



**ALÜMİNYUM, DEMİR VE KROM İLE AKTİVE EDİLMİŞ MCM-41
VE SBA-15 KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE
ETANOLÜN SEÇİCİ OKSİDASYON VE DEHİDRASYON
REAKSİYONLARINDA TEST EDİLMESİ**

Arzu DİNLER

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2015
ANKARA**

Arzu DİNLER tarafından hazırlanan “ALÜMİNYUM, DEMİR VE KROM İLE AKTİVE EDİLMİŞ MCM-41 VE SBA-15 KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ETANOLÜN SEÇİCİ OKSİDASYON VE DEHİDRASYON REAKSİYONLARINDA TEST EDİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Suna BALCI
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

İkinci Danışman: : Prof. Dr. Timur DOĞU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan : Prof. Dr. Hayrettin YÜCEL
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye : Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye : Prof. Dr. Gürkan KARAKAŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye : Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye : Doç. Dr. Naime Aslı SEZGİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 12/02/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Arzu DİNLER
12/02/2015

ALÜMİNYUM, DEMİR VE KROM İLE AKTİVE EDİLMİŞ MCM-41 VE SBA-15
KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ETANOLÜN SEÇİCİ OKSİDASYON
VE DEHİDRASYON REAKSİYONLARINDA TEST EDİLMESİ

(Doktora Tezi)

Arzu DİNLER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2015

ÖZET

Yapılan çalışmada, MCM-41 ve SBA-15 destek yapıları ve 0,02, 0,05 ve 0,10 $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranlarında tekli kombinasyonda Al, Cr ve Fe yüklemeli metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 katalizörleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. XRD sonuçlarından metal yüklemesi ile destek yapının düzenli gözenek yapısını koruduğu görülmüştür. Sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynağının büyük bir kısmının MCM-41 yapısına yerleştirilebildiği, SBA-15 yapısına ise düşük düzeylerde veya nispeten yerleşmediği EDS sonuçlarından belirlenmiştir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm davranışı tüm örnekler için mikro-mezo gözenekli yapıya ait Tip IV izotermi olarak elde edilmiştir. MCM-41 ve SBA-15 destek yapıları için BET yüzey alanları, sırasıyla 1119 ve 855 m²/g olarak bulunmuştur. Yüzey alan, toplam gözenek ve mezogözenek hacim değerlerinde metal-MCM-41 numunelerinde sentez çözeltisindeki metal miktarı artışı ile destek yapıya göre azalma gözlenirken, metal-SBA-15 numunelerinde ise belirgin değişimlerin olmadığı gözlenmiştir. Her iki destek yapı için mikrogözenek boyutu birbirine benzer (5-6 Å) elde edilirken, mezogözenek bölgesinde SBA-15 numunelerinin (65-70 Å) MCM-41 numunelerine (25-28 Å) göre yaklaşık 2,5 kat fazla olduğu belirlenmiştir. Piridin ile yapılan FTIR çalışmalarından, Bronsted asit merkezlerinin en belirgin Al ve Cr yüklemeli MCM-41 numunelerinde, Lewis+Bronsted asit merkezinin Al ve Cr yüklü SBA-15 ve Al ve Fe yüklü MCM-41 numunelerinde, Lewis asit merkezinin Fe yüklü SBA-15 ve Al ve Fe yüklü MCM-41 numunelerinde daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Lutidin çalışmalarında ise Bronsted asit merkezinin, Al ve Cr yüklü MCM-41 numunelerinde daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Sentez çözeltisinde metal/Si mol oranı 0,10 tutularak sentezlenen tüm katalizörler 250-400°C şartlarında diferensiyel reaktörde etanolün oksidasyonunda ve aynı oranda Al yüklü katalizörlerle dehidrasyonunda test edilmiştir. Oksidasyon çalışmalarında, Fe ve Al yüklemeli numunelerde sıcaklık artışı ile etanol dönüşümünün arttığı ve en yüksek değerin (~%100) 350°C'de Fe10-SBA-15 ile elde edildiği belirlenmiştir. Cr yüklemeli numunelerde ise düşük sıcaklıklarda dönüşümün yüksek olduğu (150°C'de %67) ve sıcaklık artışı ile ciddi bir değişim sergilemediği gözlenmiştir. Dehidrasyon da dönüşüm sıcaklık artışı ile artmış ve 400 °C de 0,56'ya ulaşmıştır. Oksidasyonun ana ürünlerinin asetaldehit ve asetikasit+su karışımı (yüksek oranda su) olduğu, az miktarlarda etilen, dietileter, karbondioksit oluşumuna rastlandığı, dehidrasyonda ise ana ürünlerin etilen ve dietileter olduğu belirlenmiştir. Al yüklemeli katalizörlerde etilen ve dietileter seçimliliğinin, Fe ve Cr yüklemeli numunelerde ise asetaldehit seçimliliğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.092
Anahtar Kelimeler : MCM-41, SBA-15, metal yükleme, etanol oksidasyonu
Sayfa Adedi : 250
Danışman : Prof. Dr. Suna BALCI
İkinci Danışman : Prof. Dr. Timur DOĞU

DEVELOPMENT OF ALUMINUM, IRON AND CHROMIUM ACTIVATED MCM-41 AND SBA-15 CATALYSTS AND TESTING OF ETHANOL OXIDATION AND DEHYDRATION REACTIONS

(Ph. D. Thesis)

Arzu DİNLER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February, 2015

ABSTRACT

In this study, MCM-41 and SBA-15 supports and $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ ratios of 0,02, 0,05 and 0,10 of single combinations of Al, Cr, and Fe loaded metal-MCM-41 and metal-SBA-15 catalysts were synthesized using direct hydrothermal synthesis method. According to XRD results, it was observed that highly ordered porous structure was conserved by metal loaded. From EDS results, large amount of incorporated metal was located inside MCM-41 structure, low amount or no incorporated metal located inside SBA-15 structure. For all samples, nitrogen adsorption/desorption isotherm behaviour was obtained as Type IV isotherm of micro-meso porous structure. BET surface areas of MCM-41 and SBA-15 supports were measured as 1119 and 855 m^2/g , respectively. With increase of metal loaded in the synthesis solutions, metal-MCM-41 samples surface area, total pore and mesopore volume values were decreased, however for metal-SBA-15 samples no apparent change was observed. For both supports microporous dimensions were obtained similar (5-6 Å), in mesoporous zones SBA-15 samples (65-70 Å) were 2,5 times more than MCM-41 samples (25-28 Å). From FTIR studies with pyridine, it was seen that Bronsted acid sites were the most distinct for Al and Cr loaded MCM-41 samples, Lewis+Bronsted acid sites were more distinct for Al and Cr loaded SBA-15, and Al and Fe loaded MCM-41 samples, Lewis acid sites were more distinct for Fe loaded SBA-15, and Al and Fe loaded MCM-41 samples. From lutidine studies, Bronsted acid sites were more distinct for Al and Cr loaded MCM-41 samples. All catalysts synthesized in synthesis solution with metal/Si mole ratio 0,10 were tested for ethanol oxidation to the differential reactor, and for same ratio Al loaded catalysts were tested for dehydration. It was determined from oxidation studies, increasing the temperature increases the ethanol conversion for Fe and Al loaded samples, and the highest value (~100%) was obtained at 350°C for Fe10-SBA-15. The conversion was higher at low temperatures (67 % at 150°C) for Cr loaded samples. In addition, dehydration also increased with the conversion temperature and 0,56 at 400°C. The major products of oxidation were acetaldehyde, acetic acid+water mixture (large amount of water), low amount of ethylene, diethylether, carbondioxide formation, the major products of dehydration were ethylene and diethylether. The selectivity of ethylene and diethylether are higher for Al loaded catalysts, acetaldehyde selectivity are higher Fe and Cr loaded samples.

Science Code : 912.1.092

Key Words : MCM-41, SBA-15, metal incorporation, oxidation of ethanol

Page Number : 250

Supervisor : Prof. Dr. Suna BALCI

Co-Supervisor : Prof. Dr. Timur DOĞU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın doktora tez konusu olarak seçilmesinde, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında benden hiçbir zaman desteğini, değerli bilgisini, zamanını ve yardımını esirgemeyen değerli danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Suna BALCI'ya ve Sayın Prof. Dr. Timur DOĞU'ya,

Tezin yürütülmesi sırasında benden değerli zamanlarını, bilgilerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen tez inceleme jüri üyelerim sayın Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR ve Sayın Doç. Dr. Naime Aslı SEZGİ'ye,

Çalışmalarım sırasında bana her noktada yardımcı olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam Uzman Dr. Funda TURGUT BAŞOĞLU'na, asistan arkadaşım Arş. Gör. Dr. Filiz AKTI'ya ve canım arkadaşlarım Sultan YÜKSEL ve Cansu MUSAOĞLU'na,

Bu süreçte bana her türlü desteği veren T.C. Sağlık Bakanlığı Türkiye Halk Sağlığı Kurumu Başkanlığı'na, Tüketici Güvenliği Laboratuvarları Daire Başkanı sayın Dr. Yıldırım CESARETLİ' ye ve birlikte çalıştığım tüm mesai arkadaşlarıma,

Bütün hayatım boyunca benim yanımda olan, aldığım kararlarda beni destekleyen, beni seven ve koruyan, doktora çalışmalarım sürecinde de bana ayrıca sabreden ve her adımda destek veren sevgili annem Gülüşan SOLMAZ'a, sevgili babam Halil SOLMAZ'a ve sevgili kardeşim Ahmet SOLMAZ'a ve sevgili eşi İrem ERBECER SOLMAZ'a,

Beni destekleyen, her zaman motive eden, yardımcı olan, beni her daim seven sevgili eşim Nureddin DİNLER'e,

Çalışmalarım sırasında SEM-EDS ve XRD analizlerimi yaptırdığım ODTÜ Merkez Laboratuvarı ve personeline, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan tüm Hocalarıma ve Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
 1. GİRİŞ.....	 1
 2. KURAMSAL TEMELLER	 3
2.1. MCM (Mobil Composition of Matter) Grubu Malzemeler.....	3
2.2. SBA (Santa Barbara) Grubu Malzemeler	4
2.3. Metal Katkılı MCM-41 ve SBA-15'in Sentezi	6
2.4. MCM-41 ve SBA-15'in Karakteristik Özellikleri ve Karakterizasyon Yöntemleri	8
2.4.1. X-ışını kırınım desenleri	8
2.4.2. Elektron mikroskobu görüntüleri	10
2.4.3. Adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri	11
2.4.4. Termal karakterizasyon yöntemleri.....	12
2.5. Malzemelerin Katalitik Özelliklerinin Belirlenmesi	12
2.5.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)	13
2.5.2. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ve haritalama (Mapping), Enerji filtreli geçirmeli elektron mikroskobu (EFTEM)	13
2.5.3. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	13

	Sayfa
2.5.4. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) ve sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD).....	14
2.6. MCM-41, SBA-15 ve Metal Kaynaklarının Seçimi	14
2.7. MCM-41 ve SBA-15'in Kullanım Alanları	15
2.8. Etanolün Seçici Oksidasyon ve Dehidrasyon Reaksiyonları	16
2.9. Literatür Araştırması	18
2.9.1.Çalışmanın Amacı.....	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM	43
3.1. Sentez Çalışmaları.....	43
3.1.1. MCM-41 ve metal-MCM-41 sentezi	43
3.1.2. SBA-15 ve metal-SBA-15 sentezi	44
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	44
3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)	45
3.2.2. Azot (N ₂) adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	45
3.2.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)	47
3.2.4. Nükleer manyetik rezonans (NMR).....	47
3.3. Reaksiyon Çalışmaları	47
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
4.1. Sentez Çalışmalarına ait Sonuçlar.....	51
4.2. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD) Sonuçları	55
4.3. Enerji Dağılım X-ışınları Spektroskopisi (EDS) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Sonuçları	69
4.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntülerine ait Sonuçlar	72
4.5. Azot (N ₂) Adsorbsiyon/Desorpsiyon İzotermlerine ait Sonuçlar	75
4.5.1. İzoterm davranışları	75

	Sayfa
4.5.2. Gözenek hacim değerleri	85
4.5.3.Yüzey alan değerleri	97
4.5.4.Gözenek boyut dağılımı	102
4.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları.....	107
4.6.1. Orjinal MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait FTIR spektrumları:.....	107
4.6.2. Piridin adsorplanmış MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait FTIR spektrumları	120
4.6.3. Lutidin adsorplanmış MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA 15 numunelerine ait FTIR spektrumları.....	131
4.7. Katalizörlerin Etanolün Oksidasyon ve Dehidrasyon Reaksiyonlarında Test Çalışmalarına ait Sonuçlar	141
4.7.1. Etanol Oksidasyon ve Dehidrasyon Çalışmaları.....	141
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	169
KAYNAKLAR	179
EKLER.....	183
EK-1. MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 sentezinde kullanılacak madde miktarlarının belirlenmesi.....	184
EK-2. Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a), ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerlerinin hesaplanması	187
EK-3. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi.....	189
EK-4. Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri.....	197
EK-5. Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal- SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları.....	206
EK-6. Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal- SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları.....	225

	Sayfa
EK-7. Gaz kromatografisinin kalibrasyonu, ürünlerin mol sayılarının belirlenmesi dönüşüm, mol fraksiyonu ve seçicilik değerlerinin belirlenmesi.....	245
EK-8. Fe10-SBA-15 numunesi ile yapılan etanol oksidasyon reaksiyon çalışmalarından elde edilen veriler ile sistem için yapılan karbon denkliği	248
ÖZGEÇMİŞ	250

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. MCM-41, MCM-48 ve MCM-50'nin bazı yapısal özellikleri ve sentez koşulları	4
Çizelge 2.2. SBA-1, SBA-15 ve SBA-3' ün bazı yapısal özellikleri ve sentez koşulları	5
Çizelge 2.3. MCM ve SBA grubu malzemelerin 2θ'nın 1-10° aralığında gözlenen pikleri	10
Çizelge 2.4. Literatür araştırmasına ait özet bilgiler-Genel	33
Çizelge 2.5. Literatür araştırmasına ait özet bilgiler-Reaksiyon çalışmaları	37
Çizelge 3.1. Etanol oksidasyon ve dehidrasyon çalışmalarına ait kullanılan reaksiyon koşulları.....	49
Çizelge 4.1. MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 (metal: Al, Fe, Cr) katalizörlerinin sentez sonrası elde edilen miktarları.....	52
Çizelge 4.2. MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 (metal: Al, Fe, Cr) katalizörlerinin kalsinasyon verimleri.....	54
Çizelge 4.3. MCM-41 ve metal-MCM-41 (metal: Al, Fe, Cr) numunelerine ait 2θ'nın 0-10° olduğu bölgede (hkl 100, 110 ve 200 için) elde edilen pik açıları ..	57
Çizelge 4.4. SBA-15 ve metal-SBA-15 (metal: Al, Fe, Cr) numunelerine ait 2θ'nın 0-100 olduğu bölgede (hkl 100, 110 ve 200 için) elde edilen pik açıları .	57
Çizelge 4.5. MCM-41 ve metal-MCM-41 (metal: Al, Fe, Cr) numunelerine ait X-ışını kırınım desenlerinden belirlenen sıralı örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri.....	65
Çizelge 4.6. SBA-15 ve metal-SBA-15 (metal= Al, Fe, Cr) numunelerine ait X-ışını kırınım desenlerinden belirlenen sıralı örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri	65
Çizelge 4.7. MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait sentez çözeltisinde ve sentezlenen numunelerdeki (EDS analizi ile belirlenen) $n_{\text{metal/Si}}$ oranları	69
Çizelge 4.8. SBA-15 ve metal- SBA-15 numunelerine ait sentez çözeltisinde ve sentezlenen numunelerdeki (EDS analizi ile belirlenen) $n_{\text{metal/Si}}$ mol oranları	70
Çizelge 4.9. MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait gözenek hacim değerleri.	88
Çizelge 4.10. SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait gözenek hacim değerleri....	89

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.11. MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait yüzey alan ve gözenek çap değerleri.....	100
Çizelge 4.12. SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait yüzey alan ve gözenek çap değerleri.....	101
Çizelge 4.13. Literatürde yapılan çalışmalara ait farklı dalga sayılarında gözlenen IR pikleri	108
Çizelge 4.14. Etanolün oksidasyon reaksiyonu sonucu, farklı sıcaklıklarda metal MCM-41 numuneleri için elde edilen ürün kompozisyonları (mol fraksiyonları) a) Al10-MCM-41 b)Fe10-MCM-41 c)Cr10-MCM-41	144
Çizelge 4.15. Etanolün oksidasyon reaksiyonu sonucu, farklı sıcaklıklarda metal-SBA-15 numuneleri için elde edilen ürün kompozisyonları (mol fraksiyonları) a) Al10-SBA-15 b)Fe10- SBA-15 c)Cr10-SBA-15.....	145
Çizelge 4.16. Etanolün oksidasyon reaksiyonu sonucu, farklı sıcaklıklarda metal-MCM-41 numuneleri için elde edilen seçicilik değerleri a) Al10-MCM-41 b)Fe10-MCM-41 c)Cr10-MCM-41.....	155
Çizelge 4.17. Etanolün oksidasyon reaksiyonu sonucu, farklı sıcaklıklarda metal-SBA-15 numuneleri için elde edilen seçicilik değerleri a) Al10-SBA-15b) Fe10- SBA-15 c) Cr10-SBA-15.....	156
Çizelge 4.18. Fe10-SBA-15 numunesi için tekrarlanan etanol oksidasyonu çalışmalarında gaz ve sıvı ürün analizlerinden ayrı ayrı bulunup entegre edilen verilerden tekrar hesaplanan a) Ürün mol fraksiyon değerleri b) Ürün seçicilik değerleri.....	161
Çizelge 4.19. Etanolün farklı sıcaklıklarda dehidrasyon reaksiyonu sonucu (a) Al10-MCM-41 ve (b) Al10-SBA-15 numuneleri için elde edilen mol fraksiyon (ürün dağılım) değerleri	165
Çizelge 4.20. Etanolün farklı sıcaklıklarda dehidrasyon reaksiyonu sonucu (a) Al10-MCM-41 ve (b) Al10-SBA-15 numuneleri için elde edilen seçicilik değerleri	165

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Beck ve arkadaşları tarafından önerilen sıvı kristal kalıp oluşum mekanizmasına ait şematik gösterim.	7
Şekil 2.2. a) MCM-41, b) SBA-15 numunelerine ait XRD grafikleri	9
Şekil 2.3. a) MCM-41, b) SBA-15 malzemelerine ait TEM görünleri	11
Şekil 2.4. a) MCM-41 ve b) SBA-15 numunelerine ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.....	12
Şekil 3.1. Etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyon testlerinin gerçekleştirildiği reaksiyon test ünitesine ait diyagram.....	48
Şekil 4.1. MCM-41 ve Al-MCM-41 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) MCM-41 b) n _{Al} /n _{Si} oranı 0,02, c) n _{Al} /n _{Si} oranı 0,05, d) n _{Al} /n _{Si} oranı 0,10 olan numune.	58
Şekil 4.2. MCM-41 ve Fe-MCM-41 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) MCM-41 b) n _{Fe} /n _{Si} oranı 0,02, c) n _{Fe} /n _{Si} oranı 0,05, d) n _{Fe} /n _{Si} oranı 0,10 olan numune.	59
Şekil 4.3. MCM-41 ve Cr-MCM-41 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) MCM-41 b) n _{Cr} /n _{Si} oranı 0,02, c) n _{Cr} /n _{Si} oranı 0,05, d) n _{Cr} /n _{Si} oranı 0,10 olan numune.	60
Şekil 4.4. SBA-15 ve Al-SBA-15 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) SBA-15 b) n _{Al} /n _{Si} oranı 0,02, c) n _{Al} /n _{Si} oranı 0,05, d) n _{Al} /n _{Si} oranı 0,10 olan numune.	61
Şekil 4.5. SBA-15 ve Fe-SBA-15 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) SBA-15 b) n _{Fe} /n _{Si} oranı 0,02, c) n _{Fe} /n _{Si} oranı 0,05, d) n _{Fe} /n _{Si} oranı 0,10 olan numune.	62
Şekil 4.6. SBA-15 ve Cr-SBA-15 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) SBA-15 b) n _{Cr} /n _{Si} oranı 0,02, c) n _{Cr} /n _{Si} oranı 0,05, d) n _{Cr} /n _{Si} oranı 0,10 olan numune.	63
Şekil 4.7. Metal-MCM-41 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 10-90° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri.....	67
Şekil 4.8. Cr-SBA-15 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 10-90° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri.....	68
Şekil 4.9. Al ₂ -MCM-41 numunesine ait ²⁷ Al MAS NMR spektrumu	72

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. MCM-41 ve n_{Al}/n_{Si} oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorbsiyon; boş semboller: desorbsiyon).	76
Şekil 4.11. MCM-41 ve n_{Fe}/n_{Si} oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorbsiyon; boş semboller: desorbsiyon).	77
Şekil 4.12. MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorbsiyon; boş semboller: desorbsiyon).	78
Şekil 4.13. SBA-15 ve n_{Al}/n_{Si} oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorbsiyon; boş semboller: desorbsiyon).	79
Şekil 4.14. SBA-15 ve n_{Fe}/n_{Si} oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorbsiyon; boş semboller: desorbsiyon).	80
Şekil 4.15. SBA-15 ve n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorbsiyon; boş semboller: desorbsiyon).	81
Şekil 4.16. MCM-41 ve n_{Al}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerine ait V-t grafiği	91
Şekil 4.17. MCM-41 ve n_{Fe}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerine ait V-t grafiği	92
Şekil 4.18. MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerine ait V-t grafiği	93
Şekil 4.19. SBA-15 ve n_{Al}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği	94
Şekil 4.20. SBA-15 ve n_{Fe}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği	95
Şekil 4.21. SBA-15 ve n_{Cr}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği	96
Şekil 4.22. MCM-41 ve n_{Al}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları	104
Şekil 4.23. MCM-41 ve n_{Fe}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları	104
Şekil 4.24. MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları	105

Şekil	Sayfa
Şekil 4.25. SBA-15 ve n_{Al}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları	105
Şekil 4.26. SBA-15 ve n_{Fe}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları	106
Şekil 4.27. SBA-15 ve n_{Cr}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları	106
Şekil 4.28. MCM-41 ve n_{Al}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerine ait 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	112
Şekil 4.29. MCM-41 ve n_{Fe}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerine ait 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları....	113
Şekil 4.30. MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerine ait 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları....	114
Şekil 4.31. SBA-15 ve n_{Al}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerine ait 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları....	117
Şekil 4.32. SBA-15 ve n_{Fe}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerine ait 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları....	118
Şekil 4.33. SBA-15 ve n_{Al}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerine ait 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları....	119
Şekil 4.34. Piridin adsorplanmış MCM-41 ve n_{Al}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	121
Şekil 4.35. Piridin adsorplanmış MCM-41 ve n_{Fe}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	122
Şekil 4.36. Piridin adsorplanmış MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	123
Şekil 4.37. Piridin adsorplanmış MCM-41 ve n_{metal}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan a) Al-MCM-41 b) Fe-MCM-41 c) Cr-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 1400-1700 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	124
Şekil 4.38. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve n_{Al}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları.....	126

Şekil	Sayfa
Şekil 4.39. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve n_{Fe}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	127
Şekil 4.40. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve n_{Cr}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	128
Şekil 4.41. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve n_{metal}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan a) Al-SBA-15 b) Fe-SBA-15 c) Cr-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 1400-1700 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları ..	129
Şekil 4.42. Lutidin adsorplanmış MCM-41 ve n_{Al}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	133
Şekil 4.43. Lutidin adsorplanmış MCM-41 ve n_{Fe}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	134
Şekil 4.44. Lutidin adsorplanmış MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	135
Şekil 4.45. Lutidin adsorplanmış MCM-41 ve n_{metal}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan a) Al-MCM-41 b) Fe-MCM-41 c) Cr-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 1400-1700 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	136
Şekil 4.46. Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve n_{Al}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	137
Şekil 4.47. Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve n_{Fe}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	138
Şekil 4.48. Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve n_{Cr}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 Cr-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	139
Şekil 4.49. Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve n_{metal}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 a) Al-SBA-15 b) Fe- SBA-15 c) Cr- SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 1400-1700 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	140
Şekil 4.50. Metal-MCM-41 numunelerine ait sıcaklık-etanol dönüşüm grafiği.....	146
Şekil 4.51. Metal-SBA-15 numunelerine ait sıcaklık-etanol dönüşüm grafiği.....	146

Şekil	Sayfa
Şekil 4.52. Farklı sıcaklıklarda farklı metal-MCM-41 katalizörleri ile yapılan etanol oksidasyonu sonucu elde edilen ürün dağılımları (% mol fraksiyonu) ait grafikler a) Al10-MCM-41 b) Fe10-MCM-41 c) Cr10-MCM-41.....	147
Şekil 4.53. Farklı sıcaklıklarda farklı metal-SBA-15 katalizörleri ile yapılan etanol oksidasyonu sonucu elde edilen ürün dağılımları (% mol fraksiyonu) ait grafikler a) Al10-SBA-15 b) Fe10-SBA-15 c) Cr10-SBA-15.....	148
Şekil 4.54. Fe10-SBA-15 için 300 ve 350 °C’de yapılan 2 ölçüm ve 400°C için elde edilen ürünlere ait % mol fraksiyonları (ürün dağılımı).....	153
Şekil 4.55. Farklı sıcaklıklarda farklı metal-MCM-41 katalizörleri ile yapılan etanol oksidasyonu sonucu elde edilen seçicilik değerlerine ait grafikler a) Al10-MCM-41 b) Fe10-MCM-41 c) Cr10-MCM-41	157
Şekil 4.56. Farklı sıcaklıklarda farklı metal-SBA-15 katalizörleri ile yapılan etanol oksidasyonu sonucu elde edilen ürün seçicilik değerlerine ait grafikler a) Al10-SBA-15 b) Fe10-SBA-15 c) Cr10-SBA-15	158
Şekil 4.57. Fe10-SBA-15 için 300 ve 350 °C’de yapılan 2 ölçüm ve 400°C için elde edilen ürünlere ait seçicilik değerleri (1. ölçüm: sıcaklık artışı ile yürütülen tarama; 2. ölçüm: sıcaklık düşürülmesi ile yürütülen tarama).....	159
Şekil 4.58. Asetikasit-su karışımını ayırma amaçlı yapılan sıvı ürün analizi sonrasında elde edilen % su mol miktarının reaksiyon sıcaklığı ile değişim grafiği	160
Şekil 4.59. Fe10-SBA-15 numunesinin tekrarlanan etanol oksidasyon çalışmalarına ait mol fraksiyonu sonuçları a) asetikasit+su karışımının birlikte verildiği grafik b) asetikasit ve suyun ayrı ayrı hesaplandığı revize değerlerin birlikte verildiği grafik.....	162
Şekil 4.60. Fe10-SBA-15 numunesinin tekrarlanan etanol oksidasyon çalışmalarına ait seçicilik sonuçları a) asetikasit+su karışımının birlikte verildiği grafik b) asetikasit ve suyun ayrı ayrı hesaplandığı revize değerlerin birlikte verildiği grafik	162
Şekil 4.61. Farklı sıcaklıklarda Al10-MCM-41 katalizörü ile yapılan etanol dehidrasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünlerin mol fraksiyonları ve seçicilik değerleri.....	166
Şekil 4.62. Etanol oksidasyon çalışmaları sonrasında Fe10-SBA15 ve Cr10-SBA-15 numunelerine ait FTIR spektrumları	167

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Metal-MCM-41 numunelerine ait SEM görüntüleri a) Al ₂ -MCM-41 b) Al ₅ - MCM-41 c) Al ₁₀ -MCM-41 d) Fe ₂ -MCM-41 e) Fe ₅ -MCM-41 f) Fe ₁₀ -MCM-41 g) Cr ₂ -MCM-41 g) Cr ₅ -MCM-41 h) Cr ₁₀ -MCM-41....	73
Resim 4.2. Metal-SBA-15 numunelerine ait SEM görüntüleri a) Al ₂ -SBA-15 b) Al ₅ - SBA-15 c) Al ₁₀ -SBA-15 d) Fe ₂ -SBA-15 e) Fe ₅ -SBA-15 f) Fe ₁₀ -SBA-15g) Cr ₂ -SBA-15 g) Cr ₅ - SBA-15 h) Cr ₁₀ -SBA-15.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
a_o	Örgü parametresi (iki gözenek merkezi arasındaki mesafe)
Al	Alüminyum
Al-MCM-41	Yapısına alüminyum yerleştirilen MCM-41 katalizörü
Al-SBA-15	Yapısına alüminyum yerleştirilen SBA-15 katalizörü
Cr	Krom
Cr-MCM-41	Yapısına krom yerleştirilen MCM-41 katalizörü
Cr-SBA-15	Yapısına krom yerleştirilen SBA-15 katalizörü
d	Gözenek çapı
d_{100}	Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
Fe	Demir
Fe-MCM-41	Yapısına demir yerleştirilen MCM-41 katalizörü
Fe-SBA-15	Yapısına demir yerleştirilen SBA-15 katalizörü
P/P_o	Kısmi basınç
S_{SPBET}	Tek nokta BET yüzey alanı
S_{MPBET}	Çok nokta BET yüzey alanı
STP	Standart sıcaklık ve basınç
Si	Silisyum
V_{gaz}	Adsorplanan gaz hacmi
$V_{\mu+m}$	Mikrogözenekleri de içeren mezogözenek hacmi
V_{μ}	Mikrogözenek hacmi
$V_{sıvı}$	Adsorplanan sıvı hacmi
V_t	Toplam gözenek hacmi
δ	Gözenek duvar kalınlığı
y_i	i molekülüne ait mol fraksiyonu değeri
X_i	i molekülüne ait dönüşüm değeri
S_i	i molekülüne ait seçicilik değeri
γ_i	i molekülünün stokiyometrik katsayısı

Kısaltmalar	Açıklama
BDDT	Brunauer, Deming, Deming, Teller sınıflandırması
BET	Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
BJH	Barrett-Joyner-Halenda metodu
DR	Dubinin-Radushkevich metodu
EDS	Elektron dağılım X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform infrared spektroskopisi
SF	Saito-Foley metodu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınım desenleri

1. GİRİŞ

IUPAC tanımına göre gözenekli malzemeler üç grupta sınıflandırılır. Gözenek çapı 20 Å (2 nm)'nin altında olanlar mikrogözenekli, gözenek çapı 20-500 Å (2-50 nm) arasında olanlar mezogözenekli, gözenek çapı 500 Å (50 nm)'den büyük olanlar makrogözenekli malzemeler olarak adlandırılırlar (Øye, Sjöblom ve Stöcker, 2001).

Zeolit gibi mikrogözenekli malzemelere alternatif olarak geliştirilen, yüksek yüzey alanı, düzenli gözenek boyut dağılımı ve termal kararlılığa sahip olan MCM-41 ve SBA-15 gibi mezogözenekli malzemeler son yıllarda yapılan çalışmalarda önem kazanmıştır. Saf silikadan oluşan bu malzemeler yeterli asitliğe ve redoks özelliğine sahip olmadıklarından katalizör olarak kullanımları çok azdır. Bir çok araştırma göstermektedir ki, farklı metal kaynaklarının mezogözenekli malzemenin yapısına bağlanması, malzemenin aktif bölgelerini oluşturmakta ve böylece malzemenin katalitik özelliğini geliştirilmektedir (Zhang X. ve diğerleri, 2008). Farklı geçiş metali içeren mezogözenekli silika temelli bu malzemeler yığın moleküller için adsorbent, katalizör, iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. Bunun nedeni düzgün nanoboyutta gözenek açıklıklarının ve oldukça büyük iç yüzey alanlarının olması ve bu özelliklere dayalı olarak yığın molekülün gözenek içerisindeki katalitik aktif bölgelere kolaylıkla difüzenmesini sağlamasıdır (Samanta, Mal ve Bhaumik, 2005).

Alkanların alkenlere katalitik dönüşümü alkenlere olan talebin artışı ile önem kazanmıştır. Silika ve alümina destekli metal oksit katalizörleri ilgili alkanların dehidrasyon reaksiyonundan etilen, propen, izobüten gibi düşük karbon zincirli alkenlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu reaksiyonun endotermik ve termodinamik denge açısından kontrolü kaçınılmaz olduğundan önemli ölçüde enerji tüketimine ihtiyaç duyulmaktadır (Takehira ve diğerleri, 2004). Son yıllarda yapılan çalışmalarda, yapısı Al, Cr, Fe ile modifiye edilmiş MCM-41 ve SBA-15 katalizörlerinin redoks özelliklerinin yüksek olmasından dolayı yüksek katalitik aktivite gösterdikleri oksidasyon ve alkilasyon reaksiyonlarında kullanıldıkları gözlenmiştir. Parafinlerin (alkan), olefinlerin (alken) ve alkollerin seçici oksidasyon reaksiyonları da bu tip katalizörlerin kullanımıyla başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir (Ciesla ve Schüth, 1999; Zhang Y. ve diğerleri, 2008).

Bu bilgiler doğrultusunda çalışmanın amacı, Al, Cr ve Fe içeren MCM-41 ve SBA-15 mezogözenekli malzemelerinin (katalizörlerinin) doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak tekli metal kombinasyonunda (sadece Al, Cr, Fe, kombinasyonu) sentezlenmesi, farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapısal ve katalitik özelliklerinin belirlenmesi ve elde edilen katalizörlerin etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında test edilmesidir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. MCM (Mobil Composition of Matter) Grubu Malzemeler

1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı (Mobil Research and Development Corporation) araştırmacıları M41S olarak adlandırılan mezogözenekli malzeme grubunu sentezlemiş ve bu malzemelerin kontrollü gözenek boyutu ve dağılımına (15 -100 Å (1,5-10 nm) arasında değişen gözenek boyutu), yüksek yüzey alanına (>1000 m²/g) sahip olduklarını bulmuşlardır. Bu ailenin başlıca üyeleri, tek boyutlu hekzagonal yapıya sahip MCM-41 (Mobil Composition of Matter) üç boyutlu düzenli kübik yapıya sahip MCM-48 ve kararsız lamelar yapıya sahip MCM-50'dir. Malzemelere verilen numaraların herhangi bir fiziksel anlamı olmamakla birlikte tamamen sentez çalışmaları sırasında verilen sentez numarasını belirtmektedir. Bu malzemeleri temelde zeolitlerden ayıran özellikler, gözenek duvarlarının amorf ve gözenek boyutlarının zeolitlere göre daha büyük olmasıdır (Öye ve diğerleri, 2001).

M41S malzemelerinin sentezinde dört ana madde kullanılmaktadır. Bunlar yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör olarak kullanılan asit veya bazlardır. Mobil araştırma grubu yaptıkları çalışmalarda alkil trimetil amonyum halidleri yüzey aktif madde olarak, sodyum silikat, tetraetil orto silikat (TEOS), dumanlı (fumed) silika ve Ludox gibi maddeleri de silika kaynağı olarak kullanmışlardır. Sodyum hidroksit veya tetraetil amonyum hidroksit sentez çözeltisine baz olarak eklenmiştir. Elde edilen sentez çözeltisi 100-150°C sıcaklık aralığında 24 ile 144 saat bekletilmiştir. Son olarak da elde edilen katı maddeler azot veya kuru hava koşulları altında yaklaşık 540°C sıcaklıkta kalsine edilerek gözenekli malzeme elde edilmiştir (Ciesla ve Schüth, 1999).

MCM-41 ve MCM-48'in sentezi birbirine benzetmekle birlikte aralarındaki temel fark sentez sırasında kullanılan yüzey aktif madde/ silika kaynağı oranının MCM-41'de 1'den az, MCM-48'de ise 1 ile 1,1 arasında olmasıdır. MCM-50 sentezinde ise çok uzun alkil halkalarına sahip yüzey aktif maddelerin kullanımına bağlı olarak sentezde kullanılan yüzey aktif madde/ silika kaynağı oranı MCM-48'de kullanılan oranın da üzerine çıkmaktadır. Bu oranlara bağlı olarak MCM-41, MCM-48 ve MCM-50'de sırasıyla tek boyutlu hekzagonal, üç boyutlu hekzagonal ve düzensiz tabakalı (lamelar) bir gözenek

yapısı elde edilmektedir (Karge ve Weitkamp, 1998). Bu malzemelere ait bazı yapısal özellikler ve sentez koşulları Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. MCM-41, MCM-48 ve MCM-50’nin bazı yapısal özellikleri ve sentez koşulları (Karge ve Weitkamp, 1998; Laha ve Glaser, 2007)

Malzeme İsmi	Gözenek Boyutu	Gözenek Yapısı	Sentez Koşulu	Sentez Sıcaklığı	Sentezinde Kullanılan Yüzey aktif madde (kalıp veya şablon)	Sentezinde Kullanılan Silika kaynağı
MCM-41	1,5-10 nm	tek boyutlu hekzagonal	bazık	oda sıcaklığı	-Setiltrimetil amonyum bromid -Setiltrimetil amonyum hidroksit	-Sodyum silikat -Tetraetil ortosilikat
MCM-48	1,5-10 nm	üç boyutlu hekzagonal	bazık	oda sıcaklığı	-Setiltrimetil amonyum bromid -Setiltrimetil amonyum hidroksit	-Sodyum silikat -Tetraetil ortosilikat
MCM-50	4 nm *	tabakalı yapı	asidik/ bazık	oda sıcaklığı	-Dialkil dimetil amonyum bromid	-Sodyum silikat -Tetraetil ortosilikat

*MCM-50 tabakalı bir yapıya sahip olduğundan 4 nm tabakalar arası mesafeyi belirtmektedir.

2.2. SBA (Santa Barbara) Grubu Malzemeler

Mezogözenekli yapılar içerisinde yer alan bir diğer grupta SBA grubudur. Bu grubun içerisinde SBA-1, SBA-3 ve SBA-15 gibi malzemeler yer almaktadır. Bu tip malzemeler benzer sentez koşullarında elde edilmelerine rağmen aralarındaki fark sentez sırasında farklı karbon sayılarına sahip kalıpların (veya şablonların) (template) kullanılması ve sonuç olarak da farklı boyuta sahip gözenek yapılarının elde edilmesidir. Bunun yanı sıra bu malzemelerin sentez sıcaklıkları da birbirinden farklılık göstermektedir. Bu malzemelerden SBA-1 kübik mezogözenek yapısına, SBA-3 ise tek boyutlu hekzagonal mezogözenek yapısına sahiptir. SBA-1 için gözenek çapı >2 nm ve SBA-3 için gözenek çapı ise >3 nm olarak tanımlanmaktadır. SBA-15 ise iki boyutlu hekzagonal bir yapıya sahip olmakla birlikte, gözenek boyutu sentez koşullarına bağlı olarak 6-15 nm arasında değişmektedir. SBA-15 sentezinde, MCM-41 sentezinden farklı olarak, daha çok büyük gözeneklere sahip mezogözenekli malzemelerin sentezinde yaygın olarak kullanılan ve ticari ismi pluronik olarak bilinen triblok kopolimerleri yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır. Sentez koşulları oldukça asidiktir. Yapılan çalışmalarda SBA-1 ve SBA-3 yapısındaki

mikrogözenekliliğin SBA-15'e göre daha yüksek olduğu belirlenirken, termal ve hidrotermal stabilitelerinin SBA-15 ile benzer davranış gösterdiği belirlenmiştir (Taguchi ve Schüth, 2005; Anunziata, Betramone, Martinez ve Lopez Belon, 2007). SBA-1, SBA-15 ve SBA-3 malzemelerinin bazı yapısal özellikleri ve sentez koşulları Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. SBA-1, SBA-15 ve SBA-3' ün bazı yapısal özellikleri ve sentez koşulları (Chen, Xu, Shen, Kawi, Hidajat, 2004; Anunziata ve diğerleri, 2007; Zhang , Li, An ve Wang, 2009)

Malzeme İsmi	Gözenek Boyutu	Gözenek Yapısı	Sentez Koşulu	Sentez Sıcaklığı	Sentezinde Kullanılan Yüzey aktif madde (kalıp)	Sentezinde Kullanılan Silika kaynağı
SBA-1	> 2 nm	üç boyutlu hekzagonal	Asidik	~0°C* veya ~20°C	-Setiltrietyl amonyum bromid	Tetraetil ortosilikat
SBA-15	6-15 nm	iki boyutlu hekzagonal	Asidik	~ 40°C	-Triblok kopolimer (P 123) -Monoblok kopolimer + Setilpirimidyum klorid	Tetraetil ortosilikat
SBA-3	> 3 nm	tek boyutlu hekzagonal	Asidik	~30°C	-Setiltrimetil amonyum bromid	Tetraetil ortosilikat

*Anunziata ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, SBA-1'in 0°C'de gerçekleştirilen sentezinde elde edilen kristal yapı, 20°C'de gerçekleştirilen sentezde elde edilen kristal yapıya göre daha düzgün elde edilmiştir (Anunziata ve diğerleri, 2007).

Yukarıda SBA grubu malzemelere ait verilen bilgiler doğrultusunda SBA-15 mezogözenekli malzemesinin kullanım yaygınlığı aşağıda verilen özelliklere sahip olmasıyla desteklenebilir:

- Mezogözenekli bir yapıya sahip olduğundan yapılan çalışmalarda difüzyon sınırlamasına neden olmaması,
- Kalın inorganik gözenek duvarına sahip olması ve bu özelliğe bağlı olarak termal ve hidrotermal stabilitesinin yüksek oluşu,
- Sentezinde, kalıp olarak kullanılan malzemenin ucuz oluşu ve toksik özelliğinin olmayışı,
- Sentezinin ve tekrar üretilebilirliğinin kolay oluşudur (Taguchi ve Schüth, 2005; Lu and Zhao, 2004).

Yukarıda da belirtildiği gibi MCM-41 ve SBA-15 mezogözenekli malzemeler yapısal olarak birbirine benzer özelliklere sahip gibi gözükselerde iki malzeme arasındaki temel farklılıklar şu şekilde özetlenebilir:

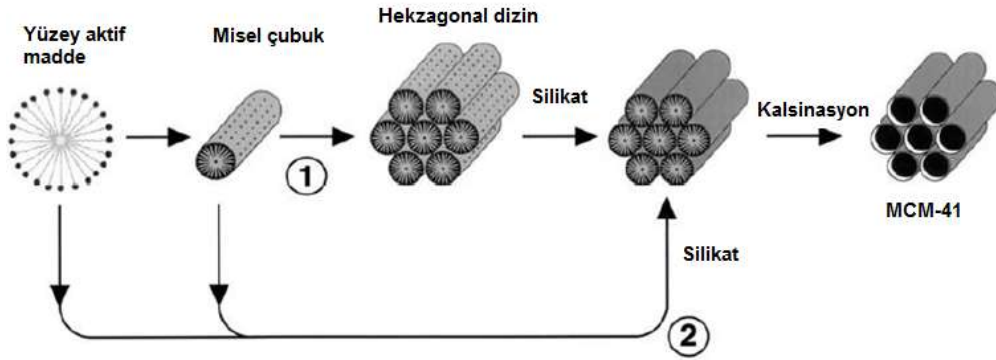
- Sentezlerinde kullanılan malzemeler ve sentez kompozisyonları, MCM-41'in bazik, SBA-15'in ise asidik sentez koşullarında elde edilmesi,
- Farklı sentez koşullarında ve farklı kalıp malzemeleri kullanılarak üretildikleri için, gözeneklerinin yapıda tek düze (uniform) dağılmasına rağmen gözenek çaplarının farklılık göstermesi (SBA-15'in gözenek çapının MCM-41'den büyük oluşu) ,
- SBA-15'in sentezinde kullanılan silika kaynağına bağlı olarak gözenek duvar kalınlığının MCM-41'e göre kalın oluşu ve bu özelliğe bağlı olarak SBA-15'in termal ve hidrotermal kararlılığının MCM-41'e göre yüksek oluşudur (Taguchi ve Schüth, 2005; Lu and Zhao, 2004).

2.3. Metal Katkılı MCM-41 ve SBA-15'in Sentezi

Birçok amaca yönelik olarak kullanılan bu tip mezogözenekli malzemeler yeteri kadar katalitik aktiviteye sahip değildir. Farklı elementler kullanılarak silis yapısının modifikasyonu ile katalitik aktiviteleri yükseltilebilir. Bu işlemde, malzemenin katalitik özelliğini geliştirecek elementin, belirlenen sentez yöntemi kullanılarak yapıya yerleştirilmesi söz konusudur. Yapının modifikasyonu için kullanılan birçok metot bulunmakla birlikte genel olarak kullanılan metotlar, *doğrudan hidrotermal sentez* ve *emdirme yöntemi* ile sentezdir (Ciesla ve Schüth, 1999; Decyk, Trejda ve Ziolek., 2005). Bu sentez yöntemlerinin uygulaması aşağıda kısaca tanımlanmaktadır.

Doğrudan hidrotermal sentez yönteminde, farklı metal kaynaklarının istenilen orana bağlı olarak sentez sırasında doğrudan sentez karışımına katılması söz konusudur. Mezogözenekli malzemelerin sentezindeki oluşum mekanizması pozitif yüklü yüzey aktif maddenin negatif yüklü silikat türü arasındaki elektrostatik etkileşim temeline dayanır. Beck ve arkadaşları tarafından geliştirilen sıvı-kristal kalıp mekanizmasına (Şekil 2.1) göre, sentezin ilk basamağında yüzey aktif maddenin hidrofilik grupları su molekülleri ile etkileşerek bir misel oluşturmaktadır. İkinci adımda ise sentez karışımına ilave edilen silika kaynağı bu miseli kaplayarak misel çubuklarını meydana getirmekte ve son olarak da bu misel çubuklar bir araya gelerek hekzagonal gözenek yapısını oluşturmaktadır. Son

basamakta ise elde edilen ürünün yapısındaki kalıp malzemesi yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutularak uzaklaştırılmakta ve malzemeye ait gözenekler meydana gelmektedir. Eğer metal katkılı mezogözenekli bir malzeme elde edilmek istenirse, ikinci adımda oluşan misel yapısına, yapıya yerleştirilmesi istenen metal kaynağının ilavesi yapılarak metalin miselin uç kısımlarına bağlanması sağlanmakta ve daha sonra sentez karışımına ilave edilen silika kaynağı ile miseller silika ile kaplanmaktadır ve böylece ilave edilen metalinde silika duvarı içerisine yerleşmesi sağlanmaktadır. Yine son basamakta saf malzemede olduğu gibi kalsinasyon işlemi ile kalıp yapıdan uzaklaştırılmakta ve malzemeye ait gözenekler oluşmaktadır (Beck, Kresge, Leonowicz, Roth ve Vartuli, 1992; Ciesla ve Schüth, 1999; Öye ve diğerleri, 2001).



Şekil 2.1. Beck ve arkadaşları tarafından önerilen sıvı kristal kalıp oluşum mekanizmasına ait şematik gösterim (Beck ve diğerleri, 1992).

Sentez sonrası modifikasyon (emdirme) yönteminde ise ilk basamakta destek malzemesinin (saf malzeme) sentezi gerçekleştirilir ve daha sonra istenilen orana bağlı olarak metal kaynağı yapıya ilave edilir. Emdirme yöntemi ile hidrotermal sentez yöntemi arasındaki temel fark, hidrotermal sentezde metal kaynağı doğrudan silika iç duvarlarına yerleşirken, emdirme yönteminde metal kaynağı katalizör yüzeyini veya gözenek kanallarını kaplamaktadır. Buna bağlı olarak da bu bölgelerde tıkanmalara neden olmaktadır. Emdirme yönteminde metal kaynağının yapıya yerleştirilmesi için kuru ve ıslak emdirme olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır.

Kuru emdirme yönteminde yapıya ilave edilmek istenen metal kaynağına ait hazırlanan çözelti miktarı azdır. Bu yöntemde, metal kaynağı ve mezogözenekli malzemeyi içeren karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda belli bir süre bekletilerek içerisindeki su uzaklaştırılır ve elde edilen katı etüvde kurutulduktan sonra kalsine edilir.

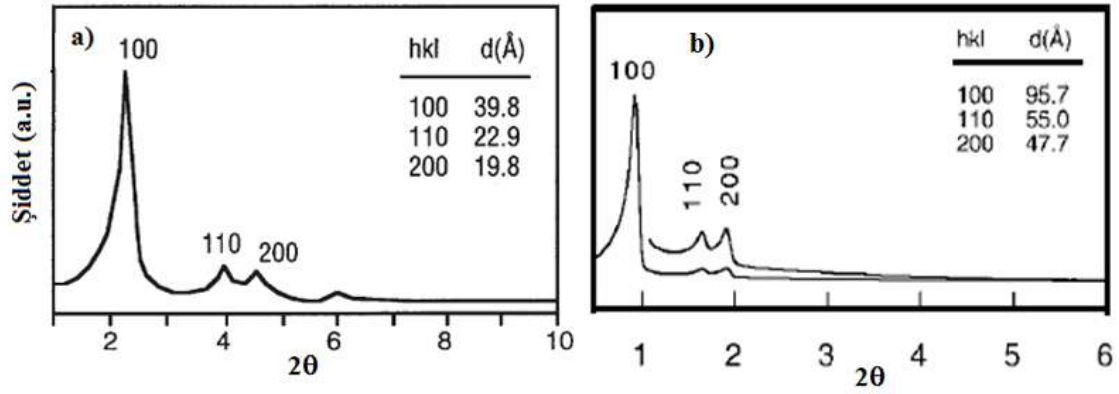
Islak emdirmede kullanılan çözelti miktarı fazladır. Mezogözenekli malzeme metal kaynağının bulunduğu çözelti içerisine konur ve kısa bir süre karıştırılır. Daha sonra elde edilen karışım bir süre karıştırılmadan ısıtılır ve son olarak döner buharlaştırıcıya konularak içerisindeki su buharlaştırılır. Son olarak elde edilen katı kalsine edilir (Decky ve diğerleri, 2005).

2.4. MCM-41 ve SBA-15'in Karakteristik Özellikleri ve Karakterizasyon Yöntemleri

2.4.1. X-ışını kırınım desenleri

MCM-41 tek boyutlu, SBA-15 ise iki boyutlu hekzagonal yapıya sahip mezogözenekli malzemelerdir. MCM-41'in gözenek boyutu yaklaşık 1,5-10 nm, SBA-15'in ise 6-15 nm arasındadır (Ciesla ve Schüth, 1999; Öye ve diğerleri, 2001; Karge ve Weitkamp, 2004). Bu malzemelere yönelik yapılan çalışmalarda, malzemeye ait yapısal özelliklerin belirlenmesi için bir çok analiz tekniğinin kullanıldığı, bunlar arasında en çok kullanılan tekniklerin ise X-ışınları kırınım desenleri (XRD), adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) gibi tekniklerin olduğu görülmektedir.

Bu malzemeler (destek yapılar) için yapılan XRD çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre sadece 2θ 'nın 10° 'den küçük olduğu bölgede pik gözlenirken, malzemeye ait gözenek duvarlarının amorf oluşuna bağlı olarak 10° 'den yüksek açı değerlerinde pik sadece amorf silika duvarına ait yayvan bir pik gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, MCM-41'in XRD grafiğinde Bragg açısının $2\theta=2^\circ$ ve 5° olduğu aralıkta tipik olarak 3 veya 5 pik (Şekil 2.2.a), SBA-15'in XRD grafiğinde Bragg açısının $2\theta=0^\circ$ ve 2° olduğu aralıkta tipik olarak 3 pik verdiği (Şekil 2.2.b) belirlenmiştir. Bu pikler hekzagonal yapıdaki sıralı silika tüplerin düzenli dizilişine dayalı olarak gerçekleşmektedir. Hekzagonal birim hücre göz önüne alınarak yansımaların Şekil 2.2'de de gösterildiği gibi MCM-41 ve SBA-15 için elde edilen XRD piklerinin temel olarak 100, 110, 200 düzlemlerinde gerçekleştiği belirtilmektedir (Karge ve Weitkamp, 1998; Öye ve diğerleri, 2001; Taguchi ve Schüth, 2005; Zhao ve diğerleri, 1998a).



Şekil 2.2. a) MCM-41, b) SBA-15 numunelerine ait XRD grafikleri (Ciesla ve Schüth, 1999; Zhao ve diğerleri, 1998b).

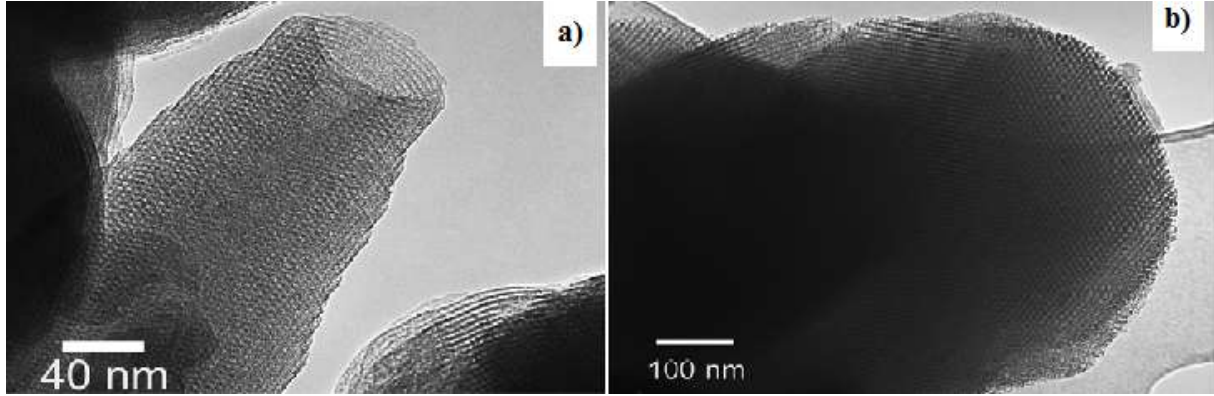
MCM-41 ve SBA-15'in yanı sıra bu malzemelerinde içerisinde bulunduğu gruplarda yer alan MCM-48, MCM-50 ve SBA-1, SBA-3 yapılarına ait XRD çalışmaları literatürden incelenmiş ve elde edilen bilgiler Çizelge 2.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. MCM ve SBA grubu malzemelerin 2θ 'nın $1-10^\circ$ aralığında gözlenen pikleri

Malzeme Grubu	Gruba ait üyeler	2θ 'nın $1-10^\circ$ 'de gözlenen piklerin aralığı	Literatürde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar	Çalışmayı yapan kişiler
SBA grubu	SBA-1	$2-3^\circ$	$2\theta(200)\sim 2,3^\circ$ $2\theta(210)\sim 2,6^\circ$ $2\theta(211)\sim 3,0^\circ$	(Anunziata ve diğerleri, 2007)
	SBA-15	$0-2^\circ$	$2\theta(100)\sim 0,9^\circ$ $2\theta(110)\sim 1,4^\circ$ $2\theta(200)\sim 1,6^\circ$	(Grieken, Escols, Moreno ve Rodriguez, 2009)
			$2\theta(100)\sim 1,2^\circ$ $2\theta(110)\sim 1,6^\circ$ $2\theta(200)\sim 2,0^\circ$	(Anunziata ve diğerleri, 2007)
	SBA-3	$2-6^\circ$	$2\theta(100)\sim 2,8^\circ$ $2\theta(110)\sim 4,7^\circ$ $2\theta(200)\sim 5,3^\circ$	(Chen ve diğerleri, 2004)
			$2\theta(100)\sim 2,3^\circ$ $2\theta(110)\sim 4,3^\circ$ $2\theta(200)\sim 5,2^\circ$	(Anunziata ve diğerleri, 2007)
	MCM grubu	$2-6^\circ$	$2\theta(100)\sim 2,0^\circ$ $2\theta(110)\sim 3,2^\circ$ $2\theta(200)\sim 3,8^\circ$	(Ciesla ve Schüth, 1999)
			$2\theta(100)\sim 2,2^\circ$ $2\theta(110)\sim 4,0^\circ$ $2\theta(200)\sim 5,5^\circ$	(Karge ve Weitkamp, 1998)
		$2-4^\circ$	$2\theta(221)\sim 2,2^\circ$ $2\theta(220)\sim 4,0^\circ$ $2\theta(321)\sim 5,5^\circ$	(Karge ve Weitkamp, 1998)
		$1-5^\circ$	$2\theta(100)\sim 1,5^\circ$ $2\theta(110)\sim 5,0^\circ$	(Karge ve Weitkamp, 1998)

2.4.2. Elektron mikroskobu görüntüleri

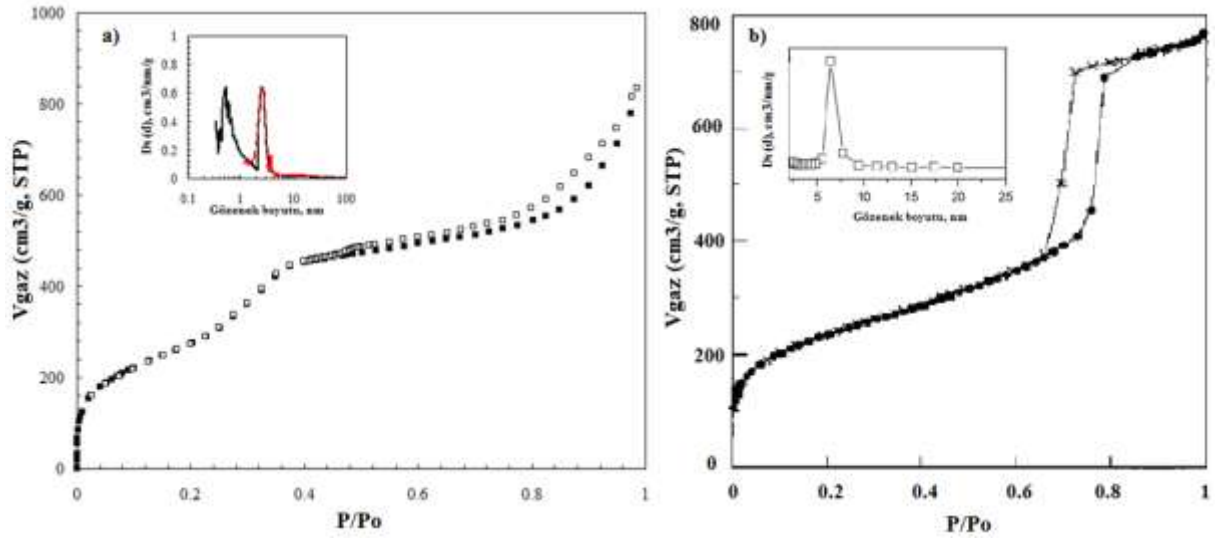
MCM-41 ve SBA-15'in gözenek yapısını belirlemek için çoğu zaman TEM elektron mikroskobu kullanılır. Şekil 2.3'de Karakoulia, Triantofyllidis ve Lemonidou (2008) tarafından yapılan çalışmaya ait MCM-41 ve SBA-15 TEM görüntüsü verilmektedir. Bu görüntüler doğrultusunda her iki malzemede de düzenli hekzagonal bir yapının olduğu gözlenmektedir (Øye ve diğerleri, 2001; Chen ve diğerleri, 2004).



Şekil 2.3. a) MCM-41, b) SBA-15 malzemelerine ait TEM görünleri (Karakoulia ve diğerleri, 2008).

2.4.3. Adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri

Prob moleküllerin adsorpsiyonu, malzemelerin gözenek boyut dağılımını, yüzey alanını ve gözenek hacimlerini belirlemek için kullanılan karakterizasyon yöntemlerinden biridir. MCM-41 malzemesinin de farklı gazlarla (prob moleküllerle) fiziksel adsorpsiyon çalışmaları yapılarak malzemenin gözenekliliği, yüzey alanı ve gözenek hacmi karakterize edilebilir. Şekil 2.4’de MCM-41 ve SBA-15 numunelerine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip izoterme uymaktadır. Her iki malzemede de belirgin olan özellik adsorpsiyon/desorpsiyon bölgeleri arasında dar bir histerisis olmasıdır. Bu tip histerisis ise IUPAC sınıflandırmasına göre I. tip histerisistir ve izotermdeki bu histerisis davranışı yapıda silindirik gözeneklerin olduğunu göstermektedir. Silindirik gözeneklerin gözenek boyut dağılımını belirlemek için geometriler, termodinamik ve istatistiksel termodinamik yaklaşımlar dikkate alınarak bilinen birçok metot vardır. Mezogözenekli yapı içerisindeki gözenek boyut dağılımını belirlemede en çok kullanılan yöntem BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodudur. Bu metot termodinamik temellidir ve Kelvin denklemine dayanır. Fakat bu yöntemin 77 K’ de N_2 ’nin fiziksel adsorpsiyonunda P/P_0 ’ın 0,35’nin altındaki değerlerde kullanımı mümkün değildir (Karge ve Weitkamp, 1998; Lowell ve Shields, 1984).



Şekil 2.4. a) MCM-41 ve b) SBA-15 numunelerine ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Zhao ve diğerleri, 1998b; Solmaz, 2007).

2.4.4. Termal karakterizasyon yöntemleri

Silika yapıları mezogözenekli MCM-41 ve SBA-15 tipi malzemeler daha çok katalizör olarak kullanıldıkları için bu malzemelerin kullanıldıkları reaksiyon sıcaklıklarında termal kararlılığının bilinmesi önemli bir parametredir. Malzemenin termal kararlılığını belirlemek için termal karakterizasyon yöntemleri (termogravimetrik analiz-TGA, diferansiyel termal analiz-DTA vb.) kullanılır. Bu analizler sonucunda hangi sıcaklık değerlerinde malzemenin termal kararlılığının bozulduğu ve bunun yanında yapısında bulunan metalin hangi sıcaklıklarda hangi değerliklerde olduğu belirlenebilir.

2.5. Malzemelerin Katalitik Özelliklerinin Belirlenmesi

Katalitik testin gerçekleştirileceği reaksiyon sistemi ve istenilen ürünler gözönüne alınarak, malzemenin katalitik özellikleri, farklı metal kaynaklarının yapıya yerleştirilmesi ile geliştirilir. Malzeme yapısına yerleştirilen metal kaynağının yapıdaki ve malzeme yüzeyindeki konsantrasyonu, yapıdaki dağılımı, değeri, reaksiyonu etkileyecek önemli parametrelerdendir. Bunun yanı sıra yapıdaki asit bölgelerinin ve malzemenin aktif yüzey alanının belirlenmesi de önemli olan bir diğer konudur. Malzemeye ait bu özelliklerin belirlenmesi için farklı karakterizasyon teknikleri yer almaktadır. Bu tekniklere ait bilgiler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

2.5.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Farklı sentez yöntemleri ile farklı metal kaynağı içeriğine sahip sentezlenen mezogözenekli malzemelere ait fiziksel adsorpsiyon merkezi olan Lewis ve kimyasal adsorpsiyon merkezi olan Bronsted asit bölgelerinin oluşturduğu yüksek yüzey asitlik değeri katalitik çalışmayı önemli ölçüde etkileyen parametrelerden biridir. Yapıdaki katalitik aktif merkezlerin belirlenmesinde en çok kullanılan tekniklerden biri piridin veya amonyak adsorpsiyonudur (Turgut, 2004). Literatürde yapılan çalışmalar göre saf MCM-41 ve SBA-15'in yüzey asitliğinin hemen hemen olmadığı ve yapıdaki asiditeyi artırmak için de malzenenin katalizör olarak kullanılacağı reaksiyona bağlı olarak farklı metal kaynaklarının farklı sentez teknikleri ile yapıya ilave edildiği belirlenmiştir.

2.5.2. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ve haritalama (Mapping), Enerji filtreli geçirmeli elektron mikroskobu (EFTEM)

Sentez sonrası elde edilen metal yüklü katalizörlerin yapısına, başlangıç sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynağının ancak bir kısmı yerleşebilmektedir. Bu amaçla yapıya yerleştirilen metal kaynağının miktarını belirlenmesi önemli bir parametredir. Bu amaca yönelik yapılan birçok analiz bulunmakla birlikte en çok kullanılan teknikler arasında görüntüleme teknikleri (SEM ve TEM) yardımıyla yapılan kimyasal analizler yer almaktadır. SEM tekniği kullanılarak elde edilen kimyasal analiz EDS olarak adlandırılmakta ve bu analize ait sonuçlar malzemeye ait yığın kimyasal bileşim değerlerini vermektedir. TEM tekniği ile elde edilen kimyasal analiz ise EFTEM olarak adlandırılmakta ve bu teknik kullanılarak da yapıdaki daha küçük bir bölgenin (noktasal analiz) kimyasal bileşimi elde edilebilmektedir. Bu tekniklerin yanı sıra metalin destek içerisindeki dağılımını belirlemek içinde haritalama (mapping) tekniği kullanılmaktadır. Bu teknik de EDS gibi SEM görüntüleme tekniği ile birlikte kullanılmaktadır.

2.5.3. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Bu tekniğin kullanımıyla EDS tekniğinde olduğu gibi katalizöre ait kimyasal yapının belirlenmesi mümkündür. Fakat bu tekniğin farkı katalizör yüzeyindeki kimyasal kompozisyonu belirliyor olmasıdır. Derinlik analizi yapılarak yüzeyden belli bir derinlikte

olan metal kaynaklarının miktarını da belirlemek mümkündür. Ayrıca yapıda bulunan metal kaynağının değeri de bu analiz tekniği ile belirlenebilir.

2.5.4. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) ve sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD)

Sıcaklık programlı indirgeme (TPR), indirgenme miktarının sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmesidir. Metal oksitin indirgenme hızı sıcaklığın bir fonksiyonudur. TPR malzeme yapısındaki metal kaynağının durumunu (çeşidini) ve bu metal kaynağının indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi için kullanılan bir tekniktir. Elde edilen TPR sonuçlarından faydalanılarak malzemeye ait aktivasyon enerjisi belirlenebilir. Kimyasal adsorpsiyon çalışması sürecinde önceden adsorplanan gazlar, sıcaklığın yeterince yüksek değerlere çıkmasıyla, katalizörün yüzeyindeki gaz moleküllerini ya da atomları tutan kimyasal bağların kopması sonucu desorplanabilirler. Bu şekilde gerçekleştirilen karakterizasyon çalışması da sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) olarak adlandırılır. TPD analiz sonuçlarından faydalanılarak da desorpsiyon prosesi veya bağ direnci ile ilgili olan aktivasyon enerjisi belirlenebilir (Turgut, 2004).

2.6. MCM-41, SBA-15 ve Metal Kaynaklarının Seçimi

M41S ailesi içerisinde yer alan MCM-41 ve SBA-15 son yıllarda önem kazanan malzemeler arasında yer almaktadır. Bu malzemelerin bu çalışmada neden tercih edildiği, malzemelere ait alternatif özellikler verilerek aşağıda kısaca maddeler halinde özetlenmiştir.

- İyi tanımlanmış gözenek şekli (hekzagonal/silindirik) ve dar bir bölgede gözenek dağılımına sahip olması,
- Gözenek boyutunun ayarlanabilir olması,
- Geniş gözenek hacmi, yüksek yüzey alan değeri ve bu özelliklere bağlı olarak yapılan çalışmada gerek reaktiflerin gerekse ürünlerin difüzyon sınırlamalarının ortadan kalkması,
- Yapıya farklı katalitik aktif grupların yerleştirilmesi ile yüzey fonksiyonelliğinin kolaylıkla değiştirilebilmesi (istenilen uygulamaya (reaksiyon, ayırma işlemi, adsorpsiyon vb.) bağlı olarak özelliklerinin geliştirilebilmesi)
- Termal, hidrotermal, kimyasal ve mekanik kararlılığının yüksek olması, olarak sıralanabilir (Taguchi ve Schüth, 2005; Selvam, Bhatia ve Sonwane, 2001).

Bu özelliklerinin dışında saf silikadan oluşan bu tip mezogözenekli malzemeler yeterli asitliğe ve redoks özelliğine sahip olamadıklarından katalizör olarak kullanımında aktiviteleri çok düşüktür ve tercihen saf halde kullanımları pek yoktur. Bir çok araştırma göstermektedir ki, heteroatomların mezogözenekli malzemenin yapısına bağlanması, malzemenin aktif bölgelerini oluşturmakta ve katalitik özelliklerini geliştirmektedir. Al, Fe, Cr kaynakları kullanılarak yürütülen çalışmaların özellikle düşük karbon zincirli alkan, alken ve alkollerin seçici oksidasyon, dekompozisyon (parçalanma), dehidrojenasyon, epoksidasyon reaksiyonlarında ve ayrıca sülfür giderimi gibi reaksiyon uygulamalarında kullanıldıkları ve yüksek katalitik aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Son yıllarda birçok araştırmacının yayınında Al, Fe, Cr gibi heteroatomlar farklı metotlar kullanılarak MCM-41 ve SBA-15 yapısına dahil edilmiştir. Al, Cr ve Fe bağlı mezogözenekli malzemeler son yıllarda önem kazanan malzemeler arasındadır. Bunun nedeni bu tip malzemelerin yüksek asiditeye ve redoks özelliklerine sahip olmaları ve bu özelliklerinden dolayı oksidasyon ve alkilasyon reaksiyonlarında yüksek aktiviteye sahip olmalarıdır (Zhang X. ve diğerleri, 2008).

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda, bu çalışmada yapısı Al, Cr, Fe ile modifiye edilmiş MCM-41 ve SBA-15 malzemelerinin sentez çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen malzemeler etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında test edilmiştir.

2.7. MCM-41 ve SBA-15'in Kullanım Alanları

M41S malzemeleri, düzgün gözenek dağılımı ve yüksek yüzey alanlarına sahip oldukları için aktif fazlar için destek olarak kullanımını arttırmaktadır. Bu yüzden de mezogözenekli yapılar asitler, bazlar, metal ve metal oksitler için destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Ciesla ve Schüth, 1999).

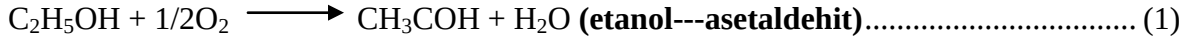
Bu tip malzemelerin katalitik aktiviteleri geliştirildiğinde bir çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılırlar. Parafinlerin (alkan), olefinlerin (alken) ve alkollerin seçici oksidasyon reaksiyonları bu katalizörlerin kullanımıyla başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Mezogözenekli redoks katalizörlerinin hazırlanmasında, malzemenin duvar yapısına geçiş metallerinin bağlanmasına ihtiyaç duyulur. Mezogözenekli yapıya geçiş metallerinin bağlanmasıyla hazırlanan katalizörlerin aktivitesi daha yüksektir. Yapısında geçiş metali

bulunan katalizörlerin en büyük problemi, metal içeriğinin artmasıyla aktivitesinin ciddi bir oranda azalmasıdır. Diğer bir engel ise kalsinasyon veya yenilenme sırasında metallerin oksidasyon basamaklarının değişimidir. Bu değişimin gerçekleşmesi uygulama sırasında istenmeyen sonuçlara neden olabilir (Zhang X. ve diğerleri, 2008).

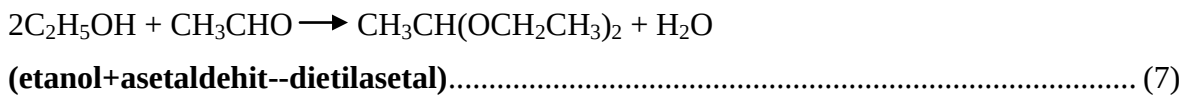
2.8. Etanolün Seçici Oksidasyon ve Dehidrasyon Reaksiyonları

Tez kapsamında, Al, Fe ve Cr metal kaynakları ile katalitik aktivitesi geliştirilmiş katalizörlerin sentez çalışmalarının yanı sıra sentezlenen katalizörlerin test edileceği reaksiyon çalışmalarının da yapılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda sentezlenen katalizörler, etanolün ve isopropil alkolün seçici oksidasyon ve/veya dehidrasyon reaksiyonlarında test edilecektir. Etanolün kullanılacağı reaksiyon çalışmalarında amaç, petrol kökenli olmayan bir üründen dietil eter gibi yakıt olarak kullanılan bir maddeyi veya yine petrokimya endüstrisinde çok kullanılan etilenin elde edilemesini sağlamaktır. Etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Gucbilmez, Dogu ve Balci, 2006).

Seçici oksidasyon reaksiyonları



Dehidrasyon reaksiyonları



Dehidrasyon reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda ve daha çok asit sitelerinde gerçekleşirken seçici oksidasyon reaksiyonları bazik veya redoks sitelerinde gerçekleşmektedir. Yukarıda verilen reaksiyonlar ve literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda seçici oksidasyon reaksiyonlarında katalizör yapısındaki redoks veya bazik siteler ve reaksiyon

stokiyometrisine bağlı olarak besleme akımındaki oksijen miktarının ürün seğimliliğine etkisi önem kazanırken, dehidrasyon reaksiyonlarında katalizörde var olan asit siteleri ve sıcaklığın ürün seğimliliğine etkisi önem kazanmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda, reaksiyon stokiyometrilere göz önünde bulundurularak oksijenli ve farklı oksijensiz ortamlarda, farklı sıcaklıklarda elde edilen katalizörlerin etanol seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında test edilmesi amaçlanmıştır.

2.9. Literatür Araştırması

MCM-41 ve SBA-15 mikro-mezogözenekli malzemeleri yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmin değerlerine sahip oldukları için son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalarda oldukça ilgi çekmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı yüksek oranda metal ve metal oksit dağılımlı katalizörler elde etmek için de uygun malzemelerdir (Zhang Y. ve diğerleri, 2008; Samanta ve diğerleri 2005; Kwak 2006). Farklı geçiş metali/ metalleri içeren mezogözenekli silika temelli malzemeler yığın moleküller için adsorbent, katalizör, iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. Belirtilen uygulamalarda kullanılma tercihleri düzgün nanoboyutta gözenek açıklıklarının ve buna bağlı olarak oldukça büyük iç yüzey alanlarının olması ve bu özellikten dolayı yığın molekülün gözenek içerisindeki katalitik aktif bölgelere difüzyonunu sağlamasıdır (Samanta ve diğerleri, 2005). Yapılan bu çalışmada ise Al, Cr ve Fe metal kaynakları kullanılarak katalitik aktivitesi geliştirilmiş metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 katalizörlerinin sentezi, ve kapsamlı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen katalizörler etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında test edilmiştir. Bu çalışmanın amacı doğrultusunda, son yıllarda bu tip katalizörlerle yapılan çalışmalar incelenmiş ve çalışmalara ait literatür özeti aşağıda verilmiştir.

Takehira ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, M-MCM-41 (M: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Ga) katalizörleri hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve elde edilen katalizörler propanın CO₂ ile hidrojenasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal özellikleri XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, DR-UV-vis, UV-Raman, XANES ve EXAFS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları sonrası elde edilen sonuçlara göre yapıdaki krom miktarının artışına bağlı olarak gözenek hacim ve yüzey alan değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre tüm katalizörlerde düzenli hekzagonal gözenek yapısının oluştuğu belirlenirken, yapıdaki krom miktarının artışına bağlı olarak elde edilen pik şiddetlerinde belirgin bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Difüz reflaktans ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (DR-UV-vis) çalışmaları sonrasında, numune yapısında var olan krom türlerinin sadece monokromat formunda olduğu, kalsinasyon öncesi ise yapıda Cr₂O₃ demetleri halinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kalsinasyon sonrasında bu metal kaynağının tetrahedral Cr (VI) formuna dönüştüğü belirlenmiştir. Reaksiyon çalışmaları sonunda Cr-MCM-41 katalizörünün diğer katalizörlere göre daha yüksek aktivite (%90'nın

üzerinde propen seçiciliği) sergilediği bulunmuştur. Yapıdaki kromun artışıyla da propan dönüşümünün lineer olarak arttığı belirlenmiştir. Reaksiyon sonrasında oluşan ürünlerin propen, CO, H₂, etan, etilen, metan olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon çalışmalarının tümünde en yüksek seçicilik değeri propen için elde edilmiştir. Bunun yanı sıra az miktarda etan, etilen ve metan oluşumunun da gerçekleştiği belirlenmiştir. CO₂'nin kısmi basıncının artışıyla propen ve CO oluşumunun artış gösterdiği, H₂ oluşumunun ise artmadığı belirlenmiştir. Yapıda tetrahedral formda bulunan Cr(VI) (Cr(VI)O₃) reaksiyon sırasında daha düşük katalitik aktiviteye sahip olan Cr(III) (Cr(III)O₆)'ya indirgendiği belirlenmiş ve Cr(III) türlerine indirgenen ve deaktive olan katalizörlerin rejenerasyonunu yapmak için katalizör reaksiyon sırasında O₂ ile muamele edilmiştir. Sadece O₂ ile değil CO₂ ile de Cr(III)O₆ türlerinin Cr(VI)O₃'e rejenerasyon işlemi yapılmıştır. Sonuç olarak propanın CO₂ ile Cr-MCM-41 üzerinde hidrojenasyon reaksiyonunda Cr(VI)O₃-Cr(III)O₆ arasında indirgenme-yükseltgenme döngüsünün reaksiyonun istenilen ürün yönünde gerçekleşmesinde önemli rol oynadığı belirlenmiştir (Takehira ve diğerleri, 2004).

Decyk ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada demir ile modifiye edilmiş Fe-MCM-41 katalizörleri sentezlenmiştir. Bu çalışmada demir yüklemesi, MCM-41, Al-MCM-41 ve Nb-MCM-41 olmak üzere 3 ayrı matrise yapılmıştır. Demir kaynağı, sentez sırasında ekleme, emdirme, kimyasal buhar depolama (CVD), ferrosenasetik asidin yüklenmesi, katyon değişimi, kalıp katyon değişimi gibi farklı yöntemler kullanılarak belirtilen matrisler içerine yerleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, elde edilen katalizörlerin karakteristik yapısı, yapısına bağlanan demirin durumu (koordinasyonu, oksidasyon basamağı, indirgenebilirliği) ve katalitik aktivitesi incelenmiştir. Elde edilen bu katalizörler, metanol oksidasyonu ve izopropanol bozunma (dekompozisyonu) reaksiyonlarında test edilmiştir. Reaksiyon sonuçları, reaksiyon sıcaklığına, katalizör yapısındaki demir miktarına ve matrisdeki kompozisyona bağlı olarak değerlendirilmiştir. Metanolün oksidasyon reaksiyonunda dimetil eter, formaldehit, metil format, CO+CO₂ oluşumu gözlenmiştir. Reaksiyon sonrası oluşan ürünler göz önüne alınarak yüzey asit bölgeleri belirlenmiştir. Dimetil eter oluşumu yüzey asit bölgelerinde, formaldehit ve metil format yüzey redoks bölgelerinde, CO+CO₂ yüzey bazik bölgelerinde olduğu belirlenmiştir. Sentez sırasında demir yüklenerek elde edilen katalizörlerde reaksiyon aktivitesinin oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra CVD, emdirme ve katyon değişim yöntemleri ile elde edilen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyon sonucunda elde edilen ana ürünlerin formaldehit ve metil format olduğu, reaksiyon sonucu CO+CO₂ oluşumunun ihmal

edilebilir düzeyde olduğu belirlenmiştir. İzopropanolün dekompozisyon reaksiyonunda elde edilen ürünlerin propilen, diizopropil eter ve aseton olduğu belirlenmiştir. Tüm katalizörlerin izopropil alkolün propene dehidrasyon reaksiyonunda aktif olduğu fakat en yüksek izopropanol dönüşümünün demir yüklü Al-MCM-41 örneklerinde elde edildiği belirlenmiştir. Elde edilen katalizörler içerisinde asidik özellik gösterenlerde elde edilen ürünler propen ve diizopropil eter iken bazik karakter gösterenlerde elde edilen ana ürün aseton olarak belirlenmiştir. Ayrıca ferrosenasetik asidin yüklenmesi ile elde edilen katalizörün kullanıldığı reaksiyonda da ana ürünün aseton olduğu belirlenmiştir (Decyk ve diğerleri, 2005).

Samanta ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, farklı silisyum/krom oranlarına sahip Cr-MCM-41 mezogözenekli malzemeleri hidrotermal metot kullanılarak ve sentez sırasında krom oksitlerin birlikte çökmesini engelleyerek sentezlenmiştir. Bu malzemelerin karakterizasyonu XRD, TEM, SEM-EDS, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, FT-IR, DR-UV-vis teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez çalışmaları sonrasında düzenli mezogözenek yapısına sahip Cr-MCM-41 malzemeleri elde edilmiştir. Elde edilen katalizörler H₂O₂ ve tersiyer-butil hidroperoksitin oksidant olarak kullanıldığı, siklohekzan ve siklooktanın sırasıyla siklohekzanon ve siklooktanona oksidasyon reaksiyonlarında test edilmiştir. Krom yüklemesinin gözenek düzenini kontrol ettiği fakat yüksek orandaki yüklemelerin mezogözenek yapısını bozduğu belirlenmiştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçlarına göre malzemelerin orta ve yüksek değerde BET yüzey alanına, düzenli mezogözenek açıklığına ve yüksek gözenek hacmine sahip olduğu belirlenmiştir. DR-UV-vis sonuçlarına göre tetrahedral krom türlerinin silikanın tetrahedral kafes sitelerine bağlandığı belirlenmiştir. Siklohekzan ve siklooktanın oksidasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen ana ürünlerin sırasıyla siklohekzanon ve siklooktanon olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çok düşük oranda siklohekzanol ve siklooktenin oluşumuna rastlanmıştır. H₂O₂'nin oksidant olarak kullanıldığı reaksiyonlarda seçicilik değerinin tersiyer butil hidroperoksit göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir (Samanta ve diğerleri, 2005).

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, farklı demir içeriğine sahip mezogözenekli SBA-15 numuneleri hidrotermal sentez (Fe-SBA-15) ve emdirme (FeO_x/SBA-15) yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrotermal sentezde demir kaynağı olarak demir klorür (FeCl₃) kullanılırken, emdirme yönteminde demir asetilasetonat etanolik çözeltisi [Fe(acac)₃] kullanılmıştır. Emdirme yöntemiyle elde

edilen FeO_x/SBA-15 numuneleri P, S, K, B, Li, Na, Rb, Cs içeren farklı asit ve alkali ilaveler ile modifiye edilmiştir. Elde edilen katalizörler metanın (CH₄) kısmi oksidasyonu ve propilenin (C₃H₆) epoksidasyonunda test edilmiştir. Katalizörlerin yapısal özellikleri XRD, DR-UV-vis, Raman spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Her iki reaksiyonda da, O₂ ve N₂O'nun oksidant olarak kullanıldığı çalışmalar ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. CH₄'ün O₂ ile oksidasyonundan elde edilen ana ürünün formaldehit, N₂O ile oksidasyonundan elde edilen ana ürünlerin ise formaldehit ve metanol olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda Fe-SBA-15 katalizörlerinin formaldehit seçimliliğinin FeO_x/SBA-15 katalizörlerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç yapıdaki izole demir türlerinin FeO_x demetlerine göre formaldehit üretimini arttırdığını desteklemiştir. Asit ve alkali ilaveleri %1 demir içeren FeO_x/SBA-15 numunesine uygulanmıştır. Bu ilaveler ile elde edilen katalizörlerin formaldehit seçimliliğini arttırdığı belirlenmiştir. İlaveler arasında fosfat yapıda FePO₄ demetlerinin oluşumuna neden olduğu için en iyi formaldehit üretimini bu ilaveye sahip katalizörler sergilemiştir. Alkali metal iyonlarının ilavesi ile formaldehit seçimliliği Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Rb⁺ > Cs⁺ şeklinde azalma göstermiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları bu ilavelerin yapıdaki demir türlerini yüksek oranda dağıttığı ve bu yüzden formaldehit seçimliliğinin arttığını göstermiştir. CH₄'ün N₂O ile oksidasyon reaksiyonunda yapısında tetrahedral demir sitelerinin bulunduğu Fe-SBA-15 katalizörlerinde yapısında oligomerik FeO_x demetleri bulunan FeO_x/SBA-15 katalizörlerine göre daha düşük metanol ve formaldehit seçimliliği elde edilmiştir. Yine bu reaksiyonda da fosfat içeren FeO_x/SBA-15 katalizörlerinin kullanıldığı reaksiyonda yüksek metanol ve formaldehit seçimliliği elde edilmiştir. Propilenin epoksidasyonunda K ile modifiye edilen katalizörlerin çoğunda reaksiyon sonrası propilen oksitin oluştuğu gözlenmiştir. Özellikle KCl- FeO_x/SBA-15 katalizörleri yüksek propilen dönüşümü ve propilen oksit seçimliliği verdiği belirlenmiştir. P ile modifiye edilmiş P-FeO_x/SBA-15 numunelerinde düşük propilen oksit oluşumu gözlenirken oluşan ana ürünün akroleyn olduğu belirlenmiştir. Ayrıca O₂ ve N₂O ile yapılan çalışmalarda O₂'nin epoksidasyon reaksiyonunda daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir (Wang, Yang Y., Yang L., Whang X. ve Zhang, 2006).

Laha ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yapısında farklı miktarda krom bulunan (ağırlıkça %0–2) MCM-41 ve MCM-48 malzemeleri hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin yanı sıra katalitik çalışmada karşılaştırma yapmak amaçlı mikrogözenekli Cr-alüminafosfat da (Cr-APO-5)

sentezlenmiştir. Her iki malzemenin sentezinde de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (krom nitrat) krom kaynağı olarak kullanılmıştır. İki farklı metot ile elde edilen malzemelerin sistematik karşılaştırılması XRD, ICP-AES (kimyasal analiz), DR-UV-vis spektroskopisi ve N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon karakterizasyon çalışmaları yapılarak gerçekleştirilmiştir. Yapısına krom bağlanan malzemelerin katalitik aktivitesi sikloheksanol ve sikloheksanın sıvı faz oksidasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Mikrodalga yöntemi kullanılarak Cr-MCM-41 ve Cr-MCM-48 sentezi 1-2 saatte gerçekleştirilirken hidrotermal uygulamada bu süre 12-24 saatte tamamlanmıştır. Buna göre mikrodalga metodu kullanıldığında malzemelerin oluşumu hidrotermal sentez yöntemine göre çok daha hızlı gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçlarına göre mikrodalga yöntemi ile sentezlenen numunelerin karakteristik yansıma açıları, hidrotermal sentez ile elde edilen numunelere göre daha belirgin elde edilmiş ve sonuç olarak mikrodalga ile sentezlenen numunelerin daha düzenli bir gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. DR-UV-vis sonuçlarına göre her iki yöntemle elde edilen Cr-MCM-41 ve Cr-MCM-48 katalizörlerinin yapısında benzer CrO_x türlerinin olduğu belirlenmiştir. Sikloheksanolün oksidasyon reaksiyonu sonucunda bütün katalizörlerin benzer seçimlilik gösterdiği ve yüksek seçimliliğe sahip olan ürünün sikloheksanon (%97) olduğu yan ürünlerin ise çok az miktarda (%3) 2-siklohekzen-1-ol ve 2-siklohekzen-on olduğu belirlenmiştir. Sikloheksanın oksidasyon reaksiyonunda ise katalizörlerin tamamının reaksiyonda aktivite gösterdiği fakat en yüksek aktiviteyi Cr-APO-5'in verdiği belirlenmiştir. Cr-APO-5 kullanılarak elde edilen sonuçlara göre sikloheksanol seçimliliği %20, sikloheksanon seçimliliği %73-75 ve 2-siklohekzen-1-ol ve 2-siklohekzen-on seçimliliği ise %5-7 olarak belirlenmiştir (Laha ve Glaser, 2007).

Mahendiran ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Cr-MCM-41, Fe-MCM-41 ve Cr-Fe-MCM-41 numuneleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Cr-MCM-41 numunelerinde Si/Cr oranı, 25, 50, 75, 100, Fe-MCM-41 ve Cr-Fe-MCM-41 numunelerinde sırasıyla Si/Fe oranı ve Si/(Cr+Fe) oranı 25 olarak seçilmiştir. Elde edilen numuneler XRD, ICP-AES, DR-UV-vis, EPR ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Demir ve krom içeren bu katalizörler tetralinin buhar fazında oksidasyondan 1-tetralon eldesi reaksiyonunda kullanılmıştır. XRD sonuçlarına göre mezogözenekli yapıya ait karakteristik piklerin yapıya metal ilavesi ile değişmediği bunun yanı sıra yapıdaki krom miktarının artışına ile düzenli gözenek yapının bozulmasının sonucu olarak pik şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir. DR-UV-vis sonuçlarına göre katalizör yapısındaki krom türlerinin polikromat, dikromat ve kromat olduğu belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyonda

kullanıldıktan sonra katalizör yapısındaki krom türlerinin Cr^{4+} ve Cr^{5+} formunda olduğu ve Cr^{3+} ve Cr^{6+} 'nın yapıda bulunmadığı belirlenmiştir. Demir türlerinin ise yapıda tetrahedral düzende olduğu belirlenmiştir. Elde edilen SEM fotoğraflarına göre demir ve kromun MCM-41 yapısını bozmadığı gözlenmiştir. Tetralinin oksidasyonunda ilk olarak tetralol daha sonrasında da 1-tetralon oluşumu gözlenmiştir. Elde edilen katalizörler tetralinin buhar faz oksidasyon reaksiyonunda farklı düzeyde dönüşüm değerleri göstermiştir. En yüksek aktivite Cr-MCM-41(25) numunesinde elde edilmiştir. Yapısında demir bulunan katalizörler daha düşük aktivite göstermiştir. Sonuç olarak tetralinin 1-tetralona oksidasyon reaksiyonunda Cr-MCM-41'in Fe-MCM-41 ve Fe-Cr-MCM-41 katalizörlerine göre reaksiyon aktivitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Mahendiran, Sangeeta, Vijayan ve Sardhar Basha, 2007).

Tsonchev ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada demir ve bakır ile aktive edilmiş SBA-15 numuneleri emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve elde edilen numunelerin katalitik davranışları metanolün dekompozisyon reaksiyonunda test edilmiştir. Demir ve bakır kaynağı olarak sırasıyla $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (bakır (II) nitrat) kullanılmıştır. SBA-15, Fe-SBA-15 ve Cu-SBA-15 numunelerinin sentezinde 5 farklı kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlemler sırasıyla 573K ve 823K'de hava ortamında numunenin kalsinasyonu ve çözücü ekstraksiyonu (H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-HCl}$) uygulandıktan sonra numunenin kalsinasyonu şeklindedir. Sentezlenen numunelerin yapısal özelliklerini karakterize etmek için XRD, N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon, TPR/TG, TEM ve EDAX analiz tekniklerinden faydalanılmıştır. XRD sonuçlarına göre farklı kalsinasyon işlemleri uygulanarak elde edilen SBA-15, Fe-SBA-15 ve Cu-SBA-15 numunelerinde SBA-15'e ait karakteristik üç pik gözlenmiş ve bu sonuçlar doğrultusunda bakır ve demir yüklemesi ile SBA-15 yapısının karalı kaldığı belirlenmiştir. Ayrıca bakır ve demir yüklü numunelerde karakteristik iki pikin şiddetinin de daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Daha yüksek açılarda elde edilen XRD sonuçlarına göre Fe_2O_3 'e ait karakteristik pikler gözlenmezken, CuO 'ya ait karakteristik piler çok belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Sonuç olarak da demir oksitlerin yapıya çok iyi dağıldığı, bakırın ise yapıda bakır oksit kristalleri olarak bulunduğu belirlenmiştir. TEM-EDAX sonuçları da metal oksitlerin düzenli mezogözenekli yapıyı bozmadığını göstermiştir. EDAX analizine göre katalizör yapısında yüksek oranda demir ve bakırın olduğu belirlenmesine rağmen, TEM fotoğraflarında çok büyük metal oksit parçacıklarına rastlanmamıştır. N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon sonuçlarına göre tüm numuneler tip IV izoterm davranışı ve H1 tipi histerisis

davranışı göstermiştir. Normal ısıtma işlemine tabi tutularak elde edilen numunelerde kapiler kondenzasyon basamağı $0,6 P/P_0$ bağıl basınç değerinde gözlenirken, H_2SO_4 ile muamele edilen numunelerde bu basamağın daha yüksek P/P_0 değerinde meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durumda H_2SO_4 ile muamele edilen numunelerde daha büyük gözeneklerin olduğunu göstermiştir. Ayrıca SBA-15 numunelerinde yüksek oranda mikro gözenekliliğin olduğu belirlenirken, yüksek sıcaklık uygulamalarında bu oranın düştüğü belirlenmiştir. SBA-15 numunelerinin metal oksitlerle modifikasyonu sonucunda toplam gözenek hacmi ve yüzey alanında bir azalma gözlenirken, numunenin yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir. TPR-TG sonuçlarına göre Fe-SBA-15 numunelerinde Fe(III)'den Fe(II)'ye ve Fe(II)'den Fe(0)'a indirgenen farklı demir oksit türlerinin olduğu belirlenmiştir. Bakır yüklü numunelerde ise düşük ve yüksek sıcaklıklarda iki farklı pikin olduğu gözlenmiş ve düşük sıcaklıkta gözlenen pikin CuO 'yu tanımladığı belirlenmiştir. Cu-SBA-15 yapısında belirgin bir dağılım gösteren CuO parçacıklarının, metanol dekompozisyon reaksiyonunda yüksek aktivite sağladığı belirlenmiştir. Yapıdaki bakır oksit dağılımının artışıyla katalitik aktivitenin de arttığı belirlenmiştir. Demir yüklü olan katalizörlerde ise bakır yüklü katalizörlerde olduğu gibi katalitik yapının geliştirildiği belirlenirken, bu katalizörün reaksiyonda metan seçiciliğini de arttırdığı belirlenmiştir. Demir içeren katalizörlerin kullanıldığı çalışmada metan ve CO , bakır içeren katalizörlerin kullanıldığı çalışmalarda ise metil format ve CO 'nun oluştuğu belirlenmiştir (Tsonchev, Rosenholm, Linden, Ivanova ve Minchev, 2007).

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı oranlarda (ağırlıkça % 0.25-4 arasında) demir ve seryum içeren SBA-15 katalizörleri eş zamanlı pH ayarlamasıyla doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Demir kaynağı olarak $Fe(NO_3)_3$ ve seryum kaynağı olarak da $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (amonyum serrik nitrat) kullanılmıştır. Bu katalizörlerin katalitik aktiviteleri H_2O_2 ile fenolün hidroksilasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Numuneler ICP-AES (kimyasal analiz), XRD, TG/DSC, TEM, UV-vis, FT-IR ve N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar göre tüm numuneler yüksek yüzey alan değerlerinin yanında tipik mezogözenekli hekzagonal yapı göstermiştir. Heteroatomların SBA-15 yapısına bağlandığı belirlenmiştir. Katalizör yapısında yer alan Fe^{3+} metal iyonlarının, seryumun SBA-15 yapısına bağlanma ve dağılmasını olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca demir atomlarının SBA-15 yapısına çok iyi bağlandığı, SBA-15 yapısına bağlanan bir diğer atom olan seryumun ise katalizör yüzeyinde yoğun bir

şekilde bulunduğu belirlenmiştir. Fenolün hidroksilasyon reaksiyonundan elde edilen ürünler catechol (CAT: 1,2 dihidroksi benzen) ve hidrokuinon (HQ: benzen 1,4-diol)' dur. Fe-Ce-SBA-15 katalizörlerinin bu reaksiyonlarda yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Tetrakoordinatlı demir içeren katalizörlerde bu ürünlerin her ikisinin de oluştuğu belirlenmiştir. Ce içeren katalizörlerde ise HQ oluşumunun artış gösterdiği belirlenmiştir (Zhang Y. ve diğerleri., 2008).

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, farklı demir içeriğine sahip (ağırlıkça %0,008-4,6 arasında) $\text{FeO}_x/\text{SBA-15}$ katalizörleri emdirme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Demir kaynağı olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (demir (III) nitrat) kullanılmıştır. Elde edilen katalizörler metanın (CH_4) oksijen ile seçici oksidasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Katalizörler XRD, N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon, DR-UV-vis, H_2 -TPR, EPR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD sonuçları yapıya demir kaynağının eklenmesi ile SBA-15 yapısının değişmediğini göstermiştir. 2θ 'nın geniş açı bölgelerinde %0,8'in altında demir içeren numunelerde yapıdaki demir türüne ait bilgi edilemezken, yapıdaki demir oranının %4,6'ya çıkarıldığı numunedeki demir türlerinin XRD' de elde edilen yansıma açısına ($2\theta=33,3^\circ$) göre yapıda Fe_2O_3 formunda olduğu belirlenmiştir. Yapısında daha düşük oranda demir bulunan numunelerdeki demir içeriğini belirlemek içinde DR-UV-vis, H_2 -TPR, EPR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ağırlıkça %1' den düşük oranda demir içeren katalizörlerin yapısında iki tür izole demir türünün Fe_mO_n demetleri ile küçük oranlarda bir arada bulundukları belirlenmiştir. Ayrıca numune yapısındaki demir içeriğinin artışıyla (%0,8'e kadar) yapıdaki Fe_mO_n demetlerinin arttığı ve değerin % 4,6' ya çıkması ile yapıda Fe_2O_3 kristal oluşumlarının gerçekleştiği belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçlarına göre numuneler, mezogözenekli ve silindirik gözeneğe sahip malzemelerin gösterdiği tip IV izoterm davranışını ve H1 histerisis davranışını göstermiştir. Ayrıca izoterm verilerinden yararlanarak BJH metodu ile elde edilen gözenek boyutları tüm numunelerde birbirine benzer bir şekilde 5,6- 6,0 nm olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra numunelere ait toplam gözenek hacmi ve yüzey alan değerleri yapıdaki demir oranının artışıyla azalma göstermiştir. Yapılan katalitik uygulamalar sonucunda ana ürünün formaldehit olduğu ayrıca az miktarda CO_2 'nin oluştuğu, formaldehitin oksidasyonu ile elde edilen yan ürünün de CO olduğu belirlenmiştir. En yüksek formaldehit (HCHO) verimine % 0,05 demir içeriğine sahip katalizör kullanılarak ulaşılmıştır. Metanın dönüşümü ile elde edilen formaldehit seçimliğinin %92 olduğu belirlenmiştir. Yapıdaki demir içeriğinin artışıyla formaldehit

üretimnin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının ve temas süresinin artışıyla artış gösteren metan dönüşümü ile formaldehit seçiciliği düşüş göstermiştir. CO seçiciliğinin artışıyla da formaldehit seçiciliği düşüş göstermiştir. Bunun yanı sıra izole demir türlerinin katalitik aktiviteyi istenilen ürün yönünde (formaldehit), Fe_mO_n demetlerinin ise istenilmeyen ürün yönünde (CH_4 'ten CO_2 dönüşümünü) artırdığı ve sonuç olarak yüksek oranda demir içeren katalizörlerde bulunan Fe_2O_3 kristallerinin de CH_4 'ü tamamen CO_2 'ye katalizlediği belirlenmiştir (Zhang X. ve diğerleri, 2009).

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada SBA-15 ve ağırlıkça %1-12 krom içeren mezogözenekli malzemeleri sentezlenmiştir. Yapısında krom bulunan malzemeler hem hidrotermal hem de yaş emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenirken SBA-15 hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Bu malzemelerin katalitik aktiviteleri izobütanın oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Elde edilen malzemelerin yapısal özellikleri XRD, N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon, TEM, ESEM, SAED, XPS, Raman spektroskopisi, H_2 -TPR yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD, TEM, ESEM ve SAED sonuçlarına göre farklı krom içeriğine sahip katalizörlerinin farklı morfolojik özelliğe sahip oldukları fakat gözenek boyutunun önemli oranda değişmediği belirlenmiştir. Hidrotermal sentez ile elde edilen SBA-15 numunesinin gözenek boyutunun yaklaşık 7 nm olduğu belirlenmiştir. Raman ve XPS sonuçlarına göre katalizörlerin yüzeyinde bulunan krom türlerinin çoğunun Cr^{6+} olduğu küçük bir kısmının ise Cr^{3+} olduğu belirlenmiştir. H_2 -TPR sonuçları ise % 6-10 arasında krom içeren $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ katalizörlerinin krom yüklenen diğer katalizörlere göre daha yüksek indirgenme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Farklı oranda krom içeren $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen izobütan oksidasyon reaksiyonunda, izobüten (ana ürün), trans- ve cis-büten, bütadien, propan, propen ($\text{C}_1\text{-C}_3$ arasında ana ürün), etan, etilen, metan, $\text{CO}+\text{CO}_2$, çok az miktarda C_4 oksijenatları (alkol aldehit karboksilik asit) oluşumu gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artışıyla izobütan dönüşümü ve C_4 -olefin verimi artış gösterirken, C_4 -olefin seçiciliği azalmış ve $\text{C}_1\text{-C}_3$ hidrokarbon seçiciliği lineer olarak artış göstermiştir. $\text{CO}+\text{CO}_2$ seçiciliği başlangıçta artmış daha sonra azalma göstermiştir. En yüksek C_4 -olefin verimliliğine %10 $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ üzerinde ulaşılmış ve izobütan dönüşümü %14, C_4 -olefin seçiciliği %79 olarak elde edilmiştir. $\text{C}_1\text{-C}_3$ hidrokarbonları arasında propen ana ürünü oluştururken (%87), kalan kısım (%13) metan, etan, etilen, propandan oluşmaktadır. C_4 -olefinleri içerisinde ürünün %95'ini izobüten, %5'ini ise trans- ve cis- bütan ve bütadien oluşturmaktadır. %0,2 oranında C_4 oksijenatlarının

oluştugu belirlenmiştir. SV (space velocity)-izobütan/O₂ etkisini incelemek için 500°C’de %10 CrO_x/SBA-15 katalizörü ile deneyler yapılmıştır. SV’nin artışı ile C₄-olefin seçiciliği hızlı bir şekilde artarken, izobütan dönüşümü azalmıştır. izobütan/O₂ oranının artışıyla izobütan dönüşümü oldukça azalmış, C₄-olefin seçiciliği önemli ölçüde artmıştır (Wang, Zhang, Deng, Dai ve Au, 2009).

Gómez-Cazalilla ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, alüminyum destekli ALSBACr-x katalizörleri farklı krom içeriklerinde yaş emdirme metodu ile hazırlanmıştır. Ayrıca alüminyum içermeyen SBACr numunesi de reaksiyon çalışmalarında karşılaştırma yapmak için hazırlanmıştır. Çalışma sırasında krom kaynağı olarak Cr(NO₃)₃.9H₂O kullanılmıştır. Elde edilen katalizörler XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, XPS, NH₃-TPD yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu katalizörler dibenzotiyofenin hidrodesülfürizasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Reaksiyon çalışmaları 260-340°C ve 3 atm hidrojen basıncı altında gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçlarına göre yapıdaki kromun Cr₂O₃ formunda olduğu belirlenmiş, yüksek krom yüklü olan numunelerde bu kolaylıkla belirlenirken düşük krom yüklü numunelerde XPS tekniği kullanılarak belirlenmiştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçlarına göre krom yüklü katalizörlerin destek katalizöre göre BET yüzey alan değerlerinin %50 oranında azalma gösterdiği belirlenmiştir. Yapıdaki Cr₂O₃ parçacıklarının boyutlarının 18 nm olduğu ve bu değerın gözenek çap değerinden büyük olması nedeniyle parçacıkların gözenekleri tıkadığı belirlenmiştir. Gözenek hacim değerleri de yüzey alan değerleri ile benzer davranış sergilemiştir. NH₃-TPD analizi ile katalizörlerin asidik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüzey asitlik değerinin krom yükleme oranı ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. Katalizör yüzeyinde kromun Cr³⁺ ve Cr⁶⁺ formunda olduğu ve bunların güçlü asit siteleri oluşumunu sağlayarak parçalanma reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdikleri belirtilmiştir. Reaksiyon çalışmalarında alüminyum destekli tüm katalizörler çalışılan reaksiyon sıcaklıklarında yüksek aktivite göstermiştir. Katalitik davranışın Cr ve Al yüklemesine bağlı değiştiği belirlenmiş, Al desteği olan katalizörlerin Al desteği olmayan katalizörlere göre daha yüksek aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Alüminyum desteği üzerine kromun ilavesi metal-destek etkileşiminin güçlenmesini ve krom türlerinin yapıda homojen dağılımını sağlamıştır. Reaksiyon sonrası elde edilen ürünler bifenil, sikloheksil benzen, benzen, sikloheksan’dır. Dönüşüm değerleri 340°C’de %73-90 arasında elde edilmiş ve en yüksek aktiviteyi ALSBACr-20’nin verdiği belirlenmiştir. SBACr-20 katalizörü benzer reaksiyonda test edilmiş fakat en yüksek dönüşüm değeri %20 olarak bulunmuştur. Bunun

nedeninin ise Al desteğinin oksit ve sülfid aktif bölgelerinin homojen dağılımını sağlaması olduğu belirtilmiştir (Gómez-Cazalilla ve diğerleri, 2009).

Yukarıda özetlenen literatür bilgilerinin yanı sıra yapılan çalışmanın amaçlarından birini oluşturan etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarına ait yapılan çalışmalar ayrıca incelenmiş ve bu çalışmalar içerisinde seçilen bazı çalışmalara ait literatür özeti aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Zaki tarafından yapılan çalışmada demir oksit (Fe_2O_3), mangan oksit (Mn_2O_3), her iki metal oksit karışımının olduğu ve her iki metal oksitin de silika ve alüminaya ilave edilerek hazırlandığı farklı türdeki katalizörler etanolün dehidrasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Elde edilen katalizörler XRD ve N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, piridin adsorpsiyonu teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Etanolün dehidrasyon reaksiyonu atmosferik basınçta çalışan akış temelli bir katalitik sistemde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda farklı katalizör kullanımının yanı sıra sıcaklığın 200-500 °C olduğu aralıkta çalışılmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünler gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Gaz kromatografisi ile yapılan analizde Chromosorb P 80-100 mesh destekli ağırlıkça %20 silikon yağı içeren 20 m uzunluğunda kolon kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre katalizör türüne bağlı olmadan sıcaklığın 200 °C'den 500 °C'ye artışı ile etanol dönüşümünün ve ürün verimliliğinin artış sergilediği belirlenmiştir. Etilen ve dietileterin ana ürünleri oluşturduğu gözlenirken, az miktarda asetaldehit ve etanın da oluştuğu belirlenmiştir. Fe_2O_3 katalizöründe reaksiyon sıcaklığının artışı ile etilen seçimlilik değeri yükseldiği belirlenirken, Mn_2O_3 katalizöründe etilen seçimliliğinin düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun da doğrudan katalizör yüzey asitlik ölçümleri ile ilgili olduğu ve yüzey asitlik değerlerinin düşmesi ile asit siteleri üzerine adsorplanan etanol moleküllerinin uzunluklarının azalması ve buna bağlı olarak moleküller arası reaksiyonun engellendiği ve etilen oluşum hızının da azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak dehidrasyon reaksiyonunun toplam yüzey asitliği ile doğrudan ilgili olduğu, dehidrasyon reaksiyonunun yüksek oranda gerçekleştiği katalizörlerde yüzey asitliğine ait ölçümlerin de yüksek olduğu belirlenmiştir. Etilen seçimliliğine ait sonuçlardan yola çıkarak Fe-Mn oksitler ve Fe-Mn-Si oksitlerin yüksek etilen seçimliliğine sahip oldukları belirlenmiştir (Zaki, 2005).

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ticari olarak kullanılan γ -Al₂O₃ ve HZSM-5 ve laboratuvarında doğrudan sentez yöntemi ile elde edilen SAPO-34 ve yapısına nikel ilave edilmiş NiSAPO-34 katalizörlerinin aktivite ve stabiliteleri, etanolün dehidrasyonundan etilen eldesi reaksiyonunda test edilmiştir. Bu katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları XRD, FTIR, H₂-TPR, NH₃-TPD teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalitik çalışma, iç çapı 10 mm ve uzunluğu 420 mm olan sabit yatak reaktörde gerçekleşmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 200-500°C değerleri arasında ayarlanmıştır. Reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin analizleri FID dedektörlü gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Analiz için DB-WAX kapiler kolonu kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda düşük sıcaklıklarda etanolün dehidrasyonunun tamamlanmadığı ve buna bağlı olarak da etanol dönüşümünün az olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise herbir katalizör için etanol dönüşümü ve etilen seçimlilik değerlerinin arttığı belirlenirken, belli bir sıcaklığın üzerine çıkıldığında (herbir katalizör için farklı sıcaklık değeri) etilen seçimliliğinin azaldığı gözlenmiştir. Düşük sıcaklık değerlerinde etilen seçimliliğinin düşük oluşunun dietileterin daha yüksek oranda oluşumundan kaynaklandığı belirlenmiştir. Sıcaklığın artışı ile dietileter oluşumundaki azalmaya bağlı olarak dietileter seçimliliğinin azaldığı ve etilen seçimliliğinin arttığı gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise oluşan asetaldehitten dolayı etilen seçimliliğinin azaldığı belirlenmiştir. 475°C’ de yapılan çalışmalarda γ -Al₂O₃’nın kullanıldığı reaksiyonda etanol dönüşümü %90,1 bulunurken, 375°C’ de SAPO-34 ve NiSAPO-34 ile yapılan çalışmalarda etanol dönüşüm değerinin sırasıyla %93,5 ve %96,5 olduğu belirlenmiştir. Bu katalizörlerin tersine daha düşük sıcaklıkta (325°C) HZSM-5’ in kullanıldığı reaksiyonda etanol dönüşümünün %97,3 olduğu belirlenmiştir. Bu dört farklı katalizörün stabilite testlerinde ise SAPO-34 ve NiSAPO-34’ ün stabilitelerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu belirlenirken, bu çalışma sonucunda etanolün dehidrasyonundan etilen eldesi için en uygun katalizörün NiAPSO-34 olduğu belirlenmiştir (Zhang X. ve diğerleri, 2008).

Ramesh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ağırlıkça %5-20 arasında belirlenen farklı oranlarda H₃PO₄ içerecek şekilde H₃PO₄-HZSM-5 katalizörleri emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve elde edilen katalizörler etanolün dehidrasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Bu katalizörler XRD, NH₃-TPD, N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi, ²⁷Al ve ³¹P MAS NMR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Reaksiyon çalışmaları sabit yatak mikrореaktörde, atmosferik basınç şartlarında gerçekleştirilmiştir. Her katalitik test için reaktör içerisine 0,5 g katalizör yerleştirilmiş ve çalışmalar 250-450°C arasındaki

sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Her test öncesinde katalizör 20 ml/dk N₂ akışında 500 °C'de 4 saat bekletilmiştir. Reaksiyon sonrası oluşan ürünler FID dedektör ve HP-5 kapiler kolonu veya TCD dedektör ve Hayesep-D kolon kullanılarak gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Yapılan katalitik çalışma sonuçlarına göre etanolün etilene dönüşümünün ve etilen seçimliliğinin katalizör yapısındaki H₃PO₄ miktarına bağlı olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artışı ile etanol dönüşümün ve etilen seçimliliğinin arttığı belirlenirken, sıcaklığın 350°C'den az olduğu durumlarda dietiler oluşumuna rastlanmıştır. Etilen seçimliliği 400°C'de %99 değerine ulaşırken, sıcaklığın daha da artmasıyla bu değerin az da olsa bir düşüş sergilediği gözlenmiştir. Katalitik çalışmalar sırasında 400°C'de, H₃PO₄ yüklü ve yüklü olmayan katalizörlerle yapılan çalışmaların tamamında etanolün dönüşüm oranının çok yüksek olduğu belirlenirken, farklı kimyasal yapılara sahip olan katalizörlerde ürün dağılımının farklı olduğu, H₃PO₄ yüklü olan katalizörlerde yapılarındaki asit bölgelerine bağlı olarak yüksek karbonlu olefin ve aromatik oluşumunun az olduğu bunun yanı sıra etilen seçimliliğinin baskın olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak H₃PO₄ yüklü katalizörlerin yüklü olmayan katalizörlere göre etanolün dehidrasyonundan etilen oluşumunda yüksek aktivite ve stabilite gösterdiği, etilenin polimerizasyonunu engelleyerek yüksek karbon zincirine sahip moleküllerin oluşumunu azalttığı ve buna bağlı olarak da kok oluşumunu da engellediği belirlenmiştir (Ramesh, Mei Hui, Han ve Borgna, 2009).

Bi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, farklı kristal boyutlarına sahip HZSM-5 katalizörleri biyoetanolün etilene dehidrasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Bu çalışmada SiO₂/Al₂O₃ oranı 26 ve kristal boyutu 50-100 nm olan katalizörler sentezlenerek elde edilmiş ve nanoölçekli HZSM-5 olarak adlandırılmış, SiO₂/Al₂O₃ oranı 25 ve kristal boyutu 1-3µm olan katalizörler ise ticari olarak temin edilmiş ve mikro ölçekli HZSM-5 olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen ve ticari olarak temin edilen bu katalizörlerin karakteristik yapıları XRD, IR, SEM ve TPD teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Katalitik çalışmalar 0,8 iç çapında 40 cm uzunluğunda sabit yatak reaktörde, atmosferik basınç şartlarında ve 240°C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında yaklaşık 1 g katalizör kullanılmış ve reaksiyon öncesinde kullanılacak katalizörün aktivasyonunu sağlamak için katalizör yaklaşık 450°C'de azot gazı akışında 2 saat bekletilmiş ve sonrasında katalitik uygulamada kullanılmıştır. Katalitik çalışmalarda farklı katalizörlerin yanı sıra farklı konsantrasyonda, %95 ve %45, bioetanol-su karışımları da kullanılmıştır. Reaksiyon çıkış karışımındaki gaz bileşenler (etilen, metan, etan, asetaldehit, etanol,

dietileter, yüksek hidrokarbonlu (C_3-C_8) alifatik ve aromatikler) 4mm x 2m GDX103 dolgulu kolon ve FID dedektör kullanılarak, sıvı bileşenler (su, etanol, az miktarda asetaldehit ve dietileter) ise 2mm x 3m GDX101 dolgulu kolon ve TCD dedektör kullanılarak gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Reaksiyon çalışmaları sonrasında elde edilen sonuçlara göre naoboyutlu katalizörle yapılan çalışmalarda etanolün dönüşüm değeri ve etilen seçimliliği 630 saat boyunca sabit kalırken, mikrobayutlu katalizörlerde 420-630. saatleri arasında bu değerlerin düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra %45'lik bioetanol kullanımı ile gerçekleştirilen deneylerde nanoboyutlu katalizörlerde elde edilen etanol dönüşüm ve etilen seçimlilik değerlerinin 320 saat boyunca sabit olduğu, mikrobayut katalizörlerde ise daha reaksiyonun başlamasıyla azalma sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuçların yanı sıra büyük açıklıkta ve uzun kanallara sahip mikroölçekli katalizörlerin, daha küçük kristal boyutlara sahip nanoboyutlu katalizörlere göre daha çabuk deaktive olduğu belirlenmiştir. Burada mikro boyutlu katalizörlerde reaktiflerin daha uzun yol kat etmesine bağlı olarak (diğer bir deyişle katalizör üzerinden veya içinden ürünün difüzyon yolunun uzun olması) kanallarında karbon birikimine neden oldukları ve bu birikim nedeniyle çabuk deaktive oldukları, nanoboyutlu katalizörlerde ise kanal uzunluklarının kısa olmasının ürün difüzyonunu daha elverişli hale getirdiği ve katalizör deaktivasyonunu azalttığı belirlenmiştir. Nanoboyutlu katalizörlerde koklaşmanın az olmasının (koklaşma rezistansının çok yüksek olması) yanı sıra bu katalizörlerin stabilitesinin de yüksek olduğu belirlenmiştir (Bi, Guo, Liu ve Wang., 2010).

Vanoye ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada asitlendirilmiş Amberlit-15, -35, -36 ve -70 ve p-toluen sülfonik asit katalizörleri etanolün sıvı fazında dietileter dehidrasyonu reaksiyonunda test edilmiştir. Reaksiyon çalışmalarında 125 ml'lik karıştırılmalı paslanmaz çelik kesikli reaktör (otoklav) kullanılmıştır. Reaktör kapatıldıktan sonra oda sıcaklığında N_2 gazı ile başlangıçta 5 bara daha sonra 160°C'ye ısıtılarak 15 bara basınçlandırılmıştır. Reaksiyon sonrasında oluşan ürünler DB-WAX kolonun ve FID dedektörün kullanıldığı gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Reaktörde etanol ve çözücü oranı değiştirilmiş fakat katalizör miktarları hep sabit tutulmuştur. Reaksiyon çalışmaları elde edilen sonuçlara göre 160°C'nin altındaki sıcaklık değerlerinde etilen oluşumuna rastlanmamıştır. Homojen ve heterejon katalizörlerle yapılan çalışmaların tamamında etanol başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon başlangıç hızını etkilediği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra heptan, klorobenzen, toluen, THF gibi reaksiyon sırasında kullanılan farklı çözücü

tiplerinin de reaksiyon başlangıç hızını etkilediği belirlenmiştir (Vanoye, Zanota, Desgranges, Favre-Reguillon ve Bellofan, 2011).

Weinstein ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada katalitik kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen farklı grafen tabaklarına sahip 3 tip grafit nanofiber (herringbone, platelet, ribbon) oksijen ortamında etanolün etilasetat ve asetaldehite dehidrojenasyonu reaksiyonunda test edilmiştir. Çalışmada fiber tipi, sıcaklık, oksijen ve etanol konsantrasyonunun dönüşüme ve ürün oranına etkisi incelenmiştir. Reaksiyon çalışmaları 1mm çapında 56,5cm uzunluğunda çelik piston akışlı reaktörde atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürünler DB-WAX kolon ve FID dedektörün kullanıldığı gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Çalışmada taşıyıcı gaz olarak azot kullanılırken, oksijen konsantrasyonunun etkisini belirlemek için her iki gazın toplamı 50 ml/dk olacak şekilde çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalarda oksijenin akış hızı 10, 15, 20 ml/dk olarak ayarlanmış ve optimum değerin 10 ml/dk olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra etanol konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi için de sıvı etanolün akış hızı 0,05 ile 0,1 ml/dk arasında ayarlanarak çalışmalar yapılmış ve sonuç olarak optimum değerin 0,05 ml/dk olduğunu belirlenmiştir. Sıcaklığın 200 ile 320°C arasında olduğu değerlerde çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyon çalışmaları elde edilen sonuçlara göre en yüksek etanol dönüşümüne herringbone fiberinin kullanıldığı çalışmada elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın ve katalizör ile etkileşim süresinin artışıyla etanol dönüşümünü arttırdığı, etil asetat oluşumunun artışıyla da ürün oran değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklığın daha da artmasıyla asetaldehitin oksidasyonu ile meydana gelen diğer moleküllerin oluşumuna da rastlanmıştır. Farklı oksijen akış hızlarının denge koşullarını değiştirmesi ve fazla oksijenin aktif siteleri rejenere etmesi ile hem etanol dönüşümünün hem de ürün oranının ciddi bir şekilde etkilendiği belirlenmiştir (Weinstein, Ferens, Orange ve Lamaire, 2011).

Literatür araştırması kapsamında yukarıda bahsedilen çalışmalara ait bilgiler ayrıca Çizelge 2.4 ve 2.5’de ayrı ayrı özetlenmiş ve bu bilgiler kapsamında belirlenen çalışma amacı bir sonraki bölümde (bölüm 2.9.1.) detaylı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 2.4. Literatür araştırmasına ait özet bilgiler-Genel

Çalışmayı yapan kişiler	Sentez ve karakterizasyon çalışmaları	Reaksiyon çalışmaları	Elde edilen sonuçlar
Takehira ve diğerleri, 2004	• M-MCM-41 (M: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga) • XRD • N₂ ads./des. • DR-UV-vis • UV-Raman • XANES, EXAFS	• Propanın CO₂ ile hidrojenasyon reaksiyonu	• Yapıdaki krom kaynağının artışıyla kristal yapının bozulduğu • Yapıdaki kromun Cr(VI) formunda olduğu • Cr yüklü katalizörlerin daha yüksek aktivite gösterdiği (>%90 propen seçimliliği) • Oluşan ürünler: propen, etan, etilen, metan, H₂ ve CO
Decyk ve diğerleri, 2005	• Al-, Nb-MCM-41 ve MCM-41 matrisleri kullanılarak demir ile modifiye edilmiş Fe-MCM-41 • XRD • N₂ ads./des. • FTIR • ESR • TPR • TGA • TEM	• Metanol oksidasyonu • İzopropanol(İPA) dekompozisyonu	• Metanol oksidasyonu ile elde edilen ürünler: dimetil eter, formaldehit, metil format, CO+CO₂ • Yüzey asit bölgelerinde dimetil eter, yüzey redoks bölgelerinde formaldehit ve metil format, yüzeyin bazik bölgelerinde CO+CO₂ • İPA'nın dekompozisyonunda oluşan ürünler: propilen, diizopropil eter, aseton • En yüksek İPA dönüşümü demir yüklü Al-MCM-41 katalizörlerinde elde edilmiş • Asidik özellik gösteren katalizörlerde İPA reaksiyonunun ana ürün, propen ve diizopropil eter ve propen, bazik karakterli katalizörlerde aseton

Çizelge 2.4. (Devam) Literatür araştırmasına ait özet bilgiler-Genel

Çalışmayı yapan kişiler	Sentez ve karakterizasyon çalışmaları	Reaksiyon çalışmaları	Elde edilen sonuçlar
Samanta ve diğerleri, 2005	• Cr-MCM-41 • XRD • N₂ ads./des. • FTIR • DR-UV-vis • TEM-SEM-EDS	• Sikloheksan ve siklooktanın sikloheksanon ve siklooktanona oksidasyonu	• Yüksek oranda krom yüklemesinin mezogözenek yapısını bozduğu • Yapıdaki kromun tetrahedral formda olduğu • Oluşan ana ürünler: sikloheksanon, siklooktanon, sikloheksanol, siklookten
Wang ve diğerleri, 2006	• Fe ve FeO_x-SBA-15 (Numuneler P, S, K, B, Li, Na, Rb, Cs içeren farklı asit ve alkali ilaveler ile modifiye edilmiş) • XRD • DR-UV-vis • Raman	• Metanın kısmi oksidasyonu • Propilenin epoksidasyonu	• FeO_x-SBA-15 katalizörlerinde formaldehit seçiciliği daha yüksek • Yapıdaki FeO_x demetlerinin ve yapıya ilave edilen fosfatın (P) formaldehit seçiciliğini arttırdığı, • Metanın kısmi oksidasyonundan elde edilen ürünler: formaldehit, metanol • Propilen epoksidasyonunda oluşan ana ürünün, K ile modifiye edilmiş katalizörlerde propilen oksit olduğu, P ile modifiye edilmiş katalizörlerde akroleyn olduğu belirlenmiştir.
Laha ve Glaser, 2007	• Cr-MCM-41 ve Cr-MCM-48 (doğrudan sentez ve mikrodalga ile sentez) • XRD • N₂ ads./des. • DR-UV-vis • ICP-AES	• Sikloheksanol ve sikloheksanın sıvı faz oksidasyonu	• Mikrodalga yöntemi kullanılarak elde edilen katalizörler daha kısa sürede sentezlenmiştir ve kristal yapıları daha iyi elde edilmiştir. • Sikloheksanolün oksidasyonunda ana ürün siklo heksanondur. • Sikloheksanın oksidasyonundan elde edilen ana ürünler ise sikloheksanon ve sikloheksanondur.

Çizelge 2.4. (Devam) Literatür araştırmasına ait özet bilgiler-Genel

Çalışmayı yapan kişiler	Sentez ve karakterizasyon çalışmaları	Reaksiyon çalışmaları	Elde edilen sonuçlar
Tsonchev ve diğerleri, 2007	• Cu-SBA-15, Fe-SBA-15 (Farklı kalsinasyon teknikleri uygulanmış.) • XRD • N₂ ads./des. • TEM • TPR • EDAX	• Metanolün dekompozisyonu	• Malzeme yapısında CuO' ya ait pikler gözlenmiş, Fe₂O₃'e ait pikler gözlenememiştir. • Metal oksitlerin mezogözenek yapısını bozmadığı belirlenmiştir. • Fe-SBA-1 5 yapısında Fe(III)'den Fe(II)'ye ve Fe(II)'den Fe(0)'a indirgenen iki farklı demir oksit türünün olduğu belirlenmiştir. • Fe kullanılan katalizörlerde metan ve CO, bakır içeren katalizörlerde metil format ve CO'nun oluştuğu belirlenmiştir.
Zhang ve diğerleri, 2009	• FeO_x-SBA-15 • XRD • N₂ ads./des. • TPR • DR-UV-vis	• Metanın oksijen ile seçici oksidasyonu	• Yapıdaki demirin Fe₂O₃ formunda olduğu belirlenmiştir. • Yapısında düşük oranda demir yüklenen katalizörlerde Fe_mO_n demetlerinin ve izole demirin bir arada bulundukları belirlenmiştir. Yapıdaki demir oranının artışıyla Fe₂O₃ oluşumunun arttığı belirlenmiştir. • Oluşan ana ürünler: Formaldehit, CO ve CO₂ • Yapıdaki demir oranının artışıyla formaldehit seçimliliği düşüş göstermiştir. • Yapıdaki izole demir türlerinin katalitik aktiviteyi istenilen ürün olan formaldehit yönünde arttırdığı belirlenmiştir.

Çizelge 2.4. (Devam) Literatür araştırmasına ait özet bilgiler-Genel

Çalışmayı yapan kişiler	Sentez ve karakterizasyon çalışmaları	Reaksiyon çalışmaları	Elde edilen sonuçlar
Wang ve diğerleri, 2009	• Cr-SBA-15 • XRD • N₂ ads./des. • TEM-SEM • XPS • TPR • Raman	• İzobütanın oksidasyonu	• Katalizörlerin farklı morfolojik yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. • Yüzeyde bulunan Cr türlerinin daha çok Cr³⁺ olduğu bunun yanı sıra az miktarda Cr⁶⁺'nın da olduğu belirlenmiştir. • %6-10 arasında Cr yüklenen katalizörlerin indirgeme özelliklerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. • İzobütanın oksidasyonundan elde edilen ana ürünler: izobüten (ana ürün), trans- ve cis-büten, bütadien, propan, propen (C₁-C₃ arasında ana ürün), etan, etilen, metan, CO+CO₂, çok az miktarda C₄ oksijenatları (alkol aldehit karboksilik asit) • SV (space velocity)-izobütan/O₂ etkisini incelemek için yapılan deneylerde, SV'nin artışı ile C₄-olefin seçiciliği hızlı bir şekilde arttığı, izobütan dönüşümü azaldığı. izobütan/O₂ oranının artışıyla izobütan dönüşümü oldukça azaldığı, C₄-olefin seçiciliği önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir.
Gómez-Cazalilla ve diğerleri, 2009	• Cr-SBA-15 • XRD • N₂ ads./des. • XPS • NH₃-TPD	• Dibenzo-tiyofenin desülfürizasyon reaksiyonu	• Malzeme yapısında Cr'nin Cr₂O₃ yapısında olduğu belirlenmiştir. • Katalizörlerin asidik özellik gösterdiği belirlenmiştir. • Yüzeyde bulunan Cr türlerinin Cr³⁺ ve Cr⁶⁺ olduğu, ve bunların parçalanma reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. • Oluşan ürünler: bifenil, sikloheksil benzen, benzen, sikloheksan'dır.

Çizelge 2.5. Literatür araştırmasına ait özet bilgiler-Reaksiyon çalışmaları

Çalışmayı yapan kişiler	Sentez ve karakterizasyon çalışmaları	Reaksiyon çalışmaları ve şartları
Zaki , 2005	* Fe₂O₃, Mn₂O₃ silika ve alüminaya ilavesi * XRD * N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi * Piridin adsorpsiyonu	- Etanolün dehidrasyon reaksiyonu - Atmosferik basınç, 200-500 °C - Gaz kromatografisi - Chromosorb P 80-100 mesh destekli (ağırlıkça %20 silikon yağı içeren) 20 m dolgulu kolon
Sonuçlar	- Katalizör türünden bağımsız sıcaklığın 200 °C'den 500 °C artışı ile etanol dönüşümü ve ürün verimliliğinde artış - Ana ürünler Etilen ve dietileter (az miktarda asetaldehit, etan) - Fe₂O₃ sıcaklığının artışı ile etilen seçimlilik değerinin yükseldiği, Mn₂O₃ etilen seçimliliği düşük (temel neden yüzey asitliliği) - Dehidrasyonun toplam yüzey asitliği ile doğrudan ilgili olduğu	
Zhang X. ve diğerleri, 2008	* γ-Al₂O₃, HZSM-5, SAPO-34, NiSAPO-34 * XRD * FTIR * H₂-TPR, NH₃-TPD	- Etanolün dehidrasyon reaksiyonu - 200-500 °C - Gaz kromatografisi (FID dedektör) - DB-WAX kapiler kolon
Sonuçlar	- Düşük sıcaklıkta etanol dönüşümü az - Yüksek sıcaklıkta etanol dönüşümü ve etilen seçimlilik değerlerinin arttığı - Düşük sıcaklıkta dietileterin yüksek oranda oluşumu etilen seçimliliğini azaltmakta - 375°C SAPO-34 ve NiSAPO-34 etanol dönüşümü sırasıyla %93,5 ve %96,5 , 325°C, HZSM-5 etanol dönüşümü %97,3	

Çizelge 2.5. (Devam) Literatür araştırmasına ait özet bilgiler-Reaksiyon çalışmaları

Çalışmayı yapan kişiler	Sentez ve karakterizasyon çalışmaları	Reaksiyon çalışmaları ve şartları
Ramesh ve diğerleri, 2009	* %5-%20 H₃PO₄ içeren H₃PO₄ -HZSM-5 * XRD, * NH₃-TPD, * N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi, * ²⁷Al ve ³¹P MAS NMR	- Etanolün dehidrasyon reaksiyonu - Sabit yatak mikoreaktör - Atmosferik basınç, 250-450 °C - Katalizör miktarı 0,5 g - Gaz kromatografisi * FID dedektör ve HP-5 kapiler kolonu * TCD dedektör ve Hayesep-D kolon
Sonuçlar	- Etanolün etilene dönüşümünün ve etilen seçiciliğinin katalizör yapısındaki H₃PO₄ miktarına bağlı - Sıcaklık artışıyla etanol dönüşümü ve etilen seçiciliğinin arttığı - T< 350°C’de dietileter oluşumu - Etilen seçiciliği 400°C’de %99 - Kimyasal yapısı farklı olan katalizörlerde ürün dağılımının farklı - H₃PO₄ yüklü katalizörlerin etilenin polimerizasyonunu engelleyerek yüksek karbon zincirine sahip moleküllerin oluşumunu azalttığı ve buna bağlı olarak da kok oluşumunu da engellediği	

Çizelge 2.5. (Devam) Literatür araştırmasına ait özet bilgiler-Reaksiyon çalışmaları

Çalışmayı yapan kişiler	Sentez ve karakterizasyon çalışmaları	Reaksiyon çalışmaları ve şartları
Weinstein ve diğerleri, 2011	3 tip grafit nanofiber (herringbone, platelet, ribbon)	- Oksijen ortamında etanolün etilasetat ve asetaldehite dehidrojenasyon reaksiyonu - Reaktör 1mm çap 56,5cm uzunluk, çelik piston akışlı – Atmosferik basınç, 200 ile 320°C - Gaz kromatografisi (FID dedektör ve DB-WAX kolon) - Farklı O₂ konsantrasyonunun etkisi - Farklı Etanol konsantrasyonunun etkisi - Toplam akış hızı 50 ml/dk
Sonuçlar	- En iyi sonuçlar 0,05 ml/dk etanol ve 10 ml O₂ - En yüksek etanol dönüşümüne herringbone fiberi ile - Sıcaklığın ve katalizör ile etkileşim süresinin artışıyla etanol dönüşümünün arttığı - Etil asetat oluşumunun artışıyla da ürün oran değerlerinin azaldığı - Sıcaklığın artmasıyla asetaldehitin oksidasyonu ile diğer moleküllerin oluşumu - Farklı oksijen akış hızlarının denge koşullarını değiştirmesi ve fazla oksijenin aktif siteleri rejenere etmesi ile hem etanol dönüşümünün hem de ürün oranının ciddi bir şekilde etkilendiği	

2.9.1. Çalışmanın amacı

Literatür çalışmalarından elde edilen bilgiler doğrultusunda MCM-41 ve SBA-15 destek yapılarına ait gerek sentez gerekse katalitik uygulamalarına yönelik birçok çalışmanın olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, zeolit gibi mikrogözenekli yapıya sahip malzemeler ile MCM-41, SBA-15 vb. mezogözenekli yapıya sahip malzemeler karşılaştırıldıklarında, mezogözenekli malzemelerin gözenek boyutundan kaynaklanan zorlukları aştığı ve yığın fazdaki moleküllerin difüzyonunu oldukça kolaylaştırdığı, hatta mezogözenek yapısına büyük molekülü katalitik aktif siteler yerleştirilse bile reaktiflerin ve ürünlerin gözenekler içerisinde difüzyonunda bir sınırlamanın olmadığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında çalışma sırasında bu tip gözenek yapısına sahip malzemelerin katalizör desteği olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Bu malzemeler tek başına katalitik aktiviteye sahip olmadıklarından, yapılan çalışmalarda, katalizörün kullanılacağı reaksiyon ve istenilen ürün seçimliliği göz önüne alınarak, malzeme yapısının örneğin metal kaynağı ilavesiyle katalitik özelliklerinin geliştirildiği belirlenmiştir. Metalin malzeme yapısına yükleme yönteminin (doğrudan hidrotermal sentez, emdirme yöntemi ile sentez, vb.), elde edilen son malzemenin (katalizörün) kullanım alanını etkilediği ve bunun için de önemli bir parametre olduğu belirlenmiş ve gözeneklerde tıkanmalara dayalı deformasyonlara yol açmayan ve metal kaynağının silika duvarına yerleşmesini sağlayan hidrotermal sentez yöntemiyle çalışmaların gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Al, Fe, Cr kaynakları kullanılarak yürütülen çalışmalar incelendiğinde bu tip katalizörlerin özellikle düşük karbon zincirli alkan, alken ve alkollerin seçici oksidasyon, dekompozisyon (parçalanma), dehidrojenasyon (seçici oksidasyon), dehidrasyon, epoksidasyon vb. reaksiyonlarında ve ayrıca sülfür giderimi gibi reaksiyon uygulamalarında kullanıldıkları ve bu reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Bu çalışmaların yanı sıra literatürde çok sayıda karakterizasyon yönteminin birada kullanıldığı kapsamlı çalışmalarının da olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmaların bir kısmının (XRD, N₂ adsorbsiyon/desorpsiyon, SEM, TEM, vb.) katalizör olarak kullanılacak malzemenin yapısal özelliklerini belirleme amaçlı, bir kısmının da (FTIR, EDS, XPS, ICP, NH₃-TPD, DR-UV-vis vb.) katalitik özellikleri belirleme amaçlı yapıldığı belirlenmiştir. Hem karakterizasyon çalışmaları hem de katalitik uygulamalar göz önüne alındığında;

- ❖ *Uygulama başarısı malzeme özellikleri ile önemli ölçüde ilişki olduğundan, bu uygulamalar için uygun katalizör sentezinin (özellikleri tanımlanmış malzeme sentezi) gerçekleştirilmesi ve elde edilen katalizörlerin katalitik aktivitesini belirleyen*

özelliklerin (kimyasal bileşim, yüzey asitliği, termal ve yapısal kararlılık vb.) karakterize edilerek reaksiyon uygulamalarından elde edilen sonuçlarla birlikte değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

- ❖ *Literatürde, bu tip malzemelerin yapısında mikrogözenekliliğin olduğu vurgulanmasına rağmen yapıdaki mikrogözenekliliğin belirlenmesine ve farklı gözenek yapılarının reaksiyon çalışmalarına etkisinin incelenmesine dair (malzemelerin moleküler elek özelliğinin alkol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisinin incelenmesi) bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, mikro ve mezogözenek yapısının azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak belirlenmesi ve elde edilen sonuçların reaksiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlarla birlikte değerlendirilmesi amaçlanmıştır.*
- ❖ *Al, Cr, Fe içeren MCM-41 ve SBA-15 katalizörlerinin alkollerin seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında kullanımına yönelik az sayıda çalışmaya rastlanmış ve sonuç olarak bu çalışmada belirtilen metal kaynakları ile aktive edilmiş metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 katalizörleri elde edilerek bu katalizörlerin etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyon çalışmalarında test edilmesi amaçlanmıştır.*

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda çalışmanın amacı, Al, Cr ve Fe içeren MCM-41 ve SBA-15 malzemelerinin (katalizörlerinin) hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak ve tekli metal kombinasyonunda (sadece Al, Cr, Fe, kombinasyonları) sentezlenmesi, farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapısal ve katalitik özelliklerinin belirlenmesi ve elde edilen katalizörlerin etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında test edilmesidir.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

Yapılan bu çalışmanın amacı, alkollerin (etanol) seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılacak, Al, Cr ve Fe metal kaynakları ile katalitik aktiviteleri geliştirilmiş metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 katalizörlerinin sentezlenmesi, elde edilen katalizörlerin yapısal özelliklerinin farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak belirlenmesi ve alkollerin (etanol) seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında katalitik performanslarının test edilmesidir. Bu amaca yönelik olarak izlenen sentez, karakterizasyon ve reaksiyon çalışmalarına ait bilgiler bölüm içerisinde alt başlıklar halinde detaylı olarak verilmiştir.

3.1. Sentez Çalışmaları

MCM-41, metal-MCM-41 (metal=Al, Cr, Fe) katalizörlerinin sentezi Güçbilmez ve arkadaşları tarafından belirlenen ve Solmaz ve arkadaşları tarafından geliştirilen sentez koşulları kullanılarak doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Güçbilmez, Dogu ve Balci, 2005; Solmaz, Balci ve Dogu, 2011). SBA-15 ve metal-SBA-15 katalizörlerinin sentezi ise Zhao ve arkadaşları tarafından belirlenen yöntem kullanılarak MCM-41 sentezine benzer şekilde hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir (Zhao ve diğerleri., 1998a).

3.1.1. MCM-41 ve metal-MCM-41 sentezi

MCM-41 ve metal-MCM-41 sentezlerinde ortak olarak kullanılan maddeler silika kaynağı, yüzey aktif madde (kalıp malzemesi) ve çözücüdür. Sentez sırasında silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, Merck, %27 SiO_2), yüzey aktif madde olarak N-setil-N,N,N-trimetil amonyum bromid ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTMABr), Merck, %99), çözücü olarak da deiyonize su kullanılmıştır (Güçbilmez ve diğerleri, 2005; Solmaz ve diğerleri, 2011). Sentez sırasında düzenli gözenek yapısını elde etmek için yapılan pH ayarlaması için de sülfürik asit (H_2SO_4 , Merck, %96) kullanılmıştır. Metal yüklemeli MCM-41 katalizörlerinin sentezinde ise saf MCM-41 sentezine göre farklı olarak yapıya yerleştirilmesi planlanan metal kaynağı farklı metal/silisyum mol oranlarını ($n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$) içerecek şekilde sentez sırasında doğrudan sentez karışımına ilave edilmiştir. Yapıya yerleştirilecek alüminyum için alüminyum klorür

heksahidrat ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %97), demir için demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %99) ve krom için de krom (III) klorür heksahidrat ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %96) sırasıyla Al, Fe ve Cr metal kaynakları olarak kullanılmıştır. Herhangi bir metal-MCM-41 katalizörünün sentezi için kullanılması gereken maddelerin mol oranları 1 mol silisyum dioksit (SiO_2) için 0,51 mol CTMABr; 55 mol H_2O ; x mol $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; y mol $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; z mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ifade edilmiş ve 1 mol SiO_2 için kullanılan metal mol oranları (x, y, z) $0,02 \leq x, y, z \leq 0,1$, olarak belirlenmiştir.

3.1.2. SBA-15 ve metal-SBA-15 sentezi

SBA-15 ve metal-SBA-15 katalizörlerinin sentezlerinde ortak olarak kullanılan maddeler MCM-41'e benzer şekilde silika kaynağı, yüzey aktif madde (kalıp malzemesi) ve çözücüdür. Sentez sırasında silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ (TEOS), Merck, %98), yüzey aktif madde olarak poli (etilen glikol)-blok-poli (propilen glikol)-blok-poli (etilen glikol) ($(\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_x$ (Plunorik123), Aldrich) çözücü olarak da deiyonize su kullanılmıştır. Ayrıca sentez asidik koşullar altında yürütüldüğü için hidroklorik asitte (HCl, Merck, %37) sentez sırasında kullanılmıştır (Zhao ve diğerleri, 1998a). Metal yüklemeli SBA-15 katalizörlerinin sentezinde de metal yüklemeli MCM-41 sentezine benzer şekilde, yapıya yerleştirilmesi planlanan metal kaynağının (malzeme yapısında farklı metal/silisyum mol oranlarını ($n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$) içerecek şekilde) sentez karışımına doğrudan ilave edilme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapıya yerleştirilecek alüminyum, demir ve krom kaynakları metal yüklemeli MCM-41 sentezi için kullanılan metal kaynakları ve mol oranları ile aynı tutulmuştur. Herhangi bir metal-SBA-15 katalizörünün sentezi için kullanılması gereken maddelerin mol oranları 1 mol silisyum dioksit (SiO_2) için ; 0,017 mol P123; 16 mol HCl; 177 mol H_2O x mol $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; y mol $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; z mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,02 \leq x, y, z \leq 0,1$) şeklinde ifade edilmiştir.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışma doğrultusunda hazırlanan MCM-41, metal-MCM-41 (Al-MCM-41, Fe-MCM-41, Cr-MCM-41), SBA-15, metal-SBA-15 (Al-SBA-15, Fe- SBA-15, Cr- SBA-15) katalizörlerinin karakterisitik yapılarının belirlenmesi için farklı karakterizasyon tekniklerinden faydalanılmıştır. Katalizörlerin düzenli gözenek yapısı (kristal yapısı) X-ışını kırınım desenleri (XRD), gözenek yapısı (gözenek hacmi, yüzey alanı, gözenek boyutları vb.) azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, yapıdaki fonksiyonel gruplar ve yüzey asit-baz siteleri

Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FTIR), yapıya yerleştirilen metalin kaynağının miktarı enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS), yapıya yerleştirilen metal kaynağının katı yapısında hangi formda olduğu nükleer manyetik rezonans (NMR) ölçüm teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

Sentezlenen MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 (metal= Al, Fe, Cr) katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri, $0,02^\circ$ adım aralığında ve $0,025$ ($2\theta/s$) tarama hızında dalga boyu $0,15406$ nm olan CuK_α ışın kaynaklı Philips PW 3040 difraktometre ile elde edilmiştir. Bu katalizörlerin sıralı gözenek yapısını (kristal yapısını) belirten karakteristik piklerinin belirlenmesi için numunelerin 2θ 'da 1° ile 10° açıları arasında, katalizör yapısına yerleştirilen metal kaynağının katalizör içerisindeki farklı oluşumlarını belirlemek içinde numunelerin 2θ 'da 10° ile 90° açıları arasında difraksiyonları alınmıştır.

3.2.2. Azot (N_2) adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Sentezlenen MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 (metal= Al, Fe, Cr) katalizörlerine ait yüzey alan, gözenek hacmi, gözenek boyut ve dağılım değerlerini belirlemek için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden faydalanılmıştır. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm deneyleri “Quantrochrome Autosorb 1C” fiziksel/ kimyasal adsorpsiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, analiz öncesinde gözenekler içerisinde adsorplanmış olan moleküllerin gözeneklerden uzaklaştırılmasını sağlayan degaz ünitesi ve azot adsorpsiyon/ desorpsiyon işleminin gerçekleştiği analiz ünitesi olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. Numunelerin degas işlemi ısı ceketleri kullanılarak $300^\circ C$ de, analiz işlemi ise sıvı azot sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Analiz edilecek numune, analiz öncesi $110^\circ C$ 'de 12 saat etüvde daha sonrada $300^\circ C$ 'de yaklaşık 10^{-7} bar vakum altında 3 saat degas ünitesinde bekletilmiştir. Bu işlemler sonrasında numunenin $10^{-7} < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç aralığında analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Numunelere ait yüzey alan, gözenek hacmi, gözenek boyut ve dağılım değerleri sırasıyla aşağıda verilen teknik ve izoterm kısmi basınç değerleri kullanılarak elde edilmiştir.

Yüzey alan değerleri;

- Tek nokta BET yüzey alan değeri (S_{BET}) $P/P_o=0,30$ 'daki adsorplanan hacim değerinden,
- Çok noktalı BET yüzey alan değeri (S_{SBET}) $0,05 < P/P_o < 0,30$ aralığındaki azot adsorplanan hacim değerlerinden,
- Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yüzey alan değeri (S_{BJH}) $P/P_o > 0,35$ olduğu adsorplanan hacim değerlerinden,
- Toplam yüzey alanı (S_t) ve dış yüzey alan değeri (S_{ext}) $0,35 < P/P_o < 0,96$ aralığında adsorplanan sıvı azot hacminin (V) “de Boer” denkleminde hesaplanan sıvı tabaka kalınlığı (t) ile değişimi ($V-t$) grafiğinden,
- Mikrogözenek yüzey alan değeri (S_μ) BET yüzey alan değeri ile $V-t$ grafiğinden elde edilen dış yüzey alan değerinin farkından,
- Mikrogözenek yüzey alan değeri ($S_{\mu,DR}$) $P/P_o < 0,01$ olduğu adsorplanan hacim değerleri için geçerli olan Dubinin-Radushkevich metodu (DR-metot) ile elde edilmiştir.

Gözenek hacim değerleri;

- Toplam gözenek hacmi (V_t), $P/P_o=0,99$ değerindeki,
- Toplam mezogözenek hacmi (mikro gözenekleri de içeren mezo gözenek hacmi) ($V_{\mu+m}$), $P/P_o=0,96$ değerindeki desorpsiyon verisinden,
- Mezogözenek hacmi ($V_{m,BJH}$) $P/P_o > 0,35$ olduğu adsorplanan hacim değerlerinden BJH metodu kullanılarak,
- Mikrogözenek hacmi ($V_{\mu,t}$) ($V-t$) grafiğinden,
- Mikrogözenek hacmi ($V_{\mu,DR}$) $P/P_o < 0,01$ olduğu adsorplanan hacim değerleri için DR-metodu kullanılarak elde edilmiştir.

Gözenek boyut dağılımları;

- Mezogözenek boyut dağılımı $P/P_o > 0,35$ olduğu adsorplanan ve desorplanan hacim değerlerinden BJH metodu,

- Mikrogözenek boyut dağılımı silindirik şekildeki gözenekler için uygulanan Saito-Foley (SF) metodu kullanılarak elde edilmiştir.

3.2.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

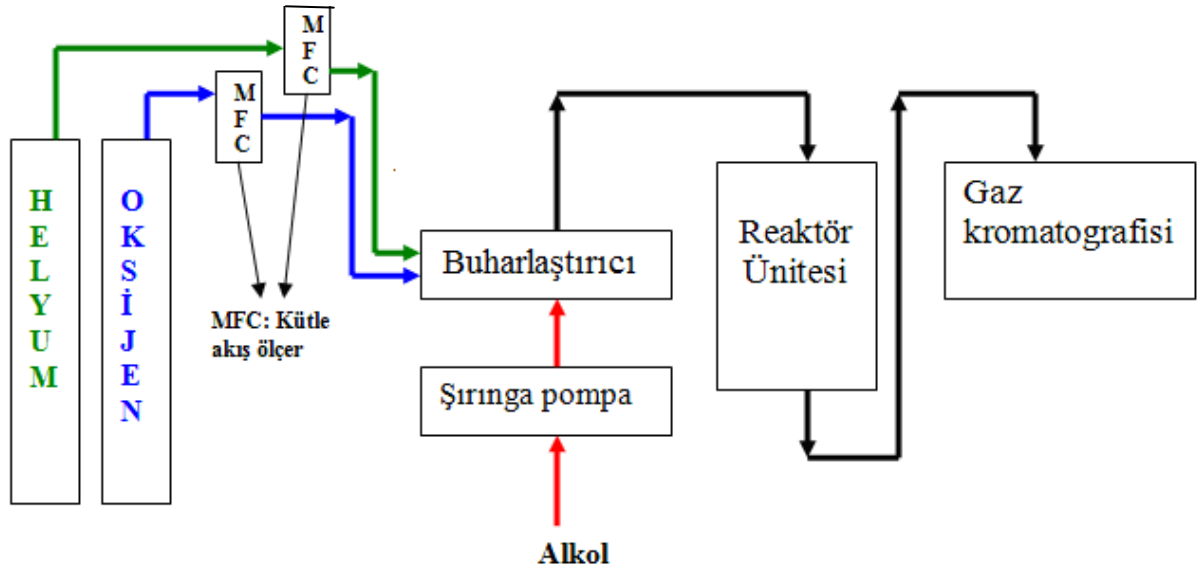
Katalizörlerin yapısında yer alan Lewis ve Bronsted yüzey asit merkezlerinin belirlenmesi için prob molekül adsorpsiyon tekniğinden faydalanılmış ve prob molekül olarak piridin (C_5H_5N , Merck, %99) ve Lutidin (C_7H_9N , Aldrich, %99) kullanılmıştır. Piridin ve Lutidin katalizör yüzeyine adsorplanma işlemi oda sıcaklığında ve yaklaşık 10^{-4} Torr basınç (vakum) altında gerçekleştirilmiştir. Bu işlem öncesinde katalizörler $110^\circ C$ 'deki etüvde bir gün bekletilmiş ve daha sonra vakum desikatöre yerleştirilerek yaklaşık 1 hafta süresince piridin veya lutidin buharında bekletilmiştir. Belirtilen prob moleküller ile adsorplanan numuneler, numune (mg)/ potasyum bromür (KBr) (mg) oranı, 1 mg numune/100 mg KBr olacak şekilde KBr ile seyreltilerek FTIR spektrum çekimleri yapılmıştır. Bu çalışmalar $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında Bruker-Vertex FTIR cihazında seramik DRIFT hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca prob molekül ile adsorplanmış numunelerin bu dalga sayıları aralığında farklı sıcaklık değerlerindeki (oda sıcaklığı, $150^\circ C$, $250^\circ C$ ve $350^\circ C$) spektrumları da yine bu cihaz kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.4. Nükleer manyetik rezonans (NMR)

Sentezlenen numune yapısında var olan metal kaynağının hangi kimyasal yapıda (kristal formda) olduğunu belirlemek için nükleer manyetik rezonans analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analiz Bruker marka katı NMR cihazında gerçekleştirilmiş olup çalışma sırasında 8500 Hz spin hızı kullanılmıştır. Çalışma kapsamında tüm numunelerin NMR analizleri orjinal SBA-15 numunesine ait ^{27}Al MAS NMR analizi gerçekleştirilmiştir.

3.3. Reaksiyon Çalışmaları

Etanolün seçici oksidasyonu ve dehidrasyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği reaksiyon test sistemi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyon testlerinin gerçekleştirildiği reaksiyon test ünitesine ait diyagram

Bu sistemin reaktöre kadar olan bölümde sırasıyla, helyum ve oksijen gazlarının sisteme sabit akışta gönderilmesini sağlayan kütle akış ölçerler (Omega FMA 5400/5500 mass flow controller (0-100 mL/dk)) , sıvı etanolün sisteme beslenmesini sağlayan bir şırınga pompa (KdScientific), etanolün buharlaşmasını ve belirlenen oranlarda gazlarla karışımını sağlayan buharlaştırma ünitesi (etüv) ve reaksiyonun gerçekleşeceği dikey bir fırından oluşmaktadır. Reaksiyon giriş ve çıkış ürünlerinde sıvı fazında olan moleküllerin reaksiyon hattı boyunca yoğunlaşmasını engellemek için tüm reaksiyon hattı ısıtıcı bantlar kullanılarak izole edilmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen ürünlerin analizini gerçekleştirmek için reaktör çıkışı direk gaz kromatografî cihazına bağlanmıştır. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan şartlar Çizelge 3.1’de özetlenmiştir. Buna göre taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyum ve oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan oksijen sisteme yaklaşık 2 atm çıkış basıncında gönderilmiştir. Katalizör, iç çapı yaklaşık 0,6 cm ve uzunluğu 40 cm olan kuvars cam reaktöre yaklaşık yüksekliği 3 cm olacak şekilde yerleştirilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon çalışmalarında test edilecek katalizörlerin test öncesinde üzerinden toplam akış hızı 50 mL/dk helyum-oksijen karışımı (oksijen oranı %20 olacak şekilde) 400 °C’de, yaklaşık 1 saat geçirilmiştir. Seçici oksidasyon çalışmaları sırasında katalizör üzerinden toplam akış hızı 50 mL/dk olacak şekilde helyum-oksijen-etanol karışımı geçirilmiştir. Karışım içerisinde oksijen miktarı yine %20 olarak tutulmakla birlikte oksijen/ etanol hacimsel oranı yaklaşık 0,5 olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Her iki katalitik test sırasında da genellikle 250-400°C reaktör sıcaklıklarında çalışılmıştır. Herbir

sıcaklık adımımda yaklaşık 1 saat beklenildikten sonra reaksiyon çıkış ürünleri analiz edilmiştir. Reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin analizini reaktör çıkışına doğrudan bağlı olan Varian 3800 CP termal iletkenlik dedektörlü (TCD) Gaz kromatografi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Gaz kromatografisinde yapılan analiz sırasında Q-PLOT 0,53mm x 30 m kapiler kolon ve kademeli ısıtma (75 °C'den 150 °C'ye) modu kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Etanol oksidasyon ve dehidrasyon çalışmalarına ait kullanılan reaksiyon koşulları

Toplam gaz akış hızı:	50 ml/dk
O₂/Helyum oranı (Oksidasyon)	0,5
O₂/Helyum oranı (Dehidrasyon)	0
O₂/Etanol oranı: (Oksidasyon)	0,5
O₂/Etanol oranı: (Dehidrasyon)	0
He/Etanol oranı: (Oksidasyon)	1,0
He/Etanol oranı: (Dehidrasyon)	1,5
Reaktör çapı:	6 mm
Yatak yüksekliği:	3 cm
Katalizör miktarı:	0,02 g
Katalizöre reaksiyon öncesi uygulanan işlem:	400°C'de 60dk üzerinden 50 ml/dk helyum-oksijen (%20 oranında oksijen içeren) karışımı geçirildi.
Analizde kullanılan cihaz/ dedektör/kolon:	Gaz kromatografisi (Varian 3800)/ TCD /BR-Q PLOT 0,53mm x 30m (kapiler kolon)
Kolon çalışma koşulu:	Kademeli ısıtma programı 75°C→5dk bekleme 75 °C'den →150°C'ye→5°C/dk hızında ısıtma 150°C'de→10dk bekleme
Çalışılan sıcaklık aralığı:	250-400°C

Analizde kullanılan BR-Q PLOT kolonda asetik asit ve su moleküllerinin piklerinin benzer kalma sürelerinde çıkmaları bu iki moleküle ait piklerin çakışmasına yol açmıştır. Bu problemi ortadan kaldırmak adına reaktör çıkışındaki akım ayrıca soğutulmuş sıvı ürünler bir vialde toplanmış ve her bir sıcaklık için elde edilen bu sıvı ürünler de TCD dedektöre sahip Agilent 6850 gaz kromatografisi Porapak S kolonu kullanılarak analiz edilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada, MCM-41, SBA-15 destek yapıları ve farklı metal/Si mol oranlarında (n_{Si}/n_{metal} ; metal= alüminyum (Al), demir (Fe), krom (Cr)) metal katkılı katalizörlerin hidrotermal olarak sentez çalışmaları yürütülmüştür. Metal kaynakları yapıya tekli kombinasyonda yerleştirilmiştir. Metal kaynaklarının seçimi yapılırken test reaksiyonları gözönüne alınmıştır. Çalışmanın bir sonraki aşamasında sentezlenen örneklerin karakteristik yapıları belirlenmiştir. Çalışmanın son basamağında ise bu örnekler (katalizörler) etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında test edilmiştir.

Sentezlenen malzemelerin gözenek yapısı ve dağılımını belirlemek için X-ışını kırınım desenleri (XRD) ve azot adsorbsiyon/desorpsiyon izotermelerinden faydalanılmıştır. Kimyasal bileşim ve yüzey kimyasının belirlenmesinde enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR) ve XRD yöntemlerinden faydalanılmıştır. Yüzey fonksiyonel grupları ve yüzey asitliğini (Lewis ve Bronsted asit merkezleri) belirleme çalışmaları FTIR yardımı ile yürütülmüştür. Çalışmanın son basamağında, elde edilen bu malzemelerin (katalizörlerin) etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında katalitik test çalışmaları farklı katalizörler kullanılarak, farklı sıcaklıklarda ve diferansiyel reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sentez, karakterizasyon ve reaksiyon çalışmalarına ait elde edilen sonuçlar detayları ile bölüm içerisinde sırasıyla alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1. Sentez Çalışmalarına ait Sonuçlar

MCM-41 ve SBA-15 destek malzemeleri ve Al-, Fe-, Cr-MCM-41 ve Al-SBA-15, Fe-SBA-15, Cr-SBA-15 numuneleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Metal kaynağı olarak alüminyum klorür hekza hidrat, demir klorür hekza hidrat, krom klorür hekza hidrat sırasıyla alüminyum, demir ve krom kaynağı olarak kullanılmıştır. Herbir metal kaynağı destek yapıya tekli kombinasyonda sırasıyla 0,02, 0,05 ve 0,10 n_{metal}/n_{Si} oranında ilave edilmiştir. Elde edilen katalizörlerin adlandırılması yapılırken destek yapıya ilave edilen metal kaynağının sembolik kısaltması ve n_{metal}/n_{Si} oranı kullanılmıştır. Örneğin yapısına 0,02 n_{Al}/n_{Si} oranında alüminyum kaynağı ilave edilmiş

MCM-41 ve SBA-15 katalizörü Al₂-MCM-41 ve Al₂-SBA-15 olarak adlandırılmıştır. Sentez çalışmaları sonrasında elde edilen katalizörlerin miktarları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 (metal: Al, Fe, Cr) katalizörlerinin sentez sonrası elde edilen miktarları

Numune	Sentez çözeltisindeki $n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ mol oranı	Sentez sonrası elde edilen ürün miktarı (g)*
MCM-41	-	5,53
Al ₂ -MCM-41	0,02	6,56
Al ₅ -MCM-41	0,05	6,24
Al ₁₀ -MCM-41	0,10	6,16
Fe ₂ -MCM-41	0,02	4,63
Fe ₅ -MCM-41	0,05	4,92
Fe ₁₀ -MCM-41	0,10	6,24
Cr ₂ -MCM-41	0,02	4,60
Cr ₅ -MCM-41	0,05	4,26
Cr ₁₀ -MCM-41	0,10	4,80
Ortalama:	-	5,46
SBA-15	-	2,64
Al ₂ - SBA-15	0,02	2,20
Al ₅ - SBA-15	0,05	2,44
Al ₁₀ - SBA-15	0,10	2,40
Fe ₂ - SBA-15	0,02	2,56
Fe ₅ - SBA-15	0,05	2,24
Fe ₁₀ - SBA-15	0,10	2,34
Cr ₂ - SBA-15	0,02	2,34
Cr ₅ - SBA-15	0,05	2,40
Cr ₁₀ - SBA-15	0,10	2,40
Ortalama:	-	2,40

* Kalsine edilmemiş numune miktarını göstermektedir.

MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerinin sentezleri sonrasında yaklaşık 100 g sentez çözeltisinden elde edilen kalsine edilmemiş ortalama numune miktarı (Çizelge 4.1) yaklaşık 5,46 g olarak belirlenmiştir. MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerinde herbir numune için elde edilen kalsine edilmiş madde miktarı birbirinden az da olsa farklılıklar gösterdiği

(Örneğin Al₂-MCM-41 numunesinin sentez sonrası elde edilen miktarı 6,56 g, Fe₅-MCM-41 için 4,92 g ve Cr₅-MCM-41 için 4,26 g) belirlenmiştir. Madde miktarındaki bu farklılıkların metal-MCM-41 sentezinin yıkama aşamasının uzun bir süreç olması ve bu aşamadan kaynaklanan madde miktarındaki kayıplardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerinin sentez çalışmalarında ise yaklaşık 85 gram sentez çözeltisinden elde edilen kalsine edilmemiş ortalama numune miktarı (Çizelge 4.1) 2,40 g olarak belirlenmiştir. Sentez sonrası her bir numuneye ait elde edilen kalsine edilmemiş miktarlar gözönüne alındığında bu değerlerin birbirine benzerlik gösterdiği (Örneğin Al₂-SBA-15 numunesinin sentez sonrası elde edilen miktarı 2,20 g, Fe₂-SBA-15 için 2,56 g ve Cr₂-SBA-15 için 2,40 g) belirlenmiştir. Metal-SBA-15 numunelerine ait miktarların benzer elde edilmesindeki temel nedenlerden birinin sentez sırasındaki yıkama basamağına ait sürecin çok az oluşu ve buna paralel olarak madde miktarındaki kayıpların da az olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.2’de ise MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41, ve metal-SBA-15 numunelerinin herbiri için kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası tartılan miktarları ve bu verilerden faydalanılarak hesaplanmış olan kalsinasyon verimi verilmiştir.

Çizelge 4.2. MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 (metal: Al, Fe, Cr) katalizörlerinin kalsinasyon verimleri

Numune	Kalsinasyon işlemi öncesi tartılan numune miktarı (g)	Kalsinasyon işlemi sonrası tartılan numune miktarı (g)	Kalsinasyon verimi*
MCM-41	1,32	0,60	55
Al2-MCM-41	1,26	0,55	56
Al5-MCM-41	1,40	0,32	77
Al10-MCM-41	1,11	0,63	43
Fe2-MCM-41	1,33	0,66	50
Fe5-MCM-41	1,17	0,64	45
Fe10-MCM-41	1,34	0,74	45
Cr2-MCM-41	1,54	0,80	48
Cr5-MCM-41	1,62	0,84	48
Cr10-MCM-41	1,41	0,89	37
Ortalama	-	-	50
SBA-15	1,24	0,54	
Al2- SBA-15	1,14	0,48	56
Al5- SBA-15	1,34	0,65	58
Al10- SBA-15	1,12	0,50	51
Fe2- SBA-15	0,78	0,36	55
Fe5- SBA-15	0,70	0,33	54
Fe10- SBA-15	0,70	0,34	53
Cr2- SBA-15	0,78	0,38	51
Cr5- SBA-15	0,82	0,39	51
Cr10- SBA-15	0,75	0,35	52
Ortalama	-	-	53

*(% Numune yapısından uzaklaşan madde miktarı) = $[(\text{Kalsinasyon işlemi öncesi tartılan numune miktarı} - \text{Kalsinasyon işlemi sonrası tartılan numune miktarı}) / (\text{Kalsinasyon işlemi öncesi tartılan numune miktarı})] * 100$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2’ de verilen değerler göz önüne alınarak MCM-41 tipi numunelerde malmeze yapısından ortalama %50 oranında maddenin uzaklaştığı, SBA-15 tipi numunelerde ise malzeme yapısından ortalama %54 oranında maddenin uzaklaştığı belirlenmiştir.

4.2. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD) Sonuçları

Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen Al-, Fe-, Cr-MCM-41 ve Al-, Fe-, Cr-SBA-15 numunelerine ait elde edilen XRD sonuçları, Bragg açısının (2θ) $0-10^\circ$ olduğu bölgede, MCM-41 ve SBA-15 destek malzemelerine ait XRD sonuçları ile birlikte, sırasıyla Şekil 4.1-4.6'da verilmiştir. Ayrıca bu bölgede hkl düzleminin 100, 110 ve 200 eksenlerinde elde edilen piklerinin Bragg açı değerleri MCM-41 ve metal-MCM-41 numuneleri için Çizelge 4.3'de, SBA-15 ve metal-SBA-15 numuneleri için Çizelge 4.4'de özetlenmiştir.

Tüm numuneler için X-ışını kırınım desenlerinde 100 düzlemine ait olan pikin belirgin bir şekilde gözleendiği bunun yanı sıra tüm numunelerde belirgin olmasada iki adet de küçük pikin (110 ve 200 düzlemine ait pikler) olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.1-4.6). MCM-41 için hkl düzleminin 100, 110, 200 olduğu eksenlerde sırasıyla $2,20^\circ$, $3,98^\circ$, $4,62^\circ$ ve SBA-15 için $0,60^\circ$, $1,66^\circ$, $1,88^\circ$ açı değerlerinde belirginleştiiği gözlenmiştir. Yukarıda verilen sonuçların dışında, XRD verileri ve EK-2'de verilen denklemlerden faydalanarak hesaplanan sıralı örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri her iki destek yapı için sırasıyla d_{100} 4,01 nm ve 14,7 nm, a , 4,63 nm ve 17,0 nm ve δ , 2,23 nm ve 10,3 nm (Çizelge 4.4 ve 4.5) olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra EK-2'de verilen denklemlerde kullanılan ortalama gözenek çapları (d_p) her iki destek yapı için azot adsorpsiyon desorpsiyon verileri kullanılarak (Bakınız Bölüm 4.5.) sırasıyla 2,5 nm ve 6,9 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların bütününe bakılıp literatür ile karşılaştırıldığında heriki destek yapı için de literatür ile benzer değerlerin elde edildiği belirlenmiştir (Beck ve diğeri, 1992, Zhao ve diğeri, 1998b).

MCM-41 destek yapısına metal yüklemesi ile üç karakteristik pike (100, 110, 200 düzlemlerine ait pikler) ait Bragg açı değerlerinde (Çizelge 4.3) genel olarak az da olsa bir düşüşün olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra yapıdaki metal kaynağı miktarının ($n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının) artışına bağlı olarak bu değerlerin kendi içlerinde de azalma sergilediği, en çok değişimin Cr yüklemesinde en az değişimin ise Fe yüklemesinde olduğu belirlenmiştir. Metal-SBA-15 numunelerinde ise (Çizelge 4.4) sentez karışımına Al ve Fe ilavesinin, metal çeşidi ve oranına bağlı kalmaksızın, bahsi geçen pik değerlerinde destek yapı ile benzerlik sergilediği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra Cr yüklemeli SBA-15 numunelerinde 100 düzlemine ait pik açı değerlerinin orjinal destek yapıdan az da olsa büyük olduğu, 110 ve 200 düzlemine ait değerlerin ise orjinal yapıdan düşük olduğu belirlenmiştir.

Metal-MCM-41 numunelerinin 100 düzlemine ait pikleri incelendiğinde pik şiddetinin destek yapıya göre azaldığı bununla birlikte $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranının artışına bağlı olarak da pik şiddetinin ilave bir azalma sergilediği ve bu azalmanın en belirgin olarak Fe yüklü numunelerde olduğu gözlenmiştir. Metal-SBA-15 numunelerinde ise pik şiddetinde ciddi değişimlerin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca 110 ve 210 düzlemlerine ait pikler incelendiğinde $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02 ve 0,05 olan metal-MCM-41 numunelerinde genel davranışın destek yapı ile benzerlik sergilediği, bu oranın 0,10'e çıkarılması ise piklere ait belirginliğin kaybolduğu, bu değişimin ise en çok Fe yüklemesiyle gerçekleştiği belirlenmiştir. Metal-SBA-15 numunelerinde ise bu piklerin genellikle orjinal destek yapıya benzer davranış sergilediği bunun yanı sıra sadece $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02 olan Al2-SBA-15 ve $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,10 olan Fe10-SBA-15 numunelerinde bu piklerin belirginliğinin azaldığı gözlenmiştir.

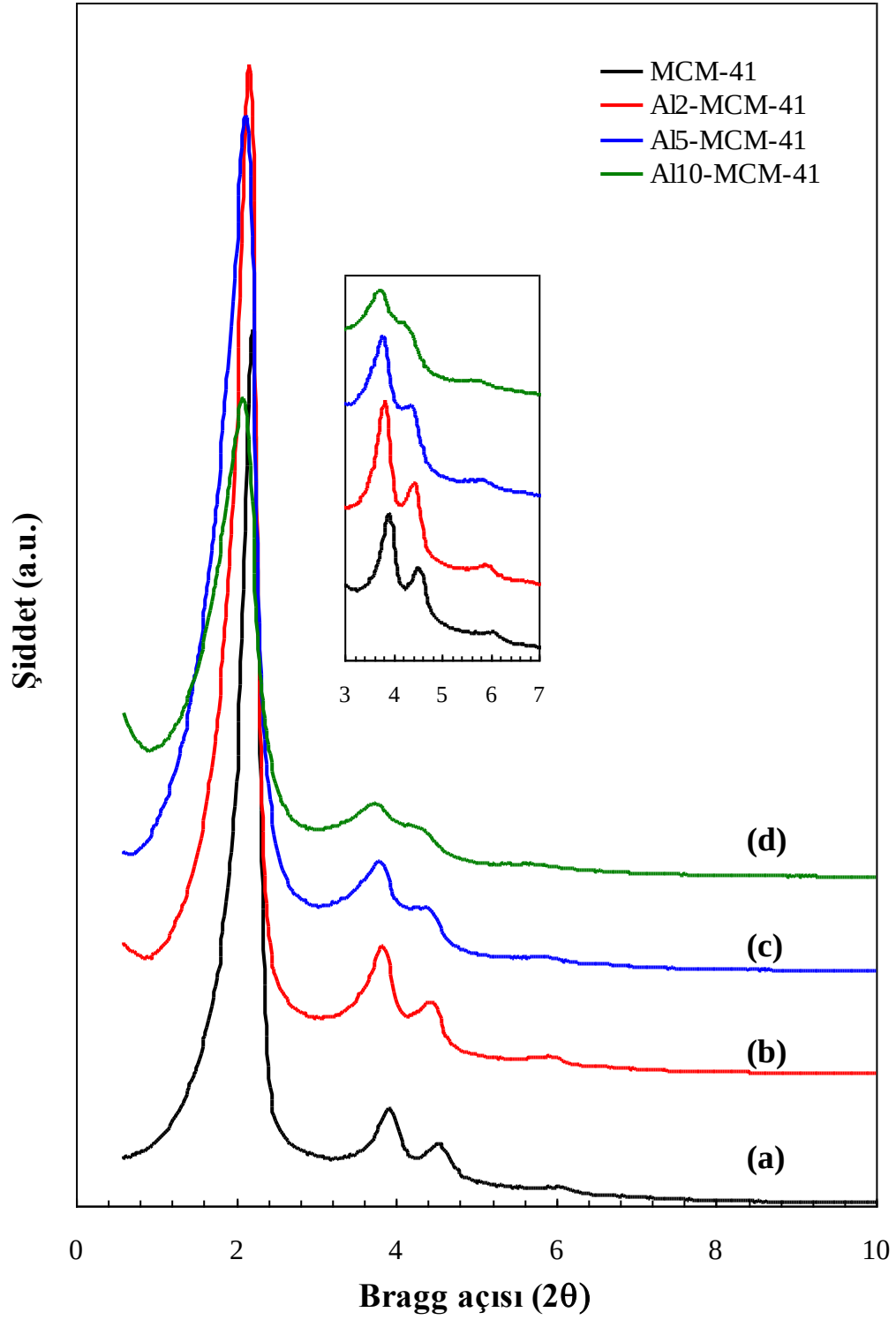
XRD sonuçları gözönüne alındığında, sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynaklarının heriki destek yapının da (MCM-41 ve SBA-15) düzenli gözenek yapısını belirgin bir oranda değiştirmedeği sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra metal yükleme türü, miktarı ve başarısına bağlı olarak üç karakteristik pikin (100, 110 ve 200 düzlemlerine ait) şiddetlerinin destek yapıya göre ve kendi aralarında değişim sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, sentez sırasında çözeltiye ilave edilen metal kaynağının misel oluşumu esnasında şablon yapının hidrofilik olan uç kısımlarına bağlandığı ve böylece gözenegin duvarlarına yerleştiği düşünülerek bu nedenle destek yapıların düzenli gözenek yapısının çok az oranlarda etkilediği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.3. MCM-41 ve metal-MCM-41 (metal: Al, Fe, Cr) numunelerine ait 2θ 'nın $0-10^\circ$ olduğu bölgede (hkl 100, 110 ve 200 için) elde edilen pik açıları

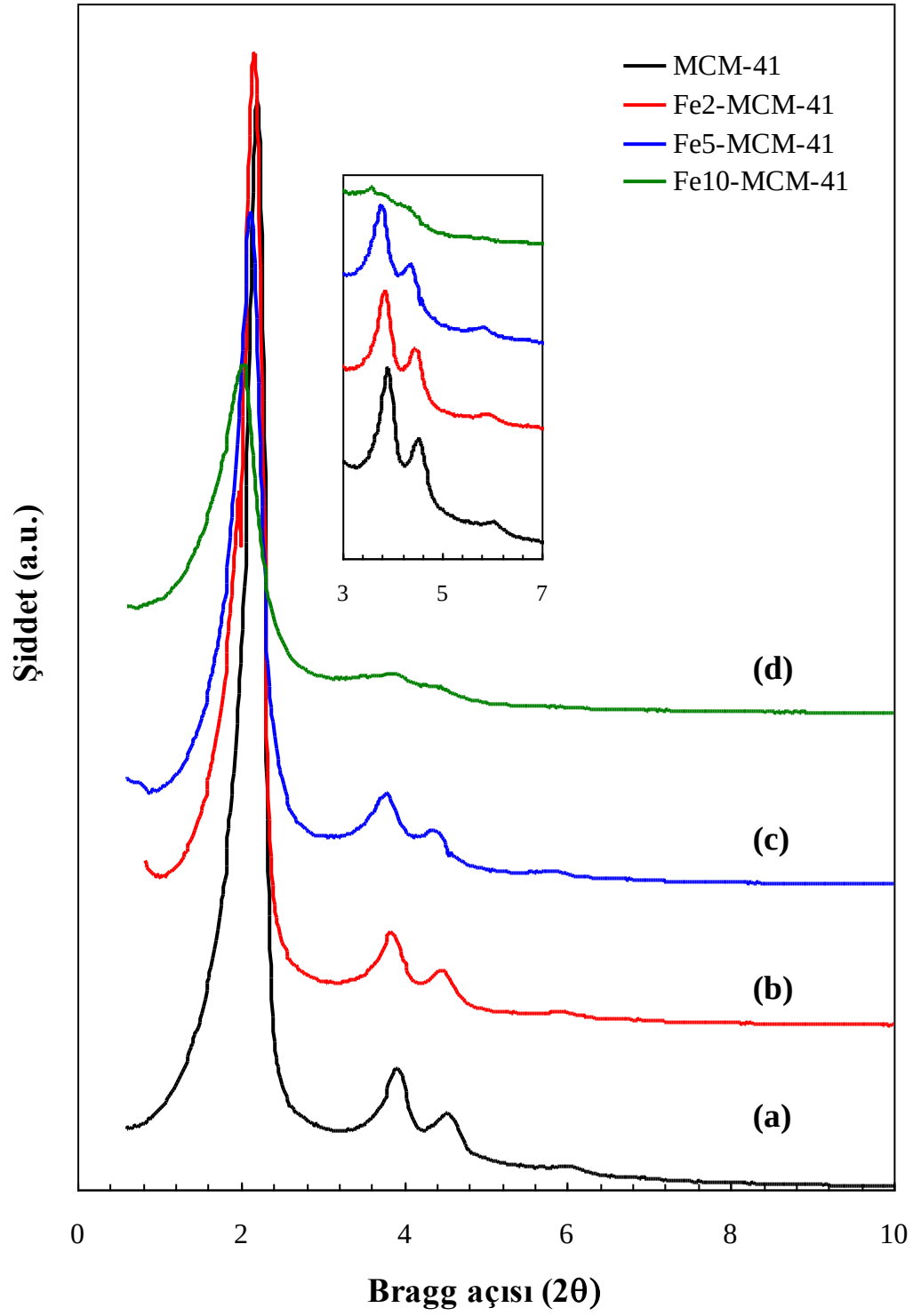
Numune	hkl düzlemi		
	100	110	200
MCM-41	$2,20^\circ$	$3,98^\circ$	$4,62^\circ$
Al2- MCM-41	$2,16^\circ$	$3,88^\circ$	$4,52^\circ$
Al5- MCM-41	$2,12^\circ$	$3,86^\circ$	$4,48^\circ$
Al10- MCM-41	$2,10^\circ$	$3,84^\circ$	$4,42^\circ$
Fe2- MCM-41	$2,18^\circ$	$3,91^\circ$	$4,54^\circ$
Fe5- MCM-41	$2,12^\circ$	$3,84^\circ$	$4,42^\circ$
Fe10- MCM-41	$2,14^\circ$	$3,94^\circ$	-
Cr2- MCM-41	$2,14^\circ$	$3,86^\circ$	$4,46^\circ$
Cr5- MCM-41	$2,18^\circ$	$3,90^\circ$	$4,52^\circ$
Cr10- MCM-41	$2,04^\circ$	$3,70^\circ$	$4,28^\circ$

Çizelge 4.4. SBA-15 ve metal-SBA-15 (metal: Al, Fe, Cr) numunelerine ait 2θ 'nın $0-100$ olduğu bölgede (hkl 100, 110 ve 200 için) elde edilen pik açıları

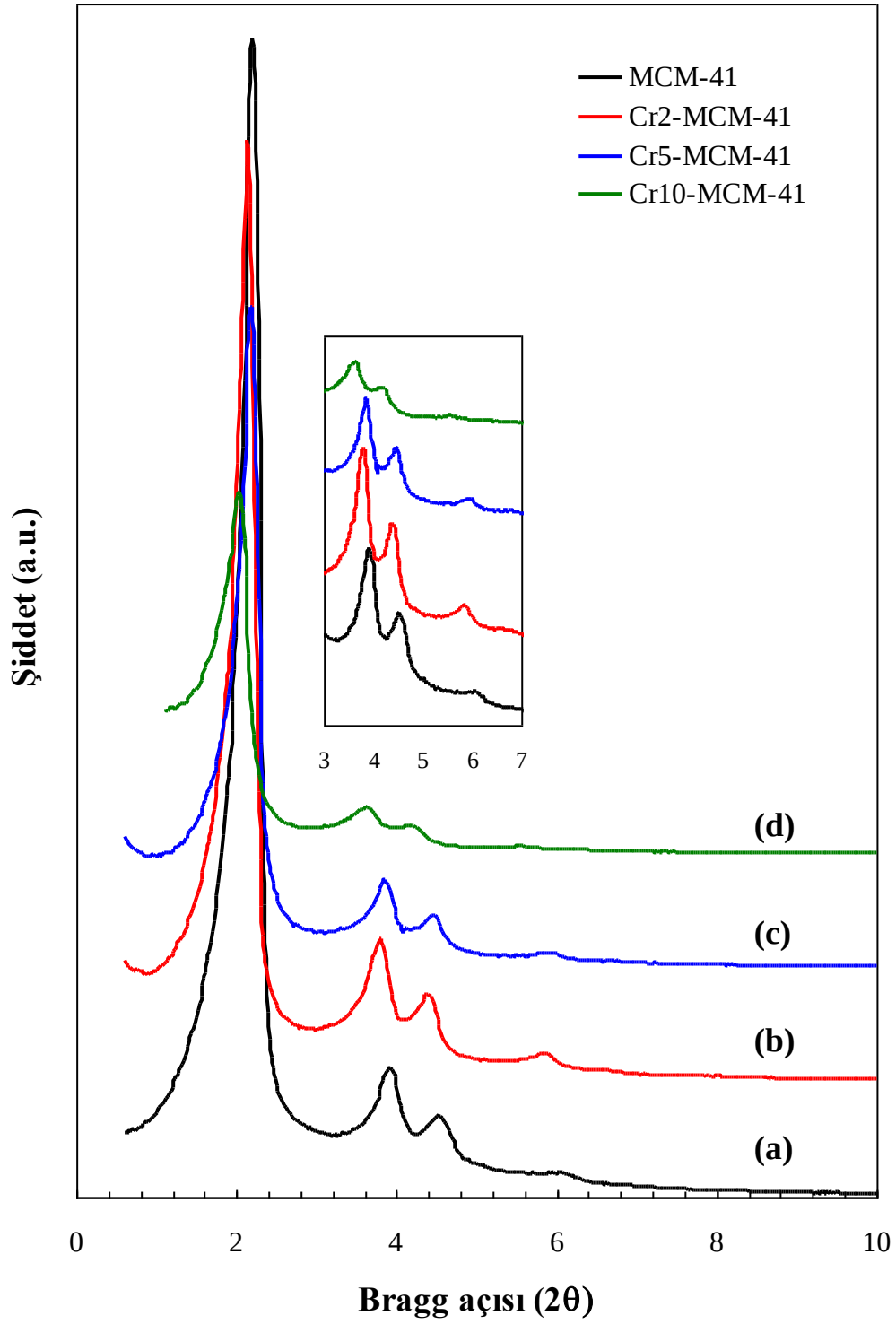
Numune	hkl düzlemi		
	100	110	200
SBA-15	$0,60^\circ$	$1,66^\circ$	$1,88^\circ$
Al2-SBA-15	$0,60^\circ$	$1,64^\circ$	$1,84^\circ$
Al5-SBA-15	$0,60^\circ$	$1,64^\circ$	$1,88^\circ$
Al10-SBA-15	$0,60^\circ$	$1,70^\circ$	$1,90^\circ$
Fe2-SBA-15	$0,60^\circ$	$1,64^\circ$	$1,88^\circ$
Fe5-SBA-15	$0,60^\circ$	$1,62^\circ$	$1,80^\circ$
Fe10-SBA-15	$0,50^\circ$	$1,62^\circ$	$1,86^\circ$
Cr2-SBA-15	$0,76^\circ$	$1,48^\circ$	$1,70^\circ$
Cr5-SBA-15	$0,74^\circ$	$1,42^\circ$	$1,64^\circ$
Cr10-SBA-15	$0,82^\circ$	$1,42^\circ$	$1,64^\circ$



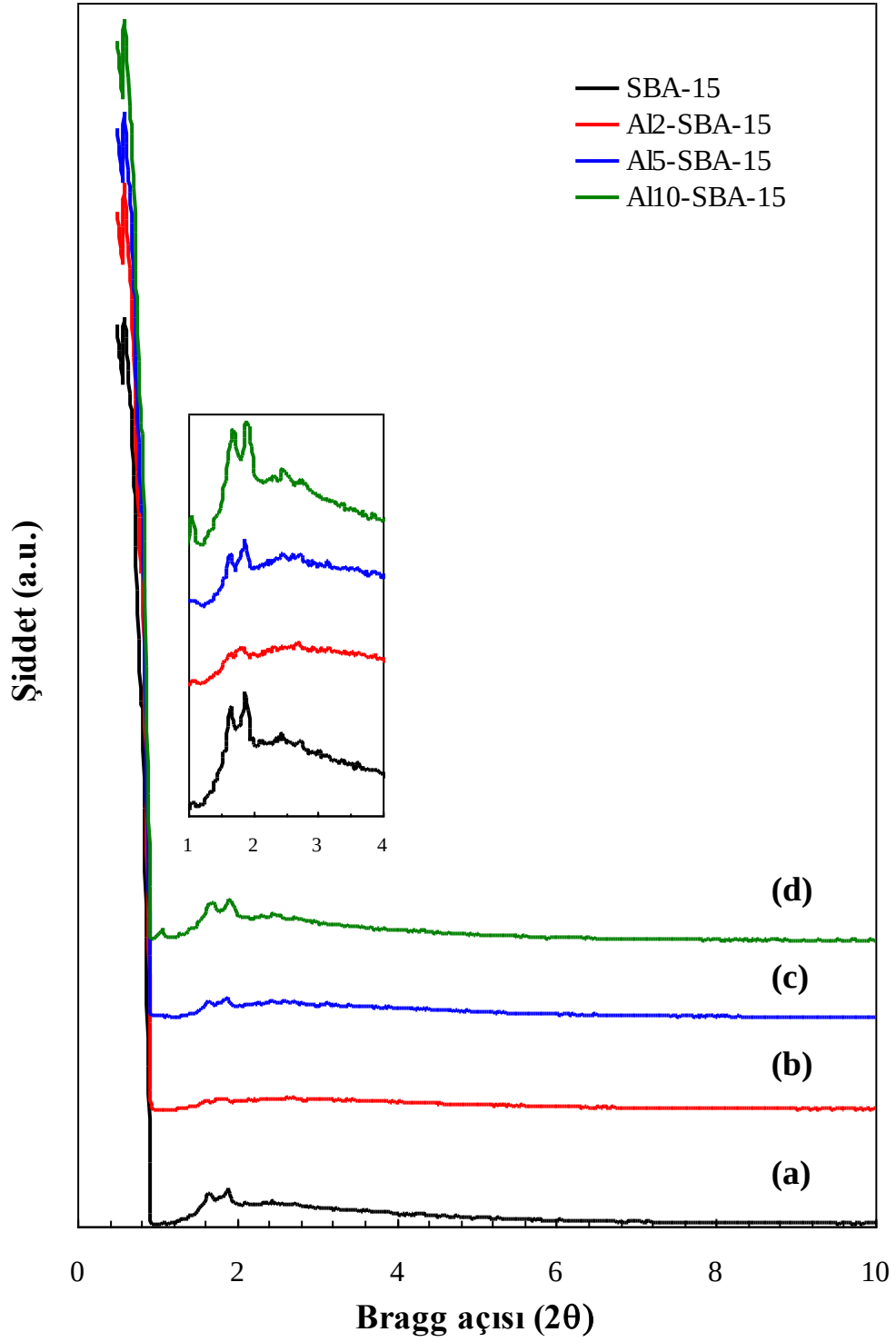
Şekil 4.1. MCM-41 ve Al-MCM-41 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) $1-10^\circ$ olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) MCM-41 b) n_{Al}/n_{Si} oranı 0,02, c) n_{Al}/n_{Si} oranı 0,05, d) n_{Al}/n_{Si} oranı 0,10 olan numune.



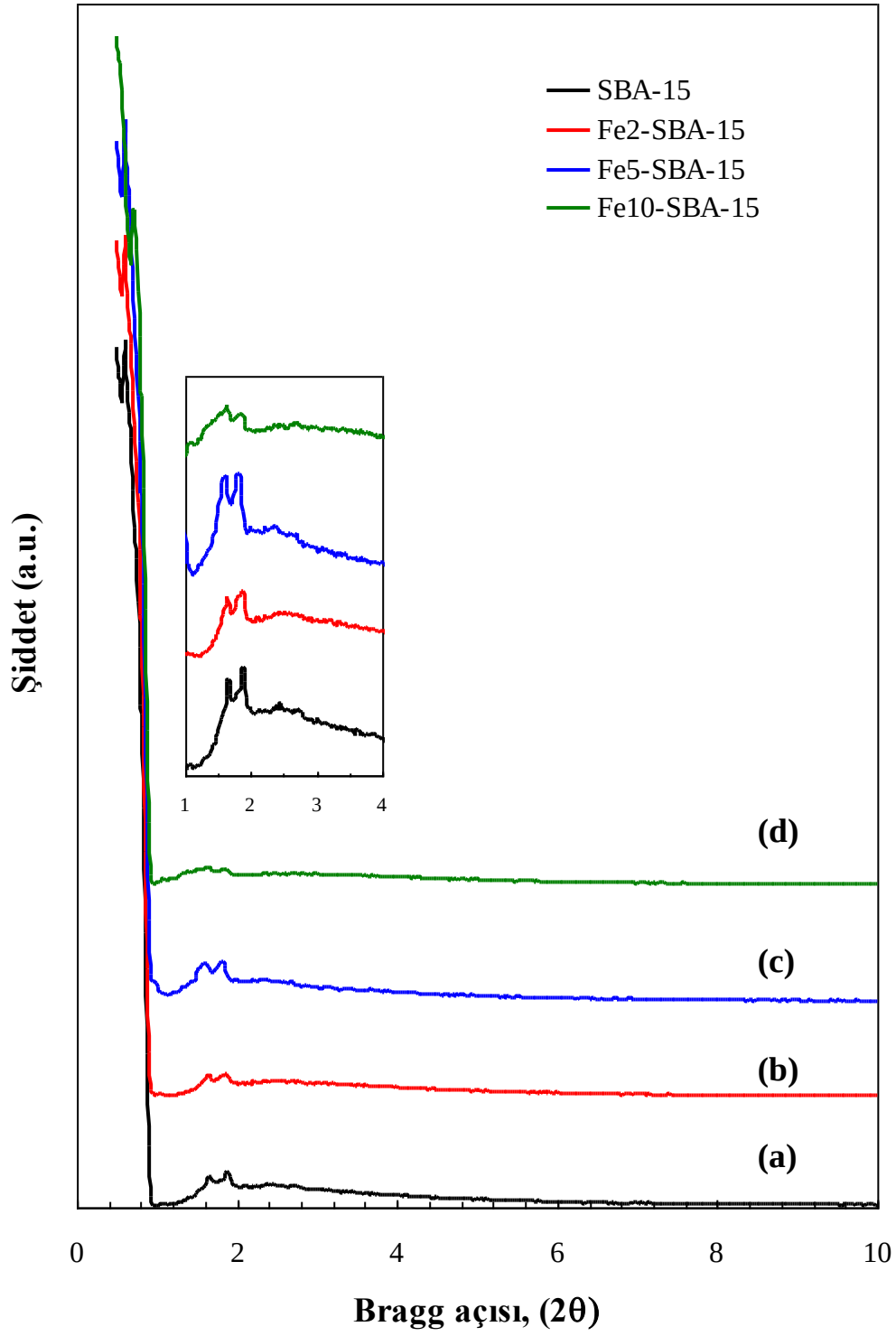
Şekil 4.2. MCM-41 ve Fe-MCM-41 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) MCM-41 b) $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02, c) $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,05, d) $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,10 olan numune.



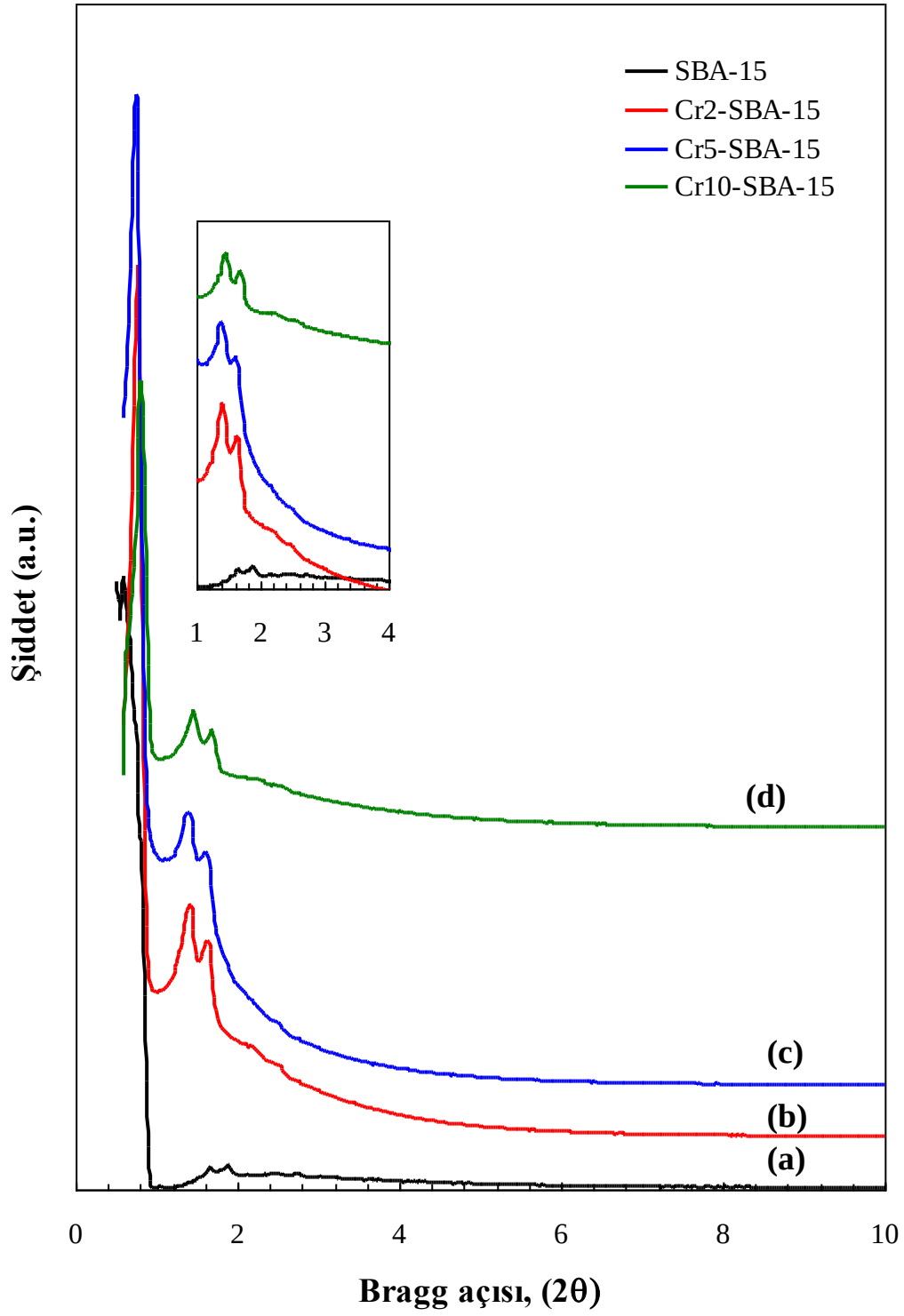
Şekil 4.3. MCM-41 ve Cr-MCM-41 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) MCM-41 b) n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,02, c) n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,05, d) n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,10 olan numune.



Şekil 4.4. SBA-15 ve Al-SBA-15 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) SBA-15 b) n_{Al}/n_{Si} oranı 0,02, c) n_{Al}/n_{Si} oranı 0,05, d) n_{Al}/n_{Si} oranı 0,10 olan numune.



Şekil 4.5. SBA-15 ve Fe-SBA-15 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) $1-10^\circ$ olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) SBA-15 b) $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02, c) $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,05, d) $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,10 olan numune.



Şekil 4.6. SBA-15 ve Cr-SBA-15 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 1-10° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri a) SBA-15 b) n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,02, c) n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,05, d) n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,10 olan numune.

Sıralı örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri, MCM-41 ve metal-MCM-41 numuneleri için Çizelge 4.5’de, SBA-15 ve metal-SBA-15 numuneleri için Çizelge 4.6’da verilmiştir. MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait d_{100} ve a değerlerinin metal yüklemesine bağlı olarak destek yapıya göre az da olsa artışın olduğu ayrıca $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak da bu değerler de ilave artışın olduğu belirlenmiştir. Gözenek duvar kalınlığının ise metal yüklemesine bağlı olarak destek yapıdan ciddi farklılıklar sergilemediği belirlenmiştir. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon verileri kullanılarak BJH metot ile elde edilen gözenek boyut değerleri de (Bakınız Bölüm 4.5.) gözönüne alındığında, metal katkısının gözenek boyutunu az da olsa arttırdığı sonucuna varılmıştır. Metal katkılı SBA-15 (Cr yüklemeli SBA-15 numunelerini hariç) numunelerinde ise d_{100} , a ve δ parametrelerinin destek yapı ile benzer davranış sergilediği belirlenmiştir.

Sonuçların bütünü gözönüne alındığında, sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynağının yapıya yerleşme başarısına bağlı olarak, örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}) ve örgü parametresi (a) değerlerini değiştirdiği ve gözenek boyutunda bu değerlerin değişimine bağlı olarak değişim sergilediği sonucuna varılmıştır. Metal katkılı SBA-15 numunelerinde sentezin asidik ortamda gerçekleşmesinin metal yükleme başarısını azaltması nedeniyle bu parametrelerinin destek yapıyla benzer davranış sergilediği belirlenmiştir. Cr-SBA-15 numunelerinde Cr kaynağının farklı yükseltgenme basamaklarına sahip olması misel oluşumu sırasında kaynağın duvara yerleşmesini etkilediği ve bu doğrultuda da yukarıda tanımlanan parametrelerin destek yapıdan farklılıklar sergilediği sonucuna varılmıştır. Krom yüklemesi genel olarak gözenek çapını etkilemezken örgü düzlemleri arasındaki d_{100} , örgü parametresi ve gözenek duvar kalınlığında bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca destek yapılar ve metal yüklemeli numuneler için elde edilen d_{100} , a ve δ değerlerinin literatürde yer alan çalışmalara benzer şekilde genellikle SBA-15 destek yapısına sahip olan numunelerde MCM-41’e göre yaklaşık 4 kat daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.5. MCM-41 ve metal-MCM-41 (metal: Al, Fe, Cr) numunelerine ait X-ışını kırınım desenlerinden belirlenen sıralı örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri

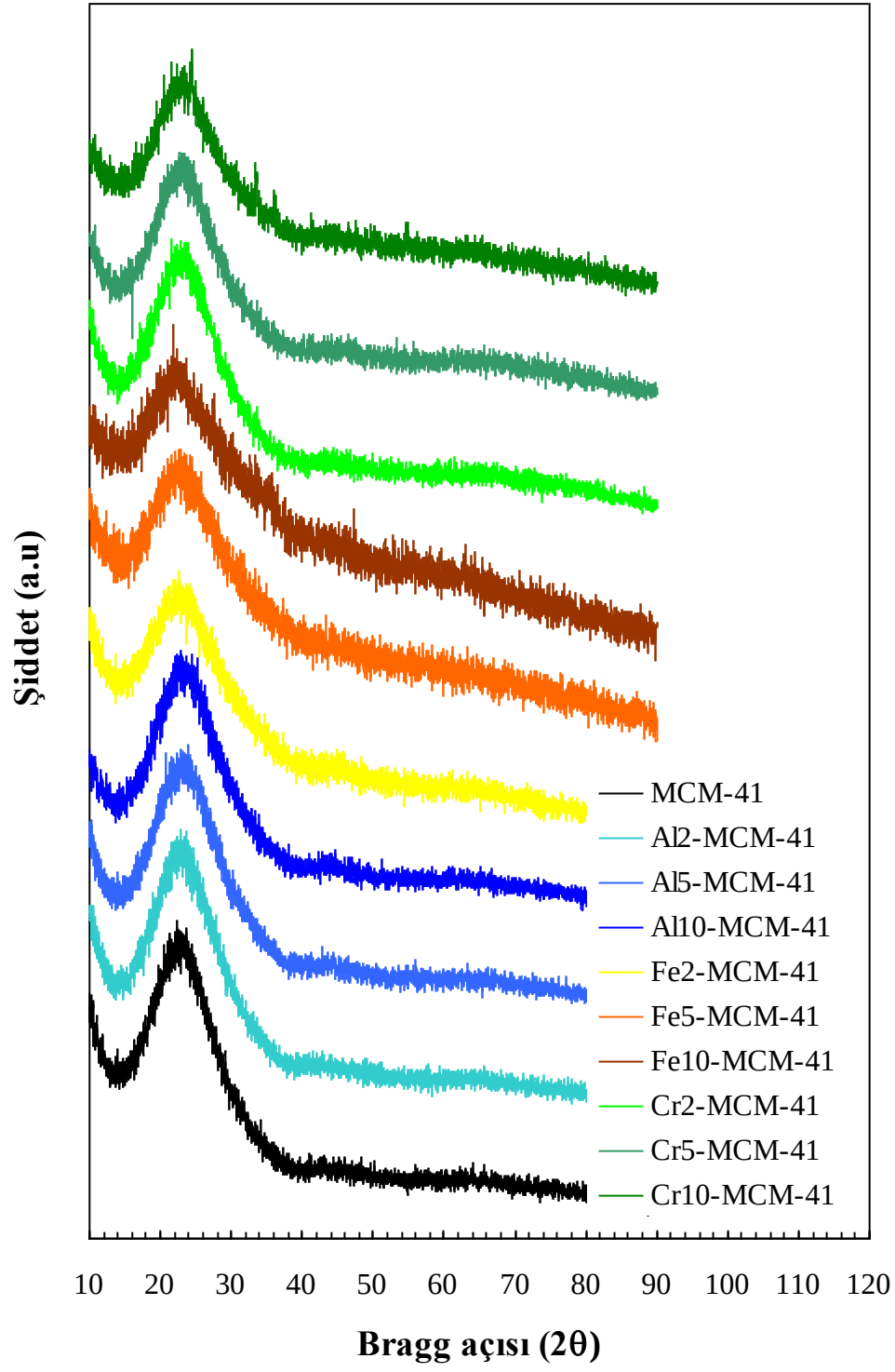
Numune	d_{100} , (nm)	a , (nm)	δ , (nm)	d_p (nm)
MCM-41	4,01	4,63	2,23	2,50
Al2-MCM-41	4,09	4,72	2,15	2,70
Al5- MCM-41	4,16	4,80	2,24	2,70
Al10- MCM-41	4,20	4,85	2,20	2,80
Fe2- MCM-41	4,05	4,68	2,12	2,70
Fe5- MCM-41	4,16	4,80	2,24	2,70
Fe10- MCM-41	4,13	4,77	2,21	2,70
Cr2-MCM-41	4,13	4,77	2,11	2,80
Cr5-MCM-41	4,05	4,68	2,12	2,70
Cr10-MCM-41	4,33	4,99	2,43	2,70

Çizelge 4.6. SBA-15 ve metal-SBA-15 (metal= Al, Fe, Cr) numunelerine ait X-ışını kırınım desenlerinden belirlenen sıralı örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri

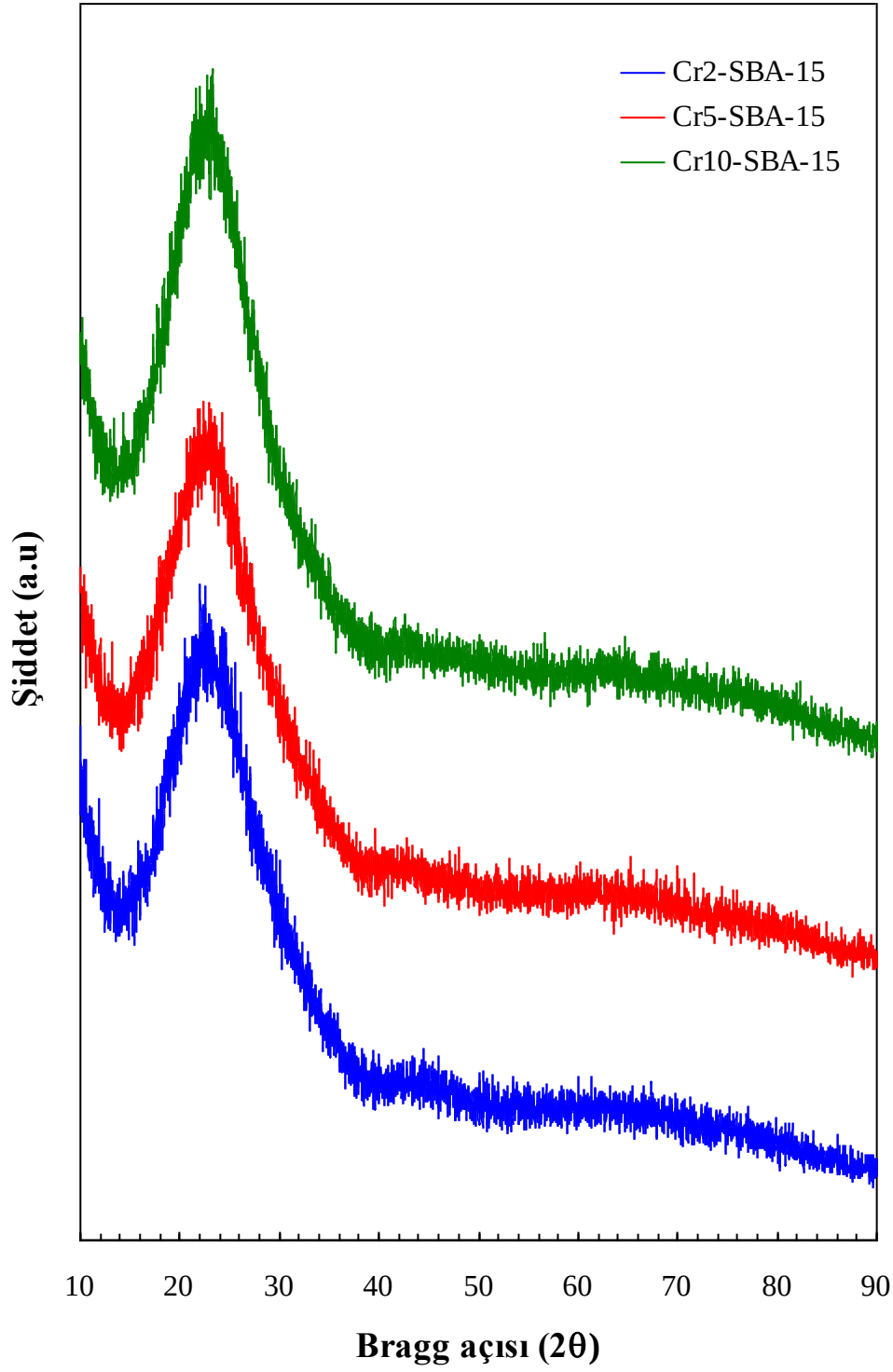
Numune	d_{100} , (nm)	a , (nm)	δ , (nm)	d_p (nm)
SBA-15	14,7	17	10,4	6,9
Al2-SBA-15	14,7	17	10,3	6,9
Al5-SBA-15	14,7	17	10,6	6,7
Al10-SBA-15	14,7	17	10,8	6,5
Fe2-SBA-15	14,7	17	10,8	6,5
Fe5-SBA-15	14,7	17	10,5	6,8
Fe10-SBA-15	17,6	20	13,8	6,5
Cr2-SBA-15	11,6	13,4	6,85	6,9
Cr5-SBA-15	11,9	13,7	7,53	6,5
Cr10-SBA-15	10,8	12,5	6,27	6,9

Destek yapıya yerleşebilen metal kaynağının yapıya hangi formda yerleştiğini belirlemek için 2θ 'nın $10-90^\circ$ olduğu bölgede metal-MCM-41 ve Cr-SBA-15 numunelerine ait XRD sonuçları, sırasıyla Şekil 4.7 ve 4.8' de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde tüm örneklerde 2θ 'nın yaklaşık 23° olduğu noktada amorf silika duvarını simgeleyen geniş bir pikin olduğu belirlenmiştir (Kwak ve diğerleri, 2006). Metal kaynaklarına ait herhangi bir

kırınım piki gözlenememiştir. EDS analiz sonuçları (Bakınız Bölüm 4.3) metal-MCM-41 numunelerinde metal kaynağının yapıya yerleşme başarısının yüksek metal-SBA-15 numunelerinde ise bu başarının daha düşük olduğunu göstermektedir. SBA-15 yapılarının asidik ortamda sentezlenmesi, metal kaynağının yapıya alınamamasının en önemli nedenlerinden biridir. Bazı ortamda sentezlenen metal-MCM-41 için metal yüklemesi başarısı EDS sonuçları ile de ortaya konmuştur. Metal-MCM-41 numunelerinde metal kaynağının silika yüzeyine değil de duvarı içerisine homojen bir şekilde yerleşmesi bunun yanı sıra metal kaynağına ait parçacıklarının XRD'nin dedeksiyon limitinin dışında kalması metal kaynaklarına ait piklerin gözlenememesinin nedenleri arasında yer almaktadır.



Şekil 4.7. Metal-MCM-41 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) $10-90^\circ$ olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri



Şekil 4.8. Cr-SBA-15 numunelerine ait Bragg açısının (2θ) 10-90° olduğu bölgedeki X-ışını kırınım desenleri

4.3. Enerji Dağılım X-ışınları Spektroskopisi (EDS) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Sonuçları

Al, Fe ve Cr kaynakları farklı $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranlarında tekli kombinasyonda sentez çözeltilerine ilave edilerek elde edilen metal katkılı MCM-41 ve SBA-15 katalizörlerinin sentezinde metal yükleme başarısının kantitatif olarak belirlenmesi için enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS) tekniğinden faydalanılmıştır. Elde edilen sonuçlar metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numuneleri için sırasıyla Çizelge 4.7 ve 4.8’de verilmiştir. Ayrıca analiz sonrasında elde edilen EDS grafikleri ve elementel analizden elde edilen kantitatif sonuçlar tüm numuneler için EK-3’de sırasıyla verilmiştir. Bunun yanı sıra Al yüklemeli MCM-41 numunesinde yapıdaki metal kaynağının gözenek yüzeyine mi duvarına mı yerleştiği nükleer manyetik rezonans (NMR) tekniği kullanılarak elde edilmiş ve numuneye ait NMR spektrumu Şekil 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.7. MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait sentez çözeltilisinde ve sentezlenen numunelerdeki (EDS analizi ile belirlenen) $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranları

Numune	Sentez çözeltilisindeki			Katı numunedeki		
	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı			$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı		
	$n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$
Al2-MCM-41	0,02	-	-	0,04	-	-
Al5-MCM-41	0,05	-	-	0,11	-	-
Al10-MCM-41	0,10	-	-	0,14	-	-
Fe2-MCM-41	-	0,02	-	-	0,03	-
Fe5-MCM-41	-	0,05	-	-	0,06	-
Fe10-MCM-41	-	0,10	-	-	0,13	-
Cr2-MCM-41	-	-	0,02	-	-	0,04
Cr5-MCM-41	-	-	0,05	-	-	0,05
Cr10-MCM-41	-	-	0,10	-	-	0,12

Çizelge 4.8. SBA-15 ve metal- SBA-15 numunelerine ait sentez çözeltisinde ve sentezlenen numunelerdeki (EDS analizi ile belirlenen) $n_{\text{metal/Si}}$ mol oranları

Numune	Sentez çözeltisindeki			Katı numunedeki		
	$n_{\text{metal/Si}}$ oranı			$n_{\text{metal/Si}}$ oranı		
	$n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$
Al2-SBA-15	0,02	-	-	-	-	-
Al5-SBA-15	0,05	-	-	0,04	-	-
Al10- SBA-15	0,10	-	-	0,01	-	-
Fe2- SBA-15	-	0,02	-	-	-	-
Fe5-SBA-15	-	0,05	-	-	-	-
Fe10-SBA-15	-	0,10	-	-	-	-
Cr2-SBA-15	-	-	0,02	-	-	-
Cr5-SBA-15	-	-	0,05	-	-	-
Cr10-SBA-15	-	-	0,10	-	-	-

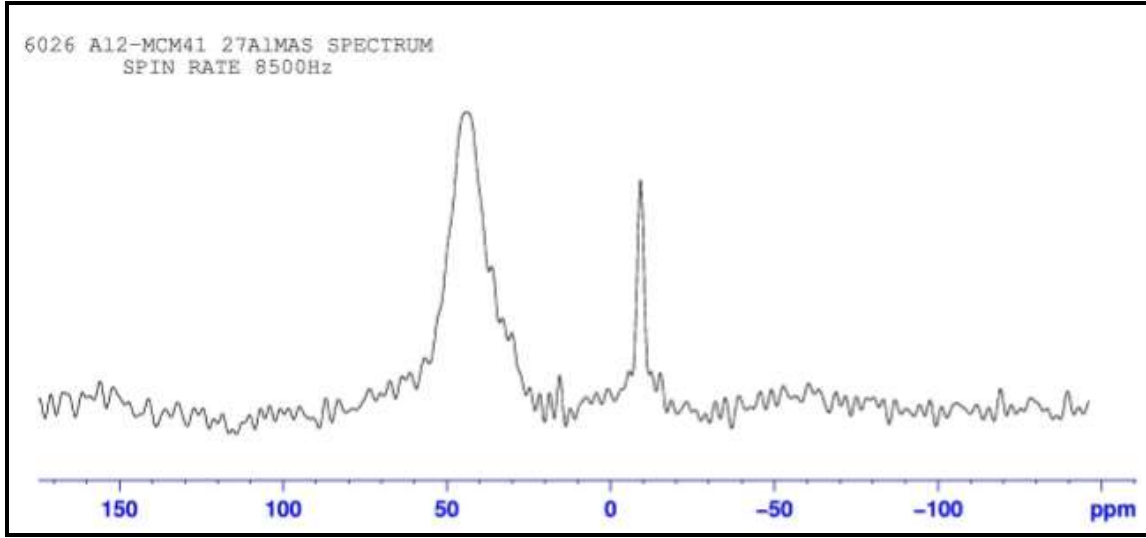
Düşük $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranlarına (0,02) sahip MCM-41 numunelerinde Al ve Cr ilaveli numuneler için katıdaki miktarın sentez çözeltisine ilave edilen miktardan 2 kat, Fe yüklemeli numunede ise yaklaşık 1,5 kat fazla elde edilmiştir. $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,05 olan MCM-41 numunelerinde ise (Al5-MCM-41 hariç) genellikle sentez çözeltisine ilave edilen miktar ile yapıya yerleşen miktarın hemen hemen benzer olduğu, $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,10 olan numunelerde ise yaklaşık %15 ile 30 arasında daha yüksek sonuçların elde edildiği belirlenmiştir.

Metal-SBA-15 numunelerinde ise metal kaynağının yapıya tam olarak dahil olmadığı (özellikle Fe ve Cr yüklemeli numuneler) elde edilen sonuçlar doğrultusunda belirlenmiştir. Sadece $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,05 olan Al yüklemeli numunede yapıya yerleşme oranının nispeten istenilen oranda (0,04) sağlandığı, $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,10 olan numunede ise yükleme başarısının ancak %10 olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar gözönüne alındığında, metal yükleme başarısının MCM-41 destekli malzemelerde yüksek olduğu, SBA-15 destek yapıları malzemelerde ise genellikle oldukça düşük olduğu veya yapıya yerleşmenin tam olarak gerçekleşemediği belirlenmiştir. Metal-MCM-41 numunelerinin sentezi bazik koşullarda (pH=11) gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda gerçekleşen sentez sırasında metal kaynağı misel oluşumu sırasında gözenek duvarına yerleşmekte ve yapıya dahil olabilmektedir. Bu doğrultuda elde edilen sonuçlara da

bakıldığında metal yükleme başarısının sentez çözeltisine ilave edilen kadar veya belli oranlarda biraz daha fazla (yaklaşık %10-50 arasında artış gözlenmekte) olduğu görülmektedir. EDS analiz tekniğinin yığında seçilen belirli bir bölge için kimyasal analiz sonucu verdiği gözönüne alınarak, sentez çözeltisine ilave edilen miktardan daha fazla değerlerin elde edilmesinin, metal kaynağının yapıda bölgesel yığılmalarına da bağlı olduğu ve bu nedenle ilave edilen miktardan nispeten daha fazla değerlerin elde edildiği düşünülmektedir. Metal SBA-15 numunelerinin sentezi ise oldukça asidik bir ortamda ($\text{pH} < 1$) gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle sentez sırasında çözeltiliye ilave edilen metal kaynağının bu ortamada iyon halinde kalmayı tercih ettiği düşünülerek, bu metal kaynağının misel oluşumu sırasında silika duvarına yerleşemediği ve bu yüzden metal yükleme başarısının metal-SBA-15 numunelerinde oldukça az olduğu, numunelerin büyük bir çoğunluğunda ise metalin yapıda hiç tespit edilemediği sonucuna varılmıştır.

Al-MCM-41 örneklerinde diğer metal yüklemeli numunelerden farklı olarak yapıya giren metalin çözeltideki miktarın iki katına kadar ulaştığı görülmektedir. Bu fazla davranışın, metal kaynağının yapıda bölgesel yığılmalardan kaynaklı olarak elde edildiği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra metal kaynağının gözenek yapısında nerelere bağlandığı da önemli bir noktadır. Al₂-MCM-41 örneği için yürütülen NMR sonuçlarına bakıldığında (Şekil 4.9), yaklaşık 4 ppm ve 52 ppm değerlerinde iki pikin olduğu gözlenmiştir. Literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda 52 ppm değerinde elde edilen pikin yapıya tetrahedral olarak bağlanan Al atomunu, 4 ppm değerinde elde edilen pikin ise yapıya oktahedral olarak bağlanan Al atomunu gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca Al atomlarının tetrahedral olarak bağlananları yapı içerisine yerleşen Al atomlarını, oktahedral olarak bağlanan türlerinin ise yüzeye yerleşen Al atomlarını simgelediği belirlenmiş ve elde edilen piklerden de görüldüğü gibi yapıda daha çok yapı içerisine (gözenek duvarları içerisine) yerleşmiş olan tetrahedral Al atomlarının bulunduğu belirlenmiştir (Hunger ve diğerleri, 1999; Aguado ve diğerleri, 2008). Al metal kaynağının silisyum duvarları içerisinde yerleşmesinin de EDS' de elde edilen sonuçları bu yönde etkilediği düşünülmektedir.



Şekil 4.9. Al₂-MCM-41 numunesine ait ²⁷Al MAS NMR spektrumu

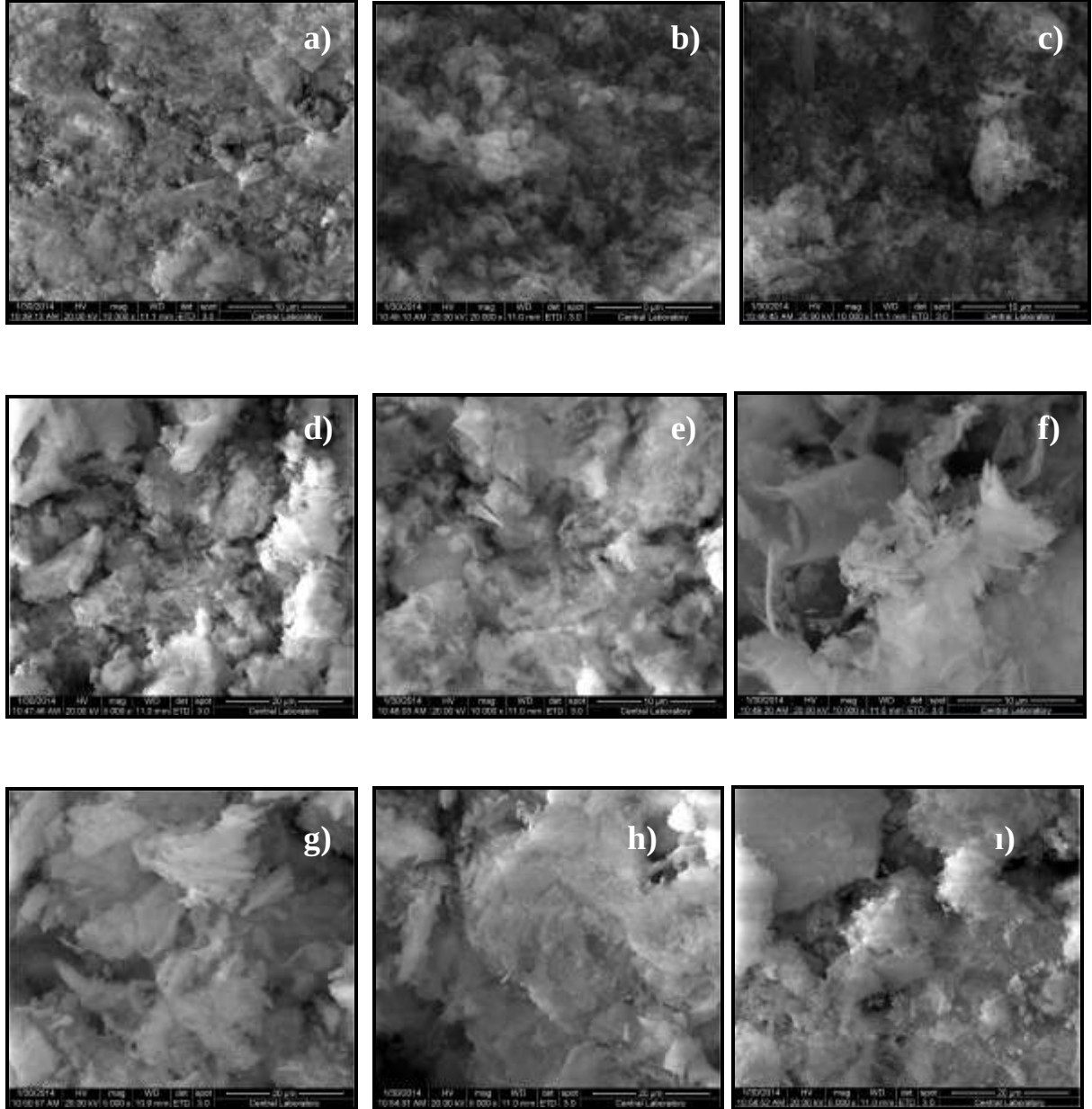
Fe ve Cr yüklemeli numunelerde de alüminyumlu örneklerde olduğu gibi bölgesel yerleşmelere bağlı olarak, yapıya çözeltideki miktardan biraz daha fazla metalin yüklendiği düşünülmektedir. Bu miktarların alüminyumlu örneklerle göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda da krom ve demir kaynaklarının silika duvarı içerisine belirgin bir yerleşme eğilimi göstermediği genellikle gözenek duvarlarının yüzeyine yerleştiği düşünülmektedir.

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülerine ait Sonuçlar

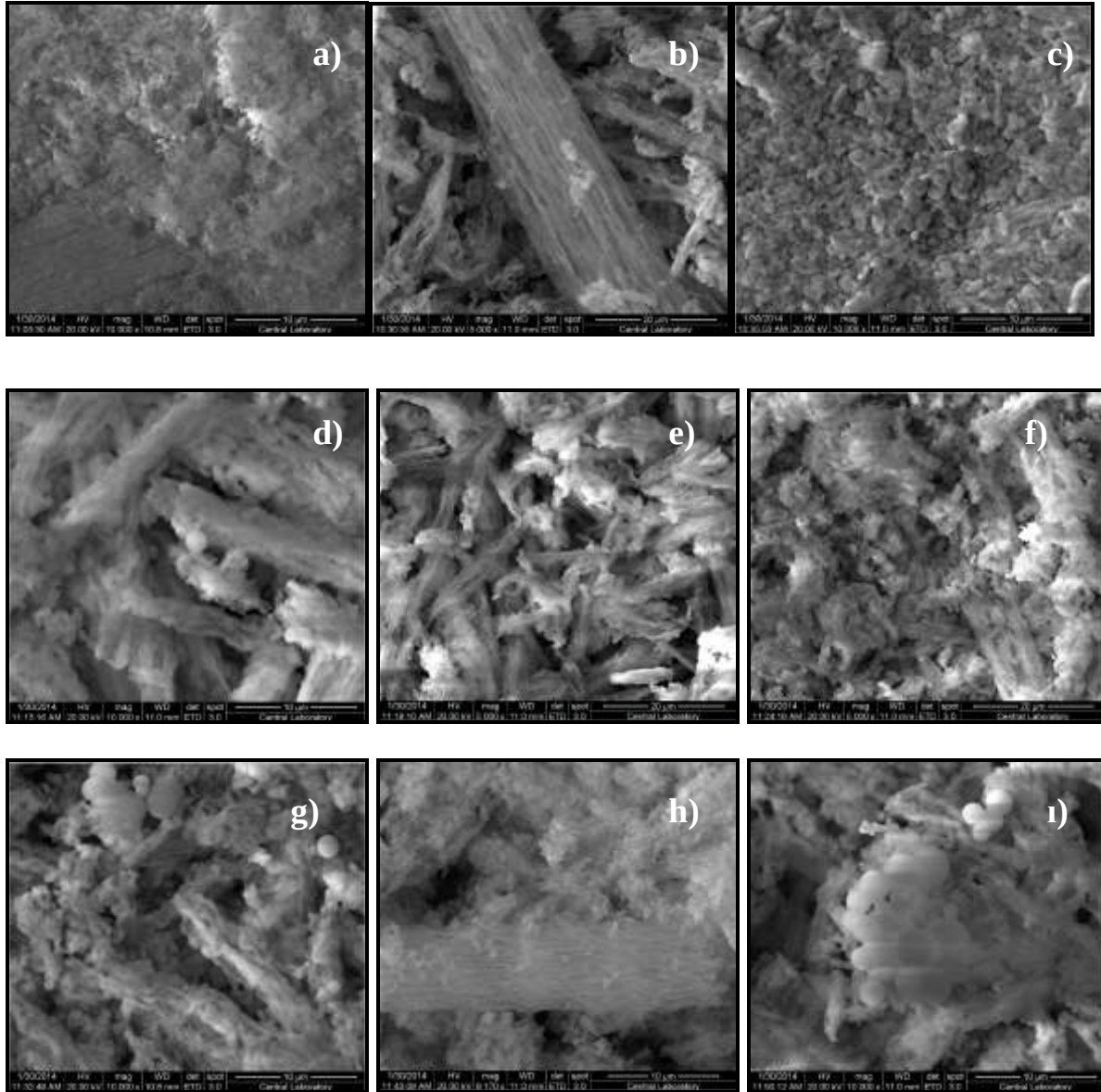
Kimyasal analiz sırasında herbir numuneye ait SEM görüntüleri de elde edilmiş ve bu görüntüler metal-MCM-41 numuneleri için Resim 4.1’ de, metal-SBA-15 numuneleri için Resim 4.2’de verilmiştir. Bu görüntüler doğrultusunda, Al yüklü MCM-41 numunelerinde sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynağının artışına bağlı olarak yapıda var olan partiküllerin daha küresel bir hale geldiği ve görüntü alınan bölge için ortalama parçacık boyutunun yaklaşık < 1µm olduğu gözlenmiştir. Fe ve Cr yüklemeli numunelerde ise yapıda var olan partiküllerin daha çok çubuk şeklinde olduğu ve bunun Cr yüklemeli numunelerde daha da belirginleştiği gözlenmiştir. Bu tip numunelerde ise ortalama parçacık boyutu görüntü alınan bölge için yaklaşık < 1µm olarak gözlenmiştir.

SBA-15 numunelerinde ise metal yükleme türüne bağlı kalmaksızın yapıda pirinç tanesine benzer oval ve düzgün parçacıkların varlığına rastlanmıştır. Bazı bölgelerde bu taneciklerin bir araya gelerek silindirik çubukları meydana getirdiği gözlenmiştir. Fe yüklemeli

numunelerde bu partiküllerin kıvrımlı bir şekilde bir araya geldiği ve birbirine bağlandığı belirlenmiştir. Cr yüklemeli numunelerde parçacıkların daha çubuksu bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Fe ve Cr yüklemeli numunelerde çapları yaklaşık 2 μm olan çok düzgün silindirik partiküllerin oluşumuna da rastlanmıştır.



Resim 4.1. Metal-MCM-41 numunelerine ait SEM görüntüleri a) Al₂-MCM-41 b) Al₅-MCM-41 c) Al₁₀-MCM-41 d) Fe₂-MCM-41 e) Fe₅-MCM-41 f) Fe₁₀-MCM-41 g) Cr₂-MCM-41 g) Cr₅-MCM-41 h) Cr₁₀-MCM-41



Resim 4.2. Metal-SBA-15 numunelerine ait SEM görüntüleri a) Al₂-SBA-15 b) Al₅-SBA-15 c) Al₁₀-SBA-15 d) Fe₂-SBA-15 e) Fe₅-SBA-15 f) Fe₁₀-SBA-15 g) Cr₂-SBA-15 h) Cr₅-SBA-15 i) Cr₁₀-SBA-15

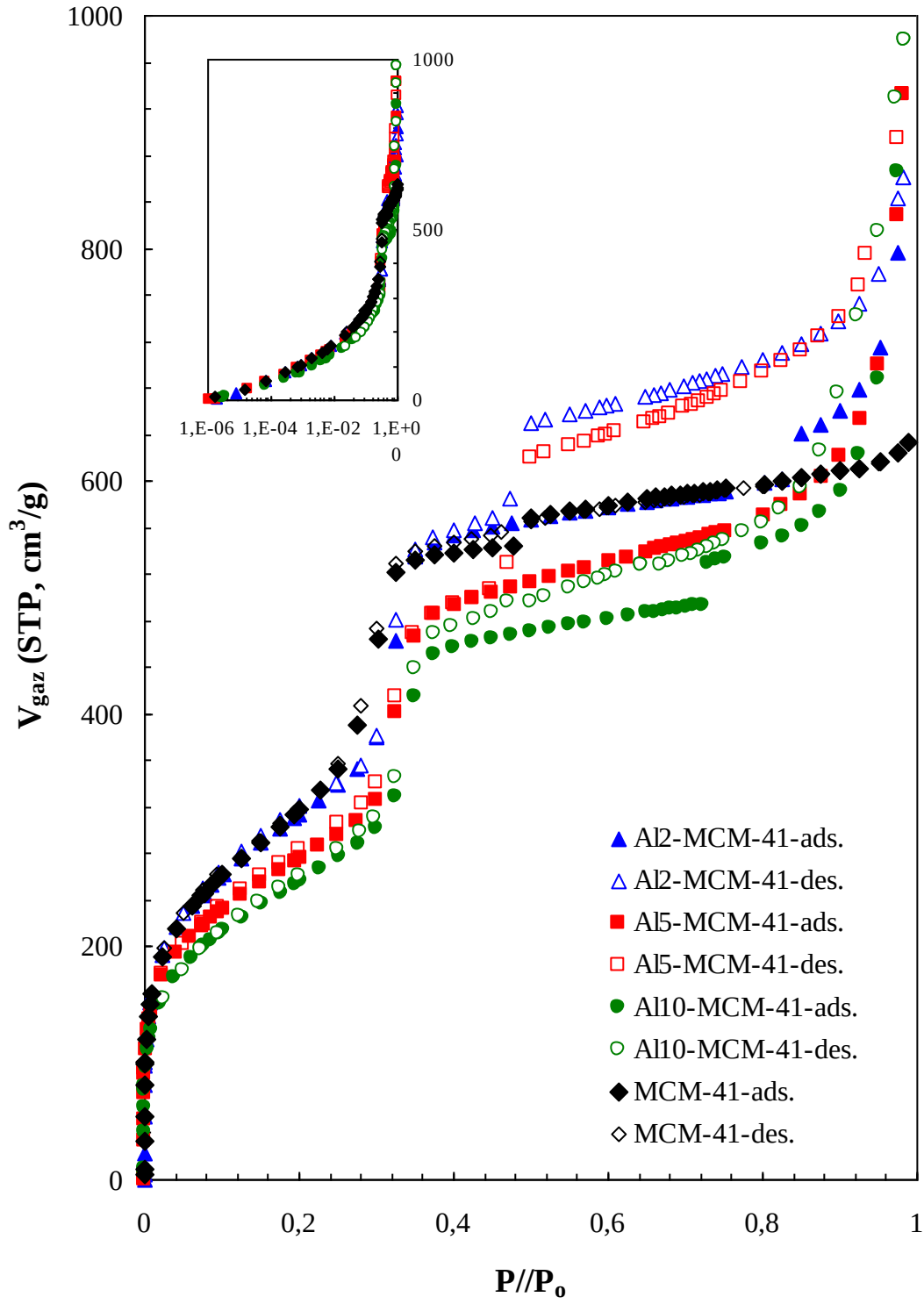
4.5. Azot (N₂) Adsorbsiyon/Desorpsiyon İzotermlerine ait Sonuçlar

Çalışma kapsamında sentezlenen metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 (metal: Al, Fe, Cr) numunelerinin ve destek yapıların gözenek yapılarının (mikro-mezo gözenek hacmi, yüzey alan ve gözenek boyut değerleri) belirlenmesi için azot (N₂) adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm çalışmaları sıvı azot sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

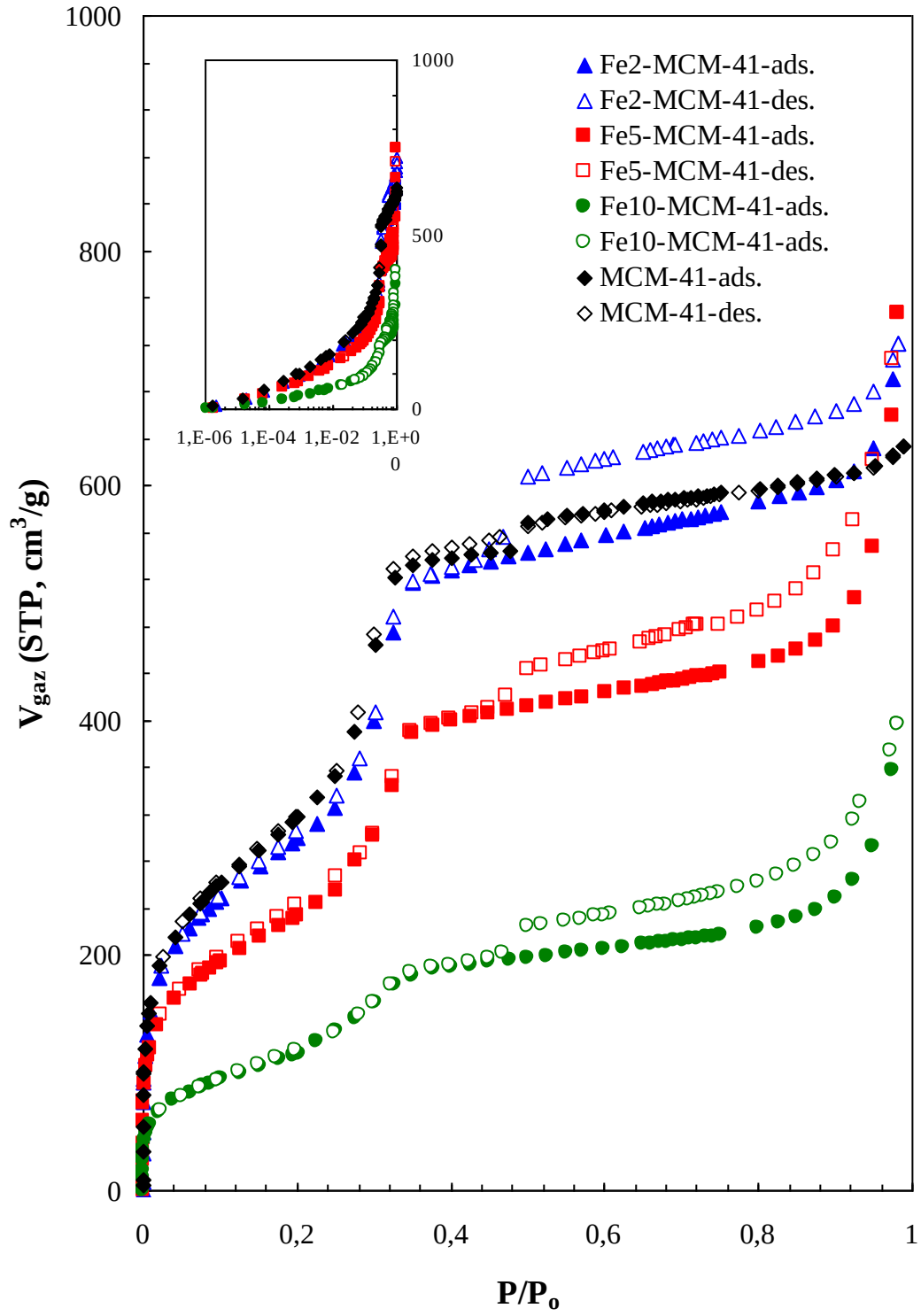
Bu çalışma doğrultusunda, sentez çözeltisine 0,02, 0,05, 0,10 $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranlarında Al, Fe ve Cr kaynakları ilave edilerek elde edilen metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin elde edilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.10- 4.12’de ve Şekil 4.13- 4.15’de verilmiştir. Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin izoterm davranışlarının orjinal destek yapıya göre değişimini gözlemek adına bu numunelere ait izotermi her birinde destek yapıya ait izotermde beraberinde verilmiştir. Ayrıca elde edilen izoterm verilerinden faydalanılarak her bir numuneye ait belirlenen izoterm davranışları, gözenek hacim değerleri, yüzey alan değerleri ve gözenek boyut dağılımları sırasıyla bölüm içerisinde alt başlıklar halinde verilerek yorumlanmıştır.

4.5.1. İzoterm davranışları

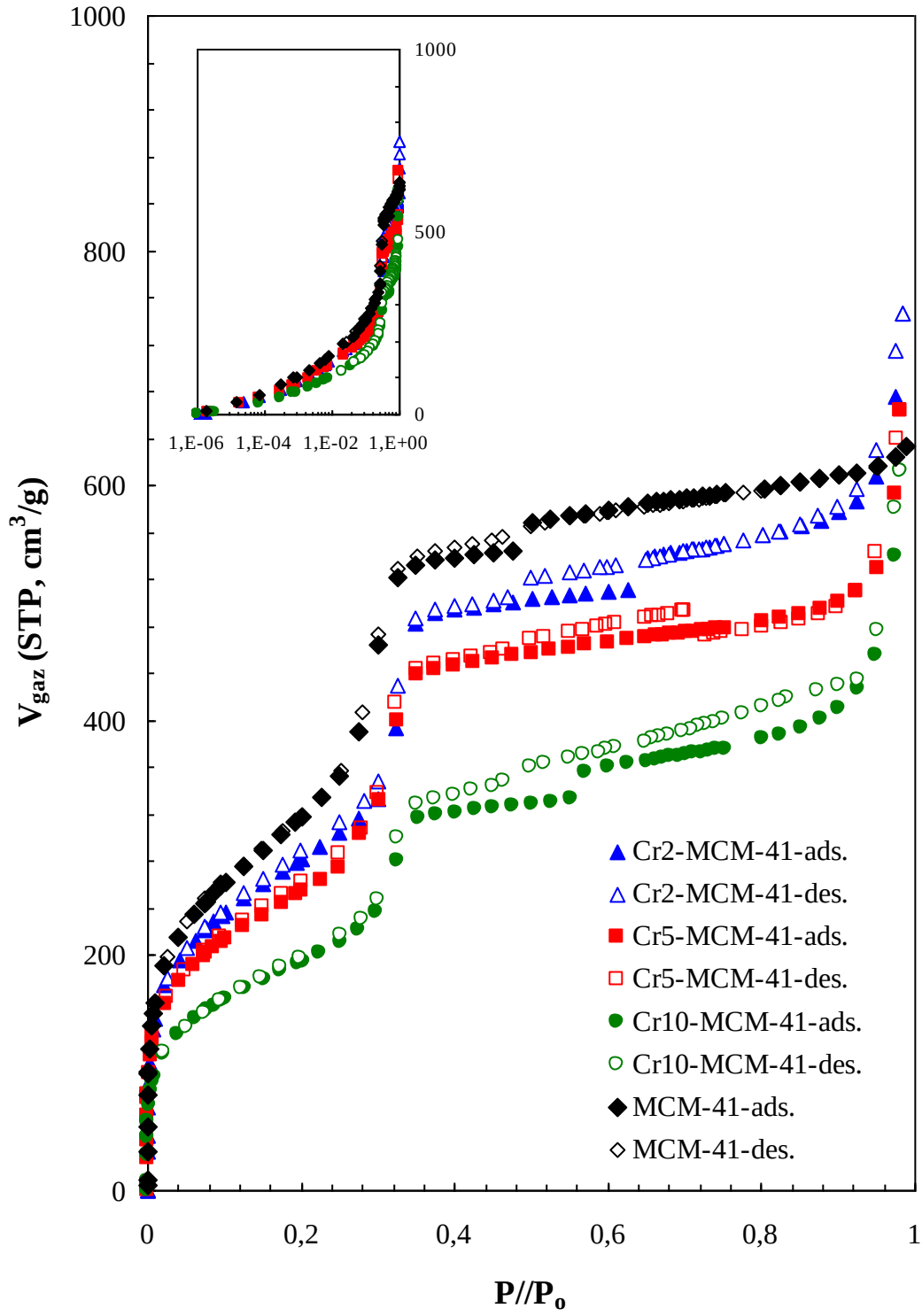
Metal-MCM-41, metal-SBA-15 numuneleri ve destek malzemelerine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Şekil 4.10- 4.15) literatürde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlarla benzer davranış sergilediği gözlenmiştir (Beck ve diğerleri, 1992 ve Zhao ve diğerleri, 1998b). Bu numunelere ait izoterm davranışının ise BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde, yapısında mezogözenek içeren mikrogözenekli katılara ait adsorbsiyon/desorpsiyon izoterm davranışını gösteren, IV. tip izoterm benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Lowell ve Shields, 1984).



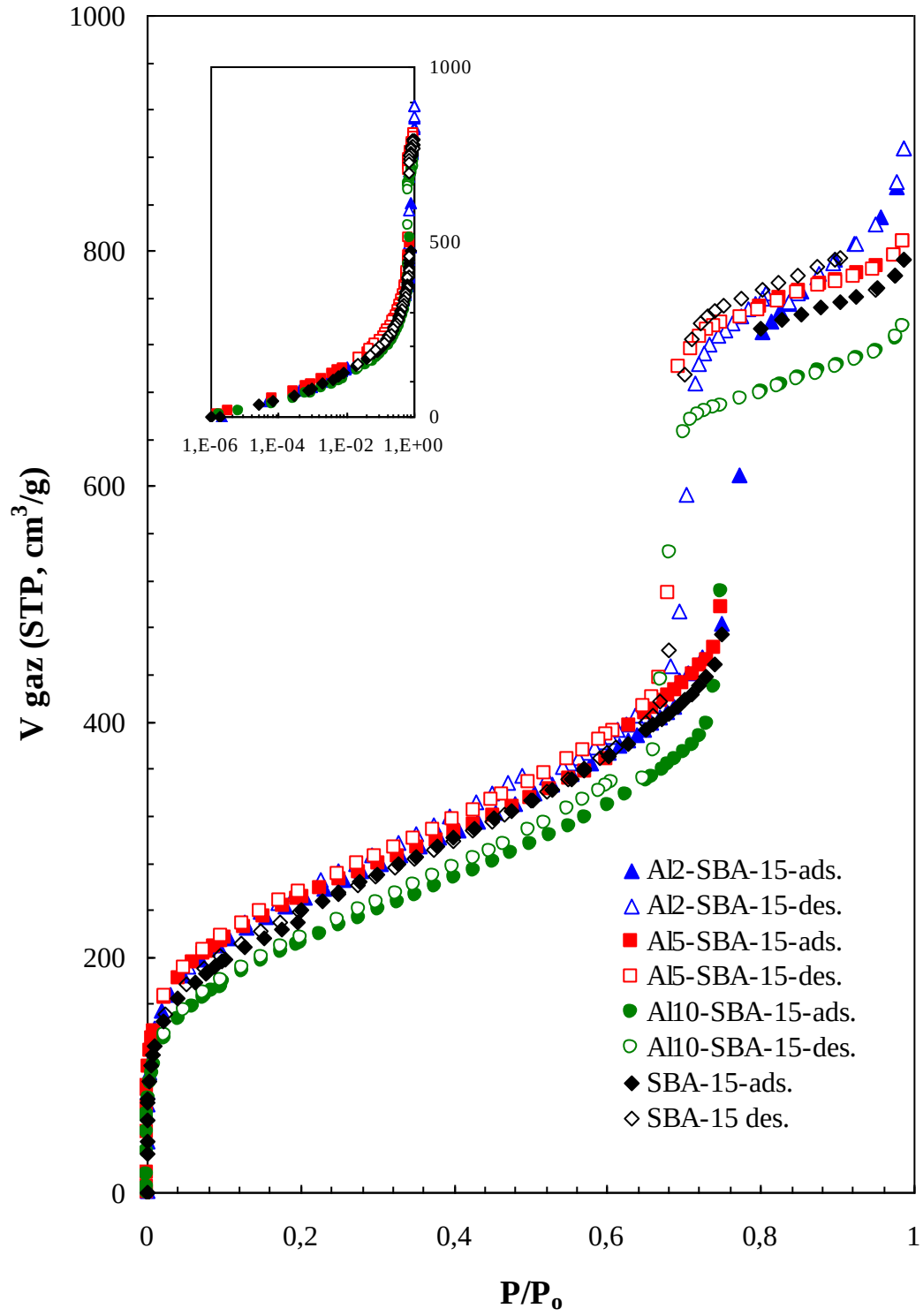
Şekil 4.10. MCM-41 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri (dolu semboller: adsorbsiyon; boş semboller: desorbsiyon).



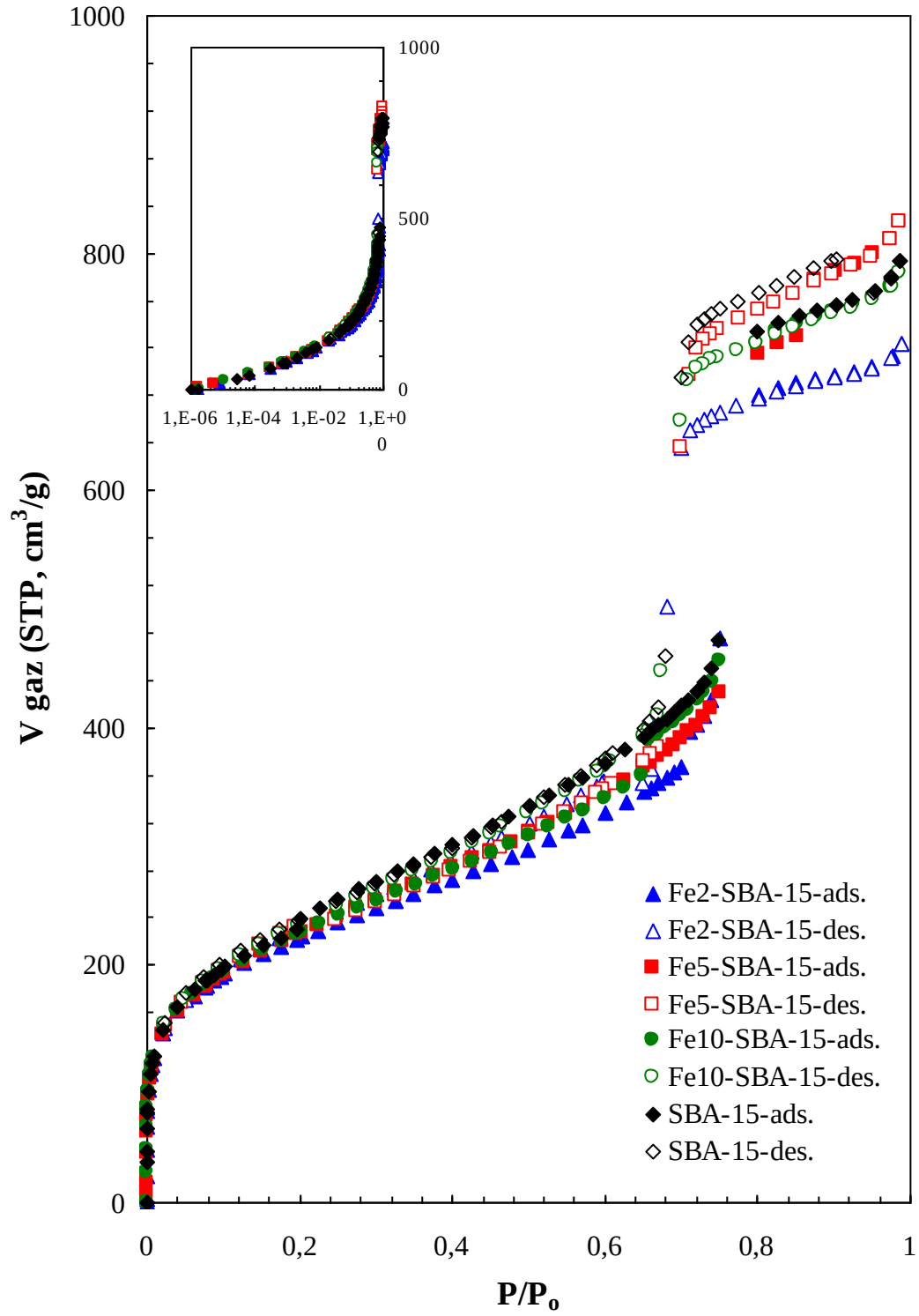
Şekil 4.11. MCM-41 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon).



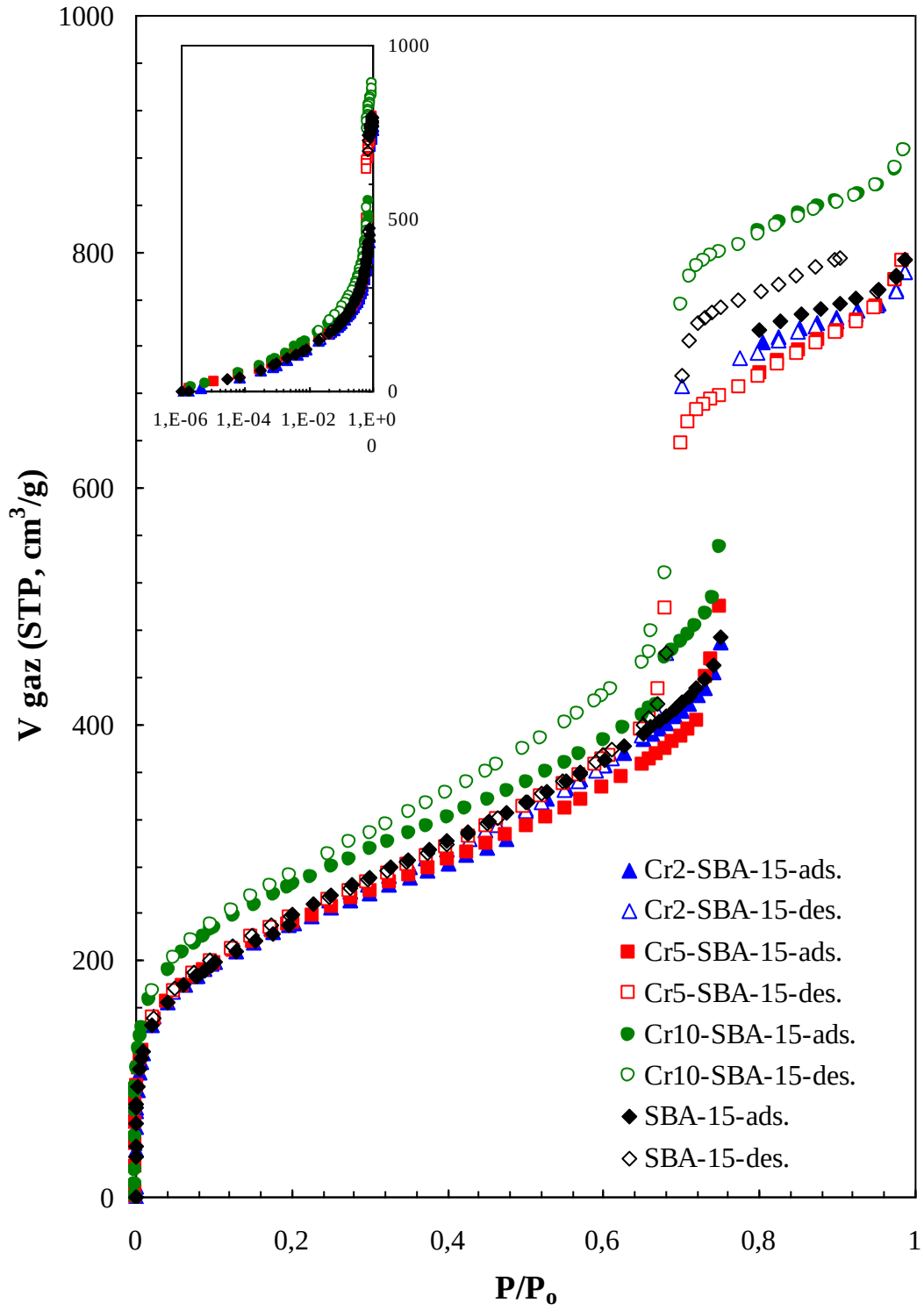
Şekil 4.12. MCM-41 ve $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon).



Şekil 4.13. SBA-15 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorbsiyon; boş semboller: desorbsiyon).



Şekil 4.14. SBA-15 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon).



Şekil 4.15. SBA-15 ve n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerine ait sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon).

MCM-41 destek yapısına ait izoterm incelendiğinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi arasında belirgin bir histeresis oluşumuna rastlanmazken, SBA-15 destek yapısında izotermeler arasında bu oluşumun gerçekleştiği gözlenmiştir. Numunelerin tümüne ait izotermeler gözönüne alındığında, mezogözenek bölgesinde (MCM-41 tipi numuneler için (destek yapı hariç) yaklaşık $0,3 < P/P_o < 0,5$, SBA-15 tipi numuneler için (destek yapı dahil) yaklaşık $0,6 < P/P_o < 0,7$ kısmi basınç değerleri arasında) bir histeresis oluşumunun gerçekleştiği gözlenmiştir. MCM-41 ve SBA-15 türü malzemelerin gözenek çaplarının farklı olması nedeniyle histeresisin oluştuğu kısmi basınç bölgesinin, her iki numune türü için farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmada, literatür ile uyumlu olarak, MCM-41'in yaklaşık mezogözenek çapının 2-3 nm (Çizelge 4.11) SBA-15'in ise 6-10 nm (Çizelge 4.12) arasında olması nedeniyle histeresis oluşumunun farklı kısmi basınç bölgelerinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Destek yapılar ve metal katkılı numunelere ait histeresis davranışları incelendiğinde, hemen hemen tamamının literatür ile uyumlu olarak dar bir histeresis açıklığı sergilediği belirlenmiştir. BDDT sınıflandırmasına göre bu histeresis davranışının, yapısında iyi tanımlanmış silindirik gözenek kanallarının varlığını ortaya koyan, Tip I histeresis davranışı ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Rouquerol ve Sing, 1999).

MCM-41 destek yapısına ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisinde (Şekil 4.10) adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminin birbiri ile hemen hemen aynı yolu takip ettiği ve histeresis aralığının dar olduğu gözlenmiştir. Al yüklü MCM-41 numunelerinde destek yapıya göre belirgin bir histeresisin oluştuğu, n_{Al}/n_{Si} oranları 0,02 ve 0,05 olan Al-MCM-41 numunelerinde bu oluşumun hemen hemen benzer kısmi basınç noktasında ($P/P_o > 0,4$) gerçekleştiği n_{Al}/n_{Si} oranı 0,10 olan numunede ise daha küçük kısmi basınç noktasına ($P/P_o < 0,3$) kaydığı ve histeresis açıklığının daraldığı gözlenmiştir. Artan n_{Al}/n_{Si} oranı ile bu numunelerde histeresis aralığında gözlenen azalma mezogözenek boyut dağılımının daha dar bir bölgede olduğunu gösterirken, histeresisin gerçekleştiği kısmi basınç değerindeki azalma da (Şekil 4.10) mezogözenek boyutundaki azalmayı tanımlamaktadır. Fe-MCM-41 numunelerinde ise yapıdaki n_{Fe}/n_{Si} mol oranının artışının histeresisin oluştuğu kısmi basınç noktasını ($P/P_o > 0,4$) değiştirmede (Şekil 4.11) fakat histeresis açıklığını daralttığı belirlenmiştir. Bu da Fe yüklü numunelerde yapıdaki metal miktarının artışına bağlı olarak mezogözenek boyut dağılımının daha dar bir bölgede toplandığının bir göstergesidir. Cr-MCM-41 numunelerinde ise MCM-41'e benzer şekilde belirgin bir histeresis açıklığının olmadığı (Şekil 4.12), histeresis oluşumunun n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,02 ve 0,05 olan numunelerde $P/P_o > 0,5$ noktasında az da olsa gerçekleştiği, n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,10 olan numunede histeresis

oluşumunun $P/P_o > 0,3$ noktasına kaydığı ve histeresis açıklığının az da olsa artış gösterdiği belirlenmiştir. Cr yüklü MCM-41 numuneleri içerisinde n_{Cr}/n_{Si} oranı 0,10 olan numunenin histeresis davranışına bağlı olarak mezogözenek boyutunda bir azalmanın olduğu, mezogözenek dağılımının da daha geniş bir alanda olduğu sonucuna varılmıştır. Metal-MCM-41 numunelerinin izoterm davranışları gözönüne alındığında, destek yapıya göre adsorplanan ve desorplanan gaz miktarları ve histeresis oluşumları farklılık sergilese de genelde benzer bir yol izledikleri belirlenmiş ve destek yapıya ilave edilen metal kaynağının orjinal düzenli gözenek yapısını belirgin bir şekilde değiştirmedeği sonucuna varılmıştır. Metal-MCM-41 numunelerine ait EDS kimyasal analiz sonuçları da gözönüne alındığında (Çizelge 4.7) metal yükleme başarısının yüksek olduğu her bir numuneye ait izoterm davranışının destek yapıya göre tahmin edildiği gibi bazı farklılıklar sergilediği gözlenmiştir.

SBA-15 destek yapı için elde edilen izotermelerde ise adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm eğrileri arasında $P/P_o > 0,6$ olduğu bölgede bir histeresis oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra metal yüklemeli SBA-15 numunelerinin hemen hemen tamamında histeresis oluşumunun SBA-15 ile benzer şekilde gerçekleştiği ve metal kaynağı ve sentez çözeltisine ilave edilen n_{metal}/n_{Si} oranına bağlı olarak histeresis aralığında belirgin değişimlerin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.13-4.15). Metal-SBA-15 numunelerine ait EDS kimyasal analiz sonuçları (Çizelge 4.8), metal kaynaklarının SBA-15 destek yapısı içerisine istenilen oranda yerleşemediğinin bir göstergesi olmakla birlikte elde edilen izotermelere ait davranışın da destek yapı ile benzerlik sergilemesinin metal kaynağının yapıya tam olarak yerleşemediğinin ayrı bir göstergesi olarak yorumlamak mümkündür. Bu sonuçlar doğrultusunda EDS kimyasal analiz sonrasında elde edilen veriler, numunelerin izoterm verileri ile bir arada değerlendirildiğinde birbirleri ile benzer davranış sergiledikleri belirlenmiştir.

Adsorplanan gaz hacminin metal yüklemesi ile değişimi ele alındığında, Al yüklü MCM-41 numunelerinde yapıdaki n_{Al}/n_{Si} oranının artışı ile toplam adsorplanan gaz hacim değerlerinde kendi aralarında bir artışın gözlemlendiği (P/P_o 'ın 0,99 olduğu noktada Al₂-MCM-41 numunesinin adsorplağı gaz hacmi 861 cm³/g iken Al₁₀-MCM-41 için bu değer 978 cm³/g), toplam adsorplanan gaz hacminin tüm Al-MCM-41 numunelerinde MCM-41'den (633 cm³/g) yaklaşık % 36 ile %54 arasında yüksek olduğu belirlenmiş ve buna bağlı olarak Al yüklemesinin toplam gözenekliliği arttırdığı sonucuna varılmıştır. Fe yüklü numunelerde ise n_{Fe}/n_{Si} oranının 0,02 ve 0,05 olduğunda adsorplanan gaz hacminin birbileri ile benzerlik

gösterdiği (Fe2-MCM-41 için $720 \text{ cm}^3/\text{g}$, Fe5-MCM41 için $742 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve yine MCM-41'e ait değerden yüksek olduğu (ortalama %15 oranında) fakat $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranının 0,10 olduğu Fe10-MCM-41 numunesinde ise bu değer (396 cm^3/g) gerek diğer Fe yüklü numunelere gerekse MCM-41 numunesine göre düşüş gösterdiği (yaklaşık % 37 oranında) belirlenmiştir. Buna göre Fe yüklemesinin belli bir değere kadar ($n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}} \leq 0,05$) toplam gözenekliliği arttırdığı sonrasında ise nispeten gözeneklerdeki tıkanmalara neden olarak toplam gözeneklilik değerinde bir azalmaya neden olduğu sonucuna varılmıştır. Cr yüklü numunelerde yapıdaki $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ oranının artışına bağlı olarak adsorplanan toplam gaz hacminde kendi aralarında bir azalmanın olduğu (Cr2-MCM-41 için $746 \text{ cm}^3/\text{g}$, Cr5-MCM-41 için $663 \text{ cm}^3/\text{g}$, Cr10-MCM-41 için $611 \text{ cm}^3/\text{g}$) gözlenirken bu değerler içerisinde sadece $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02 olan Cr2-MCM-41 numunesinin toplam adsorplanan gaz hacim değerinin MCM-41'den yüksek olduğu (yaklaşık %18) diğer numunelerin ise MCM-41 ile yaklaşık benzer davranış sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuç doğrultusunda da Cr yüklü numunelerde sadece $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}} \leq 0,02$ olduğu değer için gözeneklilik değerlerinin destek yapıya göre artış gösterdiği sonucuna varılmıştır.

SBA-15 ve sentez çözeltilerine metal ilavesi yapılarak elde edilen metal-SBA-15 numunelerinin sentez çözeltilerinde yer alan metal kaynağına ve miktarına bağlı olarak adsorpladığı toplam gaz hacimleri göz önüne alındığında, Al-SBA-15 numunelerinde sentez çözeltisindeki $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ oranının artışı ile bu değer az da olsa kendi içerisinde bir azalma sergilediği (Al2-SBA-15 için $886 \text{ cm}^3/\text{g}$, Al5-SBA-15 için $808 \text{ cm}^3/\text{g}$, Al10-SBA-15 için $735 \text{ cm}^3/\text{g}$), $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,02 olan numune haricindeki numunelerde toplam gözenek hacminin SBA-15 destek yapısına göre ($793 \text{ cm}^3/\text{g}$) ciddi bir değişim sergilemediği sonucuna varılmıştır. Fe-SBA-15 numunelerinde ise sentez çözeltisindeki $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ oranının artışıyla ilgili olarak toplam gözenek hacminde (Fe2-SBA-15 için $723 \text{ cm}^3/\text{g}$, Fe5-SBA-15 için $826 \text{ cm}^3/\text{g}$, Fe10-SBA-15 için $782 \text{ cm}^3/\text{g}$) az da olsa bir değişimin olduğu gözlenirken, bu değerlerin SBA-15'e ait değerle de hemen hemen benzerlik gösterdiği ve sentez çözeltisine ilave edilen Fe miktarının toplam gözeneklilik üzerine ciddi oranlarda bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Cr-SBA-15 numunelerinde ise sentez çözeltisine ilave edilen $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ oranının artışı ile toplam gözenek hacminin arttığı (Cr2-SBA-15 için $782 \text{ cm}^3/\text{g}$, Cr5-SBA-15 için $892 \text{ cm}^3/\text{g}$, Cr10-SBA-15 için $886 \text{ cm}^3/\text{g}$) gözlenirken, $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02 olan numune haricindeki numunelerin toplam gözeneklilik değerinin SBA-15 destek yapısına göre yüksek olduğu ve sonuç olarak da sentez çözeltisine ilave edilen Cr mol oranının artışına bağlı olarak gözeneklilik değerinin arttığı belirlenmiştir.

4.5.2. Gözenek hacim değerleri

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden faydalanarak numunelere ait mikro, mezo ve toplam gözenek hacim değerleri farklı teknikler kullanılarak hesaplanmıştır. $P/P_0=0,99$ ve $P/P_0=0,96$ desorpsiyon basınç değerlerinde gözenekten desorplanan gaz hacminin sıvı hacmine dönüştürülmesi ile sırasıyla toplam gözenek hacim ve mezogözenek hacim (mezogözenek hacmi, gözenek boyutu $500\text{\AA}$ 'ın altındaki tüm gözenekleri, dolayısıyla mikrogözenekleri de içeren hacim değeridir.) değerleri belirlenmiştir. Numune yapısındaki mikro gözenek hacimlerinin belirlenmesi için de t-metottan faydalanılmıştır. MCM-41 ve metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait elde edilen gözenek hacim değerleri Çizelge 4.9 ve 4.10' da sırasıyla verilmiştir.

MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait toplam, mikro ve mezogözenek hacim değerlerinin yapılarıdaki metal kaynağı ve sentez çözeltilerine ilave edilen mol oranlarına bağlı olarak nasıl değiştiği alt başlıklar halinde bölüm içerisinde verilmiştir.

Toplam gözenek hacmi:

MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait toplam gözenek hacim değerlerine (V_t) bakıldığında (Çizelge 4.9) Fe10- ve Cr10-MCM-41 numuneleri (sırasıyla $0,62$ ve $0,95 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g) haricindeki tüm metal-MCM-41 numunelerinin toplam gözenek hacim değerlerinin MCM-41'e göre ($0,96 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g) yüksek olduğu (örneğin Al2-, Fe2- ve Cr2-MCM-41 için sırasıyla $1,34$, $1,12$ ve $1,16 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g) belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler çerçevesinde metal katkısının genel olarak orjinal yapıya göre toplam gözenekliliği arttırdığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Al yüklü numunelerde yapıdaki n_{Al}/n_{Si} oranı artışına bağlı olarak da bu değer arttığı ($1,34 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g'dan $1,52 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g'a), Fe yüklü numunelerde n_{Fe}/n_{Si} oranı sadece $0,10$ olan numunede bir azalmanın olduğu ($0,62 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g), Cr yüklü numunelerde ise yapıdaki n_{Cr}/n_{Si} oranının artışına bağlı olarak kendi aralarında bir azalmanın ($1,16 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g'dan $0,95 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g'a) olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, Al-MCM-41 numunelerinde Al miktarının artışına göre kendi aralarında ve MCM-41'e göre toplam gözenekliliğinin arttığı, Fe-MCM-41 numunelerinde yüksek yüklemeli numune haricindeki numunelerin toplam gözeneklilik değerlerinin yüksek olduğu, Cr yüklü numunelerde ise Cr miktarının artışına bağlı olarak

toplam gözeneklilik değerlerinin destek yapıya göre hemen hemen benzer veya az da olsa yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait toplam gözenek hacim değerlerine (Çizelge 4.10) bakıldığında Al2- ve Cr10-SBA-15 numunelerinin toplam gözenek hacimleri (1,38 ve 1,37 cm³ sıvı azot/g) dışında tüm numunelerin toplam gözenek hacimlerinin orjinal SBA-15 ile (1,23 cm³ sıvı azot/g) benzerlik gösterdiği (örneğin Al5-, Fe2- ve Cr2-SBA-15 için sırasıyla 1,25, 1,28 ve 1,23 cm³ sıvı azot/g) belirlenmiştir. Al yüklü numunelerde yapıdaki n_{Al}/n_{Si} oranının artışına bağlı olarak toplam gözenek hacminin azaldığı (1,38 cm³ sıvı azot/g'dan 1,14 cm³ sıvı azot/g'a), Fe yüklü numunelerde n_{Fe}/n_{Si} oranı 0,05 olan numune (1,28 cm³ sıvı azot/g) dışındakilerde (Fe2- ve Fe10-SBA-15 için sırasıyla 1,17 ve 1,21 cm³ sıvı azot/g) metal yüklemesine bağlı olarak belirgin bir değişimin olmadığı, Cr yüklü numunelerde ise yapıdaki n_{Cr}/n_{Si} oranının artışına bağlı olarak toplam gözenek hacim değerinin arttığı (1,21 cm³ sıvı azot/g'dan 1,37 cm³ sıvı azot/g'a) belirlenmiştir. Belirtilen iki numune (Al2- ve Cr10-SBA-15) dışındaki numunelerde sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynaklarının SBA-15 destek yapısına göre toplam gözenek yapısını belirgin bir şekilde etkilemediği sonucuna varılmıştır. Elde edilen veriler EDS kimyasal analiz sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde metal kayanalarının yapıya tam olarak yerleşemediği görülmekte ve toplam gözenek hacim değerlerinin destek yapı ile benzer çıkmasının bu nedenle gerçekleştiği belirlenmiştir.

Mezogözenek hacmi:

MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait mikrogözenekleri içeren mezogözenek hacim değerlerine ($V_{\mu+m}$) bakıldığında (Çizelge 4.9) Fe10- ve Cr10-MCM-41 numuneleri (sırasıyla 0,55 ve 0,79 cm³ sıvı azot/g) dışında kalan numunelerin orjinal MCM-41'e benzer (0,96 cm³ sıvı azot/g) veya daha fazla mezogözenekliliğe sahip olduğu (örneğin Al5-, Fe5- ve Cr5-MCM-41 numuneleri için sırasıyla 1,33, 1,01 ve 0,94 cm³ sıvı azot/g) belirlenmiştir. Bu değer Al yüklü numunelerde yapıdaki n_{Al}/n_{Si} oranı artışına bağlı kalmaksızın yaklaşık benzer olduğu (1,25 ve 1,33 sıvı azot/g), Fe yüklü numunelerde ise sadece n_{Fe}/n_{Si} oranı 0,10 olan numunede düşüş gösterdiği, Cr yüklü numunelerde ise yapıdaki n_{Cr}/n_{Si} oranının artışı ile bu değer düşüşü (1,04 cm³ sıvı azot/g'dan 0,79 cm³ sıvı azot/g'a) belirlenmiştir. Al yüklü numuneler ve yukarıda tanımlanan iki numune dışındaki tüm numunelerin metal yüklemesine bağlı kalmaksızın orjinal MCM-41'in değerine benzerlik sergilediği belirlenmiştir.

SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait mikrogözenekleri içeren mezogözenek hacim değerlerine ($V_{\mu+m}$) bakıldığında (Çizelge 4.10) Al₂-, Fe₂- ve Cr₁₀-SBA-15 numuneleri (1,29, 1,09 ve 1,34 cm³ sıvı azot/g) dışında hemen hemen tüm numunelerin orjinal SBA-15 destek yapısı ile (1,19 cm³ sıvı azot/g) benzer davranış sergilediği belirlenmiştir. Sentez çözeltisine Al ilave edilerek elde edilen numunelerde sentez çözeltisindeki n_{Al}/n_{Si} oranı artışına bağlı olarak bu değer (1,29 cm³ sıvı azot/g'dan 1,11 cm³ sıvı azot/g'a) belirgin olmasa da bir azalma sergilediği, sentez çözeltisine Fe ilave edilerek elde edilen numunelerde ise bu değer az da olsa arttığı (1,09 cm³ sıvı azot/g'dan 1,24 cm³ sıvı azot/g'a), sentez çözeltisine Cr ilave edilerek elde edilen numunelerde ise bu değer sentez çözeltisindeki n_{Cr}/n_{Si} oranı artışına bağlı olarak arttığı (1,17 cm³ sıvı azot/g'dan 1,34 cm³ sıvı azot/g'a) sonucuna varılmıştır. Metal-SBA-15 numunelerinde metal-MCM-41 numunelerinde olduğu gibi sentez çözeltisindeki metal kaynağı miktarına bağlı olarak belirgin değişiklikler gözlenmezken bu durumun EDS kimyasal analiz sonuçlarından da belirlendiği gibi metal kaynağının yapıya tam olarak yerleştirilemediğinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Numunelere ait toplam mezogözenek hacim değeri (V_m) mikrogözenekleri içeren mezogözenek hacim değerinden mikrogözenek hacim değerinin (t-metottan belirlenen mikrogözenek hacmi, $V_{\mu,t}$) çıkarılması sonucu elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen bu veriler kullanılarak % mezogözenek hacim değeri de belirlenmiştir. Toplam mezogözenek hacim ve % mezogözenek hacim değerlerinin her iki destek malzeme için (MCM-41 ve SBA-15) kendi aralarında benzer davranış sergilediği gözlenmiştir. Toplam mezogözeneklilik ve % mezogözenek hacim değerlerine bakıldığında metal yüklü MCM-41 numunelerinin (örneğin Al₂-, Fe₂- ve Cr₂- SBA-15 için sırasıyla 0,45, 0,37 ve 0,29 cm³ sıvı azot/g, %33, %33 ve %25) tamamının bu hacim değerlerinin orjinal MCM-41'e (0,16 cm³ sıvı azot/g ve %16) göre yüksek olduğu bunun yanı sıra tüm örneklerde yapıdaki n_{metal}/n_{Si} oranının artışına bağlı olarak bu değer artış gösterdiği yani MCM-41 yapısına metal yüklemesinin yapıdaki mezogözenekliliği arttırdığı sonucuna varılmıştır. Sentez çözeltilerine metal kaynağı ilave edilerek elde edilen metal-SBA-15 numunelerinde ise bu değerlerin Al₂-, Al₁₀- ve Cr₅-SBA-15 (sırasıyla 0,41, 0,03 ve 0,25 cm³ sıvı azot/g, %30, %3 ve %20) numunelerinin dışında kalan tüm metal-SBA-15 numunelerinin toplam mezogözenek hacim ve % mezogözenek hacim değerlerinin SBA-15 destek yapısına benzer davranış sergilediği ve sonuç olarak metal katkısının SBA-15'in (0,14 cm³ sıvı azot/g ve %11) yapısına tam olarak yerleşememesi nedeniyle diğer gözeneklilik değerlerinde de olduğu gibi mezogözenekliliğini de belirgin bir oranda etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.9. MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait gözenek hacim değerleri

Numune	Gözenek Hacmi (cm ³ .g ⁻¹)					% Mikro gözenek hacmi	% Mezo gözenek hacmi
	V _{μ,t}	V _m	V _{μ+m}	V _t			
MCM-41	0,80	0,16	0,96	0,98		82	16
Al2-MCM-41	0,80	0,45	1,25	1,34		60	33
Al5-MCM-41	0,64	0,69	1,33	1,45		44	47
Al10-MCM-41	0,64	0,69	1,33	1,52		42	45
Fe2-MCM-41	0,70	0,37	1,07	1,12		63	33
Fe5-MCM-41	0,53	0,48	1,01	1,16		46	41
Fe10- MCM-41	0,23	0,32	0,55	0,62		37	52
Cr2- MCM-41	0,75	0,29	1,04	1,16		65	25
Cr5- MCM-41	0,63	0,31	0,94	1,03		61	30
Cr10- MCM-41	0,46	0,33	0,79	0,95		48	35

V_{μ,t} = t-metot kullanılarak hesaplanan mikrogözenek hacmi, cm³.g⁻¹

V_m = Toplam mezogözenek hacmi, ((V_{μ+m})-(V_{μ,t})), cm³.g⁻¹

V_t = Toplam gözenek hacmi, cm³.g⁻¹

V_{μ+m} = Mikrogözenekleri içeren mezogözenek hacmi, cm³.g⁻¹

% Mikrogözenek hacmi = [V_{μ,t}/ V_t] x 100

% Mezogözenek hacmi = [V_m/ V_t] x 100

Çizelge 4.10. SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait gözenek hacim değerleri

Numune	Gözenek Hacmi (cm ³ .g ⁻¹)					% Mikro gözenek hacmi	% Mezo gözenek hacmi
	V _{μ,t}	V _m	V _{μ+m}	V _t			
SBA-15	1,05	0,14	1,19	1,23		85	11
Al2-SBA-15	0,88	0,41	1,29	1,38		64	30
Al5-SBA-15	1,09	0,13	1,22	1,25		87	10
Al10-SBA-15	1,08	0,03	1,11	1,14		94	3
Fe2-SBA-15	1,03	0,06	1,09	1,17		88	9
Fe5-SBA-15	1,08	0,16	1,24	1,28		84	13
Fe10-SBA-15	1,05	0,13	1,18	1,21		87	11
Cr2-SBA-15	1,03	0,14	1,17	1,21		85	12
Cr5-SBA-15	0,92	0,25	1,17	1,23		75	20
Cr10-SBA-15	1,16	0,17	1,34	1,37		85	12

V_{μ,t} = t-metot kullanılarak hesaplanan mikrogözenek hacmi, cm³.g⁻¹

V_m = Toplam mezogözenek hacmi, ((V_{μ+m})-(V_{μ,t})), cm³.g⁻¹

V_t = Toplam gözenek hacmi, cm³.g⁻¹

V_{μ+m} = Mikrogözenekleri içeren mezogözenek hacmi, cm³.g⁻¹

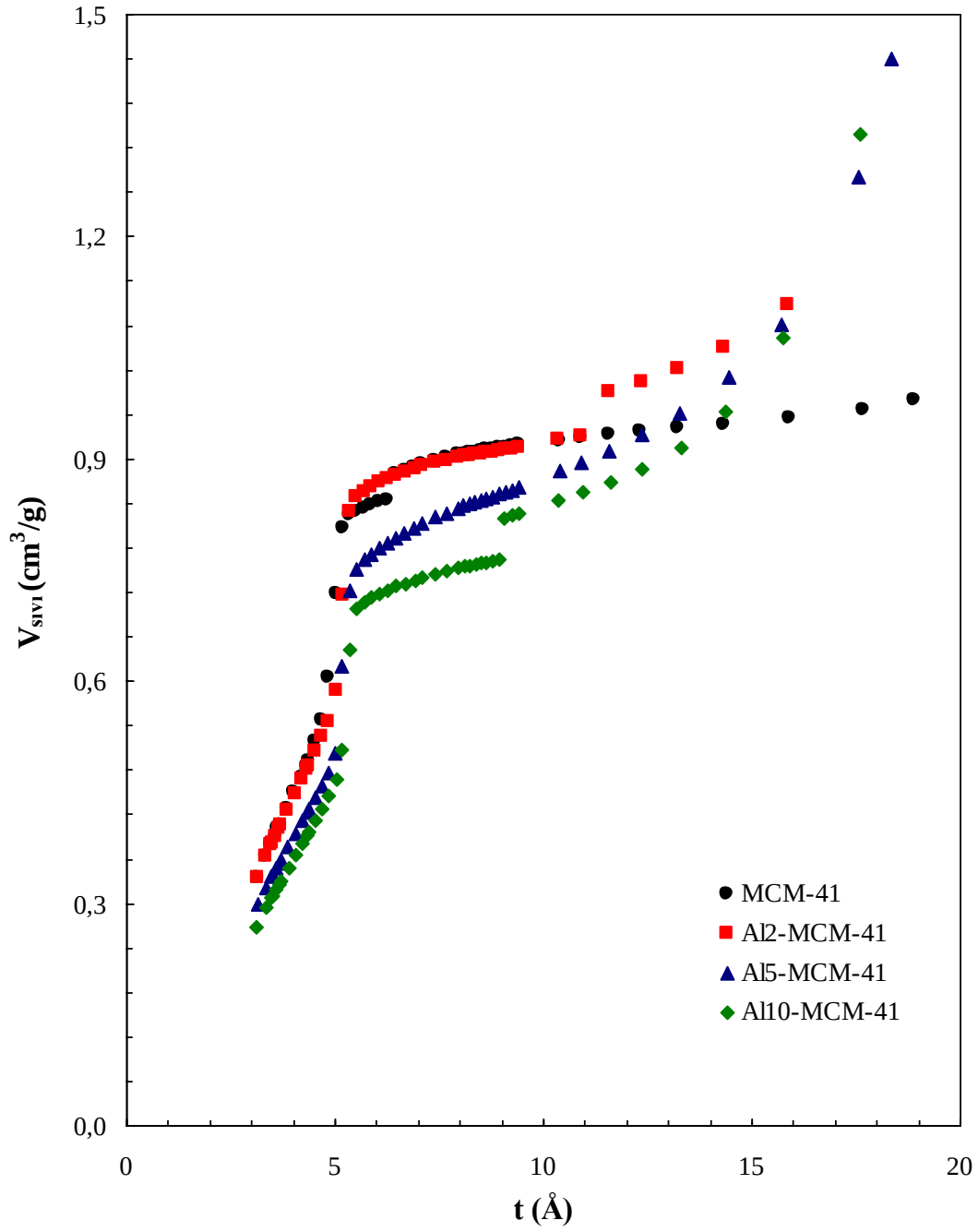
% Mikrogözenek hacmi = [V_{μ,t}/ V_t] x 100

% Mezogözenek hacmi = [V_m/ V_t] x 10

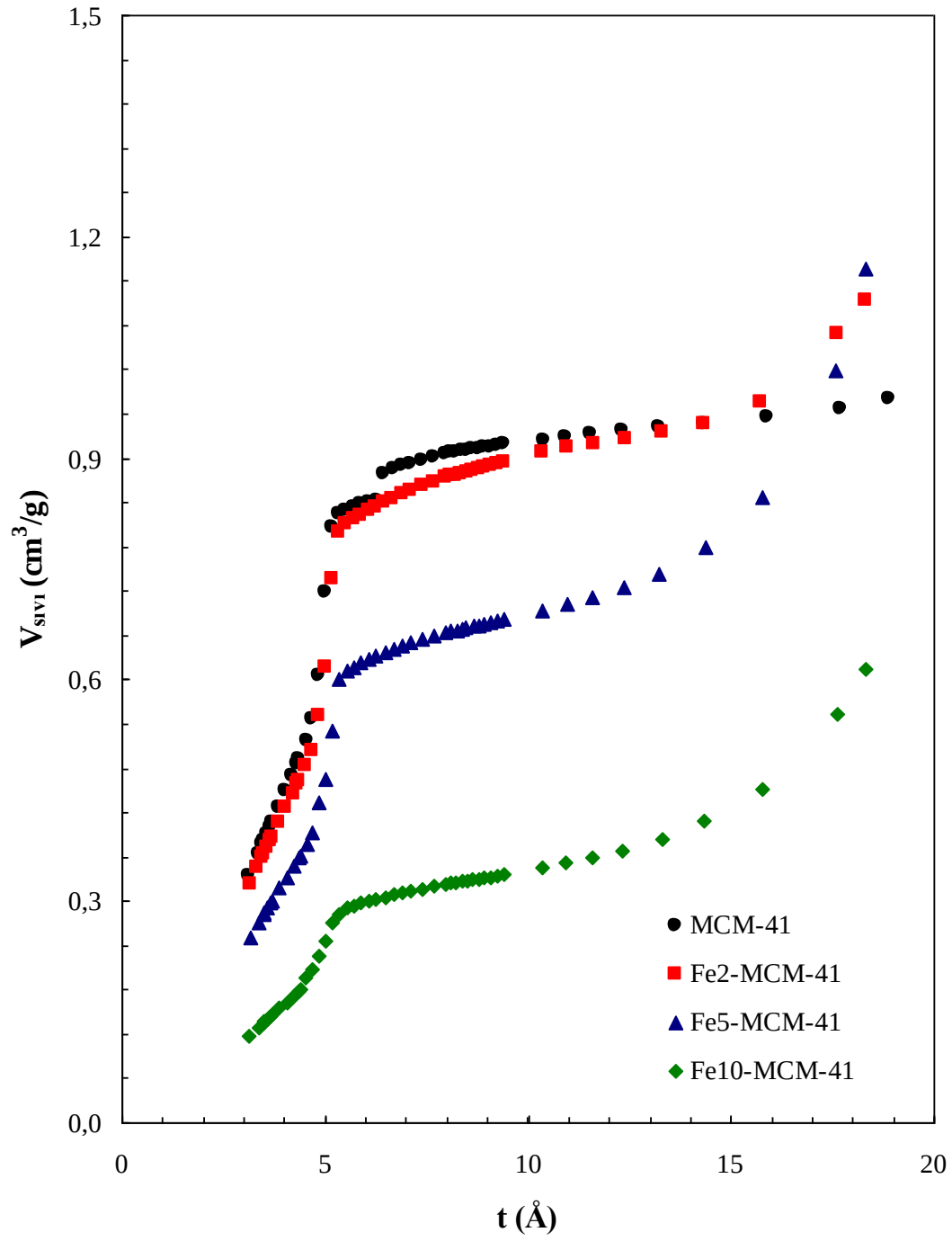
Mikrogözenek hacmi:

MCM-41 ve SBA-15 destek malzemeleri ve metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait mikrogözenek hacim değerlerinin belirlenmesi için V-t grafiği (t-metot) metodundan faydalanılmıştır.

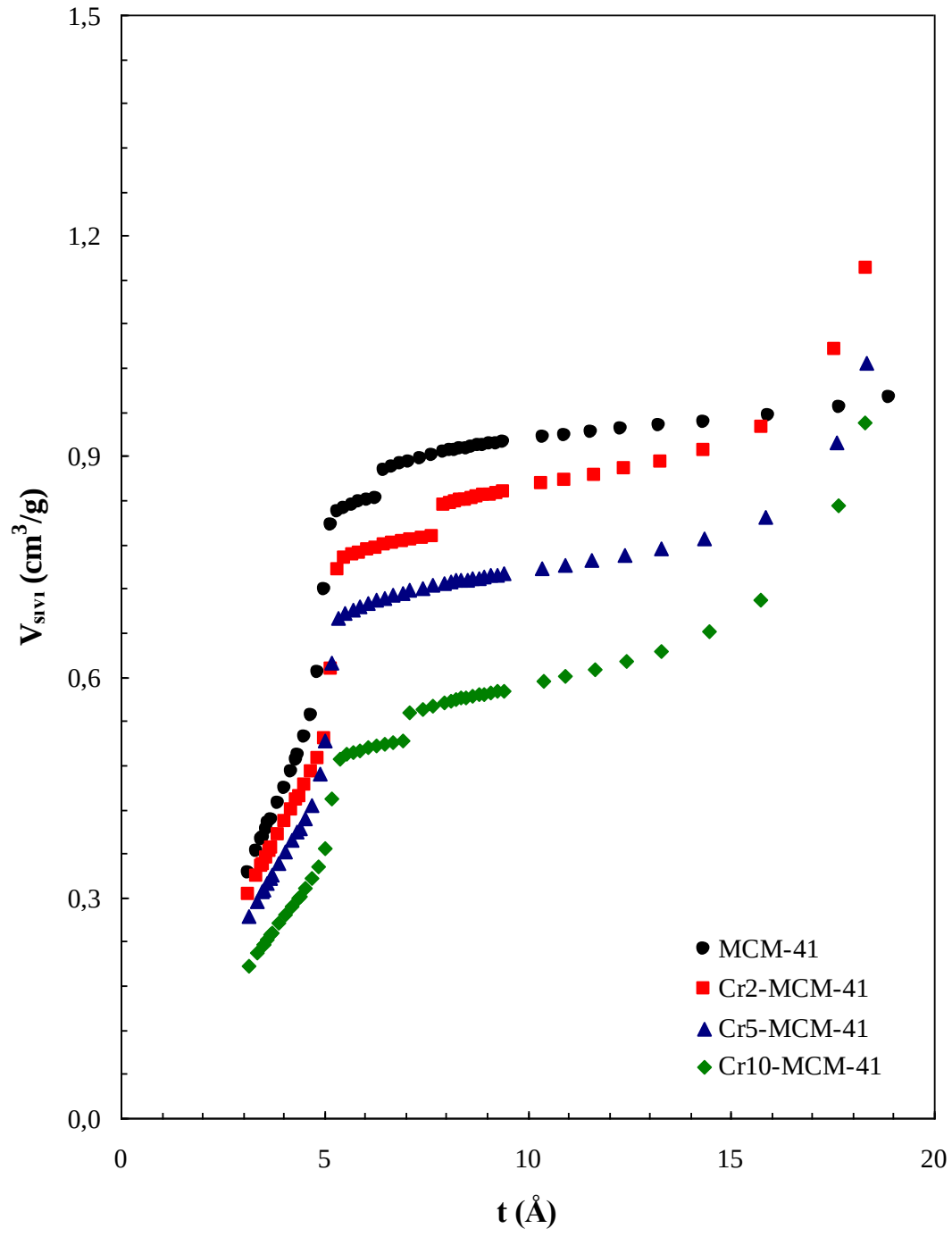
“t-metot” ile mikrogözeneklilik analizi yapmak için herbir numune ait $10^{-7} < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç aralığında elde edilen azot adsorbsiyon verilerinden faydalanılarak tabaka kalınlığına karşı adsorblanan sıvı hacim grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerde üç doğrusal bölgenin (üç bölgeci doğrusal davranış) yer aldığı bir eğri elde edilmiştir. Üçlü doğrusal bölgenin ilk bölgesinin eğiminden spesifik yüzey alan (toplam yüzey alan) değeri, son doğrusal bölgesinin ($0,35 < P/P_0 < 0,96$ ve $5 \text{ Å} < t < 17 \text{ Å}$) eğiminden dış yüzey alan değeri, kayma noktasından da mikrogözenek hacmi belirlenmiştir. DR-metot ile yapılan hesaplamalar $P/P_0 < 0,01$ olduğu bölge için geçerlidir. Bu bölgedeki veriler kullanılarak oluşturulan $\log V - \log(P_0/P)^2$ (V, herhangi bir P/P_0 değerinde katıya adsorblanan sıvı hacmi) mikrogözenek yüzey alanı ve mikrogözenek hacmini belirlemek için kullanılır. Grafikten elde edilen doğrunun kesim noktası yüzeye tek tabaka adsorblanan gaz miktarını (V_m) vermektedir ki bu değer de mikrogözenek hacmi olarak tanımlanmaktadır. Mikrogözenek yüzey alanı ise BET yüzey alanını hesaplamak için kullanılan denklemden yararlanılarak belirlenmiştir (Rouquerol ve Sign., 1999). Azot adsorbsiyon izotermelerinin şekilleri ile benzerlik gösterdiği için V-t grafikleri “de Boer” denklemi ile hesaplanan tabaka kalınlıkları kullanılarak oluşturulmuştur. MCM-41, Al-, Fe-, Cr-MCM-41 ve SBA-15, Al-, Fe-, Cr-SBA-15 numunelerine ait oluşturulmuş V-t grafikleri sırasıyla Şekil 4.16-4.21, elde edilen mikrogözenek hacim değerleri de Çizelge 4.9-4.10’da verilmiştir.



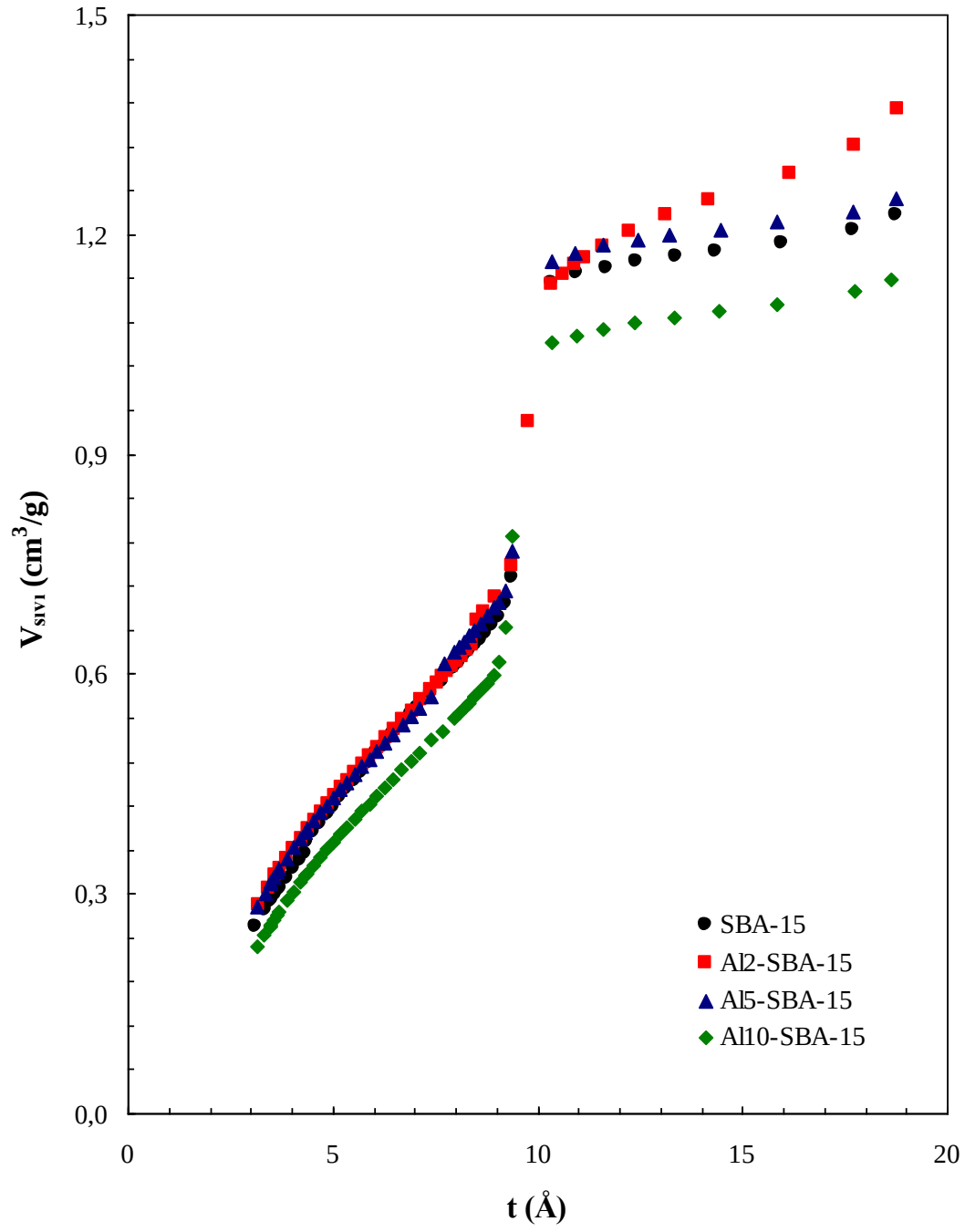
Şekil 4.16. MCM-41 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerine ait V-t grafiği



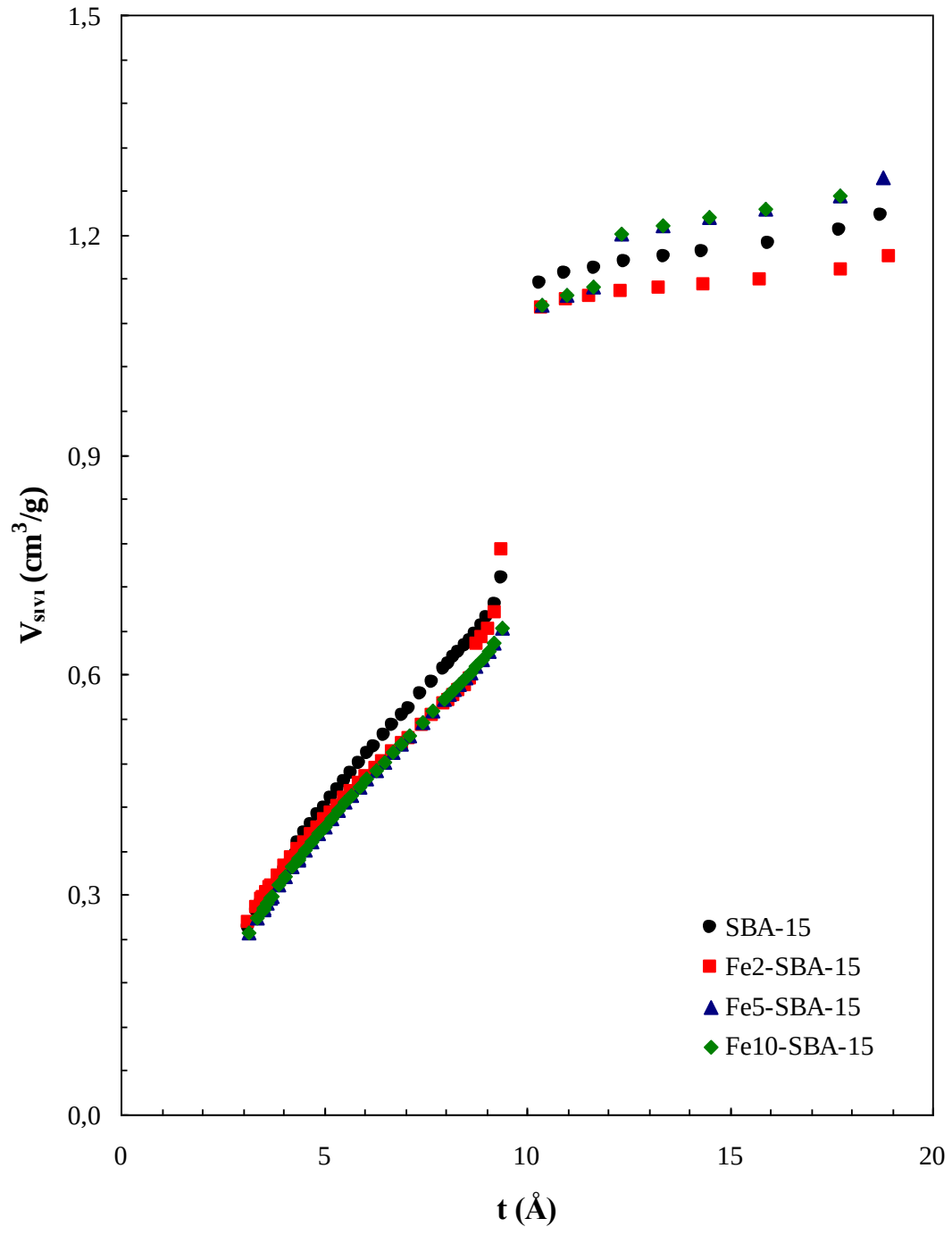
Şekil 4.17. MCM-41 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerine ait V-t grafiği



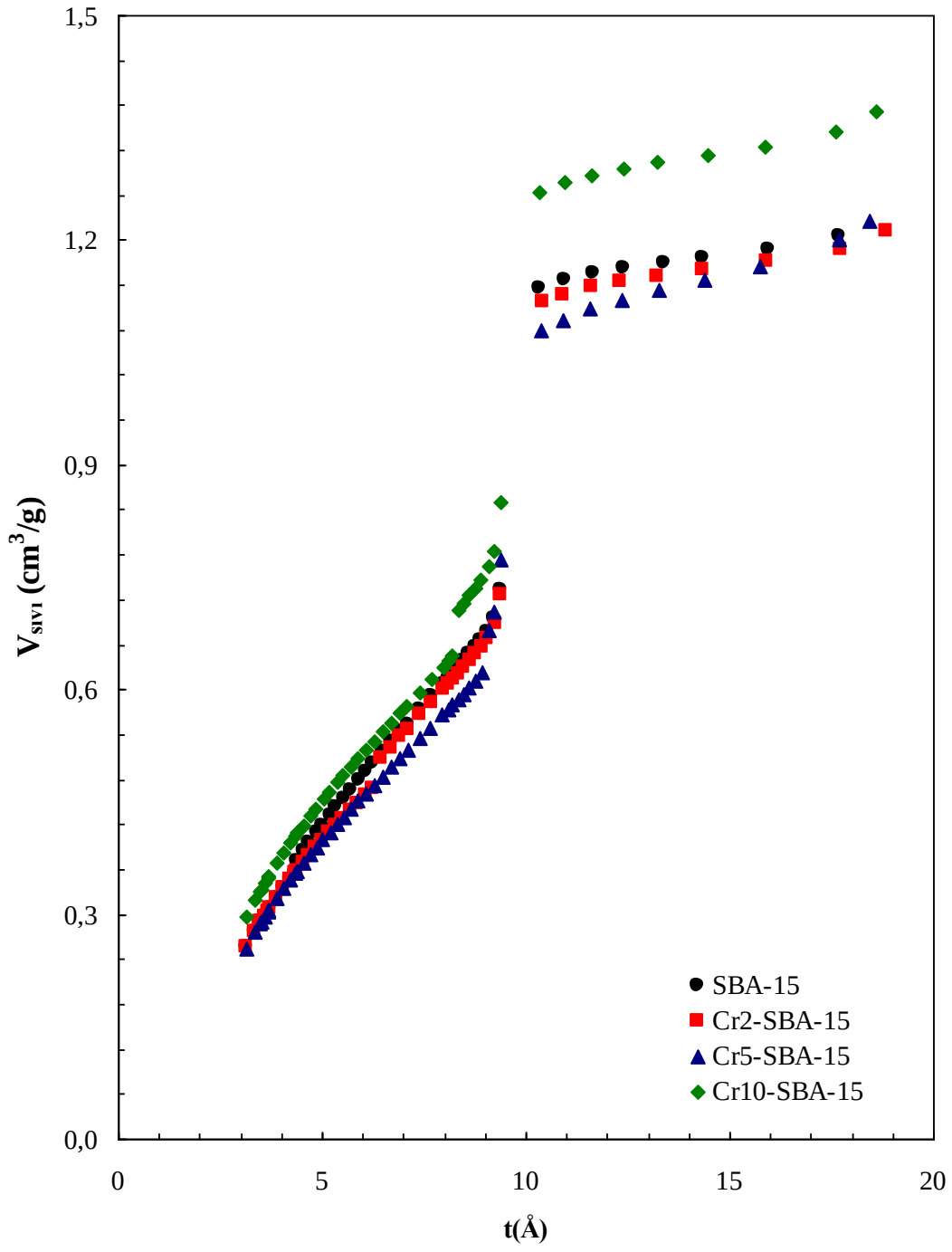
Şekil 4.18. MCM-41 ve $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerine ait V-t grafiği



Şekil 4.19. SBA-15 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği



Şekil 4.20. SBA-15 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği



Şekil 4.21. SBA-15 ve $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerine ait V-t grafiği

MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait t-metot ile belirlenen mikrogöznek hacim değerleri ($V_{\mu,t}$) ve bu değerlerin toplam gözeneklilik hacmine oranı ile elde edilmiş % mikrogözeneklilik hacim değerleri incelendiğinde (Çizelge 4.9) metal-MCM-41 numunelerine ait bu değerlerin (örneğin Al5-, Fe5- ve Cr5-MCM-41 numunelerine ait sırasıyla 0,64, 0,53 ve 0,63 cm³ sıvı ve %44, %46 ve %61) orijinal MCM-41'e (0,80 cm³ sıvı azot/g ve %82) göre düşük olduğu belirlenmiştir. Bu değerler Al yüklü numunelerde n_{Al}/n_{Si} oranının artışına bağlı olarak 0,80 cm³ sıvı azot/g ve %60'dan 0,64 cm³ sıvı azot/g ve %42'ye düştüğü, Fe yüklü numunelerde n_{Fe}/n_{Si} oranının artışına bağlı olarak 0,70 cm³ sıvı azot/g ve %63'den 0,23 cm³ sıvı azot/g ve %37'ye düştüğü, Cr yüklü numunelerde ise n_{Cr}/n_{Si} oranının artışına bağlı olarak 0,75 cm³ sıvı azot/g ve %65'den 0,46 cm³ sıvı azot/g ve %48'e düştüğü belirlenmiştir. Bu değerler gözönüne alınarak, n_{metal}/n_{Si} oranı düşük (0,02) olan numuneler haricindeki metal yüklemeli MCM-41 numunelerinde, metal yüklemesinin yapıdaki mikrogözenekliliği azalttığı sonucuna varılmıştır.

SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait t-metot ile belirlenen mikrogöznek hacim ($V_{\mu,t}$) ve % mikrogözeneklilik hacim değerleri incelendiğinde (Çizelge 4.10) Al2- ve Cr5-SBA-15 (sırasıyla 0,88, 0,92 cm³ sıvı azot/g ve %64, %75) numuneleri dışındaki tüm numunelerin (örneğin Al10-, Fe10-, Cr10-SBA-15 için sırasıyla 1,08, 1,05, 1,16 cm³ sıvı azot/g ve %94, %87, %85) SBA-15 ile (1,05 cm³ sıvı azot/g ve %85) benzer değerlerin elde edildiği belirlenmiştir. Bu veriler doğrultusunda, metal kaynağının SBA-15 yapısında istenilen oranda yerleştirememesinin var olan mikrogözenekliliği etkilemediği sonucuna varılmıştır.

4.5.3.Yüzey alan değerleri

Gözenek hacim değerlerinin hesaplanmasında farklı metotlardan faydalandığı gibi yüzey alan değerlerinin belirlenmesi için de farklı metotlardan faydalanılmıştır. Numunelere ait yüzey alan değerleri de elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak belirlenmiştir. Numunelere ait toplam, tek nokta BET, çok nokta BET, BJH_{ads} , dış yüzey alan ve mikro gözenek yüzey alan değerleri belirlenmiş ve elde edilen değerler MCM-41 ve SBA-15 türü numuneler için sırasıyla Çizelge 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. Yüzey alan değerleri toplam yüzey alan ve mikrogözenek yüzey alan değerleri olmak üzere 2 ana başlık halinde toplanmış ve bölüm içerisinde detaylandırılarak tartışılmıştır.

Toplam yüzey alanı:

Numunelere ait toplam yüzey alan değeri (S_t) t-metot kullanılarak elde edilen V-t grafiklerinde (4.15-4.20) yer alan ilk lineer bölgenin eğiminden elde edilmiştir. Elde edilen değerler göz önüne alındığında (çizelge 4.13 ve 4.14) MCM-41 ve SBA-15 destek yapıları için sırasıyla 1132 ve 857 m²/g değerleri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra BET metodu kullanılarak P/P_o 'ın 0,30 olduğu noktada (adsorpsiyon izotermi) elde edilen tek nokta BET (S_{SBET}) ve P/P_o 'ın $0,05 < P/P_o < 0,30$ olduğu aralıkta (adsorpsiyon izotermi) elde edilen çok nokta BET (S_{BET}) yüzey alan değerleri de sırasıyla MCM-41 için 1413 ve 1119 m²/g ve SBA-15 için 826 ve 855 m²/g olarak elde edilmiştir. Her iki yöntemle de elde edilen veriler gözönüne alındığında değerlerin genellikle toplam yüzey alan değeri ile benzerlik sergilediği belirlenmiştir. Bu değerlerin metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numuneleri için de hemen hemen kendi içlerinde benzer davranış sergilediği belirlenmiştir. Sonuç olarak bu üç yöntemle bulunan yüzey alan değerlerinin yaklaşık birbirine benzerlik sergilediği ve herbir değerin toplam yüzey alan gibi kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Metal-MCM-41 numuneleri kendi aralarında değerlendirildiklerinde $0,02 \text{ } n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ yüklemesine sahip metal-MCM-41 numunelerinin toplam yüzey alan değerlerinin destek yapı ile benzer davranış sergilediği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra Al yüklemeli numunelerde yapıdaki metal yüklemesinin artışına bağlı olarak bu değerde destek yapıya göre yaklaşık %15 gibi bir azalma belirlenirken, Fe ve Cr yüklemeli numunelerde bu azalmanın daha belirgin (yaklaşık %35-55 aralığında) olduğu belirlenmiştir.

Metal-SBA-15 numunelerinde ise yükleme oranına bağlı kalmaksızın toplam yüzey alan değerlerinin destek yapı ile benzerlik sergilediği, Cr yüklemeli numuneler haricindeki numunelerde sentez çözeltisindeki metal oranının artışına bağlı olarak toplam yüzey alan değerlerinde küçük de olsa (yaklaşık %8-10 aralığında) bir azalmanın olduğu belirlenmiştir.

Metal yüklemeli numunelere ait toplam yüzey alan değerlerinin tümüne bakıldığında sentez sırasında yapıya yerleşebilen metal miktarının artışa bağlı olarak (bakınız EDS kimyasal analiz sonuçları) genellikle be değerin azalma sergilediği belirlenmiştir. Bu azalma metal yerleşiminin daha fazla olduğu metal-MCM-41 numunelerinde daha fazla

gözlenirken, yerleşimin oldukça az olduğu metal-SBA-15 numunelerinde oldukça olduğu belirlenmiştir.

Mikrogözenek yüzey alanı:

Numunelerin mikrogözenek yüzey alan değerleri iki farklı yöntemle elde edilmiş ve elde edilen değerler kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Mikrogözenek yüzey alan değerlerinden biri V-t grafinin ikinci lineer bölgenin kesim noktasından elde edilirken ($S_{\mu, t}$), ikincisi Dubinin-Radushkevich (DR) metodu kullanılarak $P/P_0 < 0,01$ olduğu adsorpsiyon bölgesinde ($S_{\mu, DR}$) elde edilmiştir. Çizelge 4.11 ve 4.12 incelendiğinde DR ve t metotlarından elde edilen mikrogözenek yüzey alan değerlerinin MCM-41 ve SBA-15 numuneleri için genellikle birbiri ile benzerlik sergilediği belirlenmiştir.

Metal-MCM-41 numunelerinde yapıdaki metal kaynağı miktarının artışına bağlı olarak destek yapıya göre en belirgin değişimin Fe yüklemeli numunelerde olduğu (yaklaşık %60) en az değişimin ise Al yüklemeli numunelerde olduğu belirlenmiştir. Destek yapıda var olan % mikro gözenek yüzey alan değeri yaklaşık %10 civarında iken Al₂-, Fe₂-, Fe₁₀-MCM-41 numunelerinde bu değerin yaklaşık %20-25 aralığına çıktığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra diğer metal yüklemeli metal-MCM-41 numunelerinin de %mikrogözenek yüzey alan değerlerinin yine destek yapıdan yüksek olduğu fakat %20'nin altındaki değerlerde olduğu belirlenmiştir.

Metal-SBA-15 numunelerinde ise metal yüklemesi miktarına bağlı kalmaksızın mikrogözenek yüzey alan değerinin genellikle destek yapı ile benzerlik sergilediği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra % mikrogözenek hacim değerlerinin genellikle (Al₂- ve Cr₅-SBA-15 hariç) destek yapı ile benzerlik serilediği (yaklaşık %10) olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak MCM-41 numunelerinde yapıdaki metal yerleşimine bağlı olarak yapıdaki mikrogözenekliliğin arttığı, SBA-15 numunelerinde ise belirgin değişimlerin olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerine ait yüzey alan ve gözenek çap değerleri

Numune	Yüzey Alanı Değerleri ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)							Ortalama Gözenek Çap Değerleri (Å)	
	S_t	S_{SBET}	S_{BET}	S_{BJH}	S_{ext}	$S_{\mu, t}$	$S_{\mu, DR}$	d_{BJH}	d_{SF}
MCM-41	1132	1413	1119	143	127	1005	1000	25	5,5
Al2-MCM-41	1226	1156	1151	440	120	1106	1032	27	5,2
Al5-MCM-41	1000	991	1106	616	240	760	903	27	5,8
Al10-MCM-41	960	919	942	487	143	817	815	28	4,8
Fe2-MCM-41	1100	1216	1102	416	218	882	963	27	6,3
Fe5-MCM-41	920	919	859	349	166	754	760	28	5,8
Fe10- MCM-41	480	485	430	190	110	370	361	27	5,9
Cr2- MCM-41	1040	1019	1037	187	109	931	922	28	5,9
Cr5- MCM-41	938	1011	929	153	121	817	838	27	5,6
Cr10- MCM-41	750	723	729	199	130	620	672	27	5,2

S_t = t-metotla belirlenen spesifik (toplam) yüzey alanı, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

S_{SBET} = Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

S_{BET} = Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

S_{BJH} = BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

S_{ext} = t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

$S_{\mu, t}$ = t-metot ile hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı ($S_t - S_{ext}$), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

$S_{\mu, DR}$ = DR-metot ile hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Çizelge 4.12. SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait yüzey alan ve gözenek çap değerleri

Numune	Yüzey Alanı Değerleri (m ² .g ⁻¹)							Ortalama Gözenek Çap Değerleri (Å)	
	S _t	S _{SBET}	S _{BET}	S _{BJH}	S _{ext}	S _{μ, t}	S _{μ, DR}	d _{BJH}	d _{SF}
SBA-15	857	826	855	665	91	766	792	69	5,9
Al2-SBA-15	893	847	868	641	256	637	848	70	5,9
Al5-SBA-15	893	847	872	640	79	814	832	68	5,9
Al10-SBA-15	789	729	756	621	90	699	681	65	6,2
Fe2-SBA-15	807	791	814	625	71	736	776	65	5,6
Fe5-SBA-15	777	775	800	648	96	681	734	69	5,7
Fe10-SBA-15	764	774	796	634	83	681	748	65	5,7
Cr2-SBA-15	792	785	810	642	90	702	767	69	5,7
Cr5-SBA-15	763	786	810	610	156	607	749	65	5,3
Cr10-SBA-15	872	892	918	699	104	768	850	69	5,4

S_t = t-metotla belirlenen spesifik (toplam) yüzey alanı, m².g⁻¹

S_{SBET} = Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı, m².g⁻¹

S_{BET} = Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı, m².g⁻¹

S_{BJH} = BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı, m².g⁻¹

S_{ext} = t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı, m².g⁻¹

S_{μ, t} = t-metot ile hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı (S_t-S_{ext}), m².g⁻¹

S_{μ, DR} = DR-metot ile hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, m².g⁻¹

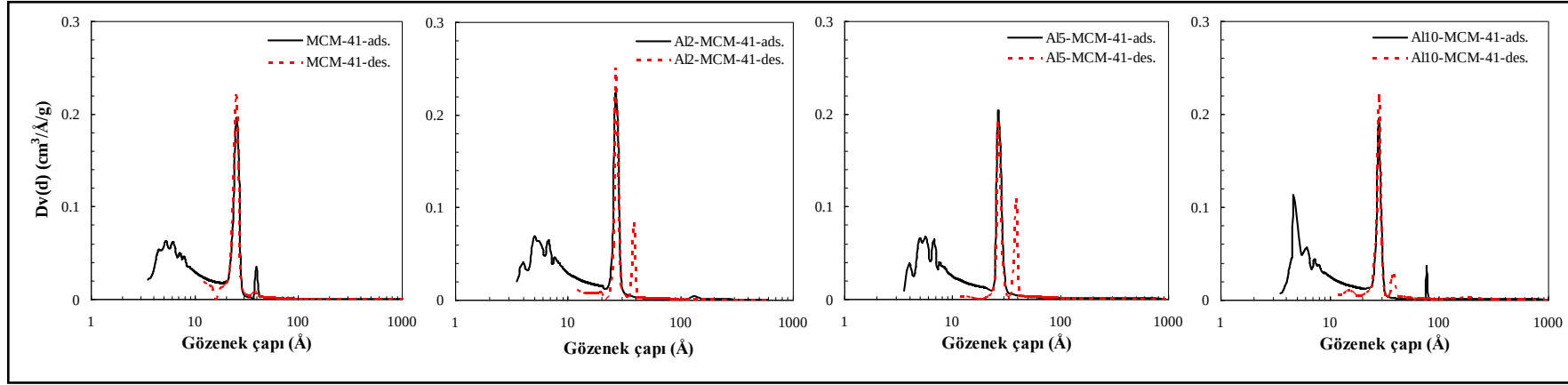
4.5.4. Gözenek boyut dağılımı

Sentezlenen numunelerin mikro ve mezogözenek dağılımlarını belirlemek için sırasıyla SF ve BJH metotlarından faydalanılmıştır. Numunelere ait her iki yöntemle elde edilen gözenek boyut dağılım değerleri birbiri ile uyumluluk göstermiş ve veriler bir grafikte birleştirilerek numunelere ait hem mikro, hem de mezogözenek boyut dağılımları birarada verilmiştir.

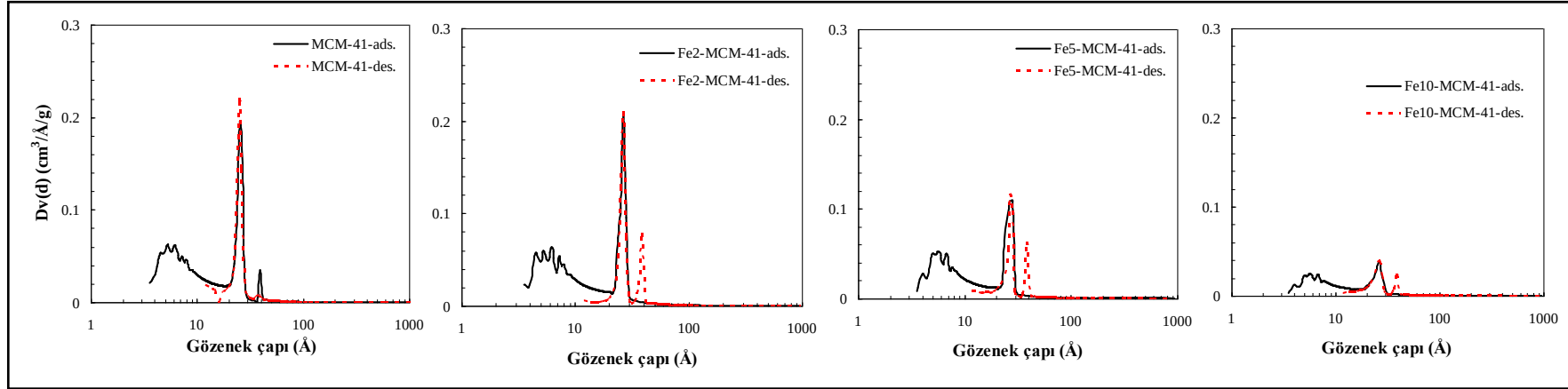
MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerinin mikrogözenek bölgelerinde (Şekil 4.22-4.24) birbirine yakın birkaç noktayı içerisine alan bir dağılım sergileyen, mezogözenek bölgesinde ise daha dar ve teknoktada belirginleşen keskin bir pikin olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu grafiklere göre destek yapı ve metal yüklemeli numunelerin yapısında farklı çap değerlerine sahip mikrogözeneklerin olduğu, bunun yanı sıra yapıdaki mezogözeneklerin ise benzer çap değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen gözenek boyut dağılım grafiklerinden, MCM-41 numunesine ait ortalama mikrogözenek çapı (Şekil 4.22) 5,5 Å, mezogözenek çapı ise 25 Å olarak belirlenmiştir. Metal-MCM-41 numunelerine ait ortalama mikrogözenek çap değerleri metal türü ve yükleme oranına göre az da olsa değişim gösterirken, ortalama mezogözenek çapları sentez çözeltisindeki $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranına bağlı kalmaksızın birbirine benzer (Şekil 4.22-4.24) ve yaklaşık 27-28 Å olarak belirlenmiştir. Al yüklemeliler dışındaki numunelerde, sentez çözeltisindeki $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak mikro ve mezogözenek bölgesinde elde edilen pik şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Sentez çözeltisinde 0,02 ve 0,05 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ mol oranlarında Al içeren numunelerde ortalama mikrogözenek çapının destek yapı ile benzer olduğu belirlenirken, 0,10 mol oranında Al içeren numune bu değer 4,8 Å'a (Şekil 4.22) düştüğü pik şiddetinin destek yapıya göre arttığı belirlenmiştir. Sentez çözeltisinde 0,02 $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranına sahip Fe ve Cr yüklemeli numuneler ve 0,05 $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ mol oranına sahip Cr yüklemeli numune mezogözenek bölgesinde destek yapı ile hemen hemen aynı pik şiddeti ve davranışına sahipken, sentez çözeltisindeki miktarın artışına bağlı olarak pik şiddetinin azaldığı (Şekil 4.23-4.24) (özellikle Fe yüklemeli numunelerden belirgin) belirlenmiştir. Bunun yanı sıra $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,05 ve 0,10 olan Fe ve Cr yüklemeli numunelerde mikrogözenek dağılımını veren pik şiddetinin de destek yapıya göre azaldığı belirlenmiştir. Fe yüklemeli numunelerde yapıdaki $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak bu değer çok değişmediği ve destek yapıdan azda olsa yüksek olduğu (yaklaşık

6,0 Å) olduğu belirlenmiştir. Cr yüklemeli numunelerde ise yapıdaki n_{Cr}/n_{Si} mol oranının artışına bağlı olarak azaldığı (yaklaşık 6,0 Å'dan 5,2 Å'a) ve 0,10 Cr yüklemeli numunelerde destek yapının mikrogözenek değerine yaklaştığı belirlenmiştir.

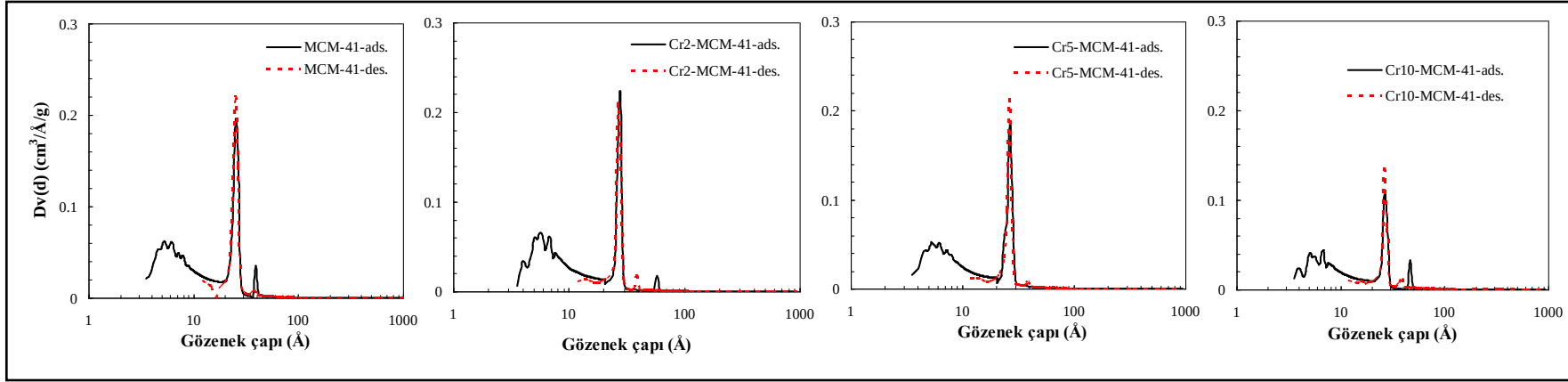
SBA-15 destek yapısının mikro ve mezogözenek dağılımına bakıldığında (Şekil 4.25-4.27), her iki bölge için de MCM-41 ile benzer dağılım davranışı gözlenirken, mikrogözeneklilik bölgesinde MCM-41'den (5,5 Å) kısmen daha yüksek bir ortalama mikrogözenek çap değerine (yaklaşık 5,9 Å), mezogözenek bölgesinde ise MCM-41'e göre 2,5 kattan daha yüksek bir çap değerine (yaklaşık 69 Å) sahip olduğu belirlenmiştir. Gerek destek gerekse sentez çözeltisine metal kaynağı ilave edilerek elde edilen numunelerin mikro ve mezogözeneklilik değerlerinin sırasıyla 5,2-6,3 Å aralığında ve 65-70 Å aralığında değiştiği belirlenmiştir. Al yüklemeli numunelerde yüksek yüklemenin ($n_{Al}/n_{Si}=0,10$) dışındaki numune haricinde mikrogözenek bölgesine ait pik şiddetinin benzer olduğu, Fe ve Cr yüklemeli numunelerde ise metal kaynağı miktarının artışına bağlı olarak genellikle destek yapıya göre biraz düştüğü belirlenmiştir. Mezogözenek bölgesinde ise Al10-, Fe10- ve Cr10-SBA-15 numunelerinin pik şiddetleri destek yapıdan daha yüksek elde edilirken, diğer numunelerin destek yapı ile benzer veya çok az düşük olduğu belirlenmiştir.



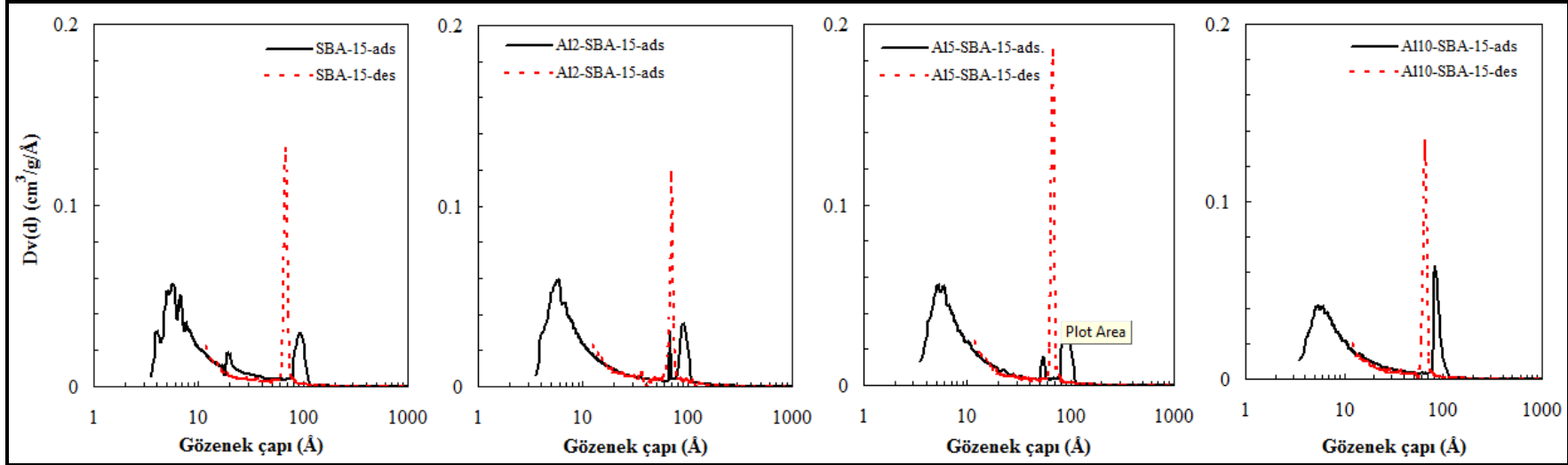
Şekil 4.22. MCM-41 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları



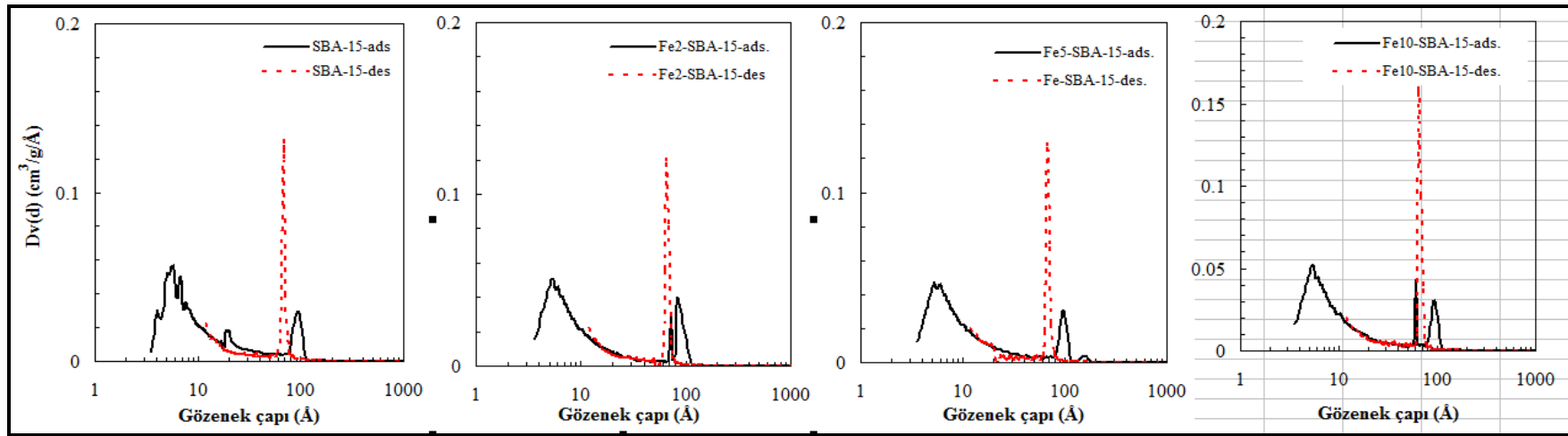
Şekil 4.23. MCM-41 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları



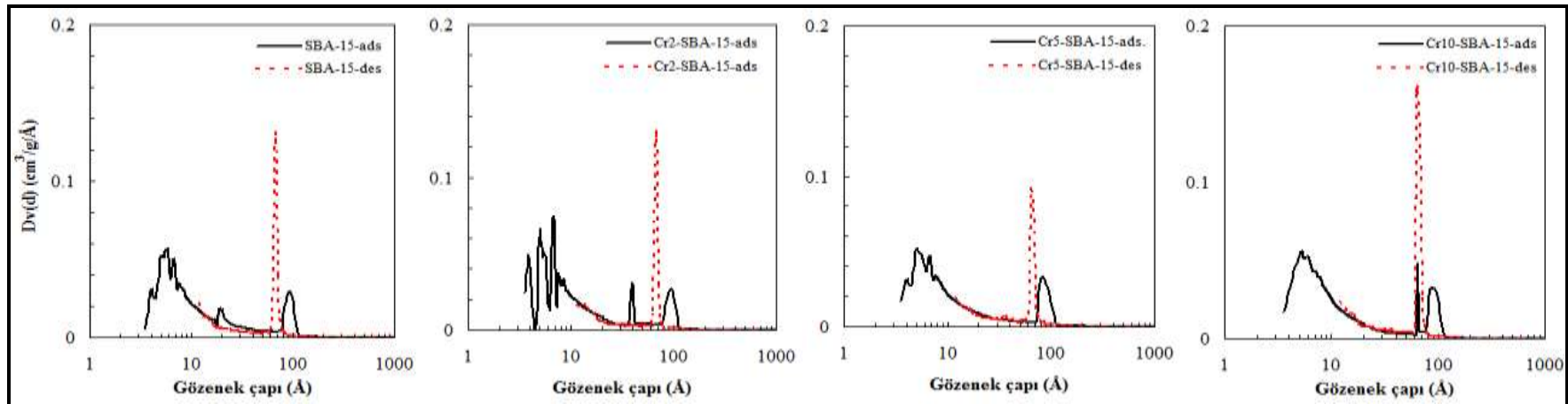
Şekil 4.24. MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları



Şekil 4.25. SBA-15 ve n_{Al}/n_{Si} mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları



Şekil 4.26. SBA-15 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları



Şekil 4.27. SBA-15 ve $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02, 0,05, 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerine ait mikro ve mezogözenek dağılımları

4.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları

Sentezlenen destek yapıların ve sentez çözeltilerine metal kaynağı ilave edilerek elde edilen metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 katalizörlerinin yapılarındaki fonksiyonel grupların ve yüzey asit özelliklerinin belirlenmesi için Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) tekniğinden faydalanılmıştır. Numunenin orijinal yapısına ait spektrumlar numuneye herhangi bir ön işlem yapılmadan alınırken ve yüzey asit tayini için numunelere ait spektrumlar piridin ve lutidin prob moleküllerinin adsorbsiyonu ve değişik sıcaklıklarda desorbsiyonu sonrası alınmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

4.6.1. Orjinal MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait FTIR spektrumları

Ölçüm öncesinde herhangi bir önışleme tabi tutulmayan Al- Fe-, Cr-MCM-41ve Al-, Fe-ve Cr-SBA-15 katalizörlerine ait FTIR spektrumları destek yapı spetrumları ile birlikte sırayla Şekil 4.28- 4.33’de verilmiştir. Numunelere ait elde edilen spektrumlar, literatürde yapılan çalışmalar doğrultusunda hazırlanan ve Çizelge 4.13’ de verilen değerler kullanılarak değerlendirilmiştir. Tüm örneklerde silisyum duvarına ait IR bandları gözlenmiş ve literatür ile uyumlu bir şekilde SiO_4 ’ün doğal yapısından kaynaklanan asimetrik Si-O-Si gerilimine ait $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ ’de elde edilen IR bandının metal yüklemesine bağlı kalmaksızın tüm numunelerde benzer davranış sergilediği belirlenmiştir. MCM-41 numunesinde (Şekil 4.28) Si-O ve Si-O-Si’den kaynaklanan $1382, 1230, 1070, 970 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında asitmetik bandları ve $800, 576$ ve 453 cm^{-1} dalga sayılarında simetrik gerilim bandları belirlenmiştir. Bunun yanı sıra terminal silanol gruplarını temsil eden eden IR bandı yaklaşık 3723 cm^{-1} dalga sayısında, hidrojen bağlı silanol gruplarını, yüzey silanol gruplarını, zayıf hidrojen bağlarını ve hidrojen bağlı su moleküllerini (hidronyum iyonlarını) temsil eden geniş IR bandının da $3700\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı bölgesinde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.13. Literatürde yapılan çalışmalara ait farklı dalga sayılarında gözlenen IR pikleri

Dalga Sayısı (cm^{-1})	İlgili Dalga Sayısında Gözlenen IR Bandını Temsil Eden Gruplar	Kaynak
~1444 ~1596	Hidrojen bağlı piridine ait IR bandı (Piridin adsorplanan Lewis sitelerine ait IR bandı)	(Chakraborty ve Viswanathan, 1999; Kilos, Aounie, Nowak, Ziolek ve Volta, 2004; Tomul ve Balci, 2009; Anunziata ve diğerleri, 2010; Bhang ve diğerleri, 2011)
~1575	Zayıf Lewis sitelerine bağlanan piridine ait IR bandı	(Chakraborty ve Viswanathan, 1999; Kilos ve diğerleri, 2004; Cruz, Silva, Arnold ve Schuchardt, 2001)
~1455 ~1624	Güçlü Lewis sitelerine bağlanan piridine ait IR bandı	(Chakraborty ve Viswanathan, 1999; Hunger ve diğerleri, 1999; Anunziata ve diğerleri, 2010; Bi ve diğerleri, 2010)
~1491	Lewis ve Bronsted asit sitelerine bağlanan piridine ait IR bandı	(Chakraborty ve Viswanathan, 1999; Tomul ve Balci, 2009; Anunziata ve diğerleri, 2010; Bhange ,Bhange , Pradhan, Ramaswamy 2011)
~1546 ~1639	Bronsted asit sitelerine bağlanan piridinyum ionlarına ait IR bandı	(Chakraborty ve Viswanathan, 1999; Kilos ve diğerleri, 2004; Tomul ve Balci, 2009; Anunziata ve diğerleri, 2010; Bi ve diğerleri, 2010; Bhange ve diğerleri, 2011)

Çizelge 4.13. (Devam) Literatürde yapılan çalışmalara ait farklı dalga sayılarında gözlenen IR pikleri

~1630-1650	Bronsted asit sitelerine bağlanan lutidinyum ionlarına ait IR bandı	(Kilos ve diğerleri, 2004)
~3740 ~3745	Terminal (izole) silanol gruplarına ait IR bandı	(Santacesaria, Sorrentino, Tesser , Di Serio ve Ruggiero, 2003; Anunziata ve diğerleri, 2007; Hunger ve diğerleri, 1999; Chakraborty ve Viswanathan, 1999; Anunziata ve diğerleri, 2010; Gianotti ve diğerleri, 2002)
~3692 ~3555	Hidrojen bağlı hidroksil gruplarına ait IR bandı	(Chakraborty ve Viswanathan, 1999; Gianotti ve diğerleri, 2002)
~3500	Yüzey silanol grupları ve su moleküllerine ait IR bandı	(Selveraj ve diğerleri, 2005)
~3750-2500 ~1660	Hidrojen bağlı su moleküllerine ait IR bandları	(Gianotti ve diğerleri, 2002)
~3715-3530 ~3400	Hidrojen bağlı silanol gruplarına ait IR bandları	(Anunziata ve diğerleri, 2010; Hunger ve diğerleri, 1999)
~3670	Al dışına bağlı -OH gruplarına ait IR bandı	(Chakraborty ve Viswanathan, 1999)
~3789 ~3720	Al-OH gruplarına ait IR bandı	(Gianotti ve diğerleri, 2002)
~3630	Si ₃ -O-Al-OH Bronsted sitelerine ait IR bandı	(Anunziata ve diğerleri, 2007)
~3600-3680	Si(OH)Al içindeki -OH'a ait IR bandı	(Chakraborty ve Viswanathan, 1999)
~2921-2925 ~2840-2851	Yüzey aktif maddeden kaynaklanan n-C-H ve d-C-H titreşimlerine ait IR bandları	(Selveraj ve diğerleri, 2005; Samanta ve diğerleri, 2005)
~1635	Yüzey hidroksil grupları	(Tomul ve Balcı, 2009)

Çizelge 4.13. (Devam) Literatürde yapılan çalışmalara ait farklı dalga sayılarında gözlenen IR pikleri

~1080 ~1085 ~1090 ~1360-1400	Asimetrik Si-O-Si titreşimine ait IR bandı (Si-O veya Al-O asimetrik gerilimine ait IR bandı) (SiO ₄ 'ün doğal yapısına ait titreşimden kaynaklanan Si-O asimetrik gerilimine ait IR bandı)	(Selveraj ve diğerleri, 2005; Samanta ve diğerleri, 2005; Anunziata ve diğerleri, 2007; Zhang Y. Ve diğerleri, 2008; Popova ve diğerleri, 2009; Anunziata ve diğerleri, 2010)
~1080 ~790 ~550 ~450	Si-O-Si titreşimine ait IR bandları (Silikata ait IR bandları)	(Cruz ve diğerleri, 2001)
~860-900 ~960-965 ~968 ~1080	Metal (M) bağlı silanol gruplarına (Si-O-M) ait IR bandı	(Selveraj ve diğerleri, 2005; Samanta ve diğerleri, 2005; Popova ve diğerleri, 2009)
~800 ~802	Si-O veya Al-O simetrik gerilimine ait IR bandı (Tetrahedron Si-O simetrik titreşimine ait IR bandı)	(Anunziata ve diğerleri, 2010; Anunziata ve diğerleri, 2007; Zhang Y. Ve diğerleri, 2008)
~969 ~955	Yüzey silanol gruplarına bağlı asimetrik Si-O gerilimine ait IR bandı (Yüzeyde bulunan Si-OH titreşimine ait IR bandı)	(Cruz ve diğerleri, 2001; Zhang Y. ve diğerleri, 2008; Anunziata ve diğerleri, 2010)
~700	Simetrik Si-O-Cr gerilimine ait IR bandı	(Cruz ve diğerleri, 2001)
~535	Si-O titreşimine ait IR bandı	(Tomul ve Balcı, 2009)
~580	Al-O titreşimine ait IR bandı	(Tomul ve Balcı, 2009)

Metal yüklemeli MCM-41 örneklerine ait spektrumlarında, silanol grupları, hidronyum iyonu ve metalin silisyuma bağlandığı bölgeler dışında ciddi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra Si-O-Si gerilimine ait 1070 cm⁻¹'de ki pikin hemen yanında yaklaşık 1230 cm⁻¹'de dirsek şeklinde olan ve Si-O asimetrik gerilimini temsil eden IR bandının band şiddetinin azalarak kapandığı, bu davranışın yüksek $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranına sahip metal-MCM-41 numunelerinde daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Band şiddetindeki

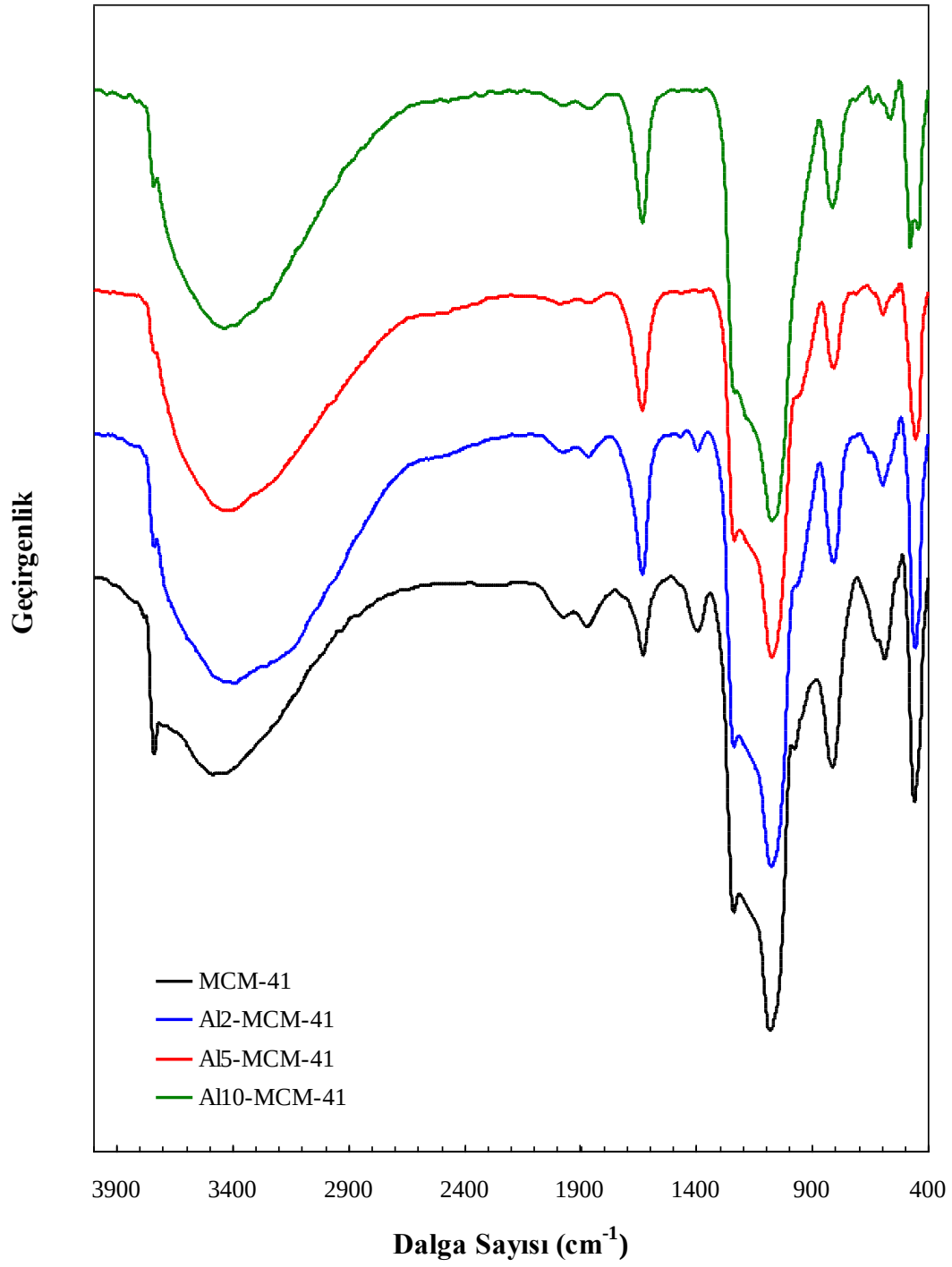
bu azalmanın Si-O-M (M:metal) bağlarının oluşması ile ortaya çıkabileceği sonucuna varılmıştır.

Metal yüklemesi, hidrojen bağlı silanol gruplarını, yüzey silanol gruplarını, zayıf hidrojen bağlarını ve hidrojen bağlı su moleküllerini (hidronyum iyonlarını) temsil eden 3700-2700 cm^{-1} dalga sayısı bölgesinde var olan geniş pik şiddetinde belirgin bir artışa yol açmıştır. Bu değişimin, yapıya metalin yerleşmesi paralelinde MCM-41 yapısında var olandan daha fazla hidrojen bağlı silanol gruplarını, yüzey silanol gruplarını, zayıf hidrojen bağlarını ve hidrojen bağlı su moleküllerini (hidronyum iyonlarını) getirmesinden kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır.

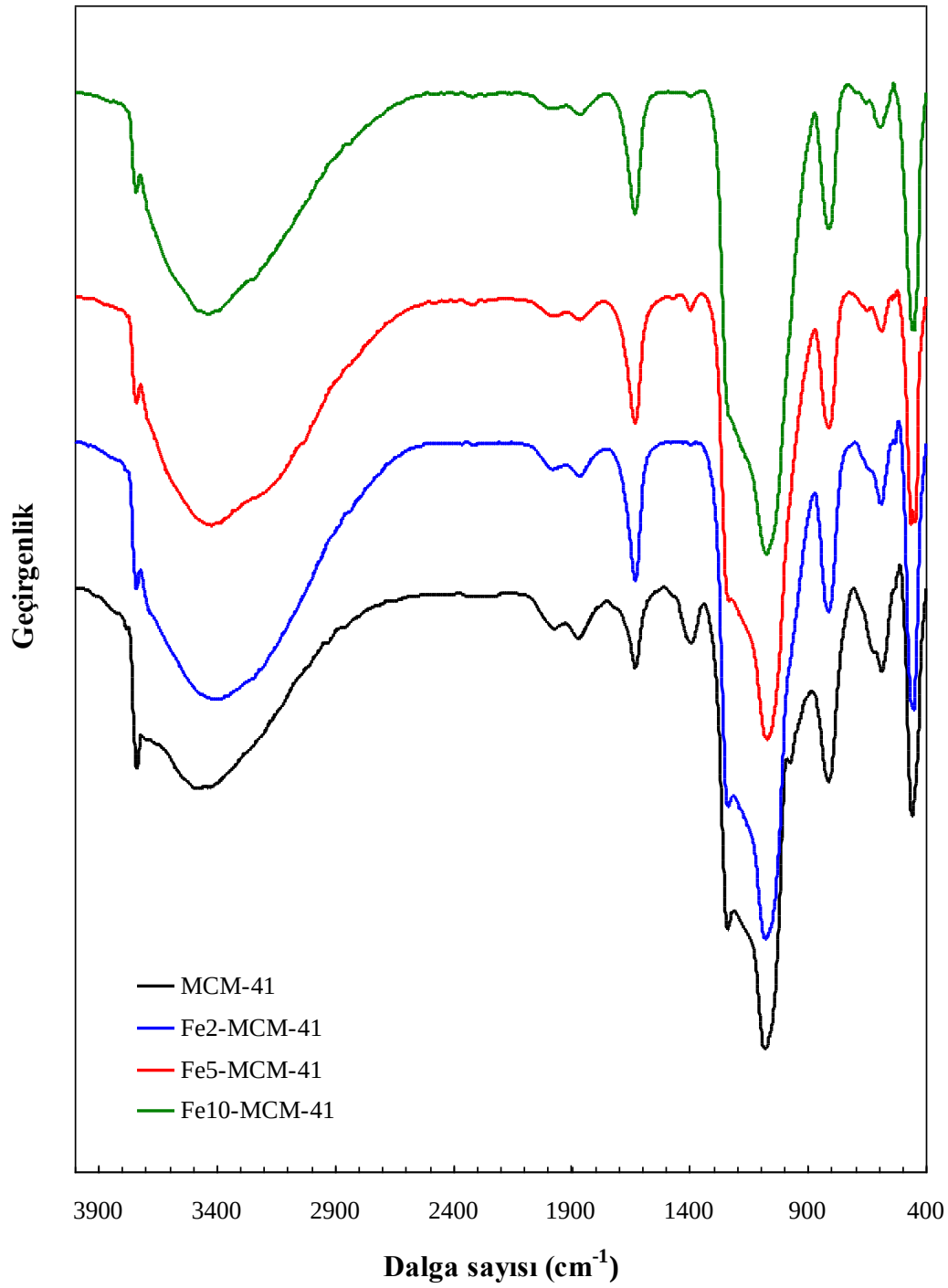
MCM-41 destek yapının 3700-2700 cm^{-1} dalga sayısında metal yüklemesi ile gözlenen değişim 3723 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen terminal silanol grubuna ait pikin kapanmasına yol açmıştır. 3723 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen bu pik metal kaynağı türü ve $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranına bağlı olarak genellikle azalma şeklinde değişim sergilemiştir. Al yüklemesinin, bu banda ait pik şiddetini, diğer metal yüklemelerine (Fe ve Cr) göre daha belirgin oranda azalttığı ve özellikle Al5-MCM-41 örneğinde kaybolduğu gözlenmiştir. Bu değişimin krom yüklemeli numunelerde nispeten daha az olduğu fakat yüksek Cr yüklemeli numunede (Cr10-MCM-41) Al yüklemeli numune ile benzer davranış sergilediği, demir yüklemeli numunelerde ise ciddi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.

Hidronyum iyonlarını temsil eden 1622 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen IR band şiddetinin metal yüklü MCM-41 numunelerde destek yapıya göre daha beligin olduğu, bu artışın yapıya ilave edilen $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranına bağlı kalmaksızın Al ve Fe yüklü MCM-41 numunelerinde Cr yüklü MCM-41 numunelerine oranla daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu band şiddetindeki artışın, yapıya ilave edilen metal kaynağı türü ve miktarına bağlı olarak beraberinde yapıya ilave su veya hidronyum iyonları getirmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

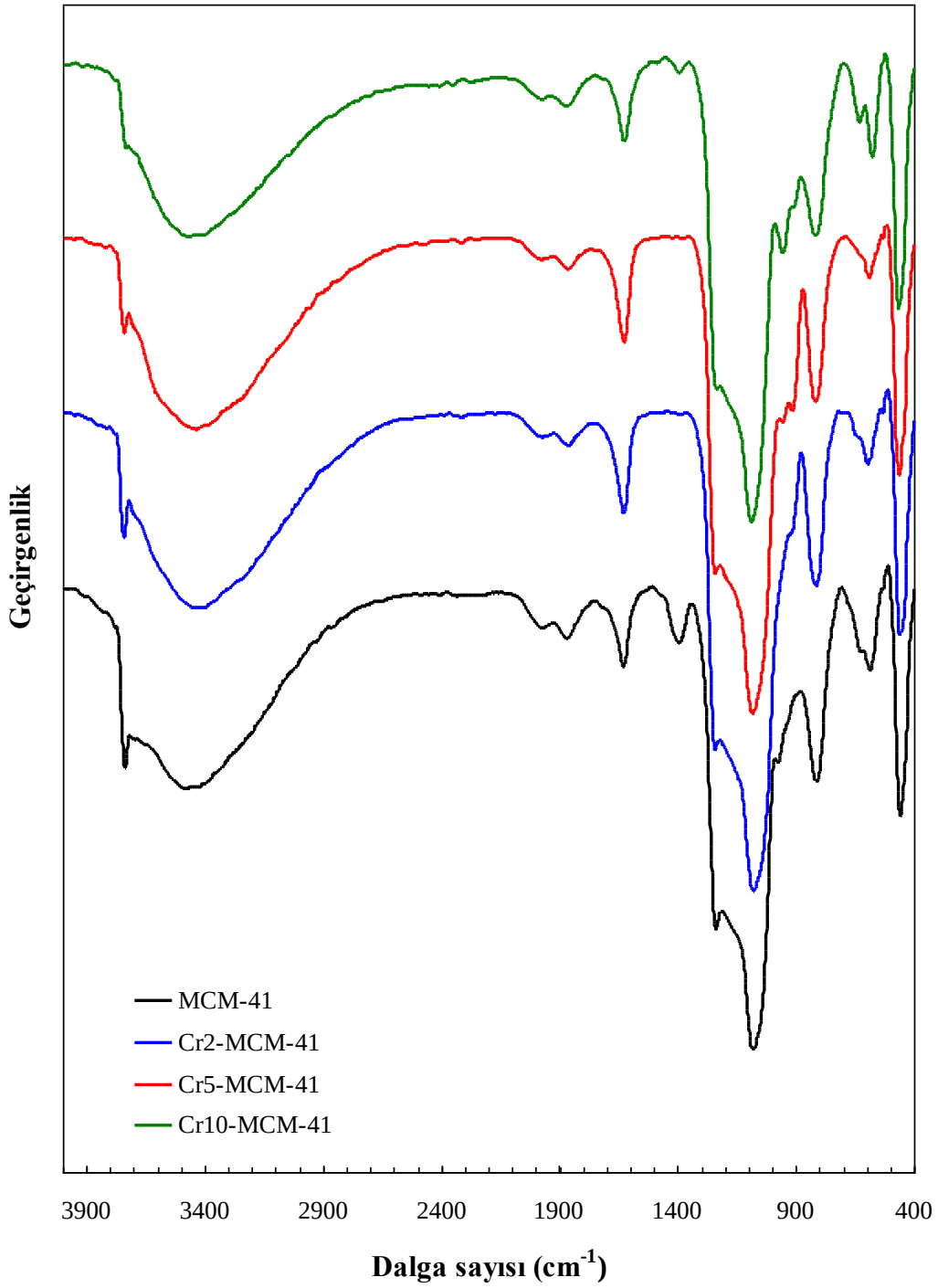
Si-O-Si asimetrik gerilim bandlarından biri olan 1382 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen IR pik şiddetinin, Al yüklemeli numunelerde yapıdaki $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak azaldığı, yüksek yükleme oranına sahip numunelerde (Al2- ve Al5-MCM-41) tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Fe ve Cr yüklü numunelerde (Fe5-MCM-41 ve Cr10-MCM-41 numuneleri hariç) Al yüklü numunelere benzer şekilde bu pikin kaybolduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.28. MCM-41 ve n_{Al}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerine ait 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.29. MCM-41 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerine ait 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.30. MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerine ait 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları

Yüzey silanol gruplarına bağlı asimetrik Si-O gerilimini temsil eden ve orjinal MCM-41 numunesinde yaklaşık 970 cm⁻¹ dalga sayında bir dirsek şeklinde gözlenen IR pikinin, yapıya ilave edilen metal kaynakları ile değişimler gösterdiği belirlenmiştir. Bu değişiminde yapıya giren metal kaynağının yüzey silanol gruplarına bağlanarak Si-O-M

yapısını oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Bu IR bandı, Al yüklemesinde n_{Al}/n_{Si} mol oranının artışına bağlı olarak destek yapıya göre azalarak kaybolurken, Fe yüklemesi ile n_{Fe}/n_{Si} mol oranının artışına bağlı kalmaksızın tamamında kaybolduğu, Cr yüklemesinde ise destek yapıda dirsek şeklindeki var olan tek pikin yapıdaki n_{Cr}/n_{Si} mol oranının artışına bağlı olarak çatallaşarak iki adet pike dönüştüğü ve pik şiddetinin destek yapıya göre arttığı gözlenmiştir. Si-O simetrik gerilim bandına ait olan 800 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen IR band şiddetinin yapıdaki metal yükleme türü ve miktarına ve yanında var olan Si-O-M bağlarına ait bandlardaki (970 cm^{-1} ve 578 cm^{-1}) değişime bağlı olarak az da olsa bir değişim sergilemiştir. Ayrıca destek yapıda 578 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen ve Si-O gerilimini temsil eden bir diğer IR bandının, metal yüklü metal-MCM-41 numunelerinin tamamında 970 cm^{-1} dalga sayısındaki band ile benzer davranış sergilediği, sentez çözeltisindeki n_{metal}/n_{Si} mol oranının artışına bağlı olarak da şiddetinin azaldığı, yüksek Al ve Cr yüklemeli numunelerde ise bu bandın çatallaşarak iki band haline geldiği gözlenmiştir. Bu değişimlerin sentez çözeltisindeki metal kaynağının yapıya girmesi sonucu Si-O-M bağlarını oluşturması ile ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Son olarak yaklaşık 453 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen Si-O-Si titreşimine ait bir diğer silikat pikinin ise tüm numunelerde destek yapı ile benzerlik sergilediği gözlenmiştir.

SBA-15 ve metal-SBA-15 örneklerinin tamamında, SBA-15 destek yapısına ait olan temel Si-O ve Si-O-Si bandlarının her biri gözlenmiştir (Şekil 4.31-4.33). SiO_4 duvar yapısından kaynaklanan asimetrik Si-O ve Si-O-Si asimetrik gerilimlere ait olan ve sırasıyla yaklaşık 1200 ve 1070 cm^{-1} 'de elde edilen IR band şiddetinin MCM-41'e göre daha artmış ve yayvanlaşmıştır. Bu davranışın SBA-15 destek yapısının duvar kalınlığının MCM-41'e göre daha fazla olması ve buna bağlı olarak da yapıdaki Si-O ve Si-O-Si konsantrasyonunun yüksek olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. SBA-15 destek yapıda gözlenen bu değişim metal yüklemesine bağlı kalmaksızın tüm SBA-15 örneklerinde belirgin bir değişim sergilememiştir. SBA-15'e ait asimetrik Si-O-Si ve Si-O bağlarını temsil eden IR bandları 1200 , 1070 , 960 cm^{-1} ve asimetrik Si-O-Si ve Si-O bağlarını temsil eden IR bandları 800 , 560 ve 457 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. Bunun yanı sıra spektrumda 3745 cm^{-1} dalga sayısında terminal silanol gruplarına ait IR bandı ve 3700 - 2500 cm^{-1} dalga sayıları aralığında hidrojen bağlı silanol gruplarını, yüzey silanol gruplarını, zayıf hidrojen bağlarını ve hidrojen bağlı su moleküllerini (hidronyum iyonlarını) temsil eden geniş IR bandının olduğu gözlenmiştir.

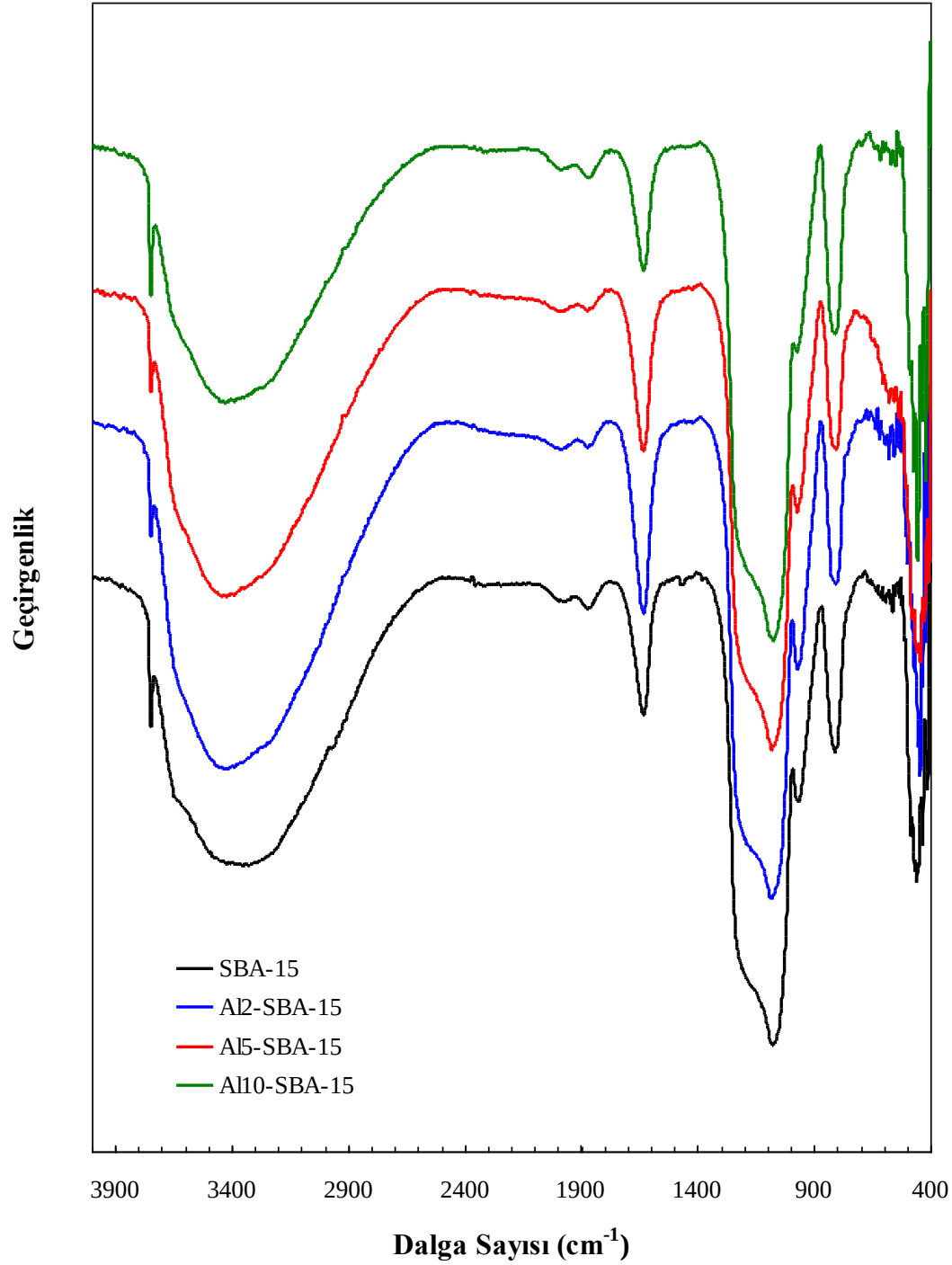
Terminal silanol gruplarına ait IR band (3745 cm^{-1}) şiddetinin $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02 ve 0,05 olan Al-SBA-15 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,02 olan Fe-SBA-15 numunelerinde destek yapıya göre bir azalma gösterdiği, bu numuneler haricindeki tüm metal yüklemeli SBA-15 numunelerinde ise destek yapı ile benzer davranışın sergilendiği gözlenmiştir. Bu davranışın yapıya ilave edilen metal kaynağının terminal silanol gruplarına bağlanması ve $3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen band şiddetini artırması, bu bandın aşağı doğru çekilmesi ile bu pikin kapanması sonucunda meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra malzeme yapısında var olan hidrojen bağlı silanol ve su gruplarını, yüzey silanol grupları ve zayıf hidrojen bağlarını temsil eden yaklaşık $3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen IR band şiddetinin yapıya ilave edilen Al ve Fe kaynakları ile destek yapıya göre genellikle arttığı, Cr yüklemesinde ise destek yapı ile genellikle benzer davranış sergilediği belirlenmiştir. Buna göre Al ve Fe kaynağının yapıya beraberinde hidronyum ve hidrojen iyonlarını daha fazla getirmesi Cr'nin ise benzer davranışı sergilemediği sonucuna varılmıştır.

Hidronyum iyonuna ait 1625 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen IR bandının Al yüklemeli numunelerde destek yapıya göre şiddetinin genellikle daha yüksek olduğu, Fe ve Cr yüklemesinde ise destek yapıdan biraz fazla veya benzerlik gösterdiği gözlenmiştir. Bu artışın Al yüklemesi ile yapıya daha fazla hidronyum iyonunun girmesine bağlı olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

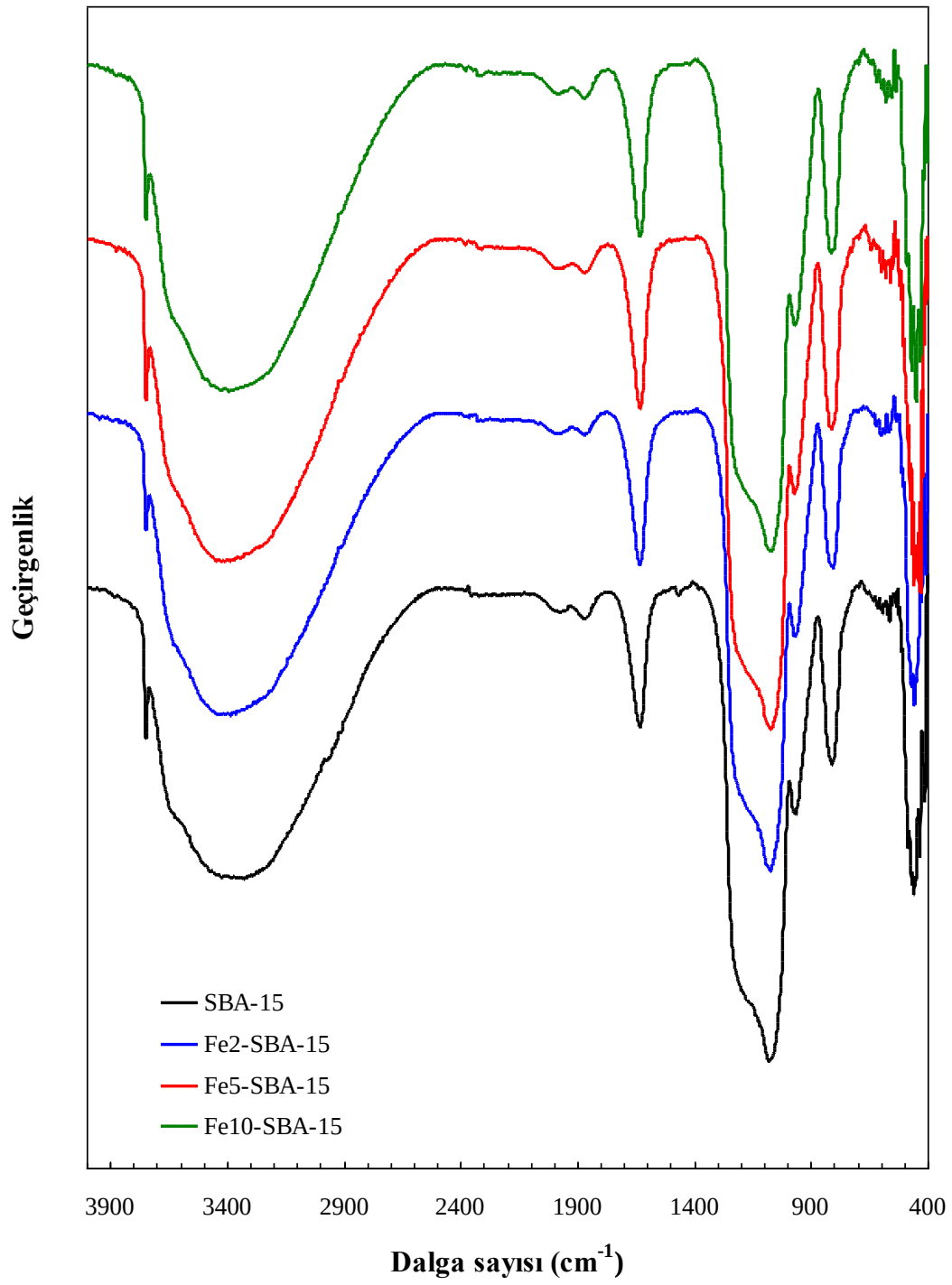
Yüzey silanol gruplarına bağlı asimetric Si-O gerilimini temsil eden ve destek yapıda yaklaşık 970 cm^{-1} dalga sayısında bir dirsek şeklinde gözlenen IR pikinin, yapıya ilave edilen metal kaynakları ile değişimler gösterdiği belirlenmiştir. Al ve Cr yüklemesi ile $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına da bağlı olarak bu pikin azalarak kaybolduğu, Fe yüklemesi ile de $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı kalmaksızın destek yapı ile benzerlik gösterdiği gözlenmiştir. Bu bölgede elde edilen IR piklerindeki değişimin yapıya ilave edilen metal kaynağının yüzey silanol gruplarına bağlanması ve hemen yanında var olan 1070 cm^{-1} dalga sayısındaki bandın metal yüklemesine bağlı olarak şiddetinin artmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Si-O simetric gerilim bandına ait olan 800 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen IR pik şiddetinin Al2- ve Fe2-SBA-15 numunelerinde orjinal SBA-15'e göre daha düşük olduğu bunun yanı sıra diğer metal yüklemeli numunelerde orjinal yapı ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

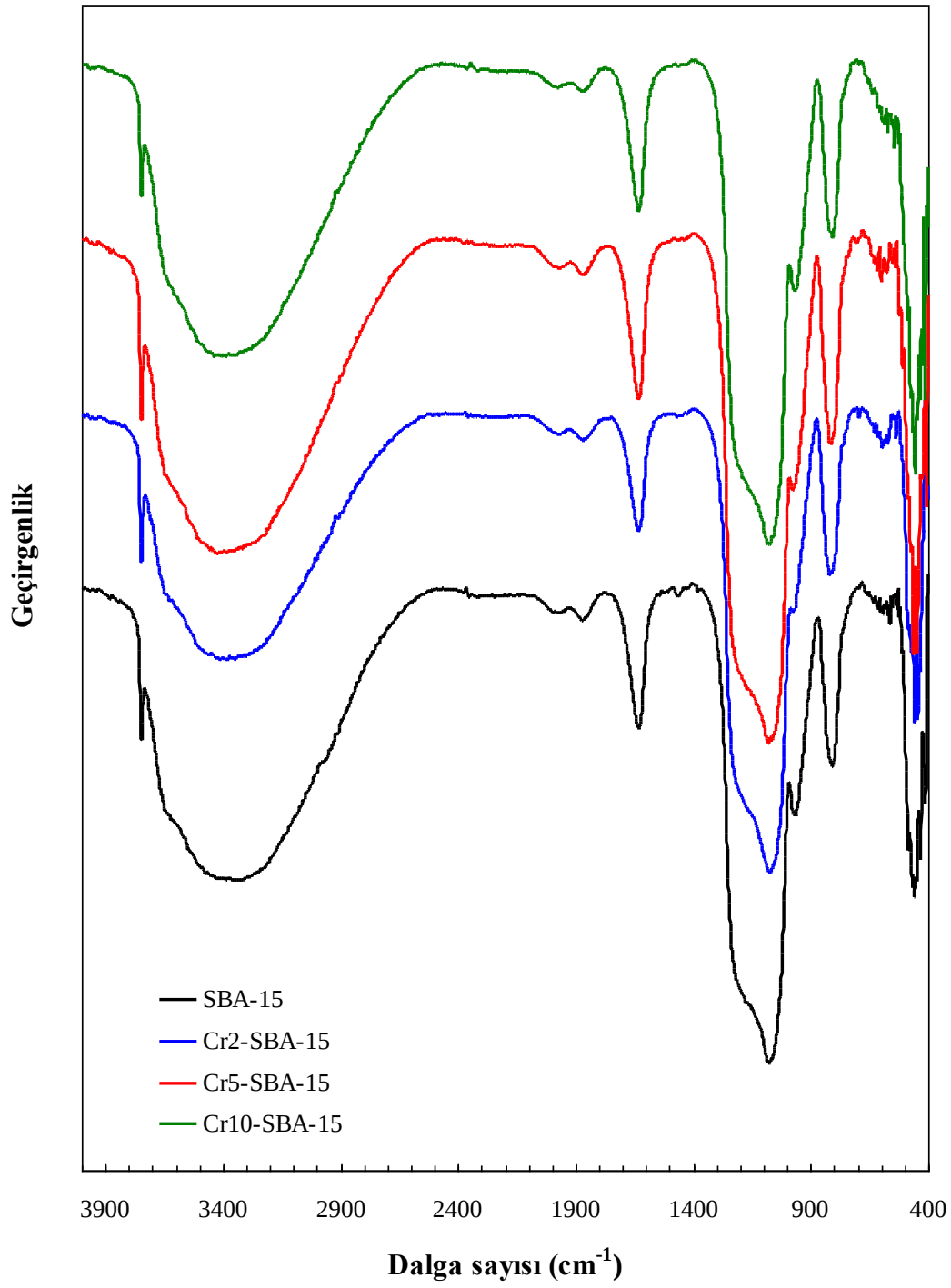
Si-O ve Si-O-Si gerilimini temsil eden ve yaklaşık 560 ve 457 cm^{-1} dalga sayılarında elde edilen IR bandlarının çok belirgin bir pik şekline sahip olmadığı daha çok gürültü halinde olduğu ve tüm SBA-15 numunelerinde benzer davranış sergilediği belirlenmiştir.



Şekil 4.31. SBA-15 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerine ait 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.32. SBA-15 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerine ait 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları

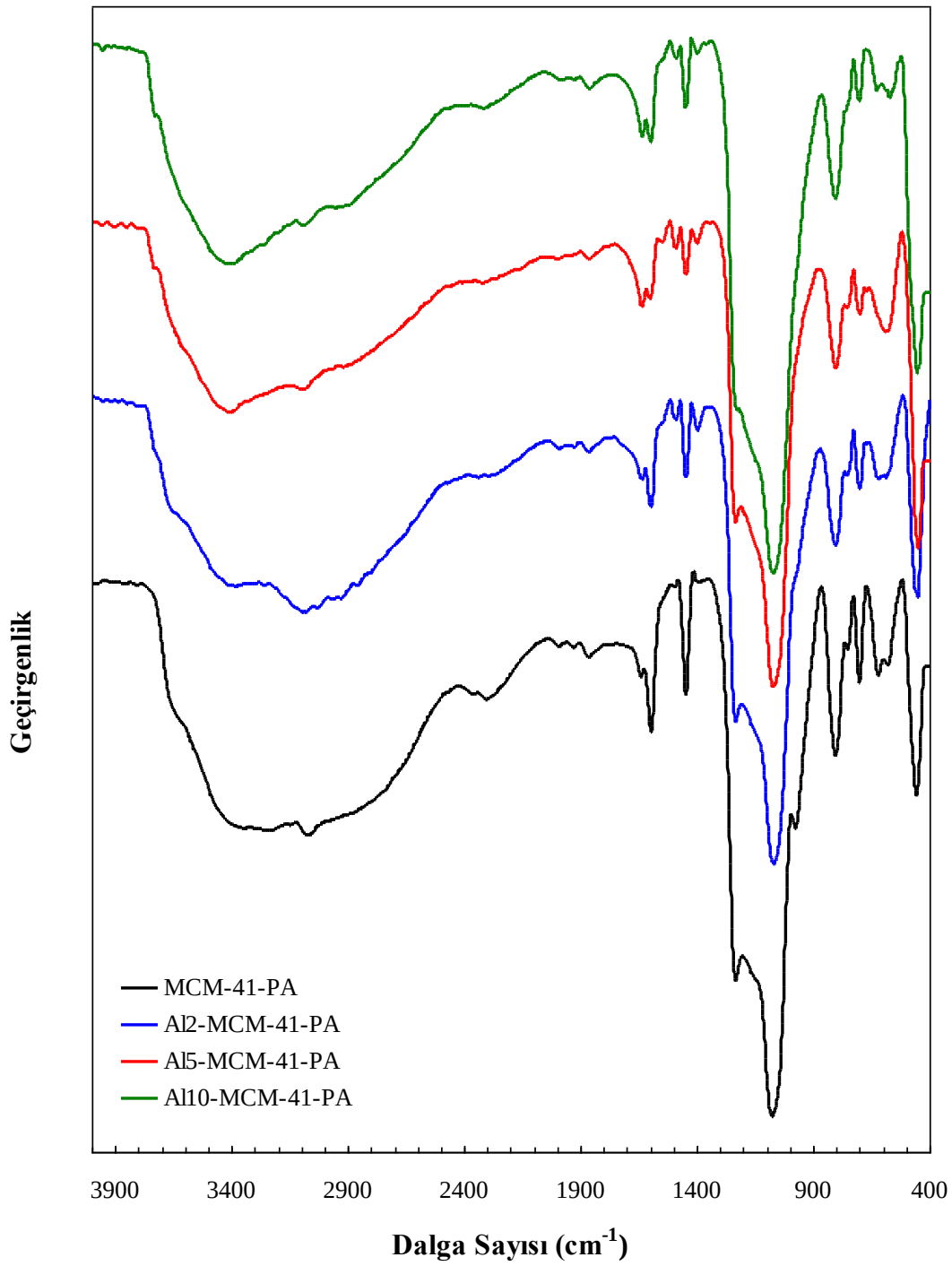


Şekil 4.33. SBA-15 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerine ait 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları

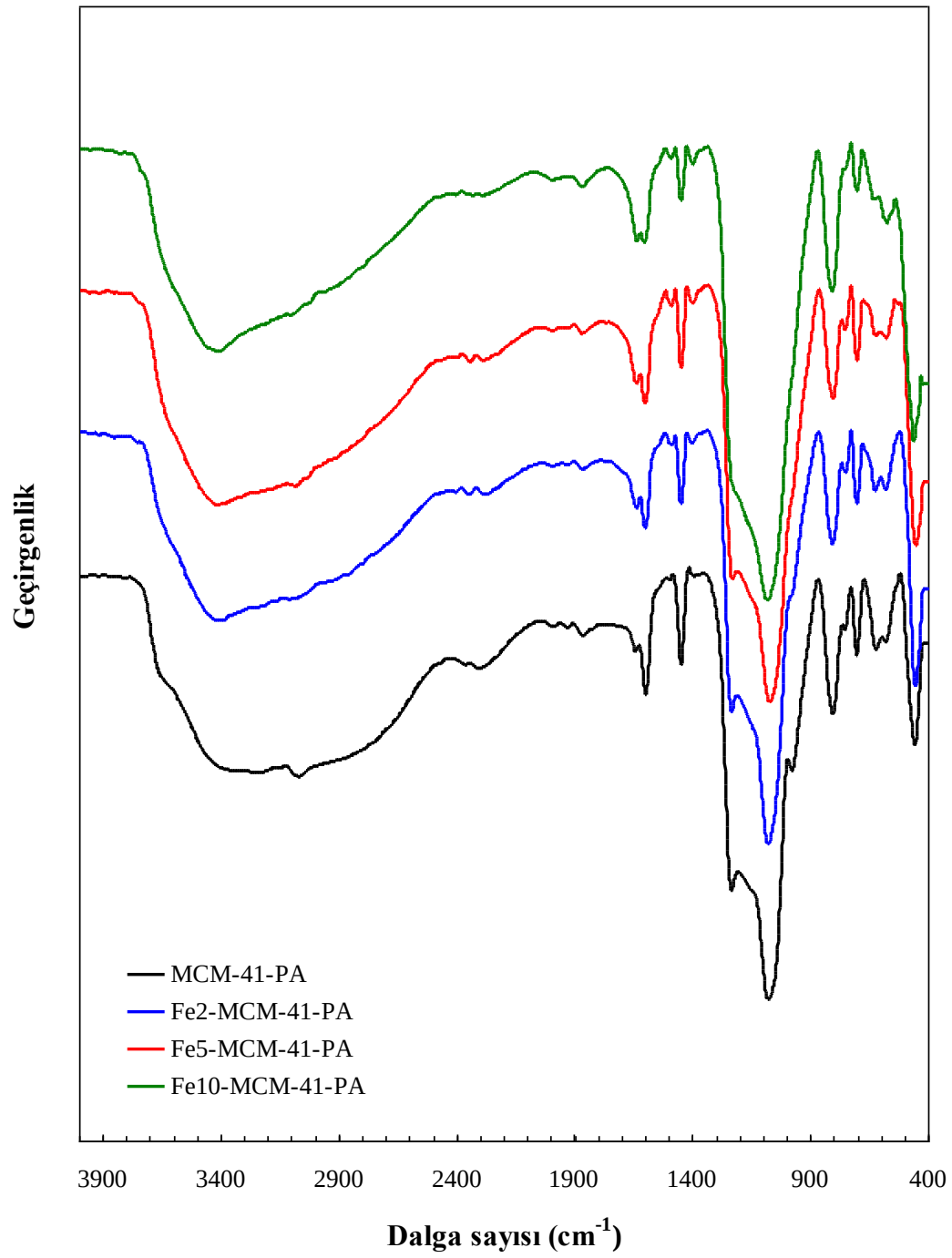
4.6.2. Piridin adsorplanmış MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait FTIR spektrumları

Malzeme yapısında var olan Lewis, Lewis+Bronsted ve Bronsted asit merkezlerini belirlemek için numuneler piridin ile muamele edilmiş ve yapısına piridin prob molekülünü adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.34-4.41’de verilmiştir. Piridin adsorplanmış tüm örneklerin FTIR spektrumlarında MCM-41 ve SBA-15 destek yapıya ait karakteristik piklerde (silikat bantları; 1230 ve 1070 cm^{-1}) değişim gözlenmemiştir. Değişimler genellikle, asit merkezlerine ait 1444 ve 1496 cm^{-1} (Lewis), 1546 ve 1639 cm^{-1} (Bronsted), 1491 cm^{-1} (Lewis+Bronsted); 3745 cm^{-1} (terminal silanol grupları), 3700-2500 cm^{-1} (hidrojen bağlı silanol gruplarını, yüzey silanol gruplarını, zayıf hidrojen bağlarını ve hidrojen bağlı su moleküllerini (hidronyum iyonlarını) temsil eden geniş pik) ait dalga sayıları veya dalga sayıları aralığında gözlenmiştir.

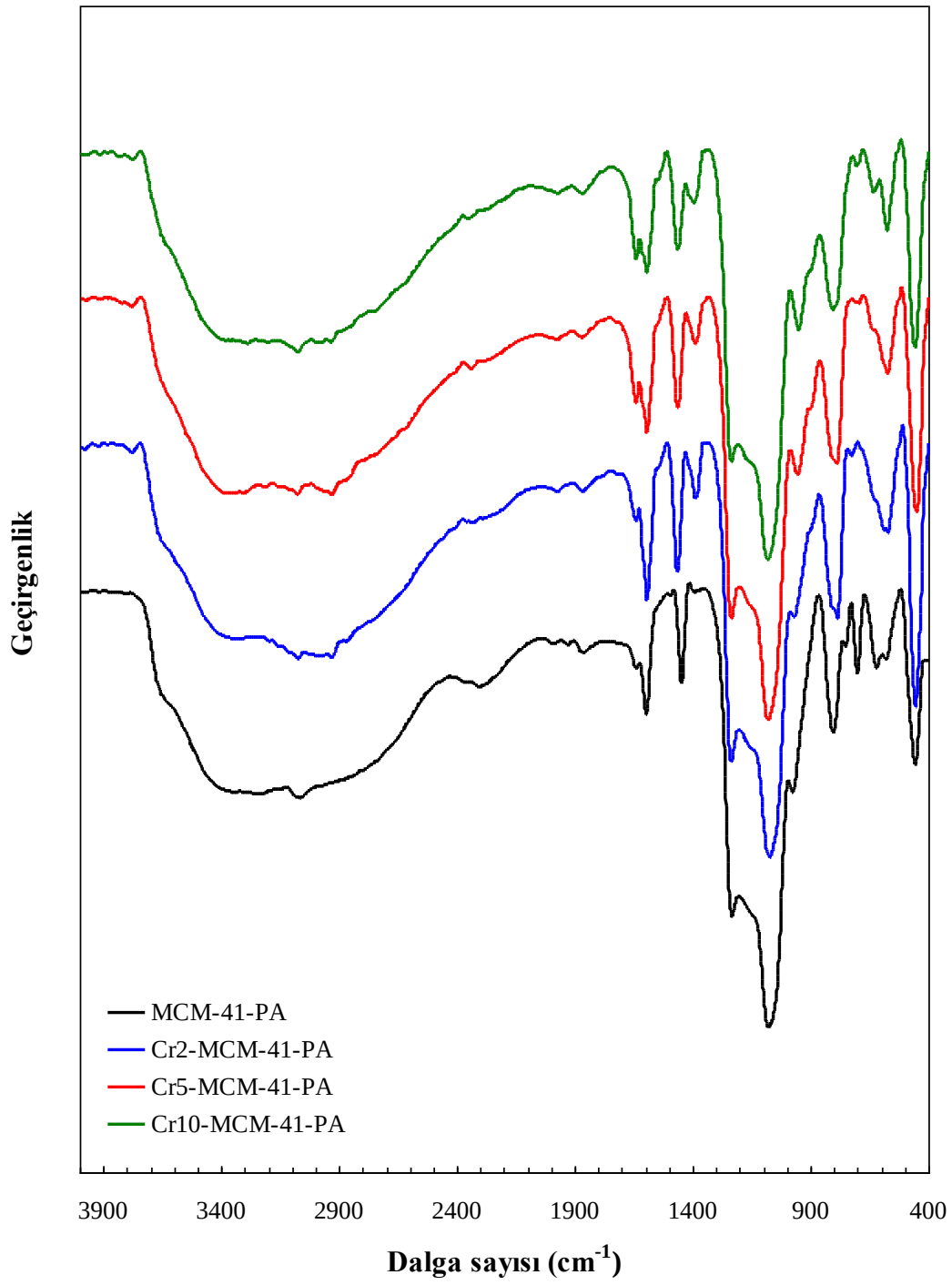
Metal MCM-41 örneklerinde 3745 cm^{-1} dalga sayısındaki terminal silanol gruplarına ait bandın piridin adsorpsiyonu ile kapandığı, 3700-2700 cm^{-1} dalga sayısındaki band genişliğinin, piridin bu bölgede var olan hidronyum, zayıf hidrojen bağları, hidrojen bağlı silanol gruplarına bağlanması ile artış göstererek bitiş noktasının yaklaşık 2400 cm^{-1} ’e kadar genişlediği gözlenmiştir.



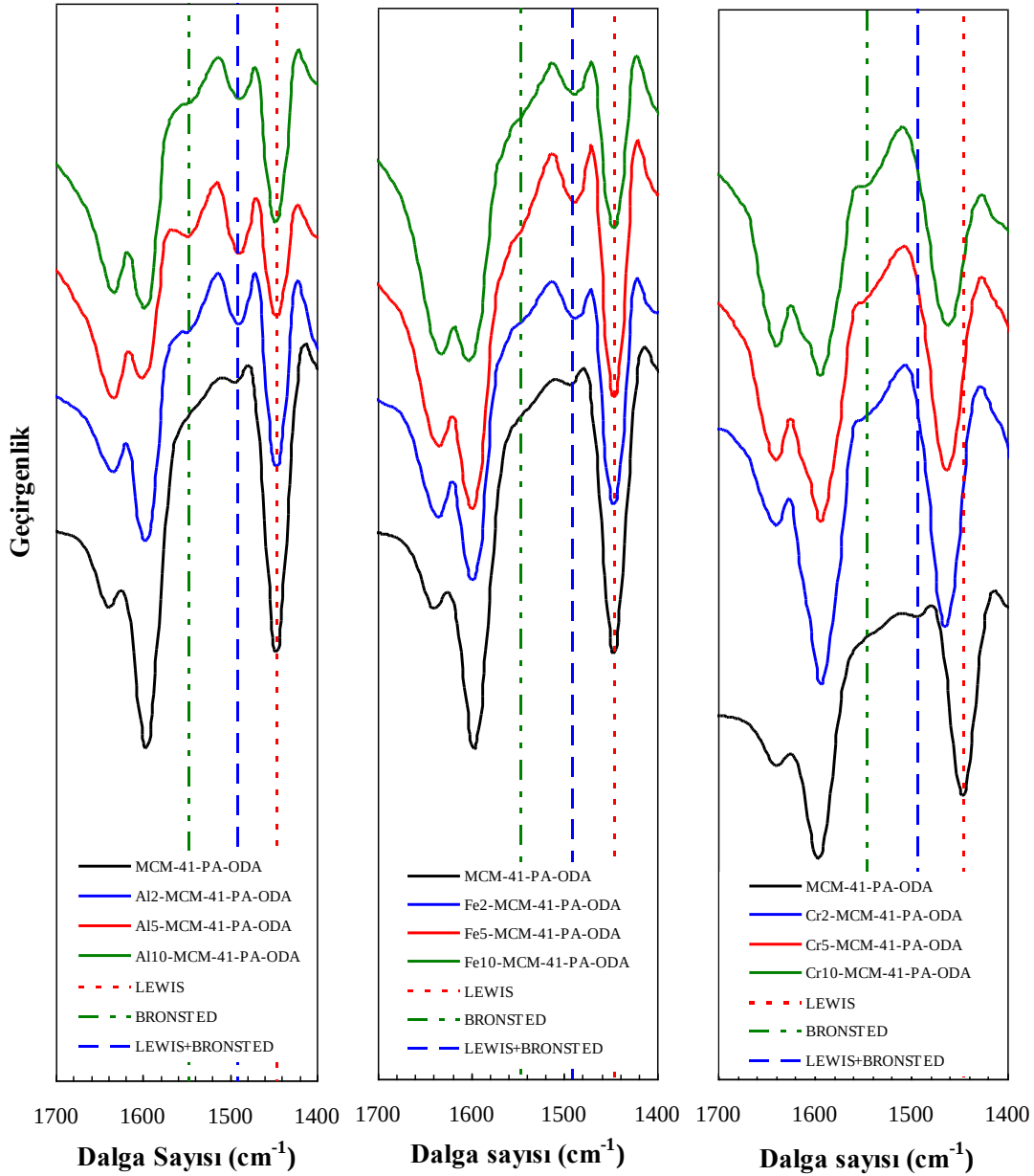
Şekil 4.34. Piridin adsorplanmış MCM-41 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.35. Piridin adsorplanmış MCM-41 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.36. Piridin adsorplanmış MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.37. Piridin adsorplanmış MCM-41 ve $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan a) Al-MCM-41 b) Fe-MCM-41 c) Cr-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve $1400-1700 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları

MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerinin tamamında (Şekil 4.34-4.37) 1444 ve 1596 cm^{-1} 'de piridin adsorplanmış olan Lewis sitelerine (hidrojen bağlı piridine) ait IR spektrumları belirlenmiştir. Al ve Fe yüklü MCM-41 numunelerinde her iki dalga boyunda da (1444 ve 1596 cm^{-1}) elde edilen pik şiddetlerinin $n_{\text{Metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak azaldığı fakat bu azalmanın Al yüklü numunelerde daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra Cr yüklü numunelerde her iki dalga sayısında elde edilen pik şiddetinin düşük yüklemde (Cr2-MCM-41) daha belirgin olduğu diğer yüklemelerde

ise pik şiddetinin azaldığı fakat yine destek yapıya göre belirgin olduğu gözlenmiştir. Cr yüklü numunelerde 1444 cm^{-1} 'deki pikin $\sim 1462\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı ve yayvanlaştığı gözlenmiştir.

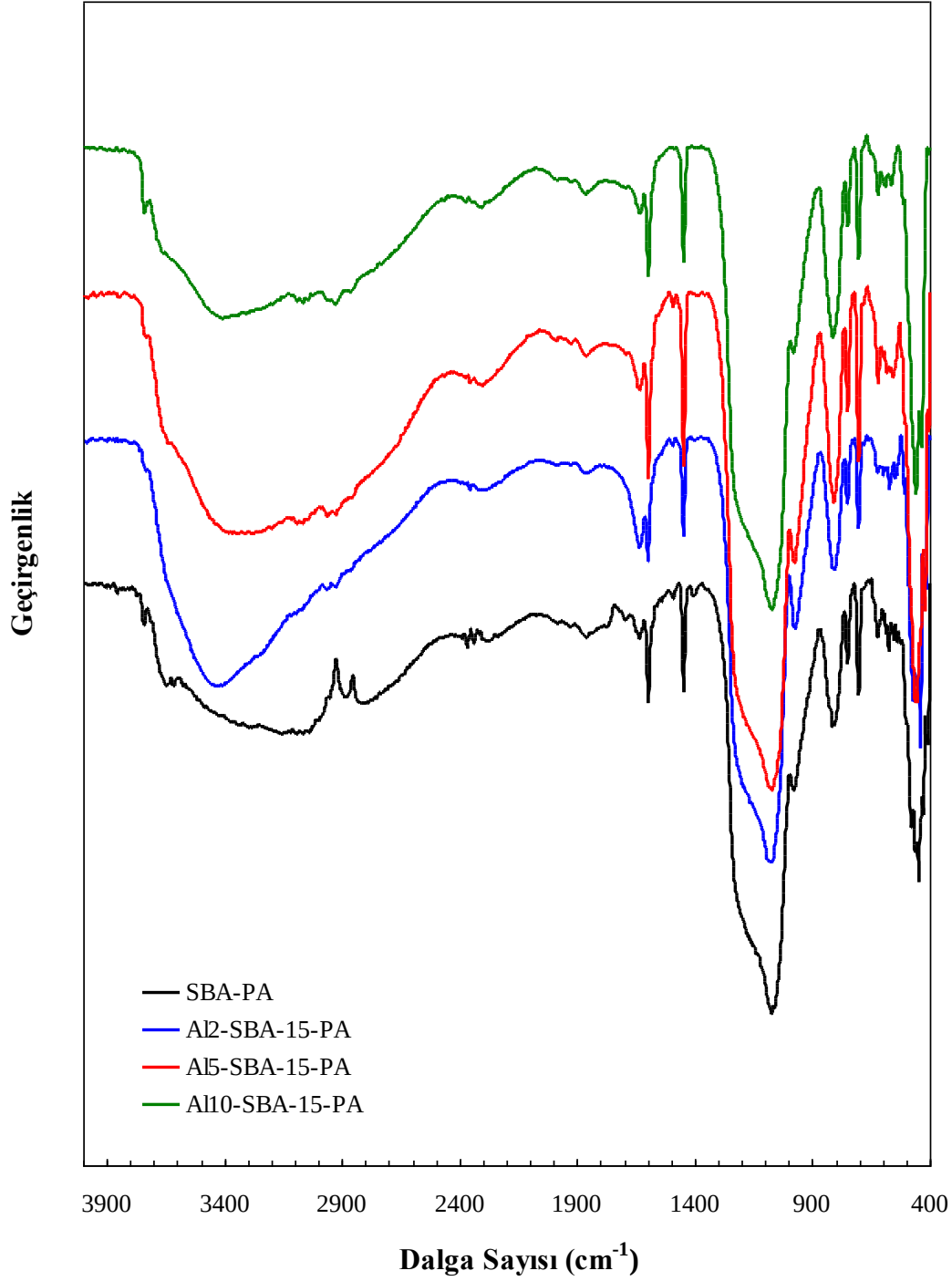
Tüm numunelerde $\sim 1639\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında elde edilen ve Bronsted sitelerini temsil eden pikin metal-MCM-41 numunelerinde yapıdaki $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak belirginleştiği ve hemen yanında var olan (1596 cm^{-1}) Lewis piki ile birleştiği ve bu davranışın yapıdaki metal türü ve miktarına göre değişim sergilediği belirlenmiştir. $\sim 1546\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında Bronsted asit merkezlerine bağlanan piridinyum iyonuna ait IR spektrumu MCM-41 haricinde tüm metal yüklemeli metal-MCM-41 numunelerinde gözlenmiştir. Bu pikin, Al yüklü numunelerde $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak ilk iki numunede (Al2- ve Al5-MCM-41) arttığı fakat Al10-MCM-41'de pik şiddetinin düşüş sergilediği, Fe yüklü numunelerde yapıdaki metal miktarına bağlı kalmaksızın destek yapıya göre çok az bir belirginleşmenin olduğu, Cr yüklü numunelerde ise yapıdaki $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak az da olsa belirginleştiği gözlenmiştir.

$\sim 1491\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında Lewis+Bronsted asit merkezlerine bağlanan piridini temsil eden IR spektrumu MCM-41 numunesinde az da olsa gözlenirken, Al ve Fe yüklü numunelerde bu pikin belirginleştiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra en yüksek pik şiddetinin $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranı 0,05 olan Al5- ve Fe5-MCM-41 numunesinde olduğu gözlenmiştir. Cr yüklemeli numunelerde ise $\sim 1462\text{ cm}^{-1}$ 'e kayan ve yayvanlaşan Lewis pikinden dolayı bu pikin kapanabileceği ve tam olarak gözlenemeyeceği sonucuna varılmıştır.

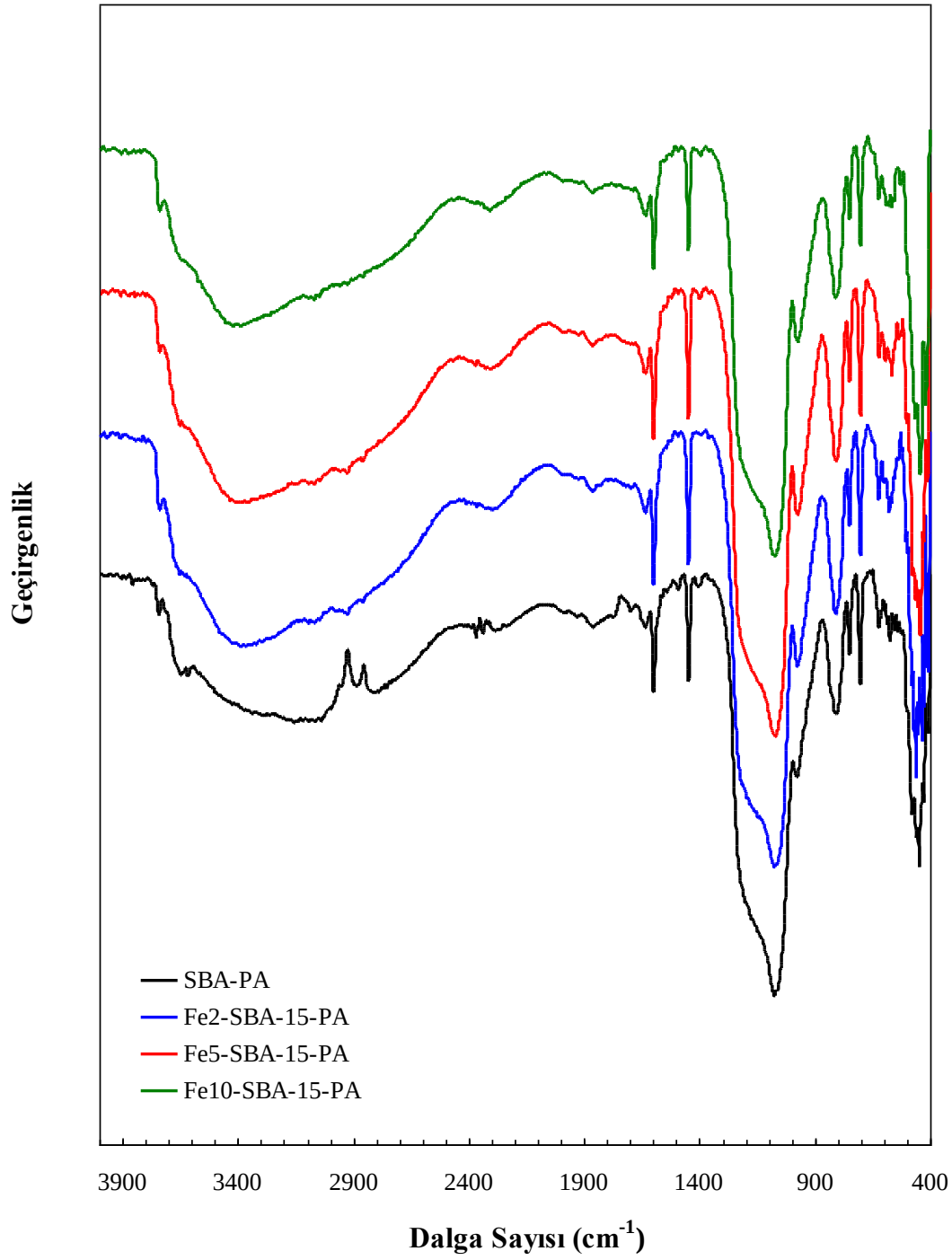
Piridin adsorplanmış SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait oda koşulunda elde edilen FTIR spektrumaları (Şekil 4.38-4.41) gözönüne alındığında 1200 ve 1070 cm^{-1} 'deki sırasıyla Si-O ve Si-O-Si asimetric IR bandlarının hiçbir numunede piridin adsorpsiyonuna bağlı olarak değişim sergilemediği, bunun yanı sıra MCM-41 numunelerinde olduğu gibi diğer bölgelerde var olan silika, Si-O, hidronyum, silanol vb. ait bandların piridin adsorpsiyonu ile değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Bronsted bölgesinde tüm numuneler destek yapı ile benzer davranış (Şekil 4.41) sergilemiştir. Bunun yanı sıra 1491 cm^{-1} 'deki Lewis+Bronsted bandının Al5- ve Cr2-SBA-15 numunelerinde daha belirgin olduğu gözlenmiştir. 1444 ve 1596 cm^{-1} 'deki Lewis

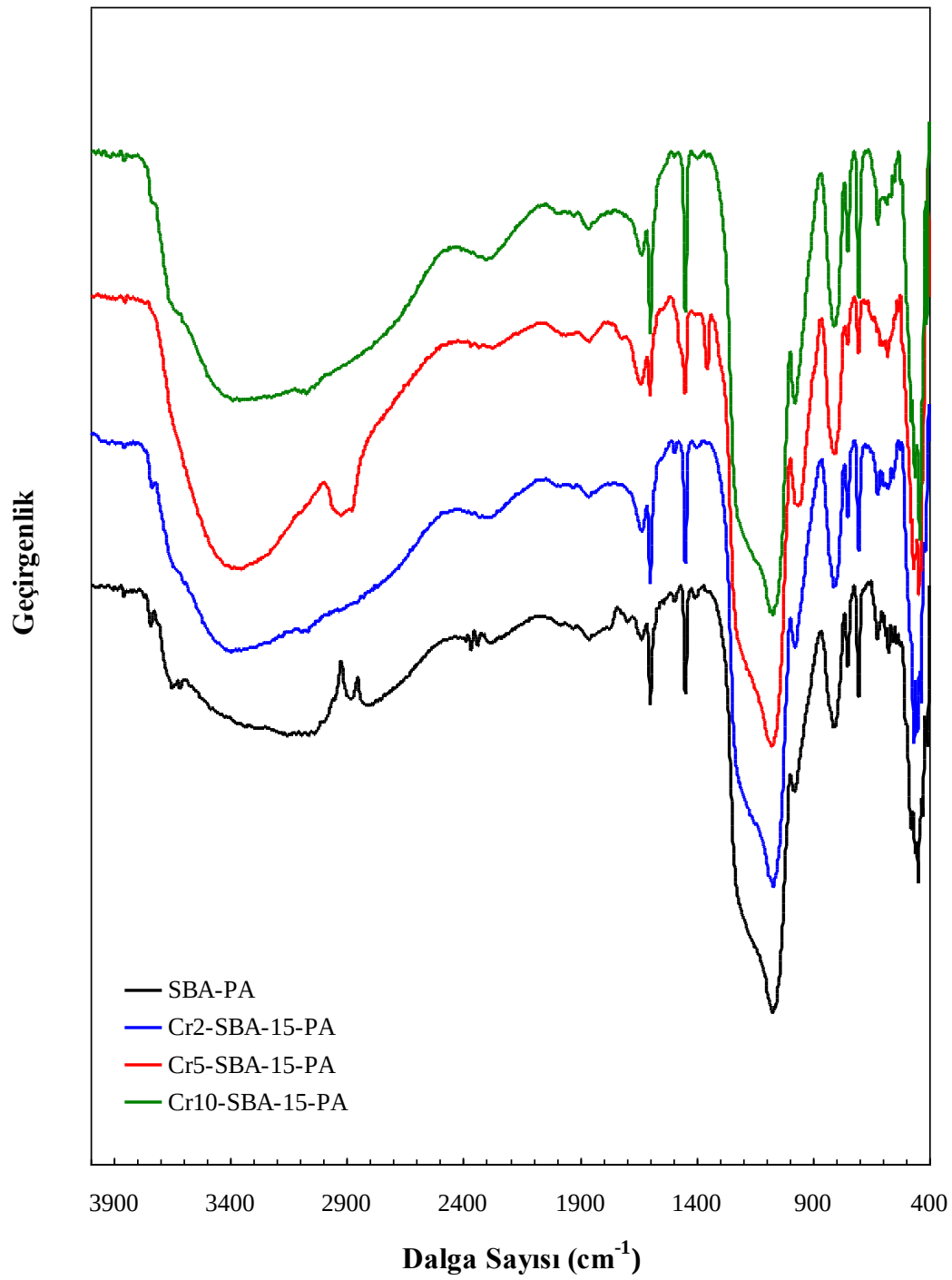
bandının ise Al5- ve Cr10-SBA-15 ve Fe yüklemeli numunlerin tamamında destek yapıya göre belirgin olduğu ve belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda özellikle Fe yüklemesi yapılan numunelerde metal kaynağının yapıda hiç veya çok az miktarlarda olmasına bağlı olarak spektrumlarının destek yapıya benzerlik gösterdiği sonucuna varılmıştır.



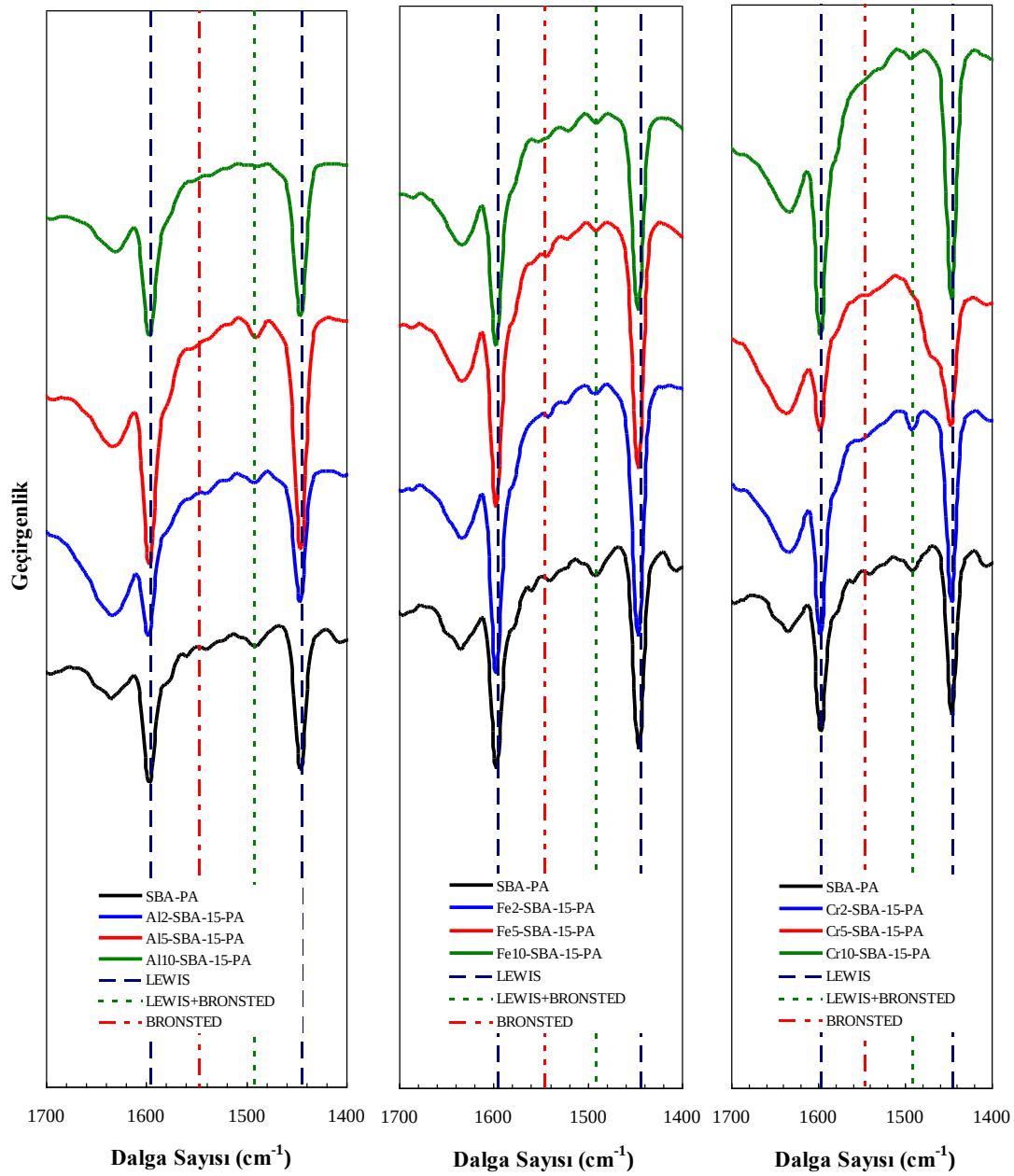
Şekil 4.38. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve n_{Al}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.39. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.40. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve n_{Cr}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.41. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan a) Al-SBA-15 b) Fe-SBA-15 c) Cr-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 1400-1700 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları

Bu çalışmaların yanı sıra piridin adsorplanan numuneler oda koşulundan 150, 250 ve 350°C' lere kadar ısıtılarak her bir numuneye ait IR spektrumları elde edilmiş ve bu spektrumlar EK-5'de detaylı olarak verilmiştir.

Oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ile 3700-2700 cm^{-1} ' de var olan hidrojen bağlı silanol grupları, yüzey silanol grupları, zayıf hidrojen bağları ve hidronyum iyonlarını temsil eden yayvan pikin yayvan pikin (EK-5), sıcaklığın artışı ile daha düz bir hale geldiği

gözlenmiştir. 3723 cm^{-1} 'de terminal silanol gruplarını temsil eden pik MCM-41 destek yapısında metal-MCM-41 numunelerine göre daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Desorbsiyon sıcaklığının artışı bu dalga sayısındaki piki keskinleştirerek daha belirgin hale getirmiş ve en belirgin halinin MCM-41 destek yapıda elde edildiği gözlenmiştir. Bu davranışın $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Spektrumdaki belirginleşmenin $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ 'de var olan hidrojen bağlı silanol grupları, yüzey silanol grupları, zayıf hidrojen bağları ve hidronyum iyonlarını temsil eden yayvan pikin sıcaklığın artışı ile yapıdan uzaklaşan moleküllerle daha düz bir hale gelmesi sonucu olduğu düşünülmektedir. 1622 cm^{-1} 'de var olan ve hidronyum iyonunu temsil eden spektrumun sıcaklık artışı ile piridin uzaklaşmasına ilave olarak su moleküllerinin de uzaklaşması etkisiyle belirginliğinin oldukça azaldığı gözlenmiştir. Bu davranış Al ve Fe yüklemeli MCM-41 numunelerinde destek yapı ile benzerlik sergilerken Cr yüklü numunelerde spektrum şiddetinin aynı sıcaklıklarda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 1230 cm^{-1} 'de Si-O asimetrik gerilim bandını temsil eden spektrumun sıcaklığın artışına bağlı olarak destek yapıda bir değişime uğramadığı bunun yanı sıra metal-MCM-41 numunelerinde ise nispeten azalarak kapandığı, aralarında ise en çok değişimin Fe yüklü numunelerde olduğu gözlenmiştir. Metal yüklemesi ile asimetrik Si-O bandında Si-O-M yapıların oluşması piridin molekülünün bu noktalara bağlanması ve sıcaklığın artışı ile piridin yapıdan uzaklaşmasına bağlı olarak bu spektrum şiddetinin azalarak kapandığı sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın değişimi yapıda var olan Fe elementlerinin değerlerini değiştirdiği için de Fe yüklemeli numunelerde değişim daha belirgin olduğu düşünülmüştür.

Si-O-Si asimetrik bandına ait $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ 'de var olan pikin sıcaklığın artışına bağlı olarak tüm MCM-41 numunelerinde bir değişim sergilemediği belirlenmiştir. Destek yapı ve metal-MCM-41 numunelerinde var olan ve yüzey silanol gruplarına bağlı Si-O gerilimini temsil eden ve $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilen spektrumun sıcaklığın artışı ile azalarak kaybolduğu belirlenmiştir. 578 cm^{-1} 'de gözlenen Si-O gerilimine ait spektrumun şiddetinde ise genellikle bir azalmanın olduğu gözlenmiştir.

4.6.3. Lutidin adsorplanmış MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA 15 numunelerine ait FTIR spektrumları

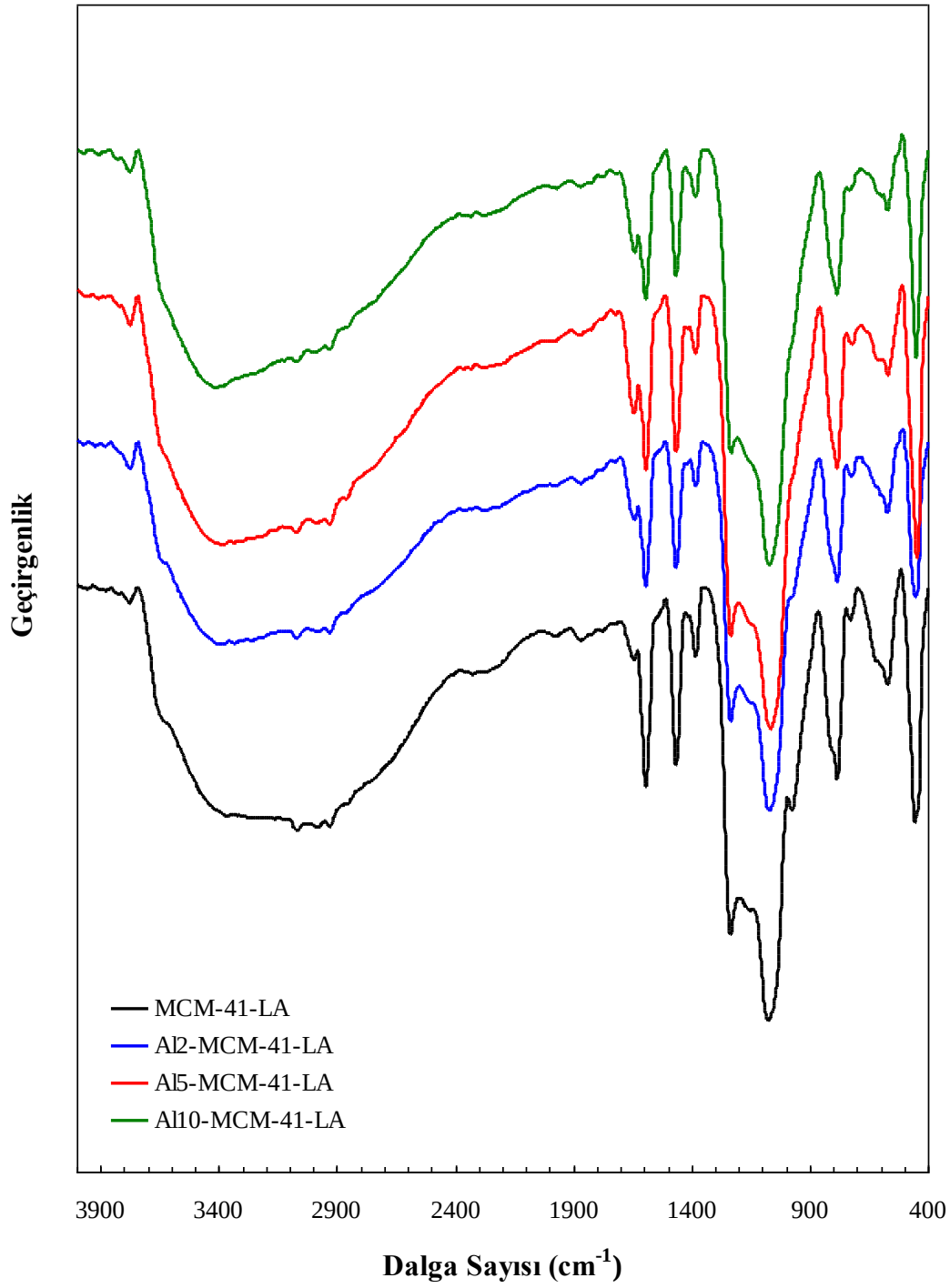
Piridin adsorpsiyonunun yanı sıra malzeme yapısında var olan Bronsted asit merkezlerini belirlemek için numuneler lutidin prob molekülü ile muamele edilmiş ve yapısına lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.42-4.49’da verilmiştir.

Bronsted asit merkezine ait $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında bağlanan lutidinyum iyonuna ait IR pikinin MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin tamamında var olduğu belirlenmiştir. Al yüklü MCM-41 numunelerinde orjinal MCM-41’e göre bu pikin daha belirgin olduğu bunun yanı sıra en yüksek pik şiddetinin Al5-MCM-41 numunesine ait olduğu belirlenmiştir. Fe yüklü MCM-41 numunelerinde ise metal yükleme miktarına bağlı kalmaksızın orjinal numune ile benzer pik davranışı gözlenirken, Cr yüklü numunelerde yapıdaki metal yüklemesinin artışına bağlı olarak pik şiddetinin orjinal numuneye göre az da olsa belirginleştiği gözlenmiştir. Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait elde edilen sonuçlara göre de (Şekil 4.46-4.49) yapıdaki metal türü ve miktarına bağlı kalmaksızın tüm sonuçların birbiri ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

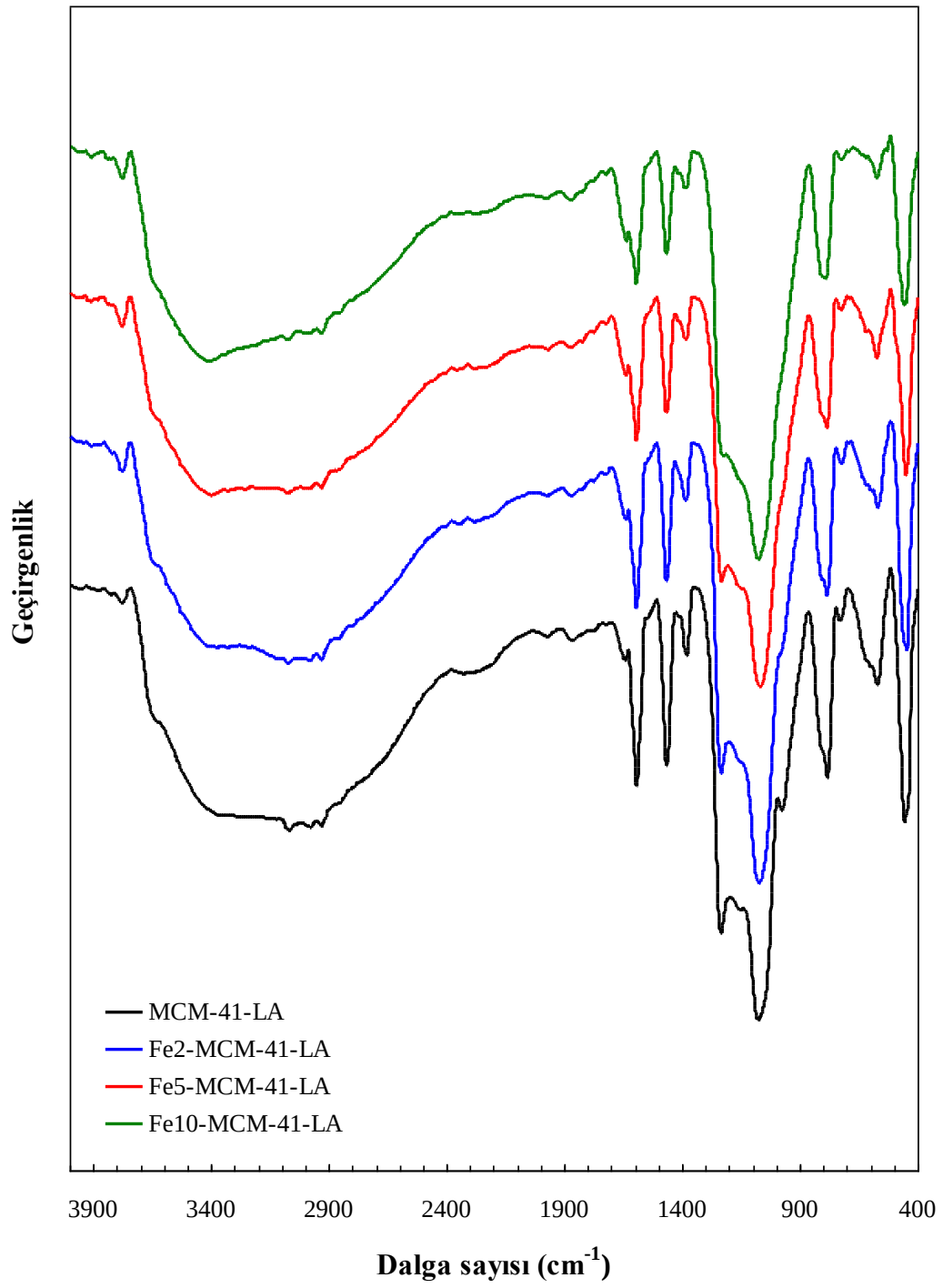
Gerek piridin gerekse lutidin prob molekülünün malzeme yapısına adsorplanması ile yapılan çalışmaların sonuçları doğrultusunda, her iki prob molekül ile numunelerin benzer pik davranışı sergilediği ve bu sonuçların da birbirini doğrular nitelikte olduğu sonucuna varılmıştır.

Lutidin adsorplanmış SBA-15 numunelerinde (EK-6) MCM-41 örneklerinde ise $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ ’deki Si-O-Si asimetrik bandına ait IR spektrumu MCM-41 numunelerine göre daha yayvan elde edilmiştir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak da belirgin bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra terminal silanol gruplarına ait $\sim 3723 \text{ cm}^{-1}$ ’de elde edilen spektrumun tüm SBA-15 numunelerinde sıcaklığın artışına bağlı olarak şiddetinin arttığı belirlenmiştir.

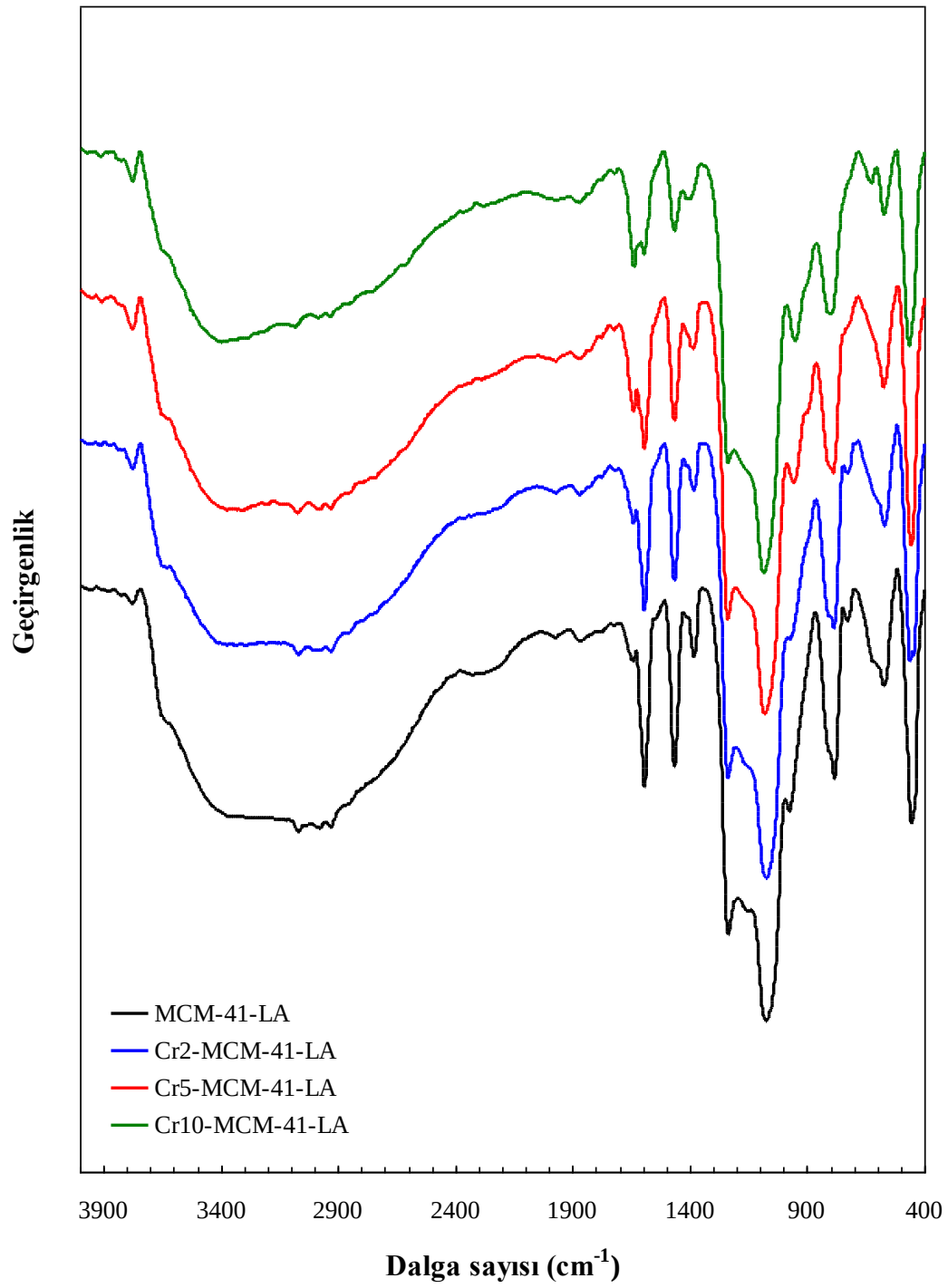
Lutidin adsorplanmış MCM-41 numunelerine ait sonuçlar gözönüne alındığında (EK-6) terminal silanol gruplarını temsil eden spektrumda sıcaklığın artışına bağlı olarak belirginleşmenin destek yapıda daha çok, Al, Fe ve Cr yüklemeli numunelerde (özellikle Fe10- ve Cr10-MCM-41 numunelerinde) ise daha az olduğu belirlenmiştir. Diğer spektrumların ise piridin adsorpsiyonu ile benzer davranış sergilediği belirlenmiştir.



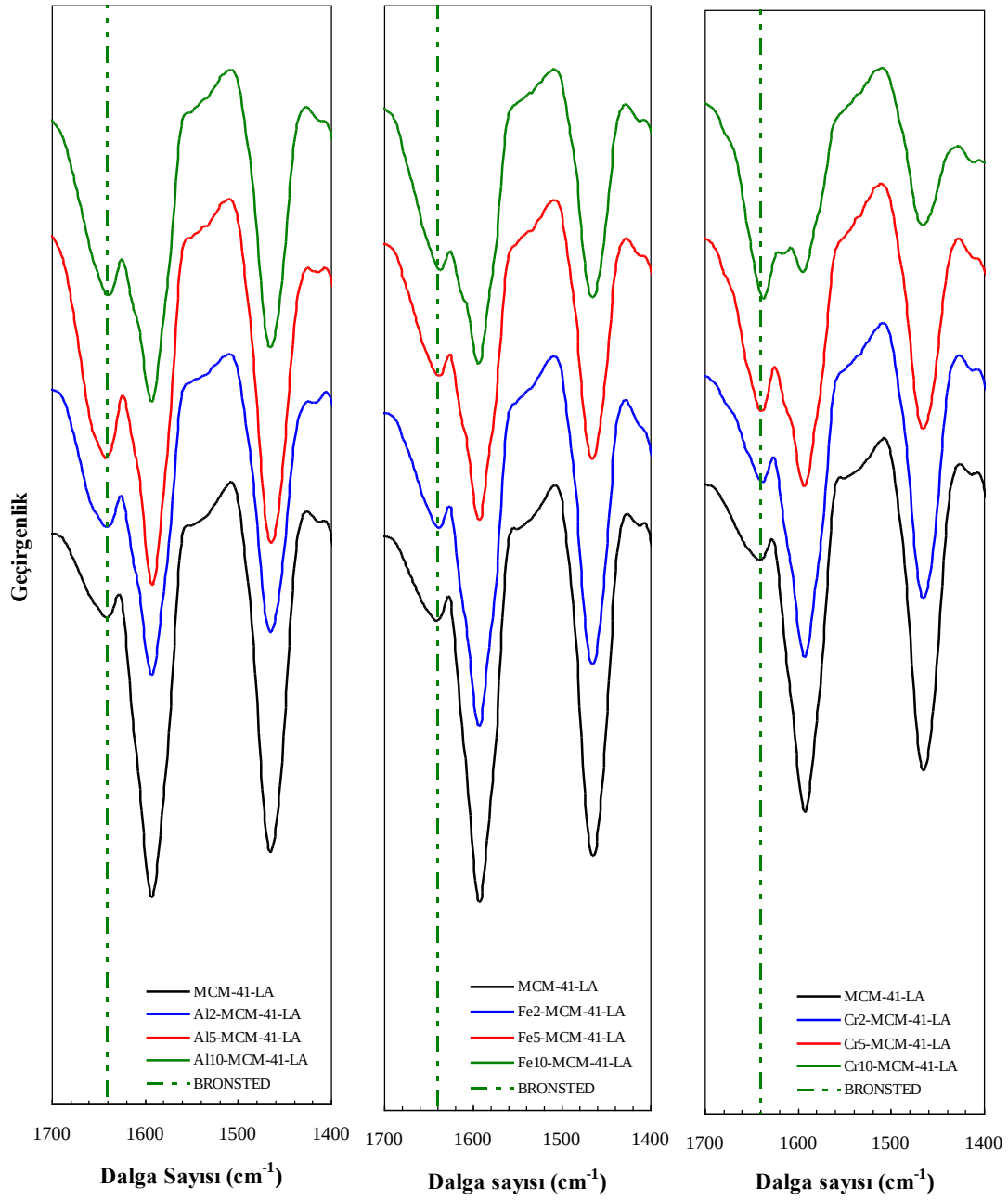
Şekil 4.42. Lutidin adsorplanmış MCM-41 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



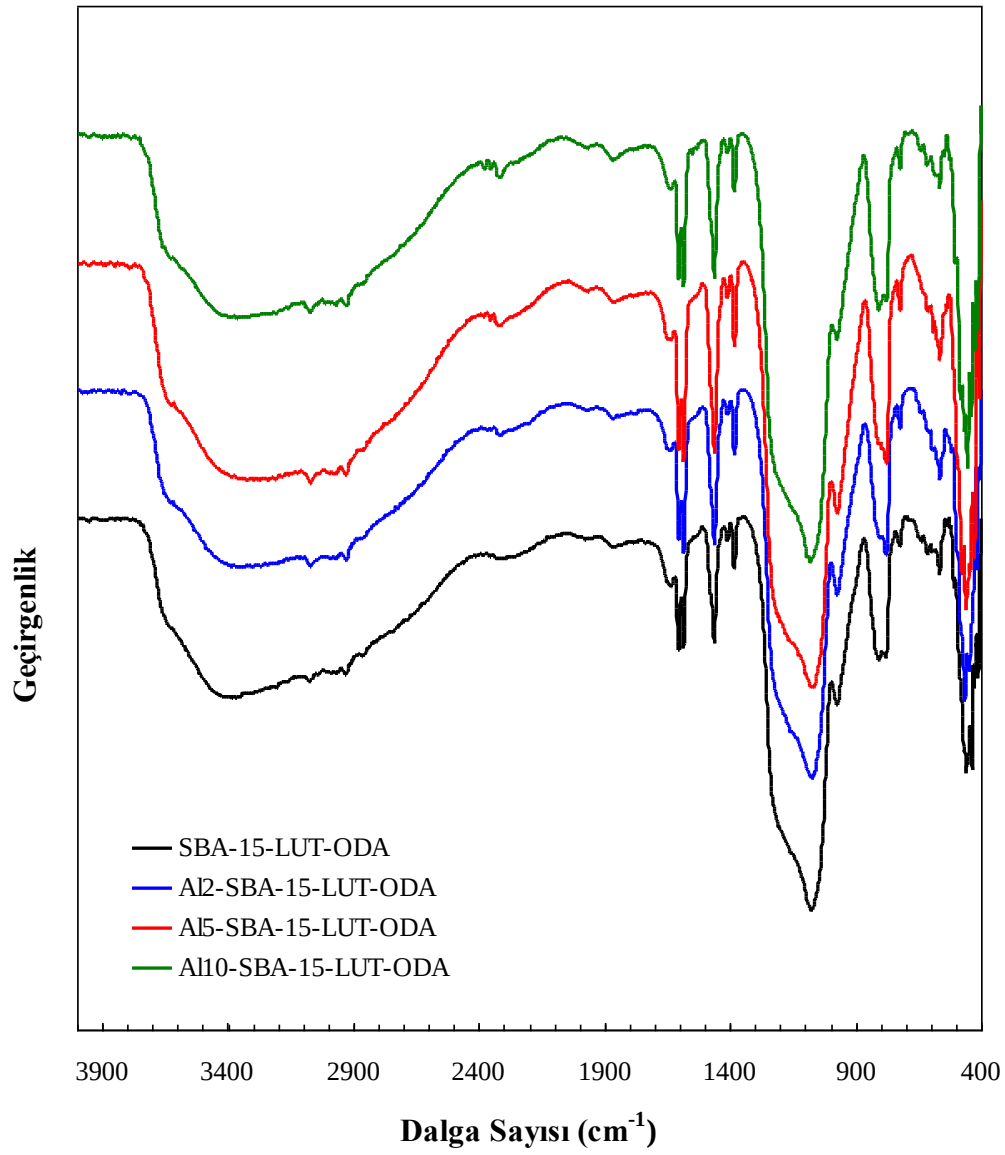
Şekil 4.43. Lutidin adsorplanmış MCM-41 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



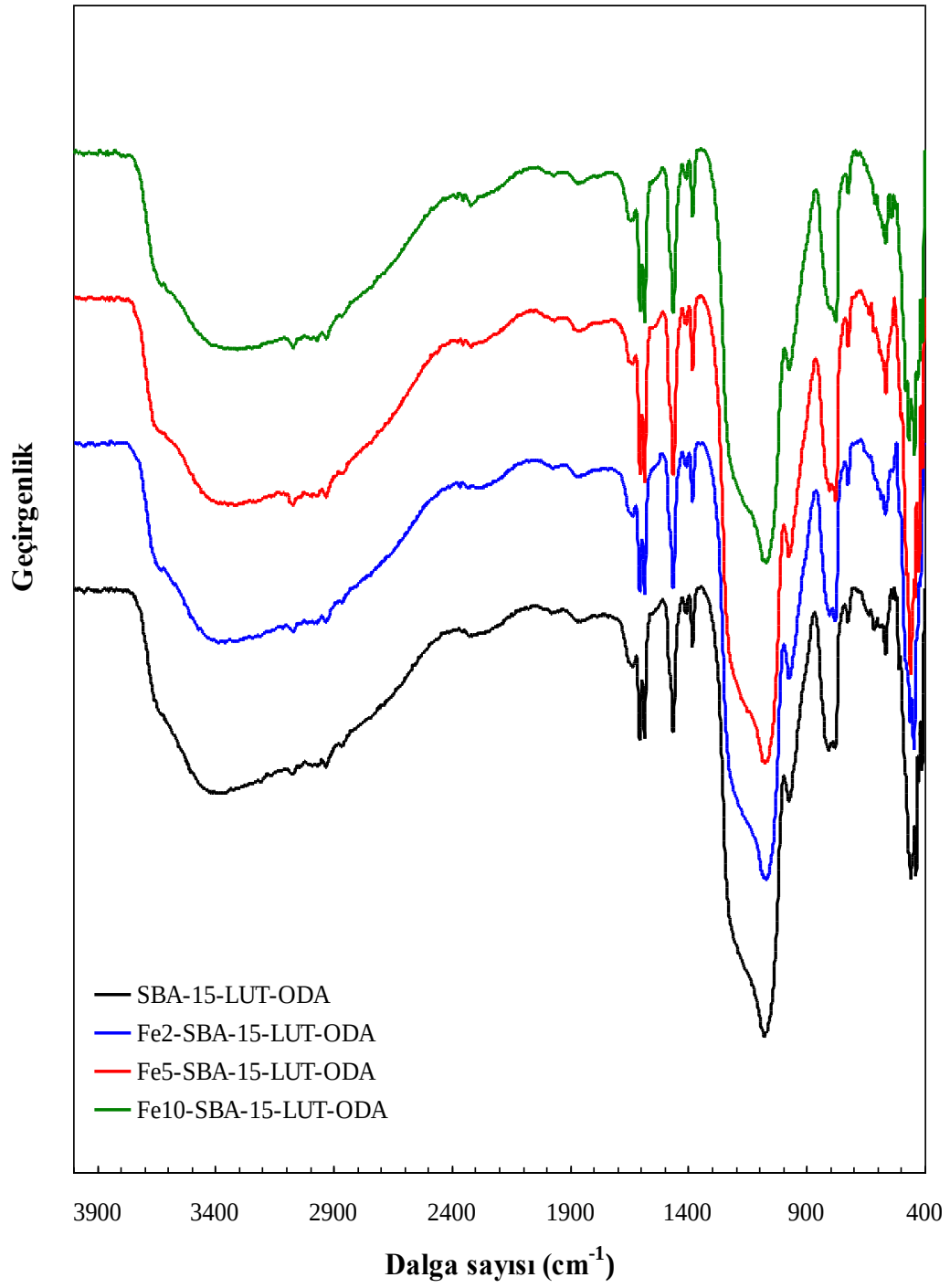
Şekil 4.44. Lutidin adsorplanmış MCM-41 ve n_{Cr}/n_{Si} 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Cr-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



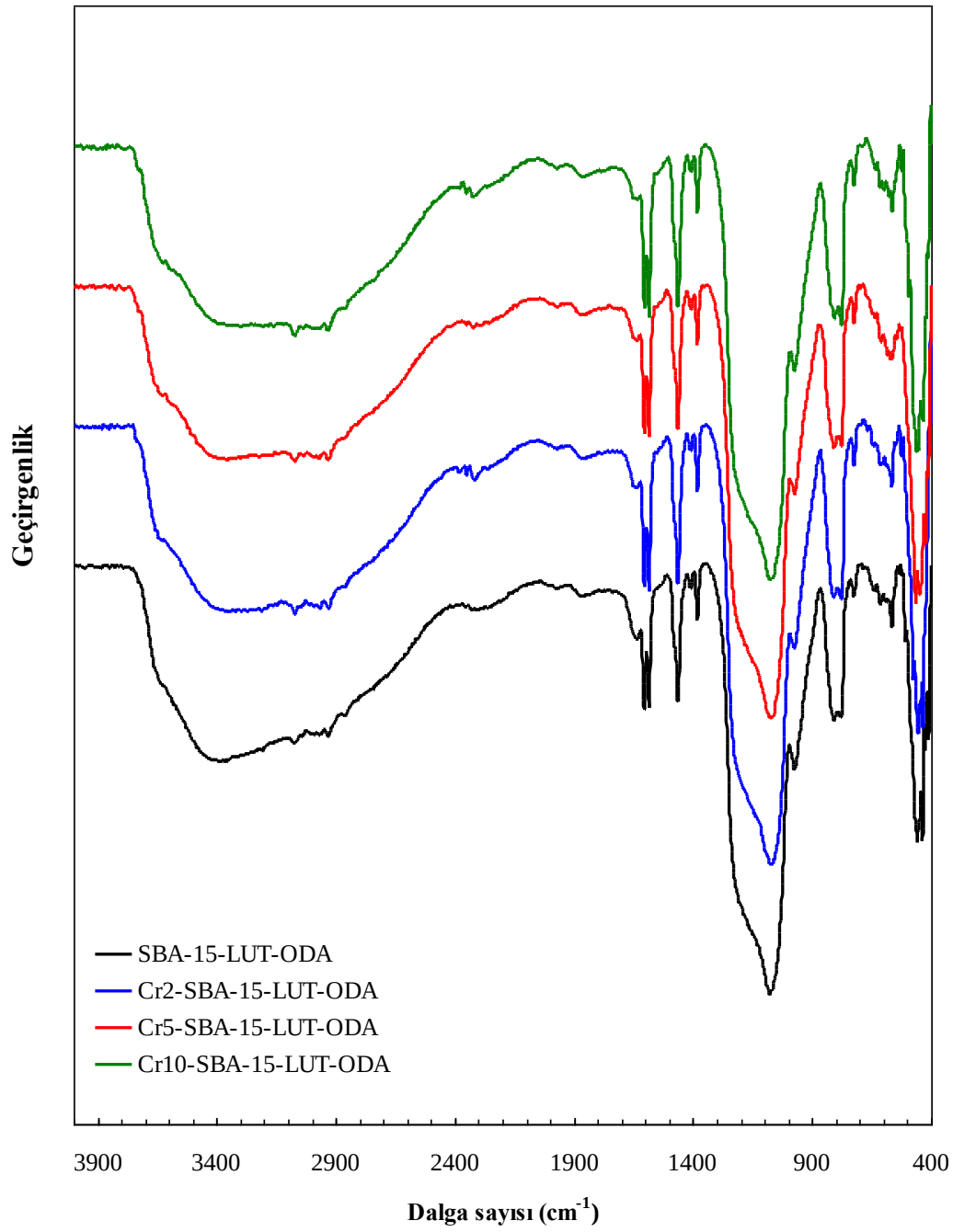
Şekil 4.45. Lutidin adsorplanmış MCM-41 ve $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan a) Al-MCM-41 b) Fe-MCM-41 c) Cr-MCM-41 numunelerinin oda sıcaklığında ve 1400-1700 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



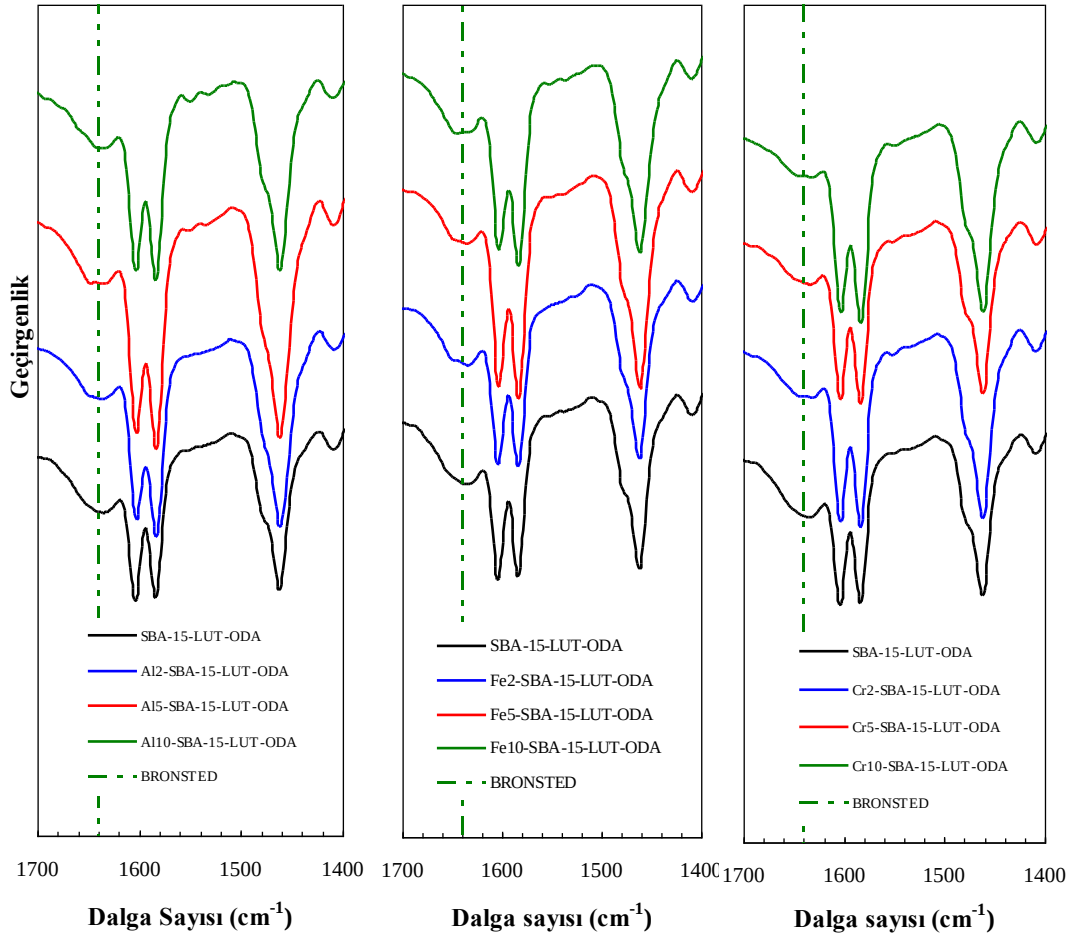
Şekil 4.46. Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Al-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.47. Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 olan Fe-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.48. Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve $n_{\text{Cr}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 Cr-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.49. Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ 0,02, 0,05 ve 0,10 a) Al-SBA-15 b) Fe- SBA-15 c) Cr- SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığında ve 1400-1700 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları

Bunun yanı sıra gerek piridin adsorplanmış gerekse lutidin adsorplanmış SBA-15 numunelerinde (EK-6) $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ deki Si-O-Si asimetrik bandına ait IR spektrumu MCM-41 numunelerine göre daha yayvan elde edilmiştir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak da belirgin bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra terminal silanol gruplarına ait $\sim 3723 \text{ cm}^{-1}$ de elde edilen spektrumun tüm SBA-15 numunelerinde sıcaklığın artışına bağlı olarak şiddetinin arttığı belirlenmiştir.

Lutidin adsorplanmış MCM-41 numunelerine ait sonuçlar gözönüne alındığında (EK-6) terminal silanol gruplarını temsil eden spektrumda sıcaklığın artışına bağlı olarak belirginleşmenin destek yapıda daha çok, Al, Fe ve Cr yüklemeli numunelerde (özellikle

Fe10- ve Cr10-MCM-41 numunelerinde) ise daha az olduğu belirlenmiştir. Diğer spektrumların ise piridin adsorpsiyonu ile benzer davranış sergilediği belirlenmiştir.

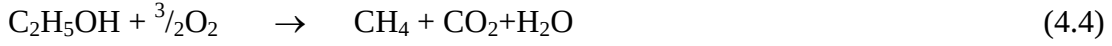
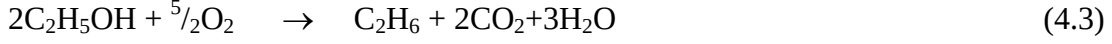
4.7. Katalizörlerin Etanolün Oksidasyon ve Dehidrasyon Reaksiyonlarında Test Çalışmalarına ait Sonuçlar

Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 katalizörleri, çalışmanın bu aşamasında etanolün oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında test edilmiştir. Çalışma sırasında $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,10 olan Al, Fe ve Cr yüklü metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 katalizörler etanolün oksidasyon reaksiyonunda, $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,10 olan Al yüklü katalizörler etanolün dehidrasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Çalışmaya ait elde edilen sonuçlar aşağıda detayları ile verilmiştir.

4.7.1. Etanol Oksidasyon ve Dehidrasyon Çalışmaları

Etanolün oksidasyon çalışmaları stokiometrik oranda oksijen ortamında, dehidrasyon çalışmaları ise sadece helyum ortamında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar diferansiyel reaktörde ve genellikle 250-400°C sıcaklık aralığına yürütülmüştür. Çalışmalar toplam akış hızı 50 ml/dk olacak şekilde ve yaklaşık 0,02 g katalizör kullanılarak yürütülmüştür. Her bir sıcaklık değerinde reaksiyonların tamamlanması için yaklaşık 60 dk beklenilmiş, sonrasında katalizör değiştirilmeden sıcaklığın artırılması (50°C artış) ile farklı sıcaklıklarda reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.1). Reaktör çıkışındaki gaz karışımının analizi, sisteme bağlı gaz kromatografisi ile yürütülmüştür.

Etanolün oksidasyon, dehidrasyon ve yanma reaksiyonları aşağıda Reaksiyon 4.1-4.9'da sırasıyla verilmiştir. Gaz kromatografisi yukarıda tanımlanan analiz şartlarında asetikasit ve su moleküllerinin, kullanılan kolonda benzer kalma sürelerinde çıkmaları ve bu moleküllere ait piklerin çakışmalarına neden olmuş, bu nedenle elde edilen veriler “asetikasit+su” olarak değerlendirmeye alınmıştır. Bu noktada karşılaşılan problem her bir katalizör ve sıcaklık değeri için elde edilen pik alanının yüzde olarak kaçının asetikasit kaçının su olduğu bilinemediğinden sistem için karbon dengeliğinin sağlıklı bir şekilde elde edilememesi ve genel anlamda ana ürünün “asetikasit+su” olarak gözlenmesi olmuştur.

Oksidasyon reaksiyonları:**Dehidrasyon reaksiyonları:****Yanma reaksiyonları:**

Oksidasyon ürün dağılımı, Reaksiyon 4.1 ile asetaldehit oluşumunu ve oluşan asetaldehitin bir kısmının Reaksiyon 4.2 ile asetikasite dönüştüğünü göstermektedir. Çalışma şartlarında Reaksiyon 4.3 ve 4.4 ile belirtilen etan ve metan oluşumuna belirgin oranlarda rastlanmamıştır. Sıcaklık artışı ile Reaksiyon 4.5 ve 4.7 dehidrasyon reaksiyonları ile, az miktarlarda da olsa, dietileter ve etilen oluşumlarının meydana geldiği gözlenirken, Reaksiyon 4.8 ile belirtilen tam yanma reaksiyonunun da devreye girdiği gözlenmiştir. Ürün dağılımları (asetaldehit, dietileter, etilen, karbondioksit) gözönüne alındığında, Reaksiyon 4.1, 4.5, 4.7 ve 4.8 ile belirgin miktarda suyun oluştuğu bilinmekte ve sıcaklık artışı ile bu miktarın artacağı desteklenmektedir (Ürün dağılımlarında “asetikasit+su” olarak belirtilen miktarların büyük bir kısmını su teşkil etmektedir.).

Asetikasit+su piki çakışmasından meydana gelebilecek hataların yorumlanabilmesi için gaz ve sıvı ürünlerin ayrı ayrı analiz edildiği bir deney çalışması tasarlanmış (analiz koşulları Bölüm 3.3’de verilmiştir.), her numune için yapılamasa da Fe10-SBA-15 numunesi kullanılarak etanol oksidasyon deneyi tekrarlanmış ve sonuçları bu bölümün sonunda (Şekil 4.59 ve 4.60 ve Çizelge 4.18) verilmiştir. Elde edilen gaz ve sıvı analizi sonuçları birarada değerlendirilerek her bir sıcaklık değeri için asetikasit ve su

moleküllerinin ayırımı sağlanmış ve revize edilen mol fraksiyonu ve seçicilik değerleri Çizelge 4.18 ve Şekil 4.59 ve 4.60'da verilmiştir. Demir katalizörü için yürütülen bu çalışmada “asetikasit+su” karışımının düşük sıcaklıkta (250°C) yaklaşık % 40'nı ve sıcaklık artışı ile de (400°C) % 92'sini suyun teşkil ettiği gözlenmiştir. Her bir katalizör için oranların bu şekilde olacağı kesin bir şekilde ifade edilememekle birlikte karışım içerisinde ağırlı olarak ürünün su olduğu ve Reaksiyon 4.2'nin sınırlandığını, sıcaklık artışı ile de tamamen bu reaksiyonun (Reaksiyon 4.2) oluşumunun azaldığı ifade edilebilir.

Etanolün oksidasyon, dehidrasyon ve yanma reaksiyonları gözönüne alındığında Fe10-SBA-15 numunesi için düşük sıcaklıklarda ana ürünün Reaksiyon 4.2 ile üretilen asetikasit olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra sıcaklığın artışına bağlı olarak dehidrasyon ve yanma reaksiyonları devreye girmiştir. Bu reaksiyonların da devreye girmesi (Reaksiyon 4.1 ile oluşan asetaldehit, Reaksiyon 4.5, 4.7 ve 4.8 ile sırasıyla oluşan dietileter, etilen ve karbondioksit) ile oluşan su molekülüne bağlı olarak suya ait mol oranının da artış sergilediği (Şekil 4.59 ve 4.60) gözlenmiştir. Sonuç olarak düşük sıcaklıkta yapılan çalışmada Reaksiyon 4.2'nin hızının yüksek olmasına bağlı ana ürünün asetikasit olduğu ve su oranının az olduğu, sıcaklığın artışına bağlı olarak reaksiyon mekanizmasının oksidasyonun yanı sıra dehidrasyon ve yanma reaksiyonlarına da kayması ile ana ürünün genellikle asetaldehit ve bunun yanında az miktarlarda da olsa etilen, dietileter ve karbondioksit kaydığı gözlenmiştir.

Dehidrasyon çalışmalarında ise oksidasyon çalışmasından farklı olarak reaktöre oksijen beslemesi yapılmısa da katalizör yüzeyinde bulunan yüzey oksijeni kullanılarak az da olsa oksidasyon ürünlerinin elde edilebilmesi beklenen bir durumdur. Fakat çalışmanın dehidrasyon test aşamasında, yüzey oksijenine bağlı olarak oluşabilecek oksidasyon ürünlerinin çok az miktarlarda gözlenebileceği düşünülerek yalnızca Reaksiyon 4.5 ve 4.7'nin meydana geldiği öngörülmüş (asetikasit ve su molekülüne ait elde edilen kromotogram pikinin tamamının suya ait olduğu düşünülmüş) ve tüm hesaplamalar bu varsayım gözönüne alınarak yapılmıştır.

Etanolün oksidasyon çalışmalarına ait sonuçlar

Etanolün oksidasyon reaksiyonuna ait farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda elde edilen ürünlere ait ürün kompozisyonları (mol fraksiyonları) ve etanol dönüşümü alüminyum,

demir ve krom yüklemeli MCM-41 ve SBA-15 katalizörleri için Çizelge 4.14 ve 4.15’de ve bu ürün dağılımlarına (%mol fraksiyonları) ait grafikler ise Şekil 4.52 ve 4.53’de, ayrıca bu üç katalizör için %50 etanol dönüşüm-sıcaklık ilişkisi Şekil 4.50 ve 4.51’de verilmiştir. Elde edilen bu verilerin nasıl hesaplandığı da EK-7’de detayları ile anlatılmıştır.

Alüminyum ve demir yüklemeli MCM-41 örneklerinin düşük sıcaklıkta düşük etanol dönüşümü verdiği ve sıcaklık artışı ile dönüşüm değerinde belirgin artış olduğu, 400°C’de Al ve Fe yüklü örneklerde sırasıyla 0,78 ve 0,95 değerlerine ulaştığı görülmektedir. Cr yüklü katalizör, Al ve Fe yüklü katalizörlere göre farklı bir davranış sergileyerek, 250°C’de bile 0,95 değerinde etanol dönüşümü sergilemiş, 300°C’den sonra da dönüşüm değeri 0,88 de sabitlenmiştir. Katalizörlerin %50 etanol dönüşümüne, Al yüklü katalizörde 370°C’ de, Fe yüklü katalizörde 320°C’ de ulaşılırken, Cr yüklü numunede 250°C’de bile %95 değerinin elde edildiği (Şekil 4.50) gözlenmiştir. Sonuçlar krom yüklemeli katalizörlerin düşük sıcaklıklarda bile etkin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.14. Etanolün oksidasyon reaksiyonu sonucu, farklı sıcaklıklarda metal MCM-41 numuneleri için elde edilen ürün kompozisyonları (mol fraksiyonları) a) Al10-MCM-41 b)Fe10-MCM-41 c)Cr10-MCM-41

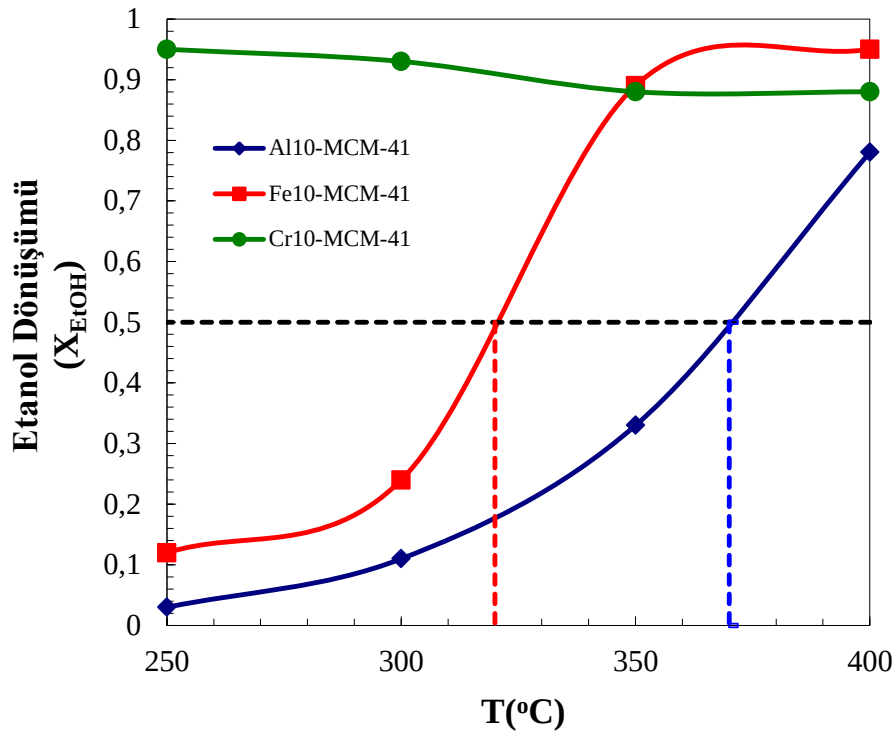
a) Al10-MCM-41									
T(°C)	X	Y _{EtOH}	Y _{AA+H2O}	Y _{AcAl}	Y _{C2H4}	Y _{DEE}	Y _{CO2}	Y _{C2H6}	Y _{CH4}
	EtOH								
250	0,03	0,97	0,03	0	0	0	0	0	0
300	0,11	0,89	0,07	0,01	0,01	0,02	0	0	0
350	0,33	0,67	0,21	0,02	0,07	0,03	0	0	0
400	0,78	0,22	0,49	0,07	0,18	0,03	0	0	0

b) Fe10-MCM-41									
T(°C)	X	Y _{EtOH}	Y _{AA+H2O}	Y _{AcAl}	Y _{C2H4}	Y _{DEE}	Y _{CO2}	Y _{C2H6}	Y _{CH4}
	EtOH								
250	0,12	0,88	0,07	0,04	0,002	0	0,003	0	0
300	0,24	0,76	0,12	0,10	0,004	0	0,006	0	0
350	0,89	0,11	0,58	0,26	0,01	0	0,03	0,003	0
400	0,95	0,05	0,63	0,23	0,002	0	0,7	0,005	0

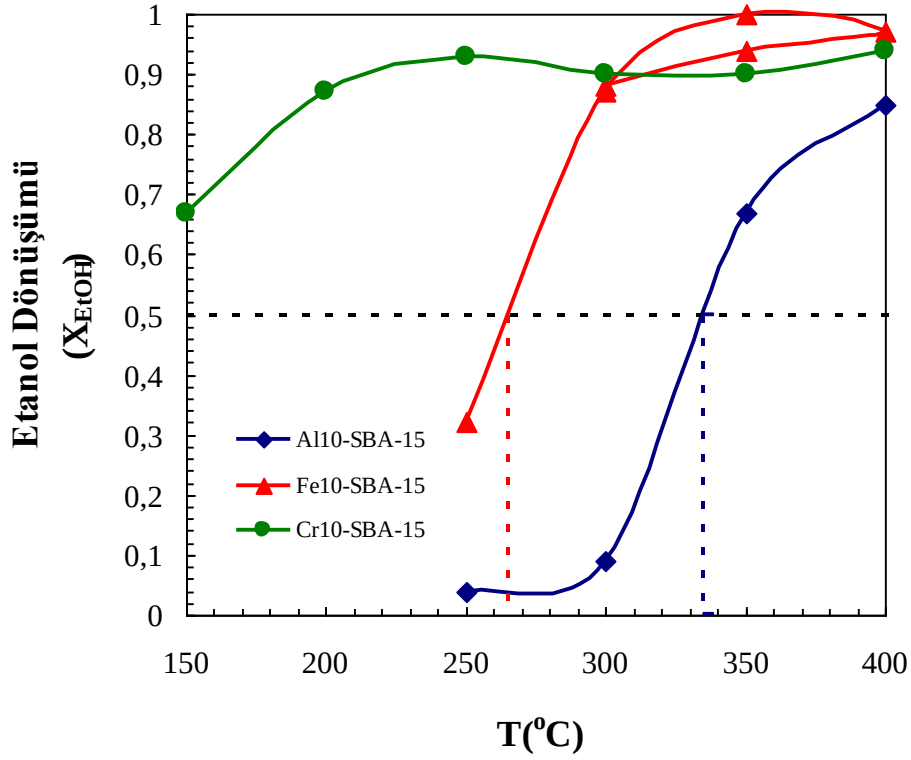
c) Cr10-MCM-41									
T(°C)	X	Y _{EtOH}	Y _{AA+H2O}	Y _{AcAl}	Y _{C2H4}	Y _{DEE}	Y _{CO2}	Y _{C2H6}	Y _{CH4}
	EtOH								
250	0,95	0,05	0,65	0,20	0,05	0	0,05	0	0
300	0,93	0,07	0,70	0,17	0,02	0	0,04	0	0
350	0,88	0,12	0,58	0,21	0,03	0	0,06	0	0
400	0,88	0,12	0,55	0,25	0,03	0	0,05	0	0

Çizelge 4.15. Etanolün oksidasyon reaksiyonu sonucu, farklı sıcaklıklarda metal-SBA-15 numuneleri için elde edilen ürün kompozisyonları (mol fraksiyonları) a) Al10-SBA-15 b) Fe10-SBA-15 c) Cr10-SBA-15

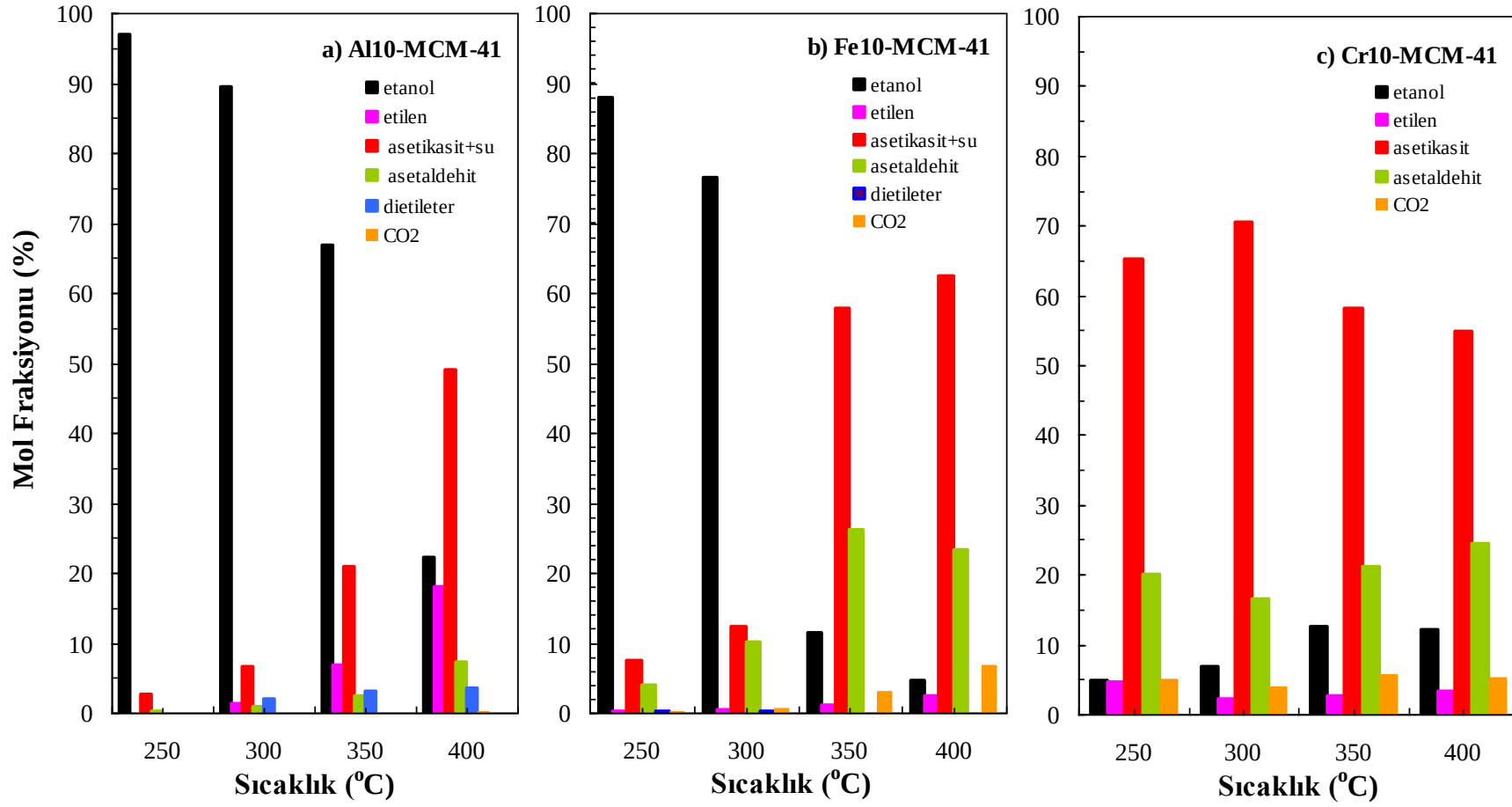
a) Al10-SBA-15									
T(°C)	X_{EtOH}	Y_{EtOH}	Y_{AA+H2O}	Y_{AcAl}	Y_{C2H4}	Y_{DEE}	Y_{CO2}	Y_{C2H6}	Y_{CH4}
250	0,04	0,96	0,03	0,004	0	0	0,001	0	0
300	0,09	0,91	0,07	0,010	0	0	0,002	0	0
350	0,67	0,33	0,51	0,120	0,003	0,002	0,040	0	0
400	0,85	0,15	0,65	0,150	0,030	0,001	0,020	0,003	0
b) Fe10-SBA-15									
T(°C)	X_{EtOH}	Y_{EtOH}	Y_{AA+H2O}	Y_{AcAl}	Y_{C2H4}	Y_{DEE}	Y_{CO2}	Y_{C2H6}	Y_{CH4}
250	0,32	0,68	0,25	0,063	0	0	0	0	0
300	0,87	0,13	0,64	0,150	0	0,0075	0,124	0	0
350	1,00	0	0,44	0,324	0,173	0	0,128	0	0
400	0,97	0,03	0,90	0,035	0	0,0045	0,120	0	0
Sıcaklık azaltılması ile yapılan çalışma sonuçları									
350	0,88	0,12	0,68	0,12	0,015	0,011	0,05	0	0
300	0,94	0,06	0,37	0,36	0,030	0,11	0,07	0	0
c) Cr10-SBA-15									
T(°C)	X_{EtOH}	Y_{EtOH}	Y_{AA+H2O}	Y_{AcAl}	Y_{C2H4}	Y_{DEE}	Y_{CO2}	Y_{C2H6}	Y_{CH4}
150	0,67	0,33	0,64	0,03	0	0	0,003	0	0
200	0,87	0,13	0,85	0,03	0	0	0	0	0
250	0,95	0,05	0,65	0,20	0,0045	0	0,05	0	0
300	0,93	0,07	0,70	0,17	0,022	0	0,04	0	0
350	0,88	0,12	0,58	0,21	0,03	0	0,06	0	0
400	0,88	0,12	0,55	0,25	0,03	0	0,05	0	0



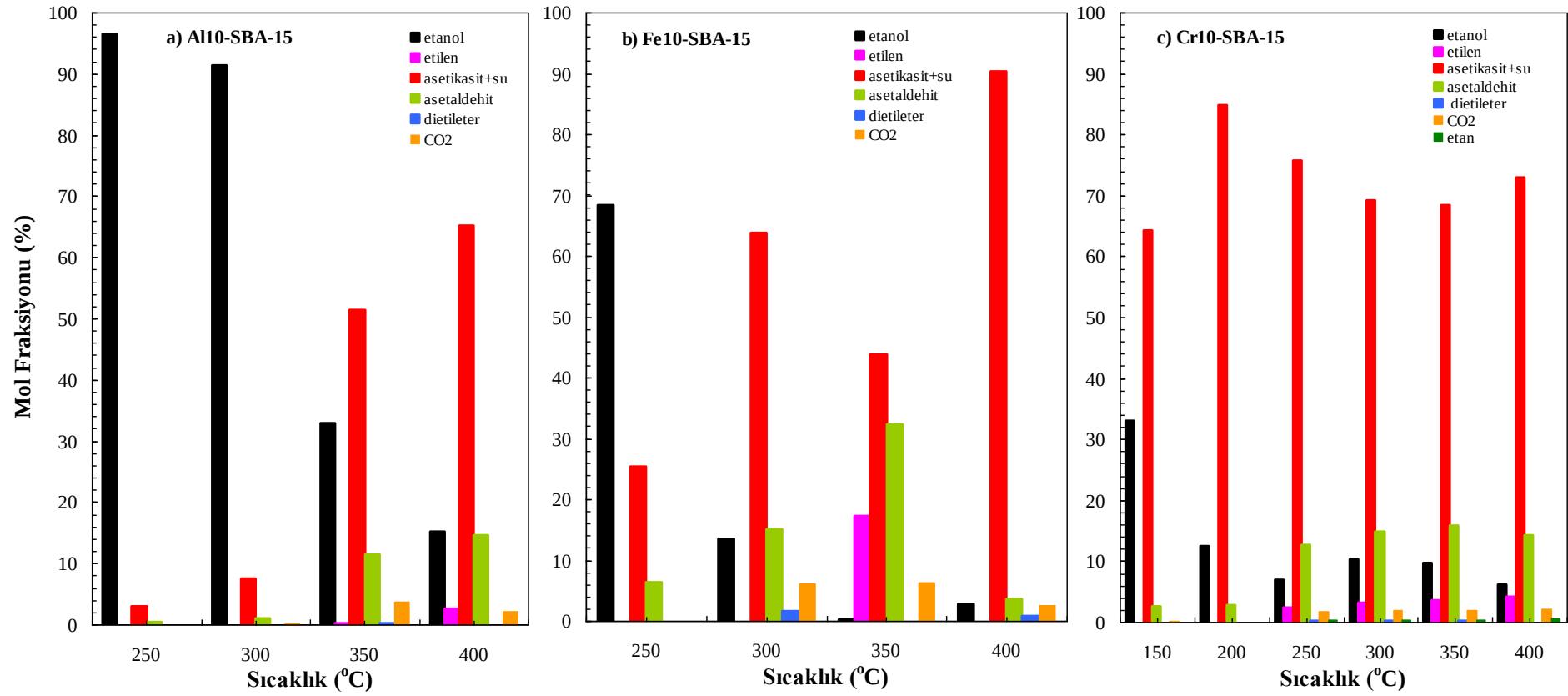
Şekil 4.50. Metal-MCM-41 numunelerine ait sıcaklık-etanol dönüşüm grafiği



Şekil 4.51. Metal-SBA-15 numunelerine ait sıcaklık-etanol dönüşüm grafiği



Şekil 4.52. Farklı sıcaklıklarda farklı metal-MCM-41 katalizörleri ile yapılan etanol oksidasyonu sonucu elde edilen ürün dağılımları (% mol fraksiyonu) ait grafikler a) Al10-MCM-41 b) Fe10-MCM-41 c) Cr10-MCM-41



Şekil 4.53. Farklı sıcaklıklarda farklı metal-SBA-15 katalizörleri ile yapılan etanol oksidasyonu sonucu elde edilen ürün dağılımları (% mol fraksiyonu) ait grafikler a) Al10-SBA-15 b) Fe10-SBA-15 c) Cr10-SBA-15

Demir ve krom yüklemeli MCM-41 katalizörlerde etilen ve dietileter oluşumu gözlenmezken, Al yüklemeli katalizör ile 300°C'den sonra etilen oluşumuna rastlanmıştır ve 400°C'de ortamda yaklaşık bu ürün miktarının %18'e ulaştığı ve ayrıca bu sıcaklıkta az da olsa (yaklaşık %3 oranında) dietileterin de oluştuğu belirlenmiştir. Al yüklü katalizörde oluşan asetaldehit oluşumu diğer katalizörlere göre çok daha az (400°C'de %7) gerçekleşmiştir. Bu katalizörde asetikasit+su karışımının düşük sıcaklıklarda yaklaşık %10 oranında oluştuğu ve sıcaklığın artışı ile %50 değerine artış gösterdiği görülmüştür. Fe yüklemesine sahip MCM-41 katalizöründe asetaldehit miktarının sıcaklığın artışı ile %4'den %26'ya, asetikasit+su oluşum değerinin ise %7' den %63'e yükseldiği ve 350°C'den sonra bu ürünlerin miktarında ciddi değişimlerin olmadığı belirlenmiştir. Cr yüklemeli katalizörde ise %20-25 asetaldehit, %55-65 asetikasit+su oluşumu ve her iki ürün içinde sıcaklığın artışına bağlı olarak belirgin değişimlerin olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 4.14, Şekil 4.52).

Al yüklü MCM-41 katalizöründe asetikasit+su, etilen ve dietileter ürünlerinde sıcaklığın artışına bağlı olarak bir artış gözlenirken, Fe yüklemeli katalizörde sıcaklık artışının sadece asetikasit+su ve asetaldehit oluşumunu arttırdığı, Cr yüklemeli katalizörde ise sıcaklık artışının ürün oluşum miktarına belirgin bir etkisinin olmadığı ve oluşan ana ürünlerin asetaldehit ve asetikasit+su olduğu belirlenmiştir. Tüm MCM-41 örneklerine ait sonuçlara bakıldığında, ana ürün dağılımının asetikasit+su karışımı ve asetaldehit olduğu, bunun yanı sıra az miktarda etilen, dietileter ve karbondioksitin oluştuğu gözlenmiştir. Bu ürün dağılımı, etanolün asetaldehite dönüşüm reaksiyonunun (Reaksiyon 4.1 ile) yanı sıra bu reaksiyon ile oluşan asetaldehitin yine okside olarak (Reaksiyon 4.2 ile) asetikasite dönüştüğünü, ayrıca az miktarda oluşum sergilese bile dehidrasyon reaksiyonlarından da etilen (Reaksiyon 4.7) ve dietileterin (Reaksiyon 4.5) oluştuğunu göstermektedir (Çizelge 4.14, Şekil 4.52).

Etilen ve dietileter miktarının genellikle düşük seviyelerde olması etanolün ağırlıklı olarak asetaldehit ve asetikasite dönüştüğünün de bir göstergesidir. Bu ürün oluşumları gözönüne alındığında etanolün molar dönüşümüne yakın miktarda ortamda suyun oluşması beklenmektedir. Buradan yola çıkarak, düşük sıcaklıklarda etanolün dönüşümünün az olması ve dehidrasyon ve yanma reaksiyonlarının devreye girememesine bağlı oluşan suyun mol miktarının asetikasitten az olması beklenen bir durumdur. Sıcaklığın artışı ile dehidrasyon (Reaksiyon 4.5 ve 4.7) ve yanma (Reaksiyon 4.8) reaksiyonlarının meydana

gelmesi farklı stokiyometrilere su molekülünü oluşturmada ve dolayısıyla asetik asit+su karışımındaki su miktarını artırmada ve asetik asit miktarını düşürmektedir. Oransal olarak bakıldığında da suyun mol miktarının artış sergilediği düşünüldüğünde ana ürünün düşük sıcaklık haricinde genellikle asetaldehit olduğu söylenebilir.

Ürün dağılımları, oluşan ürün sayısının azlığı, katalizörlerin bu reaksiyon ve ürün oluşumlarında etkinliğinin ve seçiciliğinin yüksek olduğunun bir göstergesidir. Bu durumda, test edilen Metal-MCM-41 katalizörlerin (özellikle demir ve krom içerikli olanlar) seçici oksidasyon için uygun katalizörler olduğu söylenebilir.

Al yüklemeli SBA-15 katalizöründe düşük sıcaklık değerlerinde etanol dönüşümünün az olduğu (etanol dönüşümü %4), 350°C'den sonra etanol dönüşümünde belirgin bir artışın gözlemlendiği ve 400°C'de yaklaşık %85'e çıktığı belirlenmiştir (Çizelge 4.15, Şekil 4.53.a).

Fe yüklemeli SBA-15 numunesinde beklenildiği gibi sıcaklık artışına bağlı olarak etanol dönüşümünde bir artış gözlenirken (%32' den ~%100'e yükselmiştir) 350°C'den sonra az da olsa etanol dönüşümünde bir azalma belirlenmiştir. Bu azalışın katalizör yapısındaki değişimden kaynaklanabileceği düşünülmüş, 400°C'de reaksiyon yürütüldükten sonra reaktör tekrar kademe kademe soğutulmuş 350°C ve 300°C sıcaklıklarda elde edilen ürün dağılımına tekrar bakılmıştır. Sıcaklık artışı ile yürütülen çalışmada 300°C ve 350°C'de etanol dönüşüm değerleri sırasıyla, yaklaşık %87 ve yaklaşık %100 olarak gözlenirken geriye dönük yapılan sıcaklık taramasında 350°C'de etanol dönüşümünde belirgin olmasa da bir azalma gözlenmiş (%88) ve sıcaklığın 300°C'ye düşürülmesi ile artışın (%94) olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.54). Literatürde Tsonchev ve arkadaşları tarafından Fe (NO₃)₃ kullanılarak sentezlenen Fe-SBA-15 numunelerinin TPR-TG analizlerinde numune yapısında demirin, Fe(III)'den Fe(II)'ye ve Fe(II)'den Fe(0)'a indirgenen farklı demir oksit türlerinin bulunduğu belirlenmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre 287-367°C'de elde edilen pikin Fe(III)'den Fe(II)'ye indirgenen demir oksit türlerini, 547-597 °C'de elde edilen pikin Fe(II)'den Fe(0)'a indirgenen demir türlerini simgelediği belirlenmiştir (Tsonchev ve diğerleri, 2007). Bu tez çalışmasında, sentez sonrası 550°C'de kalsinasyon işlemi yürütüldükten sonra katalizör yapısındaki demir bileşiklerinin Fe(0)'a indirgenmesinden dolayı katalizör reaksiyon öncesi 400°C sıcaklıkta oksijen+helyum ortamında ön işleme tabi tutularak yapıdaki demir bileşiklerinin yükseltgenmesi sağlanmıştır. Bu katalizörünün etanol dönüşüm değerinin 350°C'den sonra düşmesinin

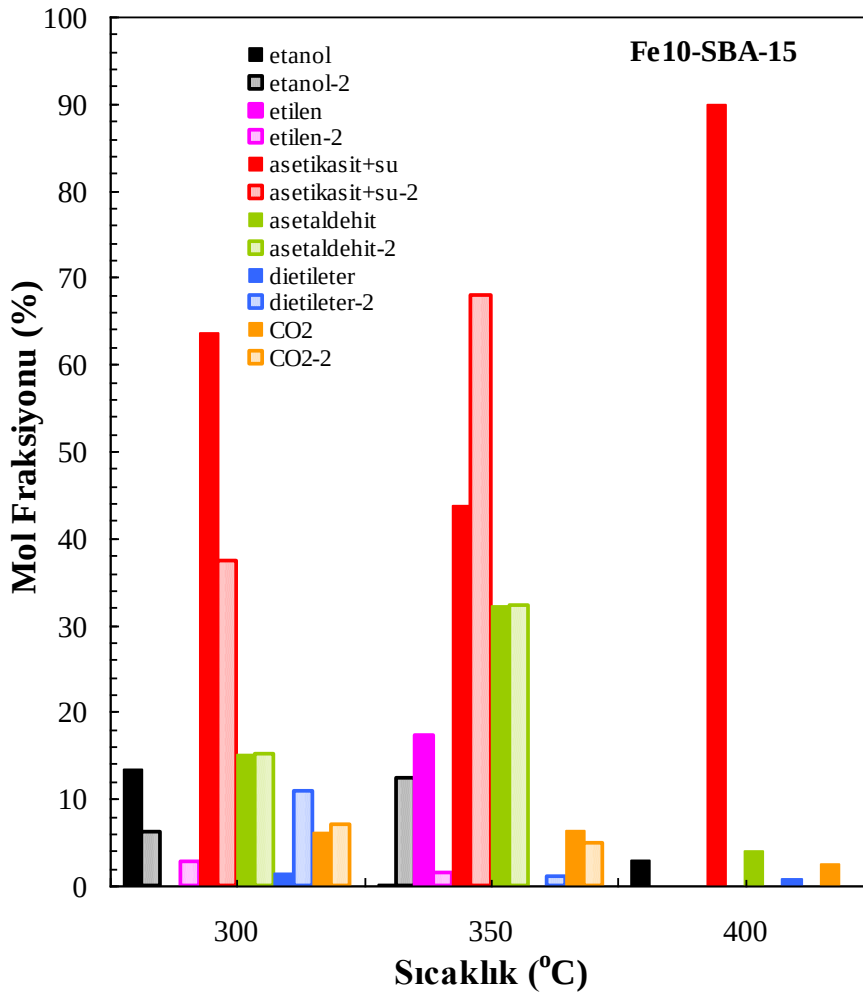
literatürde bahsedilen değerlik değişimi davranışından kaynaklandığı ve bu sıcaklık değerinden sonra yapıda var olan Fe^{3+} türlerinin Fe^{2+} ’ye indirgenmesi ile katalizörün aktivitesi belirgin olmasa da azaldığı düşünülmektedir.

Cr yüklemeli MCM-41 katalizörünün düşük sıcaklıklarda etkin olmasından dolayı, (düşük sıcaklık davranışını belirlemek için) Cr10-SBA-15 örneğinde, sıcaklık taramasına daha düşük sıcaklıklardan (150°C) başlanılmıştır. Bu katalizörde düşük sıcaklık değerlerinde bile diğer katalizörlere göre etanol dönüşümün oldukça yüksek olduğu (150°C ’ de %67) belirlenmiştir (Şekil 4.54.c). Cr yüklemeli MCM-41 katalizörlerinde gözlemlendiği gibi Cr-SBA-15 katalizöründe de etanol dönüşüm değerinin düşük çalışma sıcaklığında (250°C) bile yüksek olduğu (sırasıyla ~%90 ve ~%90-95) ve reaksiyon sıcaklığının artışına bağlı olarak ciddi bir değişim sergilemediği belirlenmiştir. Literatürde Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Cr yüklemeli Cr-SBA-15 numunelerine ait yapılan XPS çalışmasında Cr kaynağının SBA-15 yapısında Cr^{6+} ve Cr^{3+} şeklinde bir arada var olduğu ve bu türlerinde reaksiyon sırasında redoks aktivitesini arttırdığı belirtilmiştir (Wang ve diğerleri, 2009). Takehira ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise propanın hidrojenasyonunda kullanılan Cr-MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrası yapılan kimyasal analiz sonuçları doğrultusunda reaksiyon öncesinde katalizör yapısında var olan aktif Cr^{6+} türlerinin reaksiyon sonrasında daha az aktif olan Cr^{3+} ’e dönüştüğü ve oksijen ortamında Cr^{3+} türlerinin rejenere olarak Cr^{6+} türlerine dönüşebileceği sonucuna varılmıştır (Takehira ve diğerleri, 2004). Literatürde yapılan çalışmalara bağlı olarak Cr10-SBA-15 numunesinin yapısında var olan kromun, oksidasyon basamağının yüksek olabileceği (Cr^{6+}) buna bağlı olarak düşük reaksiyon sıcaklığı değerinde bile yüksek dönüşüm değeri verdiği, ortamda var olan oksijenin ise Cr^{3+} türlerinin rejenere ederek Cr^{6+} türlerine dönüştürebileceği ve bu nedenle reaksiyonun gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında sıcaklığın artışına bağlı olarak katalizörün aktivitesinin düşmediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca yine Fe katalizörlerine benzer şekilde Cr10-MCM-41 katalizöründe asetaldehit miktarının nispeten Fe katalizörüne yakın olduğu ve bunun da Cr kaynağının Fe’de olduğu gibi yapının redoks özelliğini geliştirmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Metal-SBA-15 numuneleri ile yapılan çalışmalarda da metal-MCM-41 katalizörlerde olduğu gibi reaksiyon sonrası oluşan ana ürünlerin asetik asit+su ve asetaldehit olduğu, bunların dışında az da olsa etilen, dietileter ve CO_2 oluşumunun da gerçekleştiği (Çizelge 4.15 ve Şekil 4.53) belirlenmiştir.

“Asetikasit+su” piki çakışmasını yorumlamak için Fe10-SBA-15 numunesi ile yürütülen revize deney sonuçlarından “asetikasit+su” yüzdesi olarak tanımlanan değerlerin büyük bir kısmının su olduğu belirlenmiştir ve sıcaklık (dolayısıyla dönüşüm) artışı ile karışımın ağırlıklı olarak sudan oluştuğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 4.18). Bu davranış Metal-SBA-15 katalizörleri için de geçerlidir. Çalışma esnasında kullanılan tüm metal-SBA-15 katalizörlerinde sıcaklığın artışına bağlı olarak asetikasit+su ve asetaldehit ürünlerine ait mol fraksiyonlarının genel olarak artış sergilediği belirlenmiştir. Bunun dışında en yüksek asetikasit+su ve asetaldehit miktarına (400°C’de %90 (asetikasit+su); 350 °C’de %36 (asetaldehit)) Fe yüklü katalizör ile yapılan çalışmada ulaşılmıştır. Etilen oluşumu tüm katalizörlerde yaklaşık T>300°C’de %3 ve altındaki oranlarda elde edilirken Fe yüklü SBA-15 numunesinin 350°C’de yapılan çalışmasında yaklaşık %17 oranında elde edildiği belirlenmiştir. Dietileter oluşumu ise T>250°C’de genellikle %1 ve altında oluşum sergilerken yine Fe yüklü katalizörde sıcaklık dönüş çalışmasında 300°C’de yaklaşık %11’lik bir oluşum sergilemiştir. CO₂ oluşumu ise tüm metal-SBA-15 katalizörlerinde yaklaşık <%7 değerlerinde oluşum sergilemiştir. Bu çalışma sonuçlarının yanı sıra bu üç katalizör için %50 etanol dönüşümünün hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği Şekil 4.51’de verilmiş ve %50 etanol dönüşümüne Al yüklü katalizörde 335°C’de, Fe yüklü katalizörde 265°C’de ulaşılırken Cr yüklü numunede 150°C’de bile %65 dönüşüm değerinin elde edildiği gözlenmiştir.

Fe10-SBA-15 katalizörü ile yürütülen çalışmada, 300°C de ürün dağılımlarına bakıldığında dehidrasyon reaksiyonları ile oluşan etilen ve dietileter oluşumu, sıcaklık artırılarak yürütülen çalışmada hemen hemen gözlenmezken sıcaklık düşürülerek yürütülen çalışmada az da olsa her iki ürün gözlenmiştir. İleriye taramada etanol dönüşümü nispeten az olduğu halde hem ileri hem de geri sıcaklık taramalarında asetaldehit miktarı aynı kalmış ve bu yüzden ilk ölçümde asetaldehit oluşumu ile gelen suyun asetikasit+su miktarını arttırdığı düşünülmüştür. 350°C’de yürütülen çalışmada ise etanol dönüşümü ilk ölçümde 1,0 iken 2.ölçümde 0,88 değerine düşmüştür. Bunun yanı sıra aynı sıcaklıkta ilk ölçümde etilen gözlenirken ikinci ölçümde gözlenmemiştir. İkinci ölçümde asetaldehit miktarı aynı kaldığı halde etanol dönüşümünün daha az olmasına bağlı olarak asetikasit+su karışımındaki su miktarını arttırarak bu ürüne ait mol fraksiyonunu arttırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.54. Fe10-SBA-15 için 300 ve 350 °C’de yapılan 2 ölçüm ve 400°C için elde edilen ürünlere ait % mol fraksiyonları (ürün dağılımı)

Farklı sıcaklıklarda farklı metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 katalizörleri ile gerçekleştirilen etanol oksidasyonu sonrası elde edilen ürün seçicilik değerleri Çizelge 4.16 ve 4.17’de ayrıca ürün seçicilik dağılımları Şekil 4.55 ve 4.56’da verilmiştir.

Asetaldehit seçiciliğinin yüksek olması hem katalizörün bu oluşumu sağlayan özellikte olmasına hem de ürünün asetikasite dönüşmesini sınırlaması ile ilişkilidir. Asetaldehit seçiciliği Al yüklü numunede <0,1 değerlerinde iken Fe yüklü numunede 0,24-0,43, Cr yüklü numunede 0,18-0,28 aralığında değişim sergilemiş ve en yüksek seçicilik değerine (0,43) Fe yüklü numunenin 300°C’de gerçekleştirilen çalışmasında ulaşıldığı belirlenmiştir (Çizelge 4.16, Şekil 4.55). Bu çalışmalarda da elde edilen sonuçlar göstermektedir ki Fe yüklü numunede en yüksek asetaldehit seçimliliğine ulaşılmış ve asetaldehitin katalizörün redoks bölgelerinde oluştuğu bilgisinden yola çıkarak bunun Fe kaynağının yapıdaki

redoks özelliği arttırması sonucu asetaldehit seçiciliğinin olumlu yönde artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde Cr yüklü katalizörde de asetaldehit miktarının nispeten yüksek olmasının Cr kaynağının Fe’de olduğu gibi yapının redoks özelliğini geliştirmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Metal-MCM-41 numunelerine ait elde edilen seçicilik değerleri gözönüne alındığında en yüksek değerlerin asetikasit+su ve asetaldehite ait olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.16, Şekil 4.55). Asetikasit+su karışımı için en yüksek seçicilik değeri (0,86) düşük sıcaklıkta (250°C) Al10-MCM-41 numunesinde elde edilmiş, sıcaklık artışı ile 0,60 değerine düşerek yaklaşık sabit kalmıştır.

Etilen seçiciliği ise Cr ve Fe yüklü numunelerde $\leq 0,05$ iken en yüksek değerine Al yüklü numunede ulaşmış ve 400°C’de 0,23 etilen seçicilik değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.16, Şekil 4.55.b ve 4.55.c). Dietileter için de etilene benzer bir davranış gözlenirken Fe ve Cr yüklü numunelerde bu molekül oluşumunun hemen hemen hiç gözlenmediği Al yüklü numunede ise 250°C’de 0,35 değerine kadar çıktığı belirlenmiştir. Bu moleküllerin (etilen ve dietileter) meydana geldiği dehidrasyon reaksiyonlarının daha çok yüzey asit bölgelerinde gerçekleştiği bilinmektedir. Al yüzey asitliğini arttıran bir element olmakla birlikte bu çalışmada da yapılan FTIR çalışmaları (Şekil 4.41 ve 4.45) bu metal kaynağının yüzey asitliğini arttırdığını göstermiştir. Al’nin katalizör yapısındaki yüzey asitliğini arttırması ile de bu molekül oluşumlarının gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Karbondioksitin seçiciliğinin tüm metal-MCM-41 katalizörlerinde yaklaşık $<0,04$ olduğu belirlenmiştir. T=300°C’de yapılan çalışmada Al ve Fe yüklü katalizörlerde asetikasit+su seçiciliğinin azaldığı asetaldehit seçiciliğinin arttığı, Cr yüklü katalizörde tam tersi bir davranışın olduğu gözlenmiştir. Dietileter düşük sıcaklıklarda (300°C’ de seçicilik değeri 0,35) en yüksek seçicilik değerine ulaşırken sıcaklığın artışına bağlı olarak bu değer düşüş sergilediği bunun yanı sıra etilen seçiciliğinin arttığı 400°C’ de 0,23 değerine ulaştığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.16. Etanolün oksidasyon reaksiyonu sonucu, farklı sıcaklıklarda metal-MCM-41 numuneleri için elde edilen seçicilik değerleri
a) Al10-MCM-41 b) Fe10-MCM-41 c) Cr10-MCM-41

a) Al10-MCM-41								
T(°C)	X_{EtOH}	S_{AA+H2O}	S_{AcAl}	S_{C2H4}	S_{DEE}	S_{CO2}	S_{C2H6}	S_{CH4}
250	0,03	0,86	0,06	0,03	0,05	0,009	0	0
300	0,11	0,62	0,08	0,13	0,35	0,003	0	0
350	0,33	0,63	0,07	0,20	0,19	0	0	0
400	0,78	0,63	0,09	0,23	0,09	0,001	0	0

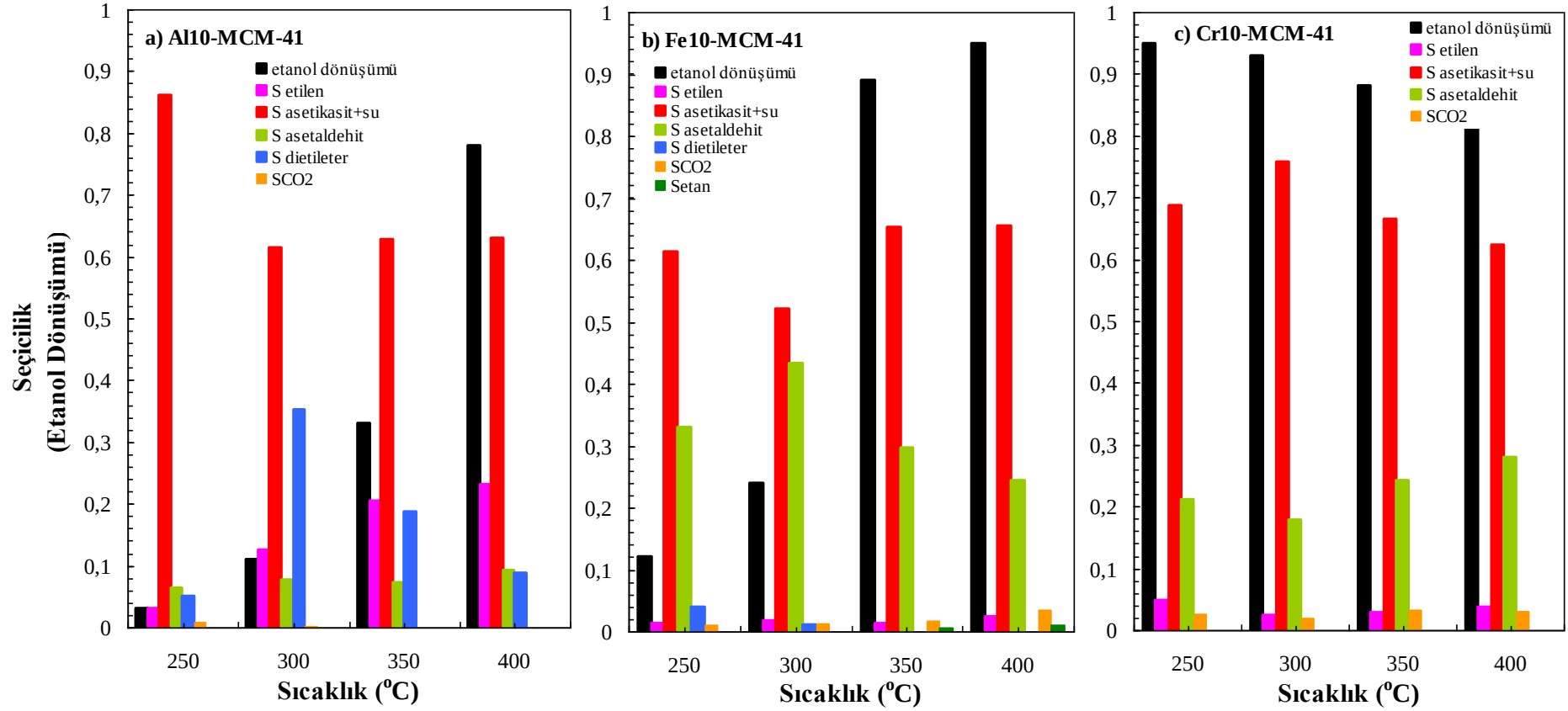
b) Fe10-MCM-41								
T(°C)	X_{EtOH}	S_{AA+H2O}	S_{AcAl}	S_{C2H4}	S_{DEE}	S_{CO2}	S_{C2H6}	S_{CH4}
250	0,12	0,61	0,33	0,013	0,04	0,012	0	0
300	0,24	0,52	0,43	0,02	0,01	0,012	0	0
350	0,89	0,65	0,30	0,01	0	0,02	0,01	0
400	0,95	0,66	0,24	0,02	0	0,04	0,01	0

c) Cr10-MCM-41								
T(°C)	X_{EtOH}	S_{AA+H2O}	S_{AcAl}	S_{C2H4}	S_{DEE}	S_{CO2}	S_{C2H6}	S_{CH4}
250	0,95	0,69	0,21	0,05	0	0,03	0	0
300	0,93	0,76	0,18	0,02	0	0,02	0	0
350	0,88	0,67	0,24	0,03	0	0,03	0	0
400	0,88	0,62	0,28	0,04	0	0,03	0	0

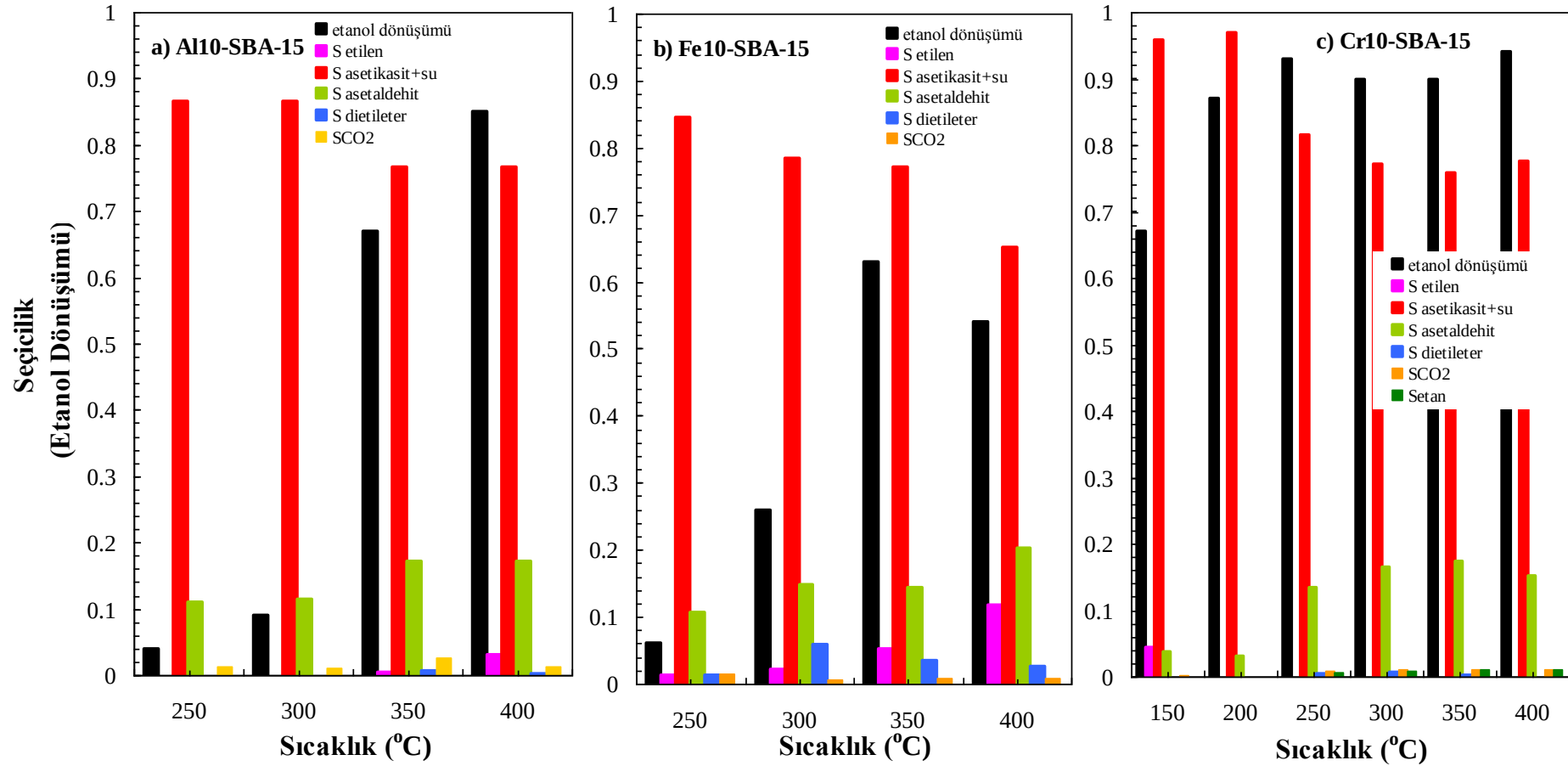
Çizelge 4.17. Etanolün oksidasyon reaksiyonu sonucu, farklı sıcaklıklarda metal-SBA-15 numuneleri için elde edilen seçicilik değerleri
a) Al10-SBA-15b) Fe10- SBA-15 c) Cr10-SBA-15

a) Al10-SBA-15								
T(°C)	X_{EtOH}	S_{AA+H2O}	S_{AcAl}	S_{C2H4}	S_{DEE}	S_{CO2}	S_{C2H6}	S_{CH4}
250	0,04	0,86	0,11	0	0	0,01	0	0
300	0,09	0,87	0,11	0	0	0,01	0	0
350	0,67	0,77	0,17	0	0,01	0,03	0	0
400	0,85	0,77	0,17	0,03	0	0,01	0,007	0
b) Fe10-SBA-15								
T(°C)	X_{EtOH}	S_{AA+H2O}	S_{AcAl}	S_{C2H4}	S_{DEE}	S_{CO2}	S_{C2H6}	S_{CH4}
250	0,32	0,80	0,20	0	0	0	0	0
300	0,87	0,74	0,17	0	0,04	0,04	0	0
350	1,00	0,44	0,32	0,17	0	0,03	0	0
400	0,97	0,93	0,04	0	0,02	0,013	0	0
Sıcaklık azaltılması ile yapılan çalışma sonuçları								
350	0,88	0,78	0,14	0,02	0,03	0,03	0	0
300	0,94	0,40	0,38	0,03	0,23	0,04	0	0
c) Cr10-SBA-15								
T(°C)	X_{EtOH}	S_{AA+H2O}	S_{AcAl}	S_{C2H4}	S_{DEE}	S_{CO2}	S_{C2H6}	S_{CH4}
150	0,67	0,96	0,04	0	0	0,002	0	0
200	0,87	0,97	0,03	0	0	0	0	0
250	0,93	0,81	0,14	0,03	0,003	0,01	0,007	0
300	0,90	0,77	0,16	0,03	0,01	0,011	0,009	0
350	0,90	0,76	0,17	0,04	0	0,01	0,01	0
400	0,94	0,78	0,15	0,04	0	0,011	0,011	0

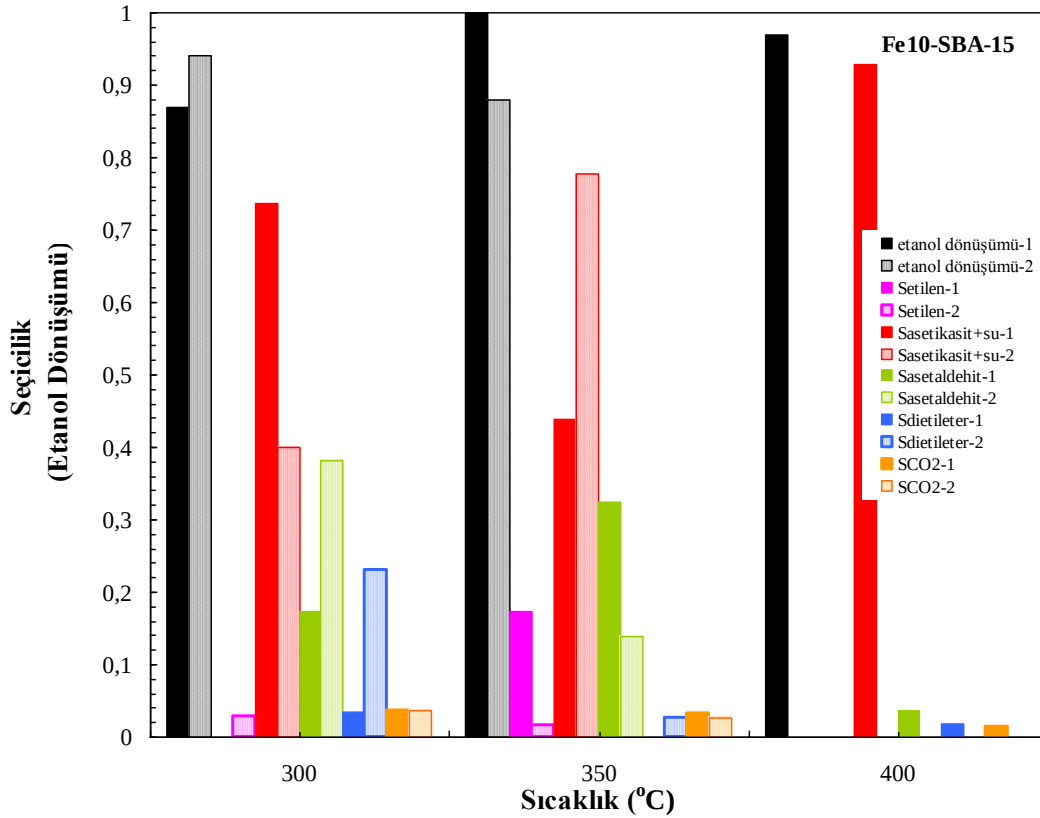
Metal MCM-41 örnekleri ile genelde benzer seçicilik davranışları metal-SBA-15 numunelerinde de gözlenmiştir (Çizelge 4.17, Şekil 4.56). En yüksek seçicilik değerlerinin asetik asit+su ve asetaldehit moleküllerine ait olduğu belirlenmiştir. Asetik asit+su karışımına ait seçicilik değerlerinin genellikle 0,60'ın üzerinde elde edildiği en yüksek seçicilik değerine ise (0,96-0,97) Cr10-SBA-15 katalizörünün düşük sıcaklıklarda (150 ve 200 °C) yapılan çalışmalarında elde edildiği belirlenmiştir. Asetaldehit seçiciliği ise genellikle 0,10 değerinin üzerinde elde edilirken en yüksek değerine (0,32) Fe10-SBA-15 katalizörünün 350°C'de yapılan çalışmasında elde edildiği belirlenmiştir. Tüm-metal-SBA-15 katalizörlerine ait seçicilik değerleri incelendiğinde genellikle sıcaklığın artışına bağlı olarak asetik asit+su seçiciliğinin azaldığı aynı anda asetaldehit seçiciliğinin de arttığı gözlenmiştir. Etilen ve dietileter moleküllerine ait seçicilik değerleri genellikle 0-0,06 aralığında elde edilirken en yüksek etilen ve dietileter seçiciliğine (0,17 ve 0,23) Fe yüklü katalizörün 350°C'de yapılan çalışmalarda ulaşıldığı belirlenmiştir. CO₂ seçiciliğinin ise 0-0,04 değerleri arasında değişim sergilediği belirlenmiştir.



Şekil 4.55. Farklı sıcaklıklarda farklı metal-MCM-41 katalizörleri ile yapılan etanol oksidasyonu sonucu elde edilen seçicilik değerlerine ait grafikler a) Al10-MCM-41 b) Fe10-MCM-41 c) Cr10-MCM-41



Şekil 4.56. Farklı sıcaklıklarda farklı metal-SBA-15 katalizörleri ile yapılan etanol oksidasyonu sonucu elde edilen ürün seçicilik değerlerine ait grafikler a) Al10-SBA-15 b) Fe10-SBA-15 c) Cr10-SBA-15

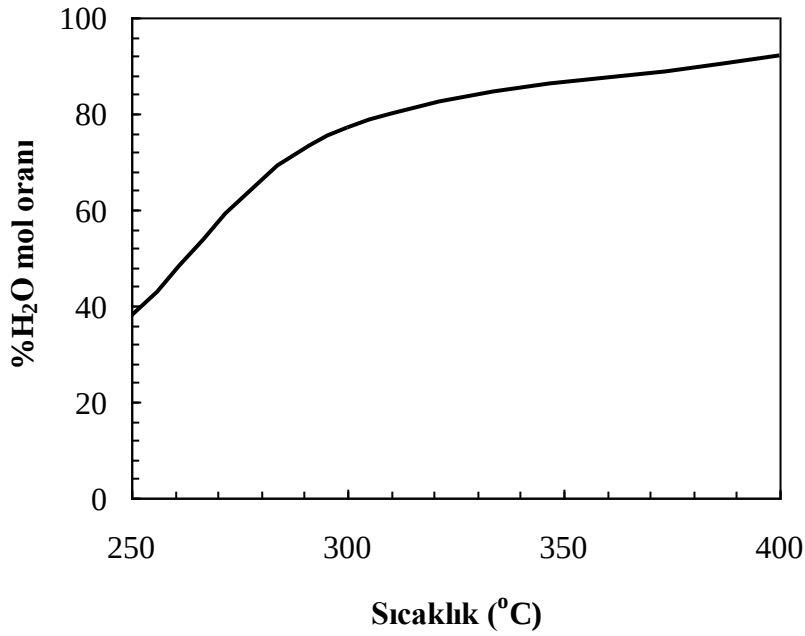


Şekil 4.57. Fe10-SBA-15 için 300 ve 350 °C’de yapılan 2 ölçüm ve 400°C için elde edilen ürünlere ait seçicilik değerleri (1. ölçüm: sıcaklık artışı ile yürütülen tarama; 2. ölçüm: sıcaklık düşürülmesi ile yürütülen tarama)

Sıcaklığın 300°C ve 350°C’lerinde alınan ileri ve geri sıcaklık taraması sonuçlarını değerlendirmek gerekirse (Çizelge 4.17, Şekil 4.56 ve 4.57) 300°C’de ileri ölçüm için asetikasit+su seçiciliği yüksek iken geri (ikinci) ölçümde bu değerin düştüğü belirlenmiştir. Bunun yanı sıra asetaldehit ve dietileter seçiciliğinde ise tam tersi bir davranışın olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 350°C’de olduğu anda yapılan ölçümlerde ise etilen ve asetaldehit seçicilik değerleri yüksek iken asetikasit+su karışımında tam tersi bir davranışın olduğu bunun yanı sıra ilk ölçümde dietileter oluşumu hiç gözlenmezken ikinci ölçümde dietileterin gözlendiği, heriki sıcaklık değerinde de CO₂ oluşumunun birbirine benzer değerlerde elde edildiği belirlenmiştir. Sonuç olarak 300°C’ de yapılan çalışmada soğutma aşamasında asetikasit+su seçiciliğinin azaldığı, asetaldehit, dietileter ve etilen seçiciliğinin arttığı 350°C’de ise soğutma esnasında asetikasit+su seçiciliğinin arttığı, dietileter, asetaldehit ve etilen seçiciliğinin azaldığı sonucuna varılmıştır.

Fe10-SBA-15 numunesinin tekrarlanan etanol oksidasyon çalışmalarına ait sonuçlar

Ürün dağılımlarındaki “asetik asit+su” çakışmasının giderilmesi için etanolün oksidasyon çalışması Fe10-SBA-15 numunesi ile tekrarlanmıştır. Karışım içerisindeki % su mol oranının reaksiyon sıcaklığı ile değişim grafiğinden (Şekil 4.58) faydalanılarak reaksiyon sonrası elde edilen karışımındaki suya ve asetik aside ait % molar oranlar belirlenmiştir. Bu işlem sadece bahsi geçen numune için yapılmış ve elde edilen ürün dağılımı (%mol fraksiyonu) ve seçicilik değerlerine ait sonuçlar Çizelge 4.18 ve Şekil 4.59 ve Şekil 4.60’ da verilmiştir. Karışıma ait ayrı ayrı hesaplandıktan sonra elde edilen değerler “R” ile ifade edilmiş ve karşılaştırma yapmak için eski değerlerle alt alta verilmiştir.

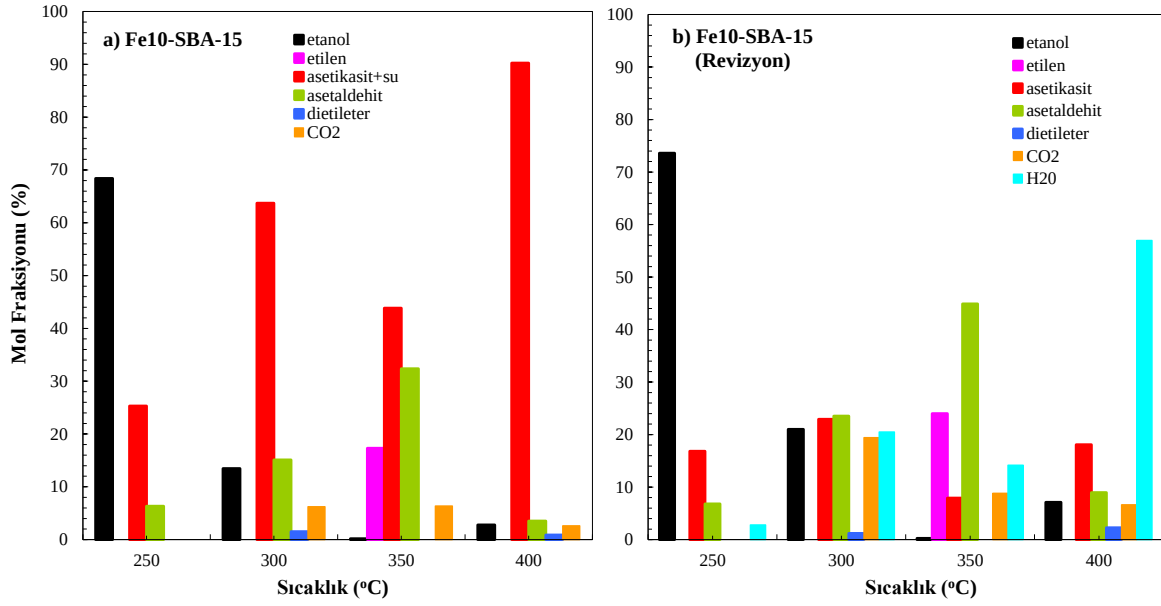


Şekil 4.58. Asetik asit-su karışımının ayırma amaçlı yapılan sıvı ürün analizi sonrasında elde edilen % su mol miktarının reaksiyon sıcaklığı ile değişim grafiği

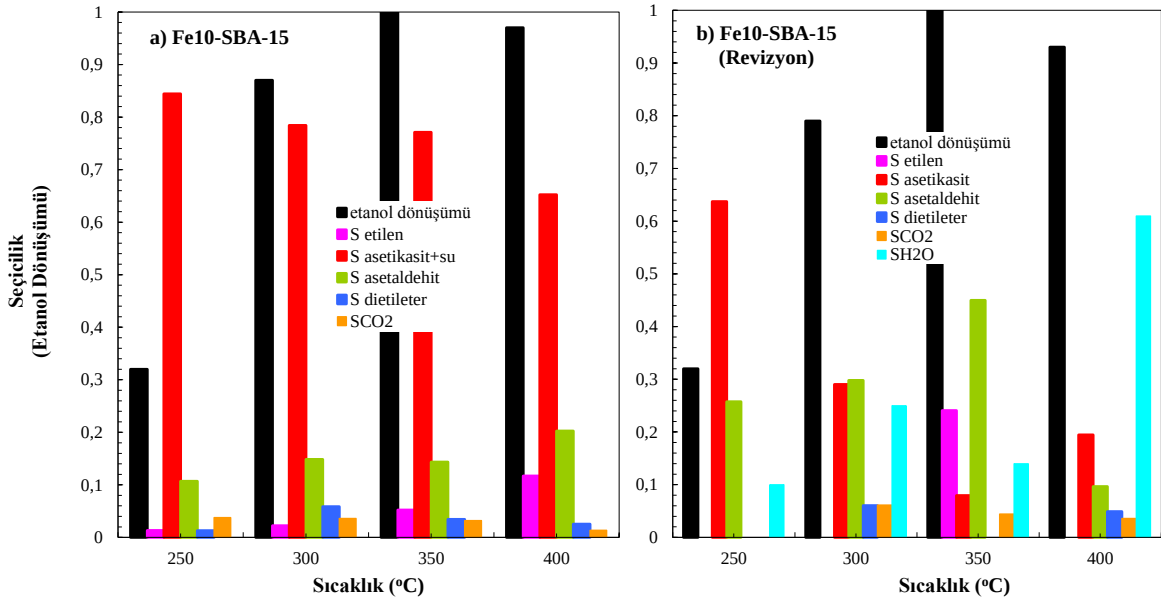
Çizelge 4.18. Fe10-SBA-15 numunesi için tekrarlanan etanol oksidasyonu çalışmalarında gaz ve sıvı ürün analizlerinden ayrı ayrı bulunup entegre edilen verilerden tekrar hesaplanan a) Ürün mol fraksiyon değerleri b) Ürün seçicilik değerleri

a) Ürün mol fraksiyonları										
T(°C)	X _{EtOH}	y _{EtOH}	<u>y_{AA+H2O}</u>		y _{AcAl}	y _{C2H4}	y _{DEE}	y _{CO2}	y _{C2H6}	y _{CH4}
			y _{AA}	y _{H2O}						
250	0,32	0,68	0,25		0,06	0	0	0	0	0
250-R	0,26	0,74	0,17	0,03	0,07	0	0	0	0	0
300	0,87	0,13	0,64		0,15	0	0,0075	0,124	0	0
300-R	0,79	0,21	0,23	0,21	0,24	0	0,012	0,194	0	0
350	~1,00	0	0,44		0,32	0,17	0	0,128	0	0
350-R	~1,00	0	0,08	0,142	0,449	0,24	0	0,176	0	0
400	0,97	0,03	0,90		0,04	0	0,0045	0,12	0	0
400-R	0,93	0,07	0,18	0,57	0,09	0	0,012	0,132	0	0

b) Ürün seçicilikleri									
T(°C)	X _{EtOH}	<u>S_{AA+H2O}</u>		S _{AcAl}	S _{C2H4}	S _{DEE}	S _{CO2}	S _{C2H6}	S _{CH4}
		S _{AA}	S _{H2O}						
250	0,32	0,80		0,20	0	0	0	0	0
250-R	0,26	0,64	0,11	0,26	0	0	0	0	0
300	0,87	0,74		0,17	0	0,04	0,04	0	0
300-R	0,79	0,29	0,26	0,30	0	0,06	0,06	0	0
350	1,00	0,44		0,32	0,17	0	0,03	0	0
350-R	1,00	0,08	0,14	0,45	0,24	0	0,04	0	0
400	0,97	0,93		0,04	0	0,02	0,01	0	0
400-R	0,93	0,19	0,61	0,10	0	0,05	0,04	0	0



Şekil 4.59. Fe10-SBA-15 numunesinin tekrarlanan etanol oksidasyon çalışmalarına ait mol fraksiyonu sonuçları a) asetik asit+su karışımının birlikte verildiği grafik b) asetik asit ve suyun ayrı ayrı hesaplandığı revize değerlerin birlikte verildiği grafik



Şekil 4.60. Fe10-SBA-15 numunesinin tekrarlanan etanol oksidasyon çalışmalarına ait seçicilik sonuçları a) asetik asit+su karışımının birlikte verildiği grafik b) asetik asit ve suyun ayrı ayrı hesaplandığı revize değerlerin birlikte verildiği grafik

Asetikasit ve suyun birarada olduğu sonuçlarda (Şekil 4.59.a ve 4.60.a ve Çizelge 4.18), sıcaklığın artışına bağlı olarak “asetikasit+su” miktarının artış sergilediği asetaldehitin de 350°C’ye kadar benzer davranış sergilediği fakat bu sıcaklıktan sonra düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın 350°C olduğu noktada etilenin de belirgin bir şekilde oluşum sergilediği görülmüştür. Bölümün başında belirtilen olası muhtemel reaksiyonlar (oksidasyon, dehidrasyon ve yanma) ve gaz-sıvı ürünlerin ayrı ayrı analiz edilerek elde edildiği revize deney sonuçlarından (Şekil 4.59.b ve 4.60.b ve Çizelge 4.18), asetikasit+su karışımına ait mol miktarının artışının, sırasıyla reaksiyon 4.1, 4.5, 4.7 ve 4.8 ile oluşan asetaldehit, dietieter, etilen ve karbondioksit ile birlikte meydana gelen su ile oransal olarak artış sergilediği düşünülmüştür. Düşük sıcaklık değerlerinde etanolün dönüşüm değerinin az olması ve sadece asetaldehit, asetikasit ve suyun oluşması revize edilen değerlerde de ana ürününün asetikasit olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak dehidrasyon ve yanma ürünlerinin de meydana gelmesi, beklenildiği gibi karışım içerisindeki su miktarındaki artışa neden olmuştur. Genel olarak sıcaklığın artışı ile dehidrasyon ve yanma reaksiyonlarının da devreye girmesi asetaldehit miktarında artışa neden olmuş ve ana ürünün asetaldehite kaymasına neden olmuştur.

Asetikasit ve su pikinin ayrılması ile tekrar hesaplanan dönüşüm değerlerinin, ikisinin karışım halinde yüzdelere kullanımı ile hesaplanan sonuçlardan belirgin oranlarda farklı çıkmadığı görülmüştür. Düşük sıcaklıkta (250°C) karışımın büyük kısmını asetikasit oluştururken sıcaklığın yükselmesi ve etanol dönüşümü artmış ve dehidrasyon ve yanma reaksiyon hızlarının artışı ile de su oluşumunun arttığı (suyun mol fraksiyonunun 0,03’ten 0,57’ye kadar artış) gözlenmiştir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak asetaldehit mol fraksiyonunun genellikle artış sergilediği (250°C’de 0,07 iken 350°C’de ~0,45 değerine çıkmıştır) gözlenmiştir. Moleküllerin genel davranışına bakıldığında ise düşük sıcaklık değerinde (250°C) asetikasit ana ürünü temsil ederken sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak ana ürünün asetaldehit olduğu sonucuna varılmıştır. Karbondioksit 300°C ve sonrası sıcaklık değerlerinde oluşum sergilemiş ve sıcaklığın artışına bağlı olarak kendi arasında çok da belirgin bir değişim sergilememiştir. 350°C’de ana ürün asetaldehit iken ikinci ürünün de etilen olduğu belirlenmiştir.

Revize edilen değerler kullanılarak sistem için her bir sıcaklık değerine ait karbon denkliği yapılmış ve buna ait örnek hesaplamalar EK-8’ de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 250°C için yapılan denklemlerde, giren ve çıkan karbon sayıları birbirine yaklaşık eşit elde

edilirken, sıcaklığın artışı ile çıkan karbon miktarının giren karbon miktarından nispeten daha az olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların;

- Reaksiyon çalışmaları esnasında sisteme giren ve çıkan akıma ait molar akış hızlarının eşit alınmasından,
- Katalizör yüzeyinde olası bir koklaşmadan,
- Deneysel olarak yüksek sıcaklık değerlerinde sıvının tam olarak toplanamamasından,

kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Sonuç olarak yapılan tüm oksidasyon deneyleri tekrarlanmasada, tekrarlanan deneye ait sonuçlar gözönüne alındığında asetikasit+su karışımı olarak tanımlanan karışımın büyük bir oranının su olduğunu bölüm içerisinde vurgulanmıştır. Fe10-SBA-15 için yapılan tekrar deneyler sonrası gaz ve sıvı ürün analizlerinin birarada değerlendirmesi ile elde edilen veriler de göstermektedir ki (Çizelge 4.18) bu karışımın büyük bir kısmı su moleküllerinden oluşmaktadır. Revize deney sonuçları, ana ürünün sadece düşük sıcaklık için asetikasit olduğu 300°C ve sonrası sıcaklıklar için bu davranışın değişim sergileyerek ana ürünün asetaldehit olduğu sonucuna varılmıştır.

Etanolün dehidrasyon çalışmalarına ait sonuçlar

Etanolün dehidrasyon çalışmalarında $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranı 0,10 olan Al yüklemeli MCM-41 ve SBA-15 katalizörleri test edilmiş ve elde edilen veriler Çizelge 4.19 ve 4.20’de ve Şekil 4.61 verilmiştir. Buna göre sıcaklığın artışına bağlı olarak Al10-MCM-41 katalizörünün kullanıldığı çalışmada etanol dönüşümünün %2’den %56’ya kadar arttığı (Çizelge 4.19) belirlenirken, Al10-SBA-15 katalizöründe sıcaklık artışının dönüşüm üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı (Çizelge 4.20) belirlenmiştir. Reaksiyon sonrası oluşan temel ürünlerin etilen, dietileter ve su olduğu, eser miktarda asetaldehit ve karbondioksitin de oluşum sergilediği belirlenmiştir.

Sıcaklık artışı ile yukarıda belirtilen ürünlere ait mol fraksiyon değerlerinin artış sergilediği belirlenmiştir. Buna göre etilen mol fraksiyonu 0,02’den 0,31’e, dietileter 0,03’den 0,10’a, su ise 0,01’den 0,14’e artış sergilemiştir.

Çizelge 4.19. Etanolün farklı sıcaklıklarda dehidrasyon reaksiyonu sonucu (a) Al10-MCM-41 ve (b) Al10-SBA-15 numuneleri için elde edilen mol fraksiyon (ürün dağılım) değerleri

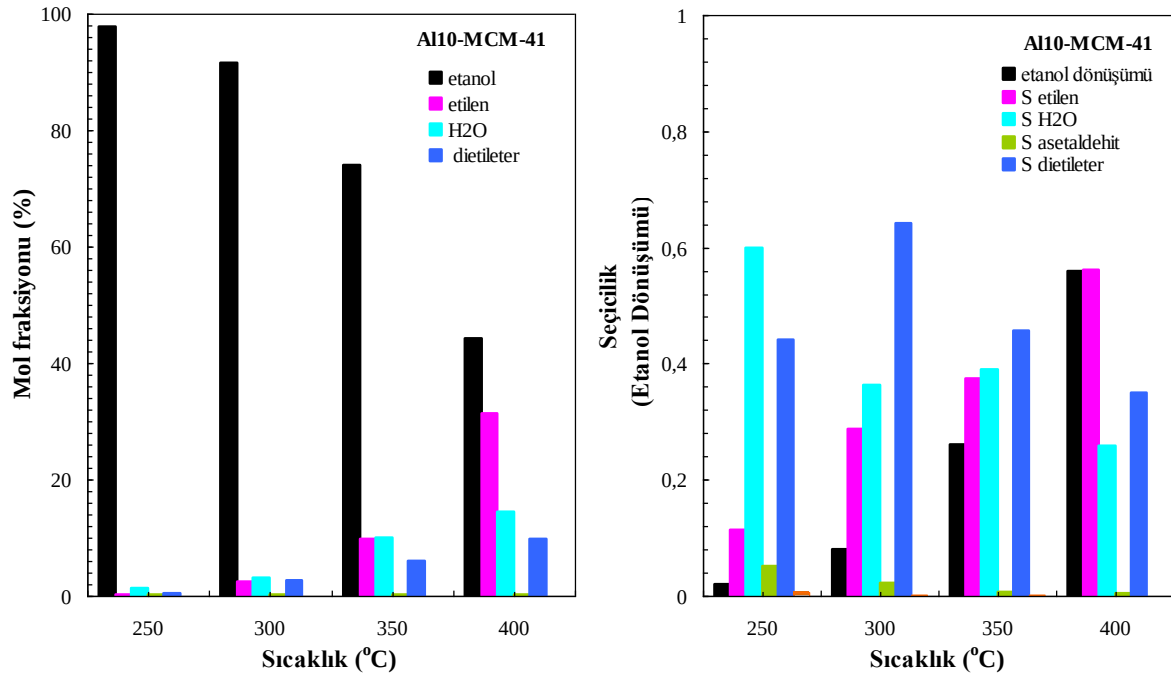
a) Al10-MCM-41						
T(°C)	y_{EtOH}	y_{H2O}	y_{AcAl}	y_{C2H4}	y_{DEE}	y_{CO2}
250	0,98	0,01	0	0	0	0
300	0,92	0,03	0	0,02	0,03	0
350	0,74	0,10	0	0,10	0,06	0
400	0,44	0,14	0	0,31	0,10	0

b) Al10-SBA-15						
T(°C)	y_{EtOH}	y_{H2O}	y_{AcAl}	y_{C2H4}	y_{DEE}	y_{CO2}
250	0,99	0,008	0	0	0	0
300	0,99	0,005	0	0,001	0	0,001
350	0,99	0,005	0	0,002	0	0,001
400	0,90	0,005	0	0,002	0	0

Çizelge 4.20. Etanolün farklı sıcaklıklarda dehidrasyon reaksiyonu sonucu (a) Al10-MCM-41 ve (b) Al10-SBA-15 numuneleri için elde edilen seçicilik değerleri

a) Al10-MCM-41						
T(°C)	X_{EtOH}	S_{H2O}	S_{AcAl}	S_{C2H4}	S_{DEE}	S_{CO2}
250	0,02	0,60	0,05	0,11	0,44	0,01
300	0,08	0,36	0,02	0,29	0,64	0
350	0,26	0,39	0,01	0,37	0,46	0,001
400	0,56	0,26	0	0,56	0,35	0

b) Al10-SBA-15						
T(°C)	X_{EtOH}	S_{H2O}	S_{AcAl}	S_{C2H4}	S_{DEE}	S_{CO2}
250	0,01	1,00	0	0	0	0
300	0,01	0,72	0	0,09	0	0
350	0,01	0,58	0	0,22	0	0
400	0,10	0,05	0	0,02	0	0



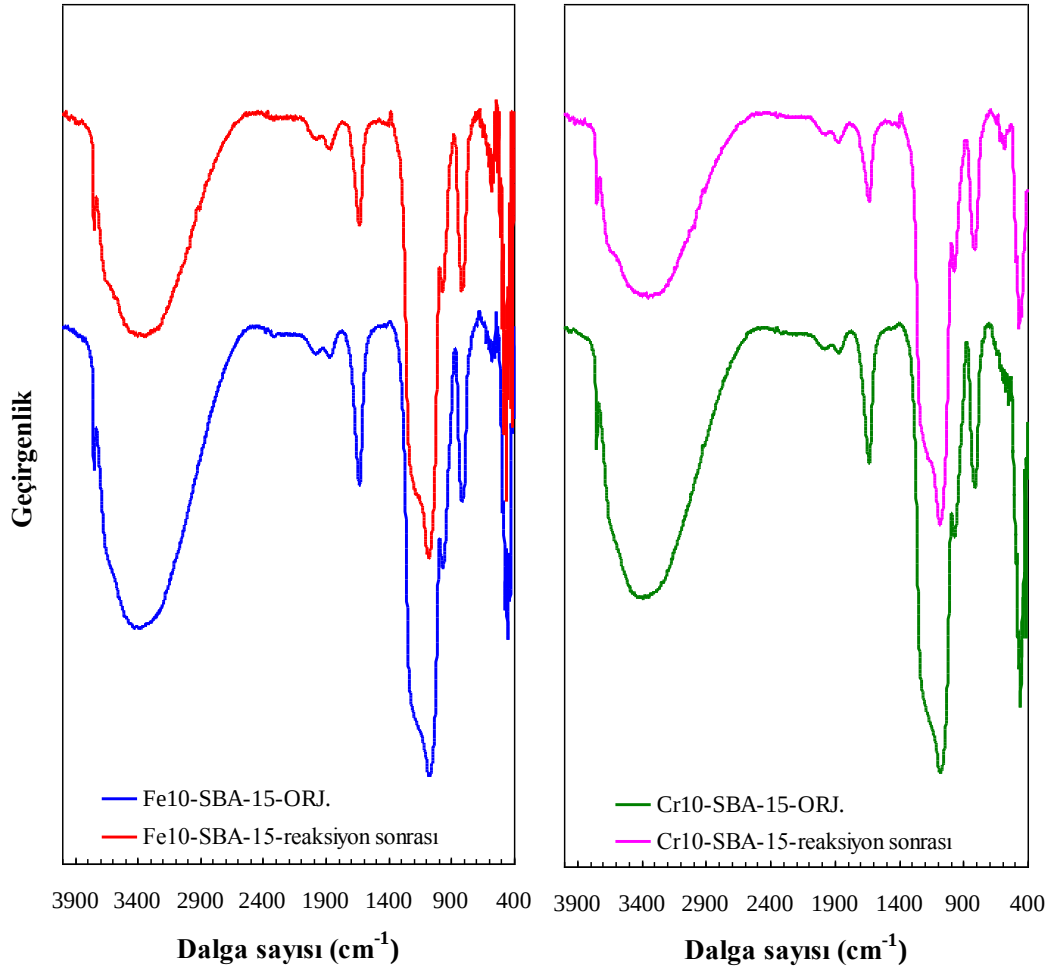
Şekil 4.61. Farklı sıcaklıklarda Al10-MCM-41 katalizörü ile yapılan etanol dehidrasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünlerin mol fraksiyonları ve seçicilik değerleri

Al10-MCM-41 katalizörünün seçicilik değerleri gözönüne alındığında (Çizelge 4.19 ve Şekil 4.61) sıcaklığın artışına bağlı olarak suyun seçiciliği azalırken (0,60'dan 0,26'ya) etilen seçiciliğinin artış sergilediği (0,11'den 0,56'ya), dietileter seçiciliğinin ise 300°C'ye kadar artış sergilediği (0,64) daha sonra düştüğü belirlenmiştir. En yüksek etilen seçiciliğine (0,56) 400°C'de ulaşılırken, en yüksek dietileter seçiciliğine (0,64) 300°C'de ulaşılmıştır. Oksidasyon çalışmalarında da gözlemlendiği gibi $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ 0,10 Al yüklemesine sahip MCM-41 katalizöründe bulunan yüzey asit bölgelerine bağlı olarak dietileter ve etilen oluşumunun belirgin bir şekilde oluştuğu gözlenmiştir.

Etanolün oksidasyon çalışmaları sonrasında katalizörlere ait FTIR sonuçları

Etanolün oksidasyon çalışması sonrası Fe10-SBA-15 ve Cr10-SBA-15 numunelerinin FTIR spektrumları alınmış ve bu spektrumlar orijinal katalizöre ait spektrumlar ile birlikte Şekil 4.62'de verilmiştir. Sonuçlardan reaksiyon sonrası Si-O ve Si-O-Si bağlarını, silanol gruplarını temsil eden temel piklerde belirgin bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 3700-2500 cm^{-1} 'de gözlenen geniş pikin ve $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen hidronyum iyonuna ait pik şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu azlamanın reaksiyonun yüksek

sıcaklıklarda yapılması ve buna bağlı olarak da yapıdaki su ve zayıf hidrojen bağlarının yapıdan uzaklaşması ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Her iki numune için de spektrumların bütününde reaksiyon sonrası oluşan herhangi bir karbon yapılı moleküle ait IR bandının olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.62. Etanol oksidasyon çalışmaları sonrasında Fe10-SBA15 ve Cr10-SBA-15 numunelerine ait FTIR spektrumları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, MCM-41, SBA-15 destek yapıları ve farklı n_{Si}/n_{metal} oranlarında (metal=Al, Fe, Cr) metal katkılı katalizörlerin hidrotermal olarak sentez çalışmaları yürütülmüştür. Metal kaynakları yapıya tekli kombinasyonda yerleştirilmiştir. Sentezlenen örneklerin karakteristik yapıları X-ışını kırınım desenleri (XRD), azot (N_2) adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi, enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) teknikleri kullanılarak belirlenmiş ve bu örnekler (katalizörler) son olarak etanolün seçici oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında test edilmiştir. Buna göre çalışma sonrasında elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla özetlenmiştir.

XRD sonuçlarına göre;

- Tüm numuneler için XRD 100 düzlemine ait olan pikin belirgin bir şekilde gözleendiği, ayrıca belirgin olmasada 110 ve 200 düzlemine ait iki adet de küçük pikin olduğu gözlenmiştir.
- Metal-MCM-41 numunelerinin 100 düzlemine ait pik şiddetinin destek yapıya göre azaldığı, n_{metal}/n_{Si} oranının artışına bağlı olarak da ilave bir azalma sergilediği belirlenmiştir. Metal-SBA-15 numunelerinde ise 100 düzlemine ait pikin destek yapı ile benzerlik sergilediği gözlenmiştir.
- Metal-SBA-15 numunelerinde 110 ve 210 düzlemlerine ait piklerde destek yapıya göre belirgin bir değişim olmamıştır. Metal-MCM-41 örneklerinde bu düzlemlere ait piklere düşük n_{metal}/n_{Si} mol oranlarında (0,02 ve 0,05) destek yapı ile benzerlik sergilemiş ve oranın 0,10'e çıkarılması ile de genellikle pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir.
- Metal katkılı destek yapılarda 2θ 'nın $10-90^\circ$ olduğu bölgede tüm örneklerde 2θ 'nın yaklaşık 23° olduğu noktada amorf silika duvarını simgeleyen geniş bir pikin olduğu belirlenmiştir.
- Destek yapılar ve metal yüklemeli numuneler için elde edilen d_{100} , a ve δ değerlerinin literatürde yer alan çalışmalara benzerlik sergilediği, genellikle SBA-

15 destek yapısına sahip olan numunelerde MCM-41'e göre yaklaşık 4 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.

XRD sonuçları, sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynaklarının heriki destek yapının da düzenli gözenek yapısını belirgin bir oranda değiştirmedeği ayrıca metal yükleme türü, miktarı ve başarısına bağlı olarak üç karakteristik pikin (100, 110 ve 200 düzlemlerine ait) şiddetlerinin destek yapıya göre ve kendi aralarında değişim sergilediği gözlenmiştir.

EDS ve SEM analiz sonuçlarına göre;

- Metal-MCM-41 numunelerinde genellikle sentez çözeltise ilave edilen metal kaynağından daha yüksek oranlarda metalin yapıya yerleştiği (sentez çözeltideki miktarın %10- % 50 civarında) belirlenmiştir.
- Metal yükleme başarısının bazik şartlarda sentezlenen (pH=11) MCM-41 numunelerinde yüksek, asidik şartlarda (pH<1) sentezlenen SBA-15 numunelerinin ise oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.

Öneri: SBA örneklerinde metal kaynağının çözeltide kalması ve süzme işlemi ile yapıdan tamamen ve/veya kısmen uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sentez sonrası çözeltinin yapıdan süzme işlemi ile değil de etüvde kurutma vb. şeklindeki işlemler uygulanarak uzaklaştırılmasının metal yükleme başarısını önemli ölçüde arttıracığı düşünülmektedir.

- NMR çalışma sonucu Al₂-MCM-41 numunesine Al'nin daha çok silisyum duvarları içerisine yerleşen tetrahedral yapıdaki türlerinden meydana geldiğini göstermiştir.
- Metal-SBA-15 numunelerinde metal yükleme başarısı düşük olmasına karşın bu tip numuneler ile yapılan reaksiyon çalışmalarında numunelerin katalitik özelliklerinin yapılarındaki metal kaynaklarına bağlı olarak belirgin değişim sergilediği gözlenmiştir.

Öneri: Bu durum göstermektedir ki, metal kaynağı az da olsa yapıya girebilmiş ve katalitik özelliğini ortaya koyabilmiştir. Bu nedenle bu tip numunelerin kimyasal yapısının ortaya tam olarak konabilmesi için XPS, ICP-MS gibi daha düşük seviyelerde analiz sonucu verebilen tekniklerin kullanılması daha uygun olacaktır.

- SEM görüntülerine göre Al yüklü MCM-41 numunelerinde yapıdaki metal kaynağının artışına bağlı olarak partiküllerin daha küresel bir hale geldiği, Fe ve Cr yüklemeli numunelerde ise yapıda var olan partiküllerin daha çok çubuk şeklinde olduğu görüntü alınan bölge için tüm MCM-41 numuneleri için ortalama parçacık boyutunun yaklaşık $< 1\mu\text{m}$ olduğu gözlenmiştir.
- Metal-SBA-15 numunelerinde ise metal yükleme türüne bağlı kalmaksızın yapıda pirinç tanesine benzer oval ve düzgün parçacıkların varlığına rastlanmıştır. Fe yüklemeli numunelerde partiküllerin bir araya kıvrımlı bir şekilde geldiği ve birbirine bağlandığı, Cr yüklemeli numunelerde parçacıkların daha çubuksu bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

Öneri: Heterojen faz reaksiyon çalışmalarında katalizörün sahip olduğu parçacık boyutu çalışma performansını etkileyen önemli bir parametrelerden biridir. Bu nedenle katalizörlere ait parçacık boyut dağılımı ve ortalama parçacık boyutları daha hassas ve kesin sonuçların alınabileceği parçacık boyut analizörü kullanılarak da yapılabilir.

Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon sonuçlarına göre;

- Hemen hemen tüm metal-MCM-41 numunelerinin toplam gözenek hacim değerlerinin destek yapıya göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Al yüklü numunelerde yapıdaki metal miktarı artışı ile değerin arttığı, Fe yüklü numunelerde sadece yüksek yüklemeli numunede bir azalmanın olduğu, Cr yüklülerde ise metal miktarının artışı ile kendi aralarında bir azalmanın olduğu belirlenmiştir.
- SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait toplam gözenek hacim değerleri genellikle destek yapı ile benzerlik sergilemiştir.
- Metal-MCM-41 numunelerinin mikrogözenekleri içeren mezogözenek hacim değerlerinin destek yapı ile benzer veya kısmen daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu değerin Al yüklü numunelerde yapıdaki metal oranı artışına bağlı kalmaksızın yaklaşık destek yapı ile benzer olduğu, Fe yüklü numunelerde ise sadece yüksek yüklemeli numunede düşüş gösterdiği, Cr yüklü numunelerde ise yapıdaki metal oranının artışı ile bu değerin düştüğü belirlenmiştir.
- Metal-SBA-15 numunelerine ait mikrogözenekleri içeren mezogözenek hacim değerleri genellikle destek yapı ile benzer davranış sergilediği belirlenmiştir.

- Metal-MCM-41 numunelerin mikrogözenek ve % mikrogözenek hacim değerlerinin orjinal MCM-41'e göre genellikle düşük olduğu belirlenmiştir. Düşük metal yüklemeli numuneler haricindeki metal-MCM-41 numunelerinde, metal yüklemesinin yapıdaki mikrogözenekliliği azalttığı sonucuna varılmıştır.
- Metal-SBA-15 numunelerine ait mikrogözenek ve % mikrogözenek hacim değerlerinin orjinal destek yapı ile benzer davranış sergilediği belirlenmiştir.
- Tek nokta BET (S_{SBET}) ve çok nokta BET (S_{BET}) yüzey alan değerleri MCM-41 için sırasıyla 1413 ve 1119 m²/g ve SBA-15 için 826 ve 855 m²/g olarak elde edilmiştir. Bu verilerin V-t grafiklerinden elde edilen toplam yüzey alan değeri ile benzerlik sergilediği belirlenmiştir.
- Metal-MCM-41 numuneleri kendi aralarında değerlendirildiklerinde düşük $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ yüklemesine sahip numunelerinin toplam yüzey alan değerlerinin destek yapı ile benzer davranış sergilediği, Al yüklemeli numunelerde yapıdaki metal yüklemesinin artışına bağlı olarak bu değerde destek yapıya göre yaklaşık %15 gibi bir azalmanın, Fe ve Cr yüklemeli numunelerde ise yaklaşık %35-55 aralığında bir azalmanın olduğu belirlenmiştir.
- Metal-SBA-15 numunelerinde ise yükleme oranına bağlı kalmaksızın toplam yüzey alan değerlerinin destek yapı ile benzerlik sergilediği, Cr yüklemeli numuneler haricinde sentez çözeltisindeki metal oranının artışına bağlı olarak bu değerde yaklaşık %8-10 aralığında bir azalmanın olduğu belirlenmiştir.
- Metal-MCM-41 numunelerinde mikrogözenek yüzey alan değerlerinde yapıdaki metal miktarının artışı ile destek yapıya göre en belirgin değişimin Fe yüklemeli, en az değişimin ise Al yüklemeli numunelerde olduğu belirlenmiştir. Destek yapıda var olan % mikro gözenek yüzey alan değeri yaklaşık %10 civarında iken metal-MCM-41 (Al₂-, Fe₂-, Fe₁₀-MCM-41) numunelerinde bu değer yaklaşık %20-25 aralığına çıktığı belirlenmiştir.
- Metal-SBA-15 numunelerinin mikrogözenek yüzey alan değerleri ise metal yüklemesi miktarına bağlı kalmaksızın genellikle destek yapı ile benzer elde edilmiş ve % mikrogözenek yüzey alan değeri yaklaşık %10 olarak elde edilmiştir.
- SBA-15 numunelerinde ise yükleme oranına bağlı kalmaksızın toplam yüzey alan değerlerinin destek yapı ile benzerlik sergilediği, Cr yüklemeli numuneler haricindeki numunelerde sentez çözeltisindeki metal oranının artışına bağlı olarak toplam yüzey alan değerlerinde küçük de olsa (yaklaşık % 8-10 aralığında) bir azalmanın olduğu belirlenmiştir.

- MCM-41 numunesine ait ortalama mikrogözenek çapı 5,5 Å, mezogözenek çapı ise 25 Å olarak belirlenmiştir. Metal-MCM-41 numunelerine ait ortalama mikrogözenek çap değerleri metal türü ve yükleme oranına göre az da olsa değişim gösterirken (4,8-6,3 Å), ortalama mezogözenek birbirine benzer ve yaklaşık 27-28 Å olarak belirlenmiştir.
- SBA-15 destek yapısının ortalama mikrogözenek çapı 5,9 Å, mezogözenek çapı ise yaklaşık 69 Å olarak belirlenmiştir. Ayrıca metal-SBA-15 numunelerinde mikro ve mezogözeneklilik değerlerinin sırasıyla 5,2-6,3 Å aralığında ve 65-70 Å aralığında değiştiği belirlenmiştir.

FTIR analiz sonuçlarına göre;

- Destek yapı ve metal katkılı katalizörlerine ait FTIR spektrumlarında tüm örneklerde silisyum duvarına ait IR bandları gözlenmiştir.
- Metal yüklemeli MCM-41 örneklerine ait spektrumlarda, silanol grupları, hidronyum iyonu ve metalin silisyuma bağlandığı bölgeler dışında ciddi bir değişim olmadığı gözlenmiştir.
- 1622 cm^{-1} dalga sayısında hidronyum iyonlarını temsil eden IR band şiddetinin metal yüklü MCM-41 numunelerde destek yapıya göre daha belirgin olduğu, bu artışın yapıya ilave edilen $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranına bağlı kalmaksızın Al ve Fe yüklü numunelerde Cr yüklü numunelere oranla daha fazla olduğu gözlenmiştir.
- Yapıya ilave edilen metal kaynakları ile;
 - Yüzey silanol gruplarına bağlı asimetrik Si-O gerilimini temsil eden ve orjinal MCM-41 numunesinde yaklaşık 970 cm^{-1} dalga sayındaki IR pikinin değişimler gösterdiği,
 - Si-O simetrik gerilim bandına ait olan 800 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen IR band şiddetinin yapıdaki metal yükleme türü ve miktarına bağlı olarak az da olsa değiştiği,
 - Destek yapıda 578 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen ve Si-O gerilimini temsil eden bir diğer IR bandının $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak da şiddetinin azaldığı,
 - 453 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen Si-O-Si titreşimine ait silikat pikinin tüm numunelerde destek yapı ile benzerlik sergilediği gözlenmiştir.

- SBA-15'e ait asimetrik Si-O-Si ve Si-O bağlarını temsil eden IR bandları 1200, 1070, 960 cm^{-1} ve asimetrik Si-O-Si ve Si-O bağlarını temsil eden IR bandları 800, 560 ve 457 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir.
- Terminal silanol gruplarına ait IR band (3745 cm^{-1}) şiddetinin genellikle tüm metal yüklemeli SBA-15 numunelerinde destek yapı ile benzer davranışın sergilendiği gözlenmiştir.
- Malzeme yapısında var olan hidrojen bağlı silanol ve su gruplarını, yüzey silanol grupları ve zayıf hidrojen bağlarını temsil eden yaklaşık 3700-2500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenen IR band şiddetinin yapıya ilave edilen Al ve Fe kaynakları ile destek yapıya göre genellikle arttığı, Cr yüklemesinde ise destek yapı ile genellikle benzer davranış sergilediği belirlenmiştir.
- Hidronyum iyonuna ait 1625 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen IR bandının Al yüklemeli numunelerde destek yapıya göre şiddetinin genellikle daha yüksek olduğu, Fe ve Cr yüklemesinde ise destek yapıdan biraz fazla veya benzerlik gösterdiği gözlenmiştir.
- Yapıya ilave edilen metal kaynağı ile;
 - Yüzey silanol gruplarına bağlı asimetrik Si-O gerilimini temsil eden ve destek yapıda yaklaşık 970 cm^{-1} dalga sayısında bir dirsek şeklinde gözlenen IR pikinin değişim sergilediği,
 - Si-O simetrik gerilim bandına ait olan 800 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen IR pik şiddetinin genellikle metal yüklemeli numunelerde orjinal yapı ile benzerlik sergilediği,
 - Si-O ve Si-O-Si gerilimini temsil eden ve yaklaşık 560 ve 457 cm^{-1} dalga sayılarında elde edilen IR bandlarının çok belirgin bir pik şekline sahip olmadığı daha çok gürültü halinde olduğu ve tüm SBA-15 numunelerinde benzer davranış sergilediği belirlenmiştir.

FTIR piridin ve lutidin adsorpsiyonu sonuçlarına göre;

- Tüm örneklerde piridin adsorpsiyonu ile FTIR spektrumlarında MCM-41 ve SBA-15 destek yapıya ait karakteristik piklerde (silikat bantları; 1230 ve 1070 cm^{-1}) değişim gözlenmemiştir.
- Piridin adsorpsiyonu ile genellikle, asit merkezlerine ait 1444 ve 1496 cm^{-1} (Lewis), 1546 ve 1639 cm^{-1} (Bronsted), 1491 cm^{-1} (Lewis+Bronsted); 3745 cm^{-1} (terminal

silanol grupları), 3700-2500 cm^{-1} (hidrojen bağlı silanol gruplarını, yüzey silanol gruplarını, zayıf hidrojen bağlarını ve hidrojen bağlı su moleküllerini (hidronyum iyonlarını) temsil eden geniş pik) ait dalga sayıları veya dalga sayıları aralığında değişimler gözlenmiştir.

- Metal MCM-41 örneklerinde 3745 cm^{-1} dalga sayısındaki terminal silanol gruplarına ait bandın piridin adsorpsiyonu ile kapandığı, 3700-2700 cm^{-1} dalga sayısındaki band genişliğinin bitiş noktasının, piridin adsorpsiyonu ile yaklaşık 2400 cm^{-1} 'e kadar genişlediği gözlenmiştir.
- MCM-41 ve metal-MCM-41 numunelerinin tamamında 1444 ve 1596 cm^{-1} 'de piridin adsorplanmış olan Lewis sitelerine (hidrojen bağlı piridine) ait IR spektrumları belirlenmiştir.
- Tüm numunelerde ~1639 cm^{-1} dalga sayısındaki Bronsted pikinin metal-MCM-41 numunelerinde yapıdaki $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranının artışına bağlı olarak belirginleştiği ve hemen yanında var olan (1596 cm^{-1}) Lewis piki ile birleştiği ve bu davranışın yapıdaki metal türü ve miktarına göre değişim sergilediği belirlenmiştir.
- ~1546 cm^{-1} dalga sayısında Bronsted asit merkezlerine bağlanan piridinyum iyonuna ait IR spektrumu MCM-41 haricinde tüm metal yüklemeli metal-MCM-41 numunelerinde gözlenmiştir.
- ~1491 cm^{-1} dalga sayısında Lewis+Bronsted asit merkezlerine bağlanan piridini temsil eden IR spektrumu MCM-41 numunesinde az da olsa gözlenirken, Al ve Fe yüklü numunelerde bu pikin belirginleştiği gözlenmiştir.
- Piridin adsorplanmış SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait oda koşulunda elde edilen FTIR spektrumaları 1200 ve 1070 cm^{-1} 'deki sırasıyla Si-O ve Si-O-Si asimetric IR bandlarının hiçbir numunede piridin adsorpsiyonuna bağlı olarak değişim sergilemediği belirlenmiştir.
- Silika, Si-O, hidronyum, silanol vb. ait bandların piridin adsorpsiyonu ile değişim gösterdiği belirlenmiştir.
- Bronsted bölgesinde tüm metal-SBA-15 numuneleri destek yapı ile benzer davranış sergilemiştir.
- 1491 cm^{-1} 'deki Lewis+Bronsted bandının Al5- ve Cr2-SBA-15 numunelerinde daha belirgin olduğu gözlenmiştir.
- 1444 ve 1596 cm^{-1} 'deki Lewis bandının Al5- ve Cr10-SBA-15 ve Fe yüklemeli numunelerin tamamında destek yapıya göre belirgin olduğu ve belirlenmiştir.

- Bronsted asit merkezine ait $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında bağlanan lutidinyum iyonuna ait IR pikinin MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin tamamında var olduğu belirlenmiştir.
- Al yüklü MCM-41 numunelerinde lutidinyum iyonunun IR bandının orjinal MCM-41'e göre daha belirgin olduğu ve en yüksek pik şiddetinin Al5-MCM-41 numunesine ait olduğu belirlenmiştir. Fe yüklü MCM-41 numunelerinde destek yapı ile benzer davranış sergilediği, Cr yüklü numunelerde metal yüklemesinin artışı ile pik şiddetinin (destek yapıya göre) az da olsa belirginleştiği gözlenmiştir.
- Lutidin adsorplanmış SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerinde tüm sonuçların birbiri ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.
- Piridin ve lutidin prob molekülü ile yapılan çalışmalarda benzer pik davranışları elde edilmiş ve adsorplanan moleküller farklı olsa da sonuçların birbirini doğrular nitelikte olduğu belirlenmiştir.

Etanolün oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyon testi sonuçlarına göre;

- Etanolün oksidasyon çalışmalarında;
 - Etanolün oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan ana ürünler asetikasit+su, asetaldehit ve asetikasit olarak belirlenmiştir. Bu ürünlerin yanı sıra az da olsa etilen, dietileter ve karbondioksit oluşumuna da rastlanmıştır.

Öneri: Tasarlanan deney sisteminde kullanılan BR-Q PLOT gaz kromatografi kolonu etanolün oksidasyonu ve dehidrasyonunda oluşan ürünlerin analizinde su ve asetikasit haricinde yeterli bir kolon olsada bu ayırım yapılamadığından reaksiyon sonrası ürün dağılımının belirlenmesinde netlik sağlayamamaktadır. Bu ayrımı yapabilmek adına ya detaylı bir metot geliştirmesi yoluna gidilmeli ya da sistem önüne bir su tutucu filtre konulmalıdır. Bir başka alternatif yol ise sıvı ve gaz ürünlerin ayrı ayrı sistemlerde analiz edilmesi olabilir.

- Asetikasit+su pikinin çakışmasından dolayı Fe10-SBA-15 numunesi kullanılarak etanol oksidasyon deneyi tekrarlanmış “asetikasit+su” karışımının düşük sıcaklıkta (250°C) yaklaşık % 40'nı ve sıcaklık artışı ile de (400°C) % 92'sini suyun teşkil ettiği gözlenmiştir. Bu sonuca göre ana ürünün düşük sıcaklık değeri için asetikasit olduğu fakat yüksek sıcaklık değerlerinde asetaldehitin ön plana çıktığı belirlenmiştir.

- Alüminyum ve demir yüklemeli MCM-41 örneklerinin düşük sıcaklıkta düşük etanol dönüşümü sergilediği, sıcaklık artışı ile dönüşümün belirgin şekilde arttığı ve 400°C'de sırasıyla 0,78 (Al için) ve 0,95 (Fe için) değerlerine ulaştığı belirlenmiştir.
- Cr yüklü MCM-41 katalizörü 250°C'de bile 0,95 değerinde etanol dönüşümü sergilemiş, 300°C'den sonra dönüşüm değeri 0,88 de sabitlenmiştir.
- Metal-MCM-41 katalizörler %50 etanol dönüşüm değerlerine, Al yüklü katalizörde 370°C' de, Fe yüklü katalizörde 320°C' de ulaşılırken, Cr yüklü numunede 250°C'de bile %95 değerinin elde edildiği belirlenmiştir.
- Metal-SBA-15 örneklerinde %50 etanol dönüşümüne Al yüklü katalizörde 335°C'de, Fe yüklü katalizörde 265°C'de ulaşılırken Cr yüklü numunede 150°C'de bile %65 etanol dönüşüm değerinin elde edildiği belirlenmiştir.
- Al10-MCM-41 örneğinde sıcaklık artışı ile asetikasit+su miktarının arttığı, 400°C'de ortamda yaklaşık %18 oranında etilenin ve %3 oranında dietilelerin oluşum sergilediği belirlenmiştir. Bu katalizörde asetaldehit oluşumu diğer katalizörlere göre çok daha az elde edilmiştir.
- Fe ve Cr yüklemesine sahip MCM-41 örneklerinde ise sıcaklığın artışı ile asetaldehit ve asetikasit+su oluşumunun artış sergilediği belirlenmiştir.
- Al yüklemeli SBA-15 katalizöründe düşük sıcaklık değerlerinde etanol dönüşümünün sıcaklık artışı ile (300°C'den sonra) etanol dönüşümünün arttığı gözlenmiştir.
- Fe yüklemeli SBA-15 numunesinde ise sıcaklık artışına ile etanol dönüşümünde bir artış gözlemlense de 350°C' den sonra bu değer bir azalma sergilediği belirlenmiştir.
- Çalışma esnasında kullanılan tüm metal-SBA-15 katalizörlerinde sıcaklığın artışına bağlı olarak asetikasit+su ve asetaldehit ürünlerine ait mol fraksiyonlarının genel olarak artış sergilemiştir.
- En yüksek asetikasit+su, asetaldehit, etilen, dietileter miktarına Fe yüklü SBA-15 katalizör ile yapılan çalışmada ulaşılmıştır.
- Metal-MCM-41 numuneleri için en yüksek asetikasit+su seçiciliğine (0,86) Al10-MCM-41'in 250°C'de yapılan çalışmasında, en yüksek asetaldehit seçiciliğine ise (0,43) Fe10-MCM-41 numunesinin 300°C'de yapılan çalışmasında ulaşılmıştır. En yüksek etilen (0,23) ve dietileter (0,35)

seçiciliğine ise Al10-MCM-41 numunesinde sırasıyla 400°C ve 300°C’de yapılan çalışmalarında ulaşılmıştır.

- Metal-SBA-15 numuneleri için en yüksek asetikasit+su seçiciliğine (0,96) Cr10-SBA-15’in 150°C’de yapılan çalışmasında, en yüksek asetaldehit seçiciliğine ise (0,32) Fe10-SBA-15 numunesinin 350°C’de yapılan çalışmasında ulaşılmıştır. En yüksek etilen (0,17) ve dietileter (0,23) seçiciliğine ise Fe10-SBA-15 numunesinde sırasıyla 350°C ve 300°C’de yapılan çalışmalarında ulaşılmıştır.
- CO₂ seçiciliği tüm metal- MCM-41 ve metal-SBA-15 katalizörlerinde genellikle < 0,04 olarak belirlenmiştir.
- Genel anlamda ürün dağılımları gözönüne alındığında asetikasit+su oluşumu tüm metal yüklemeli katalizörlerde elde edilirken, etilen ve dietileter oluşumunun daha çok Al yüklü katalizörde gözleendiği, asetaldehitin ise daha çok Fe ve Cr yüklü numunelerde elde edildiği gözlenmiştir.
- Etanolün oksidasyon çalışması sonrası Fe10-SBA-15 ve Cr10-SBA-15 numunelerinin FTIR spektrumlarından reaksiyon sonrası spektrumda orijinal numuneye göre belirgin değişimin olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca yapıda katalizör yapısında herhangi bir karbon kaynağına bağlı pikinde olmadığı belirlenmiştir.

➤ Etanolün dehidrasyon çalışmasında;

- Al10-MCM-41 katalizörünün kullanıldığı çalışmada sıcaklığın artışına bağlı olarak etanol dönüşümünün %2’den %56’ya kadar arttığı belirlenirken, Al10-SBA-15 katalizöründe sıcaklık artışının dönüşüm üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.
- Reaksiyon sonrası oluşan temel ürünlerin etilen, dietileter ve su olduğu, eser miktarda asetaldehit ve karbondioksitin de oluşum sergilediği belirlenmiştir.
- Al10-MCM-41 katalizörünün sıcaklığın artışına bağlı olarak suyun seçiciliği azalırken (0,60’dan 0,26’ya) etilen seçiciliğinin artış sergilediği (0,11’den 0,56’ya), dietileter seçiciliğinin ise 300°C’ye kadar artış sergilediği (0,64) daha sonra düştüğü belirlenmiştir.
- En yüksek etilen seçiciliğine (0,56) 400°C’de ulaşılırken, en yüksek dietileter seçiciliğine (0,64) 300°C’de ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aguado J., Calleja G., Carrero A., Moreno J. (2008). One-step synthesis of chromium and aluminium containing SBA-15 materials new philips catalysts for ethylene polymerization, *Chemical Engineering Journal*, 137, 443-452.
- Anunziata O. A., Betramone A. R., Martinez M. L., Lopez Belon L. (2007). Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15 and SBA-1 nanostructured catalytic materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 184-190.
- Anunziata O.A., Martinez M.L., Costa M.G. (2010)., Characterization and acidic properties of Al-SBA-3 mesoporous material, *Materials Letters*, 64, 545-548.
- Beck J.S., Kresge C.T., Leonowicz, M.E., Roth W.C., Vartuli J.C. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesis by a liquid-crystal template mechanism, *Letters to Nature*, 359, 710-712.
- Bhange P., Bhange D.S., Pradhan S., Ramaswamy V. (2011). Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity, *Applied Catalysis A: General*, 400, 176-184.
- Bi J., Guo X., Liu M., Wang X. (2010). High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts, *Catalysis Today*, 149, 143-147.
- Chakraborty B., Viswanathan B. (1999). Surface acidity of MCM-41 by insitu IR studies of pyridine adsorption, *Catalysis Today*, 49, 253-260.
- Chen F., Xu X-J., Shen S., Kawi S., Hidajat K. (2004). Microporosity of SBA-15 mesoporous molecular sieves, *Microporous and Mesoporous Materials*, 75, 231-235.
- Ciesla, U., Schüth, F. (1999). Ordered mesoporous materials, *Microporous and mesoporous materials*, 27, 131-149.
- Cruz R.S., Silva J.M.S., Arnold U., Schuchardt, A. (2001). Catalytic activity and stability of chromium containing silicate in liquid phase cyclohexane oxidation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 171, 251-257.
- Decyk P., Trejda M., Ziolek M. (2005)., Iron containing mesoporus solids: preparation, characterisation and surface properties, *C.R.Chimie*, 8, 635-654.
- Duong, D.Do. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Vol. 2, *Imperial College Press*, USA, 112, 130, 143-147, 156-159.
- Grieken R., Escols J.M., Moreno J., Rodriguez R. (2009). Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M=Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization, *Chemical Engineering Journal*, 155, 442-450.

Gómez-Cazalilla M., Infantes-Molina A., Moreno-Tost R., Maireles-Torres P.J., Mérida-Robles J., Rodríguez-Castellón E., Jimenez-López A. (2009). Al-SBA-15 as a support of catalysts based on chromium sulfide for sulfur removal, *Catalysis Today*, 143, 137-144.

Gucbilmez, Y., Dogu, T., Balci, S. (2005). Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts, *Catalysis Today*, 100, 473-477.

Gucbilmez Y., Dogu, T., Balci S. (2006). Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using V-MCM-41 catalysts, *Industrial Engineering Chemical Research*, 45, 3496-3502.

Hunger M., Schenk M., Breuninger, Gläser R., Weitkamp J. (1999). Characterization of the acid sites in MCM-41 type materials by spectroscopic and catalytic techniques, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 261-271.

Karakoulia S.A., Triantofyllidis K.S., Lemonidou A. A. (2008). Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP), *Microporous and mesoporous materials*, 110, 157-166.

Karge, H.G., Weitkamp, J., (1998). Molecular sieves synthesis, 1st edition, *Springer-Verlag*, New York, 97-118.

B.Kilos, Aounie M., Nowak I., Ziolek M., Volta J.C. (2004). The role of niobium in the gas- and liquid-phase oxidation on metallosilicate MCM-41 type materials, *Journal of Catalysis*, 224, 314-325.

Kwak, J.H., Herrera, J.E., Hu, Z.J., Wang, Y., Peden, C.H.F. (2006). A new class of highly dispersed VO_x catalysts on mesoporous silica: Synthesis, characterization, and catalytic activity in the partial oxidation of ethanol, *Applied catalysis*, 300, 109-119.

Laha S.C., Glaser R. (2007). Characterization and catalytic performance of Cr-MCM-41 and Cr-MCM-48 prepared by either classical and microwave heating, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99: 159-166

Lowell, S., Shields J.E. (1984). Powder Surface Area and Porosity, 2nd edition, *Chapman and Hall*, Great Britain, 11-13, 53-89.

Lu G.Q., Zhao X.S. (2004). Nanoporous Materials Science and Engineering Series on Chemical Engineering Vol.4, *Imperial College Press*, 14-46, 464-486.

Mahendiran C., Sangeetha P., Vijayan P., Sardhar Basha S.J., Shanthi K. (2007). Vapour phase oxidation of tetralin over Cr and Fe substituted MCM-41 molecular sieves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275, 84-90.

Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. (2001). Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, *Advances in colloid and interface science*, 89-90, 439-466.

- Popova M., Szegedi A., Cherkezova-Zheleva Z., Mitov I., Kostova N., Tsoncheva T. (2009). Toluene oxidation on titanium- and iron-modified MCM-41 materials, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 226-232.
- Peña, M.L., Dejoz, A., Fornés, V., Rey, F., Vázquez, M.I., López Nieto, J.M. (2001). V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase, *Applied catalysis A: General*, 209, 155-164.
- Ramesh K., Mei Hui, L., Han Y., Borgna A. (2009). Structure and reactivity of phosphorus modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration, *Catalysis Communication*, 10, 567-571.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. (1999). Adsorption by Powders and Porous Solid, *Academic Press*, Great Britian, 205.
- Samanta S., Mal N.K., Bhaumik A., “ Mesoporous Cr-MCM-41: An efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236: 7-11 (2005).
- Santacesaria, E., Sorrentino A., Tesser R., Di Serio M., Ruggiero A. (2003). Oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on V_2O_5/TiO_2-SiO_2 catalysts obtained by grafting vanadium and titanium alkoxides on silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 204-205, 617-627.
- Selvam, P., Bhatia, S. K., Sonwane, C. G. (2001). Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 Silicate molecular sieves, *Industrial Engineering Chemical Research*, 40, 3237-3261.
- Selveraj M., Sinha P.K., Lee K., Ahn I., Pandurangan A., Lee T.G. (2005). Synthesis and characterization of Mn-MCM-41 and Zr-Mn-MCM-41, *Microporous and mesoporous materials* *Microporous and mesoporous materials*, 78, 139-149.
- Solmaz, A., Balci, S., Doğu, T. (2011). Synthesis and characterization of V, Mo and Nb incorporated micro-mesoporous MCM-41 materials, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 148-155.
- Taguchi A., Schüth, F. (2005). Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and mesoporous materials*, 77, 1-45.
- Takehira K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y. (2004). Behaviour of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO_2 , *Journal of Catalysis*, 224, 404-416.
- Tomul, F., Balci S. (2009). Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation, *Applied Clay Science*, 43, 13-20.
- Tsonchev T., Rosenholm J., Linden M., Ivanova L., Minchev C. (2007). Iron and copper oxide modified SBA-15 materials as catalysts in methanol decomposition: Effect of copolymer template removal, *Applied Catalysis A: General*, 318, 234-243.

Turek W., Haber J., Krowiak A. (2005). Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centers, *Applied Surface Science*, 252, 823-827.

Turgut Başoğlu F. (2004). *Katalizör ve Katalizör Desteği Olarak Kullanılmak Üzere Al-Sütunlandırılmış Kil Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 176-177.

Weinstein R.D., Ferens A.R., Orange R.J., Lamaire, P. (2011). Oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and ethyl acetate by graphite nanofibers, *Carbon*, 49, 701-707.

Wang Y., Yang W., Yang L., Wang X., Zhang Q. (2006). Iron containing heterogeneous catalysts for partial oxidation of methane and epoxidation of propylene, *Catalysis Today*, 117, 156-162.

Wang G., Zhang L., Deng J., Dai H., He H., Au C.T. (2009). Preparation, characterization and catalytic activity of chromia supported on SBA-15 for the oxidative dehydrogenation of isobutane, *Applied Catalysis A: General*, 355, 192-201.

Vanoye L., Zanota M., Desgranges A., Favre-Reguillon A., Bellefon C. (2011). Solvent effects in liquid-phase dehydration reaction of ethanol to diethylether catalysed by sulfonic acid catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 394, 276-280.

Zaki, T. (2005). Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts, *Journal of Colloid Interface Science*, 284, 606-613.

Zhang Q., Li Y., An D., Wang Y. (2009). Catalytic behaviour and kinetic features of FeO_x/SBA-15 catalysts for selective oxidation of methane by oxygen, *Applied Catalysis A: General*, 356, 103-111.

Zhang. Y., Gao F., Wan H., Wu C., Kong Y., Wu X., Zhao B., Dong L., Chen Y. (2008). Synthesis, characterization of bimetallic Ce-Fe-SBA-15 and its catalytic performance in the phenol hydroxylation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113, 159-166.

Zhang X., Wang R., Yang X., Zhang F. (2008). Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 210-215.

Zhao D., Huo Q., Feng J., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structure, *Journal of American Chemical Society*, 120, 6024-6036.

Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 279, 548-552.

EKLER

EK-1. MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 sentezinde kullanılacak madde miktarlarının belirlenmesi

MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 katalizörlerinin doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak yürütülen sentez çalışmaları, MCM-41 numuneleri için Güçbilmez ve arkadaşları, Solmaz ve arkadaşları, SBA-15 numuneleri için Zhao ve arkadaşları tarafından belirlenen sentez koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Zhao ve diğerleri, 1998a; Güçbilmez ve diğerleri, 2005; Solmaz ve diğerleri, 2011). Her iki katalizör (MCM-41 ve SBA-15) için de kullanılması gereken yüzey aktif madde, silika kaynağı ve çözücü türü ve miktarları MCM-41 için yaklaşık 100 g sentez çözeltisi, SBA-15 içinse yaklaşık 85 g sentez çözeltisi için Çizelge 1.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 1.1. MCM-41 ve SBA-15 sentezi için kullanılan kimyasal maddeler ve miktarları

Kullanılan Madde	Kimyasal madde isimleri		Kimyasal madde miktarları			
	MCM-41	SBA-15	MCM-41 ⁽¹⁾		SBA-15 ⁽²⁾	
			m, gram	n, mol	m, gram	n, mol
Yüzey Aktif Madde	CTMABr (C ₁₉ H ₄₂ BrN Merck, %99)	Plunorik-123 ((C ₃ H ₆ O.C ₂ H ₄).x, Aldrich)	13,2	0,036	2,0	3,45x10 ⁻⁴
Silika Kaynağı	Sodyum silikat çözeltisi (Na ₂ Si ₃ O ₇ Merck, %27 SiO ₂)	TEOS (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si Merck, %98)	15,7	0,07*	4,25	0,0204
Çözücü	Deiyonize su (H ₂ O)	Deiyonize su (H ₂ O)	70,0	3,89	65,0	3,61
Asit	Sülfürik asit (H ₂ SO ₄ , Merck,%96)	Hidroklorik asit (HCl, Merck, %37)	**	**	11,9	0,326

⁽¹⁾ Yaklaşık 100g sentez çözeltisi hazırlamak için kullanılan madde miktarlarıdır.

⁽²⁾ Yaklaşık 85 g sentez çözeltisi hazırlamak için kullanılan madde miktarları

* Silika kaynağı içerisindeki SiO₂’nin mol sayısı

** pH ayarlamada kullanılan asit miktarları her sentez için farklılık göstermektedir.

Gerek MCM-41 gerekse SBA-15 katalizörlerinin sentezinde kullanılan silika kaynaklarının mol sayılarından faydalanılarak metal içerikli MCM-41 ve SBA-15 katalizörlerine ilave edilmesi istenen metal kaynaklarının miktarları belirlenmiştir.

EK-1. (Devam) MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 sentezinde kullanılacak madde miktarlarının belirlenmesi

Bu belirleme işlemi sırasında sentez çalışmalarında değişken parametre olarak seçilen ve çalışmadaki oranları belirlenen metalin mol sayısı/ silisyumun mol sayısı ($n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$) oranları ve silisyumun mol oranı kullanılarak ilave edilecek metal kaynağının miktarları hesaplanmış ve metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numuneleri için sırasıyla yaklaşık 100 g ve 85 g sentez çözeltisi hazırlamak için gerekli olan metal kaynaklarının miktarları çalışmada yapıya yerleştirilmek istenen $n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ oranlarına göre hesaplanarak Çizelge 1.2’de özetlenmiştir..

Çizelge 1.2. Metal-MCM-41 ve metal SBA-15 sentezinde kullanılan metal kaynaklarının miktarları

Kullanılan metal kaynakları	$n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$ mol oranları	Metal kaynağı miktarı, g	
		MCM-41	SBA-15
Alüminyum klorür hekza hidrat ($\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %97)*	0,02	0,34	0,10
	0,05	0,85	0,25
	0,10	1,70	0,50
Demir klorür hekza hidrat ($\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %99)	0,02	0,39	0,11
	0,05	0,95	0,28
	0,10	1,90	0,55
Krom klorür hekza hidrat ($\text{CrCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %96)*	0,02	0,39	0,11
	0,05	0,98	0,28
	0,10	1,96	0,54

* Bu metal kaynaklarına ait miktar hesaplamaları yapılırken kullanılan metal kaynağının yüzde saflığı gözönüne alınmıştır.

MCM-41 ve SBA-15 katalizörlerinin sentez çalışmalarında kullanılan madde miktarlarından yola çıkarak herbir katalizör için 1 mol SiO_2 başına kullanılacak maddelerin miktarları sırasıyla MCM-41 için 1 mol SiO_2 : 0,51 mol CTMABr: 55 mol H_2O ve SBA-15 için 1 mol SiO_2 : 0,017 mol P123; 16 mol HCl ; 177 mol H_2O olarak belirlenmiştir.

EK-1. (Devam) MCM-41, metal-MCM-41, SBA-15 ve metal-SBA-15 sentezinde kullanılacak madde miktarlarının belirlenmesi

Metal-MCM-41 ve metal-SBA-14 katalizörlerinin sentez çalışmalarında kullanılması gereken maddelerin saf MCM-41 ve SBA-15 sentezinden farkları metal kaynaklarının sentez karışımına ilavesidir. Bunun için bu katalizörlere ait 1 mol SiO_2 başına kullanılacak maddelerin miktarları sırasıyla metal-MCM-41 için 1 mol SiO_2 : 0,51 mol CTMABr: 55 mol H_2O : x mol $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; y mol $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; z mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve metal-SBA-15 için 1 mol SiO_2 : 0,017 mol P123; 16 mol HCl ; 177 mol H_2O : x mol $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; y mol $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; z mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve x, y ve z değerleri $0,02 \leq x, y, z \leq 0,10$ olarak belirlenmiştir.

EK-2. Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a), ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerlerinin hesaplanması

Destek yapılar (MCM-41 ve SBA-15) ve sentez çözeltilerine farklı $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ mol oranında metal kaynağı (metal: Al, Fe, Cr) ilave edilerek elde edilen metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}) Eş.2.1 ile verilen Bragg yasasından faydalanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca numunelere ait örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri ise Eş.2.2 ve Eş.2.3 ile verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır (Peña ve diğerleri, 2001).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{100} \cdot \sin \theta \quad \dots \dots \dots (2.1)$$

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

λ = Kullanılan X-ışınının dalga boyu, nm

θ = Yansıma açısı

$$a = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3} \quad \dots \dots \dots (2.2)$$

$$\delta = a - 0,95 \cdot d_p \quad \dots \dots \dots (2.3)$$

a = örgü parametresi, nm

d_p^* = numunenin ortalama gözenek çapı, nm

δ = gözenek duvar kalınlığı, nm

Yukarıda tanımlanan eşitlikler kullanılarak MCM-41 ve SBA-15 destek yapılarına ait kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a), ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerlerini belirlemek için yapılan örnek hesaplama heriki numune için de aşağıda sırasıyla verilmiştir.

* Numunenin ortalama gözenek çapı BJH(desorpsiyon) metodu kullanılarak belirlenmiştir.

EK-2. (Devam) Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a), ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerlerinin hesaplanması

MCM-41 ve SBA-15 numunelerine ait örnek hesaplama

MCM-41 ve SBA-15 destek yapılarına ait ilk yansımanın gerçekleştiği (100 düzlemine ait yansıma açısı) açının sırasıyla 2θ 'nın $2,20^\circ$ ve $0,60^\circ$ olduğu noktalarda gerçekleştiği XRD analiz sonuçlarından faydalananarak (Şekil 4.1 ve 4.4) belirlenmiştir. Kullanılan ışın kaynağının (CuK_α ışın kaynağı) dalga boyu $0,15406 \text{ nm}$ 'dir. Bunun yanı sıra numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri ile BJH metot ile elde edilen ortalama gözenek çapları sırasıyla $2,53 \text{ nm}$ ve $6,90 \text{ nm}$ (Çizelge 4.7 ve 4.8) olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak herbir numune için yukarıda tanımlanan parametreler, elde edilen veriler ile Eş.2.1, 2.2 ve 2.3 kullanılarak aşağıda verildiği gibi hesaplanmıştır. Buna göre;

MCM-41 için

$$d_{100} = (1 \cdot 0,15406) / (2 \cdot \sin(1,10)) = 4,01 \text{ nm}$$

$$a = (2 \cdot 4,01) / \sqrt{3} = 4,63 \text{ nm}$$

$$\delta = 4,63 - (0,95 \cdot 2,53) = 2,23 \text{ nm}$$

SBA-15 için

$$d_{100} = (1 \cdot 0,15406) / (2 \cdot \sin(0,3)) = 14,7 \text{ nm}$$

$$a = (2 \cdot 14,7) / \sqrt{3} = 17 \text{ nm}$$

$$\delta = 17 - (0,95 \cdot 6,90) = 10,4 \text{ nm} , \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

EK-3. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermeleri

MCM-41 ve SBA-15 destek yapıları ve metal katkılı metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin mikro-, mezo- ve toplam- yüzey alan, gözenek hacim, ortalama gözenek çap değerleri “Quantachrome-Autosorb-1C” fiziksel adsorpsiyon cihazı ile yapılan azot adsorpsiyon/ desorpsiyon analizi ile belirlenmiştir. Yukarıda tanımlanan değerlerin belirlenmesinde kullanılan BET (Brunauer, Emmett and Teller) metodu, BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu, t-metodu, SF (Saito Foley) metodu ve Dubinin-Radushkevich metodu aşağıda detaylandırılmıştır.

BET (Brunauer, Emmett and Teller) Metodu

Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan bu metodun fiziksel temeli katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonuna dayanır. Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilen izoterm çok tabakalı tutunma için BET denklemi olarak bilinir ve bu denklem 3.1’de verilmiştir (Lowell ve Shields, 1984; Duong, 1998; Rouquerol ve diğerleri, 1999).

$$\frac{1}{(m(P_o/P)-1)} = \frac{(C-1)}{(m_m C)} \frac{P}{P_o} + \frac{1}{m_m C} \dots\dots\dots(3.1)$$

C= tutulan gaz-tutan katı arasındaki etkileşim enerjisinin fonksiyonu olan bir sabit

m= P/P_o kısmi basıncında tutulan gazın ağırlığı

m_m= tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

P= gaz karışımında bulunan tutulan gazın kısmi basıncı

P_o= soğutma banyosu (sıvı azot) sıcaklığında tutulan gazın doygun buhar denge basıncı

P/P_o’ın 0,05 ile 0,35 olduğu aralıkta BET denkleminde göre bir grafik çizilir ve bu grafik genellikle doğrusal olmaktadır. Doğru yüzey alanı ölçümleri için bu aralıkta doğrusallığın dışında kalan noktalar ihmal edilmelidir. Buna göre BET denkleminde göre 1/(m(P_o/P)-1)’a karşı P/P_o grafiğe geçirildiğinde bu grafiğin eğimi (C-1)/(m_mC) ve kayması 1/(m_mC) olan düz bir doğru elde edilir.

$$m_m=1/(s+i) \dots\dots\dots(3.2)$$

EK-3. (Devam) Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi

s=eğim

i=kayma

Numunenin toplam yüzey alanı (S_t) ve yüzey alanı (S) ise denklem 3.2'den bulunan m_m değeri kullanılarak denklem 3.3 ve 3.4'de tanımlandığı gibi hesaplanır.

$$S_t = \frac{m_m N A_{cs}}{M_a} \dots\dots\dots(3.3)$$

($S_t = m_m \times (3,483 \times 10^3)$), azot prob molekülü için denklem)

A_{cs} = tutulan gaz molakülünün kesit alanı (azot için $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)

M_a = tutulan gazın molekül ağırlığı

m_m = tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

N = Avagadro sayısı, $6,023 \times 10^{23}$

$$S = S_t / \text{numune ağırlığı} \dots\dots\dots(3.4)$$

Yukarıda verilen denklemler kullanılarak örnek bir numune üzerinde yapılan hesaplamalar aşağıda örnek hesaplama olarak verilmiştir.

Örnek Hesaplama

Çok nokta BET ve tek nokta BET yüzey alan değerlerinin hesaplanmasında Fe2-MCM-41 numunesine ait izoterm verileri kullanılmış ve yukarıda tanımlanan denklemler aracılığıyla bu numuneye ait çok nokta BET ve tek nokta BET yüzey alan değerleri hesaplanmıştır.

EK-3. (Devam) Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi

Çizelge 3.1. MCM-41 numunesinin BET yüzey alanı ölçümüne ait değerler

P/P₀	Adsorplanan hacim(cm³/g)	1/(m((P₀/P)-1))
4.23E-02	208.2652	1.70E-01
6.06E-02	223.7709	2.31E-01
7.25E-02	232.2171	2.69E-01
7.61E-02	234.6655	2.81E-01
8.49E-02	240.2668	3.09E-01
9.47E-02	246.1535	3.40E-01
1.00E-01	249.4605	3.58E-01
1.26E-01	263.3688	4.38E-01
1.51E-01	276.0312	5.15E-01
1.76E-01	288.1403	5.93E-01
1.93E-01	296.0000	6.45E-01
2.00E-01	299.5013	6.68E-01
2.25E-01	312.2416	7.46E-01
2.50E-01	326.3065	8.16E-01

P/P₀= 0,0423 kısmi basınç değerinde adsorplanan gaz hacmi V_{ads}=208,26 cm³/g olduğuna göre bu gaz hacminin ne kadar kütleye denk geldiği aşağıdaki gibi hesaplanır;

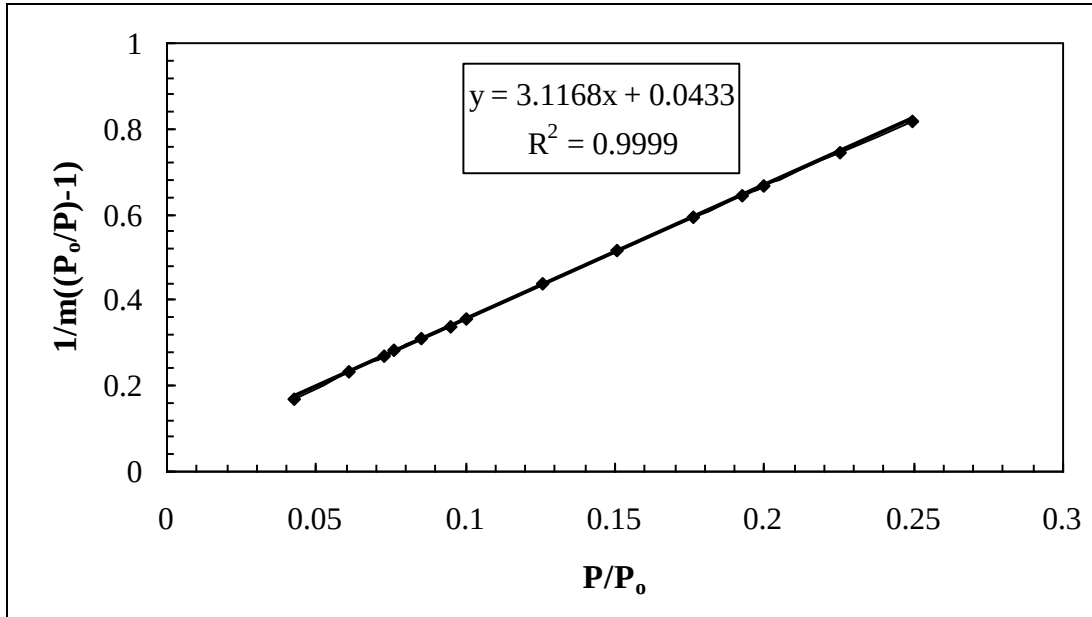
$$m = \frac{P_a V_{ads} M}{RT_a}$$

$$m = \frac{(1(atm) \times V_{ads}(cm^3 / g) \times 28(g / mol))}{82,1(cm^3 atm / Kmol) \times 273(K)} = 1,249 \times 10^{-3} \times 208,26 = 0,260g$$

$$\frac{1}{(m(P_0 / P) - 1)} = \frac{1}{(0,260((1/0,0423) - 1))} = 0,170$$

Çizelge 3.1'deki verilerin bulunduğu grafik Şekil 3.1'de verilmiştir.

EK-3. (Devam) Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi



Şekil 3.1. Fe2-MCM-41 numunesine ait $1/(m((P_0/P)-1)-(P/P_0))$ grafiği

Denklem 3.3 ve 3.4 kullanılarak çok nokta BET yüzey alanı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$m_m = 1/(s + i) = 1/(3,1168 + 0,0433) = 0,316$$

BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu

Gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde desorpsiyon izoterminden yararlanılır. Gözeneklerde ve/veya kılcal kanallardaki sıvı ile denge halinde bulunan buhar, buhar basınç değerlerinde azalmaya neden olacaktır. Gerçekten de gözenek çok küçük ise buhar normal basıncın çok altında yoğunlaşacaktır. Kelvin denkleminde belirtildiği gibi, azot gazı 0,99'luk kısmi basınç altında 1500 Å'dan küçük bütün gözenekler içinde yoğunlaşacaktır. 0,99'luk kısmi basınç altında tutulan azot gazının hacmini ölçerek ve yüzey alan bilgisiyle ortalama gözenek yarıçapı hesaplanır.

Azot, gözenek boyut dağılımlarında adsorplanan gaz olarak tercihen kullanılmaktadır. Kelvin denklemi adsorplanan gazın buhar basıncı azalması ile adsorplanan gaz ile doldurulmuş olan kanal yarıçapı arasındaki bağıntı ile ilgilidir (Lowell ve Shields, 1984).

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{(-2\gamma V_m \cos \theta)}{RT r_k} \dots \dots \dots (3.5)$$

EK-3. (Devam) Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi

P = kanal yada gözenek içinde adsorblanan gaz ile denge halindeki doymuş buhar basıncı

P_o = adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

R = gaz sabiti, $8,314 \times 10^7$ erg/(°C mol)

r_k = kanal yada gözeneğin Kelvin yarıçapı

T = sıvı azot sıcaklığı, (77 K)

V_m = sıvı azotun molar hacmi, $34,7 \text{ cm}^3$

γ = kaynama noktasındaki yüzey gerilimi; $8,85 \text{ erg/cm}^2$, $-195,8^\circ\text{C}$

θ = azotun değme açısı, genellikle 0° olarak alınır, $\cos 0^\circ = 1$

Kelvin denklemi kelvin yarıçapını verecek şekilde düzenlenirse (Lowell ve Shields, 1984) ;

$$r_k = 4,146(\text{\AA}) / (\log(P_o/P)) \dots \dots \dots (3.6)$$

r_k kısmi basınçtaki P/P_o yoğunlaşmanın olduğu kanal yarıçapını göstermektedir. Bu yarıçap gerçek gözenek yarıçapı değildir çünkü gözenekte yoğunlaşma olmadan önce gözenek duvarlarında adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Baka bir deyişle, desorpsiyon süresince, buharlaşma başladığında gözenek duvarı üzerinde adsorplanmış tabaka bulunur. Gözenek yarıçapı r_p ;

$$r_p = r_k + t \dots \dots \dots (3.7)$$

r_p = gerçek gözenek yarı çapı, $\text{\AA}$

r_k = Kelvin yarıçapı, $\text{\AA}$

t = adsorplanmış tabaka kalınlığı

Adsorplanmış tabaka kalınlığı (t değerleri) “de Boer” denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

$$t = \left[\frac{13,99}{\log(P_o / P) + 0,034} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (3.8)$$

EK-3. (Devam) Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi

t-Metodu

Elde edilen malzemelerin toplam yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri, elde edilen azot adsorbsiyon/desorbsiyon izoterminden hesaplanmıştır. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermine oluşturulmasında, ölçüm için azot ve helyum gazları kullanılmıştır. Azot tutulan gaz, helyum ise inert bir gaz olarak tutulan gazı taşıyıcı özellik gösterir. Tutulan azot hacmini, gözeneklerde bulunan sıvı azot hacmine dönüştürmek için,

$$V_{siv} = \text{gözenek hacmi} = nV_m = ((P_a V_{ads}) / RT) * V_m \dots\dots\dots(3.9)$$

P_a = ortam basıncı

R =gaz sabiti; 82,1 ml atm mol⁻¹K⁻¹

T = ortam sıcaklığı, K

V_m = sıvı adsorbatın molar hacmi; azot için 34,7cm³

V_{siv} = numunenin bütün yüzey alanı içindeki gözeneklerin içindeki hacimdir.

Gözenek şeklini belirleyebilmek için, adsorbsiyon ve desorbsiyon izotermine oluşturduğu histeresis diagramını incelemek gerekmektedir.

Adsorbsiyon düz bir yüzeyde olursa, adsorblanmış, tabakanın kalınlığı kısmi basıncın fonksiyonudur. Statik ortalama kalınlık aşağıdaki de Boer eşitiği (denklemler 3.8) kullanılarak hesaplanabilir.

t-grafiginin kullanımıyla ilgili işlem şu şekilde verilmiştir [Rouquerol ve diğerleri, 1999].

1. Adsorblanan miktara karşılık indirgenmiş basıncın denge verisi kullanılarak statik kalınlık oluşturulur. Çizilen V-t grafiginden mikrogözenek hacim hesaplamaları için de Boer denkleminin (azot adsorbsiyon izotermine şekil olarak benzediği için) uygun olduğuna karar verilmiştir.

2. İkinci basamaktaki grafikte genellikle iki farklı lineer bölge vardır. İki doğrusal çizgi bu iki bölgeye çizilebilir. Orjinden geçen ilk doğrusal çizginin eğimi, toplam yüzey alan (spesifik yüzey alan) hesaplamak için kullanılır. İkinci doğrusal çizginin eğimiyle de dış

EK-3. (Devam) Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi

yüzey alanı hesaplanır. İkinci doğrunun y eksenini kestiği nokta mikrogözenek hacmini verir.

Saito-Foley (SF) Metodu

SF metot silindirik geometride gözenek yapısına sahip malzemeler için (zeolit gibi) için tabakalı yapıdaki gözeneklere sahip malzemeler (tabakalı kil, aktif karbon gibi) için kullanılan HK (Horvath-Kawazoe) metoda alternatif olarak geliştirilmiştir. SF-metoda da HK-metoda benzer olarak mikrogözenekli malzemelerin gözenek boyut dağılımları Kelvin denklemi kullanılarak hesaplanır (Lowell ve Shields, 1984) .

Dubinin-Radushkevich (DR) Metodu

Dubinin-Radushkevich Polonyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu öne sürmüşler ve bu eğrinin denklemini aşağıdaki gibi tanımlamışlardır;

$$V = V_o e^{-K(E/\beta)^2} \dots\dots\dots(3.10)$$

$$\beta = \frac{E}{E_{ref}} \dots\dots\dots(3.11)$$

K= gözenek boyut dağılım şekline bağlı katsayı

V= sıvı adsorbentin adsorpsiyon hacmi

V_o= referans sıvı adsorbentin adsorpsiyon hacmi

$$E = RT \left(\ln \frac{P_o}{P} \right) \dots\dots\dots(3.12)$$

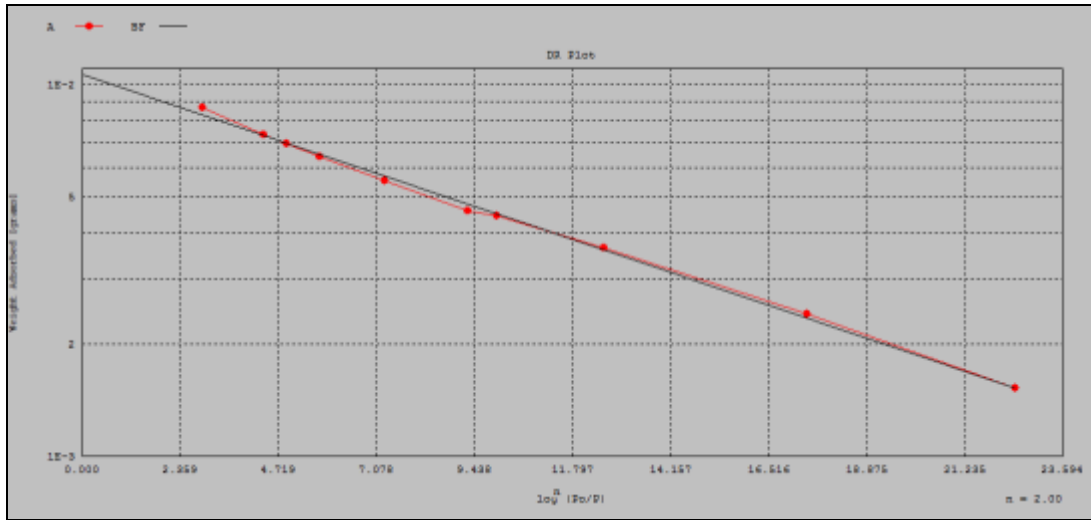
$$\log m = \log(V\rho) - k \left(\ln \frac{P_o}{P} \right)^2 \dots\dots\dots(3.13)$$

$$k = 2,303 \left(\frac{RT}{\beta} \right)^2 \dots\dots\dots(3.14)$$

EK-3. (Devam) Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi

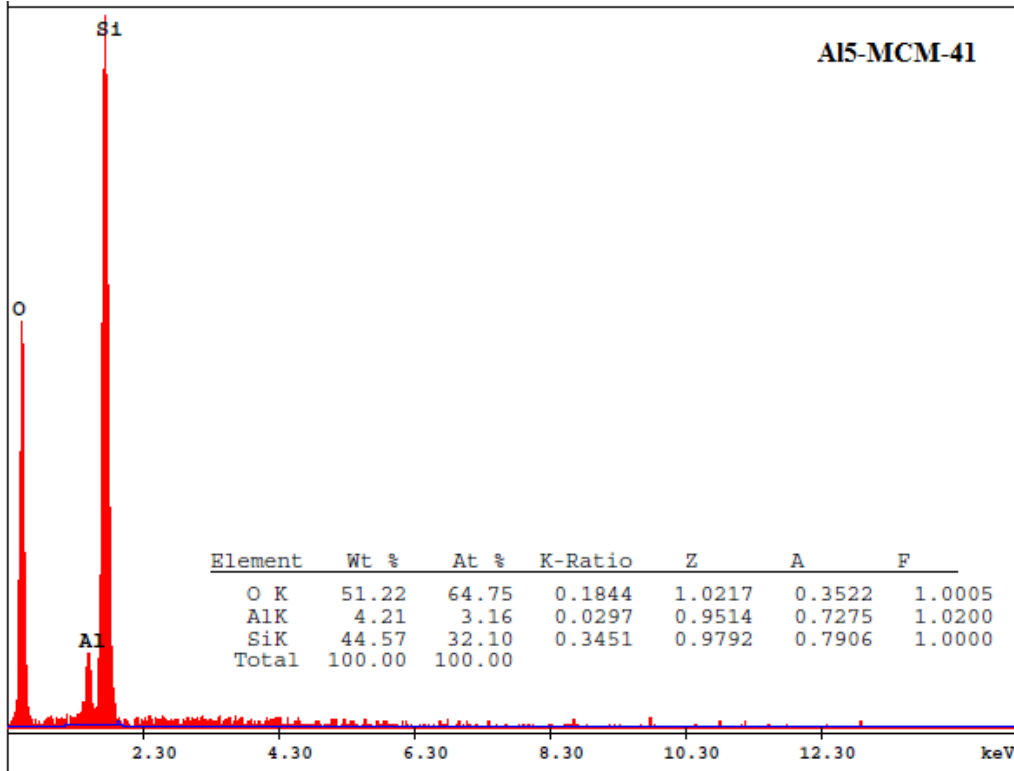
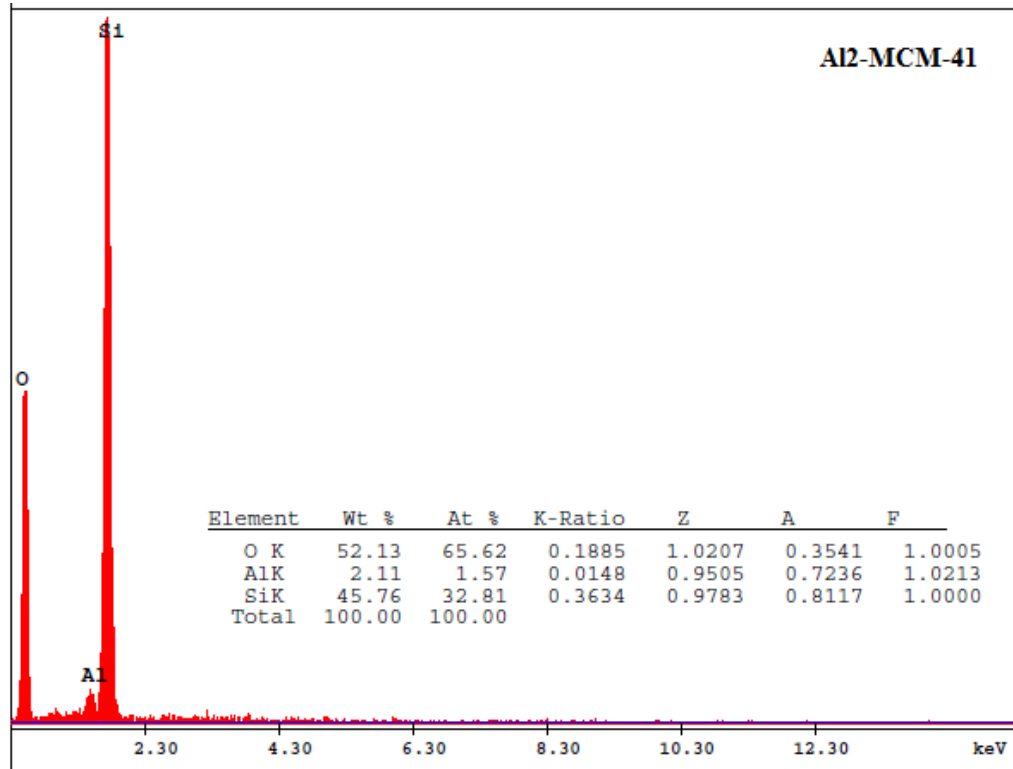
$\log m - \left(\log \frac{P_o}{P} \right)^2$ grafiği doğrusal bir davranış göstermekte olup bu doğrunun kesim noktası $\log (V\rho)$ değerini verirken V , mikrogözenek hacmi ve ρ adsorbentin yoğunluğudur.

Fe2-MCM-41 numunesinin DR-metot ile mikrogözenek hacminin ve mikrogözenek yüzey alanının bulunması için Şekil 3.2' de verilen grafiği çizilmiş ve mikrogözenek hacmi 0,34 cm^3/g olarak bulunurken mikrogözenek yüzey alanı 963,5 m^2/g olarak hesaplanmıştır.

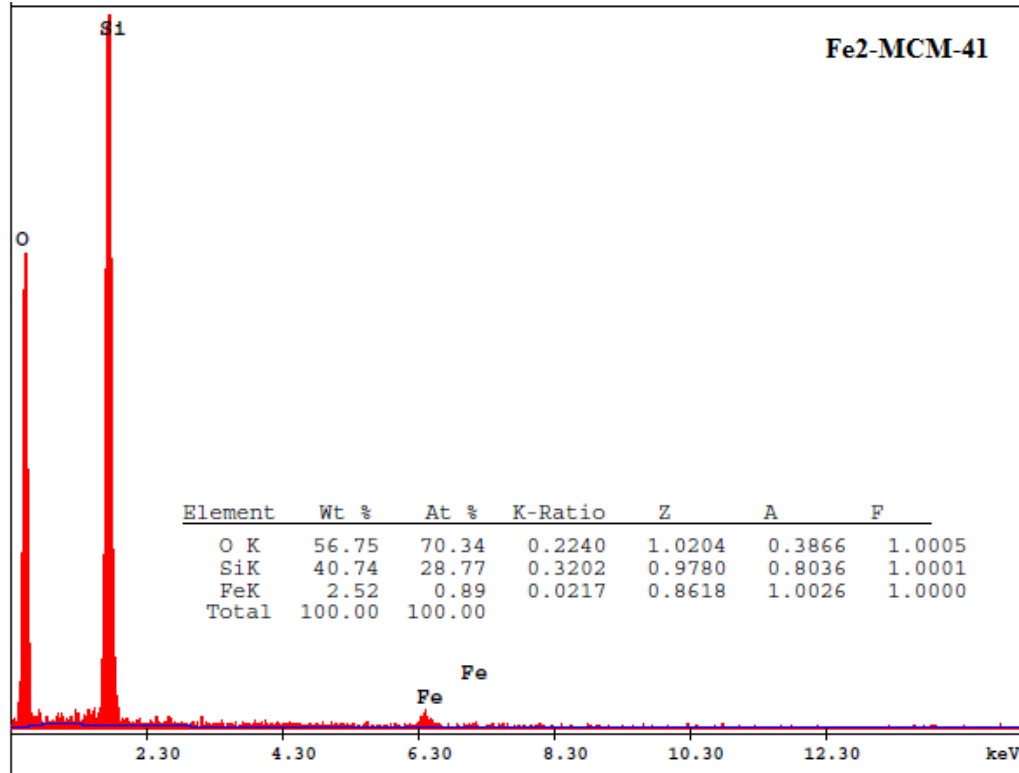
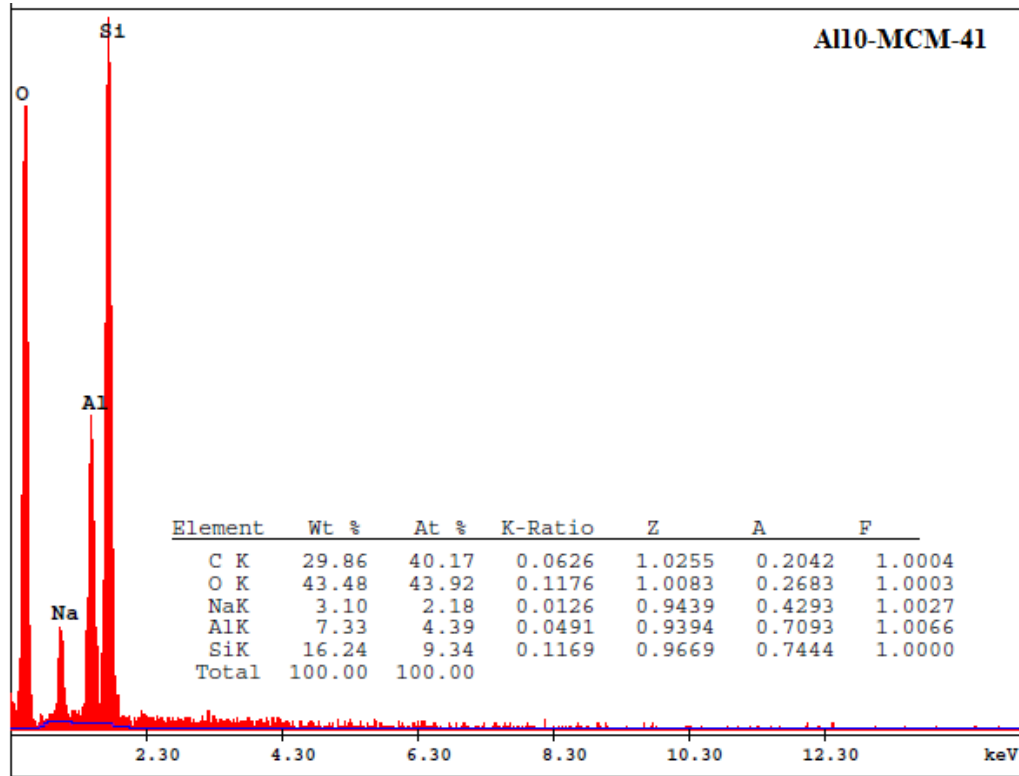


Şekil 3.2. Fe2-MCM-41 numunesine ait $\log m - \left(\log \frac{P_o}{P} \right)^2$ grafiği

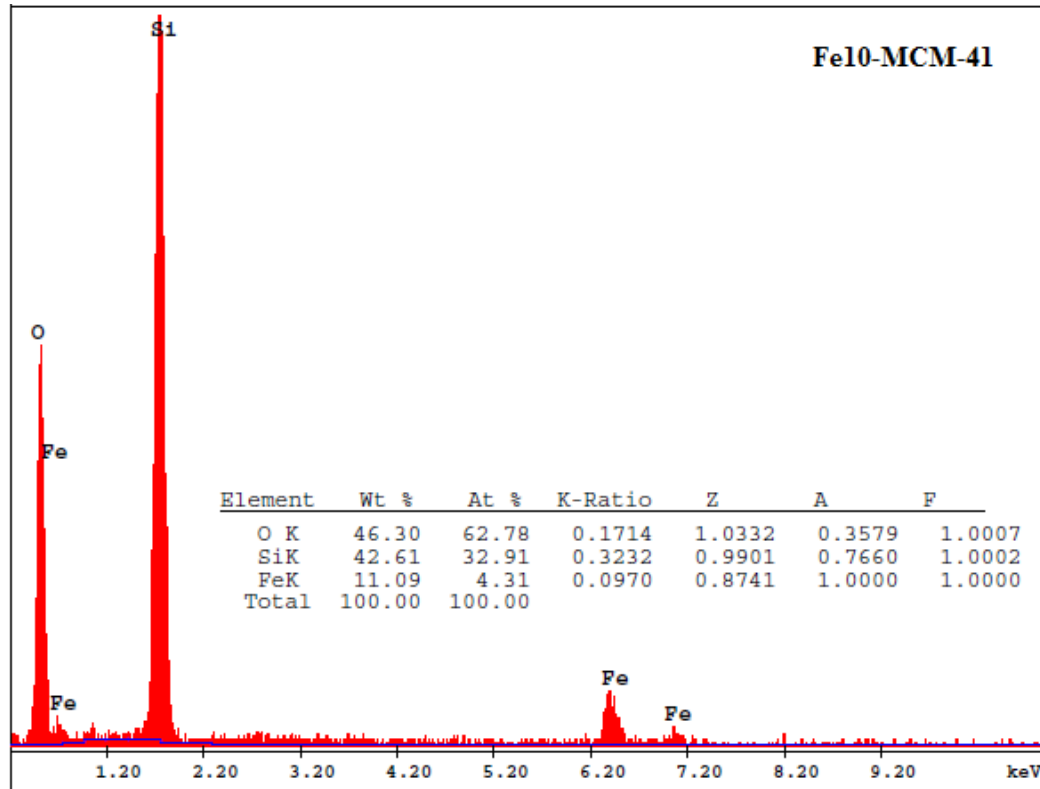
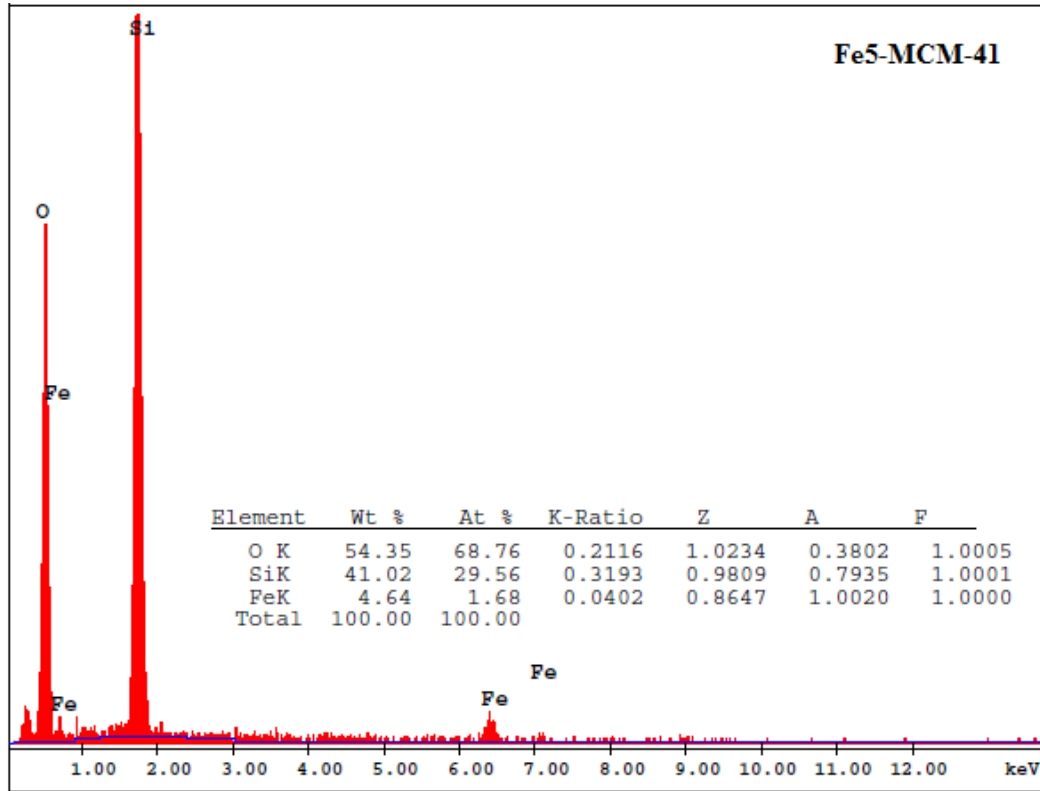
EK-4. Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri



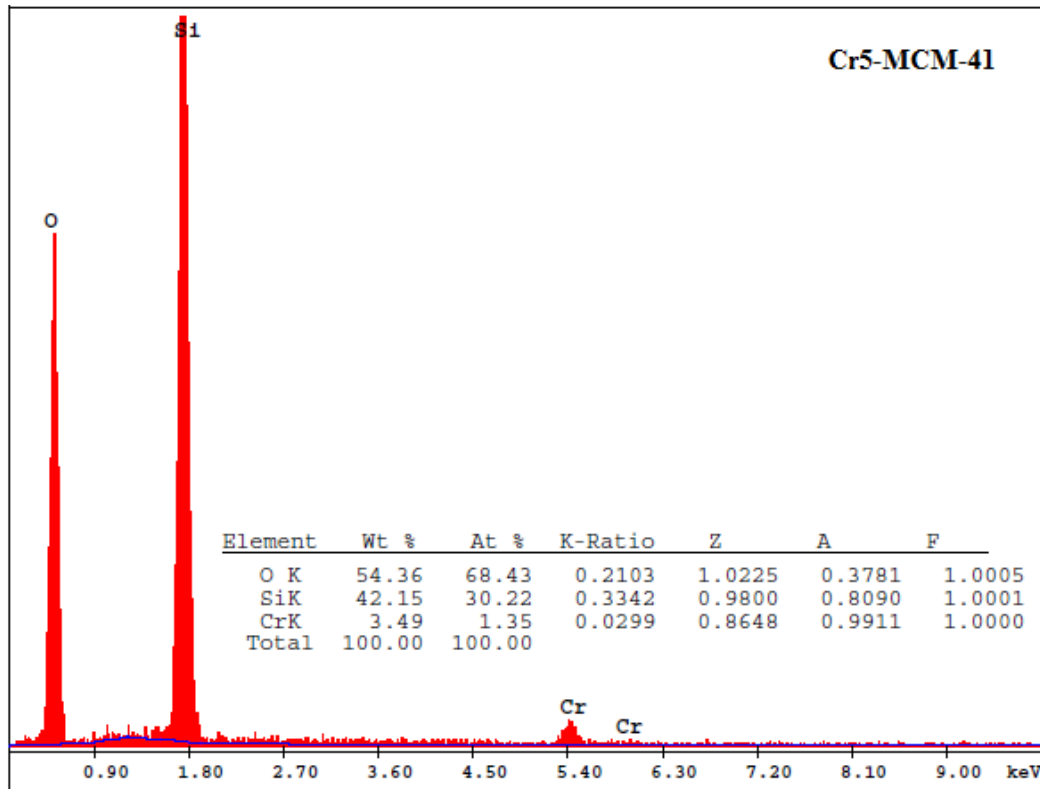
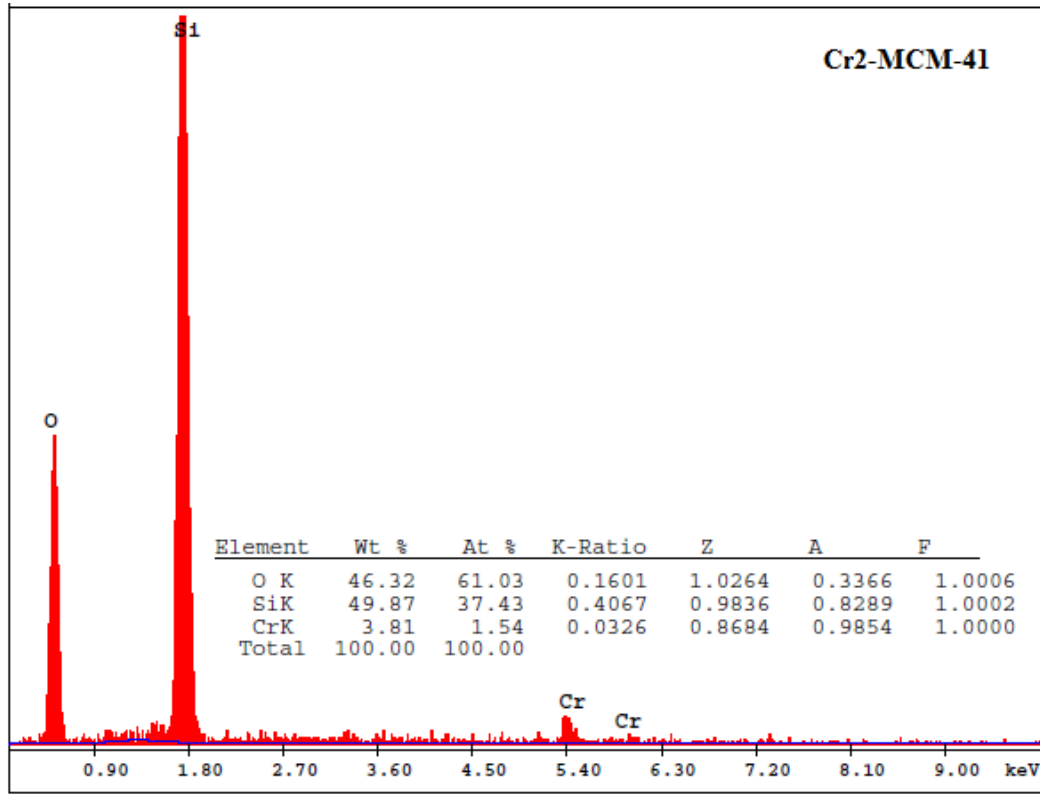
EK-4. (Devam) Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri



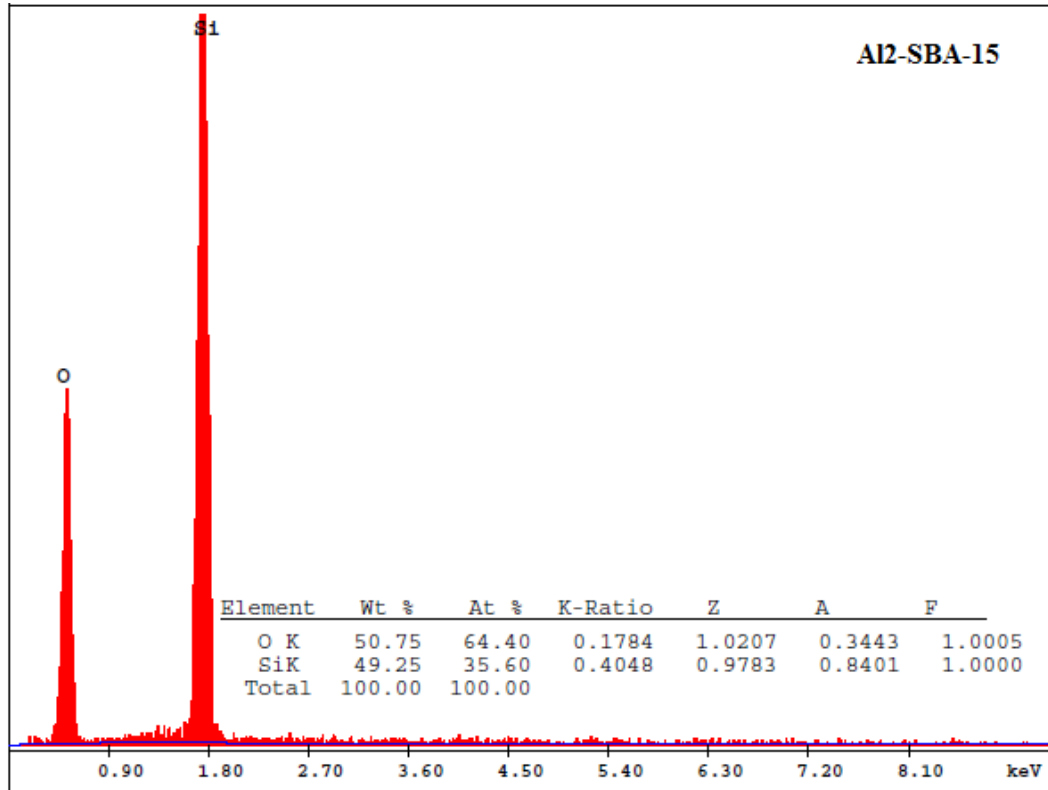
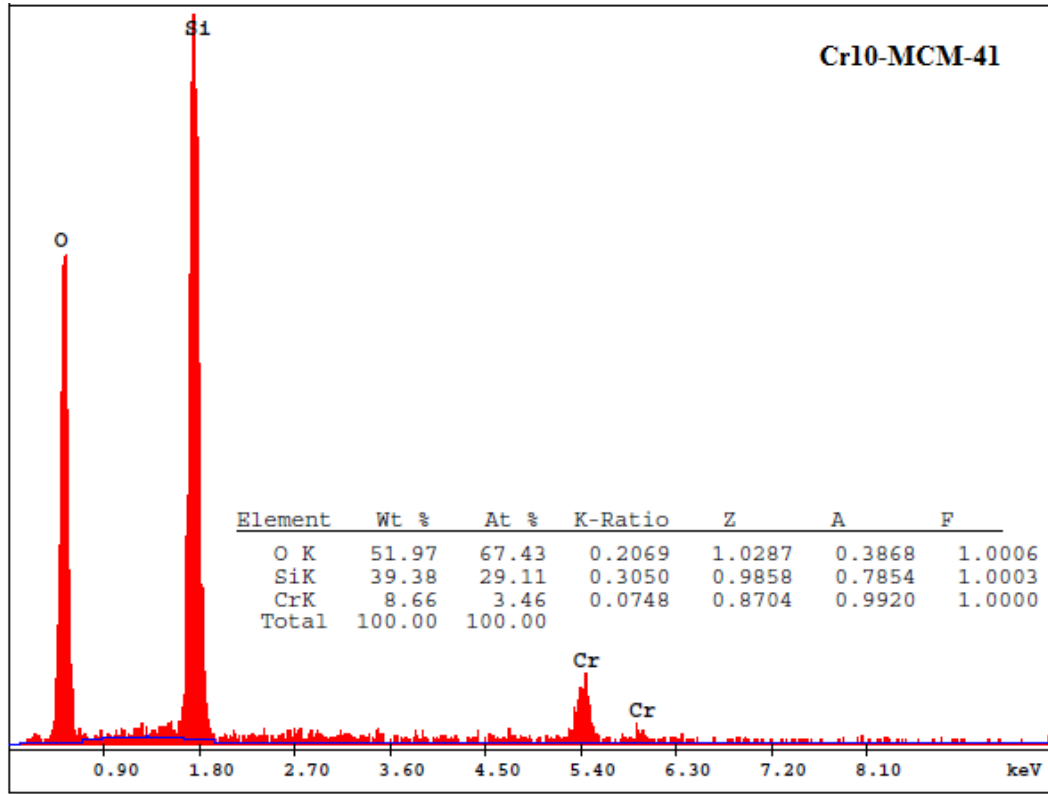
EK-4. (Devam) Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri



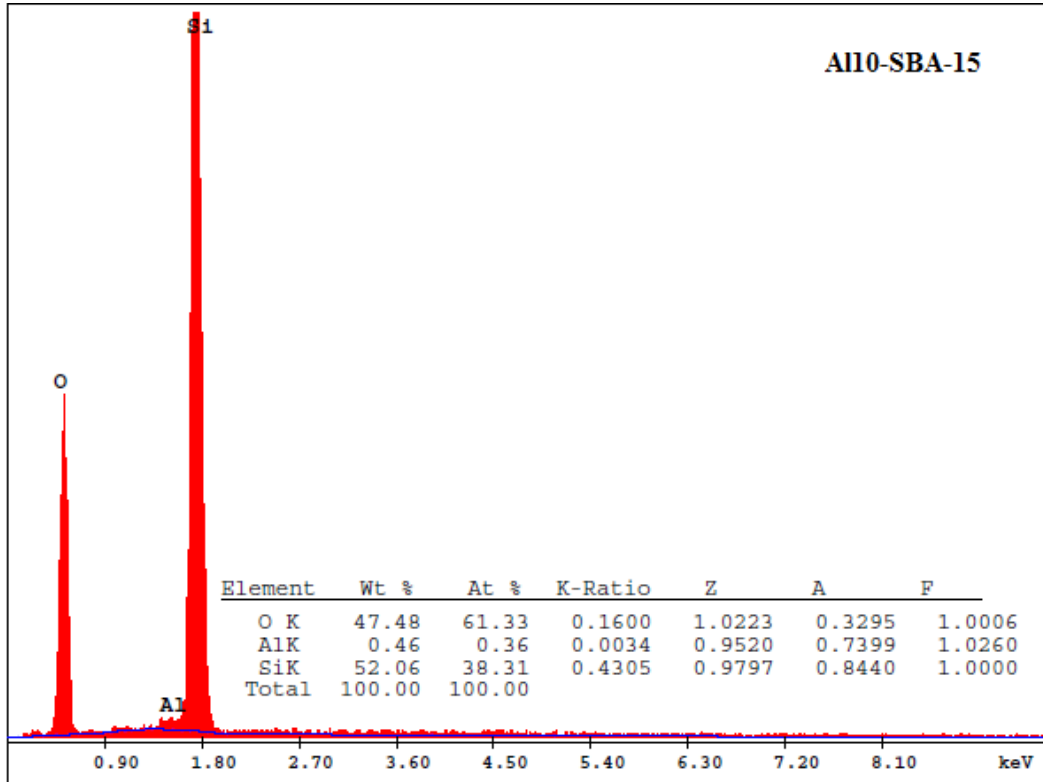
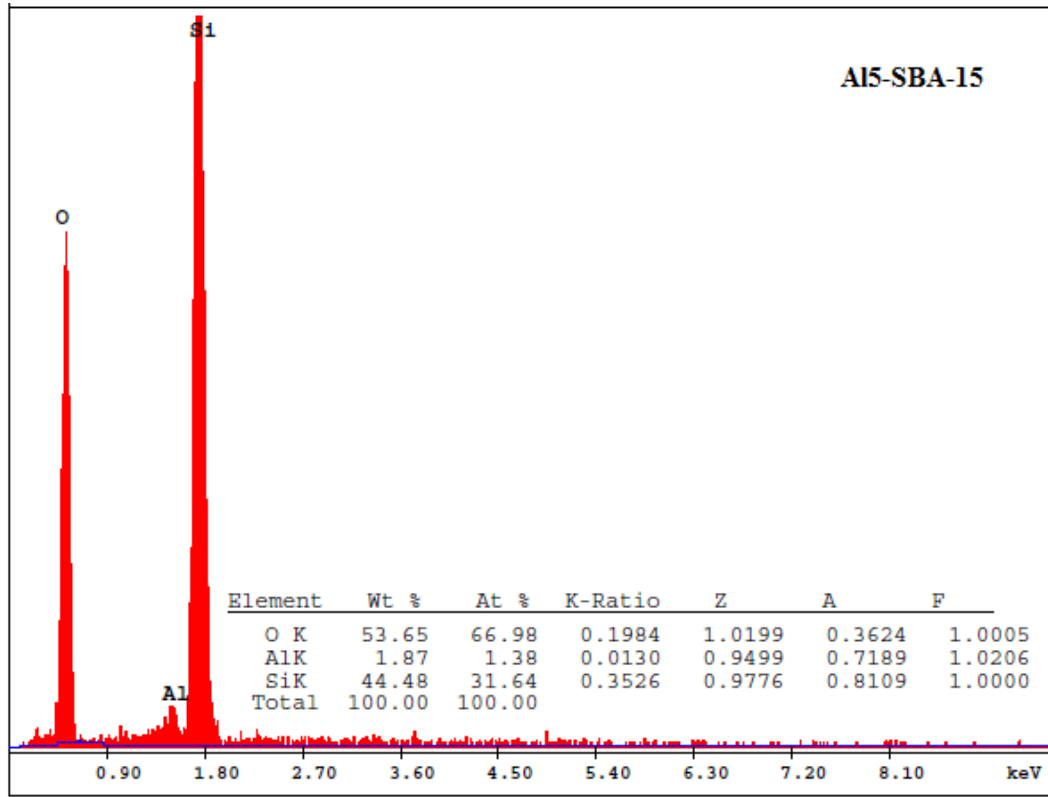
EK-4. (Devam) Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri



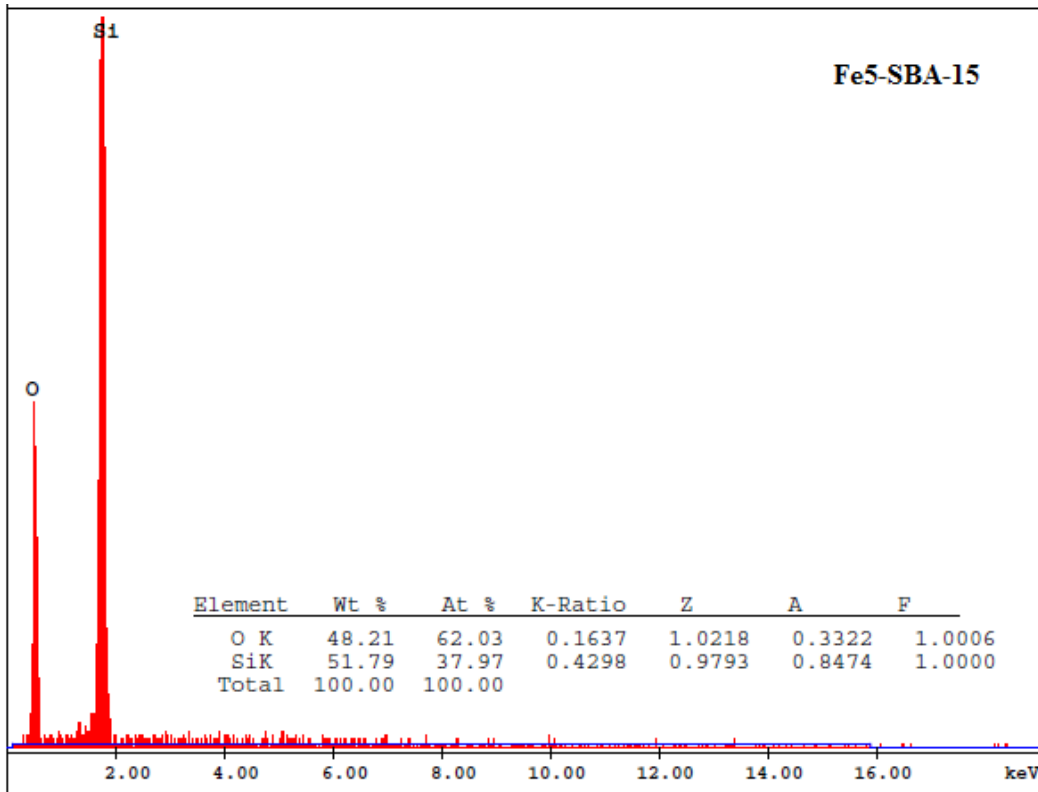
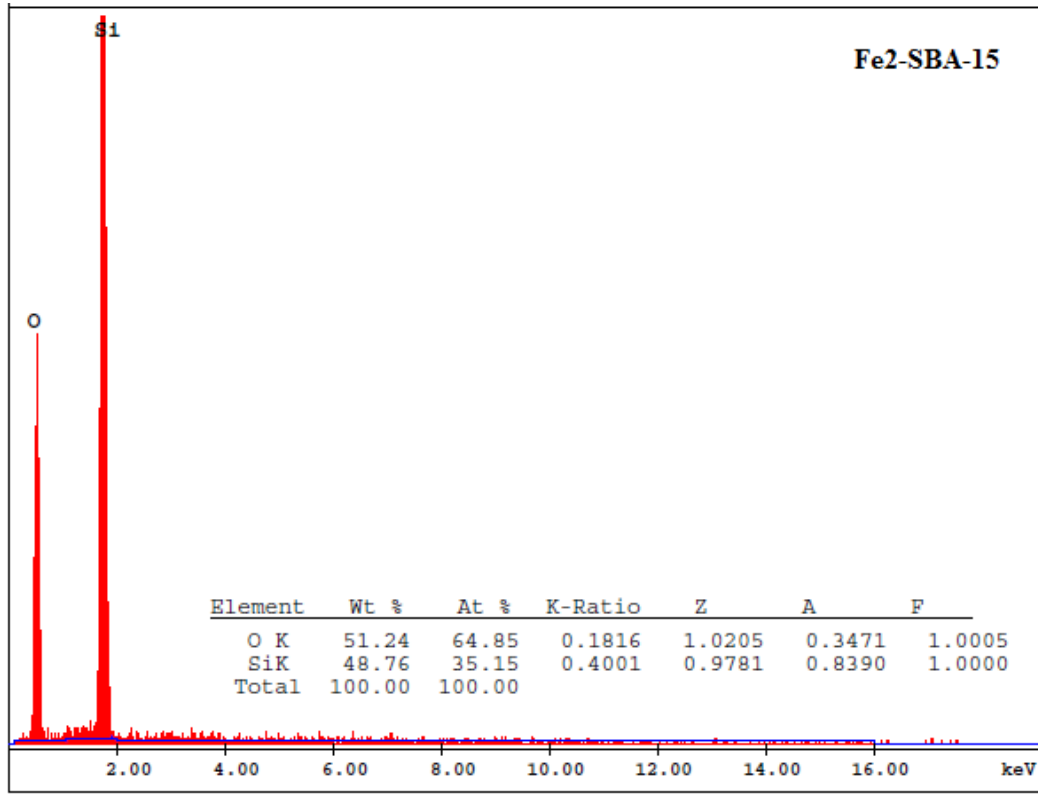
EK-4. (Devam) Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri



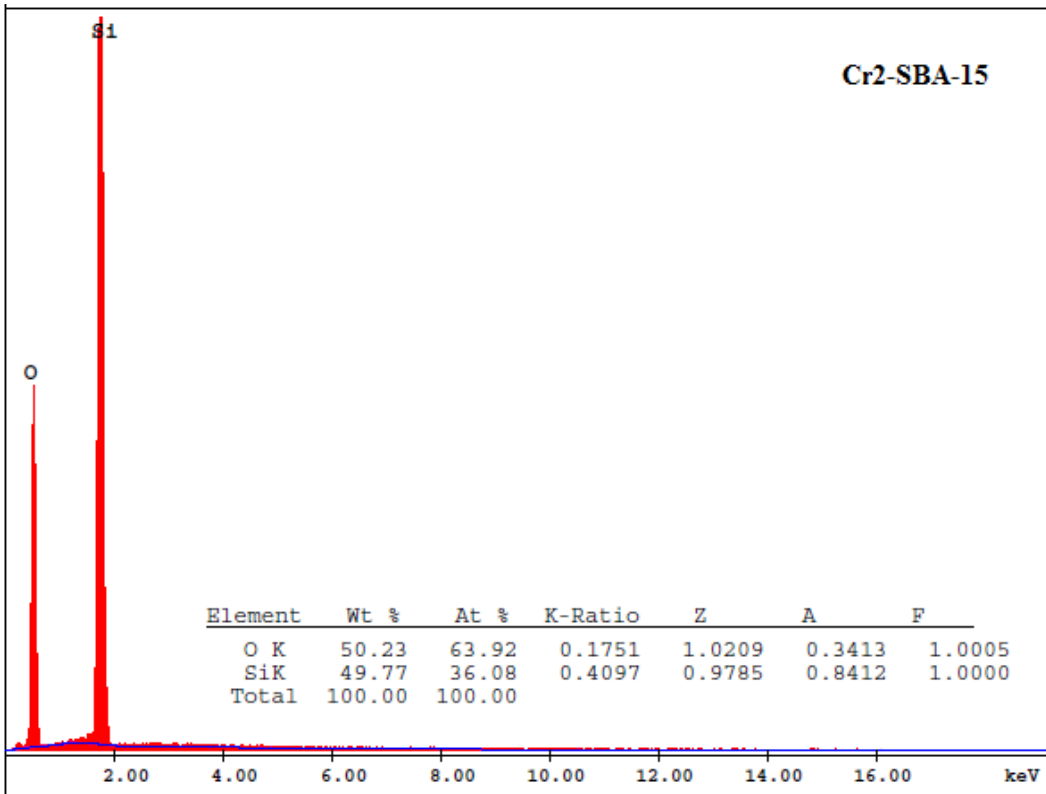
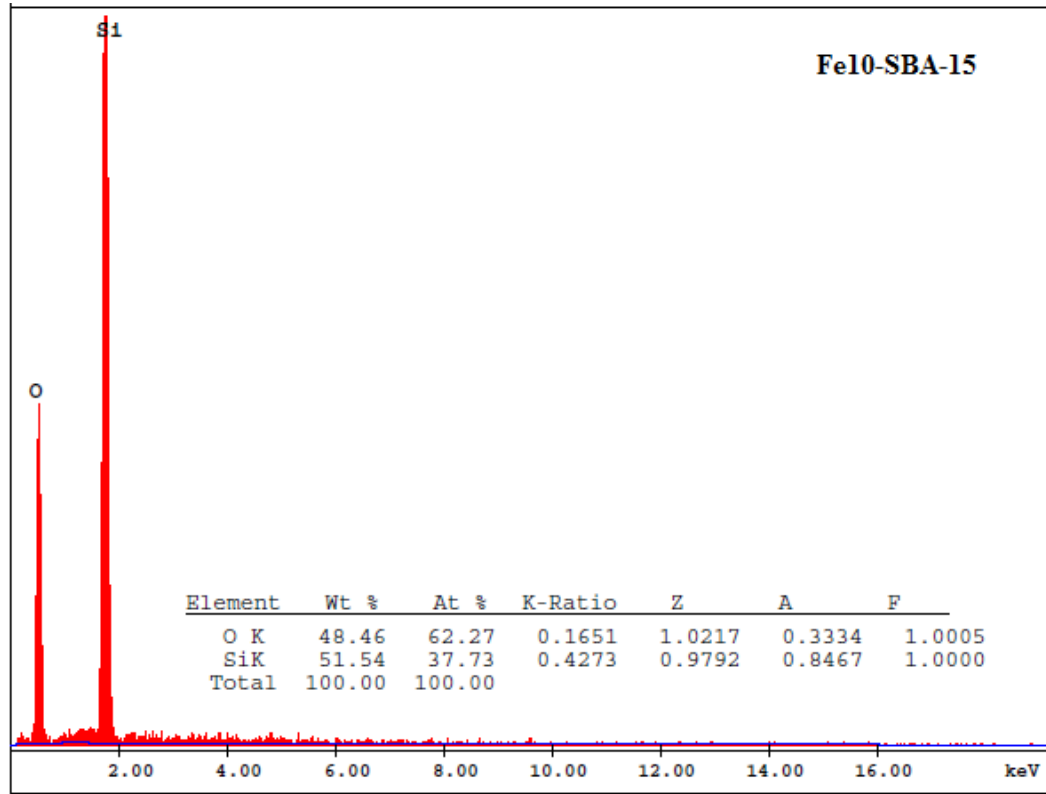
EK-4. (Devam) Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri



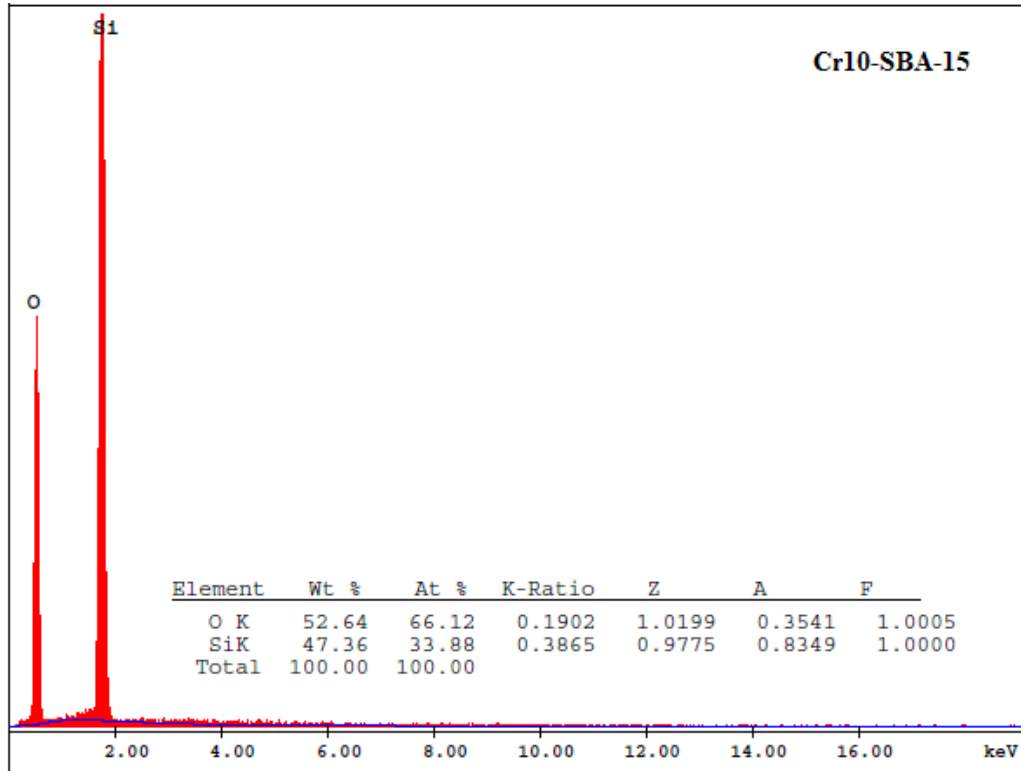
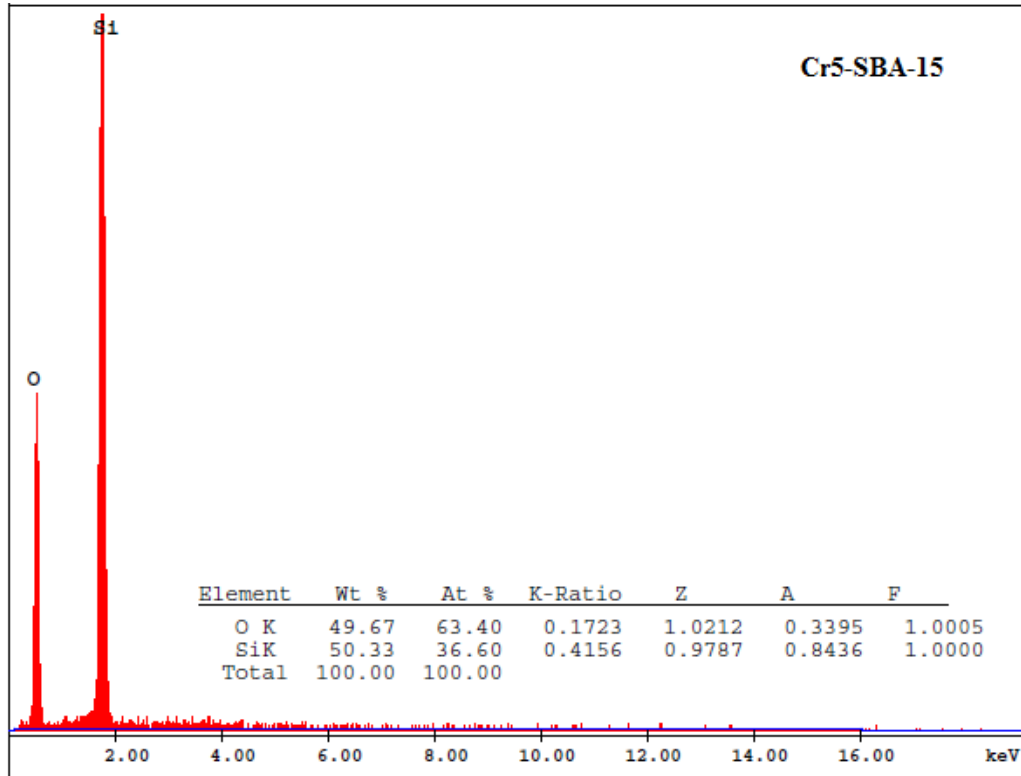
EK-4. (Devam) Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri



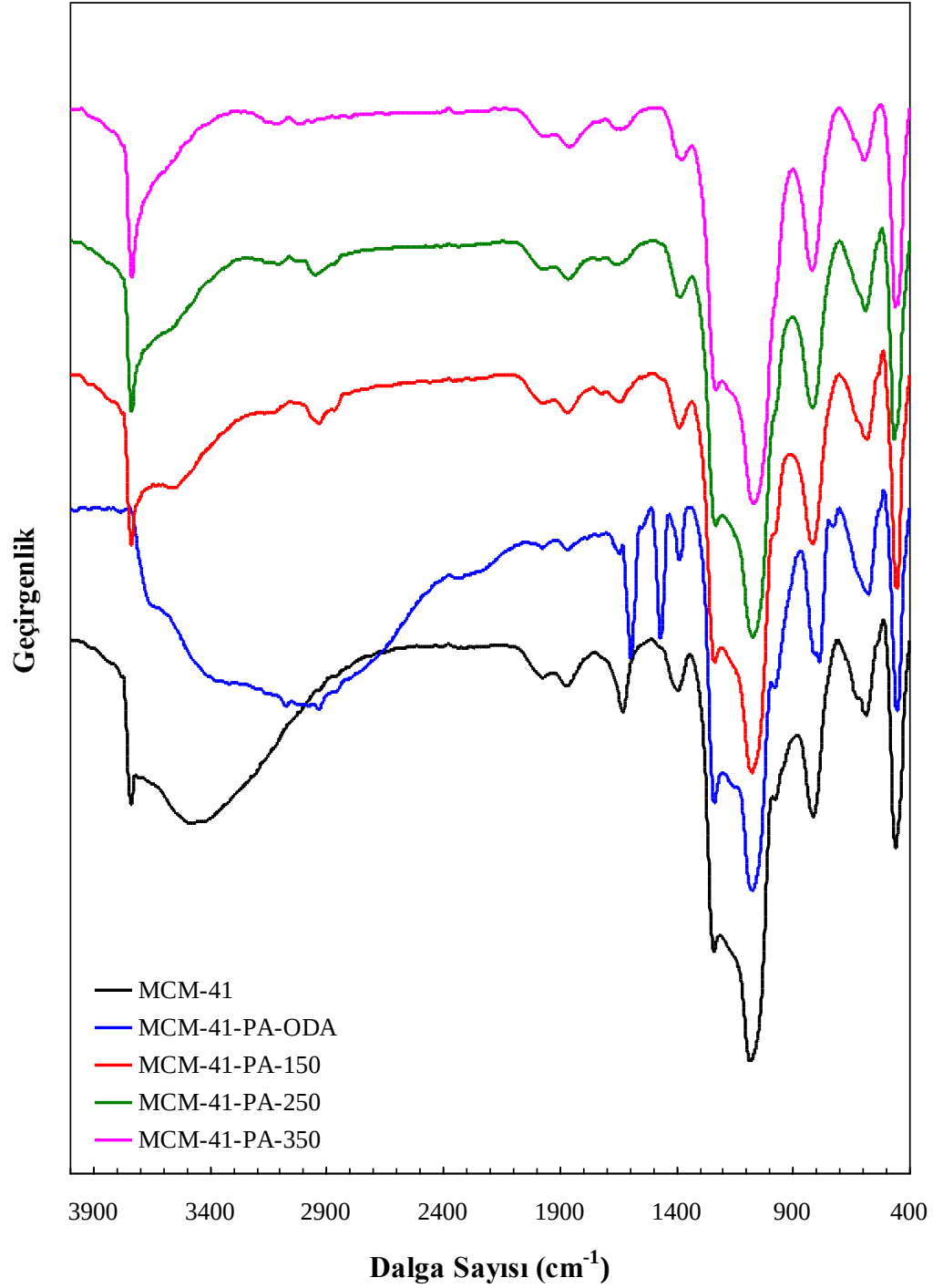
EK-4. (Devam) Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri



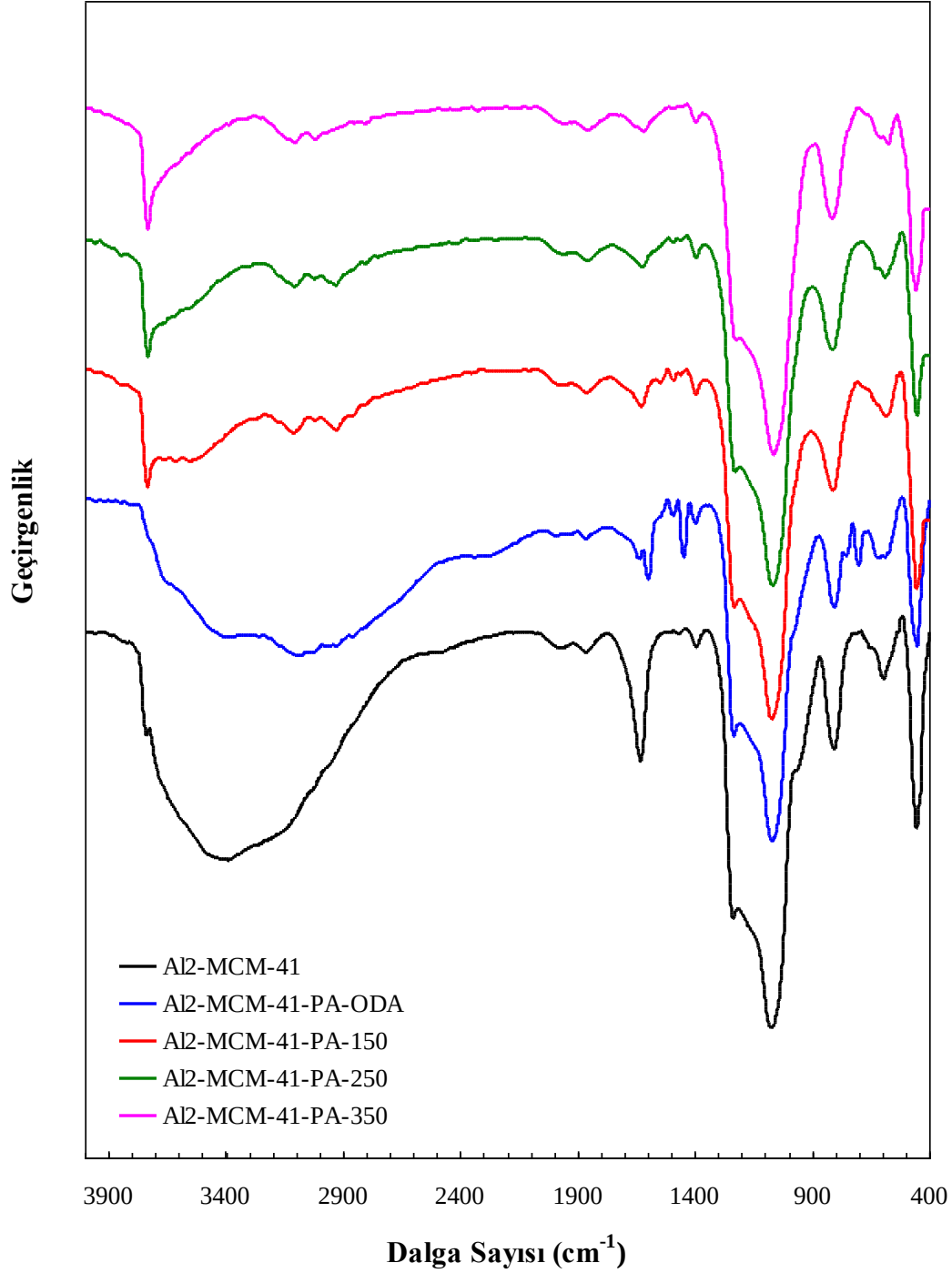
EK-4. (Devam) Metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri



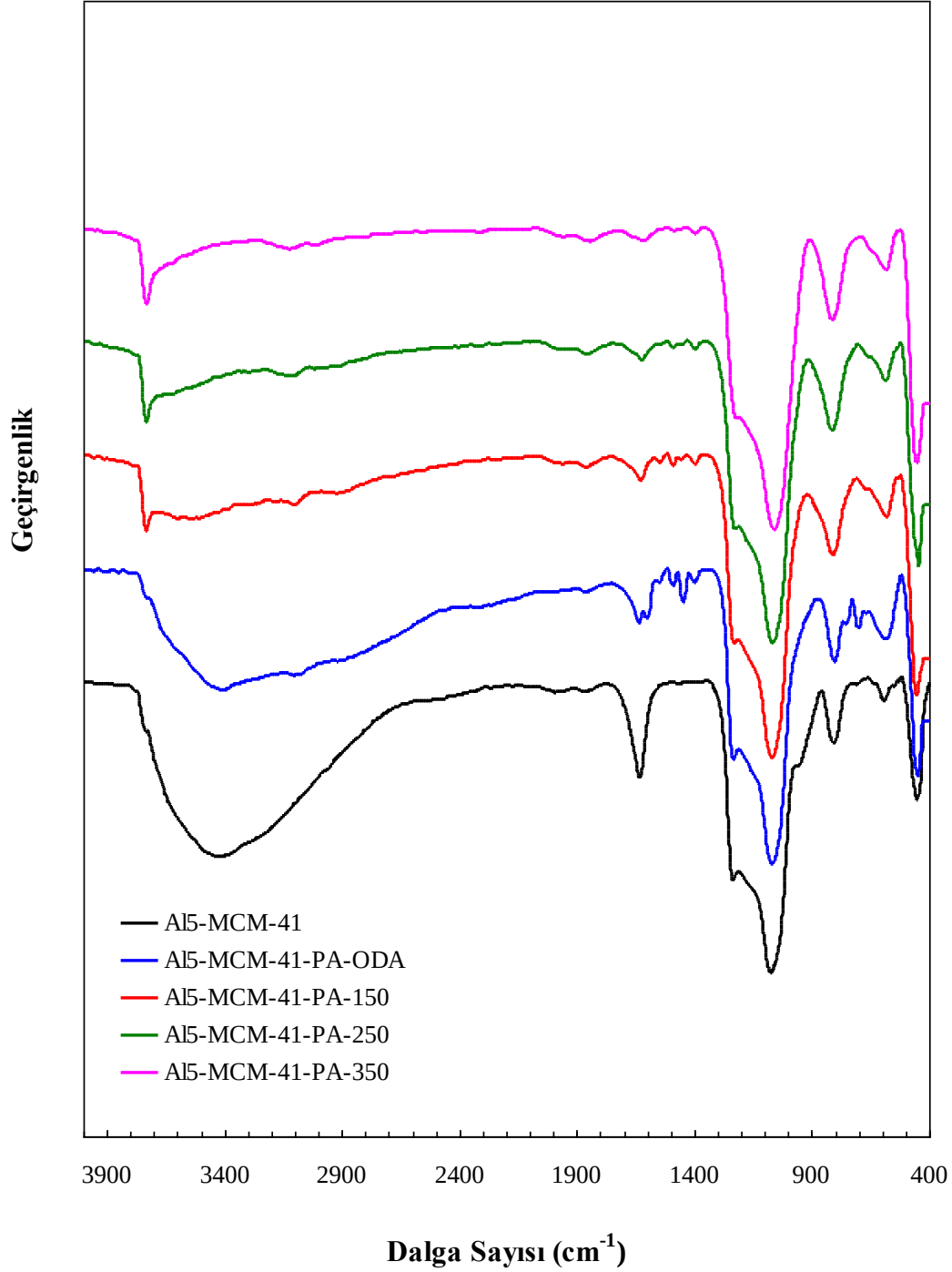
EK-5. Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal- SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C' de elde edilen FTIR spektrumları



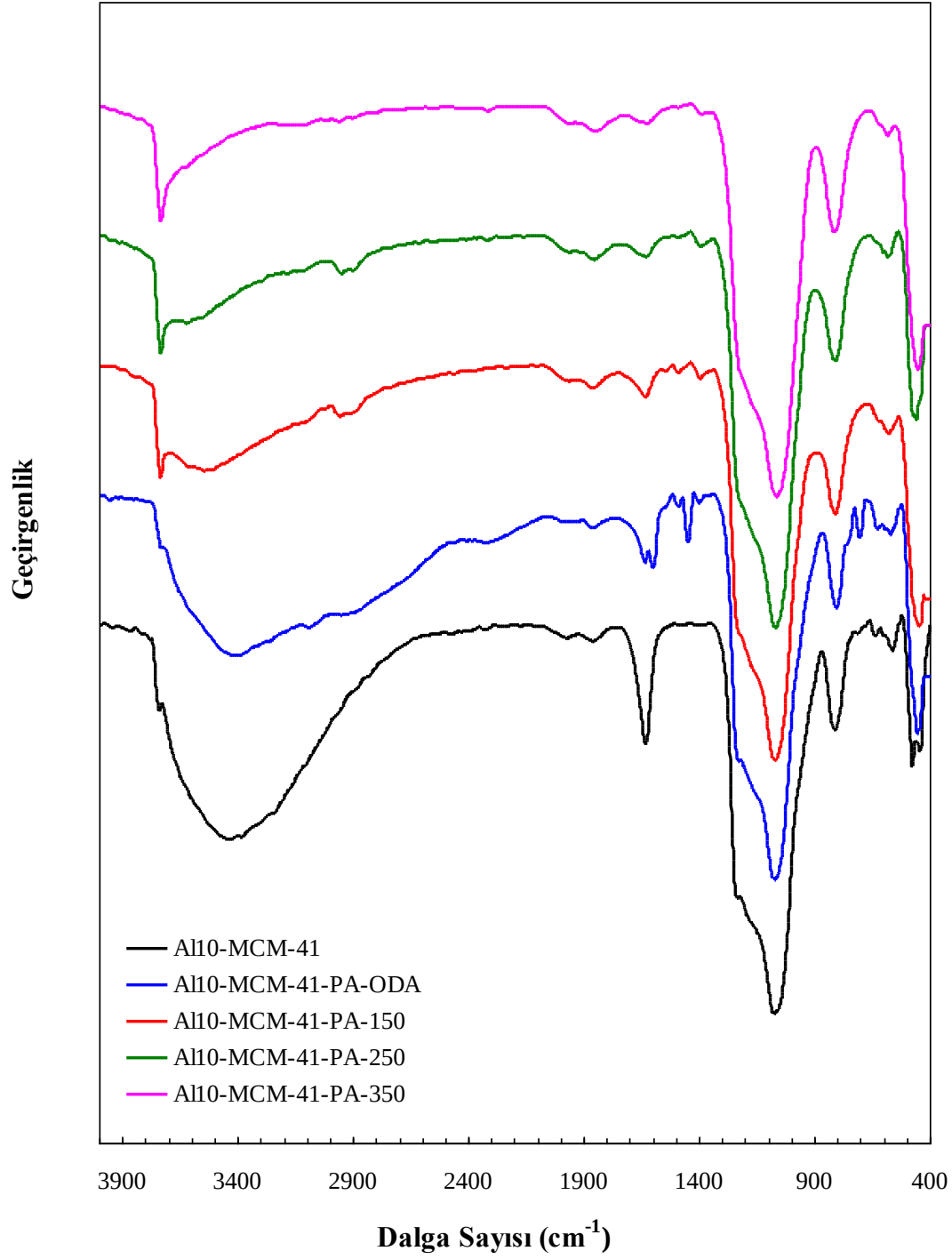
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



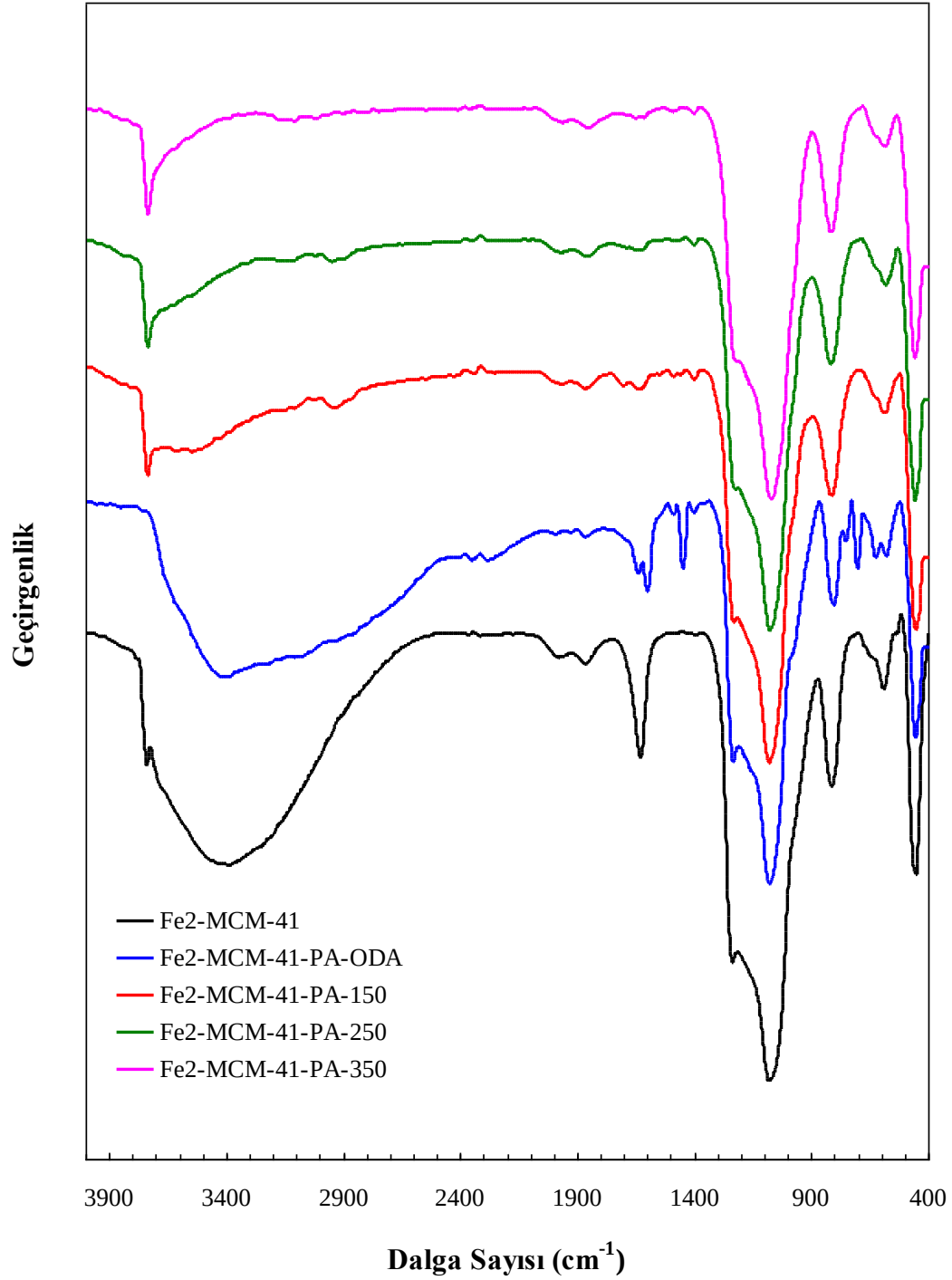
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



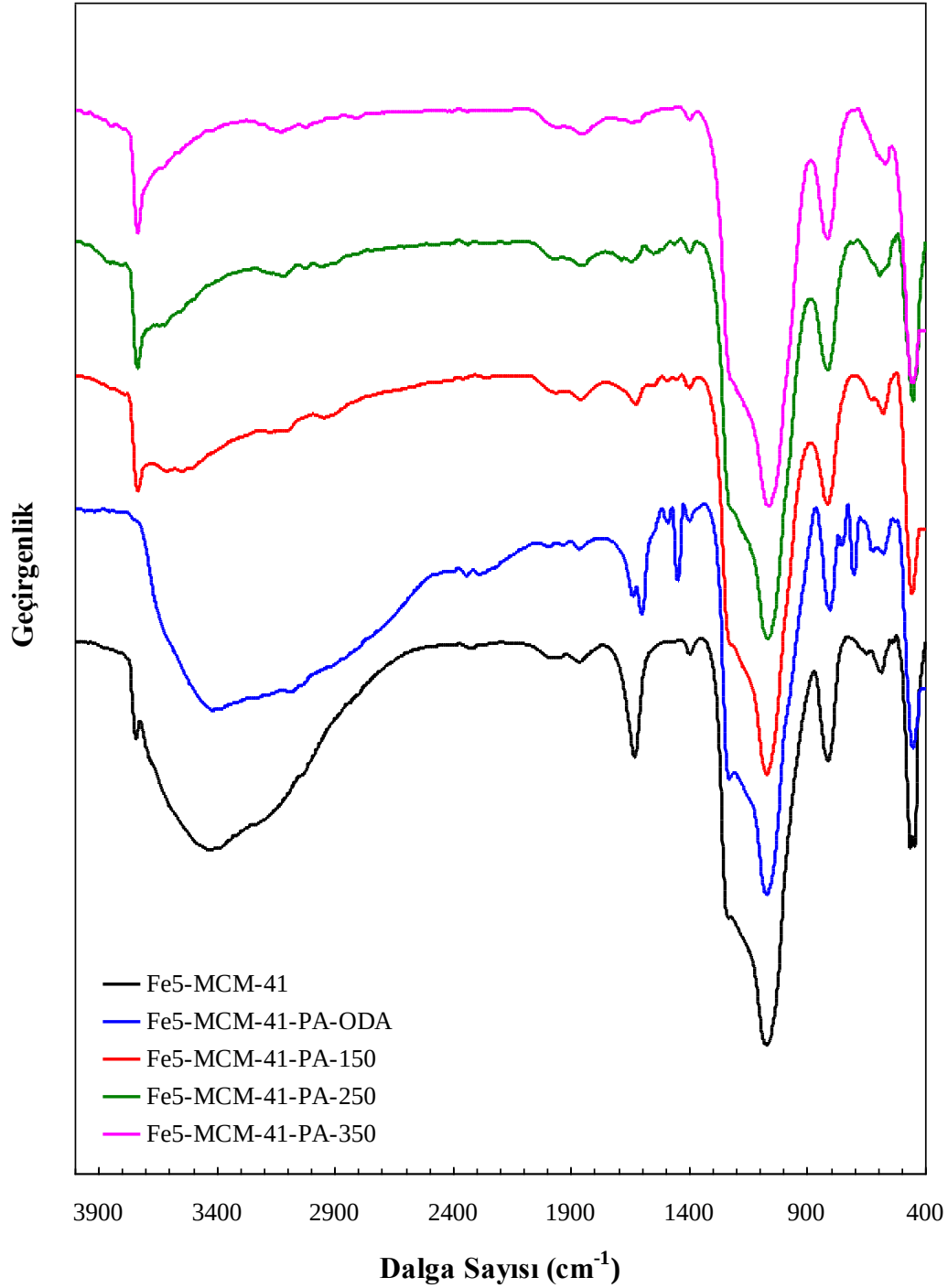
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



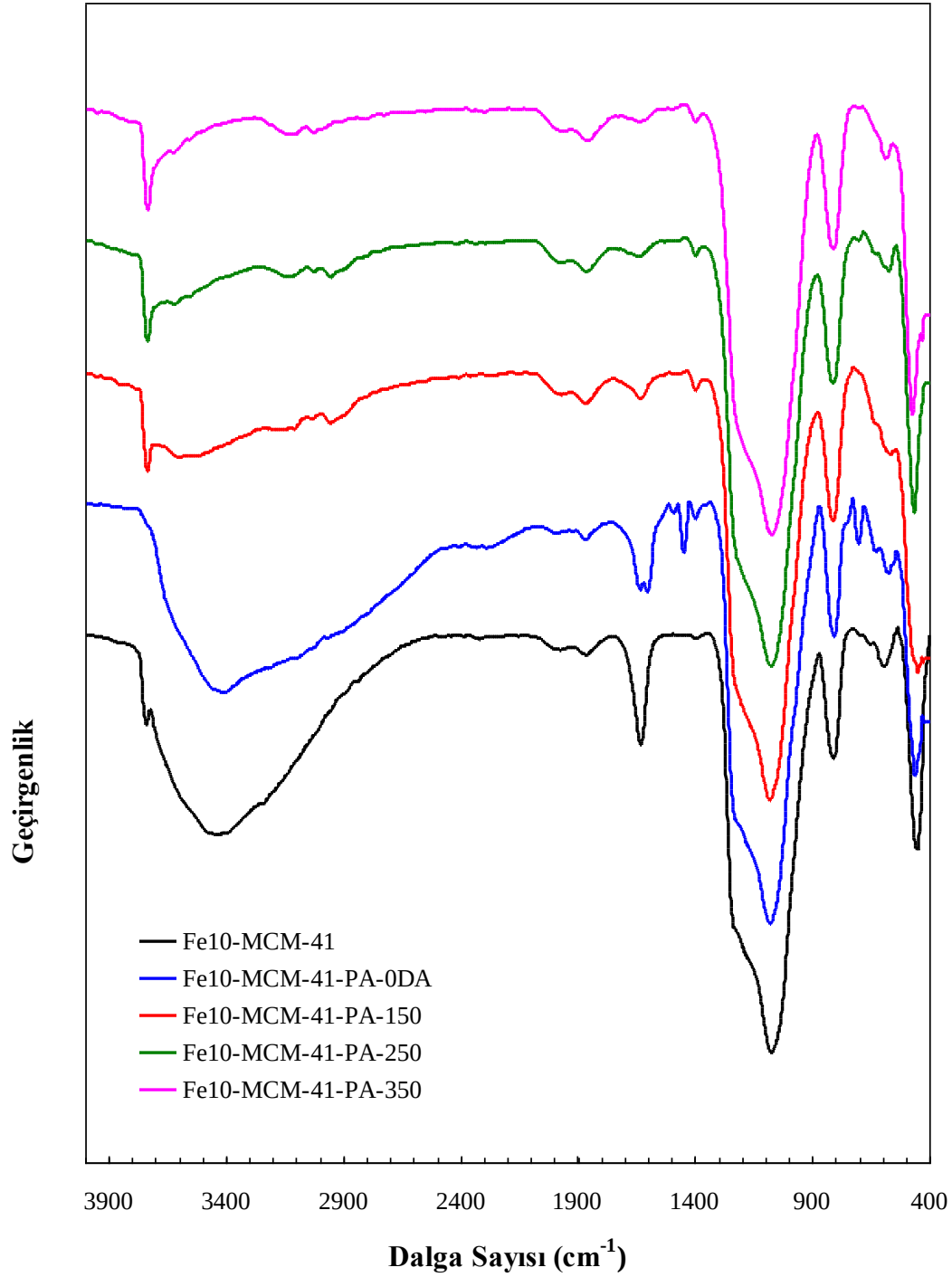
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



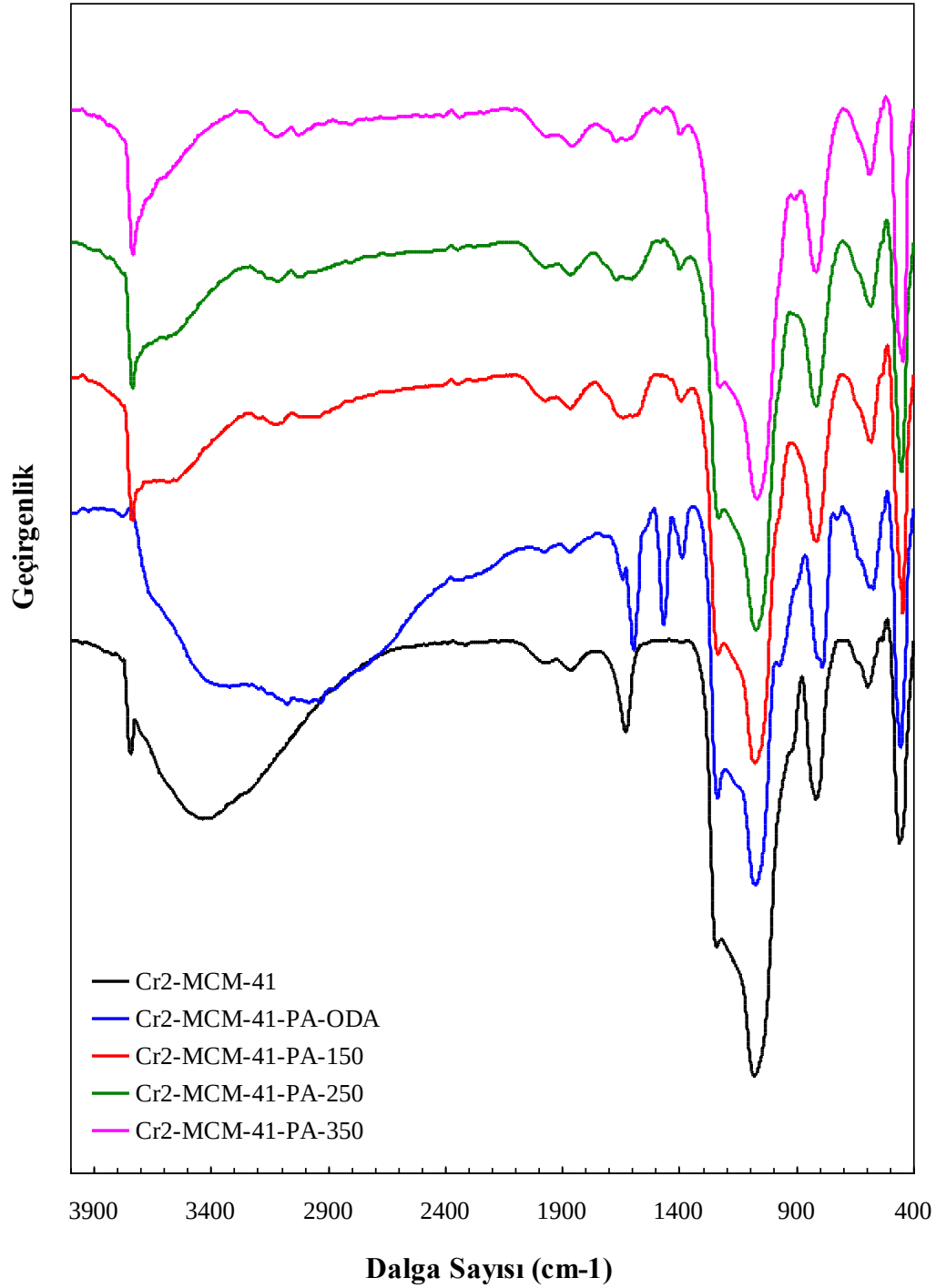
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



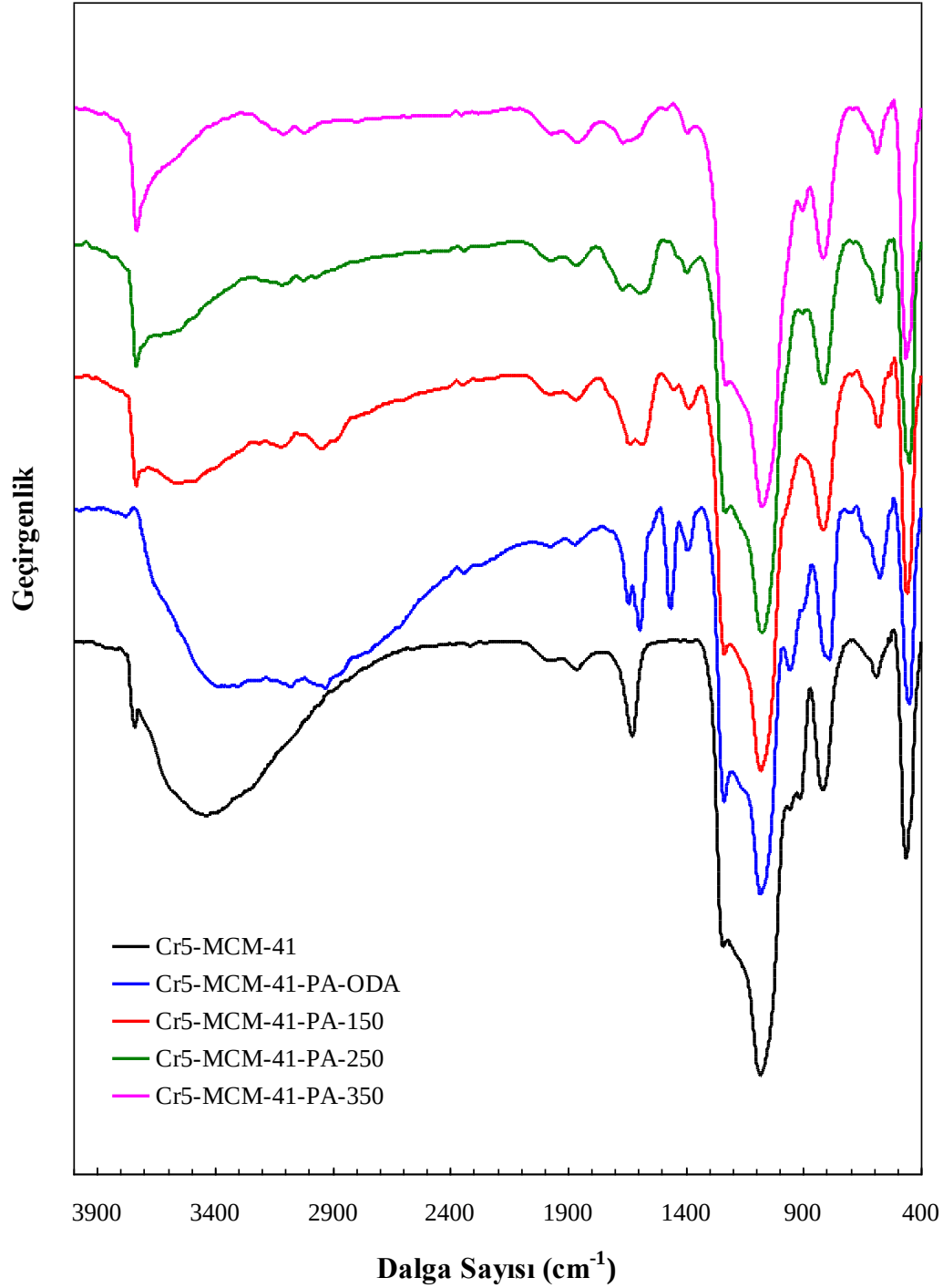
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



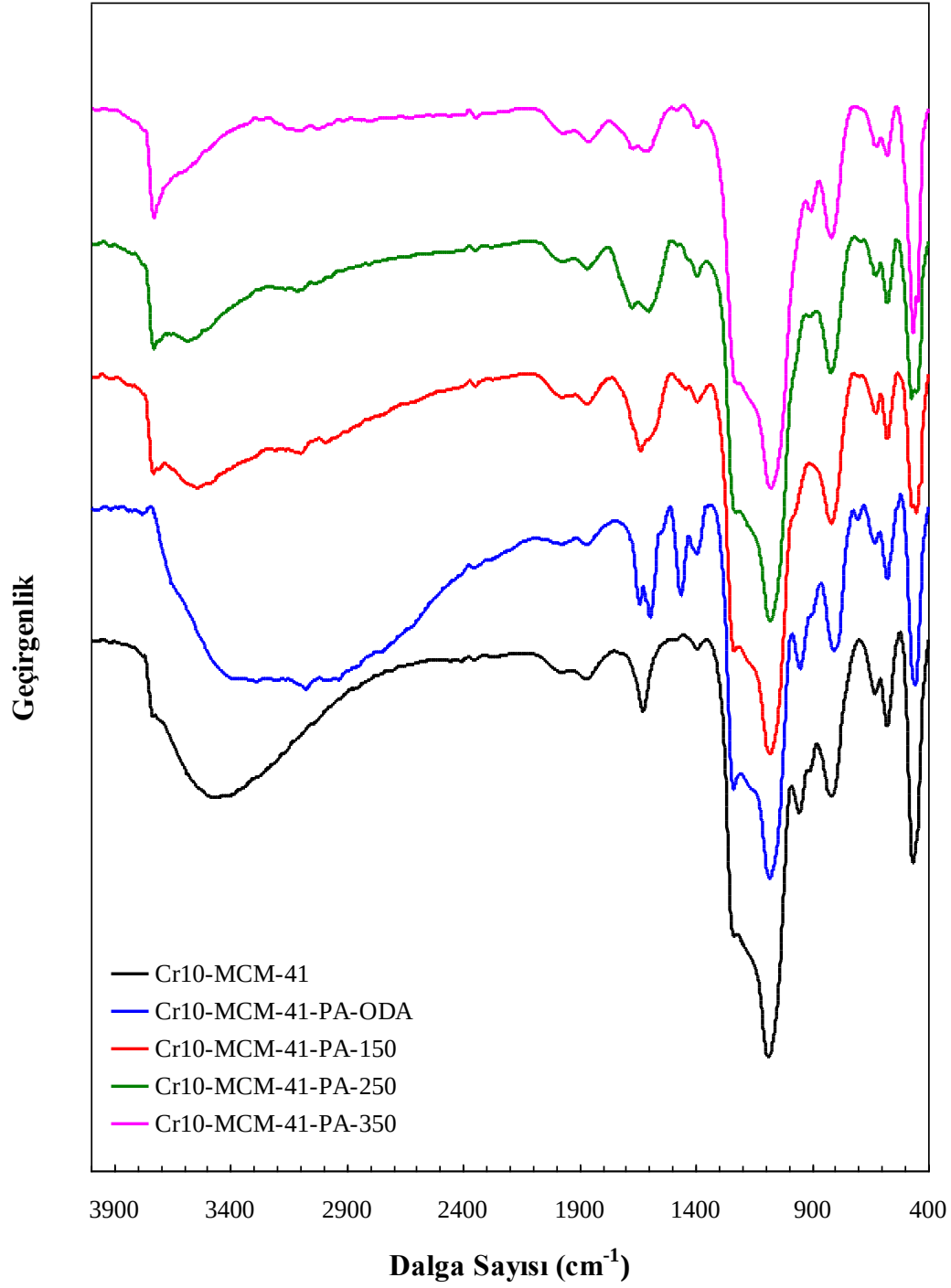
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



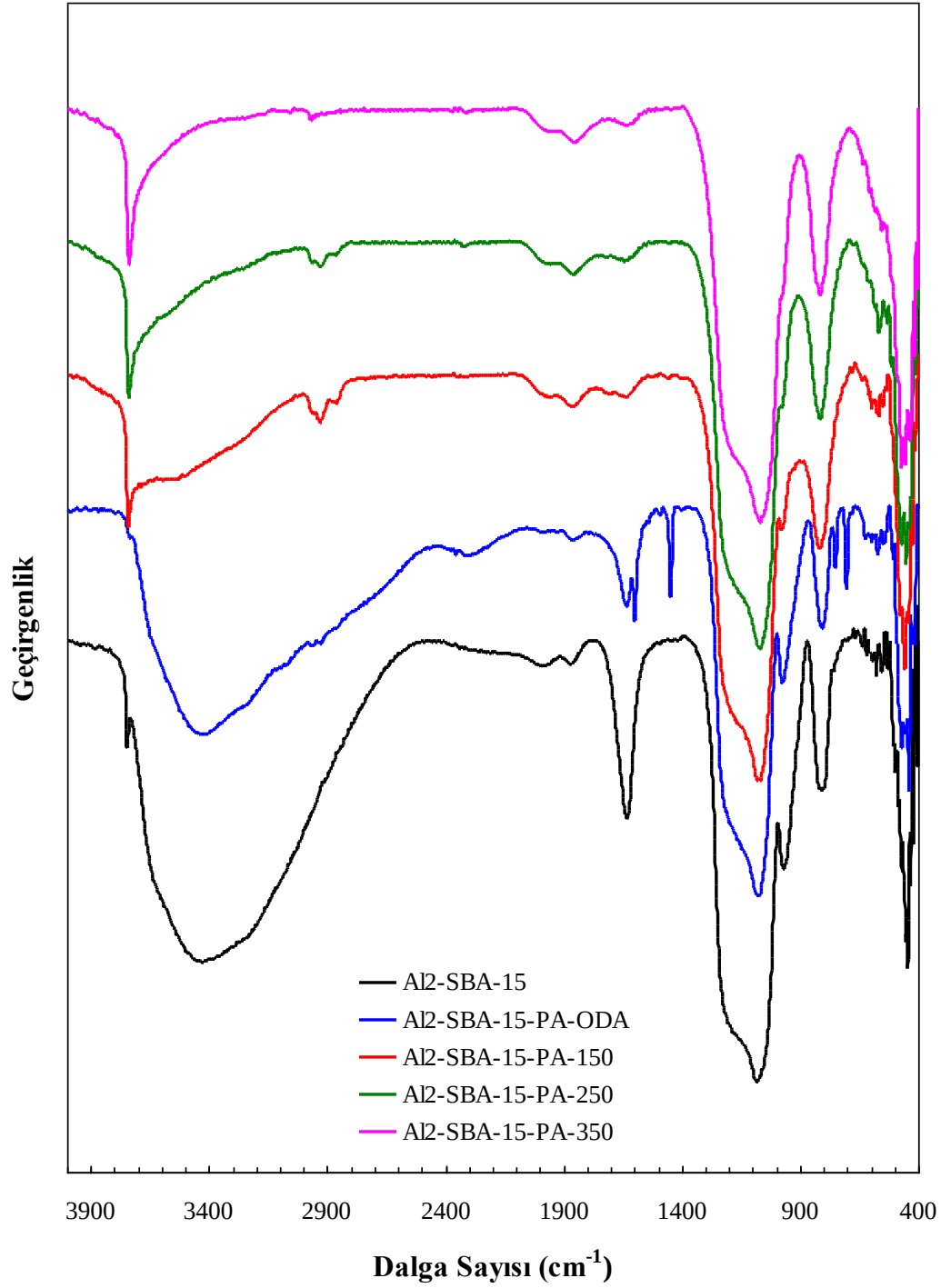
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



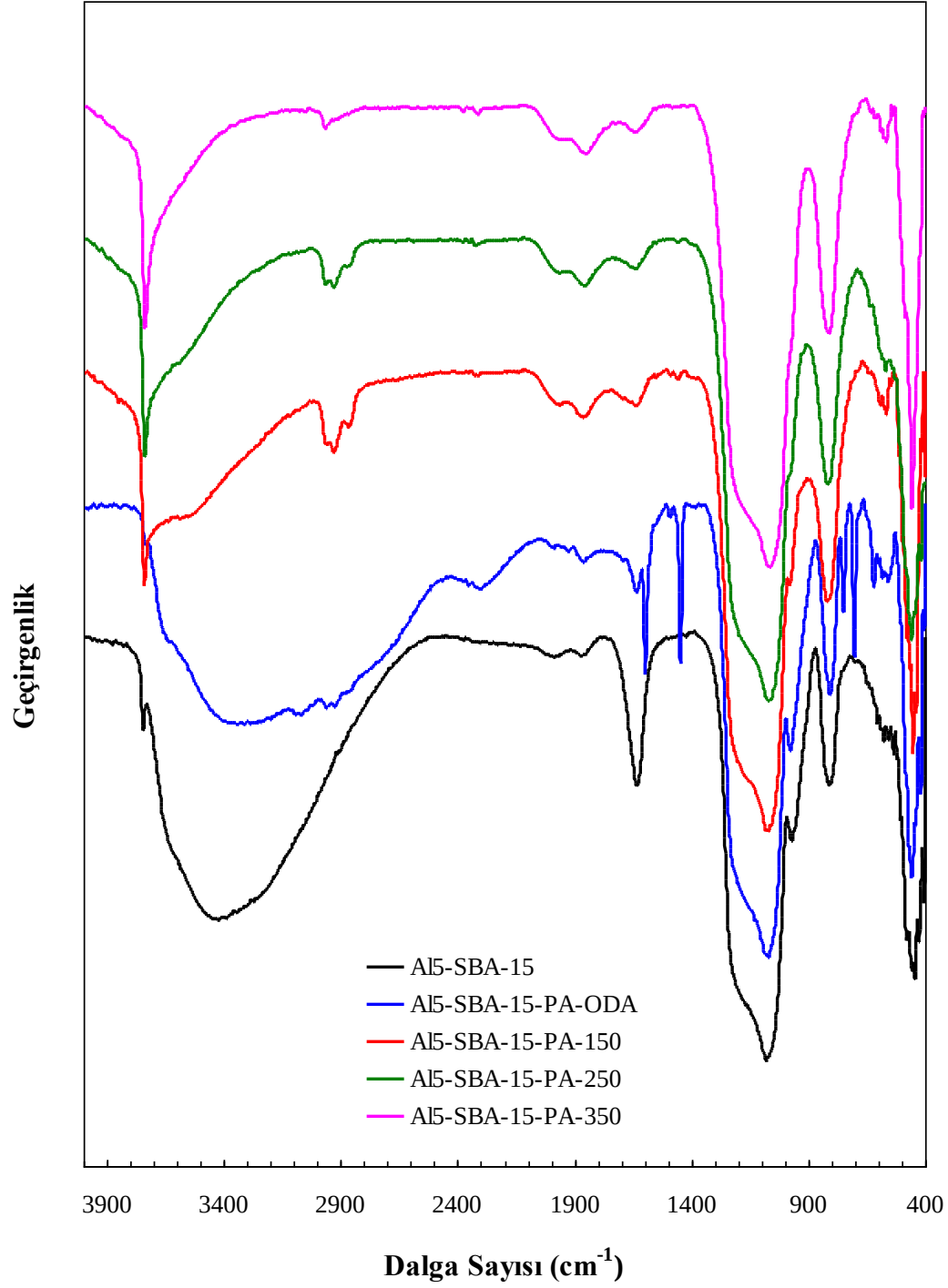
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



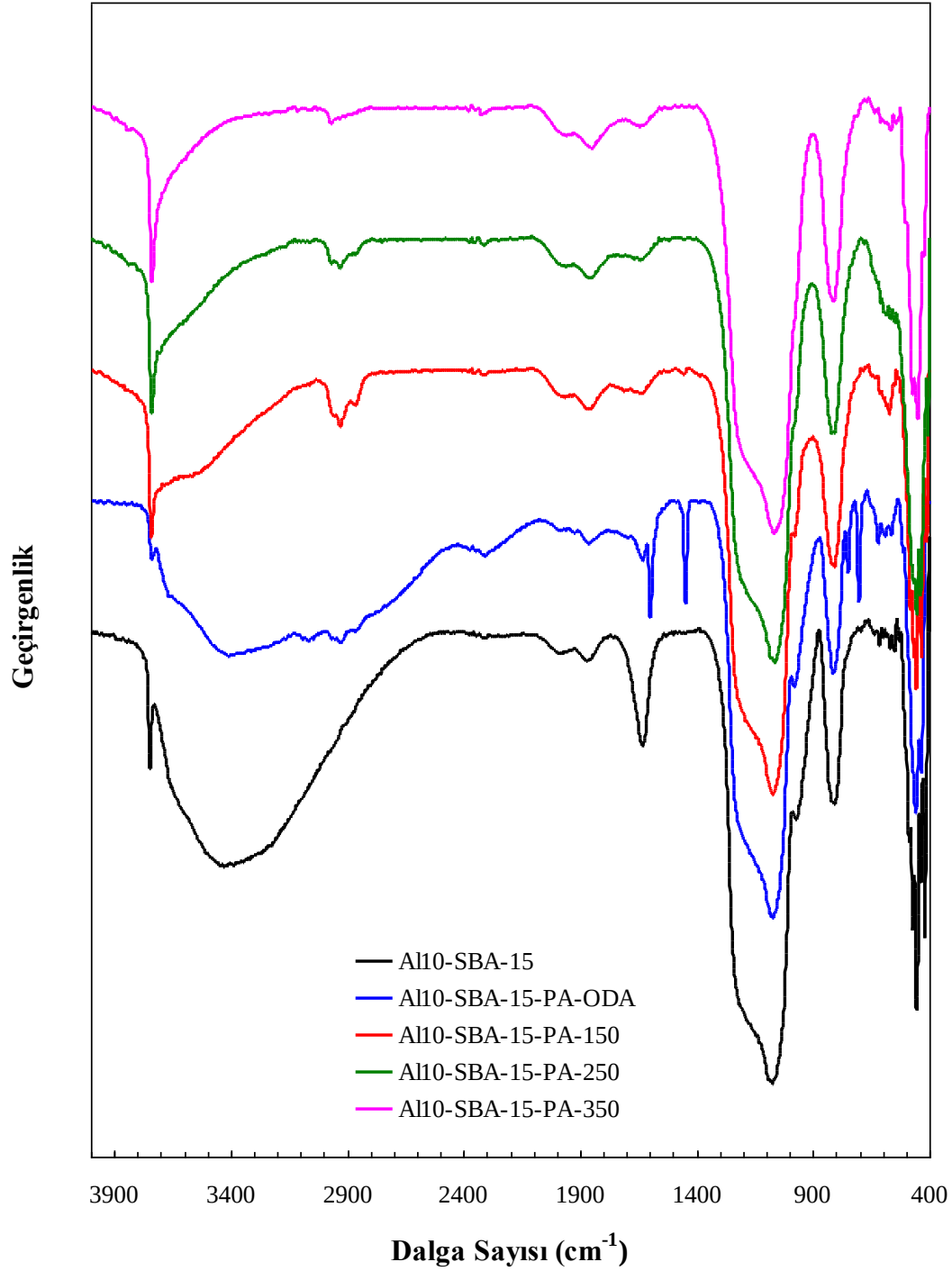
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



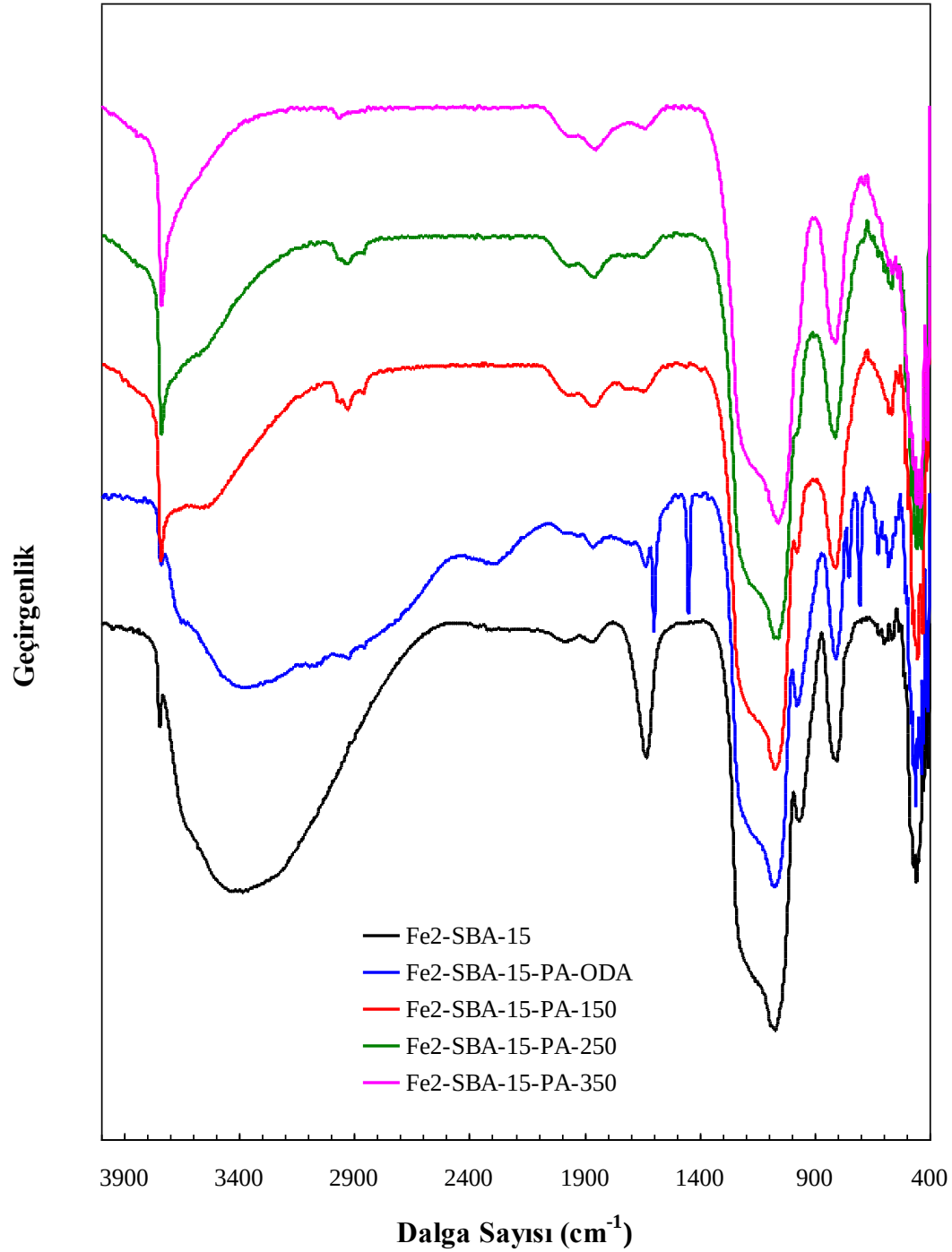
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



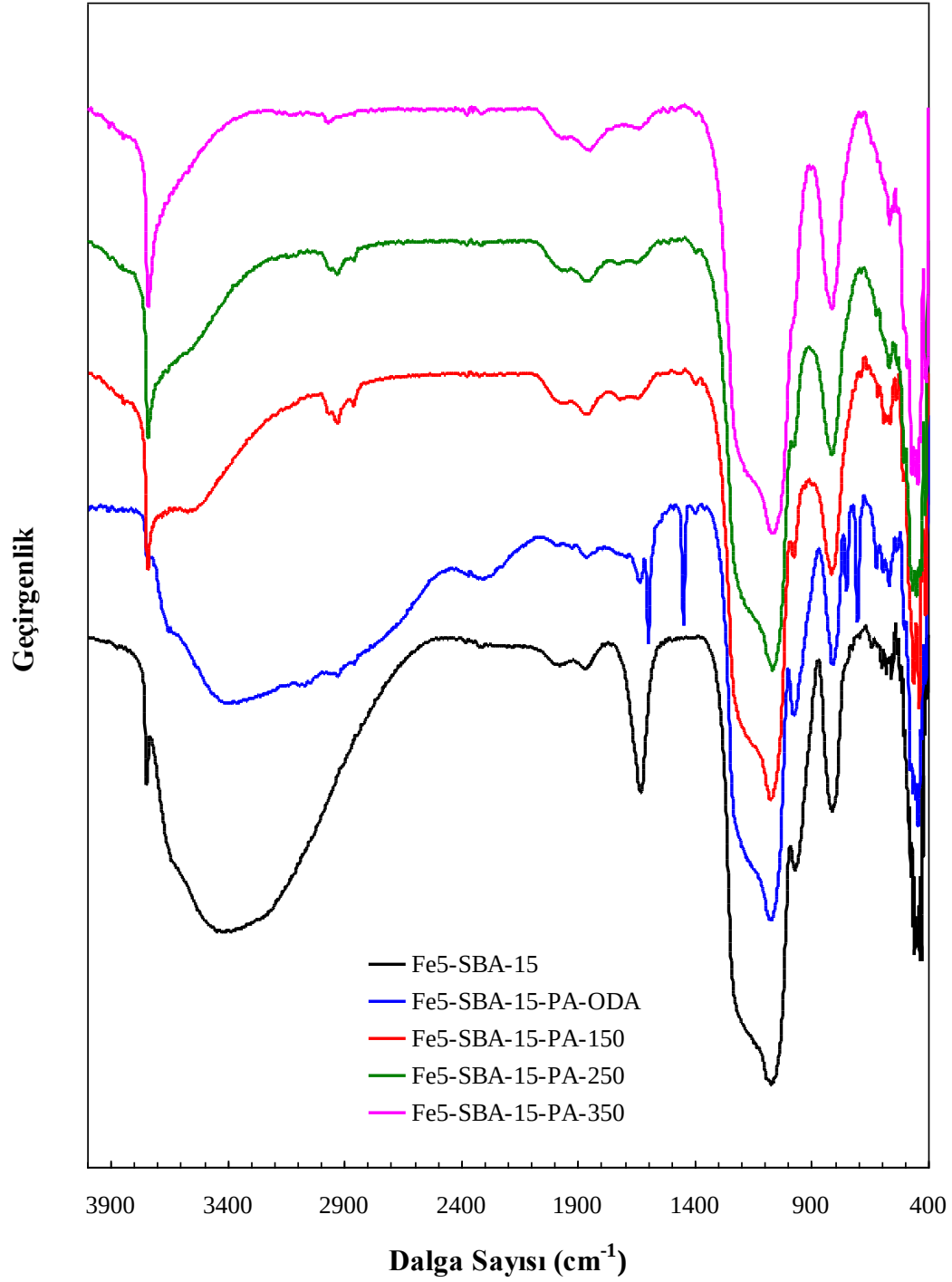
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



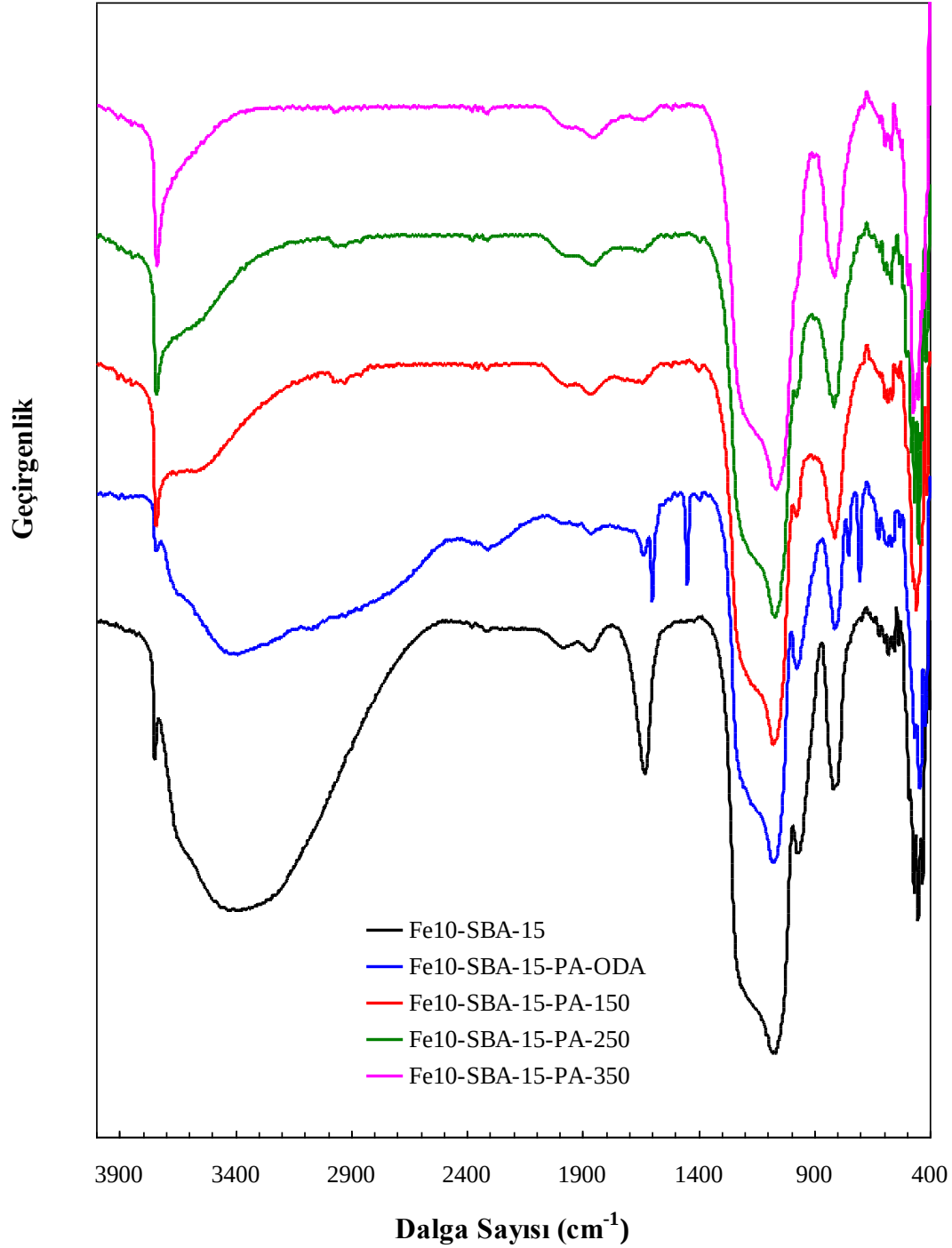
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



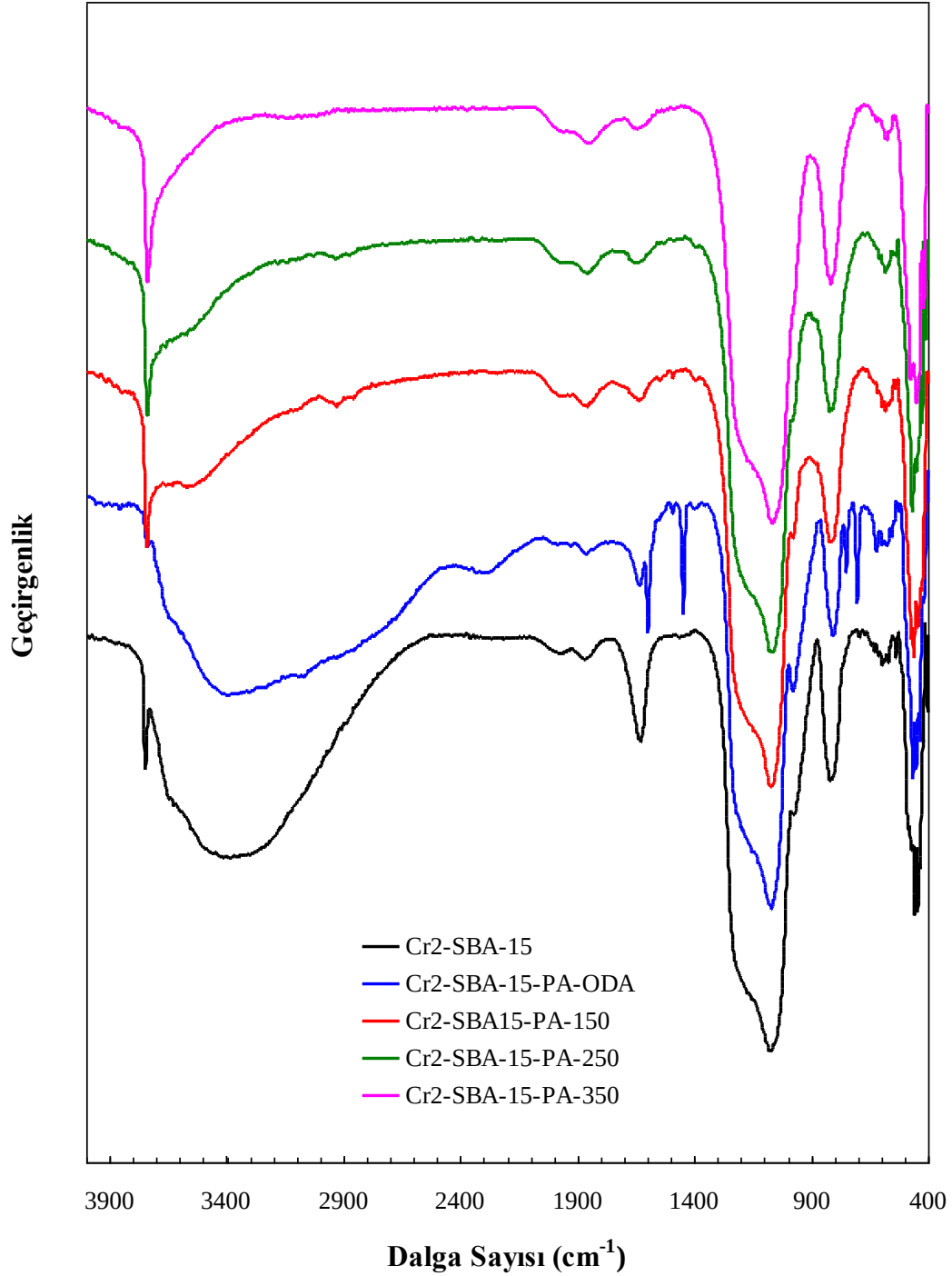
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



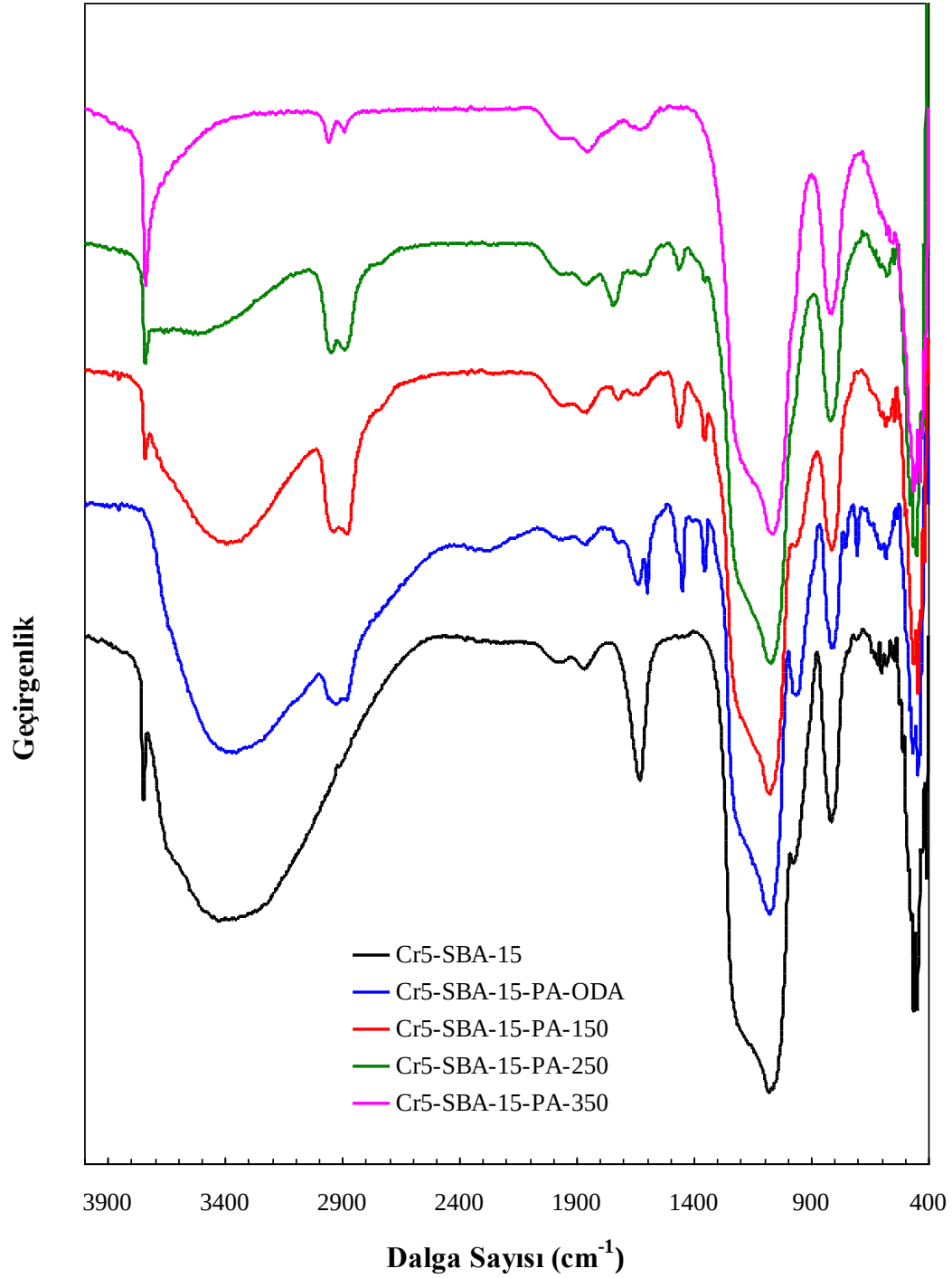
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



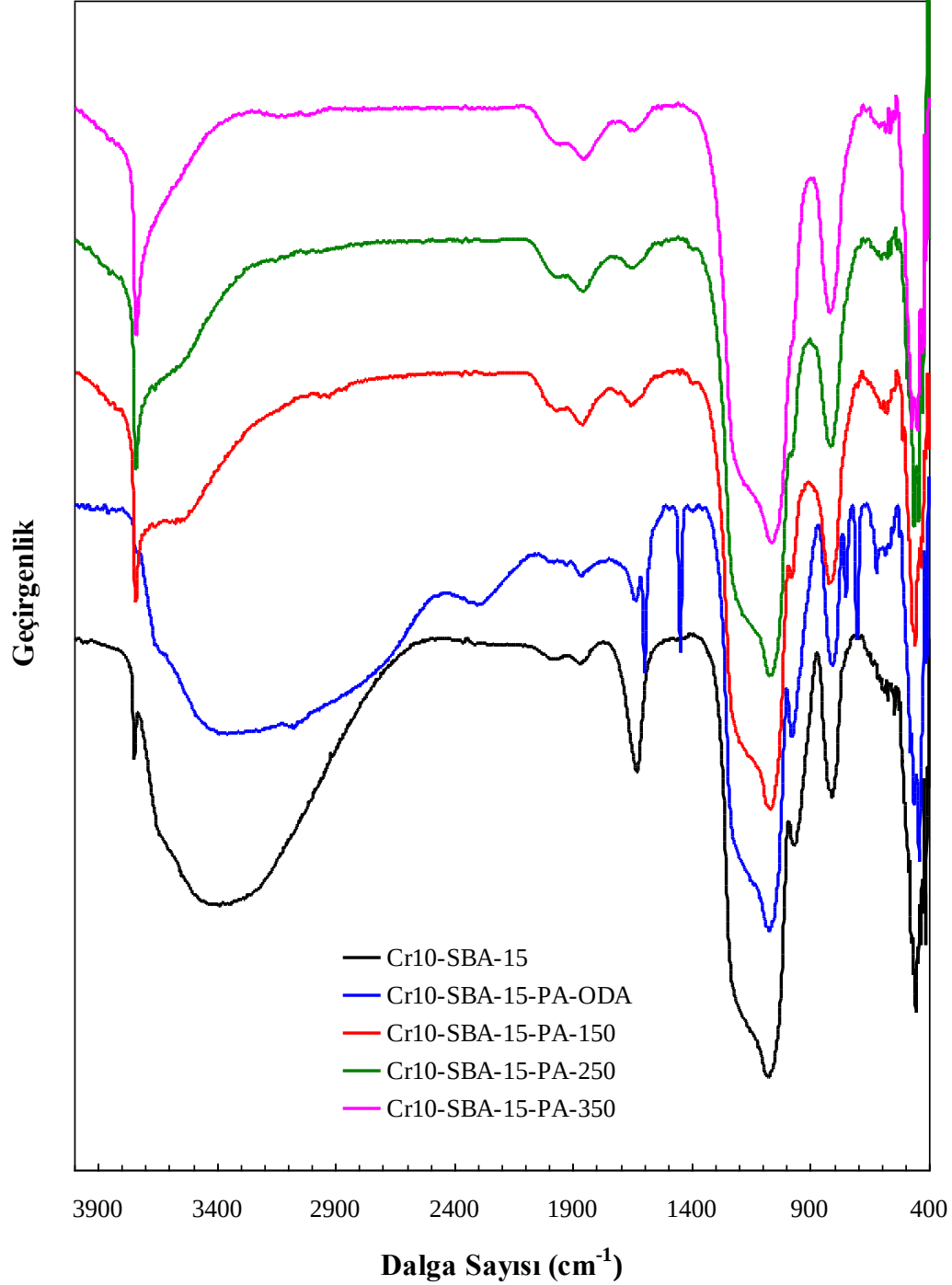
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



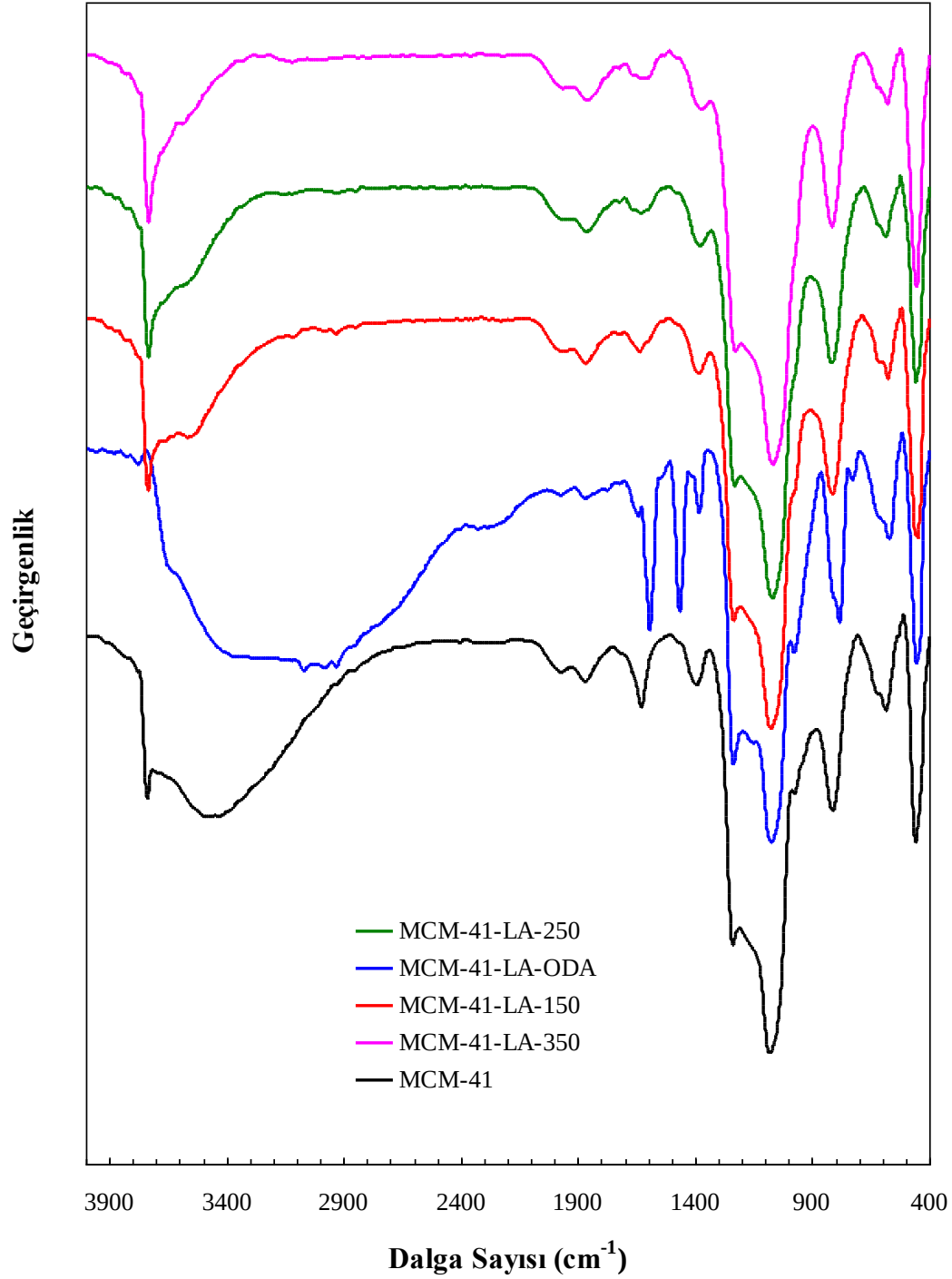
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



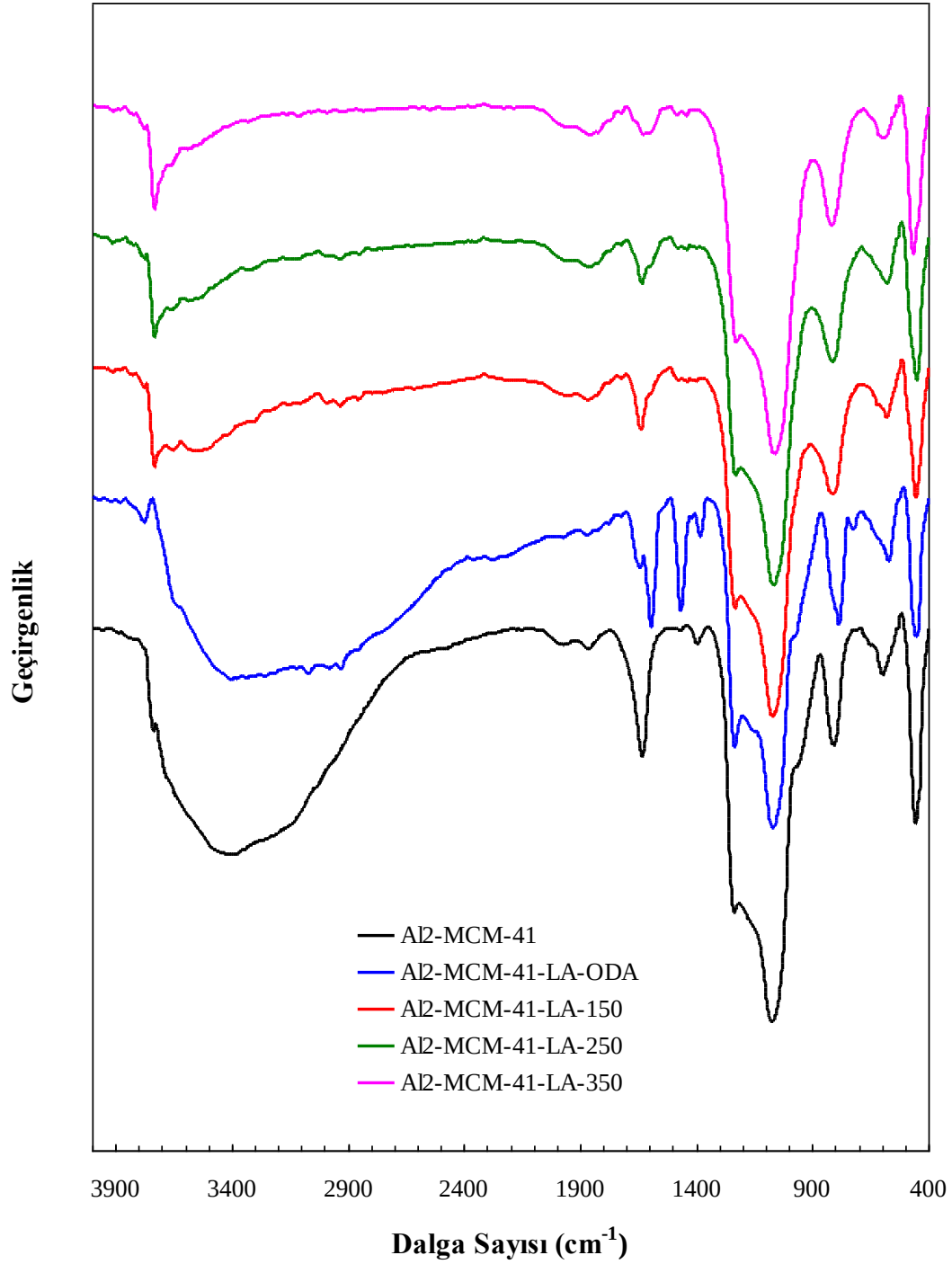
EK-5. (Devam) Piridin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150 °C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



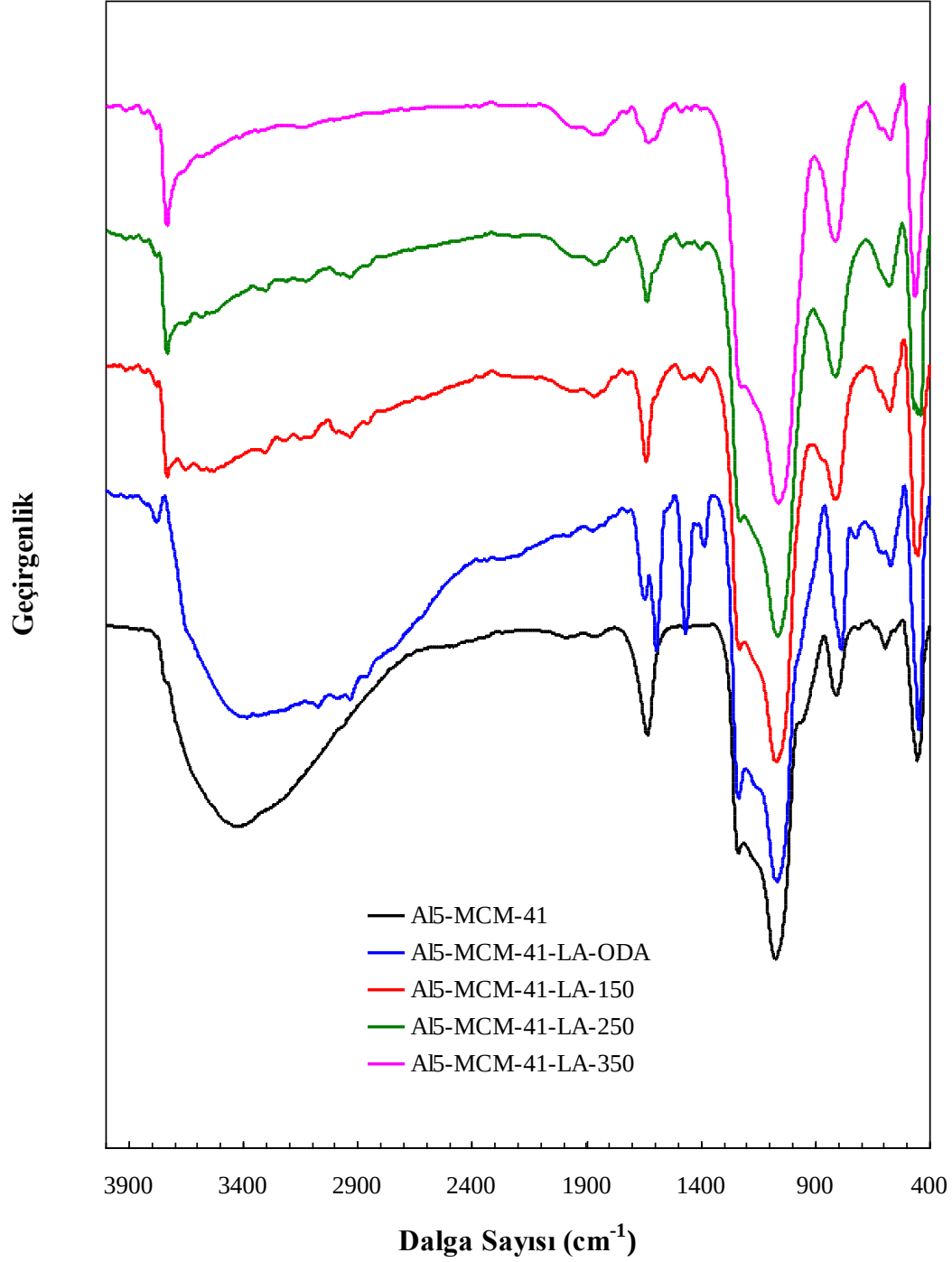
EK-6. Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal- SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



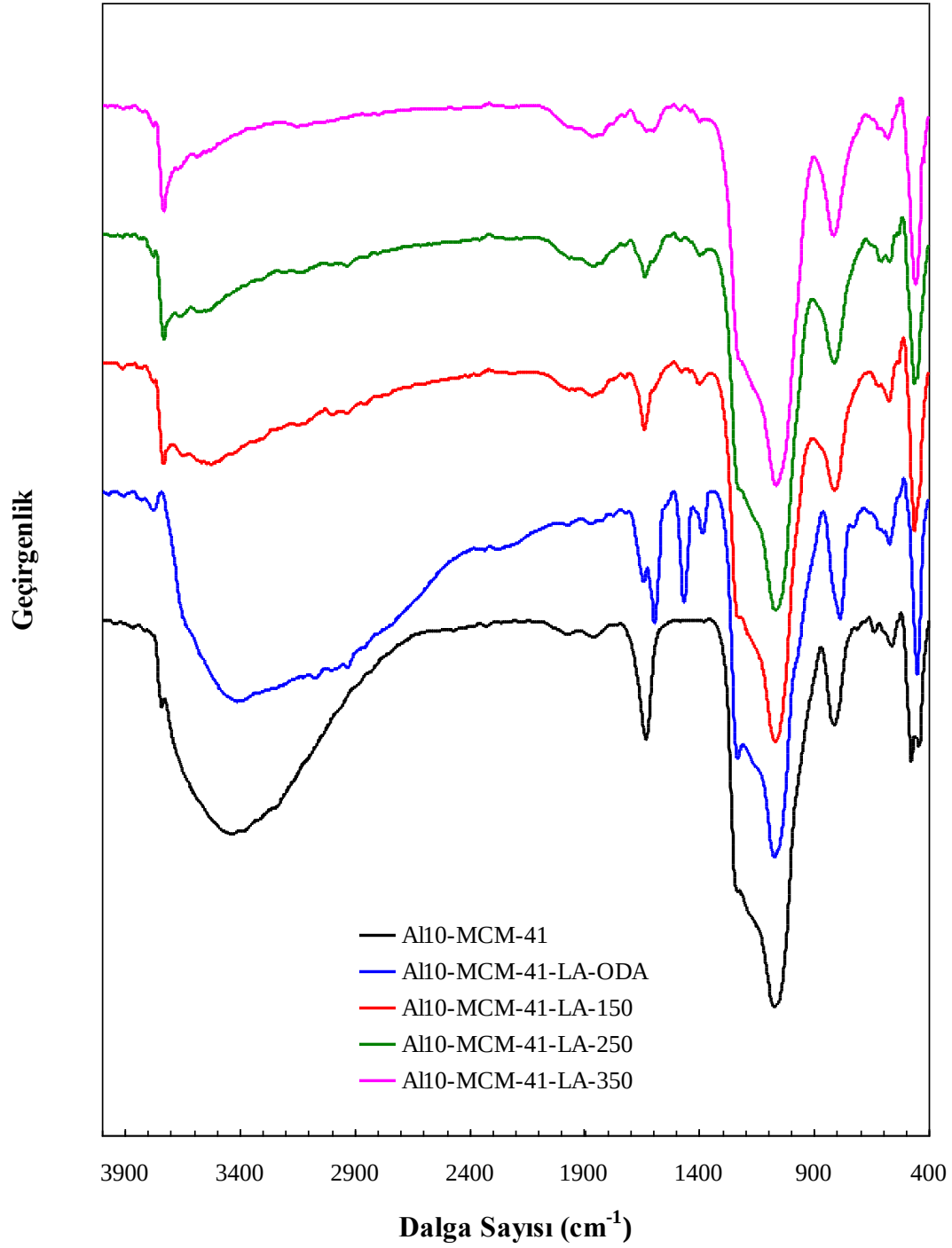
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



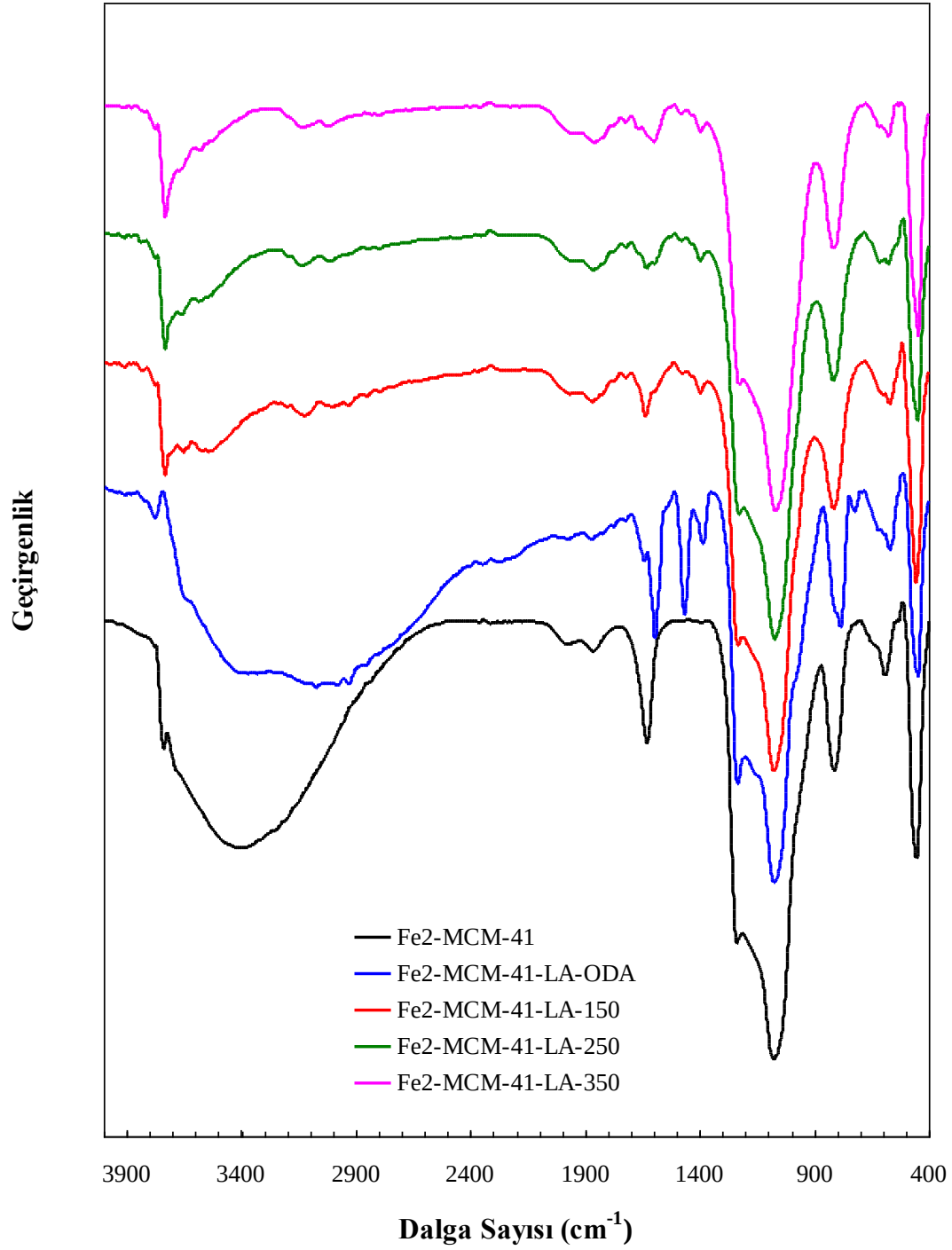
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



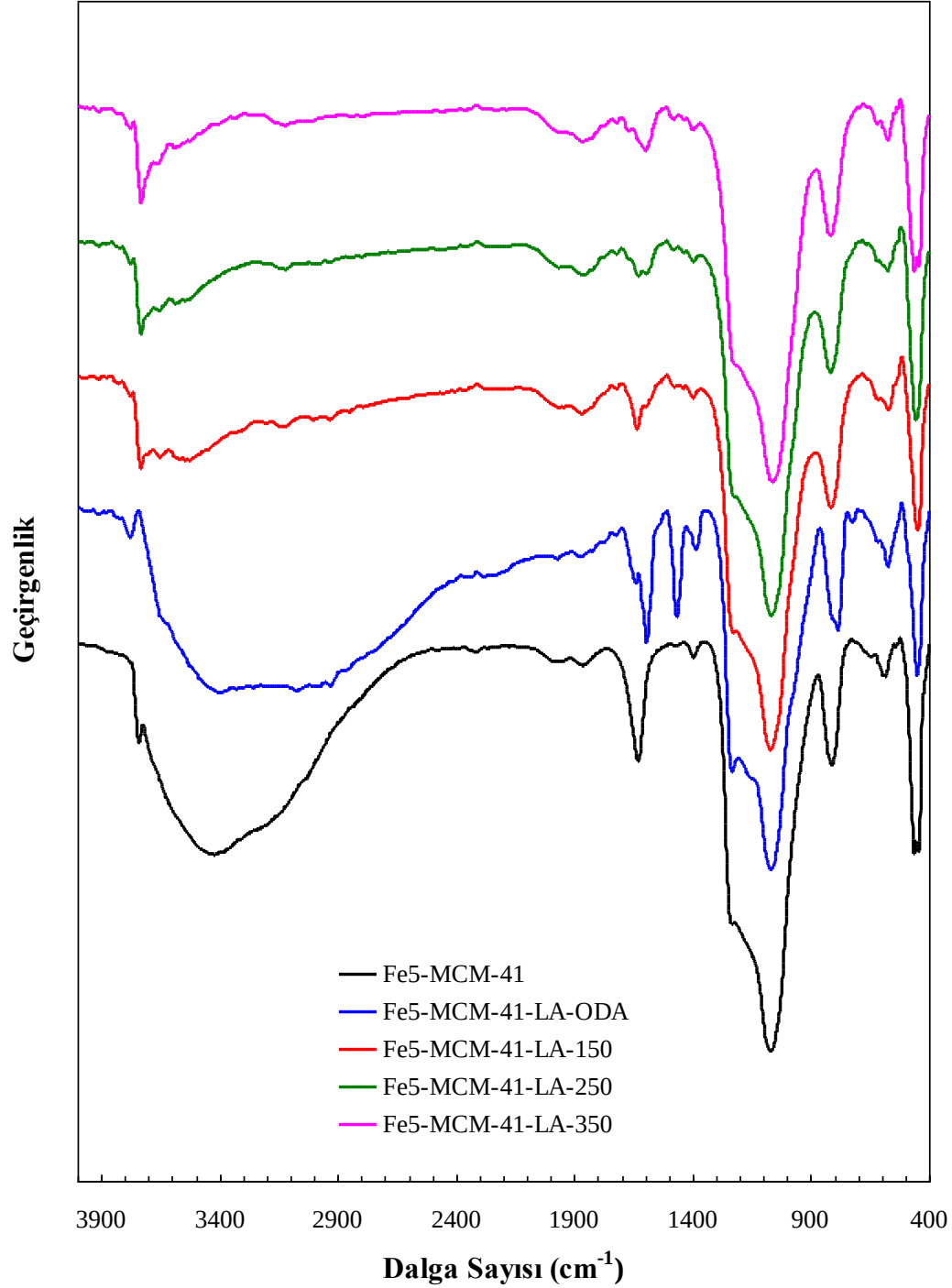
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



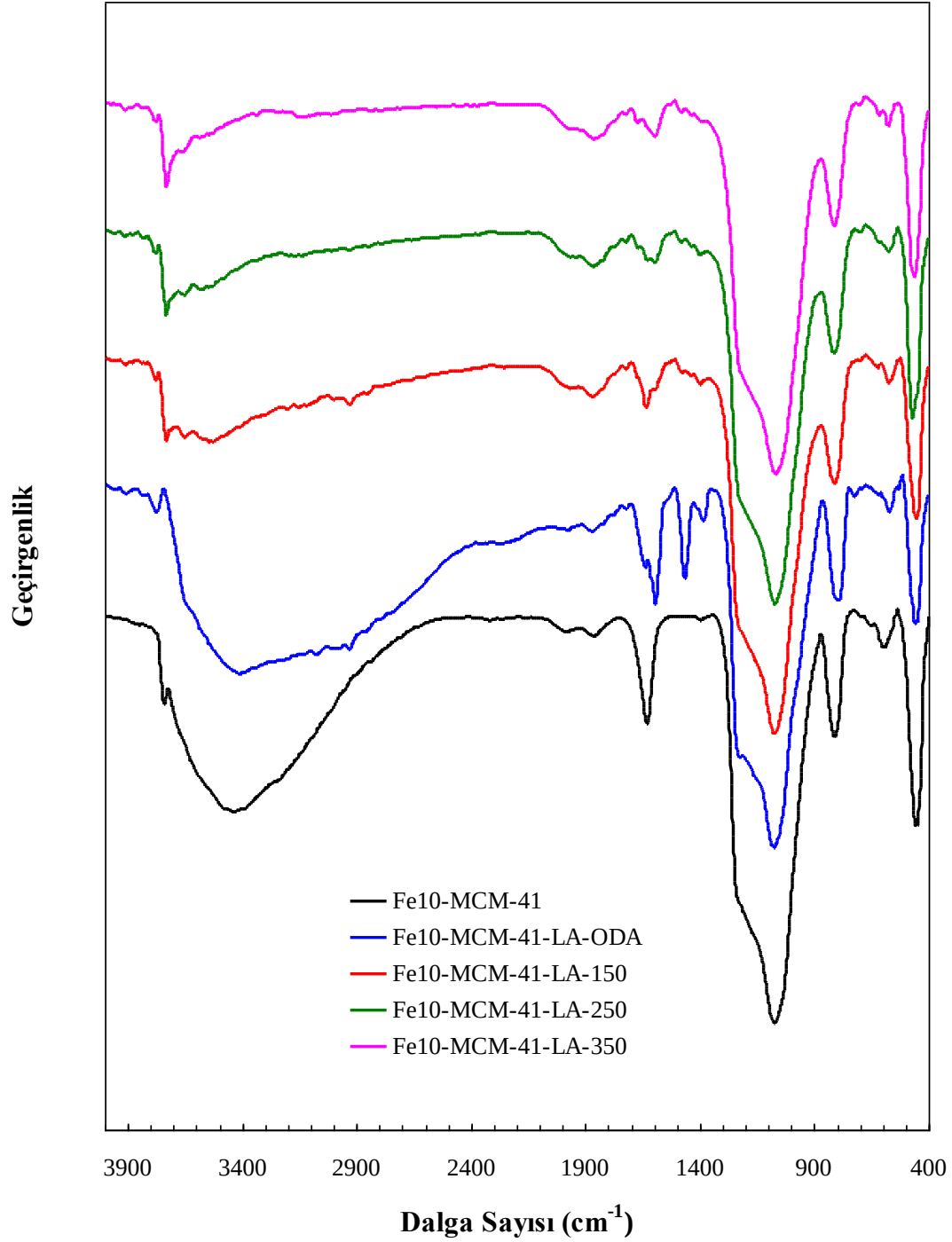
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



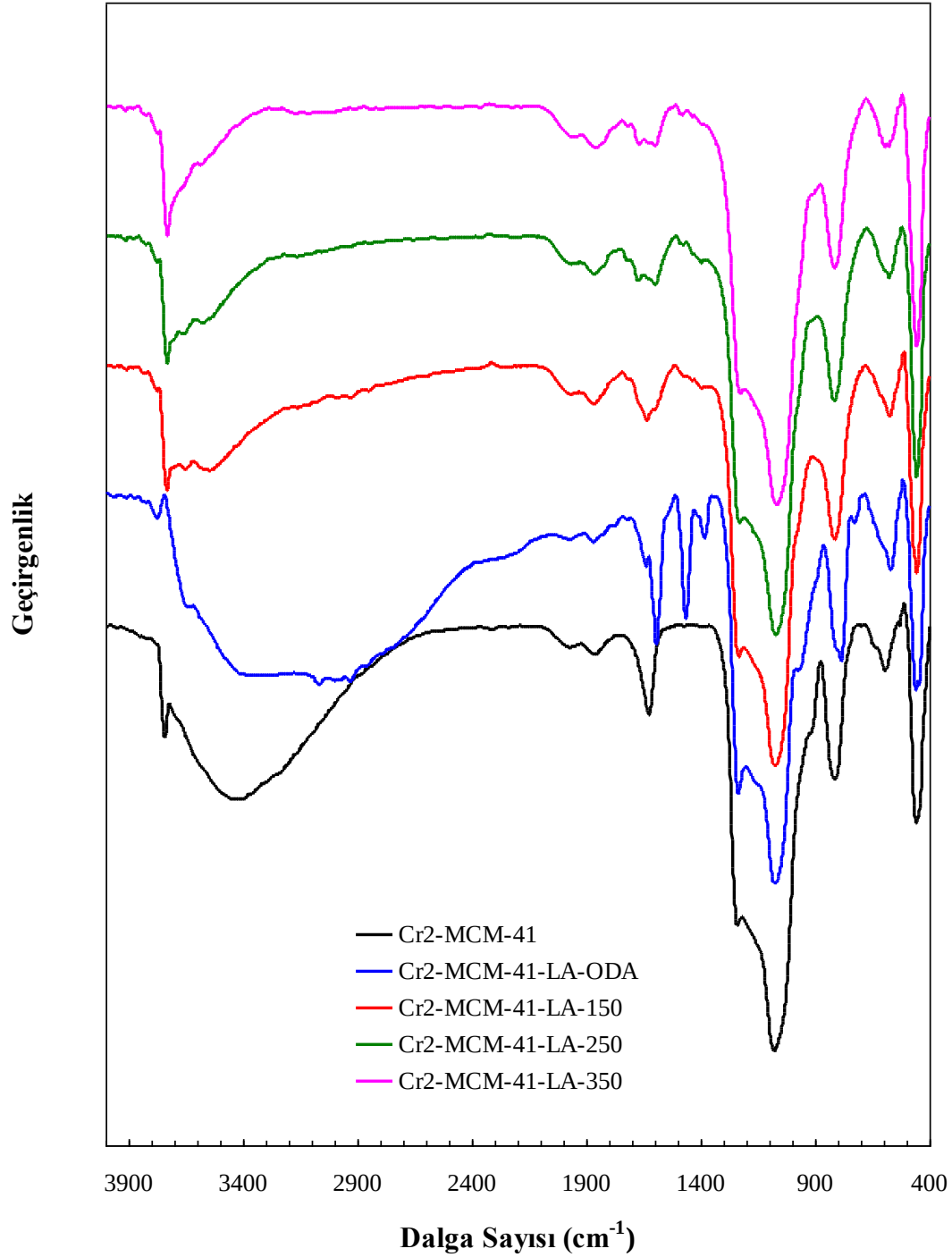
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



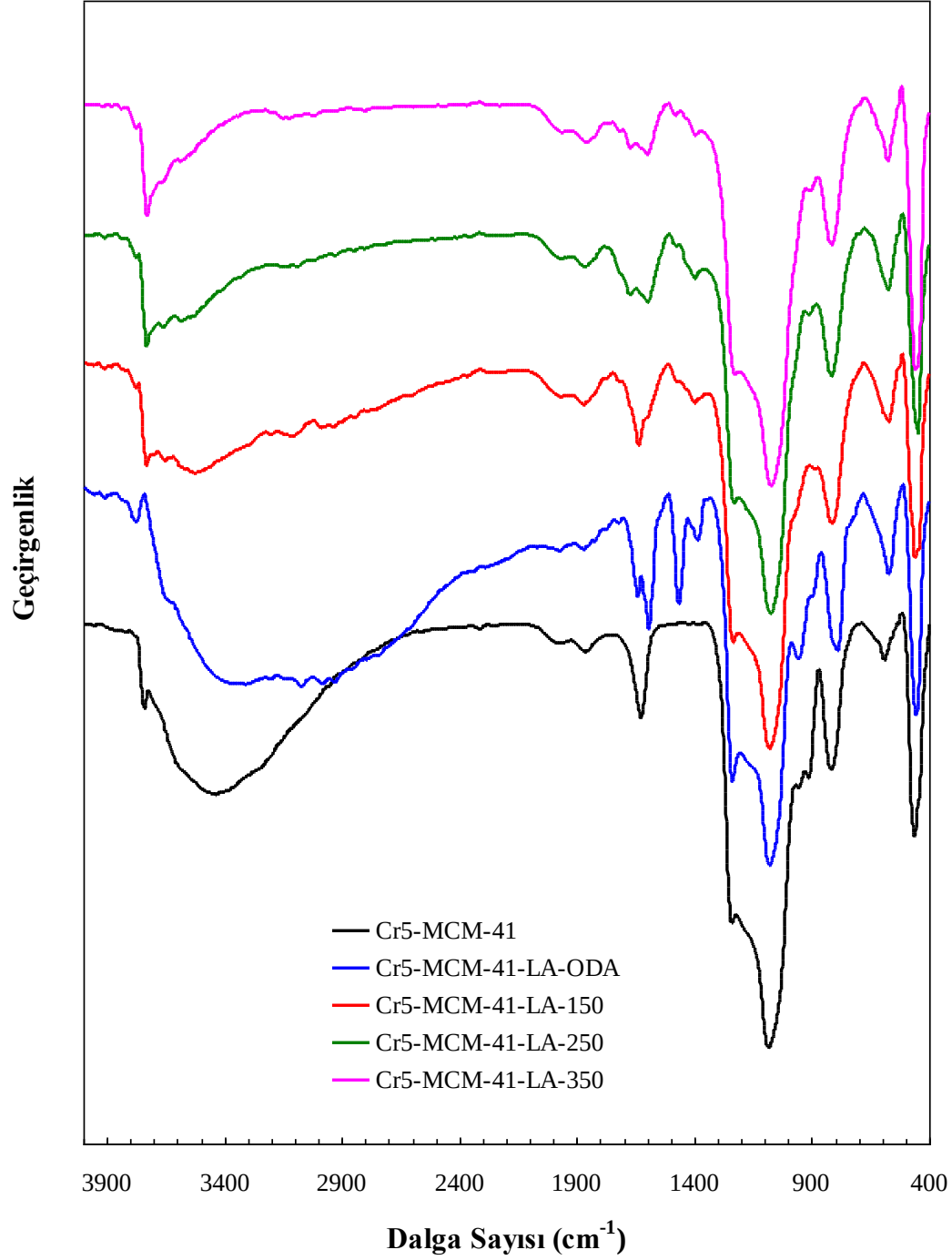
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



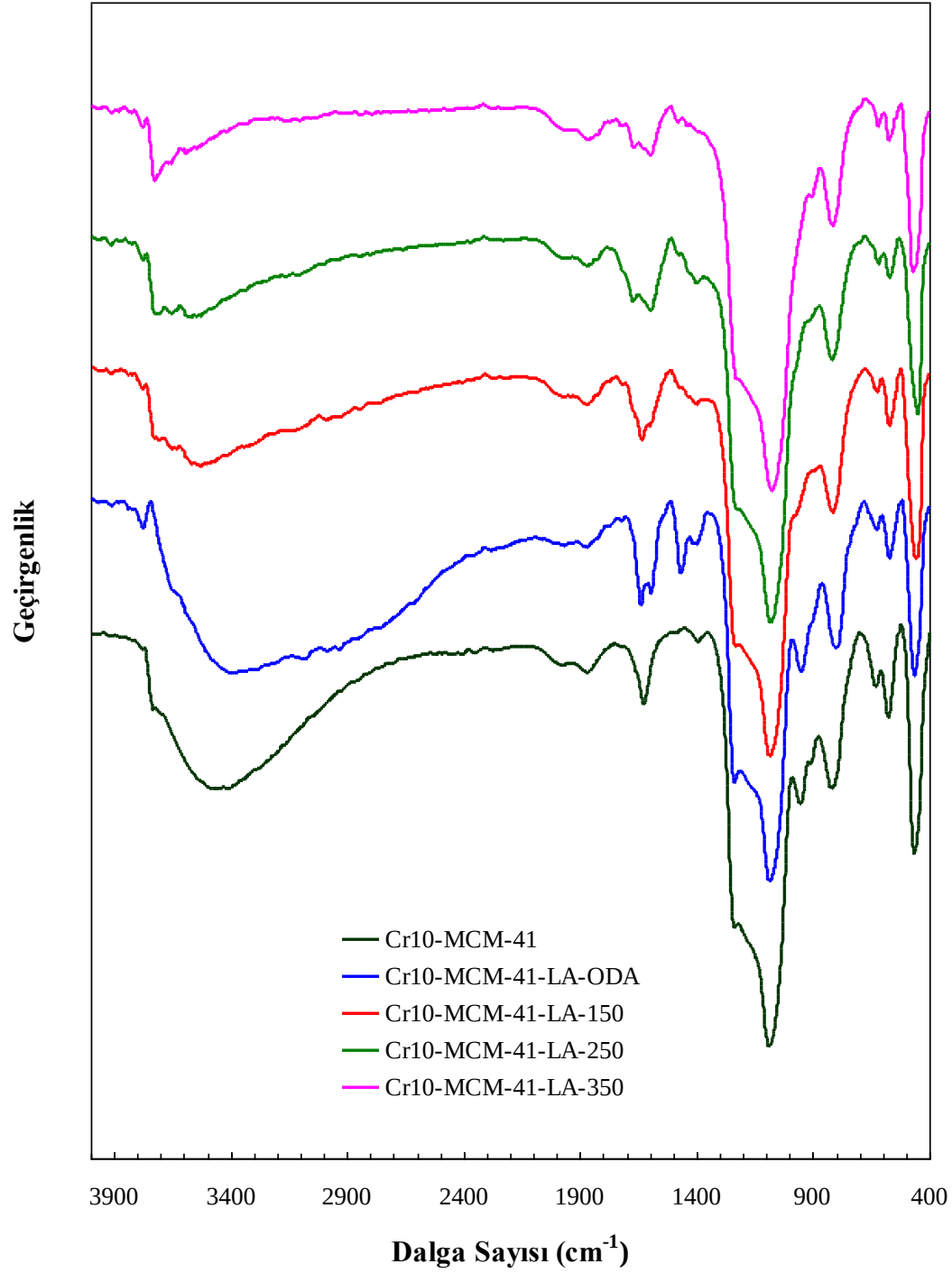
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



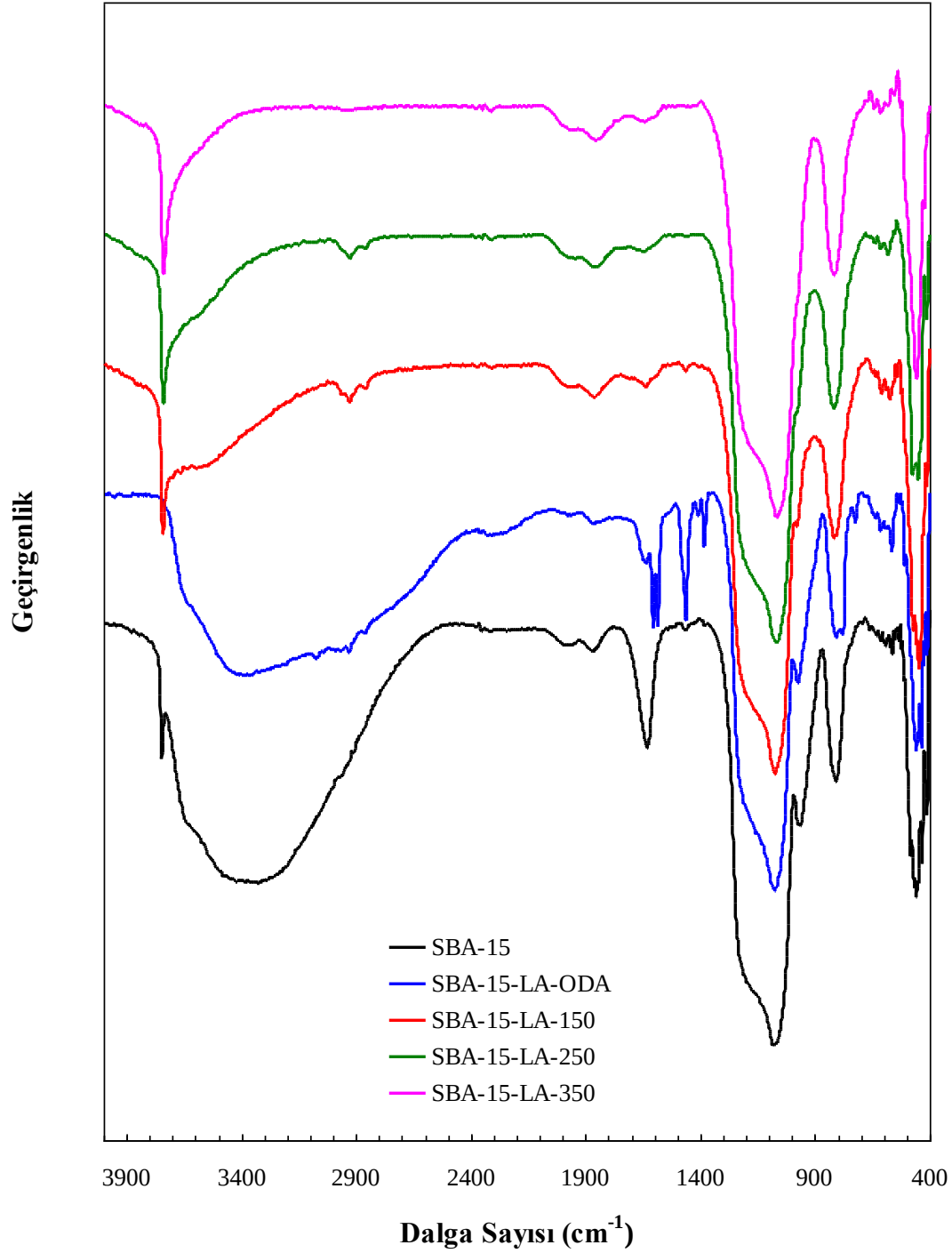
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



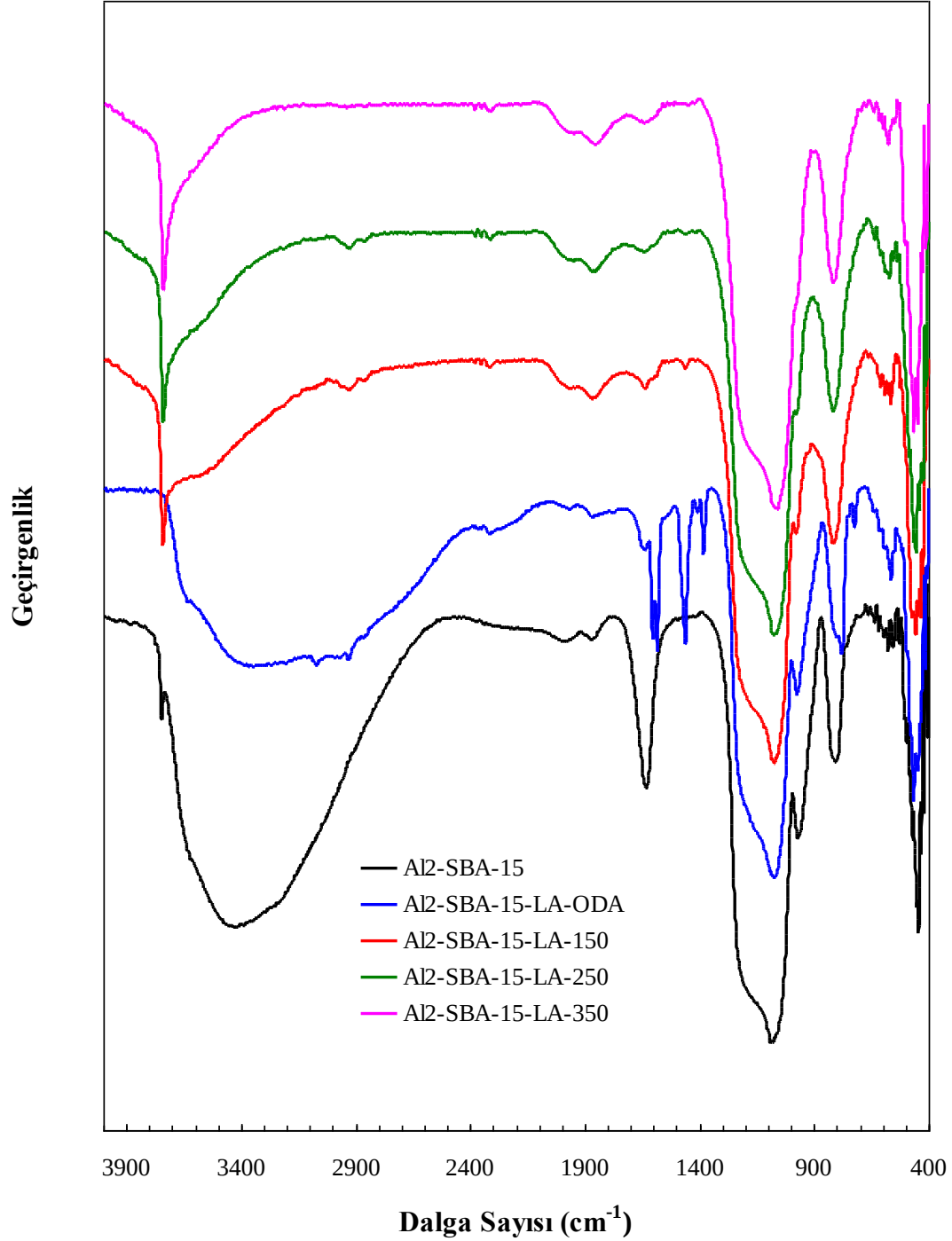
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



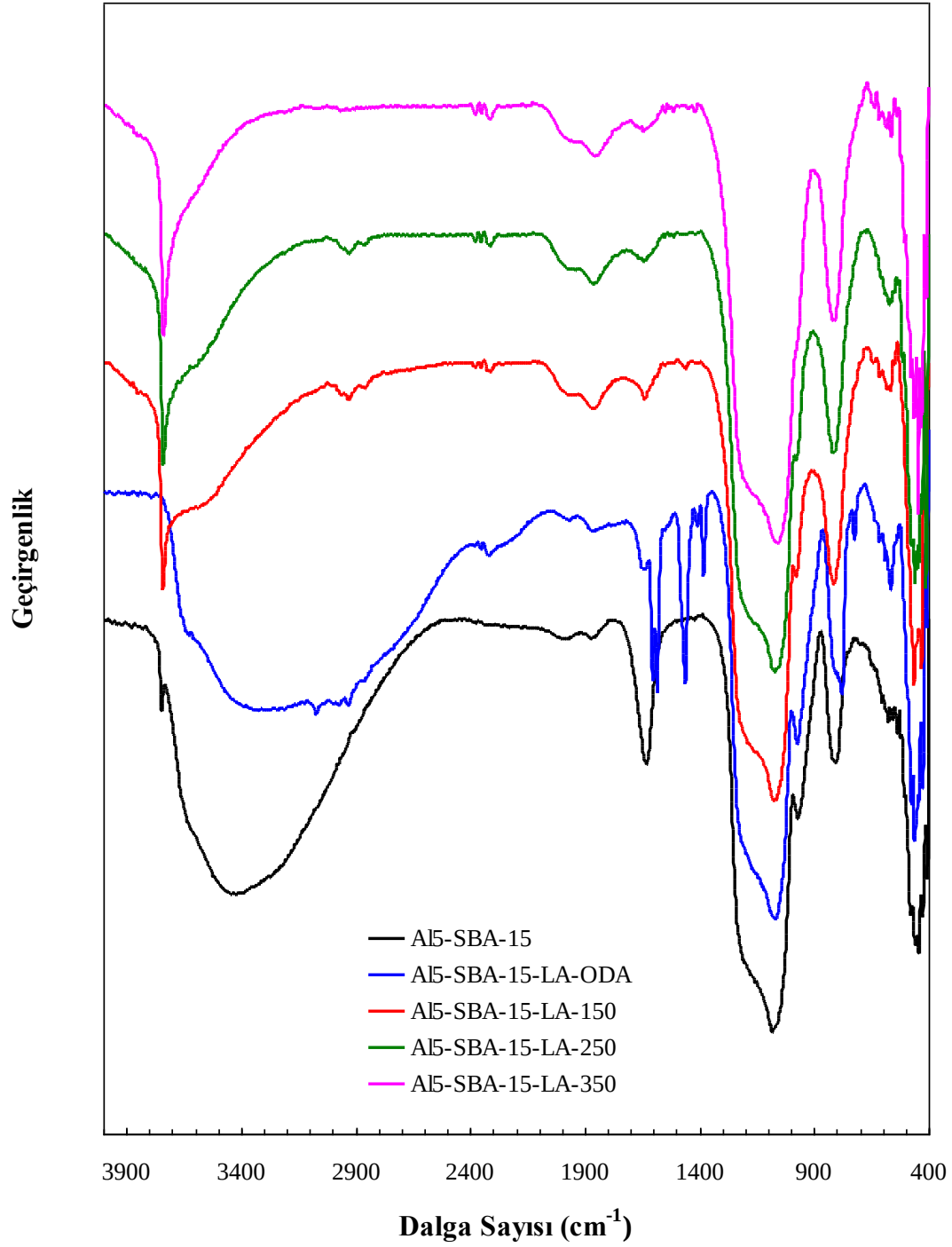
EK-6. (Devamı) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



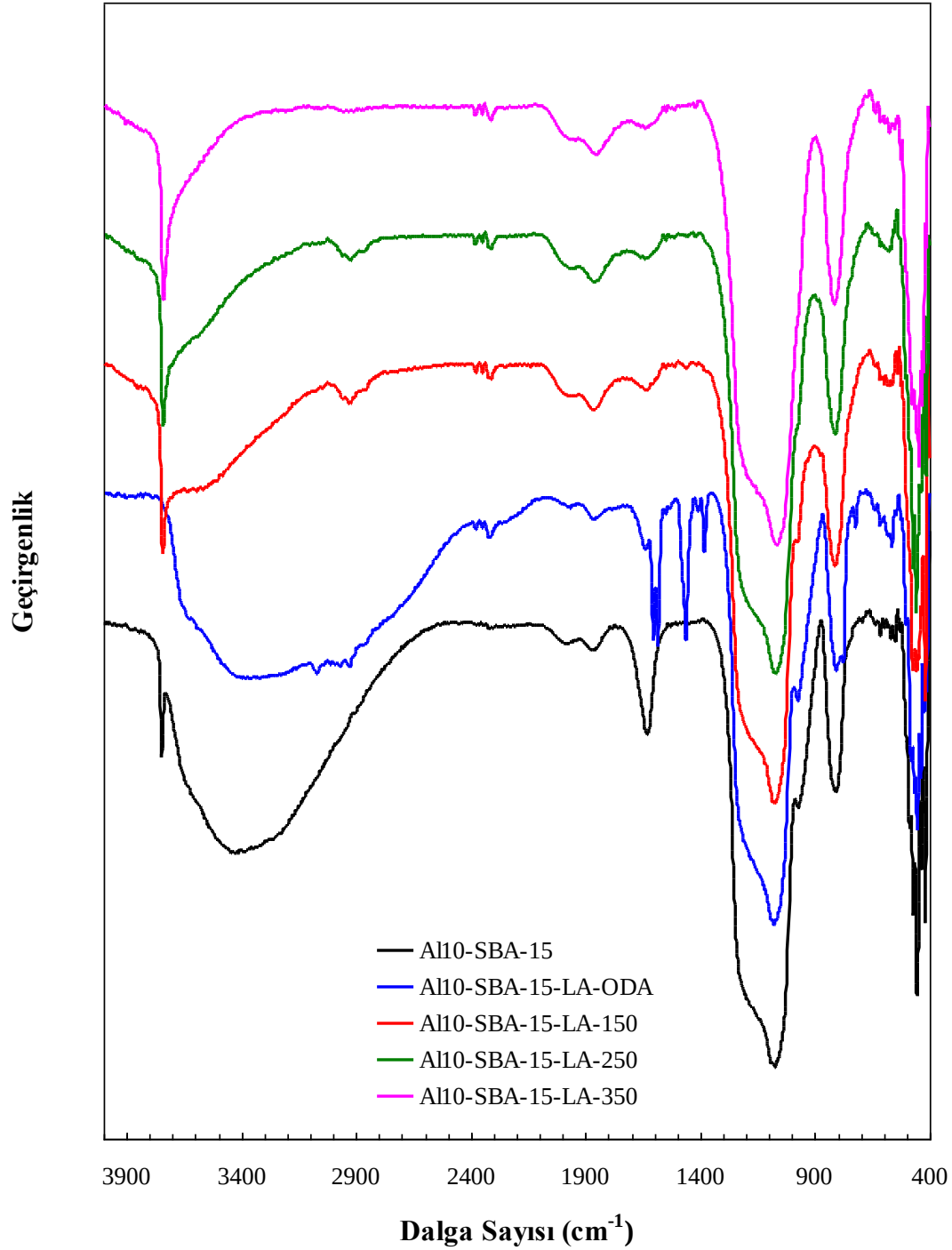
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



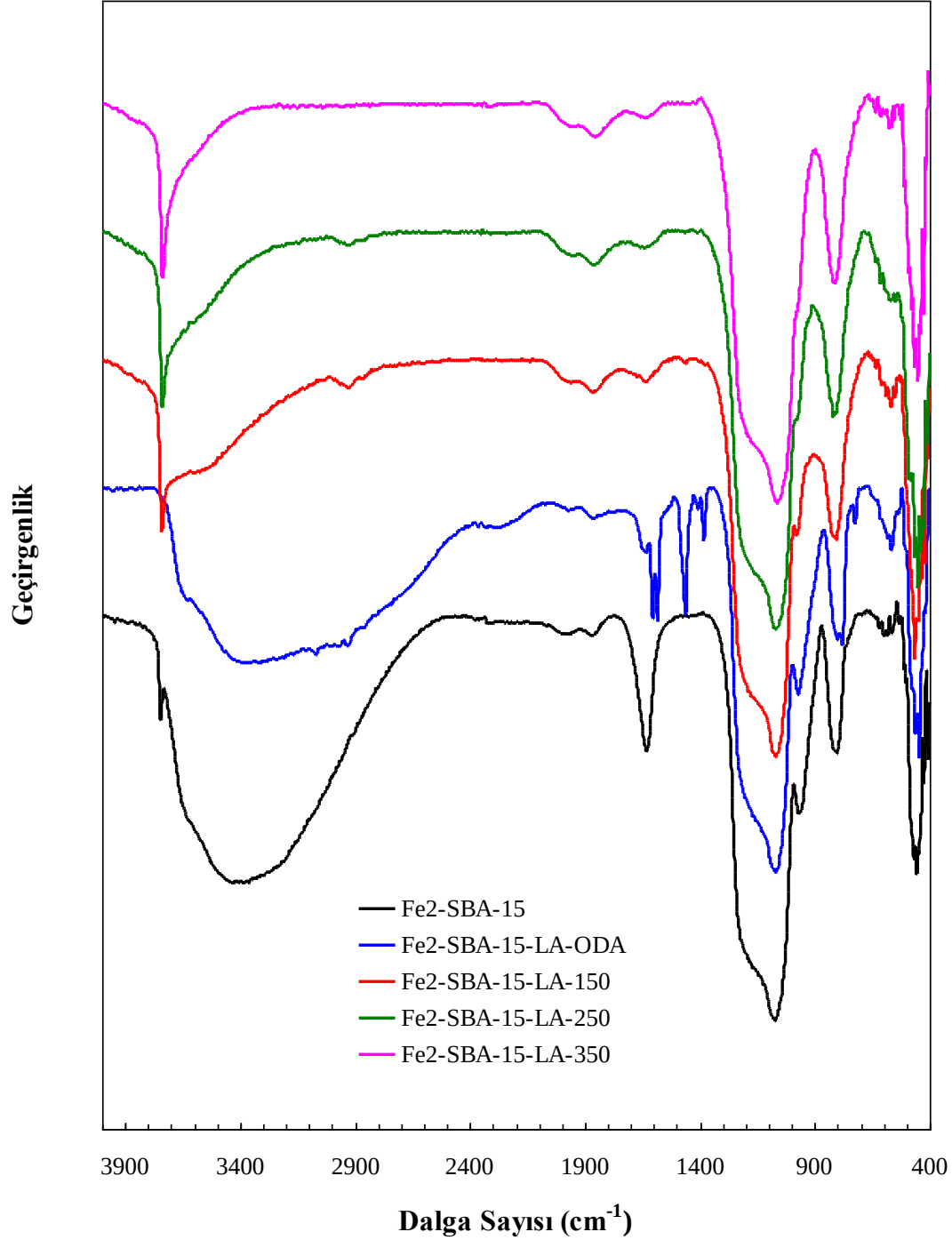
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



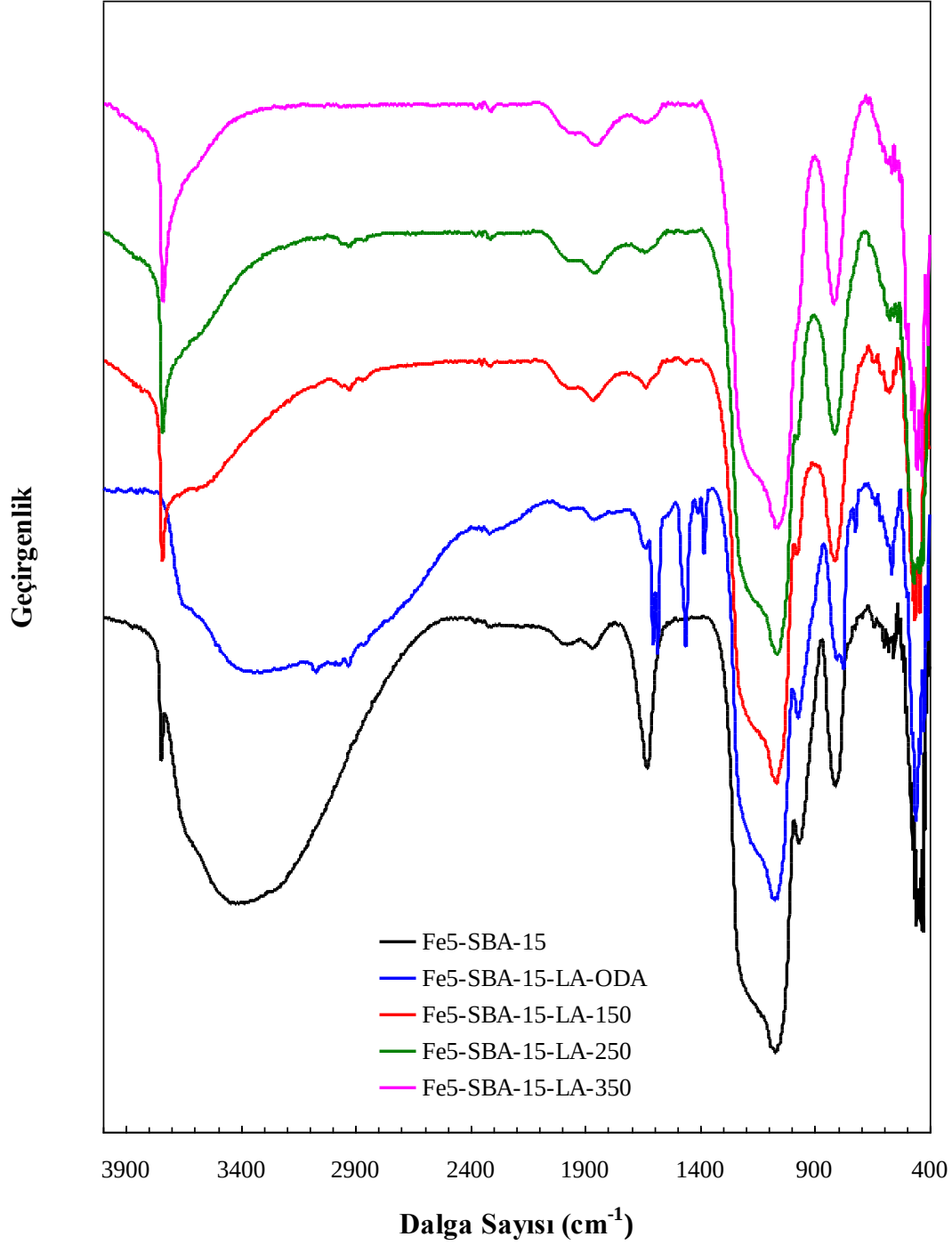
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



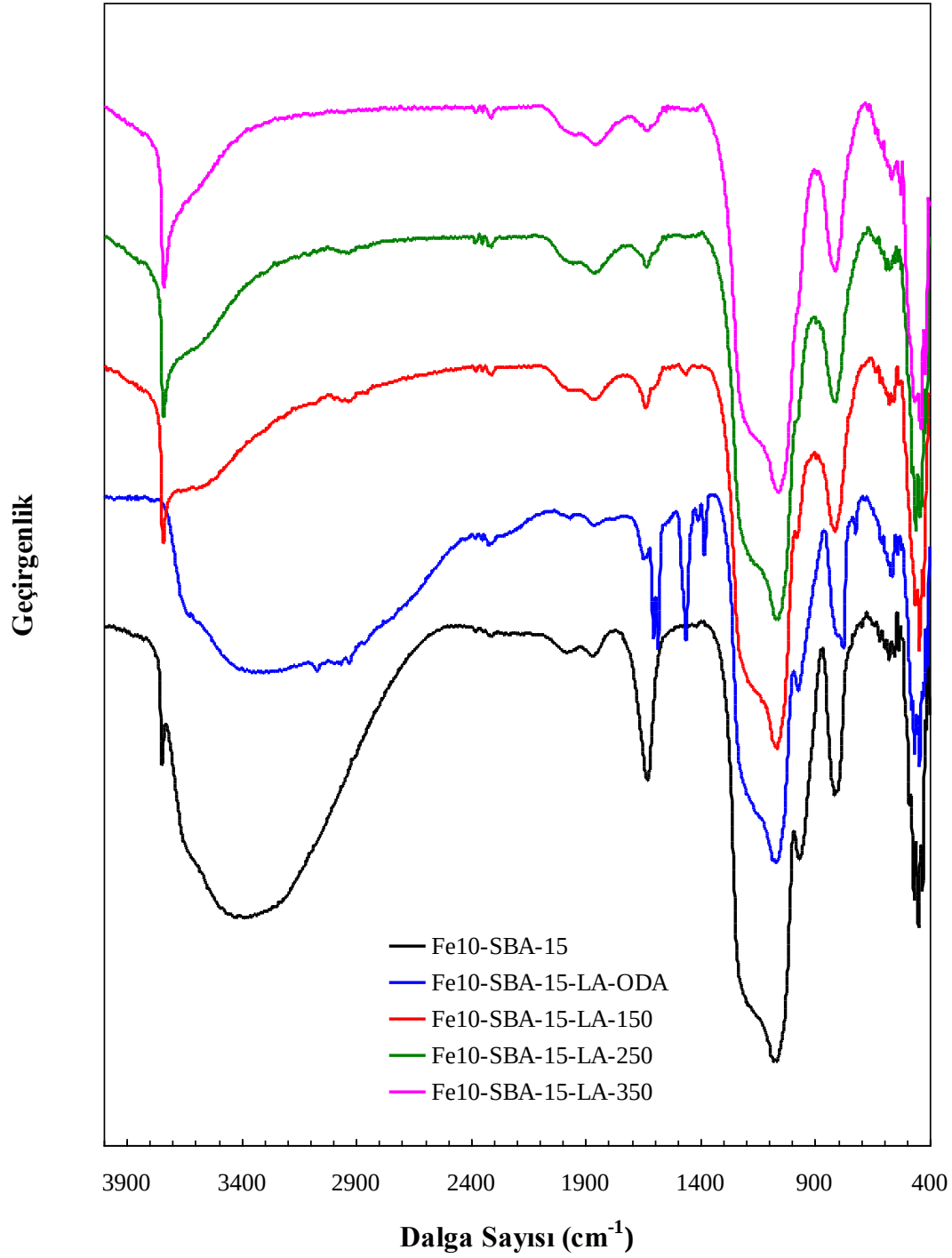
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



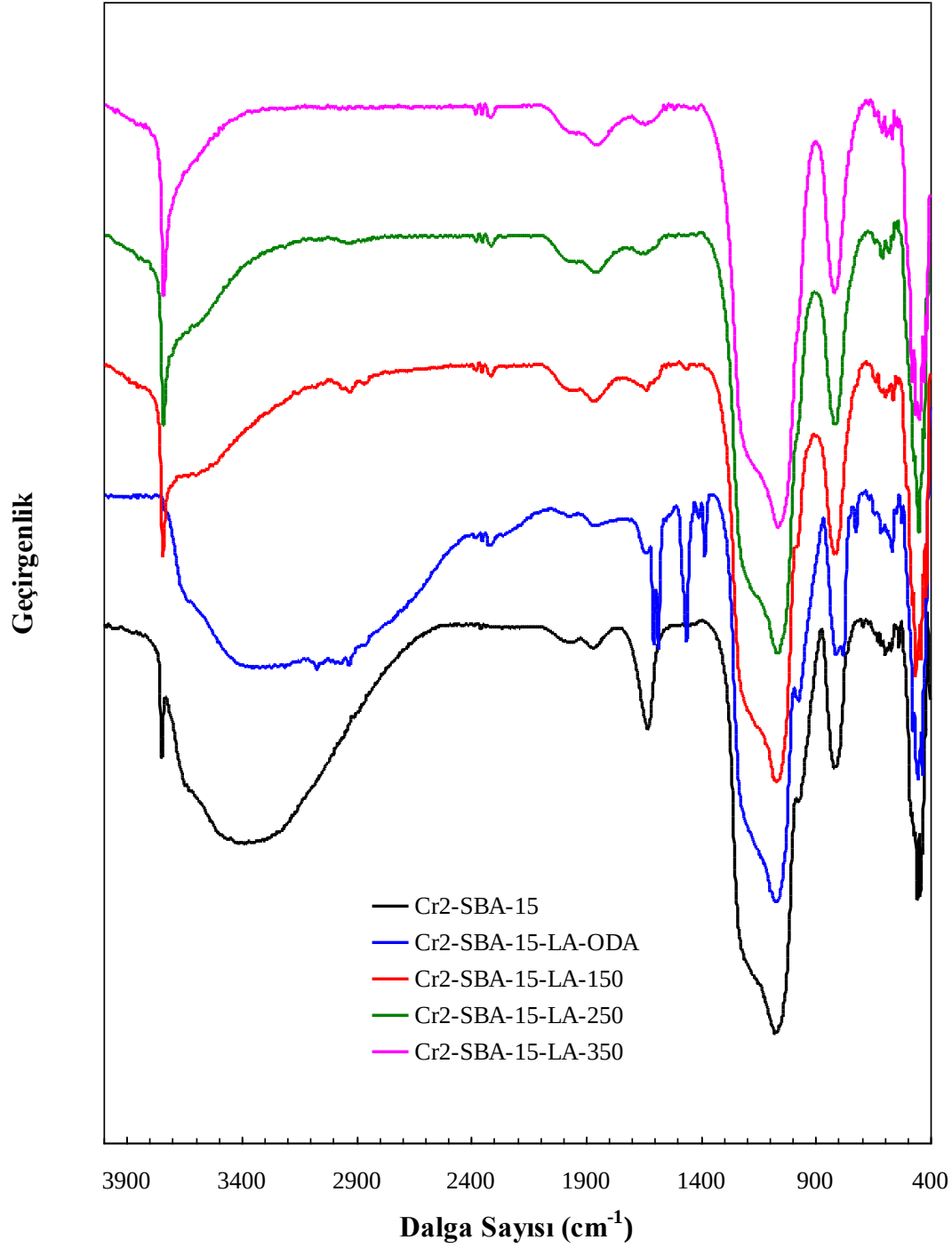
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



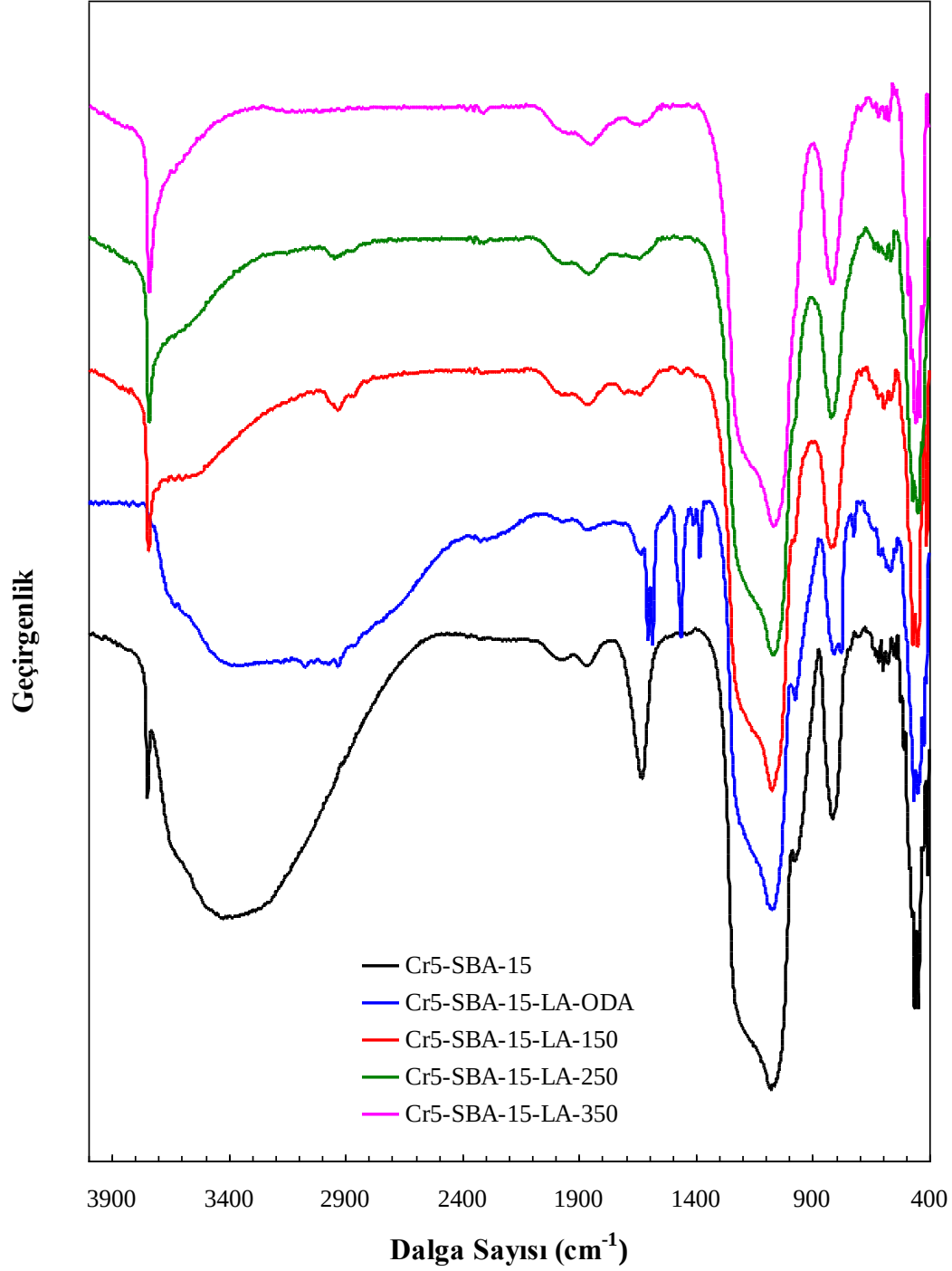
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



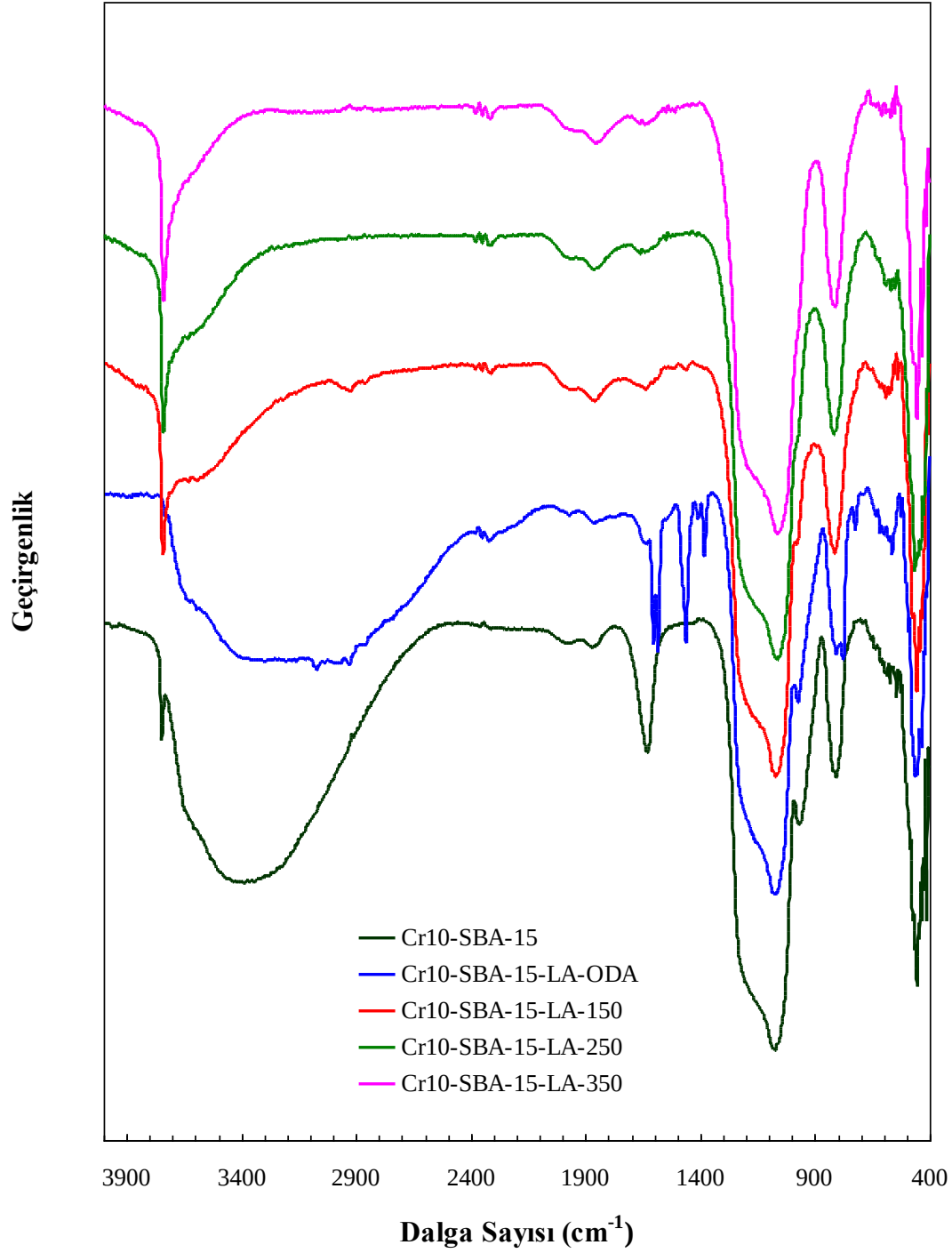
EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



EK-6. (Devam) Lutidin adsorplanmış MCM-41, SBA-15, metal-MCM-41 ve metal-SBA-15 numunelerinin oda sıcaklığı, 150°C, 250 °C, 350 °C’ de elde edilen FTIR spektrumları



EK-7. Gaz kromatografisinin kalibrasyonu, ürünlerin mol sayılarının belirlenmesi dönüşüm, mol fraksiyonu ve seçicilik değerlerinin belirlenmesi

Reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin analizleri Bölüm 3.3’de analiz şartları verilen gaz kromatografisinde kantitatif olarak yapılmıştır. Reaksiyon sırasındaki etanol dönüşümü, oluşan ürünlerin % mol fraksiyonları ve seçicilik değerleri reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin mol sayılarından faydalanılarak elde edilmiştir. Oluşan ürünlerin mol sayılarının belirlenmesinde oluşan her bir ürüne ait β faktöründen faydalanılmıştır. Bu faktör etanol için 1.0 kabul edilmiş ve etanolün oksidasyonu ve dehidrasyon reaksiyonları sonrası oluşabilecek ürünler gözönüne alınarak bu moleküllere ait faktörler deneysel olarak belirlenmiş ve elde edilen değerler Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin kalibrasyon faktörleri

Molekül	Kalma süresi (dak.)	β faktörü
Metan (CH_4)	3,55	5,28
Karbondioksit (CO_2)	3,81	3,74
Etilen (C_2H_4)	4,22	3,82
Etan (C_2H_6)	4,55	3,67
Asetikasit (CH_3COOH)	6,51	10,89
Su (H_2O)	6,56	2,92
Asetaldehit (CH_3CHO)	12,7	3,71
Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	16,3	1,0
Dietileter ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O C}_2\text{H}_5$)	24,3	0,92

Ürünlere ait mol sayıları herbir moleküle ait çalışılan sıcaklık için elde edilen kromatogramdaki ürüne ait pikin alanı ve β faktörü ile denklem 7.1 kullanılarak hesaplanmış ve Fe10-SBA-15 numunesi için sıcaklığın 300°C olduğu sıcaklıkta elde edilen ürünler için bir örnek hesaplama yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5’de özetlenmiştir.

$$n_A = \beta_A \times A_A \dots\dots\dots (7.1)$$

n_A = A molekülüne ait mol sayısı

β_A = A molekülüne ait β faktörü

A_A = A molekülüne ait pikin altında kalan alan

EK-7. (Devam) Gaz kromatografisinin kalibrasyonu, ürünlerin mol sayılarının belirlenmesi dönüşüm, mol fraksiyonu ve seçicilik değerlerinin belirlenmesi

Çizelge 7.2. Fe10-SBA-15 numunesi için sıcaklığın 300°C olduğu anda oluşan ürünlerin mol sayıları

Molekül	β faktörü	Alan (A) (μ V.dak)	Mol sayısı ($n=A \times \beta$)
Metan (CH_4)	5,28	0	0
Karbondiyoksit (CO_2)	3,74	84,3	315
Etilen (C_2H_4)	3,82	0	0
Etan (C_2H_6)	3,67	0	0
Asetikasit (CH_3COOH)	10,89	34,2	372,4
Su (H_2O)	2,92	114	332,8
Asetaldehit (CH_3CHO)	3,71	103	382,1
Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	1,0	341	341
Dietileter ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O C}_2\text{H}_5$)	0,92	21	19,3

Reaksiyon sonrasında etanolün dönüşümü (X_{EtOH}) denklem 7.3, ürünlere ait mol fraksiyonları (y_i) denklem 7.4 ve ürün seçicilik (S_i) değerleri denklem 7.5 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin elde edilmesi için kullanılacak etanolün başlangıç mol sayısı (n_o) ise denklem 7.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$n_o = n_{\text{etanol}} + n_{\text{asetaldehit}} + n_{\text{asetikasit}} + 2 * n_{\text{dietileter}} + \frac{1}{2} * n_{\text{metan}} + n_{\text{etan}} + n_{\text{etilen}} + \frac{1}{2} * n_{\text{karbondiyoksit}} \quad ..(7.2)$$

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{n_o - n_{\text{etanol}}}{n_o} \quad \dots\dots\dots(7.3)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_o} \quad \dots\dots\dots(7.4)$$

$$S_i = \frac{v_i * n_i}{n_o - n_{\text{etanol}}} \quad \dots\dots\dots(7.5)$$

n_o = etanolün başlangıç mol sayısı

X_{EtOH} =etanolün dönüşümü

n_i = i molekülünün mol sayısı

y_i = i molekülünün mol fraksiyonu

S_i = i molekülünün seçicilik değeri

v_i = i molekülünün stokiometrik katsayısı

EK-7. (Devam) Gaz Kromatografisinin Kalibrasyonu, Ürünlerin Mol Sayılarının Belirlenmesi Dönüşüm, Mol Fraksiyonu ve Seçicilik Değerlerinin Belirlenmesi

Yukarıda verilen denklemler ve Çizelge 7.2'deki veriler kullanılarak bir örnek hesaplama yapılmış ve aşağıda verilmiştir.

$$n_o = n_{\text{etanol}} + n_{\text{asetaldehit}} + n_{\text{asetikasit}} + 2 * n_{\text{dietileter}} + \frac{1}{2} * n_{\text{metan}} + n_{\text{etan}} + n_{\text{etilen}} + \frac{1}{2} * n_{\text{karbondioksit}}$$

$$n_o = 341 + 382,1 + 372,4 + 2 * 19,3 + \frac{1}{2} * 0 + 0 + 0 + \frac{1}{2} * 315$$

$$n_o = 1291,6 \text{ mol}$$

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{n_o - n_{\text{etanol}}}{n_o} = \frac{1291,6 - 341}{1291,6} = 0,74$$

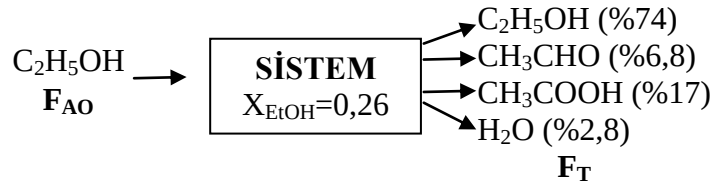
$$y_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{etanol}}}{n_o} = \frac{341}{1291,6} = 0,26$$

$$S_{\text{dietileter}} = \frac{V_{\text{dietileter}} * n_{\text{dietileter}}}{n_o - n_{\text{etanol}}} = \frac{2 * 19,3}{1291,6 - 341} = 0,04$$

EK-8. Fe10-SBA-15 numunesi ile yapılan etanol oksidasyon reaksiyon çalışmalarından elde edilen veriler ile sistem için yapılan karbon denklığı

Fe10-SBA-15 numunesi ile etanolün oksidasyon çalışması tekrarlanmış ve gaz karışımı ile toplanan sıvı ürünlerin analizleri farklı sistemlerde analiz edilmiş ve elde edilen veriler birbiri ile entegre edilmiş ürünlerin mol fraksiyonları son olarak Çizelge 4.18’de özetlenmiştir. Bu veriler kullanılarak her bir sıcaklık için sistemde karbon denklığı yapılmış ve örnek olarak 250 ve 300°C sıcaklıklar için aşağıda hesaplamaları verilmiştir.

T=250°C için karbon denklığı



$$F_{Ao} = \frac{Q_{Ao} * \rho_A}{M_A} = 20 \frac{mL}{dak} * 1,88 * 10^{-3} \frac{g}{mL} * \frac{1}{46} \frac{mol}{g} = 8,17 * 10^{-4} mol / dak$$

F_{AO}= Etanolün sistem girişindeki molar akış hızı (mol/dak)

F_T= Sistem çıkışındaki toplam molar akış hızı (mol/dak)

F_A=Etanolün sistem çıkışındaki molar akış hızı (mol/dak)

X_{EtOH}=Etanolün dönüşümü

ρ_A=Etanolün buhar fazındaki yoğunluğu (g/mL)

Q_{Ao}=Etanolün sistem girişindeki hacimsel akış hızı (mL/dak)

M_A=Etanolün molekül ağırlığı (mol/g)

y_A=Etanolün mol fraksiyonu

$$X_{EtOH} = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}$$

EK-8. (Devam) Fe10-SBA-15 numunesi ile yapılan etanol oksidasyon reaksiyon çalışmalarından elde edilen veriler ile sistem için yapılan karbon denkliği

$$0,26 = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}$$

$$F_A = 0,74F_{Ao}$$

$$F_A = 0,74 * 8,17 * 10^{-4} = 6,05 * 10^{-4} \text{ mol / dak}$$

$$F_A = F_T * y_A$$

$$6,05 * 10^{-4} = F_T * 0,74$$

$$F_T = 8,17 * 10^{-4} \text{ mol / dak}$$

Sistemde deney yapılırken sisteme giren ve çıkan akımların hacimsel akış hızları ölçülmüş ve giriş-çıkış arasında belirgin bir farkın olmadığı gözlenmiştir. Yukarıda yapılan işlemlerle de giriş ve çıkış akış hızlarının aynı olduğu belirlenmiştir.

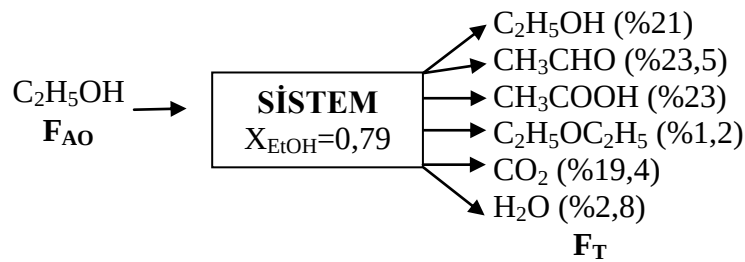
Sisteme Giren Karbon= Sistemden Çıkan Karbon

$$2 * F_{Ao} = F_T * [2 * y_{EtOH} + 2 * y_{CH_3COOH} + 2 * y_{CH_3CHO}]$$

$$2 * 8,17 * 10^{-4} = 8,17 * 10^{-4} * [2 * 0,74 + 2 * 0,17 + 2 * 0,068]$$

$$2 \cong 1,956$$

T=300°C için karbon denkliği



Sisteme Giren Karbon= Sistemden Çıkan Karbon

$$2 * F_{Ao} = F_T * [2 * y_{EtOH} + 2 * y_{CH_3COOH} + 2 * y_{CH_3CHO} + 4 * y_{C_2H_5OC_2H_5}]$$

$$2 * 8,17 * 10^{-4} = 8,17 * 10^{-4} * [2 * 0,21 + 2 * 0,235 + 2 * 0,230 + 4 * 0,012]$$

$$2 \neq 1,595$$

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DİNLER, Arzu
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27.11.1982- Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0(312) 565 50 00/ 5195
 Fax : 0(312) 565 50 00
 e-mail : arzu.solmaz@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2007-devam ediyor
Y.Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2007
Lisans	Ankara Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2004
Lise	Sokulu Mehmet Paşa Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Türkiye Halk Sağlığı Kurumu	Kimya Yüksek Mühendisi
2005-2009	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- Solmaz, A.**, Balcı, S., Doğu, T. (2011). Synthesis and characterization of V, Mo and Nb incorporated micro-mesoporous MCM-41 materials, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 148–155.
- Sarkadi-Pribóczki, É., Gucbilmez, Y., **Solmaz, A.**, Balci, S., Szelecsényi, F., Kovács, Z., Dogu, T. (2009). The 11C-radiosotopic study of methanol conversion on V-MCM-41: the influence of methyl iodide on the transformation, *Catalysis Today*, 142, 202-206.



GAZİ GELECEKTİR..