

**Paladyum ile Aktifleştirilmiş SBA-15
Türü Katalizörlerin Sentezi,
Karakterizasyonu ve Kinetik Uygulaması**

İbrahim ÇALIş
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos-2012

**Bu tez alışması Anadolu Ünięersitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1106F120**

JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İbrahim Çalış'ın “Paladyum ile Aktifleştirilmiş SBA-15 Türü Katalizölerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kinetik Uygulaması” başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 20.07.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ	
Üye	: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU	
Üye	: Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PALADYUM ile AKTİFLEŞTİRİLMİŞ SBA-15 TÜRÜ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve KİNETİK UYGULAMASI

İbrahim ÇALIŞ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ

2012, 67 sayfa

Bu çalışmada, SBA-15 destekli PdO katalizörleri Doğrudan Hidrotermal Sentez (DHS) ve Yaş Emdirme (IMP) isimli iki farklı metot ile sentezlenerek N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon, XRD, SEM, CO Kemisorpsiyon, TPR analizleri ile karakterize edilmiştir. Analiz sonuçları tüm numunelerin SBA-15 tipi katalizörlerin karakteristik yapısına sahip olduğunu kanıtlamıştır. DHS metodu ile sentezlenen katalizörlerde kuvvetli asidik koşullar sonucunda oluşan PdO kristallerinin katalizörlerin dış yüzeylerinde kümелendiğı, IMP metodu ile sentezlenen katalizörlerde ise paladyum oksit parçacıklarının çoğunlukla gözeneklerin içinde dağıldığı ve amorf silika duvarlara gömüldüğü ve yüksek paladyum yüklemelerinde yapı bozulmalarının IMP katalizörleri için DHS katalizörlerine oranla daha belirgin olduğu görülmüştür. IMP katalizörleri ile karşılaştırıldığında (>626,0 m²/g, >0,93 cm³/g), DHS katalizörleri daha yüksek BET yüzey alanı (>763,2 m²/g) ve gözenek hacmine (>0,97 cm³/g) sahip olduğu görülmüştür. Katalizörlerin aktiviteleri gaz fazında oksidatif etil asetat üretimi reaksiyonunda denenmiş ve optimum dönüşüm ve verim değerleri %3PdO-SBA-15-IMP katalizörü ile O₂/etanol molar oranı 0,5 ve reaksiyon sıcaklığı 250 °C iken 0,680 ve %24,8 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: SBA-15, PdO, Oksidasyon, Etil Asetat

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION and KINETIC APPLICATION of ACTIVATED with PALLADIUM SBA-15 TYPE CATALYSTS

İbrahim ÇALIŞ

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ

2012, 67 pages

In this work, SBA-15 supported PdO catalysts were synthesized by two different methods, namely, Direct Hydrothermal Synthesis (DHS) and wet impregnation (IMP) and characterized by the N₂ Adsorption/Desorption, XRD, SEM, CO Chemisorption and TPR analysis. According to the analysis results, it was proved that all samples had the characteristic structure of SBA-15 type catalysts. It was seen that PdO crystals were formed on the outside surfaces of the DHS catalysts under strongly acidic conditions, palladium oxide particle were mostly dispersed in the pores of the IMP catalysts and embedded in their amorphous silica walls and structure deterioration was more pronounced for the IMP samples than the DHS sample at high palladium loadings. The DHS samples were found to have higher BET surface areas ($>763.2 \text{ m}^2/\text{g}$) and higher pore volumes ($>0.97 \text{ cm}^3/\text{g}$) compared to the IMP samples ($>626.0 \text{ m}^2/\text{g}$, $>0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$). The activities of the catalysts were tested in the gas phase oxidative production of ethyl acetate. The optimum conversion and ethyl acetate yield values were obtained with the %3PdO-SBA-15-IMP catalyst as 0.680 and %24.8 at a while O₂/ethanol molar ratio of 0.5 and a reaction temperature of 250 °C.

Keywords: SBA-15, PdO, Oxidation, Ethyl Acetate

Babam'a

TEŞEKKÜR

Bana yüksek lisans yapma fikrini aşıl原因, bilgilerini hiçbir zaman esirgemeyerek problemleri çözmemde yardımcı olan ve fikirlerimi ve önerilerimi dinleyerek inisiyatif kullanmama imkan sağlayan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ'e;

Her zaman fikirleri ile bana yol gösteren çok sevdiğim hocalarım Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA, Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU, Prof Dr. A. Savaş KOPARAL'a;

Çalışmamda beni aydınlatan değerli hocalarım Prof. Dr. Timur Doğu ve Prof. Dr. Gülşen Doğu'ya

Arkadaşlarım Sedat TEYMUR, Duygu ÖZDEMİR'e;

Öğrendiğim karakterizasyon metotlarında bana daima yardımcı olan ve her bildiğini anlatan arkadaşlarım Dr. Mine TAYKURT DADAY, Mustafa DADAY'a;

Arkadaşça her sorunu paylaştığım ve çözüm bulduğum Bahadır BAYRAK, Onur İŞCAN, Aytuğ ARSLAN, Bilal BAYRAM ve Ufuk ÖZGEN'e

Bu süreçte yanımda olan Pelin MERAL'e

Bu zor süreçte karşılıksız yanımda olan annem Nezaket ÇALIŞ, ablalarım Buket ÇALIŞ YILDIRICI ve Nuket ÇALIŞ ve ağabeyim Celalettin ÇALIŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

İbrahim ÇALIŞ

Ağustos, 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ	3
2.1. Mezogözenekli malzemeler	3
2.2. SBA-15	3
2.2.1. Organik kalıp	5
2.2.2. Silika kaynağı	5
2.2.3. Mineralleştirici malzeme	5
2.3. PdO katalizörleri	6
2.3.1. Kullanım alanları	6
2.3.2. Oluşumu	7
2.4. Etanolden etil asetatın oksidatif reaksiyon ile üretimi	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM	11
3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar	11

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	11
3.1.2. Kullanılan cihazlar	12
3.2. SBA-15 destek malzemesinin sentezi	13
3.3. PdO-SBA-15 katalizörlerinin sentezi	13
3.3.1. Yaş emdirme metodu	14
3.3.2. Doğrudan hidrotermal sentez metodu	15
3.4. Karakterizasyon analizleri	16
3.4.1. N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analizi	17
3.4.2. XRD analizi	17
3.4.3. SEM analizi	18
3.4.4. CO Kemisorpsiyon analizi	18
3.4.5. TPR analizi	19
3.5. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri	19
3.5.1. Reaksiyon deney sistemi	19
3.5.2. Reaksiyon deney koşulları	21

4. BULGULAR **22**

4.1. SBA-15 destek malzemelerinin karakterizasyonu	22
4.1.1. N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analizi	22
4.1.2. XRD analizi	24
4.1.3. SEM analizi	24
4.1.4. TPR analizi	26
4.2. PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin karakterizasyonu	26
4.2.1. N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analizi	27
4.2.2. XRD analizi	29
4.2.3. SEM analizi	31

4.2.4. TPR analizi	34
4.2.5. CO Kemisorpsiyon analizi	36
4.3. PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin karakterizasyonu	37
4.3.1. N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analizi	37
4.3.2. XRD analizi	40
4.3.3. SEM analizi	42
4.3.4. TPR analizi	45
4.3.5. CO Kemisorpsiyon analizi	47
4.4. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları	48
4.4.1. SBA-15 destek malzemesinin katalitik aktivitesi	49
4.4.2. PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin katalitik aktiviteleri	49
4.4.3. PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin katalitik aktiviteleri	56
5. SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	60
Ek-1 N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Verilerinin P/P₀ Hesaplama	
Aralıkları	64
Ek-2 Antoine Denklemi	65
Ek-3 Kütle Spektrometresi Verileri Kullanılarak Dönüşüm,	
Seçimlilik ve Verim Değerlerinin Bulunması	66
Ek-4 Saatlik Gaz Boşluk Hızı (GHSV) Hesaplamaları	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1.	Davy Proses Teknolojisi Şirketinin dehidrojenasyon reaksiyonu ile etil asetat üretimi akış diyagramı	1
2.1	Mezogözenekli silika moleküllerin farklı yapı tipleri; (a) altıgen, (b) kübik, (c) katmanlı	3
2.2	Mezogözenekli silika SBA-15'in oluşumu	4
2.3.	Etanolden tek fazda etil asetat üretimi reaksiyon şeması	9
2.4.	Etil asetatın metal oksit yüzeyinde oluşumunun şematik gösterimi ...	10
3.1.	PdO-SBA-15-IMP katalizörünün yaş emdirme metodu ile sentezlenmesinin şematik gösterimi	15
3.2.	PdO-SBA-15-DHS katalizörünün doğrudan hidrotermal sentez metodu ile sentezlenmesinin şematik gösterimi	16
3.3.	Deney düzeneğinin şematik gösterimi	20
4.1.	Sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	23
4.2.	SBA-15 destek malzemesinin XRD grafiği	24
4.3.	SBA-15 destek malzemesinin SEM mikrografı (5,00 KX)	25
4.4.	SBA-15 destek malzemesinin SEM mikrografı (20,00 KX)	25
4.5.	Sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin TPR Profili	26

4.6.	%1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	27
4.7.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	28
4.8.	%5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	28
4.9.	PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin XRD grafikleri	30
4.10.	PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin geniş açılı XRD grafikleri	30
4.11.	%1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikroskobu (5,00 KX)	31
4.12.	%1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikroskobu (20,00 KX)	32
4.13.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikroskobu (5,00 KX)	32
4.14.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikroskobu (20,00 KX)	33
4.15.	%5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikroskobu (5,00 KX)	33
4.16.	%5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikroskobu (20,00 KX)	34
4.17.	%1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün TPR profili	35
4.18.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün TPR profili	35
4.19.	%5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün TPR profili	36
4.20.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün CO kemisorpsiyon spektrumu	36
4.21.	%1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	38
4.22.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	38

4.23.	%5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	39
4.24.	PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin XRD grafikleri	40
4.25.	PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin geniş açı XRD grafikleri	41
4.26.	%1PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (5,00 KX)	42
4.27.	%1PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (20,00 KX)	43
4.28.	%3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (5,00 KX)	43
4.29.	%3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (20,00 KX)	44
4.30.	%5PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (5,00 KX)	44
4.31.	%5PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (20,00 KX)	45
4.32.	%1PdO-SBA-15-DHS katalizörünün TPR profili	46
4.33.	%3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün TPR profili	46
4.34.	%5PdO-SBA-15-DHS katalizörünün TPR profili	47
4.35.	%3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün CO kemisorpsiyon spektrumu	48
4.36.	SBA-15 destek malzemesinin, O ₂ /EtOH oranı 0,5 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri	49
4.37.	%1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O ₂ /EtOH oranı 0,5 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri	50
4.38.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O ₂ /EtOH oranı 0,2 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri	51
4.39.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O ₂ /EtOH oranı 0,5 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri	51

4.40.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O ₂ /EtOH oranı 0,6 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri	52
4.41.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O ₂ /EtOH oranı 0,8 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri	53
4.42.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O ₂ /EtOH oranı 1,0 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri	53
4.43.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, sıcaklık 200 °C ve farklı O ₂ /EtOH oranlarındaki verim ve dönüşüm değerleri	54
4.44.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, sıcaklık 250 °C ve farklı O ₂ /EtOH oranlarındaki verim ve dönüşüm değerleri	54
4.45.	%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, sıcaklık 300 °C ve farklı O ₂ /EtOH oranlarındaki verim ve dönüşüm değerleri	55
4.46.	%5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O ₂ /EtOH oranı 0,5 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri	55
4.47.	PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O ₂ /EtOH oranı 0,5 ve 250 °C'deki verim ve dönüşüm değerleri	56
4.48.	PdO-SBA-15-DHS katalizörünün, O ₂ /EtOH oranı 0,5 ve 250 °C'deki verim ve dönüşüm değerleri	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1.	Literatürde sentezlenen SBA-15 destek malzemelerinin	
	N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon verileri	4
2.2.	Literatürde PdO katalizörünün oluşumu için kullanılan	
	paladyum kaynağı ve hazırlanma koşulları	7
3.1.	Değişik O ₂ /EtOH oranları için sisteme gönderilen reaktantların	
	GHSV değerleri	21
4.1.	Sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin fiziksel özellikleri	23
4.2.	Sentezlenen PdO-SBA-15-IMP katalizörünün fiziksel özellikleri	29
4.3.	PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin CO kemisorpsiyon verileri	37
4.4.	PdO-SBA-15-DHS katalizörünün fiziksel özellikleri	39
4.5.	Katalizörlerdeki PdO kristallerinin, XRD verileri ve	
	Scherrer Denklemi ile hacim-ağırlıklı çapları	41
4.6.	PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin CO kemisorpsiyon verileri	48

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar:

SBA-15	=	Santa Barbara No. 15
SEM	=	Taramalı Elektron Mikroskobu
TPR	=	Sıcaklık Programlı İndirgeme
XRD	=	X-Işını Kırınımı
EtOH	=	etanol
DHS	=	doğrudan hidrotermal sentez
IMP	=	yaş emdirme metodu
GHSV	=	saatlik gaz boşluk hızı
MOC	=	en düşük oksijen konsantrasyonu

Simgeler:

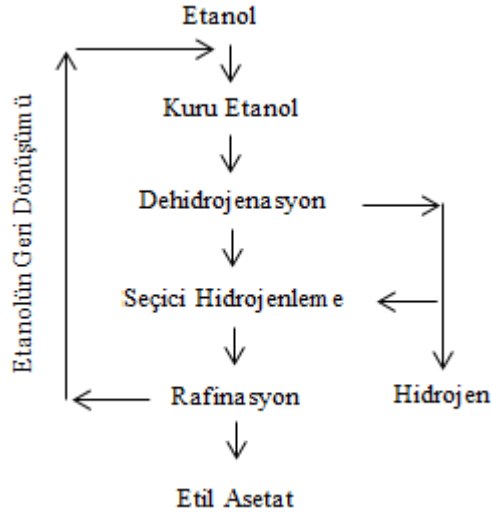
d_v	=	hacim-ağırlıklı kristalit çapı
λ	=	CuK $_{\alpha}$ x-ışınımının dalga boyu ($\lambda = 0,15406$)
k	=	Scherrer sabiti ($\approx 0,9$)
β	=	yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM)
Θ	=	Bragg açısı
F	=	saatlik gaz akış hızı

V_r	=	reaktör hacmi
L_r	=	reaktör uzunluğu
S_r	=	reaktör kesit alanı
h	=	saat

1. GİRİŞ

Etil asetat, boya, kaplama ve yapıştırıcı gibi birçok uygulama alanında çözücü olarak kullanılmaktadır. Etanolden etil asetat üretiminde iki önemli yöntem kullanılmaktadır, bunlardan biri oksidasyon diğeri ise dehidrojenasyon yöntemleridir.

Davy Proses Teknolojisi Şirketi, etil asetatın etanolden doğrudan dehidrojenasyon reaksiyonu ile üretimini sağlayan bir proses geliştirmiştir [1]. Bu proses fermantasyon ile yenilenebilir kaynaklardan üretilen etanolden etil asetat üretimi mümkün kılmaktadır ve etil asetatın fosil yakıtlardan üretim bağımlılığını yok etmesi düşünülmektedir. Prosesin ana basamakları Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Davy Proses Teknolojisi Şirketine ait dehidrojenasyon reaksiyonu ile etil asetat üretimi akış diyagramı

Proses, kuru etanolün dehidrojenasyonu ile etil asetat buharı üretimini kapsamaktadır. Yüksek saflıkta etil asetat üretimi için seçici hidrojenleme,

distilasyon ile ayrılamayan yan ürünlerin ayrılması için kullanılmaktadır. Son olarak reaksiyona girmeyen etanol geri dönüşüm ile yeni etanol ile birleştirilir.

Oksidatif yöntem ise, PdO-SiO₂ katalizörleri ile Gaspar ve ark. [2] tarafından denenmiş ve başarılı olmuştur ancak geliştirilmesi gerekmektedir.

Mezogözenekli silika malzemelerin keşifi, kimya ve malzeme biliminin birçok alanında yeni fırsatlar açmıştır [3, 4]. Bu malzemeler yüksek yüzey alanı, yüksek gözenek hacmi ve 2 – 10 nm arasında ayarlanabilen düzenli gözeneklere sahiptir [5]. Mezogözenekli malzemeler ailesinden, kuvvetli asidik koşullar altında Pluronic® P123 yüzey aktif malzemesi ile sentezlenen SBA-15, iki boyutlu altıgen gözenek yapısına, büyük gözenek boyutuna, kalın gözenek duvarına, yüksek termal ve hidrotermal dayanıklılığa sahiptir [3]. Bu mükemmel özellikler ile SBA-15 destek malzemeleri, metal oksit (PdO) katalizörüne destek malzemesi olarak mükemmel bir seçimdir.

Bu çalışmanın amacı, yüksek metal dağılımı ve yüzey alanı sergileyen PdO-SBA-15 katalizörlerinin sentezlenmesi ve etanolden tek fazda oksidasyon reaksiyonu ile etil asetat üretimde denenmesidir. Oksidasyon reaksiyonu ile etil asetat üretiminin literatür değerlerinin [6] arttırılması amaçlanmıştır. PdO-SBA-15 katalizörleri yaş emdirme ve doğrudan hidrotermal sentez metodu gibi iki farklı metot ile üretilmiştir ve sentezlenen katalizörler N₂ Adsorpsiyon/ Desorpsiyon, XRD, SEM, CO kemizsorpsiyon ve TPR analizleri karakterize edilmiştir.

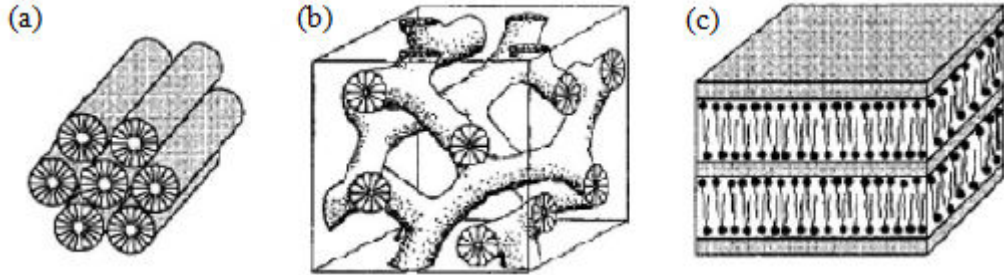
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1. Mezogözenekli malzemeler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)'ın tanımına göre gözenekli malzemeler üç sınıfa ayrılmaktadır; mikrogözenekli (gözenek çapı <2 nm), mezogözenekli (2-50 nm), makrogözenekli (>50 nm) malzemeler [7].

Dar gözenek boyutu dağılımı, yüksek yüzey alanı ($600-1300$ m²/g) ve gözenek hacmine (~ 1 cm³/g) sahip olan mezogözenekli malzemeler ilk defa 1992'de Kresge ve ark. [4] tarafından rapor edilmiştir. Bu mükemmel özellikler onları metaller ve metal oksitleri için gelecek vaat eden destek malzemeleri yapmaktadır. Ayrıca SiO₂ çevreye karşı dost ve insanlar için zararsızdır [8].

Mezogözenekli silika moleküler yapılar üç tip oluşum sergilemektedir: altıgen (2D), kübik (3D) ve katmanlı (2D). Bu yapılar Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Mezogözenekli silika moleküllerin farklı yapı tipleri; (a) altıgen, (b) kübik, (c) katmanlı [9]

2.2. SBA-15

Silika yapılı mezogözenekli SBA-15, son derece düzenli iki-boyutlu (2D) altıgen yapı ile yüksek yüzey alanına ($600-1000$ m²/g), 4,6-30 nm aralığında ayarlanabilir gözenek boyutuna, yüksek gözenek hacmine (~ 1 g/cm³), kalın duvarlara (3.1 - 6.4 nm), ve yüksek hidrotermal ve termal dayanıklılığa sahiptir

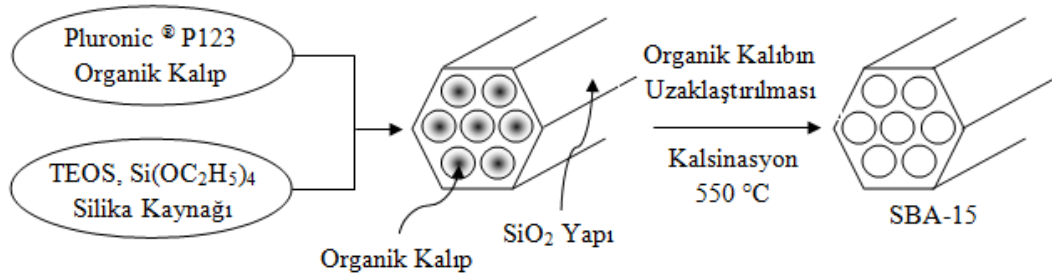
[10-12]. Literatürde sentezlenen SBA-15 destek malzemelerinin BET yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi değerleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Literatürde sentezlenen SBA-15 destek malzemelerinin N₂ Ads./Des. verileri

BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Yazar
628	7,3	0,97	Yin ve ark. [10]
871	7,5	0,93	Wang ve ark [13]
845	7,2	1,39	Du ve ark. [14]
838	7,7	0,99	Venezia ve ark. [15]
800	6,7	1,15	Bassil ve ark. [16]
767	8,4	0,88	Ghedini ve ark. [17]

SBA-15, metal/metal oksit katalizörleri için 1998’de ilk sentezlendiğinden beri uygun destek malzemesi olmuştur. Çevre uygulamaları [8, 18], alkanların katalitik yanma reaksiyonları [9, 16], organik kimyasalların oksidasyon reaksiyonları [19, 20] ve benzeri bir çok alanda kullanılmaktadır.

SBA-15’in Pluronic® P123 (poli (etilen oksit)-poli (propilen oksit)-poli (etilen oksit), üçlü kopolimer, EO_xPO_xEO_x) ve silika kaynağı TEOS ile oluşumu Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Mezogözenekli silika SBA-15’in oluşumu [9]

2.2.1. Organik kalıp

SBA-15 mezogözenekli silikanın düzenli altıgen yapısının oluşumunda yüzey aktif malzeme olarak Pluronic® P123 (poli (etilen oksit)-poli (propilen oksit)-poli (etilen oksit), üçlü kopolimer, $EO_xPO_xEO_x$) kullanılmaktadır [3].

2.2.2. Silika kaynağı

Asidik sentez reaksiyonlarında silika kaynağı olarak tetraetil orto silikat (TEOS), tetrametil orto silikat (TMOS) ve tetrapropil orto silikat (TPOS) kullanılabilmektedir. SBA-15 sentezinde genellikle silika kaynağı olarak TEOS kullanılmaktadır [3].

2.2.3. Mineralleştirici malzeme

Mezogözenekli SBA-15'in oluşumunda yüzey aktif malzeme ile silika türlerinin arasındaki etkileşimin artırılıp düzenli yapının oluşumu için asidik sentez koşulları gerekmektedir [3]. Sentez koşulları HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄ ve H₃PO₄ gibi kuvvetli asitler ile uygun pH aralığına ($pH \ll 1$) ayarlanabilir.

Zhao ve ark.'nın [3] SBA-15 destek malzemesini 1998 yılında ilk defa sentezlediklerinde oluşum reaksiyonunda kuvvetli asit kullanımının ayrıca reaksiyon hızını arttırdığını göstermişlerdir. Ayrıca asitlerin aktifliklerini (2.1) denklemi ile sıralamışlardır.

$$HCl \approx HBr < HI < HNO_3 < H_2SO_4 \ll H_3PO_4 \quad (2.1)$$

2.3. PdO katalizörleri

2.3.1. Kullanım alanları

PdO katalizörleri farklı destek malzemelerine yüklenerek birçok alanda başarı ile kullanılmaktadır.

Wang ve ark. [21] Al-MCM-41 destek malzemesine PdO katalizörünü yaş emdirme metodu ile yüklemiştir. Bu katalizör metanın yanma reaksiyonun için kullanılmış ve yüksek aktivite göstermiştir.

Gaspar ve ark. [2] PdO katalizörünü amorf SiO₂ destek malzemesine yaş emdirme metodu ile yüklemiş ve etanolden oksidasyon reaksiyonu ile etil asetat üretiminde denemişlerdir. 150 °C sıcaklık ve N₂:O₂:etanol; 76,6:20,4:3,1 hacimce% oranında %2,5 yüklü katalizör ile %60 civarında etil asetat seçiciliği elde etmişler ancak dönüşüm değerlerini rapor etmemişlerdir.

Bir başka çalışmada Wang ve ark. [22] Zr-Ce-SBA-15 altıgen destek malzemesini sentezlemiş ve PdO nanotancıklarını bu malzemenin gözeneklerine iyi dağılmış bir şekilde yaş emdirme metodu ile yüklemiştir. Üretilen katalizör toluenin katalitik oksidasyonunda kullanılmıştır.

PdO katalizörünün çevre dostu uygulamaları da bulunmaktadır. Lampert ve ark. [23], bu katalizörü doğal gaz ile çalışan araçlardan çıkan alkanların gideriminde denemiş ve eksoz gazlarındaki alkanların gideriminde başarılı olduğunu rapor etmişlerdir.

PdO-SBA-15 katalizörleride Yin ve ark. [10] ve Bassil ve ark. [16] tarafından başarı ile sentezlenmiş ve metanın katalitik yanma reaksiyonunda kullanılmışlardır.

2.3.2. Oluşumu

PdO katalizörü, Pd kaynağının uygun yöntem ile destek malzemesine yüklenmesinden sonra kuru hava atmosferi altında yapılan kalsinasyon işlemi sırasında (2.2) denklemi ile oluşmaktadır.



Literatürde PdO katalizörünün hazırlanması için kullanılan tipik paladyum kaynakları ile kalsinasyon sıcaklıkları ve kalsinasyon süreleri Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Literatürde PdO katalizörünün oluşumu için kullanılan paladyum kaynağı ve hazırlanma koşulları

Paladyum Kaynağı	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (saat)	Yöntem	Yazar
Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	400	6	İyon Değiştirme	Gaspar ve ark. [2]
Pd(NO ₃) ₂	500	4	Yaş Emdirme	Yin ve ark. [10]
Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	500	2	Yaş Emdirme	Bassil ve ark. [16]
PdCl ₂	500	4	Yaş Emdirme	Wang ve ark. [21]

2.4. Etanolden etil asetatın oksidatif reaksiyon ile üretimi

Etil asetat, CH₃COOCH₂CH₃ moleküler formülü ile tanımlanan aromatik kokulu renksiz bir sıvıdır. Moleküler ağırlığı 88,1, yoğunluğu 0,897 g/cm³, donma noktası -83,6 °C ve kaynama noktası 77,1 °C’dir [24].

Etil asetat, su içerisinde az çözünmesine rağmen alkol, aseton, eter ve kloroform gibi organik çözücülerde rahatlıkla çözünmektedir. Çözücü olarak çok geniş uygulama alanları vardır ve birçok endüstride kullanılmaktadır. Bu endüstriler;

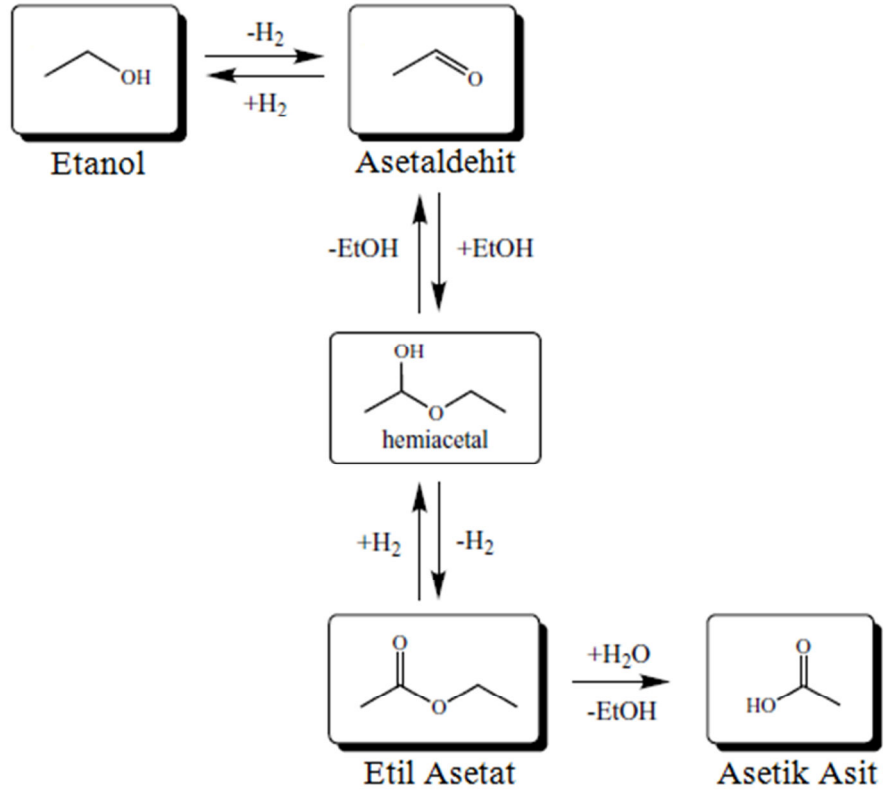
- Yüzey kaplamaları ve seyrelticiler: Nitroselüloz cila, vernik ve seyreltici üretiminde kullanılmaktadır. Aromatik ve alifatik yapısı sayesinde yüksek seyreltme oranları gösterir ve endüstriyel organik çözücüler arasında en az toksik özelliklere sahip olan çözücüdür.
- İlaç endüstrisi: Etil asetat, antibiyotiklerin saflaştırılmasında önemli bir bileşendir. Ayrıca çeşitli ilaçların üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır.
- Aroma ve esans endüstrisi: Sentetik meyve esansları ve parfümlerin üretiminde kullanılmaktadır.
- Esnek ambalaj endüstrisi: Esnek ambalaj, polyester film ve çift yönlü odakli polipropilen (BOPP) film üretiminde kullanılmaktadır.
- Yapıştırıcılar, sıvı temizlik malzemeleri, boyalar, kaplama kağıtları, patlayıcılar, suni deri, fotoğraf filmleri ve plakalarının üretiminde de kullanılmaktadır [24].

Etanolden etil asetat üretiminde iki farklı yöntem bulunmaktadır, bunlar oksidatif üretim [2] ve dehidrojenasyon [25, 26] yöntemleridir. Oksidatif yöntemde destekli PdO katalizörleri, dehidrojenasyon yönteminde ise bakır veya paladyum içerikli katalizörler kullanılmaktadır [6].

Etanolden oksidasyon yöntem ile etil asetat üretimi aşağıdaki belirtilen adımlarla gerçekleşmektedir [6, 25]:

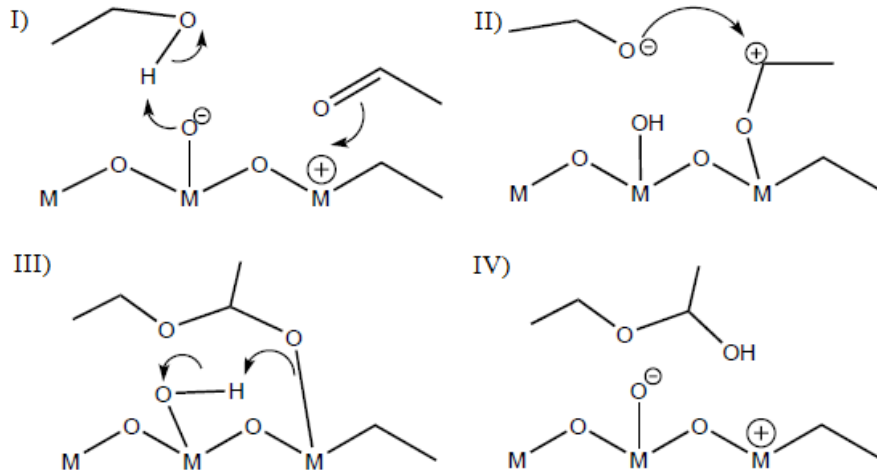
- Asetaldehit, ethanolun dehidrojenasyonu ile oluşur.
- Oluşan aldehit etanol veya etoksi grupları ile reaksiyona girerek hemi-asetal molekülünü oluşturur.
- Hemi-asetalin dehidrojenasyonu sonucunda etil asetat oluşur.
- Etil asetat sisteme beslenen ethanolün içerdiği su ve/veya yanma ürünü olan su ile reaksiyona girerek bir miktar asetik asit oluşturur.

Yukarıda belirtilen reaksiyon aşamaları Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Etanolden tek fazda etil asetat üretimi reaksiyon şeması [25]

Etil asetat üretimi sırasında etanol veya etoksi grupları ile asetaldehit molekülleri arasında metal oksit yüzeylerde oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir [6, 25]. Bu reaksiyonda destek malzemesi oksidasyon özellikleri göstermemektedir, yine de katalizörün aktifliği için destek malzemesi çok önemli bir rol oynamaktadır [2]. Etil asetatin metal oksit yüzeyinde oluşumu Şekil 2.4'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Etil asetatın metal oksit yüzeyinde oluşumunun şematik gösterimi [25]

Literatürde, etanolden oksidasyon reaksiyonu ile doğrudan etil asetat üretimi literatürde Gaspar ve ark. tarafından iki farklı çalışmada incelenmiştir. Bu çalışmalardan ilkinde [2], PdO/SiO₂ katalizörü kullanılmış ve asetaldehit, etil asetat, asetik asit ve karbondioksit seçimlilikleri incelenmiştir. SiO₂ destek malzemesinde yaş emdirme metodu ile PdO fazı oluşturulmuş ve reaksiyon çalışması yürütülmüştür. Optimum etil asetat seçimliliği ağırlıkça %2,5 PdO yüklü katalizör ile 150 °C’de, O₂/etanol molar oranı 6,58 ve saatlik gaz boşluk hızı (GHSV) değeri 48000 h⁻¹ iken yaklaşık %60 olarak elde edilmiştir.

İkinci çalışmada [6] PdO katalizörü m-ZrO₂ destek malzemesine yüklenmiş ve yapılan deneylerde 175 °C’de etil asetat seçimliliği PdO/m-ZrO₂+(4)m-ZrO₂ katalizörü ile %63,3 olarak elde edilmiştir ancak dönüşüm değeri düşük olduğu için etil asetat verimi %26,3 olarak hesaplanmıştır. En yüksek etil asetat verimi PdO/m-ZrO₂+(4)t-ZrO₂ katalizörü ile %28,2 olarak elde edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde, çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar, katalizörlerin sentez ve karakterizasyon metotları ile etil asetat üretimi için kullanılan reaksiyon sistemi açıklanmıştır.

3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Katalizörlerin hazırlanmasında, karakterizasyonunda ve oksidasyon reaksiyonu için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmıştır; bu maddeler aşağıda özetlenmiştir;

Katalizörlerinin hazırlanması için kullanılan kimyasallar:

- Pluronic[®] P123 (Poly (ethylene glycol) – *block* – poly (propylene glycol) – *block* – poly (ethylene glycol), EO:PO:EO;20:70:20), (Aldrich, $C_3H_6O.C_2H_4O)_x$)
- Tetraetil Orto Silikat (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$, $M_n \sim 5800$), (Fluka, $\geq 99,0\%$)
- Hidroklorik Asit (HCl), (Merck, 37%)
- Paladyum(II) Klorür ($PdCl_2$) (Aldrich, $\geq 99,9\%$)
- Saf Su

Katalizörlerinin hazırlanması için kullanılan gazlar;

- Kuru hava (saflık $\sim 99\%$)

Oksidasyon reaksiyonu için kullanılan kimyasallar;

- Etanol (C_2H_5OH), (Merck, $\geq 99,9\%$)

Oksidasyon reaksiyonu için kullanılan gazlar:

- Helyum (He), (saflık ~%99,99)
- Oksijen (O₂), (saflık ~%99,99)
- Kuru hava (saflık ~%99,99)

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Katalizörlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve oksidasyon reaksiyonu için kullanılan pH metre, etüv gibi çeşitli cihazlar kullanılmıştır, bu cihazlar aşağıda listelenmiştir:

Katalizörlerinin hazırlanması için kullanılan ekipmanlar:

- Isıtmalı manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standard)
- Etüv (Nüve FN 032)
- Vakum pompası (ILMVAC)
- Tüp fırın (Protherm)
- pH Metre (Thermo Scientific)
- Teflon şişe
- Dijital tartı (Ohaus Explorer Pro)

Katalizörlerinin karakterizasyonu için kullanılan ekipmanlar:

- Yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi (N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizi) (Micrometrics ASAP 2020)
- Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (Zeiss EVO 50)
- CO kemisorpsiyon analizi (Micrometrics ChemiSorb 2720)
- Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) (Micrometrics ChemiSorb 2720)
- X-Işınları Kırınımı (XRD) (Rigaku Rint 2200)

Oksidasyon reaksiyonu için kullanılan ekipmanlar:

- Reaktantların gönderme ünitesi (GCU)
- Tüp fırın (Protherm)

- Kütle Spektrometresi (MS) (Hiden Analytical HPR20)
- Karbonmonoksit (CO) Dedektörü (Teledyne Analytical Instruments 7500)

3.2. SBA-15 destek malzemesinin sentezi

Bu çalışmada, SBA-15 destek malzemesinin sentezi için literatür taraması yapılmış ve XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM sonuçları başarılı olan bir reçete seçilerek kimi modifikasyonlar ile kullanılmıştır [15]. Bu reçete aşağıda belirtilen basamaklardan oluşmaktadır.

- İlk aşamada 4 gram yüzey aktif malzeme (Pluronic® P123) ve 2,2 gram mineralleştirici malzeme (hidroklorik asit, HCl), çözücü (saf su) içerisinde ısıtmalı manyetik karıştırıcıda 35 °C’de 16 saat karıştırılarak çözülür.
- İkinci aşamada, 7,9 gram silika kaynağı (tetraetil orto silikat, TEOS) çözeltiye sürekli karıştırma eşliğinde yavaş yavaş eklenir.
- Üçüncü aşamada, ikinci aşamada elde edilen çözelti ısıtmalı manyetik karıştırıcıda 35 °C’de 24 saat süresince karıştırılır.
- Dördüncü aşamada, elde edilen çözelti teflon şişeye aktarılır ve önceden 100 °C’ye ısıtılmış etüvde 24 saat bekletilir.
- Beşinci aşamada etüvden alınan karışım vakumlu yıkama sisteminde süzülür ve nötr pH değerlerine kadar yıkanır.
- Altıncı aşamada elde edilen katı ürün oda sıcaklığında en az 24 saat kurutulur.
- Yedinci aşamada katı ürün kuru hava akışı altında 550 °C’de 6 saat kalsine edilir.

3.3. PdO-SBA-15 katalizörlerinin sentezi

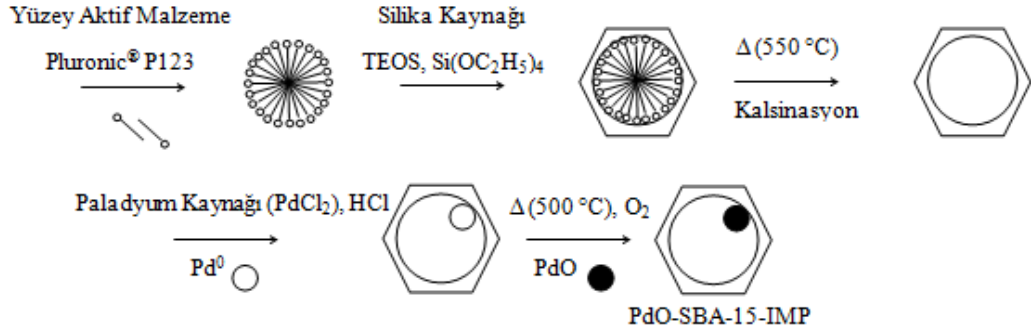
PdO-SBA-15 katalizörleri, yaş emdirme (IMP) ve doğrudan sentez (DHS) isimli iki farklı metot ile üretilmiştir.

3.3.1. Yaş emdirme metodu

Bölüm 3.2’de belirtilen SBA-15 sentez aşamaları ile silika bazlı SBA-15 destek malzemesi sentezlenir. Sentezlenen bu destek malzemesi üzerine Fukuoka ve ark.’nın [27] Pd yükleme reçetesi modifiye edilerek oluşturulan aşağıdaki sentez aşamaları izlenerek PdO fazı yüklenir ve böylece PdO-SBA-15-IMP katalizörleri üretilir. Örnek olarak %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün sentez aşamaları aşağıda verilmiştir:

- Birinci aşamada 51,5 miligram PdCl_2 , 4,056 gram hidroklorik asit içerisinde çözündürülür. Bu aşamada, H_2PdCl_4 elde edilir. Elde edilen H_2PdCl_4 kalsinasyon aşamasında PdO formuna dönüşecektir.
- İkinci aşamada SBA-15 destek malzemesi 150 °C’de vakum altında fiziksel kirliliklerinin giderilmesi için 10 saat temizlenir.
- Üçüncü aşamada temizlenen numunenin 1 gramı 30 mililitre saf su içerisinde oda sıcaklığında çözündürülür.
- Dördüncü aşama, birinci aşamada elde edilen turuncu renkteki H_2PdCl_4 , 20 mililitre saf su içerisinde çözündürülür.
- Beşinci aşamada, dördüncü aşamada elde edilen çözelti H_2PdCl_4 dağılımının iyi sağlanması için oda sıcaklığı ve sürekli karıştırma eşliğinde üçüncü aşamada elde edilen çözeltiye damla damla eklenir.
- Altıncı aşamada H_2PdCl_4 -SBA-15 çözeltisi ısıtmalı manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılır. Bu aşamada paladyum kaynağı gözeneklerin içerisine yerleşmektedir.
- Yedinci aşamada altıncı aşamada elde edilen çözelti önceden 60 °C’ye ısıtılmış etüvde kuruyuncaya kadar bekletilir.
- Sekizinci aşamada H_2PdCl_4 -SBA-15 numunesi PdO-SBA-15 katalizörlerinin oluşumu için kuru hava akışı altında 5 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C’de 4 saat kalsine edilir.

PdO-SBA-15-IMP katalizörünün sentez aşamaları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

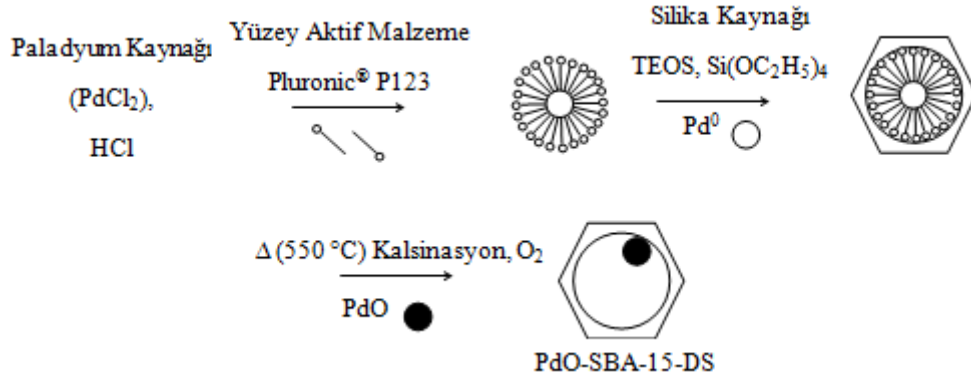


Şekil 3.1. PdO-SBA-15-IMP katalizörünün yaş emdirme metodu ile sentezlenmesinin şematik gösterimi

%1 PdO-SBA-15-IMP ve %5 PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin sentezi için birinci aşamada sırasıyla 16,8 miligram paladyum (II) klorür ve 1,323 gram hidroklorür asit ve 87,7 miligram paladyum (II) klorür ve 6,906 gram hidroklorür asit kullanılır. Diğer bütün sentez aşamaları aynıdır.

3.3.2. Doğrudan hidrotermal sentez metodu

Doğrudan sentez metodunda sentez reaksiyonuna girecek bütün malzemeler aynı anda karıştırılır. PdO-SBA-15-DS katalizörünün sentez aşamaları Şekil 3.2’de gösterilmiştir



Şekil 3.2. PdO-SBA-15-DS katalizörünün doğrudan hidrotermal sentez metodu ile sentezlenmesinin şematik gösterimi

Örnek olarak %3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün sentez aşamaları aşağıda belirtilmiştir;

- Birinci aşamada, 4 gram yüzey aktif malzeme (Pluronic® P123), 2,2 gram mineralleştirici malzeme (hidroklorik asit, HCl) ve 117,4 miligram paladyum (II) klorür, çözücü (saf su) içerisinde ısıtmalı manyetik karıştırıcıda 35 °C’de 16 saat karıştırılarak çözündürülür.
- Sentezin ikinci aşamasından altıncı aşamasına kadar Bölüm 3.2’de belirtilen SBA-15 destek malzemesinin sentez aşamaları izlenir.
- Son aşamada, kalsinasyon işlemi kuru hava akışı altında 1 °C/dk ısıtma hızı ile 550 °C’de 8 saat yapılır.

%1PdO-SBA-15-DS ve %5PdO-SBA-15-DS katalizörlerinin sentezi için birinci aşamada sırasıyla 38,3 miligram ve 199,8 miligram paladyum (II) klorür kullanılır. Diğer bütün sentez aşamaları aynıdır.

3.4. Karakterizasyon analizleri

Sentezlenen SBA-15, PdO-SBA-15-IMP ve PdO-SBA-15-DS katalizörleri N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon, X-Işınları Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron

Mikroskobu (SEM), CO Kemisorpsiyon ve Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) analizleri ile karakterize edilmiş ve bu analizlerle sırasıyla yüzey alanı ve gözenek dağılımı, kristal yapısı, yüzey morfolojisi, metal dağılımı ve indirgenme sıcaklığının bulunması amaçlanmıştır.

3.4.1. N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analizi

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi 77 K'de Micromeritics ASAP 2020 sisteminden sağlanmıştır. Analiz için yaklaşık 0,2 gram numune analiz hücresine konulmuştur ve analizden önce 150 °C sıcaklık ve yüksek vakum altında 10 saat degaz edilmiştir. SBA-15 türü destek malzemelerinin ana yapısı iki boyutlu (2D) altıgen gözeneklerden oluşmaktadır ancak, bu destek malzemeleri sadece iki boyutlu altıgen mezopor gözenekler içermemektedir bunun yanında yüzeyde düzensiz mikropor gözenekler de bulunmaktadır [28], bu nedenle malzemelerin mikropor gözeneklerinin yüzey alanları ve çapları da incelenmiştir. Sonuç olarak; elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile toplam gözenek hacmi (V_t), mikropor gözenekleri de içeren mezopor gözenek hacmi ($V_{\mu+m}$), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) mezopor yüzey alanı (S_{BJH}), mezopor gözenek hacmi ($V_{m,BJH}$) ve gözenek çapı (d_{BJH}), Dubinin-Radushkevich (DR) mikropor yüzey alanı ($S_{\mu,DR}$) ve mikropor gözenek hacmi ($V_{\mu,DR}$), Saito-Foley (SF) mikro-gözenek çapı, Dubinin-Astakhov (DA) mikropor gözenek çapı belirlenmiştir. Katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için uygulanan P/P_0 hesaplama aralıkları Ek 1'de verilmiştir.

3.4.2. XRD analizi

Geniş açı XRD grafikleri Rigaku RINT 2200 difraktometresinde $CuK\alpha=0,15406$ nm ışıması altında, 10°-80° aralığında ve 2°/dk tarama hızı ile

elde edilmiştir. Metal kristallerinin XRD verileri kullanılarak 3-50 nm aralığındaki çoğu uygulama için hacim-ağırlıklı ortalama boyutu belirlenebilir. Bu ilişki, XRD verileri ile eşitlik 3.1’de verilen Scherrer denklemi kullanılarak elde edilir [29]:

$$d_v = k\lambda / (\beta \cos\Theta) \quad (3.1)$$

d_v = hacim-ağırlıklı kristalit çapı

λ = CuK_α x-ışınının dalga boyu ($\lambda = 0,154059$)

k = Scherrer sabiti ($\approx 0,9$)

β = yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM)

Θ = Bragg açısı

3.4.3. SEM analizi

SEM analizlerinde katalizör parçacıklarının net görüntülenmesi için, toz katalizör numuneleri etanol içerisinde dağıtılmış daha sonra elde edilen süspansiyon karbon banda yapıştırılmış cama damlatılmış ve kurutulmuştur. Böylece numunelerin 5,00 ve 20,00 KX büyütmelerinde görüntüleri alınabilmektedir.

3.4.4. CO Kemisorpsiyon analizi

CO Kemisorpsiyon analizi çalışmaları TCD (thermal conductivity detector) ile donatılmış Micromeritics Chemisorb 2720 sisteminde yapılmıştır. Katalizörleri (~200 mg), yüzeylerine fiziksel olarak tutunan kirliliklerin giderimi için oda sıcaklığında helyum (He , 50 mL/dk) akışı altında 1 saat temizlenmiştir. Bundan sonra numune üzerinden yapısındaki metal oksitlerin metal formuna

indirgenmeleri için oda sıcaklığında hidrojen (H_2 , %100, 50 mL/dk) geçirilmiştir. Son olarak numune helyum akışı (50 mL/dk) altında 1 saat temizlenmiştir.

Analizde, helyum (50 mL/dk) sürekliyi gazdır. Sisteme 0,1 mililitre karbon monoksit gazı (CO) enjekte edilmiş ve TCD dedektörünün yardımıyla paladyum (Pd) metalinin kimyasal olarak tuttuğu CO miktarı hesaplanmıştır. Tutunan CO miktarı aktif metal dağılımı ve boyutu hakkında bilgi vermektedir. Pd metalinin stokiyometrik CO tutma oranı 1'dir.

3.4.5. TPR analizi

TPR çalışmaları TCD (thermal conductivity detector) ile donatılmış Micromeritics Chemisorb 2720 sisteminde yapılmıştır. Katalizörler (~100 mg), yüzeylerine fiziksel olarak tutunan kirliliklerin giderimi için 200°C'de He (50 mL/dk) akışı altında 1 saat süresince temizlenmiştir. Daha sonra, 100-600 °C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızı ve %5 H_2 /Ar karışımı ile indirgenerek TPR verileri elde edilmiştir.

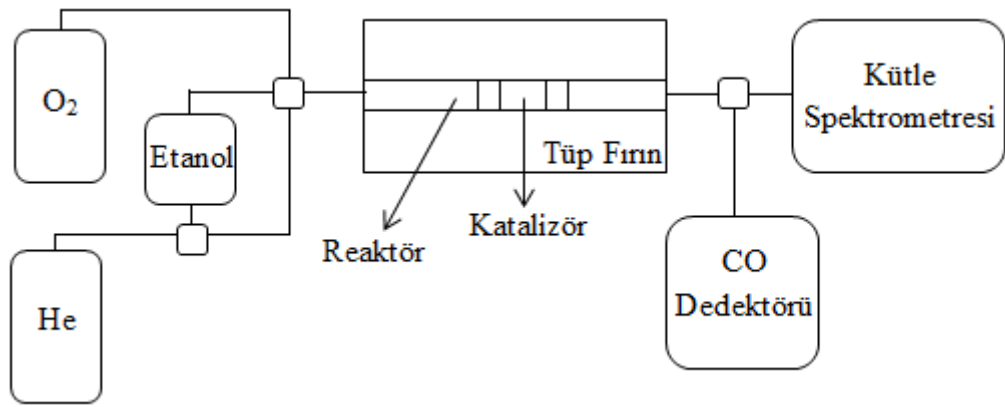
3.5. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri

Bu çalışmada sentezlenen SBA-15, PdO-SBA-15-IMP ve PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin aktiviteleri çevre dostu bir çözücü olan etil asetatın etanolden oksidasyon reaksiyonu ile doğrudan üretilmesinde test edilmiştir.

3.5.1. Reaksiyon deneyi sistemi

Reaksiyon çalışmaları, gaz şartlandırma ünitesi, tüp fırın içerisindeki tübüler reaktör, karbonmonoksit dedektörü ve kütle spektrometresinden oluşan

reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir. Sisteme gönderilen etanol miktarı Antoine Denklemi hesaplamalarıyla belirlenmiştir. Antoine denklemine göre, kapalı bir kapta saf sıvı buharıyla dengededir. Bu kapalı kaba taşıyıcı gaz gönderildiğinde taşıyıcı gaz, saf sıvının hazne sıcaklığındaki denge buhar basıncı ile orantılı olarak saf sıvı sürükleyecektir. Bu teoriye göre sisteme gönderilmek istenilen ethanol miktarı belirlenmiştir. Deney sistemine gönderilen etanol miktarının hesaplaması Ek 2'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

Reaksiyon sonuçları kütle spektrometresi ve karbonmonoksit dedektörü ile alınmıştır. CO dedektörü ürünlerdeki CO miktarını doğrudan ppm (milyonda bir birim) cinsinden vermektedir, kütle spektrometresi ise ham verilerden gerekli hesaplamaları bir yazılım programı ile yaparak ürünlerin yüzde miktarlarını vermektedir. Kütle spektrometresi ve CO dedektörü verileri ile reaksiyon ürünlerinin dönüşüm, seçicilik ve verim değerlerinin hesaplamaları Ek 3'te verilmiştir.

3.5.2. Reaksiyon deneyi koşulları

Reaksiyon deneylerinde oksijen, helyum ve etanol kullanılmıştır. Deneyler, GHSV 4254 h⁻¹ değerinde yürütülmüştür. GHSV hesaplamaları Ek 4'te verilmiştir. Her bir deneyde sisteme 0,2 gram katalizör yüklenmiştir.

Reaksiyon deneyleri için 100-300 °C sıcaklık aralığında çalışılmış ve O₂/etanol oranları 0,2 - 1,0 aralığında değiştirilmiştir. O₂/etanol oranları stokiometrik oranın altında (0,2), stokiometrik oranda (0,5) ve stokiometrik oranın üzerinde (0,8) ve en düşük oksijen konsantrasyonu sınırına (MOC; oksijen akışı / toplam akış < %9,8) dikkat edilmiştir. Son olarak, MOC sınırlarını geçen 1,0 oranında da çalışılmıştır. GHSV hesaplaması Ek 4'te ve değişik O₂/etanol oranları için sisteme gönderilen reaktantların GHSV değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Değişik O₂/EtOH oranları için sisteme gönderilen reaktantların GHSV değerleri

O ₂ /EtOH Oranı	O ₂ /Toplam Oranı (%)	Hazne Sıcaklığı (°C)	EtOH (saat ⁻¹)	O ₂ (saat ⁻¹)	He (saat ⁻¹)
0,2	7,2	56	1538	307	2409
0,5	8,6	41	730	365	3159
0,8	8,5	32	453	362	3439
1,0	10,4	32	443	443	3368

4. BULGULAR

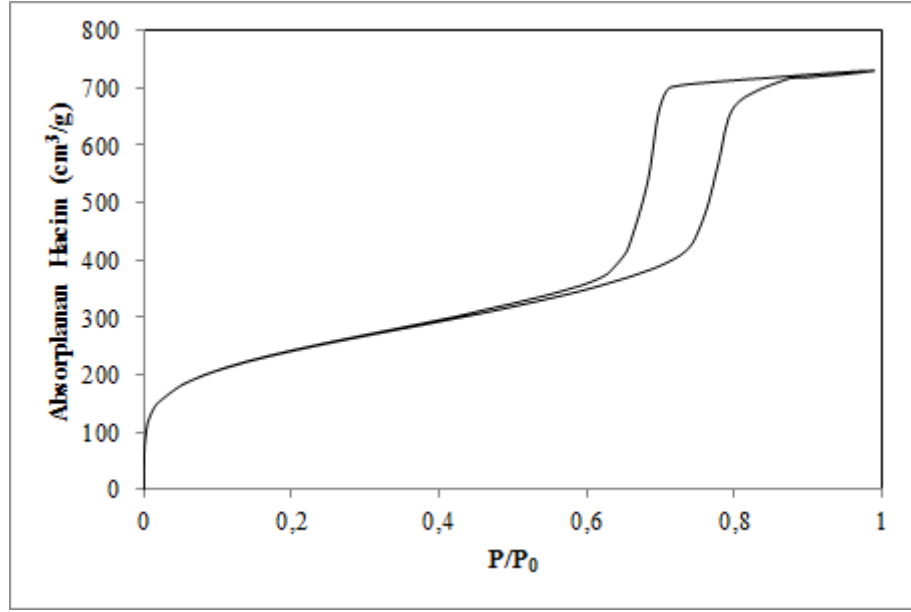
Bu bölümde, SBA-15, PdO-SBA-15-IMP ve PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları ve üretim reaksiyonunda elde edilen sonuçlar verilmiştir.

4.1. SBA-15 destek malzemelerinin karakterizasyonu

SBA-15 destek malzemeleri N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD, SEM ve TPR analiz metotları ile karakterize edilmiştir.

4.1.1. N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analizi

Sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.1'de ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, SBA-15'in Bölüm 2.2'de verilen karakteristik özelliklere uyduğu görülmektedir. İzoterm incelendiğinde, P/P₀ 0,6-0,8 aralığında SBA-15 destek malzemesinin karakteristik özelliği olan basamak yüksekliğinin düzgün bir şekilde olduğu görülmektedir. Ayrıca grafikte, düşük basınç değerlerinde (P/P₀ < 0,05) absorplanan azot miktarında önemli bir artış gözlenmektedir, bu durum SBA-15'in yüzeyinde düzensiz mikropor gözeneklerin oluşumunu ifade etmektedir. Bu durum Çizelge 4.1'de verilen mikrogözenek yüzey alanı değeri ile de desteklenmektedir. Sentezlenen malzemede 771,6 m²/g mikrogözenek yüzey alanı ve 663,9 m²/g mezogözenek yüzey alanı bulunmaktadır.

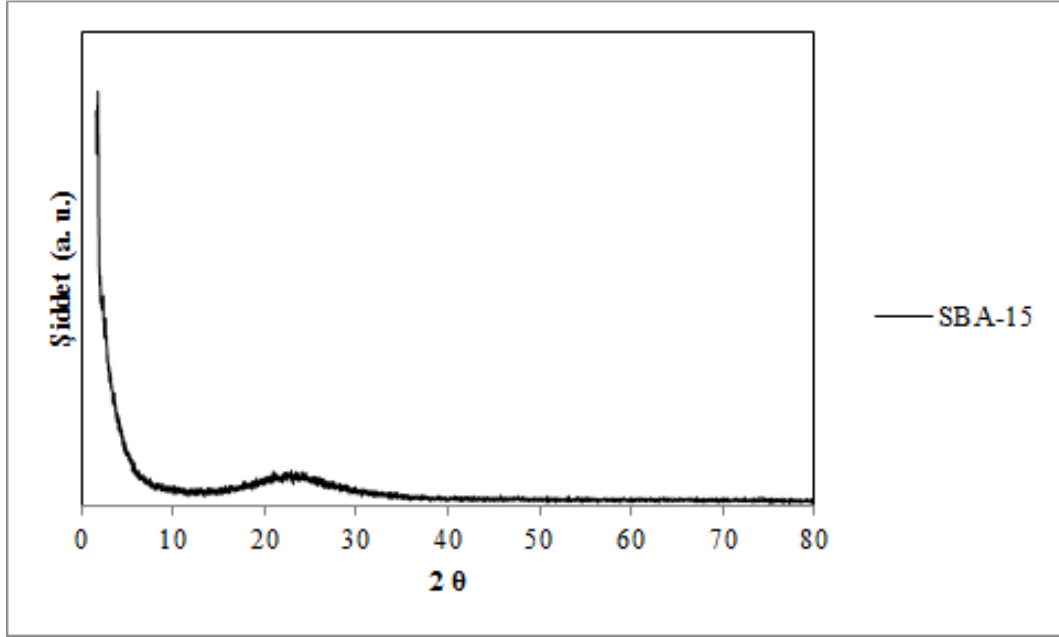


Şekil 4.1. Sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Çizelge 4.1. Sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin fiziksel özellikleri

Örnek	Yüzey Alanı (m ² /g)			Gözenek Çapı (nm)		
	S _{BET}	S _{μ,DR}	S _{m,BJH}	d _{BJH}	d _{SF}	d _{DA}
SBA-15	830,4	771,6	663,9	5,31	0,74	1,71
Örnek	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)					
	V _t	V _{μ+m}	V _{m,BJH}	V _{μ,DR}	Mikrogözenek % Hacim	
SBA-15	1,13	1,12	1,05	0,38	33,48	

4.1.2. XRD analizi

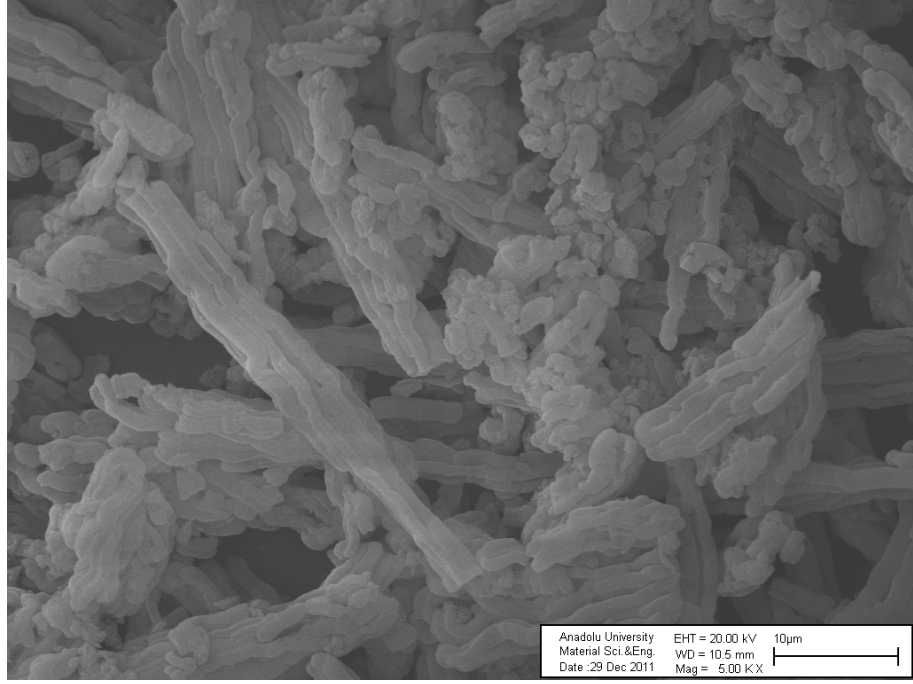


Şekil 4.2. SBA-15 destek malzemesinin XRD grafiği

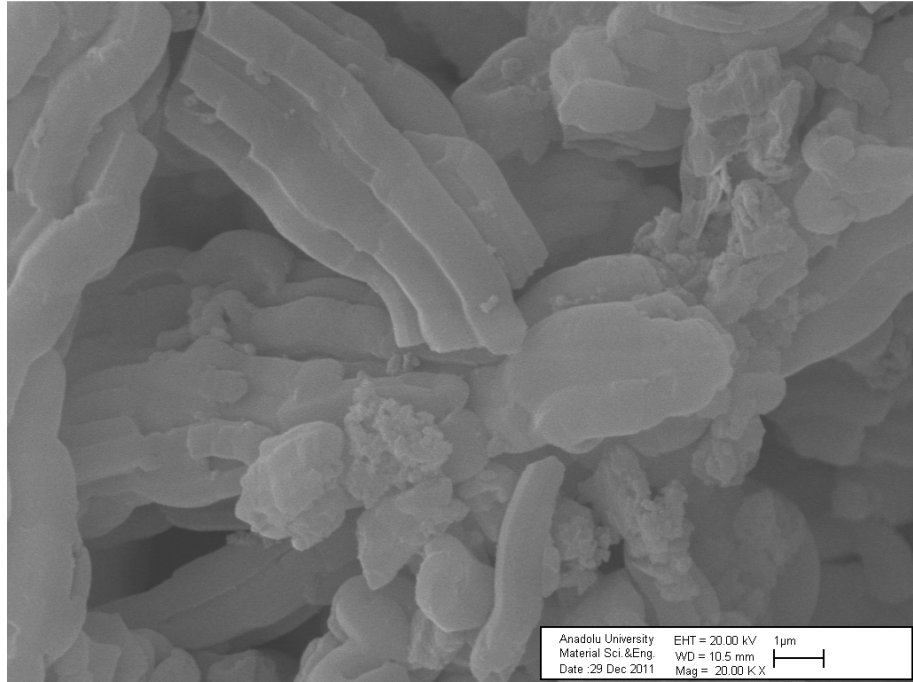
SBA-15 destek malzemesinin XRD grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Mezogözenekli SBA-15 destek malzemeleri P6mm altıgen yapısı ile d(100), d(110), d(200) yansımaları ile tanımlanan üç farklı difraksiyon pikleri göstermektedir [30]. Şekil incelendiğinde, bu piklerin var olduğu ve SBA-15 yapısının düzenli bir şekilde oluştuğu görülmektedir.

4.1.3. SEM analizi

Literatürde, mezogözenekli SBA-15 destek malzemelerinin dokusal biçimi bir araya gelmiş iplikler olarak verilmiştir [31, 32]. Bu çalışmada sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin SEM fotoğrafları Şekil 4.2 ve 4.3’te verilmiştir. Şekiller incelendiğinde istenildiği gibi bir araya gelmiş ipliksi yapının oluştuğu görülmektedir. Bir araya gelmiş ipliksi yapı ~1 µm çap ve 4 - 30 µm boya sahiptir.



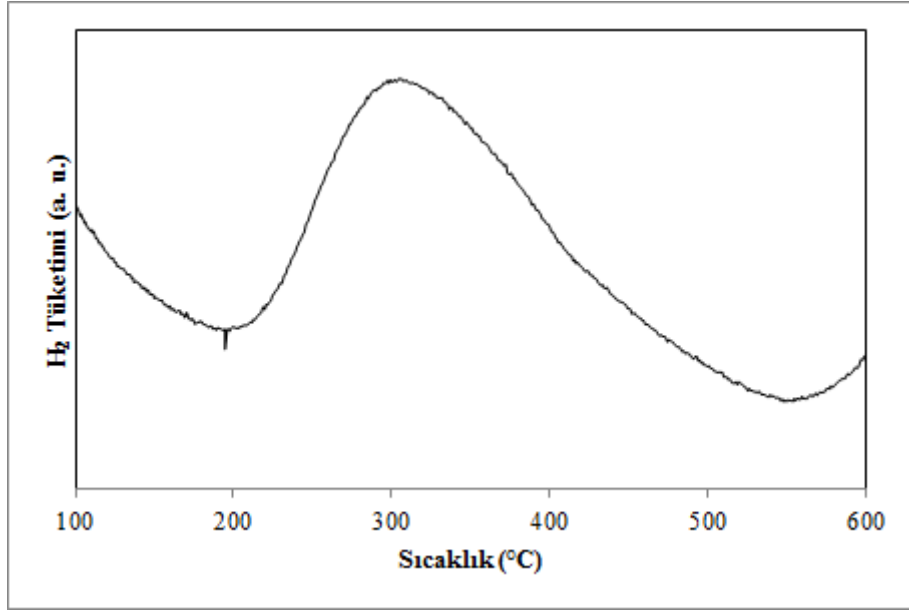
Şekil 4.3. SBA-15 destek malzemesinin SEM mikrografi (5,00 KX)



Şekil 4.4. SBA-15 destek malzemesinin SEM mikrografi (20,00 KX)

4.1.4. TPR analizi

Sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin TPR profili Şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 200 °C ve 550 °C’de SBA-15 destek malzemesinin indirgenme pikleri görülmektedir.



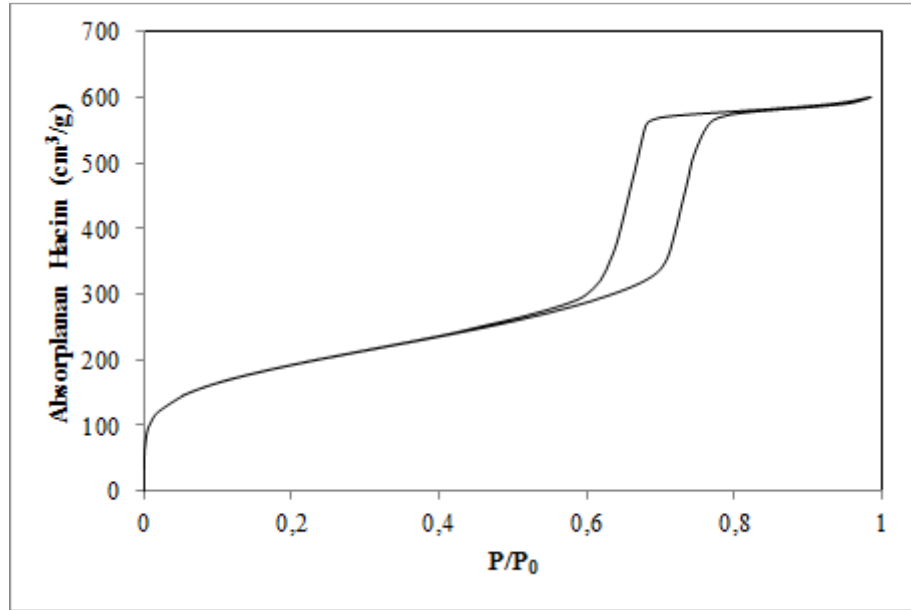
Şekil 4.5. Sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin TPR Profili

4.2. PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin karakterizasyonu

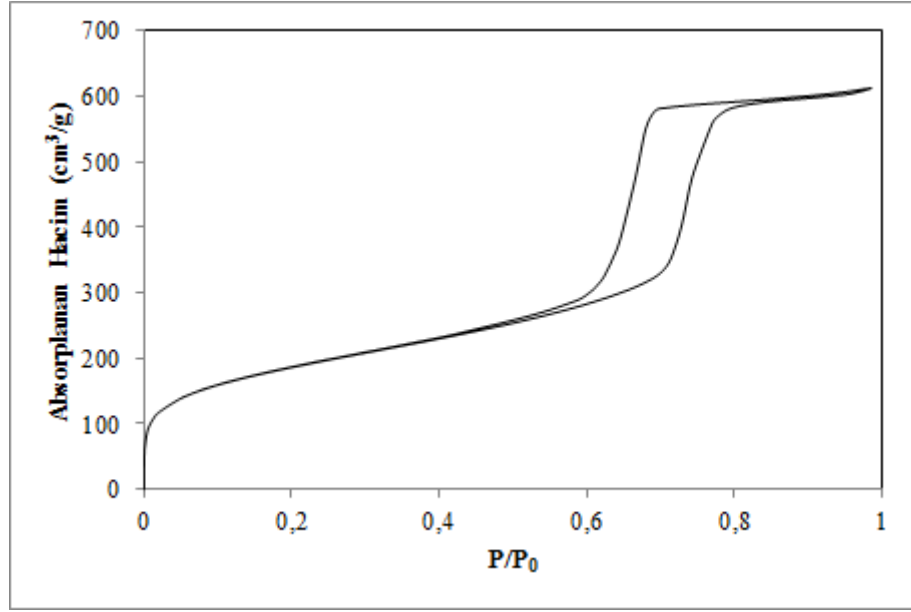
Sentezlenen PdO-SBA-15-IMP katalizörleri, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD, SEM, TPR ve CO kemisorpsiyon analiz metotları ile karakterize edilmiştir.

4.2.1. N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analizi

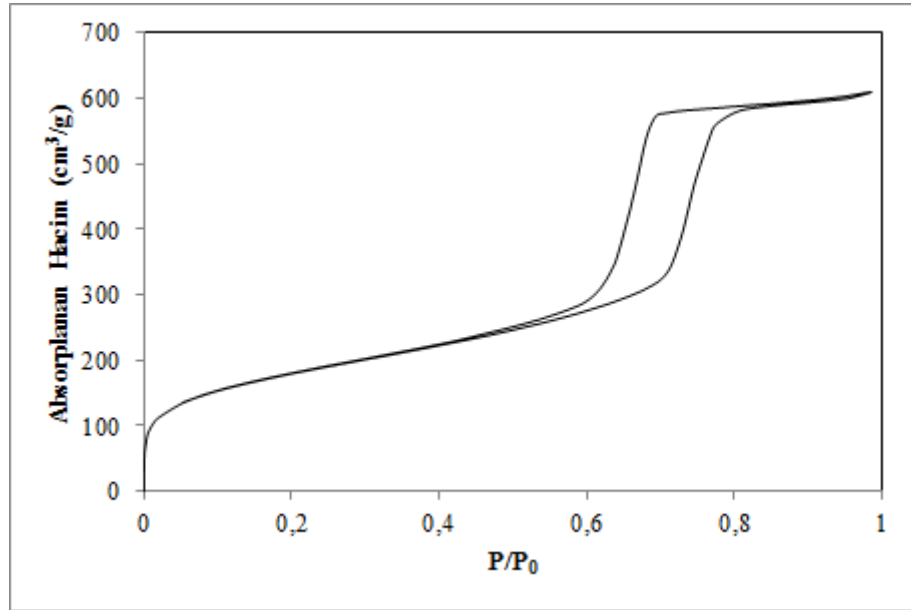
Sentezlenen PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi Şekil 4.5 – Şekil 4.7 arasında verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, SBA-15’in karakteristik özelliği olan mezo gözenekliliği ifade eden P/P_0 0,6-0,8 aralığında basamak yüksekliğinin düzgün bir şekilde olduğu, IUPAC tarafından tanımlanan “yatık S” şeklindeki IV. tip izotermi elde edildiği ve yüksek basınç değerlerinde makro gözenekliliği ifade eden yükselme olmadığı görülmüştür. Ayrıca izotermelerde düşük basınç değerlerinde ($P/P_0 < 0,02$) belirgin bir yükselme görülmektedir. Bu yükselme düzensiz mikro gözenekleri ifade etmektedir.



Şekil 4.6. %1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.7. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.8. %5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Sentezlenen PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin fiziksel özellikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Toplam (V_t) ve mikro gözenekleri de içeren mezo gözenek ($V_{\mu+m}$) hacim değerleri metal oksit katalizörünün yüklenmesi ile önemli bir

değişiklik göstermemiştir. Mikro gözeneklilik hacmi, toplam gözenek hacminin ortalama %30'unu oluşturmuştur. Ayrıca metal oksit fazının artmasıyla mikro gözenek hacmi azalmıştır.

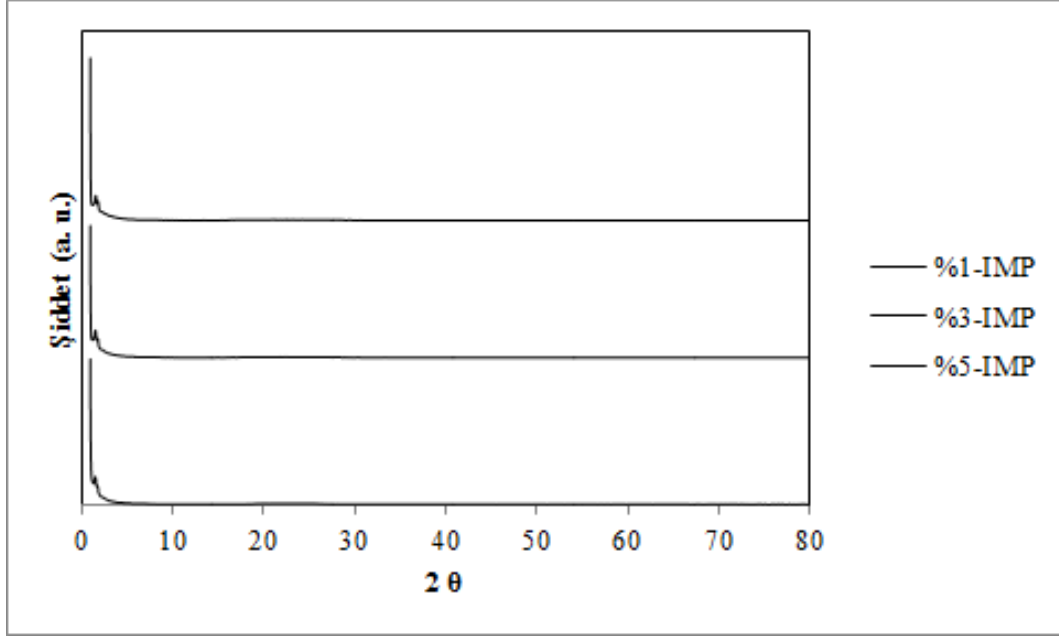
Katalizörlerde metal oksit/silika oranının artmasıyla, BET ve DR mikro gözenek yüzey alanları azalmıştır. Yüzey aktif malzemenin geometrisi gözenek yapısının şeklini ve boyutunu etkilemektedir. İnorganik türlerin (metal oksit fazı) senteze katılması ve gözeneklerin içine tutunması gözenek boyutunu arttırmaktadır [33]. Çizelgede de görüldüğü gibi BJH mezogözenek yüzey alanı ve BJH ortalama gözenek çapı metal yüklemesi ile artmıştır. Yaş emdirme metodu ile sentezlenen katalizörlerde metal oksit katalizörleri gözeneklerin içine yüklendiği için bu artış görülmektedir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen PdO-SBA-15-IMP katalizörünün fiziksel özellikleri

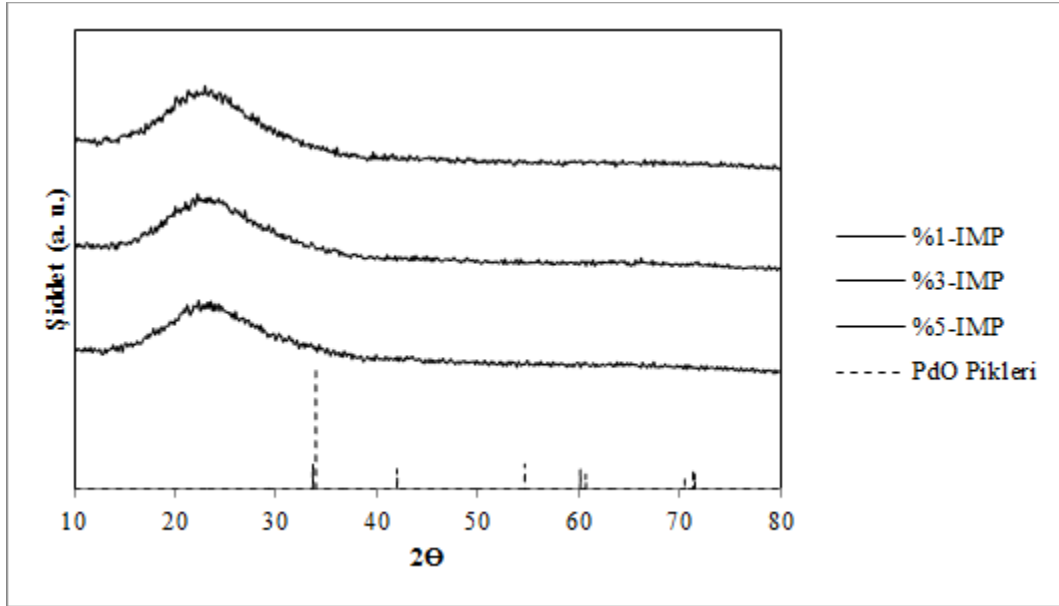
Örnek	Yüzey Alanı (m ² /g)			Gözenek Çapı (nm)		
	S _{BET}	S _{μ,DR}	S _{m,BJH}	d _{BJH}	d _{SF}	d _{DA}
%1-IMP	664,7	607,2	603,5	5,22	0,94	1,68
%3-IMP	647,9	592,7	623,2	5,42	0,73	1,68
%5-IMP	626,0	567,6	640,4	5,48	0,72	1,68
Örnek	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)					Mikrogözenek % Hacim
	V _t	V _{μ+m}	V _{m,BJH}	V _{μ,DR}		
%1-IMP	0,93	0,92	0,90	0,29	31,55	
%3-IMP	0,95	0,94	0,94	0,29	30,33	
%5-IMP	0,94	0,93	0,99	0,27	29,12	

4.2.2. XRD analizi

PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin XRD grafikleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9. PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin XRD grafikleri



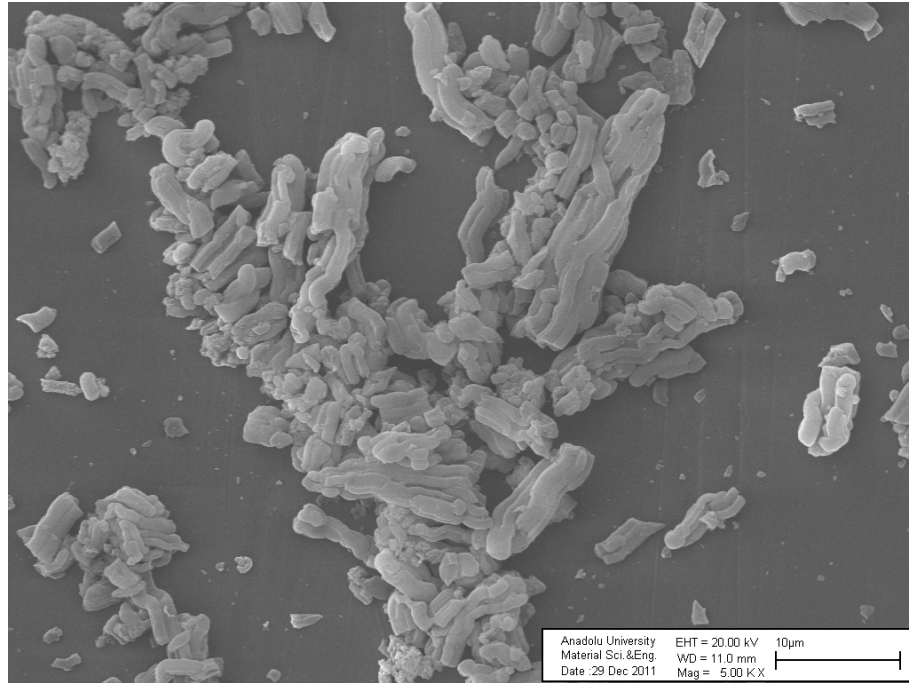
Şekil 4.10. PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin geniş açı XRD grafikleri

Şekil 4.9’da incelendiğinde SBA-15 katalizörünün altıgen yapısının korunduğu görülmektedir. Şekil 4.10’de PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin 10-80° geniş açı XRD grafikleri incelendiğinde, metal/metal oksit kristallerinin belirli

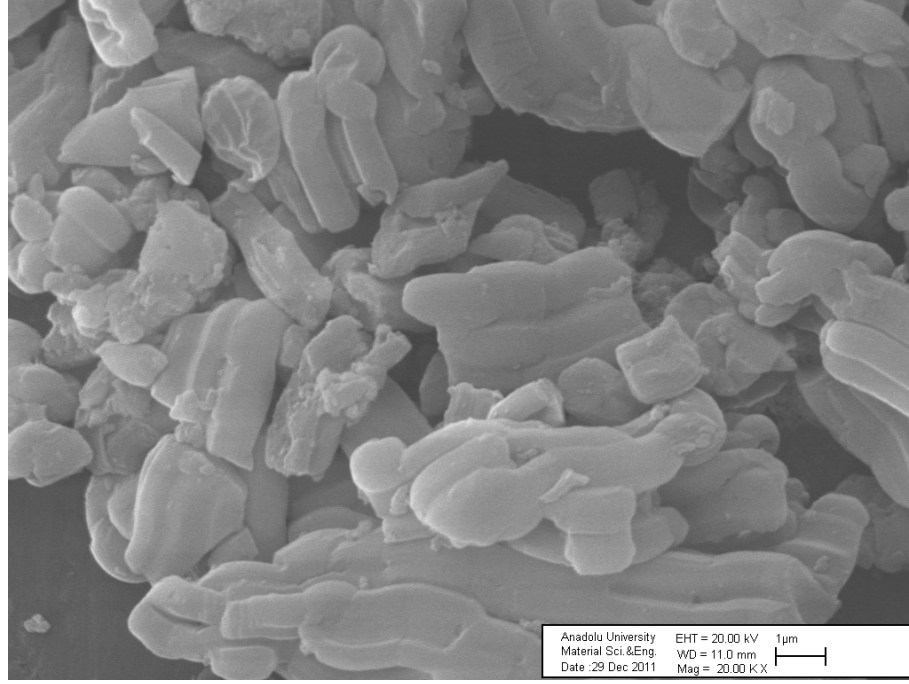
difraksiyon piklerinin olmadığı açıkça gözlenmiştir. Bu durum parçacık boyutlarının küçük olması, metal/metal oksit yüklenmesinin az olması ve/veya aktif fazın amorf silika duvarlar içerisine yerleşmiş olmasından kaynaklanmaktadır [33].

4.2.3. SEM analizi

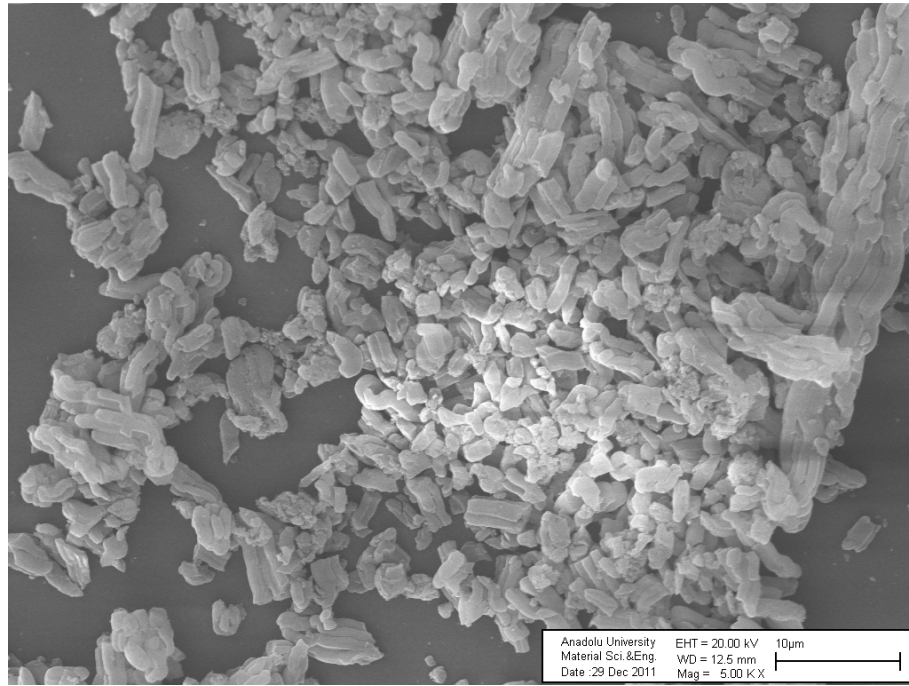
PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.9 – Şekil 4.14 arasında verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, SBA-15 karakteristik yapısının kısmen korunduğu görülmektedir. Metal oksit katalizörünün SBA-15 destek malzemesine yüklenme miktarı arttıkça ipliksi yapının kısaldığı ve yapının bozulduğu görülmektedir. Bu yapı bozulması en yoğun olarak %5PdO katalizörü için gözlenmiştir (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14).



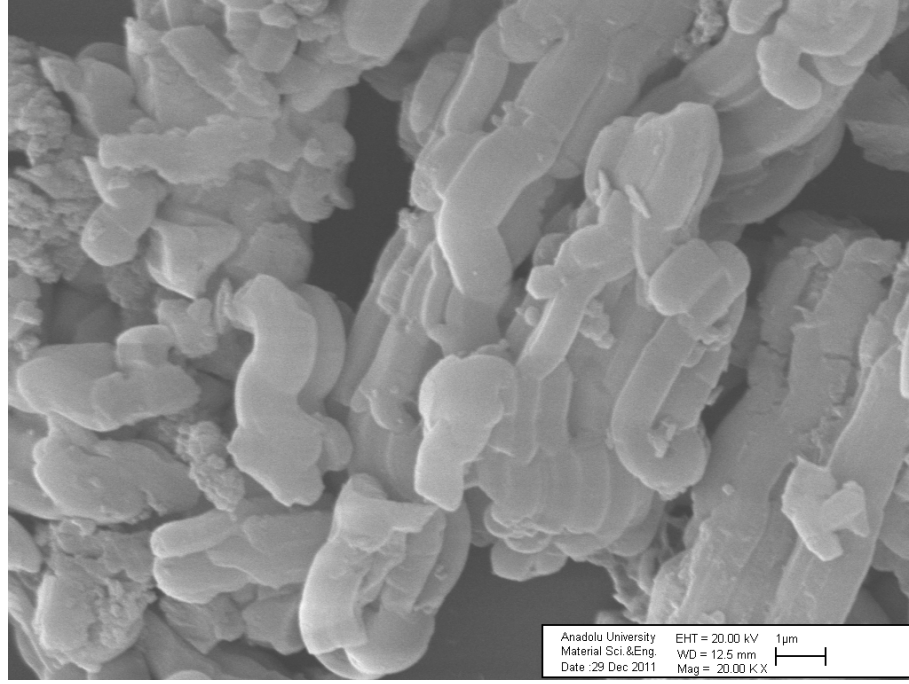
Şekil 4.11. %1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikrografi (5,00 KX)



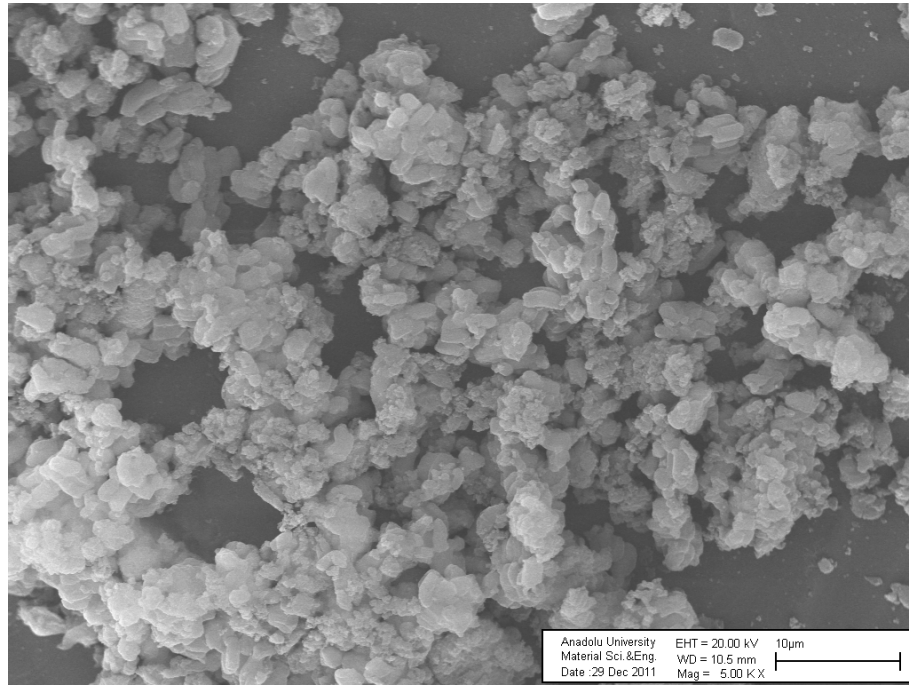
Şekil 4.12. %1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikrografi (20,00 KX)



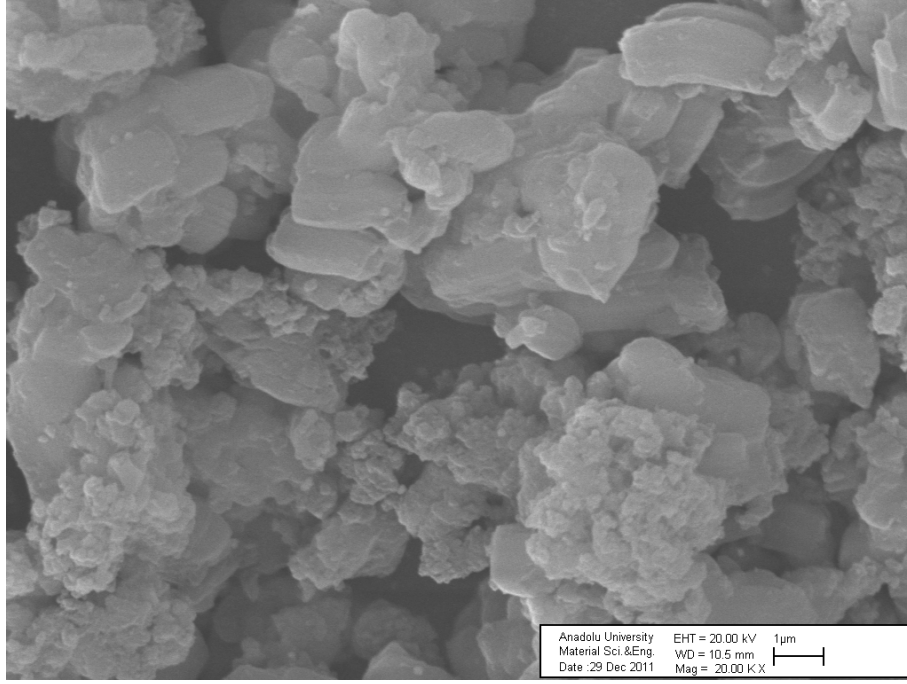
Şekil 4.13. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikrografi (5,00 KX)



Şekil 4.14. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikrografi (20,00 KX)



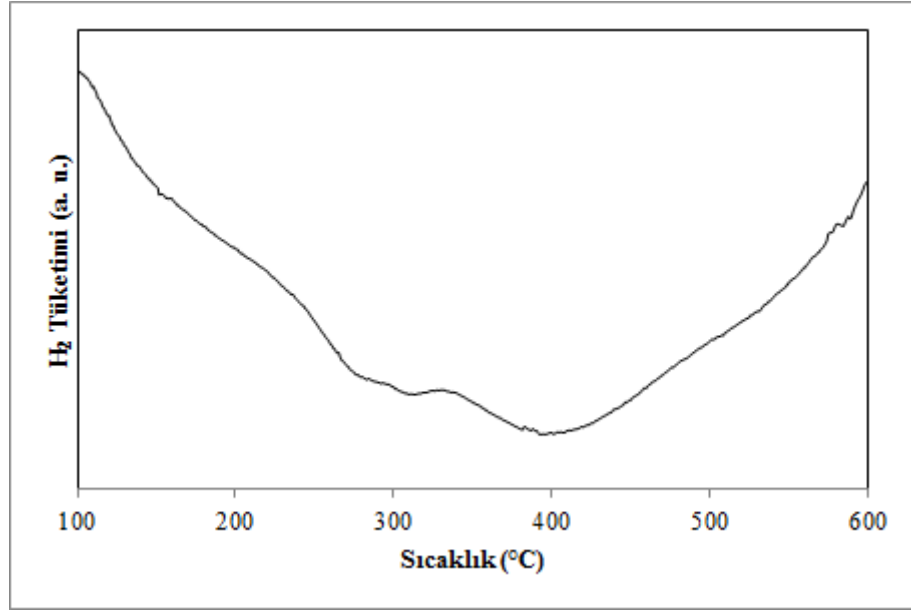
Şekil 4.15. %5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikrografi (5,00 KX)



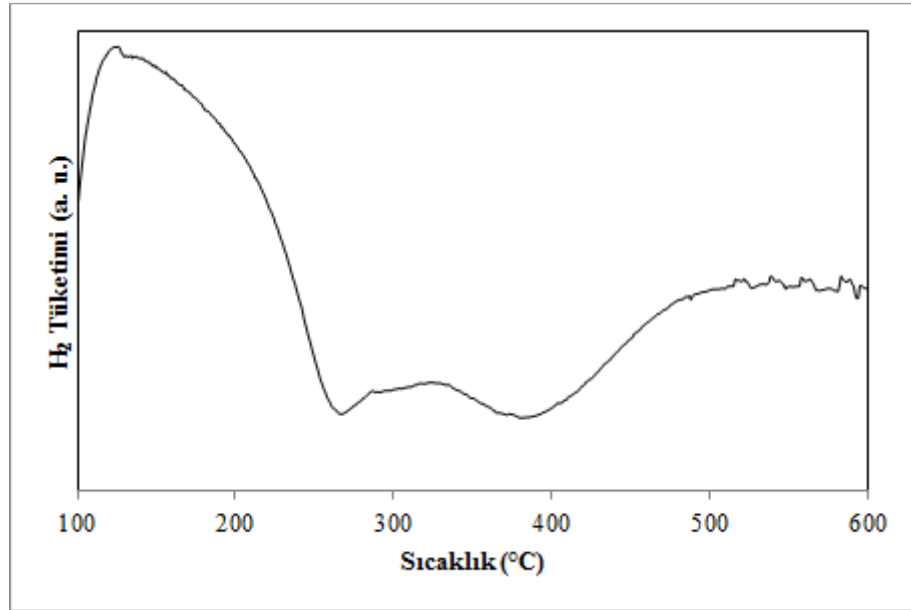
Şekil 4.16. %5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün SEM mikrografi (20,00 KX)

4.2.4. TPR analizi

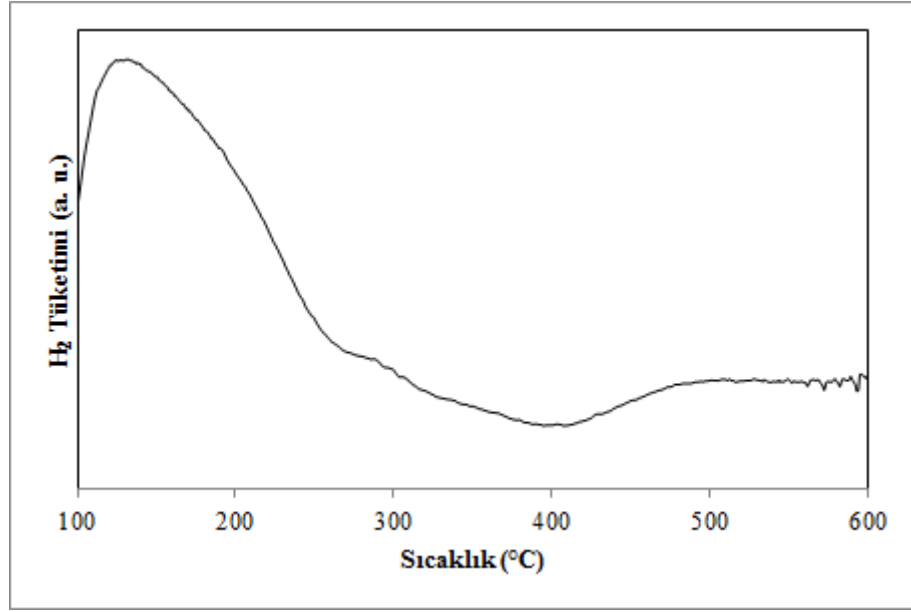
PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin TPR profilleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. PdO katalizörü düşük sıcaklıklarda (<100 °C) Pd(II)'ye indirgenmektedir [20, 34]. Ayrıca Pd(II), ~300 °C'de Pd(0)'a indirgenmektedir [35]. Şekiller incelendiğinde, Bölüm 4.2.4'de belirtilen 200 °C ve 550 °C'deki SBA-15 destek malzemesinin indirgenme piklerinin de düşük şiddetlerle elde edildiği görülmektedir. Tüm katalizörlerde ~280 °C ve ~400 °C'de görülen pikler, Pd(II)'nin iki aşamadaki indirgenme pikleridir.



Şekil 4.17. %1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün TPR profili



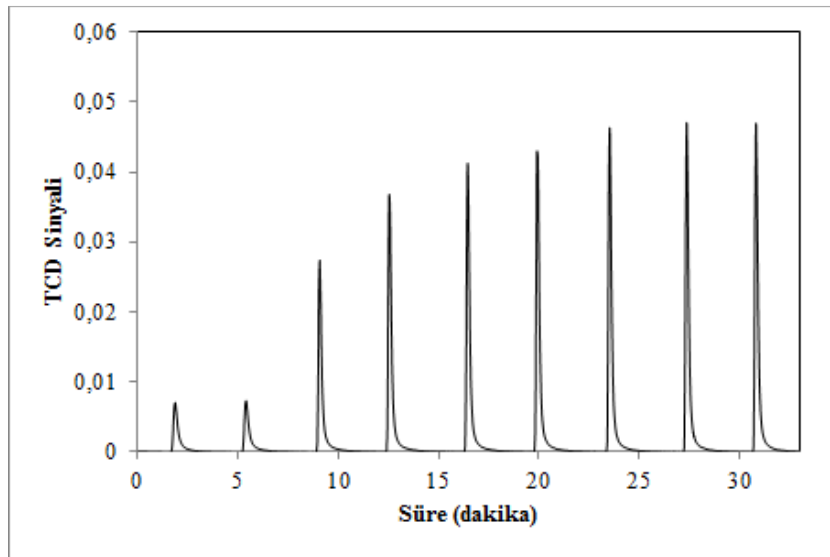
Şekil 4.18. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün TPR profili



Şekil 4.19. %5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün TPR profili

4.2.5. CO Kemisorpsiyon analizi

%3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün CO kemisorpsiyon spektrumu Şekil 4.18’de, nümerik sonuçları ise Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.20. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün CO kemisorpsiyon spektrumu

Çizelge 4.3 incelendiğinde, yaş emdirme metodu ile hazırlanan katalizörlerde yüksek metal dağılımı sağlandığı görülmektedir. Aktif partikül boyutu 3,83 – 4,66 nm arasında değişmektedir. Bu da PdO fazının 5,31 nm’lik gözenek çapına sahip SBA-15 destek malzemesine gözeneklerin tıkanmasına sebep olmadan yüklendiğini göstermektedir.

Çizelge 4.3. PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin CO kemisorpsiyon verileri

Örnek	Metal Dağılımı (%)	Metal Yüzey Alanı		Kümeleşmiş parçacık boyutu (nm)
		m ² /g örnek	m ² /g metal	
%1-IMP	27,57	1,23	122,82	4,06
%3-IMP	24,02	3,21	107,01	4,66
%5-IMP	29,27	6,52	130,38	3,83

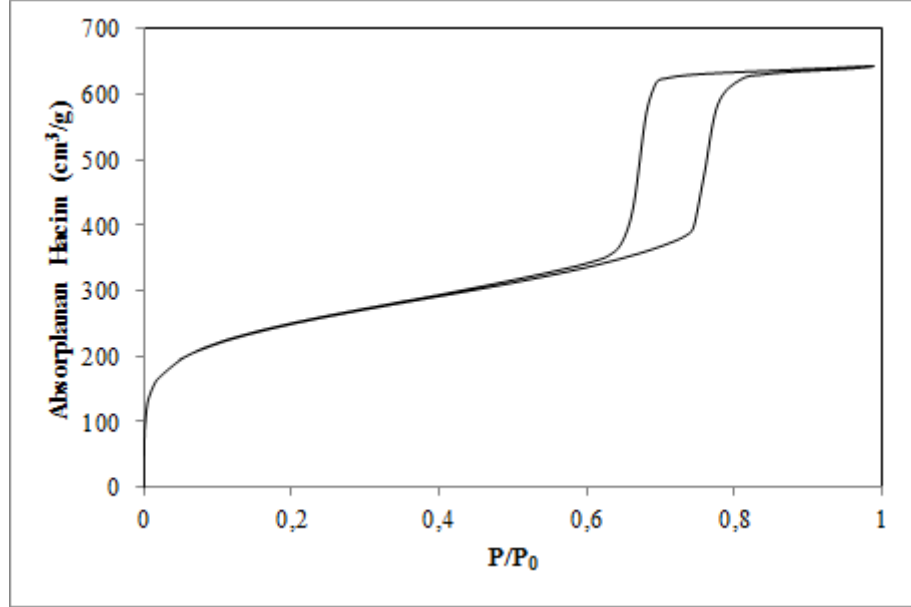
4.3. PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin karakterizasyonu

PdO-SBA-15-DHS katalizörleri, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD, SEM, TPR ve CO kemisorpsiyon analiz metotları ile karakterize edilmiştir.

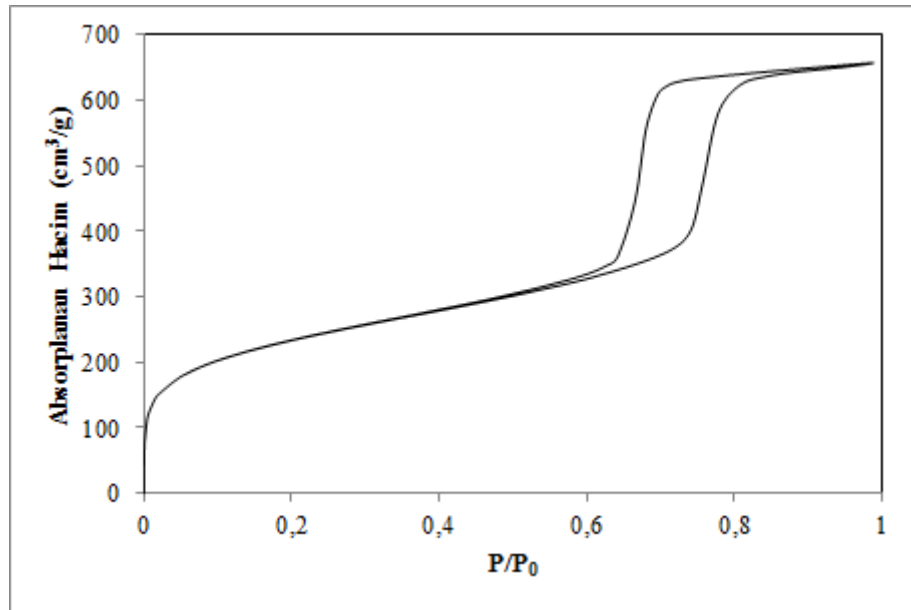
4.3.1. N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analizi

Sentezlenen PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi Şekil 4.19 – Şekil 4.21 arasında verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, SBA-15’in karakteristik özelliği olan mezo gözenekliliği ifade eden P/P₀ 0,6-0,8 aralığındaki basamak yüksekliğinin düzgün bir şekilde oluştuğu, IUPAC tarafından tanımlanan “yatık S” şeklindeki IV. tip izotermilerin elde edildiği ve yüksek basınç değerlerinde makro gözenekliliği ifade eden yükselme

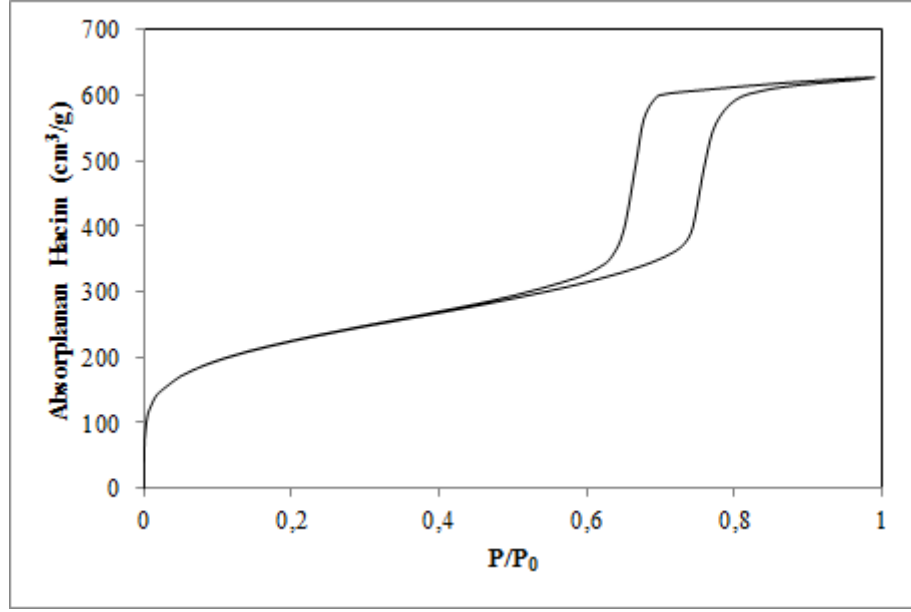
olmadığı görülmüştür. Ayrıca izotermelerde düşük basınç değerlerinde ($P/P_0 < 0,02$) belirgin bir yükselme görülmektedir. Bu yükselme düzensiz mikro gözenekleri ifade etmektedir.



Şekil 4.21. %1PdO-SBA-15-DHS katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.22. %3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.23. %5PdO-SBA-15-DHS katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Çizelge 4.4. PdO-SBA-15-DHS katalizörünün fiziksel özellikleri

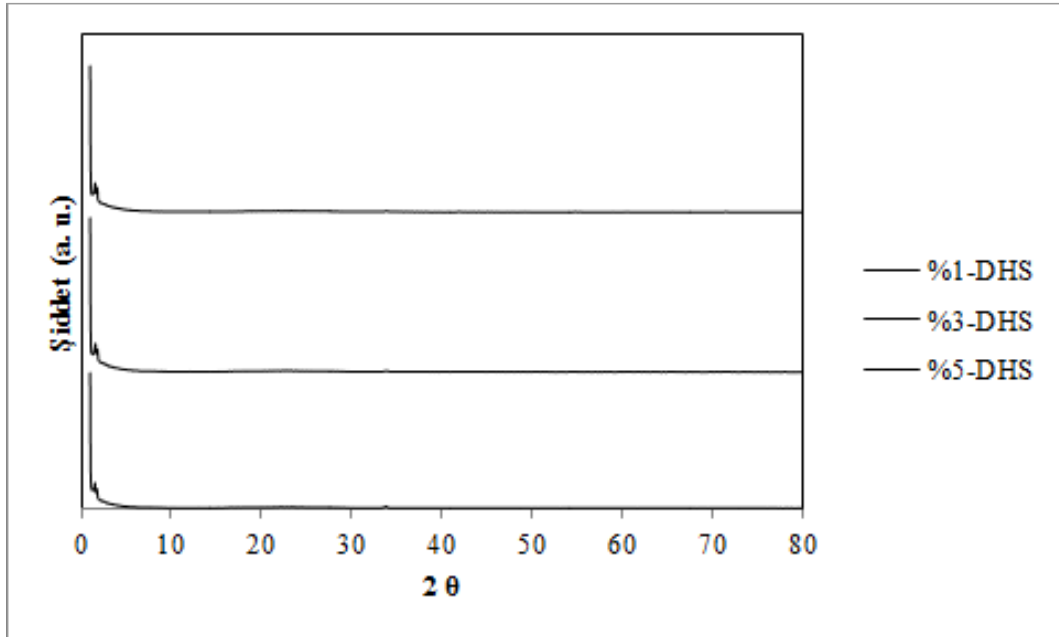
Örnek	Yüzey Alanı (m ² /g)			Gözenek Çapı (nm)		
	S _{BET}	S _{μ,DR}	S _{m,BJH}	d _{BJH}	d _{SF}	d _{DA}
%1-DHS	822,4	767,8	553,1	5,27	0,73	1,67
%3-DHS	794,0	755,4	582,0	5,26	0,73	1,69
%5-DHS	763,2	729,7	578,2	5,16	0,73	1,69
Örnek	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)					
	V _t	V _{μ+m}	V _{m,BJH}	V _{μ,DR}	Mikrogözenek % Hacim	
%1-DHS	1,00	0,99	0,85	0,37	37,51	
%3-DHS	1,02	1,01	0,91	0,37	36,01	
%5-DHS	0,97	0,97	0,88	0,35	36,44	

Sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çizelge, Bölüm 4.3.5’te verilen CO kemisorpsiyon verileri ile birlikte yorumlandığında PdO parçacıklarının kümeleşerek destek malzemenin dış duvarlarına tutunduğu görülmektedir. PdO fazının artması ile birlikte BET, DR

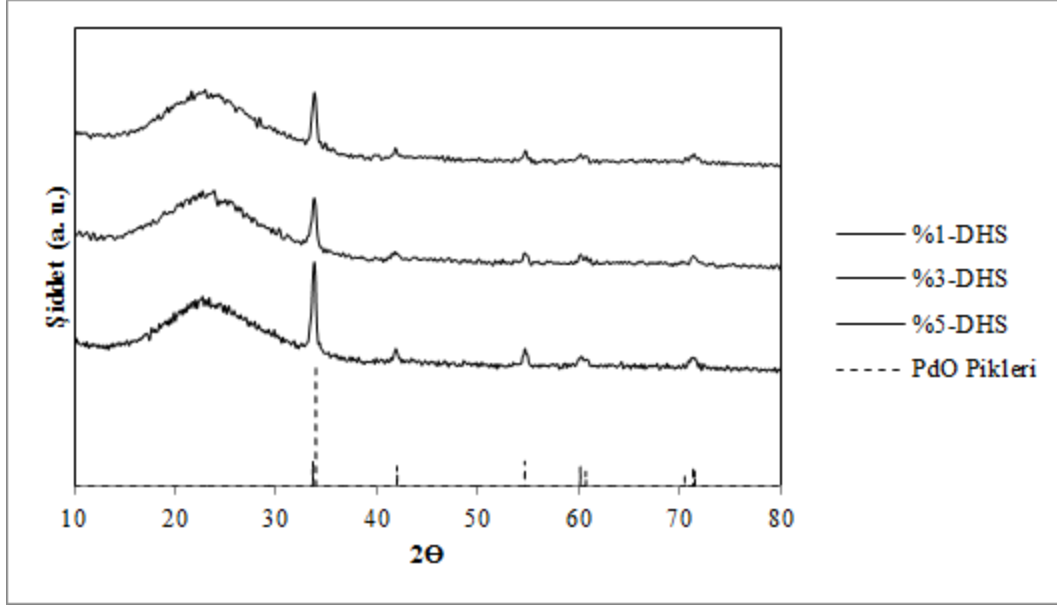
mikrogözenek ve BJH mezo gözenek yüzey alanları değerleri düşmüştür. %5'lik metal oksit yüklemesinde SBA-15 destek malzemesine göre BET yüzey alanı, %8 düşmüştür.

4.3.2. XRD analizi

Sentezlenen PdO-SBA-15-DHS numunelerinin XRD grafikleri Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te verilmiştir. Şekil 4.24 incelendiğinde altıgen yapının korunduğu ve Şekil 4.25 incelendiğinde katalizörlerdeki PdO pikleri belirgin bir şekilde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24. PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin XRD grafikleri



Şekil 4.25. PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin geniş açı XRD grafikleri

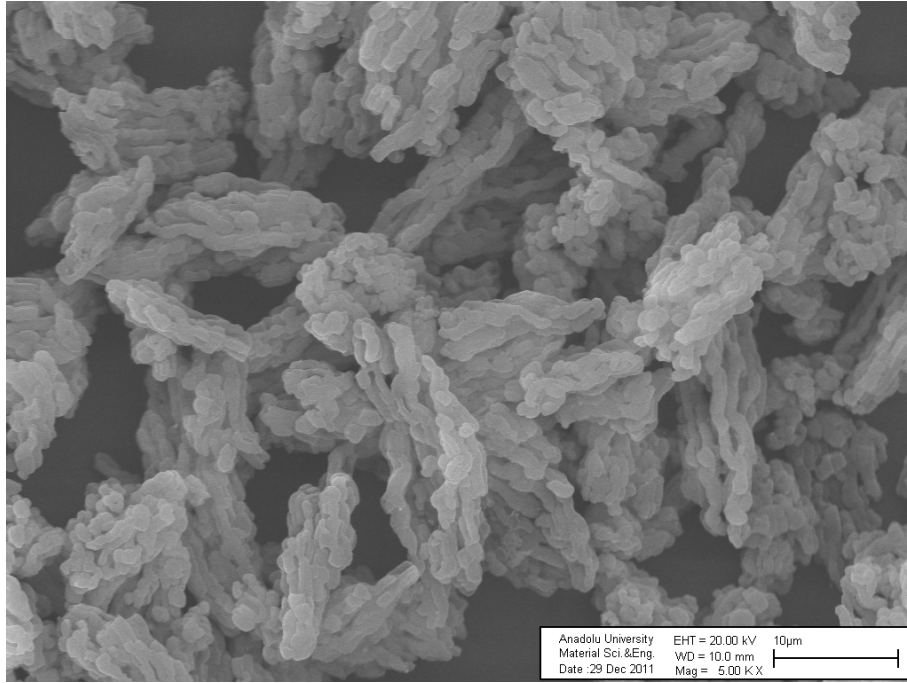
Katalizördeki PdO kristallerinin Bölüm 3.4.2’de verilen Scherrer denklemi ile hesaplanan hacim ağırlıklı çapları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde hacim ağırlıklı çapların Bölüm 4.1.1’de verilen ortalama gözenek çaplarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da metal oksit dağılımının yeterli yani PdO fazının SBA-15 destek malzemesinin dış duvarlarına tutunduğunu göstermektedir. Çizelge 4.6’da verilen CO kemisorption verileri de bu yorumu desteklemektedir.

Çizelge 4.5. Katalizörlerdeki PdO kristallerinin, XRD verileri ve Scherrer Denklemi ile hacim-ağırlıklı çapları

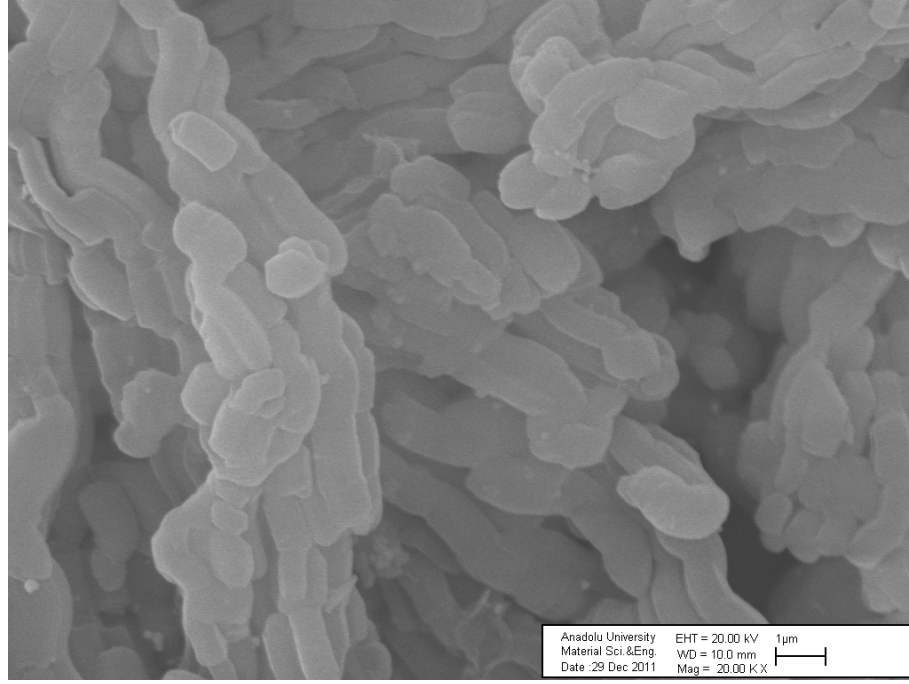
Örnek	2 θ (°)	FWHM (°)	d_{PdO} (nm)
%1PdO-SBA-15-DHS	33.82	0.488	17.01
%3PdO-SBA-15-DHS	33.76	0.532	15.61
%5PdO-SBA-15-DHS	33.80	0.459	18.09

4.3.3. SEM analizi

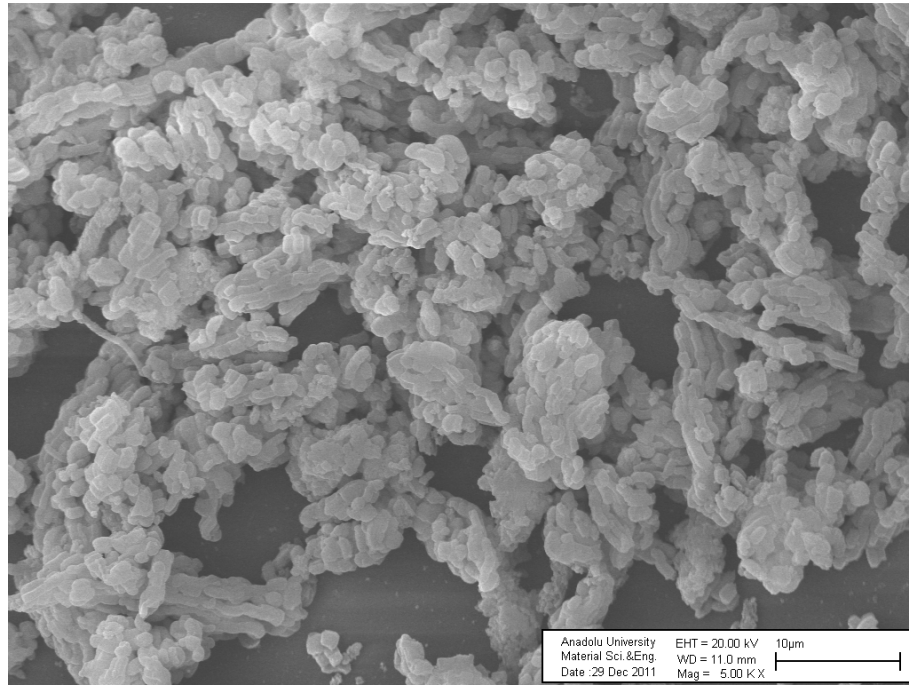
PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.23 – Şekil 4.28 arasında verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, SBA-15 karakteristik yapısının IMP katalizörlerine göre daha iyi korunduğu görülmektedir. PdO fazının SBA-15 destek malzemesine yüklenme miktarı arttıkça ipliksi yapının kısaldığı ve %5PdO yüklü IMP ve DS katalizörleri karşılaştırıldığında, IMP katalizörünün yapısının daha fazla bozulduğu görülmektedir.



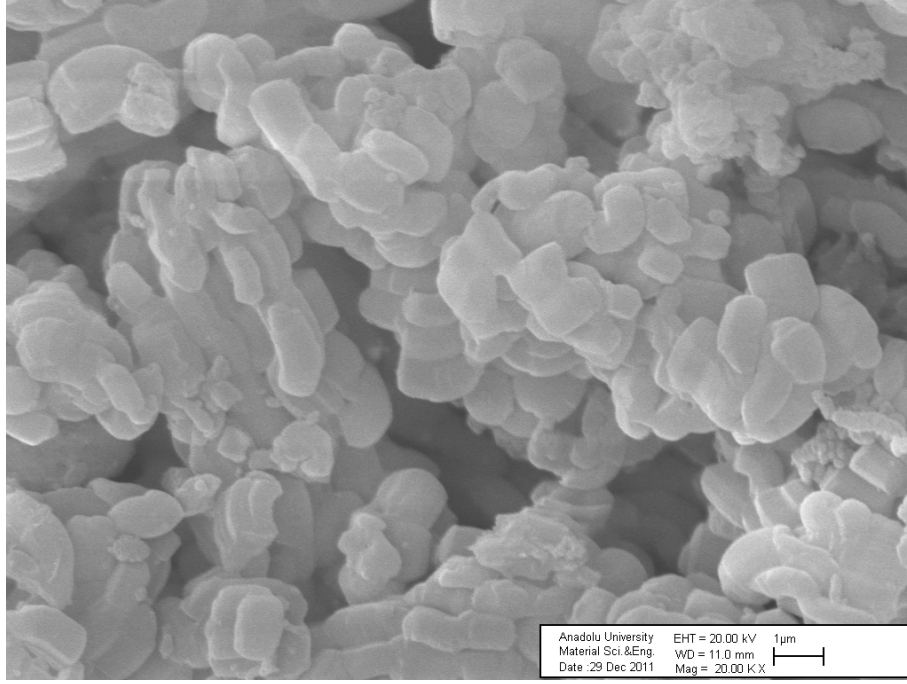
Şekil 4.26. %1PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (5,00 KX)



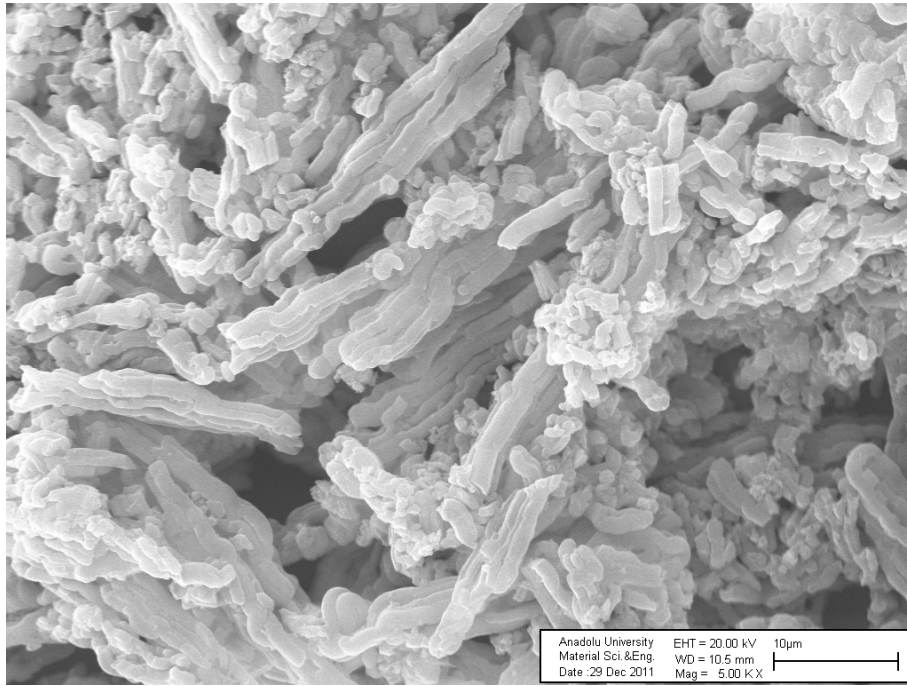
Şekil 4.27. %1PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (20,00 KX)



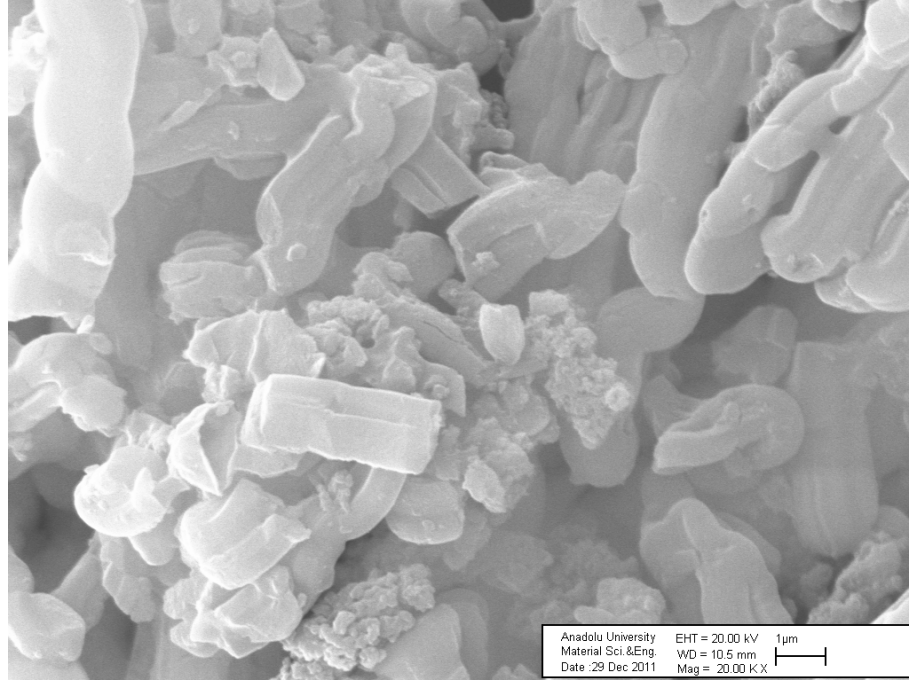
Şekil 4.28. %3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (5,00 KX)



Şekil 4.29. %3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (20,00 KX)



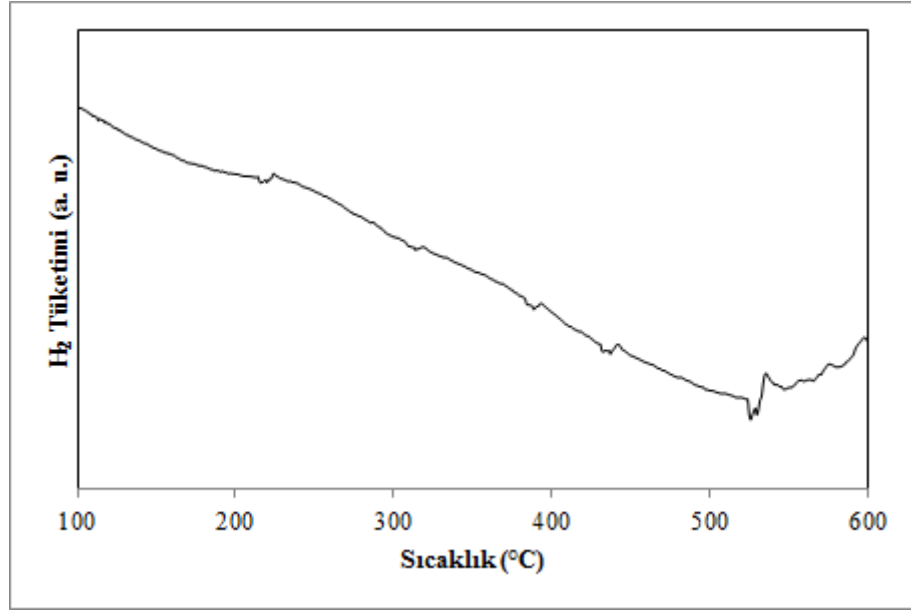
Şekil 4.30. %5PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (5,00 KX)



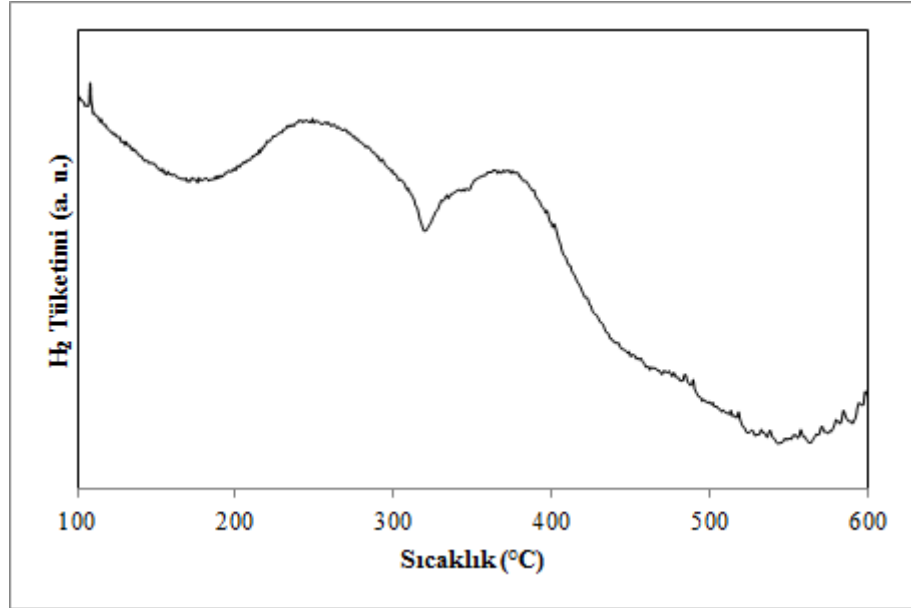
Şekil 4.31. %5PdO-SBA-15-DHS katalizörünün SEM mikrografı (20,00 KX)

4.3.4. TPR analizi

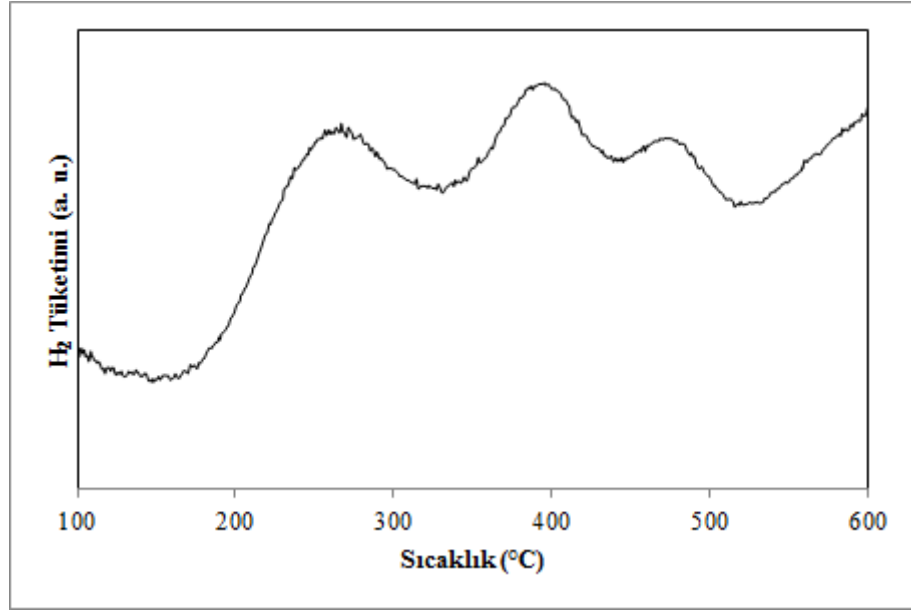
Sentezlenen PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin TPR profilleri Şekil 4.29 – Şekil 4.31 arasında verilmiştir. Metal dağılımı katalizör ile destek malzemesi arasındaki etkileşimi değiştirir [11]. Bölüm 4.3.5’te ifade edildiği gibi doğrudan hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen katalizörlerde metaller kümeleşmiş ve dağılım sağlanamamıştır. Şekiller incelendiğinde, katalizörlerde iki aşamalı Pd(II) indirgenme pikleri görülmektedir, ancak bu pikler Bölüm 4.2.5’te verilen yaş emdirme metodu ile sentezlenen pikler kadar büyük değildir. PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinde PdO fazının dağılımı düşük olduğu ve SBA-15 yapısı korunduğu için Bölüm 4.1.3’de verilen SBA-15 destek malzemesinin TPR profili ile benzer özellikler görülmektedir.



Şekil 4.32. %1PdO-SBA-15-DHS katalizörünün TPR profili



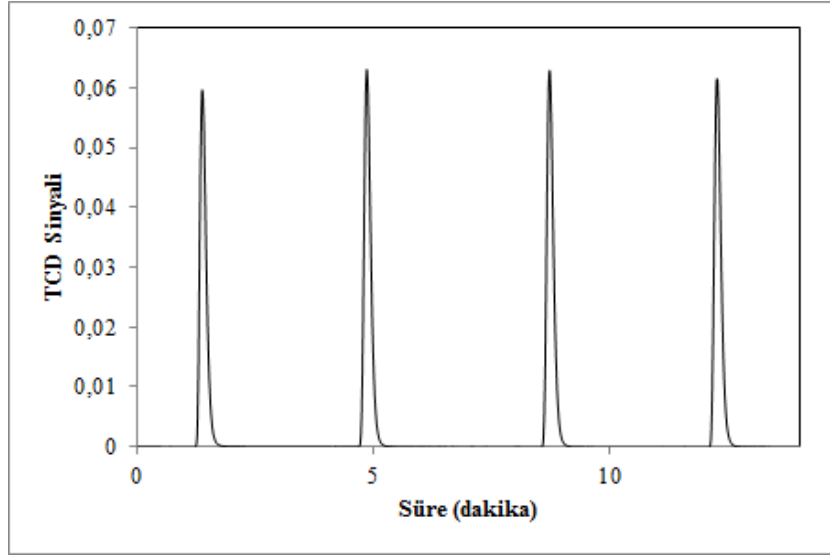
Şekil 4.33. %3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün TPR profili



Şekil 4.34. %5PdO-SBA-15-DHS katalizörünün TPR profili

4.3.5. CO Kemisorpsiyon analizi

Sentezlenen %3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün CO kemisorpsiyon spektrumu Şekil 4.32’de ve nümerik sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde CO tutunma miktarının çok düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca çizelgede görüldüğü gibi, metal oksit taneciklerinin aktif parçacık boyutları (60,81 ve 157,78) destek malzemesinin ortalama gözenek çapından (5,31) çok büyüktür. Bu durum metal katalizörünün destek malzemesinde iyi dağılım sağlamayarak kümeleştiğini göstermekte ve katalitik aktiviteyi düşürmektedir.



Şekil 4.35. %3PdO-SBA-15-DHS katalizörünün CO kemisorpsiyon spektrumu

Çizelge 4.6. PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin CO kemisorpsiyon verileri

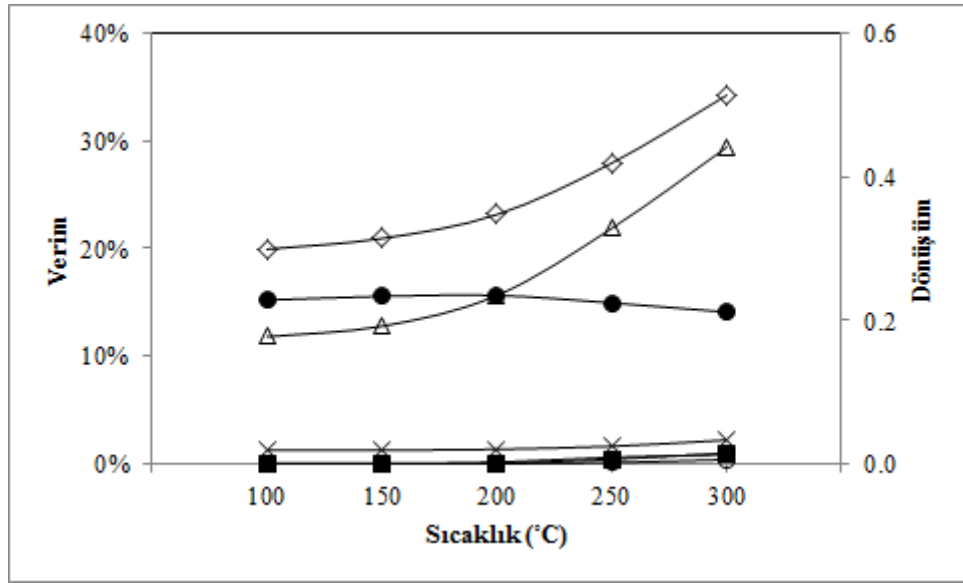
Örnek	Metal Dağılımı (%)	Metal Yüzey Alanı		Kümeleşmiş parçacık boyutu (nm)
		m ² /g örnek	m ² /g metal	
%1-DS	0,76	0,03	3,73	148,11
%3-DS	0,71	0,09	3,16	157,78
%5-DS	1,84	0,41	8,21	60,81

4.4. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları

Bu çalışmada, sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri etanolden oksidasyon reaksiyonu ile doğrudan etil asetat üretiminde denenmiştir. Deney sistemi ve reaksiyon koşulları Bölüm 3.5’te açıklanmıştır. Deneyler sonucunda, en uygun O₂/EtOH oranı, reaksiyon sıcaklığı ve destek malzemesine katalizör yükleme oranı ve yöntemi bulunmuştur.

4.4.1. SBA-15 destek malzemesinin katalitik aktivitesi

SBA-15 destek malzemesinin reaksiyon sonuçları Şekil 4.33’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde katalizörsüz dönüşümün düşük olduğu ve asetaldehit ve etilen üretimine seçimli olduğu görülmektedir.

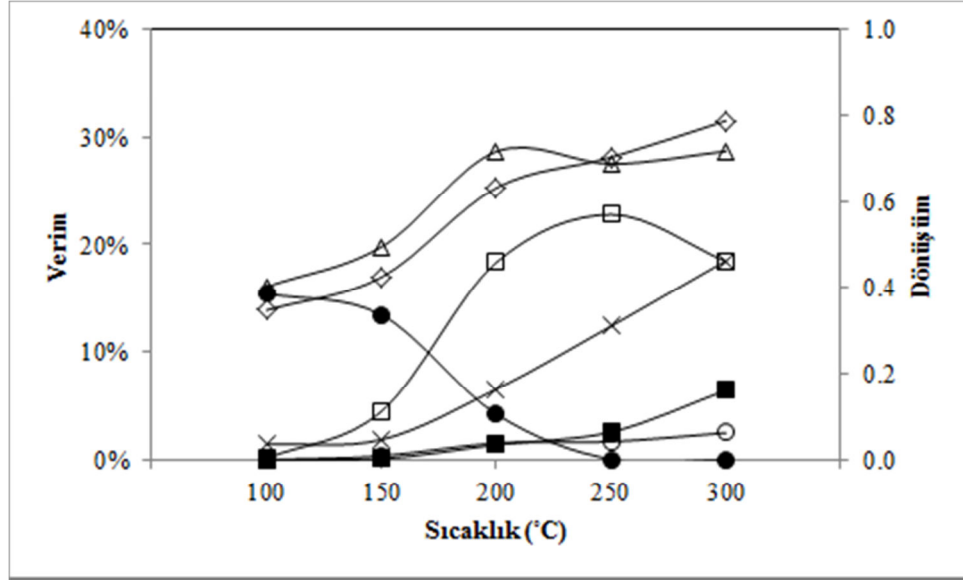


Şekil 4.36. SBA-15 destek malzemesinin, O₂/EtOH oranı 0,5 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir

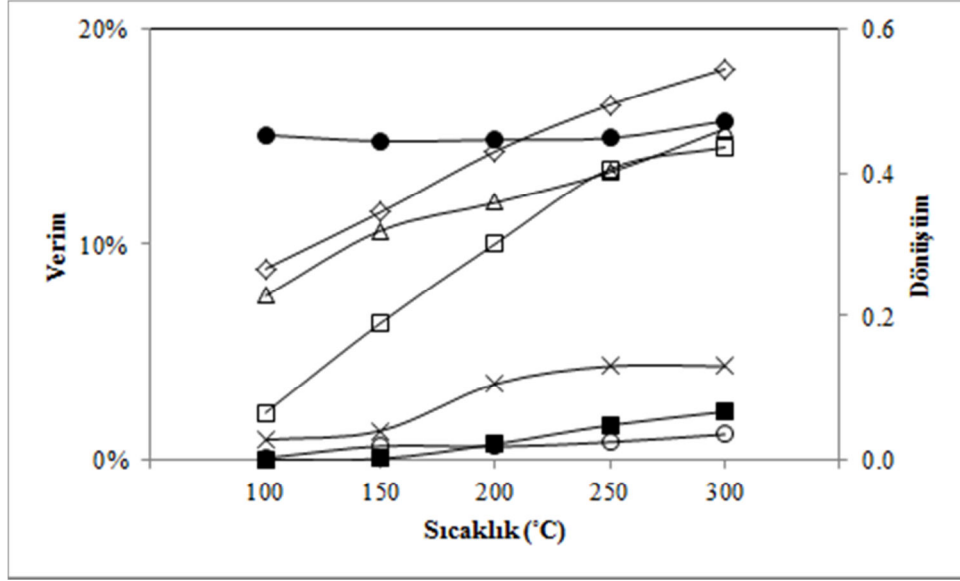
4.4.2. PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin katalitik aktiviteleri

PdO-SBA-15-IMP katalizörlerinin katalitik aktivite sonuçları Şekil 4.34 – Şekil 4.43 arasında verilmiştir. Şekiller incelendiğinde dönüşüm sıcaklık ve O₂/Etanol oranının artmasıyla artmaktadır. Katalizörler düşük sıcaklıklarda etilen üretimine seçimlidir ve sıcaklık arttıkça etilen üretimi azalmaktadır, ancak Şekil 4.35’te görüldüğü üzere düşük O₂/etanol oranında etilen üretimi sıcaklıkla azalmamaktadır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yanma ürünleri (CO₂, CO ve H₂O) düşük sıcaklıklara keskin bir şekilde artmaktadır. Ayrıca grafiklerde CO₂ ve

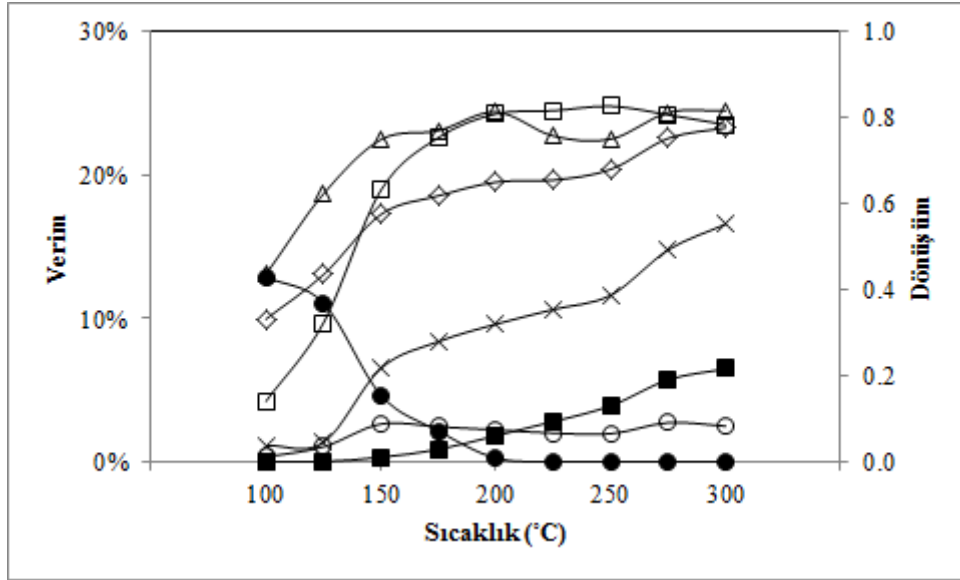
CO üretimi ile asetik asit üretimi paralel bir şekilde artmakta ve etil asetat azalmaktadır. Bu sonuçlar su ile etil asetatın reaksiyonu ile asetik asit üretimini desteklemektedir.



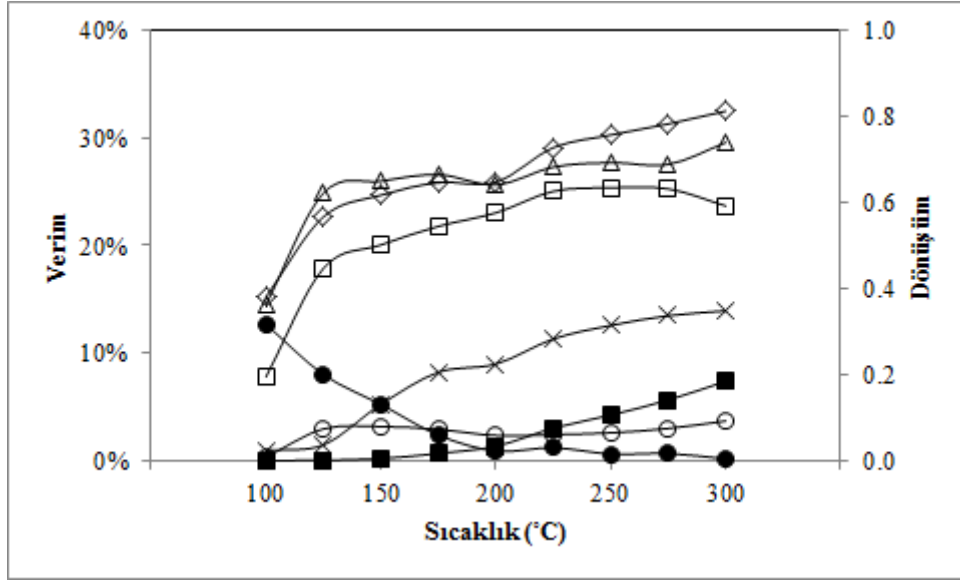
Şekil 4.37. %1PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O₂/EtOH oranı 0,5 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir



Şekil 4.38. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O₂/EtOH oranı 0,2 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir



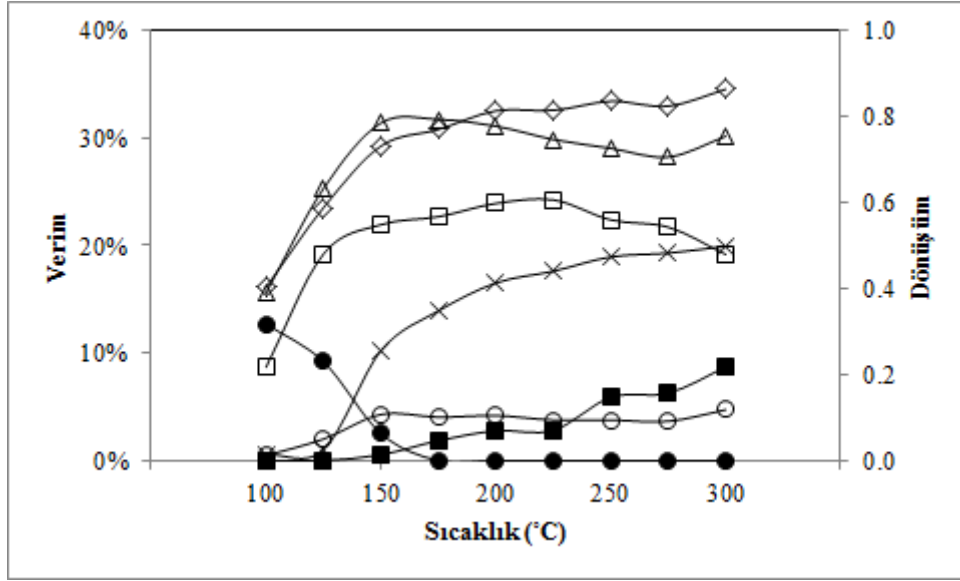
Şekil 4.39. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O₂/EtOH oranı 0,5 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir



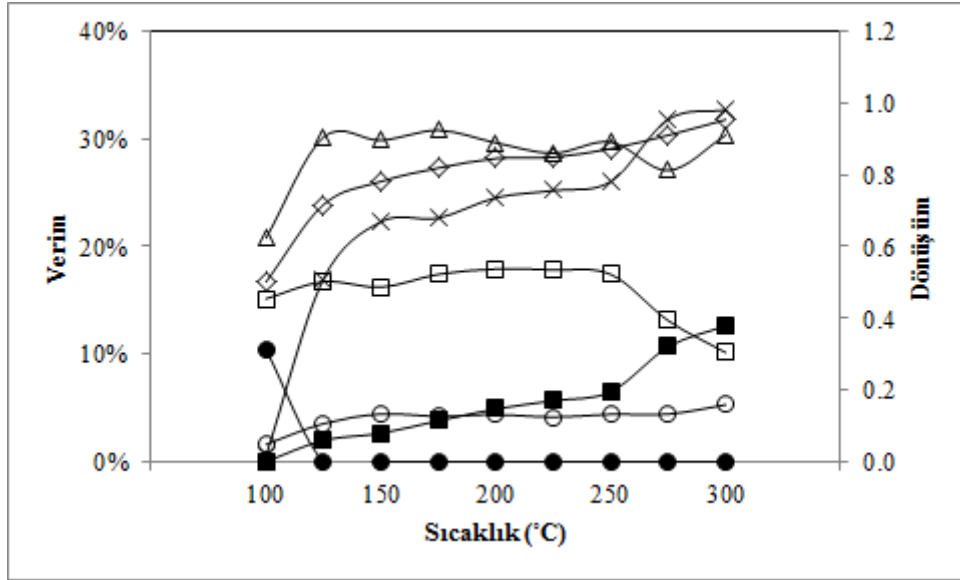
Şekil 4.40. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O₂/EtOH oranı 0,6 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir

Şekil 4.39'da en düşük oksijen konsantrasyonunun (MOC) üzerine çıkıldığında yüksek sıcaklıklarda CO₂ ve CO üretimi keskin bir şekilde artmaktadır, ayrıca düşük sıcaklıklardaki yanma ürünleri de düşük oksijen konsantrasyonuna göre yüksektir. Şekil 4.43 incelendiğinde en yüksek etil asetat üretimi 250 °C'de %3PdO yüklü katalizör ile elde edilmiştir. %1PdO yüklü katalizörde asetaldehit üretimi, %5PdO yüklü katalizörde ise karbondioksit üretimi fazladır, ayrıca PdO yükleme miktarı arttıkça dönüşüm azalmaktadır.

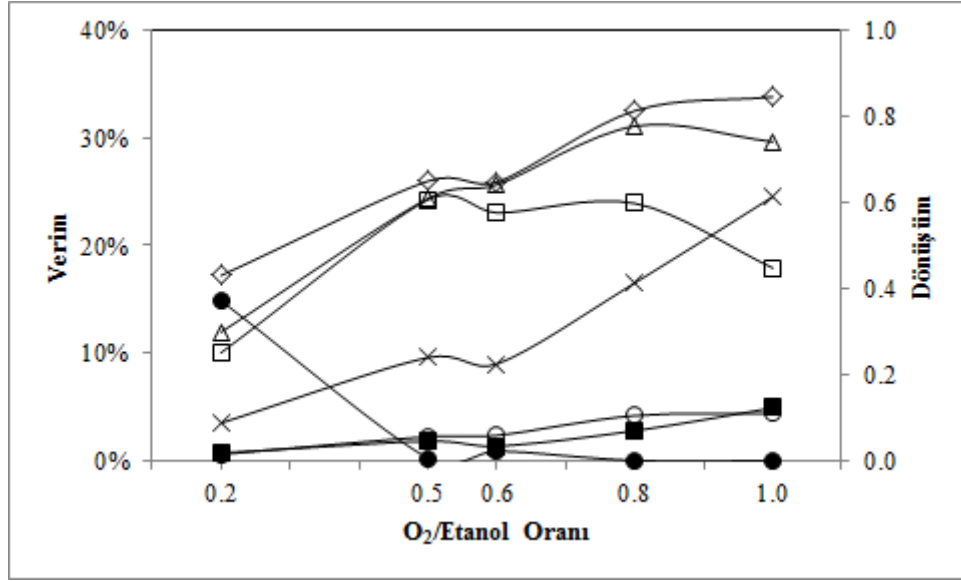
Reaksiyon sonuçlarına göre en uygun etil asetat üretimi için O₂/etanol oranı 0,5 ve reaksiyon sıcaklığı 250 °C bulunmuştur.



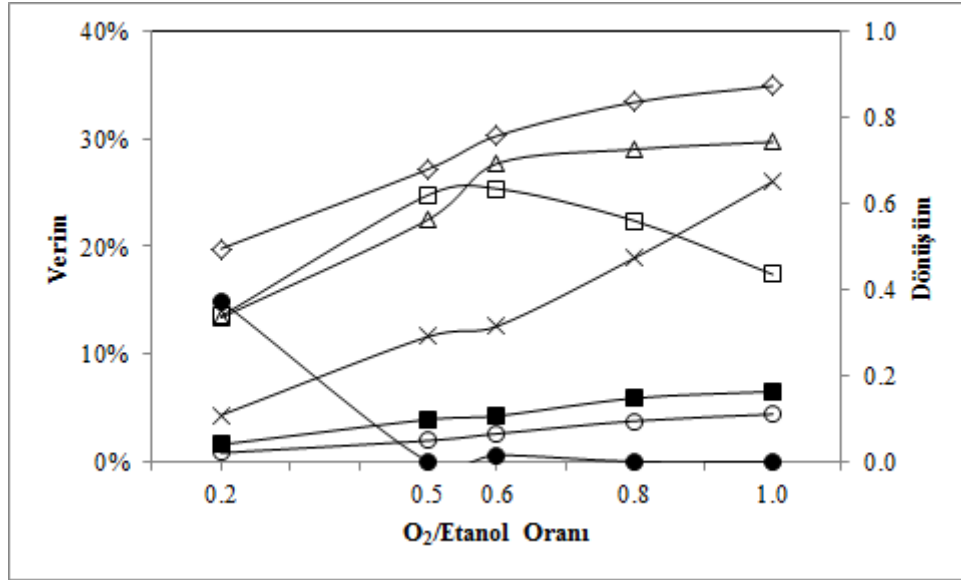
Şekil 4.41. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O₂/EtOH oranı 0,8 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir



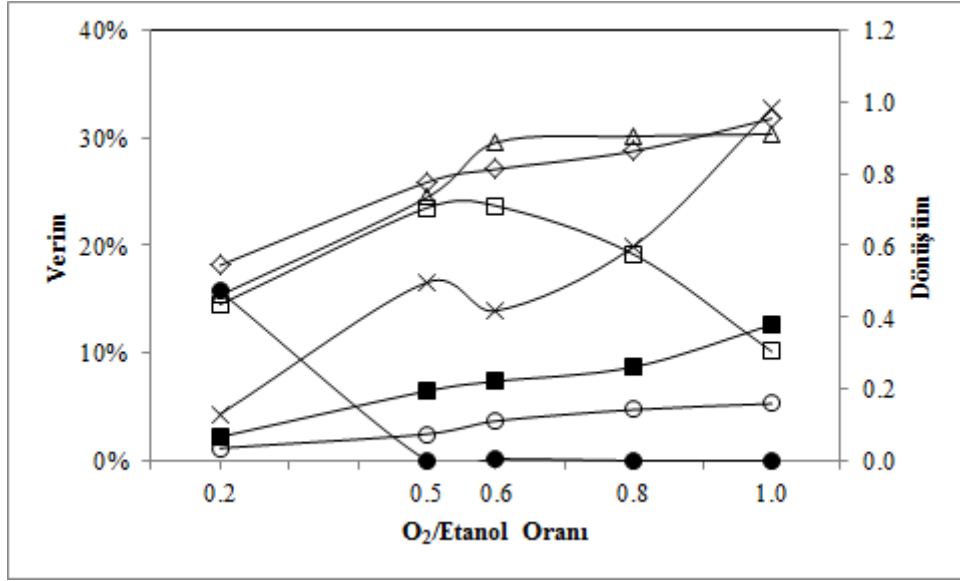
Şekil 4.42. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O₂/EtOH oranı 1,0 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir



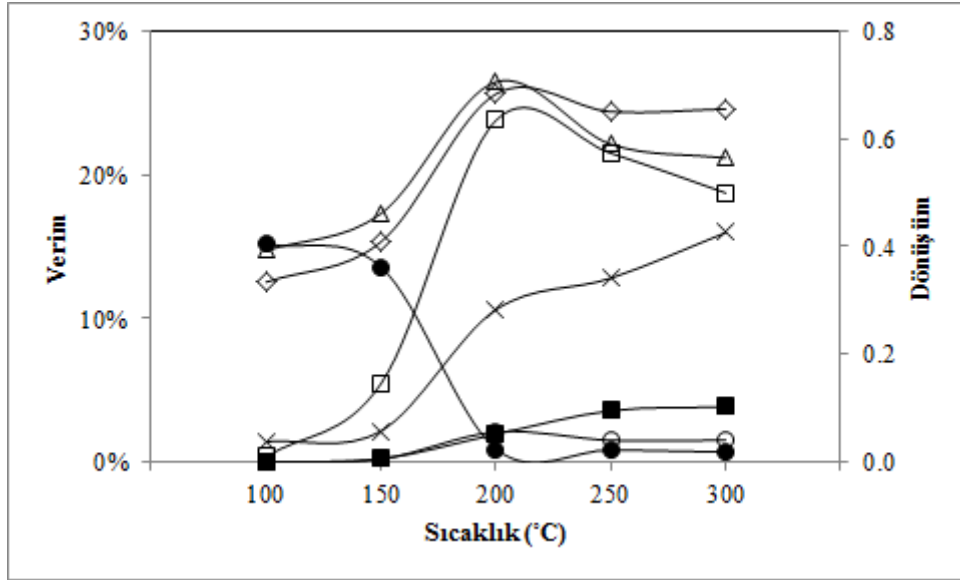
Şekil 4.43. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, sıcaklık 200 °C ve farklı O₂/EtOH oranlarındaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir



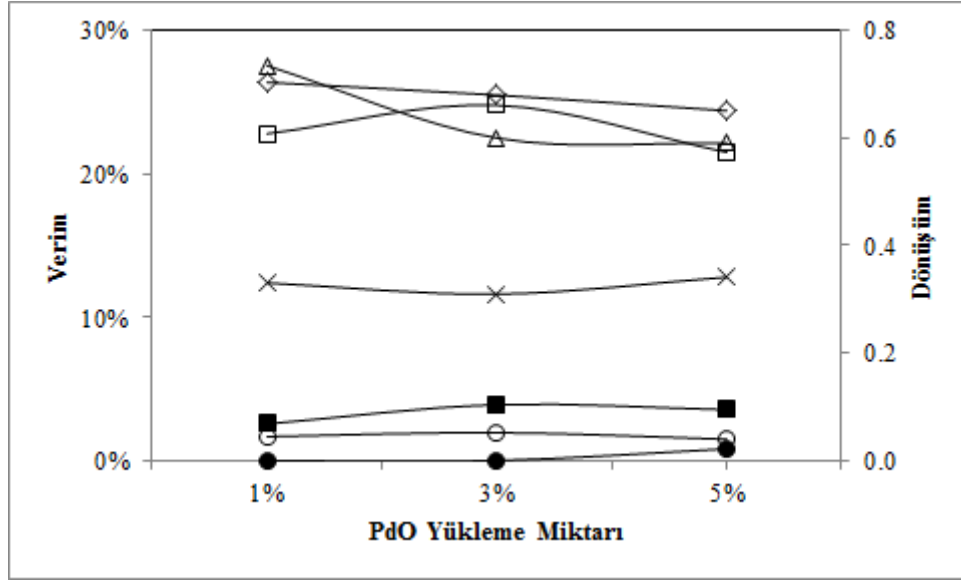
Şekil 4.44. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, sıcaklık 250 °C ve farklı O₂/EtOH oranlarındaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir



Şekil 4.45. %3PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, sıcaklık 300 °C ve farklı O₂/EtOH oranlarındaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir



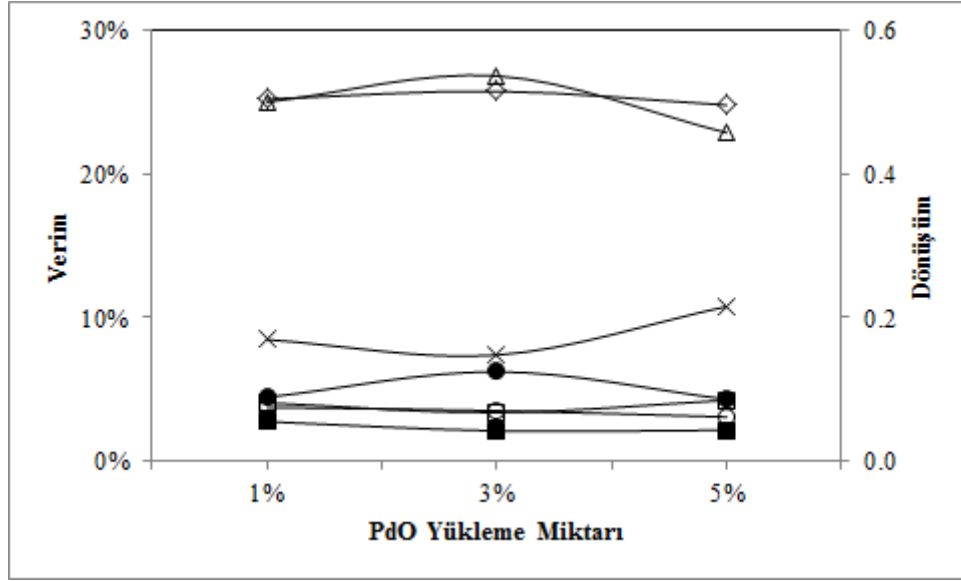
Şekil 4.46. %5PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, O₂/EtOH oranı 0,5 ve farklı sıcaklıklardaki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir



Şekil 4.47. PdO-SBA-15-IMP katalizörünün, $O_2/EtOH$ oranı 0,5 ve 250 °C'deki verim ve dönüşüm değerleri, semboller $\diamond$, dönüşümü; $\square$, Δ , $\circ$, $\times$, $\blacksquare$, $\bullet$ sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir

4.4.3. PdO-SBA-15-DHS katalizörlerinin katalitik aktiviteleri

Şekil 4.44'de PdO-SBA-15-DS katalizörlerinin katalitik aktiviteleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde, yeterli metal dağılımının sağlanamadığı doğrudan sentez katalizörlerinde etil asetat üretiminin yapılamadığı ve katalizörsüz SBA-15 destek malzemesi gibi asetaldehit ve etilen seçimliliği gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.48. PdO-SBA-15-DHS katalizörünün, $O_2/EtOH$ oranı 0,5 ve 250 °C'deki verim ve dönüşüm değerleri, semboller ◇, dönüşümü; □, Δ, ○, x, ■, ● sırasıyla etil asetat, asetaldehit, asetik asit, karbondioksit, karbonmonoksit ve etileni ifade etmektedir

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, PdO-SBA-15 katalizörleri yaş emdirme ve doğrudan hidrotermal sentez metodları ile üretilmiş ve ethanol'den tek fazda oksidasyon reaksiyonu ile etil asetat üretiminde denenmiştir. Karakterizasyon analizleri ve reaksiyon sonuçları ile aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir;

- Yapılan karakterizasyon analizleri sonuçlarına göre yaş emdirme metodu (IMP) ile üretilen katalizörler gözeneklerin içine, doğrudan hidrotermal sentez metodu (DS) ile üretilen katalizörler ise kümeleşerek gözeneklerin dışına tutunduğu düşünülmektedir.
- XRD ve CO kemisorpsiyon verileri ile DS katalizörlerinin kümeleştiği ve metal dağılımının sağlanamadığı ve IMP katalizörlerinin aktif parçacık boyutları 3,83 – 4,66 nm aralığında sağlanarak yüksek metal dağılımının sağlandığı görülmüştür.
- SEM ve TPR analiz verileri ile PdO katalizörünün yüklenme miktarı arttıkça yapı bozulmasının arttığı görülmektedir. Yapı bozulmaları IMP katalizörlerinde daha yüksek görülmektedir çünkü katalizör destek malzemesine DS metoduna göre daha yüksek dağılım sergilemiştir. DS’de katalizörler kümeleşerek belirli bölgelerde yapı bozulmaları oluşturmuştur.
- PdO katalizörünün SBA-15 destek malzemesine yüklenmesi ile BET yüzey alanı her iki yöntem için azaldığı ve IMP metodunda katalizörlerin gözeneklerin içerisine yerleşerek BJH ortalama gözenek çapını arttırdığı görülmektedir.
- PdO-SBA-15 katalizörü ile ethanol'den tek fazda oksidasyon reaksiyonu ile etil asetat üretilebileceği ve etil asetatın, ethanol veya etoksi gruplarının asetaldehit ile metal oksit katalizörünün yüzeyinde reaksiyona girerek oluştuğu anlaşılmıştır.
- Doğrudan sentez ile üretilen katalizörlerde yeterli metal dağılımının sağlanamaması ile etil asetat üretiminin gerçekleşmediği görülmüştür.
- Etil asetat üretimi için destek malzemesine en uygun PdO yükleme miktarı %3 olarak belirlenmiştir.

- Düşük sıcaklık ve $O_2/EtOH$ oranında etilen üretimi, yüksek sıcaklık ve $O_2/EtOH$ oranında yanma ürünleri artmaktadır. En yüksek etil asetat üretimi yüksek metal dağılımı gösteren katalizörler ile $O_2/EtOH$ oranı 0,5 ve 250 °C’de elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Colley, S. W., Fawcett, C. R., Rathmell, C., Tuck, M. W. M., *Process for the preparation of ethyl acetate*, A. B. D. Patent No: 006809217B1, 2004.
- [2] Gaspar, A. B., Esteves, A. M. L., Mendes, F. M. T., Barbosa, F. G., Appel, L. G., “Chemicals from ethanol – The ethyl acetate one-pot synthesis,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **363**, 109-114, 2009.
- [3] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures,” *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024-6036, 1998.
- [4] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism,” *Nature*, **359**, 710 – 712, 1992.
- [5] Kraokaw, S., *Selective production of higher hydrocarbons over cobalt support SBA-15 mesoporous silica catalysts*, Master of Engineering, Kasetsart University, Graduate School, Thailand, 2009.
- [6] Gaspar, A. B., Barbosa, F. G., Letichevsky, S., Appel, L. G., “The one-pot ethyl acetate syntheses: The role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **380**, 113-117, 2010.
- [7] Taguchi, A., Schüth, F., “Ordered mesoporous materials in catalysis,” *Micropor. Mesopor. Mat.*, **77**, 1-45, 2005.
- [8] Hu, L., Yang, X., Dang, S., “An easily recyclable Co/SBA-15 catalyst: Heterogeneous activation of peroxymonosulfate for the degradation of phenol in water,” *Appl. Catal. B-Environ.*, **102**, 19-26, 2011.
- [9] Akça, B., *Synthesis and Characterization of Co-Pb/SBA-15 Mesoporous Catalysts*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.

- [10] Yin, F., Ji, S., Wu, P., Zhao, F., Li, C., “Deactivation behavior of Pd-based SBA-15 mesoporous silica for the catalytic combustion of methane,” *J. Catal.*, **257**, 108-116, 2008.
- [11] Lu, Q., Gao, F., Komarneni, S., Mallouk, T. E., “Ordered SBA-15 nanorod arrays inside porous alumina membrane,” *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8650-8651, 2004.
- [12] Tsoncheva, T., Ivanova, L., Rosenholm, J., Linden, M., “Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation,” *Appl. Catal. B-Environ.*, **89**, 365-374, 2009.
- [13] Wang, P., Wng, Z., Li, J., Bai, Y., “Preparation, characterization, and catalytic characteristics of Pd nanoparticles encapsulated in mesoporous silica,” *Micropor. Mesopor. Mat.*, **116**, 400-405, 2008.
- [14] Du, J., Xu, H., Shen, J., Huang, J., Shen, W., Zhao, D., “Catalytic dehydrogenation and cracking of industrial dipentene over M/SBA-15 (M = Al, Zn) catalysts,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **296**, 186-193, 2005.
- [15] Venezia, A. M., Di Carlo, G., Liotta, L. F., Pantaleo, G., Kantcheva, M., “Effect of Ti(IV) loading on CH₄ oxidation activity and SO₂ tolerance of Pd catalysts supported on silica SBA-15 and HMS,” *Appl. Catal. B-Environ.*, **106**, 529-539, 2011.
- [16] Bassil, J., AlBarazi, A., Da Costa, P., Boutros, M., “Catalytic combustion of methane over mesoporous silica supported palladium,” *Catal. Today*, **176**, 36-40, 2011.
- [17] Ghedini, E., Menegazzo, F., Signoretti, M., Manzoli, M., Pinna, F., Strukul, G., “Mesoporous silica as support for Pd-catalyzed H₂O₂ direct synthesis: Effect of the textural properties of the support on the activity and selectivity,” *J. Catal.*, **273**, 266-273, 2010.
- [18] Bui, T. X., Choi, H., “Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15,” *J. Hazard. Mater.*, **168**, 602-608, 2009.

- [19] He, C., Li, P., Wang, H., Cheng, J., Zhang, X., Wang, Y., Hao, Z., “Ligand-assisted preparation of highly active and stable nanometric Pd confined catalysts for deep catalytic oxidation of toluene,” *J. Hazard. Mater.*, **181**, 996-1003, 2010.
- [20] Bendahou, K., Cherif, L., Siffert, S., Tidahy, H. L., Benaissa, H., Aboukais, A., “The effect of the use of lanthanum-doped mesoporous SBA-15 on the performance of Pt/SBA-15 and Pd/SBA-15 catalysts for total oxidation of toluene,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **351**, 82-87, 2008.
- [21] Wang, Z., Liu, Y., Shi, P., Liu, C., Liu, Y., “Al-MCM-41 supported palladium catalyst for methane combustion: Effect of the preparation methodologies,” *Appl. Catal. B-Environ.*, **90**, 570-577, 2009.
- [22] Wang, F., Li, J., Yuan, J., Sun, X., Shen, J., Han, W., Wang, L., “Short channeled Zr-Ce-SBA-15 supported palladium catalysts for toluene catalytic oxidation,” *Catal. Commun.*, **12**, 1415-1419, 2011.
- [23] Lampert, J. K., Kazi, M. S., Farrauto, R. J., “Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles,” *Appl. Catal. B-Environ.*, **14**, 211-223, 1997.
- [24] Dutia, P., “Ethyl Acetate: A Techno-Commercial Profile,” *Chemical Weekly*, **184**, 179-186, 2004.
- [25] Inui, K., Kurabayashi, T., Sato, S., Ichikawa, N., “Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst,” *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **216**, 147-156, 2004.
- [26] Zonetti, P. C., Celnik, J., Letichevsky, S., Gaspar, A. B., Appel, L. G., “Chemicals from ethanol – The dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis,” *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **334**, 29-34, 2011.
- [27] Fukuoka, A., Araki, H., Sakamoto, Y., Inagaki, S., Fukushima, Y., Ichikawa, M., “Palladium nanowires and nanoparticles in mesoporous silica templates,” *Inorg. Chim. Acta*, **350**, 371-378, 2003.

- [28] Wang, Z., Wang D., Zhao, Z., Chen, Y., Lan, J., “A DFT study of the structural units in SBA-15 mesoporous molecular sieve,” *Comput. Theor. Chem.*, **963**, 403-411, 2011.
- [29] Vannice, M. A., *Catalyst Characterization, Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer, New York, U.S.A., 14-33, 2005.
- [30] Lu, Q., Gao, F., Komarneni, S., Mallouk, T. E., “Ordered SBA-15 nanored arrays inside a porous alumina membrane,” *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8650 – 8651, 2004.
- [31] Yun, J. S., Ihm, S. K., “Synthesis of mesoporous SBA-15 having macropores by dual-templating method,” *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1133-1135, 2008.
- [32] Katiyar, A., Yadav, S., Smirniotis P. G., Pinto, N. G., “Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules,” *J. Chromatogr. A*, **1122**, 13-20, 2006.
- [33] Solmaz, A., Balci, S., Doğu, T., “Synthesis and characterization of V, Mo and Nb incorporated micro-mesoporous MCM-41 materials,” *Mater. Chem. Phys.*, **125**, 148-155, 2011.
- [34] Venezia, A. M., Murania, R., Pantaleo, G., La Parola, V., Scire, S., Deganello, G., “Combined effect of noble metals (Pd, Au) and support properties on HDS activity of Co/SiO₂ catalysts,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **353**, 296-304, 2009.
- [35] Li, F., Zhang, Q., Wang, Y., “Size dependence in solvent-free aerobic oxidation of alcohols catalyzed by zeolite-supported palladium nanoparticles,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **334**, 271-226, 2008.

Ek 1 N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Verilerinin P/P₀ Hesaplanma Aralıkları

S _{BET} (BET Yüzey Alanı)	:	0,05<P/P ₀ <0,30	Adsorpsiyon Noktaları
S _{μDR} (Dubinin-Radushkevich Mikro Gözenek Yüzey Alanı)	:	1*10 ⁻⁷ <P/P ₀ <0,02	Adsorpsiyon Noktaları
S _{m,BJH} (Barrett, Joyner & Halenda Mezo Gözenek Yüzey Alanı)	:	P/P ₀ >0,35	Desorpsiyon Noktaları
V _t (Toplam Gözenek Hacmi)	:	P/P ₀ ≈0,99	Desorpsiyon Noktası
V _{μ+m} (Mikro ve Mezo Gözenek Toplam Hacmi)	:	P/P ₀ ≈0,96	Desorpsiyon Noktası
V _{mBJH} (Barrett, Joyner & Halenda Mezo Gözenek Hacmi)	:	P/P ₀ >0,35	Desorpsiyon Noktaları
V _{μDR} (Dubinin-Radushkevich Mikro Gözenek Hacmi)	:	1*10 ⁻⁷ <P/P ₀ <0,02	Adsorpsiyon Noktaları
d _{BJH} (BJH Gözenek Hacmi)	:	0,05<P/P ₀ <0,99	Desorpsiyon Noktaları
d _{SF} (Saito-Foley Mikro Gözenek Çapı)	:	1*10 ⁻⁷ <P/P ₀ <0,02	Adsorpsiyon Noktaları
d _{DA} (Dubinin-Astakhov Mikro Gözenek Çapı)	:	1*10 ⁻⁷ <P/P ₀ <0,02	Adsorpsiyon Noktaları

Ek 2 Antoine Denklemi

Antoine Denklemi, sıvıların buhar basıncı ve sıcaklığı arasında deneysel bir bağlantıdır. Denklem Ek 2.1 eşitliği ile ifade edilir.

$$\log P = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{Ek 2.1})$$

P : buhar basıncı (mmHg)

T : mutlak sıcaklık (°C)

A, B, C : deneysel sabitlerdir.

Etanol için Antoine Denklemi sabitleri;

A : 8,2133

B : 1652,05

C : 231,48

Sisteme etanol girişi Ek 2.2 formülü ile hesaplanır.

$$EtOH(mL / dk) = He(mL / dk) * \frac{P}{1 - P} \quad (\text{Ek 2.2})$$

Ek 3 Kütle Spektrometresi Verileri Kullanılarak Dönüşüm, Seçimlilik ve Verim Değerlerinin Bulunması

Dönüşüm, seçimlilik ve verim değerleri kütle spektrometresi verilerinin aşağıda belirtilen Ek 3.1, Ek 3.2, Ek 3.3 ve Ek 3.4 formüllerine uygulanarak hesaplanmıştır.

Reaksiyona giren ethanol miktarı Ek 3.1 formülü ile hesaplanmıştır.

$$F_{EtOH\ 0} = n_{etilasetat} * 2 + n_{asetaldehit} * 1 + n_{EtOH} * 1 + n_{karbondioksit} * 0,5 + n_{karbonmonoksit} * 0,5 + n_{etilen} * 1 + n_{ethane} * 0,5 + n_{methane} * 1 + n_{asetikasit} * 1 \quad (Ek\ 3.1)$$

Dönüşüm Ek 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$X_A = \frac{F_{EtOH\ 0} - F_{EtOH}}{F_{EtOH\ 0}} \quad (Ek\ 3.2)$$

Seçimlilik verileri örneğin etil asetat için Ek 3.3 formülü ile hesaplanmıştır.

$$S_{etilasetat} = 2 * \frac{n_{etilasetat}}{F_{EtOH\ 0} - F_{EtOH}} \quad (Ek\ 3.3)$$

Etil asetat için verim değerleri Ek 3.4 hesabıyla elde edilmiştir.

$$Y_{etilasetat} = S_{etilasetat} * X_A \quad (Ek\ 3.4)$$

Ek 4 Saatlik Gaz Boşluk Hızı (GHSV) Hesaplamaları

Bu çalışmada, akış hızları saatlik gaz boşluk hızı (GHSV, h⁻¹) değerleri ile verilmiştir. GHSV eşitlik Ek 5.1 denklemi ile hesaplanır.

$$GHSV = F / V_r \quad (\text{Ek 4.1})$$

$$V_r = L_r * S_r \quad (\text{Ek 4.2})$$

$$S_r = \pi * 0,95^2 / 4 = 0,709 \text{ cm}^2 \quad (\text{Ek 4.3})$$

$$V_r = 0,709 * 2 = 1,418 \text{ cm}^3$$

$$GHSV = 3000 \text{ (mL/saat)} / 1,418 \text{ mL}$$

$$= 4254 \text{ saat}^{-1}$$