

**T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
EN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENTONİT TAŞIYICILI HPA KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ESTERLEŞME
TEPKİMELERİNE UYGULANMASI**

121 413

YALÇIN TONBUL

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

121413

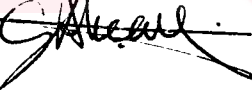
**TEC. YÖNEĞERİTİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DİYARBAKIR
ARALIK - 2002**

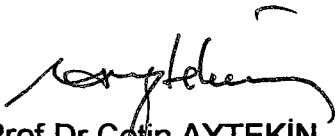
T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri üyesinin ünvanı, adı ve soyadı

Başkan	Prof.Dr.Kadir YURDAKOÇ	
Üye	Prof.Dr.Candan HAMAMCI	
Üye	Prof.Dr.Halil HOŞGÖREN	
Üye	Prof.Dr.Tahsin KILIÇOĞLU	
Üye	Yrd.Doç.Dr.Gülten AKÇAY	

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.


Prof.Dr.Çetin AYTEKİN
Müdür



TEŞEKKÜR

Bu çalışma Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof.Dr.Halil HOŞGÖREN danışmanlığında yapılmıştır. Gösterdiği iyi niyet ve emeklerinden dolayı kendisine teşekkür ederim.

Doktora çalışmamın ilk danışmanı olan ve halen Dokuz Eylül Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / İzmir’de görev yapan Prof.Dr.M.Kadir YURDAKOÇ’a, ikinci danışmanı olan ve halen Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Bölümü / İstanbul’da görev yapan Prof.Dr.Zeki TEZ’e, Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd.Doç.Dr.Mehmet AKÇAY’a yaptıkları iyi niyetli eleştiri ve katkılarından dolayı ve kimyasal madde alımı ile TGA cihazının tamiri konusunda yardımlarını esirgemeyen Bölüm Başkanımız Prof.Dr.Candan HAMAMCI’ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hazırlanan katalizör örneklerinin yüzey analizleri konusunda yardımlarından ötürü İstanbul Teknik Üniversitesi Prof.Dr.Adnan TEKİN İleri Teknoloji Seramikleri ve Kompozitleri Araştırma Merkezi Müdürü, Prof.Dr.Okan ADDEMİR’e ve Uzman Hüseyin SEZER’e de teşekkürlerimi sunarım.

Arş.Gör.Yalçın TONBUL

ÖZET

Killer hidratlaşmış alüminyum silikatlardır ve feldispatlı volkanik kayaların kimyasal, mekanik bozunmaları sonucunda oluşmuşlardır. Bu çalışmada Tokat-Reşadiye kaynaklı bentonit kullanılmıştır. Bentonit, saflaştırıldıktan sonra katalizör destek maddesi olarak kullanılmıştır. Katalizör aktif maddesi olarak ise iki farklı heteropoli asit ($H_3PW_{12}O_{40}$ ve $H_3PMo_{12}O_{40}$) kullanılmıştır. Saflaştırılan bentonite farklı miktarlarda HPA emdirilerek iki farklı HPA ile toplam 10 adet katalizör hazırlanmıştır. Daha sonra bu katalizör örnekleri bir dizi karakterizasyon işlemine tabi tutulmuş ve sonunda asetik asit- benzil alkol esterleşme tepkimesinde kullanılarak katalitik özellikleri test edilmiştir.

Bentonit, saf HPA'lar ve katalizör örneklerinin öncelikle termogravimetrik analizleri yapılarak sıcaklıkla nem olarak adsorplanmış suyun, gerek kilden gerekse HPA'nın yapısından kaynaklanan suyun uzaklaşmasının ve gerekse bozunmanın neden olduğu kütle kayıpları incelenmiştir.

Örneklerin yüzey özelliklerini belirlemek üzere 77K'de azot gazı adsorpsiyonu yapılmıştır. Bu işlemin sonucunda tüm örneklerin adsorpsiyon izoterm eğrileri ve BET grafikleri çizilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak özgül yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek çapları belirlenmiştir.

FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi yöntemiyle bentonit, saf HPA'lar ve katalizör örneklerinin KBr ile hazırlanmış tabletleri analiz edilmiştir.

Yüzey asitliklerinin belirlenmesi için tablet haline getirilmiş saf katalizör örnekleri öncelikle oda sıcaklığında ve yüksek vakumda yüzeyleri boşaltılmış, daha sonra değişik zaman aralıklarında gaz fazından piridin adsorplatılmış ve son olarak yine oda sıcaklığında ve yüksek vakum altında desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Tüm bu aşamalar FTIR spektroskopisi ile yerinde izlenmiştir.

Son olarak katalizör örneklerinin katalitik aktifliklerini test etmek için asetik asit - benzil alkol esterleşme tepkimesi yapılmıştır. 30°C'ta gerçekleştirilen tepkimelerde eşit miktarlarda katalizör kullanılmış ve tepkimenin ilerlemesi GC tekniği ile takip edilmiştir.

SUMMARY

Clays are hydrated aluminium silicates which are formed by the chemical decomposition of volcanic feldspate rocks. Bentonite, which was used as a catalyst supporting material after purification, was obtained from Tokat-Reşadiye region in Turkey. Bentonite was used as the material. Two different type of heteropoly acids ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and will be pronounced HPA hereafter) were used the catalyst active material.

The catalysts were prepared in the following ways. Ten different catalysts were prepared by the impregnation of different amounts of HPAs to pure bentonite. These catalyst samples were characterized different techniques. Catalytic activities of prepared catalysts were tested in the acetic acid- benzyl alcohol esterification reactions.

Thermogravimetric (TG) analysis of the samples were carried out for the determination of the amounts of hygroscopic water or crystal lattice water and the changes of the structures such as decomposition, and also investigation of thermal stability of the catalysts.

Specific surface area values were determined at 77K with the adsorption of N_2 according to the B.E.T. method. Adsorption-desorption isotherms and B.E.T. graphs were drawn. Specific surface areas, average pore radius and pore volumes were determined by the means of the above mentioned curves and graphs.

FTIR spectra of the bentonite, pure HPAs and all catalyst samples were recorded in a form of KBr discs.

For the determination of the surface acidity of the catalyst samples, at first the surface of the samples were degassed with high vacuum at room temperature. Then, pyridine were adsorbed to samples in gas phase at different times. Finally, the surface of the samples were emptied after adsorption at high vacuum and once again at room temperature. All these process were monitored by FTIR spectroscopy.

Catalytic activity of the samples were tested in the acetic acid- benzyl alcohol esterification reactions. These reactions were carried in the presence of equal amounts of the catalysts at 30°C. Reactions were monitored by GC spectroscopic techniques.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1. KİLLER ÜZERİNE GENEL BİLGİLER	1
1.1. Killerin Tanım ve Sınıflandırılması	1
1.2. Killerin Oluşumu ve Yapıları	1
1.3. Killerin TGA İncelemeleri	5
1.4. FTIR (Fourier Transform Infrared) Spektroskopisi Yöntemiyle Killerin İncelenmesi	7
1.5. Killerin Kullanım Alanları	9
1.6. Türkiye’de Kil Yatakları	10
 BÖLÜM 2. HETEROPOLİ ASİTLER	 12
2.1. Heteropoli Asitlerin Yapıları	13
2.2. Heteropoli Asitlerin Özellikleri	16
2.3. Heteropoli Asitlerin Sentezi ve Tanımlanması	16
2.4. Heteropoli Asitlerde Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısı	17
2.5. Heteropoli Asitlerde Termal Kararlılık	18
2.6. Taşıyıcılı Heteropoli Asit Katalizörleri	19
 BÖLÜM 3. KATALİZ VE ADSORPSİYON	 21
3.1. Kataliz Olgusuna İlişkin Temel Kavramlar	21
3.2. Homojen Kataliz	23
3.3. Heterojen Kataliz	23
3.3.1. Heterojen Kataliz Kinetiği	24
3.4. Adsorpsiyon Üzerine Genel Bilgiler	27
3.4.1. Adsorpsiyon İzotermi	28
3.4.1.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	28
3.4.1.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	29
3.4.1.3. B.E.T. Adsorpsiyon İzotermi	30
3.4.2. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon	31
3.5. Yüzey Alanı Belirlenmesi	33

BÖLÜM 4. KATILARDA YÜZEY ASİTLİĞİNİN BELİRLENMESİ	34
4.1. Asidik Özellik	34
4.1.1. Katı Asidin Kuvveti ve Miktarı	34
4.1.1.1. İndikatörler Kullanılarak Amin Titrasyon Yöntemi	35
4.1.1.2. Piridin Adsorpsiyonu ile Yüzey Asitliği Belirlenmesi	37
4.1.1.3. NH_3 Adsorpsiyonu ile Yüzey Asitliği Belirlenmesi	38
4.1.1.4. Bazlar ile Geri Titrasyon Yöntemiyle Sulu Çözeltide Yüzey Asitliği Belirlenmesi	40
4.2. Çalışmanın Amacı	41
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI	
5.1. Kullanılan Maddeler	42
5.2. Killerin Saflaştırılması	42
5.3. Heteropoli Asit Çözeltilerinin Hazırlanması	43
5.3.1. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ Çözeltisinin Hazırlanması	43
5.3.2. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Çözeltisinin Hazırlanması	43
5.4. Katalizörlerin Hazırlanması	43
5.5. Azot Gazı Adsorpsiyonu ve Yüzey Analiz Çalışmaları	44
5.6. Piridin Adsorpsiyonu ile Örneklerin Yüzey Asitliklerinin Belirlenmesi	44
5.7. Katalizör Örneklerinin FTIR Analizleri	47
5.8. Katalizör Örneklerinin Termal Davranışlarının Belirlenmesi	47
5.9. Katalizör Örneklerinin Esterleşme Tepkimelerinde Kullanılması	48
BÖLÜM 6. BULGULAR	49
6.1. Yüzey Analiz Sonuçları	50
6.2. Termogravimetrik Analiz Sonuçları	70
6.3. FTIR Spektroskopisi Yöntemiyle Yapılan Analiz Sonuçları	83
6.4. Piridin Adsorpsiyonu ile Yüzey Asitliği Belirlenmesi İşlemindeki FTIR Spektrumları	86
6.5. Esterleşme Tepkimesi İçin Başlangıç Anının GC Kromatogramı	96
6.6. Esterleşme Tepkimesi İçin Bitiş Anının GC Kromatogramı	97
Yorum ve Tartışma	98

Kaynaklar	103
Özgeçmiş	106



BÖLÜM 1. KİLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.1 Killerin Tanım ve Sınıflandırılması

Killer, hidratlaşmış alüminyum silikatlardır ve feldspatlı volkanik kayaçların kimyasal ve mekanik bozunmaları sonucunda oluşmuşlardır (1) .

Killerin sınıflandırılması R.E.Grim'e göre aşağıdaki gibi yapılmıştır (2).

I.Amorf Yapılı Killer

Alofan grubu killer

II.Kristal Yapılı Killer

A.İki Tabakalı Tip

1)Eşboyutlu kaolinit grubu killer (kaolinit, dikit, nakrit)

2)Uzamış biçimli haloysit grubu killer

B.Üç Tabakalı Tip

1)Genişleyen örgülü killer

a)Eşboyutlu-montmorillonit grubu (montmorillonit, glaukonit)-vermikülit grubu

b)Uzamış biçimli-montmorillonit grubu (montmorillonit, saponit, hektorit)

2)Genişlemeyen örgülü killer- İllit grubu

C.Düzgün Karışık Tabakalı Tip: Klorit grubu killer

D.Zincir Yapılı Tip: Attapulgit, sepiyolit, poligorskit.

1.2. Killerin Oluşumu ve Yapıları

Kaolin türü killer, nispeten düşük sıcaklık ve basınç altında, feldspatları oluşturan kompleks silikatların asitli ortamda bozunmaları sonucunda oluşmuşlardır. Bentonit grubu killer ise volkanik kaynaklı bazik çözeltilerde volkanik kayaların bozunmaları sonucunda oluşmuşlardır (3).

Killer gerçekte bir mineralin veya maddenin son derece düşük mineral grubunun üyelerinden meydana gelirler (Çizelge 1.1). Bir kil kümesinin bir kristal maddeye benzememesine rağmen, x ışını kırınımı ve elektron mikroskobu onun basitçe mineral olduğunu ortaya koyar. Kil mineralleri genelde monoklinik veya triklinik sistemde kristallenirler (4).

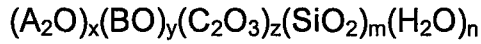
Kaolin adı Çince "yüksek tepe" anlamındaki "kau-ling" kelimesinden gelir ve adını Çin'de bulunan bir tepeden alır. Kaolin, temel bileşeni kaolinit minerali olan bir kildir. Bentonit ilk kez Amerika Birleşik Devletlerindeki Wyoming eyaletinin Ford Benton yöresinde 1888'de keşfedilmiş ve Kight tarafından 1898'de bu isimle adlandırılmıştır (5). Damour ve Salvétat 1847'de Fransa'nın Montmorillon yöresindeki kil minerali için "montmorillonit" adını vermişlerdir. Cronstedt ise 1788'de montmorillonit ile aynı olduğunu gördüğü ve "smektit" olarak adlandırdığı bir kil minerali tanımlamıştır. Bu nedenle smektit adlandırılması montmorillonitten daha önce olmuştur (2).

Çizelge 1.1 Kil Mineralleri

Grup	Bileşim	Kökeni	Oluşum Yeri
A.Kaolinit			
1.Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	H,A	Çin kilinde, topraklarda, yan kayaçlarda ve alt killerde
2.Dikit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	H	Yan kayaçlarda, YD
3.Nakrit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	H	Yan kayaçlarda, YD
4.Anoksit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	A	Topraklarda, YD
5.Halloysit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	H,A	Topraklarda
6.Endellit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A	Topraklarda
B.Montmorillonit			
1.Montmorillonit	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Mg}_2\text{Al}_{10}\text{Si}_{24}\text{O}(\text{OH})_{12}$	H,A	Toprakta, bentonitte
2.Nantronit	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Fe}^{\text{III}}\text{Si}_{22}\text{Al}_{20}\text{O}(\text{OH})_{12}$	H	Yan kayaçlarda
3.Saponit	$(\text{Na}_2)\text{Mg}_{18}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}(\text{OH})_{12}$	H	Damarlarda
4.Baydellit	$(\text{Na}_2)\text{Al}_{13}\text{Si}_{19}\text{Al}_5\text{O}_{60}(\text{OH})_{12}$	H	Damarlarda
5.Hektorit	$(\text{Na}_2)\text{Li}_2\text{Mg}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_{12}$	A	Salbantta
C.Hidromikalar			
1.İllit	$(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$	A	Toprakta, denizel killerde ve alt killerde
D.Diğerleri			
1.Attapulgit	$\text{Mg}_5\text{Si}_8(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A	Lekeci kili
2.Sepiyolit	$\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	-
3.Allofan	$\text{Al} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	A	Killerde ve toprakta
A:Kimyasal ve fiziksel ayrışma, H:hidrotermal, YD:YaygınDeğil			

Bentonit, temel bileşeni montmorillonit olan kildir (6,7). Bentonit terimi çoğu zaman, özellikle eski literatürlerde yanlış olarak montmorillonitin eşanlamlısı olarak kullanılmaktadır. Bentonit, montmorillonit türü şişen kil içeren yaşlı volkanik kül için kullanılan bir kayaç terimidir.

Kil minerallerinin oksit olarak genelleştirilmiş formülü:



şeklindedir. Burada;

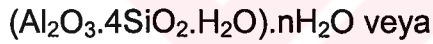
A: Bir değerlikli katyonlar (Na^+ , K^+ , Li^+ , vb.)

B: İki değerlikli katyonlar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , vb.)

C: Üç değerlikli katyonlar (Al^{3+} , Fe^{3+} , vb.)

biçimindedir (8).

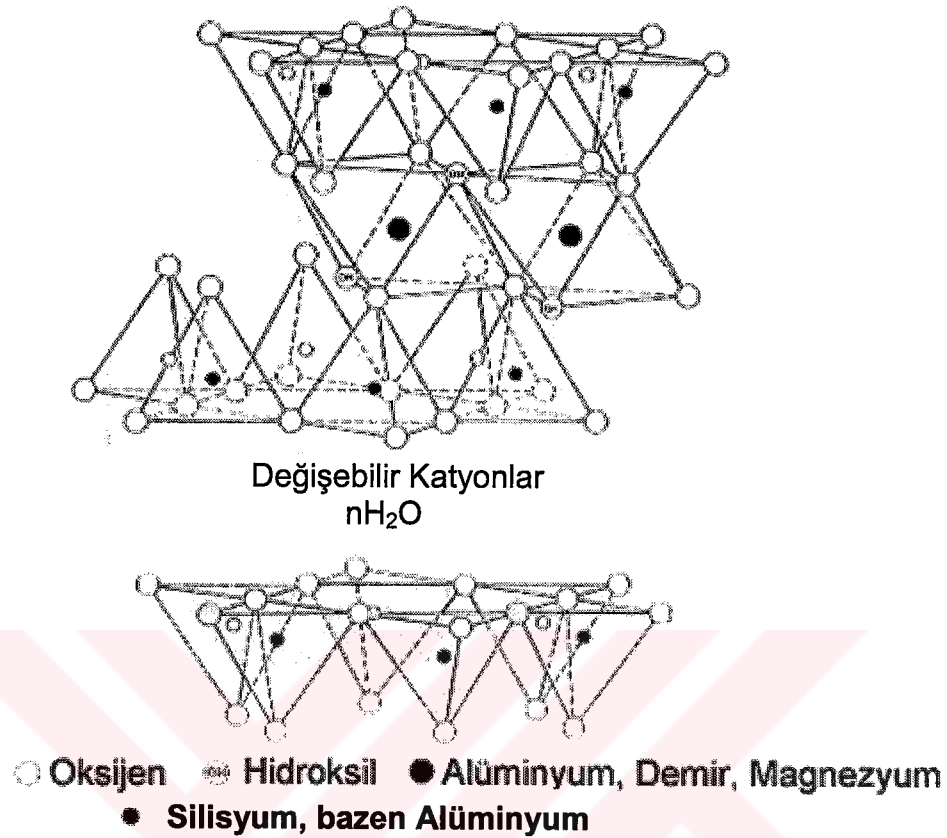
Montmorillonitin yapı formülü ise;



biçimindedir (2).

Killerin yapısında kuvars, feldspat ve mika gibi kil olmayan bileşimlerin yanı sıra sülfatlar, sülfidler, karbonatlar, volkanik tozlar ve fosil parçaları da bulunabilir (9,10).

Kil minerallerinin çoğunun atomik örgüleri iki tür yapı birimi içerir. Birincisi silika dörtyüzlüsü (:tetrahedron, T), ikincisi ise alümina sekizyüzlüsü (:oktahedron, O)'dur. Bu yapılar Şekil 1.1'de görülmektedir.

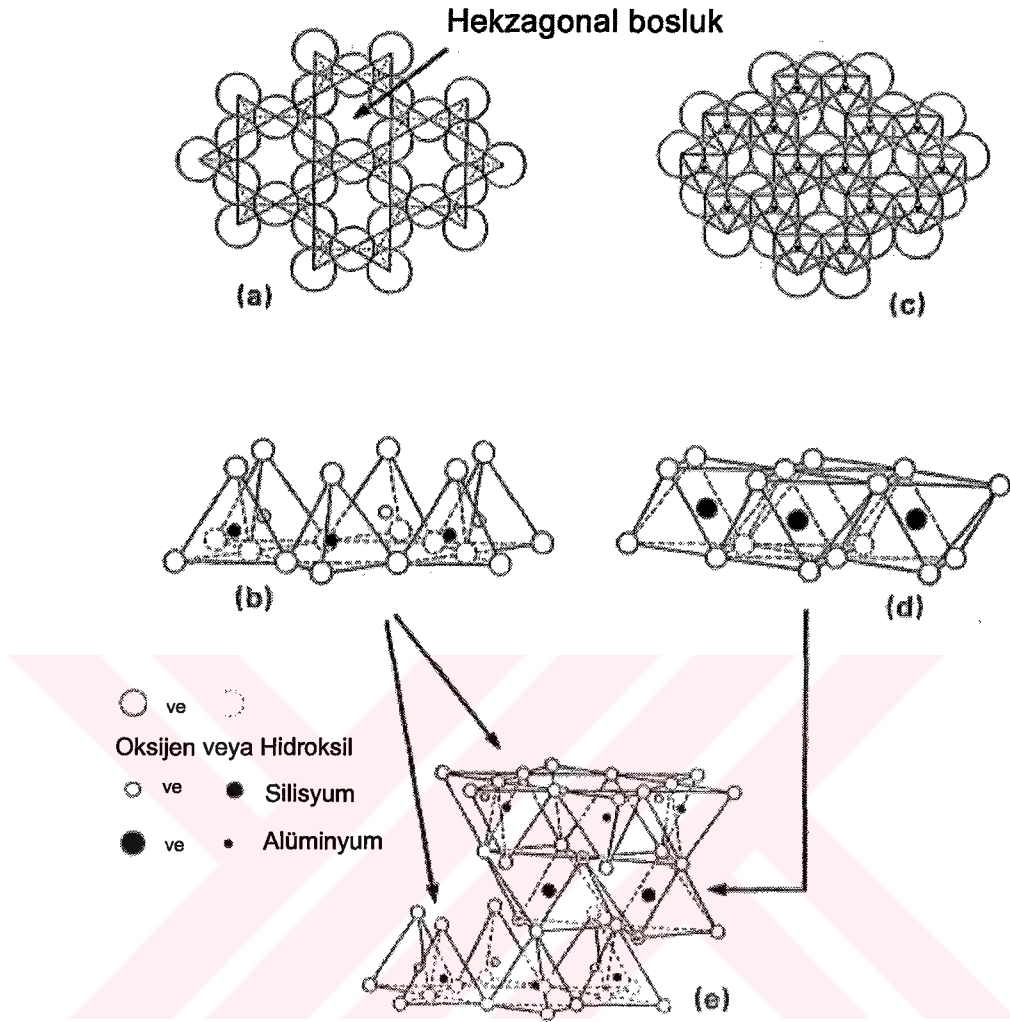


Şekil 1.1. Montmorillonit mineralinin smektit yapısı

Silika dörtyüzlüsünde, merkezde silisyum atomu vardır ve bunlara eşit uzaklıkta dört tane oksijen veya hidroksil iyonu yerleşmiştir. Silika dörtyüzlüler altıgen ağ yapısında olup Si_4O_{10} veya $Si_4O_6(OH)_4$ bileşimli ve sonsuz yinelemeli bir tabaka oluşturarak düzenlenmişlerdir. Dörtyüzlülerin tepeleri aynı doğrultuda, tabanları ise aynı düzlem içindedir.

Alümina sekizyüzlüsünde ise merkezde alüminyum iyonu, çevresinde eşit uzaklıkta altı tane oksijen veya hidroksil iyonu yerleşmiştir. Alümina sekizyüzlüleri, oksijen veya hidroksiller sık yerleşik iki tabaka oluşturacak şekilde düzenlenmişlerdir ve bileşimi $Al_2(OH)_6$ şeklindedir.

TOT şeklindeki üst üste sıralama ile montmorillonit mineralinin birim katmanı oluşmuştur. Katmanlar içindeki düzgün dörtyüzlüler, tepeleri düzgün sekizyüzlülerin merkezinden geçen düzleme dik olarak durmaktadır. Şekil1.2.



Şekil 1.2. 2:1 tipi tabakalı yapının gösterimi. (a) ve (b) tetrahedral yapılar, (c) ve (d) oktahedral yapılar, (e) 2:1 tipi tabaka

1.3. Killerde TGA (Termal Gravimetrik Analiz) İncelemeleri

TGA, belirli bir zaman aralığında, bir örneğin sıcaklığı sabit bir hızla artırılırken örneğin kütlesinde zamana ve sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişimleri inceleme tekniğidir.

Killerde kristal örgü suyu, OH iyonlarından kaynaklanır ve örgünün belli başlı kısmını oluşturur. Killerde su giderme, adsorplanmış ve kristal örgü suyunun uzaklaştırılmasını kapsar. Su giderme işleminde kristalin iskelet yapısı değişmez. Ancak kristal örgü suyunun tamamına yakını çıkarıldığında yapı çökmeye başlayarak büzülme olur ve adsorplama gücü azalır. Suyun uzaklaşması, iç yüzey

alanının artmasını sağlarken, yapının çökmesi sonucunda yüzey alanında azalmayla da karşılaşılabılır.

Kaolinit ve bentonit türü killerde 100-150°C civarında adsorplanmış suyun, 400-450°C civarında ise kristal örgü suyunun uzaklaştığı belirtilmiştir (11).

Killerin ısı bozunmaları ile ilgili yapılan bir çalışmada bentonit örnekleri oda sıcaklığından 800°C'a azot atmosferinde ısıtılarak kütledeki kayıpları belirlenmiştir. Bu çalışmada oda sıcaklığı-300°C arası dehidrasyon, 300-800°C arası ise dehidroksilasyon bölgesi olarak tanımlanmıştır. Belirtilen iki bölgedeki kütle kayıpları ayrı olarak değerlendirilmiştir (12).

Sıcaklığa karşı kütle kaybı değerleri grafiğe geçirilirse termogravimetrik analiz eğrileri TG, sıcaklığa karşı kütle kaybı hızları grafiğe geçirildiğinde ise türevsel termogravimetrik analiz eğrileri DTG elde edilir.



1.4. FTIR (Fourier Transform Infrared) Spektroskopisi Yöntemiyle Killerin İncelenmesi

Montmorillonit mineralinin IR spektrumunda gözlenen bantlar Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Montmorillonit mineralinin IR spektrumunda gözlenen bantlar

<u>Montmorillonit</u>	
<u>$\frac{1}{2}(\text{Ca,Na})_{0.7}(\text{Al,Mg,Fe})_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O}$</u>	
3644-20	s
3428-3390	s
1640-35	m
1130-1090	sh
1040-15	vs, b
920-09	m, sh
885-80	v, w
850-35	w
800-795	w
630-25	m, bsh
540	m, sh
470	s
430	sh
278	vw
194	vw

Çizelge 1.2'deki kısaltmalar

vw: çok zayıf <%10 absorpsiyon

m: orta <%40 absorpsiyon

vs: çok şiddetli >%80 absorpsiyon

b: geniş

sh: omuz, tam çözölmüş

w: zayıf <%20 absorpsiyon

s: şiddetli <%80 absorpsiyon

m,sh: orta, omuz-tam çözölmüş

Çizelge 1.3'de çizelge 1.2'ye esas olacak şekilde mineral ve diğer inorganik bileşiklerde rastlanan karakteristik infrared grup absorpsiyon frekansları ve çözümlmeleri verilmiştir.

Çizelge 1.3. Mineral ve diğer inorganik bileşiklerde rastlanan karakteristik infrared grup absorpsiyon frekansları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Çözümleme
<u>O-H Titreşimleri</u>	
3700	Serbest O-H gerilmesi
3675-3540	O-H gerilmesi
3390-2500	Bağlı O-H gerilmesi
1700-1610	H-O-H gerilmesi
<u>O-H Dengelemeleri</u>	
950-915	Al ₂ OH
-890	Fe ³⁺ OH
-840	MgAlOH
-800	MgFe ³⁺
-800	Fe ²⁺ Fe ³⁺ OH
<u>Si-O Titreşimleri</u>	
1100-970	Si-O-Si anti simetrik gerilme
800-600	Si-O-Si Simetrik gerilme
540-400	Si-O ⁺ çeşitli titreşimleri
<u>NH₄⁺ Titreşimleri</u>	
1485-1390	N-H gerilme
3330-3030	N-H deformasyon
<u>CO₃²⁻ Titreşimleri</u>	
1490-1410	Asimetrik gerilme
1085-1050	Simetrik gerilme
875-680	Düzlem dışı bükülme
750-680	Düzlem içi bükülme
<u>SO₄²⁻ Titreşimleri</u>	
1180-1100	Gerilme
680-580	Bükülme
<u>PO₄³⁺ Titreşimleri</u>	
1100-1000	Anti simetrik gerilme
635-500	Bükülme

Montmorillonitlerde yapılan IR çalışmalarında OH gerilme titreşimlerine ilişkin absorpsiyon bandları oktahedral katyonlara bağlı olarak AlMg durumunda 3687cm^{-1} 'de AlAl durumunda da 3631cm^{-1} 'de çıkmıştır. Yine OH bükülme frekanslarında AlAlOH durumunda $910-920\text{cm}^{-1}$ 'de, AlMgOH da ise $839-848\text{cm}^{-1}$ 'de rastlanmıştır.

Wyoming bentonitinde ise $\text{AlFe}^{3+}\text{-OH}$ bükülme titreşimi 887cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Oktahedral yerlerde üç değerli iyonlar olduğu zaman H-O-Al^{3+} veya H-O-Fe^{3+} durumunda $800-920\text{cm}^{-1}$ bölgesinde O-H bükülme titreşimine özgü bandlar görülmektedir.

1.5. Killerin Kullanım Alanları (16)

Kil mineralinin kullanıldığı bazı alanlar Çizelge 1.4'de belirtilmiştir.

Çizelge 1.4. Kil minerallerinin bazı kullanım alanları

Adsorban	Mordanlar
Hızlandırıcı	Muşamba
Bağlayıcı Madde	Boya
Tuğla ve Diğer Yapı Malzemeleri	Kağıt Kili
Katalizör ve Katalizör Taşıyıcı	Plak
Çimento	Plastikleştirici
Emaye	Cila Tozu
Çini, Porselen	Porselen Disk ve Elektrikli Isıtıcı
Kozmetikler	Yalıtkanı
Tebeşir	Refrakter
Renk Gidericiler	Geciktirici (:Rötarder)
Fayans	Lastik Kili
Isı Değiştiricisi	Sabun ve Deterjan
Tekstil	Çömlek Yapımı
Kurşun Kalem	Diş Tozu
Kibrit	Suyun Sertliğini Giderici
Tıbbi ve Farmasotik Ürünler	Kuru Pillerde Süspanse Edici
	Sondaj Çamuru (montmorillonit)

1.6. Türkiye’de Kil Yatakları

Ülkemiz kil yatakları bakımından oldukça zengindir (17, 18). Önemli kaolin yataklarıımız Marmara bölgesinde İstanbul, Çanakkale, Balıkesir ve Bursa’da bulunmaktadır. Yurdumuzdaki kaolin rezervinin 2-3 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir.

Önemli bentonit yataklarıımız Tokat-Reşadiye, Edirne-Enez, Çankırı ve Ankara’da bulunmaktadır. En iyi ve nitelikli bentonit yatağı Tokat-Reşadiye’dekidir ve SAMAŞ A.Ş. tarafından işletilmektedir. Çankırı bentoniti şişen türden olup petrol sondaj çamurunda kullanılmaya elverişlidir. Nevşehir-Avanos bentoniti ise çok plastik olup porselen ve kiremit yapımında kullanılır. Yurdumuzdaki toplam bentonit rezervi 100 milyon ton dolayındadır. Ülkemizdeki bentonit yatakları Çizelge 1.5.’de verilmiştir.

Çizelge 1.5. Türkiye’de Bentonit Yatakları

ANKARA - Kalecik, Keskin
ARTVİN - Merkez (Derinköy)
ÇANKIRI - Eldivan, Kurşunlu, Ilgaz, Çerkeş
ÇORUM - Sungurlu (Mecitözü)
EDİRNE - Enez
GİRESUN - Tirebolu
İSTANBUL - Şile
KONYA - Merkez (Sağlık), Sille
NEVŞEHİR - Avanos
ORDU - Fatsa
TOKAT - Reşadiye
TRABZON - Arsin

Türkiye bentonitlerinin tipik analiz sonuçları çizelge1.6'da verilmiştir (4).

Çizelge 1.6. Bentonit ve bazı killerin tipik analizleri (%)

Yer	Cinsi	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	A.Z.
Ünye	Beyaz Bentonit	74,9	14,0	1,1	0,2	1,7	1,9	0,6	0,8	9,9
Kütahya	Beyaz Bentonit	70,9	15,7	0,9	0,1	2,1	1,4	0,2	1,2	7,6
Sivrihisar	Sepiyolit	55,0	1,6	0,8	-	0,9	23,5	0,3	0,5	17,4
Sivrihisar	Saponit	58,2	1,2	0,4	0,1	0,6	28,2	-	0,7	10,4
Reşadiye	Na-Bentonit	57,6	19,3	3,3	0,3	4,2	2,2	2,6	1,9	7,4
Kurşunlu	Na-Bentonit	56,0	18,3	5,8	0,2	7,0	1,9	2,2	1,4	6,8

BÖLÜM 2. HETEROPOLİ ASİTLER

Heteropoli asit, oksoasitlerin yoğunlaştırılmış hali olarak tanımlanmıştır. Çeşitli HPA'lar arasında, fosforun kolorimetrik yöntemle belirlenmesi işleminde heteropoli mavisi olarak adlandırılan Keggin tipi asit en iyi bilinenidir. HPA'lar ayrıca ince tabaka kromatografisi ile tespit edilebilen organik bileşiklerin yükseltgenmesi tepkimelerinde yükseltgeme ajanı olarak sıkça kullanılmaktadır. HPA kimyası çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Ancak kataliz kimyası ve teknolojisinin bir ürünü olarak gelişmiştir. Keggin yapısının önemi ilk kez 1959'da metakrolin'in yükseltgenmesi tepkimesinde anlaşılmıştır. Japonya, HPA'ların ticari uygulamaları ve bir çok petrokimyasal süreçlerde katalizör olarak kullanılmasında öncülük etmiştir. Bu işlemlere ilk örnek; 1972'de propenin doğrudan hidrasyonu sonucunda 2-propanol'ün eldesi tepkimesi verilebilir. Bunun yanında, 1982'de metakrolin'in yükseltgenmesi tepkimesi ile metaakrilik asit eldesi, 1984'de bütan-büten fraksiyonundan t-bütil alkolün kimyasal ayrılması, 1985'de tetrahidrofuran'ın oligomerizasyonu ile polimerik diol eldesi, 1989'da n-büten'in hidrasyonu tepkimeleri de örnek olarak verilebilir (19).

Bunlara ek olarak, HPA'lar güçlü asitlik ve yüksek yükseltgeme kabiliyetlerine sahip olmasının bir sonucu olarak yüksek katalitik fonksiyon gösterirler. Bu durum akademik araştırmalarda da giderek ilgi uyandırmaktadır. HPA'ların katalizör olarak kullanılması konusunda üç farklı yaklaşımdan bahsedilebilir. Bunlar;

1. HPA moleküllerine özgü asit-baz ve redoks özelliklerinin kullanılması.
2. HPA'ların yalnızca tungsten veya molibden oksit katalizörleri için başlatıcı olarak kullanılması.
3. HPA'ların sıradan tungsten ve molibden bileşiklerinin çoğunda yaygın olarak katalitik özelliklerinin kullanılması.

2.1. Heteropoli Asitlerin Yapıları

Tipik bir HPA olan 12-tungstofosforik asit, bir fosfat iyonunun tungstat iyonu ile etkileşmesinden elde edilir.



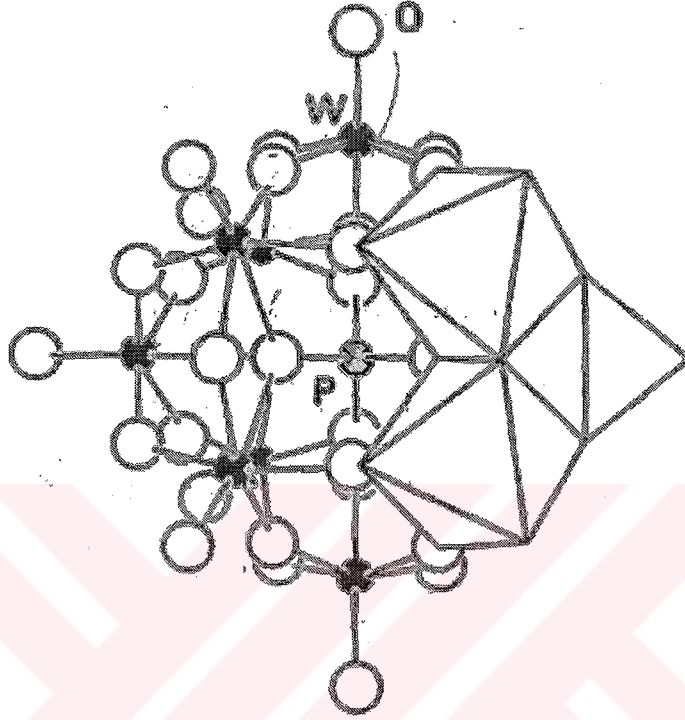
HPA molekülünün merkezinde heteroatom olarak adlandırılan ve periyodik Çizelgenin 1. grubundan 8. grubuna kadar olan geniş bir yelpazeden seçilebilecek bir atom vardır (yukarıda verilen denklemdeki P). Merkezdeki bu heteroatoma oksijenler üzerinden bağlanan ve poliatom olarak adlandırılan bir başka atom vardır (yukarıda verilen denklemdeki W). Bu tür atomlara örnek olarak Mo, W, V verilebilir. Farklı tür poliatom içeren bir tek HPA molekülü genel olarak “karışık koordine olmuş” şeklinde adlandırılır. Tipik bir 1:12 Keggin tipi heteropoli anyonunun yapısı ilk kez 1933’de J.F. Keggin tarafından önerilmiştir.

Heteropoli molibdat anyonlarına bir dizi örnek Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tipik Heteropoli Molibdat Anyonları

	Yapı	Heteroatom (X)	Kimyasal Formül
1:12	Keggin Silverton	$\text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$	$[\text{X}^{n+}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$
1:11	Keggin (Boşluklu)	$\text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$	$[\text{X}^{n+}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$
2:18	Dawson	$\text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$	$[\text{X}_2^{5+}\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$
1:9	Waugh	$\text{Mn}^{4+}, \text{Ni}^{4+}$	$[\text{X}^{4+}\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$
1:6	Anderson		
	A tipi	$\text{Te}^{6+}, \text{I}^{7+}$	$[\text{X}^{n+}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$
	B tipi	$\text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	$[\text{X}^{n+}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{(6-n)-}$

Keggin anyonunun ($PW_{12}O_{40}^{3-}$) yapısal bir modeli Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. $PW_{12}O_{40}^{3-}$ anyonunun Keggin yapısının şematik gösterimi

Bu şekle göre; heteroatom olan P'nin merkezinde bulunduğu bir tetrahedral yapının köşelerinde 4 oksijen atomu bulunmaktadır. 12 uç ve 24 köprü konumundaki oksijen atomları, W atomunun merkezde bulunduğu 12 tane oktahedral yapıya bağlanmış durumdadır. Keggin anyonu bir küre olarak alınırsa, bu kürenin yaklaşık çapı 1 nm civarındadır. Bir kataliz maddesi olarak kullanılmak istenen HPA, özellikle Keggin tipi ve Dawson tipi asitlerin uygulanabilirliği ve kimyasal kararlılığı ile sınırlanmış durumdadır.

Bir HPA'nın kristal formu, kristal suyunun miktarına bağlıdır ve bu durum Çizelge 2.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. 12-tungstofosforik asitin kristal parametreleri

	Birim hücredeki mol sayısı		Molar Hacim (Å ³)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .5H ₂ O	2	İç merkezli kübik	900
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .14H ₂ O	8	Triklinik	1108
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .24H ₂ O	8	Rombohedral	1405
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .29H ₂ O	8	Yüzey merkezli kübik	1591

HPA kristali içindeki su molekülleri, protonlanmış su molekülleri şeklinde yerleşmiştir (Örneğin, H₃PW₁₂O₄₀.29H₂O'nun yüzey merkezli kübik yapısında H₃(H₂O)₂₉³⁺ şeklindedir). Bu kristal suyu, ısıtma ile kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bunun sonucu olarak HPA kristalinin proton aktivitesi artar. Buna bağlı olarak da asit katalizli tepkimelerin katalitik aktivitelerinde ciddi bir artış olur. Zeolitin katı iskeletinin tersine dehidratize olmuş HPA kristali hareketli durumdadır ve su molekülleri ve polar organik moleküller Keggin anyonunun boşluklarına rahatlıkla girip çıkabilirler. HPA'nın bu şekildeki yapısal esnekliği, HPA'nın heterojen katalizör olarak kullanılabilir olduğu sonucunu doğurur.

2.2. Heteropoli Asitlerin Özellikleri

Keggin tipi HPA'nın kataliz ile ilgili önemli özellikleri Çizelge 2.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Keggin Tipi Heteropoli Asitlerin Özellikleri

-
- Polimerik elektrolit (Ortalama molar kütle = $1000-4000\text{g.mol}^{-1}$), suda çok çözünür.
 - Alkol, eter, keton, karboksilik asit ve esterde çözünebilir.
 - K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , NH_4^+ ve organik aminlerle az çözünen veya çözünmeyen tuzlara dönüşür.
 - Mo- ve V- içeren HPA'ların yüksek yükseltgeme kabiliyeti.
 - Alkali ile karşılık gelen basit oksoasitler verecek şekilde bozunur.
 - Hidrolize karşı dayanıklıdır.
- Heteroatom: $\text{Si} > \text{Ge} > \text{P} > \text{As}$; poliatom: $\text{W} > \text{Mo} > \text{V}$
- Termal kararlılık:
 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (610°C) $>$ $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (540°C) $>$ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (495°C) $>$ $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (275°C)
-

2.3. Heteropoli Asitlerin Sentezi ve Tanımlanması

Keggin tipi HPA, molibdat veya tungstat'ın asidik ($2 > \text{pH} > 1$) sulu çözeltisinin ve bir heteroatom veya onun tuzunun oksoasiti ile ısıtılması ile hazırlanır. Bu durum aşağıdaki denklemde örneklendirilmiştir.



Hazırlanan HPA, ya bir metal tuzu olarak kristallendirme yoluyla veya bir serbest asit olarak ki; bu işlem ya iyon değişimi ile veya eter ile ekstraksiyonunu takiben mineral asit ile asitlendirme yoluyla izole edilir.

12-Molibdofosforik asit farklı olarak, H_3PO_4 ve MoO_3 'ün çamur şeklindeki karışımının ısıtılması ile de elde edilir. HPA'nın serbest asiti, yüksek sıcaklıkta ve havada bir amonyum tuzunun kalsine edilmesi ile de elde edilebilir. Karışık koordine olmuş HPA, heteroatomun bir okso asiti ile verilen mol oranlarında poliatomun tuzları veya metal oksitlerin en az iki tanesinin tepkimesi ile elde edilir.

HPA'nın Keggin yapısının tanımlanması için UV ve IR teknikleri (özellikle de Mo ve W içeren HPA'lar için) en uygun olanlarıdır. Keggin HPA'sının tipik IR bilgileri Çizelge 2.4'de listelenmiştir. Bunun yanında HPA'nın nitel tanımlanması,

sudaki yüksek çözünürlüğünün veya askorbik asit gibi orta güçlü bir indirgeme ajanı ile tepkimeye girdiği andaki heteropoli mavisinin renginin gözlenmesi ile olasıdır (19).

Çizelge 2.4. Keggin Tipi HPA'nın IR spektrumları ($H_nXM_{12}O_{40}$)^{a)}

Bağ	H ₂ W ₁₂	SiW ₁₂	GeW ₁₂	PW ₁₂	SiMo ₁₂	GeMo ₁₂	PMo ₁₂	BW ₁₂ ^{e)}
X-O		930 vs	815 sh	1080 s	910 s	802 s	1070 s	920 sh
M-O ^{b)}	935 s	982 s	980 s	985 s	958 s	955 s	965 s	960 s
M-O-M ^{c)}	870 s	885 m	910 s	887 s	860 s	875 m	870 s	902 s
M-O-M ^{d)}	770 s	792 vs	890 m	807 vs	780 vs	765 vs	790 vs	820 vs

^{a)} birim:cm⁻¹, vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, sh: omuz, ^{b)} uç bağ, ^{c)} köşeden paylaşılmış köprü bağ, ^{d)} kenardan paylaşılmış köprü bağ, ^{e)} potasyum tuzu

2.4. Heteropoli Asitlerde Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısı

HPA'ların sulu çözeltisinden hazırlanan A grubu (Na, Mg gibi) tuzları ve hidrojen formları düşük yüzey alanına (1-15 m²g⁻¹) sahiptirler. Diğer taraftan B grubu (Cs, NH₄ gibi) tuzları daha büyük yüzey alanına (50-200 m²g⁻¹) sahiptir.

Cs_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀ şeklindeki bir HPA molekülünde x'in 0; 2; 2,5 ve 3 olduğu durumlardaki yüzey alanı aynı sıra ile 90; 23; 49 ve 83 m²g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Benzer olarak Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ 'da ise yine x'in 0; 1; 2,5 ve 3 olduğu durumlardaki yüzey alanları 6; 1; 1,2; 135 ve 156 m²g⁻¹ 'dır. Yine benzer olarak Cs_xH_{4-x}PVMO₁₂O₄₀ molekülünde x'in 0, 1, 2, 3, 3.5 ve 4 olduğu durumlardaki yüzey alanları 2.6, 11.2, 10.0, 130, 164 ve 103 m²g⁻¹ 'dır. Yüzey alanlarının bu denli farklılık göstermesinin temel nedenleri bu maddelerin hazırlanırken çöktürülmesindeki ve kurutma işlemindeki farklılıklardır. Yıkama işleminde ürün kısmen hidrojen formuna geri dönmektedir (19).

TEM ve azot gazı adsorpsiyonu sonuçları, HPA'da gözeneklerin kristal içinde değil partiküller arasında olduğunu göstermiştir. Keggin anyonu ve Cs₃PW₁₂O₄₀'ın kristal yapısı incelendiğinde gözeneklerin bir azot molekülünün (azot molekülünün yarıçapı:0,36 nm) gireceği kadar açıklıkta olmadığı tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada, (NH₄)₃PW₁₂O₄₀ molekülünün mikrogözeneklere (gözenek çapı 2 nm'den daha küçük) sahip olduğu belirlenmiştir. Bunlara ek olarak yapılan bir başka

çalışmada HPA'ların NH_4 ve Cs tuzlarının hem mikro hem de mezo gözeneklere sahip olabileceği belirtilmiştir. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 'da NH_4 veya Cs ile hidrojenin kısmi yer değiştirmesinde mikrogözenek yapısının kontrol edilebileceği de ayrıca bildirilmiştir (20).

2.5. Heteropoli Asitlerde Termal Kararlılık

HPA'larda birçok özellik (termal kararlılık, çözeltideki hidrolitik kararlılık gibi) HPA'nın türüne göre farklılık göstermektedir. Bazı katı HPA'lar termal kararlılık gösterirler ve yüksek sıcaklıklarda buhar fazı tepkimelerinde kullanılabilirler. Heteroatom, poliatom ve polianyonun farklı olduğu HPA'ların hidrojen (asidik) formlarının termal kararlılıkları; $H_3PW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_3SiMo_{12}O_{40}$ şeklinde sıralanmaktadır. $H_3PMo_{12}O_{40}$ 'ın ^{31}P NMR ve termoanaliz çalışmalarında yapıdan öncelikle kristal suyunu daha sonra da $PMo_{12}O_{38,5}$ formuna dönmek suretiyle yapısal suyunu kaybetmektedir. 723 K'de $H_3PMo_{12}O_{40}$ 'ın Keggin yapısının tamamen çöktüğü belirlenmiştir. $H_3PMo_{12}O_{40}$ 'ın ve bunun tuzlarının termal kararlılığı değişebilir katyona göre farklılıklar göstermektedir. Bileşiğin hidrojen formu ve amonyum tuzu 693-743 K dolaylarında bozunmaktadır. Cs ve K tuzları ise kendi erime noktalarının üzerine kadar kararlılırlar. Termal kararlılık genelde, $Ba^{2+}, Co^{2+} < Cu^{2+}, Ni^{2+} < H^+, Cd^{2+} < Ca^{2+}, Mn^{2+} < Mg^{2+} < La^{3+}, Ce^{3+} < NH_4^+ < K^+, Tl^+, Cs^+$ şeklinde değişmektedir (20).

Yapılan bir başka çalışmada; molibdo vanado fosforik asitin termal kararlılığı incelenmiş bu çalışmada da yukarıda behsedildiği gibi ancak farklı sıcaklıkta (590-650 K) heteropoli anyonun kristal yapısı bozunmaksızın suyunun uzaklaştığı belirlenmiştir. Elde edilen susuz HPA üzerinden 18-20 saat boyunca %86'lık nemli hava geçirildiğinde HPA orijinal haline geri döner. (21)

2.6. Taşıyıcılı Heteropoli Asit Katalizörleri

Taşıyıcısız HPA'ların yüzey alanlarının genelde düşük olması ($1-10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) nedeniyle katalitik uygulamalarda yüzey alanı büyük bir katı üzerine yayılması önemlidir. HPA'lar düşük yüklemeli durumlarda taşıyıcıları ile kuvvetlice etkileşirler. SiO_2 , aktif karbon, iyon değiştirme reçinesi gibi maddeler taşıyıcı olmak için uygundur. Al_2O_3 ve MgO gibi yüksek bazik karakterli maddeler HPA'nın yapısını bozabileceğinden uygun taşıyıcı olamazlar (20).

Ancak taşıyıcı maddenin düşük bazik karakterli olmasında herhangi bir sakınca yoktur(22).

ZrO_2 taşıyıcılı tungstofosforik (TPA) asit ve molibdofosforik asit (MPA) katalizörlerinin kullanıldığı bir esterleşme tepkimesi üzerine yapılan araştırmada, Katalizörlerin hazırlanması aşamasında, HPA'lar %50'lik (v/v) etanol-su karışımında çözülmüş ve hazırlanan çözelti 72 saat boyunca destek maddesi ile etkileştirilmiştir. İzamil alkol ve asetik asitin kullanıldığı tepkimelerde, HPA / ZrO_2 katalizörünün diğerine göre daha aktif olduğu belirlenmiştir. Öte yandan katalizör hazırlama tekniğindeki farklılığın katalizörün aktifliğinin daha da arttığı sonucuna varılmıştır (23).

Saf ve taşıyıcılı $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 'in katalizör olarak kullanıldığı asetik anhidrit ile anisolün Friedel-Crafts açılasyon tepkimesi üzerine yapılan bir incelemede, heteropoli asitlerin 3 farklı tür su içerdikleri tespit edilmiştir. Bu tespite göre; 100°C 'ın altında fizisorplanmış suyun (nem), $100-280^\circ\text{C}$ aralığında özellikle 200°C 'ta her bir Keggin ünitesi için $6\text{H}_2\text{O}$ kaybına karşılık gelir. Son olarak $370-600^\circ\text{C}$ aralığında ve özellikle 470°C 'ta tüm asidik protonların kaybına karşılık gelecek şekilde 1,5 mol su kaybını göstermektedir ve bu sıcaklık Keggin yapısının bozunmaya başladığı sıcaklık olarak kabul edilmiştir. Yine yukarıda bahsedilen çalışmada gerek saf ve gerekse taşıyıcılı HPA'ların yüksek aktiflik gösterdiği belirlenmiştir (24).

Fosfomolibdik asitin asit yerlerinin belirlenmeye çalışıldığı bir çalışmada, piridin'in Lewis asit yerlerine koordine bağlanması IR'de $1465-1440 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve $1630-1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de, Bronsted asit yerlerine hidrojen bağları ile bağlanan piridin bandları ise $1538-1640 \text{ cm}^{-1}$ civarında görülmekte olduğu bildirilmiştir ve bu çalışmaya göre fosfomolibdik asitin tümüyle Bronsted asitliği gösterdiği belirlenmiştir (22).

Kiler üzerine gaz fazından piridin adsorpsiyonunun FTIR ile incelenmesi de aşağıdaki Çizelge 2.5'de belirtildiği gibi yapılabilir (25,26).

Çizelge 2.5. Kil üzerine gaz fazından piridin adsorpsiyonunun FTIR Spektroskopisi yöntemiyle değerlendirilmesi

Tür	PY cm ⁻¹	HPY cm ⁻¹	BPY cm ⁻¹	LPY cm ⁻¹
Mod 8a	1582	1614	1639	1617
8b	----	1593	1613	----
19a	1483	1490	1489	1495
19b	1440	1438	1539	1451

PY: Piridin'in kendisine ait olan dalga sayısı

HPY: Hidrojen bağlı piridin'in dalga sayısı

BPY: Brönsted asitliğine ait dalga sayısı

LPY: Lewis asitliğine ait dalga sayısı

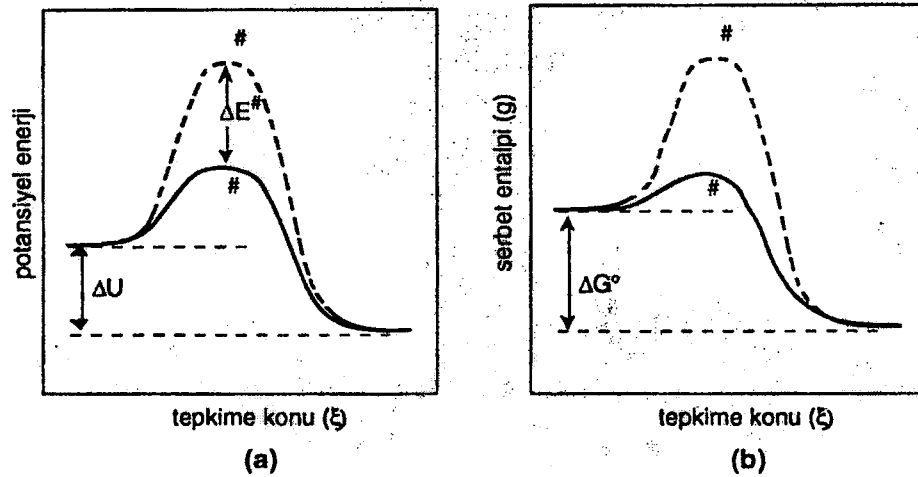
BÖLÜM 3. KATALİZ ve ADSORPSİYON

3.1 Kataliz Olgusuna İlişkin Temel Kavramlar (27)

Yunancada “tümüyle” anlamındaki “kata” sözcüğü ile “çözmek” anlamındaki “lyein” sözcüğü birleştirilerek “kataliz” sözcüğü türetilmiştir. Buna göre, kataliz bir olayı tümüyle çözmek, kolaylaştırmak ya da gevşetmek anlamına gelmektedir. Bir kimyasal tepkimenin genel olarak hızlandırılması işlemine kataliz, bu işlemde kullanılan maddelere de katalizör adı verilir. Tersine tepkime hızını düşürmek için kullanılan maddelere ise inhibitör veya negatif katalizör denir. Deneyler, kataliz işleminde kullanılan katalizörün fiziksel değişikliğe uğrasa bile kimyasal olarak değişmediğini göstermektedir. Tepkime karışımı ile aynı fazda bulunan katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz, tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan bir katalizöre ise heterojen katalizör ve yapılan işleme heterojen kataliz denir. Mekanizmaları birbirinden oldukça farklı olan homojen ve heterojen kataliz işlemleri ilk kez 1836’da İsveçli kimyacı Jons Jakob Berzelius (1779-1848) tarafından “katalizlenmiş işlemler” başlığı altında sınıflandırılarak incelenmiştir.

İlki 1895 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald tarafından yapılan katalizör tanımlarından bazıları aşağıda sıralanmıştır.

1. Tepkimenin enerji faktörlerini değiştirmeden tepkime hızını değiştiren maddelere katalizör denir. Buna göre, Şekil 3.1.a’da görüldüğü gibi kataliz sırasında ileri ve geri tepkimelerin aktivasyon enerjileri azalsa bile $E_1^{\#} - E_{-1}^{\#} = U$ eşitliğine göre aralarındaki farka eşit olan tepkime iç enerjisi değişmeden kalacaktır.
2. Hem ürünler hem de tepkimeye giren maddeler yönüne doğru tepkime hızını yükselten maddelere katalizör denir. Bu durumda ileriye ve geriye doğru olan tepkime hız sabitlerinin oranına eşit olarak $K = k_1 / k_{-1}$ şeklinde tanımlanan kinetik denge sabiti ve buna bağlı olan K_c ve K_p termodinamik denge sabitleri değişmeden kalacaktır.
3. Şekil 3.1.b’de görüleceği gibi Gibbs enerjisi de denilen tepkime serbest entalpisini etkilemeksizin tepkime hızını yükselten maddelere katalizör denir. Bu durumda, $G^{\circ} = G_1^{\circ} - G_{-1}^{\circ} = -RT \ln K_p$ eşitliğine göre K_p termodinamik denge sabiti de değişmeden kalacaktır.



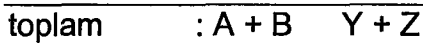
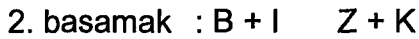
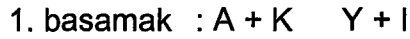
Şekil 3.1 Katalizlenmiş (—) ve katalizlenmemiş (---) bir tepkime için a) potansiyel enerji-tepkime konu grafiği ve serbest entalpi-tepkime konu grafiği

O halde genel olarak, kimyasal tepkimelerin U , H , S , A , G , K_c ve K_p gibi termodinamik niceliklerini etkilemeksizin yalnızca tepkime hızını değiştiren maddelere katalizör denir. Katalizörün denge konumunu değiştiremeyeceği termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarının sözel tanımları kullanılarak kanıtlanabilmektedir.

Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkime hızının yükselmesine yol açmaktadır. Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak deneysel yoldan belirlenebilir. Çoğu katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında termodinamik olarak yürütmesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizler. Katalizörün olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma gücüne ise katalizör aktifliği denir.

3.2. Homojen Kataliz

Gaz fazında yürüyen çoğu tepkimelerde homojen katalizörler kullanılmaktadır. Ara basamaklarda yer alan homojen katalizör toplam tepkimede yer almaz. Tepkimeye giren maddeler yanındaki miktarı oldukça az olan bir homojen katalizör K, bu katalizörün de yer aldığı bir ara ürün ise I ile gösterildiğinde iki basamaklı bir tepkime için basamak tepkimeleri ve toplam tepkime sırayla



şeklinde yazılabilir. Açıkça görülebildiği gibi, birinci basamakta harcanan homojen katalizör ikinci basamakta yeniden ortaya çıkmaktadır. Homojen katalizlenen tepkimeler iki ya da daha çok basamaklı olabilmektedirler.

3.3. Heterojen Kataliz

Çoğu endüstriyel kimyasal tepkimeler sistemde ikinci bir faz olarak bulunan ve heterojen katalizör adı verilen katılar yanında yürütülmektedir. Örneğin, sülfürik asit üretiminde kükürt dioksitin kükürt trioksit'e yükseltgenmesi Pt ya da V_2O_5 , molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların kreaking adı verilen işlem ile benzine dönüşümü SiO_2/Al_2O_3 , alkenlerin polimerizasyonu katı haldeki kizelgura emdirilmiş sıvı H_3PO_4 , karbon monoksit ile hidrojenden metanol oluşumu ise ZnO tarafından heterojen katalizlenmektedir.

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğu, d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla kimyasal olarak adsorplayabilen geçiş metalleridir. En çok kullanılan metal oksit katalizörlerinden bazılarını Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO, NiO ve Fe_2O_3 şeklinde, asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 şeklinde sıralayabiliriz.

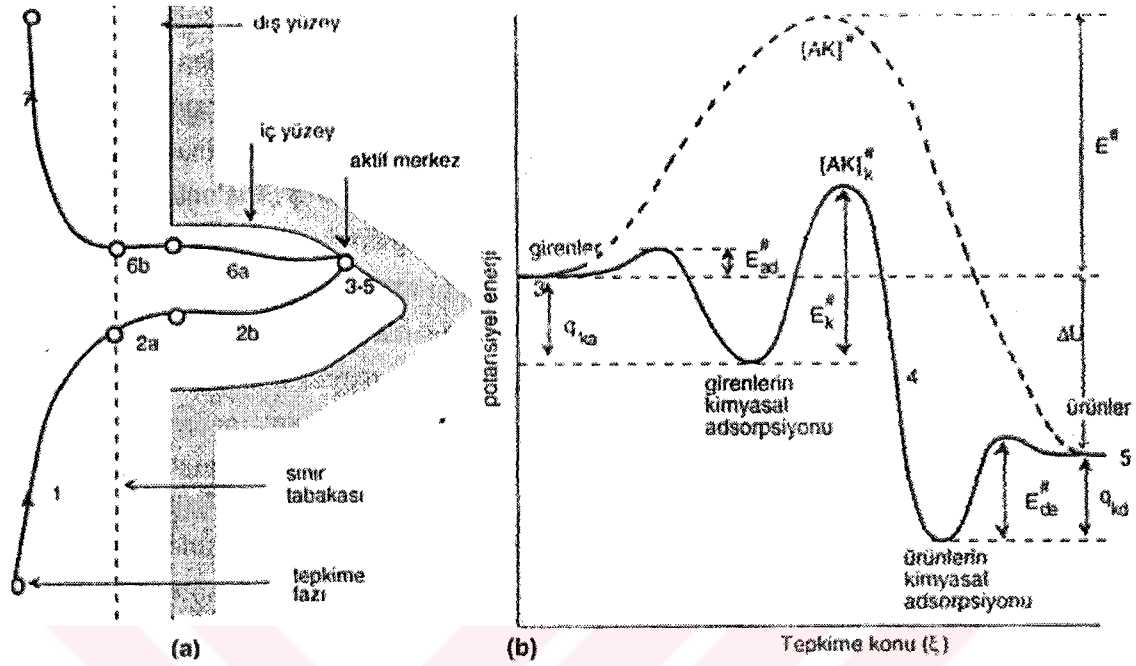
Temas yüzeyini artırmak için çoğu katalizörler gözenekli bir katı içinde dağıtılır. Katalizör desteği veya katalizör taşıyıcısı adı verilen bu gözenekli katıların başında killeri, silika jel, alümina, aktif karbon, zeolitler ve kizelgur gelmektedir. Destek katısı inert olabildiği gibi katalitik etkinliğe katkıda da bulunabilir. Önce katalizör, sonra da destek yazılarak destekli katalizörler $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{kil}$ gibi şekillerde gösterilir.

Heterojen katalizörlere çok güçlü bir şekilde bağlanarak küçük miktarları bile katalitik etkinliğin azalmasına yol açan bazı maddelere inhibitör veya katalizör zehiri denir. Katalizör zehirleri ya tepkimeye giren maddelerin içinde safsızlık olarak bulunmakta ya da tepkime sırasında ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Ortaklanmamış elektron çifti bulunan H_2S , CS_2 , HCN , PH_3 ve CO gibi S, N, C veya P içerikli bileşikler yanında, Hg, Pb ve As gibi metaller katalitik zehir olarak etkilemektedirler.

3.3.1. Heterojen Kataliz Kinetiği (27)

Homojen katalizörler gibi heterojen katalizörler de bir tepkimeyi aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir yoldan yürüterek hızının yükselmesine neden olurlar. Başka bir deyişle, homojen katalizde olduğu gibi heterojen katalizde de tepkime mekanizması değişir ve katalizli mekanizma katalizsiz mekanizmaya göre çok daha hızlıdır.

Heterojen kataliz daha çok katının gözenekleri içinde yer alan aktif merkezler üzerinden yürümektedir. Heterojen katalizin Şekil 3.2'de görülen olası 7 basamağında sırayla aşağıdaki olaylar olmaktadır.



Şekil 3.2. a) Heterojen katalizdeki 7 basamağın şematik olarak gösterilişi. **b)** Heterojen katalizde 3, 4 ve 5. basamaklardaki olayların enerji-tepkime konu grafiği: $E_{ka}^{\#}$ tepkimeye giren maddelerin kimyasal adsorpsiyonu için gerekli aktivasyon enerjisi, q_{ka} kimyasal adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, $E_k^{\#}$ katalizli tepkimenin aktivasyon enerjisi, $[AK]_k^{\#}$ katalizli tepkimede oluşan aktiflenmiş kompleks, $E_{de}^{\#}$ ürünlerin desorpsiyonu için gerekli aktivasyon enerjisi, q_{kd} ürünlerin desorpsiyonu için sisteme verilen ısı, U tepkime iç enerjisi, $E^{\#}$ heterojen katalizörsüz yani homojen tepkimenin aktivasyon enerjisi, $[AK]^{\#}$ katalizörsüz tepkimede oluşan aktiflenmiş kompleks

1. Tepkimeye giren maddelerin gaz fazı veya sıvı fazdan katalizör yüzeyinde oluşan hidrodinamik sınır tabakasına taşınımı.

2. a) Tepkimeye giren maddelerin sınır tabakasından katının dış yüzeyinde yer alan gözeneğin girişine difüzyonu. b) Tepkimeye giren maddelerin gözeneğin girişinden içindeki bir aktif merkeze difüzyonu.

3. Tepkimeye giren kimyasal maddelerin aktif merkezde kimyasal adsorpsiyonu.

4. Kimyasal tepkime.

5. Oluşan ürünlerin desorpsiyonu.

6.a)Ürünlerin aktif merkezden katının dış yüzeyindeki gözeneğin ağzına difüzyonu. b)Ürünlerin katının dış yüzeyinden hidrodinamik sınır tabakasının dış yüzeyine difüzyonu.

7. Ürünlerin tepkime karışımının bulunduğu gaz veya sıvı faza taşınması.

Kataliz sırasında 1., 4. ve 5. basamaklardaki gelişmeler potansiyel enerji-tepkime konu grafiği ile Şekil 3.3.b'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi kataliz sırasında aktivasyon enerjisi düşerken bir termodinamik nicelik olan tepkime iç enerjisi sabit kalmaktadır.

Heterojen katalizdeki 7 basamaktan hızı en düşük olanı hız belirleyici basamak olarak alınır. Eğer, 4. basamaktaki tepkime hızı diğer basamaklardaki difüzyon hızlarından daha düşük ise heterojen katalize “kinetik kontrollü” denir. Tersine, diğer basamaklardaki difüzyon hızlarından biri 4. basamaktaki tepkime hızından daha düşük ise heterojen katalize “difüzyon kontrollü” denir.

3.4. Adsorpsiyon Üzerine Genel Bilgiler

Bir katı ile bir gaz temas halinde olduğu zaman gazın bir kısmı katı tarafından tutulur. Bu tutulma gaz moleküllerinin katının iç tarafına girmesi şeklindeyse “absorpsiyon”, katının yüzeyinde oluyorsa “adsorpsiyon” adını alır. İki olayın birlikte olduğu durum ise “sorpsiyon” olarak adlandırılır (11,16).

Adsorpsiyon olayı, gazın katı yüzeyinde yoğunlaşmaya benzer bir şekilde zayıfça etkileşmesi şeklinde ise fiziksel adsorpsiyon, kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme şeklindeyse kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır.

Genellikle fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda, kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu nedenle sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyonun azalmasından dolayı adsorpsiyon önce azalır daha sonra kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesinden dolayı sıcaklıkla birlikte artar.

Gazın katı üzerindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir olaydır. Böylece sistemin enerjisinde bir azalma olur. Adsorpsiyondan önce gaz molekülleri üç boyutlu olarak, adsorplandıktan sonra ise iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu sebeple adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalmış olur. Adsorplanan gaz daha düzenli bir konuma geçtiğinden entropide bir azalma olur;

$$G = H - T S$$

veya

$$H = G + T S$$

bağıntılarına göre adsorpsiyon daima ısı veren (ekzotermik) bir olaydır.

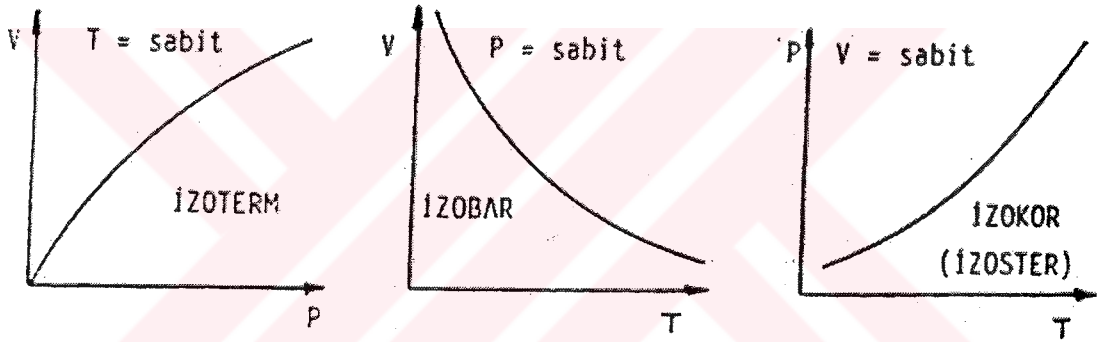
Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik, adsorpsiyon derecesini etkiler. Örneğin; aktif kömür benzeni, silika jel ise suyu daha çok adsorplar. Bir maddenin adsorplanmış hali, yalın hali ile karşılaştırıldığında, adsorplanmış halin, çok yüksek basınçta sıkıştırılmış sıvıya benzediği görülmüştür. Bu sonuca iki halin yoğunlukları ve ısınma ısılarının karşılaştırılmasıyla varılmıştır.

3.4.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Denge anında adsorplanan gaz miktarı, denge basıncının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur.

$$V=f(P,T) \text{ veya } n = f(P,T) \quad (3.1)$$

Adsorpsiyon dengesi verileri izoterm, izobarlar ve izosterler (izokorlar) ile ifade edilebilirler (Şekil 3.3.). Bunlardan bir adsorpsiyon sürecini en iyi anlatan izoterm, adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine veya basıncına bağlayan grafiğe "adsorpsiyon izotermi" adı verilir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir.



Varolan adsorpsiyon sürecine bağlı olarak çeşitli adsorpsiyon izoterm denklemleri önerilmiştir.

3.4.1.1. Freundlich Adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi, üstel bir izoterm olup, düşük basınçlarda adsorplanmış hacmin basıncın birinci kuvvetiyle orantılı olduğunu gösterir ve Henry kanunu ile özdeşleşir.

$$V = k_1 P \quad (3.2)$$

Yüksek basınçta, adsorplanmış hacim basınçtan bağımsızdır;

$$V = k_2 \quad (3.3)$$

Orta basınçta ise adsorpsiyon, basıncı 0 ile 1 arasındaki bir kuvvetiyle orantılıdır.
 $n > 1$ olması koşuluyla;

$$V = k P^{1/n} \quad (3.4)$$

bu şekilde olan Freundlich izoterm denkleminin çizgisel biçimi;

$$\log V = \log k + 1/n \log P \quad (3.5)$$

şeklindedir. Burada P, adsorplayıcı ile dengede bulunan gaz basıncı, k ve n terimleri sabitlerdir. k terimi adsorplayıcının adsorpsiyon yeteneğini, n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimini yansıtır.

3.4.1.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir tarafından kinetik olarak türetilen kuramsal bir bağıntıdır. Bu denklem her basınç aralığında kullanılabilir. Langmuir izoterm kuramı tek tabaka adsorpsiyonunu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine zıt iki etki vardır:

1. Gazın yüzeyde tutunması (adsorpsiyon)
2. Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması (desorpsiyon)

Bu iki olayın hızı birbirine eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur. Adsorplanan moleküllerle kaplanmış yüzey kesri θ ise;

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1(1 - \theta).P$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2\theta$$

Denge durumunda;

$$k_1(1 - \theta).P = k_2\theta, (k_1/k_2)=b \text{ olmak üzere}$$

$$\theta = b.P / (1+bP) \quad (3.6)$$

olur.

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi;

$$V = V_m b = V_m b P / (1+bP) \quad (3.7)$$

olarak bulunur. Burada V_m , tek tabaka kapasitesidir. Düşük basınçlarda paydadaki bP değeri ihmal edilebilir. Bu durumda denklem;

$$V = V_m \cdot b \cdot P = k_1 \cdot P \quad (3.8)$$

şeklinde Henry yasasına indirgenir.

Yüksek basınçlarda ise paydadaki 1 terimi ihmal edilebilir ve denklem;

$$V = V_m = k_2 \quad (3.9)$$

şekline indirgenir. Bu durum adsorplayıcının tek tabaka ile örtünmesine karşılık gelir. Orta basınçlarda Langmuir denklemi çizgisel hale dönüştürülebilir.

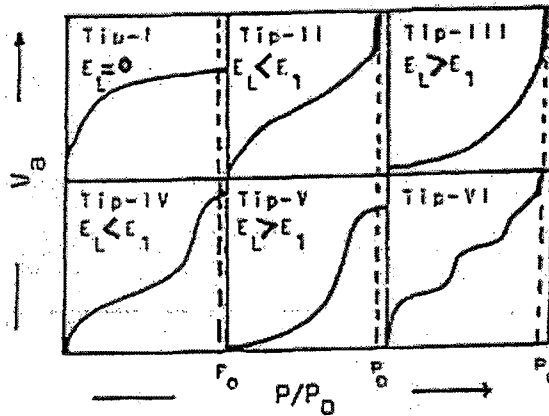
$$P / V = (1 / V_m b) + (P / V_m) \quad (3.10)$$

P değerine karşı (P / V) değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi ($1 / V_m$), kayması ise ($1 / V_m b$) olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kaymadan V_m ve b sabitleri bulunabilir.

Freundlich izoterm denklemi, adsorpsiyonun basınç ve derişimle sürekli arttığını ileri sürerken; Langmuir izoterm denklemine göre, adsorpsiyon bir maksimuma ulaşmalıdır. Langmuir izotermi, adsorpsiyonun kesin olarak tek tabaka olduğu haller için geçerlidir.

3.4.1.3. B.E.T. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi genelde Şekil 3.4.'deki gibi altı tipte sınıflandırılabilir.



Şekil 3.4. BDDT Sınıflandırması

Şekilde P_0 , adsorplanan maddenin doygun buhar basıncı; E_1 , ilk tabakadaki adsorpsiyon ısı; E_2 ise adsorplananın yoğunlaşma ısıdır.

Tip-I izotermi, Langmuir izotermi olup, tek tabaka adsorpsiyonunu simgeler.

Tip-II izotermi, S biçiminde bir izoterm olup, çok tabaka fizisorpsiyonunu gösterir. B.E.T. izotermi, Tip-II biçimindedir. B.E.T. kuramına göre ilk tabaka

dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Bu tip katılarda B noktası, tek tabaka kapasitesine karşılık gelmektedir.

Tip-III izotermi, adsorpsiyon ısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu hallerde görülen bir izotermdir ve bu tip izoterme ender olarak rastlanır.

Tip-IV ve Tip-V izoterm eğrileri, adsorplanan maddenin P_0 doygun buhar basıncına doğru asimptotik biçimde yaklaşmadığından bu durum, kılcal yoğunlaşmanın gerçekleştiğini gösterir.

Tip-VI izotermi, düzgün bir yüzey üzerinde basamaklı ve çok tabakalı adsorpsiyonun sonucudur.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon, yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleşir.

B.E.T. izoterm denklemi;

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \frac{P}{P_0} \quad (3.11)$$

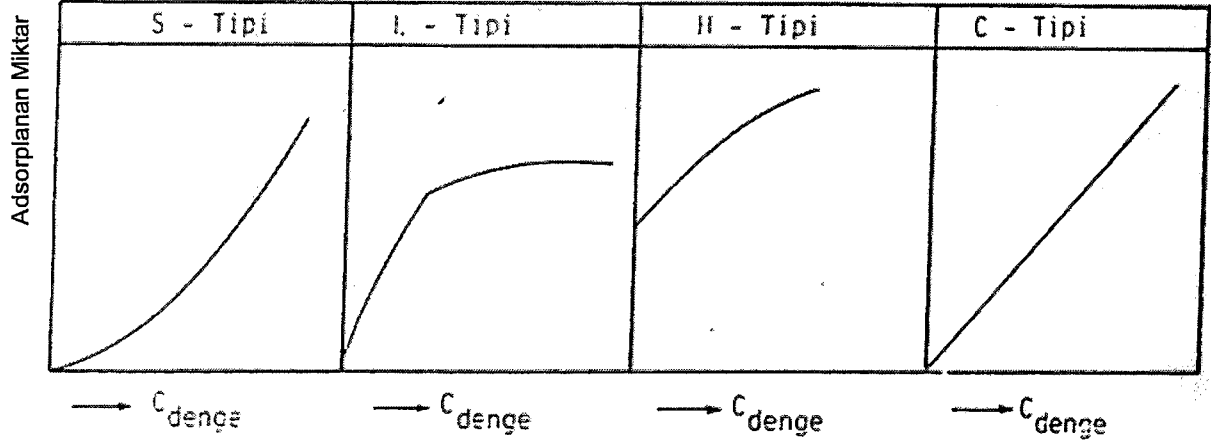
Genellikle çizgisel biçimiyle kullanılır. Burada P_0 , adsorplananın deney sıcaklığındaki doygun buhar basıncı; V_m , tek tabaka kapasitesi; C ise $E_1 - E_2 = RT \ln C$ bağıntısına göre adsorpsiyon ısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir.

(P / P_0) bağıl basınç değerlerine karşı $[P / V (P_0 - P)]$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi, $[(C - 1) / V_m \cdot C]$; kayması ise $(1 / V_m \cdot C)$ 'dir.

3.4.2. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon

Çözeltiden adsorpsiyonda katı (adsorplayıcı) – sıvı (adsorplanan) fazların temasları söz konusudur. En basit sistem tek bileşenin çözündüğü sistemdir. Adsorplayıcı katı hem çözüneni hem de çözücüyü adsorplayabilir. Yalnızca çözünenin adsorplandığı durumlardaki adsorpsiyona “pozitif adsorpsiyon” denir. Bazı durumlarda katı, çözücüyü adsorplayabilir. Bu durumda çözeltinin derişimi artar. Bu duruma da “negatif adsorpsiyon” denir.

Sulu çözümlerden adsorpsiyon için Giles, çözünen ile çözücü arasındaki yarışmadan dolayı aşağıdaki izoterm sınıflandırmasını yapmıştır.



Şekil 3.5. Giles İzoterm Sınıflandırması (11)

S-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Çözücünün kuvvetli bir şekilde adsorplandığı, adsorplanmış tabaka içinde moleküller arası kuvvetli bir etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının tek fonksiyonlu olması durumunda ortaya çıkar.

L-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Langmuir tipi izotermdir. Çözücü ile çözünen arasında kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Ordinat üzerinde bir noktadan başlayıp, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki ilgiden, özellikle kemisorpsiyondan dolayı ortaya çıkar.

C-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Bu durumda adsorplanan maddenin, çözücü ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir.

3.5. Yüzey Alanı Belirlenmesi

Adsorplayıcının özgül yüzey alanının belirlenmesi büyük önem taşır. Yüzey alanı belirlemede çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemler, temelde düşük sıcaklıklarda gazların (azot, argon, kripton) fiziksel adsorpsiyonuna dayanır (48). Bununla birlikte çözümlerden çeşitli maddelerin adsorpsiyonuyla da yüzey alanı belirlenebilir.

Yüzey alanı, katı yüzeyin bir molekül kalınlığında kaplanması halinde, adsorplananın toplam kesit alanı olarak tanımlanır. İç yüzey alanı, dış yüzey alanı ve özgül yüzey alanı gibi değişik yüzey alanı kavranları vardır. Adsorpsiyon ve katalizde etkili olan iç yüzey alanıdır ve adsorplayıcının gözenek yapısı ile ilişkilidir. Dış yüzey alanı, adsorpsiyon açısından pek önemli değildir. Özgül yüzey alanı, gram başına adsorplayıcı üzerinde adsorplananın kaplamış olduğu alandır ve m^2g^{-1} birimiyle verilir.

Katı maddelerin yüzey alanını belirleme esası, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından 1938'de geliştirilen "BET standart" veya "çok nokta" yöntemine dayanır. Katıların yüzey alanlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntem, gazın katı üzerinde adsorpsiyonu ve tek tabaka kapasitesinin (V_m) belirlenmesidir. V_m , adsorplayıcının yüzeyini tek tabaka şeklinde kaplayacak adsorplayıcı miktarıdır. Özgül yüzey alanını veren bağıntı;

$$S (\text{m}^2\text{g}^{-1}) = \frac{V_m (\text{mLg}^{-1})}{V} N_A (\text{mol}^{-1}) \delta_m (\text{m}^2) \quad (3.12)$$

şeklindedir. Burada δ_m , tek tabakada adsorplanmış bir molekülün kesit alanı ve N_A , Avagadro sayısıdır. $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ ve $V=22415 (\text{mLmol}^{-1})$ alındığında;

$$S (\text{m}^2\text{g}^{-1}) = 0,269 \delta_m (\text{\AA}^2) V_m (\text{mLg}^{-1}) \quad (3.13)$$

bağıntısı elde edilir.

Bir gaz molekülünün yüzeyde kapladığı alan, adsorplanan molekülün boyutlarından hesaplanabilir. Kesit alanının dairesel olduğu varsayımıyla katı yüzeyinde en sık istiflenme durumunda;

$$\delta_m (\text{\AA}^2) = 3,464 \cdot 10^{16} [M/(2N_A \rho)]^{1/4} \quad (3.14)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada M , adsorplananın molekül ağırlığı, ρ ise adsorpsiyon sıcaklığında katı ya da sıvı haldeki adsorplananın yoğunluğudur. Örneğin N_2 gazının kaynama sıcaklığı olan -196°C 'ta N_2 için $(\rho_m)_s=16,2 \text{ \AA}^2$ 'dir. Her bir molekülce kaplanan alanın yalnızca sıcaklığa bağlı olmayıp örgü enerjisine de bağlı olması yöntemi zorlaştırır. $(\rho_m)_s$ değerleri, $(\rho_m)_k$ değerlerine oranla daha iyi uygunluk sağlar.

BÖLÜM 4. KATILARDA YÜZEY ASİTLİĞİNİN BELİRLENMESİ

Katı yüzeylerin asidik ve bazik özelliklerinin tam tanımlanması için; asitlik ve bazlık kuvvetlerinin, asidik ve bazik yerlerin doğaları(Brönsted ya da Lewis yerleri)nin ve miktarlarının belirlenmesi gereklidir.

4.1. Asidik Özellik

4.1.1. Katı Asidin Kuvveti ve Miktarı

Bir katı asidin ya da bazın kuvvetliliği ölçülürken, katı üzerindeki türlerin aktiflik katsayılarının bilinmediği hatırlanmalıdır. Bu nedenle katının asitlik ve bazlık fonksiyonları termodinamiksel olarak uygun bir şekilde tanımlanmamıştır. Ancak mutlak değerler yukarıdaki sınırlamaları karşılayacak şekilde kullanışlı olup sayısal değer belirtilmemekle birlikte, asitlik ve bazlık fonksiyonları görelî olarak açıkça değerlidir.

Bir katının asitlik kuvveti, yüzeyin bir adsorbe nötral bazı kendi konjuge asidine dönüştürebilme yeteneği olarak tanımlanır. Tepkime, yüzeyden adsorbata bir proton transferi yoluyla ilerliyorsa, asitlik kuvveti Hammett asitlik fonksiyonu H_o ile ifade edilir(28).

$$H_o = -\log a_H^+ f_B/f_{BH}^+ \quad (4.1)$$

ya da

$$H_o = pK_a + \log [B] / [BH^+] \quad (4.2)$$

Burada a_H^+ proton aktivitesi, $[B]$ ve $[BH^+]$ sırasıyla nötral baz(bazik indikatör) ve onun konjuge asitinin derişimleri, f_B , f_{BH}^+ aktiflik katsayıları ve pK_a , pK_{BH}^+ dır.

Tepkime, yüzeyden adsorbata elektron çifti transferi yoluyla ilerliyorsa, asitlik kuvveti Hammett asitlik fonksiyonu H_o ile ifade edilir(29).

$$H_o = -\log a_A f_B/f_{AB} \quad (4.3)$$

ya da

$$H_o = pK_a + \log [B] / [AB] \quad (4.4)$$

Burada a , Lewis asidinin ya da elektron çifti alıcısının, A , aktivitesidir. $[AB]$, Lewis asidi ile etkileşen nötral bazın derişimidir.

Bir katıdaki asit miktarı, birim ağırlık başına ya da katının birim yüzey alanı başına mmol olarak asit yeri veya sayısı olarak verilir ve katı ile etkileşen baz miktarının ölçülmesi ile bulunur. Bu bazen *asitlik* diye de ifade edilir. Bir katı asidin asitlik kuvveti ve miktarını belirlemek üzere temelde iki yöntem vardır. Bunlar, indikatörler kullanarak bir amin ile titrasyon ve gaz fazında baz adsorpsiyonu yöntemidir.

4.1.1.1. İndikatörler Kullanarak Amin Titrasyon Yöntemi

Yüzey üzerinde adsorplanan uygun indikatörün rengi, onun asitlik kuvvetinin bir ölçüsünü verecektir. Renk, indikatörün asit şeklinin rengi ise; yüzeyin H_o fonksiyonunun değeri, indikatörün konjuge asidinin pK_a değerinden küçük ya da eşittir. H_o 'ın düşük değerleri daha büyük asitlik kuvvetlerine karşılık gelir. Böylece bu şekilde renk değiştiren indikatörler için, düşük pK_a değerleri, katının asitlik kuvvetinin daha fazla olması anlamına gelir. Örneğin, bir katı benzasetofenon($pK_a = -5.6$) ile sarı renk vermekte, antrakinon($pK_a = -8.2$) ile renksiz olmaktadır. Burada asitlik kuvveti, H_o değeri -5.6 ile -8.2 arasındadır. $H_o = 16.04$ olan bir katı, Çizelge 4.1 deki tüm indikatörler için bazik halden asidik hale renk değiştirirken hiç biriyle renk değiştirmeyen katı için $H_o > +6.8$ dir.

Belirleme, 0.2 mg lik toz halindeki örnek bir deney tüpüne yerleştirilir, üzerine 2 mL polar olmayan 0.2 mg indikatör içeren çözücü eklenir ve bir süre çalkalanır. Adsorpsiyon eğer olursa çok hızlı cereyan eder ve indikatörün rengi çarpıcı bir şekilde bazik halden asidik hale dönüşür. Denel ayrıntılar literatürde verilmiştir (30,31).

Çizelge 4.1. Asitlik Kuvvetinin Belirlenmesinde Kullanılan Bazik İndikatörler

İndikatörler	Renk		$pK_a^{\oplus 1}$	$[H_2SO_4]^{\oplus 2}/\%$
	Baz	Asit	pK_a	
Neutral red	sarı	kırmızı	+ 6.8	8×10^{-8}
Methyl red	sarı	kırmızı	+ 4.8	---
Phenylazonaphthylamine	sarı	kırmızı	+ 4.0	5×10^{-5}
p-dimethylaminoazobenzene	sarı	kırmızı	+ 3.3	3×10^{-4}
4-Phenylazoaniline			+ 2.8	
2-amino-5-azotoluene	sarı	kırmızı	+ 2.0	5×10^{-3}
Benzeneazodiphenylamine	sarı	menekşe	+ 1.5	2×10^{-2}
4-Nitroaniline			+ 1.1	
Crystal violet	mavi	sarı	+ 0.8	0.1
p-Nitrobenzeneazo-(p'-nitro-diphenylamine)	portakal	menekşe	+ 0.43	---
2-Nitroaniline			- 0.2	
4-Chloro-2-nitroaniline			- 0.9	
4-Nitrodiphenylamine			- 2.4	
Dicinnamalacetone	sarı	kırmızı	- 3.0	48
4-Nitroazobenzene			- 3.3	
2,4-Dinitroaniline			- 4.4	
Benzylideneacetophenone(Chalcone)	renksiz	sarı	- 5.6	71
2-Benzoylnaphthalene			- 5.9	
4-Benzoylbiphenyl			- 6.2	
Anthraquinone	renksiz	sarı	- 8.2	90
2,4,6-Trinitroaniline	renksiz	sarı	- 10.10	98
p-Nitrotoluene	renksiz	sarı	- 11.35	$\oplus^3$
m-Nitrotoluene	renksiz	sarı	- 11.99	$\oplus^3$
p-Nitrofluorobenzene	renksiz	sarı	- 12.44	$\oplus^3$
p-Nitrochlorobenzene	renksiz	sarı	- 12.70	$\oplus^3$
m-Nitrochlorobenzene	renksiz	sarı	- 13.16	$\oplus^3$
2,4-dinitrotoluene	renksiz	sarı	- 13.75	$\oplus^3$
2,4-dinitrofluorobenzene	renksiz	sarı	- 14.52	$\oplus^3$
1,3,5-trinitrotoluene	renksiz	sarı	- 16.04	$\oplus^3$

$\oplus^1$ indikatör, B, nin konjuge asidi BH^+ nın pK_a değeri ($=pK_{BH^+}$)

$\oplus^2$ pK_a ya karşılık asit kuvveti olarak sülfürik asit çözeltisindeki H_2SO_4 ün ağırlıkça yüzdesi

$\oplus^3$ indikatör oda sıcaklığında sıvıdır ve indikatöre karşılık gelen asitlik kuvveti % 100 lük H_2SO_4 ün asitlik kuvvetinden daha fazladır.

Bir katı süper asidin asitlik kuvveti, neme karşı çok duyarlıdır ve indikatör buharının oda sıcaklığında bir vakum sistemi içinde katı üzerinde adsorplanmasıyla renginin değiştirmesinden yararlanılarak belirlenebilir(32).

Bir katı yüzeyindeki asit yerlerinin miktarı, yukarıdaki yöntemle asitlik kuvveti belirlendikten hemen sonra amin titrasyonu yöntemiyle belirlenir. Yöntem, benzen içindeki katı süspansiyonun indikatör eşliğinde n-bütilamin ile titrasyonu şeklindedir.

Amin titrasyon yöntemi, Brönsted ve Lewis asit miktarlarının toplamını verir. Çünkü yüzeydeki hem proton hem de elektron çifti alıcıları, ya indikatörün ($-N=$) elektron çiftiyle ya da aminin ($=N:$) elektron çiftiyle etkileşerek bir koordinasyon bağı oluşturur. Bu yöntem, renk değişiminin kolaylıkla izlenemediği koyu renkli örneklerde pek uygulanamaz. Bununla birlikte bu etki, asitlik kuvveti bilinen beyaz maddelerin örnek ile karıştırılmasıyla veya spektrofotometrik yöntemler kullanılarak minimuma indirgenebilir(31, 33).

4.1.1.2. Piridin Adsorpsiyonu İle Yüzey Asitliği Belirlemesi:

Piridin katı yüzeylerinde gaz fazından adsorpsiyonunun IR spektroskopisi yöntemiyle incelenmesinden yüzey üzerindeki asit merkezleri belirlenebilmektedir.

Piridin, azot atomundaki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı, asidik özellik gösteren katı maddelerle etkileşerek Lewis asit yerlerinde koordine olmuş türler PyL ve protonlu yerlerle PyH^+ şeklinde piridinyum iyonu oluşturur. Piridin koordinasyon bileşiklerinin IR spektrumları, PyH^+ ve Hidrojen bağlı piridin spektrumlarından oldukça farklıdır (34-35).

Kline ve Turkevich'in Piridin molekülü değerlendirmesine göre(36), halka titreşim modları 19b ve 8a, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri yoluyla moleküller arası etkileşmelerin doğasını gösteren çok hassas titreşimlerdir. Bu iki mod, sırasıyla 1440-1447 ve 1580-1600 cm^{-1} de gözlenir. H-bağlı piridin 1535-1550; PyH^+ ise 1640 cm^{-1} civarında; koordinasyon bileşikler ise 1447-1464 ve 1600-1634 cm^{-1} de gözlenirler.

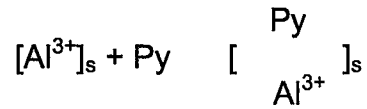
Al_2O_3 üzerinde NH_3 adsorpsiyonunda bazı zayıf protonlu yerler görülmesine karşın, piridin adsorpsiyonunda Brönsted asit yerlerine rastlanmamıştır. Piridin zayıf bazlığından dolayı teşhis edilebilir düzeyde PyH^+ türleri oluşmamıştır. 300°C ye kadar IR spektrumlarının kaydedilmesine karşın PyH^+ türüne rastlanmamıştır. Bu durum alüminaların protonik asitliğinin bu sıcaklık aralığında önemli oranda

artmadığını göstermektedir. Çizelge 4.2 de alumina üzerine adsorplanmış piridin'in IR bandları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Alümina Üzerine Adsorplanmış Piridin'in IR Bandları(37)

Örnek	Ön İşlem Sıcaklığı (°C)	Desorpsiyon Sıcaklığı (°C)	19b Modu (cm ⁻¹)	8a Modu (cm ⁻¹)	Kaynak
η-Al ₂ O ₃	450	25 150-230 325-565	1450 1453 1457 1458	1583 1600 1621 1622 1632	22
η-Al ₂ O ₃	500	150 500	1453 1457	1618 1625 1625	23
η-Al ₂ O ₃	650	25 100-200 300	1445 1450- 1455 1455	1597 1610 1617 1623 1623	24
γ-Al ₂ O ₃	650	25 250	---	1615 1620	25
γ-Al ₂ O ₃	500	150 500	1453 1456	1623 1623	24
γ-Al ₂ O ₃	500	100	1457	1615	26
δ-Al ₂ O ₃	150-800	25 125 350	1444 1449	1589 1606 1606 1620 1620	27
δ-Al ₂ O ₃	300-800	25-200 250 300-400	1449 1449 1452	1614 1617 1617 1624	28

Piridin'in alumina yüzeyinde 350°C'nin altındaki kemisorpsiyonu, koordinasyon olarak doymamış Al³⁺ iyonu üzerindeki koordinasyonudur.



Bu yüzey koordinasyon kompleksinin bağ kuvveti, bu yerin Lewis asitliği(koordinasyon sayısı ve ligand dağılımı) ve sterik duruma bağlıdır. 350°C'den daha yüksek sıcaklıklarda, ek olarak piridin ile yüzey OH grupları arasında bir etkileşme gözlenmiş, bu oluşum piridon olarak belirtilmiş ve η-Al₂O₃ de 1634 cm⁻¹ de C=O gerilme bandı ile açıklanmıştır(38).

Silika-Alumina karışık oksitlerde beklenildiği üzere PyH^+ ve PyL türleri hemen gözlenir(39,40,41). Özel olarak hazırlanmış silika taşıyıcılı alüminyum katalizörlerde iki farklı türde Lewis asit yeri (19b modu 1456 cm^{-1} ve 1462 cm^{-1}) teşhis edilmiştir(40). Su ilavesi ile Lewis yerlerinin Brönsted yerlerine dönüştürüldüğü de belirlenmiştir(39, 40, 42).

Lewis ve Brönsted asit yerlerinin nicel miktarlarının belirlenebilmesinde PyL ve PyH^+ türlerinin karakteristik IR bandları için en azından molar absorpsiyon katsayılarının oranının bilinmesi gereklidir. Bu oranı belirlemek üzere, PyL de 19b modu için 1450 cm^{-1} bandı, PyH^+ türleri için ise 1545 cm^{-1} bandı esas alınmaktadır. En güvenilir değer, Hughes ve White(43)'in verilerinden hesaplanmıştır.

$$\text{PyL}_{(1450)} / \text{PyH}^+_{(1545)} = 1.08 / 0.09$$

Ancak Basila ve arkd. (44), $1.6 / 0.3$ değerini vermişlerdir. Ayrıca BET yüzey alanları $350\text{-}500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olan $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ karışık oksitleri için Brönsted asitliğinin teşhis limiti olarak 10^{-2} meşdeğer g^{-1} değeri belirtilmektedir(43, 45).

Silika üzerindeki piridin adsorpsiyonunda 1447 ve 1599 cm^{-1} de sadece hidrojen bağlı piridine özgü iki band gözlenmiştir. Proton asitliğini gösteren 1540 cm^{-1} de bir banda ise rastlanmamıştır(37).

4.1.1.3. NH_3 Adsorpsiyonu ile Yüzey Asitliği Belirlemesi:

NH_3 'ın katı yüzeylerdeki adsorpsiyonu; 1. Amonyak hidrojen atomlarından birinin, bir yüzey oksijen atomuyla(ya da bir yüzey hidroksil grubunun oksijeni ile) Hidrojen bağı oluşturma, 2. Bir yüzey hidroksil grubunun, amonyak azot atomuyla hidrojen bağı oluşturma, 3. Bir elektron-eksikliği olan metal atomu(Lewis asit yeri, LAY) ile koordinasyon şeklinde olur.

Bunlardan başka, amonyağın yüzey NH_2 (veya NH) ve OH türleri oluşturarak ayrışması ya da Brönsted asit yerlerinden, BAY) protonun amonyağa tam olarak aktarılmasıyla adsorplanmış NH_4^+ iyonunun oluşmasında olasıdır. Çizelge 4. 3.'de NH_3 ün bazı oksitlerdeki adsorpsiyonunda rastlanan FTIR band frekansları ve adsorbat yapıları verilmiştir. (46,47).

NH₃ adsorpsiyonuyla piridin adsorpsiyonu, bağıl boyut ve bağıl bazlıkları açısından karşılaştırılabilir. Bu anlamda enine kesit alan oldukça önemlidir. Örneğin, Cr₂O₃ 'de tersinmez olarak adsorplanan NH₃ ve piridin miktarları sırasıyla 5.9 molekül/nm² ve 2.4 molekül/nm² şeklindedir. Buradan enine kesit alanları olarak yine sırasıyla 0.127 nm² ve 0.313 nm² değerleri verilmektedir (46).

Bağıl bazlıklarına bakıldığında sulu çözeltide NH₃ ün bağıl bazlığı(pK_b=5), piridin bağıl bazlığından(pK_b=9) daha büyüktür. Gaz fazında ise durum tersinedir.

Metal yüzeyleri için, adsorbatın bazlık kuvvetini belirlemede gaz fazı bazlığı solvasyon etkisi olmadığından daha uygundur. Metal oksitleri açısından ise durum oldukça karmaşıktır.

Çizelge 4. 3. NH₃ ün Bazı Oksitlerdeki Adsorpsiyona İlişkin FTIR Band Frekansları ve Adsorbat Yapıları(46)

Oksit	Frekans(cm ⁻¹)				Yapı
	ν_{as}	ν_s	δ_{as}	δ_s	
SiO ₂	3400	3320			OH...NH ₃
	3526	3446	1555		-NH ₂
Al ₂ O ₃	3360	3310			OH...NH ₃ veya H ₂ NH...O
				1110	OH...NH ₃
	3400, 3360	3180	1620	1280-1240	NH ₂ H...O
		3270	1620	1280-1240	NH ₃
			1560		-NH ₂
			1510		-NH ₂
			1460		NH ₄ ⁺
MgO	3390		1620	1060-1040	H ₂ NH...O
				1130	OH...NH ₃
	3380	3315	1555		-NH ₂
	3350		1600	1110	NH ₃
	3350		1600	1070	NH ₃
V ₂ O ₅			1425		NH ₄ ⁺
			1620	1260	NH ₃
NH ₃ (g)	3444	3336	1628	950	(gaz fazında)

4.1.1.4. Bazlar İle Geri Titrasyon Yöntemiyle Sulu Çözeltide Yüzey Asitliği Belirlemesi:

Bu yöntemde yüzey üzerinde yer alan asit yerleri, sulu çözeltide önce NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH ve NaOC₂H₅ bazlarının aşırısı ile nötralleştirilir. Daha sonra bazların fazlası ayarlı bir asit(HCl) ile geri titre edilir.

4.2. Çalışmanın Amacı

Günümüzde endüstride gerçekleştirilen kimyasal tepkimelerin %90 civarında bir oranı katalitik doğada yapılmaktadır. Yine bu katalitik tepkimelerin de %80'i heterojen katalitik tepkimelerdir.

Killer, Bölüm1.5'de de belirtildiği gibi geçmişten günümüze pek çok farklı alanlarda kullanılagelmişlerdir. Kimyasal tepkimelerdeki rolü açısından killere baktığımızda, bunların gerek kendi başlarına ve yine gerekse katalizör destek maddesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin kil mineralleri geniş ölçüde petrokimya tesislerinde kraking (:parçalama) katalizörü olarak kullanılmaktadır.

Diğer yandan heteropoli asitler (ve hatta bunun tuzları) 1970'lerden günümüze giderek artan bir önem kazanmaktadırlar. Keggin yapısındaki heteropoli asitler, karakteristik doğaları nedeniyle özellikle önemlidirler. Heteropoli asitler, alkilleme, açılme, eterleşme, esterleşme, kondenzasyon gibi bir çok farklı tepkimede katalizör olarak önemli rol oynamaktadır. Bu durum ise yiyecek, ilaç ve petrokimya gibi endüstrinin bir çok kolunda heteropoli asitlere özel bir önem katmaktadır.

Heteropoli asitler yukarıda bahsedilen bir çok avantajın karşılık önemli olabilecek bazı dezavantajlara da sahiptir. Bunlar, nispeten kararlılığının az olması, korozyon etkisi ve düşük yüzey alanına sahip olması olarak ifade edilebilir. Bu dezavantaj heteropoli asitlerin bir destek maddesi beraberliğinde kullanılması gerekliliğini doğurmuştur. Bu destek maddesi, asidik, nötral ve hatta hafif bazik de olabilir. Genelde destek maddesi olarak SiO_2 , ZrO_2 , çeşitli iyon değiştirici reçineler ve killer kullanılabilmektedir.

Bu çalışmayı yapmamızdaki temel amaç; ülkemizde rezervi 100 milyon ton gibi hayli büyük olan bentoniti nispeten farklı bir şekilde kullanmak, bir heteropoli asit katalizörü destek maddesi olarak bentonitin kullanılabilirliğini tartışmaktır. Bentonit ve heteropoli asitin birlikte kullanılabilirliğinin tartışmasını; hazırladığımız katalizör örneklerinin N_2 adsorpsiyonu ile yüzey özelliklerinin belirlenmesi, FTIR eşliğinde piridin adsorpsiyonu ile yüzey asitliklerinin belirlenmesi, TG tekniği ile termal özelliklerinin belirlenmesi ve nihayet GC tekniği ile kimyasal tepkimedeki aktifliğinin belirlenmesi şeklinde yapmayı amaçlıyoruz.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI

5.1.Kullanılan Maddeler

- Katalizör taşıyıcısı olarak kullanılan kil, Tokat-Reşadiye kaynaklı, ham ve saflaştırılmamış.
- $H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$, Riedel-De Haen Ag., (Kat no:532046)
- $H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$, Acros Organics, (Kat no:51429-74-4)
- $Na_2MoO_4.2H_2O$, Merck, (Kat no:106521.0100)
- $Na_2WO_4.2H_2O$, Merck, (Kat no:6354107)
- CH_3COOH , Merck, (Kat no: 100056)
- $C_6H_5CH_2OH$, Synchemica
- C_6H_5CClO , Merck, (Kat no:7238119)
- C_6H_6 , Merck, (Kat no:101782)
- p-Xylene, Merck, (Kat no:808691)

5.2. Kilin Saflaştırılması

Yaklaşık 50g ham bentonit 2L'lik bir Erlene konulmuş ve üzerine 250mL saf su konularak süspanse hale getirilmiştir. Bentonitin suda şişmesi sonucu eklenen su yeterli olmamış ve her defasında 100mL olmak üzere saf su ilavesine devam edilmiştir. Sonuçta toplam su miktarı 1,35L oldu. Elde edilen süspansiyon bir magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Bu işleme demir oksit ve benzeri safsızlıklar kabın dibinde toplanıncaya kadar devam edilmiştir. Süspansiyon kısmı alttaki çökelti kısmından bir pipet yardımı ile dikkatlice ayrılmış ve daha sonra üst faz su trompunda ve daha sonra vakum pompası yardımıyla süzölmeye çalışıldı ancak her iki durumda da başarı sağlanamamıştır. Bu sebeple süspansiyon bir erlene alınmış ve magnetik karıştırıcı yardımıyla düşük sıcaklıkta ısıtılarak suyu buharlaştırılmıştır. Süspansiyon kıvamlı bir hal aldığı anda etüve bırakılmış ve 60°C'ta kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sağlandıktan sonra, bentonit tunc havanda öğütülmüş ve 100 mesh'lik elekten geçirilmiştir.

5.3. HPA Çözeltilerinin Hazırlanması

5.3.1. $H_3PW_{12}O_{40}$ Çözeltisinin Hazırlanması

HPA'lar üzerlerinde bilinmeyen bir miktarda su bulundurdıklarından, bu çözeltilerin hazırlanması daha güçtür. Su miktarını bulabilmek için bir dizi işlem yapılmıştır. Buna göre; 25,32g $H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$ tartılmış ve 24 saat boyunca $120^\circ C$ 'taki etüve bırakılmıştır. Desikatöre alınıp oda sıcaklığına soğutulan asit tekrar tartılmış (23,82g) ve bu asitle toplam hacim 2L olacak şekilde çözeltisi hazırlanmıştır.

Asit çözeltisinin derişimini bulabilmek için Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) tekniğı kullanılmıştır. Buna göre standart madde olarak $Na_2WO_4.2H_2O$ kullanıldı. 2 saat boyunca $120^\circ C$ 'taki etüvde kurutulup oda sıcaklığına soğutulan maddeden kalibrasyon eğrisi için 500, 750, 1000, 1500 ppm'lik çözeltiler hazırlanmıştır. 268,1 nm'de N_2O/C_2H_2 alevinde çözeltilerin absorpsansları ölçülerek analiz yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen W miktarı üzerinden hesaplama yapılmış ve kullanılan asitin formülü; $H_3PW_{12}O_{40}.20H_2O$ olarak belirlenmiştir.

5.3.2. $H_3PMo_{12}O_{40}$ Çözeltisinin Hazırlanması

27,515g $H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$ 'dan alınarak ve $120^\circ C$ 'taki etüvde 24 saat bekletilmiştir. Etüvden alınan asit bir desikatöre bırakılarak oda sıcaklığına soğutulup tekrar tartılmıştır. Asit miktarı 21,155g olarak belirlenmiş ve toplam hacmi 1L olacak şekilde çözeltisi hazırlanmıştır. Derişimin belirlenmesi AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) tekniğı ile yapılmıştır. Buna göre standart madde olarak $Na_2MoO_4.2H_2O$ kullanıldı. 2 saat boyunca $120^\circ C$ 'taki etüvde kurutulup oda sıcaklığına soğutulan maddeden kalibrasyon eğrisi için 100, 200, 300 ve 400ppm'lik çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin yardımı ile 315,8nm'de ve N_2O/C_2H_2 alevinde çözeltilerin absorpsansları ölçülerek analiz yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen Mo miktarı üzerinden hesaplama yapılmış ve molibdo fosforik asitin suyunun tamamen uzaklaşmış olduğu belirlenmiştir. Başka bir deyişle ön işlem sonucunda elde edilen asitin formülü $H_3PMo_{12}O_{40}$ olarak belirlenmiştir.

5.4. Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizör destek maddesi olarak saflaştırılmış bentonit kullanılmıştır. Buna göre yaklaşık 5g kil tartıldı, üzerine üzerine saf su eklenerek süspansiyon haline getirilip, son olarak yukarıda hazırlanan asit çözeltisinden 5 farklı hacimde bu

süspansiyonun üzerine damla damla ilave edildi. Karışım 2 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve son olarak gece boyunca yaşlanmaya bırakıldı. Asit çözeltisi kile yedirilip, çözücü düşük sıcaklıkta uçurularak uzaklaştırılmıştır. Kurutulan katalizörler tunç havanda öğütülmüş 100 mesh'lik elekten elenerek kullanıma hazır duruma getirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerdeki miktarlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Katalizörleri Oluşturan Bileşenler

Katalizör No	Kil Miktarı (g)	Su Miktarı (mL)	Asit Çözeltisi Miktarı (mL)	g kil başına HPA miktarı (μmol)
W-1	5,002	75	50	36,7
W-2	5,120	75	100	73,4
W-3	5,001	75	150	110,1
W-4	5,022	75	200	146,8
W-5	5,008	75	250	183,5
Mo-1	5,013	100	25	57,7
Mo-2	5,041	100	50	115,4
Mo-3	5,014	100	75	173,1
Mo-4	5,054	100	100	230,8
Mo-5	5,094	100	125	288,5

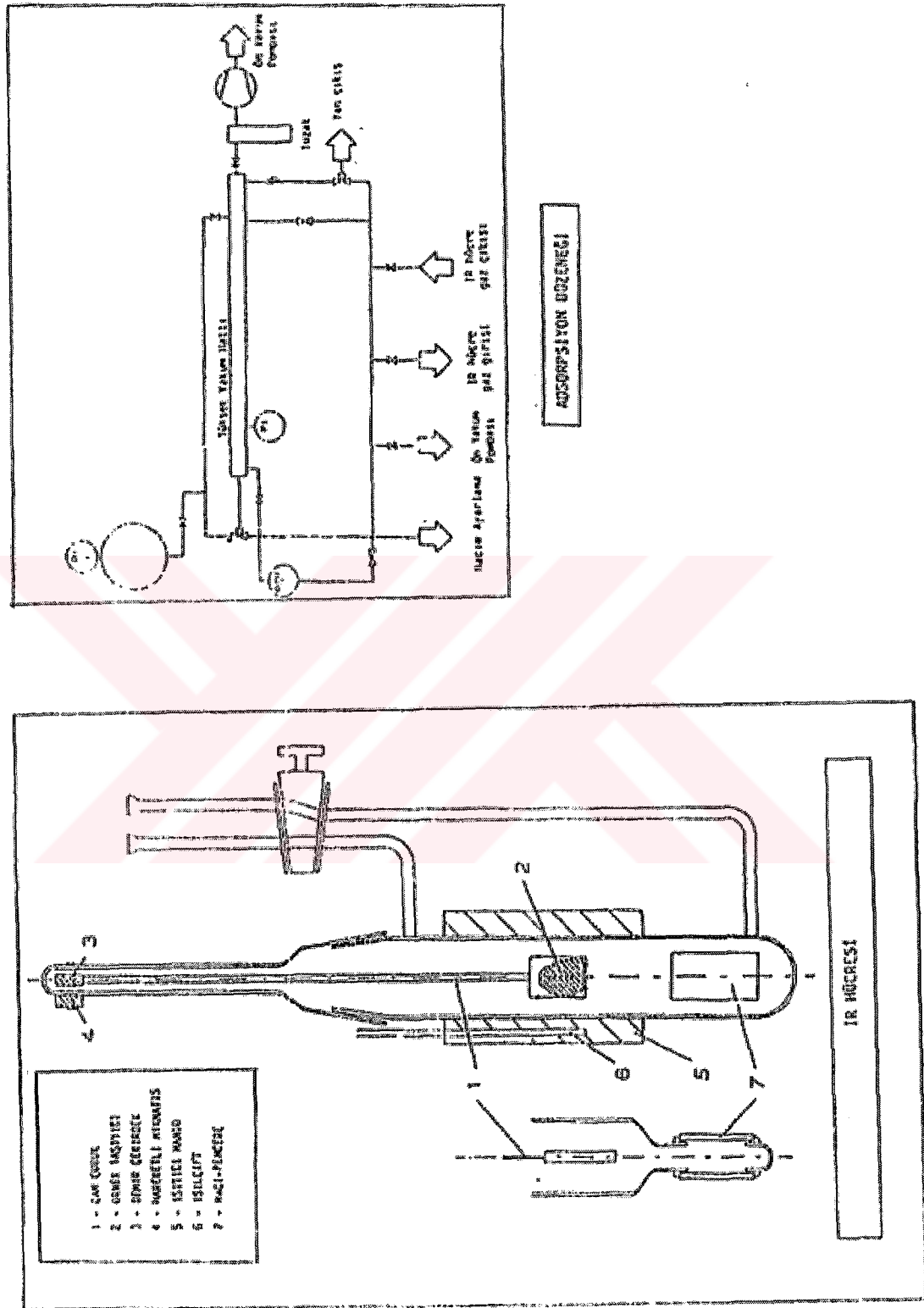
5.5. Azot Gazı Adsorpsiyonu ve Yüzey Analiz Çalışmaları

Azot gazı adsorpsiyonu ve yüzey analizleri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Prof.Dr.Adnan Tekin İleri Teknoloji Seramikleri ve Kompozitleri Araştırma Merkezi/İstanbul'da, Quantachrome Autosorb Automated Gas Adsorption System cihazında yapılmıştır. Elde edilen veriler Bölüm 6'da şekil ve çizelgelerle ayrıntılı olarak verilmiştir.

5.6.Piridin Adsorpsiyonu İle Örneklerin Yüzey Asitliklerinin Belirlenmesi

Piridin kullanılarak yapılan yüzey asitliği belirlenmesi deneylerinde, gaz fazındaki piridin katı katalizör üzerine adsorplanmaları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) yöntemi ile belirlendi. Bu amaca yönelik hazırlanan sistem; "Leybold-Heraeus PD 400 Automatic" yüksek vakum pompası, IR hücresinin ısıtılması işlemi için "Tempat 3000 MCS" ısıtıcı ve sıcaklık kontrol ünitesi, "Unicam Mattson 1000" FTIR cihazı, bilgisayar ve yazıcı ünitesinden oluşmaktadır. Sistem şematik olarak Şekil 5.1.'de verilmiştir.

Yüzey asitliği belirlenecek olan katalizör örnekleri KBr kullanılmaksızın havanda öğütüldükten sonra bir pres yardımı ile tabletler haline getirilmiştir. Hazırlanan tabletler Şekil 5.1'de görülen IR hücresinin örnek taşıyıcı kısmına yerleştirilmiş ve sistem dış atmosfere kapatıldıktan sonra, örnek oda sıcaklığında yüksek vakuma ($P < 1.10^{-5}$ mbar) bağlanmak suretiyle yüzeyi boşaltılmaya çalışılmıştır. Daha sonra örnek IR ışının geçtiği, NaCl pencere bölüme indirilmiş ve örneğin bulunduğu kısım vakuma kapatılmıştır. Öncelikle örneğin saf haldeki spektrumu alınmış, daha sonra örneğin bulunduğu ortama piridin gönderilmiş ve değişik zamanlardaki adsorpsiyon spektrumları alınmıştır. Son işlem olarak örneğe tekrar vakum uygulayarak olası desorpsiyon adımları yine değişik zamanlarda spektrum alınarak takip edilmiştir. Sonuçlar, Şekil 6.37'den itibaren sırasıyla verilmiştir.



Şekil 5.1. IR hücresi ve kullanılan adsorpsiyon düzeneği

5.7. Katalizör Örneklerinin FTIR Analizleri

Katalizör örneklerinin FTIR analizleri, “Unicam Mattson 1000” FTIR cihazında $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yapılmıştır. Katalizör örnekleri 1/30 oranında KBr ile agat havanda öğütüldükten sonra, bir pres yardımı ile tabletler haline getirildikten sonra ölçümler alınmıştır. Sonuçlar, Şekil 6.34’ten itibaren sırasıyla verilmiştir.

5.8. Katalizörlerin Termal Davranışlarının Belirlenmesi

Hazırladığımız katalizörlerin termal davranışları, SHIMADZU TGA 50 marka bir TGA cihazında aşağıda belirtilen koşullarda belirlenmiştir.

Bu işlemde kullanılan cihaz ve işlem hakkındaki veriler;

Kullanılan TGA Cihazı	: SHIMADZU TGA 50
Atmosfer	:N ₂
Isıtma Hızı	:10°C/dak
Başlangıç Sıcaklığı	:Oda
Bitiş Sıcaklığı	:800°C
Hücre	:Platin

5.9. Katalizör Örneklerinin Esterleşme Tepkimelerinde Kullanılması

Hazırlanan katalizörlerin testleri, asetik asit- benzil alkol esterleşme tepkimelerinde yapılmıştır. Bu tepkimeler 30°C’ta tepkenlerin mol sayıları oranı 1/1 olacak şekilde (6mL asetik asit, 12mL benzil alkol) yürütülmüştür. Tepkime kabına bırakılan tepkenlerin üzerine hazırladığımız katalizörlerden 0,25g konulduktan sonra tepkime başlatılmış ve 30 dakika aralıklarla tepkime kabından örnekler alınarak Gaz kromatografi cihazında analiz edilerek tepkimenin ilerlemesi takip edilmiştir. Toplam tepkime süresi 3 saat olarak belirlenmiş ve son GC kromatogramı bu sürenin sonunda alınmıştır.

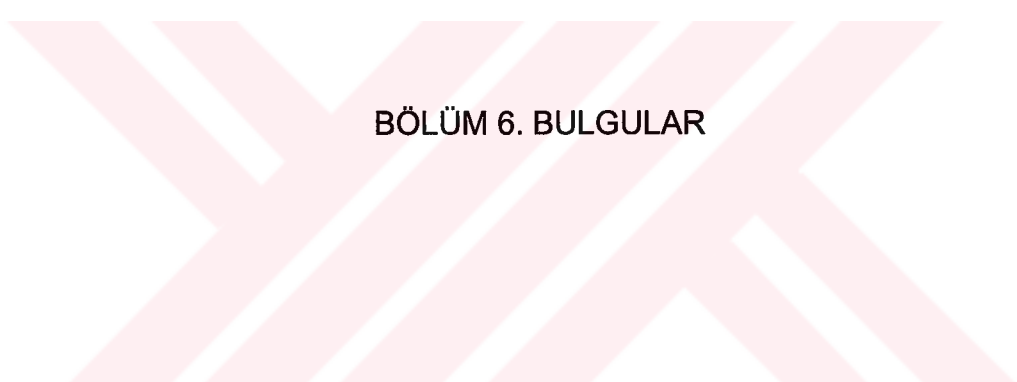
Bu işlemde kullanılan cihaz ve işlem hakkındaki veriler;

Gaz Kromatografi Cihazı	: SHIMADZU GC 14A
Kolon	: Zebron, 30m L x 0,32mm ID x 0,25µm df
Kolon Başlangıç Sıcaklığı	: 70°C
Kolon Bitiş Sıcaklığı	: 150°C
Enjeksiyon Sıcaklığı	: 140°C
Dedektör Sıcaklığı	: 180°C
Başlangıç Zamanı	: 0,2 dak
Bitiş Zamanı	: 1,0 dak
Split	: 10mL/4s
Purge	: 10mL/23s

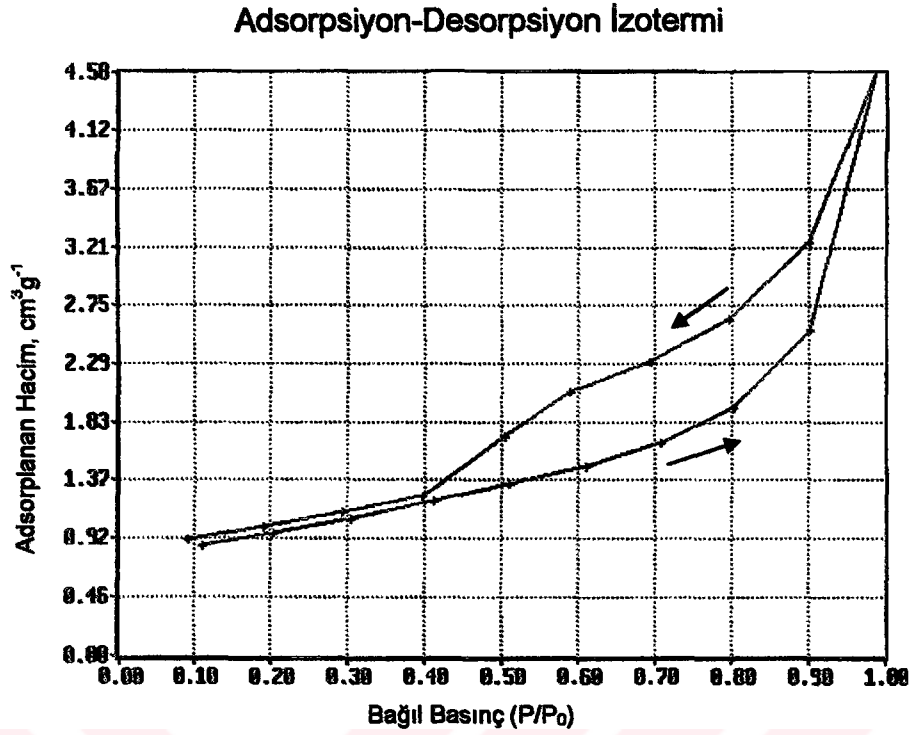
Tepkime sonucunda dönüşüm oranları, asetik asit'e ait pikin altında kalan alan üzerinden hesaplanmıştır.

Katalizör No	Dönüşüm Oranı (%)
W-1	8,4
W-2	4,64
W-3	6
W-4	10,4
W-5	10,4
Mo-1	1<
Mo-2	8,1
Mo-3	12,6
Mo-4	10,2
Mo-5	14,23

Örnek kromatogramları Şekil 6.47 ve 6.48'de verilmiştir.



BÖLÜM 6. BULGULAR

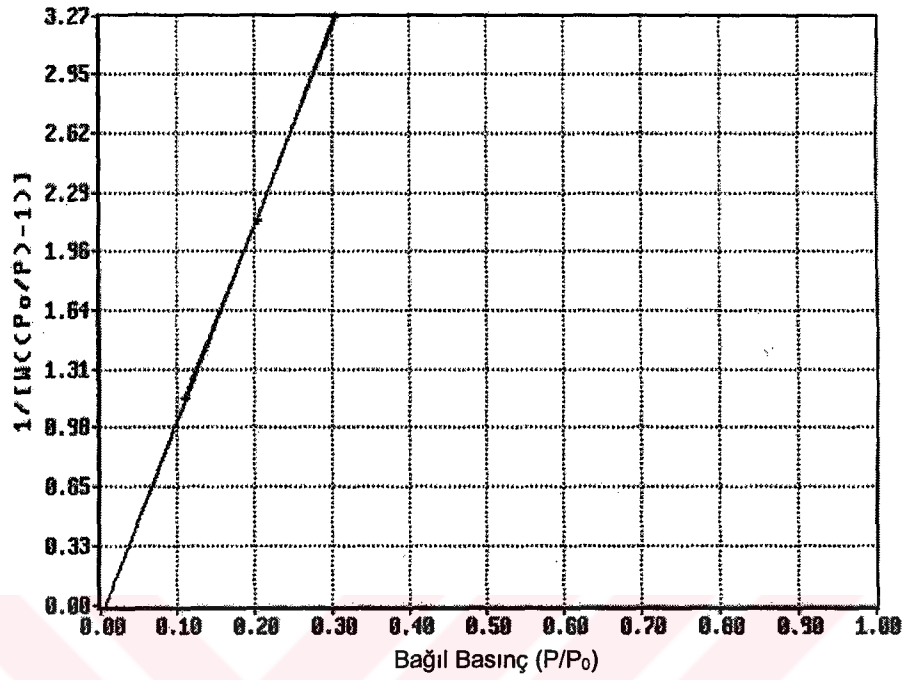


Şekil 6.1. HPMo-1/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
0.1101	8.608
0.2043	9.612
0.3038	10.669
0.4123	11.988
0.5108	13.398
0.6113	14.843
0.7095	16.694
0.8025	19.424
0.9023	25.530
0.9914	45.819
0.9013	32.403
0.7962	26.367
0.6936	23.069
0.5896	20.659
0.5044	17.139
0.3974	12.466
0.2925	11.182
0.1903	10.099
0.0916	9.019

Çizelge 6.1. HPMo-1/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



Şekil 6.2. HPMo-1/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

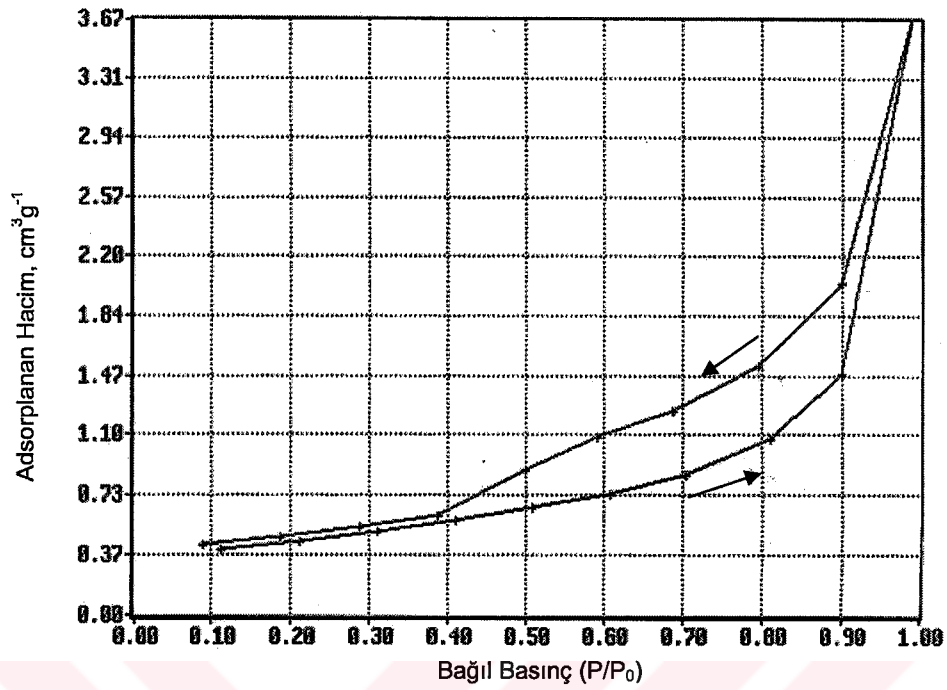
BET çok nokta

P/P ₀	Hacim (cm ³ g ⁻¹)	1 / [W((P ₀ /P)-1)]
0.1101	8.608	1.150E+01
0.2043	9.612	2.137E+01
0.3038	10.669	3.272E+01

Özgül Yüzey Alanı	31,98 m ² /g
Eğim	109,6
Kayma	-0,7237
Korelasyon Katsayısı	0,9997
C	-150,5
Doygunluk basıncında çapı 1124,5Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,071 cm ³ /g
Ortalama gözenek çapı	44 Å

Çizelge 6.2. HPMo1/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

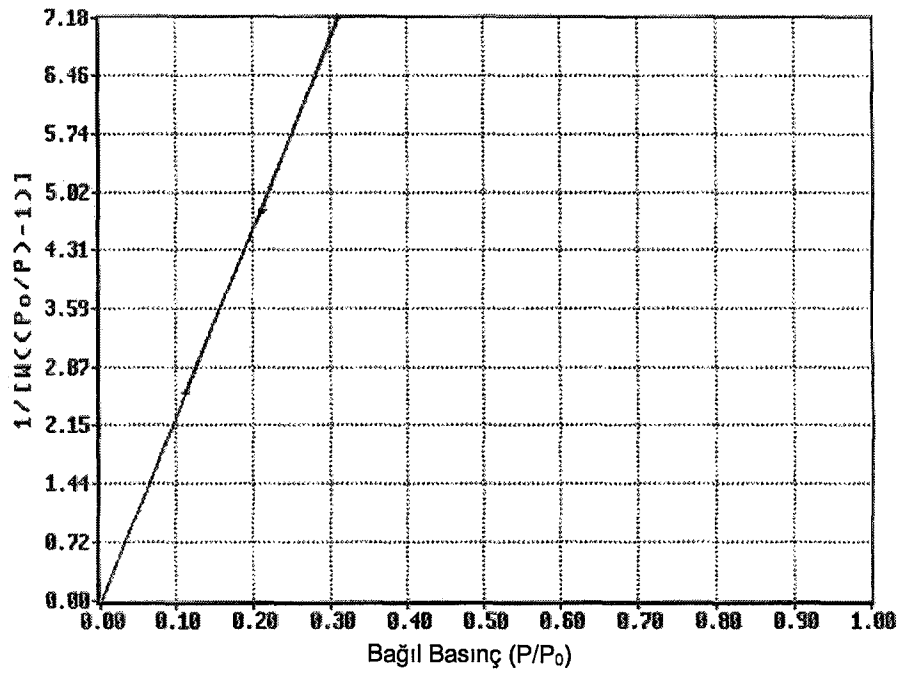


Şekil 6.3. HPMo-2/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim cm^3g^{-1}
0.1118	3.948
0.2110	4.451
0.3106	5.023
0.4094	5.731
0.5090	6.517
0.6086	7.357
0.7050	8.604
0.8105	10.774
0.9003	14.815
0.9907	36.742
0.9015	20.382
0.7960	15.298
0.6886	12.512
0.5913	10.900
0.4993	8.847
0.3877	6.008
0.2876	5.327
0.1873	4.739
0.0878	4.224

Çizelge 6.3. HPMo-2/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



Şekil 6.4. HPMo-2/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

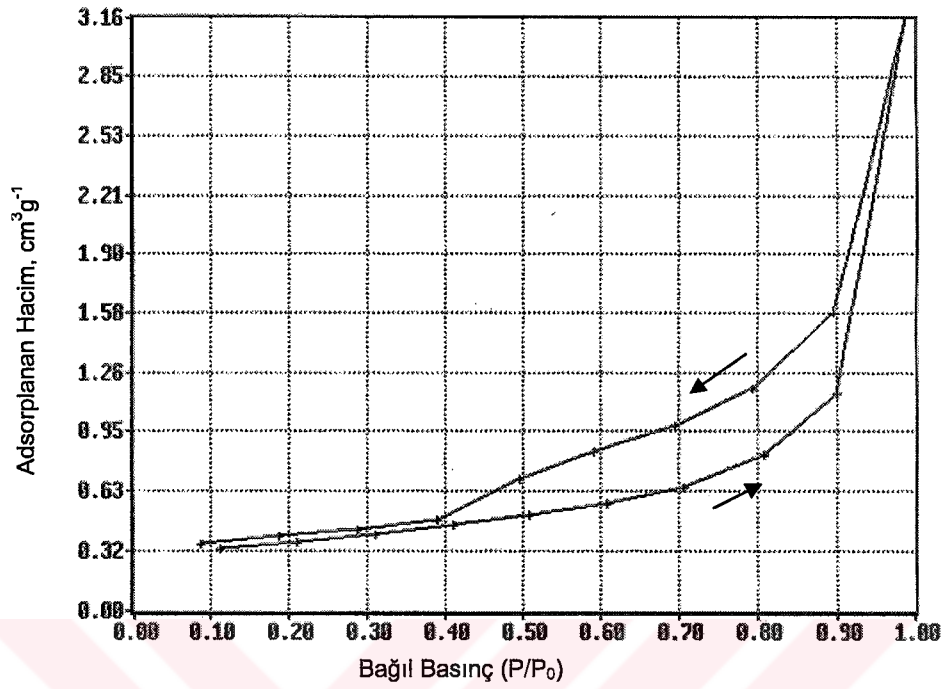
BET çok nokta

P/P_0	Hacim (cm^3g^{-1})	$1 / [W((P_0/P)-1)]$
0.1118	3.948	2.551E+01
0.2110	4.451	4.807E+01
0.3106	5.023	7.177E+01

Özgül Yüzey Alanı	15,01 m^2/g
Eğim	232,7
Kayma	-67,77
Korelasyon Katsayısı	0,9999
C	-342,3
Doygunluk basıncında çapı 1040,9Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,057 cm^3/g
Ortalama gözenek çapı	76 Å

Çizelge 6.4. HPMo-2/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

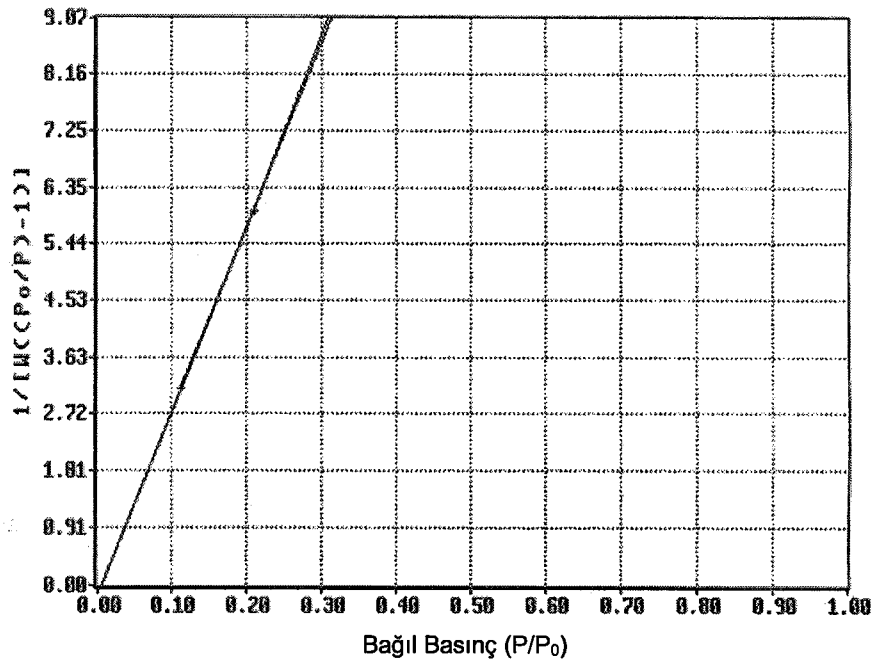


Şekil 6.5. HPMo-3/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
0.1109	3.188
0.2108	3.586
0.3108	3.980
0.4099	4.492
0.5093	5.046
0.6091	5.664
0.7061	6.526
0.8095	8.207
0.9001	11.469
0.9910	31.618
0.8964	15.839
0.7942	11.778
0.6962	9.765
0.5926	8.359
0.4967	6.913
0.3885	4.757
0.2870	4.293
0.1870	3.895
0.0875	3.501

Çizelge 6.5. HPMo-3/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



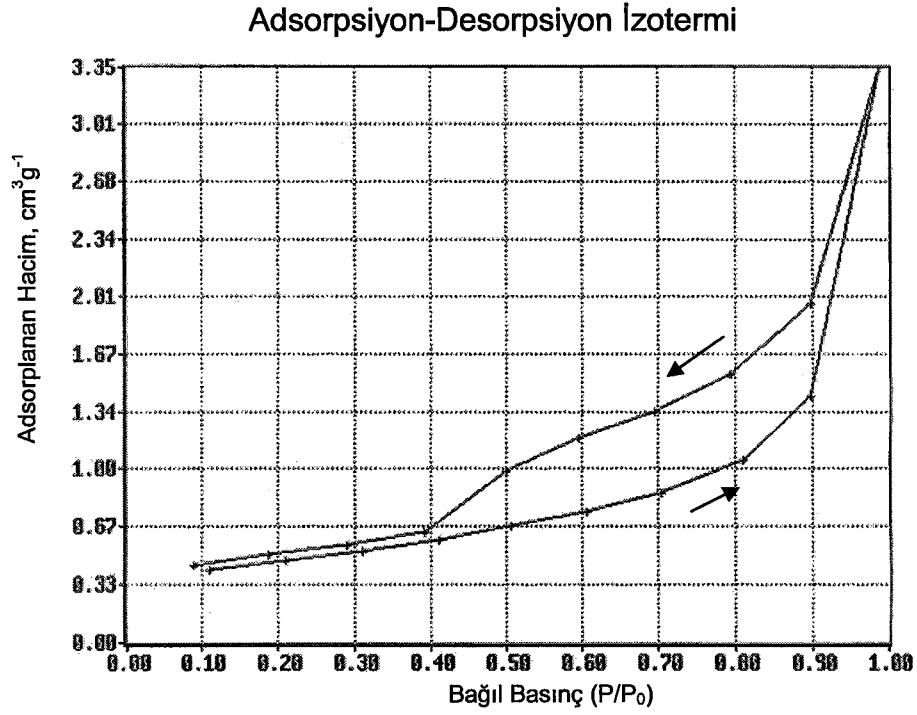
Şekil 6.6. HPMo-3/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

BET çok nokta

P/P_0	Hacim (cm^3g^{-1})	$1 / [W((P_0/P)-1)]$
0.1109	3.188	3.130E+01
0.2108	3.586	5.960E+01
0.3108	3.980	9.066E+01

Özgül Yüzey Alanı	11,81 m^2/g
Eğim	296,9
Kayma	-2,08
Korelasyon Katsayısı	0,9996
C	-141,6
Doygunluk basıncında çapı 1075,1Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,049 cm^3/g
Ortalama gözenek çapı	83 Å

Çizelge 6.6. HPMo-3/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

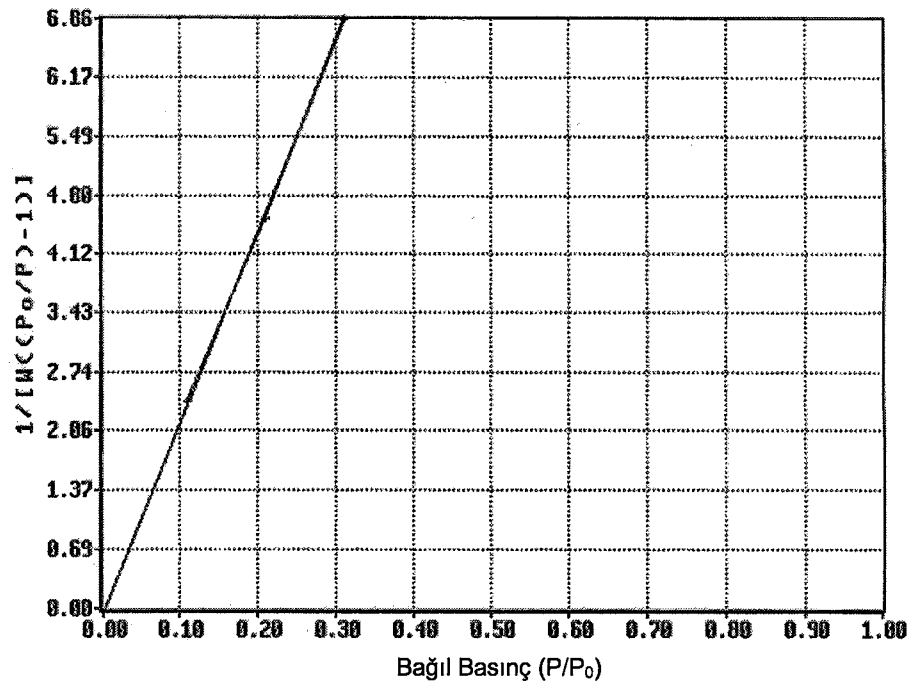


Şekil 6.7. HPMo-4/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim cm^3g^{-1}
0.1105	4.131
0.2097	4.686
0.3100	5.241
0.4095	5.868
0.5073	6.699
0.6073	7.544
0.7050	8.625
0.8101	10.546
0.8985	14.239
0.9915	33.455
0.8984	19.600
0.7937	15.535
0.6972	13.375
0.5957	11.772
0.4996	9.913
0.3909	6.352
0.2883	5.638
0.1874	5.052
0.0887	4.417

Çizelge 6.7. HPMo-4/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



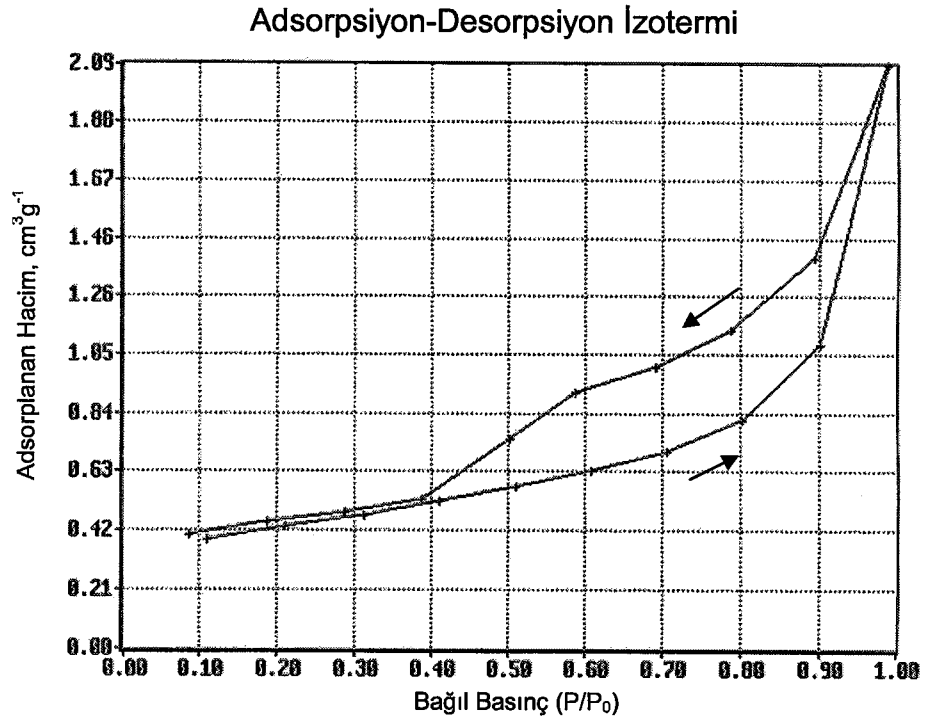
Şekil 6.8. HPMo-4/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

BET çok nokta

P/P_0	Hacim (cm^3g^{-1})	$1 / [W((P_0/P)-1)]$
0.1105	4.131	2.406E+01
0.2097	4.686	4.530E+01
0.3100	5.241	6.859E+01

Özgül Yüzey Alanı	15,66 m^2/g
Eğim	223,2
Kayma	-0,91
Korelasyon Katsayısı	0,9997
C	-141,6
Doygunluk basıncında çapı 1137,6Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,052 cm^3/g
Ortalama gözenek çapı	66 Å

Çizelge 6.8. HPMo-4/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

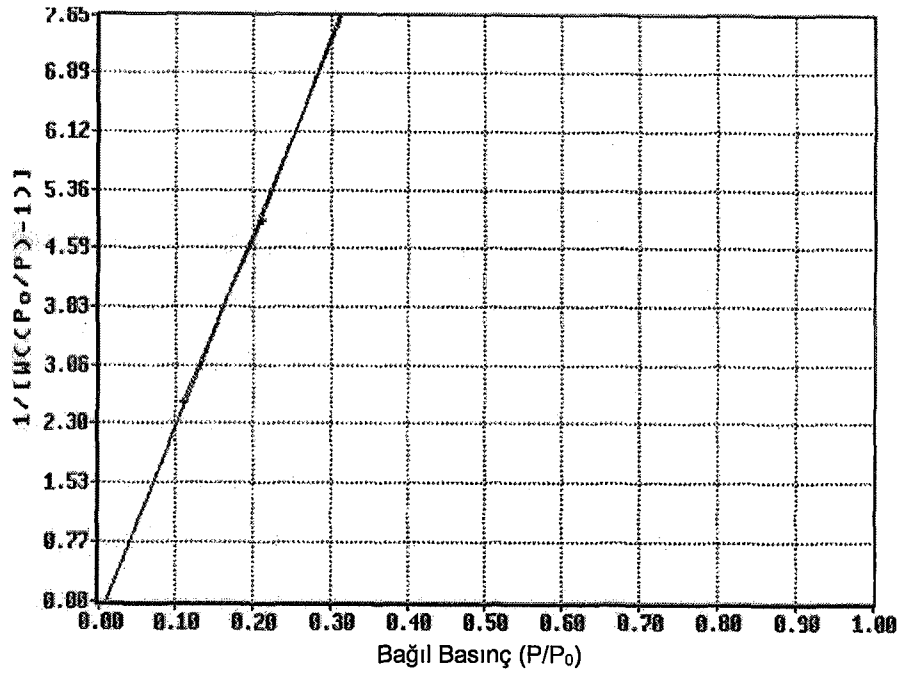


Şekil 6.9. HPMo-5/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim cm^3g^{-1}
0.1100	3.856
0.2105	4.306
0.3111	4.722
0.4105	5.191
0.5099	5.707
0.6092	6.273
0.7077	6.997
0.8029	8.132
0.9036	10.803
0.9912	20.922
0.8944	13.922
0.7888	11.320
0.6912	9.983
0.5886	9.088
0.5022	7.422
0.3877	5.250
0.2867	4.841
0.1869	4.455
0.0875	3.998

Çizelge 6.9. HPMo-5/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



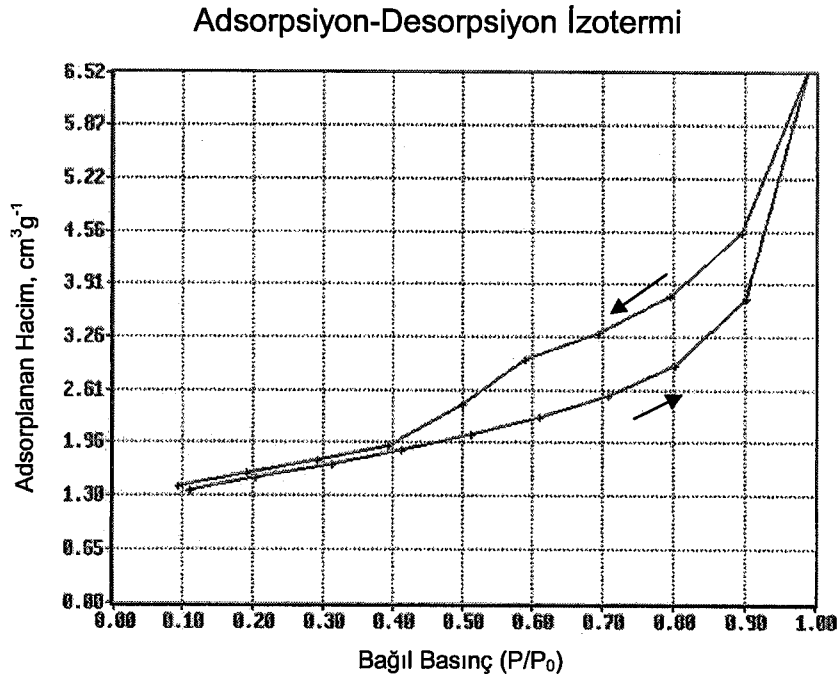
Şekil 6.10. HPMo-5/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

BET çok nokta

P/P_0	Hacim (cm^3g^{-1})	$1 / [W((P_0/P)-1)]$
0.1100	3.856	2.565E+01
0.2105	4.306	4.954E+01
0.3111	4.722	7.652E+01

Özgül Yüzey Alanı	13,91 m^2/g
Eğim	253,0
Kayma	-2,69
Korelasyon Katsayısı	0,9994
C	-92,99
Doygunluk basıncında çapı 1099,3Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,032 cm^3/g
Ortalama gözenek çapı	47 Å

Çizelge 6.10. HPMo-5/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

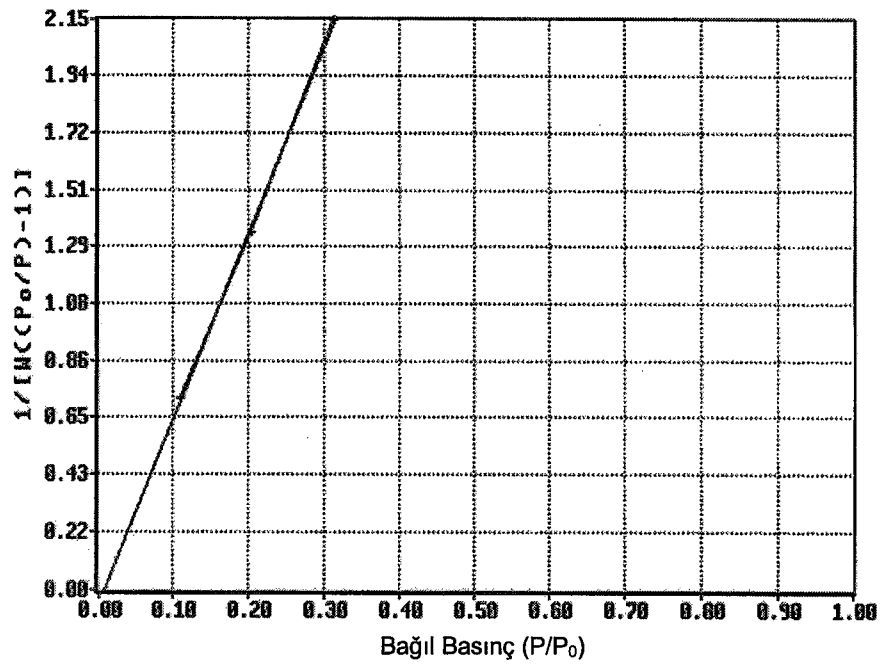


Şekil 6.11. HPW-1/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
0.1093	13.649
0.2030	15.144
0.3124	16.873
0.4123	18.646
0.5121	20.572
0.6109	22.632
0.7085	25.287
0.8029	29.013
0.9033	37.297
0.9906	65.206
0.8963	45.473
0.7961	37.600
0.6944	33.018
0.5895	29.786
0.5010	24.329
0.3937	19.169
0.2921	17.336
0.1911	15.747
0.0921	14.163

Çizelge 6.11. HPW-1/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



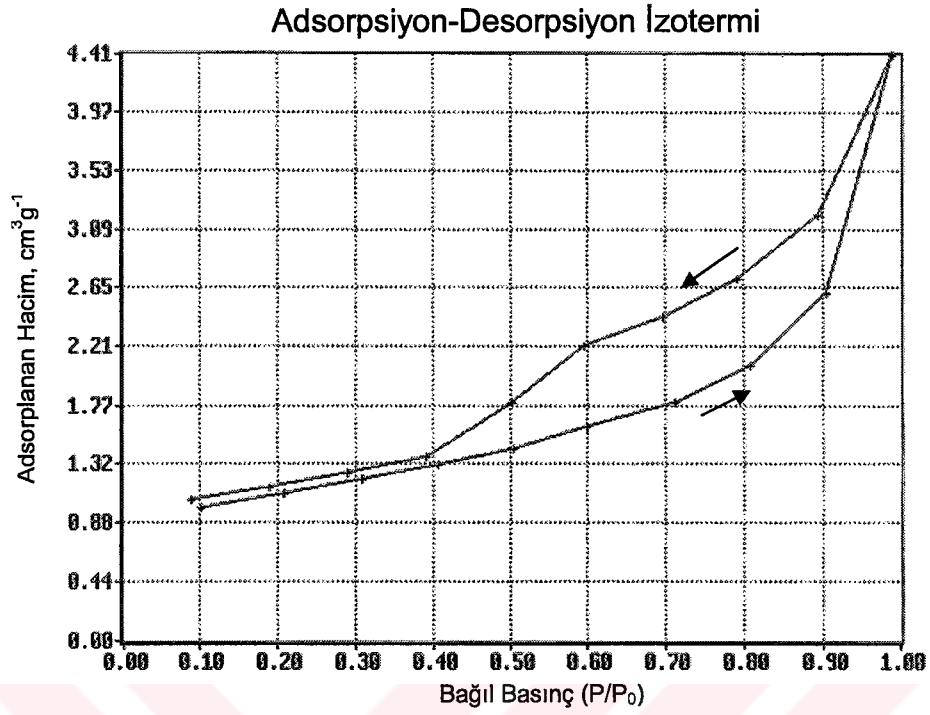
Şekil 6.12. HPW-1/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

BET çok nokta

P/P_0	Hacim (cm^3g^{-1})	$1 / [W((P_0/P)-1)]$
0.1093	13.649	7.194E+00
0.2030	15.144	1.346E+01
0.3124	16.873	2.154E+01

Özgül Yüzey Alanı	49,69 m^2/g
Eğim	70,75
Kayma	-0,67
Korelasyon Katsayısı	0,9996
C	-105
Doygunluk basıncında çapı 1030,0Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,1 cm^3/g
Ortalama gözenek çapı	41 Å

Çizelge 6.12. HPW-1/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

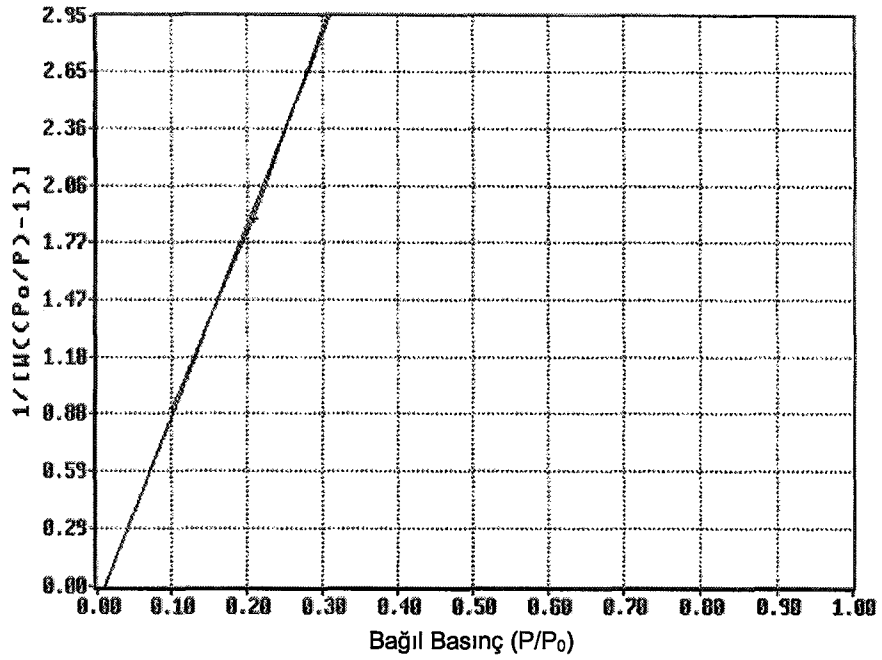


Şekil 6.13. HPW-2/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim cm^3g^{-1}
0.1017	9.960
0.2068	11.037
0.3075	12.046
0.4062	13.170
0.5047	14.425
0.6009	16.018
0.7119	17.918
0.8085	20.618
0.9046	25.992
0.9907	44.146
0.8951	31.906
0.7924	27.104
0.6986	24.209
0.5965	22.015
0.5014	17.841
0.3905	13.747
0.2894	12.554
0.1886	11.534
0.0896	10.474

Çizelge 6.13. HPW-2/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



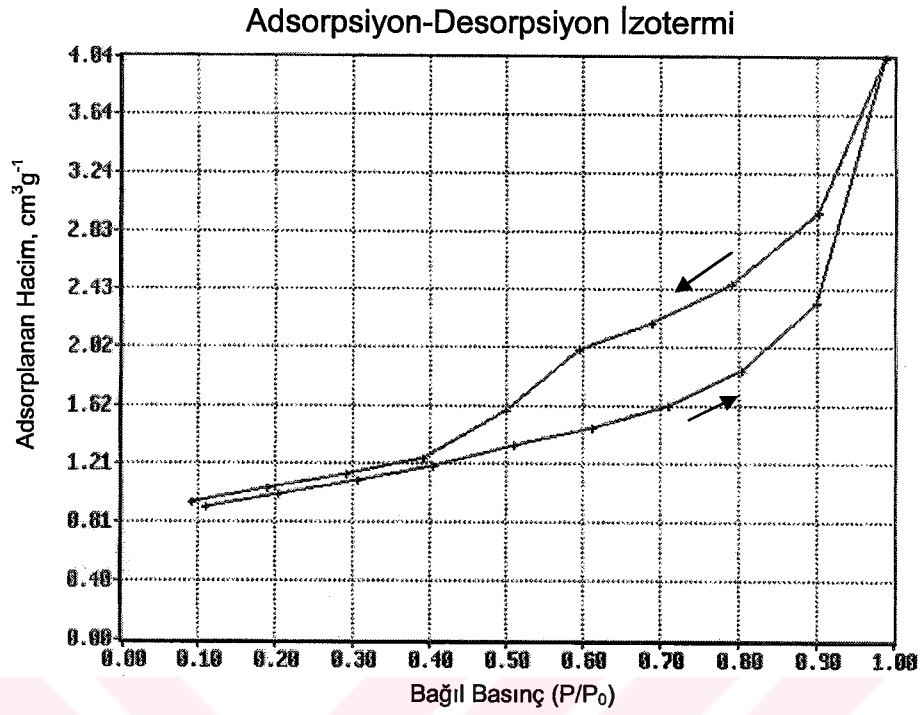
Şekil 6.14. HPW-2/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

BET çok nokta

P/P_0	Hacim (cm^3g^{-1})	$1 / [W((P_0/P)-1)]$
0.1017	9.960	9.095E+00
0.2068	11.037	1.890E+01
0.3075	12.046	2.949E+01

Özgül Yüzey Alanı	35,57 m^2/g
Eğim	99,08
Kayma	-1,18
Korelasyon Katsayısı	0,9994
C	-82,9
Doygunluk basıncında çapı 1040,9Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,068 cm^3/g
Ortalama gözenek çapı	38 Å

Çizelge 6.14. HPW-2/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

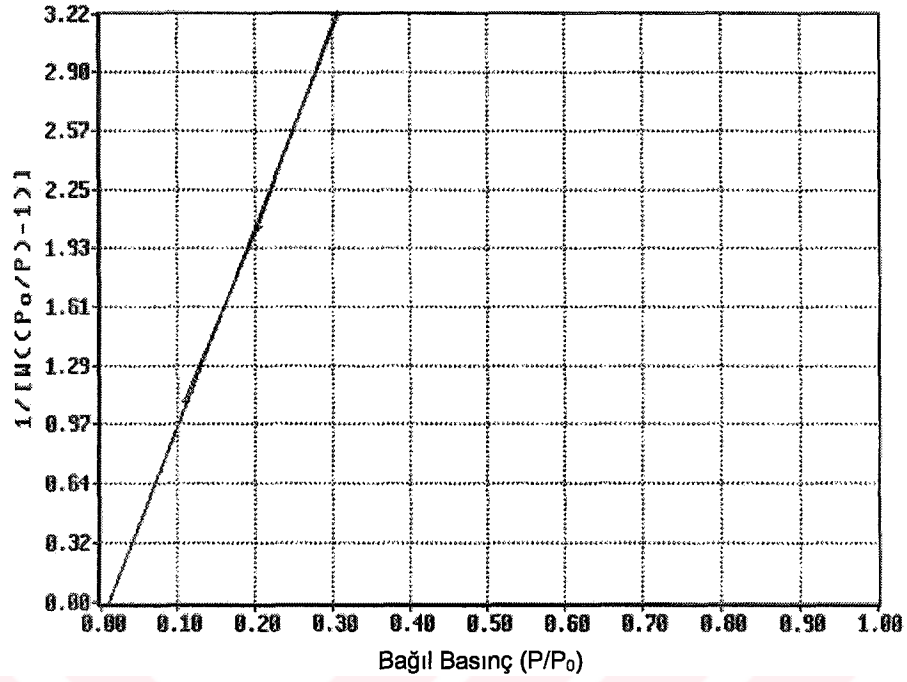


Şekil 6.15. HPW-3/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim cm^3g^{-1}
0.1102	9.052
0.2041	10.009
0.3054	10.932
0.4039	11.963
0.5096	13.342
0.6128	14.567
0.7107	16.142
0.8056	18.553
0.9010	23.258
0.9909	40.450
0.9032	29.632
0.7921	24.592
0.6909	21.831
0.5962	20.042
0.5004	15.777
0.3911	12.493
0.2905	11.384
0.1896	10.443
0.0909	9.475

Çizelge 6.15. HPW-3/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



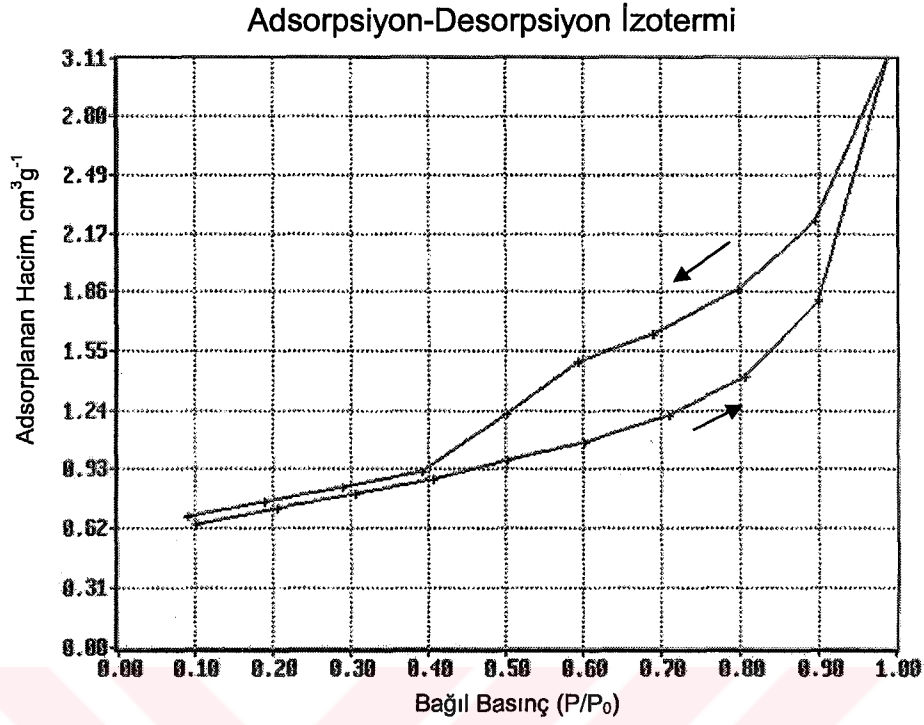
Şekil 6.16. HPW-3/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

BET çok nokta

P/P ₀	Hacim (cm ³ g ⁻¹)	1 / [W((P ₀ /P)-1)]
0.1102	9.052	1.095E+01
0.2041	10.009	2.050E+01
0.3054	10.932	3.218E+01

Özgül Yüzey Alanı	32,37 m ² /g
Eğim	108,9
Kayma	-1,28
Korelasyon Katsayısı	0,9994
C	-84,1
Doygunluk basıncında çapı 1063,5Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,063 cm ³ /g
Ortalama gözenek çapı	39 Å

Çizelge 6.16. HPW-3/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

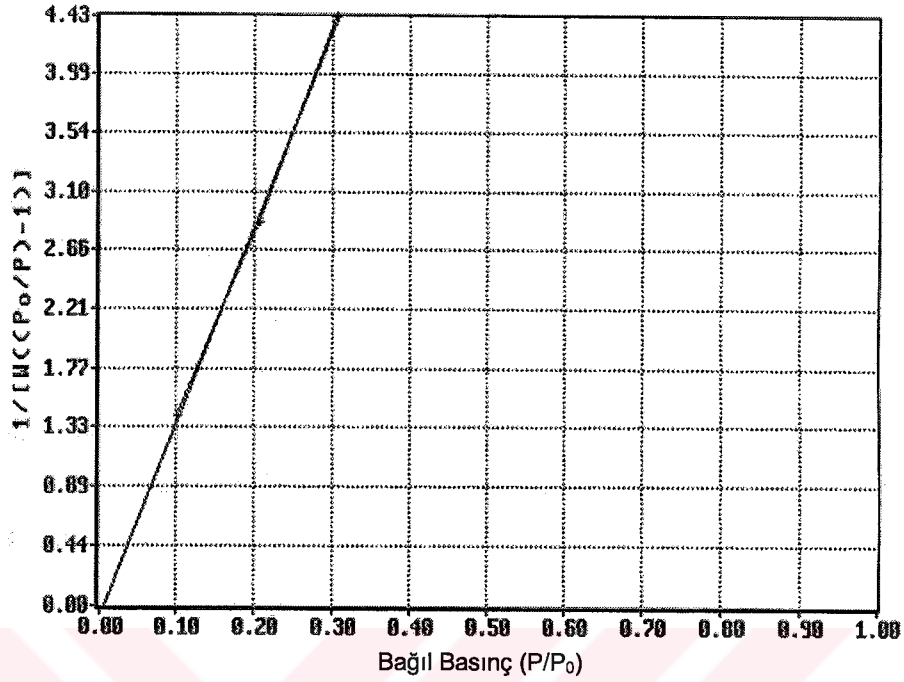


Şekil 6.17. HPW-4/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
0.1019	6.427
0.2054	7.217
0.3061	7.968
0.4054	8.799
0.5030	9.768
0.6033	10.742
0.7113	12.153
0.8073	14.167
0.9010	18.178
0.9903	31.067
0.8962	22.395
0.7975	18.758
0.6906	16.410
0.5947	14.941
0.5012	12.213
0.3922	9.175
0.2892	8.330
0.1893	7.578
0.0906	6.808

Çizelge 6.17. HPW-4/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



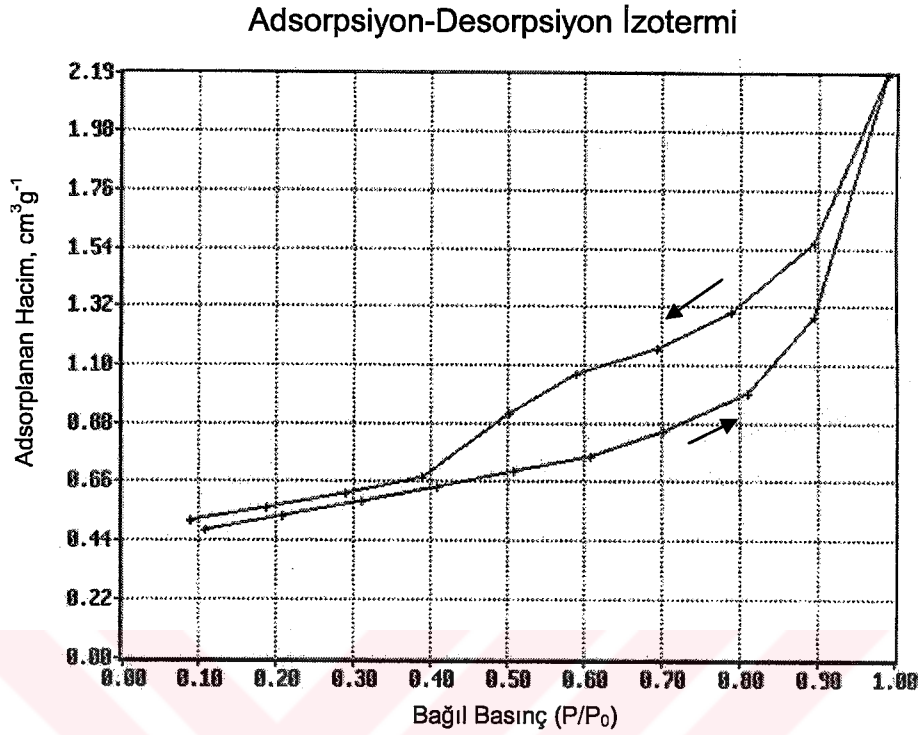
Şekil 6.18. HPW-4/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

BET çok nokta

P/P_0	Hacim (cm^3g^{-1})	$1 / [W((P_0/P)-1)]$
0.1019	6.427	1.413E+01
0.2054	7.217	2.866E+01
0.3061	7.968	4.430E+01

Özgöl Yüzey Alanı	23,77 m^2/g
Eğim	147,7
Kayma	-1,18
Korelasyon Katsayısı	0,9996
C	-124,7
Doygunluk basıncında çapı 998,5Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,048 cm^3/g
Ortalama gözenek çapı	40 Å

Çizelge 6.18. HPW-4/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

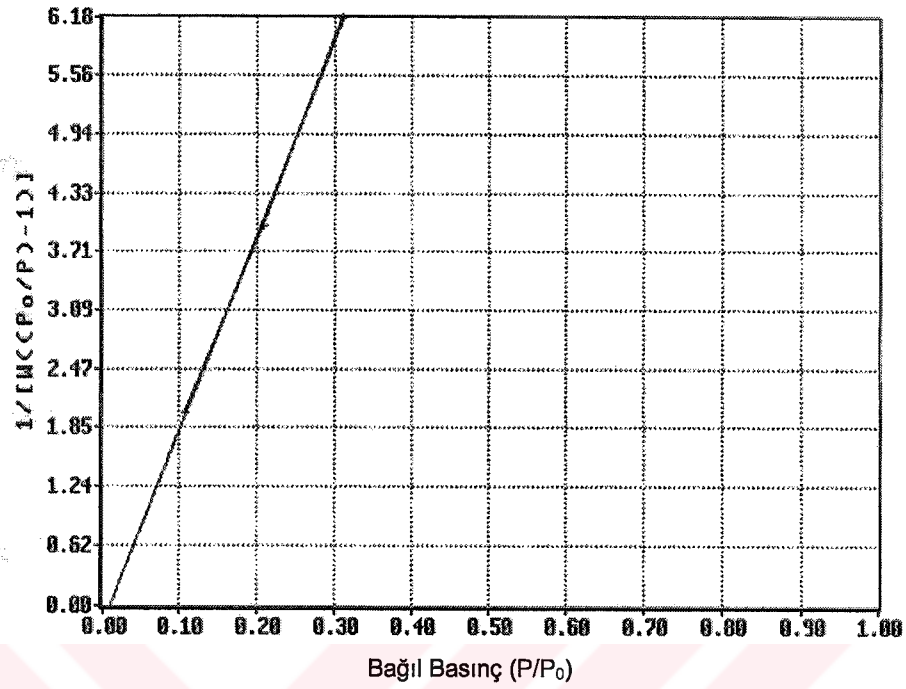


Şekil 6.19. HPW-5/Bentonit katalizörü üzerinde 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm verileri

P/P_0	Adsorplanan Hacim cm^3g^{-1}
0.1069	4.760
0.2086	5.294
0.3095	5.802
0.4085	6.342
0.5079	6.938
0.6079	7.529
0.7026	8.434
0.8108	9.910
0.8969	12.738
0.9910	21.945
0.8964	15.590
0.7911	12.975
0.6939	11.558
0.5903	10.598
0.5024	9.111
0.3891	6.720
0.2882	6.115
0.1877	5.593
0.0887	5.083

Çizelge 6.19. HPW-5/Bentonit katalizörünün adsorpsiyon izoterm verileri



Şekil 6.20. HPW-5/Bentonit katalizörü çizgisel B.E.T. izotermi

BET çok nokta

P/P_0	Hacim (cm^3g^{-1})	$1 / [W((P_0/P)-1)]$
0.1069	4.760	2.012E+01
0.2086	5.294	3.983E+01
0.3095	5.802	6.181E+01

Özgül Yüzey Alanı	17,11 m^2/g
Eğim	205,8
Kayma	-2,28
Korelasyon Katsayısı	0,9994
C	-89,22
Doygunluk basıncında çapı 1075,1Å'dan daha küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi	0,034 cm^3/g
Ortalama gözenek çapı	40 Å

Çizelge 6.20. HPW-5/Bentonit katalizörünün çok nokta BET verileri ve yüzey alanı bilgileri

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

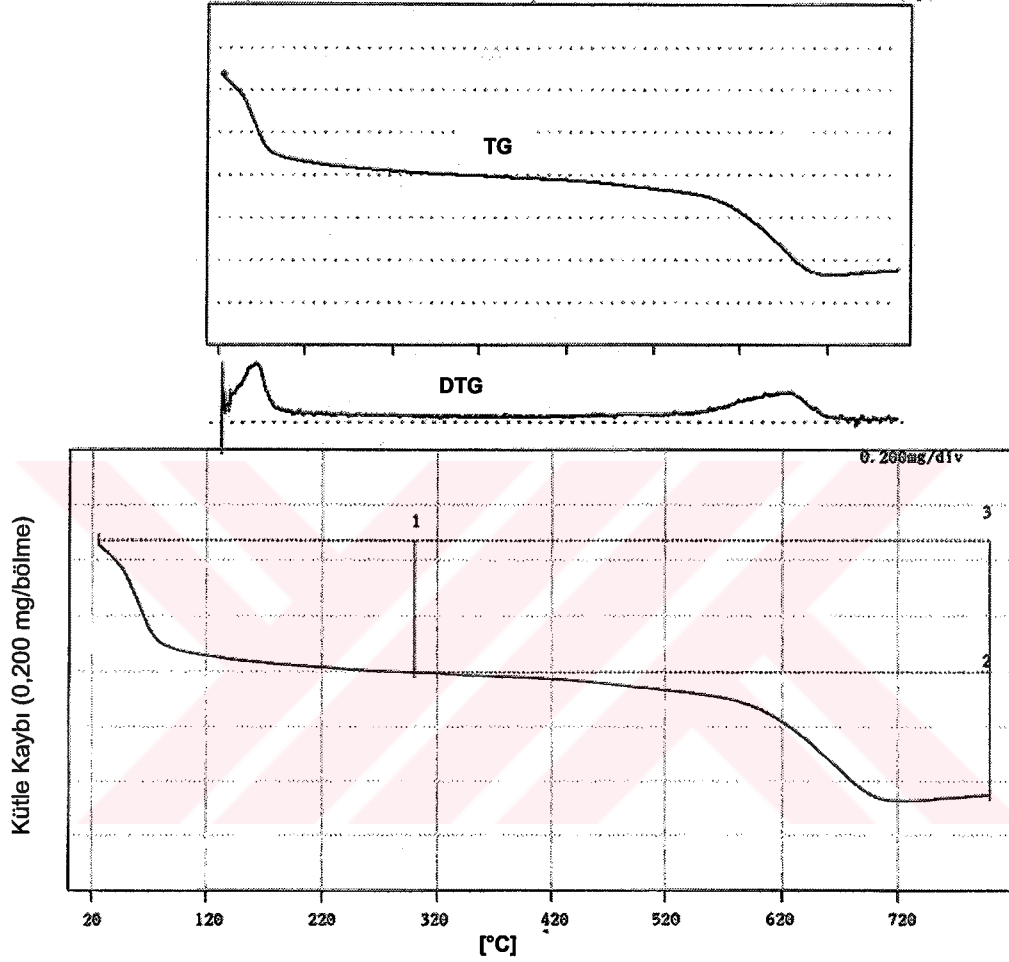
Örnek: Saflaştırılmış Bentonit

Koşullar: Ön işlemsiz saf kil, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 11,47 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



	Ti(°C)	Ts(°C)	Kütle Kaybı (%)
1	26	300	-4,1
2	300	800	-3,9
3	26	800	-8

Çizelge 6.21. Bentonitin TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

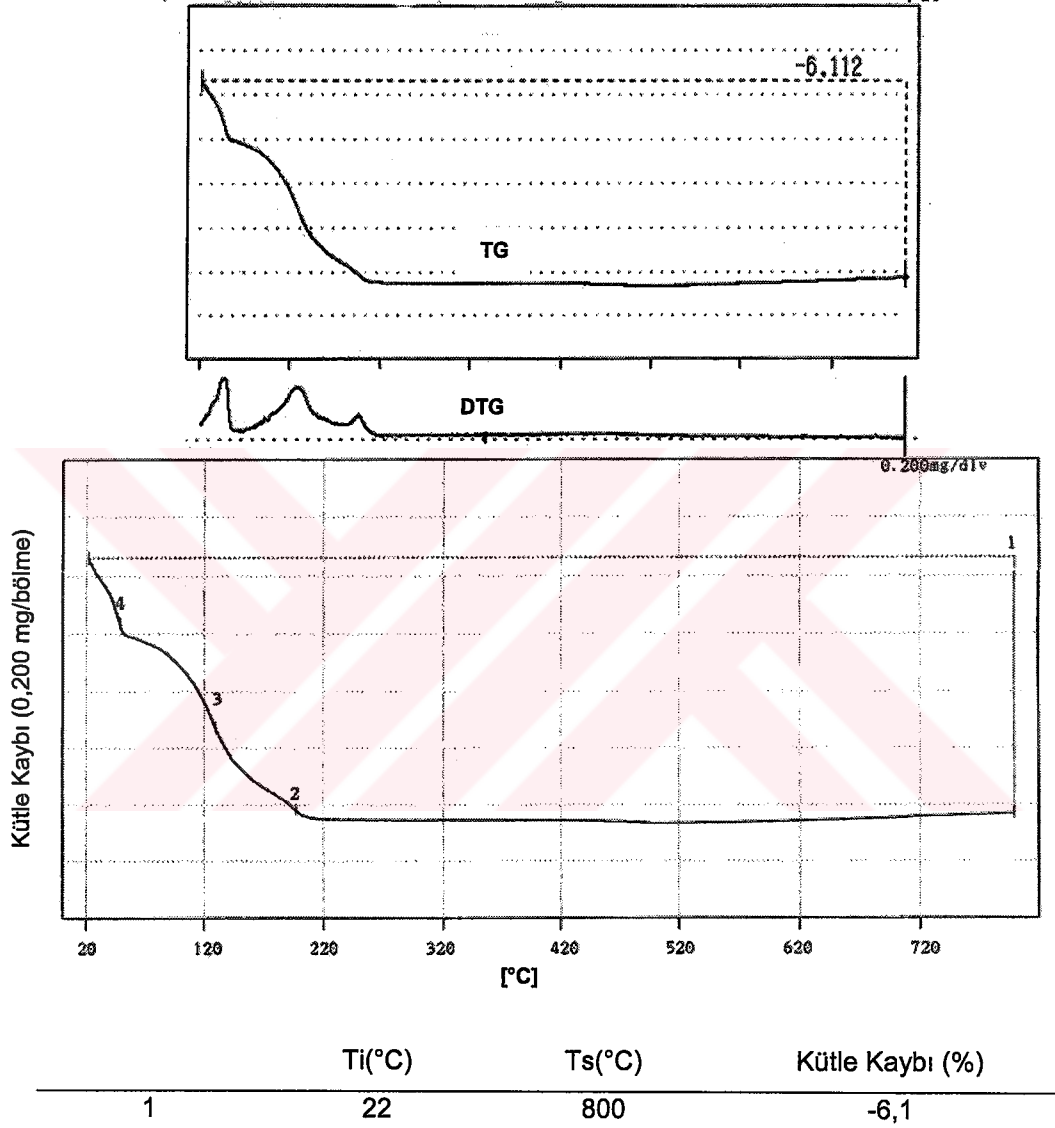
Örnek: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Koşullar: Saf HPA, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 14,56 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



No	Sıcaklık(°C)
2	197,6
3	130,3
4	49,2

Çizelge 6.22. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

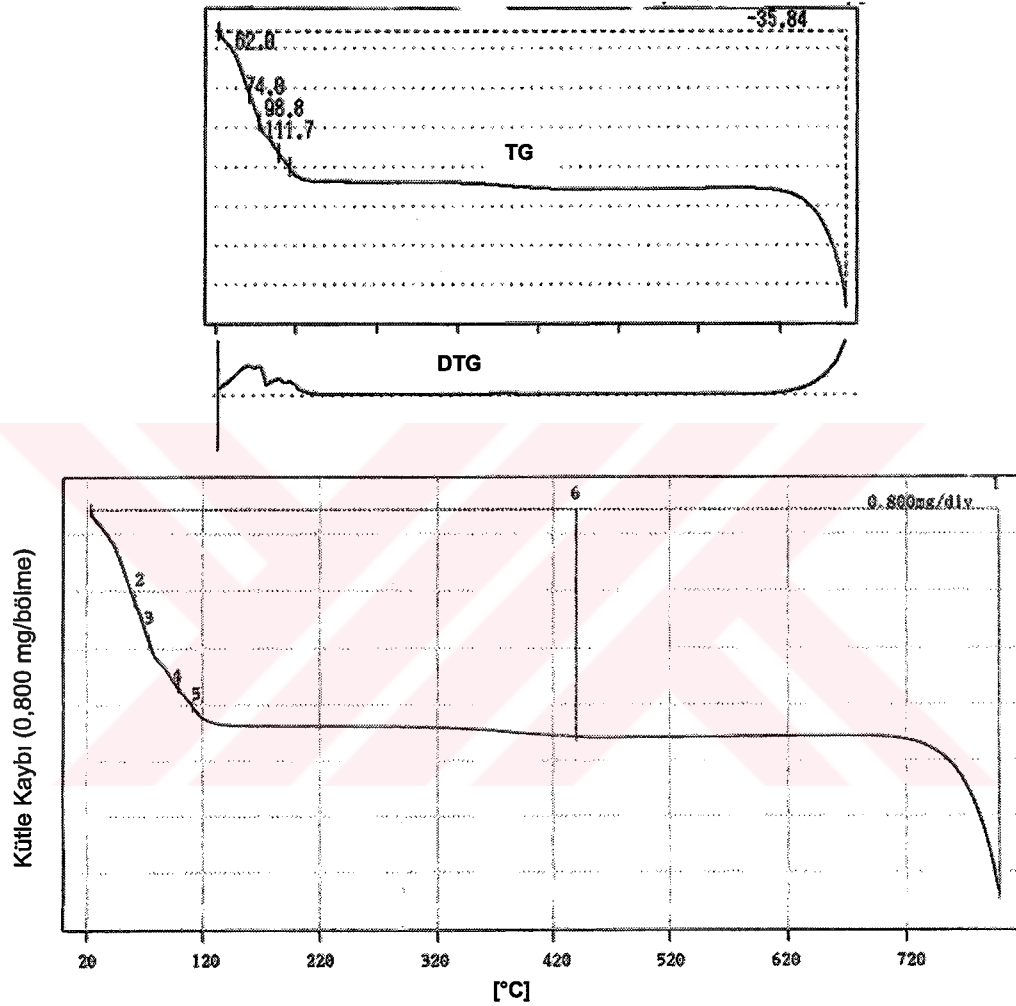
Örnek: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Koşullar: Saf HPA, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 15,25 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



	Ti(°C)	Ts(°C)	Kütle Kaybı (%)
1	24	800	-36,7
6	24	440	-21

No	Sıcaklık(°C)
2	62
3	74
4	98,8
5	111,7

Çizelge 6.23. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

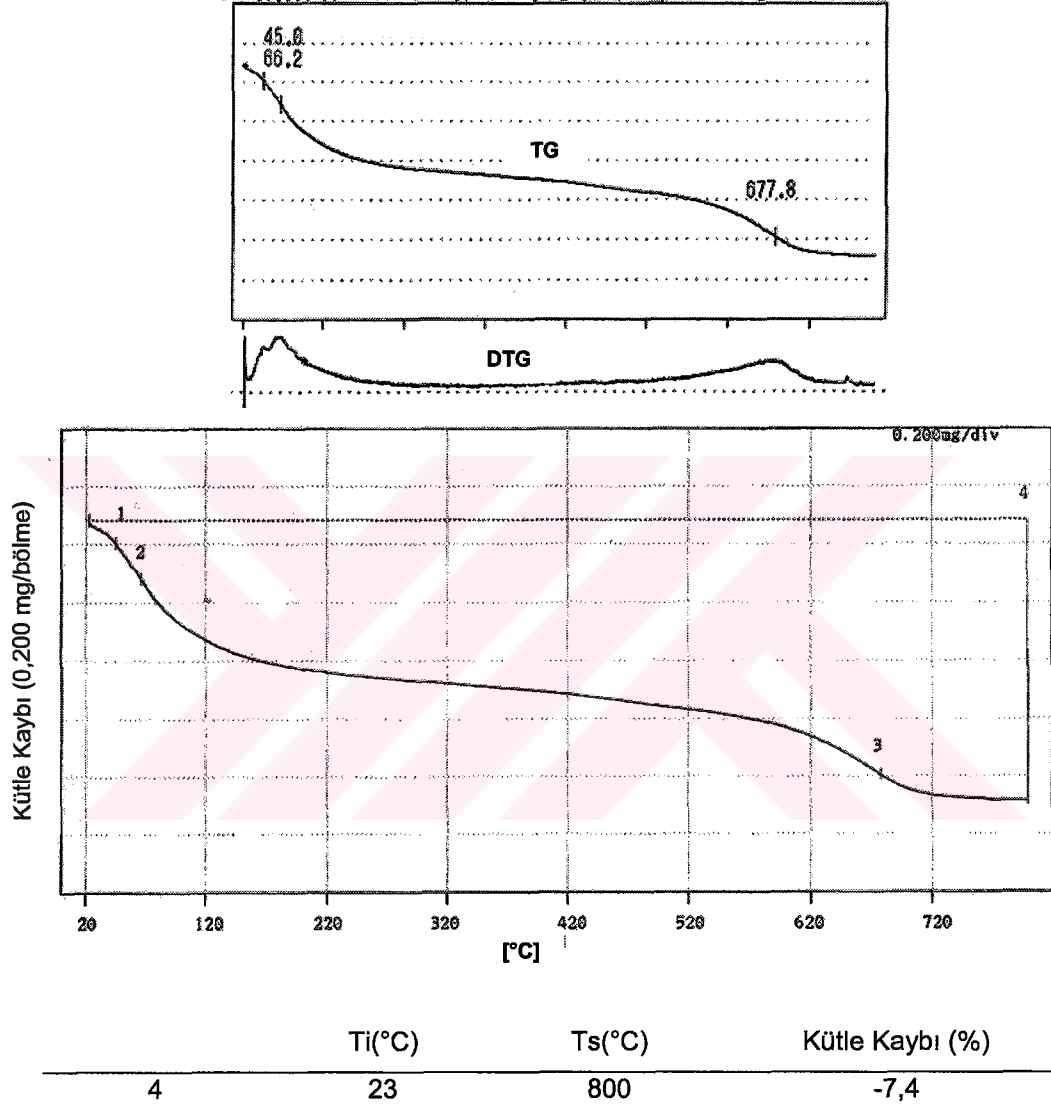
Örnek: HPMo-1/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 13,16 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



No	Sıcaklık(°C)
1	45
2	66,2
3	677,8

Çizelge 6.24. HPMo-1/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

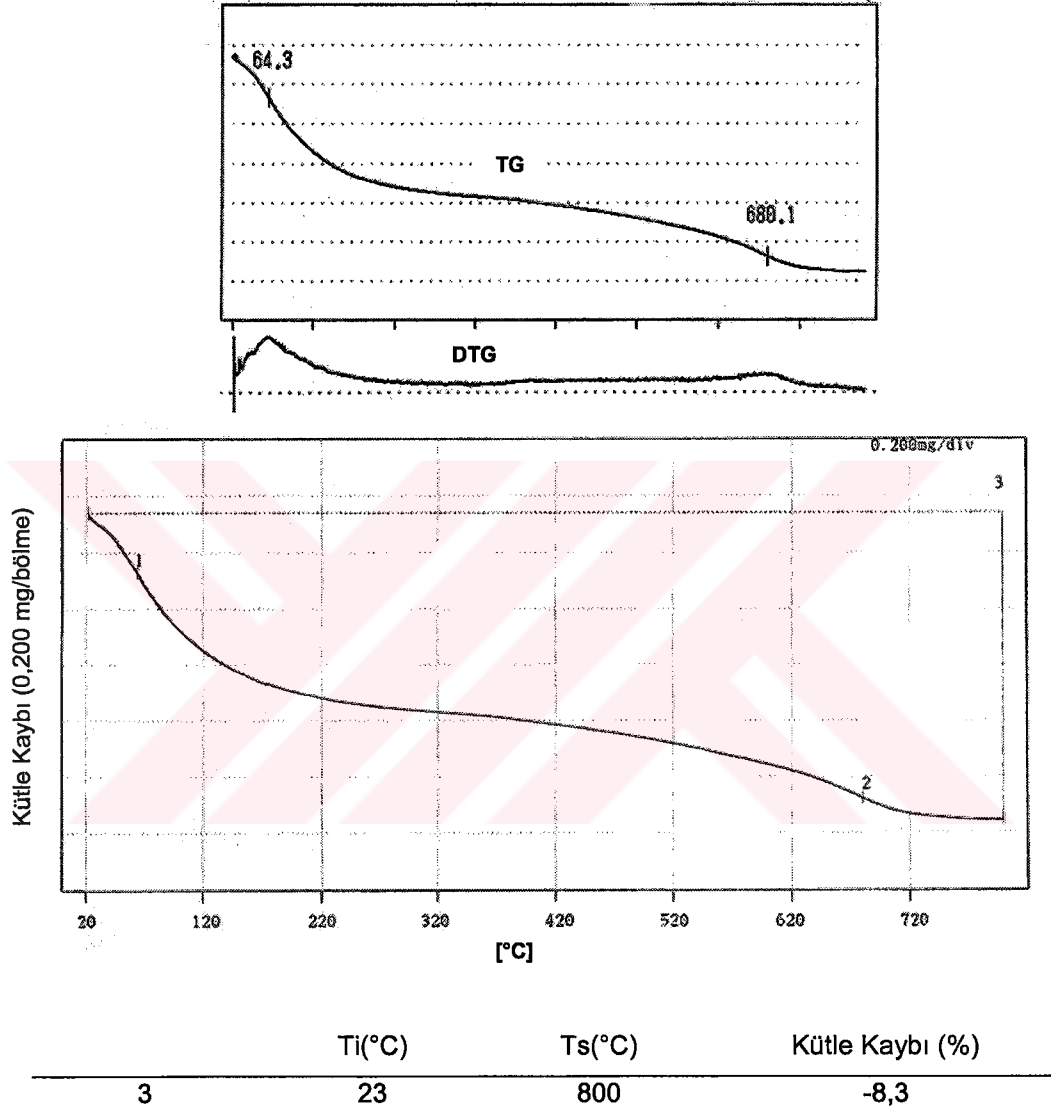
Örnek: HPMo-2/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 13,19 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



No	Sıcaklık(°C)
1	64,3
2	680,1

Çizelge 6.25. HPMo-2/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

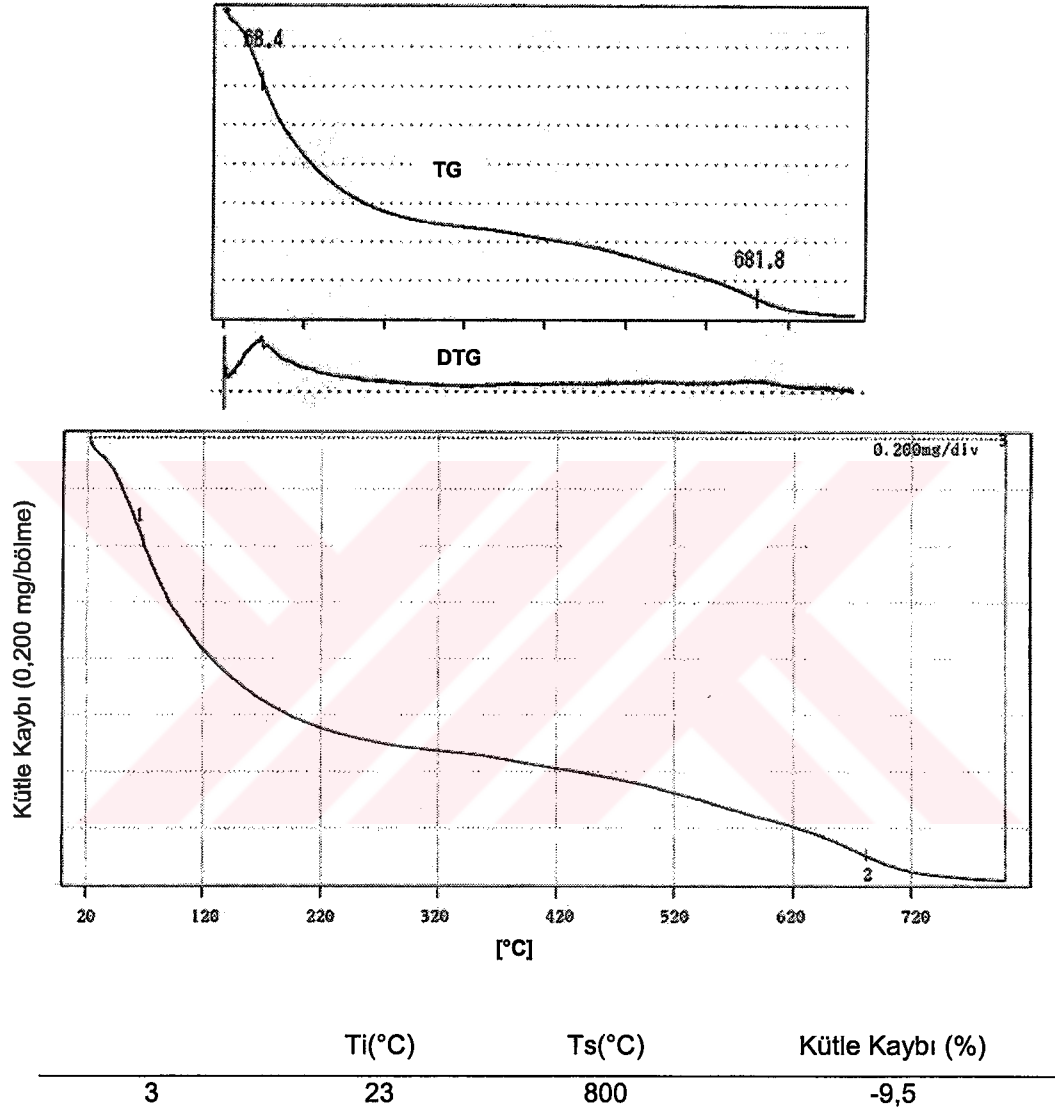
Örnek: HPMo-3/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 16,38 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



Çizelge 6.26. HPMo-3/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

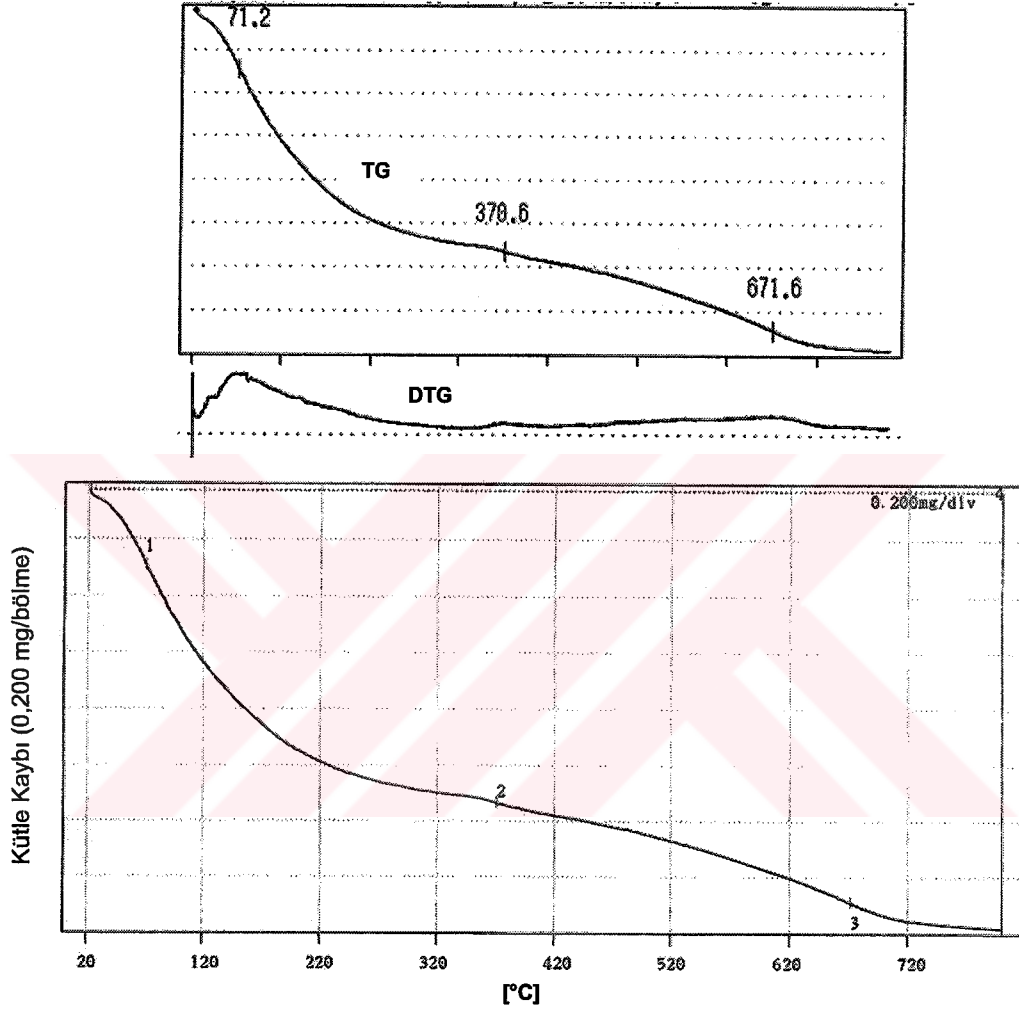
Örnek: HPMo-4/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 18,25 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



Ti(°C)	Ts(°C)	Kütle Kaybı (%)
4	22	800
		-8,5

No	Sıcaklık(°C)
1	71,2
2	370,6
3	671,6

Çizelge 6.27. HPMo-4/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

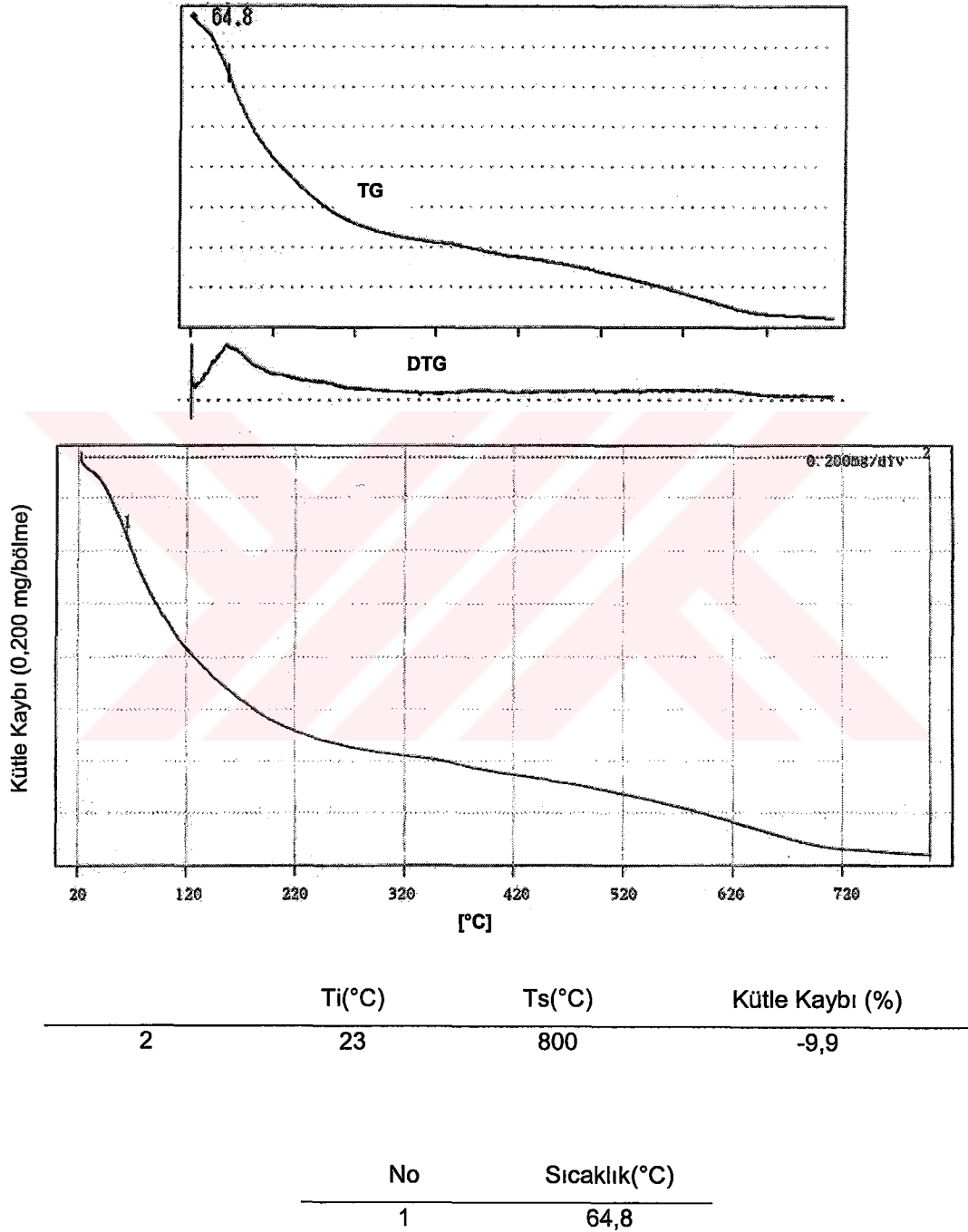
Örnek: HPMo-5/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 15,24 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



Çizelge 6.28. HPMo-5/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

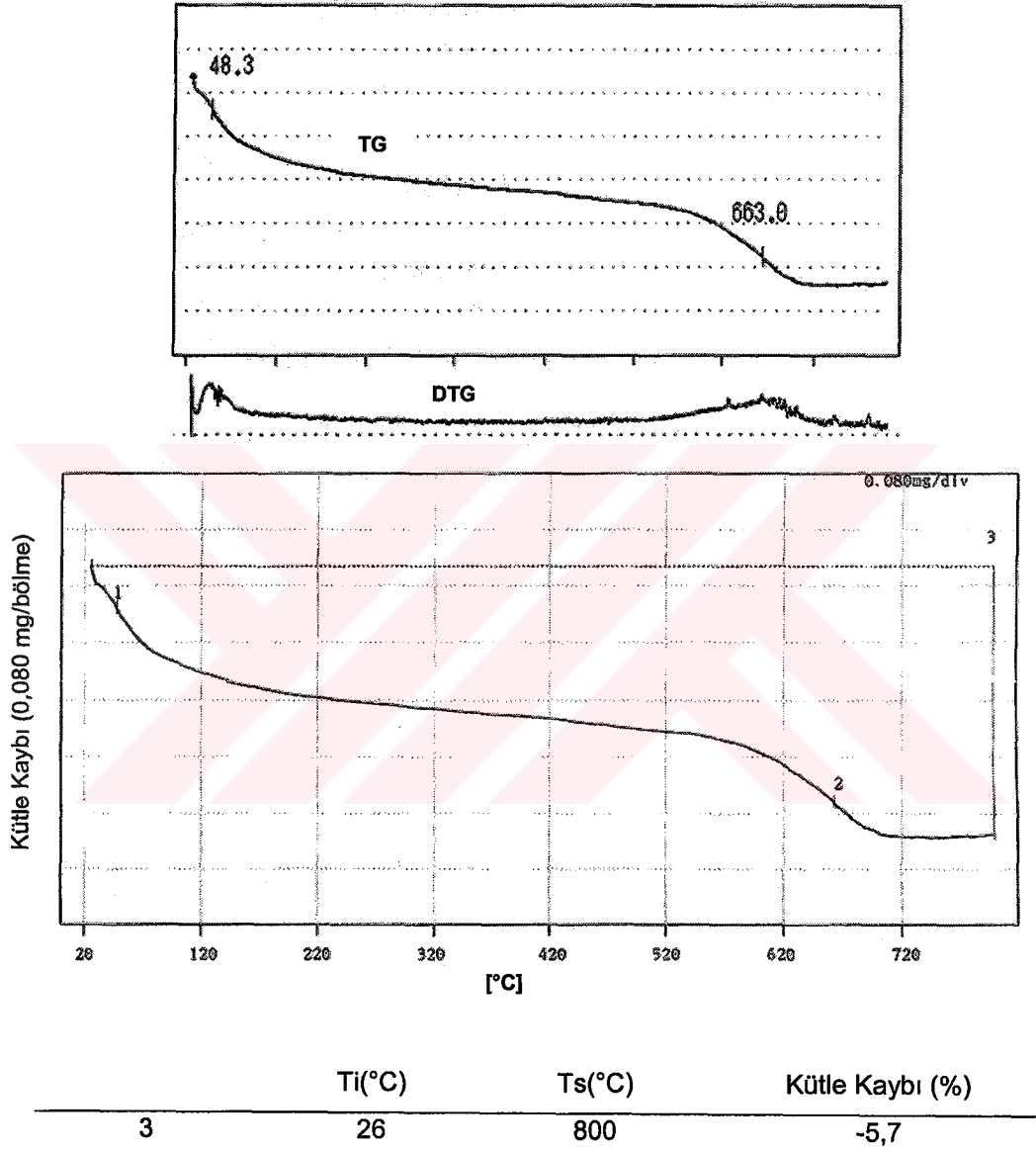
Örnek: HPW-1/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 6,640 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



No	Sıcaklık(°C)
1	48,3
2	663

Çizelge 6.29. HPW-1/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

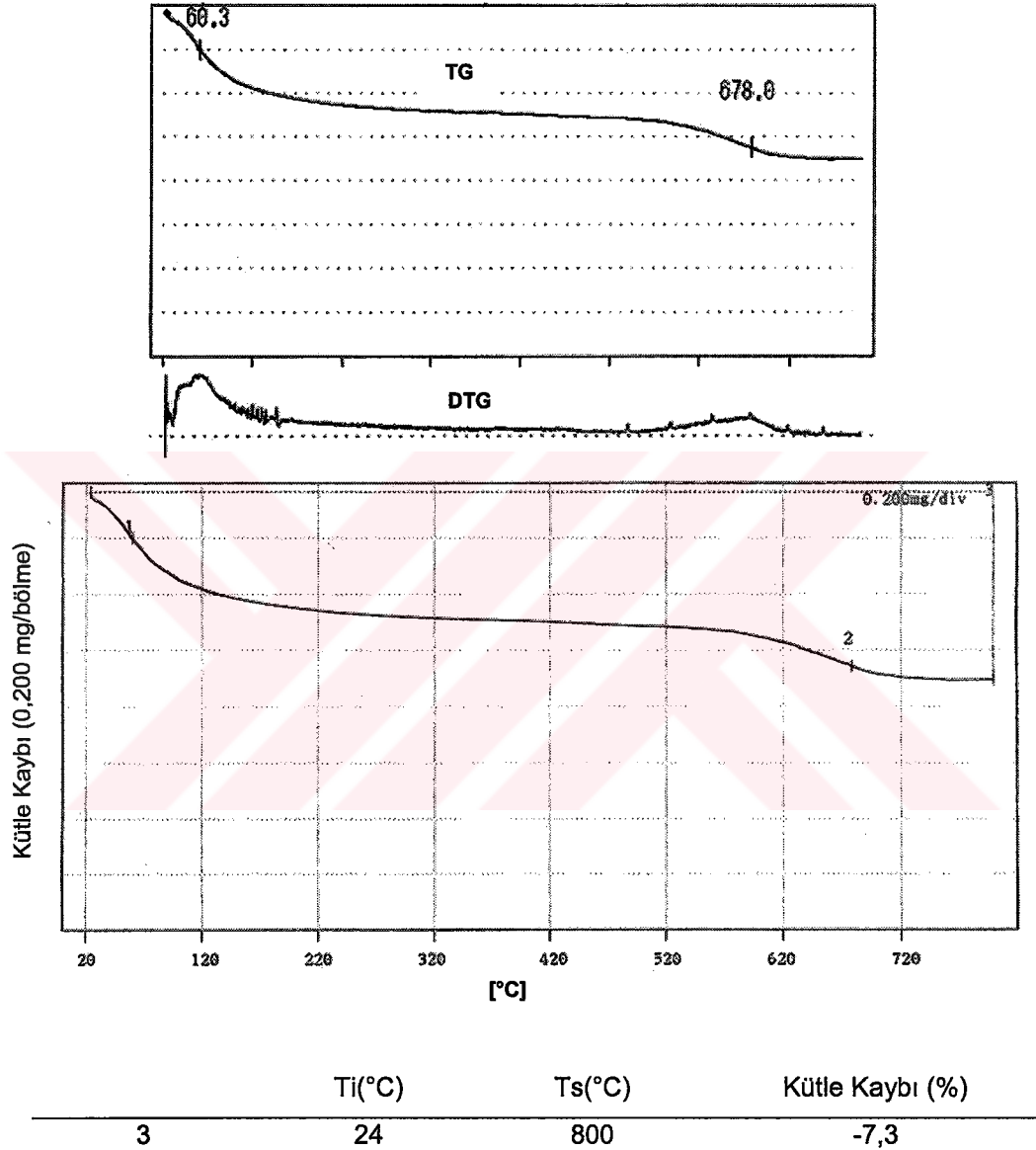
Örnek: HPW-2/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 9,210 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



No	Sıcaklık(°C)
1	60,3
2	678

Çizelge 6.30. HPW-2/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

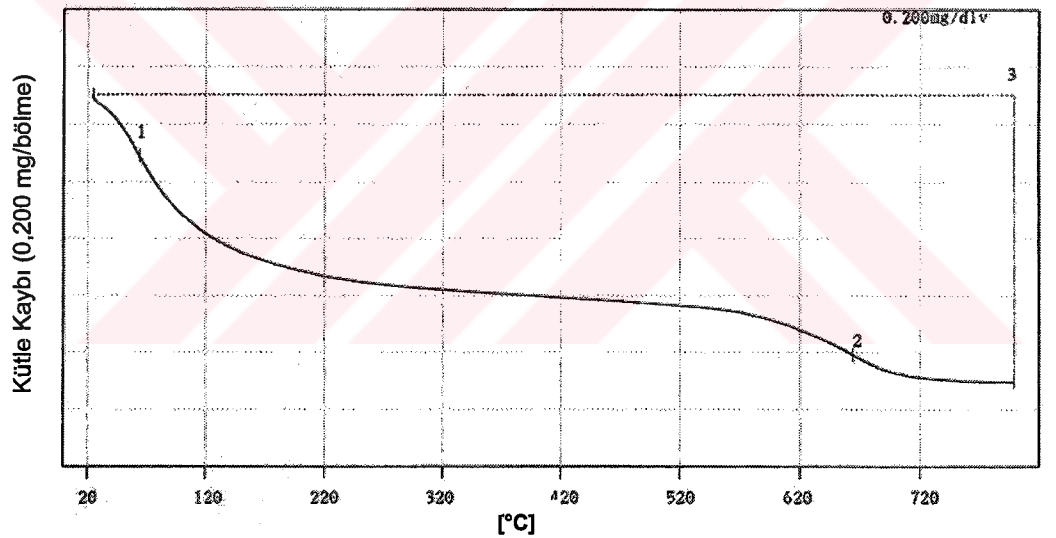
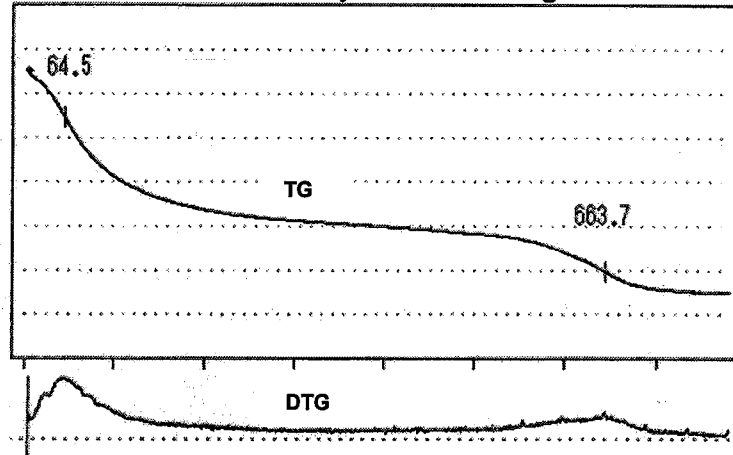
Örnek: HPW-3/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 12,85 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



Ti(°C)	Ts(°C)	Kütle Kaybı (%)
3	24	800
		-7,8

No	Sıcaklık(°C)
1	64,5
2	663,7

Çizelge 6.31. HPW-3/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

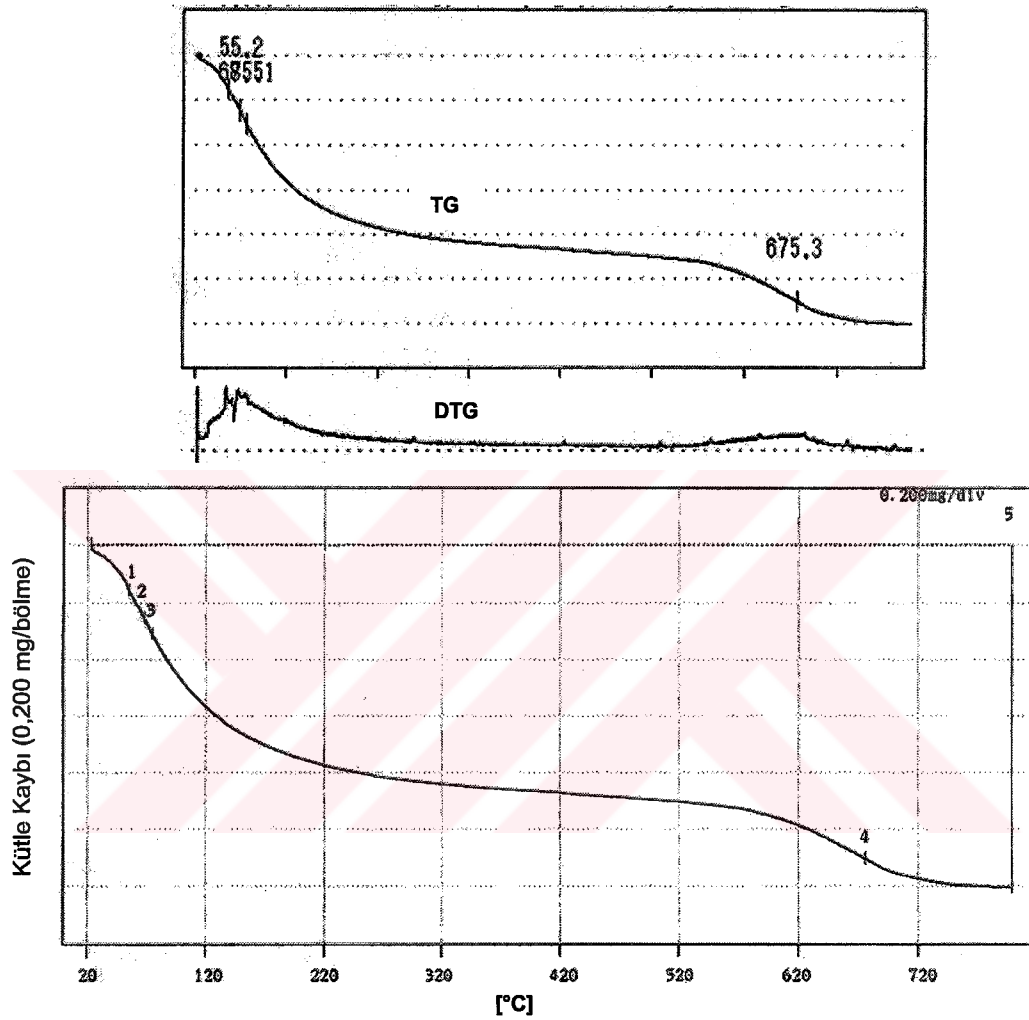
Örnek: HPW-4/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

Örnek miktarı: 15,74 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



	Ti(°C)	Ts(°C)	Kütle Kaybı (%)
5	23	800	-7,7

No	Sıcaklık(°C)
1	55,2
2	68,5
3	75,1
4	675,3

Çizelge 6.32. HPW-4/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları

TERMOGRAVİMETRİK(TG, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

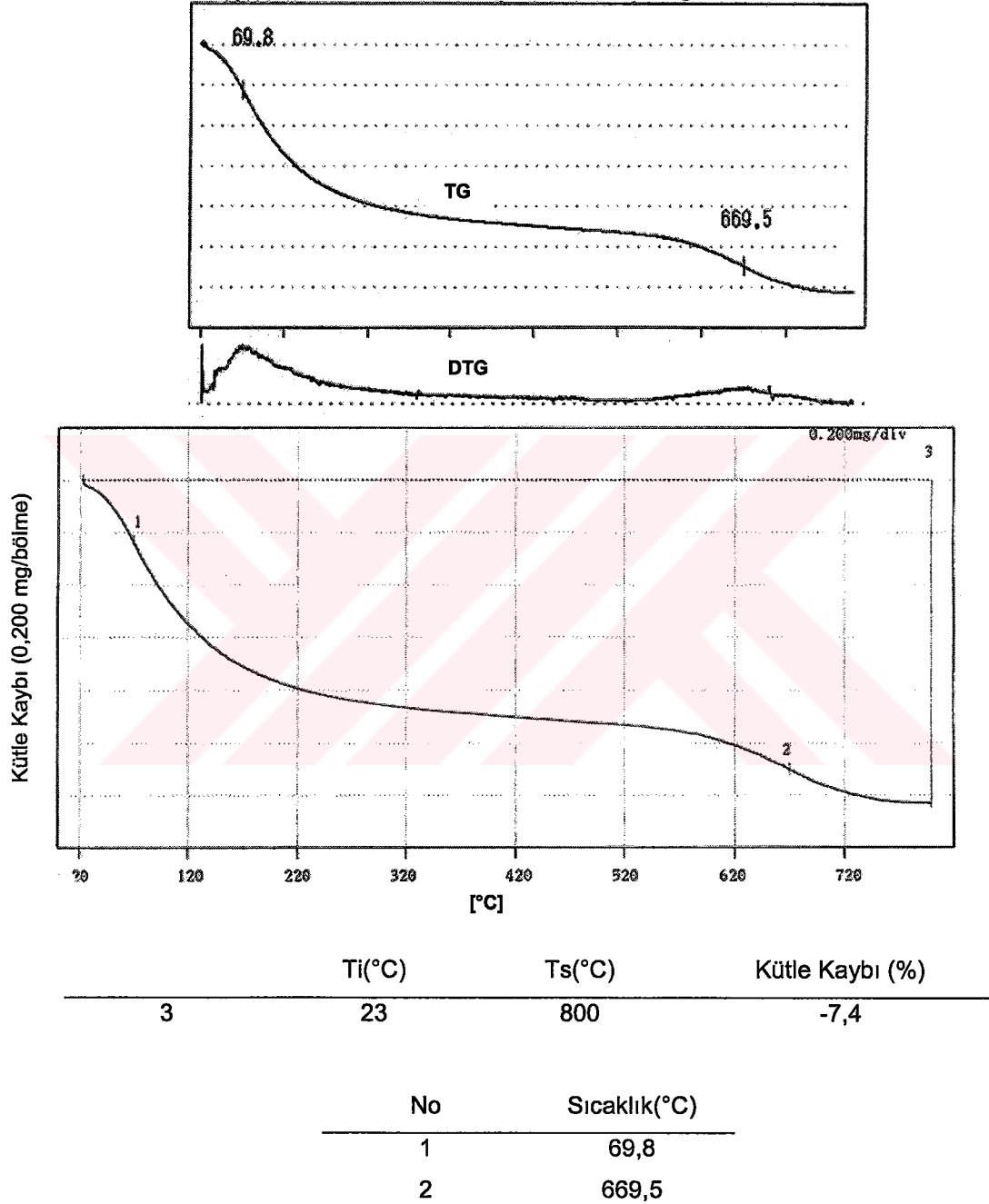
Örnek: HPW-5/Bentonit

Koşullar: Saf HPA katalizörü, Pt örnek hücresi, azot gazı akışı: 15mL/dak

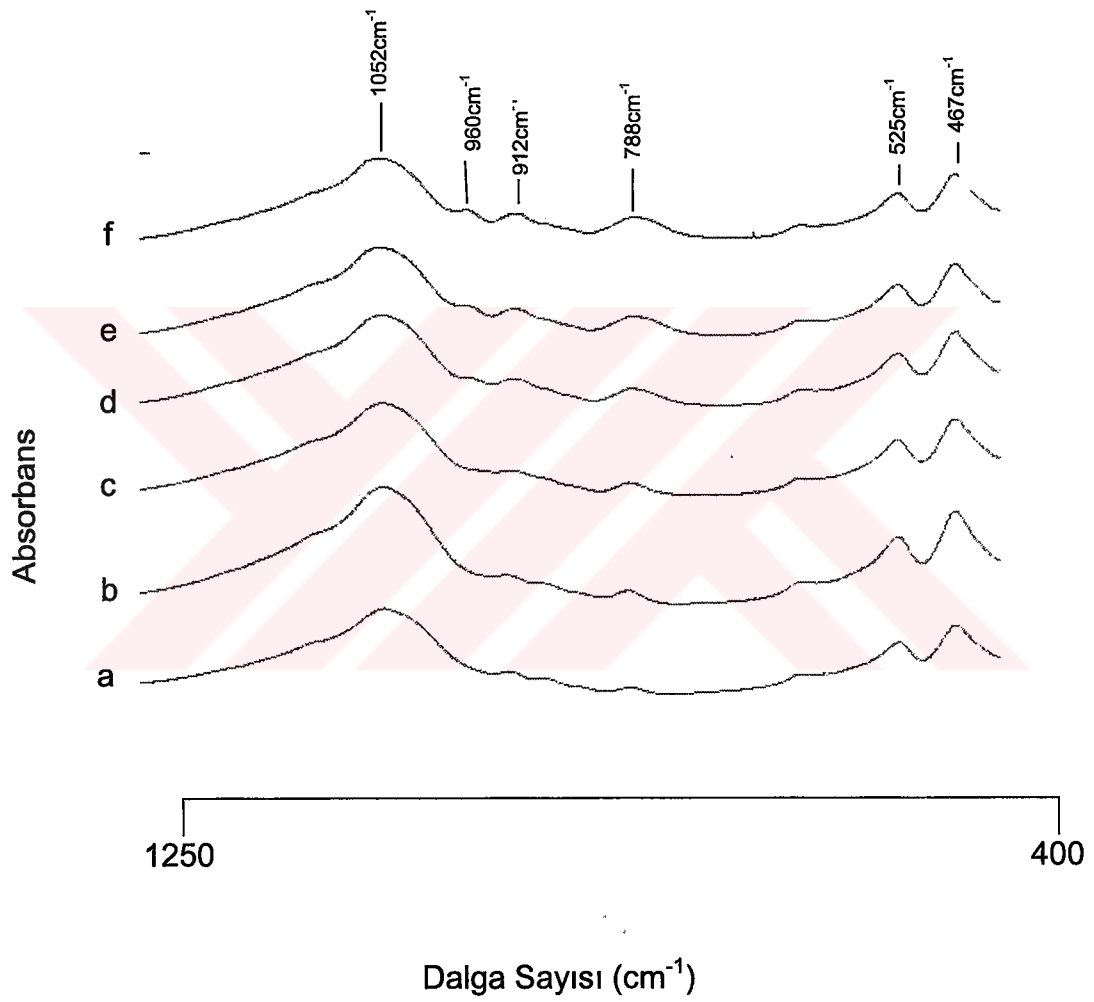
Örnek miktarı: 16,56 mg

Örnekleme zaman aralığı: 1 s

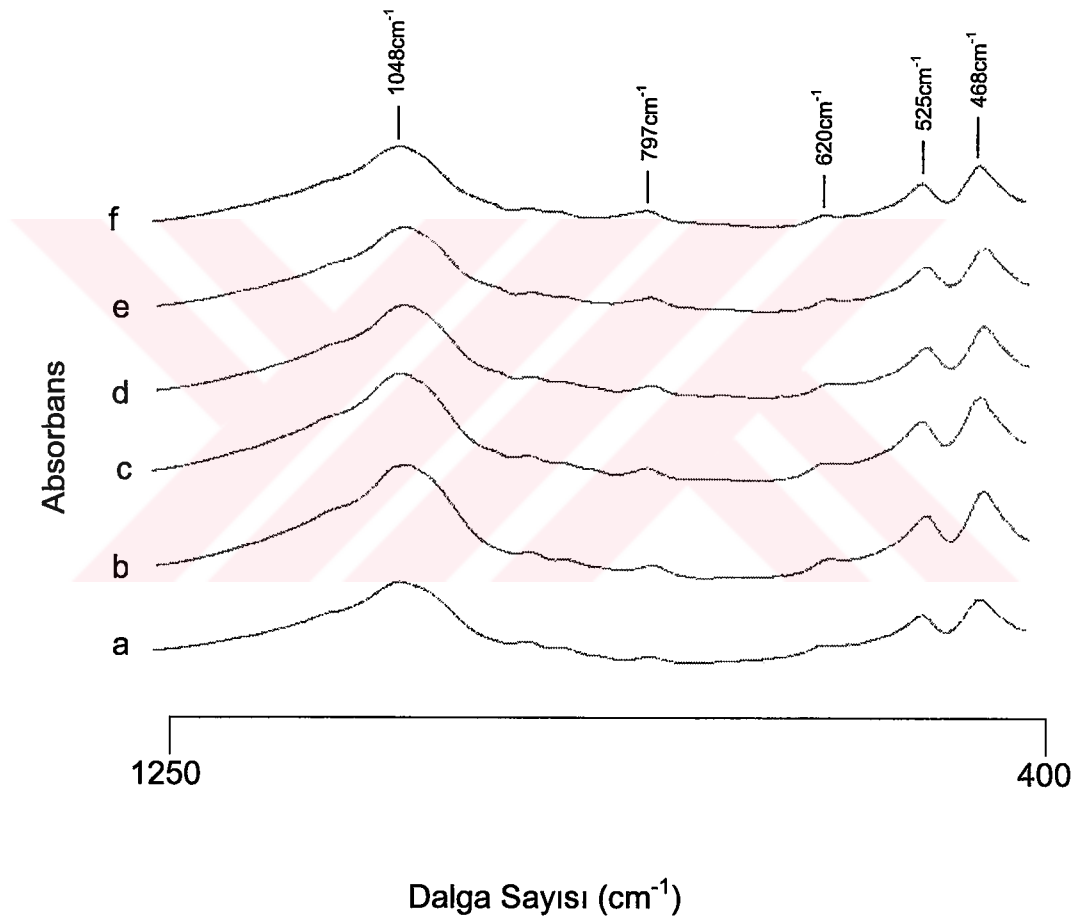
Sıcaklık programı: 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar



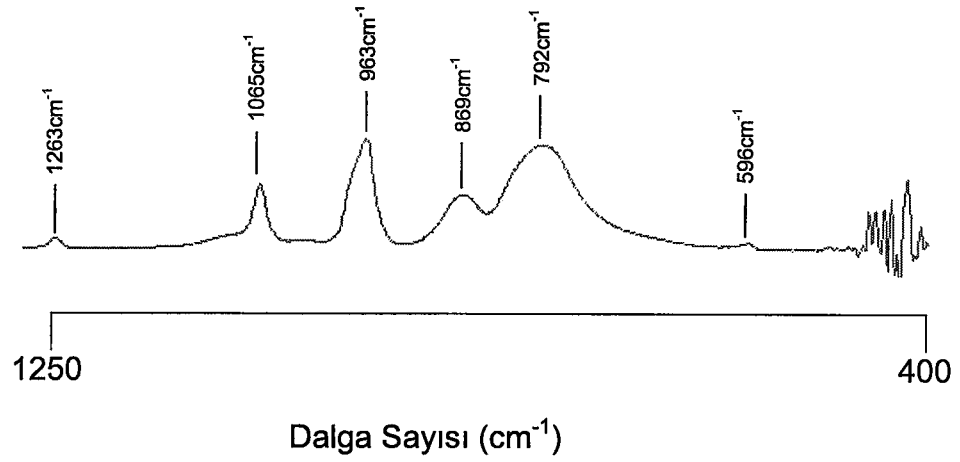
Çizelge 6.33. HPW-5/Bentonit Katalizörünün TG ve DTG Analiz Sonuçları



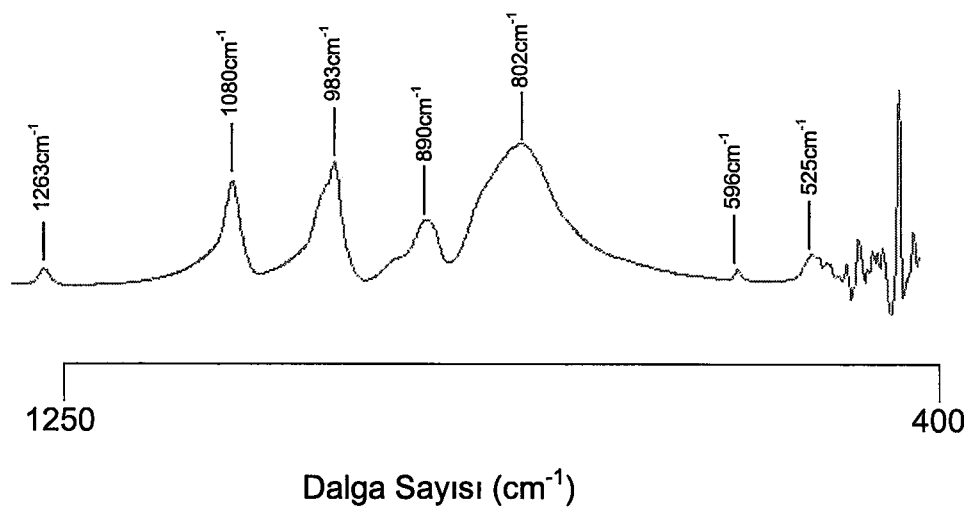
Şekil 6.34. Bentonit ve $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /Bentonit katalizörlerinin KBr ile yapılmış FTIR spektrumları. a) Bentonit, b) HPMo-1/Bentonit, c) HPMo-2/Bentonit, d) HPMo-3/Bentonit, e) HPMo-4/Bentonit, f) HPMo-5/Bentonit



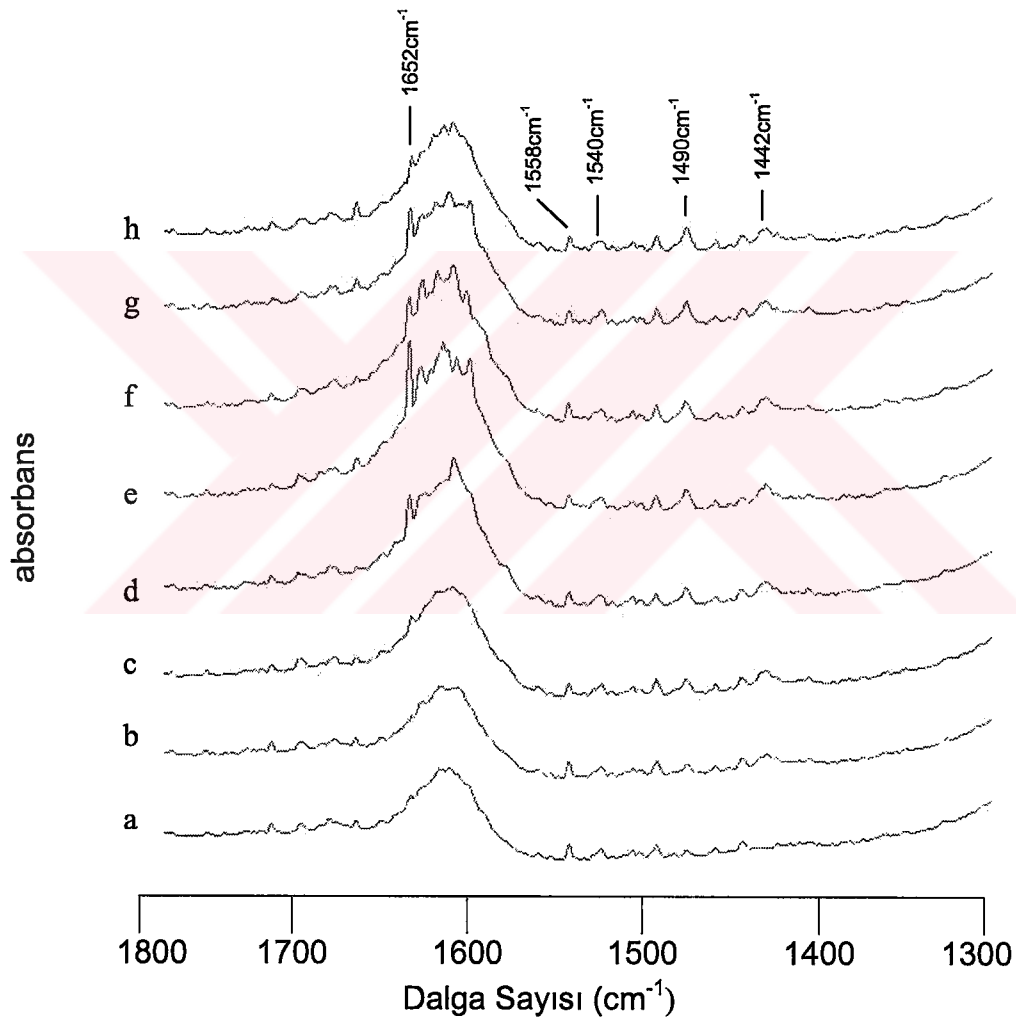
Şekil 6.35. Bentonit ve $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /Bentonit katalizörlerinin KBr ile yapılmış FTIR spektrumları. a) Bentonit, b) HPW-1/Bentonit, c) HPW-2/Bentonit, d) HPW-3/Bentonit, e) HPW-4/Bentonit, f) HPW-5/Bentonit



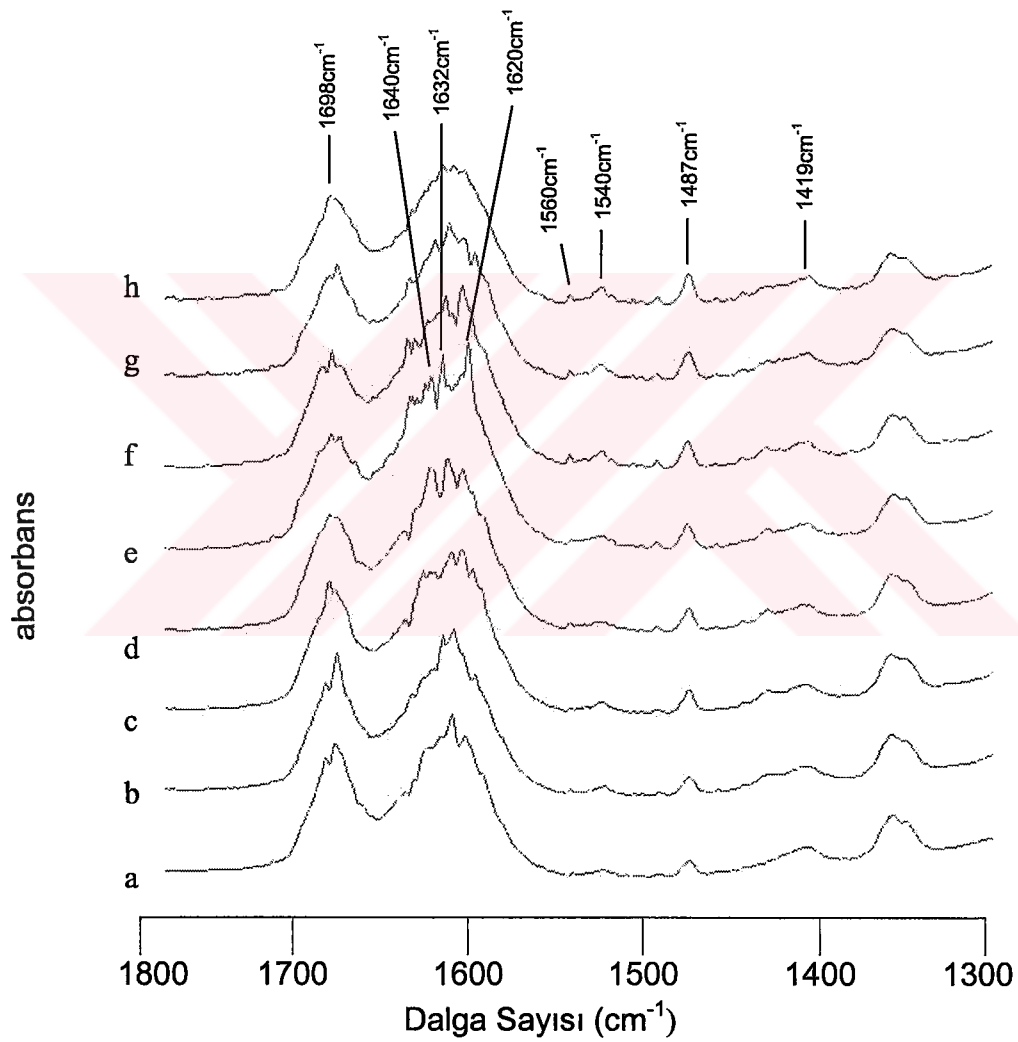
Şekil 6.36. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 'ın KBr ile yapılmış FTIR spektrumu.



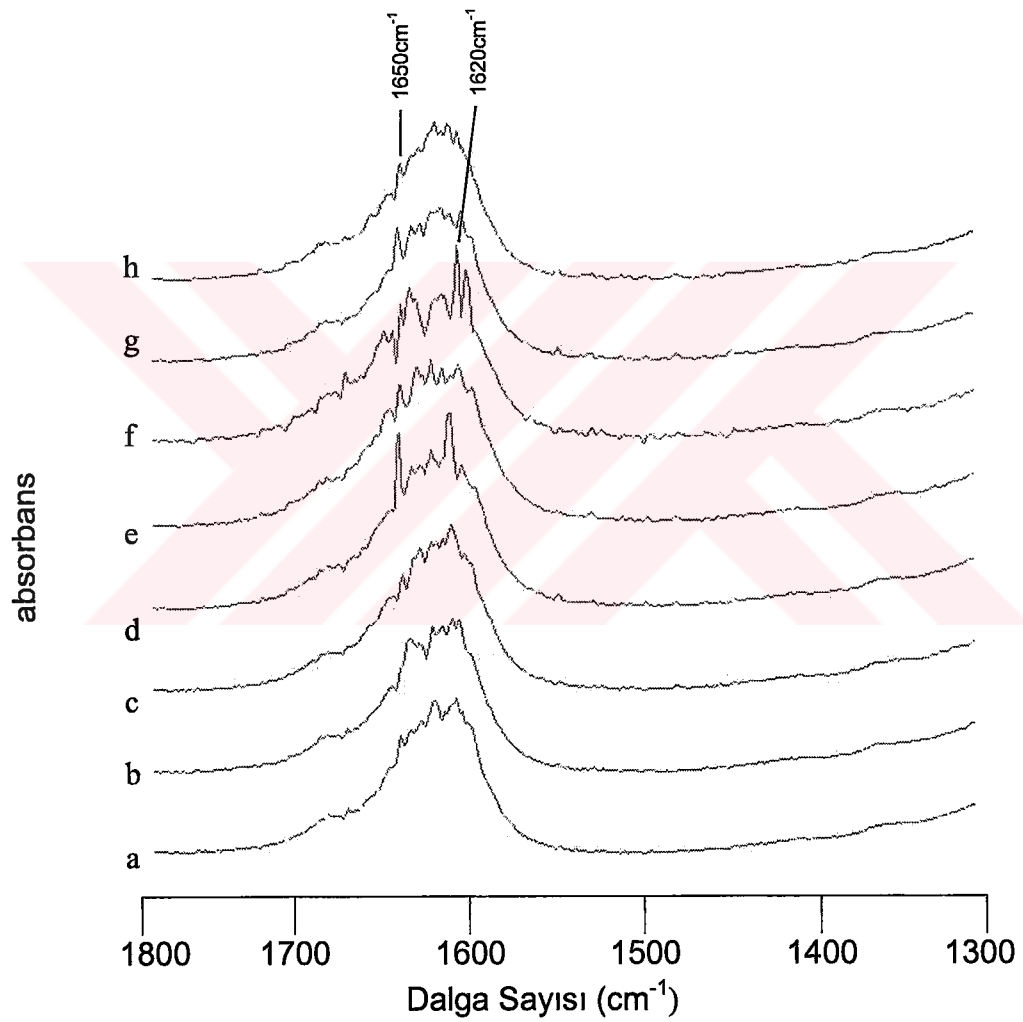
Şekil 6.37. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 'ın KBr ile yapılmış FTIR spektrumu.



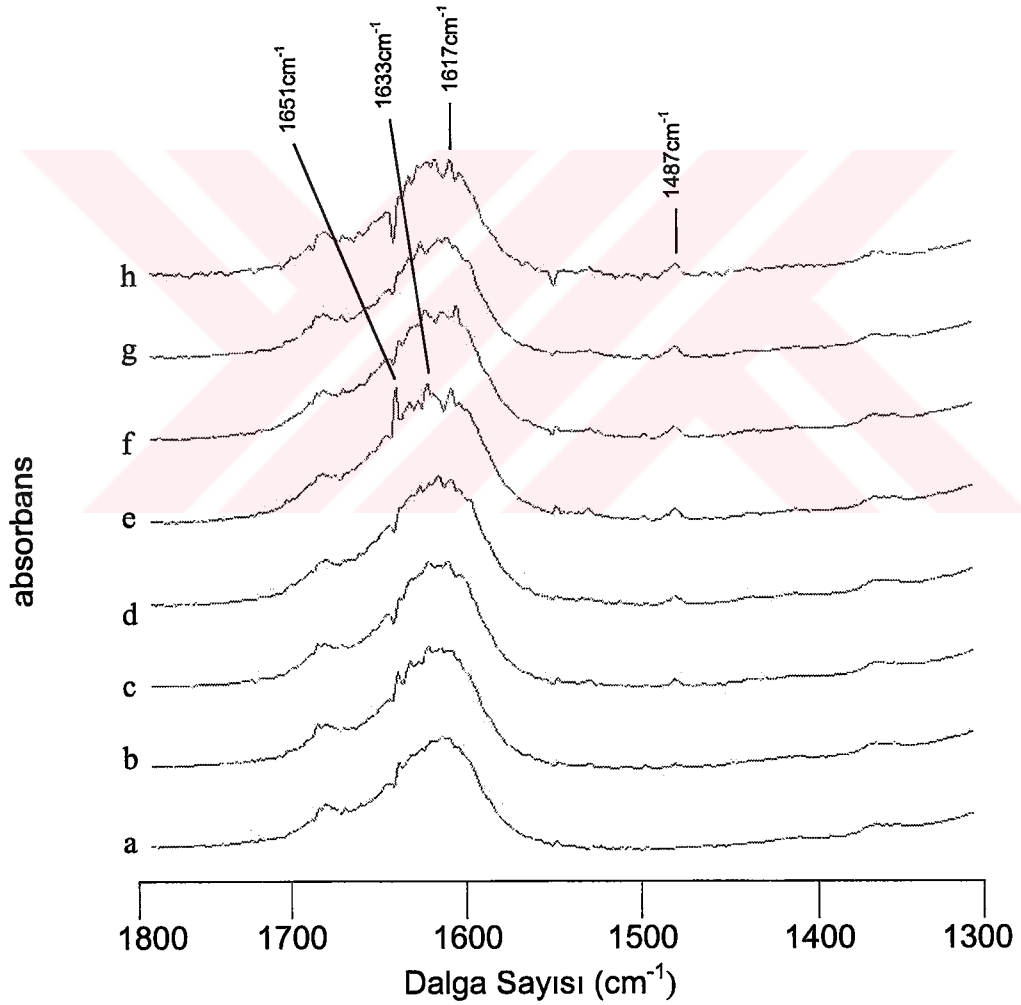
Şekil 6.38. HPMo-1/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a) saf örnek spektrumu, b) başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



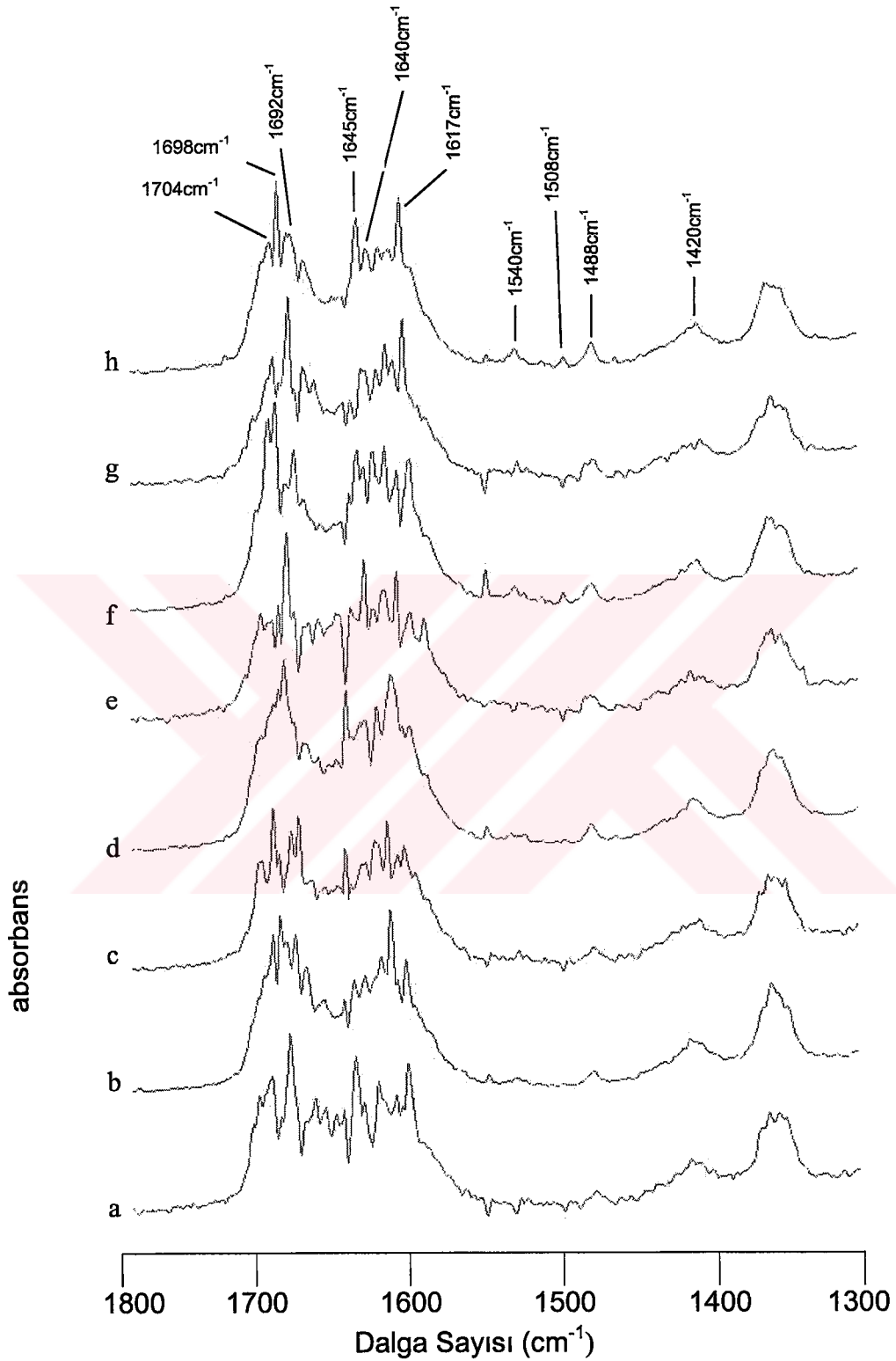
Şekil 6.39. HPMo-2/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a)saf örnek spektrumu, b)başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



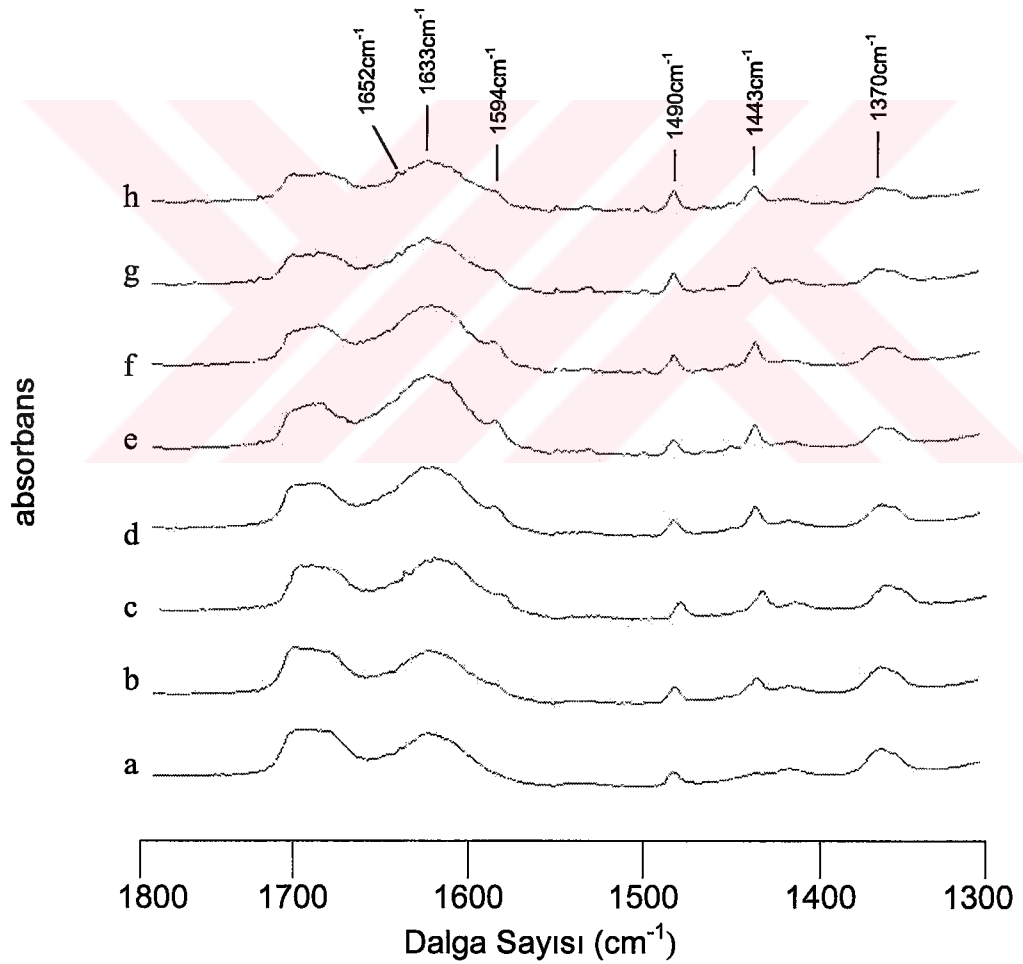
Şekil 6.40. HPMo-3/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a) saf örnek spektrumu, b) başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



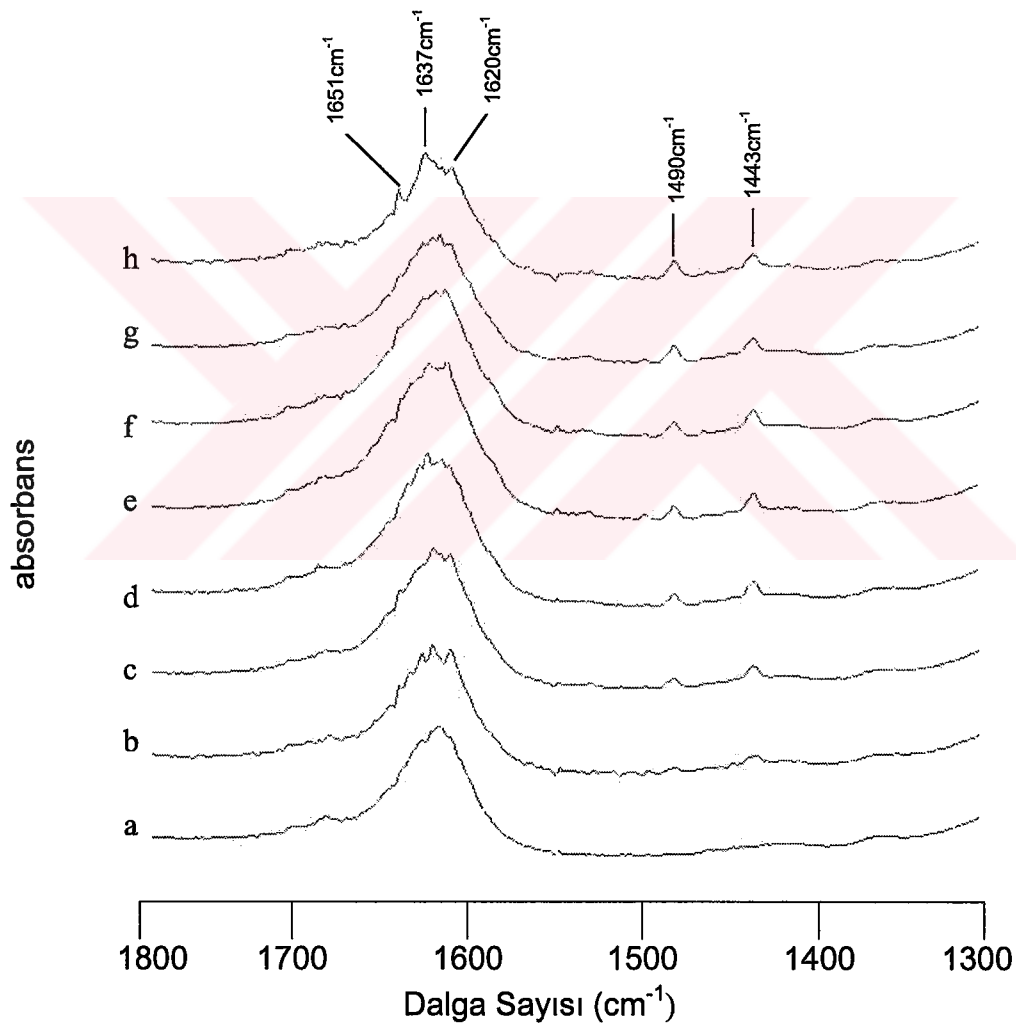
Şekil 6.41. HPMo-4/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a) saf örnek spektrumu, b) başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



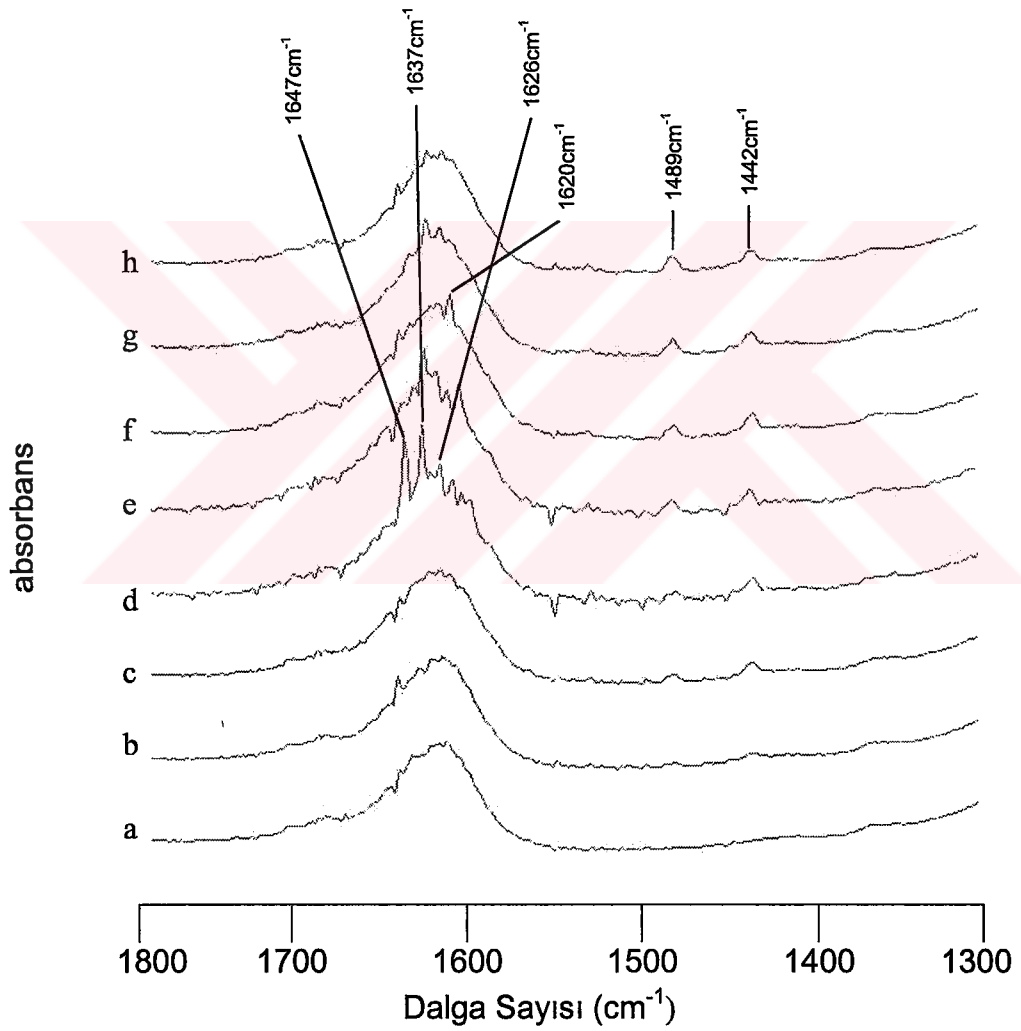
Şekil 6.42. HPMo-5/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a) saf örnek spektrumu, b) başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



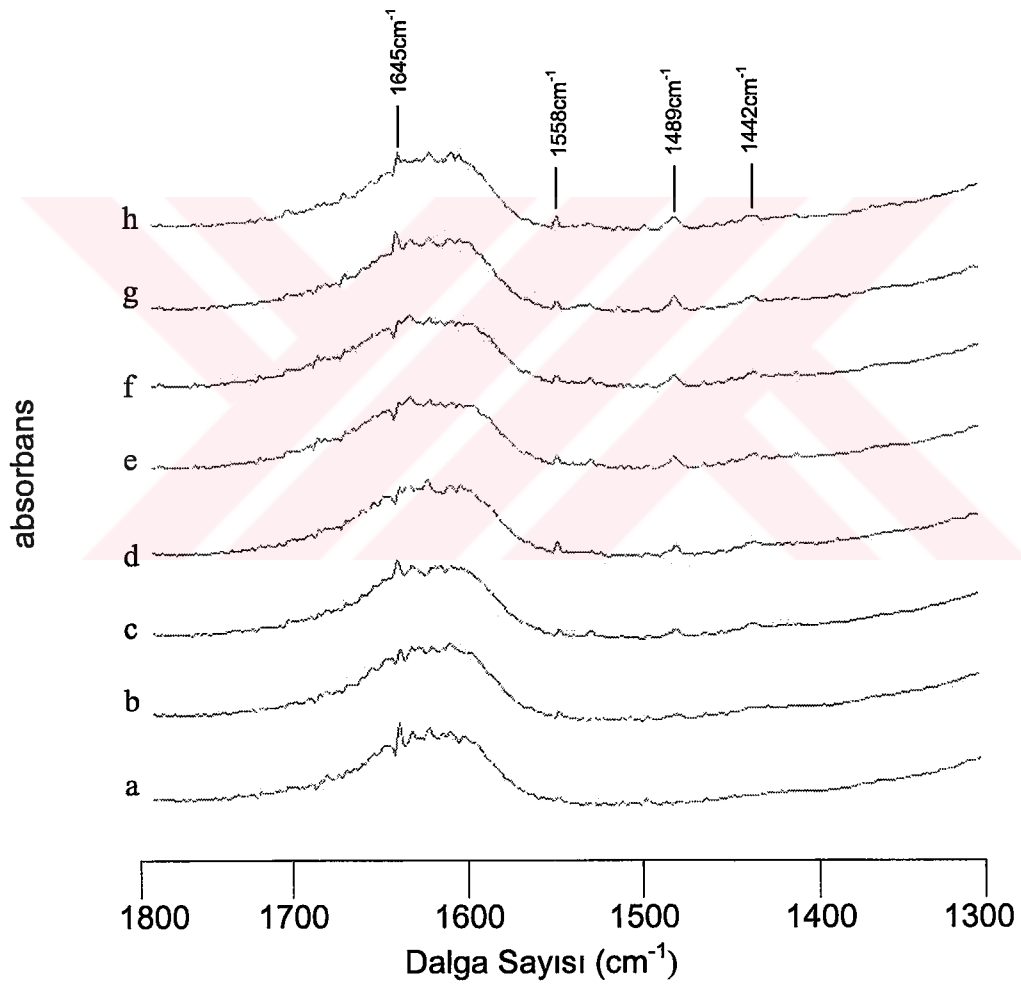
Şekil 6.43. HPW-1/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a) saf örnek spektrumu, b) başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



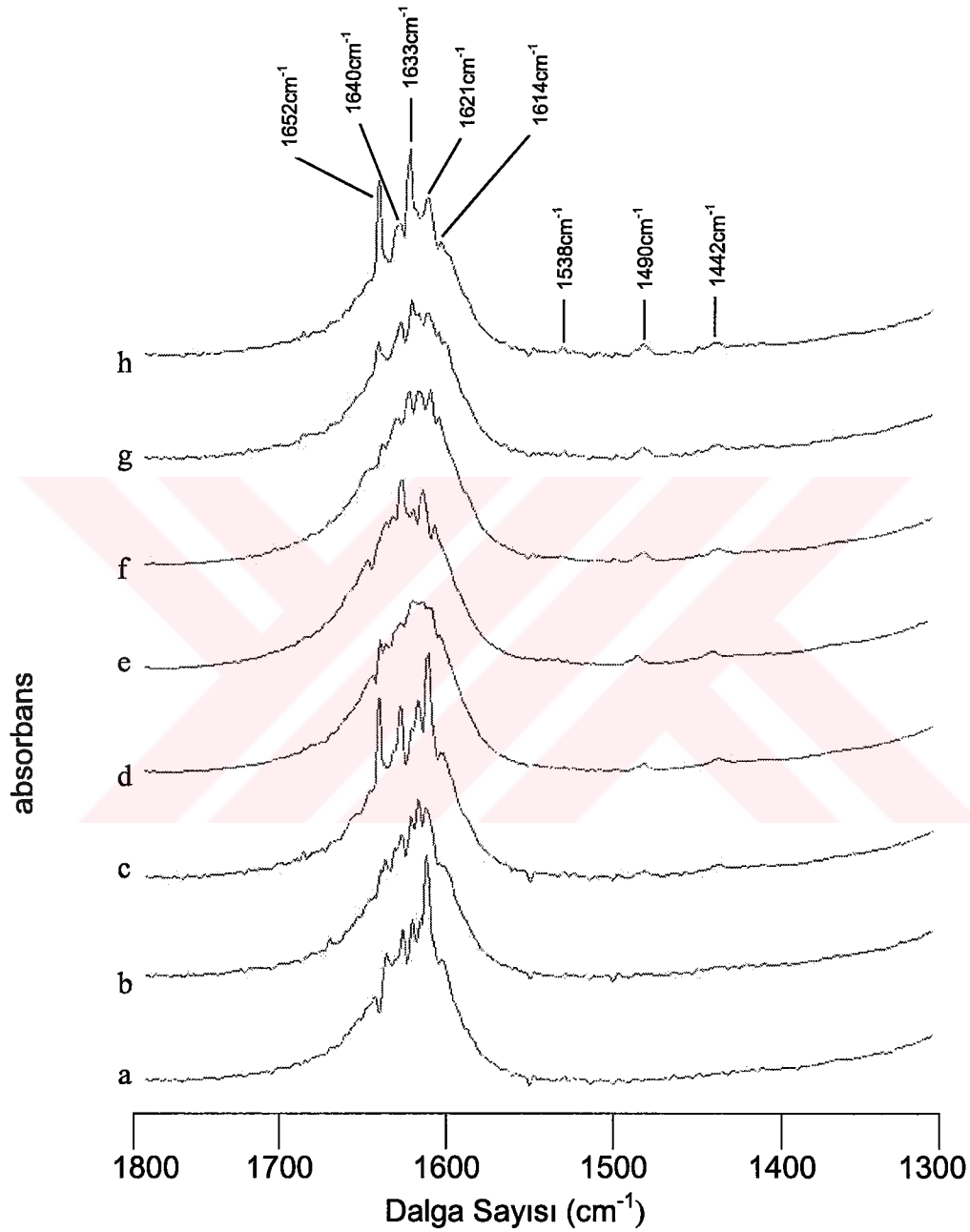
Şekil 6.44. HPW-2/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a) saf örnek spektrumu, b) başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



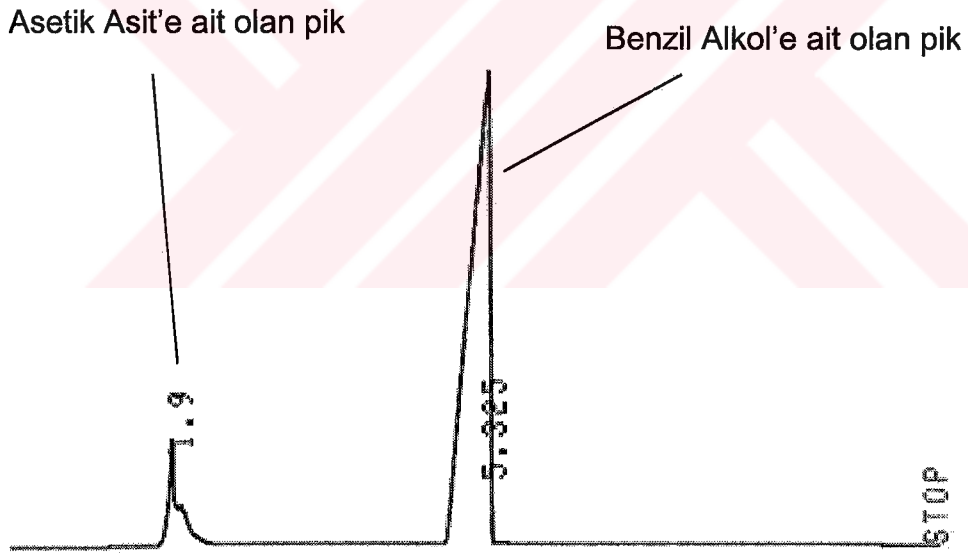
Şekil 6.45. HPW-3/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a) saf örnek spektrumu, b) başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



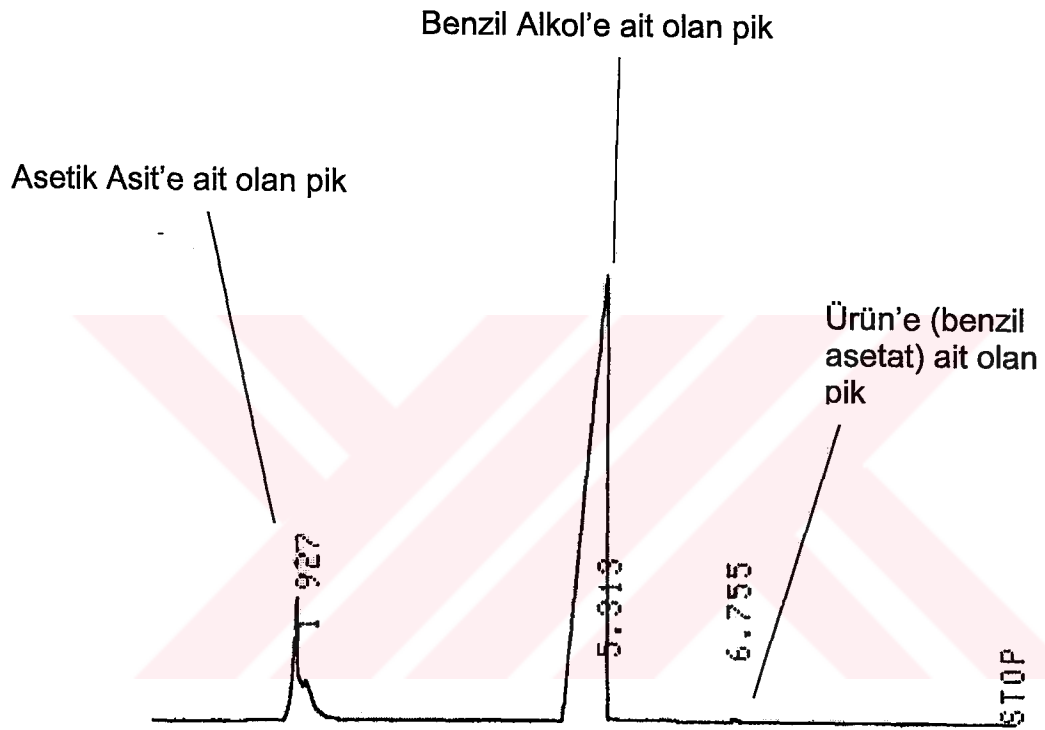
Şekil 6.46. HPW-4/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a) saf örnek spektrumu, b) başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



Şekil 6.47. HPW-5/Bentonit katalizörünün piridin adsorpsiyonundaki IR spektrumları. a) saf örnek spektrumu, b) başlangıçtaki piridin adsorpsiyon spektrumu, c) 15. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, d) 30. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, e) 60. dakikadaki piridin adsorpsiyon spektrumu, f) başlangıçtaki piridin desorpsiyon spektrumu, g) 15. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu, h) 30. dakikadaki piridin desorpsiyon spektrumu



Şekil 6.48. Asetik asit- benzil alkol esterleşme tepkimesinin başlangıç anının kromatogramı.



Şekil 6.49. Herhangi bir katalizörün kullanıldığı asetik asit- benzil alkol esterleşme tepkimesinin 3 saat sonraki bitiş anının kromatogramı.

YORUM VE TARTIŞMA

Bu çalışma da destek maddesi olarak bentonit kullanılmış ve farklı miktarlarda HPA içeren HPA/bentonit katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katalizörlerin karakterizasyonu yapılmış ve esterleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Tüm bu işlemlerin sonuçları Bölüm 6'da verilmiştir.

Örneklerin yüzey analizleri 77K'de N₂ adsorpsiyonu ile yapılmıştır. Şekil 6.1, 6.3, 6.5, 6.7, 6.9, 6.11, 6.13, 6.15, 6.17 ve 6.19'da verilmiş olan örneklerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine bakıldığında, elde edilen adsorpsiyon izotermi, S biçiminde bir izoterm olup, çok tabaka fizisorpsiyonu olduğunun ifadesidir. BET izotermi, Tip-II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanmaktadır. Bu tip katılarda B noktası, tek tabaka katsayısına karşılık gelmektedir. Desorpsiyon izotermi ise histerezis ilmekleri görülmektedir. Bu durum, yapıda mezo ve mikrogözeneklerin bulunabileceğini göstermektedir.

Adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden elde edilen veriler ışığında çizilen BET çok nokta çizgisel izotermi çizilmiş ve buradan hareketle örneklerin özgül yüzey alanları hesaplanmıştır. Yüzey alanı değerleri 11,81m²g⁻¹ ile 49,69 m²g⁻¹ arasında değişmektedir. Buna göre, elde edilen özgül yüzey alanı değerlerinin genel olarak artan asit miktarına karşılık azaldığı görülmektedir. Bu durum, HPA moleküllerinin bentonitin tabakalı yapısındaki boşluklara girdiği ve/veya mikrogözeneklerin (r<20nm) girişlerini bloke ettikleri şeklinde açıklanabilir.

Azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon işleminden elde edilen başka bir sonuç ise örneklerin doygunluk basıncındaki ortalama gözenek hacmi değerleridir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2, 6.4, 6.6, 6.8, 6.10, 6.12, 6.14, 6.16, 6.18 ve 6.20'de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında HPMo-1/bent., HPMo-2/bent., HPMo-3/bent., HPMo-4/bent. ve HPMo-5/bent. gidişinde sırayla 0,071; 0,057; 0,049 ve 0,052 cm³g⁻¹ değerleri elde edilmiştir. HPW-1/bent., HPW-2/bent., HPW-3/bent., HPW-4/bent. ve HPW-5/bent. sırasında ise bu durum, 0,1; 0,068; 0,063; 0,048 ve 0,034cm³g⁻¹ şeklindedir. HPMo-4/bent. ve HPMo-5/bent. katalizörleri hariç tutulduğunda diğer tüm katalizör örneklerinde artan asit miktarlarına karşılık,

ortalama gözenek hacmi değerlerinde düzenli bir azalma görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlarda yukarıda açıklanan yorumu desteklemektedir.

Ayrıca N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden yararlanılarak “ortalama gözenek çapı” değerleri hesaplanmıştır. Bu aşamada elde edilen veriler de Çizelge 6.2, 6.4, 6.6, 6.8, 6.10, 6.12, 6.14, 6.16, 6.18 ve 6.20’de verilmiştir. Bu sonuçlardan tüm örneklerin mezogözenekli ($20\text{nm} < r < 50\text{nm}$) oldukları belirlenmiştir. Elde edilen bu değerlerde, artan asit miktarına karşılık herhangi bir ilişki görülmemektedir.

Bentonit, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ ve tüm katalizör örneklerinin Termogravimetrik analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Bölüm 6’da Çizelge 6.21, Çizelge 6.32 arasında verilmiştir. Saflaştırılmış bentonitin Çizelge 6.21’de verilmiş olan TG ve DTG eğrilerine bakıldığında, dehidrasyon bölgesi olarak tanımlanan ve oda sıcaklığı-300°C aralığına karşılık gelen bölgede %4,115’lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kayıp daha çok oda sıcaklığı-120°C aralığında gerçekleşmekte ve bu, bentonit üzerinde adsorplanmış su olarak açıklanabilmektedir. Öte yandan, dehidroksilasyon bölgesi olarak adlandırılan ve 300-800°C aralığına karşılık gelen bölgede ise %3,911’lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kayıp ise daha çok 420-720°C aralığındadır ve bu durum bentonitin yapısındaki OH şeklindeki kristal örgü suyunun uzaklaşmış olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

$H_3PMo_{12}O_{40}$ ’ın Çizelge 6.22’de verilmiş olan termogravimetrik analiz eğrisinde, oda sıcaklığı-140°C aralığında 4 aşamalı bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kayıp %20’ye karşılık gelmekte ve su kaybı olarak yorumlanmaktadır. 350°C civarında yaklaşık %1’lik bir kütle kaybı varki; bu durum, 1,5 mol su kaybına karşılık gelen ve Keggin yapısının bozulmasına karşılık gelen sıcaklık olduğu şeklinde açıklanmıştır. Öte yandan 720-800°C aralığında %16’lık bir kütle kaybı görülmektedir. Bu görüntü, herhangi bir literatür bilgisi ile açıklanamamaktadır. Ancak yorum olarak, Keggin yapısının çöküp yapıdan fosfor oksitin ayrıldığı söylenebilir.

$H_3PW_{12}O_{40}$ ’ın Çizelge 6.23’de verilmiş olan TG ve DTG sonuçlarında oda sıcaklığı-200°C arasında %6,1’lik bir kütle kaybı görülmektedir ve 200°C’in üzerinde herhangi bir kütle kaybına rastlanılmamaktadır. Verilen sıcaklık aralığındaki kütle kaybı üç aşamadan meydana gelmektedir. Oda sıcaklığı-40°C arasındaki kayıp nem kaybı, 40-140°C aralığındaki kayıp her bir Keggin ünitesi için 6 mol suya

karşılık gelen su kaybı nihayet, 140-200°C aralığındaki kayıp ise yapısal su kaybı olarak açıklanabilir. Elde edilen bu sonuçlar daha düşük sıcaklıklarda çıkmakla birlikte literatür (24) bilgisi ile uyumaktadır.

HPMo/bentonit katalizörlerinin TG ve DTG eğrileri Çizelge 6.24 ile Çizelge 6.28 arasında verilmiş ve bu eğrilerde farklı iki tür kütle kaybı belirlenmiştir. Elde edilen kütle kayıplarında (HPMo-4/bent. hariç tutulursa) artan asit miktarlarına karşılık yine artma gözlenmektedir. Bu artış, HPA'nın içerdiği su ile açıklanabilir. Bentonitin ve HPA'nın toplam kütle azalmasındaki katkısı, her iki maddenin de su içermemesi nedeniyle belirlememektedir.

HPW/bentonit katalizörlerinin TG ve DTG Çizelge 6.29 ile Çizelge 6.33 arasında verilmiş ve bu eğrilerde ise yine iki aşamalı kütle kaybı ile karşılaşılmaktadır. Bu seri katalizörlerde artan asit miktarına karşı, kütle kaybı arasındaki bir ilişkiden bahsedilememektedir. Kütle kaybı sıcaklıklarına bakıldığında oda sıcaklığı-200°C arasındaki bölge için yukarıda da açıklanan nedenden dolayı herhangi bir yorum yapılamazken, 200°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda görülen kütle kaybının bentonitten kaynaklandığı rahatlıkla söylenebilir. Çünkü bu sıcaklıklarda Çizelge 6.22'de de görülebileceği gibi $H_3PW_{12}O_{40}$ 'da kütle kaybı görülmemektedir.

HPA'ların Şekil 6.36 ve 6.37'de verilmiş olan FTIR spektrumlarında, Çizelge 2.4'te verilen HPA'ların karakteristik dalga sayısı değerlerinin tümüne rastlanmıştır. Bu literatüre göre, PW_{12} tipi Keggin yapısında gözlenen 1080, 985, 887 ve 807 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar bizim çalışmamızda 1080, 983, 890 ve 802 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Diğer taraftan, PMo_{12} tipi Keggin yapısında gözlenen 1070, 965, 870 ve 792 cm^{-1} 'deki bandlar yine bizim çalışmamızda 1065, 963, 869 ve 792 cm^{-1} 'de çıkmıştır.

Şekil 6.34'te verilen bentonit ve HPMo/bentonit katalizörlerinin KBr ile çekilen FTIR spektrumlarında, asit miktarının artmasına bağlı olarak 788, 912 ve 960 cm^{-1} 'de şiddeti artan yayvan bandlar görülmüştür. Ancak saf HPA'ya ait olan diğer karakteristik bandlara spektrumda rastlanamamıştır. Özellikle saf HPMo'da görülen 1070 cm^{-1} 'deki Mo=O bandı asitlik özelliğini gösteren bandtır ve bu spektrumda gözlenememiştir.

Şekil 6.35'te verilen bentonit ve HPW/bentonit katalizörlerinin KBr ile çekilen FTIR spektrumlarında ise asitten geldiği yolunda yorumlanan 797 ve 602 cm^{-1} 'de çıkan bandlar tespit edilmiştir. Diğer seri katalizörlerde olduğu gibi bu seride de asitin diğer karakteristik bandları görülememiştir. Yine saf HPW'de görülen

1080cm⁻¹'deki W=O bandı asitlik özelliğini gösteren bandtır ve bu spektrumda gözlenememiştir. Bu sonuçlar, HPA'ların katalizörlerin hazırlanması aşamasında destek katısı olan bentonit ile etkileştiğini göstermektedir.

HPMo-1/bentonit katalizörünün kullanıldığı gaz fazından piridin adsorpsiyonu ile yüzey asitliğinin belirlenmesi işleminde elde edilen FTIR spektrumları Şekil 6.38 ile Şekil 6.42 aralığında verilmiştir. Tüm spektrumlarda görülen 1440 ve 1490 cm⁻¹'deki bandlar hem Brönsted hem de Lewis asitliğini ifade etmektedir. Diğer taraftan 1540 ve 1490 cm⁻¹'de görülen bandlar ise yüzey protonu ile piridinyum iyonunun oluştuğunu göstermektedir. adsorpsiyon spektrumlarında görülen ancak desorpsiyonda görülemeyen 1640 cm⁻¹'deki band yine Lewis asitliğine karşılık gelmektedir. Bu serideki diğer katalizörün spektrumlarında yer yer yukarıdaki piklere rastlanmıştır. Özellikle HPMo-5/bentonit'in spektrumunda asit miktarına bağlı olarak band şiddetlerinde artma belirlenmiştir.

HPW/bentonit katalizörlerinin FTIR spektrumları ise Şekil 6.43 ile Şekil 6.47 aralığında verilmiştir. Bu spektrumların tümünde de 1440 ve 1490 cm⁻¹'deki bandlara rastlanmıştır. Diğer taraftan asit miktarına bağlı olarak 1540 ve 1640 cm⁻¹'de yeni pikler görülmüştür. Bu bandların açıklaması yukarıdaki gibidir. Sonuç olarak, katalizörlerin temelde Brönsted asit merkezleri içerdiği, az da olsa Lewis merkezlerine rastlandığı söylenebilir.

Katalizör aktifliğini test etmek için, katalizör örnekleri esterleşme tepkimelerinden önce bir dizi Friedel-Crafts tepkimesinde denenmiş ancak başarı sağlanamamıştır. Bu durum Brönsted asit merkezlerinin çok fazla olması ve öngörülen sıcaklık koşullarında Brönsted merkezlerinin Lewis merkezlerine dönüşmemesinden kaynaklanmaktadır. Asetik asit-benzil alkol esterleşme tepkimesinde kullanılan örneklerinin yol açtığı yüzde dönüşüm oranları Bölüm 5.9'da verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi en yüksek dönüşüm oranı %14,23 ile HPMo-5/bentonit katalizörünün kullanıldığı tepkimede görülmüştür. Asit miktarının artmasıyla dönüşüm oranlarında genelde bir artış görülse de elde edilen sonuçlar beklenenin altında olmuştur.

Bu duruma kilin matriks etkisinin yol açtığını tahmin etmekteyiz. Nitekim bentonit ve katalizör örneklerinin KBr ile çekilen FTIR spektrumlarında asite ait 1080cm⁻¹'deki W=O ve 1070cm⁻¹'deki Mo=O bandlarının görülememesi bu yorumumuzu desteklemektedir. Destek maddesi üzerinde asit miktarının artırılması

ile daha yüksek dönüşüm oranlarının elde edilebileceği de artı bir yorum olarak verilebilir.

Brönsted asit merkezlerinin etkili olacağı asit-katalizli örnek tepkimelerde bu katalizörlerin denenmesi ileriki çalışmalara konu olabilecek niteliktedir. Sonuç olarak, bentonit türü killerin yapılarında temel bileşen olarak yüksek oranlarda SiO_2 ve Al_2O_3 içerdiklerinden dolayı HPA/ SiO_2 ve HPA/ Al_2O_3 gibi katalizörlere alternatif olarak kullanılabilecekleri söylenebilir. Bu alanda daha ileri çalışmaların yapılmasını da ayrıca söyleyebiliriz.



KAYNAKLAR

1. SHREVE, R.N. ve BRINK, J.A. ,1977. Chemical Process Ind., Int. Stu. Ed., 4. Ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd. Tokyo
2. GRIM, R.E.,1962. Clay Mineralogy. McGraw-Hill. N.Y.
3. AKINCI, Ö., 1968. MTA Dergisi, 71,63
4. KUŞÇU, M. 2001. Endüstriyel kayaçlar ve mineraller 123-125, SDÜ yayın no:10. Isparta
5. GRIM, R.E., 1962. Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill. N.Y.
6. HOFMANN, M., ENDELL, K. ve WILM, D., 1933. Z. Krist. 86,340
7. SEVİNÇ, H., 1982. Türkiye Bentonit Envanteri, MTA Enst. Yay. No:184. Ankara
8. SNEL, F.D. ve ETTRE, L.S., 1971. Encyl. Chem. Anal. vol:10, The Interscience Pub.
9. KIRK, R.E. ve OTHMER D.F., 1949. Encyl. Chem. Tech. vol:4, The Interscience Encyl. Inc. New York, USA
10. KÖKTUNA, Ö., 1972. Türkiye Jeoloji Kurumu Yıllık Bülteni
11. AKÇAY, G., 1995. " Organo-kil bileşiklerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve 2,4-D'nin çözültiden adsorpsiyonunda kullanılması", Doktora Tezi, DÜFBE, Diyarbakır
12. TONBUL, Y., 1996. "Killerin Termal Bozunma Kinetiklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, DÜFBE, Diyarbakır
13. NAKAMATO, K., 1978, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" John-Wiley&Sons, Chichester, Brisbane, Toronto
14. NAKAMATO, K., 1997, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" , Part B: Applications in Coordination, Organometalic and Bioorganic Chemistry, 5th Edition, John-Wiley&Sons Inc, USA.
15. NAKAMATO, K., 1963, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Wiley, New York, USA.
16. YURDAKOÇ, M.K., 1987, "Bazı Yerli Kil Örneklerinin Fizikokimyasal Özelliklerinin ve Benzen Hidrojenasyonunun İncelenmesi" D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi. Diyarbakır
17. ORHUN, O., 1965. KMO Dergisi, 107
18. ORHUN, O., 1962. Symp. on the Rocks and Materials, 99. Ankara

19. IZUMI, Y., URABE, K., ONAKA, M., 1992. "Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions" Kodansha Ltd., Tokyo, Japan.
 20. MIZUNO, N., MISONO, M., 1998, Chem. Rev., 98 199-217
 21. LISCHE, G., ECKELT, R., ÖHLMAN, G., 1986, React. Kinet. Catal. Lett., 31(2), 267-272
 22. DAMYANOVA, S., FIERRO, J. L. G., SOBRADOS, I., SANZ, J., 1999, Langmuir, 15, 469-476
 23. PIZZIO, L., VAZQUEZ, P., CACERES, C., BLANCO, M., 2001, Catalysis Letters, 77(4), 233-239
 24. KAUR, J., GRIFFIN, K., HARRISON, B., KOZHEVNIKOV, I. V., 2002, Journal of Catalysis, 208, 448-455
 25. BOURNE, K.H., CANNINGS, F.R., PITKETHLY, R.C., 1970, J. Phys. Chem., 74, 2197
 26. BASILA, M.R., KANTNER, T.R., RHEE, K.H., 1964, J. Phys. Chem., 68, 3197
 27. SARIKAYA, Y., 2000. Fizikokimya, Gazi Yayınları. Ankara
 28. BELL, R. P., 1952. Acids and Bases, p. 5, Methuen,
 29. HAMMETT, L. P., DEYRUP, A. J., 1932, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721
 30. TANABE, K., 1970, Solid Acids and Bases, Kodansha, Tokyo and Academic Press, New York, London,
 31. TANABE, K., 1981, Catalysis: Science and Technology, (eds. J. R. Anderson and M. Boudart), Springer-Verlag, Berlin, , Vol. 2, Chapt. 5
 32. TANABE, K., HATTORI, H., 1976, Chem. Lett., 625
 33. FORNI, L., 1974. Advan. Catal., 8, 65
 34. NAKAMOTO K., 1963. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, USA.
 35. COOK, D., 1961. Can. J. Chem., 39, 2009
 36. KLINE, C.H., TURKEVICH, J., 1944, J. Chem. Phys., 12, 300
 37. KNOZINGER, H., 1976, Adv. Catal., 25, 184
 38. KNOZINGER, H., STOLZ, H., 1971, Fortschr. Kolloide Polym., 55, 16
 39. PARRY, E.P., 1963, J. Catal., 2, 371
 40. BOURNE, K.H., CANNINGS, F.R., PITKETHLY, R.C., 1970, J. Phys. Chem., 74, 2197
-

41. BALLIVET, D., BARTHHOMEUF, D., PICHAT, P., 1972, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 68,1
42. BASILA, M. R., KANTNER, T.R., RHEE, K.H., 1964, J. Phys. Chem., 68,3197
43. HUGHES, T.R., WHITE, H.M., 1967, J. Phys. Chem. 71,2192
44. BASILA, M. R., KANTNER, T.R., 1966, J. Phys. Chem., 70,1681
45. WARD, J.W., HANSFORD, R.C., 1969, J. Catal., 13,154
46. TSYGANENKO, A.A., POZDNYAKOV, D.V., FILIMONOV, V.N., 1975, J. Mol. Struc., 29,299
47. GREI, S.V., et al., 1979, J.Catal., 60,1
48. KIPLING, J.J., 1965, "Adsorption from solutions of non-electrolytes", Academic Press, London-New York



ÖZGEÇMİŞ

31.10.1971'de Giresun-Çamoluk- Karadikmen köyünde doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. 1989'da Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandım ve 1994'de tamamladım. Aynı yıl yapılan araştırma görevliliği sınavını kazanarak, 12.4.1995 tarihinde Fizikokimya anabilim dalında göreve başladım.

1994-1996 tarihlerinde Prof.Dr.M.Kadir YURDAKOÇ danışmanlığında "Killerin Termal Bozunma Kinetiklerinin İncelenmesi" başlıklı yüksek lisansımı tamamladım. Halen Fizikokimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

Yalçın TONBUL
