, amorf yapı içerisine düşük molar oranlarda yerleştirilen metal aktif bileşenlerine ait piklerin görülmesinin zorluğundan kaynaklanmaktadır. Yapı içerisinde yer alan kükürt, demir, krom, silisyum, oksijen ve karbon gibi metallerin varlığı ve bulunuş şekillerinin incelenebilmesi için XPS karakterizasyon tekniğine başvurulmuştur.

4.2. N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları ile sentezlenen tüm numunelerin gözenek boyutu ve gözenek dağılımı, gözenek hacmi ve yüzey alanı değerlerine ait sonuçlar belirlenmiştir. Sentez asiti değişimini ve aktif metal yüklemesinin, gözenek özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Tüm numunelerin adsorpsiyon izoterm davranışları ve gözenek özelliklerine ilişkin sonuçlar bu bölümde alt başlıklar halinde sunulmuştur.

4.2.1. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon yöntemi ile karakterizasyonunda (Bakınız Şekil 2.6) elde edilen adsorpsiyon izotermi, BDDT sınıflandırması içerisinde IV. tip izotermine benzer bir davranış sergilemektedir [26]. IV. tip izoterm davranışı, yapısında mikro gözeneklilik de içeren mezo gözenekli katılara ait izotermidir. SBA-15 malzemesi silindirik gözeneklere sahip olduğu için bu çalışma kapsamında sentezlenen tüm numunelerde görülmesi beklenen histerisis tipi silindirik her iki ucu açık gözeneklerin varlığını gösteren, “Tip 1 Histerisisi”dir. Histerisis açıklığında meydana gelecek bir değişiklik, yüzey modifikasyonları yapılarak fonksiyonel grupları artırılmış SBA-15 katalizörünün gözenek yapısında bozunmalar olduğu anlamına gelmektedir. Tüm numunelerin adsorpsiyon izotermi, mikro gözenekliliğin net bir biçimde gözlemlenebilmesi için şekil içerisinde logaritmik olarak gösterilmiştir. Değişik asitler ile sentezlenen numunelerin adsorpsiyon izotermi arasındaki farklılık Şekil 4.4’te yer almaktadır.

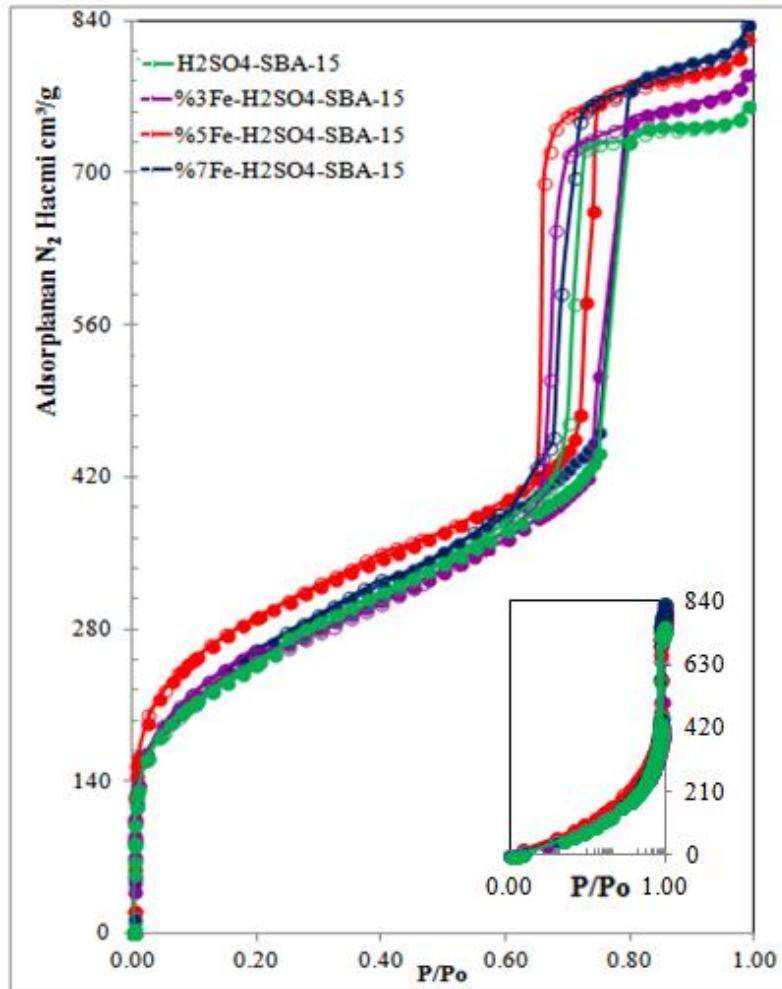


Şekil 4.4. Değişik asitler ile sentezlenen numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon)

HCl-SBA-15 numunesinde, P/P_0 'ın 0,99 olduğu değerde adsorplanan gaz hacmi $793,03 \text{ cm}^3/\text{g}$ (sıvı azot hacmi $1,12 \text{ cm}^3/\text{g}$), H_2SO_4 -SBA-15 numunesinde ise $791,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ (sıvı azot hacmi $1,08 \text{ cm}^3/\text{g}$) olarak birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Bu durum, değişik asitler ile sentezlenen bu yapıların benzer yüzey alanına sahip olduğu anlamını taşımaktadır. Düşük kısmi basınç değerlerinde ise H_2SO_4 -SBA-15 numunesinin HCl-SBA-15 numunesine kıyasla gaz adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu, şekilde görülmektedir. Bu durum H_2SO_4 -SBA-15 destek yapı içerisinde daha yüksek oranlarda mikro gözeneklilik olduğu anlamına gelmektedir.

H₂SO₄-SBA-15 numunesinde kısmi basınç değeri 0,7'ye ulaştığında mezo gözeneklerin dolmaya başlaması ile adsorplanan gaz hacminde ani bir artış gözlenmiştir. Adsorplanan gaz hacminde gözlenen bu ani artışın HCl-SBA-15 numunesi için 0,65 kısmi basınç değerlerinde görülmesi, numunenin daha geniş gözeneklere sahip olabileceğinden kaynaklanmaktadır.

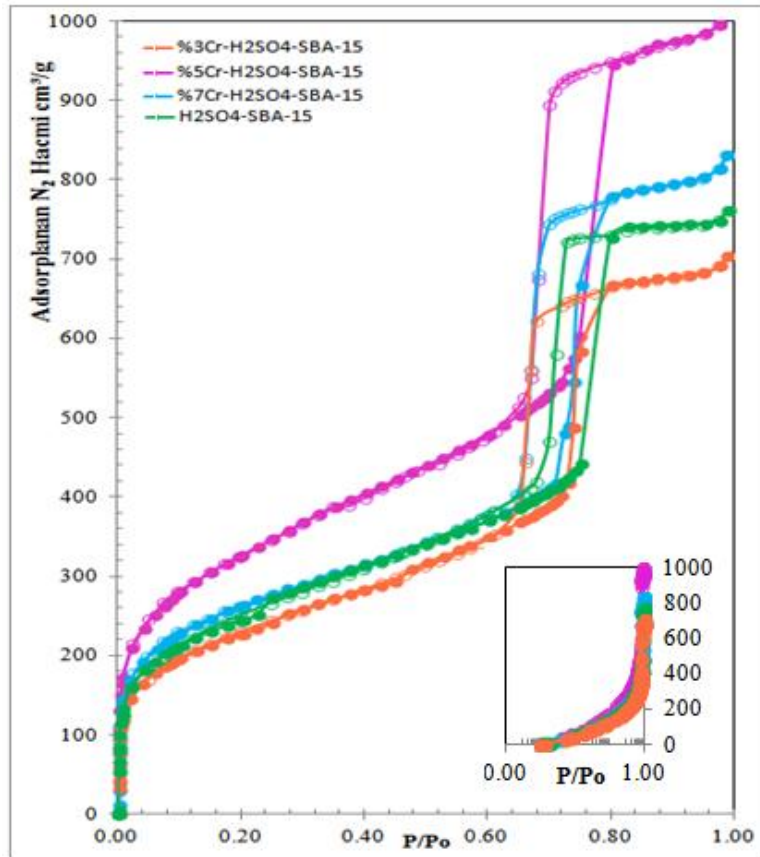
Sentez asidi olarak sülfürik asit kullanılan ve içerisinde farklı molar oranlarda demir aktif bileşeni içeren Fe-H₂SO₄-SBA-15 katalizörlerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotemleri Şekil 4.5'te yer almaktadır.



Şekil 4.5. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda demir aktif bileşeni içeren Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine adsorpsiyon/desorpsiyon izotemleri (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon)

Şekilde, artan metal yüklemeleri ile malzemelerin, $P/P_0=0,99$ kısmi basınç değerinde yapı içerisinde var olan tüm gözeneklerce adsorplanan azot gazı hacminin %8 oranında arttığı, düşük kısmi basınç değerlerinde ise %5'lik yükleme ile yürütülen çalışmada mikro gözeneklilik hacminin daha yüksek olduğu Şekil 4.5'te görülmektedir. %3-Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin, adsorpladığı gaz hacminin ani artışının gerçekleştiği kısmi basınç değerinin diğer numunelerden daha yüksek olması, malzemenin daha dar gözenek boyutuna sahip olduğu anlamına gelmektedir.

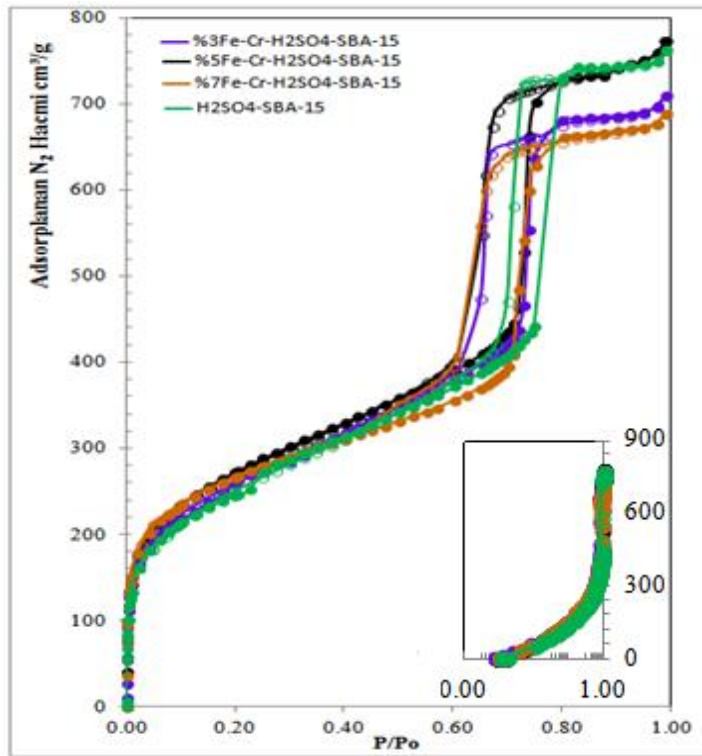
Sentez asidi olarak sülfürik asit kullanılan ve içerisinde değişen molar oranlarda krom aktif bileşeni içeren Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotemleri Şekil 4.6'da yer almaktadır.



Şekil 4.6. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda demir aktif bileşeni içeren Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine adsorpsiyon/desorpsiyon izotemleri (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon)

$P/P_0=0,99$ kısmi basınç değerinde, yapı içerisinde var olan tüm gözeneklerce adsorplanan azot gazı hacminin artan metal yüklemesi ile önce azaldığı ardından tekrar yükseldiği belirlenmiştir. Bu durum; %3 krom aktif metal bileşeni içeren numunenin yüzey alanı değerinin H_2SO_4 -SBA-15 numunesinden daha düşük değerlerde olması, %5'lik yükleme ile elde edilen %5-Cr- H_2SO_4 -SBA-15 numunesinin en yüksek yüzey alanına sahip olduğu anlamına gelmektedir. Mikro gözeneklilik bölgesinde, (düşük kısmi basınç aralığında) %5'lik krom aktif metal bileşeni yüklemesi ile yürütülen çalışmanın en yüksek gaz adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Tüm numunelerin adsorpladıkları gaz hacmindeki ani artın 0,65 kısmi basınç değerinde gözlenmesi, krom yüklemesi yapılmış tüm numunelerin aynı gözenek boyutuna sahip olduğu anlamına gelmektedir.

Fe-Cr- H_2SO_4 -SBA-15 numunelerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotemleri ise Şekil 4.7'de yer almaktadır.



Şekil 4.7. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda demir ve krom aktif bileşeni içeren Fe-Cr- H_2SO_4 -SBA-15 numunelerine adsorpsiyon/desorpsiyon izotemleri (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon)

$P/P_0=0,99$ kısmi basınç değerinde yapı içerisinde var olan tüm gözeneklerce adsorplanan azot gazı hacminin artan metal yüklemeleri ile %9 oranında azaldığı Şekil 4.7’de görülmektedir. Histerisis açıklıklarının demir ve krom yüklemeli tüm numuneler için 0,45 kısmi basınç değerinde görülmesi, numunelerin gözenek açıklıklarının H_2SO_4 -SBA-15 numunesinden daha dar olduğu anlamına gelmektedir. Daha dar gözeneklere sahip numunelerin adsorplayabildikleri gaz hacmi değerlerinin daha düşük olması beklenen bir durumdur. Bimetalik yüklemeler arasında en yüksek yüzey alanı değerinin %5-Fe-Cr- H_2SO_4 -SBA-15 numunesine ait olduğu düşünülmektedir. Demir ve krom aktif metal bileşeni yüklemesi yapılan tüm numunelerin düşük kısmi basınçlarda sergilediği davranışın H_2SO_4 -SBA-15 benzer olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen tüm numunelerin adsorpsiyon izotermi Tip 4 adsorpsiyon izotermine uygundur. Desorpsiyon esnasında meydana gelen histerisis açıklıkları beklenildiği biçimde, Tip 1 histerisisi şeklindedir (Bakınız Şekil 2.6). Adsorpsiyon izotermine bakıldığında; sentezlenen tüm numunelerin, SBA-15 malzemesinin tanımına uygun bir biçimde yapısında mikro gözenekler de içeren mezo gözenekli ve silindirik gözenek şekline sahip bir malzeme olduğu doğrulanmıştır. Tüm histerisis açıklıklarının HCl-SBA-15 numunesi ile benzer olması sentez asidinin değiştirilmesinin yapıda gözenek şekline ait bir deformasyonun olmadığını göstermektedir. Histerisis açıklıklarının meydana geldiği kısmi basınç değerinin daha düşük olması, numunelerin H_2SO_4 -SBA-15 numunesinden daha düşük gözenek boyutuna sahip olduğu anlamına gelmektedir. Sentez çözeltisine metal aktif bileşenin molar oranının artması ile özellikle %5’lik yüklemelerde adsorplanan gaz hacminin en yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür.

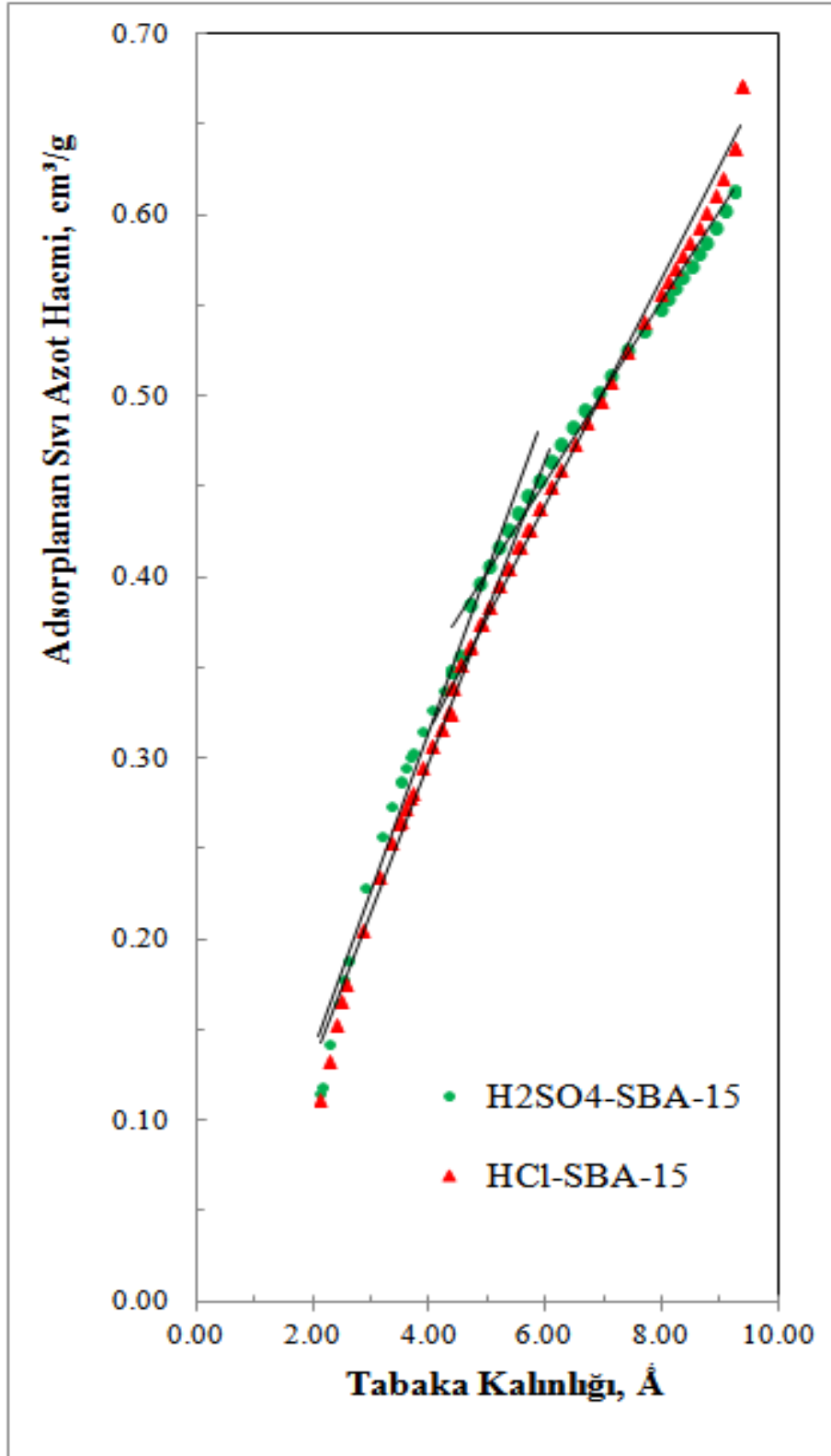
4.2.2. Gözenek hacim değerleri

Elde edilen adsorpsiyon izotermielerinden yararlanılarak, yapıdaki tüm gözeneklerin dolduğu $P/P_0=0,99$ kısmi basınç değerlerinde adsorplanan azot gazı hacmi (gözenekler içerisinde yoğunlaşma meydana geldiği için eşdeğer sıvı azot hacmi) verilerinden toplam gözenek hacmi değeri belirlenmiştir. Numunelerin

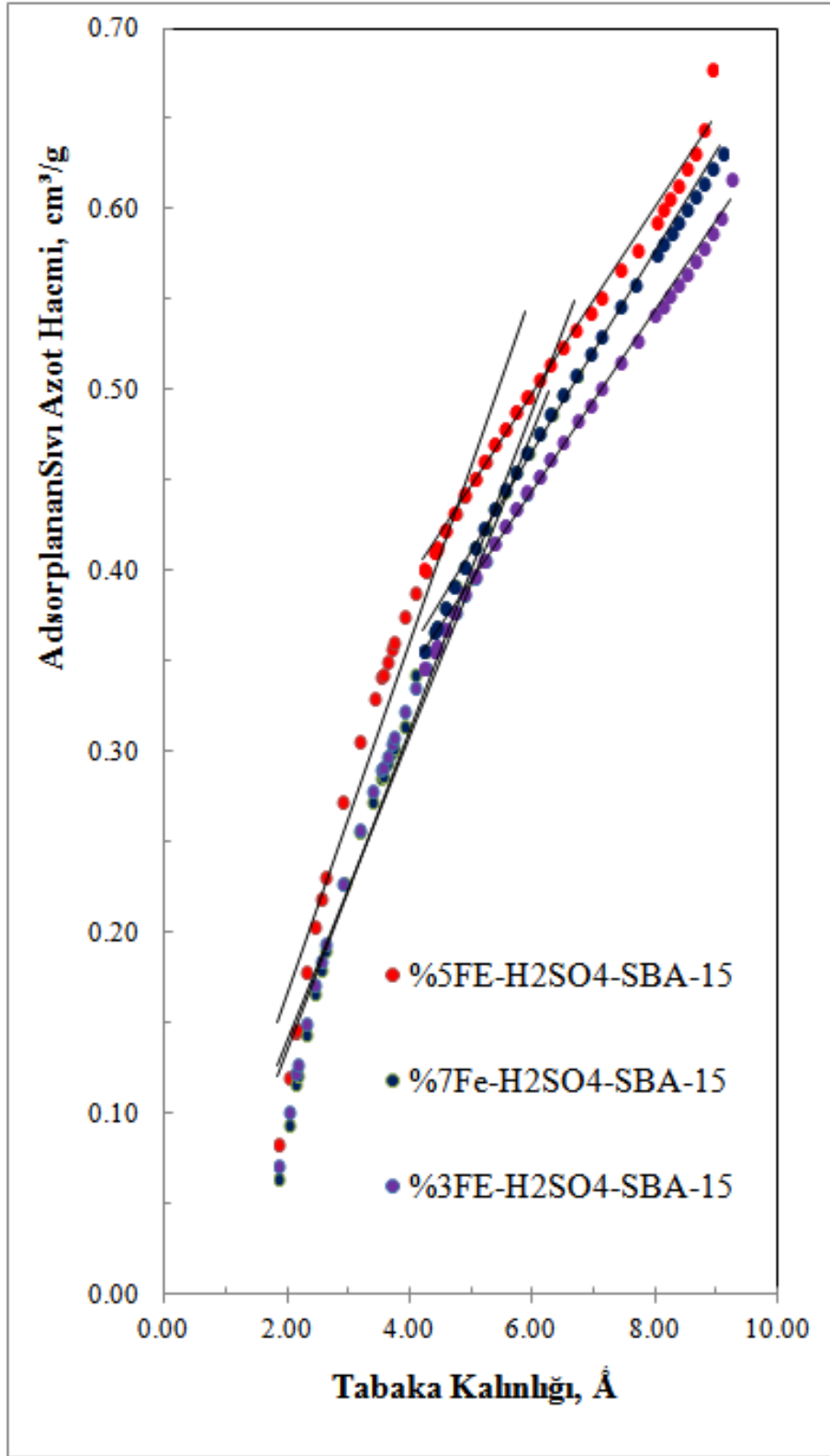
adsorplayabildikleri en yüksek gaz hacmi değerlerinin HCl-SBA-15 numunesi ile benzerlik göstermesi, sentez esnasında yapılan modifikasyon işlemlerinin malzemenin gözeneklilik ve gözenek hacmi değerlerini olumsuz yönde etkilemediği anlaşılmaktadır (Bakınız Çizelge 4.2).

$P/P_0=0,96$ kısmi basınç değerlerinde gözenekten desorplanan gaz hacmi değerlerinden mikro gözenekleri de içeren mezo gözenek hacim değeri belirlenmiştir. Mikro gözeneklilik gölgesinin tayini için adsorpsiyon izotermelerinde $0,001 < P/P_0 < 0,7$ kısmi basınç aralığındaki (mikro gözeneklerin dolduğu, mezo gözeneklerin dolmaya başladığı bölge) değerlerle oluşturulan V-t grafikleri oluşturulmuştur. V-t grafiklerinin hesaplanmasına ilişkin ayrıntılar EK 2’de yer almaktadır.

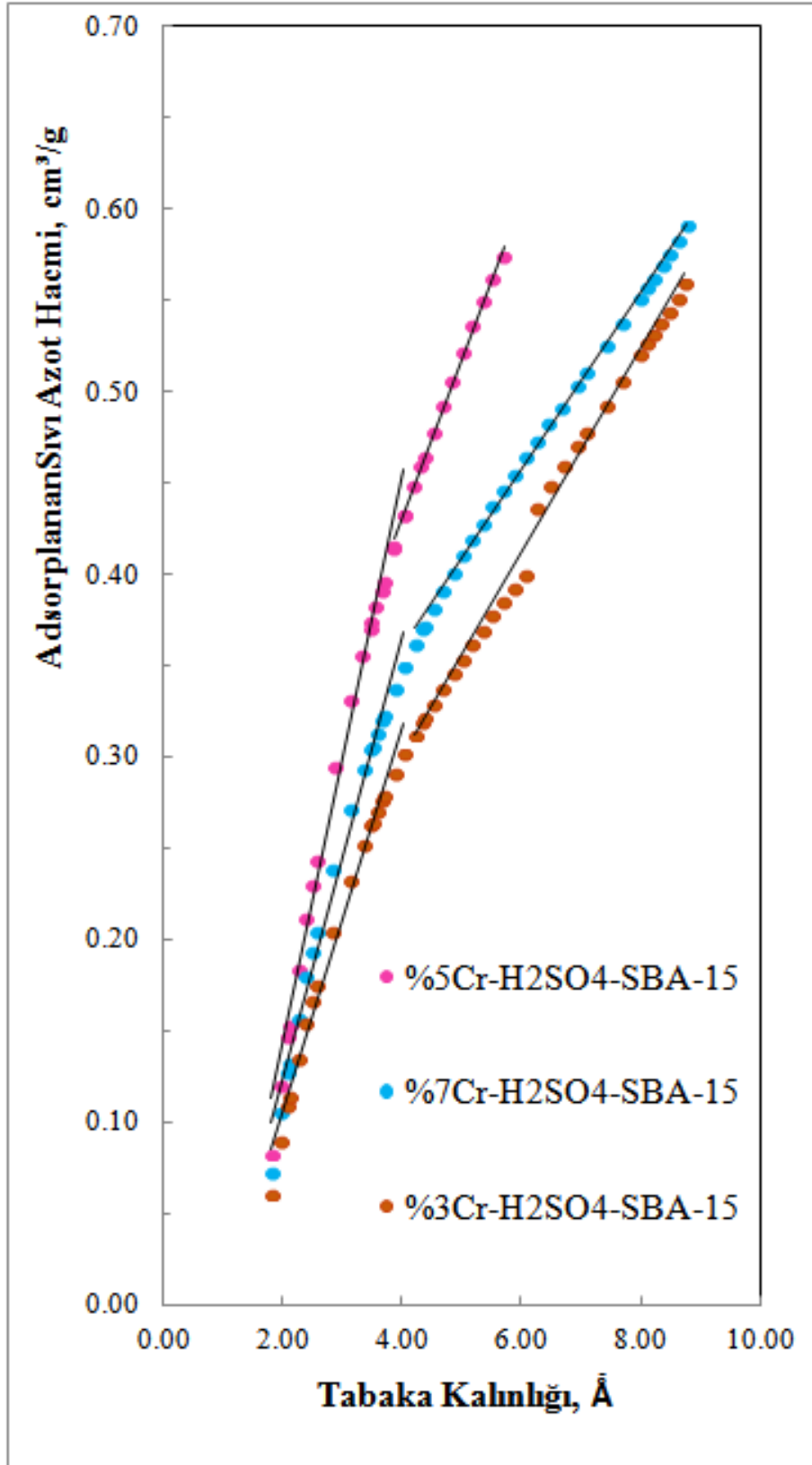
Değişik asitler ile sentezlenen numunelerin V-t grafiği Şekil 4.8’de, demir yüklemeleri ile elde edilen numunelerin V-t grafiği Şekil 4.9’da, krom yüklemeleri ile elde edilen numunelerin V-t grafiği Şekil 4.10’da ve bimetalik çalışma ile elde edilen numunelerin V-t grafiği Şekil 4.11’de verilmiştir.



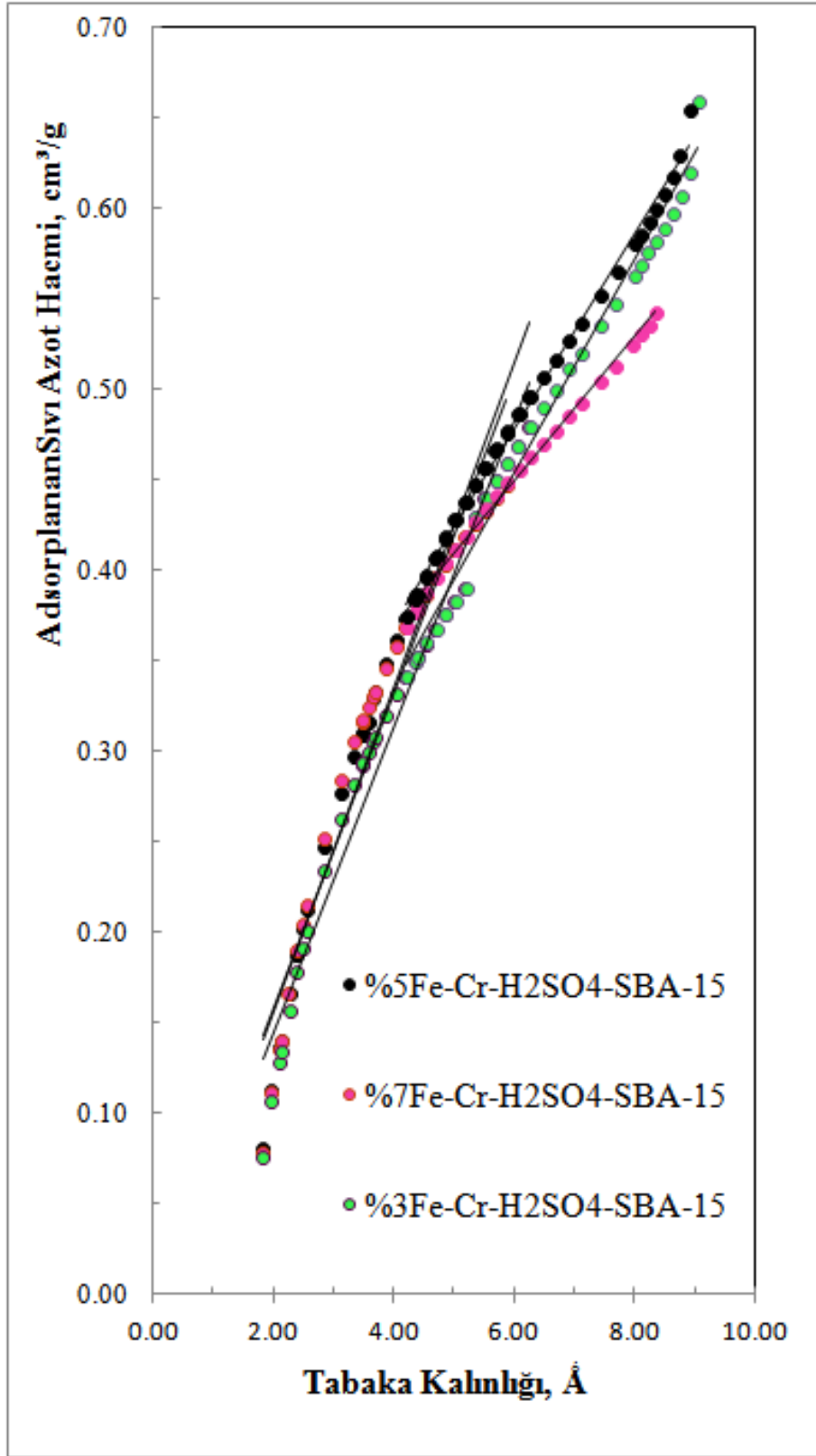
Şekil 4.8. Değişik asitler ile sentezlenen numunelere ait V-t grafiği



Şekil 4.9. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda demir aktif metal bileşeni içeren Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği



Şekil 4.10. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda krom aktif metal bileşeni içeren Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği



Şekil 4.11. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda demir ve krom aktif metal bileşeni içeren Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği

Elde edilen V-t grafikleri adsorpsiyon izotermine uyum sağlayan bir görüntüye sahiptir. Düşük tabaka kalınlığında ve yüksek tabaka kalınlıklarında 2 farklı lineer bölgeye sahip olan bu grafiklerin 2. bölgenin kayma değerinden mikro gözeneklilik hacmi belirlenir. Tüm numuneler için, y ekseninde gözenek hacmi, x ekseninde ise tabaka kalınlığının yer aldığı V-t grafiklerinin 2 lineer bölgesine ait eğim denklemleri EK-2’de yer almaktadır

H₂SO₄-SBA-15 ve HCl-SBA-15 numunelerinin, $0,001 < P/P_0 < 0,7$ kısmi basınç aralığında adsorpsiyon verilerinden yararlanarak elde edilen V-t grafiği Şekil 4.8’de görülmektedir. H₂SO₄-SBA-15 numunesine ait mikro gözeneklilik değeri 2. Bölgeye ait doğrunun kayma değerinden 0,153 cm³/g olarak, HCl-SBA-15 malzemesinin mikro gözenek hacmi değeri ise 0,068 cm³/g olarak belirlenmiştir. Sentez asidinin değiştirilmesi ile yapılan modifikasyonun yapı içerisindeki mikro gözenek hacminde ciddi bir artış sağladığı görülmektedir. Bu sonuç doğrultusunda yapıya eklenen polar başa sahip SO₄²⁻ iyonlarının etkisi ile silika duvarın kalınlaştığı, böylece yapı içerisindeki mikro gözenekliliğin arttığı düşünülmüştür.

Sentez çözeltisinde farklı molar oranlarda demir aktif bileşeni içeren Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiklerinden %3, %5 ve %7’lik yüklemelerin mikro gözeneklilik hacmi değerleri Şekil 4.9’dan, sırasıyla; 0,144, 0,190, 0,135 cm³/g olarak belirlenmiştir. Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin mikro gözenek hacmi değerleri ise Şekil 4.10’dan %3, %5 ve %7’lik yüklemeler için sırasıyla; 0,076, 0,082, 0,164 cm³/g olarak belirlenmiştir. %3Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15, %5Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 ve %7Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine ait mikro gözeneklilik değeri ise Şekil 4.11’den sırayla; 0,099, 0,154 ve 0,208 cm³/g olarak belirlenmiştir. Aktif bileşen yüklemesinde özellikle bimetalik çalışmalarda mikro gözenek hacminin H₂SO₄-SBA-15 numunesine kıyasla % 35 oranında artışı belirlenmiştir. Bu durum; aktif bileşenlerin ve yapıya çoklu modifikasyonlar ile katılan SO₄²⁻ iyonlarının, silika duvar oluşumu esnasında kondenzasyon reaksiyonları içerisinde yer alarak silika duvarlar içerisine yerleşmeleri ve yapıdaki mikro gözenekliliği artırtmaları ile açıklanabilir.

Toplam gözeneklilik değerleri, toplam mezo gözeneklilik ve (t metot ile elde edilen) mikro gözeneklilik ile oranlanarak yapı içerisinde yer alan % mikro gözeneklilik ve % mezo gözeneklilik değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen numunelerin gözenek hacim değerleri

Numune	V toplam (cm ³ /g) (1)	V mikro +mezo gözenek (cm ³ /g) (2)	V mikro (cm ³ /g) t metot (3)	V toplam mezo gözenek (cm ³ /g) (2)- (3) (4)	% Mikro Gözenek Hacmi ((3)/ (1)) x100	% Mezo Gözenek Hacmi ((4)/(1)) x100
HCl-SBA-15	1,12	1,10	0,06	1,04	5,35	94,65
H ₂ SO ₄ -SBA-15	1,08	1,06	0,15	0,91	14,4	85,6
%3Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	1,12	1,10	0,14	0,96	12,7	87,3
%5Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	1,17	1,14	0,19	0,95	16,7	83,3
%7Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	1,18	1,16	0,13	1,03	11,2	88,8
%3Cr- H ₂ SO ₄ -SBA-15	1,00	0,98	0,07	0,91	7,1	92,9
%5Cr- H ₂ SO ₄ -SBA-15	1,43	1,41	0,16	1,25	11,2	88,8
%7Cr- H ₂ SO ₄ -SBA-15	1,18	1,12	0,16	0,99	14,2	85,8
%3M- H ₂ SO ₄ -SBA-15	1,01	0,99	0,10	0,89	10	90
%5M -H ₂ SO ₄ -SBA-15	1,09	1,08	0,15	0,92	14,4	85,6
%7M- H ₂ SO ₄ -SBA-15 *M=Fe-Cr	0,98	0,96	0,21	0,75	21,7	78,3

(1) V toplam; P/P₀=0,99 Kısmi Basınç Değerinde Adsorbsiyon Verisinden Belirlenen Toplam Hacim

(2) V mikro+Mezo; P/P₀=0,96 Kısmi Basınç Değerinde Desorplanan Hacmi

(3) V mikro; 0,001<P/P₀<0,7 Kısmi Basınç Aralığında V-t Metot Kullanılarak Elde Edilen Mikro gözenek Hacmi

(4) V toplam Mezo gözenek; V toplam-V mikro

% Mikro gözenek Hacmi; (Vmikro/Vtoplam)X100

%Mezo gözenek Hacmi; (V toplam Mezo gözenek/V toplam)X100

Sentez asidinin değiştirilmesi, aktif bileşen yükleme ve aktif bileşenlerin sülfat tuzlarının kullanımı ile gerçekleştirilen modifikasyonlar, destek yapı içerisinde yer alan mikro gözenekliliği ve mikro gözeneklilik yüzdesini artırmıştır. Bu çalışmanın başarı hedefi, uygulanacak modifikasyonlarla sentezlenen numunelerin, HCl-SBA-15 malzemesine benzer veya üstün özelliklere sahip olabilmesidir. Sentez asidinin değiştirilmesi yapı içerisindeki mikro gözeneklilik oranını büyük bir oranda artırırken, malzeme içerisine hidrotermal yöntem ile yüklenen metal aktif bileşen ilavesinin bu oranı biraz düşürdüğü fakat HCl-SBA-15 numunesine kıyasla yüksek mikro gözenek üstünlüğünü koruduğ görülmektedir. Sentez çözeltisinde artan molar oranlarda metal aktif bileşeni içeren numunelerin mikro gözenek hacmi, H₂SO₄-SBA-15 numunesi ile benzerlik gösterdiği, özellikle %5 ve %7 $n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ molar oranlarında aktif metal ilave edilmiş numunelerde bu değerin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Yapı içerisinde yüksek oranda mikro gözeneklerin olması, malzemenin yüksek yüzey alanına katkı sağlar. Yüzey alanı ile ilgili ayrıntılı açıklamalar Bölüm 4.2.4'te yer almaktadır.

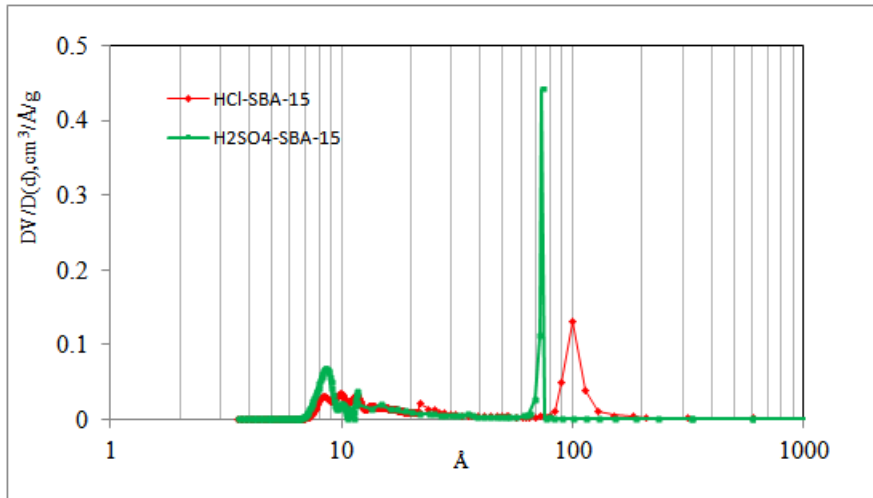
Elde edilen sonuçlar yapı içerisinde büyük oranda mikro gözeneklilik olduğunu doğrular niteliktedir. Sentezlenen numuneler içerisinde en büyük mikro gözeneklilik %7Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesine aittir. Yüzey modifikasyonları yapılmış numuneler içerisinde homojen olarak mezo gözenek boyutlarında gözenek içeren numunenin ise; oldukça az sayıda mikro gözeneklilik hacmi içeren %3Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesi olduğu görülmektedir. Diğer numunelerde ise %10-15 değişen oranlarda mikro gözeneklilik olduğu anlaşılmıştır.

Tüm numuneler içerisinde toplam gözenek hacmi değeri en yüksek numunenin %5-Cr- H₂SO₄-SBA-15 numunesi olduğu belirlenmiştir. Sentez asidi değiştirilmesi yapıdaki mezo gözenek hacmini ve toplam gözenek hacmini azaltırken mikro gözenek hacminde bir artış sağlamış, aktif metal ilavesi ile mezo gözenek hacminde bir iyileşme grlmştir. Sonuçların doğrulanabilmesi için numunelerin gözenek boyutu dağılımı grafikleri incelenmiştir.

4.2.3. Gözenek boyut dağılımı

Sentezlenen numunelere ait gözenek boyutu dağılım grafikleri Saito-Foley (SF) metot kullanarak mikro gözenekliliği ($10^{-7} < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç bölgesinde), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metot kullanarak mezo gözenekliliği ise ($0,3 < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç bölgesinde) tanımlayacak şekilde verilmiştir. Sentezlenen numunelerin sahip oldukları gözenek boyutu değerleri Çizelge 4.5'te, SF ve BJH metotları ile ilgili ayrıntılar ve örnek hesaplama EK-2'de yer almaktadır.

Değişik asitler ile sentezlenen numunelerin gözenek boyutu dağılımları Şekil 4.12'de görülmektedir.

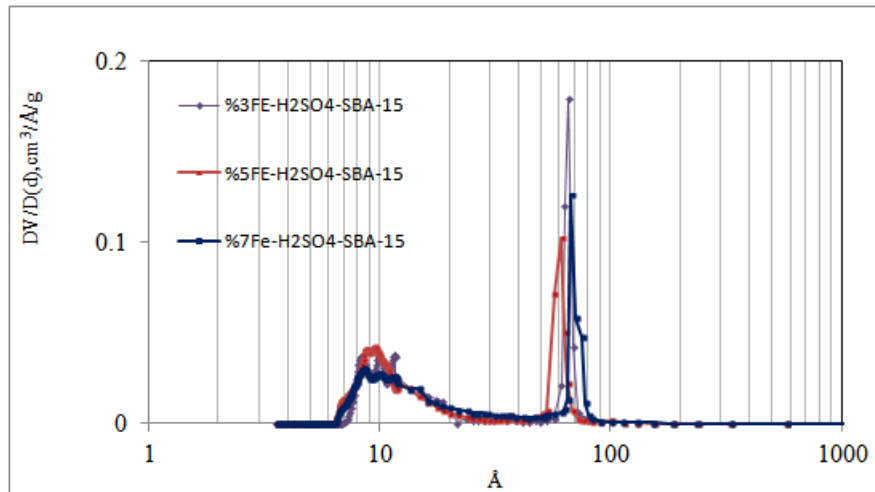


Şekil 4.12. Değişik asitler ile sentezlenen numunelerin gözenek boyut dağılımı grafiği

HCl-SBA-15 numunesine ait gözenek boyut dağılımı grafiğine bakıldığında, yapı içerisinde mikro gözeneklilik boyutlarında ortalama 10 Å, mezo gözenek boyutlarının ise 100 Å boyutunda gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Numunenin mikro gözenek hacminin toplam gözenek hacmine oranla oldukça az olduğu Çizelge 4.2'de yer almakla birlikte, Şekil 4.12'de mikro gözenek bölgesinin altında kalan alanın, mezo gözenek bölgesine göre daha düşük olduğu görülmektedir.

H₂SO₄-SBA-15 numunesinin gözenek boyut dağılımı grafiğine bakıldığında ise belirgin piklerin ortalama, 9 Å ve 75 Å'a karşılık geldiği görülmektedir. Mezo gözenek boyutlarındaki gözeneklerin H₂SO₄-SBA-15 numunesinde HCl-SBA-15 numunesine kıyasla daha homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. Ayrıca H₂SO₄-SBA-15 numunesine ait gözenek dağılımı grafiğinde mezo boyuttaki ve mikro boyuttaki dağılımın altında kalan alanların toplamının birbirine yakın olması, yapının içerisinde çok sayıda mikro gözenek olduğunu ifade etmektedir. Çizelge 4.2'de HCl-SBA-15 numunesinin sahip olduğu mezo gözenek hacmi değerinin H₂SO₄-SBA-15 numunesinden daha yüksek olması, HCl-SBA-15 numunesinin içerisinde mezo gözenek boyutunda, H₂SO₄-SBA-15 numunesine kıyasla çok sayıda gözenek içermesi ile açıklanabilir. Mikro gözeneklilik bölgesinde H₂SO₄-SBA-15 numunesinin HCl-SBA-15 numunesine kıyasla daha geniş bir dağılıma sahip olması, reaksiyon sistemlerinde ürün seçiciliği açısından önem taşımaktadır. H₂SO₄-SBA-15 numunesinin kullanılacağı hedef reaksiyon sistemi, oluşan molekül çapları göz önüne alınarak tercih edilmelidir.

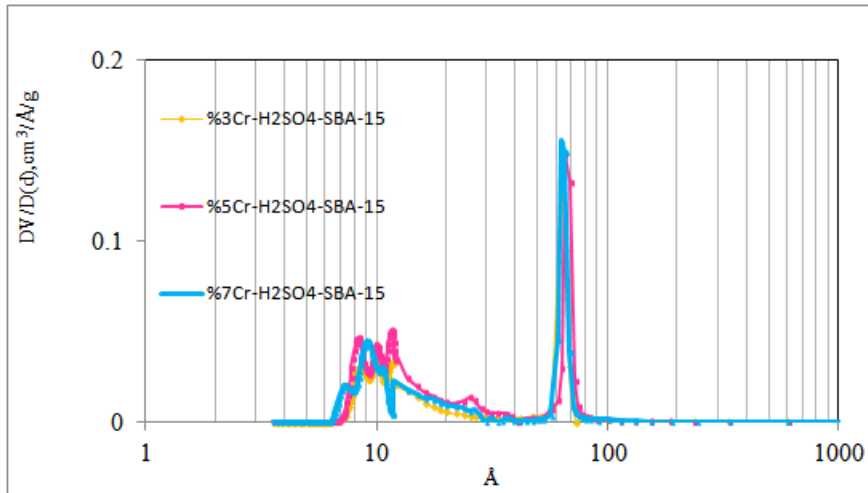
Sentez çözeltisinde içerisinde farklı molar oranlarda demir aktif bileşeni içeren numunelerin gözenek boyutu dağılımı grafiği Şekil 4.13'te yer almaktadır.



Şekil 4.13. Sentez çözeltisinde içerisinde farklı molar oranlarda demir aktif bileşeni içeren Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin gözenek boyutu dağılımı grafiği

%3Fe-H₂SO₄-SBA-15, %5Fe-H₂SO₄-SBA-15 ve %7Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin gözenek boyut dağılımı grafiklerine bakıldığında belirgin piklerin 8,9 ve 10 Å'da eş şiddetli pikler gösteren bir davranışı sergiledikleri görülmektedir. Mikro gözenekliliğe ait gözenek boyutu dağılımı yaklaşık 9 Å olarak belirlenmiştir. Mezo gözeneklilik bölgesinde tanımlanan gözenek boyutu dağılımlarının numuneler için sırayla; 65, 60 ve 70 Å'a karşılık geldikleri görülmektedir. Grafiğin altında kalan alanlar kıyaslandığında, %5 demir yüklemesi yapılan numunenin yapısında çok sayıda mikro gözenegın yer aldığı belirlenmiştir (Ayrıca bakınız Çizelge 4.2).

Sentez çözeltisinde içerisinde farklı molar oranlarda krom aktif bileşeni içeren numunelerin gözenek boyutu dağılımı grafiğı Şekil 4.14'te yer almaktadır.

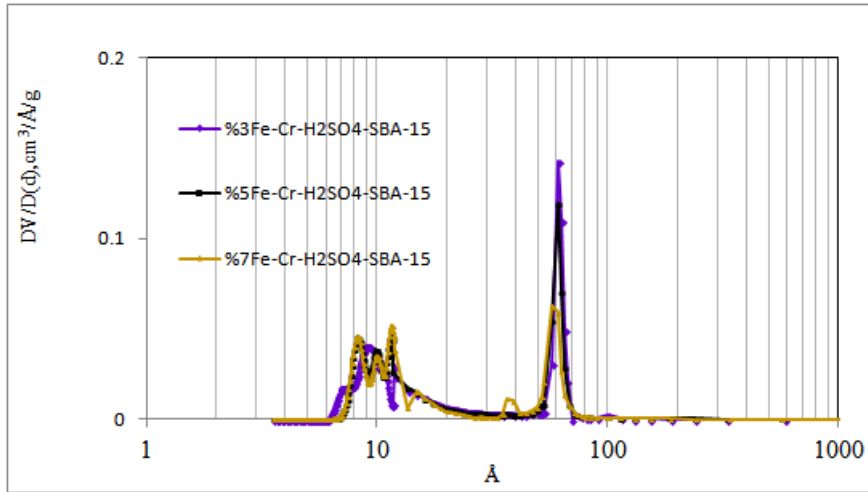


Şekil 4.14. Sentez çözeltisinde içerisinde farklı molar oranlarda krom aktif bileşeni içeren Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin gözenek boyutu dağılımı grafiğı

%3Cr-H₂SO₄-SBA-15, %5Cr-H₂SO₄-SBA-15 ve %7Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin gözenek boyut dağılımı grafiklerine bakıldığında belirgin piklerin 8,9 ve 10 Å'da eş şiddetli pikler gösteren bir davranışı gösterdikleri görülmektedir. Mikro gözenekliliğe ait gözenek boyutu dağılımı yaklaşık 9 Å olarak belirlenmiştir. Mezo gözeneklilik bölgesinde tanımlanan gözenek boyutu dağılımlarının numunelerinin hepsinde 65 Å'a karşılık geldikleri görülmektedir. Krom yüklemelerine ait gözenek boyut dağılımı grafiklerinin altında kalan alanlarda, demir yüklemelerine oranla daha çok sayıda mezo gözenekler içerdiği, ancak yapıların

içerisinde oldukça fazla sayıda mikro gözeneğin olduğu görülmektedir. Grafiğin altında kalan alanlar kıyaslandığında, %7 krom yüklemesi yapılan numunenin yapısında çok sayıda mikro gözeneğin yer aldığı belirlenmiştir(Ayrıca bakınız Çizelge 4.2).

Sentez çözeltisinde içerisinde farklı molar oranlarda demir ve krom aktif bileşeni içeren numunelerin gözenek boyutu dağılımı grafiği ise Şekil 4.15'te yer almaktadır.



Şekil 4.15. Sentez çözeltisinde içerisinde farklı molar oranlarda demir ve krom aktif bileşeni içeren Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin gözenek boyutu dağılımı grafiği

%3Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15, %5Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 ve %7Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin gözenek boyut dağılımı grafiklerine bakıldığında ise (Şekil 4.16) belirgin piklerin, mezo gözeneklilik bölgesinde tanımlanan gözenek boyutu dağılımlarının numunelerinin hepsinde 60 Å'a karşılık geldikleri görülmektedir. Mikro gözeneklilik bölgesi incelendiğinde 8, 9 ve 10 Å'da eş şiddetli pikler gösteren bir davranışı gösterdikleri görülmektedir. Mikro gözenekliliğe ait gözenek boyutu dağılımı yaklaşık 9 Å olarak belirlenmiştir. Demir krom bimetallik yüklemeler ile elde edilen sonuçlar H₂SO₄-SBA-15 numunesine, Fe-H₂SO₄-SBA-15 ve Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine kıyasla daha az sayıda mezo gözenek içerdiği görülmektedir. Ancak Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 yapılarına ait gözenek boyutu grafiklerinin altında

kalan alanlar karşılaştırıldığında artan aktif metal yüklemeleri ile yapı içerisindeki mikro gözenek sayısında bir artış meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Tüm numunelerin SF (adsorpsiyon) ve BJH (desorpsiyon) yöntemleri ile hesaplanan gözenek boyutları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Numunelerin sahip oldukları gözenek boyutları

Numune	Ortalama Gözenek Boyutu (Å)	
	Mezo Gözenek Boyutları BJH (desorpsiyon)	Mikro Gözenek Boyutları SF (adsorpsiyon)
HCl-SBA-15	100	10
H ₂ SO ₄ -SBA-15	75	9
%3Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	65	9
%5Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	60	9
%7Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	75	9
%3Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	65	9
%5Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	65	9
%7Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	65	9
%3M-H ₂ SO ₄ -SBA-15	60	9
%5M-H ₂ SO ₄ -SBA-15	60	9
%7M-H ₂ SO ₄ -SBA-15	60	9
*M=Fe-Cr		

Yapıda hem sentez asidinin değiştirilmesi hem metal aktif bileşenin yüklenmesi ile yapılan çoklu modifikasyon sülfolama işlemi ile elde edilen numunelerin, gözenek hacmi değerlerinin H₂SO₄-SBA-15 numunesine kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Çizelge 4.2'de en yüksek mikro gözenek hacmi, %7 Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinde elde edilmiştir. Aynı numuneye ait gözenek boyut dağılımı grafiği (Şekil 4.15), malzemenin mikro ve mezo boyutta yer alan gözeneklerinin neredeyse eşit hacimlere sahip olduklarını ifade etmektedir. Bu durum, yapıda yer

alan mezo boyuttaki gözeneklerin sayısının mikro boyuttaki gözeneklere göre daha az olduğu anlamına gelmektedir.

Sentezlenen tüm numunelerin, yüksek oranda mezo gözenekli fakat içerisinde mikro gözenekler de bulunduran yapılar olduğu, gözenek boyut dağılımı grafikleri ile doğrulanmıştır.

4.2.4. Yüzey alanı değerleri

Azot adsorpsiyon desorpsiyon verilerinden yararlanarak elde edilen bir diğer sonuç ise yüzey alanı değerleridir. Sentezlenen tüm numunelerin sahip olduğu yüzey alanı değerleri; BET (tek nokta ve çok nokta), BJH(adsorpsiyon) ve V-t metotlarından yararlanılarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen tüm numunelerin $P/P_0=0,3$ kısmi basıncında tek tabakalı tutunma için gerekli gaz ağırlığı ve $0,05 < P/P_0 < 0,35$ kısmi basınç aralığında tek tabakalı tutunma için gerekli gaz ağırlığı verilerinden yararlanılarak sırası ile; tek nokta BET ve çok nokta BET analizleri gerçekleştirilmiştir. V-t grafiklerinin 1. bölgesine ait lineer doğrunun eğiminden toplam (spesifik) yüzey alanı ve 2. bölgedeki lineer doğrunun eğiminden yararlanarak dış yüzey alanı değerleri hesaplanmıştır. Mikro gözenek yüzey alan değeri; spesifik yüzey alan değeri ile dış yüzey alan değerinin farkından elde edilmiştir. BJH metot ile belirlenen yüzey alanı değerleri ise $0,35 < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç aralığındaki adsorpsiyon verileri kullanılarak belirlenmiştir.

Tüm numuneler için, değişik yöntemlerle belirlenen yüzey alanı değerleri Çizelge 4.4'te yer almaktadır.

Çizelge 4.4. Numunelerin değişik metotlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri

Numune	Tek Nokta BET Yüzey Alanı (m ² /g) P/Po=0,35	Çok Nokta BET Yüzey Alanı (m ² /g) 0,05<P/Po<0,35	Toplam spesifik Yüzey Alanı (m ² /g) (t-metot)	Dış Yüzey Alanı (m ² /g) (t-metot)	Mikro Gözenek Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH _{adsorpsiyon} Yüzey Alanı (m ² /g)
HCl-SBA-15	825,83	839,42	830	621	209	591
H ₂ SO ₄ -SBA-15	873,72	877,32	883	499	384	448
%3Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	852,99	859,70	842	500	342	464
%5Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	970,03	973,65	970	515	455	511
%7Fe- H ₂ SO ₄ -SBA-15	887,45	900,97	884	551	333	498
%3Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	763,23	759,95	758	558	200	501
%5Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	1119,85	1130,18	1141	695	446	686
%7Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	883,76	889,11	860	489	371	512
%3M-H ₂ SO ₄ -SBA-15	823,21	853,50	844	590	254	466
%5M-H ₂ SO ₄ -SBA-15	919,71	920,57	896	540	356	455
%7M-H ₂ SO ₄ -SBA-15	884,26	885,80	866	402	464	414
*M=Fe-Cr						

V-t grafiklerinden elde edilen toplam (spesifik) yüzey alanı değerinin, tek nokta ve çok nokta BET teorisine göre hesaplanan değerler ile uyumlu sonuçlar vermesi seçilen yöntemlerin malzeme ile uyumlu olduklarını göstermektedir. t-metottan belirlenen dış yüzey alan değeri ve BJH metodu kullanılarak belirlenen BJH_{adsorbsiyon} yüzey alan değerinin mezo gözenek yüzey alan değerini ifade ettiği düşünülmüştür. Çizelge 4.4’ ten de görüldüğü gibi, numuneler ait BJH_{adsorbsiyon} ve t metot ile belirlenen dış yüzey alanı değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.

HCl-SBA-15 destek yapının çok nokta BET yüzey alanı değerlerinin H₂SO₄-SBA-15 numunesinden biraz düşük olduğu belirlenmiştir (sırası ile 839 ve 877 m²/g). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine ait sonuçlarda; HCl-SBA-15 numunesinin adsorpladığı gaz hacminin H₂SO₄-SBA-15 numunesine kıyasla daha yüksek olması, bu numunenin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunun düşünülmesine neden olmuştur (Bakınız Şekil 4.4). Ancak HCl-SBA-15 numunesinin sahip olduğu düşük mikro gözeneklilik sonucu numunenin yüzey alanı değerinin H₂SO₄-SBA-15’e kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir (Bakınız Çizelge 4.2).

Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinde ise adsorpsiyon izotermine adsorpladıkları maksimum gaz hacmi ile uyumlu olarak artan demir yüklemesi ile yüzey alanı değerlerinde bir artış görülmüştür (Bakınız Şekil 4.5). %3-Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin yüzey alanı değerinin H₂SO₄-SBA-15 numunesine kıyasla daha düşük olması, yapısında yer alan mikro gözeneklilik hacminin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Bakınız Çizelge 4.2). Demir yüklemelerinde elde edilen en yüksek yüzey alanı değeri, 973,65 m²/g ile %5-Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesine aittir.

Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinde ise adsorpsiyon izoterminde artan metal yüklemeleri ile adsorplanan gaz hacminin düzenli bir artış göstermediği ancak %3’lük metal yüklemenin dışında tüm numunelerin H₂SO₄-SBA-15 numunesinden daha yüksek gaz hacmi adsorpladığı belirlenmiştir (Bakınız Şekil 4.6). %3-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin H₂SO₄-SBA-15 numunesinden daha düşük yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, adsorpladığı toplam gaz hacmi değerinin daha düşük olması ve içinde düşük mikro gözenek hacmi barındırmasından

kaynaklanmaktadır (Bakınız Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2). %5-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin ise, adsorpladığı toplam gaz hacminin yüksek oluşu ve mikro gözenek sayısının mezo gözenek sayısından daha fazla olması sebebi ile oldukça yüksek yüzey alanına (1130 m²/g) sahip olduğu belirlenmiştir.

Demir-krom bimetalik yüklemelere ait adsorpsiyon izotermelerinde yalnızca %5'lik yüklemeye ait örneğin H₂SO₄-SBA-15 numunesi ile benzer toplam gözenek hacmine sahip olduğu Şekil 4.7'de görülmektedir. Buna rağmen, yüzey alanlarının H₂SO₄-SBA-15 numunesinden daha yüksek olması yapı içerisinde yer alan yüksek oranda mikro gözenek hacmi ve mezo gözeneklerden sayıca fazla olan mikro gözeneklerden kaynaklanmaktadır (Bakınız Çizelge 4.2 ve Şekil 4.15).

Yapılan N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon karakterizasyonu sonuçlarında M-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin, H₂SO₄-SBA-15 numunesine benzer ve daha üstün özellikte sonuçların elde edilmesi; sentez yöntemi olarak seçilen hidrotermal yöntemin bir üstünlüğü olarak yorumlanmıştır. Hidrotermal yöntem ile yapıya yüklenen metal aktif bileşenlerinin yapıdaki mikro gözenek sayısını ciddi oranlarda artırdığı görülmüştür. SBA-15 destek yapısının mikro gözenekler de içeren mezo gözenekli bir yapı olduğu, mikro gözeneklilik bölgesinde yaklaşık 9 Å ve mezo gözeneklilik bölgesinde ise 70 Å'a karşılık gelen iki dağılımlı gözenek boyutuna sahip olması ile doğrulanmıştır. Sentez asidi değiştirilerek sentezlenen numunelerin HCl-SBA-15 malzemesi ile uyumlu sonuçlar gösterdiği ve yapıda herhangi bir deformasyonun meydana gelmediği görülmektedir. Yapı içerisinde %5 molar oranda aktif metal bileşeni yüklemelerinde Reyes-Carmona ve arkadaşlarının [38] yapmış olduğu çalışmaya benzer bir biçimde, en yüksek gözenek özellikleri elde edilmiştir. %5'in üzerinde yapılan yüklemeler, malzemenin yapısal özelliklerinin olumsuz etkilemiştir. Bimetalik çalışmalarda da hedeflenen üstün performans elde edilmiş, yapı içerisine çoklu metal yüklemelerinin ciddi gözenek deformasyonlarına yol açmadığı, tekli metal yüklemeleri ile uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Sentez asidi sülfürik asit ile değiştirilen ve metal aktif bileşenleri sülfat gruplarından seçilen numunelerin gözenek morfolojileri literatür ile uyumludur. Yüzey fonksiyonel gruplarının yapıda artışının belirlenebilmesi için FT-IR karakterizasyonuna başvurulmuştur.

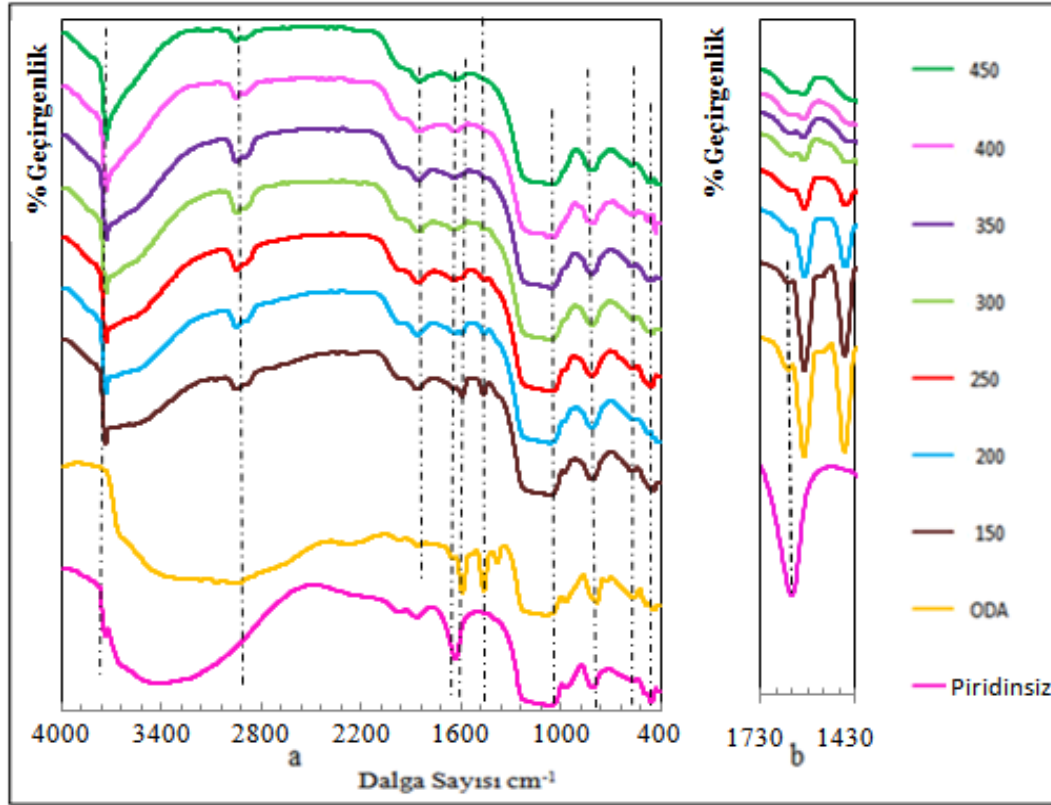
4.3. FT-IR Spektrumları

Numunelerin prob molekül adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş FT-IR spektumlarının yorumlanmasında ilk olarak, asit merkezler ile benzer etkileşimlerde bulunan piridin ve lutidin adsorpsiyonunun HCl-SBA-15 destek yapı üzerindeki farklılıkları belirlenmiştir. Bu amaçla; destek yapıdan, -OH ve su gruplarından, yüzey aktif maddeden ve prob molekülden kaynaklanan olası gruplar ve FT-IR spektrumlarında gözlemlendikleri dalga sayısı aralıkları Çizelge 4.5'te sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Değişik asitler ile sentezlenen numunelerin FT-IR çalışmalarında gözlemlenen gruplar ve dalga sayısı aralıkları [50-61]

	Gözlenen Gruplar	Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)	Kaynak
Silika Yapıdan Kaynaklanan Gruplara Ait Pikler	Si-O-Si	990-1190	Alba ve Ark., 1995
	$\gamma_{OH}(Si-O-H)$	3613	
	$\delta_{OH}(H_2O)$	1639	
	$\gamma_{as}(Si-O-Si)$	1085	
	$\gamma_s(Si-O-Si)$	800-650	
	$\delta(Si-O-Si)$	450	
	Si-OH	3500,3750 1150-1062 3450	Morey ve Ark, 2000 Anunziata ve Ark.,2007 Azimov,2012
	Si-O	850-960	Li ve Ark.,2004
	$\delta(Si-O-Si)$ O-Si-O $\gamma_s(Si-O-Si)$	460 800 960	Newalkar ve Ark.,2001
	Si-C	830	Shan ve Ark., 2004
	-OH Serbest Su Yüzey Suyu $\gamma_{OH}(H_2O)$ H_3O^+	4000-3000 3700-3000 1650-1700 3400 1700	Grieken ve Ark.,2003 Alba ve Ark., 1995
Yüzey Aktif Malzemeden Kaynaklanan Pikler	CO ₂	2350-2400	Alba ve Ark., 1995
	C-H	2900 2850-3000 1350-1500	Margolese ve Ark.,2000 Grieken ve Ark.,2003
	C-O-C	1377, 1350	Wang ve Ark.,2005
	C-N	1458	Li ve Ark.,2007
Prob Molekülden Kaynaklanan Gruplara Ait Pikler	Lewis Asit Siteleri	~1450	Liu ve Ark.,2004
	Bronsted Asit Siteleri	~1600	
	Lewis+Bronsted	~1650	

Piridin prob molekülü adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş HCl-SBA-15 numunesinin FT-IR spektrumu Şekil 4.16’da, lutidin prob molekülü ile yürütülen çalışma Şekil 4.17’de görülmektedir.

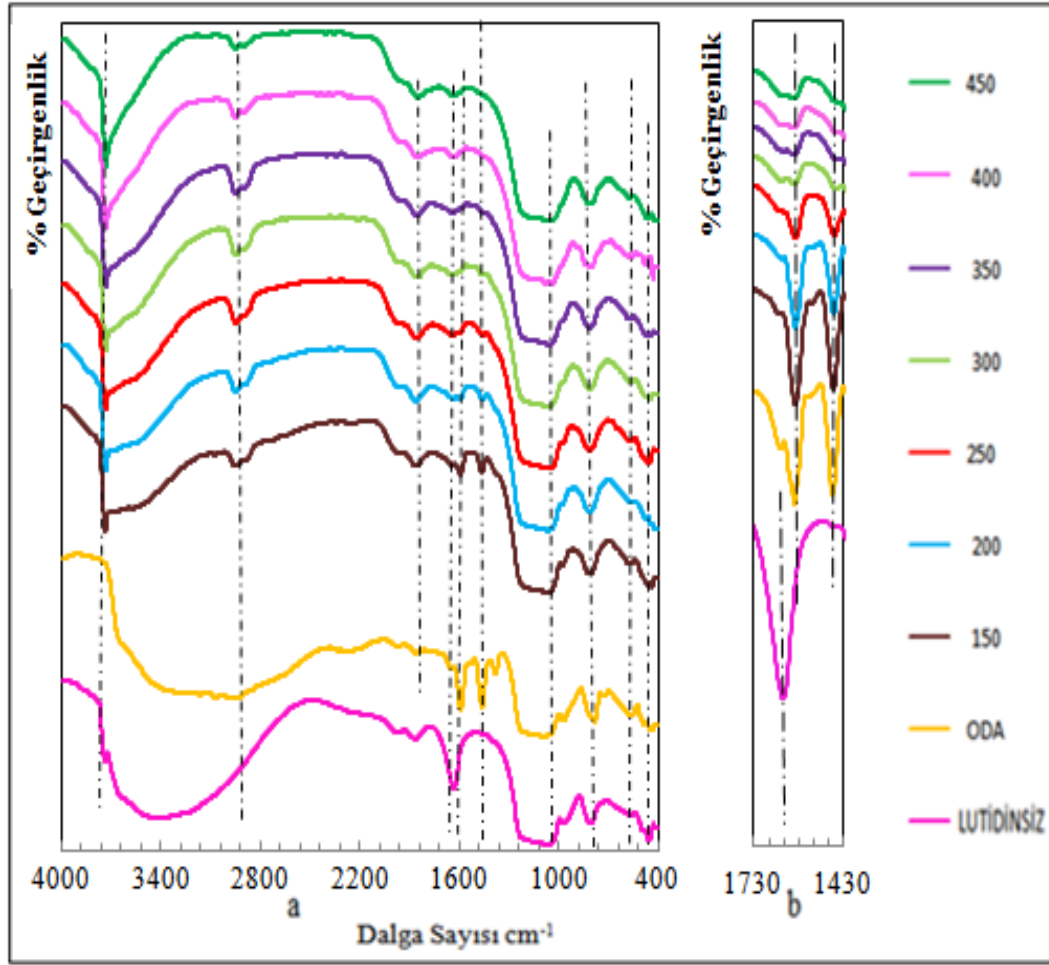


Şekil 4.16. Piridin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş HCl-SBA-15 numunesinin a) FT-IR DRIFT spektrumu, b) Lewis Bronsted bölgesi

Numunenin FT-IR spektrumunda tüm sıcaklık ve koşuldaki ölçümlerde gözlemlenen ortak pikler Çizelge 4.5’ten yararlanılarak şu şekilde yorumlanabilir. 470 cm^{-1} dalga sayısında $\delta(\text{Si-O-Si})$ bağ gerilmesinden kaynaklanan düşük şiddetli pik, 610 cm^{-1} dalga sayısında $\gamma_s(\text{Si-O-Si})$ simetrik gerilmesinden kaynaklanan düşük şiddetli pik, 840 cm^{-1} dalga sayısında Si-O asimetrik gerilmesinden kaynaklanan orta şiddetli pik, 1080 cm^{-1} dalga sayısında netçe gözlenebilen, silika içerikli numunelerin yapısal özelliklerinden kaynaklanan Si-O-Si gerginlik bölgesinde yer alan şiddetli pik, $2420\text{--}2490\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ortamda bulunan CO_2 etkisiyle yapıda meydana gelebilen CO_2 gruplarına ait pik görülmektedir. Ayrıca 2900 cm^{-1} civarında

gözlenen, C-H bandı gerilmelerinden kaynaklanan bükülme gözlemlenmektedir. Ölçümlere ait bir diğer ortak pik; -OH gerginlik bölgesinde ($4000-3000\text{ cm}^{-1}$) gözlenen şiddetli piklerdir. Oda koşullarında gerçekleştirilen ölçümlerde bu piklerin yayvan olması ortam neminden kaynaklanan bir durumdur ve ($3700-3000\text{ cm}^{-1}$) dalga sayısı aralığında yüzeye adsorplanan H_2O molekülüne aittir. Ayrıca ortam neminin silika yapı ile etkileşime girerek Si-OH gerilme bantları 3450 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir. Şekil 4.16'da yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ($200\text{ }^\circ\text{C}$ ve üzeri) bu piklerin, ortam nemi uzaklaşarak, yapıda kristal suyun etkisi ile 3809 cm^{-1} dalga sayısında netleştiği ve keskinleştiği görülmektedir.

Asit siteler ile güçlü etkileşimlerinden dolayı tercih edilen piridin prob molekülü kullanılarak elde edilen ölçümlere ait bir diğer ortak pik ise; Lewis ve Bronsted asit sitelerine aittir. Şekil 4.16-b'de piridin adsorplanmamış numune üzerinde 1650 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen şiddetli pik yüzey suyu ve katalizör yüzeyi (Lewis+Bronsted asit siteleri) etkileşimi sonucu görülmektedir. Yaklaşık 150°C 'de yapı içerisinden uzaklaştırılan ortam nemi etkisi ortadan kalktığında, 1650 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin etkisinin azaldığı görülmüştür. Bu durum prob molekül yüklemesinden önce yapı içerisinde yer alan Lewis+Bronsted asit sitelerinin ortam ile yapmış olduğu etkileşimin prob molekül yüklemesi ile Lewis ve Bronsted olarak ayrı ayrı gözlemlenebildiği fakat Lewis+Bronsted birleşik asit sitelerinin az da olsa yapıda yer aldığı anlamına gelir. Piridin adsorpsiyonu sayesinde 1475 ve 1600 cm^{-1} dalga sayısında sırasıyla Lewis ve Bronsted asit siteleri gözlemlenmiştir. Bu piklerin Çizelge 4.5'te yer alan aralıklar içerisinde görülmüş olması, piridin adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde yapıldığı anlamına gelmektedir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça, sıcaklık etkisi ile piridin numuneden desorplanmış, fakat Bronsted asit sitelerinin $200\text{ }^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklara kadar yapıdaki varlığı gözlenmiştir. Yüksel'in piridin prob molekülü kullanarak yürüttüğü çalışmasında, Lewis asit sitelerinin 1580 , Bronsted asit sitelerinin ise 1620 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenmiştir [31]. Meydana gelen bu kayma, prob molekülden kaynaklanan gruplara ait pikler kısmında verilen aralık içerisine uygundur.



Şekil 4.17. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş HCl- SBA-15 numunesinin a) FT-IR DRIFT spektrumu, b) Lewis Bronsted bölgesi

Şekil 4.17’de, HCl-SBA-15 numunesi üzerine lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıkta desorpsiyon işlemi yürütülmüş FT-IR spektrumları görülmektedir. Lutidin prob molekülünün piridin prob molekülü ile tek farkı asit merkezleri ile daha yüksek bağ kuvvetleri kurarak yapıda yüksek sıcaklıklara kadar mevcudiyetini korumasıdır. Bu yüzden, Şekil 4.17a için yapılabilecek yorumlar, piridin prob molekülü adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş HCl-SBA-15 numunesi için benzerlik göstermektedir. Şekil 4.17 b’de ise, 1650 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlenen şiddetli pik Şekil 4.17b’ye benzer bir şekilde yüzey suyu ve katalizör yüzeyinde yer alan birleşik Lewis+Bronsted asit siteleri arasındaki

etkileşim sonucu görülmektedir. 1470 ve 1595 cm^{-1} dalga sayısında sırasıyla Lewis ve Bronsted asit siteleri gözlemlenmiştir. Meydana gelen bu kayma, lutidin molekülünün kullanımının bir sonucudur. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça, sıcaklık etkisi ile lutidin numuneden desorplanmıştır. Lutidin kullanımının en büyük avantajı ise 1470-1650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenebilen asit siteler ile daha kuvvetli etkileşimler vererek 300°C gibi yüksek sıcaklıklara kadar yapıda tutunup varlığını gösterebilmesi ve sonrasında yapıdan desorplanmasıdır. Şekil 4.17 b, Şekil 4.16 b ile kıyaslandığında malzemelerin prob molekülü adsorplama başarısının artmış olduğu ve Bronsted asiditesinin yapıda daha yüksek sıcaklıklara kadar korunduğu görülmektedir.

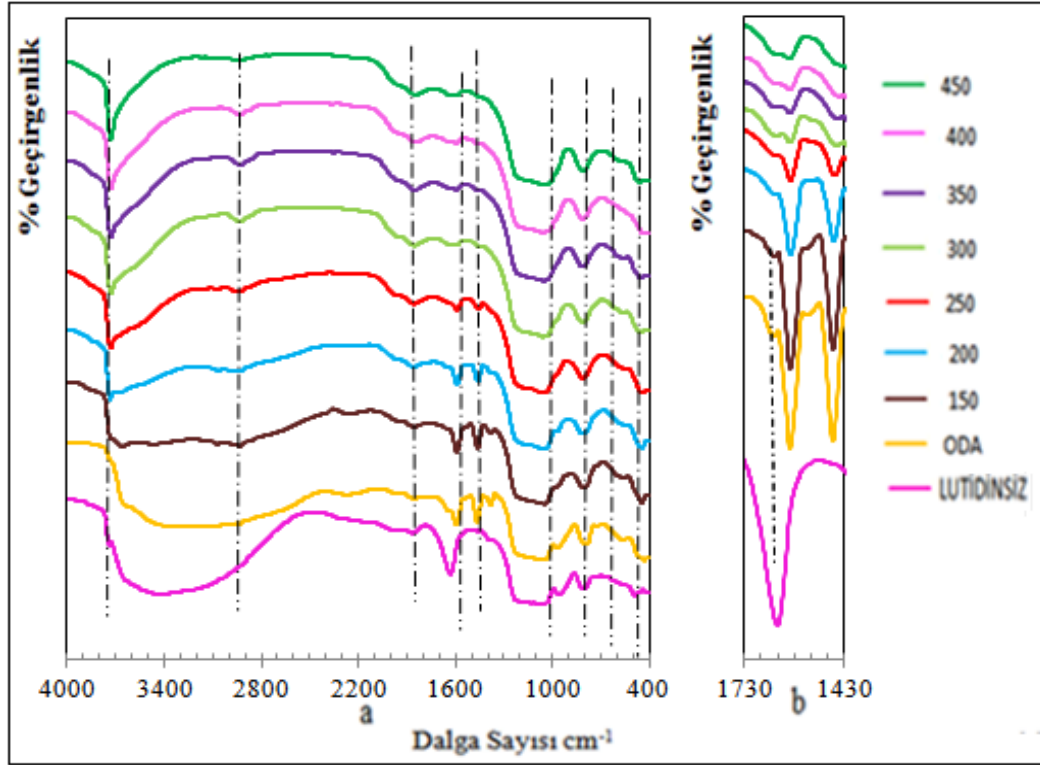
Asit bölgelerinin tayinine yönelik çalışmaların devamında, asit pikleri çok belirgin bir şekilde tanımlandığı için lutidin prob molekülünün kullanılmasına karar verilmiştir.

Yüzey fonksiyonel gruplarını artırmak adına; sentez asidi olarak H_2SO_4 kullanılan ve aktif metal bileşeni (Fe, Cr, Fe-Cr) hidrotermal olarak yapıya yüklenen numunelerin lutidin prob molekülü kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumlarının yorumlanabilmesi için, yapı içerisinde yer alabilecek olası gruplar (kükürt, demir ve krom grupları) ve gözlemlendikleri dalga sayıları Çizelge 4.6' da yer almaktadır.

Çizelge 4.6. Kükürt, demir ve krom içerikli numunelere ait yapılan FT-IR çalışmalarında gözlemlenen gruplar [62-73]

	Gözlenen Gruplar	Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)	Kaynak
Kükürt Gruplarına Ait Pikler	-SO ₃ H	1420	Alvaro ve. Ark. 2004
	S=O	1390-1370	Shon ve Ark. 2004
	HSO ₄ ⁻	1050-1200	Aslan,2009
	SO ₄ ²⁻	1130-1080 680-610	
		1100	Wojcik ve Ark. 2004
	S=S	1050-1200	Savaraj ve Ark.,2004
	S-O	880	Eng-Poh ve Ark. 2006
	Si-O-S	1179	
Demir Gruplarına Ait Pikler	γ- FeOOH	1020	Balasubramaniam, Kumar 2000
	α- FeOOH	890	
	δ- FeOOH	640	
	Fe _{3-x} O ₄	580	
	Fe-O	620-460	Kamnev ve Ark. 2001
Krom Gruplarına Ait Pikler	Cr(III)-O	500-630	Barbu ve Ark. 2010
	Cr-O	400-420 540-570	Budiasih ve Ark.
	Cr-N	450-470	
	γ-Cr-O	400-447	
	γ-Cr-N	532-540	
	Cr-O	300-800	Fuks ve Ark. 2009
	CrO ₄ ²⁻	750-940	Wojcik ve Ark. 2004
	Cr ³⁺ -Grupları	570-600	
	Cr ₃ -O	640-664	Wong ve Ark. 2011

Lutidin prob molekülü adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş H₂SO₄-SBA-15 numunesinin FT-IR spektrumu Şekil 4.18'de yer almaktadır.

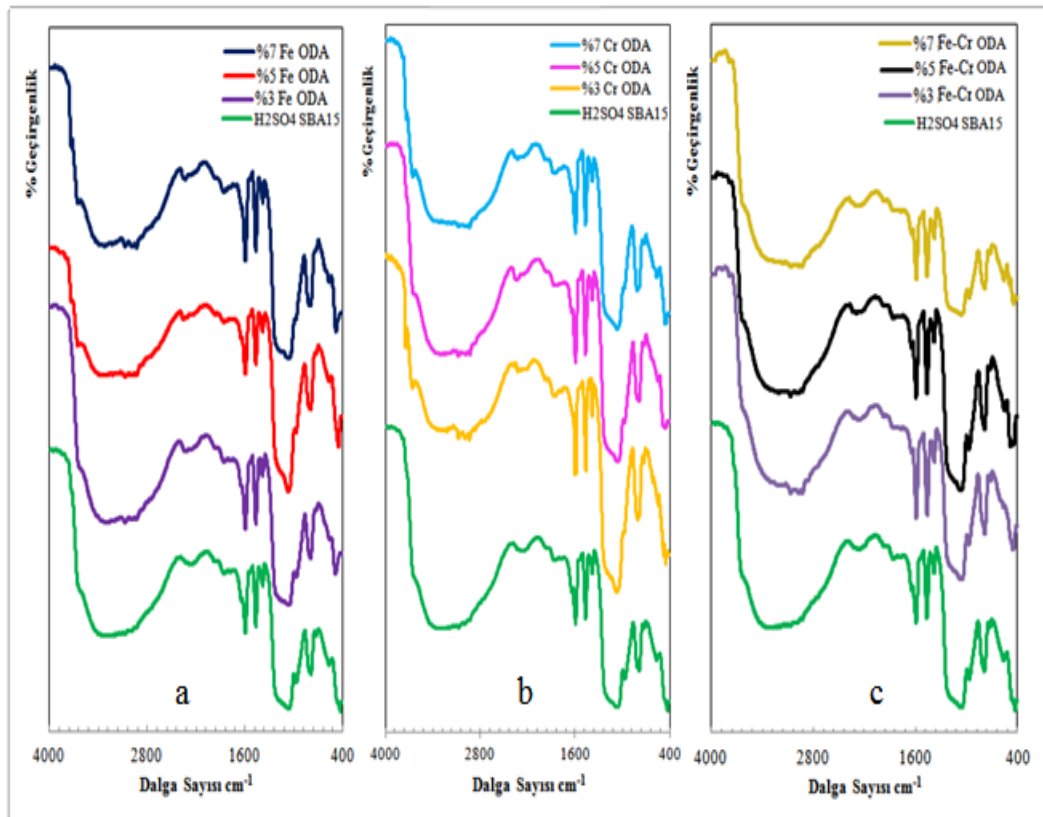


Şekil 4.18. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş H_2SO_4 - SBA-15 numunesinin a) FT-IR DRIFT spektrumu, b) Lewis Bronsted bölgesi

Sentez asidi olarak hidroklorik asitin kullanıldığı numuneye kıyasla; sülfürik asit ile sentezlenmiş numunede; 470 cm^{-1} dalga sayısında $\delta(\text{Si-O-Si})$ bağ gerilmesinden kaynaklanan düşük şiddetli pik 480 cm^{-1} dalga sayısında ve 610 cm^{-1} dalga sayısında $\gamma_s(\text{Si-O-Si})$ simetrik gerilmesinden kaynaklanan bükülme 650 cm^{-1} dalga sayısında görülmüştür. 840 cm^{-1} dalga sayısında Si-O asimetrik gerilmesinden kaynaklanan orta şiddetli pik ve 1080 cm^{-1} dalga sayısında netçe gözlenebilen, silika bazlı numunelerin yapısal özelliklerinden kaynaklanan Si-O-Si gerginlik bölgesinde yer alan şiddetli pik bir kayma göstermemiştir. Fakat 1080 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen Si-O-Si gerginlik bölgesindeki pikin şiddeti ile ilgili bir farklılık söz konusudur. Bu farklılığın 1080 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin sağında ve solunda gözlenen sülfat gruplarının yapıya yüklenmesi sonucu, pik şiddetini etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Literatür ile kıyaslandığında 1080 cm^{-1} seviyesindeki şiddetli pikin Şekil 4.16a ve Şekil 4.17a 'dan farklılık göstermesi; Çizelge 4.6'da yer alan kükürt grubuna ait piklerden ($-\text{SO}_3\text{H}$, $\text{S}=\text{O}$, HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{S}=\text{S}$, S-O , Si-O-S

moleküler ve atomik bağ yapılarından) kaynaklandığı görülmüştür. Çizelge 4.5'te verilen ve silika içerikli numuneler için yapılan yorumlamalar H_2SO_4 -SBA-15 numunesi için de geçerlidir.

Lutidin adsorplanmış, sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda metal aktif bileşeni içeren, $\text{Fe-H}_2\text{SO}_4$ -SBA-15, $\text{Cr-H}_2\text{SO}_4$ -SBA-15 ve $\text{Fe-Cr-H}_2\text{SO}_4$ -SBA-15 numunelerinin oda koşullarındaki FT-IR spektrumları Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

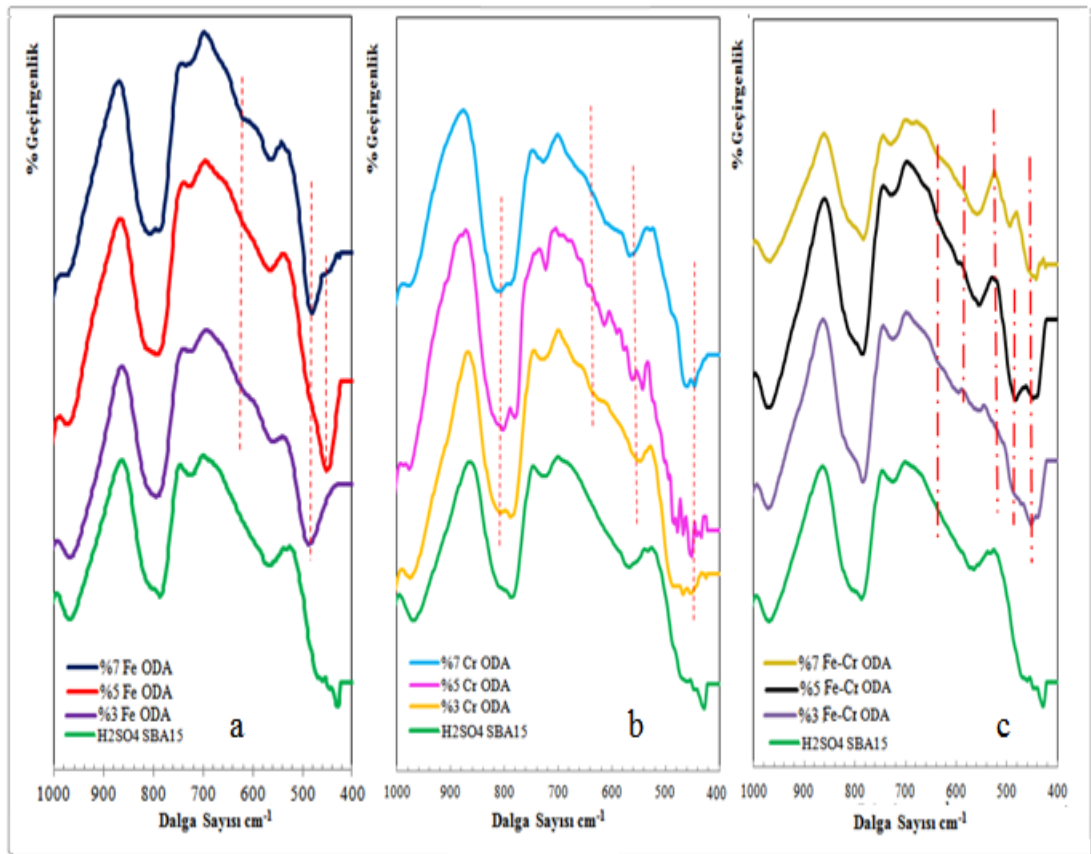


Şekil 4.19. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda metal aktif bileşeni içeren numunelerinin lutidin adsorpsiyonu ile oda koşullarındaki FT-IR spektrumları a) $\text{Fe-H}_2\text{SO}_4$ -SBA-15, b) $\text{Cr-H}_2\text{SO}_4$ -SBA-15 ve c) $\text{Fe-Cr-H}_2\text{SO}_4$ -SBA-15

Şekil 4.19'da tüm numunelerin oda koşullarında olması sebebiyle, (-OH) gerginlik bölgesinde ($3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$); yüzey suyundan, Si-OH gruplarının yarattığı gerilmeden ve olası ortam nemliliğinden kaynaklanan yayvan bir pik görülmektedir. 2900 cm^{-1} dalga sayısı seviyesinde yapıda karbon bağlarının yarattığı C-O, C-H vb.

gruplardan kaynaklanan bir bükülme mevcuttur. Ayrıca 840 cm^{-1} dalga sayısında Si-O asimetrik gerilmesinden kaynaklanan orta şiddetli pik görülmüştür. Silika yapıya ait piklerin $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SBAS-15}$ numunesi ile benzer dalga sayılarında gözlemlendiği belirlenmiştir.

Yapıya demir, krom ve bimetalik aktif bileşen yüklemesi yapılmış olması sebebiyle, gözlemlenmesi muhtemel Fe ve Cr gruplarından kaynaklanan pikler ve bunların görüldüğü dalga sayısı aralığı ($400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) Şekil 4.20’de ayrıntılı olarak açılmıştır.



Şekil 4.20. Sentez çözeltisinde değişen molar oranlarda metal aktif bileşeni içeren numunelerin lutidin adsorpsiyonu ile oda koşullarındaki FT-IR spektrumlarının metal grupları bölgesi a) Fe- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$, b)Cr- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$ ve c)Fe-Cr- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$

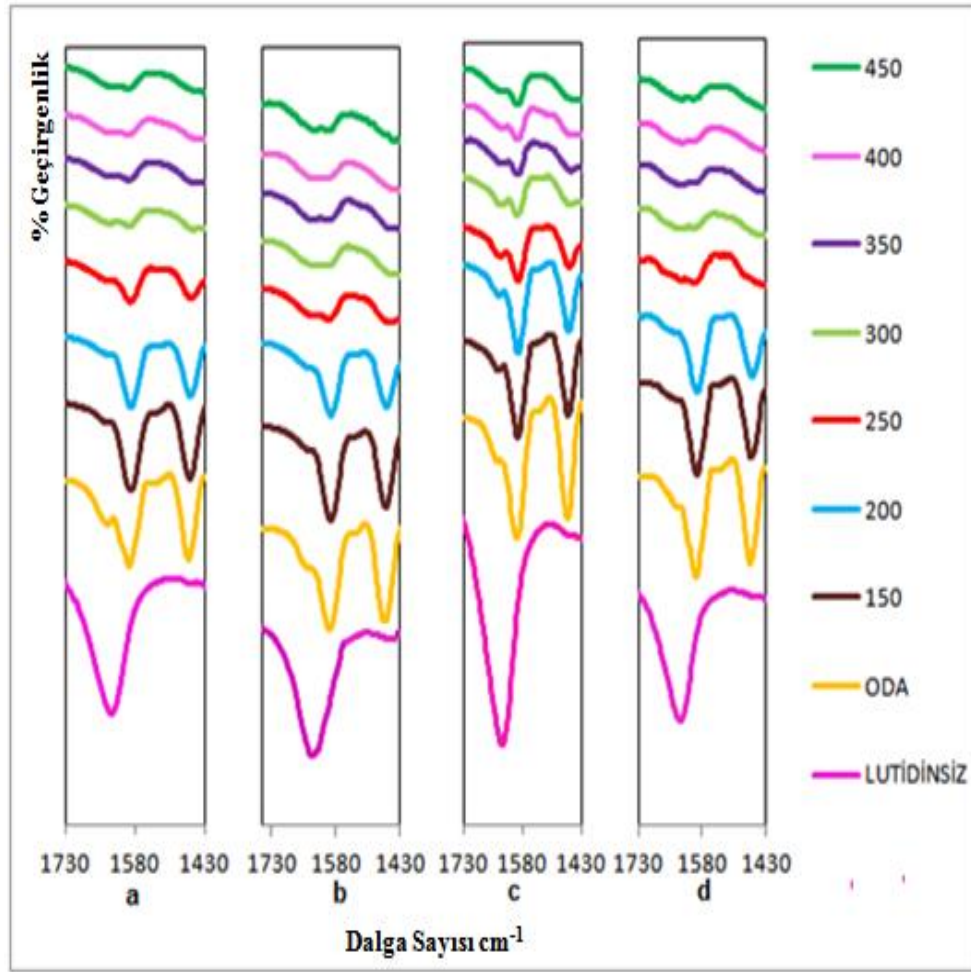
Sülfürik asitli sentezlenen tüm numunelerin rahatlıkla kıyasa tabii tutulabilmesi için, metal yüklemesi yapılmamış ve metal yüklemesi yapılmış numuneler Şekil 4.20’de

gösterilmiştir. Şekil 4.20a'da; H_2SO_4 -SBA-15 numunesine kıyasla $480\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlemlenen yeni bir pik söz konusudur. Bu pikin sentez çözeltisi içerisinde artan demir aktif metal bileşeni ile belirginleşmesi, mevcut pikin Fe yüklemesi ile ilişkili olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Çizelge 4.7'de yer alan Fe gruplarına ait pikler bölümünde bu pikin, δ -FeOOH (470 cm^{-1} dalga sayısı), $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (580 cm^{-1} dalga sayısı) ve Fe-O ($620\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı) gruplarından kaynaklanan pikler olduğunu söylemek mümkündür. 622 cm^{-1} dalga sayısında, tüm demir yüklemelerine ait FT-IR spektrumlarında, Fe-O bağlanmasından kaynaklanan bir bükülme görülmektedir. Ayrıca; sırası ile 487 , 455 ve 486 cm^{-1} dalga sayısında görünen orta şiddetli piklerin; δ -FeOOH (640 cm^{-1} dalga sayısı) ya da Fe-O ($460\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı) gerilmesinden kaynaklanan pikler olabileceği düşünülmüştür.

Şekil 4.20 b'de; H_2SO_4 -SBA-15 numunesine kıyasla 820 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen Si-O gerilmesinden kaynaklanan pik şiddetinin yanında yeni bir pik söz konusudur. 795 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen bu pikin; CrO_4^{2-} ($750\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında) gerilmelerinden ya da Cr-O ($300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında) gerilmelerinden kaynaklanacağı düşünülmüştür. $610\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen kırılma ve bükülmelerin ise $\text{Cr}_3\text{-O}$ ($640\text{-}664\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında) gerilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca $410\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, krom yüklemesi yapılmış numunelerde görülen kırılma ve bükülmelerin Cr-O ($400\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında), Cr-N ($450\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında) ve γ -Cr-O ($400\text{-}447\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında) gerilmelerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Krom aktif metal bileşeni yüklemesi yapılmış numunelerin FT-IR spektrumlarında, H_2SO_4 -SBA-15 numunesine kıyasla 813 cm^{-1} dalga sayısında yer alan pikin metal yüklemeleri ile şiddetinde bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum, $750\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında tanımlanan CrO_4^{2-} grubuna ait olan pikin yapıda görülmesi olarak açıklanmıştır. 615 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pikin ise; $500\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında tanımlanan Cr(III)-O ve Cr^{3+} bağlanmalarından kaynaklanan gruplara ait olabileceği düşünülmüştür. 464 , 453 ve 447 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen düşük şiddetli piklerin ise, 447 cm^{-1} dalga sayısında tanımlanan γ -Cr-O ve $400\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında tanımlanan Cr-O gerilmesinden kaynaklanan pikler olduğu düşünülmüştür.

Şekil 4.20 c’de ise; yapıda 795 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen ve CrO_4^{2-} gerilmelerinden kaynaklanan gerilmenin ortadan kalktığı görülmektedir. $\text{Cr-H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$ numunesinde daha netçe gözlenebilen $610\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki kırılma ve bükülmelerin $\text{Cr}_3\text{-O}$ gerilmesinden kaynaklandığı ve $\text{Fe-Cr-H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$ numunesinde de yine gözlenmiştir. Ayrıca $410\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, demir ve krom yüklemesi yapılmış numunelerde görülen kırılma ve bükülmelerin de yine $\text{Cr-H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$ numunesi ile benzer bir şekilde Cr-O , Cr-N ve $\gamma\text{-Cr-O}$ gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. $\text{Fe-H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$ numunelerinde, $480\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlemlenen ve Fe yüklemesi artıkça belirginleşen pikin, $\text{Fe-Cr-H}_2\text{SO}_4\text{-SBA-15}$ numunesinde de yine gözlemlenebilir olduğu ve Çizelge 4.7’de yer alan Fe gruplarına ait piklerden, $\delta\text{-FeOOH}$ (470 cm^{-1} dalga sayısı), $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (580 cm^{-1} dalga sayısı) ve Fe-O ($620\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı) gruplarından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Şekil 4.19’da oda koşullarında lutidin yüklemesi yapılmış tüm numunelerin lutidin prob molekülünü iyi absorplamasından kaynaklanan yüksek şiddetli piklere rastlanmıştır. Yapıyada yer alan Lewis, Bronsted ve Lewis+Bronsted asit sitelerinin belirlenebilmesi için; görüldükleri dalga sayısı aralığı ($1450\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) demir aktif bileşeni içeren çalışma için Şekil 4.21’de, krom aktif metal bileşeni içeren çalışma için Şekil 4.22’te, demir krom bimetallik çalışma için ise Şekil 4.23’te ayrıntılı olarak incelenmiştir.

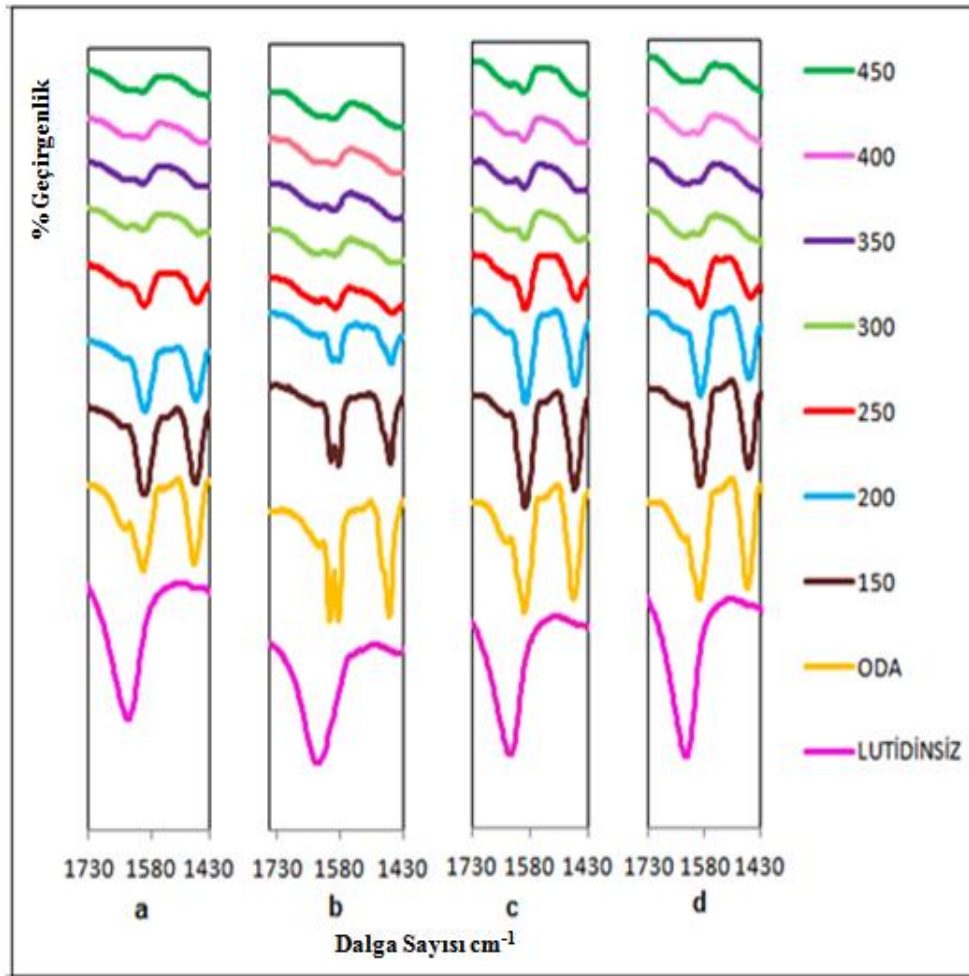


Şekil 4.21. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin Lewis Bronsted bölgesindeki FT-IR DRIFT spektrumları a) %0, b) %3Fe, c) %5Fe, d) %7 Fe

Lutidin yüklemesi yapılmayan koşullar için yapı içerisinde mevcut yüzey suyunun Lewis+Bronsted asit siteleri ile etkileşimi sonucu 1647 cm⁻¹ dalga sayısında keskin bir pik görülmektedir. -OH gruplarına ait bu pikin pik şiddetlerine bakıldığında %5Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin Lewis Bronsted asit siteleri ve ortam nemi etkileşiminin daha yüksek olduğu söylenebilir.

Sırasıyla 1470 ve 1600 cm⁻¹ dalga sayılarında görülen Lewis ve Bronsted bölgelerine ait dalga sayıları Şekil 4.21’de gösterilen tüm numuneler için aynı dalga sayısında görülmüş. Pik şiddetlerine bakıldığında %5Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin sahip olduğu asit sitelerinin sayısının diğer numunelere oranla daha yüksek olduğu

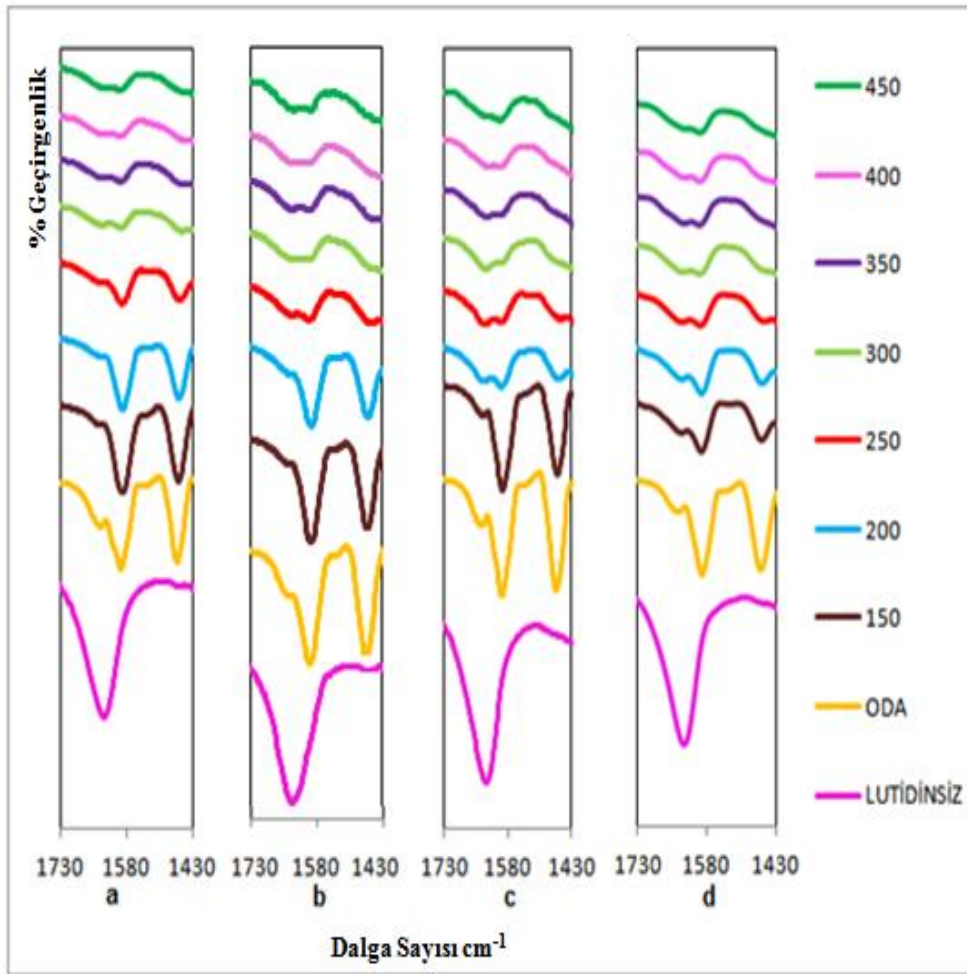
söylenbilir. Lutidin yüklemesi yapılan numunelerin 250°C ve daha yüksek sıcaklıklarda yapıdan desorplandığı görülmüştür. Lewis asit siteleri ile etkileşen prob molekülün kurduğu fiziksel adsorpsiyonun sıcaklıktan daha çok etkilendiği, Bronsted bölgeleri ile etkileşimin Lewis bölgelerine kıyasla daha kuvvetli yapıda olduğu söylenbilir.



Şekil 4.22. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin Lewis Bronsted bölgesindeki FT-IR DRIFT spektrumları a) %0, b) %3, c) %5, d) %7Cr

Lutidin yüklemesi yapılmayan koşullar için yapı içerisinde mevcut yüzey suyunun Lewis+Bronsted asit siteleri ile etkileşiminden kaynaklanan 1643 cm⁻¹ dalga sayısında keskin bir pik görülmektedir. Pik şiddetlerine bakıldığında %7Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin sahip olduğu Lewis+Bronsted asit sitelerinin ortam nemliliği

ile etkileşiminin daha yüksek olduğu söylenebilir. Sırasıyla 1473 ve 1600 cm^{-1} dalga sayısında görülen Lewis ve Bronsted bölgelerine ait pikler Şekil 4.22’de gösterilen tüm numuneler için aynı dalga sayısında görülmüştür. Pik şiddetlerine bakıldığında %5Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin sahip olduğu asit sitelerinin sayısının diğer numunelere oranla daha yüksek olduğu söylenebilir.



Şekil 4.23. Lutidin adsorpsiyonu yapılmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin Lewis Bronsted bölgesindeki FT-IR DRIFT spektrumları a)%0, b) %3Fe-Cr, c) %5Fe-Cr, d) %7Fe-Cr

Fe ve Cr aktif metal yüklemeleri yapılmış, lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş ölçümlerin yer aldığı Şekil 4.23’te lutidin yüklemesi yapılmayan koşullar için yapı içerisinde Lewis+Bronsted asit sitelerinin

yüzey suyu etkileşiminden kaynaklanan 1647 cm^{-1} dalga sayısında keskin bir pik görülmektedir. Pik şiddetlerine bakıldığında tüm numunelerin sahip olduğu Lewis+Bronsted asit sitelerinin aynı olduğu söylenebilir. Sırasıyla 1471 ve 1602 cm^{-1} dalga sayılarında görülen Lewis ve Bronsted bölgelerine ait pikler, tüm numuneler için aynı dalga sayısında görülmüştür. Pik şiddetlerine bakıldığında %3Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 ve %5Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin sahip olduğu asit sitelerinin sayısının diğer numunelere oranla daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

FT-IR çalışmaları ile öncelikli olarak Zhao ve arkadaşlarının [11] sentez reçetesinden yararlanılarak üretilen HCl-SBA-15 malzemesinin üzerine piridin prob molekülü adsorplanıp değişik sıcaklıklarda desorpsiyonunun yürütüldüğü FT-IR spektrumu çekilmiştir. Yüzey özellikleri ve yapıda mevcut fonksiyonel grupları literatür ile uyumlu sonuçlar vermiş fakat kullanılan piridin prob molekülü düşük sıcaklıklarda yapıdan desorplandığı için çalışma lutidin prob molekülünün kullanılması ile tekrarlanmıştır. Özellikle Bronsted asit siteleri ile kuvvetli etkileşimler kuran lutidin prob molekülü, metal aktif bileşenli FT-IR DRIFT spektrumlarında tercih edilmiştir. Metal aktif bileşeni içeren numunelerin tüm FT-IR DRIFT spektrumları Ek-4'te yer almaktadır.

Sentez asidinin değiştirilmesi ile yürütülen modifikasyon çalışmasının yapı üzerinde yaratacağı etkinin belirlenebilmesi için sentez mekanizmasına dahil olan sülfat ve kükürt gruplarının olası bağ yapıları ve bunların FT-IR spektrumlarında görülen piklerine ait dalga sayıları bulunmuştur. H₂SO₄-SBA-15 numunesinin FT-IR spektrumunda, HCl-SBA-15 numunesine göre temel silika yapıya ait olan pikin pik şiddetinde bir azalma görülmüştür. 1080 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen Si-O-Si gerilmesinden doğan bu temel pikin pik şiddetindeki düşüklük, literatürde belirlenen kükürt gruplarına ait piklerden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Özellikle %5'lik yüklemelere ait numunelerde Lewis-Bronsted bölgesi aralığında ($1450\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) gözlenen şiddetli piklerin şiddetinin daha yüksek olduğu ve bu numunelerin yapısındaki asiditenin diğer numunelere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Metal aktif bileşen yüklemelerinde yapılan ön araştırmada metal aktif bileşenlerin genellikle düşük dalga sayılarında karakteristik pikler sergilediği görülmüştür. M-H₂SO₄-SBA-15 numunelerine yapılan çoklu modifikasyonlar, numunelere ait FT-IR spektrum üzerinde gözlemlenebilmiştir. FT-IR çalışmalarında, metallerin yapıda farklı gruplar ile etkileşime geçtikleri görülmüştür. Yapılan FT-IR çalışmalarında, kullanılan metal aktif bileşen çeşitleri olan demir ve kromun farklı oksidasyon sayıları ile yapıda farklı bağlar kurmuş olabileceğine dair yapılan karakterizasyon çalışmasının XPS karakterizasyonu ile desteklenmesine ihtiyaç duyulmuştur.

4.4. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi

Sentezlenen numuneler arasında, gözenek özellikleri ve yüzey asitliği en iyi olan %5'lik yüklemelere ait M-H₂SO₄-SBA-15 numuneleri ve H₂SO₄-SBA-15 numunesinin yapısında yer alan yüzey fonksiyonel gruplarının ve metal aktif bileşenlerin yapı içerisinde kurdukları bağ yapılarının belirlenebilmesi için XPS karakterizasyon tekniğine başvurulmuştur.

Elde edilen sonuçlarda, ortam ve kalsinasyon işlemleri etkisi ile yapı içerisinde bulunan oksijen elementinin 1s ve 2s orbitalleri ile bağlanma enerjileri sırasıyla 978, 532 ve 28 eV kurduğu bağ yapılarına, ortamdan kaynaklanan karbon elementinin 1s orbitali ile 292 eV bağlanma enerjisinde kurduğu bağ yapılarına ve kalsinasyon gazı etkisi ile yapı içerisinde bulunan azot elementinin 1s orbitali ile 400 eV bağlanma enerjisi ile kurduğu bağ yapılarına rastlanmıştır. Sentez bileşenlerinden kaynaklanan silisyum elementleri ise 2s ve 2p orbitallerinde yer alan elektronlarını kullanarak sırasıyla 154 ve 103 eV bağlanma enerjisi ile yapıya bağlanmışlardır.

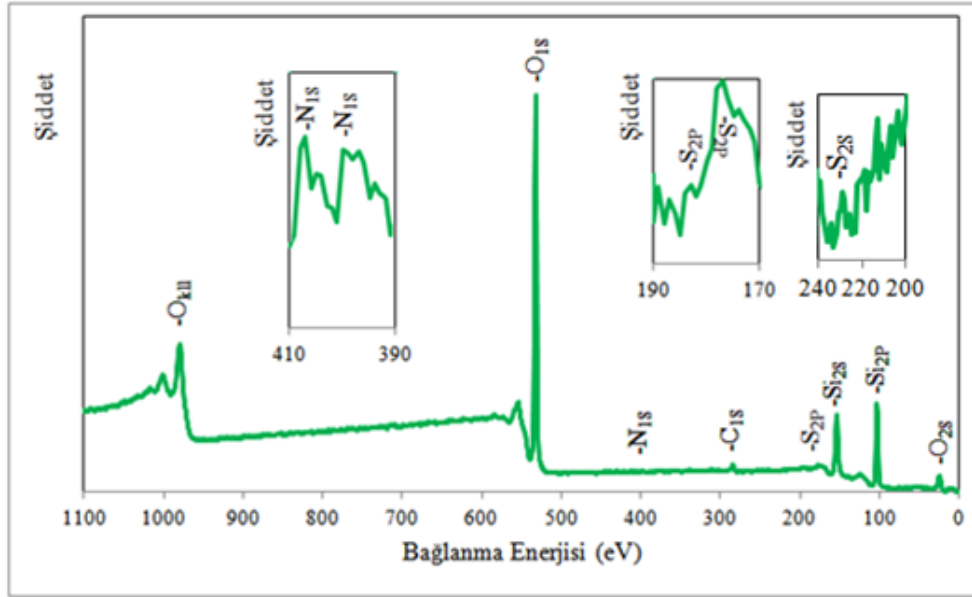
Sentez asidnini değiştirilmesi ve metal aktif bileşenlerinin sülfat tuzlarının kullanılması ile yapıya dahil olan kükürt elementinin ise, 2p orbitalinde yer alan elektronları ile 124 eV bağlanma enerjisinde pik verdiği görülmüştür.

XPS karakterizasyonu yapılan tüm numunelere ait ilgili bağlanma enerjilerinde pik veren oksijen, karbon, azot, silisyum ve kükürt elementlerinin atom ve moleküllerine ait bağlanma enerjileri, Çizelge 4.7’de yer almaktadır.

Çizelge 4.7. Oksijen, karbon, azot, silisyum ve kükürt elementlerinin bulunuş şekilleri, bağ orbitalleri ve bağlanma enerjileri [74]

	1s Orbitali	Bağ Enerjisi (eV)	2s Orbitali	Bağ Enerjisi (eV)	2p Orbitali	Bağ Enerjisi (eV)
Oksijen	SiO ₂ SiO ₂ /Si O ₂ /Si	532,1 532,3 532,0	NO/Si SiO _x /Si	29 25,7	-	-
Karbon	C CO ₂ CS ₂ SiC	284,8 291,9 287,0 283,4	-	-	-	-
Azot	Si ₃ N ₄ Si ₂ N ₂ O	398,5 397,9	-	-	-	-
Silisyum	-	-	SiO ₂	154,2	SiO _x /Si SiO ₂ O ₂ /Si	103,3 103,5 103,2
Kükürt	-	-	-	-	S S ₈	173,6 229,2 174,6 229,2

Sülfürik asitle sentezlenmiş ve aktif metal bileşeni yüklemesi yapılmayarak sadece tekli modifikasyon ile yüzey sülfolaması yapılmış H₂SO₄-SBA-15 numunesinin XPS çıktısı Şekil 4.24’te yer almaktadır.



Şekil 4.24. H₂SO₄SBA-15 numunesine ait XPS grafiği

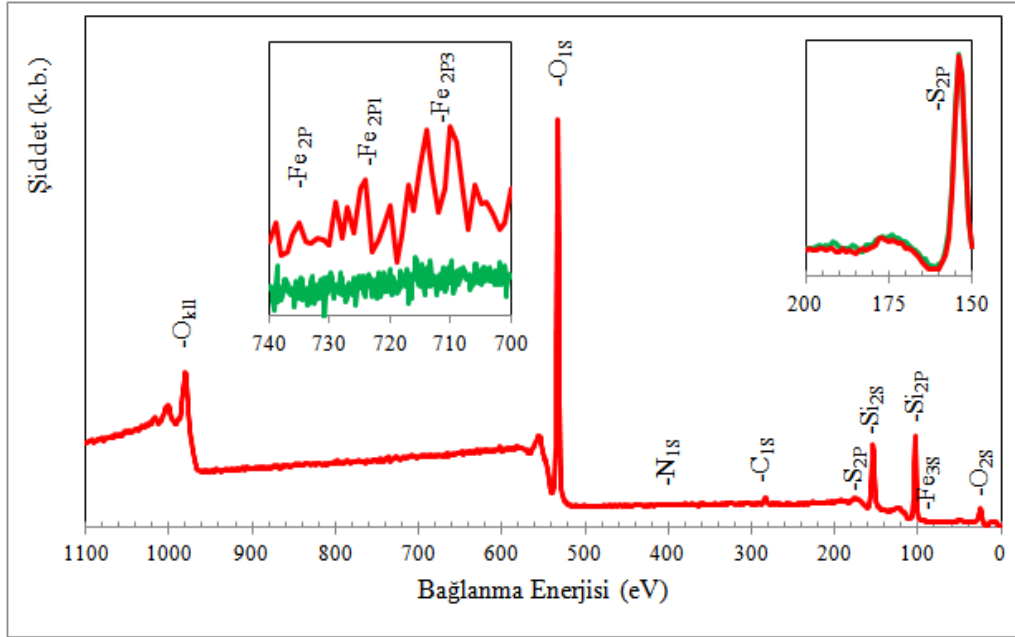
Şekil 4.24'e bakıldığında, 980 eV seviyesinde görülen pik yapı içerisinde yer alan oksijen atomuna ait 1s orbitalinde yer alan elektronun, X ışını etkisi ile k ve l kabukları arasında yaptığı etkileşimden kaynaklanan [75] bir pik görülmektedir. 532 eV bağlanma enerjisinde oksijen atomunun 1s orbitali ile kurabileceği bağ yapıları; SiO₂ molekülleri, silisyum yapı (destek malzemesi) üzerine bağlanan SiO₂ (SiO₂/Si) ve yine silisyum yapı üzerine bağlanan oksijen molekülünden (O₂/Si) kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Oksijen molekülünün 2s orbitali ile 26 eV bağlanma enerjisi seviyesinde sergilediği pik; silika destek yapı üzerine tutunan SiO_x ve da NO bağ yapılarının bir sonucudur. 1s orbitalinde bağ yapan azot elementinin, kalsinasyon basamağında yapıya dahil olarak silika destek yapı ile etkileşimi sonucu 400 eV bağlanma enerjisinde Si₃N₄ ve Si₂N₂O kararsız bileşiklerini oluşturabileceği düşünülmüştür. Karbon varlığının ise kalsinasyon sonrasındaki koklaşmadan ve ortamda bulunan ve/veya yüzeye tutunan karbondioksitin 284.4 eV bağ enerjisinde kurmuş olabileceği saf karbon, CO₂, CS₂, ve SiC bağ yapıları ile katalizör içerisinde yer aldığı düşünülmektedir. Silika destek yapının temeli olan silisyum atomunun 2s ve 2p orbitalleri ile yapmış olduğu bağ yapılarının ise; 154,4 eV bağ enerjisinde görünen SiO₂ ve 103 eV bağ enerjisine sahip olan yüzeye tutunmuş SiO_x ve O₂ kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Yapı içerisinde 2p orbitali ile kurduğu bağlar ile yer alan kükürt elementi ise 174 eV bağ enerjisi seviyesine yakın gruplar olan; saf kükürt, S₈ yapılar ile destek malzemesi üzerine tutunmuş olabileceği düşünülmektedir. Aynı bağ kuvvetlerinin 228 eV bağlanma enerjisinde ısıma yaptıkları tespit edilmiştir.

Sentez asidi sülfürik asit ile değiştirilen ve içerisine %5 molar oranda demir aktif bileşeni hidrotermal olarak yüklenmiş numuneye ait XPS çıktısı Şekil 4.25'te görülmektedir. Demir aktif bileşenin yapıya dahil edilmesi ile; 700-740 eV bağ enerjisi aralığında yer alabilecek 2p ve 3s orbitalleri ile yapmış olabileceği olası bağlanma yapıları Çizelge 4.8'de yer almaktadır.

Çizelge 4.8. Demir elementinin bulunuş şekilleri, bağ orbitalleri ve bağlanma enerjileri [74]

Bulunuş Şekilleri	Bağ Orbitalleri	Bağlanma Enerjileri (eV)
Fe ₃ O ₄	2p _{1/2}	703,5
Fe ₂ O ₃	2p _{1/2}	704
FeS	2p _{3/2}	717,3
FeO	2p _{3/2}	719,6
FeS ₂	2p _{3/2}	718,6
FeS ₂	3s	99,1



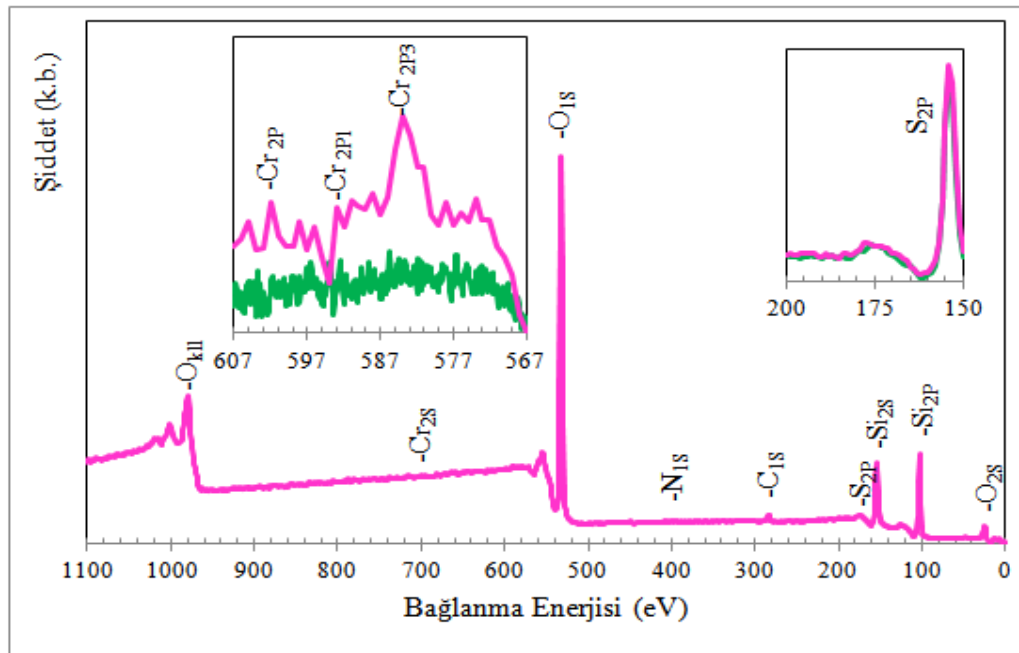
Şekil 4.25. %5-Fe-H₂SO₄SBA-15 numunesine ait XPS grafiği
(---%5-Fe-H₂SO₄SBA-15, ---- H₂SO₄SBA-15 numunesi)

Yapıda yer alan kükürt, azot, silika, oksijen ve karbon elementlerinin gösterdiği genel davranışın H₂SO₄-SBA-15 numunesi ile hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.25'te, demir aktif bileşeninin yapıya 98 eV seviyesinde 3s orbitalini kullanarak yapmış olduğu bağ yaklaşık aynı bağlanma enerjisinde yer alan FeS bileşiği ile örtüşmektedir. Bu durum yüklenen aktif metalin sülfat tuzlu kaynaklarının kullanılması ve sentez asidinin değiştirilmesi ile yapılan çoklu modifikasyonlarda sülfat ve sülfid gruplarının yapıya dahil edildiği hatta aktif metal bileşeninin bu gruplarla bağ yaparak da yapıda yer aldığı anlamını taşımaktadır. Demir aktif bileşeninin yapıda 2p orbitali ile bağlanmış olduğu bölge H₂SO₄-SBA-15 destek yapı ile kıyaslandığında, demir aktif bileşenini, yapı içerisinde 2p_{1/2} bağ orbitallerini kullanarak, 701 eV bağlanma enerjisinde Fe₃O₄ ve Fe₂O₃ gruplarından, 2p_{3/2} bağ orbitallerini kullanarak, 718 eV bağlanma enerjisinde ise FeSi, FeO ve FeS₂ gruplarından kaynaklanabilecek pikler verildiği belirlenmiştir. Tespit edilen gruplar içerisinde, demir aktif bileşeninin yapıda +2 , +3 ve +4 değerlikte bulunabileceği belirlenmiştir. Kullanılan demir aktif metal bileşeni her ne kadar yapı içerisinde 2p orbitali ile bağ yaparak bulunsun da 737,4 eV bağlanma enerjisine karşılık gelen olası bileşikler yorumlanamamıştır.

Sentez asidi sülfürik asit ile değiştirilen ve içerisine %5 molar oranda krom aktif bileşeni hidrotermal olarak yüklenmiş numuneye ait XPS çıktısı Şekil 4.26’da görülmektedir. Krom aktif metal bileşeninin yapıya yüklenmesi ile; 567-607 eV bağ enerjisi aralığında 2s ve 2p orbitalleri ile yapmış olabileceği olası bağ yapıları Çizelge 4.9’da yer almaktadır.

Çizelge 4.9. Krom elementinin bulunuş şekilleri, bağ orbitalleri ve bağlanma enerjileri [74]

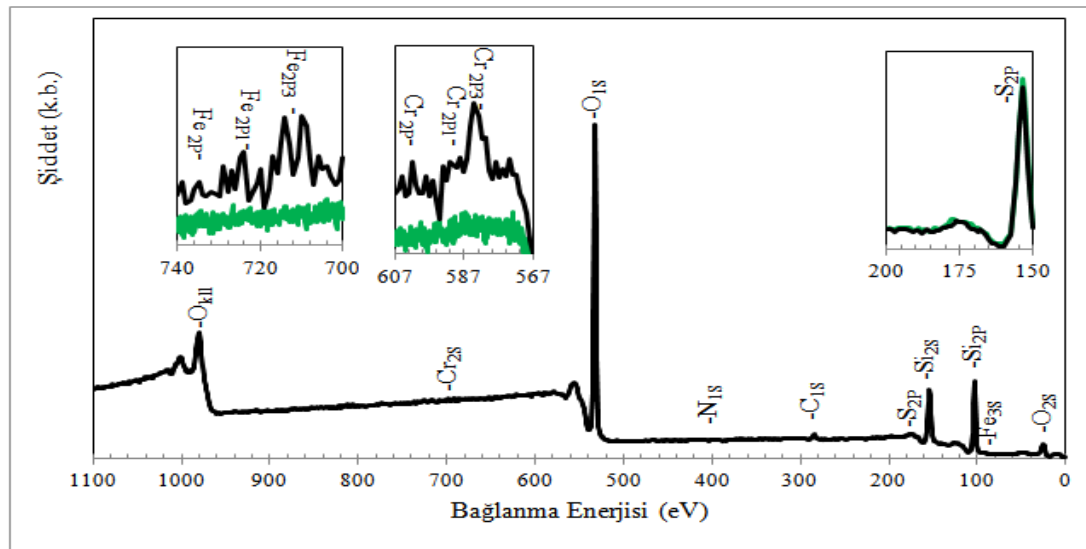
Bulunuş Şekilleri	Bağ Orbitalleri	Bağlanma Enerjileri (eV)
Cr	2s	696.1
Cr ₂ O ₃	2s	699.3
Cr ₂ O ₃	2p _{1/2}	586.9
Cr ₂ S ₃	2p _{1/2}	585.2
CrO ₃	2p _{3/2}	579.7
Cr ₂ S ₃	2p _{3/2}	575.4



Şekil 4.26. %5-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesine ait XPS grafiği
(---%5-Cr-H₂SO₄SBA-15, ---- H₂SO₄SBA-15 numunesi)

Şekil 4.26'da, yapı içerisinde yer alan kükürt elementlerinin gösterdiği pikin H_2SO_4 -SBA-15 numunesinden biraz daha şiddetli olduğu belirlenmiştir. Diğer elementler için gözlemlenen davranış H_2SO_4 -SBA-15 destek yapı ile hemen hemen aynıdır. Krom aktif bileşenin yapıda 2s orbitali ile 700 eV bağlanan enerjisinde görülen pikin, serbest krom elementinden ya da Cr_2O_3 bağ yapısından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Krom aktif metal bileşenin 567-607 eV bağ enerjisi aralığında yer alan ve $2p_{1/2}$, $2p$ ve $2p_{3/2}$ orbitallerine ait pikler H_2SO_4 -SBA-15 destek yapı ile kıyaslandığında, yaklaşık 579 eV bağlanma enerjisi seviyesinde $2p_{3/2}$ orbitali ile kurulan olası CrO_3 , 587 eV seviyesinde $2p_{1/2}$ orbitali ile kurulan olası Cr_2O_3 ve Cr_2S_3 bağ yapıları ile yer aldığı düşünülmüştür. Tespit edilen gruplar içerisinde, krom aktif bileşenin yapıda +2 ve +3 değerlikte bulunabileceği belirlenmiştir. Kullanılan krom aktif metal bileşeni her ne kadar yapı içerisinde 2p orbitali ile bağ yaparak bulunsa da, 2p orbitaline karşılık gelen yaklaşık 600 eV bağlanma enerjisinde olası bileşikler yorumlanamamıştır.

Sentez asidi sülfürik asit ile değiştirilen ve içerisine %5 molar oranda demir ve krom aktif bileşeni hidrotermal olarak yüklenmiş numuneye ait XPS çıktısı Şekil 4.27'de görülmektedir.



Şekil 4.27. %5-Fe-Cr- H_2SO_4 -SBA-15 numunesine ait XPS grafiği
(-----%5-Fe-Cr- H_2SO_4 SBA-15, ----- H_2SO_4 SBA-15 numunesi)

Metal yüklemesi yapılan numuneler için elementlerde yapı içerisinde yer alan kükürt elementlerinin gösterdiği davranışın H_2SO_4 -SBA-15 numunesi ile benzer olması, kükürt gruplarının çoğunlukla sentez asidi değişimi ile yapıya ilave olduğu anlamını taşımaktadır. Demir ve krom gruplarının yorumlanmasında, yalnızca demir aktif metal bileşeni ve yalnızca krom aktif metal bileşeni içeren numunelerde gözlenen ve Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da yer alan grupların hepsi gözlenmiştir. Bimetalik çalışmada ilaveten 710 eV bağlanma enerjisinde demir ve krom aktif metal bileşeninin $2p_{3/2}$ orbitali ile $FeCr_2O_4$ bağ yapısında da bulunabileceği tespit edilmiştir. Bimetalik çalışma ile destek yapı kıyaslandığında; demir ve krom aktif metal bileşenlerinin yapıda sergilediği piklerin %5 $Fe-H_2SO_4$ SBA-15 ve %5 $Cr-H_2SO_4$ SBA-15 numuneleri ile yaklaşık aynı şiddete sahip olduğu görülmüştür. Demir aktif bileşeninin yapı içerisinde +2 , +3 ve +4 değerliklerde, krom aktif bileşeninin ise +2 ve +3 değerlikte bulunabileceği belirlenmiştir.

Yapılan XPS karakterizasyon tekniği ile XRD karakterizasyonunun 2θ değeri 10° ila 90° arasında yapılan ölçümlerinde, amorf duvarlar neticesinde görünmeyen metal gruplarının bağlanma şekilleri tespit edilmiştir. FT-IR karakterizasyonunda Si-O-Si bandı ile çakışan ve tespit edilmesi güçlenen sülfat gruplarına ait bileşiklerin tespiti ve yapı içerisinde kükürt elementinin yapmış olduğu moleküler bağlar da yine XPS karakterizasyonu kullanılarak bulunmuştur. X ışını fotoelektron spektroskopisi yöntemi kullanılarak, sentezlenen katalizörlerde metal gruplarının, FT-IR çalışmalarında da tespit edilen oksit formlarının yanı sıra sülfür formlarında da bağlandığı görülmüştür.

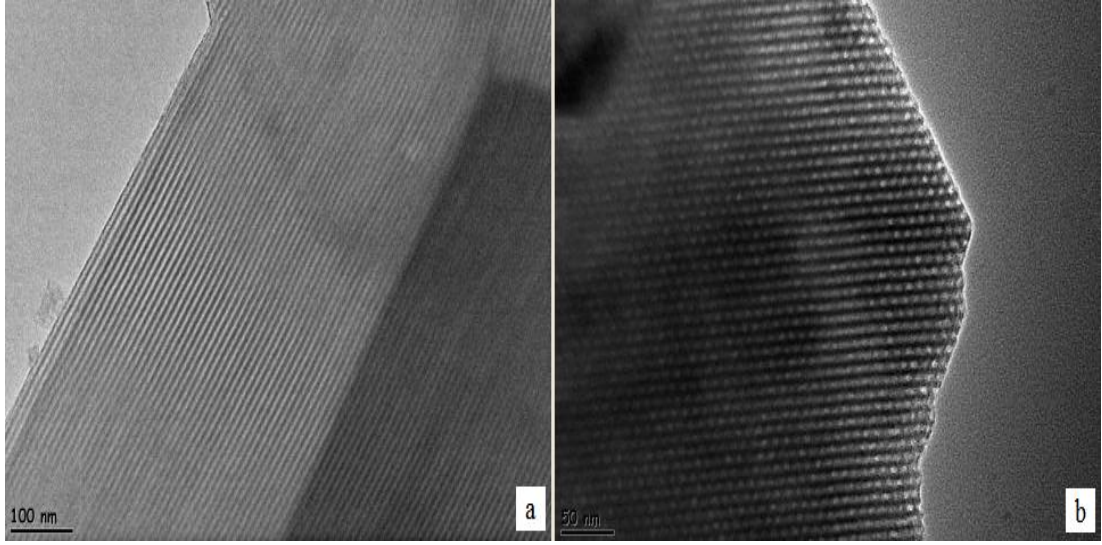
4.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu - Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX) karakterizasyonlarının birlikte kullanıldığı bu teknik ile gözenek özellikleri ve yüzey asitliği en iyi olan %5’lik yüklemelere ait M- H_2SO_4 -SBA-15 numunelerinin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri, Li ve arkadaşlarının [24] yapmış olduğu çalışmaya benzer bir şekilde gözenek eksenine dik ve gözenek eksenine paralel olarak çekilmiştir. Aynı numune için görüntüleme esnasında gözlenen koyu renkli

bölgelerde yapılan EDX analizi ile yapı içerisinde yer alan silisyum, oksijen, krom, demir ve kükürt elementlerinin 100 g numune içindeki kütleli dağılımları belirlenmiştir. Elde edilen kütlece yüzdelik elementel dağılım, numunelerin moleküler ağırlıkları kullanılarak molar oranlara dönüştürülmüştür. TEM/EDX analizi ile elde edilen ölçümlere ilişkin hesaplamalar EK-4'te yer almaktadır.

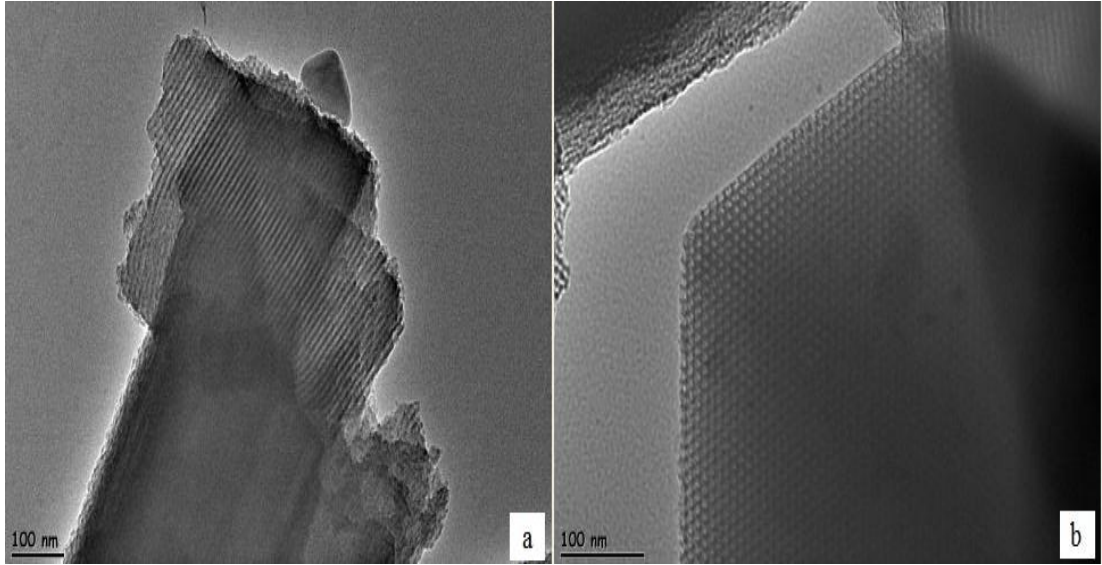
%5Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri Şekil 4.28'de , %5Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri Şekil 4.29'da ve %5Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri ise, Şekil 4.30'da yer almaktadır.

TEM/EDX karakterizasyonu yapılan tüm numunelerin gözenek eksenine dik ve gözenek eksenine paralel olarak alınan görüntülerinde, düzenli gözenek dizilimi ve hekzagonal gözenek yapısı net bir biçimde görülmektedir. Görüntülerde yer alan koyu renkli bölgelerin, üst üste gelen gözeneklerin görüntülenmesindeki güçlükten kaynaklandığı düşünülmüştür. Tek boyutlu görüntüleme işlemi ile yapı içerisinde yer alan bükümlülükten kaynaklanan bir şekilde, hem gözenek eksenine dik yönde hem de gözenek eksenine paralel yönde görüntülemeler yapılabilmektedir. Sıralı gözenekler yer yer bükülmeler göstererek hekzagonal yapıların görüntülenebilmesini sağlamıştır.



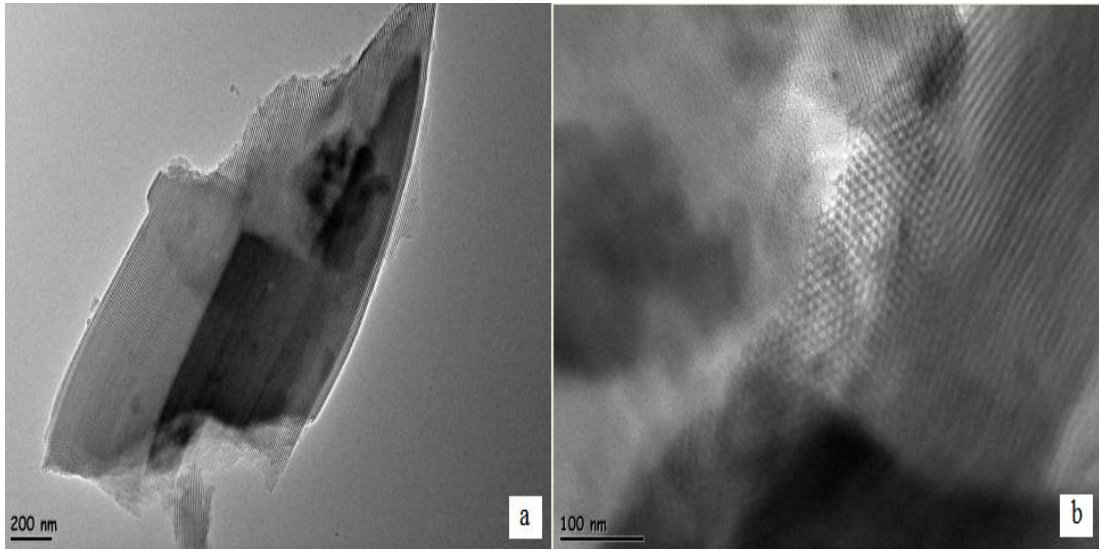
Şekil 4.28. %5Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin TEM görüntüsü a) gözenek eksenine paralel yönde, b) gözenek eksenine dik yönde

TEM karakterizasyonu ile %5Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin; 6,25 nm gözenek boyutuna ve 4,1nm duvar kalınlığına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değerler azot adsorpsiyon/desorpsiyon karakterizasyonu ile %5Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesi için belirlenen 6 nm gözenek boyutu ve XRD karakterizasyonu ile belirlenen 5.25 nm gözenek duvar kalınlığı ile uyumludur.



Şekil 4.29. %5Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin TEM görüntüsü a) gözenek eksenine paralel yönde, b) gözenek eksenine dik yönde

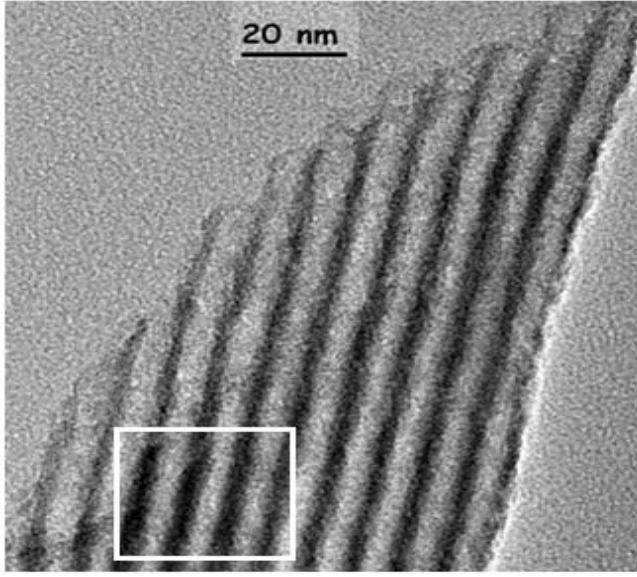
TEM karakterizasyonu ile %5Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin; 7 nm gözenek boyutuna ve 5 nm duvar kalınlığına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değerler azot adsorpsiyon/desorpsiyon karakterizasyonu ile %5Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesi için belirlenen 6,5 nm gözenek boyutu ve XRD karakterizasyonu ile belirlenen 4,9 nm gözenek duvar kalınlığı ile uyumludur.



Şekil 4.30. %5Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin TEM görüntüsü a) gözenek eksenine paralel yönde, b) gözenek eksenine dik yönde

TEM karakterizasyonu ile %5Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin; 6,6 nm gözenek boyutuna ve 5 nm duvar kalınlığına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değerler azot adsorpsiyon/desorpsiyon karakterizasyonu ile %5Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesi için belirlenen 6 nm gözenek boyutu ve XRD karakterizasyonu ile belirlenen 5,3 nm gözenek duvar kalınlığı ile uyumludur.

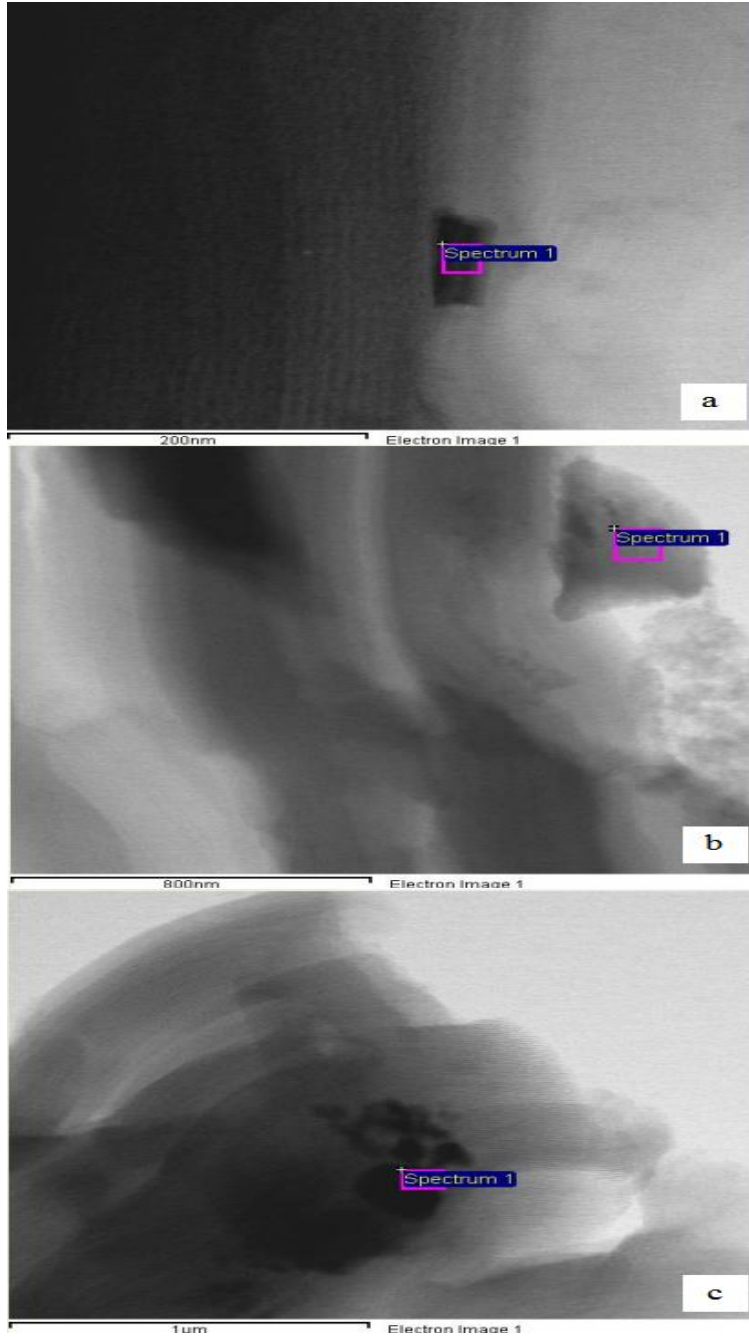
%5Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri ise, Şekil 4.31’de yer almaktadır.



Şekil 4.31. %5Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin gözenek eksenine dik yönde başka bir TEM görüntüsü

%5Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 başka bir TEM görüntüsünde, gözenek boşlukları içerisindeki karanlık bölgeler metal grupları olarak yorumlanmıştır. Bu durum, bimetallik çalışma ile elde edilen sonuçlarda metalin mezo gözenek boşlukları içerisinde bölgesel olarak ya da silika duvarlar içerisindeki mikro gözeneklere yer yer yerleşmiş olabileceğinin göstermektedir.

Numunelerin EDX analizleri, metal aktif bileşenlerinin net bir biçimde gözlemlendiği görüntülemeler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu görüntülemeler Şekil 4.33'te yer almaktadır.



Şekil 4.32. Numunelerin EDX analizlerinin gerçekleştirildiği TEM görüntüleri a) %5 Fe, b) %5 Cr, c) %5 Fe-Cr

Numunelere ait TEM görüntülerinde (Şekil 4.29 - Şekil 4.31) aktif metal bileşenlerinin gözenek içine yer yer ince bir tabaka halinde yerleştiği görülmüştür. Numunelerin farklı bölgelerinden alınan görüntülerin yer aldığı Şekil 4.32’de koyu siyah bölgeler metal aktif bileşenlerin yer aldığı bölgeler olarak tanımlanmıştır. Çizelge 4.10’da, numuneler için sentez esnasında yapıya yüklenen

metal aktif bileşenleri ve TEM/EDX karakterizasyonu ile hesaplanan metal/silisyum molar oranlar görülmektedir. Hesaplamalara ilişkin ayrıntılar EK-5’te yer almaktadır.

Çizelge 4.10. Sentez çözeltisindeki ve sentezlenen numunelerdeki (TEM/EDX analizi ile belirlenen) metal/silisyum mol oranları

Numune	Sentez Çözeltisindeki Metal/Silisyum Molar Oranları			Katı Numunedeki Metal/Silisyum Molar Oranları		
	Fe/Si	Cr/Si	M/Si	Fe/Si	Cr/Si	M/Si
Fe- H ₂ SO ₄ -SBA-15	0,05	-	0,05	0,00236	-	0,0023
Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	-	0,05	0,05		0,00017	0,00017
Fe-Cr-H ₂ SO ₄ -SBA-15	0,025	0,025	0,05	0,038	0,00095	0,0039

%5-Fe-H₂SO₄-SBA-15 olarak adlandırılan numunesinin yüzey görüntülemesi ile elde edilen sonuçlarda, demir/silisyum molar oranı 0,00236 olarak hesaplanmıştır. Sentez çözeltisi içerisinde 0,05 Fe/Si molar oranında yapıya yüklenen aktif bileşenin; sentez aşamasındaki süzme işlemi ile yapıdan uzaklaşmış olabileceği ya da hidrotermal sentez yönteminin bir dezavantajı olarak yapı içerisine gömülmüş olabileceği düşünülmüştür. Yapı içerisinde 0,00236 Fe/Si molar oranında belirlenen demir aktif metal bileşenini, görüntüleme bölgesine dik olan düzlemde yüzeyde yer alan aktif metal bileşeni olduğu düşünülmüştür. Aynı numune için yapılan bir diğer görüntülemelerde, EDX analizi sonucu elde edilen Fe/Si molar oranı 0,122 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç karşısında senteze ilişkin notlar gözden geçirilerek yüklemede bir yanlışlığın yapılmadığı tekrar netleştirilmiştir. Elde edilen ikinci sonucun mevcut Fe/Si molar oranından daha yüksek olması, karakterizasyon işlemi esnasında gerçekleşen muhtemel ölçüm hataları olarak yorumlanmıştır.

Yalnızca krom aktif metal bileşeni yüklemesi yapılan ve %5-Cr-H₂SO₄-SBA-15 olarak adlandırılan numunenin yüzey görüntülemesi ile elde edilen sonuçlarda

krom/silisyum molar oranı 0,00017 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin sentez çözeltisindeki yükleme ile örtüşmemesi; aktif bileşenin, sentez aşamasındaki süzme işlemi ile yapıdan uzaklaşmış olabileceği ya da hidrotermal sentez yönteminin bir dezavantajı olarak yapı içerisine gömülmüş olabileceğinden kaynaklanabilmektedir. Aynı numune için tıpkı Şekil 4.37’de yer alan görüntüler gibi yapı içerisinde koyu siyah bölgelerin olduğu diğer 2 görüntülemeye, krom aktif bileşeni gözlemlenememiştir. Bu durum, karakterizasyon esnasında gerçekleşen muhtemel ölçüm hataları olarak yorumlanmıştır.

Demir ve krom aktif metal bileşiklerini, birlikte eşit molar oranlarda içeren %5-Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinde; sentez çözeltisinde teorik olarak 0,025 Fe/Si molar oranında yer alan demir aktif bileşenin TEM/EDX analizi ile 0,038 Fe/Si molar oranında yer aldığı görülmüştür. Çalışmaya ait sentez reçetesi gözden geçirildiğinde, yapıya yüklenen demir aktif bileşenin 0,025 molar oranına uygun hesaplama ile yapıya yüklendiği tekrar netleştirilmiştir. TEM/EDX analizi ile belirlenen bu sonucun teorik hesaplama fazla çıkmasının sebebinin, aktif bileşenin yapı içerisinde homojen bir dağılım göstermemesi ya da karakterizasyon esnasında gerçekleşen muhtemel ölçüm hatalarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Görüntüleme bölgesine dik olan düzlem yüzeyin yer alan krom aktif metal bileşenin silisyuma göre molar oranı 0,000949 olarak belirlenmiştir. Bu durumun; hidrotermal yöntemin bir dezavantajı olarak aktif metal bileşenin silika yapı içerisine hapsolmasından ya da sol-jel prosesine ait süzme işlemi esnasında yapıdan uzaklaşmış olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bimetalik çalışma, tek metal yüklemeli çalışmalar ile kıyaslandığında özellikle krom aktif bileşenin yüklenme başarısının arttığı gözlenmiştir. Bimetalik çalışmalarda daha yüksek yükleme başarılarının elde edildiği bu durum, literatürde yapılmış çalışmalardan Zhang ve arkadaşlarının [36] yapmış olduğu çalışma ile uyumluluk göstermiştir.

Yapılan TEM/EDX karakterizasyonu ile aktif metal bileşeni yüklemesinin düzenli gözenek dizilimini ve hekzagonal dizilimi bozmadığı ve XRD karakterizasyon yöntemi ile uyumlu sonuçlar verdiği net bir biçimde belirlemişken, metal aktif bileşenin yapı yüzeyindeki ölçümlerinde bir netlik elde edilememiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; SBA-15 destek yapısı ile hazırlanan heterojen katı katalizörlerin sentezi sırasında kullanılacak metal aktif bileşenleri, düşük karbon zincirli organik bileşiklerinin reaksiyon uygulamalarında katalitik aktivite gösteren demir ve krom olarak seçilmiştir. Yapıya metal aktif bileşen yükleme işleminin, sentez çözeltisi içerisindeki $n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ molar oranının %10'un altında tutularak hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Metal yüklemesinin yanı sıra sentez asidinin değiştirilmesi ve metal kaynağının sülfat grupları içeren tuzlarının kullanılması ile sülfat ve sülfid gruplarının mekanizmaya dahil olması ve yapı içerisinde yer alan fonksiyonel grupların sayısının artırılması sağlanmıştır.

X-ışını kırınım desenleri

Silika yapının karakteristik piklerinin belirlenebilmesi için Bragg açısı $0,5^{\circ} < 2\theta < 10^{\circ}$ aralığında yapılan ölçümlerde, sentez asidinin değiştirilmesi ile d_{100} düzlemine ait pik şiddetlerinde bir değişimin olmadığı görülmüştür. Bu durum, sentez asidinin değiştirilmesinin düzenli gözenek dizilimini bozmadığı anlamını taşımaktadır. M- H_2SO_4 -SBA-15 numunelerinde ise, düşük Bragg açılarında yapılan ölçümlerde, artan metal yüklemesi ile d_{100} düzlemine ait pik şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum ise, metal yüklemesinin yapının düzenli gözenek dizilimini olumlu yönde etkilediği anlamını taşımaktadır. Sıklıkla silika matris içerisine yerleşen metal aktif bileşenlerinin yapıda bulunuş şekillerinin incelenebilmesi için yüksek Bragg açılarında ($10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$) yapılan ölçümlerde, metal aktif bileşen net bir şekilde gözlemlenememiştir.

Sentezlenen numunelerin X-ışını kırınım desenlerinden ve azot adsorpsiyon desorpsiyon karakterizasyonu ile hesaplanan gözenek boyutundan yararlanarak, HCl-SBA-15 numunesine ait gözenek duvar kalınlığı 4.93 olarak hesaplanırken, H_2SO_4 -SBA-15 numunesine ait gözenek duvar kalınlığı 5.61 nm olarak bulunmuştur. Fakat

sentez çözeltisinde metal/silisyum molar oranının artması ile gözenek duvar kalınlığında 4.06 nm değerine kadar bir azalma meydana gelmiştir. H₂SO₄-SBA-15 numunesinin gözenek duvar kalınlığının HCl-SBA-15 numunesine kıyasla daha yüksek olması, misel oluşum mekanizmasında yüzey aktif madde içerisindeki hidrofobik kısımların sentez asitinden gelen H⁺ iyonları ile yapmış olduğu etkileşimin sabit kalması fakat, sentez asitinin değişimi ile yapıya Cl⁻ iyonları yerine dahil olan SO₄²⁻ iyonlarının silika kaynağı (I⁺) ile yapmış olduğu etkileşimin artması sonucu duvar kalınlığının artırması ile açıklanabilir. Metal kaynaklarının sülfat tuzlu bileşiklerinin kullanılması ile yapıda çoklu sülfolama modifikasyonu yapılmış M-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinde, oluşum mekanizması içerisinde yer alan SO₄²⁻ iyonlarının daha da artması sonucu, HCl-SBA-15 numunesinden daha fazla fakat H₂SO₄-SBA-15 numunelerinden daha az gözenek duvar kalınlığına sahip olmasına neden olmuştur. Tüm numuneler içerisinde en yüksek gözenek duvar kalınlığı, sentez asidinin değiştirilmesi ile elde edilen H₂SO₄-SBA-15 (5.61 nm) numunesine aittir. Metal aktif bileşeni içeren M-H₂SO₄-SBA-15 numuneleri arasından en yüksek gözenek duvar kalınlığına sahip numune ise; %5 Fe-Cr -H₂SO₄-SBA-15 (5,31nm) olarak belirlenmiştir.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon

Sentezlenen tüm numunelerin adsorpsiyon izotermi Tip 4 adsorpsiyon izotermine uygundur. Desorpsiyon esnasında meydana gelen histerisis açıklıkları beklenildiği biçimde, Tip 1 histerisisi şeklindedir. Adsorpsiyon izotermine bakıldığında; mikro gözenekler de içeren mezo gözenekli, silindirik gözenek şekline uygun bir malzeme olduğu anlaşılmaktadır. Sentezlenen tüm numunelerin histerisis açıklıklarının hidroklorik asit ile sentezlenmiş ve HCl-SBA-15 olarak adlandırılan numune ile benzer olması sentez asidinin değiştirilmesinin yapıda gözenek yapısı ve şekline ait bir deformasyonun olmadığını göstermiştir.

Değişik sentez asitleri kullanılarak sentezlenen numunelerin adsorplayabildikleri toplam gaz hacmi değeri yaklaşık aynıken, H₂SO₄-SBA-15 numunesine ait mikro gözeneklilik hacmi 0,153 cm³/g, HCl-SBA-15 malzemesinin mikro gözenek hacmi

değeri ise $0,068 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Sentez asidinin değiştirilmesi ile yapılan modifikasyonun yapı içerisindeki mikro gözenek hacminde ciddi bir artış sağladığı görülmektedir. Sentezlenen tüm numuneleri arasında en yüksek mikro gözenek hacmine sahip olan numune $0,208 \text{ cm}^3/\text{g}$ ile %7-Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesidir. Yüzey modifikasyonları yapılmış numuneler içerisinde homojen olarak mezo gözenek boyutlarında gözenek içeren numunenin ise; oldukça az sayıda mikro gözeneklilik hacmi içeren %3-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesi olduğu görülmektedir. Diğer numunelerde ise %10-15 değişen oranlarda mikro gözeneklilik olduğu belirlenmiştir. Yapılan tekli ve/ya çoklu modifikasyonlar, yapı içerisinde yer alan mikro gözenekliliği ve mikro gözeneklilik yüzdesini artırmıştır. Sentez asidinin değiştirilmesi yapı içerisindeki mikro gözeneklilik oranını büyük bir oranda artırırken, malzeme içerisine hidrotermal yöntem ile yüklenen metal aktif bileşen ilavesinin bu oranı biraz düşürdüğü fakat HCl-SBA-15 numunesine kıyasla yüksek mikro gözenek üstünlüğünü koruduğu görülmüştür.

En yüksek mikro gözenek hacmi %7-Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinde elde edilmiştir. Aynı numuneye ait gözenek boyut dağılımında ise malzemenin mikro ve mezo boyutta yer alan gözeneklerinin neredeyse eşit hacimlere sahip olduklarını görülmüştür. Bu durum, yapıda yer alan mezo boyuttaki gözeneklerin sayısının mikro boyuttaki gözeneklere göre daha az olduğu anlamına gelmektedir. Sentezlenen tüm numunelerin, yüksek oranda mezo gözenekli fakat içerisinde mikro gözenekler de bulunduran yapılar olduğu, gözenek boyut dağılımı grafikleri ile doğrulanmıştır.

Sentezlenen tüm numuneler mikro gözeneklilik bölgesinde 10 Å , mezo gözeneklilik bölgesinde $60-75 \text{ Å}$ arasında değişen gözenek boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Tüm numunelerin mikro gözenek bölgesinde elde edilen gözenek boyut dağılımlarının daha yayvan ve düşük şiddetli, buna karşın mezo gözenek bölgesinde elde edilen gözenek boyut dağılımının dar ve dik olduğu tespit edilmiştir. Gözenek boyut dağılımı grafiklerinin altında kalan alanların HCl-SBA-15 dışındaki tüm numunelerde birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu durum yapı içerisinde yer alan mikro gözeneklerin sayısının mezo gözenek boyutundaki gözeneklere oranla daha fazla olduğunun bir göstergesidir.

Sentez asidinin değiştirilmesi ile elde edilen HCl-SBA-15 ve H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin çok nokta BET yüzey alanı değerlerinin sırası ile 839 ve 877 m²/g olduğu belirlenmiştir. Bu numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerine ait sonuçlarda adsorpladıkları toplam gaz hacmi birbirine yakın olmasına rağmen; HCl-SBA-15 numunesinin sahip olduğu düşük mikro gözeneklilik sonucu numunenin yüzey alanı değerinin H₂SO₄-SBA-15 'e kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinde ise adsorpsiyon izotermelerinde adsorpladıkları maksimum gaz hacmi ile uyumlu olarak artan demir yüklemesi ile yüzey alanı değerlerinde bir artış görülmüştür. %3-Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin yüzey alanı değerinin H₂SO₄-SBA-15 numunesine kıyasla daha düşük olması, yapısında yer alan mikro gözeneklilik hacminin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Demir yüklemelerinde elde edilen en yüksek yüzey alanı değeri, 973,65 m²/g ile %5-Fe-H₂SO₄-SBA-15 numunesine aittir.

Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinde ise adsorpsiyon izotermine artan metal yüklemeleri ile adsorplanan gaz hacminin düzgün bir artış göstermediği ancak %3'lük metal yüklemenin dışında tüm numunelerin H₂SO₄-SBA-15 numunesinden daha yüksek gaz hacmi adsorpladığı belirlenmiştir. %3-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin H₂SO₄-SBA-15 numunesinden daha düşük yüzey alanına sahip olmasının sebebi, adsorpladığı toplam gaz hacmi değerinin daha düşük olması ve içinde düşük mikro gözenek hacmi barındırmasından kaynaklanmaktadır. %5-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesinin ise, adsorpladığı toplam gaz hacminin yüksek oluşu, ve mikro gözenek sayısının mezo gözenek sayısından daha fazla olması sebebi ile oldukça yüksek yüzey alanına (1130 m²/g) sahip olduğu belirlenmiştir.

Demir-krom bimetalik yüklemelere ait adsorpsiyon izotermelerinde yalnızca %5'lik yüklemeye ait örneğin H₂SO₄-SBA-15 numunesi ile benzer toplam gözenek hacmine sahip olmasına rağmen, yüzey alanlarının H₂SO₄-SBA-15 numunesinden daha yüksek olması, yapı içerisinde yer alan yüksek oranda mikro gözenek hacmi ve mezo gözeneklerden sayıca fazla olan mikro gözeneklerden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

H₂SO₄-SBA-15 numunesinin FT-IR spektrumunda, HCl-SBA-15 numunesine göre temel silika yapıya ait olan pikin pik şiddetinde bir azalma görülmüştür. 1080 cm⁻¹ dalga sayısına gelen Si-O-Si gerilmesinden doğan bu temel pikin pik şiddetindeki düşüklüğün kükürt gruplarına ait piklerden kaynaklandığı belirlenmiştir. Yapı içerisindeki asiditenin artmış olduğu, Lewis Bronsted bölgesi aralığında elde edilen pik şiddetlerinin H₂SO₄-SBA-15 numunesinde daha fazla olması ile belirlenmiştir.

M- H₂SO₄-SBA-15 numunelerinde, metal grupların yapıya farklı değerliklerde ve sıklıkla oksit formunda bağlanmış olduğu görülmüştür. Sırasıyla 1450 ve 1600 cm⁻¹ dalga sayılarında görülen Lewis ve Bronsted bölgelerine ait pikler tüm numuneler için aynı dalga sayısında görülmüştür. Pik şiddetlerine bakıldığında %5-Fe-H₂SO₄-SBA-15 ve %5-Cr-H₂SO₄-SBA-15 ve %5-Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunelerinin sahip olduğu asit sitelerinin sayısının diğer numunelere oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

Yüksek Bragg açılarında alınan difraksiyonlarda amorf yapı ve düşük molar oranlarda çalışmanın bir dezavantajı olarak gözlenemeyen metal grupları ve FT-IR çalışmasında temel silika piki ile çakışarak tespit edilmesi güçleşen kükürt grupları yapılan XPS karakterizasyon tekniği ile belirlenmiştir. Sülfürik asit ile sentezlenen destek yapı ve %5'lik metal yüklemesi yapılmış katalizörlerin XPS karakterizasyonlarında, kükürt elementine ait pikin metal yüklemelerinden çok fazla etkilenmemesi, yapıya çoğunlukla sentez asidinin değişimi ile yerleştiğini göstermiştir. Metal gruplarının yapıya sıklıkla oksit ve sülfür formlarında bağlandığı ve demir elementinin +2, +3 ve +4 değerlikte krom elementinin ise +2 ve +3 değerlikte yer aldığı belirlenmiştir.

Geçirimli elektron mikroskobu - Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

Numunelerin TEM/EDX analizlerinde, %5'lik demir, krom ve bimetalik aktif bileşen yüklemesinin ve çoklu modifikasyon yüzey sülfolama işleminin, numunelerin düzenli gözenek dizilimini ve hekzagonal yapısını bozmadığı belirlenmiştir. Görüntülerden elde edilen gözenek boyutu değerler azot adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmasıyla, gözenek duvar kalınlığı değerleri ise XRD karakterizasyonu ile elde edilen sonuçlarla uyumludur. TEM görüntülerinde, metal gruplarının sıklıkla gözenek uç kısımlarında, yer yer mezo gözenek duvarları içerisinde yer aldığı görülmüştür.

Yüzeyde yer alan aktif metal bileşiklerinin molar oranlarının belirlendiği EDX analizinde ise, metal yüklemeleri sentez çözeltisinde yer alan değerlerin çok altında bulunmuştur. Fakat bimetalik yüklemede özellikle krom aktif bileşenin yapıya yüklenme başarısının Cr-H₂SO₄-SBA-15 numunesine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Numunelerde belirlenen yüksek kütleli orandaki oksijen elementine ait değerlerin, silika yapının (SiO₂) 1 mol silisyuma karşılık gelen 2 mol oksijeni ile örtüşmediği, bu oranın %5-Fe, %5-Cr ve %5-Fe-Cr numuneleri için sırasıyla, 1: 3,6, 1:3,7 ve 1:5.8 olduğu belirlenmiştir. TEM/EDX analizi ile belirlenen uyumsuz sonuçların, karakterizasyon esnasında gerçekleşen muhtemel ölçüm hatalarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Metal aktif bileşenin yapı yüzeyindeki ölçümlerinde bir netlik elde edilememiştir.

Özetle; sentez asidinin değiştirilmesi, aktif metal bileşenlerinin sülfat tuzlu bileşiklerinin kullanılması gibi çoklu yüzey sülfolama modifikasyonlarının; SBA-15 destek yapısının düzenli gözenek dizilimini, gözenek yapısal özelliklerini ve asiditesini olumlu yönde etkileyerek katalitik özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir. Yapılan tekli ve çoklu sülfolama modifikasyonu ile sülfat/sülfid gruplarının yapıdaki varlığı FT-IR çalışmaları ile belirlenmiş, XPS ve TEM/EDX karakterizasyonları ile desteklenmiştir.

Yapılan çalışmaya ek olarak; yapı içerisine yerleştirilen fonksiyonel grupların kimyasal analizinin net bir biçimde yapılabilmesi için gerekli dar aralık XPS, ICP-MS veya AAS karakterizasyonunun yapılması, süzme işlemi ile yapıdan uzaklaştırılan süzüntünün içerisinde ilgili elementlere ait analizlerin yapılması, başarı sağlanan yüzey sülfolaması işlemi ile ilgili daha farklı yöntemler geliştirilerek etkisinin incelenmesi, yapı içerisindeki asiditenin tam olarak belirlenebilme için gerekli karakterizasyon tekniklerinin yapılması, aktif metal bileşenlerinin sayısının artırılması ile yapının üstün özelliklerinin artırılması ve sentezlenen numunelerin hedef reaksiyon sistemlerinde denenerek yapılan çoklu modifikasyon işlemlerinin katalitik aktivite üzerindeki etkilerinin incelenmesi düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., Turek, T., “Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts”, **John Wiley & Sons**, Weinheim, 2-4, (2009).
2. Corriu, R., Trong, N., “Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials”, **John Wiley & Sons**, 173, (2009).
3. Ciesla, U., Schüth, F., “Ordered Mesoporous Materials”, **Microporous and Mesoporous Materials**, 27: 131-149, (1999).
4. Schüth, F., Sing, K., Weitkamp, J., “Handbook of Porous Solids”, **Wiley-VCH**, 1354-76, (2002).
5. Jens, H., “Industrial Catalysis”, **Wiley VCH**, Second, Completely Revised and Extended Edition, Germany, 6-12, (2006).
6. De Jong, K. P., “Synthesis of Solid Catalysts”, First Edition, **Wiley-VCH**, Weinheim, 61, 84, 230, 245, (2009).
7. İnternet: “Petrokimyasal Katalizör Enstitüsü Resmi Web Sitesi” Erişim Tarihi: 25/07/2013 Saat 09:46
http://www.carenafp7.eu/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=56
8. Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp J., “Preparation of Solid Catalysts”, **Wiley-VCH**, Germany, 8, 19-22, 85-96, (1999).
9. Satterfield, C. N., “Heterogeneous Catalysis in Practise”, **Mc-Graw Hill Book Company**, New York, 21-41 (1980).
10. Barry, C. C., Grant, N.M., ”Ceramic Materials/ Science and Engineering”, **Springer**, 422, (2007).
11. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., “Triblock Copolymer Syntheses Of Mesoporous Silica with Periodic 50 To 300 Angstrom Pores” , **Science**, 279: 548-552, (1998).
12. Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M., “Synthesis, Characterization And Potential Applications Of New Materials in The Mesoporous Range”, **Advances in Colloid And Interface Science**, 89-90: 439-466, (2001).
13. İnternet: “Strathclyde Science Üniversitesi Resmi Web Sitesi” Erişim Tarihi: 30/07/2013 Saat 11:34
http://www.chem.strath.ac.uk/people/academic/lorraine_gibson/research/sorbents

14. Meynen, V., Cool, P., Vansant, E. F., “Verified Syntheses Of Mesoporous Materials”, ***Microporous And Mesoporous Materials***, 125:170–223,(2009).
15. Sychev, M., de Beerb, V. H. J., van Santenb, R. A., “Chromia And Chromium Sulfide Pillared Clays Differing in Pillar Density”, ***Microporous and Mesoporous Materials***, 8:255-265, (1997).
16. Olivera, L. C. A., Lago, R. M., Fabris, J. D., Sapag, K., “Catalytic Oxidation of Aromatic VOCs With Cr or Pd-impregnated”, ***Applied Clay Science***, 39, 218–222, (2008).
17. Mishra, T., Mohapatra, P., Parida, K. M., “Synthesis, Characterisation And Catalytic Evaluation Of Iron–Manganese Mixed Oxide Pillared Clay for VOC Decomposition Reaction”, ***App. Catal.B: Environ.***, 79: 279–285, (2008).
18. Yurdakoç, M., Akçay, M., Tonbul, Y., Ok, F., Yurdakoç, K., “Preparation And Characterization of Cr- And Fe-Pillared Bentonites By Using CrCl₃, FeCl₃, Cr(Acac)₃ And Fe(Acac)₃ As Precursors”, ***Microporous and Mesoporous Materials.***, 111: 211–218, (2008).
19. Wang, Y., Ohishi, Y., Shishido, T., Zhang, Q., Yang, W., Guo, Q., Wan, H., Takehira, K., “Characterizations and catalytic properties of Cr-MCM-41 prepared by direct hydrothermal synthesis and template-ion exchange”, ***Journal of Catalysis***, 220: 347–357, (2003).
20. Li, K., Weng, W., “Ethylene Polymerization over Cr/MCM-41 and Cr/MCM-48 Catalysts Prepared by Chemical Vapor Deposition”, ***Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers***, 40:48–54, (2009).
21. Unger, K. K., Kreysa, G., Baselt, J. P., “Characterization of Porous Solids”, ***Elsevier Sciene B.V.***, 269-275, (2000).
22. Skoog, D., A., Holler, F. J., Crouch, S. R., “Principles of Instrumental Analysis”, Sixth Edition, ***Thomson Brooks/Cole***, USA, 142, 310, (2007).
23. Leng, Y., “Material Characterization; Introduction To Microscopic And Spectroscopic Methods”, First Edition, ***John Wiley***, Singapore, 79, (2008).
24. Li, Y., Feng, Z., Lian, Y., Sun, K., Zhang, L., Jia, G., Yang, Q., Li, C.,” Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions”, ***Microporous and Mesoporous Materials***,84: 41–49, (2005).
25. Ishizaki, K., Komarneni, K., Nanko, M., “Porous Material : Process technology And applications”, ***Kluwer Academic Publishers***, (1998).

26. Lowell, S., Shields, J. E., "Powder Surface Area And Porosity", Second Edition, **Chapman And Hall**, New York, 11-13, 53-89, (1984).
27. Dullien, F. A. L., "Porous Media Fluid Transport and Pore Structure", 2 ed., **Academic Press**, 55, 1991.
28. Gauglitz, G., Vo Dinh, T., "Handbook of Spectroscopy", First Edition, **Wiley – VCH**, Weinheim, 42-54, (2003).
29. Bodardo, S., Figueras, F., Garrone, E., "IR Study of Bronsted Acidity of Al-Pillared Montmorillonite", **Journal Of Catalysis**, 147:223-230, (1994).
30. Lu, G. Q., Zhao, X. S., "Nanopororous Materials Science and Engineering", First Edition, Imperial college Press, National Universtit of Singapore, Singapore, 169, 473, 479-480, 651, (2004).
31. Yüksel, S., "V- ve Fe- İçerikli SBA15 Sentezi Ve Yüzey Sülfatlamasının Yapısal Özellikler Üzerine Etkisi", **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, Şubat, (2012).
32. Sickafus, K. E., Brundle, C. R., Evans, C. A., Wilson, E. S., "Encyclopedia of materials characterization", **Butterworth-Heinemann Inc.**, USA, 35, (1992).
33. Larry, D., Hanke, P. E., "Handbook Of Analytical Methods For Materials", **Materials Evaluation and Engineering, Inc.**, 13805 1st Avenue North, 15, 47, (2006).
34. Işıksöy, B., "Demir, Krom Metal Yüklemeli Sütunlu Kil Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, Kasım, (2010).
35. Zhang, Q., Li, Y., An, D., Wang, Y., "Catalytic Behaviour And Kinetic Features Of FeOx/SBA-15 Catalysts For Selective Oxidation of Methane by Oxygen", **App. Catal. A: General**, 356: 103-111, (2009).
36. Zhang, Y., Gao, F., Wan, H., Wu, C., Kong, Y., Wu, X., Zhao, B., Dong, L., Chen, Y., "Synthesis, Characterization of Bimetallic Ce-Fe-SBA-15 and its Catalytic Performance in The Phenol Hydroxylation", **Microporous and Mesoporous Materials.**, 113: 393–401, (2008).
37. Popova, M., Szegedi, A., Zheleva, C., Mitov, I., Kostova, N., Tsoncheva, T., "Toluene Oxidation On Titanium- And Iron-Modified MCM-41 Materials", **Journal of Hazardous Materials**, 168:226–232, (2009).

38. Reyes-Carmona, A., Sorianoc, M. D., López Nietoc, J. M., Jonesb, D. J., Jiménez-Jiménez, J., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E., "Iron-Containing SBA-15 As Catalyst For Partial Oxidation Of Hydrogen Sulfide", *Catalysis Today*, Article In Press,(2013).
39. Zhang, H., Tang, C., Sun, C., Qi, L., Gao, F., Dong, L., Chen, Y., "Direct Synthesis, Characterization And Catalytic Performance of Bimetallic Fe–Mo–SBA-15 Materials in Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃", *Microporous and Mesoporous Materials*, 15:44–55, (2012).
40. Gómez-Cazalilla, M., Infantes-Molina, A., Moreno-Tost, R., Maireles-Torres, P.J., Mérida-Robles, J., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., "Al-SBA-15 As A Support Of Catalysts Based on Chromium Sulfide for Sulfur Removal", *Catalysis Today*, 143:137-144, (2009).
41. Wang, G., Zhang, L., Deng, J., Dai, H., He, H., Tong, C.," Preparation, Characterization, and Catalytic Activity of Chromia Supported on SBA-15 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane", *Applied Catalysis A: General*, 355:192–201, (2009).
42. Takehira, K., Ohishi, Y., Shishido, T., Kawabata, T., Takaki, K., Zhang, Q., Wang, Y., "Behavior of Active Sites on Cr-MCM-41 Catalysts During The Dehydrogenation of Propane with CO₂", *Journal of Catalysis*, 224, 404-416, (2004).
43. Zhang, R., Shi, D., Zhao, Y., Chen, B., Xue, J., Liang, X., Lei, Z.," The Reaction of NO + C₃H₆ + O₂ Over The Mesoporous SBA-15 Supported Transition Metal Catalysts", *Catalysis Today*, 175:26– 33, (2011).
44. Garg, S., Soni, K., Muthu Kumaran, G., Bal, R., Gora-Marek, K., Gupta, J.K., Sharma, L.D., Murali Dhar, G.," Acidity and Catalytic Activities of Sulfated Zirconia Inside SBA-15", *Catalysis Today*, 141:125–129, (2009).
45. Ahmed, A. I., El-Hakam, S. A., Samra, S. E., EL-Khouly, A. A., Khder, A. S., "Structural Characterization of Sulfated Zirconia and Their Catalytic Activity in Dehydration Of Ethanol", *Colloids and Surfaces A: Physicocheisty*, 317:62–70, (2008).
46. Fuxiang, L., Feng, Y., Yongli, L., Ruifeng, L., Kechang, X., "Direct Synthesis Of Zr-SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves With High Loading: Characterization And Catalytic Performance After Sulfated", *Microporous and Mesoporous Materials*, 101: 250-255, (2007).
47. Bachari, K., Touileb, A., "Iron-modified Mesoporous SBA-15 Silica: Preparation and Characterization Studies", *Solid State Sciences*, 11:1549–1555, (2009).

48. Liu, C., Chen, C., Leu, J., Lin, Y., "Iron Oxide Nanoparticles within the Pore System of Mesoporous SBA-15 in Different Acidity: the Synthesis and Characterization", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43:47–51, (2007).
49. Li, J., Li, H., Zhu, Y., Hao, Y., Sun, X., Wang, L., "Dual roles of amphiphilic triblock copolymer P123 in synthesis of Fe nanoparticle/ordered mesoporous silica composites", *Applied Surface Science*, 258:657– 661, (2011).
50. Alba, M. D., Luan, Z., Klinowski, J., "Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and Characterization", *The Journal of Physical Chemistry*, 100:2178-2182, (1996).
51. Anunziata, O. A., Betramone, A. R., Martinez, M. L., Lopez Belon, L., "Synthesis and Characterization of SBA-3, SBA-15 and SBA-1 Nanostructured Catalytic Materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, 315:184-190, (2007).
52. Azimov, F., Markova I., Stefanova V., Sharipov K., "Synthesis And Characterization Of Sba-15 And Ti-Sba-15 Nanoporous Materials For Dme Catalysts", *Journal Of The University Of Chemical Technology And Metallurgy*, 47, 3,:333-340, (2012).
53. Morey, M. S., O'Brien, S., Schwarz, S., Stucky, G.D., "Hydrothermal and Postsynthesis Surface Modification of Cubic, MCM-48, and Ultralarge Pore SBA-15 Mesoporous Silica with Titanium", *Chemistry of Materials*, 12: 898-911, (2000).
54. Li, L., Shi, J., Yan, J., Zhao, X., Chen, H., "Mesoporous SBA-15 Material Functionalized With Ferrocene Group And Gts Use As Heterogeneous Catalyst For Benzene Hydroxylation", *Applied Catalysis A: General*, 263:213–217, (2004).
55. Newalkar, B. L., Olanrewaju, J., Komarneni, S., "Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve under Microwave-Hydrothermal Conditions", *Chemistry of Materials*, 13: 552-557,(2001).
56. Shan, Y., Gao, L., Zheng, S., "A Facile Approach to Load CdSe Nanocrystallites into Mesoporous SBA-15", *Materials Chemistry and Physics*, 88:192–196,(2004).
57. Grieken, R., Calleja, G., Stucky, G. D., Melero, A. J., Garcí'a, R. A., Iglesias, J., "Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure", *Langmuir*, 19:3966-3973, (2003).

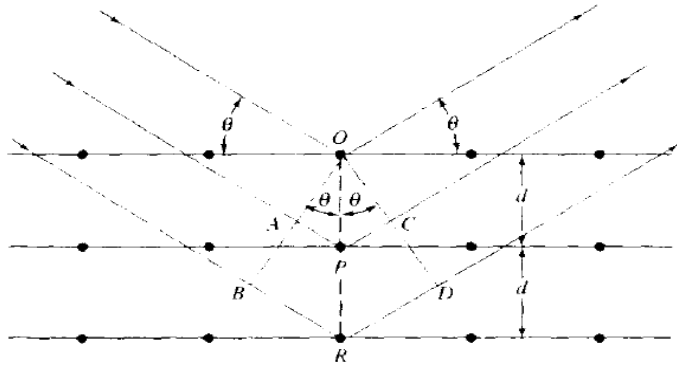
58. Margolese, D., Melero, J. A., Christiansen, S. C., Chmelka, B. F., Stucky, D., "Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups", **Chemistry of Materials**, 12:2448-2459, (2000).
59. Wang, X., Lin, K. S. K., Chan, J. C. C., Cheng, S., "Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials", **The Journal of Physical Chemistry**, 109:1763-1769, (2005).
60. Li, J., Qi, T., Wang, L., Liu, C., Zhang, Y., "Synthesis And Characterization of Imidazole-Functionalized SBA-15 As An Adsorbent Of Hexavalent Chromium", **Materials Letters**, 61:3197–3200, (2007).
61. Liu, Y., Cao, Y., Yi, N., Feng, W., Dai, W., Yan, S., He, H., Fan, K., "Vanadium Oxide Supported On Mesoporous SBA-15 As Highly Selective Catalysts in The Oxidative Dehydrogenation Of Propane", **Journal of Catalysis**, 224:417–428, (2004).
62. Alvaro, M., Corma, A., Das, D., Fornés, V., García H., "Single-Step Preparation and Catalytic Activity of Mesoporous MCM-41 and SBA-15 Silicas Functionalized With Perfluoro Alkyl Sulfonic Acid Groups Analogous To Nafion" **Chemical Communications**, (2004)
63. Sohn, J. R., Lee, H. S., Cheon, P.W., Kim, H. W., "Acidic Properties and Catalytic Activity of Titanium Sulfate Supported on TiO₂", **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 25:5, (2004).
64. Aslan, F., "Anorganik Kimya Laboratuvarı", **Karabük Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü**, (2009).
65. Wojcik, G., Hubicki, Z., Ryczkowski, J., "Investigations of Chromium(III) and (VI) Ions Sorption on SIR by using Photoacoustic and DRS Methods", **Acta Physica Polonica**, 116:3, (2009).
66. Selvaraj, M., Sinha, P.K., Pandurangan, A., "Synthesis of Dypnone Using SO₄²⁻-Al-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves", **Microporous and Mesoporous Materials**, 70:81–91, (2004).
67. Eng-Poh, N., Nur, H., Wong, K., Muhid, M. N. M., Hamdan, H., "Generation of Bronsted Acidity in Al-MCM-41 by Sulphation For Enhanced Liquid Phase Tert-Butylation of Phenol", **Applied Catalysis A: General**, 323:58–65, (2007).
68. Balasubramaniam, R., Ramesh-Kumar, A.V., "Characterization Of Delhi Iron Pillar Rust By X-Ray direction, Fourier Dönüşümlü İnfrared Spectroscopy And Moë Ssbauer Spectroscopy", **Corrosion Science**, 42:2085-2101, (2000).

69. Kamnev, A. A., Shchelochkov, A. G., Perfiliev, Y. D., Tarantilis, P. A., Polissiou, M.G., "Spectroscopic Investigation of Indole-3-Acetic Acid Interaction with Iron(III)", **Journal of Molecular Structure**, 563-564:565-572, (2001).
70. Barbu, M., Stoia, M., Stefanescu, O., Stefanescu, M., "Thermal and FT-IR Studies on the Interaction Between $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and Some Diols", **Chemical Bulletin of "Politehnica" University**, 55(69):2, (2010).
71. Budiasih, K. S., Anwar, C., Santosa, J., Ismail, H., "Preparation and Kızılötesi Spectroscopic Studies of Chromium(III)–Glutamic Acid Complexes, Antidiabetic Supplement Candidates", **Universitas Gadjah Mada**, (2011).
72. Fuks, H., Kaczmarek, S. M., Bosacka, M., "EPR and IR Investigations of Some Chromium (III) Phosphate (V) Compounds", **Reviews on Advanced Materials Science**, 23:57-63, (2010).
73. Wong, J. X., Gan, S. N., Aishah, M. J., "Chromium(III) Based Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization", **Sains Malaysiana**, 40(7):771–779, (2011).
74. İnternet: "National Institute of Standards and Technology Resmi Web Sitesi" Erişim Tarihi: 26/08/2013 Saat 12:10
<http://srdata.nist.gov/xps/selEnergyType.aspx>
75. İnternet:" CasaXPS: Processing Software for XPS Resmi Web Sitesi" Erişim Tarihi: 26/08/2013 Saat 09:45
http://www.casaxps.com/help_manual/casaxps2316_manual/xps_spectra.pdf

EKLER

EK-1. XRD Karakterizasyonu ve Bragg Yasası Hakkında Teorik Bilgi ve Örnek Hesaplama

Düzlemler arası mesafelerin belirlenmesinde Bragg Yasası kullanılır. Böylece; iki gözenek merkezi arasındaki uzaklık hesaplanır. İki gözenek merkezi arasından gözenek çapı değeri çıkarıldığında ise gözenek duvar kalınlığı hesaplanmış olur.



Şekil E.1.1. Kristal yapı tayininde XRD analizi şematik gösterimi [35]

Bragg Yasasının formülasyonu Eşitlik 2.1’de yer alır.

$$n\lambda = 2d_{100} \sin \theta \dots\dots\dots \text{Eş (1.1)}$$

Burada;

d_{100} , Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe, nm

λ , Kullanılan x-ışınının dalga boyu, nm

θ , Yansıma açısı’dır.

Örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değeri Eşitlik 1.2 ve Eşitlik 1.3 kullanılarak hesaplanır;

$$a = 2 \times d_{100} / \sqrt{3} \dots\dots\dots \text{Eş (1.2)}$$

EK-1. (Devam) XRD Karakterizasyonu ve Bragg Yasası Hakkında Teorik Bilgi ve Örnek Hesaplama

$$\delta = a - (0.95 \times r) \dots\dots\dots \text{Eş (1.3)}$$

Burada;

a, örgü parametresi, nm

r, numunenin ortalama gözenek çapı, nm

δ , gözenek duvar kalınlığı, nm'dır.

Numunelerin XRD Çıktılarından Gözenek Duvar Kalınlığı, Örgü Parametresi, Kristal Örgü Düzlemleri Arasındaki Mesafe Değerlerinin Hesaplanması

H₂SO₄-SBA-15 numunesine ait XRD grafiğinden (Şekil 4.1) ilk yansımanın gerçekleştiği 2 θ açısı 0,8° olarak gözlenmiştir. Kullanılan ışın kaynağının dalga boyu 0,15406 nm ve numunenin ortalama gözenek çapı Şekil 4.10'dan 7,5 nm olarak belirlenmiştir. Bu değerler Eş 1.1'de yerine koyulduğunda;

$$d_{100} = \frac{1 \times 0.15406}{2 \times \sin 0.4} = 11,03 \text{ nm}$$

D₁₀₀ sayısal değeri Eş 1.2'de yerine koyulduğunda;

$$a = \frac{2 \times 11,03}{\sqrt{3}} = 12,74 \text{ nm}$$
 İki gözenek merkezi arasındaki mesafe hesaplanmış olur.

a sayısal değeri Eş 1.3'de yerine koyulduğunda ise

$$\delta = 12,74 - (0,95 \times 7,5) = 5.61 \text{ nm}$$
 Numunenin gözenek duvar kalınlığı hesaplanmış olur.

EK-2. Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

Gözenek hacmi değerlerinin belirlenmesinde adsorplanan azot gazının yoğunlaşarak gözenekleri doldurmasından dolayı, gaz hacmi yerine sıvı azot hacmi değerlerine geçiş yapılmıştır.

Gaz Hacmi değerleri ve sıvı hacmi değerleri arasındaki geçiş;

$$V_{sıvıazot} = \frac{P \times V_{ads}}{R \times T} \times V_m \dots\dots\dots \text{Eş (2.1)}$$

Burada;

P_a , Ortam basıncı, 1 atm

R , Gaz sabiti; 82,1 ml. atm/mol. K

T , Ortam sıcaklığı, K (298 K olarak kabul edilmiştir.)

V_m , Sıvı adsorbatın molar hacmi; azot için 34,7cm³

V_{ads} , Adsorplanan azot gazı hacmi cm³/g

$V_{sıvıazot}$; Numunenin bütün yüzey alanı içindeki gözeneklerin içindeki hacim'dir.

V-t grafiklerinin hesaplanmasında ilk olarak gözenek tabaka kalınlığı değerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu değer “de Boer” denklemi kullanılarak hesaplanır.

De Boer Denklemi [39]

$$t = \left[\frac{13,99}{\log(P_o / P) + 0.034} \right]^{1/2} \dots\dots\dots \text{Eş (2.2)}$$

Yüzey alanı değerlerinin belirlenmesinde kullanılan BET denklemi çok katmanlı adsorpsiyon için geliştirilmiş bir denklemdir.

EK-2. (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

BET denklemi [39]

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m.C} + \frac{C-1}{W_m.C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \dots\dots\dots \text{Eş (2.3)}$$

Burada;

C, gaz katı arasındaki etkileşimin fonksiyonu olan bir katsayı

W, P/P_o kısmi basıncında tutulan gazın ağırlığı

W_m, tek tabakalı tutunma için gerekli gaz ağırlığı

P, gaz karışımında bulunan tutulan gazın kısmi basıncı

P_o, Sıvı azot sıcaklığında tutulan gazın doymuş buhar denge basıncıdır.

$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]}$ karşı $\left(\frac{P}{P_o} \right)$ grafiğe geçildiğinde; grafiğin eğimi $\frac{C-1}{W_m.C}$ değerini

Kayması ise $\frac{1}{W_m.C}$ değerini verir. Eğim ve kayma fonksiyonları sayısal değerleri ile çözümlendiğinde W_m değeri belirlenmiş olur.

Numunenin toplam yüzey alanı ise; Eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanır.

$$S_t = \left(\frac{W_m.NA_{cs}}{M_a} \right) \dots\dots\dots \text{Eş (2.4)}$$

EK-2. (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

Burada;

St yüzey alanı,

Mm, tutulan gazın moleküler ağırlığı,

N, Avagadro sayısı,

A_{cs} ise, tutulan gazın moleküler kesit alanı'dır.

Gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde ise; sentezlenen malzemeler mikro gözenekler de içeren mezo gözenekli yapılar olarak tanımlandığından iki farklı gözenek boyut dağılımı sergileyeceği bilinmektedir. Bu amaçla mezo gözeneklilik bölgesine ait gözenek boyutu dağılımı, mezo gözeneklilik için tanımlanan BJH desorpsiyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

BJH Metot, Kelvin Denkleminin kullanılması ile gözenek yarıçapını hesaplanmasına dayanır. Kelvin Denklemi [39],

$$\ln \frac{P}{P_o} = \frac{-2.\gamma.Vm.\cos \theta}{RT r_k} \dots\dots\dots \text{Eş (2.5)}$$

Burada;

P= Gözenek içinde adsorblanan gaz ile denge halindeki doymuş buhar basıncı

Po= Adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

R= Gaz sabiti, 8,314x10⁷ erg/(°C mol)

rk= Gözenğin Kelvin yarıçapı, Å

T= Sıvı azot sıcaklığı, (77 K)

Vm= Sıvı azotun molar hacmi, 34,7 cm³

γ= Kaynama noktasındaki yüzey gerilimi; 8,85 erg/cm²

θ = Azotun değme açısı (Θ), genellikle 0 olarak alınır, cosΘ=1'dir.

EK-2. (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

Kelvin denklemi kelvin yarıçapını verecek şekilde düzenlenirse;

$$r_k = \frac{4.146}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \dots\dots\dots \text{Eş (2.6)}$$

Burada; rk değeri gözenğin Kelvin yarıçapını göstermektedir. Ancak bu yarıçap değeri desorpsiyon verileri kullanarak hesaplanıldığından adsorpsiyon ile oluşan tabaka kalınlıkları hesaba katılmalıdır. Gerçek yarıçap ise;

$$r_p = r_k + t \dots\dots\dots \text{Eş (2.7)}$$

denkliğinden yararlanılarak hesaplanır.

Burada;

r_p = gerçek gözenek yarı çapı, Å

r_k = Kelvin denklemi kullanılarak hesaplanan Kelvin yarıçapı, Å

t = adsorplanmış tabaka kalınlığı'dır.

T , tabaka değerinin hesaplanması ile ilişkili açıklamalar EK3'te yer almaktadır.

Mikro gözeneklilik bölgesine ait gözenek boyutu dağılımı ise mikro gözeneklilik için tanımlanan SF metot kullanılarak hesaplanmıştır.

Saito-Foley (SF) Metot, mikro gözenekli malzemelerin gözenek boyut dağılımları Kelvin denklemi kullanılarak hesaplanır [39].

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = \frac{3K\pi}{4} \times \frac{(N_s.A_s + N_a.A_a)}{\left(\frac{d}{2}\right)^4} \times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+1} G \dots\dots\dots \text{Eş (2.8)}$$

EK-2. (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

$$G = \left[1 - \left(\frac{d}{D} \right) \right]^{2k} \left[\left(\frac{21}{32} ak \frac{d}{D} \right) - bk \left(\frac{d}{D} \right)^4 \right] \dots\dots\dots \text{Eş (2.9)}$$

$$ak = \left[\frac{-4.5 - k}{k} \right]^2 \dots\dots\dots \text{Eş (2.10)}$$

$$bk = \left[\frac{-1.5 - k}{k} \right]^2 \dots\dots\dots \text{Eş (2.11)}$$

$$As = \left[\frac{6mc^2 \alpha s \alpha a}{\frac{\alpha s}{Xs} + \frac{\alpha a}{Xa}} \right]^2 \dots\dots\dots \text{Eş (2.12)}$$

$$Aa = \left[\frac{2mc^2 \alpha a Xa}{2} \right]^2 \dots\dots\dots \text{Eş (2.13)}$$

Eşitlik 2.8-2.13’de geçen kısaltmalar;

$NsAs + N_A A_A$, etkileşim parametresi

Ns , Adsorbentin birim alanına düşen atom sayısı

N_A , Adsorbanın birim alanına düşen molekül sayısı

k , Avagadro sayısı

$d=ds+da$

da , Adsorbanın çapı

ds , Adsorbentin çapı

αs , Adsorbentin polarizitesi

αa , Adsorbanın polarizitesi

Xs , Adsorbentin manyetik etkilenebilirliği

Xa , Adsorbanın manyetik etkilenebilirliği

m , Elektron kütlesi

c , Işık hızı olarak tanımlanmaktadır.

EK-2. (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

V-t Metot Kullanılarak Numunelerin V-t Grafiklerinin Elde Edilişine Ait Örnek Hesaplama

Çizelge E.2.1. H₂SO₄- SBA-15 numunesinin $0,001 < P/P_0 < 0,7$ kısmi basınç aralığına azot adsorpsiyon verisi

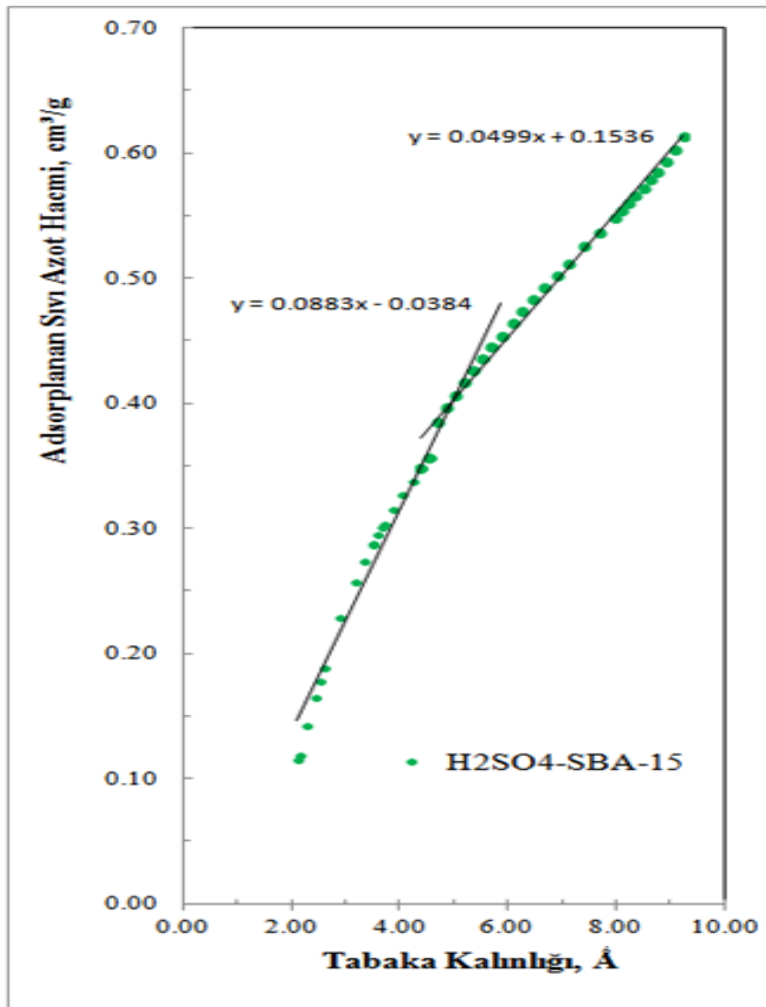
P/P ₀	Tabaka Kalınlığı	Gaz Hacmi	Sıvı Azot Hacmi
0.00	2.10	80.96	0.11
0.00	2.13	83.50	0.12
0.00	2.27	100.19	0.14
0.00	2.41	116.18	0.16
0.01	2.49	125.19	0.18
0.01	2.57	132.67	0.19
0.02	2.88	160.88	0.23
0.04	3.15	180.95	0.26
0.06	3.33	193.05	0.27
0.08	3.49	202.45	0.29
0.08	3.50	202.85	0.29
0.09	3.58	207.60	0.29
0.10	3.67	211.94	0.30
0.10	3.70	213.59	0.30
0.13	3.87	222.29	0.32
0.15	4.04	230.74	0.33
0.18	4.21	238.33	0.34
0.20	4.35	244.29	0.35
0.20	4.39	245.56	0.35
0.23	4.54	251.61	0.36
0.25	4.69	272.05	0.39
0.28	4.85	279.84	0.40
0.30	5.02	287.00	0.41
0.33	5.18	294.01	0.42
0.35	5.35	300.77	0.43
0.38	5.52	307.42	0.44
0.40	5.70	314.07	0.45
0.43	5.88	320.56	0.45
0.45	6.07	327.30	0.46
0.48	6.26	333.97	0.47
0.50	6.46	340.73	0.48
0.53	6.68	347.54	0.49
0.55	6.90	354.44	0.50
0.57	7.10	360.69	0.51
0.60	7.42	370.67	0.53
0.63	7.67	378.22	0.54
0.65	7.95	387.03	0.55
0.66	8.09	391.49	0.56
0.67	8.22	395.45	0.56
0.68	8.35	399.54	0.57
0.69	8.49	403.89	0.57
0.70	8.63	408.39	0.58
0.71	8.77	413.11	0.59
0.72	8.91	418.82	0.59
0.73	9.06	425.25	0.60
0.74	9.23	432.82	0.61

Tabaka kalınlığının belirlenmesine ait bir örnek P/P_0 'ın 0,1 olduğu nokta için (adsorplanan sıvı azot gazı hacmi 0,3 cm³/g) yapılmış ve de Boer eşitliğinden yararlanılarak (Eş.2.2) aşağıda verilmiştir.

EK-2. (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

$$t = \left[\frac{0,3}{\log(P_o / P) + 0.034} \right]^{1/2} = \left[\frac{0,3}{\log(1/0.1) + 0.034} \right]^{1/2} = 3,67 \text{ A}$$

Tüm P/P_o değerleri için hesaplamalar yapıp grafiğe geçirildiğinde; $0,001 < P/P_o < 0,7$ kısmi basınç aralığına ait H_2SO_4 -SBA-15 numunesi için V-t grafiğinin yer aldığı Şekil 4.8 elde edilmiş olur.



Şekil E.2.1. H_2SO_4 -SBA-15 numunesine ait V-t grafiği

EK-2. (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

Çizelge E.2.2. V-t grafiklerinin eğim çizgisi denklemleri

Numune	1. Bölge	2. Bölge
	Eğim Çizgisi Denklemi $y=\text{Gözenek Hacmi, (cm}^3/\text{g)}$ $x=\text{Tabaka Kalınlığı, (Å)}$	Eğim Çizgisi Denklemi $y=\text{Gözenek Hacmi, (cm}^3/\text{g)}$ $x=\text{Tabaka Kalınlığı, (Å)}$
HCl-SBA-15	$y=0,083x-0,0343$	$y=0,0621x+0,0678$
H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,0883x-0,0384$	$y=0,0499x+0,1536$
%3Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,0842x-0,0264$	$y=0,05x+0,1443$
%5Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,097x-0,0267$	$y=0,0515x+0,1904$
%7Fe- H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,0884x-0,0402$	$y=0,0551x+0,1357$
%3Cr- H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,0758x-0,0236$	$y=0,0558x+0,0766$
%5Cr- H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,1141x-0,0535$	$y = 0.0695x + 0.1663$
%7Cr- H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,086x-0,0211$	$y=0,0489x+0,1643$
%3M- H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,0844x-0,0242$	$y=0,0499x+0,0993$
%5M -H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,0896x-0,0232$	$y=0,0499x+0,1546$
%7M- H ₂ SO ₄ -SBA-15	$y=0,0866x-0,0143$	$y=0,0499x+0,208$
*M=Fe-Cr		

Elde edilen grafikte yer alan iki farklı lineer bölgenin düşük tabaka kalınlıklarındaki 1. Bölgenin eğiminden toplam (spesifik) yüzey alanı, 2. Bölgenin eğiminden dış yüzey alanı ve kayma değerinden mikrogözeneklilik hacmi değeri belirlenmiş olur. Spesifik yüzey alanı ve dış yüzey alanının belirlenmesinde, birim düzeltmek için eğim değeri 10^4 ile çarpılır ve dış yüzey alanı m^2/g cinsinden hesaplanır.

1. ve 2. Lineer bölgelerin eğim denklemleri doğruluk değeri ($R^2>0,99$) 1'e yaklaşacak şekilde belirlenmiş ve bu değeri azaltacak noktalar ihmal edilerek elde edilmiştir.

EK-2. (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

Bu grafik üzerinden yüzey alanının belirlenebilmesi için 2. Lineer bölgenin eğim denkleminde yararlanılır. Şekil 4.6’da yer alan eğim çizgisine ait denklem, Çizelge 4.1’den “ $y=0,0499x+0,1536$ ” olarak okunmaktadır. H_2SO_4 -SBA-15 numunesi için mikro gözeneklilik bölgesinde adsorplanan sıvı azot hacmi; denklemin kayma değeri, yani $0.1536 \text{ cm}^3/\text{g}$ ’dır. Tüm numuneler için t-metot’a göre hesaplanmış mikro gözeneklilik hacmi değerleri Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Yüzey Alanı Değerlerinin Elde Edilişine Ait Örnek Hesaplama

Çizelge E.2.3. H_2SO_4 -SBA-15 numunesinin $0,05 < P/P_o < 0,35$ kısmi basınç aralığındaki sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon verisi

Kısmi Basınç P/P_o	Adsorplanan Gaz Hacmi cm^3/g
0.06	193.05
0.08	202.45
0.08	202.85
0.09	207.60
0.10	211.94
0.10	213.59
0.13	222.28
0.15	230.74
0.18	238.33
0.20	244.29
0.20	245.56
0.23	251.61
0.25	272.05
0.28	279.84
0.30	287.00
0.33	294.01
0.35	300.77

H_2SO_4 -SBA-15 numunesinin $0,05 < P/P_o < 0,35$ basınç aralığındaki adsorpsiyon verilerinin yer aldığı Çizelge E.2.3’te P/P_o değeri 0.25 iken adsorplanan gaz hacmi $272,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak görülmektedir.

EK-2 (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

Burada; BET denklemi (Eş. 2.3)'nin kullanılması ile

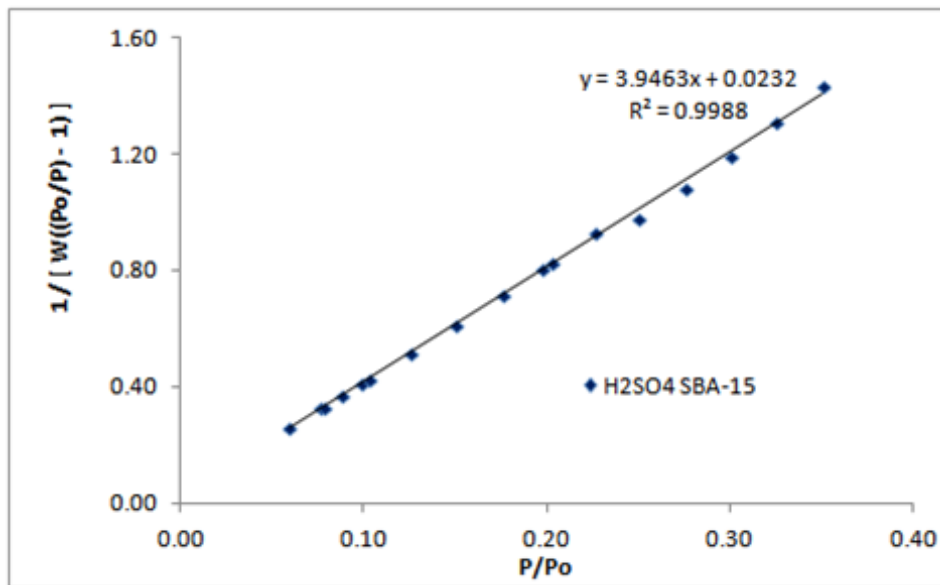
$$W_m = \left(\frac{(1 \text{ atm}) \times (272,05 \text{ cm}^3 / \text{g}) \times 28 (\text{g} / \text{mol})}{82., (\text{cm}^3 . \text{atm} / \text{Kmol}) \times 273 \text{ K}} \right) = 0,3399 \text{ gram} \quad \text{olarak belirlenir.}$$

$$\frac{1}{W_m \left[\left(\frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{0,3399 \left[\left(\frac{1}{0.25} \right) - 1 \right]} = 0,9806 \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} \text{ karşı } \left(\frac{P}{P_o} \right) \text{ grafiğe geçildiğinde; grafiğin eğimi } \frac{C-1}{W_m.C} \text{ değerini,}$$

kayması ise $\frac{1}{W_m.C}$ değerini verir. Eğim ve kayma fonksiyonları sayısal değerleri ile

çözümlendiğinde W_m değeri belirlenmiş olur. Örnek bir hesaplama olarak H_2SO_4 -SBA-15 numunesinin çok nokta BET analizi yapılmıştır. Elde edilen lineer grafik Şekil E.2.2'de yer almaktadır.



Şekil E.2.2. H_2SO_4 -SBA-15 numunesinin çok nokta BET analizi

EK-2. (Devam) Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon İzoterminden Yararlanarak Gözenek Hacminin, Yüzey Alanının ve Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesinde Kullanılan Teorik Bilgiler ve Örnek Hesaplamalar

Şekil’den yararlanarak elde edilen eğim ve kayma değerlerinden C ve Vm değerleri hesaplanır.

$$\text{Eğim} = 3,9463 = \frac{C - 1}{W_m.C}$$

$$\text{Kayma} = 0,0232 = \frac{1}{W_m.C} \text{ olarak bulunur.}$$

C=171,10 ve Wm=0,0252 gram olarak hesaplanır.

$$S_t = \left(\frac{W_m.NA_{cs}}{M_a} \right) = \frac{0,0252\text{gram} \times 6,023 \times 10^{23} \times 16,2 \times 10^{-20}}{28\text{gram}} = 877\text{m}^2 / \text{gram} \quad \text{olarak}$$

bulunur. Bu hesaplama Çizelge 4.3’de yer alan tüm numuneler için benzer şekilde yapılmıştır.

EK-3. Sentez Hesaplamaları

Çizelge E.3.1. Sentez reçetesinde yer alan molar oranlar

Kullanılan Malzemeler	Kullanılan Miktarlar (m)	Malzelemerin Moleküler Ağırlıkları (Ma)	Mollerinin Hesaplanması (m/Ma)
P123	2 g	5800	0,0034
Deiyonize Su	15 g	18	0,833
TEOS	4.25 g	208,33	0,0204
H ₂ SO ₄ (%98)	1M 60 ml	98,079	0,5995
HCl (%37)	2M 60 ml	36,46	0,6088

Böylece HCl-SBA-15 için sentez reçetisi;

"n_{P123}:n_{H₂O}:n_{TEOS}:n_{HCl}=0,034:0,833:0,0204:0,5995" olacak şekilde,

H₂SO₄-SBA-15 numunesi ve M-H₂SO₄-SBA-15 numuneleri için sentez reçesi

"n_{P123}:n_{H₂O}:n_{TEOS}:n_{H₂SO₄}=0,034:0,833:0,0204:0,6088" olacak şekilde belirlenmiştir.

M-H₂SO₄-SBA-15 Malzemesinin Sentezinde Kullanılacak Aktif Metal Miktarlarına Ait Örnek Hesaplama

Metal/Si molar oranları; %3, %5 ve %7 olacak şekilde yürütülen çalışmalarda metal kaynağı su içerisinde çözündürüldükten sonra sentez çözeltisine TEOS ilavesinden önce konulmuş ve diğer işlem basamakları H₂SO₄-SBA-15 sentezi ile aynı şekilde yürütülmüştür.

EK-3. (Devam) Sentez Hesaplamaları

Çizelge E.3.2. Sentezlenen numunelerin aktif metal içerikleri

Numune	$\frac{ndemir}{nsilisyum}$	$\frac{nkrom}{nsilisyum}$	$\frac{nmetal}{nsilisyum}$
HCl-SBA-15	-	-	-
H ₂ SO ₄ -SBA-15	-	-	-
%3Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	0,03	-	0,03
%5Fe-H ₂ SO ₄ -SBA-15	0,05	-	0,05
%7Fe- H ₂ SO ₄ -SBA-15	0,07	-	0,07
%3Cr- H ₂ SO ₄ -SBA-15	-	0,03	0,03
%5Cr- H ₂ SO ₄ -SBA-15	-	0,05	0,05
%7Cr- H ₂ SO ₄ -SBA-15	-	0,07	0,07
%3M- H ₂ SO ₄ -SBA-15	0,015	0,015	0,03
%5M -H ₂ SO ₄ -SBA-15	0,025	0,025	0,05
%7M- H ₂ SO ₄ -SBA-15	0,035	0,035	0,07
*M=Fe-Cr			

%3FE-H₂SO₄-SBA-15 NUMUNESİ İÇİN ÖRNEK HESAPLAMA

Malzemenin sentezinde silika kaynağı olarak 4,25 gram TEOS kullanılmıştır.

$$4,25\text{gramTEOS} \times \frac{1\text{molTEOS}}{208,33\text{gramTEOS}} \times \frac{1\text{molSilisyumbulunur}}{1\text{molTEOSiçerisinde}} = 0,002\text{molSilisyum}$$

$$\frac{ndemir}{nsilisyum} = 0,03$$

$$ndemir = 0,03 \times 0,02\text{mol} = 6 \times 10^{-4}\text{mol}$$

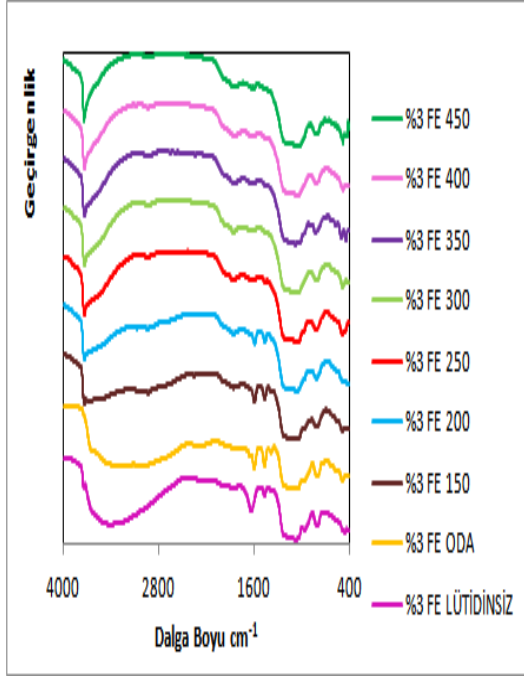
$$6 \times 10^{-4}\text{mol} \times \frac{1\text{molFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1\text{molFe}} \times \frac{278,02\text{gramFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1\text{molFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$$

EK-3. (Devam) Sentez Hesaplamaları

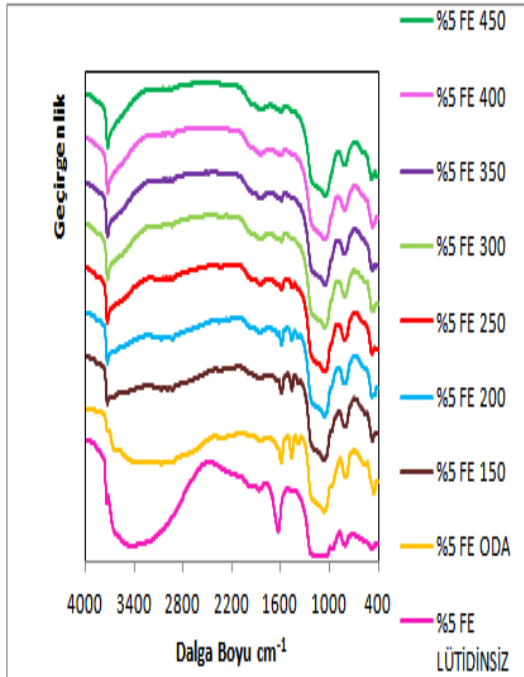
$$=0.1668 \text{ gram FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

0,1668 gram demir kaynağı sentez koşullarını bozmayacak miktarda su içerisinde çözünür ve TEOS ilavesinden önce sisteme eklenir. Diğer örneklerin sentezi de benzer yaklaşım kullanılarak yapılmıştır.

EK-4. Numunelerinin FT-IR Spektrumları

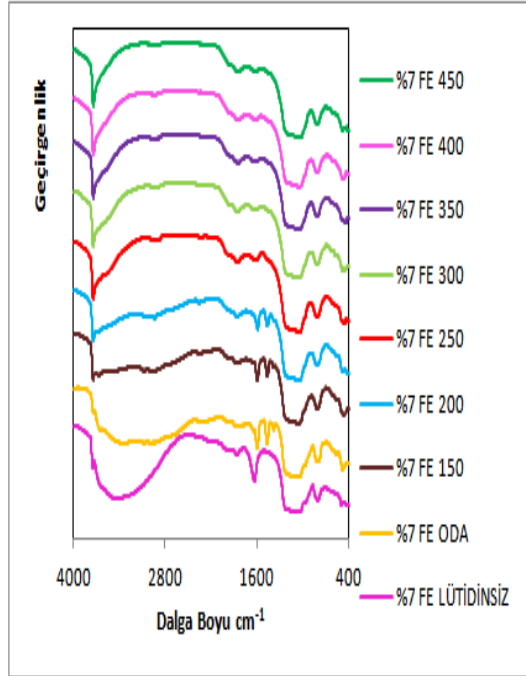


Şekil E.4.1. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %3-Fe-H₂SO₄-SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu

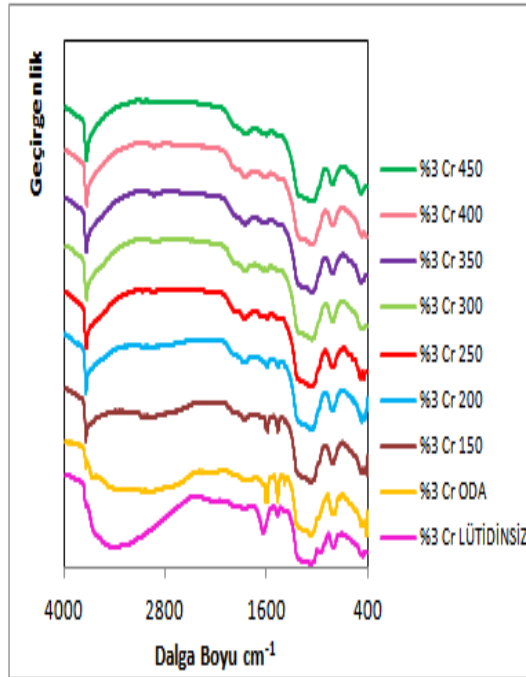


Şekil E.4.2. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %5-Fe-H₂SO₄-SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu

EK-4. (Devam) Numunelerinin FT-IR Spektrumları

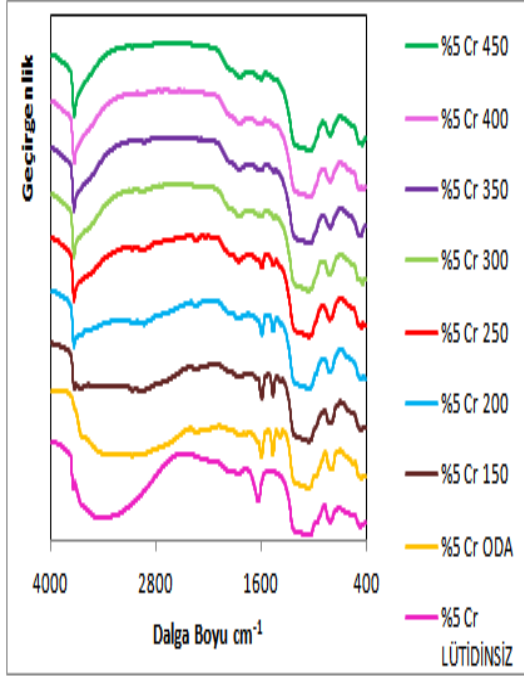


Şekil E.4.3. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %7-Fe-H₂SO₄-SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu

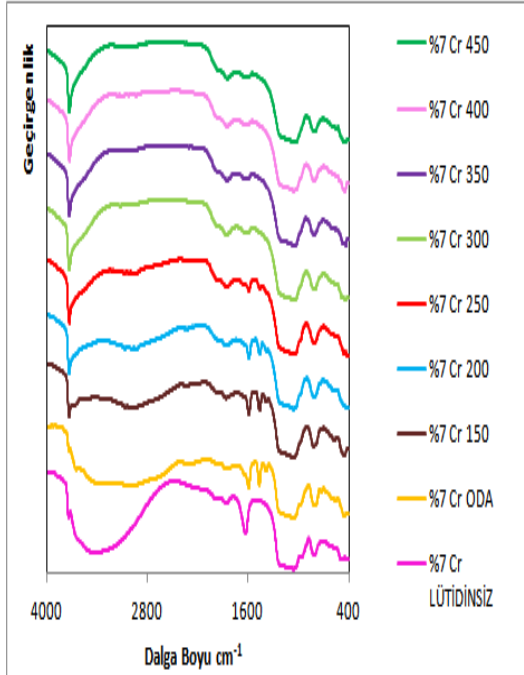


Şekil E.4.4. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %3-Cr-H₂SO₄-SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu

EK-4. (Devam) Numunelerinin FT-IR Spektrumları

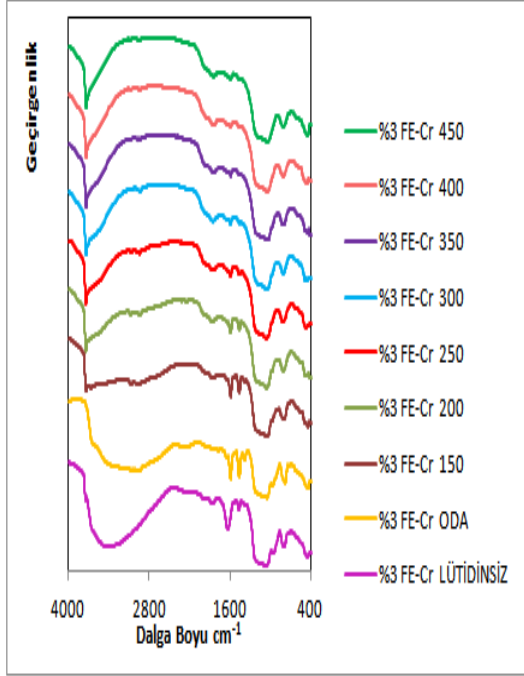


Şekil E.4.5. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %5-Cr-H₂SO₄-SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu

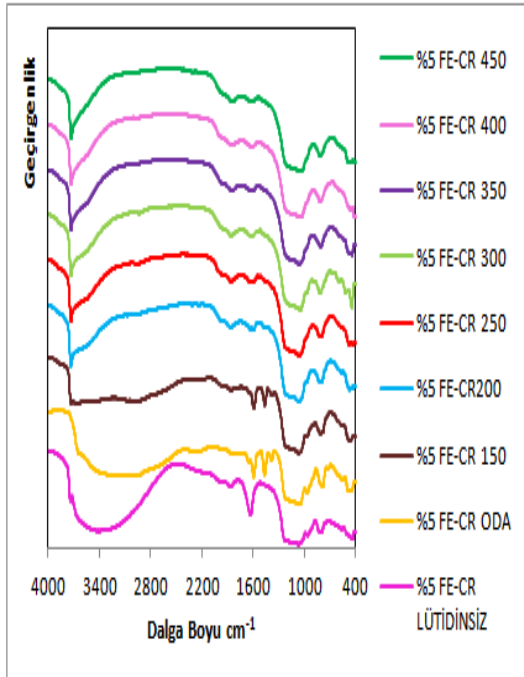


Şekil E.4.6. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %7-Cr-H₂SO₄-SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu

EK-4. (Devam) Numunelerinin FT-IR Spektrumları

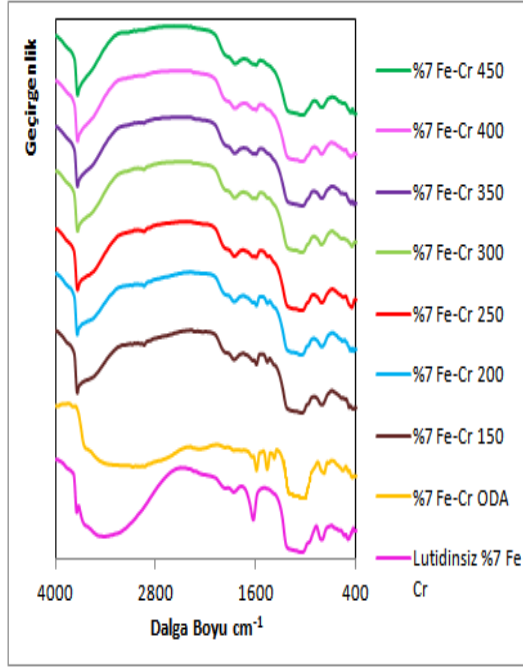


Şekil E.4.7. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %3-Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu



Şekil E.4.8. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %5-Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu

EK-4. (Devam) Numunelerinin FT-IR Spektrumları



Şekil E.4.9. Lutidin adsorplanmış ve değişik sıcaklıklarda desorpsiyonu yürütülmüş %7-Fe-Cr-H₂SO₄-SBA-15 Numunesinin FT-IR DRIFT Spektrumu

EK-5. TEM/EDX Karakterizasyonu İle İlgili Hesaplamalar

Çizelge E.5.1. TEM/EDX sonuçları ve yapıda yer alan elementlerin moleküler ağırlıkları

Element	Molekül ağırlığı (mol/gram)	%5 Demir Numunesi	%5 Krom Numunesi	%5 Demir-Krom Numunesi
		Kütlece %	Kütlece %	Kütlece %
Kükürt (S)	32,07	0.04	0.54	0.38
Oksijen (O)	16	72.79	66.58	76
Demir (Fe)	55,85	5.33	-	0.42
Krom (Cr)	52	-	1.11	0.44
Silisyum (Si)	28,09	21.85	31.77	22.76

Bu verilerden yararlanılarak %5-Demir-Krom numunesi için örnek bir hesaplama ile temelde 100 gram numune içerisinde yer alan kütleli oranlar kullanılarak malzemelerin yapı içerisinde molları aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$n_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{M_{AFe}} = \frac{1,74g}{55,85g/mol} = 0,03115 \text{ mol demir,}$$

$$n_{Cr} = \frac{m_{Cr}}{M_{ACr}} = \frac{0,04g}{52g/mol} = 0,000769 \text{ mol krom,}$$

$$n_{Si} = \frac{m_{Si}}{M_{ASi}} = \frac{22,76g}{28,09g/mol} = 0,8102 \text{ mol silisyum,}$$

$$n_S = \frac{m_S}{M_{AS}} = \frac{0,19g}{32,07g/mol} = 0,005925 \text{ mol kükürt,}$$

$$n_O = \frac{m_O}{M_{AO}} = \frac{75,27g}{16g/mol} = 4,7043 \text{ mol oksijen olarak hesaplanır.}$$

Bu değerlerden yapı içerisindeki n_{Fe}/n_{Si} ve n_{Cr}/n_{Si} oranına geçilecek olursa;

$$\frac{n_{Fe}}{n_{Si}} = \frac{0,03115mol}{0,8102mol} = 0,0345$$

$$\frac{n_{Cr}}{n_{Si}} = \frac{0,000769mol}{0,8102mol} = 0,000949$$

Olarak hesaplanır.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Cansu MUSAOĞLU
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Trabzon, 10.06.1989
Medeni Hali : Bekar
e-mail : cansumusaoglu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği	2011
Lise	Tevfik Serdar Anadolu Lisesi	2007

Yabancı Dil

İngilizce