



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANOBOYUTLU EPOKSİDASYON KATALİZÖRÜNÜN
SENTEZİ VE TANIMLANMASI**

Kimya Müh. Özge KERKEZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman

Prof.Dr. İsmail BOZ

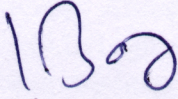
Haziran, 2008

İSTANBUL

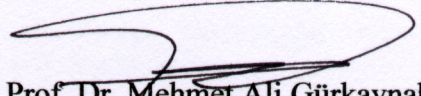
Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-1398 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu çalışma 30/06/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



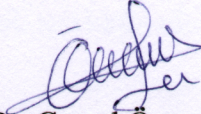
Prof. Dr. İsmail Boz (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



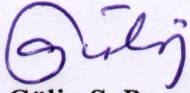
Prof. Dr. Mehmet Ali Gürkaynak
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Mehmet Mahramanlioğlu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Cemal Özeroğlu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Gülin S. Pozan Soylu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca engin bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, ve her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. İsmail Boz'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaları yürütmemde yardımını esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Tuba Gürkaynak Altınçekiç'e ve Yrd. Doç. Dr. Gülin Soylu'ya çok teşekkür ederim. Gösterdikleri güleryüz ve yardımseverlikleri için, dostça yaklaşımları için sevgili hocalarım Mehtap Şafak'a ve Gülşen Albayrak'a çok teşekkür ederim.

Bir sene boyunca aynı çalışma ortamını paylaştığım, her konuda beni en iyi anlayan ve destekleyen, altı yıldır okulun ve hayatın her türlü zorluğunu ve sevincini paylaşarak yaşamamı kolaylaştıran canım kardeşim İrem Fırtına'ya çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana güvendikleri ve her konuda destekledikleri için, bugüne gelmemde büyük payı olan biricik anneme ve babama çok teşekkür ederim.

Haziran, 2008

Özge KERKEZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	IV
TABLO LİSTESİ.....	VI
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
1.GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1 Nanoteknoloji, Nano Materyaller ve Katalitik Etkinlikleri	2
2.2 Epoksidasyon Reaksiyonları.....	6
2.2.1 Epoksit Bileşikleri ve Önemi	6
2.2.2 Epoksit Bileşiklerinin Sentez Metotları.....	8
2.2.2.1 Halohidrinlerden Epoksit Oluşumu	8
2.2.2.2 Alkenlerin Doğrudan Peroksidasyonu ile Epoksit Oluşumu.....	9
2.2.2.3 Alkenlerin Katalitik Epoksidasyonu.....	10
2.2.3 Epoksidasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler	12
2.2.4 Sıvı Faz Alken Epoksidasyonu Reaksiyon Parametreleri.....	13
2.2.5 Sıvı Faz Stiren Epoksidasyonu Reaksiyon Mekanizması.....	19
2.3 Bohmit sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemler	20
2.3.1 Hidrotermal Yöntem	21
2.3.2 Sol-jel Prosesi	23
2.4 Bohmit Yapısı ve özellikleri	24
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	27
3.1 MALZEME	27
3.2 YÖNTEM.....	28
3.2.1 Hidrotermal Yöntem ile Katalizörlerin Hazırlanması	28

3.2.2 X-Işını Kırınımı ile Katalizörlerin Yapı Tayinleri	30
3.2.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Ölçümleri.....	31
3.2.4 Termogravimetrik Analiz	32
3.2.5 BET Yüzey Alanı Analizi.....	32
3.2.6 Reaksiyon Şartları ve Reaksiyon Ürünlerinin Analizi	35
3.2.6.1 Reaksiyon Şartları	35
3.2.6.2 Reaksiyon Ürünlerinin Gaz Kromatografisi (GC) ile Analizi.....	35
4.BULGULAR.....	40
4.1 X-IŞINI KIRINIMI ANALİZ SONUÇLARI	40
4.2 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI.....	53
4.3 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI	58
4.4 BET YÜZEY ALANI ANALİZİ SONUÇLARI	65
4.5 SIVI FAZ STİREN EPOKSİDASYONU REAKSİYONU SONUÇLARI.....	67
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	74
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ	91

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Epoksit Halkası	6
Şekil 2.2: Epoksitin Çeşitli Bileşiklere Dönüşümü.....	7
Şekil 2.3: Halohidridinden Epoksit Oluşumu Mekanizması	9
Şekil 2.4: Stirenin Peroksikarboksilli Asit ile Epoksidasyonu	9
Şekil 2.5: Alken Epoksidasyonunda Kelebek Mekanizması	9
Şekil 2.6: Alümina Yüzeyinde Aktif Site Aracılığıyla Oksijen Transferi.....	11
Şekil 2.7: Siklohekzen Epoksidasyonunda Sıcaklığın Etkisi.....	13
Şekil 2.8: Stiren Epoksidasyonunda Sıcaklığın Etkisi	14
Şekil 2.9: Stiren Epoksidasyonunda Katalizör Miktarının Etkisi	15
Şekil 2.10: Siklohekzen Epoksidasyonunda Katalizör Miktarının Etkisi.....	16
Şekil 2.11: Stiren Epoksidasyonunda Çözücü Etkisi	17
Şekil 2.12: Stiren Epoksidasyonunda H ₂ O ₂ /stiren Oranının Etkisi	18
Şekil 2.13: Stiren Epoksidasyonunda TBHP/stiren Oranının Etkisi	18
Şekil 2.14: Stiren Epoksidasyonunun Şematik Gösterimi	19
Şekil 2.15: Stiren Epoksidasyonunun Stokiyometrisi	19
Şekil 2.16: Hidrotermal Yöntemin Şematik Gösterimi	21
Şekil 2.17: Bohmit Sentezinde Kimyasal Denge Reaksiyonları	22
Şekil 2.18: Bohmite (A) ve Pseudobohmite (B) Ait XRD Diyagramları	24
Şekil 2.19: Bohmite (A) ve Pseudobohmite (B) Ait FTIR Spektrumları	24
Şekil 2.20: Kristalin Bohmitin İdeal Yapısı	25
Şekil 2.21: Yüzeyde Hidroksil Gruplarının Farklı Konfigürasyonları.....	26
Şekil 3.1: Katalizörlerin üretilmesinde uygulanan işlemlere ait akış şeması.....	29
Şekil 3.2: Stiren için kalibrasyon eğrisi.....	39
Şekil 3.3: Stiren oksit için kalibrasyon eğrisi	39
Şekil 3.4: Benzaldehit için kalibrasyon eğrisi	39
Şekil 4.1: 1-7-2 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı.....	44
Şekil 4.2: 1-7-8 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı.....	45
Şekil 4.3: 1-10-2 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı.....	46
Şekil 4.4: 1-10-8 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı.....	47
Şekil 4.5: 2-7-2 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı.....	48

Şekil 4.6: 2-7-8 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı	49
Şekil 4.7: 2-10-2 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı	50
Şekil 4.8: 2-10-8 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı	51
Şekil 4.9: 150°C’de Alüminyum Nitrat Tuzundan Elde Edilen Katalizörlere Ait İnfrared Spektrumu	56
Şekil 4.10: 150°C’de Alüminyum Asetat Tuzundan Elde Edilen Katalizörlere Ait İnfrared Spektrumu	57
Şekil 4.11: 1-7-2 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi	59
Şekil 4.12: 1-7-8 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi	59
Şekil 4.13: 1-10-2 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi	60
Şekil 4.14: 1-10-8 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi	60
Şekil 4.15: 2-7-2 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi	62
Şekil 4.16: 2-7-8 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi	62
Şekil 4.17: 2-10-2 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi	63
Şekil 4.18: 2-10-8 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi	63
Şekil 4.19: Katalizör 1-7-8; Üre ile farklıdırılmış oksidant ile tek başına hidrojen peroksitin reaksiyon sonucuna etkisi	69
Şekil 4.20: Katalizör 1-7-8; Oksidant olarak üre ve %30 ağırlıkça H ₂ O ₂ sulu çözeltisi (1:1 molar oranında) kullanımında stiren oksit ve benaldehit konsantrasyonu	69
Şekil 4.21: Alüminyum nitrat tuzundan elde edilen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda stiren dönüşümünün zamanla değişimi	71
Şekil 4.22: Alüminyum nitrat tuzundan elde edilen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda stiren oksit seçimliliğinin zamanla değişimi	71
Şekil 4.23: Alüminyum asetat tuzundan elde edilen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda stiren dönüşümünün zamanla değişimi	72
Şekil 4.24: Alüminyum asetat tuzundan elde edilen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda stiren oksit seçimliliğinin zamanla değişimi	72

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Sıvı Fazdan İnce Tozların Hazırlanma Metotları	20
Tablo 3.1: Hazırlanan Katalizörlerin Üretim Parametreleri	28
Tablo 4.1: 150°C’de Otoklavda Üretilen Bohmit Örneklerinin Kristalit Boyutları	41
Tablo 4.2: AlOOH Kristal Yapısına Ait (hkl) ve Karşılık Gelen 2 θ Değerleri	43
Tablo 4.3: 150°C’de Otoklavda Üretilen Bohmit Örneklerinin %Kristalinite Değerleri	52
Tablo 4.4: Hazırlanan Katalizörlere Ait Karşılaştırmalı %Ağırlık Kaybı Değerleri.....	61
Tablo 4.5: 150°C’de Otoklavda Üretilen Bohmit Örneklerinin BET Yüzey Alanları	65
Tablo 4.6: Hazırlanan Katalizörlerin Birim Yüzey Alanı Başına İçerdikleri Su Molekülü Sayısı	66
Tablo 4.7: Bileşenlerin Kolonda Alıkonma Süreleri.....	67
Tablo 4.8: Oksidant olarak üre ve hidrojen peroksit sulu çözeltisi kullanılan reaksiyonların kullanılan katalizöre karşılık 5 saat sonundaki dönüşüm ve seçicilik değerleri.....	70
Tablo 4.9: Oksidant olarak üre ve hidrojen peroksit sulu çözeltisi kullanılan reaksiyonlara ait üç farklı zamanda hesaplanan katalizör miktarı başına reaksiyon hızları.....	73
Tablo 5.1: Katalizör 2-10-2, 0.2g; stiren, 20 mmol (2.3 mL); çözücü, 9 mL etanol; internal standart, 1.4366mmol dekan; reaksiyon sıcaklığı, 80°C; reaksiyon süresi, 5 saat.....	81
Tablo 5.2: Katalizör 1-7-8, 0.2g;stiren, 20 mmol (2.3 mL); çözücü, 9 mL etanol; internal standart, 1.4366mmol dekan; reaksiyon sıcaklığı, 80°C; reaksiyon süresi, 5 saat.....	83

ÖZET

NANO BOYUTLU EPOKSİDASYON KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE TANIMLANMASI

Alkenlerin katalitik epoksidasyonunda kullanılan ve alüminanın başlangıç maddesi olan bohmit katalizörler, ucuz alüminyum tuzlarının sulu çözeltilerinden farklı üretim şartlarında hidrotermal yöntemle nano kristalit boyutlarında sentezlenmiştir. Epoksidasyon reaksiyonlarında, önemli olan adım oksidant olarak hidrojen peroksitin kullanımını sağlayacak bir katalizör sentezlemektir. Hidrojen peroksitle alkenlerin katalitik epoksidasyonu sadece organik sentez açısından değil aynı zamanda çevreci bir yaklaşımla, karboksilli asitlerle yapılan epoksidasyon reaksiyonu ile karşılaştırıldığında çok dikkat çekici bir sentez reaksiyonudur.

Bu çalışmanın amacı; katalizörün sentezinde gerçekleşen reaksiyon şartlarının katalizör örneklerine etkisini incelenmek ve sentezlenen nanokristalin bohmit katalizörlerin sıvı faz stiren epoksidasyonu reaksiyonunda test etmektir. Hidrotermal yöntemle bohmit sentezinde pH, yaşlandırma süresi, farklı alüminyum başlangıç tuzlarının kullanılması gibi reaksiyon parametrelerinin değiştirilmesi ile sentezlenen toz katalizörde meydana gelen değişiklikler X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), BET Yüzey Alanı Analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan analizlerde bohmit tozlarının kristalit boyutlarının yaşlandırma süresine bağlı olduğu görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşaması olarak sentezlenen katalizörler ile 80°C sıcaklıkta, etanol içinde, oksidant olarak %30 ağırlıkça hidrojen peroksit sulu çözeltisi ve üre + %30 ağırlıkça hidrojen peroksit sulu çözeltisi kullanılarak sıvı faz stiren epoksidasyonu reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamından alınan örnekler Gaz Kromatografisi (GC) ile analiz edilmiştir. Reaksiyon dönüşümleri, ürün seçimlilikleri belirlenmiştir. Alüminyum asetat tuzundan başlangıç pH'sı 10 olarak ve 2 saat yaşlandırma uygulanarak hazırlanan bohmit örneğinden, sadece sulu hidrojen peroksit çözeltisi kullanılarak literatürde belirtilen stiren dönüşümü ve epoksit seçimliliği değerlerine göre daha yüksek dönüşüm ve seçimlilik değerleri elde edilmiştir. Oksidanta ürenin ilave edildiği reaksiyonlarda daha yüksek dönüşümler ve epoksit seçimlilikleri görülmüştür. Bununla birlikte yaşlandırma süresinin 8 saat uygulanmasıyla hazırlanan bohmit katalizör örnekleri daha yüksek epoksit seçimliliği sağlamıştır.

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANO SIZED EPOXIDATION CATALYST

Boehmite catalysts, which are used in liquid phase catalytic epoxidation of alkenes and as a precursor of alumina, have been synthesized by hydrothermal method at various synthesis conditions from aqueous solutions of abundant aluminum salts. At epoxidation reactions, the important step is to synthesize a catalyst which utilizes hydrogen peroxide as oxidant. Catalytic epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide, not only from a view point of an organic synthesis but also from a view point of practical greenness, is an interesting challenging problem in comparison to the established epoxidation reactions with carboxylic acids.

Purpose of this study is to investigate the influence of catalyst synthesis conditions on the properties of catalyst and to test the activities of nanocrystalline boehmite catalysts at liquid phase styrene epoxidation reaction. At hydrothermal synthesis of boehmite, effects of changing reaction parameters, such as, pH, aging time, different starting aluminum salts on the powder catalyst samples were studied by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), BET Surface Area. According to the results of these analysis, crystallite size of boehmite powders are found to depend on the aging time.

In the second part of this study, liquid phase styrene epoxidation reaction was performed with prepared boehmite catalysts at 80°C in ethanol as a solvent, using 30% aqueous hydrogen peroxide solution and urea + 30% aqueous hydrogen peroxide solution as oxidants. Samples, which are taken from reaction mixture, were analyzed by Gas Chromatography (GC). Reaction conversions and product selectivities were determined. Boehmite sample, which was prepared from aluminum acetate at pH=10 and for 2 hours aging time, showed higher conversion and selectivity values with only aqueous hydrogen peroxide solution in respect to the styrene conversion and epoxide selectivity values found in the literature. Higher styrene conversion and higher epoxide selectivities were determined in the reactions when urea was addmixed to H₂O₂ oxidant. In addition to this, boehmite catalyst samples aged for 8 hours resulted in higher epoxide selectivity values.

1.GİRİŞ

Epoksidasyon reaksiyonları, önemli kimyasal ara ürünleri elde etmek amacıyla gerçekleştirilen, kimya endüstrisi için vazgeçilmez reaksiyonlardır. Epoksidasyon, bir oksijen atomunun transferi reaksiyonudur. Dolayısıyla bunu sağlamanın yollarından biri reaksiyon ortamında oksijen verici (oksijen donör) madde bulunmasıdır. Günümüzde ‘yeşil kimya’ açısından önem kazanan hidrojen peroksit oksijen verici (oksidant) olarak çok uygundur. Hidrojen peroksit ile epoksidasyon reaksiyonu, katalizör kullanımını gerektirir. Bu çalışmada epoksidasyon reaksiyonunda etkili olduğu bilinen alüminanın başlangıç maddesi olan alüminum oksî-hidroksit (bohmit) üretilip stiren epoksidasyonu reaksiyonunda denenmiştir. Oksidanta üre ilave edilerek alüminum oksî-hidroksit yüzeyindeki aktif sitelerin su tarafından deaktive olması engellenmeye çalışılmıştır.

Bohmit katalizörler, hidrotermal metotla otoklav içerisinde yüksek sıcaklık ve basınç altında sentezlenmiştir. Bu metotla elde edilen katalizör örneklerinin kristalit boyutları nano seviyededir ve katalizör örnekleri yüksek kristaliniteye sahiptir. Nanometre boyutlarında sentezlenen bu malzemeler, yeni ve yığın yapılı benzerlerinden daha üstün özelliklere sahiptir. Nanomalzemeler sahip oldukları geniş yüzey alanları ve aktif merkezlerinin çoğunu yüzeyde bulundurma özelliklerinden dolayı reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite göstermeleri beklenir. Farklı şartlarda hazırlanan bohmit örnekleri stiren epoksidasyonu reaksiyonunda farklı değerlerde dönüşüm ve seçicilik sağlamıştır. Reaksiyon sonuçlarına etki eden parametreler arasına kullanılan katalizörün üretim şartları da girmektedir. Çünkü katalizörün üretim şartları; yüzey asiditesi, kristalit boyutu gibi özelliklerini etkilemektedir.

Özellikle polimer ve ilaç endüstrisinde önemli ara ürünler olan epoksitlerin, temiz bir oksidant olan hidrojen peroksit ile alkenlerin epoksidasyonu yoluyla elde edilmesinde katalizör geliştirilmesi önemini korumaktadır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 NANOTEKNOLOJİ, NANO MATERYALLER VE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Nanoteknoloji maddenin; nanometre ölçeğinde yani moleküler düzeyde denetlenmesi yoluyla gerçekleştirilen işleme, ölçüm, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalarla yeni malzeme, cihaz ve sistemlerin tasarlanması ve üretilmesini konu alan bir teknoloji dalıdır. Günümüzde nanoteknoloji yardımıyla maddeyi oluşturan atomların dizilişinde şekillendirmeler yapılabilmektedir. Maddeler nano boyutta farklı hatta olağanüstü davranışlar gösterir. Olağan halde ışığı ve elektriği iletmeyen maddelerin nano boyutta tam tersi özellikler göstermesi ve olağan boyutta sert olmayan malzemelerin nano boyutta elmasan bile sert bir davranış göstermelerinin anlaşılması günümüzde nanoteknolojiyi gündeme getirmiştir. Malzemeler nano düzeyde küçültüldüğü zaman, normalde görmediğimiz yeni üstün özelliklerin ortaya çıkması; böylece üretilen nanoteknoloji ürünlerinin daha dayanıklı, daha hafif ve daha hassas özelliklerle donatılmış olması günümüzde nanoteknolojiyi ilgi odağı haline getirmiştir.

Son yıllarda, kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve enzimatik olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı hataları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzey/ara yüzey özellik ve ilişkilerinin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol sistemlerinin geliştirilmesi alanındaki gelişmeler kimyacıları nanoteknolojiye yönlendirmiştir (Gürkaynak, 2007).

Nanoteknoloji ultra ince/küçük parçaların/malzemelerin kullanım birimidir. Bir nano metre (1 nm) milimetrenin milyonda birine eşittir. Nanobilimi malzemelerin büyük ölçekteki özelliklerinden farklı olarak malzemeleri atomik, moleküler ve makro moleküler ölçekte inceler. Malzemeler nano ölçekte, iri boyuttan çok farklı özellik ve davranışlar gösterir. Nano malzemeler daha kuvvetli, daha hafif veya daha farklı şekilde ısı ve elektrik iletme özelliklerine sahiptir. Hatta renkleri bile değişir.

Örneğin nano ölçekteki altın parçaları, parça boyutuna göre kırmızı ve mavi renk olabilmektedir. Parça boyutu küçüldükçe birim kütle için yüzey alanı artışı, malzemenin kimyasal reaktivitesini artırır. Bu yüzden nano malzemeler yakıt hücreleri ve pillerde katalizör görevi görebilmektedir. Parça boyutu inceldikçe kuantum etkisi artar, malzemenin optik, magnetik ve elektriksel özellikleri önemli ölçüde değişir. Kuant, bir fiziksel alanı parçacık olarak kabul eden enerji birimidir.

İstenilen ve özellikleri tasarlanabilen nano boyutlu partiküllerin sentezlenebilmesi katı hal kimyası çalışmaları kapsamındaki en yeni konular arasındadır. İyi kalitede bir nano partikülden beklenen özellikler; uygun bir partikül büyüklüğüne, yüksek yüzey alanına ve geniş bir pore hacmine sahip olabilmesi ve aynı zamanda da kimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığının yüksek olmasıdır. Partikülleri boyutlarına göre şu şekilde sıralayabiliriz;

- Mikro-gözenekliler: pore büyüklüğü < 2 nm
- Mezo-gözenekliler: 2 nm $<$ pore büyüklüğü < 50 nm
- Makro-gözenekliler: pore büyüklüğü > 50 nm

Halen makro-gözenekli yapıdaki bileşiklerin düşük yüzey alanları, büyük ve homojen olmayan pore dağılımları nedeni ile kullanım alanları sınırlıdır. Buna karşılık mikro yada mezo gözenekli yapısındaki partiküller ki; genellikle nanopartiküller olarak adlandırılan materyaller partikül büyüklüğünün çok önemli olduğu bir çok katalitik reaksiyonlarda ve ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır (Gürkaynak, 2007).

Katı hal kimyası en çok yeni sentez metotlarının geliştirilmesi, sentezlenen maddelerin karakterize edilmesi ve yapılarının aydınlatılmasını incelemektedir. İstenilen maddelerin mikro ve nano boyutta sentezlenebilmesi esas zor olan kısımdır. Nano kimyanın ilgilendiği kısım daha çok büyüklüğü 1-100 nm arasında olan maddelerin sentezi ve karakterizasyonu için yeni metotlar geliştirilmesidir. Nano boyutlu maddeler bileşimlerine, büyüklüklerine ve şekil özelliklerine bağlı olarak, kullanım alanlarına göre yeni ve farklı elektronik, optik, magnetik, fotokimyasal, elektrokimyasal, katalitik ve mekanik özellikler göstermektedir (Chakravorty, 1993).

Yığın kristaller durumunda malzemenin özellikleri çoğunlukla kimyasal bileşime bağlıdır ve genellikle partikül büyüklüğünden bağımsızdır. Fakat kristallerin büyüklüğü nanometre seviyesine indiğinde, kristalin elektronik yapısı bilinen bant modellerinden farklı ve kuantum enerji seviyelerine modifiye olur. Bu durumda malzemenin özellikleri büyük oranda partikül büyüklüğüne bağlıdır (Gürkaynak, 2007).

Nano malzemelerin karakteristiği temel olarak aşağıdaki özelliklerle belirlenir.

- 1- Tane boyutu ve dağılımı
- 2- Yüzey enerjisi
- 3- Yüzey yapısı
- 4- Yüzey özellikleri

Yüzey özellikleri dahilinde incelenebilecek yüzey/hacim oranı nano malzemeler için önemli bir parametredir. Mikro veya mezo gözenekli yapıdaki malzemenin partikül boyutu küçüldükçe yüzey/hacim oranı artacaktır. Yüksek yüzey/hacim oranı yüksek katalitik aktiviteyi sağlamaktadır. Nano kristal atomların çoğu yüzeyde bulunduklarından nano parçacıkların yüzeyi, malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde büyük önem taşır. Bu atomlar yığın halinde bulunan atomlara kıyasla kimyasal olarak daha aktiftirler.

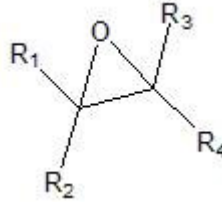
Katı katalizörlerin kullanıldığı heterojen proseslerde reaksiyonlar katalizörün iç ve dış yüzeyinde gerçekleşir. Dolayısıyla ürün oluşum hızı, reaktanın katalizör yüzeyinde ulaşabildiği alan ile doğrudan ilişkilidir (Smith, 1981). Reaktanın katalizör yüzeyinde ulaştığı alan ne kadar büyükse birim zamanda katalizör miktarı başına ürüne dönüşen reaktan miktarı da o kadar fazladır. Daha önce bahsedilen nano malzemelerin sahip olduğu yüksek yüzey/hacim oranı, heterojen proseslerde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının yüzeye ilişkili olduğunun açıklanmasıyla değer kazanmaktadır. Yani geniş yüzey alanına sahip olma özellikleri sayesinde nano malzemeler kimyasal reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite gösterirler ve nanokatalizör olarak nitelendirilirler. Fakat katalitik etkiyi belirlemede yüzey alanı tek bir parametre değildir, reaktanın katı katalizör yüzeyinde üzerine adsorplandığı, reaksiyonun gerçekleşmesinden sorumlu aktif sitelerin varlığı da önemli bir parametredir (Smith, 1981).

Nanoteknolojinin mikroelektronik, bilgisayar, ilaç maddeleri, biyokimyasal, çevresel, enerji ve kimya endüstrisindeki malzemeler üzerinde büyük etkisinden dolayı son zamanlarda nanokatalizörlerle ilgili çalışmalar çok fazla ilgi duyulmaktadır. Nanoteknoloji ile katalizörler birbirini tamamlamaktadır. Böylelikle nanokatalizörler nanoteknolojinin çok önemli bir parçası olmuştur. Nanokatalizörlerin bilinen katalizörlere göre daha yüksek aktiviteleri ve daha iyi seçicilikleri vardır. Bu yüksek aktivite ve seçicilik nanaokatalizörlerin daha büyük yüzey alanlarından, yüzeyde bulunan atomlarının daha büyük oranlarından ve kendilerine özel kristal yapılarından kaynaklanmaktadır.

2.2 EPOKSİDASYON REAKSİYONLARI

2.2.1 Epoksit Bileşikleri ve Önemi

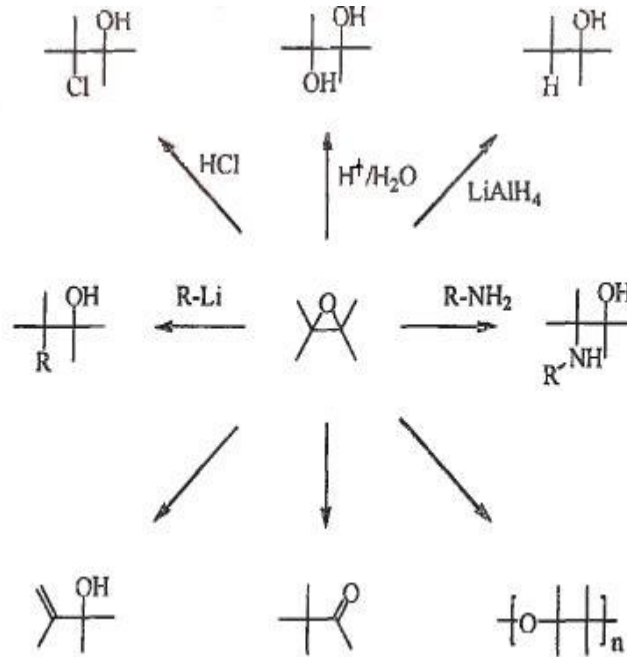
Epoksidasyon reaksiyonlarının önemi; sonuçta oluşan epoksitlerin organik sentezlerde önemli başlangıç maddeleri olarak rol oynamalarından kaynaklanır. Epoksitler, çok çeşitli reaksiyonlara uğrayabilen değerli ve çok yönlü ara ürünlerdir. Kolayca kullanışlı kimyasallara dönüşebilirler. Epoksitlerin sentezi için yeni yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir (Adam ve Wirth, 1999). Epoksitlerin ticari ve akademik öneme sahip birçok organik bileşiğin sentezinde önemli ara ürünler olmaları nedeniyle alkenlerin epoksidasyonu için yeni yöntemlerin geliştirilmesine duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır (Grigoropoulou ve diğ., 2003).



Şekil 2.1: Epoksit Halkası

Epoksitler üç üyeli halkalı eterlerdir. Epoksitler küçük halkalı olmalarından dolayı diğer eterlerden daha etkindirler. Üç üyeli bir halkanın geometrisi sonucu 60°'lik açılara sahiptir. Halka bağlarını oluşturan orbitaller maksimum örtüşme yapamazlar. Bu yüzden epoksit halkaları gergindir. Bu halka gerginliği ve C—O bağlarının polarlığı diğer eterlere göre epoksitlerin daha etkin olmalarını sağlar. Üç üyeli gergin bir halkanın açılması daha düşük enerjili ve daha kararlı bir ürün verir. Epoksitlerin tipik tepkimesi, asidik ve bazik her iki etkileşme koşullarında da meydana gelen, halka açılmasıdır. Epoksitlerin bu tepkimeleri baz katalizli veya asit katalizli parçalanma tepkimeleri olarak tanımlanır (Fessenden, 2001).

Üç üyeli gergin halka kolayca bir nükleofille reaksiyona girebilir. Epoksitler, geniş çeşitlilikteki nükleofillerle reaksiyona girerek faydalı ürünlere dönüşebilirler (Sreethawong ve diğ., 2006). Üç üyeli halkalarının kendilerine özgü polariteleri ve halka gerilimleri epoksitlerin indirgenme, nükleofillerle halka açılma ve düzenlenme gibi reaksiyonlarıyla çeşitli 1,2-difonksiyonel bileşiklere dönüşümlerine imkan sağlar (Smith, 1984). Bu yolla dioller, aminoalkoller, alilik alkoller, ketonlar ve polietiler gibi endüstriyel ve akademik açıdan önemli birçok bileşik sentezlenebilmektedir (Bonini ve Righi, 1994). Epoksitlerin gerçekleştirilecek dönüşümleri Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Epoksitin Çeşitli Bileşiklere Dönüşümü

Şekil 2.1’deki epoksit halkası üzerinde gösterilen R_1 , R_2 , R_3 , R_4 grupları H veya çeşitli alifatik, aromatik ve alisiklik radikaller olabilir. Bunlara örnek olarak etilen oksit, propilen oksit, stiren oksit gibi alkenlerden elde edilen epoksit bileşikleri verilebilir. Böyle epoksit bileşikleri doymuş (basit) epoksitler olarak sınıflandırılabilir (Kurbanlı, 2001).

Epoksitler; plastikleştiricilerde, deterjanlarda, yüzey örtü ajanlarında, yüzey aktif maddelerde, yapıştırıcılarda, tekstil kimyasallarında ve özellikle farmasötik endüstrisinde uygulama alanı bulmaktadır.

Olefinlerin, kozmetik endüstrisinde ve polimer endüstrisinde aktif ve özel kimyasal bileşiklerin sentezinde çok yönlü ara ürünler olan epoksitlere oksidasyonu organik sentez için özel önem taşıyan bir reaksiyondur (Magerlein ve diğ.,2006).

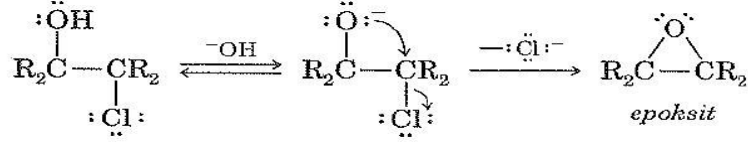
2.2.2 Epoksit Bileşiklerinin Sentez Metotları

Etilen oksit, destekli Ag katalizör kullanılarak etilenin buhar fazında oksijen veya hava ile oksidasyonu prosesi uygulanarak elde edilir. Maalesef bu metot, alilik C—H bağına sahip alkenlere uygulanamaz çünkü bu pozisyonadaki oksidasyonun karmaşık bir ürün dağılımı vermektedir. Yavaş bir reaksiyon olmasına ve yan ürün olarak fazla miktarda karboksilik asit üretmesine rağmen alkenler için perasitlerle sıvı faz epoksidasyonu hala geniş çapta kullanılan bir yöntemdir (Mandelli ve diğ., 2001a).

Alkenlerden epoksitlerin üretimi için birçok metot geliştirilmiştir. Bunlar, perasitlerin kullanımıyla doğrudan oksijen aktarımı ile gerçekleştirilen stokiyometrik reaksiyonlar, klorhidrinlerin halka kapanması ile epoksitlere dönüşümü sağlanan stokiyometrik reaksiyonlar ve hidrojen peroksit veya alkil hidroperoksitlerin kullanıldığı metal katalizörlüğündeki reaksiyonlar olmak üzere üç grupta toplanabilir (Mandelli ve diğ., 2001b).

2.2.2.1 Halohidrinlerden Epoksit Oluşumu

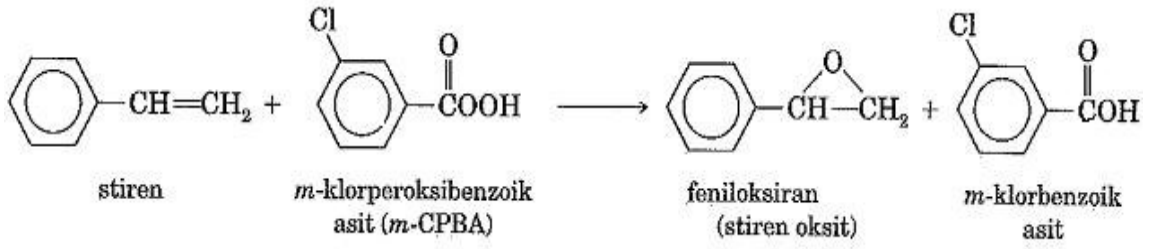
Epoksiti elde etmenin bir yolu, komşu (1,2) karbonlarda bir halojen ve bir hidroksil grubu bulunduran 1,2-halohidrinlerin moleküllerinin molekül içi Williamson sentezidir (Fessenden, 2001). Halohidrinlerin hidroksil grubunun protonu bir bazla koparılarak molekül içi süstitüsyon reaksiyonu ile epoksit oluşmaktadır. Bu reaksiyonun genel formülü Şekil 2.3’de verilmiştir. Halohidrinler, alkenlere sulu ortamda halojen katılmasıyla elde edilirler. Çoğu bileşiğin halohidrine dönüştürülmesi zordur ve bileşiğin yapısında baza karşı duyarlı başka grupların bulunması bu yöntemin yaygın olarak kullanılmasını engellemektedir.



Şekil 2.3: Halohidrinden Epoksit Oluşumu Mekanizması

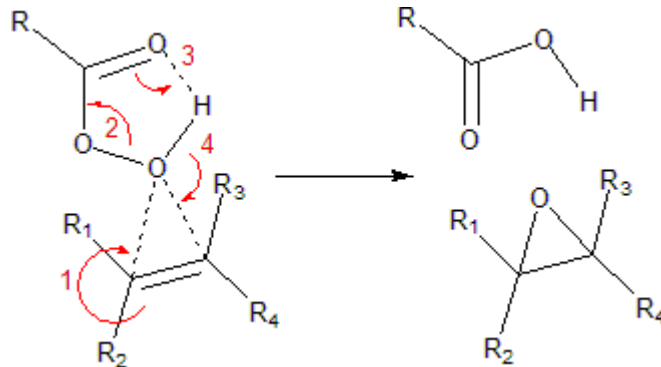
2.2.2.2 Alkenlerin Doğrudan Peroksidasyonu ile Epoksit Oluşumu

Bir alken ile bir peroksikarboksilli asidin reaksiyona girmesiyle epoksit oluşmaktadır. Bu etkileşme tek basamaklı olup peroksi asitten bir alkene doğrudan oksijenin aktarılmasından ibarettir (Fessenden, 2001). Epoksidasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan peroksi asit, m-klorperoksibenzoik asittir (m-CPBA). Şekil 2.4’de stirenin bu yöntemle epoksidasyonu sonucu stiren oksit oluşumuna ait reaksiyon gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Stirenin Peroksikarboksilli Asit ile Epoksidasyonu

Epoksidasyon Şekil 2.5’de verilen ‘Kelebek Mekanizması’ olarak bilinen bir reaksiyon mekanizmasıyla gerçekleşir. Reaksiyonda oksijen elektrofil, alken ise nükleofil olarak davranmaktadır.



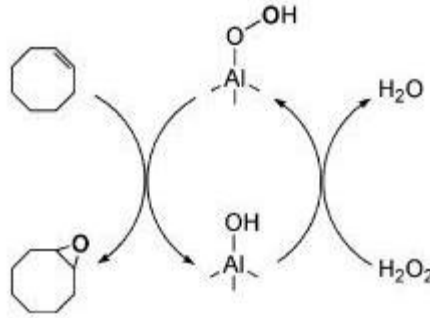
Şekil 2.5: Alken Epoksidasyonunda Kelebek Mekanizması

Peroksi karboksilik asitlerle epoksidasyon endüstriyel kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır ve uzun zincirli olefinlerin, doymamış esterlerin ve asitlerin, terpenlerin, sebze yağlarının ve polimerlerin (polibütadien, doğal ve sentetik lastik ve poliester) epoksidasyonunda uygulanmaktadır. Bu metodun en önemli dezavantajı yan ürün olarak fazla miktarda karboksilik asit oluşumu ve bunların geri dönüşümünü sağlayacak ek bir prosesin kaçınılmaz olmasıdır (Mandelli ve diğ., 2001b). Bu da özellikle endüstriyel boyutta bir epoksit sentezi için istenmeyen bir durumdur. Endüstri, güvenli oksidantların kullanıldığı, atık ürün oluşturmayan ve ekonomik epoksidasyon yöntemlerini kullanmayı istemektedir (Grigoropoulou ve diğ., 2003). Günümüzde ‘yeşil kimya’ açısından önem kazanan hidrojen peroksit oksidant olarak çok uygundur. Oksidant olarak hidrojen peroksit kullanmanın avantajları: tek yan ürünü su olduğu için çevreye zararsız olması, yüksek miktarda oksijen içermesi, kolay elde edilebilir olması, ucuz olmasıdır (Kirm ve diğ., 2004, Mandelli ve diğ., 2001b). Ancak buradaki önemli nokta hidrojen peroksitin içerdiği oksijenin aktif durumda olmamasıdır, bu yüzden alkenlere doğrudan oksijen aktarma kabiliyetleri sınırlıdır. Bu çevre dostu oksidantın epoksidasyon reaksiyonlarında kullanılabilmesi için öncelikle barındırdığı oksijenin uygun bir katalizör yardımıyla aktive edilmesi gereklidir.

2.2.2.3 Alkenlerin Katalitik Epoksidasyonu

Çevresel problem oluşturmayacak yeni sentetik epoksidasyon yöntemlerinin geliştirilmesinde alkenlerin katalitik epoksidasyonu büyük ilgi çekmektedir. Re, Mn, W gibi metallerin kombinasyonuyla hazırlanan homojen katalitik sistemlerin hidrojen peroksit ile kullanımı yoğun bir araştırma konusudur. Fakat bu homojen katalitik sistemlerin, yüksek katalizör maliyetleri ve reaksiyon karışımından ayrılma zorlukları nedeniyle endüstriyel çapta kullanımı sınırlıdır (Mandelli ve diğ., 2001a). Homojen katalizör yerine aktif heterojen katalizör kullanımı, prosesi; işletilmesi daha kolay, daha az seviyede atığa sebep olan, ürün ayrılması kolay olan ve katalizörün yeniden kullanımı gibi avantajlar sağlayan daha temiz bir proses haline getirir. Alkenlerin hidrojen peroksit ile epoksidasyonu için kararlı heterojen katalizör geliştirilmesi yenilik getirecektir (Mandelli ve diğ., 2001a).

Metal katalizörlüğünde epoksidasyon reaksiyonlarında ilk adımda metal kompleks ve oksijen kaynağının (oksidant olan hidrojen peroksitin) bir metal-okso türü meydana gelmektedir. Oluşan bu yüksek değerlikli metal-okso türü de aktif oksijen kaynağı olarak davranmaktadır. Kararsız ve reaktif olan bu geçiş kompleksi oksijeni bir alkene transfer ederek epoksit oluşumunu gerçekleştirmektedir. Böylece sentetik amaçlı çalışmalarda stokiometrik oranda oksidant ve katalitik miktarda metal kompleks kullanımıyla epoksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilebilmektedir (Zhang ve diğ., 2005). Farklı metal katalizörlüğündeki epoksidasyon sistemlerinde, oksijen transferini de farklı aktifleşmiş türlerin yürütmesi mümkündür. Örneğin oksijen transferi, mangan ve demir gibi metal komplekslerinde bir metal-okso türü üzerinden gerçekleşirken bir titanyum kompleksinde oksijen transferi, metal-okso türü yerine oluşan peroksi tipinde bir ara kompleks tarafından gerçekleştirilmektedir (Adam ve diğ., 2002). Şekil 2.6’da alümina katalizörlüğünde epoksidasyon reaksiyonu için oksijen transferinin anlatılan biçimde Al—OOH hidroperoksit ara kompleksleri vasıtasıyla gerçekleşen mekanizması verilmiştir (Rinaldi ve diğ., 2006).



Şekil 2.6: Alümina Yüzeyinde Aktif Site Aracılığıyla Oksijen Transferi

2.2.3 Epoksidasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler

İnorganik metal kompleks katalizörler kullanılarak alkenlere dolaylı yoldan oksijen transferi, epoksitlerin sentezi için önemli bir strateji olarak ortaya çıkmaktadır (Kureshy ve diğ., 2002). Son yıllarda tungsten, mangan, titanyum ve demir gibi geçiş metalleri içeren birçok katalitik sistem epoksidaasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Grigoropoulou ve diğ., 2003).

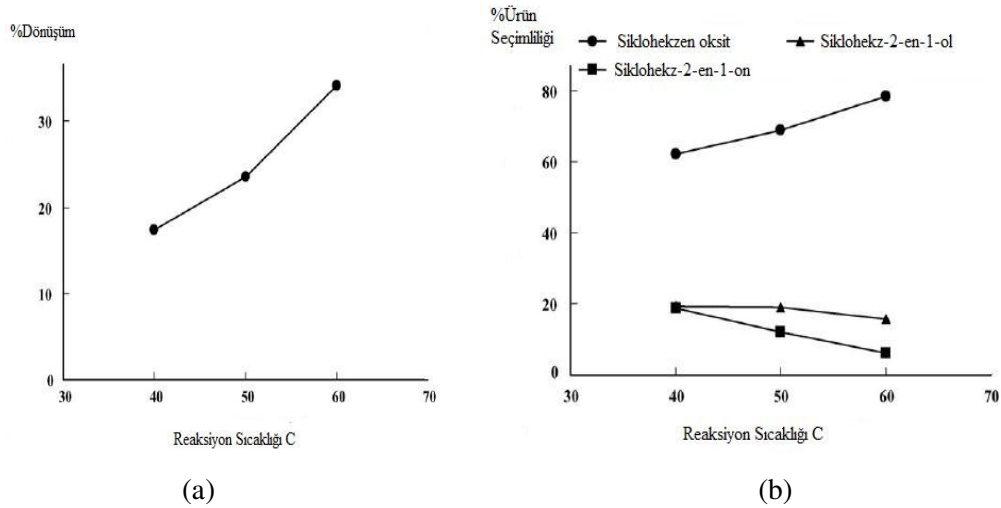
Literatürde epoksidasyon katalizörü olarak silika veya alümina destekli Mn içeren karmaşık yapılu organometalik kompleksler (Ghandi ve diğ., 2002), çeşitli Mo bileşikleri içeren epoksi reçineleri (Döring ve diğ., 2007), TiO_2-SiO_2 metal oksitleri karışımı (Oki ve diğ., 2007), yine silika destekli Ti, V ve Nb oksit nanopartikülleri (Mendez ve diğ., 2006), üzerine RuO_2 yüklenmiş TiO_2 nanokristalleri (Sreethawong ve diğ., 2006), hidrotalsitler (Kirm ve diğ., 2004) gibi çok çeşitli sistemler denenmiştir. Hidrojen peroksit ile epoksidasyon reaksiyonlarında bunlardan sadece birkaçı (TS-1 titanyum silikalit, V içeren silikatlar, hidrotalsitler) etkili olmuştur (Mandelli ve diğ., 2001a).

Endüstriyel uygulamalarda oksidantın yanısıra katalizörün de ekonomik ve çevreye zararsız olması gerekir. Bu yüzden zehirsiz ve ekonomik olmaları nedeniyle demir, mangan ve alüminyum katalizörler büyük ilgi çekmektedir. Alümina bazlı katalizör, kirliliğe sebep olmayışı, yüksek yüzey alanlı olması, düşük maliyetlerle üretiliyor olması bu katalizörün geliştirmesinde büyük önem taşımaktadır. Alümina, oksidant olarak hidrojen peroksitin kullanılmasıyla alken epoksidasyonunda aktif bir katalizördür (Mandelli ve diğ. 2001a). Alüminanın dezavantajı reaksiyon ortamında bulunan suyla deaktive olmasıdır.

Bu tez çalışmasında, yüzeyinde epoksidasyonu gerçekleştirebilecek aktif siteleri daha çok barındırması beklenen, alüminanın başlangıç maddesi olan bohmit, hidrojen peroksitle alken epoksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlarda alken olarak stiren kullanılmıştır ve sabit reaksiyon koşullarında, farklı şartlarda hazırlanmış katalizörlerin reaksiyon sonuçlarına etkisi incelenmiştir.

2.2.4 Sıvı Faz Alken Epoksidasyonu Reaksiyon Parametreleri

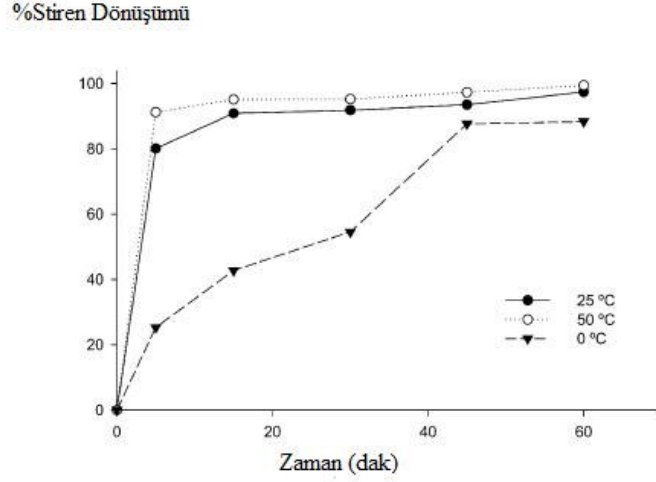
Sıvı faz alken epoksidasyonunda reaksiyon sıcaklığı önemli bir parametredir. Yapılan çalışmalarda reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak alken dönüşümünün ve epoksit seçimliliğinin değiştiği gözlemlenmiştir. Sreethawong ve diğ.(2006)'nin yaptığı çalışmada farklı reaksiyon sıcaklıklarında siklohekzenin epoksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak dönüşüm Şekil 2.7a'da ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak epoksit seçimliliği Şekil 2.7b'de verilmiştir. 40-70°C arasında gerçekleştirilmiştir. Üzerine RuO₂ impregne edilmiş TiO₂ nanokristalleri katalizörlüğündeki siklohekzen epoksidasyonunda 60°C'ye kadar siklohekzen epoksit olan dönüşüm ve seçimlilik sıcaklıkla artmıştır. Yine de 60°C'de gerçekleşen maksimum dönüşüm %30-40 arasında kalmış, seçimlilik ise %80'e yakın olmuştur.



Şekil 2.7: Siklohekzen Epoksidasyonunda Sıcaklığın Etkisi

Kirm ve diğ.(2004) ise yaptıkları çalışmada stiren epoksidasyonunda reaksiyon sıcaklığının dönüşüme etkisini Şekil 2.8'deki grafikte göstermişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının arttırılmasıyla dönüşümün ve epoksit seçimliliğinin arttığı görülmüştür. Fakat maksimum dönüşüm için sıcaklığın belirli bir optimum noktada olması istenmektedir. Choudhary ve diğ.(2005) stiren epoksidasyonunu 107°C'lik banyoda gerçekleştirilmiştir.

Yin ve diğ.(2005) ise yaptıkları çalışmada stiren epoksidasyonunu 82-83°C sıcaklıkta gerçekleştirmiştir ve bu sıcaklıkta alümina üzerine farklı miktarlarda altın yüklemesi yaparak hazırladıkları katalizörlerle yüksek dönüşümler ve stiren oksit seçimlilikleri elde etmişlerdir.



Şekil 2.8: Stiren Epoksidasyonunda Sıcaklığın Etkisi

Reaksiyonda kullanılan çözücü de göz önünde tutularak bir optimum sıcaklık noktası seçilmelidir. Bu bilgiler dahilinde, stiren epoksidasyonu için, çözücü olarak da etanol kullanıldığından, reaksiyon sıcaklığı olarak 80°C seçilmiştir.

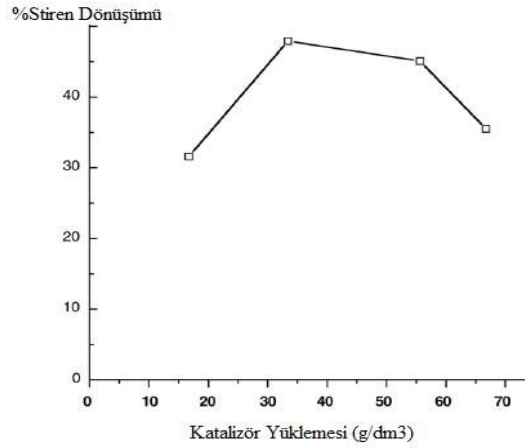
Alken epoksidasyonu için diğer bir parametre reaksiyonda kullanılan katalizör miktarıdır. Bu değer elbetteki katalizörün aktivitesine bağlı olarak değişir. Katalizörün gram miktarı başına dönüşen reaktan miktarını aynı değerde elde etmek için daha aktif bir katalizörden daha az miktarda kullanılırken, aktifliği düşük olan bir katalizörden daha fazla miktarda kullanılmalıdır.

Choudhary ve diğ.(2005)'nin çalışmasında bohmit katalizörlüğünde, reaksiyon suyunun ortamdan sürekli uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilen stiren epoksidasyonunda 0,0-0,8 g arasında farklı katalizör miktarlarında stiren dönüşümünü incelemiştir ve Şekil 2.9'da grafiği verilen sonuçlara göre reaksiyon hacmi başına yapılan katalizör miktarının optimum değerini ortaya koymuştur.

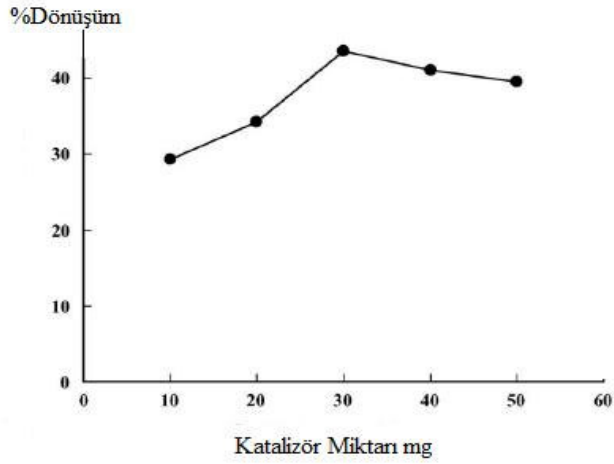
Şekil 2.9'da verilen grafik incelendiğinde yaklaşık %30 dönüşümün gerçekleştiği noktada noktada katalizör yüklemesi 0,15 g olarak hesaplanmıştır ve son nokta olan yaklaşık %35 dönüşümün gerçekleştiği noktada yapılan katalizör yüklemesi 0,6 g olarak hesaplanmıştır. Grafikte maksimum stiren dönüşümünü gösteren noktada ise katalizör miktarı 0,315 g olarak hesaplanmıştır.

Sreethawong ve diğ.(2006) ise yaptıkları çalışmada RuO₂ impregne edilmiş TiO₂ nanokristalleri katalizörlüğündeki siklohekzen epoksidasyonunda farklı katalizör miktarları için alken dönüşümünü incelemiştir. Şekil 2.10'da ise bu çalışmanın sonuçlarına ait grafik verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde de katalizör miktarı için optimum bir değerin varlığı söz konusudur.

Şekil 2.9 ve Şekil 2.10 karşılaştırıldığında her iki çalışmada da sağlanan %40'ın üzerindeki alken dönüşümü için kullanılan katalizör miktarları birbirinden çok farklıdır. Bu durum daha önce de anlatıldığı gibi kullanılan katalizörler arasındaki aktiflik farkından kaynaklanan bir durumdur.



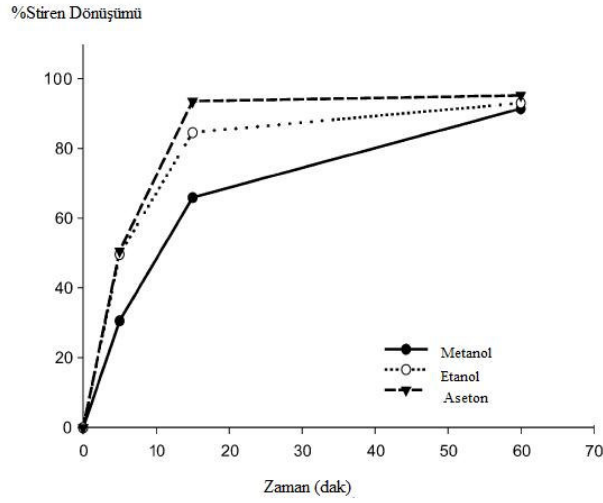
Şekil 2.9: Stiren Epoksidasyonunda Katalizör Miktarının Etkisi



Şekil 2.10: Siklohekzen Epoksidasyonunda Katalizör Miktarının Etkisi

Bu tez çalışması kapsamında yapılan stiren epoksidasyonu reaksiyonlarında, üretilen katalizörlerin miktarı da göz önünde bulundurularak 0,2 g katalizör kullanılması uygun görülmüştür.

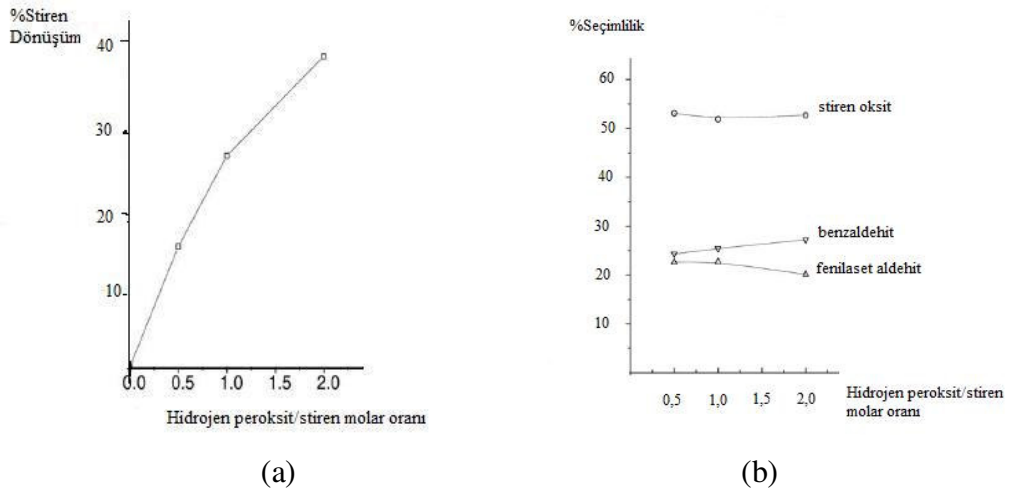
Epoksidasyon reaksiyonlarında kullanılan çözücü de bir parametredir. Çözücünün etkisi $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ metal oksitleri karışımının katalizör olarak kullanıldığı siklohekzen epoksidasyonunda açıkça görülmüştür. Çözücü olarak asetonitril kullanılan reaksiyonda epoksit seçimliliği %18,3 iken, metil etil keton ve 1-propanol kullanılan reaksiyonlarda seçimlilik %5'in altında kalmıştır (Oki ve diğ. 2007). Bu çalışmada protik çözücü olarak 1-propanol, polariteleri (dielektrik sabitleri) farklı aprotik çözücüler olarak metil etil keton ile asetonitril karşılaştırılmıştır. En yüksek siklohekzen dönüşümü protik çözücüde sağlanmıştır. Kırm ve diğ.(2004) hidrotalsit üzerinde stiren epoksidasyonu reaksiyonunda çözücü etkisini incelemek üzere üç farklı çözücü (aseton, metanol ve etanol) kullanmıştır. Şekil 2.11'de verilen sonuçlara göre aseton ve etanolün aktivitesi metanole göre daha yüksektir. Bu, düşük dielektrik sabitine sahip çözücülerin seçilmesinin önemli olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.11: Stiren Epoksidasyonunda Çözücü Etkisi

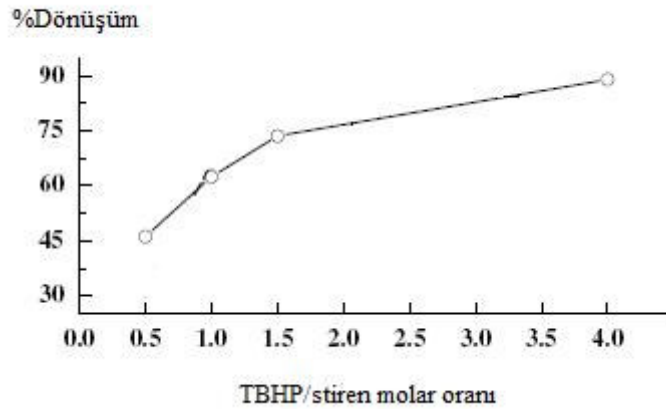
Bu tez çalışması kapsamında yapılan stiren epoksidasyonu reaksiyonlarında, reaktan ile hidrojen peroksitin tek bir fazda hareket etmesini sağlamak üzere kullanılan çözücü ortam olarak, kolay bulunabilirliği dolayısıyla ve yüksek dönüşüm sağlaması beklendiğinden etanol kullanılmıştır.

Alken epoksidasyonunda oksidant/alken oranı da reaksiyon sonucunu etkileyen bir parametredir. Literatürde stiren epoksidasyonu üzerine yapılan çalışmalarda H_2O_2 /stiren oranının arttırılmasıyla stiren dönüşümünün arttığı gözlenmiştir (Choudhary ve diğ. 2005). Fakat bu oranın ürün seçiciliği üzerine çok ufak bir etkisi olmuştur. Şekil 2.12a'da H_2O_2 /stiren oranının dönüşüm üzerine etkisi ve Şekil 2.12b'de H_2O_2 /stiren oranının seçicilik üzerine etkisi olmak üzere bu çalışmanın sonuçları verilmiştir.



Şekil 2.12: Stiren Epoksidasyonunda H_2O_2 /stiren Oranının Etkisi

Choudhary ve diğ.(2007) Ga_2O_3 destekli CuO katalizörü kullanarak oksidant olarak TBHP (tersiyer bütül hidrojen peroksit) ile gerçekleştirdiği stiren epoksidasyonu reaksiyonunda da oksidant/alken oranını incelemiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen farklı TBHP/stiren oranları ile dönüşümün nasıl etkilendiği Şekil 2.13’de verilen grafikte görülmektedir. Önceki çalışmaya benzer şekilde oksidantın alkene oranı arttırıldıkça dönüşümün arttığı gözlemlenmiştir.

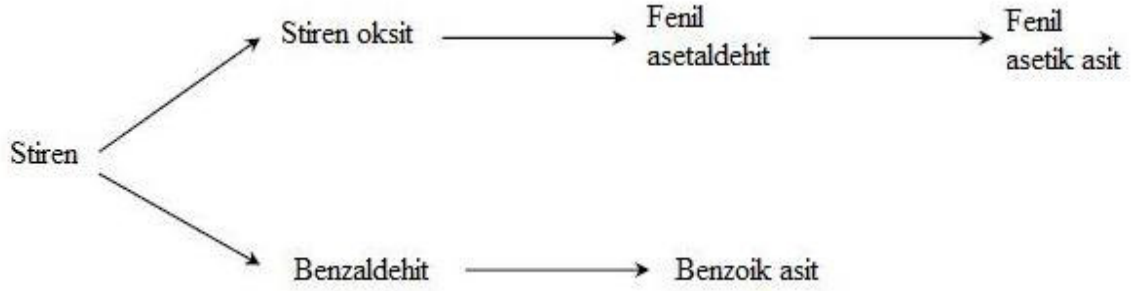


Şekil 2.13: Stiren Epoksidasyonunda TBHP/stiren Oranının Etkisi

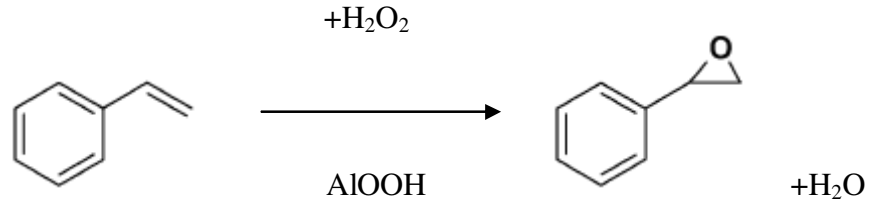
Bu tez çalışması kapsamında yapılan stiren epoksidasyonu reaksiyonlarında, optimum nokta olarak H_2O_2 /stiren molar oranı 2 olacak şekilde hesaplama yapılarak bulunan değer kadar oksidant kullanılmıştır.

2.2.5 Sıvı Faz Stiren Epoksidasyonu Reaksiyon Mekanizması

Sıvı faz stiren epoksidasyonu için reaksiyon parametrelerinin belirlenmesiyle farklı şartlarda üretilen katalizörlerin aktivite testleri belirlenen sabit reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. Stiren epoksidasyonu için gerçekleşen reaksiyon mekanizması hem seri hem paralel reaksiyon şeklindedir. Reaksiyon sonucunda stiren oksit tek ürün değildir. Şekil 2.14’de stiren epoksidasyonu reaksiyonuna ait ürün oluşumu şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.6’da gösterildiği gibi katalizör yüzeyinde epoksidasyondan sorumlu olduğu düşünülen Al—OH aktif siteleri vasıtasıyla hidrojen peroksitin oksijeni stirenin çifte bağına aktarılır, epoksit halkası oluşur ve bu çevrim boyunca su açığa çıkar. Şekil 2.15’de epoksit halkasının oluşumu stokiyometrik olarak gösterilmiştir. Oluşan stiren oksitin izomerizasyonu ile fenil asetaldehit oluşur.



Şekil 2.14: Stiren Epoksidasyonunun Şematik Gösterimi



Şekil 2.15: Stiren Epoksidasyonunun Stokiyometrisi

2.3 BOHMIT SENTEZİNDE YAYGIN OLARAK KULLANILAN YÖNTEMLER

Literatürde bohmit, γ -AlOOH genellikle alümina elde etmek amacıyla başlangıç maddesi olarak sentezlenmektedir. Tablo 2.1’de başlangıç çözeltilerinden kimyasal toz üretim teknikleri sıralanmıştır. Bohmit, çoğunlukla hidrotermal yöntemle çöktürülerek veya sol-jel prosesi uygulanarak sentezlenmektedir. Bunun yanında bohmit sentezinde denenmiş farklı metotlar da bulunmaktadır. Hakuta ve diğ. (1999) hidrotermal yöntemle alternatif olarak reaktöre alüminyum tuzu çözeltisi süperkritik su beslemesi yaparak 350-400°C sıcaklıklarda bohmit sentezlemiştir. Ayrıca literatürde bohmit sentezi iki ters emülsiyon tekniği kullanılarak da gerçekleştirilmiştir (Naskar ve Chatterjee, 2005). Bu çalışmada kullanılan metot, yüksek dielektrik sabitine sahip metal tuzunun sulu çözeltisinin (su fazı), düşük dielektrik sabitine sahip bir organik çözücü (yağ fazı) içinde emülsifiye edilerek (w/o tipinde emülsiyon) bir yüzey aktif madde varlığında karıştırılmasına dayanan bir yöntemdir. Müller ve diğ. (2005) ise yaptıkları çalışmada mikrodalga yardımıyla poliol metodu kullanarak bohmit sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada poliol prosesi gereğince polihidroksi alkol olarak kullanılan dietilen glikol (DEG) ve su karışımı içinde başlangıç maddesi alüminyum isopropoksitin mikrodalga enerjisi uygulanarak jelleşmesi sağlanmıştır.

Bu yöntemler arasında yüksek kristaliniteye bohmit sentezi için en başarılı metot hidrotermal yöntemdir.

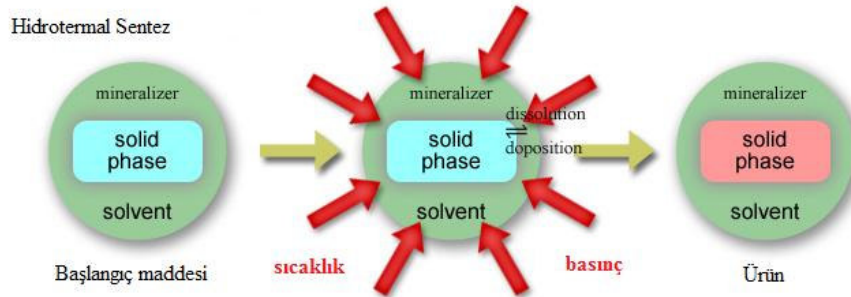
Tablo 2.1: Sıvı Fazdan İnce Tozların Hazırlanma Metotları

Reaksiyon	Metot
Çökeltme reaksiyonu	İyonik reaksiyon metodu
	Hidroliz metodu
Alkoksit reaksiyonu	Sol-jel metodu
Hidrotermal reaksiyon	Otoklav metodu
Çözücü buharlaştırma	Sprey metot
	Dondurma metodu

2.3.1 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal sentez, yüksek buhar basınçlarında, yüksek sıcaklıktaki sulu çözeltilerinden maddelerin kristallendirilmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Şekil 2.16'da bu şekilde kristal sentezine ait bir diyagram verilmiştir. Diğer bir tanımla hidrotermal sentez, yüksek basınç altında sıcak su içindeki mineralin çözünürlüğüne bağlı olarak kristal sentezleme metodudur. Hidrotermal yöntemde kristalizasyonda kullanılan araçlar paslanmaz çelik otoklavlardır.

Hidrotermal yöntem, yüksek kalitede nano materyallerin sentezi için ilgi çekici bir yöntemdir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan tozlar yüksek kristaliniteye, iyi dispersiyona sahiptirler ve makroskopik ölçüde yığılma göstermezler. Hidrotermal şartlarda sentez, diğer kimyasal sentez tekniklerine göre önemli avantajlara sahiptir. Öncelikle, sentez koşullarını çeşitlendirerek partikül boyutunu ve morfolojisini kontrol etmek kolaydır. Çoğu malzemenin istenen kristalin fazda sentezlenmesi için elverişli bir yöntemdir (Butler ve diğ., 2002).

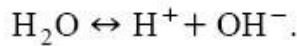
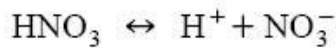
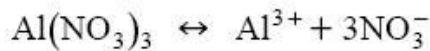
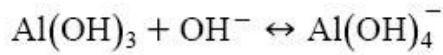
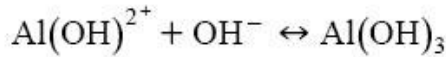
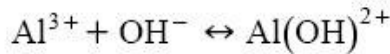
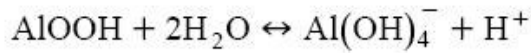
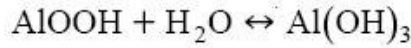
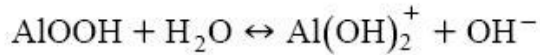
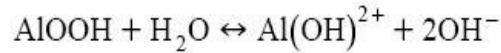
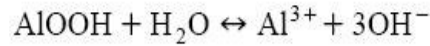


Şekil 2.16: Hidrotermal Yöntemin Şematik Gösterimi

Şekil 2.17'de Hakuta ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada açıklanan nitrat tuzunun sulu çözeltisinden elde edilen bohmit sentezi sistemi içinde kimyasal dengede bulunan reaksiyonlar verilmiştir. Hidrotermal yöntemle bohmit sentezinde elde edilen bohmit kristalinin özellikleri hidrotermal sentez sırasındaki pH, sıcaklık, yaşlandırma süresi parametrelerine bağlıdır. Butler ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada farklı başlangıç pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerden elde edilen bohmit kristallerinin farklı morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Mishra ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada ise hidrotermal yöntemle bohmit sentezinde farklı başlangıç tuzlarının etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda diğer başlangıç tuzlarından elde edilenlere göre sülfat tuzundan daha yüksek yüzey alanına sahip bohmit elde edilmiştir. Music ve diğ. (1998)'nin çalışmasında bohmitin hidrotermal sentezinde 160°C sıcaklıkta farklı yaşlandırma sürelerinin etkisi incelenmiştir. Yaşlandırma süresi elde edilen ürünün faz dağılımını etkilemiştir. Yaşlandırma süresinin 25 dakika uygulanmasıyla ana faz bayerit olmuştur, fakat süre 2 saate çıkarıldığında bohmit fazı XRD analizinde farkedilir pikler vermiştir, yaşlandırma 10 saat uygulandığında ise bohmit tek faz olarak elde edilmiştir.

Literatürde benzeri çalışmalardan edinilen bilgilerle yüksek kristalinite, tek faz olarak bohmit sentezi amacıyla bu tez çalışmasında kullanılan yöntem hidrotermal sentez metodudur.



Şekil 2.17: Bohmit Sentezinde Kimyasal Denge Reaksiyonları

2.3.2 Sol-jel Prosesi

Genellikle sol-jel metodunda metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler kullanılır. Çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak üzere çok az bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır. Sıvı fazda süspansiyon halinde bulunan katı parçacıkların (sol) su ya da alkol çıkışı sonucu farklı bir faz (jel) oluşturmaları esasına dayanan yöntemdir.

Sol-jel Yönteminin Basamakları:

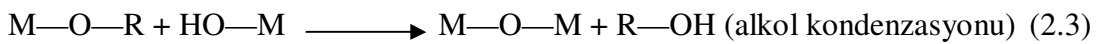
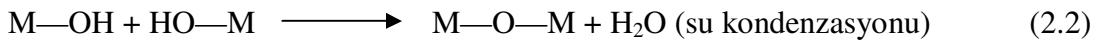
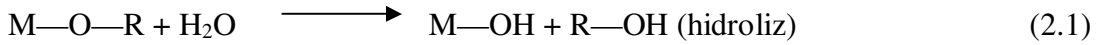
Alkoksit hidrolizi

Polimerizasyon

Jel eldesi

Kalsinasyon/Sinterleme

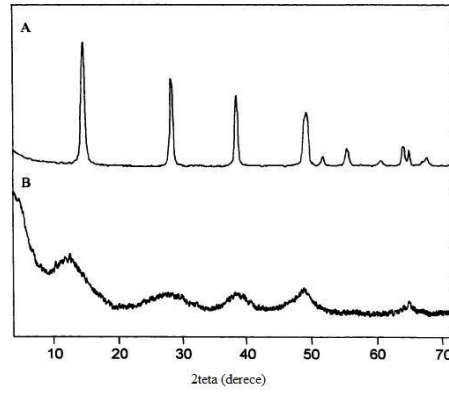
Bu yöntemde metal organik başlangıç maddesi, su ilavesi ile kontrollü pH ve sıcaklık altında hidrolizlenir. Hidroliz ve polimerizasyon başladığında, yaklaşık 10 nm çapında kolloidal parçacıklar oluşmaya başlar ve bu parçacıklar metal oksit jeli oluşuncaya kadar büyümeye devam eder. Çözücünün sıcaklık etkisiyle havaya açık ortamda uzaklaştırılması ile kserojel, otoklavda süperkritik koşullarda uzaklaştırılması ile aerojel halinde elde edilir. Sol-jel prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



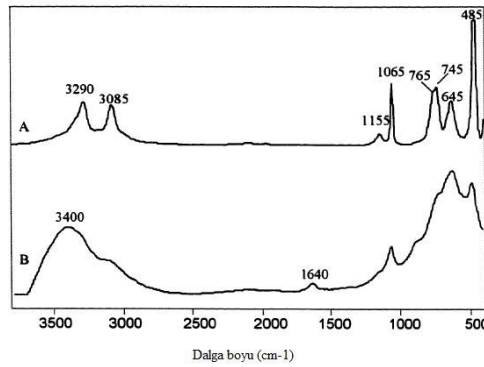
Bu yöntemin tercih edilmesinin en büyük nedeni homojen bir gözenek dağılımı elde edilebilmesidir. Homojen gözenek dağılımına sahip yapıların düşük sıcaklıklarda kolayca sentezlenebilmesi bu prosesin bilinen avantajlarından biridir (Gürkaynak, 2007).

2.4 BOHMİT YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

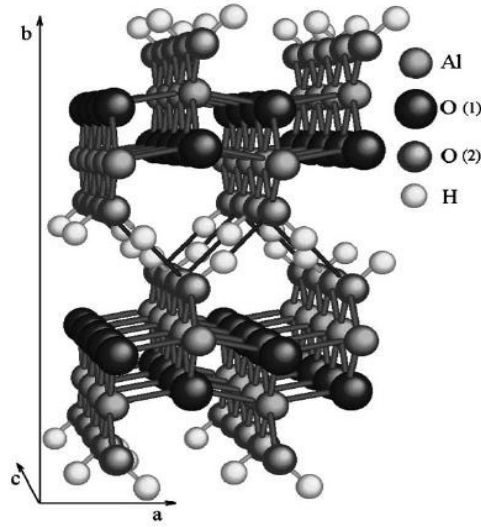
γ -AlOOH, mineral biliminde bohmite adıyla geçer. Literatürde kristallenme derecesine göre iki sınıf bohmite varlığından bahsedilmektedir. Düşük sıcaklıklarda sentezlenen bohmite daha çok su içerir ve yüksek sıcaklıklarda sentezlenenlere göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Literatürde ‘Zayıf kristalin bohmite’ veya ‘jelatin bohmite’ olarak isimlendirilen bu malzeme, iyi kristallenmiş bohmitten ayırmak için ilk kez Calvet (1953) tarafından ‘pseudobohmite’ olarak nitelendirilmiştir (Wang, 2001). Farklı kristallenme derecesine sahip bohmite örneklerini ayırt etmek için çok çeşitli teknikler kullanılmıştır. Şekil 2.18’de bohmite ve pseudobohmite ait XRD diyagramları arasındaki fark görülmektedir. Şekil 2.19’da ise bohmite ve pseudobohmite ait IR spektrumları arasındaki fark görülmektedir.



Şekil 2.18: Bohmite (A) ve Pseudobohmite (B) Ait XRD Diyagramları (Tettenhorst ve Hofmann, 1980)



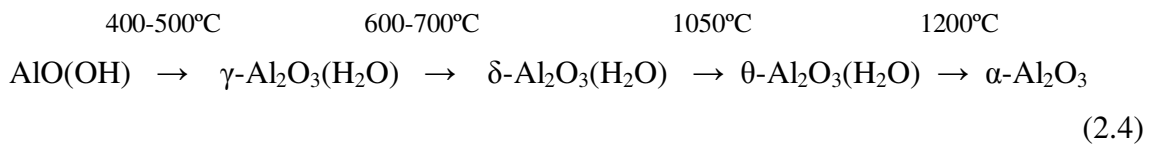
Şekil 2.19: Bohmite (A) ve Pseudobohmite (B) Ait FTIR Spektrumları (Tettenhorst ve Hofmann, 1980)



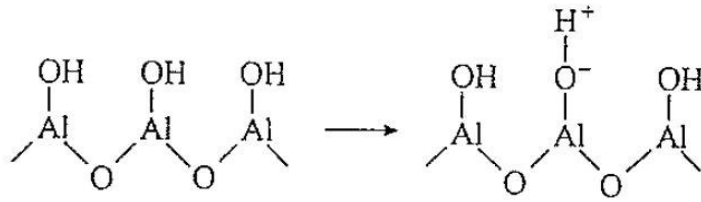
Şekil 2.20: Kristalin Bohmitin İdeal Yapısı (Kappenstein ve diğ., 2002)

Şekil 2.20’de verilen ideal bohmit yapısı, ortorombik kafes örgüsüne sahiptir ve b ekseninde büyümüşür ($a=3,700 \text{ Å}$, $b=12,277 \text{ Å}$, $c=2,868 \text{ Å}$). Alüminyum atomları eşittir ve dört tane okside komşu gelen iki tane hidroksil grubu ($\text{AlO}_4(\text{OH})_2$) ile deforme olmuş bir oktahedral geometri bulunmaktadır. $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ oktahedronları kenarlardan bir diğeriyle bağlanarak a ve c düzlemlerine paralel $\text{AlO}(\text{OH})$ polimerik katmanlarını oluşturur. Bu katmanlar b ekseninde boyunca yığılmıştır ve birbirlerine herbir oktahedronun OH grupları arasındaki hidrojen bağlarıyla tutulmuştur (Kappenstein ve diğ., 2002).

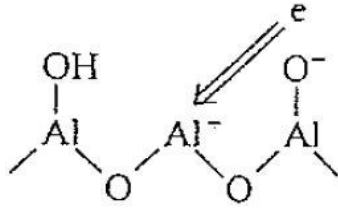
Bohmit, yüzey örtü maddelerinin, katalizörlerin, istenen gözenekliliğe ve mekanik dayanıma sahip alümina ve alümina türevi malzemelerin hazırlanmasında önemli bir rol oynamaktadır (Mishra ve diğ., 2000). Bohmitin farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu alümina fazlarına geçişi gerçekleşir. Aşağıdaki (2.4) denkleminde faz geçişleri ve bu faz geçişlerine ait yaklaşık sıcaklık değerleri verilmiştir (Gusarov ve diğ., 2005).



Alümina ve başlangıç maddesi olan bohmitin epoksidasyon reaksiyonlarında katalitik aktivite göstermesi yüzey asiditesi ile ilişkilendirilmiştir. Bohmitin bir özelliği de asidik katı katalizör görevini yerine getirmesidir. Bohmit yüzeyi hem Bronsted asit merkezleri hem Lewis asit merkezlerine sahiptir. Bronsted asit merkezleri yüzey protonlarını serbest bırakabilen yüzey siteleridir, Lewis asit merkezleri ise elektron çifti kabul eden yüzey siteleridir (Hagen, 1999). (2.5) denkleminde bohmit yüzeyindeki Bronsted asit sitelerini temsil eden Al—OH grupları gösterilmiştir. (2.6)'da ise Lewis asit sitelerini temsil eden yüzey grupları gösterilmiştir.

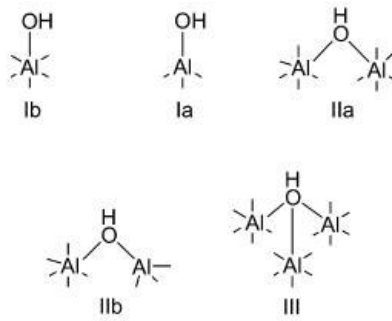


(2.5)



(2.6)

Knözinger ve Ratnasamy (1978) yüzeyde hidroksil gruplarının farklı konfigürasyonlarda bulunduğu bir model önermiştir. Rinaldi ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada epoksidasyondan sorumlu sitelerin Ia tipindeki siteler olduğunu açıklamıştır. Ib tipindeki sitelerin epoksidasyon reaksiyonunda kullandıkları etilasetat ile deaktive olduğunu, diğer OH grubu konfigürasyonlarının ise epoksit halkasının oluşmasında sorumlu olmadığını açıklamıştır.



Şekil 2.21: Yüzeyde Hidroksil Gruplarının Farklı Konfigürasyonları

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEME

Katalizör hazırlamada kullanılan kimyasal malzemeler:

Alüminyum nitrat nonahidrat, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck, >95%
Alüminyum asetat basic powder, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Baker&Adamson, >98,9%
Amonyak çözeltisi 25% extra pure	Merck

Epoksidasyon reaksiyonunda kullanılan kimyasal malzemeler:

Stiren, C_8H_8	Merck, $\geq 99\%$ (GC)
Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck, $\geq 99,2\%$
Dekan, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Riedel-de Haen, 95% (GC)
%30 Hidrojen peroksit sulu çözeltisi, H_2O_2	Merck
Üre, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Aksın Kimya

GC kalibrasyonunda kullanılan kimyasal malzemeler:

Epoksistiren, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	Merck, $\geq 98\%$
Benzaldehit, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	Merck, $\geq 99\%$

3.2 YÖNTEM

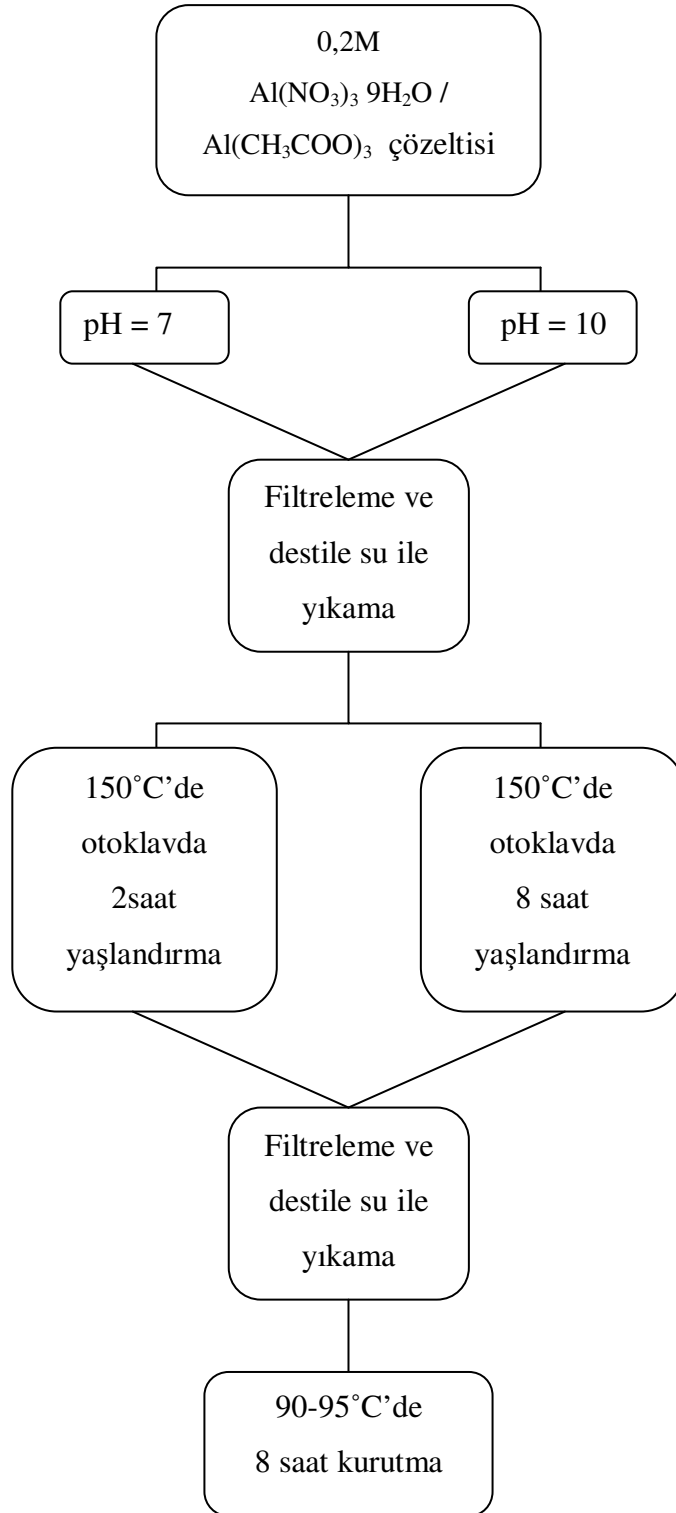
3.2.1 Hidrotermal Yöntem ile Katalizörlerin Hazırlanması

Tablo 3.1: Hazırlanan Katalizörlerin Üretim Parametreleri

Hazırlanan Katalizörler	Başlangıç tuzu	Başlangıç pH'sı	Yaşlandırma süresi (saat)	Uygulanan sıcaklık (°C)
1-7-2	Alüminyum nitrat nonahidrat	7	2	150
1-7-8	Alüminyum nitrat nonahidrat	7	8	150
1-10-2	Alüminyum nitrat nonahidrat	10	2	150
1-10-8	Alüminyum nitrat nonahidrat	10	8	150
2-7-2	Alüminyum asetat	7	2	150
2-7-8	Alüminyum asetat	7	8	150
2-10-2	Alüminyum asetat	10	2	150
2-10-8	Alüminyum asetat	10	8	150

Hidrotermal çöktürme metodu dahilinde, farklı Al başlangıç tuzlarının ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 0,2M sulu çözeltileri hazırlanmıştır. 5 M amonyak çözeltisi şiddetli karıştırma altında damla damla ilave edilerek pH değeri 7 ve 10 olarak ayarlanmıştır. Çözeltiler, Al metaline eşlik eden anyonların giderilmesi amacıyla filtre edilip birkaç kez destile su ile yıkanmıştır. Elde edilen çökeltiler Al^{3+} konsantrasyonunu değiştirmeyecek miktarda su içine alınarak 150°C 'de teflon contalı otoklav içerisinde 2 ve 8 saat boyunca hidrotermal dönüşüme maruz bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen çökelti filtre edilmiş ve destile su ile birçok defa yıkanmıştır. $90-95^\circ\text{C}$ 'de 8 saat kurutma uygulanmıştır. Şekil 3.1'de bu işlemler sırasıyla şematik olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.1'de hazırlanan katalizörlerin listesi, kodları ve hazırlama koşullarıyla birlikte verilmiştir. Katalizörlere verilen kodlardaki birinci rakam başlangıç tuzunu ifade etmektedir, ikinci rakam çalışılan pH değerini ve üçüncü rakam otoklav içerisindeki yaşlandırma süresini göstermektedir.



Şekil 3.1: Katalizörlerin üretilmesinde uygulanan işlemlere ait akış şeması

3.2.2 X-Işını Kırınımı ile Katalizörlerin Yapı Tayinleri

X-Işını kırınımı analizleri, katı numunelerdeki atomik ve moleküler düzenleri anlamamızı sağlar. Katı numunedeki mevcut kristal yapıya zarar vermeyen ve bu kristal fazların belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bilinmeyen numuneden elde edilen kırınım diyagramı ile daha önceden belirlenmiş kırınım diyagramının sistematik olarak karşılaştırılmasıyla numune karakterize edilir.

Kısaca kırınım olgusundan ve X-ışınları kullanılarak kristal yapıların ve atomik düzlemler arası uzaklıkların nasıl belirlendiğinden bahsedilecektir. Bir dalga düzenli olarak dizilmiş engellerle karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir, bu engeller ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalgaboyunun büyüklüğü ile karşılaştırılabilir boşluklara (d-spacing) sahiptir. Ayrıca kırınım, engeller tarafından dağıtılmış iki veya daha fazla dalga arasında spesifik faz ilişkilerinin saptanmasının sonucudur. X-Işınları, yüksek enerjiye ve katıların sahip olduğu atomik boşluklarına denk gelecek kadar kısa dalgaboyuna sahip elektromanyetik radyasyon türüdür. Bir X-ışını katı malzemeye çarptığı zaman yoluna çıkan atom veya iyonların ilgili elektronları tarafından her yöne dağıtılır. Gelen ve yansıyan ışın belirli bir θ açısına sahiptir. Bragg Yasası'na göre ($n\lambda = 2d\sin\theta$) X-ışınının dalga boyu ve atomik boşluklar, yansıyan ışının açısı ile basit bir ilişki içindedir.

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibinde gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg Yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi, pik genişliklerinden de kristalit boyutu hesaplanabilir.

Hazırlanan katalizörlerin XRD analizi Cu/K α radyasyonu üreten Rigaku Ultima+ markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. XRD analizi yapılacak katalizörler kurutulduktan sonra iyice öğütülmüştür ve yüzeyi düzgün olacak şekilde cam örnek tutucusuna yerleştirilmiştir. Tarama hızı (2°/dak), 2 θ açısının başlangıç ve bitiş değerleri (10°-80°) gibi analiz şartları cihaza yüklendikten sonra ölçüm başlatılmıştır.

3.2.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Ölçümleri

IR Bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge 4000-450cm⁻¹ dalga boyu arasındadır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR spektrumu kullanımı bağların ispatı için önem taşır. Bilinmeyen maddenin IR spektrumunu değerlendirirken abropsiyon bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına veya yokluğuna karar vermek gerekir.

IR Spektrometresi ışın kaynağı, monokromatör, dedektör olmak üzere başlıca üç kısımdan oluşur. Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı referanstan geçer. Monokromatörden geçen ışın dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer ve elektrik sinyaline çevrilir. Genelde katı numunelerin ölçümünde referans madde olarak IR bölgesi ışınlarını abroplamayan KBr kullanılır.

IR Bölgesi ışınlarının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma yapmaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. IR spektrumunda görülen absorpsiyon banları bu titreşme hareketlerinin parmak izi niteliğindedir.

Analizler Thermo Nicolet 380 markalı IR spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Üretilen katalizörlerin analizinde ağırlıkça %2'lik kısmı toz katalizör örneği, %98'lik kısmı KBr olacak şekilde karıştırılıp öğütülmüştür. Bu karışım 10 ton'luk basınç ile preslenerek tabletler hazırlanmıştır. Cihazın analiz şartları tarama noktası değeri 32, çözünürlük değeri 4 cm⁻¹ olarak ayarlandıktan sonra ölçümler alınmıştır ve katalizör örneklerinin IR spektrumları elde edilmiştir.

3.2.4 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetri, kontrollü bir atmosferde sıcaklık değişimlerine maruz bırakılan numunelerdeki ağırlık değişimlerini ölçer. Üretilen katalizörlerdeki ağırlık kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlemlenmiştir. Termogravimetri ile korozyon, piriloz, adsorbsiyon/desorpsiyon, çözücü kaybı, oksidasyon/redüksiyon, hidrasyon/dehidrasyon, dekompozisyon gibi özellikler ölçülebilir.

Analizler Shimadzu marka TG-50A termogravimetri cihazı ile yapılmıştır. Üretilen katalizörlerin TG analizi 50 mL/dak akış hızıyla hava atmosferinde, 10°C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 BET Yüzey Alanı Analizi

Katalizör yüzey alanlarının ölçülmesi için kullanılan standart yöntem, katının yüzeyi üzerine bir gazın fiziksel olarak adsorplanması esasına dayanır. Genellikle 1 atm altındaki basınçlar altında, normal kaynama noktasında (-195.8°C) dengede adsorplanan nitrojen miktarı ölçülür. Bu metot Brunauer-Emmett-Teller tarafından geliştirilmiştir. Gözlemlenen hacimler standart sıcaklık ve basınçta (0°C ve 1 atm) cm³ cinsine dönüştürülür ve mm basınç değerlerine karşılık adsorplanan gaz hacmi grafiği elde edilir. Brunauer ve Emmett bu çalışmayı silika üzerinde gerçekleştirmiş ve çeşitli gazların silika üzerinde adsorpsiyon izotermelerini elde etmiştir. Adsorpsiyon izoterminden yola çıkılarak katı katalizörün yüzey alanını hesaplamak için BET metodu, Langmuir izotermine ait denklemi çok tabakalı adsorpsiyona (multilayer adsorption) uyarlayarak genişletmiştir. Bu denklemin geliştirilmesi kısaca anlatılmıştır.

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (3.1)$$

(3.1) Denklemi Langmuir izotermine başka bir formda düzenlenmiş halidir. Bu denklemde p, gazın kısmi basıncı; K, adsorpsiyon denge sabiti; V, katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmi değerlerini göstermektedir. V_m değeri katı yüzey üzerinde bütün aktif sitelerin kaplandığı düşünüldüğünde gerçekleşen adsorplanmış hacmi yani gazın bir tek moleküler tabakaya (monomolecular layer) tamamen adsorplanmasıyla oluşan

hacmi vermektedir. Brunauer, Emmett ve Teller bu denklemi çok tabakalı adsorpsiyon için uyarlamış ve sonuçta (3.2) denklemine ulaşmışlardır.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{CV_m p_0} \quad (3.2)$$

(3.2) Denkleminde p_0 , doyumluk basıncını göstermektedir ve C , belli bir sıcaklık ve gaz-solid sistemi için sabit bir sayıdır. (3.2) denklemine göre $p/V(p_0 - p)$ ve p/p_0 arasında çizilen grafik lineer bir doğru olacaktır. x Koordinatı p/p_0 , y koordinatı $p/V(p_0 - p)$ olan bu doğrunun y eksenini kesim noktası ve eğimi ile V_m 'nin elde edilebileceği iki denklem ortaya çıkmaktadır. Doğrunun y eksenini kesim noktasını veren denklem (3.3) denklemiyle ve doğrunun eğimini veren denklem (3.4) denklemiyle gösterilmiştir.

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad (p/p_0 = 0 \text{ iken}) \quad (3.3)$$

$$s = \frac{C-1}{V_m C} \quad (3.4)$$

(3.3) ve (3.4) denklemlerinin V_m , yani bir tek moleküler tabakaya adsorplanan gaz hacmi değeri için ortak çözülmesiyle (3.5) denklemi ortaya çıkmaktadır.

$$V_m = \frac{1}{I + s} \quad (3.5)$$

V_m değeri, katı yüzey üzerine adsorplanan molekül sayısına kolayca dönüştürülebilir. Katı malzemenin yüzey alanını belirlemek için adsorplanan bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan için bir değer seçilmesi gereklidir. Adsorplanan bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan (3.6) denkleminde α ile gösterilmiştir. Yüzeyde adsorplanan toplam molekül sayısı ile bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan çarpıldığında katının toplam yüzey alanı elde edilmiş olur.

$$S_g = \left(\frac{V_m N_0}{V} \right) \alpha \quad (3.6)$$

(3.6) Denkleminde N_0 , Avogadro sayısını, $6,02 \times 10^{23}$ molekül/mol ve V , V_m 'nin ölçüldüğü şartlarda gazın mol başına hacmini göstermektedir. V_m 'nin standart temperatur ve basınçta kaydedilmesiyle $V = 22,4 \text{ cm}^3/\text{g mol}$ alınmaktadır. (3.6) denklemde parantez içinde gösterilen ifade adsorplanan molekül sayısını vermektedir. S_g değeri katının gramı başına yüzey alanıdır, ve Sorptometre cihazında katı malzemenin yüzey alanı bu analiz teorisine dayanarak elde edilmektedir.

Emmet ve Brunauer, moleküller iki boyutlu ise α değerinin yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı olduğunu önermişlerdir. Adsorplanan molekülün küresel olduğu düşünülürse bu değer daha büyük olacaktır ve yüzey üzerindeki izdüşüm alanı dairesel olacaktır. (3.7) Denklemi önerilen α değerini ifade etmektedir.

$$\alpha = 1,09 \left(\frac{M}{N_0 \rho} \right)^{2/3} \quad (3.7)$$

Bu denklemde M , adsorplanan moleküllerin molekül ağırlığı ve ρ , adsorplanan moleküllerin yoğunluğunu göstermektedir. Parantez içinde gösterilen ifade adsorplanan bir molekülün hacmini göstermektedir. Yoğunluk olarak, adsorpsiyon deneyinin temperaturünde saf likitin yoğunluğu alınır. Örnek olarak N_2 için $-195,8^\circ\text{C}$ 'de $\rho = 0,808 \text{ g/cm}^3$ alınır ve bir molekülün kapladığı alan olarak (3.7) denkleminde $16,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ değeri bulunur. Bu sonuç (3.6) denklemine yerine konduğunda adsorban katı malzemenin gram başına yüzey alanı (3.8) denklemiyle elde edilir.

$$S_g = 4,35 \times 10^4 V_m \quad \text{cm}^2/\text{g} \quad (3.8)$$

Hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanı analizi Costech Instruments Sorptometer 1042 markalı cihazda gerçekleştirilmiştir.

3.2.6 Reaksiyon Şartları ve Reaksiyon Ürünlerinin Analizi

3.2.6.1 Reaksiyon Şartları

Sıvı faz stiren epoksidasyonu reaksiyonu denemelerinde 50 ml hacimli iki boyunlu cam reaktör kullanılmıştır. Reaktör, sepetli ısıtıcı içine yerleştirilerek reaksiyon 80°C sıcaklıkta, 5 saat süreyle, geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Reaktörün boyunlarından birine termometre yerleştirilerek doğrudan reaksiyon karışımının sıcaklığı ölçülmüştür ve saatte bir numune alma işlemi buradan gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta reaktöre çözücü ortam olarak 9 ml etanol, reaktan olarak 2,3 ml (20 mmol) stiren, internal standart olarak 0,28 ml dekan ve 0,2 g katalizör yüklenmiştir. Reaksiyon karışımının sıcaklığı 80°C sıcaklığa eriştiğinde ortama oksidant olarak 4,08 ml (40 mmol) %30 ağırlıkça hidrojen peroksit sulu çözeltisi damla damla ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Farklandırılmış oksidant olarak hidrojen peroksit çözeltisine üre ilave edilmesiyle yapılan reaksiyonlarda bütün katalizörler denenmiştir. 4,08 ml %30 ağırlıkça hidrojen peroksit çözeltisi içinde 2,4 g üre çözülerek reaksiyona ilave edilmiştir.

3.2.6.2 Reaksiyon Ürünlerinin Gaz Kromatografisi (GC) ile Analizi

Kromatografi, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu, yüzeyi geniş, katı destek üzerinde hareketsiz duran faz ile bu faz üzerinde hareket eden faz arasında, ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanılarak yapılır. Gaz kromatografisinde hareket eden faz yani taşıyıcı gazdır. Ayrılması istenen karışım sabit fazla doldurulmuş bir kolondan geçirilerek ayırma gerçekleştirilir. Ayrılan bileşenler kolonun diğer ucundan farklı zamanlarda çıkar ve uygun dedektör ile tespit edilip miktarlarıyla orantılı olarak kaydedilirler.

Gaz kromatografisinde, kolon, yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz haline geçirildiğinden, kaynama noktası 500°C'ye kadar olan bileşikler ayrılabilir; çünkü ancak bu sıcaklığa dayanabilecek sabit fazlar geliştirilebilmiştir. Bu nedenle gaz kromatografisi ile molekül ağırlığı yaklaşık 500'e kadar olan maddeler ayrılabilir.

Gaz kromatografisi işlemi basitçe aşağıda anlatıldığı gibidir: Kolon girişinde bulunan enjeksiyon kısmında, ayrılacak karışım, bir enjektör yardımıyla kolonun ön kısmına verilir. Burası ısıtılmış durumdadır, karışım burada hemen buharlaşır ve tüpten gelen taşıyıcı faza ve taşıyıcı fazdan sabit faza farklı hızlarda göç ederek devamlı taşınırlar ve böylece birbirlerinden ayrılarak farklı zamanlarda kolondan çıkarlar.

Aşağıda gaz kromatografisi sistemini oluşturan elemanlar sıralanmıştır.

Taşıyıcı gaz

Akış kontrol sistemi

Enjeksiyon bloku

Kolon fırını

Kolon

Dedektör

Taşıyıcı gaz: Görevi, örneğin kolon boyunca sürüklenmesini sağlamaktır. En fazla kullanılan taşıyıcı gazlar hidrojen, helyum ve azottur. Taşıyıcı gazın en önemli özelliği saflığıdır. Saf olmayan gazlar hassasiyeti azaltır, miktar tayininin doğruluğunu azaltır. Çalışılan numunenin tipine ve kolonun tipine göre bağlı olarak optimum gaz akış hızı seçilmelidir.

Akış kontrol sistemi: Taşıyıcı gazın, saptanan akış hızında, sabit bir değerde olmasını sağlar.

Enjeksiyon bloku: Numuneyi buharlaştırıp sisteme gönderir. Enjektör sıcaklığı örneği buharlaştıracak, fakat örneğin bozulmayacağı bir sıcaklıkta olmalıdır. Genellikle bu enjektör sıcaklığı örneğin kaynama noktasının 20-50°C üzerinde ayarlanır. Kapiler kolonlarda en çok kullanılan enjeksiyon tekniği split enjeksiyon tekniğidir. Enjekte edilen örnek buharlaşır, buharlaşan örneğin sadece bir kısmı kolona transfer olur, geriye kalan kısmı atılır. Atılan örnek miktarının kolona giden örnek miktarına oranı split oranı olarak adlandırılır.

Kolon fırını: Analizler sabit veya değişken kolon sıcaklıklarında yapılır. Analiz süresince kolon sıcaklığı sabit kalıyorsa buna izotermal ayırım, değişiyorsa sıcaklık programlı ayırım denir. Sıcaklık programlı ayırım, tek bir analizle, geniş kaynama noktası aralığına sahip maddeleri ayırmaya yarar. Kolon sıcaklığı içinde bulunduğu fırının sıcaklığı ile kontrol edilir. Maddelerin alıkonma zamanları sıcaklığa oldukça bağımlı olduğundan fırın sıcaklığının stabilitesi ve uygun sıcaklık programının kullanımı çok önemlidir.

Kolon: Ayırımın gerçekleştiği yerdir. Dolgulu ve kapiler kolonlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kapiler kolonların etkinlikleri daha yüksektir, daha fazla tercih edilirler. Kapiler kolonların iç duvarı sabit faz sıvısı ile ince bir film tabakası halinde kaplanmıştır. Değişik tip örnekleri analiz etmek için değişik, spesifik kolonlara ihtiyaç duyulur. Kolon seçiminde sabit fazın polaritesi, iç çap, film kalınlığı ve kolon uzunluğu gibi parametreler etkindir. Apolar bir sabit faz, polar olanlara kıyasla apolar bileşikler daha güçlü tutacaktır. İç çap seçimi yapılırken örnek konsantrasyonu düşünülmelidir, örnek konsantrasyonu kolon kapasitesini aşarsa bozuk pik şekilleri ile karşılaşılabilir. Film kalınlığı alıkonma zamanı üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Kalın filmler bileşiklerin sabit fazda geçirdikleri zamanı arttırırlar, ince filmlerde ise bileşiklerin sabit fazda geçirdikleri zaman kısadır. Buna dayanarak çok uçucu bileşikler ayırmak için kalın filme sahip kolonlarda analiz yapılmalıdır. Sıcaklık programlı analizlerde alıkonma zamanı kolon uzunluğundan çok sıcaklığa bağlıdır, kolon uzunluğunun yüksek olması resolüsyonun (piklerin temiz olarak ayrılması) yüksek olması demektir. İzotermal ayırmalarda ise kolon uzunluğu iki katına çıkarsa analiz süresi de iki katına çıkar fakat resolüsyondaki artış yaklaşık %40 olur.

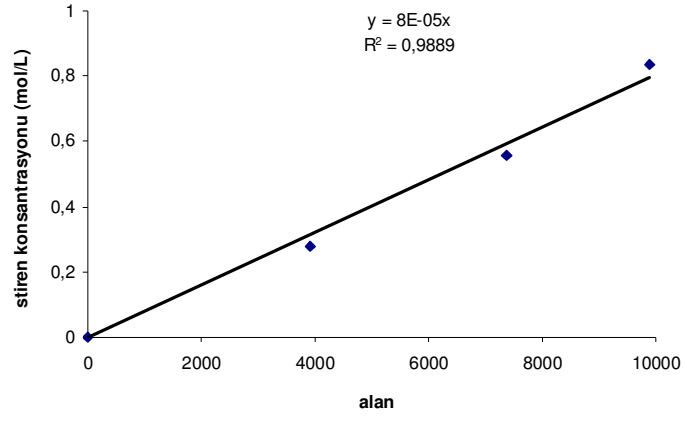
Dedektör: Analiz edilecek numunelerin konsantrasyonuna bağlı olarak akım veya gerilim üreten sistemdir. Gaz kromatografisinde en çok kullanılan dedektörlerden biri FID (Flame Ionization Dedector)'dir. FID'de kolon çıkışında organik maddeler hidrojen alevinde yakılarak iyonlaştırılır. Oluşan pozitif iyonlar polarize olan elektrotta akım değişimine neden olur. Oluşan akım elektronik devrelerle kuvvetlendirilerek birim zamanda alevden geçen karbon miktarı ile doğru orantılı olan elektriksel cevaba dönüştürülür. FID seçimli bir dedektördür, hemen hemen bir C-H bağı içeren bütün bileşiklere cevap verir.

Kükürt bileşikleri, su, amonyak ve azot oksitlere karşı ise hassas değildir. Dedektör sıcaklığı iki amaç için kontrol edilir: 1- Dedektör cevabı sıcaklığa karşı hassastır. Tekrarlanabilir pik alanları ve yükseklikleri için sıcaklık sabit olmalıdır. 2- Örnek bileşenlerinin kondense olmaması için dedektör yeteri kadar sıcak olmalıdır.

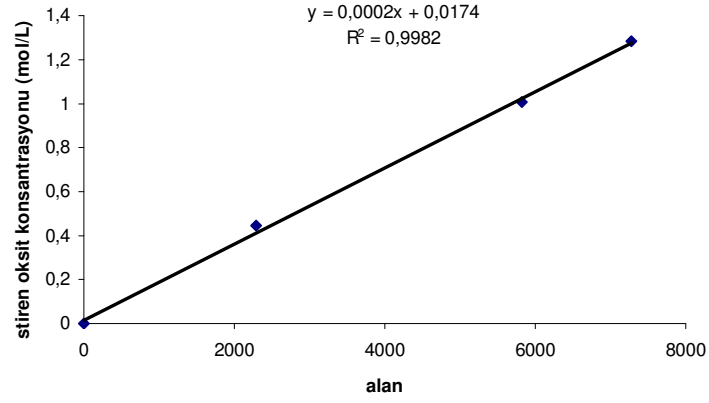
Stiren epoksidasyonu reaksiyon örnekleri Agilent Technologies 6890N gaz kromatografisi cihazında HP Innowax (Crosslinked Polyethyleneglycol) kolon ve FID dedektör kullanılarak analiz edilmiştir. Aşağıda örneklerin analizinde kullanılan gaz kromatografisi programı verilmiştir.

T _{enjeksiyon} :	180°C
T _{fırın} :	80°C → 5°C/dak ile 200°C
T _{dedektör} :	270°C
Split oranı:	100:1
Numune miktarı:	1 µL
H ₂ Akışı:	40 mL/dak
Kuru hava akışı:	400 mL/dak
Taşıyıcı gaz akışı (He):	20 mL/dak
Ayırma kolonu:	HP Innowax Polyethylene Glycol 1909IN-123 kapiler
Kullanılan yöntem:	İnternal standart, kalibrasyon eğrisi ile kantitatif analiz

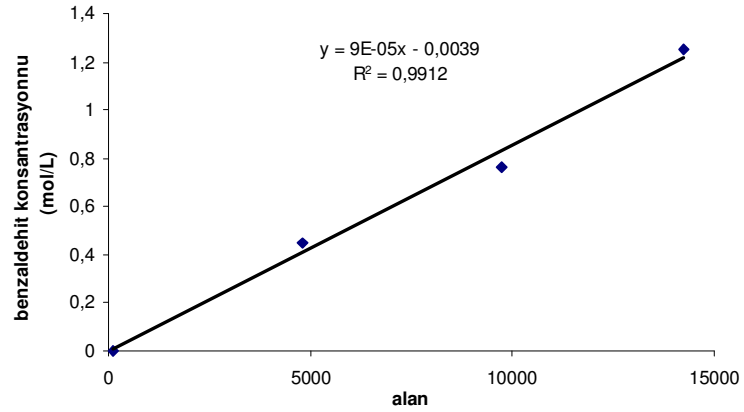
Stirenin azalan konsantrasyonları, stiren oksitin ve benaldehitin artan konsantrasyonlarında kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır ve gaz kromatografisi ile analiz edilerek hazırlanan konsantrasyonlara karşılık gelen alanlar saptanmıştır. Böylelikle kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de sırasıyla stiren, stiren oksit ve benaldehit için reaksiyon dönüşümü hesaplarında kullanılan kalibrasyon eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Stiren için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.3: Stiren oksit için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.4: Benzaldehit için kalibrasyon eğrisi

4.BULGULAR

4.1 X-IŞINI KIRINIMI ANALİZ SONUÇLARI

Hidrotermal yöntemle hazırlanan katalizörlerin kristal yapısı tayinleri ve katalizör içerisinde bulunan fazların tespit edilmesi X-Işını Kırınımı ile yapılmıştır. Ölçümler 2°/dak tarama hızı ile $2\theta = 10^\circ$ ’den 80° ’ye kadar olan aralıkta alınmıştır. Kristalit boyutları, kırınım deseninde görülen (020) düzlemine ait saçınım piki kullanılarak Debye-Scherrer denklemi (4.1) ile hesaplanmıştır.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (4.1)$$

$k = 0,8-1,39$ (0,9 kullanılarak hesap yapılmıştır.)

$\lambda =$ ışının dalga boyu, $\lambda_{Cu}=1,54056 \text{ \AA}$

$\theta =$ maksimum kırınımın pozisyonu

$\beta =$ radyan cinsinden maksimum yarı pik genişliği değeri (FWHM: full width at half maximum)

Hazırlanan katalizörlerin kristalit boyutları hesaplanırken (4.1) denkleminde maksimum yarı pik genişliği değeri (β) yerine; Peak-fit programında katalizörlerin kırınım diyagramlarının “Gauss + Lorentz Amplitude” uygulaması kullanılarak $r^2=0,998$ doğruluk değeriyle yeniden çizilen 020 pikinden hesaplanan FWHM değerleri radyan birimine dönüştürülüp kullanılmıştır. FWHM değeri kristalit boyutuyla ters orantılıdır. Yüksek FWHM değerleri için küçük kristalit boyutu, düşük FWHM değerleri için büyük kristalit boyutu ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla XRD diyagramında keskin pikler büyük kristalit boyutunu göstermektedir.

Tablo 4.1’de, pH ve reaksiyon süresi parametrelerinin sistematik olarak değiştirilmesiyle hazırlanan katalizörlerin (4.1) denklemi yardımıyla hesaplanan kristalit boyutları karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.1: 150°C’de Otoklavda Üretilen Bohmit Örneklerinin Kristalit Boyutları

Katalizör	Kristalit Boyutu D(020) (nm)	Katalizör	Kristalit Boyutu D(020) (nm)
1-7-2	4,38	2-7-2	3,70
1-7-8	5,68	2-7-8	5,37
1-10-2	3,65	2-10-2	2,70
1-10-8	5,90	2-10-8	4,30

Şekil 4.1’de alüminyum nitrat başlangıç tuzundan başlangıç pH’sı 7 olarak ayarlanan ve otoklavda 150°C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırmayla elde edilen katalizöre ait XRD diyagramı verilmiştir. Bu katalizöre ait kristalit boyutu 4,38 nm ve kristalinite değeri %84,70 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.2’de alüminyum nitrat başlangıç tuzundan başlangıç pH’sı 7 olarak ayarlanan ve otoklavda 150°C sıcaklıkta 8 saat yaşlandırmayla elde edilen katalizöre ait XRD diyagramı verilmiştir. Bu katalizöre ait kristalit boyutu 5,68 nm ve kristalinite değeri %83,47 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.3’de alüminyum nitrat başlangıç tuzundan başlangıç pH’sı 10 olarak ayarlanan ve otoklavda 150°C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırmayla elde edilen katalizöre ait XRD diyagramı verilmiştir. Bu katalizöre ait kristalit boyutu 3,65 nm ve kristalinite değeri %86,35 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.4’de alüminyum nitrat başlangıç tuzundan başlangıç pH’sı 10 olarak ayarlanan ve otoklavda 150°C sıcaklıkta 8 saat yaşlandırmayla elde edilen katalizöre ait XRD diyagramı verilmiştir. Bu katalizör 5,90 nm kristalit boyutu değeri ile hazırlanan katalizörler arasında en büyük kristalit boyutuna sahip olan katalizördür ve kristalinitesi %81,64 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.5’de alüminyum asetat başlangıç tuzundan başlangıç pH’sı 7 olarak ayarlanan ve otoklavda 150°C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırmayla elde edilen katalizöre ait XRD diyagramı verilmiştir. Bu katalizör aynı şartlarda nitrat tuzundan elde edilen katalizöre göre 3,70 nm değeri ile daha küçük kristalit boyutuna sahiptir. Bu katalizörün kristalinite değeri %80,57 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.6’da alüminyum asetat başlangıç tuzundan başlangıç pH’sı 7 olarak ayarlanan ve otoklavda 150°C sıcaklıkta 8 saat yaşlandırmayla elde edilen katalizöre ait XRD diyagramı verilmiştir. Bu katalizörün 5,37 nm olarak hesaplanan kristalit boyutu aynı şartlarda nitrat tuzundan hazırlanan katalizörün kristalit boyutu ile çok yakındır. Kristalinite değeri %82,75 olarak hesaplanmıştır.

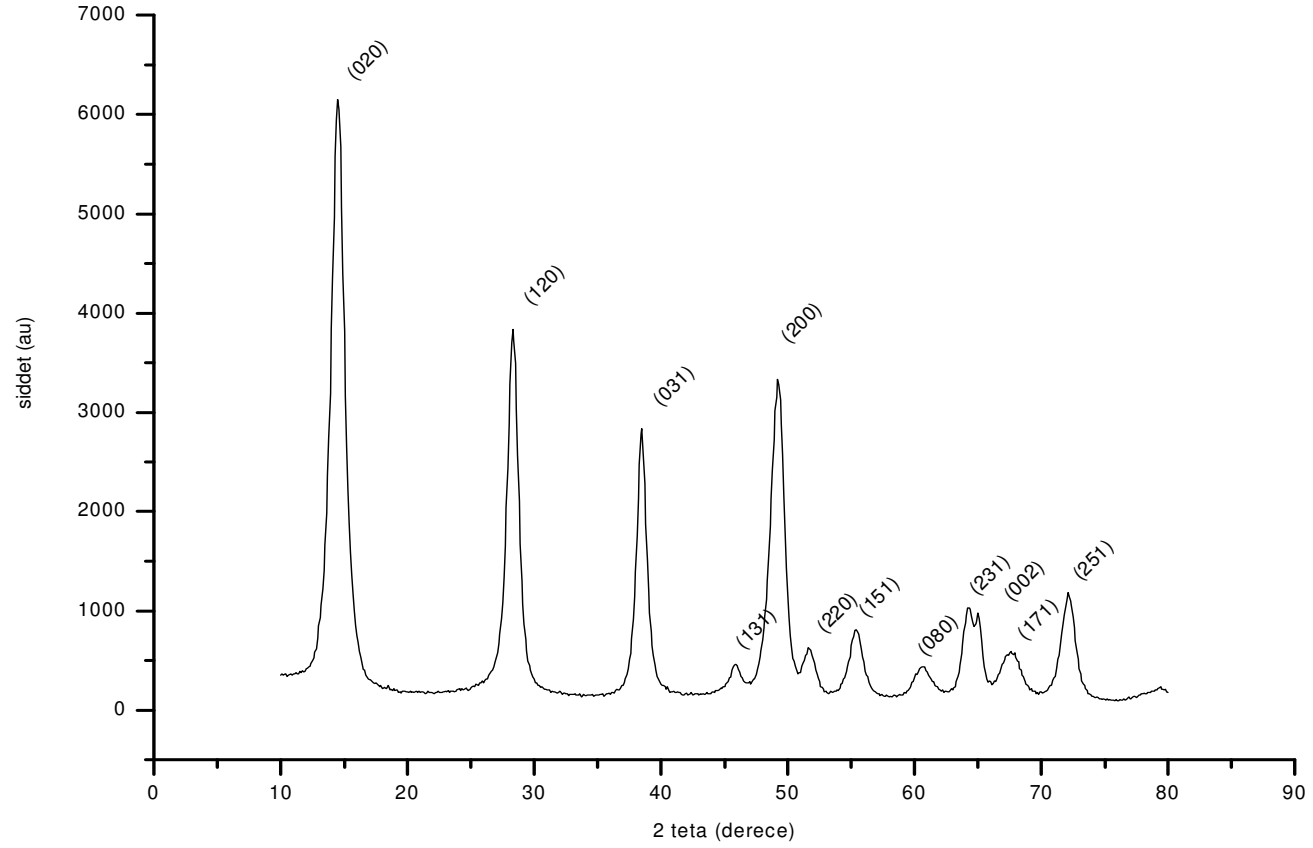
Şekil 4.7’de alüminyum asetat başlangıç tuzundan başlangıç pH’sı 10 olarak ayarlanan ve otoklavda 150°C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırmayla elde edilen katalizöre ait XRD diyagramı verilmiştir. Hazırlanan katalizörler arasında 2,7 nm kristalit boyutu değeri ile 2-10-2 katalizörü, en küçük kristalit boyutuna sahip olan katalizördür. Kristalinite değeri %86,70 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.8’de alüminyum asetat başlangıç tuzundan başlangıç pH’sı 10 olarak ayarlanan ve otoklavda 150°C sıcaklıkta 8 saat yaşlandırmayla elde edilen katalizöre ait XRD diyagramı verilmiştir. Bu katalizöre ait kristalit boyutu 4,30 nm ve kristalinite değeri %77,36 olarak hesaplanmıştır.

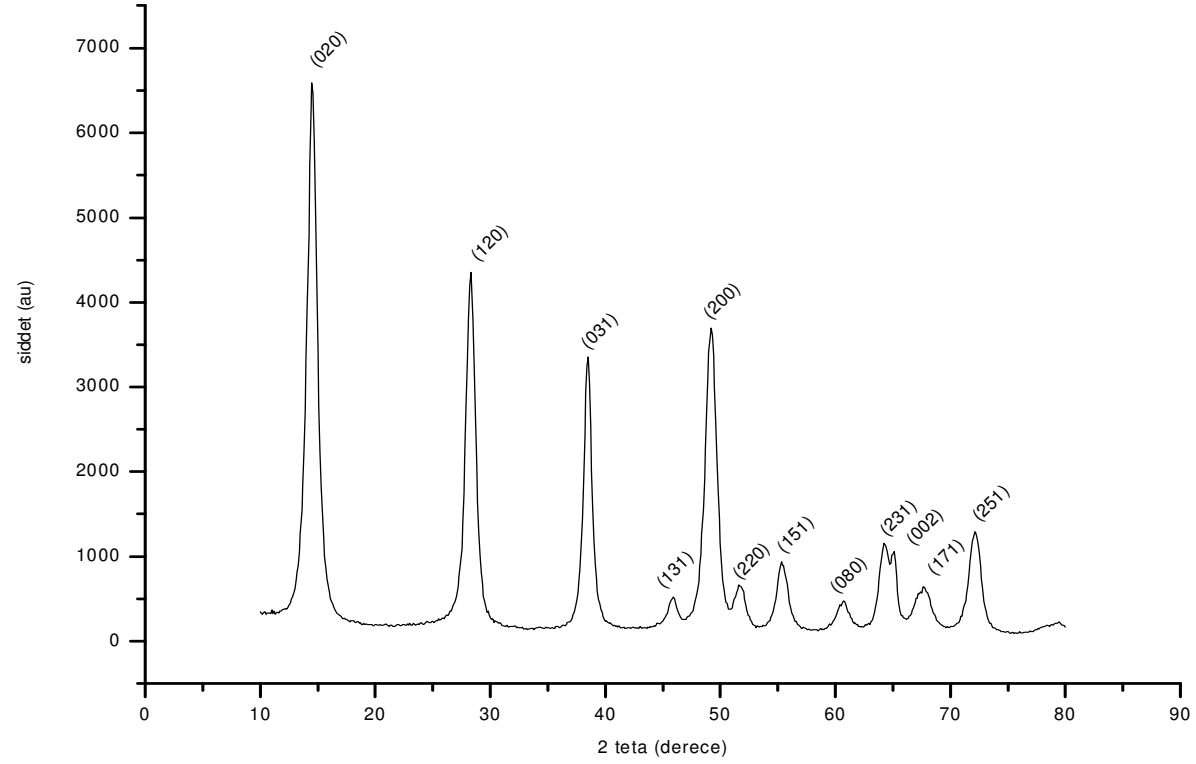
Hazırlanan bütün katalizörler XRD analizinde AlOOH fazına ait karakteristik pikleri göstermiştir. Farklı çalışma koşullarında hazırlanan bu katalizörler, JCPDS kart no: 21-1307 ile belirlenen AlOOH fazı ile uyum sağlamıştır. Diyagramlarda görülen AlOOH (JCPDS kart no: 21-1307) ortorombik kristal yapısına ait düzlemler ile bu düzlemlerden olan kırınımın 2θ değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: AlOOH Kristal Yapısına Ait (hkl) ve Karşılık Gelen 2θ Değerleri

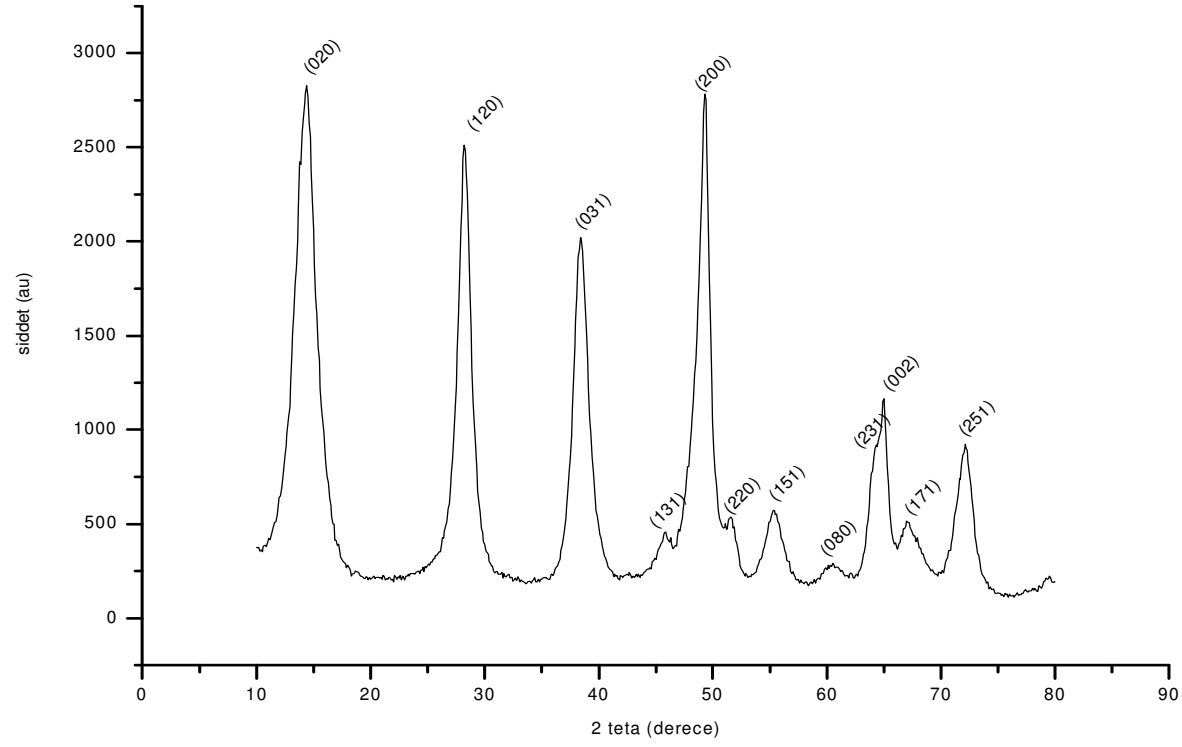
Düzlemlere ait (hkl) değerleri	2θ (derece)
(020)	14,40
(120)	28,20
(031)	38,40
(131)	45,70
(200)	49,20
(220)	51,60
(151)	55,20
(080)	60,50
(231)	64,02
(002)	64,10
(022)	66,90
(171)	67,70
(251)	71,90



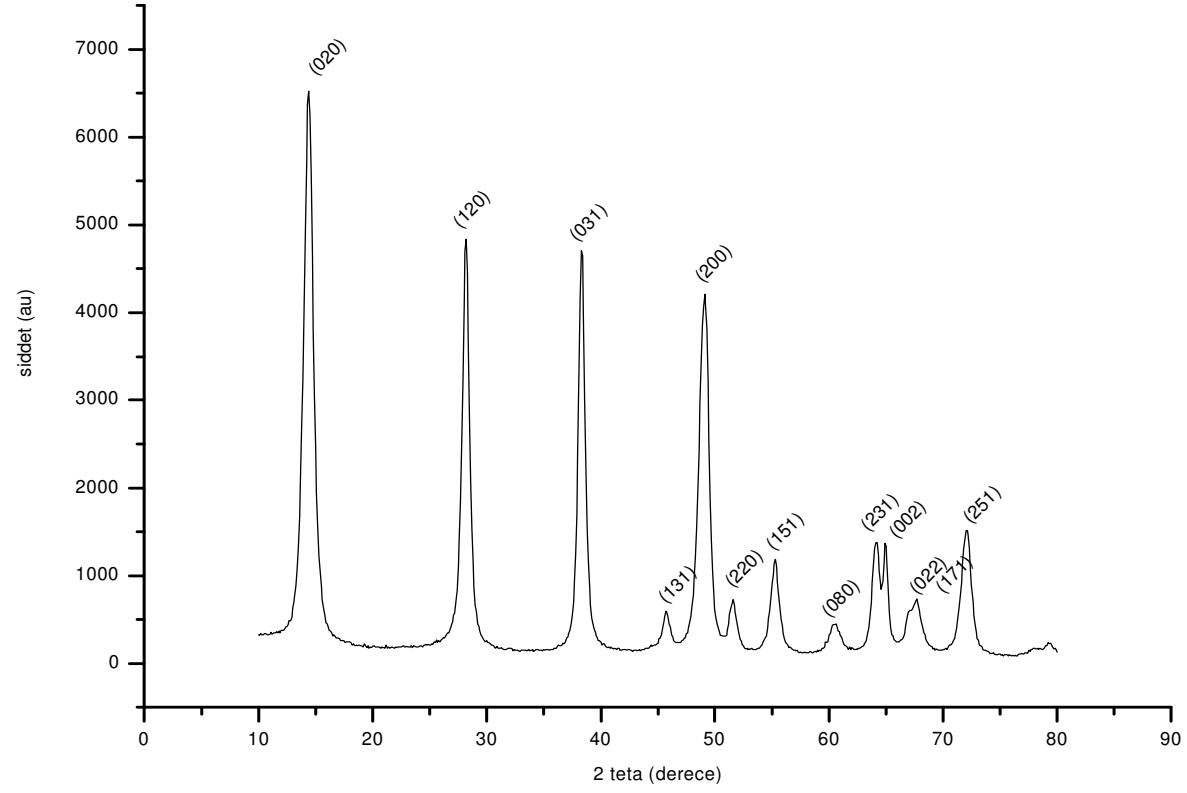
Şekil 4.1: 1-7-2 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı



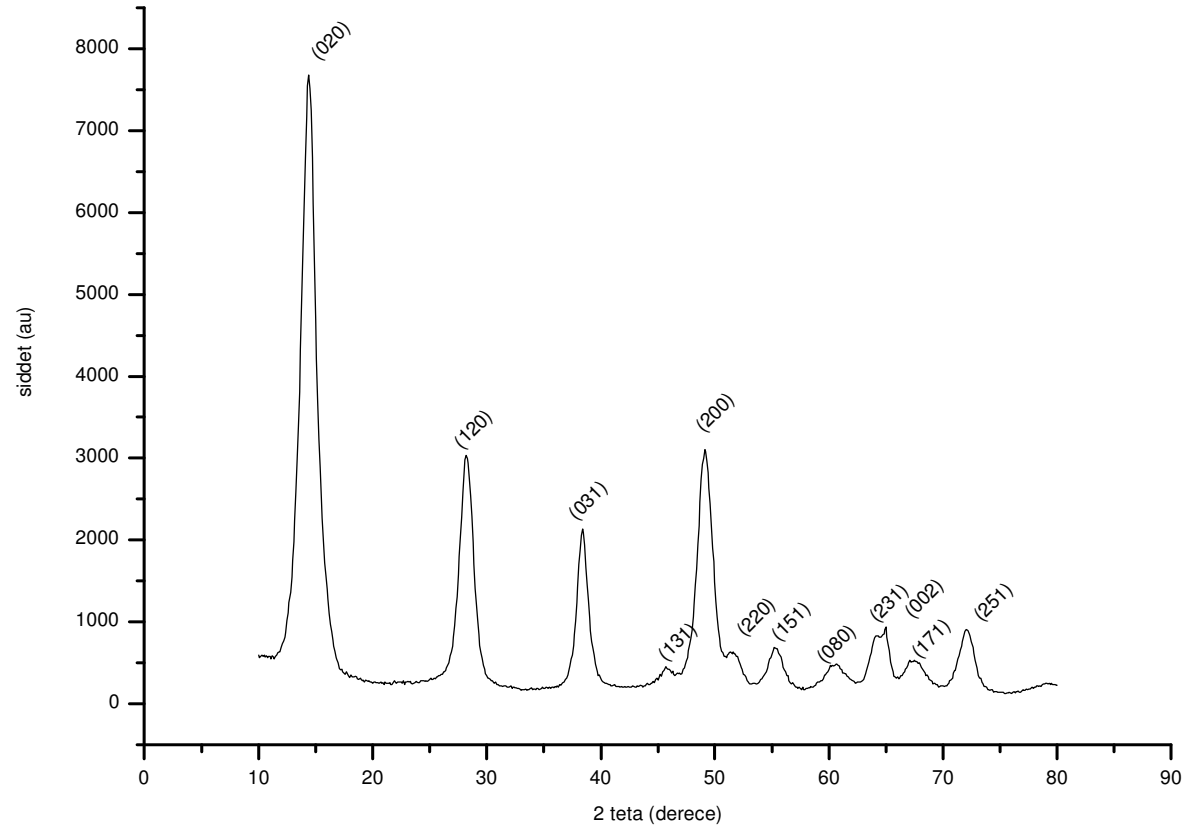
Şekil 4.2: 1-7-8 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı



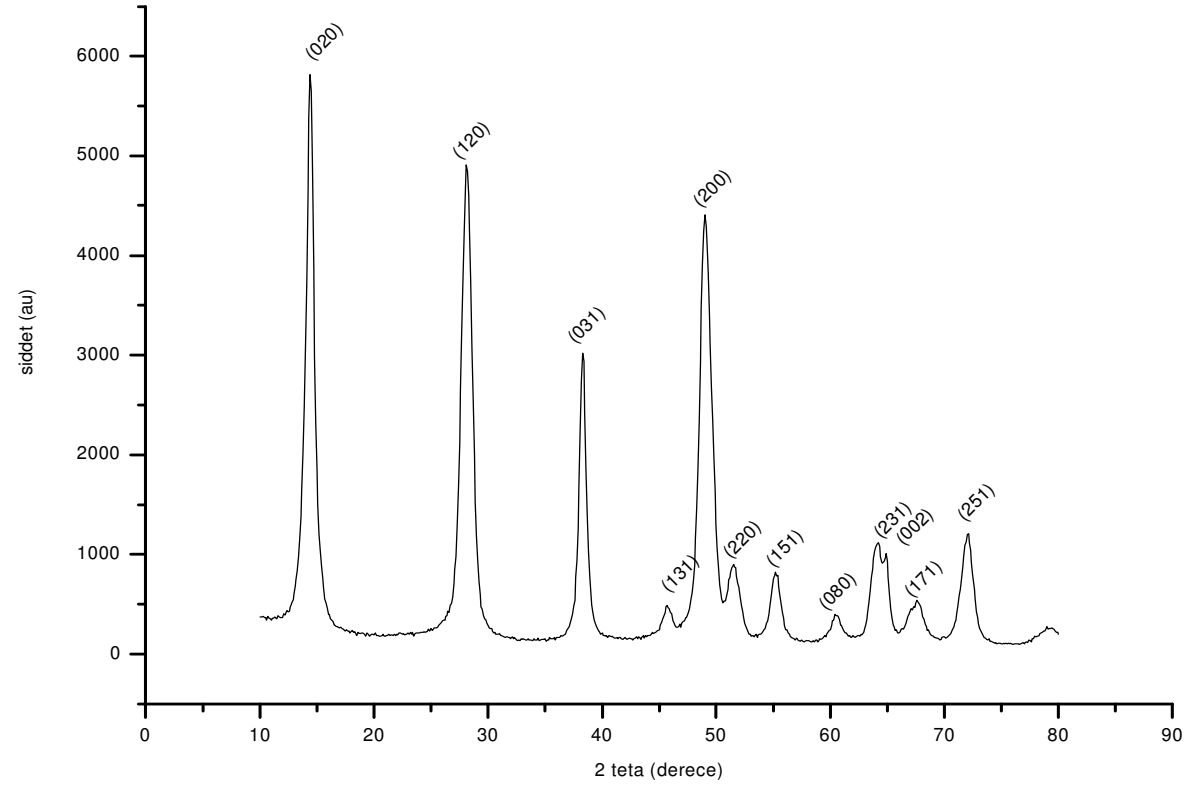
Şekil 4.3: 1-10-2 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı



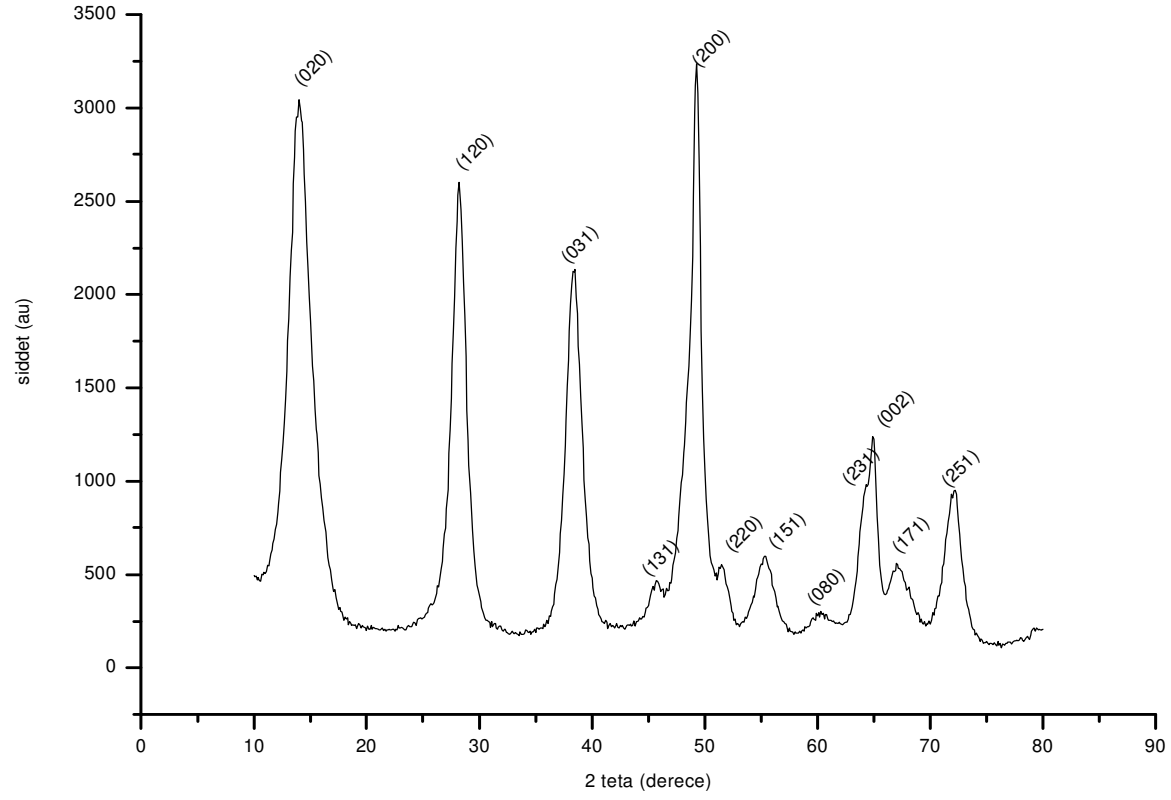
Şekil 4.4: 1-10-8 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı



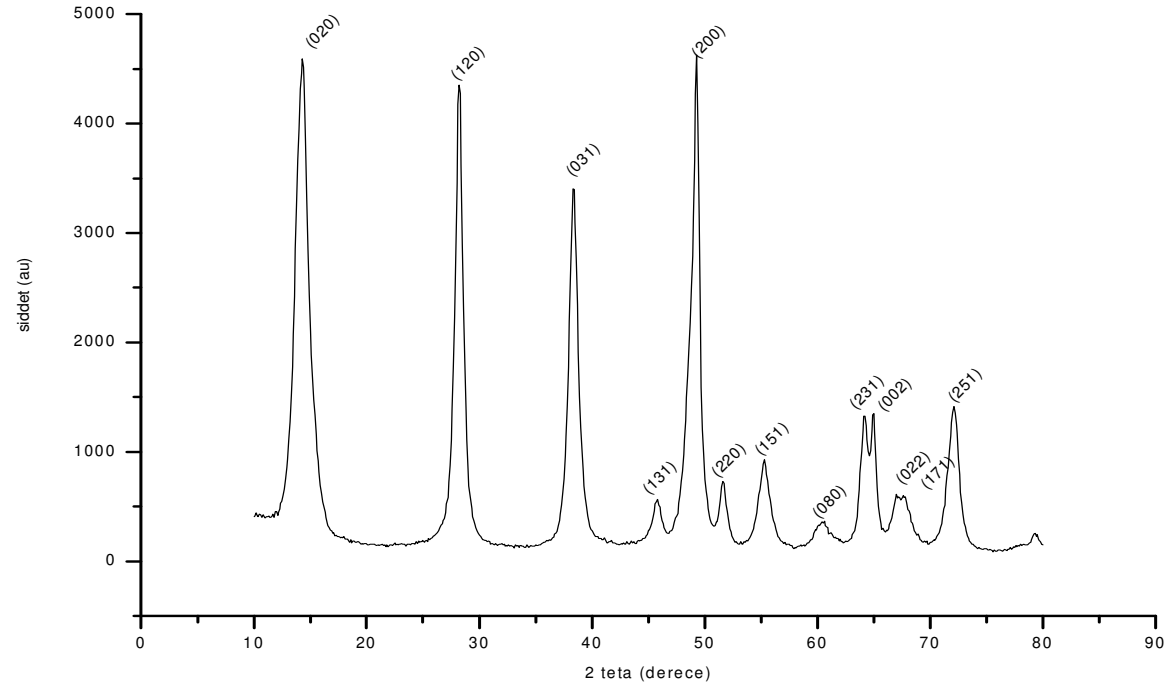
Şekil 4.5: 2-7-2 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı



Şekil 4.6: 2-7-8 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı



Şekil 4.7: 2-10-2 Katalizörüne ait X-Işını Kırınım Diyagramı



Şekil 4.8: 2-10-8 Katalizörüne ait X-IşınıKırınım Diyagramı

Tablo 4.3: 150°C’de Otoklavda Üretilen Bohmit Örneklerinin %Kristalinite Değerleri

Katalizör	% Kristalinite	Katalizör	% Kristalinite
1-7-2	84,70	2-7-2	80,57
1-7-8	83,47	2-7-8	82,75
1-10-2	86,35	2-10-2	86,70
1-10-8	81,64	2-10-8	77,36

X-Işını kırınımı analizi aynı zamanda toz numunelerin kristalinite derecelerinin saptanmasında da kullanılır. Numunelerin X-ışını kırınım diyagramları hem keskin hem geniş pikler içerebilir. Keskin pikler kristalin bölgelere, geniş pikler amorf bölgelere karşılık gelmektedir. X-Işını toz numune içinden geçtiği zaman, düzenli olarak dizilmiş atomların bulunduğu kristalin bölgeler ışını yansıtır ve bu diyagramda şiddetli pikler görülmesine sebeptir. Üretilen katalizörlerin tümünün, X-ışını kırınımı diyagramlarında gösterdikleri keskin piklerden yüksek derecede kristalin oldukları anlaşılmaktadır. Bu kristaliniteyi sayısal bir ifadesi olarak üretilen katalizörlerin % kristalinite değerleri (4.2) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.3’de verilmiştir.

$$\% X_c = \left(\frac{A_c}{A_c + A_A} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

% X_c: % Kristalinite derecesi

A_c: Kristalin faza ait piklerin alanı

A_A: Amorf faza ait piklerin alanı

% Kristalinite, kristalin faza ait piklerin alanının toplam alana oranından hesaplanır. Peak fit programında katalizörlerin kırınım diyagramlarının Gauss + Lorentz Amplitude uygulaması kullanılarak r²=0,998 doğruluk değeriyle yeniden çizildiğinde kristalin fazın piklerine ait hesaplanan analitik alanlar ve toplam analitik alan kullanılmıştır.

4.2 FOURIER TRANSFORM İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI

Katalizör örneklerinden KBr kullanılarak tabletler hazırlanmış, 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki Kızılötesi (İnfrared) spektrumu çekilmiştir. Şekil 4.9’da alüminyum nitrat tuzundan farklı reaksiyon şartlarında elde edilmiş katalizörlerin spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.10’da ise alüminyum asetat tuzundan farklı reaksiyon şartlarında elde edilmiş katalizörlerin spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 4.9’da ve Şekil 4.10’da her katalizöre ait FTIR spektrumunda 3292 cm^{-1} ve 3094 cm^{-1} dalga boylarında şiddetli geniş absorbsiyon bandları görülmektedir. 3094 cm^{-1} dalga boyundaki band, (Al)O–H grubunun simetrik gerilme titreşimini karakterize eder. 3292 cm^{-1} dalga boyundaki band ise, yine (Al)O–H grubunun asimetrik gerilme titreşimini karakterize eder. Şekil 4.9’da ve Şekil 4.10’da her katalizöre ait FTIR spektrumunda 1068 cm^{-1} dalga boyunda görülen şiddetli bandların ve 1160 cm^{-1} dalga boyunda omuz şeklinde görülen bandların yine (Al)O–H grubunun eğilme titreşimine ait olduğu saptanmıştır. 1068 cm^{-1} dalga boyundaki band simetrik eğilme titreşiminden, 1160 cm^{-1} dalga boyundaki band asimetrik eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. FTIR analizinde üretilen katalizörlerin yüzeyinde gözlemlenen bu O—H grupları, Bronsted asit sitelerini oluşturan gruplardır.

FTIR spektrumlarında O–H grubunun gerilme titreşimi 3600-3400 cm^{-1} frekans aralığında, eğilme titreşimi 1100-900 cm^{-1} frekans aralığında beklenmektedir. Şekil 4.9’da ve Şekil 4.10’da gözlemlenen spektrumlarda O–H grubuna ait gerilme titreşimi 3292 cm^{-1} ve 3094 cm^{-1} dalga boylarında, eğilme titreşimi 1160 cm^{-1} ve 1068 cm^{-1} dalga boylarında karakterize edilmiştir.

Şekil 4.9'a bakıldığında her katalizöre ait FTIR spektrumunda 3482 cm^{-1} dalga boyunda görülen geniş omuz şeklindeki band ve 1636 cm^{-1} dalga boyundaki band adsorplanan suyun sırasıyla gerilme ve eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.10'a bakıldığında her katalizöre ait FTIR spektrumunda 3492 cm^{-1} dalga boyunda görülen geniş omuz şeklindeki band ve 1630 cm^{-1} dalga boyundaki ufak omuz şeklindeki band da katalizör yüzeyinde adsorplanan suyu karakterize eder.

Şekil 4.9'da ve Şekil 4.10'da her katalizöre ait FTIR spektrumunda 2096 cm^{-1} ve 1974 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenen zayıf bandlar kombinasyon bandları olarak nitelendirilir.

Şekil 4.9'a bakıldığında nitrat tuzundan elde edilen bütün katalizörlerin spektrumunda 1385 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen şiddetli band katalizör yapısında bulunan nitrat grubunu karakterize eder.

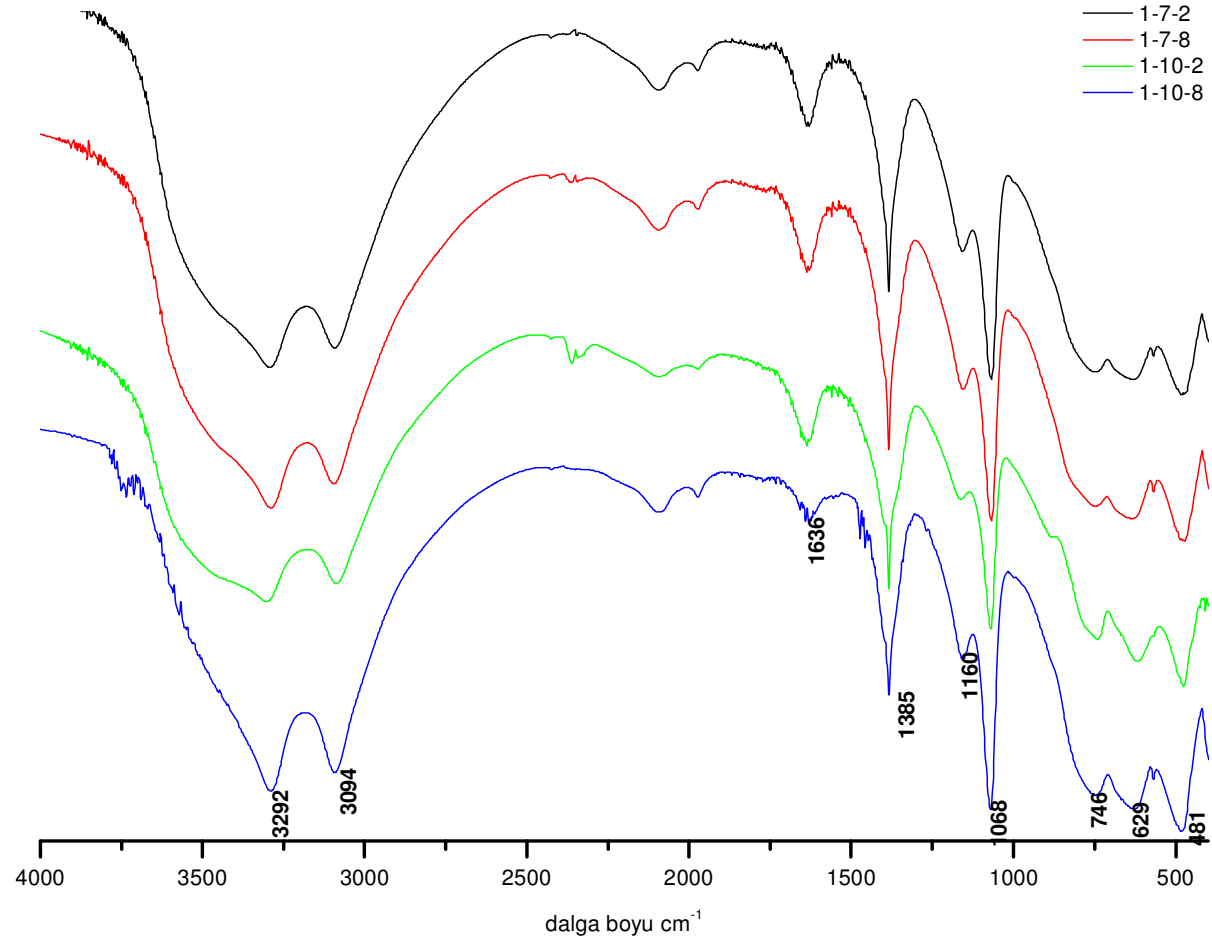
Şekil 4.10'a bakıldığında 2-7-2, 2-7-8, 2-10-8 katalizörlerine ait spektrumlarda 1426 cm^{-1} dalga boyunda omuz şeklinde bandlar ve 2-10-2 katalizörüne ait spektrumda 1426 cm^{-1} dalga boyunda şiddetli bir band gözlemlenmektedir. Bu bandın asetat grubu içindeki $\text{C} = \text{O}$ fonksiyonel grubunun simetrik gerilme titreşiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Yani asetat grubunun varlığını karakterize eder.

Alüminyum oksitlerde, Al atomu oksijen atomu ile farklı tiplerde koordinasyona sahip olabilir. Koordinasyon oktahedral ise yani AlO_6 şeklinde bağlanma söz konusu ise; Al – O grubunun gerilme titreşimine ait band $500\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ aralığında, eğilme titreşimine ait band $330\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ aralığında beklenmektedir. Koordinasyon tetrahedral ise yani AlO_4 şeklinde bağlanma söz konusu ise; Al – O grubunun gerilme titreşimine ait band $750\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ aralığında, eğilme titreşimine ait band $250\text{-}320\text{ cm}^{-1}$ aralığında beklenmektedir.

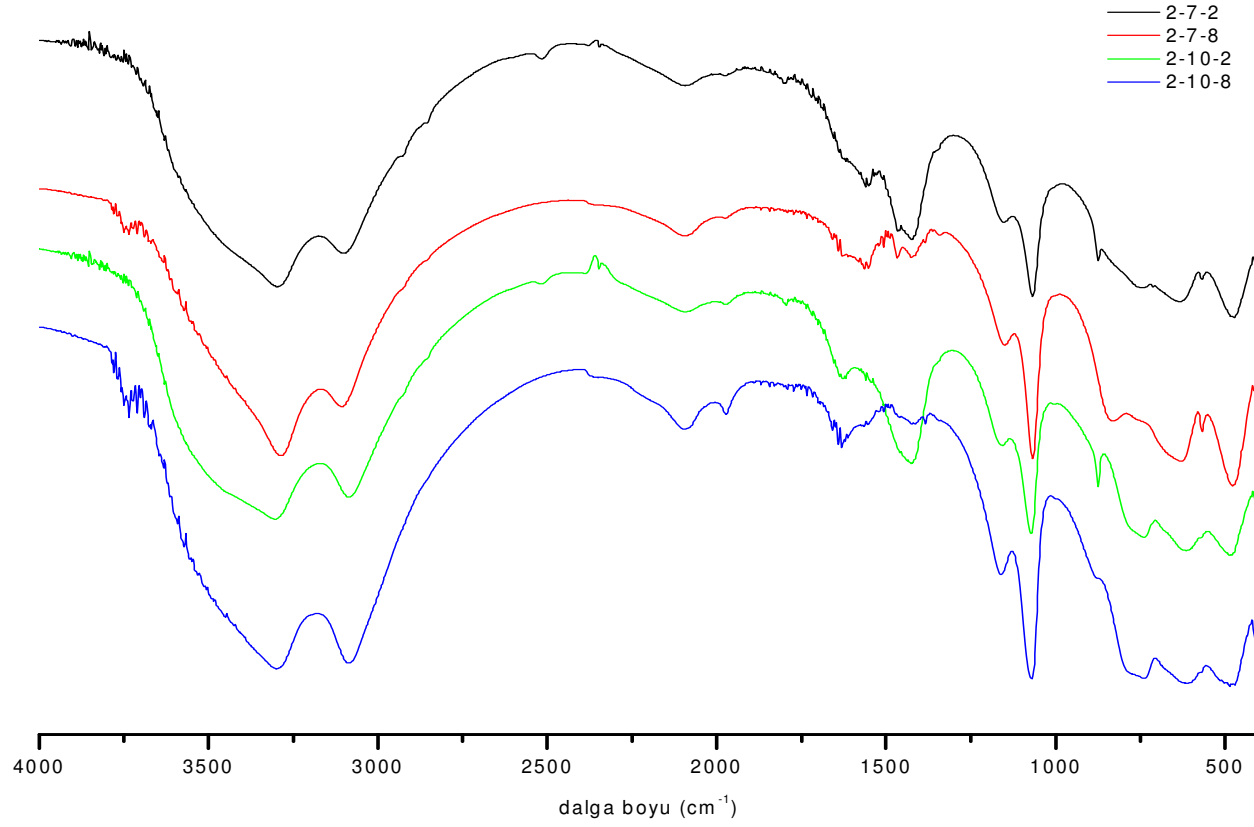
Şekil 4.9’da her katalizöre ait FTIR spektrumunda 746, 629, 567 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenen bandların AlO_6 koordinasyonunun gerilme titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 481 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen band ise AlO_6 koordinasyonunun eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Yalnızca 1-10-2 katalizörüne ait spektrumda 567 cm^{-1} dalga boyundaki zayıf band gözlemlenmemiştir, fakat diğer bandlar AlO_6 koordinasyonunun varlığını göstermeye yeterlidir.

Şekil 4.10’da 2-10-2 ve 2-10-8 katalizörlerine ait FTIR spektrumunda 746 ve 613 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenen bandlar AlO_6 koordinasyonunun gerilme titreşimini göstermektedir. 485 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen band ise AlO_6 koordinasyonunun eğilme titreşimini göstermektedir. Şekil 4.10’da 2-7-2 ve 2-7-8 katalizörlerine ait FTIR spektrumunda 629 ve 567 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenen bandlar AlO_6 koordinasyonunun gerilme titreşiminden, 475 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen band ise AlO_6 koordinasyonunun eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. FTIR analizinde üretilen katalizörlerin yüzeyinde gözlemlenen bu Al – O grupları, +3 değerlikli Al katyonu dolayısıyla Lewis asit sitelerini oluşturan gruplardır.

Gerilme ve eğilme titreşimlerinin frekansı belirtilen O – H grubunun burulma hareketine ait band IR bölgesinde 750 cm^{-1} civarında beklenmektedir. Fakat Şekil 4.9’daki ve Şekil 4.10’daki spektrumlarda bu band gözlemlenmemektedir; çünkü Al – O gerilme titreşimine ait bandlar bunu kapatmaktadır. Yalnızca Şekil 4.10’da 2-7-2 katalizörüne ait spektrumda 751 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen band O – H grubunun burulma hareketini gösterdiği düşünülebilir.



Şekil 4.9: 150°C’de Alüminyum Nitrat Tuzundan Elde Edilen Katalizörlere Ait İnfrared Spektrumu



Şekil 4.10: 150°C’de Alüminyum Asetat Tuzundan Elde Edilen Katalizörlere Ait İnfrared Spektrumu

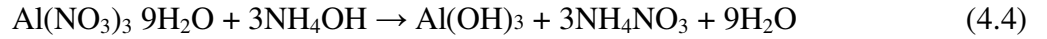
4.3 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI

Termogravimetri analizi sonuçlarında iki adımda ağırlık kaybı görülmüştür. Yaklaşık 100°C'deki ağırlık kaybı fiziksel olarak adsorplanan suyun kaybolmasından ortaya çıkmaktadır. Yaklaşık 400°C sıcaklıktaki ağırlık kaybı ise AlOOH'in dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır. 400°C sıcaklığın üzerinde γ -AlOOH (bohmit) katalizörün hidroksil gruplarını kaybederek gama alümina, γ -Al₂O₃ fazına geçişi gerçekleşmektedir.

Eğer katalizör örneği Al(OH)₃ fazından oluşmuş olsaydı (4.3) reaksiyonuna göre teorik olarak hesaplanan ağırlık kaybının %34,62 olması beklenirdi.



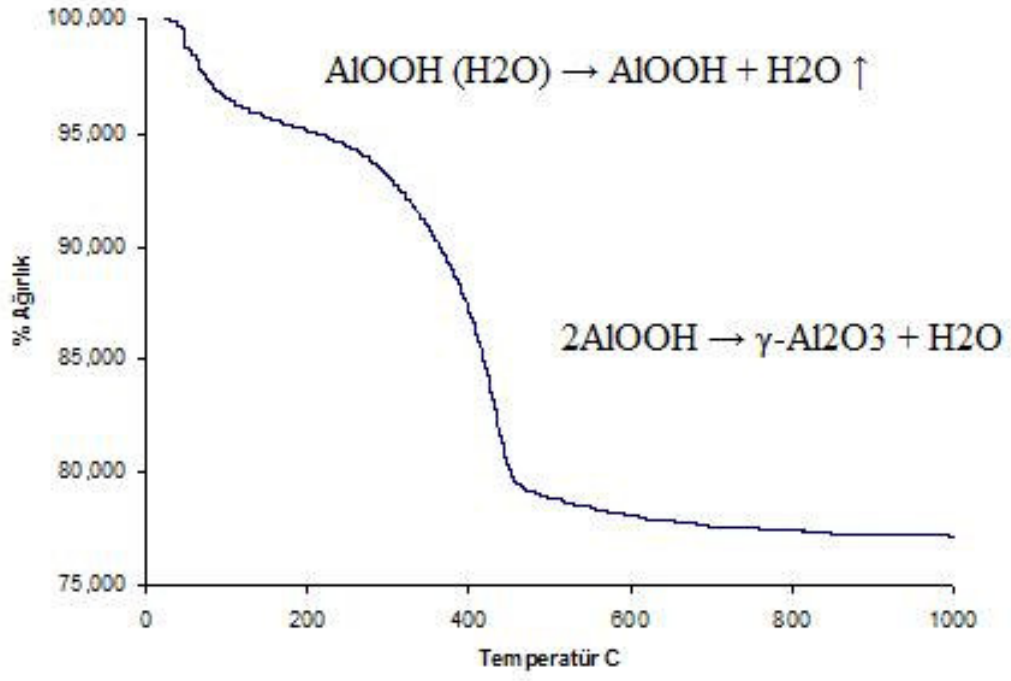
Asidik alüminyum tuzunun sulu çözeltisinin hızlı nötralizasyonu boyunca oluşan ilk çökelti amorf hidroksit Al(OH)₃ yapısıdır. Reaksiyonun amacı jel şeklinde oluşan alüminyum hidroksiti yaşlandırma boyunca hakim olan kimyasal çevrenin şartlarını ayarlayarak alumina yerine bohmite dönüştürmektir, yani (4.5) reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlamaktır.



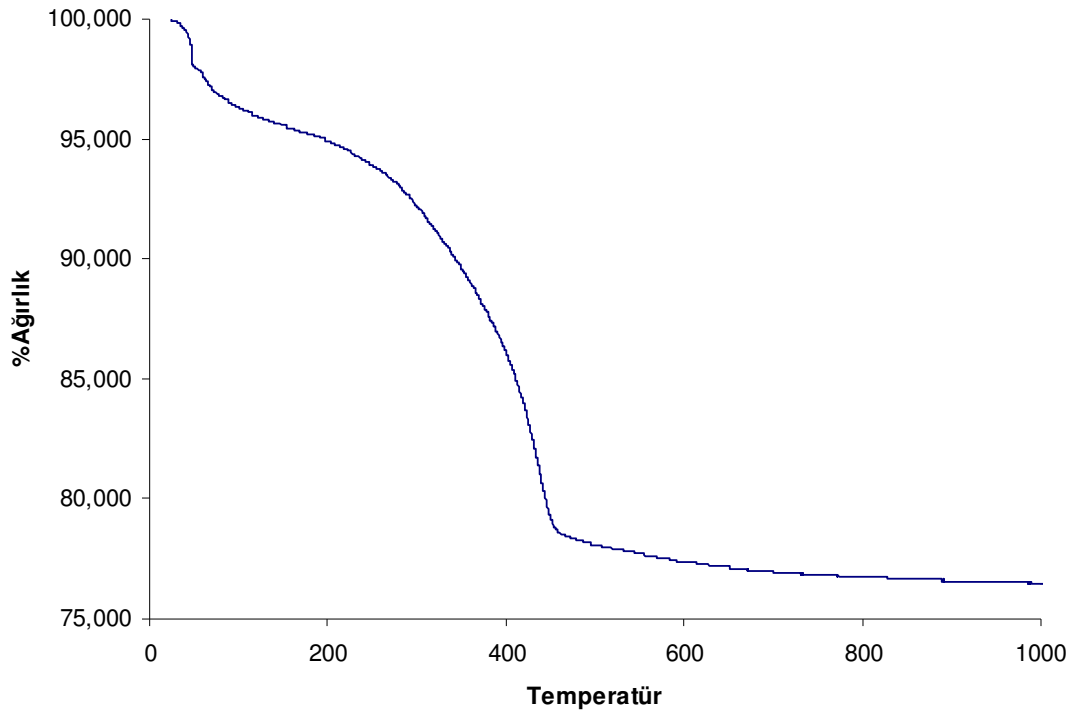
Hazırlanan katalizörleri AlOOH fazı olarak karakterize edebilmek için TG analizi sonucunda gerçekleşen ağırlık kaybının (4.6) reaksiyonuna göre %15 olması beklenir.



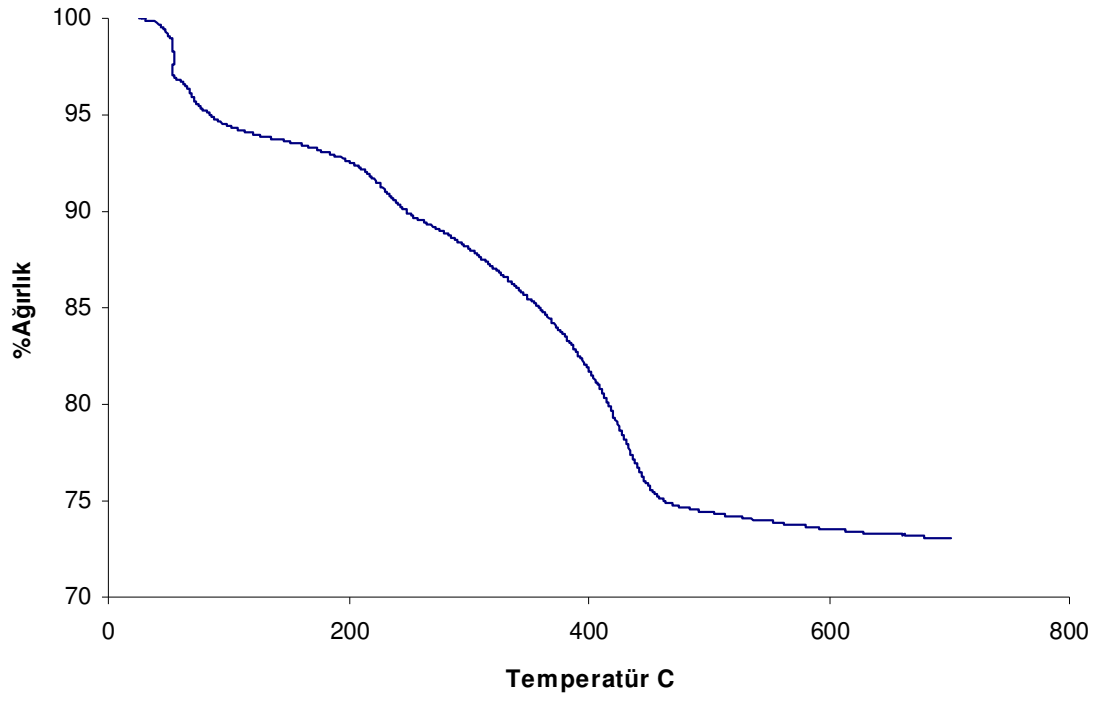
AlOOH fazının, γ -Al₂O₃ fazına dönüşmesi 600°C sıcaklıkta tamamlanmaktadır. 110°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı, fiziksel olarak adsorplanan suyun uzaklaşmasından dolayı gerçekleşmektedir. Böylece 110°C'den 600°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı değeri, TG analizi boyunca (4.3) veya (4.6) reaksiyonlarından hangisinin gerçekleştiği konusunda fikir verecektir, buradan katalizör örneğinin hangi fazdan oluştuğu anlaşılmış olacaktır.



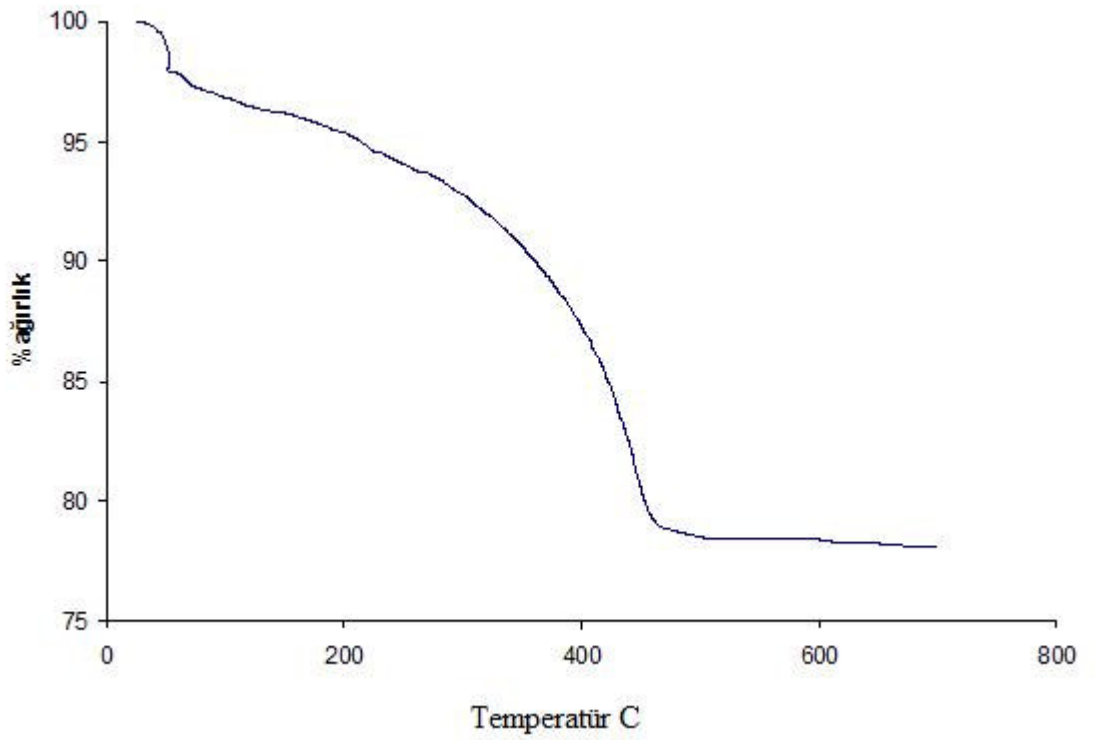
Şekil 4.11: 1-7-2 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi



Şekil 4.12: 1-7-8 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi



Şekil 4.13: 1-10-2 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi



Şekil 4.14: 1-10-8 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi

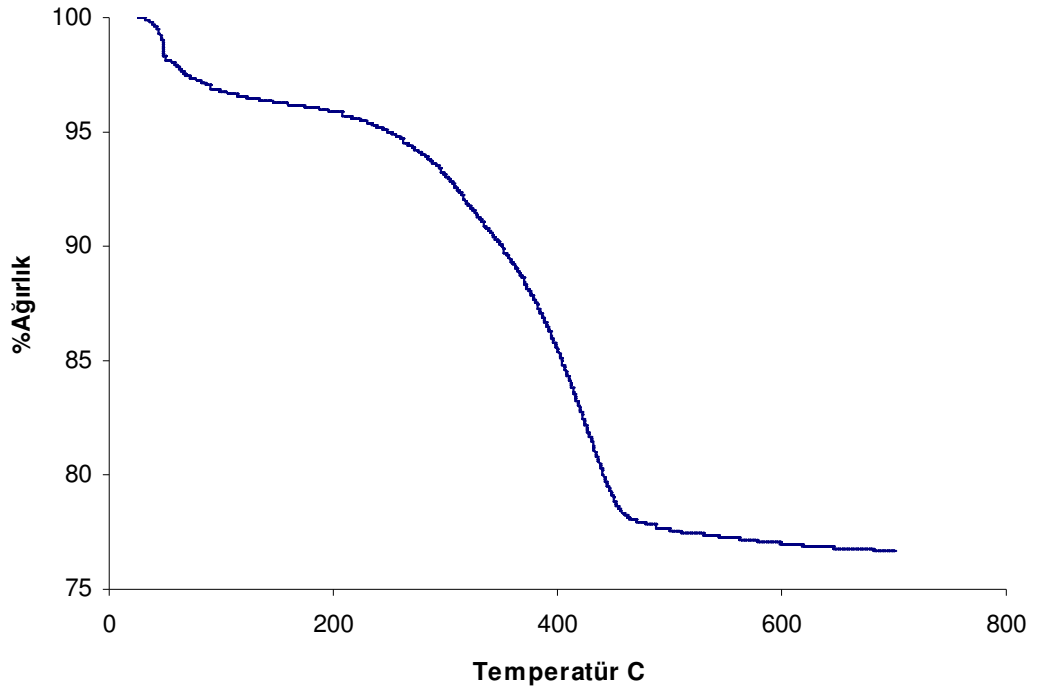
Tablo 4.4: Hazırlanan Katalizörlere Ait Karşılaştırmalı %Ağırlık Kaybı Değerleri

Katalizör	%Ağırlık Kaybı 25-110°C	%Ağırlık Kaybı 110-600°C
1-7-2	3,65	18,22
1-7-8	3,83	18,80
1-10-2	5,80	20,63
1-10-8	3,36	18,24
2-7-2	3,30	19,76
2-7-8	2,22	18,40
2-10-2	5,00	17,00
2-10-8	3,33	15,63

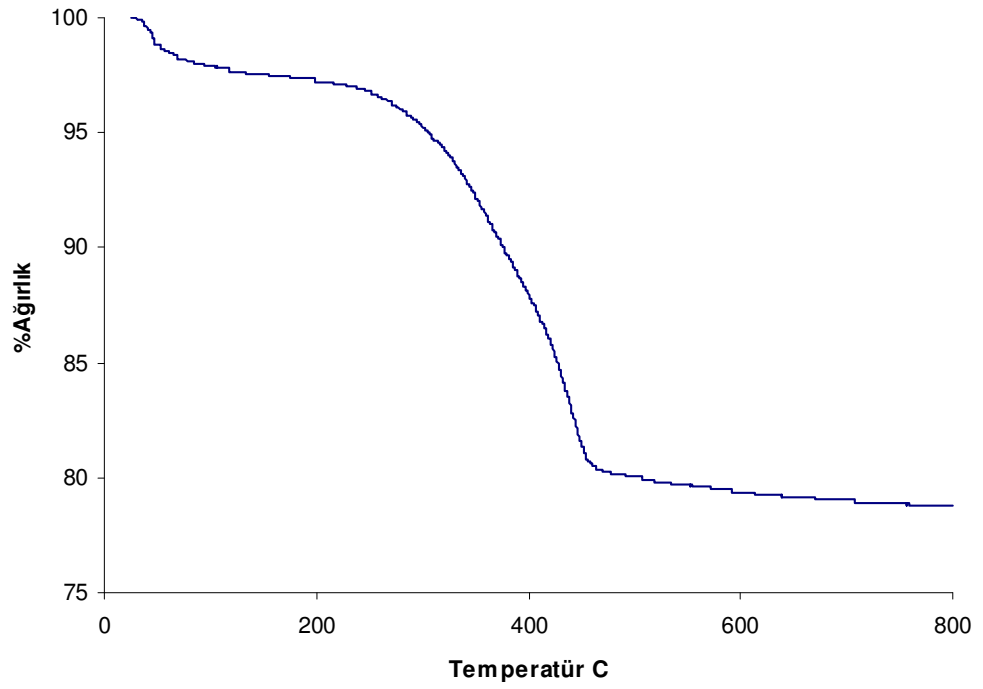
Üretilen tüm katalizörlerin TG analizinde gösterdikleri iki adımda gerçekleşen ağırlık kayıplarının % değerleri hesaplanmıştır ve Tablo 4.4’de bu değerler verilmiştir.

Şekil 4.11’de 1-7-2 katalizörüne ait sıcaklığa karşı % ağırlık kaybı değişimi verilmiştir. Bu katalizör için 110°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %18,22 olmuştur. Şekil 4.12’de 1-7-8 katalizörüne ait sıcaklığa karşı % ağırlık kaybı değişimi verilmiştir. TG analizi sonucunda 110°C’den 600°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %18,8 değerindedir. 110°C’ye kadar olan ağırlık kaybı; Şekil 4.11’den 1-7-2 katalizörü için %3,65, Şekil 4.12’den 1-7-8 katalizörü için %3,83 olarak görülmektedir.

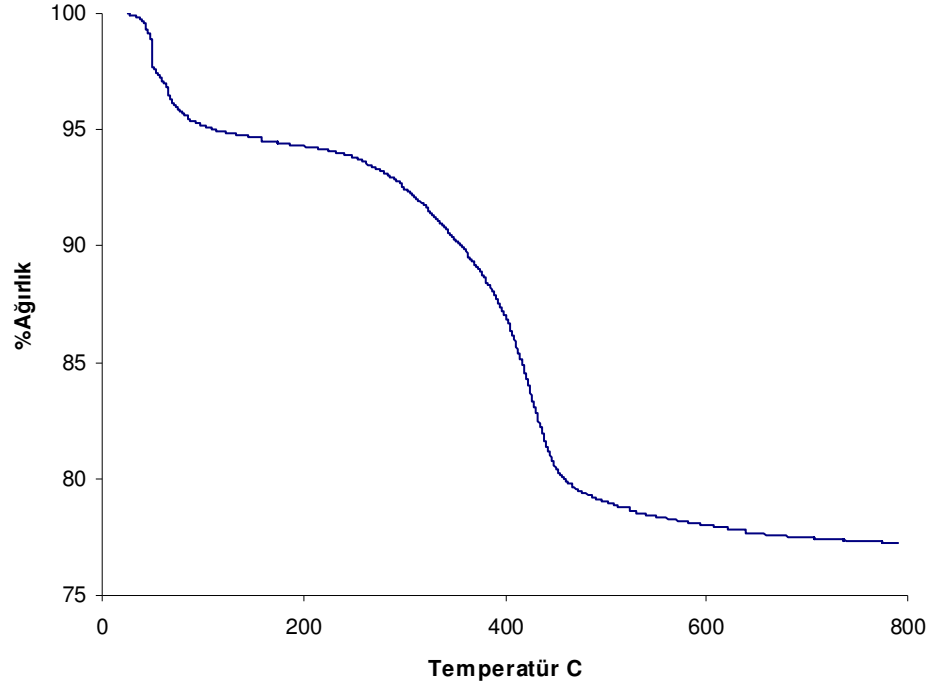
Şekil 4.13’de 1-10-2 katalizörüne ait sıcaklığa karşı % ağırlık kaybı değişimi verilmiştir. 1-10-2 Katalizörü için 110°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %20,63 değerindedir. 1-10-2 Katalizörü için 110°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı yani suyun uzaklaşmasından kaynaklanan ağırlık kaybı %5,8’dir. Şekil 4.14’de 1-10-8 katalizörüne ait sıcaklığa karşı % ağırlık kaybı değişimi verilmiştir. 110°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %18,24 değerindedir. 1-10-8 Katalizörü için 110°C sıcaklığa kadar %3,36 değerinde ağırlık kaybı gözlenmiştir.



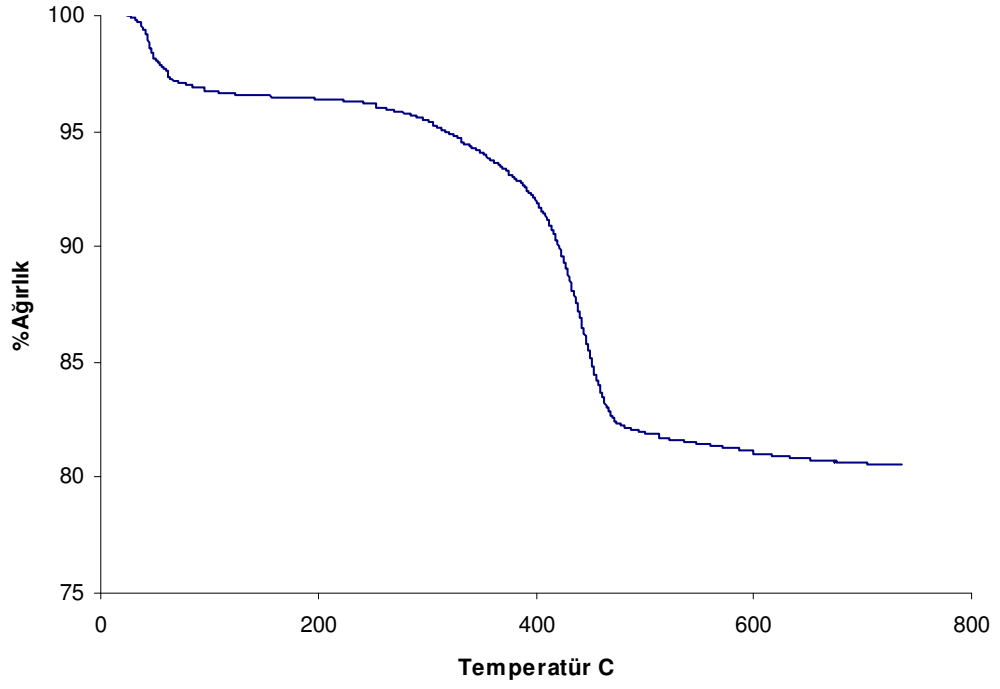
Şekil 4.15: 2-7-2 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi



Şekil 4.16: 2-7-8 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi



Şekil 4.17: 2-10-2 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi



Şekil 4.18: 2-10-8 Katalizörüne Ait TGA Eğrisi

Şekil 4.15’de 2-7-2 katalizörüne ait sıcaklığa karşı % ağırlık kaybı değişimi verilmiştir. Bu katalizör için 110°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %19,76 olmuştur. Şekil 4.16’da 2-7-8 katalizörüne ait sıcaklığa karşı % ağırlık kaybı değişimi verilmiştir. TG analizi sonucunda 110°C’den 600°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %18,4 değerindedir. Şekil 4.15’de TG analizi grafiği verilen 2-7-2 katalizörü için 110°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %3,3 değerindedir. Şekil 4.16’da TG analizi grafiği verilen 2-7-8 katalizörü için 110°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %2,22 değerindedir.

Şekil 4.17’de 2-10-2 katalizörüne ait sıcaklığa karşı % ağırlık kaybı değişimi verilmiştir. 2-10-2 Katalizörü için 110°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %17 değerindedir. Şekil 4.18’de 2-10-8 katalizörüne ait sıcaklığa karşı % ağırlık kaybı değişimi verilmiştir. 2-10-8 Katalizörü için 110°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı %15,63 değerindedir. Fiziksel olarak adsorplanan su miktarı 2-10-2 katalizöründe %5’lik, 2-10-8 katalizöründe %3,33’lük ağırlık kaybına sebep olmuştur.

4.4 BET YÜZEY ALANI ANALİZİ SONUÇLARI

Hazırlanan katalizörlerin Sorptometre cihazında nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenen BET yüzey alanı değerleri Tablo 4.5’de verilmiştir. Farklı alüminyum tuzlarıyla 150°C sıcaklıkta, farklı başlangıç pH değerlerinde ve farklı yaşlandırma sürelerinde hazırlanan bohmit katalizörler birbirine yakın BET yüzey alanlarına sahiptir.

Tablo 4.5: 150°C’de Otoklavda Üretilen Bohmit Örneklerinin BET Yüzey Alanları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
1-7-2	225,06	2-7-2	221,41
1-7-8	200,48	2-7-8	163,51
1-10-2	256,26	2-10-2	267,54
1-10-8	169,16	2-10-8	171,25

Alümina içeren bileşiklerin hidrofilitesi yüzünden, hidrojen peroksitin sulu çözeltisiyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalitik aktivitelerinin ve epoksit seçimliliklerinin düşük olduğu anlatılmaktadır. Bu bağlamda, üretilen bohmit örneklerinin hidrofilitesinin bir ölçüsü olarak yüzey alanlarının nanometrekaresi başına ne kadar su molekülü bulunduğu (4.7) denklemiyle hesaplanmıştır.

$$W_{(t^{\circ}C)} = \frac{\Delta m}{M_{H_2O}} \times \frac{N_A}{A_{BET} m_i} \quad (4.7)$$

$W(t^{\circ}C)$: Verilen sıcaklıkta bohmit yüzeyinde nm² başına su molekülü sayısı

Δm : Verilen sıcaklıktaki ağırlık kaybı

m_i : Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

M_{H_2O} : Suyun molekül ağırlığı (18,0153 g/mol)

N_A : Avogadro sayısı ($6,022 \times 10^{23}$)

A_{BET} : nm²/g Cinsinden örneğin yüzey alanı

TG analizinde katalizörlerin 110°C sıcaklığa kadar gösterdikleri ağırlık kayıpları yüzeye adsorplanan su yüzünden olduğu için (4.7) denkleminde Δm yerinde 110°C sıcaklığa kadar gerçekleşen ağırlık kaybı kullanılmıştır. Tablo 4.6’da üretilen bütün katalizörlere ait W (110°C) değerleri verilmiştir.

Tablo 4.6: Hazırlanan Katalizörlerin Birim Yüzey Alanı Başına İçerdikleri Su Molekülü Sayısı

Katalizör	m_i (mg)	Δm (mg)	W (110°C)
1-7-2	19,15	0,70	5,43
1-7-8	11,22	0,43	6,40
1-10-2	13,32	0,77	7,54
1-10-8	14,30	0,48	6,63
2-7-2	9,37	0,31	5,00
2-7-8	9,01	0,19	4,30
2-10-2	10,63	0,53	6,23
2-10-8	9,92	0,33	6,50

4.5 SIVI FAZ STİREN EPOKSİDASYONU REAKSİYONU SONUÇLARI

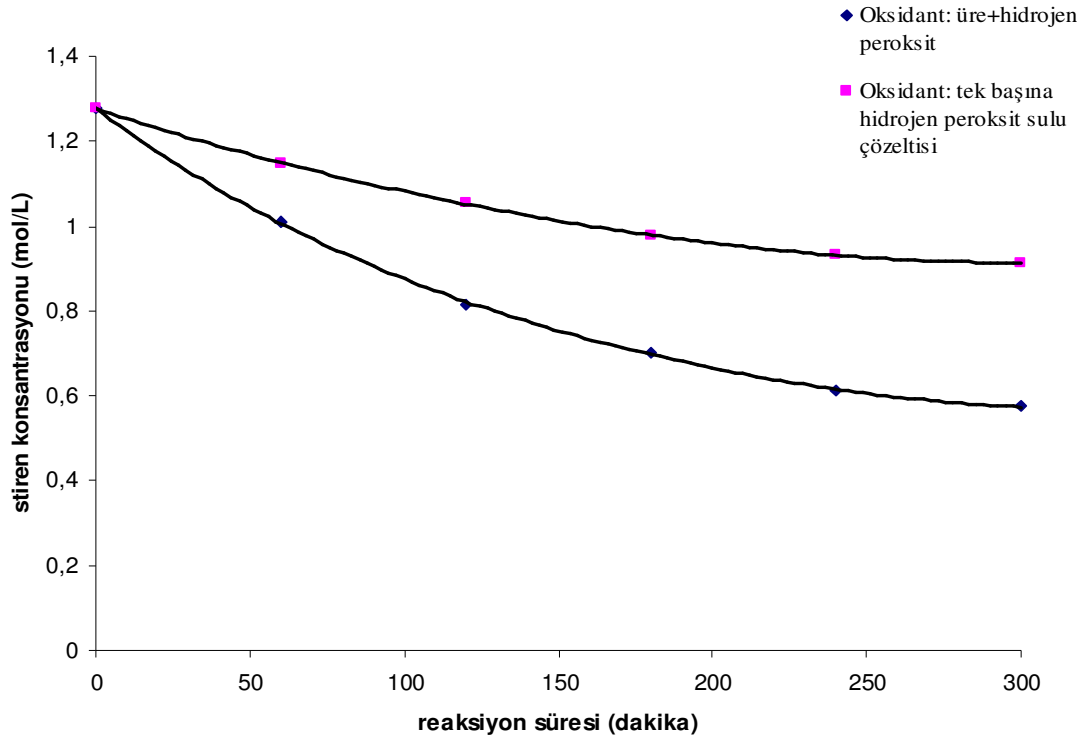
Hazırlanan katalizörler aynı sıcaklık ve aynı sürede stirenin epoksidasyonunda test edilmiştir. İlerleyen reaksiyon sürelerinde ortamdan örnek alınmış ve gaz kromatografisi cihazında analiz edilmiştir. Reaksiyon dönüşümü, stirenin ve stiren oksitin seçimlilikleri; aynı gaz kromatografisi programı kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrileri yardımıyla hesaplanmıştır. Tablo 4.7’de reaksiyon ortamındaki bileşenlerin kolonda alıkonma süreleri verilmiştir.

Tablo 4.7: Bileşenlerin Kolonda Alıkonma Süreleri

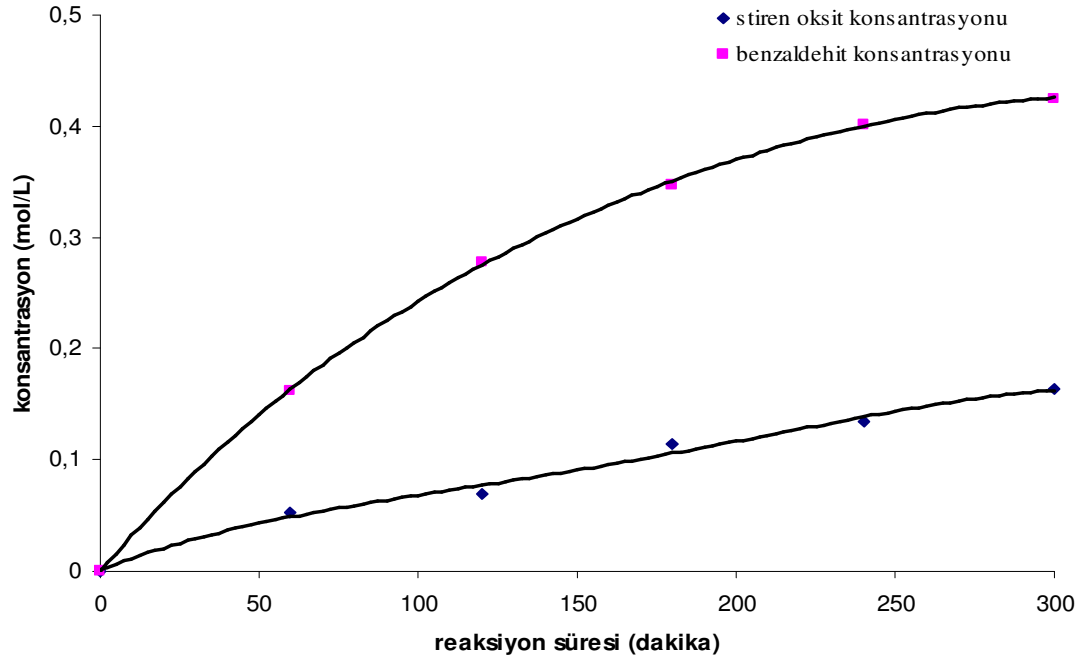
Bileşik	Kolonda Alıkonma Süresi (dak)
Etanol	3,39
Dekan	3,87
Stiren	9,70
Benzaldehit	16,80
Stiren oksit	19,10

Şekil 4.19’da 1-7-8 katalizörüyle yapılan reaksiyonlara ait zamana karşı stiren konsantrasyonu değişimini gösteren grafik verilmiştir. Öncelikle 1-7-8 katalizörü oksidant olarak tek başına %30 ağırlıkça H_2O_2 sulu çözeltisi kullanılarak denenmiştir, reaksiyon sonucunda Tablo 5.2’de gösterilen dönüşüm ve seçimlilik değerleri elde edilmiştir. 5 Saat sonundaki stiren dönüşümü %28,48 olarak hesaplanmıştır. Tek başına %30 ağırlıkça H_2O_2 sulu çözeltisi ile gerçekleştirildiğinde istenilen ürün stiren oksit oluşmamıştır, buna karşılık benzaldehit seçimliliği yüksektir. 1-7-8 Katalizörü aynı reaksiyon şartlarında, hidrojen peroksit çözeltisinde 1:1 molar oranında ürenin ilave edilip çözülmesiyle elde edilen farklılaştırılmış oksidant ile denenmiştir. Bu reaksiyonun sonucuna ait hesaplanan değerler yine Tablo 5.2’de verilmiştir. 5 Saat sonundaki stiren dönüşümü %55 değerine çıkmıştır ve %23,27 seçimlilikle stiren oksit üretilmiştir. Ayrıca benzaldehit seçimliliğinin de düştüğü gözlemlenmiştir.

Şekil 4.19'daki grafikte 1-7-8 katalizörünün kullanıldığı reaksiyonlarda tek başına hidrojen peroksit sulu çözeltisi ve üre+hidrojen peroksit sulu çözeltisi kullanımının reaksiyon boyunca stiren konsantrasyonunun değişimine etkisi gösterilmiştir. Şekil 4.20'de 1-7-8 katalizörünün ve üre+hidrojen peroksit çözeltisinin oksidant olarak kullanıldığı reaksiyona ait zamana karşı stiren oksit konsantrasyonu değişimini gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 4.19: Katalizör 1-7-8; Üre ile farklılandırılmış oksidant ile tek başına hidrojen peroksitin reaksiyon sonucuna etkisi



Şekil 4.20: Katalizör 1-7-8; Oksidant olarak üre ve %30 ağırlıkça H_2O_2 sulu çözeltisi (1:1 molar oranında) kullanımında stiren oksit ve benaldehit konsantrasyonu

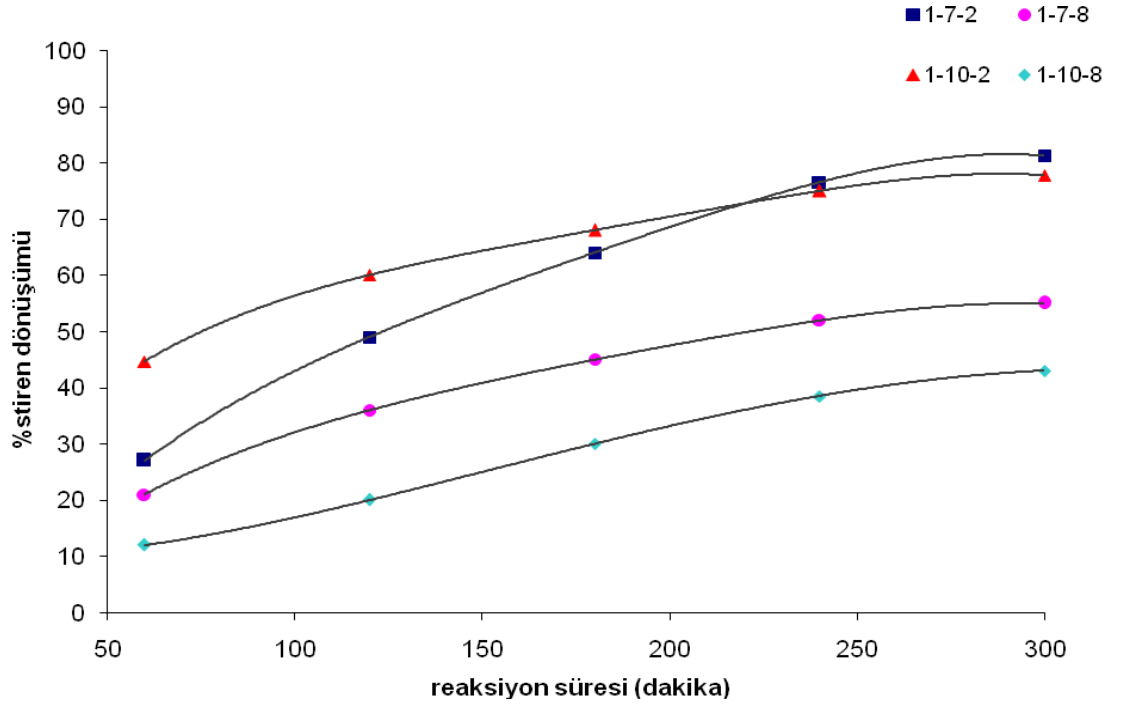
Stirenin epoksidasyonu reaksiyonunda hidrojen peroksit sulu çözeltisinin üre ilave edilerek kullanılmasının önemli etkisi olduğundan bütün katalizörler için yapılan reaksiyonlarda üre kullanılmıştır ve katalizörlerin aktiviteleri bu şekilde tespit edilmiştir. Tablo 4.8’de bu reaksiyonlardan 5 saat sonunda alınan örneklerin GC analizi sonuçlarından hesaplanan stiren dönüşümü ve 5 saat sonundaki stiren oksit seçimliliği değerleri verilmiştir.

Tablo 4.8: Oksidant olarak üre ve hidrojen peroksit sulu çözeltisi kullanılan reaksiyonların kullanılan katalizöre karşılık 5 saat sonundaki dönüşüm ve seçimlilik değerleri

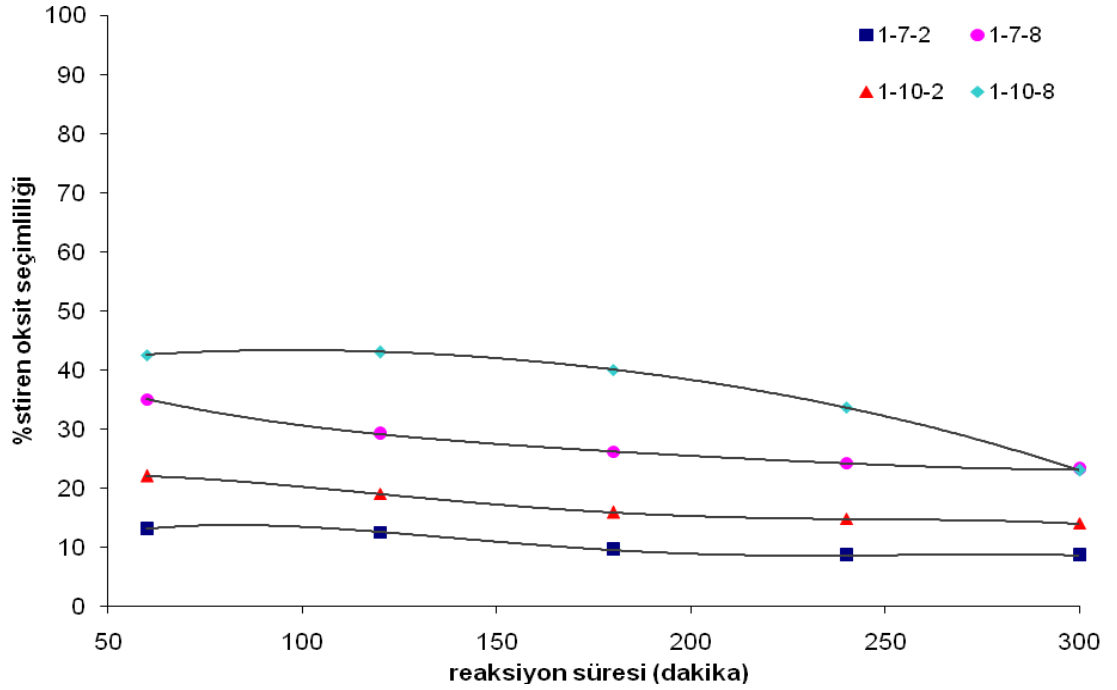
Kullanılan Katalizör	% Stiren Dönüşümü	% Stiren oksit Seçimliliği
1-7-2	81,20	8,60
1-7-8	55,00	23,27
1-10-2	77,80	14,00
1-10-8	43,00	23,20
2-7-2	72,30	10,20
2-7-8	53,00	18,20
2-10-2	83,00	13,30
2-10-8	48,00	21,00

Alüminyum nitrat tuzundan 150°C sıcaklıkta farklı başlangıç pH’larında ve farklı yaşlandırma sürelerinde elde edilen katalizörlerin kullanıldığı, Tablo 4.8’de 5 saat sonundaki reaksiyon sonuçları verilen reaksiyon karışımlarından saatte bir alınan örneklerin GC analizi yapılmıştır. Analiz verileri ile yapılan hesaplar doğrultusunda zamana karşı stiren dönüşümü grafiği Şekil 4.21’de ve zamana karşı stiren oksit seçimlilikleri grafiği Şekil 4.22’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

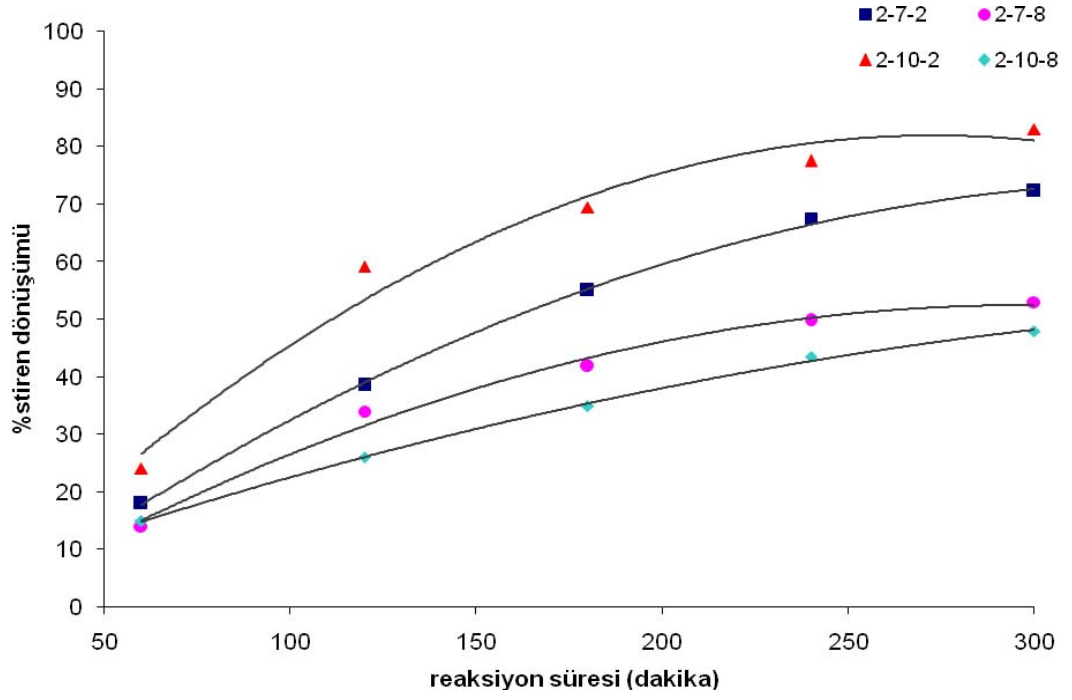
Alüminyum asetat tuzundan 150°C sıcaklıkta farklı başlangıç pH’larında ve farklı yaşlandırma sürelerinde elde edilen katalizörlerin kullanıldığı, Tablo 4.8’de 5 saat sonundaki reaksiyon sonuçları verilen reaksiyon karışımlarından saatte bir alınan örneklerin GC analizi yapılmıştır. Analiz verileri ile yapılan hesaplar doğrultusunda zamana karşı stiren dönüşümü grafiği Şekil 4.23’de ve zamana karşı stiren oksit seçimlilikleri grafiği Şekil 4.24’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



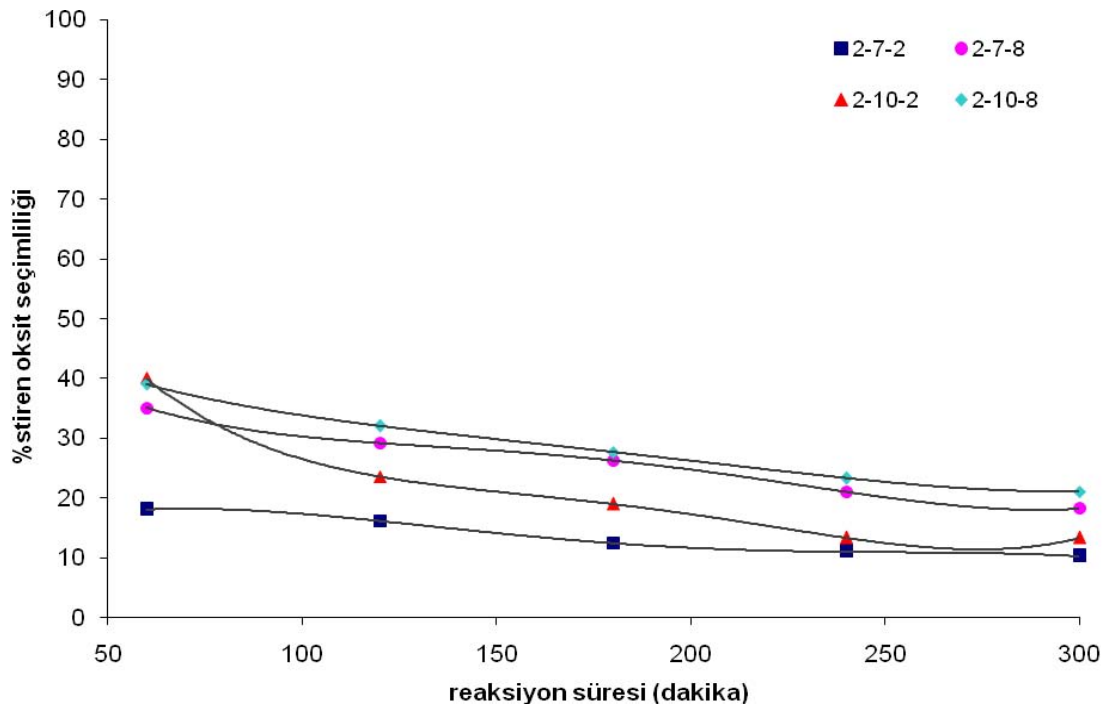
Şekil 4.21: Alüminyum nitrat tuzundan elde edilen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda stiren dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 4.22: Alüminyum nitrat tuzundan elde edilen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda stiren oksit seçiciliğinin zamanla değişimi



Şekil 4.23: Alüminyum asetat tuzundan elde edilen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda stiren dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 4.24: Alüminyum asetat tuzundan elde edilen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda stiren oksit seçiciliğinin zamanla değişimi

Oksidant olarak üre + hidrojen peroksit sulu çözeltisinin kullanıldığı reaksiyonlara ait zamana karşı stiren konsantrasyonu grafikleri 'Origin' programında çizilmiş ve bu eğrilere $r^2 = 0,998$ doğruluk değeriyle polinom uydurulmuştur. Tablo 4.9'da verilen üç farklı zamandaki reaksiyon hızları bu polinomlara ait verilerden hesaplanmıştır. Başlangıç reaksiyon hızı yaklaşık 8.-26. dakikalardaki konsantrasyon değerlerinden, reaksiyon süresinin ortasındaki reaksiyon hızı değeri yaklaşık 140.-160. dakikalardaki konsantrasyon değerlerinden, reaksiyon süresi sonundaki reaksiyon hızı ise 273.-292. dakikalardaki konsantrasyon değerlerinden hesaplanmıştır. Bu değerlere bakıldığında bütün katalizörler için reaksiyon ilerledikçe reaksiyon hızının düştüğü gözlemlenmektedir.

Tablo 4.9: Oksidant olarak üre ve hidrojen peroksit sulu çözeltisi kullanılan reaksiyonlara ait üç farklı zamanda hesaplanan katalizör miktarı başına reaksiyon hızları

Katalizör	8-26. dakika arasında Başlangıç Reaksiyon Hızı x 10^{-3} (mol/g katalizör·dak)	140-160. dakika arasında Reaksiyon Hızı x 10^{-3} (mol/g katalizör·dak)	273-292. dakika arasında Reaksiyon Hızı x 10^{-3} (mol/g katalizör·dak)
1-7-2	29,32	17,24	5,17
1-7-8	21,71	11,46	6,15
1-10-2	56,38	22,66	15,85
1-10-8	13,90	8,59	5,86
2-7-2	18,56	9,53	3,76
2-7-8	14,60	12,38	5,32
2-10-2	24,02	17,82	11,50
2-10-8	17,48	9,95	3,72

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, yüksek yüzey alanına sahip alümina üretimi için başlangıç maddesi olan bohmitin (γ -AlOOH) hidrotermal yöntemle sentezinde reaksiyon parametrelerinin kristal yapısına etkisi incelenmiştir. Uygulanan hidrotermal yöntem nanoboyutlu, yüksek kristalinite, yüksek yüzey alanına sahip asidik karakterli γ -AlOOH fazının üretilmesinde başarılı olmuştur. Üretilen katalizörler düşük sıcaklıkta stirenin epoksidasyonu reaksiyonunda kullanılarak aktiviteleri test edilmiştir.

Alüminyum hidroksitin tek faz olarak bohmite dönüşümü; sıcaklık, pH, başlangıç tuzu gibi reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Bu çalışmada uygulanan hidrotermal yöntem, yüksek kristalinite tek faz olarak bohmit üretilmesini sağlamıştır. Hazırlanan katalizörlerin hiçbirinde diaspor, gibbsite, bayerite, γ -Al₂O₃ gibi fazların kristal yapılarına ait karakteristik piklere raslanmamıştır. XRD analizlerinde, hidrotermal yöntemde uygulanan 150°C sıcaklığın, γ -AlOOH fazının tek başına gözlemlenmesi için yeterli olduğu anlaşılmıştır. Music ve diğ.(1998) tarafından yapılan çalışmada, 160°C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırma süresi uygulanmasıyla bohmit fazına ait piklerin yanında bayerit fazına ait pikler de bulunmaktadır. Music ve diğ.(1998) yaptıkları çalışmada bohmitin tek faz olarak gözlemlendiği reaksiyon koşullarını 160°C sıcaklıkta 5 saat yaşlandırma süresi olarak belirtmişlerdir. Ancak bu tez çalışmasında pH=7 ve pH=10 olmak üzere her iki koşulda da 150°C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırma süresinin bohmitin tek faz olarak gözlemlenmesinde yeterli olduğu tespit edilmiştir.

Tek faz olarak üretilen bohmit örneklerinin farklı başlangıç pH'sı ve reaksiyon sürelerinde hazırlanmasıyla kristalit boyutlarında farklılıklar gözlemlenmiştir. Tablo 4.2'ye göre kristalit boyutunu etkileyen parametrelerden biri kullanılan başlangıç tuzunda alüminyuma eşlik eden anyon tipidir. Başlangıç tuzu olarak alüminyum asetatın kullanılmasıyla elde edilen örneklerin kristalit boyutları, alüminyum nitrat tuzundan elde edilen örneklerin kristalit boyutlarından daha küçüktür.

Tablo 4.2’de verilen kristalit boyutu değerleri incelendiğinde; pH=7’de, yaşlandırmanın 8 saat uygulandığı örnekler için kristalit boyutu üzerinde, başlangıç tuzundaki anyonun farklı olması büyük bir etki yaratmamıştır. pH=10’da hazırlanan katalizör örnekleri için ise anyonun kristalit boyutu üzerindeki etkisi belirgindir. Anyonun kristalit boyutu üzerindeki etkisi; anyonun boyutu, yapısı, hidrasyon derecesi veya değeri ile açıklanabilir.

Scherrer denklemiyle hesaplanan kristalit boyutlarında 2,7 nm değeriyle 2-10-2 katalizörü en küçük kristalit boyutuna sahip olan katalizördür. Yaşlandırma süresinin 8 saate çıkarılmasıyla katalizörlerin kristalit boyutlarının büyüdüğü gözlemlenmiştir. Yaşlandırma süresi ise kristalit boyutunu etkileyen diğer bir parametredir. Diyagramlar incelendiğinde de Şekil 4.3’te 1-10-2 katalizörünün kırınım deseninde (020) düzlemine ait pikin, Şekil 4.4’te 1-10-8 katalizörünün (020) düzlemine ait pike göre daha geniş olduğu görülmektedir. Daha geniş piklerin 1-10-2 katalizörüne ait olması daha küçük kristalit boyutunun göstergesidir. Bu durum, Tablo 4.2’deki değerler ile uyumludur. 1-10-2 Katalizörünün kristalit boyutu 3,65 nm, 1-10-8 katalizörünün kristalit boyutu 5,9 nm olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde Şekil 4.7’de 2-10-2 katalizörünün kırınım deseninde (020) düzlemine ait pikin, Şekil 4.8’de 2-10-8 katalizörünün (020) düzlemine ait pike göre daha geniş olduğu görülmektedir. Böylece daha geniş piki gösteren 2-10-2 katalizörünün kristalit boyutu 2,7 nm olarak hesaplanmıştır, 2-10-8 katalizörünün kristalit boyutu ise 4,3 nm olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, pH=7 ve pH=10 olmak üzere her iki çalışma koşulunda da yaşlandırma süresinin 2 saatten 8 saate çıkarılmasıyla kristalit boyutunun arttığı gözlemlenmiştir.

Her iki başlangıç tuzundan hazırlanan katalizörler arasında en küçük kristalit boyutunun sağlandığı reaksiyon koşulları pH=10 ve 2 saat yaşlandırma süresidir. 150°C sıcaklıkta 2 saat sürenin, bohmit kristalinin tek faz olarak bulunmasını sağlamaya yeterli bir süre olduğu tespit edilmiştir. Her ne kadar bu süre bohmitin tek faz olarak gözlemlenmesine yeterli olsa da Şekil 4.3’teki 1-10-2 ve Şekil 4.7’deki 2-10-2 katalizörlerine ait X-ışını kırınım diyagramlarına bakıldığında bu sürenin ortorombik kristal yapısının tamamlanmasında yeterli olmadığı farkedilmiştir.

Çünkü Şekil 4.3'teki 1-10-2 ve Şekil 4.7'deki 2-10-2 katalizörlerinin X-ışını kırınım diyagramlarında diğerlerinininkinden farklı olarak (231) düzleminden olan kırınım pik, (002) düzleminden olan kırınım pikin solunda yalnızca bir omuz şeklinde kendini göstermiştir. Diğer katalizörlere ait X-ışını kırınım diyagramlarında ise (231) ve (002) düzlemlerinden olan kırınımlara ait pikler rahatça ayırt edilebilir durumdadır.

Şekil 4.4'de 1-10-8 katalizörüne ait X-ışını kırınım diyagramı verilmiştir. Şekil 4.8'de 2-10-8 katalizörüne ait X-ışını kırınım diyagramı verilmiştir. Bu diyagramlarda ise diğerlerinininkinden farklı olarak (022) ve (171) düzlemlerinden olan kırınımlara ait pikler gözle ayırt edilebilecek durumdadır. Şekil 4.4'de (022) düzleminden olan kırınım pik, (171) düzleminden olan kırınım pikin yanında omuz şeklinde görülmektedir. Şekil 4.2'de XRD diyagramı verilen 1-7-2 katalizöründe de aynı şekilde bu pik omuz şeklindedir. Şekil 4.8'de ise bu düzlemlerden olan kırınımlara ait pikler ayrı ayrı görülmektedir. 1-10-8 ve 2-10-8 katalizörleri dışında kalan diğer katalizörlerin X-ışını kırınım diyagramlarında yalnızca (171) düzleminden olan kırınım pik görülmektedir. Bu durumda; 1-7-8, 1-10-8 ve 2-10-8 katalizörlerinin ortorombik kristal kafes örgüsünün en çok tamamlanabildiği katalizörler olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.3'de verilen % kristalinite değerlerine bakıldığında genel olarak %80'in üzerinde olduğu görülmektedir, buradan uygulanan hidrotermal yöntemin yüksek oranda kristallenmiş bohmit örneklerinin üretilmesinde başarılı olduğu anlaşılmıştır.

Bohmit katalizörlerin yüzey gruplarını tayin etmek için FTIR analizi yapılmıştır. Bütün katalizörlerde O—H grubunun ve Al—O grubunun titreşimlerine ait bandlar gözlemlenmiştir. Priya ve diğ.(1997) tarafından yapılan çalışmada gözlemlenen FTIR spektrumuna çok benzer spektrumlar elde edilmiştir. Hazırlanan AlOOH yapısındaki katalizörlerin FTIR spektrumlarından asidik yapıda oldukları anlaşılmaktadır. 3292, 3094, 1160, 1068 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenen bütün pikler katalizör yüzeyindeki OH gruplarının varlığını temsil etmektedir, bu da katalizör yüzeyinde bulunan Bronsted asit merkezlerinin varlığı anlamına gelmektedir. O—H Grubunun gerilme titreşimine ait bandların daha düşük frekanslara kayması (yaklaşık 300 cm^{-1} kayma mevcuttur) ve eğilme titreşimine ait bandların daha yüksek frekanslara kayması üretilen bohmit katalizörlerin yüksek oranda hidrojen bağı kapasitesini göstermektedir.

Şekil 4.9'a bakıldığında 3482 cm^{-1} dalga boyundaki bandın 1-10-2 katalizörü için diğerlerine nazaran çok daha geniş olduğu, 1-10-8 katalizörü için ise gözle görülemeyecek kadar hafif bir omuz şeklinde olduğu farkedilmektedir. Ayrıca 1-10-8 katalizörüne ait 1636 cm^{-1} dalga boyundaki band da Şekil 4.9'daki diğer nitrat tuzundan elde edilen katalizörlerinkine nazaran çok daha küçüktür. Bu durumun TG analizi sonuçlarını destekler nitelikte 1-10-8 katalizörünün diğer nitrat tuzundan elde edilen katalizörler arasında kristal yapısında daha az su içermesinden meydana geldiği düşünülmektedir. Şekil 4.10'a bakıldığında 2-7-8 katalizörüne ait spektrumda diğerlerine göre 3492 cm^{-1} dalga boyundaki band gözle farkedilemeyecek kadar belirsizdir. 1-10-8 Katalizörüyle benzer şekilde 2-7-8 katalizörü de TG analizi sonuçlarıyla uyumludur. 2-7-8 Katalizörü adsorplanmış su miktarı en az olan katalizördür, Tablo 4.4'den % 2,2'lik ağırlık kaybı vermesiyle de bu desteklenmektedir.

Şekil 4.9'daki spektrumlarda 1636 cm^{-1} dalga boyundaki bandlar şiddetli iken Şekil 4.10'daki spektrumlarda 1630 cm^{-1} dalga boyundaki bandlar belli belirsiz omuzlar halindedir. Buradan Şekil 4.10'da IR spektrumları verilen asetat tuzundan elde edilen katalizörlerin (2-7-2, 2-7-8, 2-10-2, 2-10-8) yüzeyinde daha az su bulunduğu sonucu çıkarılabilir. TG analizinde de Tablo 4.4'de asetat tuzundan elde edilen katalizörlere ait 110°C sıcaklığa kadar olan (fiziksel olarak adsorplanan suyun uzaklaşmasından kaynaklanan) % ağırlık kaybı değerleri çok az farkla da olsa nitrat tuzundan elde edilen katalizörlerin % ağırlık kaybı değerlerinden daha düşüktür. FTIR analizlerinde ise suyu karakterize eden bandlardaki belirgin farklılık ise nitrat tuzundan elde edilen katalizörlerin pelletlenmesi sırasında daha çok neme maruz kalarak yüzeyindeki adsorplanmış su miktarının artmasından kaynaklanabilir.

Şekil 4.9'da görülen FTIR spektrumlarında 1385 cm^{-1} dalga boyunda şiddetli band gözlemlenmesi üretim aşamasında katalizörlere uygulanan yıkama işleminin nitrat anyonunu gidermede başarılı olmadığını ortaya koymaktadır. Şekil 4.10'da 2-10-2 katalizörüne ait spektrumda asetat grubunun varlığını karakterize eden 1426 cm^{-1} dalga boyundaki bandın şiddetli olması, diğer katalizörlerde kalan asetat anyonun giderilmesi büyük oranda sağlanmışken 2-10-2 katalizöründe yıkama işleminin başarılı olmadığını ifade etmektedir.

Üretilen katalizörlerin TG eğrileri birbirine benzemektedir, iki adımda ağırlık kaybı görülmektedir. Bu ağırlık kayıpları fiziksel olarak adsorplanan suyun uzaklaşmasından ve daha yüksek sıcaklıklarda ise hidroksil gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 600°C’de γ -Al₂O₃ fazına geçiş gerçekleşmektedir. Oluşan γ -Al₂O₃ fazında yaklaşık 1000°C sıcaklığa kadar başka ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir. Bu durum, D. Mishra ve diğ.(2002) tarafından γ -Al₂O₃ fazının yüksek termal dayanıklılığa sahip olmasıyla açıklanmıştır.

Katalizörlerin Tablo 4.4’de verilen % ağırlık kaybı değerleri incelendiğinde; 1-7-2 katalizörü için 110-600°C arasındaki %18,22 değerindeki ağırlık kaybı, (4.3) reaksiyonu için teorik olarak hesaplanan ağırlık kaybı %34,62’nin altında olduğundan katalizörün Al(OH)₃ fazından oluşmadığı tespit edilmiştir ve bu, 1-7-2 katalizörünün XRD analizi sonucunu destekler niteliktedir. (4.6) Reaksiyonu için teorik olarak hesaplanan ağırlık kaybından %3,22 miktarındaki fazlalığın nitrat dekompozisyonundan kaynaklanan ağırlık kaybı olduğu düşünülmektedir. 1-7-8 Katalizörü için de 1-7-2 katalizöründe gerçekleşen ağırlık kaybı ile çok yakın değerde ağırlık kaybı gerçekleşmiştir, böylelikle aynı gerekçelerle 1-7-8 katalizörünün de AlOOH fazından oluştuğu anlaşılmıştır.

1-10-2 Katalizöründe gerçekleşen ağırlık kaybı %34,62’nin altındadır, yani TG analizinde yapılan ısıtma işlem sonucunda (4.3) reaksiyonu değil, (4.6) reaksiyonu gerçekleşmiştir. 1-10-2 Katalizörü AlOOH fazından oluşmaktadır. (4.6) Reaksiyonu için teorik olarak hesaplanan ağırlık kaybı %15’den, %5,63’lük miktarda fazladan ağırlık kaybı olmuştur. Bunun nedeni; 1-10-2 katalizörü hazırlanma aşamasındayken yıkama işleminin yeterli olmaması, katalizörün içerdiği kalıntı nitrat anyonlarının sıcaklık uygulamasıyla bozunarak uzaklaşmasıdır. 1-10-2 Katalizörü için 110°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı yani suyun uzaklaşmasından kaynaklanan ağırlık kaybı %5,8’dir. Fiziksel olarak adsorplanan su miktarı pH=7’de hazırlanan iki örnekten de daha fazladır. 1-10-8 Katalizörünün de XRD sonucunu destekler biçimde, diğer katalizörlerin TG sonuçlarıyla paralel olarak kristalit AlOOH fazından oluştuğu anlaşılmaktadır.

1-10-8 Katalizörü için 110°C sıcaklığa kadar %3,36 değerinde ağırlık kaybı gözlenmiştir. pH=10'da hazırlanan bohmit örneklerinde yaşlandırma süresinin 2 saatten 8 saate çıkarılmasıyla kristalde adsorplanan su miktarının %5,8'den %3,36'ya düştüğü görülmüştür. Yani yaşlandırma süresinin uzun uygulandığı bohmit örneğinde kristal suyu miktarının daha az olduğu anlaşılmıştır.

Bu sonuçlardan fiziksel olarak adsorplanan su miktarının en yüksek olduğu örnek, alüminyum nitrat başlangıç tuzuyla pH=10'da 2 saat yaşlandırma uygulanarak hazırlanan katalizör olduğu anlaşılmaktadır.

2-7-2 ve 2-7-8 Her iki katalizör için de meydana gelen ağırlık kaybı, (4.3) reaksiyonunun gerçekleşmesiyle meydana gelecek olan %34,62'lik ağırlık kaybından daha düşük değerdedir, böylelikle TG analizi boyunca meydana gelen ağırlık kaybının sebebi (4.3) reaksiyonunun değil, (4.6) reaksiyonunun gerçekleşmesidir, yani AlOOH fazından oluşan katalizör örneği 600°C'de γ -Al₂O₃ fazına dönüşmüştür. Bu reaksiyonda gerçekleşecek teorik ağırlık kaybından; 2-7-2 katalizöründe %4,76'lık, 2-7-8 katalizöründe %3,4'lük miktarda fazladan ağırlık kaybı olmuştur. Diğer katalizörler için de gözlemlenen bu durum, katalizör örneğinde kalmış olan asetat anyonun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Diğer katalizörlerle benzer şekilde 2-10-2 ve 2-10-8 katalizör örneklerinin de AlOOH fazından oluştuğu belirlenmiştir.

TG analizinin genel bir sonucu olarak yaşlandırma süresinin daha fazla tutulmasıyla katalizör örneğinde adsorplanan su miktarının azaldığı görülmüştür. Adsorplanan su sebebiyle gerçekleşen ağırlık kaybı alüminyum nitrat tuzundan başlanarak pH=10'da, 2 saat yaşlandırılan örnekte %5,8 iken 8 saat yaşlandırılan örnekte %3,36'ya düşmüştür; alüminyum asetat tuzundan başlanarak pH=7'de, 2 saat yaşlandırılan örnekte %3,3 iken 8 saat yaşlandırılan örnekte %2,22'ye düşmüştür; alüminyum asetat tuzundan başlanarak pH=10'da, 2 saat yaşlandırılan örnekte %5 iken 8 saat yaşlandırılan örnekte %3,33'e düşmüştür. Ayrıca sadece 2 saat yaşlandırılan örneklerde pH farkının yarattığı bir ağırlık kaybı farklılığı da gözlenmiştir. pH=7'de 2 saat yaşlandırılan 1-7-2 ve 2-7-2 katalizörleri, pH=10'da 2 saat yaşlandırılan 1-10-2 ve 2-10-2 katalizörlerine göre daha az su içeriği göstermişlerdir.

Yani, bu dört katalizörün yaşlandırma süreleri aynı olmasına rağmen gösterdikleri bu farkın pH değerleri farkından olduğu düşünülmektedir. pH=10'da üretilen katalizör örneklerinin adsorpladıkları su miktarının düşürülmesi ancak 8 saat yaşlandırma neticesinde gözlenmiştir.

1-10-2 ve 2-10-2 katalizörleri yapısında en fazla miktarda adsorplanmış su bulunduran katalizörlerdir. Bu katalizörlerin XRD sonuçlarında ortaya çıkan bohmite ait kristalit kafes örgüsünün tamamlanamaması bu su miktarının fazla oluşundan kaynaklanabilir.

Hazırlanan katalizörler için gözlemlenen γ -Al₂O₃ fazına geçiş sıcaklığı, AlOOH fazının γ -Al₂O₃ fazına geçmesi için literatürde verilen standart 550°C değerinden daha düşüktür. Bütün katalizörler için bu değerin 400°C civarında olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun, üretilen bohmit örneklerinin düşük kristalit boyutu yüzünden olduğu düşünülmektedir.

Potdar ve diğ.(2007) tarafından yapılan çalışmada ticari Catapal-B bohmit örneğine ait yüzey alanı 274 m²/g olarak verilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında üretilen bohmit örneklerinden 1-10-2 katalizörü 256,26 m²/g değeriyle ve 2-10-2 katalizörü 267,54 m²/g değeriyle ticari bohmit örneğine yakın yüzey alanlarına sahiptir. Yaşlandırma süresinin 8 saate çıkarılmasıyla katalizörlerin yüzey alanının düştüğü gözlemlenmiştir.

Toz katalizör örneklerinin küçük kristalit boyutlarına sahip olması önemlidir, çünkü küçük kristalit boyutu yüksek yüzey alanı oluşturur. Bu bilgi ile uyumlu olarak, Tablo 4.2'de verilen kristalit boyutları ile Tablo 4.5'de verilen yüzey alanları incelendiğinde kristalit boyutuyla yüzey alanı arasındaki ilişkinin genel olarak ters orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Kristalit boyutu 2,7 nm olarak hesaplanan 2-10-2 katalizörü en küçük kristalit boyutuna ve dolayısıyla aynı zamanda 267,54 m²/g yüzey alanı değeriyle de en yüksek yüzey alanına sahip olan katalizördür. Bunu takiben ikinci en yüksek yüzey alanına sahip olan katalizör 256,26 m²/g değeriyle 1-10-2 katalizörüdür ve 2-10-2 ile benzer şekilde Tablo 4.2'den kristalit boyutuna bakıldığında ikinci en küçük kristalit boyutuna sahip olan katalizör de 1-10-2 katalizörüdür. Ayrıca TG analizi sonuçlarında fiziksel olarak adsorplanan su miktarının en fazla olduğu katalizör örneklerinin 1-10-2 ve 2-10-2 olduğu açıklanmıştır.

Bu durum yüzey alanlarıyla ilişkilendirildiğinde, bu iki katalizörün en yüksek yüzey alanı değerlerine sahip olmasıyla doğru orantılı olarak içerdikleri su miktarının da diğer katalizörlere göre fazla olmasının doğal bir sonuç olduğu düşünülmektedir.

Aynı şekilde, Tablo 4.4'den 8 saat yaşlandırma süresi uygulanan örneklerin, diğerlerine göre 110°C sıcaklığa kadar daha az ağırlık kaybı göstermesi, yani daha düşük su içeriği; Tablo 4.5'e bakıldığında diğerlerine göre daha düşük yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilir. Daha düşük yüzey alanına sahip olmaları da daha büyük kristalit boyutuna sahip olmaları ile açıklanmaktadır. 5,9 nm ile en büyük kristalit boyutunu gösteren 1-10-8 katalizörü, Tablo 4.4'de görülen 169,16 m²/g değeriyle de en düşük yüzey alanına sahip olan örnektir.

Tablo 4.6'da verilen W (110°C) değerleri incelendiğinde bütün katalizörlerde yüzey alanı başına bulunan su molekülü sayısı birbirine yakındır. Bu değerler, alüminanın literatürde verilen yüzey alanı başına içerdiği su molekülü sayıları ile karşılaştırıldığında daha düşük kalmaktadır. Yani üretilen bohmitlerin hidrofilitesinin daha düşük olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.6'daki W (110°C) değerlerine bakıldığında hidrofilite özellikleri bakımından bütün katalizörlerin benzer oldukları düşünülmektedir. Sulu hidrojen peroksit çözeltisinin kullanıldığı reaksiyon ortamında bu katalizörlerin denenmesiyle hidrofilitelilerindeki bu küçük değişimlerin katalizörün aktivitesinde bir değişiklik yaratıp yaratmadığı da incelenmiştir. Tablo 4.6'dan, çok az farkla da olsa pH=10'da hazırlanan bohmit katalizörlerin yüzeyinin nanometrekaresi başına daha az su molekülü bulundurduğu görülmektedir.

Tablo 5.1: Katalizör 2-10-2, 0.2g; stiren, 20 mmol (2.3 mL); çözücü, 9 mL etanol; internal standart, 1.4366mmol decan; reaksiyon sıcaklığı, 80°C; reaksiyon süresi, 5 saat

Kullanılan Oksidant	Stiren Dönüşümü %	Stiren oksit Seçimliliği %	Benzaldehit Seçimliliği %
%30 ağırlıkça H ₂ O ₂ sulu çözeltisi	42,00	7,00	75,00
Üre+%30 ağırlıkça H ₂ O ₂ sulu çözeltisi (1:1 molar oranında)	83,00	13,30	63,00

Alüminyum asetat tuzundan pH 10 olarak ayarlanıp 2 saat yaşlandırma süresi uygulanarak elde edilen katalizör 2-10-2 kullanılarak, tek başına %30 ağırlıkça H₂O₂ sulu çözeltisi ile yapılan reaksiyonda düşük dönüşüme rağmen stiren oksit oluşumu gözlemlenmiştir. Tablo 5.1’de 2-10-2 katalizörüyle tek başına hidrojen peroksit çözeltisinin kullanıldığı reaksiyona ait dönüşüm ve seçimlilik değerleri verilmiştir. Stiren epoksidasyonu reaksiyonu sonuçlarına göre 2-10-2 katalizörü, oksidant olarak tek başına ağırlıkça %30’luk hidrojen peroksit sulu çözeltisi kullanıldığında 5 saat sonunda %42 stiren dönüşümü ve %7 stiren oksit seçimliliği sağlamıştır. Bu sonuç literatür ile karşılaştırıldığında yüksektir, Choudhary ve diğ.(2005) yaptığı çalışmada benzer şekilde reaksiyon suyunun uzaklaştırılmadan, %50 ağırlıkça H₂O₂ sulu çözeltisi kullanılmasıyla gerçekleştirilmiş reaksiyon sonuçlarında 5 saat sonundaki stiren dönüşümü %10’un altında ve stiren oksit seçimliliği sıfıra yakındır. Bu durumun ortamdaki suyun epoksit oluşumundan sorumlu aktif siteleri engellemesinden olduğu (5.1) denklemiyle açıklanmıştır. Kumar ve Laha (2002) yaptıkları çalışmada, ortamda yüksek polariteye sahip suyun bulunmasıyla stiren oksitin fenilasetaldehite kolayca izomerizasyonu gerçekleştiğinden stiren oksit seçimliliğinin düşük olduğunu açıklamıştır. Bu sebeplerden hidrojen peroksitin sulu çözeltisinin kullanıldığı reaksiyonlarda diğer katalizörler stiren oksit seçimliliği göstermemiştir. 2-10-2 katalizörünün bu sonuçları vermesi diğer katalizörlere göre daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına ve diğer alüminyum asetat tuzlarından elde edilen katalizörlere göre daha çok asit sitesi içermesine bağlanabilir.



Reaksiyon sonuçlarında H₂O₂ sulu çözeltisinin üre ilave edilerek kullanılmasıyla dönüşümün ve seçimliliğin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni ürenin hidrojen peroksitle bir ara ürün meydana getirerek hidrojen peroksitin aktif hale gelmesini sağlamasıdır. Ağırlıkça %30’luk hidrojen peroksit sulu çözeltisi içinde (1:1) molar oranında ürenin çözülmesiyle elde edilen oksidantla reaksiyonlar yapılmıştır. Bu şekilde katalizörlerin stiren dönüşümleri, stiren epoksit seçimlilikleri artmıştır ve benzaldehit seçimlilikleri düşmüştür. 2-10-2 katalizörü, oksidanta ürenin de katıldığı reaksiyonun sonucunda stiren oksit seçimliliğini %13,3 değerine yani üresiz oksidantla kullanımının verdiği seçimliliğin yaklaşık 2 katına çıkarmıştır.

Tablo 5.2: Katalizör 1-7-8, 0.2g;stiren, 20 mmol (2.3 mL); çözücü, 9 mL etanol; internal standart, 1.4366mmol dekan; reaksiyon sıcaklığı, 80°C; reaksiyon süresi, 5 saat

Kullanılan Oksidant	Stiren Dönüşümü %	Stiren oksit Seçimliliği %	Benzaldehit Seçimliliği %
%30 ağırlıkça H ₂ O ₂ sulu çözeltisi	28,48	0	82,00
Üre+%30 ağırlıkça H ₂ O ₂ sulu çözeltisi (1:1 molar oranında)	55,00	23,27	60,50

1-7-8 Katalizörü için da farklandırılmış oksidant kullanılmasıyla 5 Saat sonundaki stiren dönüşümü %55 değerine çıkmıştır ve %23,27 seçimlilikle stiren oksit üretilmiştir. Ayrıca benzaldehit seçimliliğinin de düştüğü gözlemlenmiştir.

Şekil 4.19'da 1-7-8 katalizörü için verilen grafiklerde ürenin hidrojen peroksit sulu çözeltisine ilavesiyle stiren dönüşümünün hızlandığı açıkça görülmektedir. Oksidant olarak üre+%30 ağırlıkça H₂O₂ sulu çözeltisi kullanılan reaksiyonda stiren çok daha hızlı azalmaktadır ve 5 saat sonundaki dönüşüm daha fazladır. Aynı katalizör kullanılarak üre ilave edilmeksizin yapılan reaksiyonun aksine stiren oksit oluşumu GC analizinde açıkça gözlenmiştir. Şekil 4.20'de verilen bu grafik reaksiyon mekanizmasına uygunluk göstermektedir. Seri reaksiyon mekanizmasına göre stiren oksit bir maksimum noktası göstererek daha sonra azalmaya başlamaktadır. Stiren oksitin fenilasetaldehite dönüşümü yüzünden konsantrasyonun belli bir maksimum noktasından sonra azalmasının 5 saat reaksiyon süresinin uzatılmasıyla gözlemlenebileceği düşünülmektedir. Reaksiyon mekanizmasına göre oluşan benzaldehitin de benzoik aside dönüşmesi sonucu Şekil 4.20'de benzaldehit konsantrasyonunu gösteren eğri de bir maksimum noktaya ulaştıktan sonra konsantrasyon değerlerinin azalması yönünde devam edecektir.

Üre ilavesinin yarattığı farkı Kumar ve Laha (2002), hidrojen peroksitin çözeltide susuz olarak ve kontrollü bir biçimde serbest kaldığını ve böylece reaksiyon sisteminde aşırı oksitleyici ajan bulunmadığından benzaldehit seçimliliğinin düşmesi olarak açıklamıştır. Bu açıklama doğrultusunda da epoksit oluşumundan sorumlu sitelerin reaksiyonun başında su yüzünden engellenmediği ve stiren oksit seçimliliğinin de bu şekilde artmış olduğu anlaşılmaktadır.

Zamana bağılı olarak stiren oksit seçimliliğinin düşmesi ise reaksiyon ilerlemesiyle ortaya çıkan suyun aktif sitelerin oluşumunu engellemesi ve stiren oksitin fenilasetaldehite dönüşümü yüzündendir. Şekil 4.22’de stiren oksit seçimliliğinin zamanla azalmasının, fenilasetaldehite dönüşen miktarda stiren oksit yerine yeni stiren oksit oluşamamasından kaynaklandığı düşünülebilir. Çünkü ortamda bulunan suyun epoksit oluşumundan sorumlu aktif siteleri engellediği düşünülmektedir.

Tablo 4.8’deki değerler incelendiğinde 1-7-2, 1-7-8, 1-10-2 ve 1-10-8 katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonların sonuçlarına göre, en yüksek dönüşüm 1-7-2 katalizörüyle sağlanmıştır. Bu durum, 1-7-2 katalizörünün yüksek yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilir. Fakat 1-10-2 katalizörü daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen 1-7-2’ye göre daha düşük stiren dönüşümü gerçekleştirmiştir. Bu durum, 1-10-2 katalizörünün Tablo 4.6’da görülen alan başına su molekülü sayısının, 1-7-2’ye göre daha yüksek olmasıyla açıklanabilir.

W (110°C) değerleri birbirine yakın olan 1-7-8 ve 1-10-8 katalizörleri de reaksiyon sonucunda birbirine yakın değerlerde stiren dönüşümü ve stiren oksit seçimliliği göstermiştir. Yüzey alanları sırasıyla 200,48 m²/g ve 169,16 m²/g olan 1-7-8 ve 1-10-8 katalizörleri, yüzey alanlarıyla doğru orantılı olarak sırasıyla %55 ve %43 oranlarında stiren dönüşümü göstermiştir.

1-7-2 ve 1-10-2 Katalizörlerinin stiren oksit seçimliliklerinin diğerlerine göre düşük olması durumunun, epoksit oluşmasından sorumlu Bronsted asit sitelerinin yetersizliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 8 saat yaşlandırma uygulanan 1-7-8 ve 1-10-8 katalizörlerinde ise seçimlilik daha yüksek olduğundan, bu aktif asit sitelerinin yaşlandırma süresiyle arttığı söylenebilir.

1-7-8 katalizörü 200,48 m²/g yüzey alanı değeriyle 2-7-8 katalizöründen daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Buna rağmen 1-7-8 katalizörü Tablo 4.10’da görülen %55 stiren dönüşümü sağlarken 2-7-8 katalizörü de daha düşük yüzey alanına rağmen ona yakın bir değerde %53 stiren dönüşümü sağlamıştır. Bunun sebebi olarak Tablo 4.6’ya bakıldığında 2-7-8 katalizörünün W(110°C) değerinin, 1-7-8 katalizörünün W(110°C) değerinden daha düşük olması düşünülmektedir.

2-10-2 Katalizörünün de 1-10-2 katalizörüne göre daha yüksek yüzey alanına sahip olması ve daha düşük $W(110^{\circ}\text{C})$ değerine sahip olması dolayısıyla 1-10-2 katalizörünün gösterdiği stiren dönüşümünden daha yüksek olan %83 değerinde dönüşüm gösterdiği belirlenmiştir. Fakat stiren oksit seçicilik değeri 1-10-2 katalizörü ile benzerdir.

Sonuç olarak üre ve ağırlıkça %30'luk sulu hidrojen peroksit çözeltisinin birlikte kullanıldığı reaksiyonların sonuçlarında en yüksek seçiciliği gösteren katalizörler 8 saat yaşlandırma yapılan katalizör örnekleridir. 1-7-8 Katalizörü %23,27, 1-10-8 katalizörü %23,2, 2-7-8 katalizörü %18,2, 2-10-8 katalizörü %21 stiren oksit seçiciliği göstermiştir. Bunun sebebi olarak 8 saat yaşlandırma yapılmasıyla epoksit oluşumundan sorumlu aktif sitelerin çoğaldığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

ADAM, W., MALISCH, W., ROSCHMANN, K.J., SAHA-MÖLLER, C.R., SCHENK, W.A., 2002, Catalytic Oxidations by Peroxy, Peroxo and Oxo Metal Complexes: an Interdisciplinary Account with a Personal View, *Journal of Organometallic Chemistry*, 661, pages 3-16

ADAM, W., WIRTH, T., 1999, Hydroxy Group Directivity in the Epoxidation of Chiral Allylic Alcohols: Control of Diastereoselectivity through Allylic Strain and Hydrogen Bonding, *Acc. Chem. Res.*, 32, pages 703-710

BONINI, C., RIGHI, G., 1994, Regio- and Chemoselective Synthesis of Halohydrins by Cleavage of Oxiranes with Metal Halides, *Synthesis*, 225-238

BUTLER, E.G., GU, X., HE, J.Y., KAYA, C., 2002, Nanostructured Ceramic Powders by Hydrothermal Synthesis and their Applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 54, pages 37-49

ÇAKICI, M., 2005, *Kinazolinon Temelli Yeni Mn (III) Katalizörünün Sentezi ve Alkenlerin Katalitik Epoksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi

CHAKRAVORTY, D., GIRI, A.K., 1993, Chemistry for the 21 st Century monograph, *Chemistry of Advanced Materials A*, Blackwell Scientific Publications, Oxford

CHOUDHARY, V.R., JHA, R., CHAUDHARI, N.K., JANA, P., 2007, Supported Copper oxide as a Highly Active/Selective Catalyst for the Epoxidation of Styrene by TBHP to Styrene oxide, *Catalysis Communications*, 8, pages 1556-1560

CHOUDHARY, V.R., PATIL, N.S., CHAUDHARI, N.K., BHARGAVA, S.K., 2005, Epoxidation of Styrene by Anhydrous Hydrogen Peroxide over Boehmite and Alumina Catalysts with Continuous Removal of the Reaction Water, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227, pages 217-222

DÖRING, M., HABICHT, W., FAN, F., ARNOLD, U., 2007, Molybdenum-doped Epoxy Resins as Catalysts for the Epoxidation of Alkenes, *Journal of Catalysis*, 245, pages 55-64

FESSENDEN, R.J., FESSENDEN, J.S., LOGUE, M.W., *Organic Chemistry*, 6 th Edition, *Organik Kimya (Çeviri)*, 2001, Güneş Kitabevi Ltd. Şti., Brooks/Cole Publishing Company

GHANDI, M., FARZANEH, F., SALAVATI-NIASARI, M., 2002, Oxidation of Cyclohexene with tert-butylhydroperoxide and Hydrogen Peroxide Catalysed by Alumina-supported Manganese (II) Complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 186, pages 101-107

GRIGOROPOULOU, G., CLARK, J.H., ELINGS, J.A., 2003, Recent Developments on the Epoxidation of Alkenes Using Hydrogen Peroxide as an Oxidant, *Green Chemistry*, 5, pages 1-7

GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ, T., 2007, *Nanoboyutlu Bakır İçeren İkili Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi

GUSAROV, V.V., MASLOV, A.V., KORYTKOVA, E.N., AL'MYASHEVA, O.V., 2005, Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions, *Inorganic Materials*, Vol. 41, No. 5, pages 460-467, Translated from *Neorganicheskie Materialy*, Vol. 41, No. 5, pages 540-547

HAGEN, J., 1999, *Industrial Catalysis, A Practical Approach*, Wiley-VCH

HAKUTA, Y., ADSCHIRI, T., HIRAKOSO, H., ARAI, K., 1999, Chemical Equilibria and Particle Morphology of Boehmite (AlOOH) in sub and supercritical water, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, pages 733-742

HOCHEPIED, J.F., NORTIER, P., 2002, Influence of Precipitation Conditions (pH and temperature) on the Morphology and Porosity of Boehmite Particles, *Powder Technology*, 128, pages 268-275

KAPPENSTEIN, C., ROSSIGNOL, S., POPA, A.F., 2002, Ordered Structure and Preferred Orientation of Boehmite Films Prepared by the Sol-gel Method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 306, pages 169-174

KIRM, I., MEDINA, F., RODRIGUEZ, X., CESTEROS, Y., SALAGRE, P., SUEIRAS, J., 2004, Epoxidation of Styrene with Hydrogen Peroxide Using Hydrotalcites as Heterogeneous Catalysis, *Applied Catalysis A: General*, 272, pages 175-185

KUMAR, R., LAHA, S.C., 2002, Highly Selective Epoxidation of Olefinic Compounds over TS-1 and TS-2 Redox Molecular Sieves Using Anhydrous Urea-Hydrogen Peroxide as Oxidizing Agent, *Journal of Catalysis*, 208, pages 339-344

KURBANLI, S., ŞEN, N., ERTUL, Ş., 2001, *Epoksit Bileşikleri ve Teknolojisi*, Selçuk Üniversitesi Vakfı Yayınları

KURESHY, R.I., KHAN, N.H., ABDİ, S.H.R., PATEL, S.T., IYER, P.H., SUBRAMANIAN, P.S., JASRA, R.V., 2002, A Highly Potential Analogue of Jacobsen Catalyst with In-built Phase Transfer Capability in Enantioselective Epoxidation of Nonfunctionalized Alkenes, *Journal of Catalysis*, 209, pages 99-104

LI, Y., LIU, J., JIA, Z., 2006, Fabrication of Boehmite (AlOOH) Nanofibers by a Simple Hydrothermal Process, *Materials Letters*, 60, pages 3586-3590

- MA, M., ZHU, Y., XU, Z., 2007, A New Route to Synthesis of γ -alumina Nanorods, *Materials Letters*, 61, pages 1812-1815
- MAGERLEIN, W., BELLER, M., TSE, M., BHOR, S., ANILKUMAR, G., 2006, Process for the Ruthenium-Catalysed Epoxidation of Olefins by Means of Hydrogen Peroxide, *US Patent* 2006/0161011 A1
- MANDELLI, D., VLIET, M.C.A., ARNOLD, U., SHELDON, R.A., SCHUCHARDT, U., 2001b, Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalysed by $\text{ReO}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ReO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168, pages 165-171
- MANDELLI, D., VLIET, M.C.A., SHELDON, R.A., SCHUCHARDT, U., 2001a, Alumina-Catalysed Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide, *Applied Catalysis A: General*, 219, pages 209-213
- MENDEZ, S.M., HENRIQUEZ, Y., DOMINGUEZ, O., D'ORNELAS, L., KRENTZIEN, H., 2006, Catalytic Properties of Silica Supported Titanium, Vanadium and Niobium oxide Nanoparticles towards the Oxidation of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252, pages 226-234
- MISHRA, D., ANAND, S., PANDA, R.K., DAS, R.P., 2000, Hydrothermal Preparation and Characterization of Boehmites, *Materials Letters*, 42, pages 38-45
- MISHRA, D., ANAND, S., PANDA, R.K., DAS, R.P., 2002, Effect of Anions during Hydrothermal Preparation of Boehmites, *Materials Letters*, 53, pages 133-137
- MÜLLER, A., HEIM, O., PANNERSELVAM, M., WILLERT-PORADA, M., 2005, Polyol Method for the Preparation of Nanosized Gd_2O_3 , Boehmite and Other Oxides, *Materials Research Bulletin*, 40, pages 2153-2169
- MUSIC, S., DRAGCEVIC, D., POPOVIC, S., VDOVIC, N., 1998, Microstructural Properties of Boehmite Formed under Hydrothermal Conditions, *Materials Science and Engineering*, B52, pages 145-153
- MUSIC, S., DRAGCEVIC, D., POPOVIC, S., VDOVIC, N., 1999, Chemical and Microstructural Properties of Al-oxide Phases Obtained from AlCl_3 Solutions in Alkaline Medium, *Materials Chemistry and Physics*, 59, pages 12-19
- NASKAR, M.K., CHATTERJEE, M., 2005, Boehmite Nanoparticles by the Two-Reverse Emulsion Technique, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88[12], pages 3322-3326
- OKADA, K., NAGASHIMA, T., KAMESHIMA, Y., YASUMARI, A., TSUKADA, T., 2002, Relationship between Formation Conditions, Properties and Crystalline Size of Boehmite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, pages 308-314
- OKI, A.R., XU, Q., SHPEIZER, B., CLEARFIELD, A., QUI, X., KIRUMAKKI, S., TICHY, S., 2007, Synthesis, Characterization and Activity in Cyclohexene Epoxidation of Mesoporous $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Mixed Oxides, *Catalysis Communications*, 8, pages 950-956

POTDAR, H.S., JUN, K., BAE, J.W., KIM, S., LEE, Y., 2007, Synthesis of Nano-sized Porous γ -alumina Powder via a Precipitation/Digestion Route, *Applied Catalysis A: General*, 321, pages 109-116

PRIYA, G.K., PADMAJA, P., WARRIER, K.G.K., DAMODARAN, A.D., ARULDHAS, G., 1997, Dehydroxylation and High Temperature Phase Formation in Sol-gel Boehmite Characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Journal of Materials Science Letters*, 16, pages 1584-1587

RINALDI, R., FUJIWARA, F.Y., HÖLDERICH, W., SCHUCHARDT, U., 2006, Tuning the Acidic Properties of Aluminas via Sol-gel Synthesis: New Findings on the Active Site of Alumina-Catalysed Epoxidation with Hydrogen Peroxide, *Journal of Catalysis*, 244, pages 92-101

RINALDI, R., SEPULVEDA, J., SCHUCHARDT, U., 2004, Cyclohexene and Cyclooctene Epoxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide using Transition Metal-Free Sol-gel Alumina Catalyst, *Adv. Synth. Catal.*, 346, pages 281-285

RINALDI, R., SCHUCHARDT, U., 2004, Factors Responsible for the Activity of Alumina Surfaces in the Catalytic Epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H_2O_2 , *Journal of Catalysis*, 227, pages 109-116

RINALDI, R., SCHUCHARDT, U., 2005, On the Paradox of Transition Metal-Free Alumina-Catalysed Epoxidation with aqueous Hydrogen Peroxide, *Journal of Catalysis*, 236, pages 335-345

SMITH, J.G., 1984, Synthetically Useful Reactions of Epoxides, *Synthesis*, 629-656

SMITH, J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, Third Edition, McGraw Hill Book Company

SREETHAWONG, T., YAMADA, Y., KOBAYASHI, T., YOSHIKAWA, S., 2006, Optimization of Reaction Conditions for Cyclohexene Epoxidation with H_2O_2 over Nanocrystalline mesoporous TiO_2 Loaded with RuO_2 , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 248, pages 226-232

TETTENHORST, R., HOFMANN, D.A., 1980, Crystal Chemistry of Boehmite, *Clays and Clay Minerals*, 28, pages 373-380

WANG, S., 2001, *Spectroscopic and Structural Studies of Aluminum Oxides*, Doktora Tezi, Purdue University

WILLIAM, D., CALLISTER, Jr., 1990, *Materials Science and Engineering*, Second Edition, John Wiley & Sons, INC

YIN, D., QIN, L., LIU, J., LI, C., JIN, Y., 2005, Gold Nanoparticles Deposited on Mesoporous Alumina for Epoxidation of Styrene: Effects of the Surface Basicity of the Supports, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240, pages 40-48

ZHANG, R., HORNER, J.H., NEWCOMB, M., 2005, Laser Flash Photolysis Generation and Kinetic Study of Porphyrin-Manganese-Oxo Intermediates. Rate Constants for Oxidations Effected by Porphyrin-Mn^V-Oxo Species and Apparent Disproportionation Equilibrium Constants for Porphyrin-Mn^{IV}-Oxo Species, *J. Am. Chem.Soc.*, 127, pages 6573-6582

ÖZGEÇMİŞ

09.12.1984 İstanbul doğumluyum. 2002 yılında ortaokul ve lise eğitimimi Vefa Anadolu Lisesi'nde tamamladım. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Yandal Programı'na başladım. 2006 yılında Kimya Müh. Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Yüksek Lisans Programı'na başladım.