

**PROPANIN SEÇİCİ OKSİDASYONU İLE PROPİLENE DÖNÜŞÜMÜ
REAKSİYONU İÇİN SBA-15 VE MCF DESTEKLİ KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

Özge AKTAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2008
ANKARA**

Özge AKTAŞ tarafından hazırlanan PROPANIN SEÇİCİ OKSİDASYONU İLE PROPİLENE DÖNÜŞÜMÜ REAKSİYONU İÇİN SBA-15 VE MCF DESTEKLİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Gülşen DOĞU

Tez Danışmanı, Kimya Müh.Anabilim Dalı

Yrd.Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ

Ortak Tez Danışmanı, Kimya Müh.Anabilim Dalı

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

Doç.Dr. Naime Aslı SEZGİ

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniv.

Prof.Dr. Gülşen DOĞU

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Yrd.Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Yrd.Doç.Dr. Meltem DOĞAN

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Tarih: 26/06/2008

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Özge AKTAŞ

**PROPANIN SEÇİCİ OKSİDASYONU İLE PROPİLENE DÖNÜŞÜMÜ
REAKSİYONU İÇİN SBA-15 VE MCF DESTEKLİ KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Özge AKTAŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2008**

ÖZET

Bu çalışmada, yüksek yüzey alana sahip, mezogözenekli, V,Ce temelli katalizörler hazırlandı. V, Ce temelli katalizörler propanın propilene seçici oksidasyonu gibi reaksiyonlarda aktif özellik göstermektedir. Yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek yapısı ve termal kararlılığı ile araştırmacıların ilgisini çeken mezogözenekli SBA-15 ve MCF malzemeleri katalizör destek maddesi olarak kullanılmıştır. SBA-15 malzemesinin sentez şartlarının belirlenebilmesi amacıyla ön çalışmalar yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucuna göre en uygun sentez şartı belirlenmiş ve tekrarlanabilirliği sağlanmıştır. SBA-15 sentez şartlarından farklı olarak gözenek büyütücü kimyasal kullanılarak hazırlanan MCF sentezi gerçekleştirilmiştir. SBA-15 ve MCF destek maddeleri üzerine emdirme (impregnation) ve doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemleri kullanılarak, seçici oksidasyon reaksiyonlarında birçok avantaja sahip olan V ve Ce metalleri karışık ve tekli olarak yüklenmiştir. Malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. SBA-15 ve MCF malzemesinin karakteristik yapısını gösteren üç ana pik X-ışını kırınım desenlerinde görülmüş ve BET yüzey alanları 924 m²/gr ve 932 m²/g olarak bulunmuştur. SBA-15 malzemesinin N₂ adsorpsiyon analizi sonucu bulunan gözenek çapı ve gözenek duvar kalınlığı ile MCF

malzemesinin hücre ve pencere boyutlarının literatür ile tutarlı sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 malzemelerinin XRD analizlerinde SBA-15 malzemesinin karakteristik üç ana pikinin korunduğu gözlemlenirken, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan malzemelerde karakteristik pikler görülmemiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Ce karışık metal oksit içerikli SBA-15 malzemesinde CeVO_4 kristal yapısına ait pikleri mevcuttur. SBA-15 ve MCF üzerine emdirmeye yöntemi ile hazırlanan malzemelerin yüzey alanı düşerken, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan malzemelerin yüzey alanı değişmemiştir. Saf halleri ile karşılaştırıldığında, her iki destek madde kullanılarak, emdirmeye yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin gözenek boyutlarının düştüğü, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin yaklaşık olarak değişmediği bulunmuştur.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Seçici oksidasyon, mezogözenekli malzeme, SBA-15, MCF
Sayfa Adedi : 148
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Gülşen Doğu, Yrd.Doç.Dr. Sena Yaşyerli

**DEVELOPMENT OF SBA-15 AND MCF SUPPORTED CATALYSTS FOR
SELECTIVE OXIDATION REACTION OF PROPANE TO PROPYLENE**

(M.Sc.Thesis)

Özge AKTAŞ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2008

ABSTRACT

In this study, V and Ce based mesoporous high surface area catalysts were synthesized. These types of catalysts are known as active catalysts for selective oxidation reactions such as selective oxidation reaction of propane to propylene. Mesoporous SBA-15 and MCF materials, which attracted the attention of researchers in recent years, due to their high surface area, controllable pore structure and thermal stability were used as catalyst supports. Synthesis conditions for SBA-15 were determined basing on the characterization results and reproducible samples were obtained. MCF material was synthesized by using a swelling agent which caused broadening in the pores of SBA-15. V and Ce metals (mixed or alone) were incorporated into SBA-15 and MCF supports by impregnation and direct one-pot synthesis procedures. Characterization studies were carried out to determine physical and structural properties of catalysts. XRD patterns of SBA-15 and MCF showed three peaks which characterized hexagonal structure of materials. Their BET surface areas were found as 924 m²/g and 932 m²/g, for SBA-15 and MCF, respectively. Pore diameter and pore wall thickness of SBA-15 material and cell and window sizes of MCF material were determined by nitrogen adsorption analysis. XRD patterns of V and Ce incorporated SBA-15 catalysts synthesized by the impregnation procedure showed the characteristic three peaks of SBA-15

structure. However, characteristic peaks were not observed in the XRD patterns of V and Ce incorporated SBA-15 catalysts prepared by direct one-pot synthesis procedure. CeVO_4 peak was observed in the XRD pattern of V -Ce impregnated mixed metal oxide SBA-15 samples. No change in the surface area of SBA-15 and MCF was observed when one-pot direct synthesis procedure was used for incorporation of V and Ce into the support. But, a decrease in surface area was observed when impregnation technique was used both for SBA-15 and MCF. Pore sizes of the original SBA-15 and MCF were not effected much when V and Ce were incorporated by direct synthesis route, while a decrease in the pore sizes was observed when impregnation technique was used.

Science Code	: 912.1.080
Key Words	: Selective oxidation, mesoporous material, SBA-15, MCF
Page Number	: 148
Adviser	: Prof.Dr. Gülşen Doğu, Yrd.Doç.Dr. Sena Yaşyerli

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca her türlü konuda engin bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen hocam Sayın Prof.Dr. Gülşen DOĞU ve bu çalışma konusunu tez konum olarak öneren, bilgilerini benimle paylaşarak, yol göstericiliği ile çalışmalarına ışık tutan Yrd.Doç.Dr. Sena Yaşyerli hocama sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmam boyunca yaptığımız toplantılarda, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak, verdiği önerilerle yeni düşünme yolları açan hocam Sayın Prof.Dr. Timur DOĞU' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her döneminde gönülden destekleri için, kalbimin ve aklımın köşesinden hiç çıkmayan canım AİLEME, bir yerlerden beni gururla izlediğine emin olduğum canım BABAMA, sevgisi ve sabrı ile her zaman yanımda olan Yasin PANTA' ya sonsuz teşekkürler.

Azot adsorpsiyon cihazını kullanmamızı sağladığı için Yrd.Doç.Dr. Meltem DOĞAN'a ve cihazın kullanımı sırasındaki üstün çabasından dolayı sevgili arkadaşım Saliha KILIÇARSLAN'a, kinetik laboratuvarındaki çalışma alanını benimle paylaştığı için Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ'ye çok teşekkür ederim.

Karakterizasyon sonuçlarımızı en hızlı şekilde elimize ulaştırdıkları için ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Bana ve sorularıma karşı gösterdikleri sabırları için arkadaşlarım D.Dolunay ESLEK KOYUNCU, Hüseyin ARBAĞ, Zeynep ÖZAYDIN'a, her türlü yardımları ve desteklerinden dolayı kinetik laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma ve en umutsuz anlarımda neşeleri ve nasihatleri ile destek olan diğer bütün arkadaşlarıma gönülden teşekkürler.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yaptığı maddi destek ile kendimi sadece bilime adamamı sağlayan TÜBİTAK'a (2210-Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı) sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine çok teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	x
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xvi
RESİMLERİN LİSTESİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Propilen Üretimi.....	3
2.2. Seçici Oksidasyon ile Propandan Propilen Üretimi (Propan Oksidatif Dehidrojenasyonu, ODHP).....	7
2.2.1. Propilen üretimi için propan oksidatif dehidrojenasyonunda kullanılan katalizörler ve katalitik aktiviteleri.....	8
2.2.2. Propan oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu kinetiği.....	19
2.3. SBA-15 ve MCF Sentez ve Karakterizasyonu.....	23
2.3.1. “Santa Barbara amorph” (SBA-15) malzemesi.....	24
2.3.2. “Mesocellulous silica foam” (MCF) malzemesi.....	24
2.3.3. SBA-15 ve MCF destek malzemelerinin sentez ve karakterizasyonu için yapılmış çalışmalar.....	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
3.1. Saf SBA-15 Malzemesinin Sentez Şartlarının Belirlenmesi.....	33

3.2. Metal (V,Ce,V-Ce) İçerikli SBA-15 Sentezi.....	39
	Sayfa
3.2.1. Emdirme yöntemi (impregnation) ile V, Ce ve V-Ce içerikli SBA-15 sentezi.....	40
3.2.2. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile V,Ce,V-Ce içerikli SBA-15 sentezi.....	43
3.3. Saf MCF Malzemesinin Sentezi.....	46
3.3.1. Metal (V-Ce) içerikli MCF sentezi.....	49
3.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	55
3.4.1. XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi) ile yapı tayini.....	55
3.4.2. Brunauer, Emmett, and Teller (BET) yüzey alanı ölçümü (Sorptometre).....	57
3.4.3. Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizi ile metal konsantrasyonlarının belirlenmesi.....	59
3.4.4. Gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesi (Autosorb 1).....	59
3.4.5. Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) ile indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi.....	60
3.4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi tayini.....	60
3.4.7. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) ile yapı tayini.....	61
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	65
4.1. Saf SBA-15 Sentez Şartlarının Belirlenmesi İçin Yapılan Malzemeleri Karakterizasyon Sonuçları.....	66
4.2. V-Ce İçeren SBA-15 Katalizörlerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	77
4.2.1. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V, Ce içerikli SBA-15 katalizörleri karakterizasyon sonuçları.....	78

Sayfa

4.2.2. Doğrudan sentez (hidrotermal) yöntemi ile hazırlanan metal (V,Ce,V-Ce) içerikli SBA-15 malzemesinin karakterizasyon sonuçları.....	90
4.2.3. Emdirme ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal (V, Ce) içerikli SBA-15 katalizörlerin karşılaştırılması.....	99
4.3. Hidrotermal Yöntem ile Hazırlanan Saf MCF Malzemesinin Karakterizasyon Sonuçları.....	102
4.4. V, Ce Karışık Metal Oksit İçeren MCF Katalizörlerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	108
4.4.1. Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF katalizörünün karakterizasyon sonuçları.....	108
4.4.2. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF katalizörünün karakterizasyon sonuçları.....	117
4.4.3. Emdirme ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal (V, Ce) içerikli MCF katalizörlerinin karşılaştırılması.....	124
5.SONUÇ.....	128
KAYNAKLAR.....	130
EKLER.....	135
EK-1. Yüzey aktif madde $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (Poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol))' nin yapısal ve kimyasal özellikleri.....	136
EK-2. Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 ve MCF katalizörü için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplama.....	137
EK-3. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 ve MCF katalizörü için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplama.....	139
EK-4.1,3,5- Trimetil Benzenin yapısal ve kimyasal özellikleri.....	141
EK-5.SBA-15-1 ve SBA-15-4 malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	142
EK-6. SBA-15-2 numunesinin ortalama gözenek boyutu hesabı.....	143
EK-7. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerinin EDS analiz sonuçları detayları.....	145
EK-8. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerin EDS analiz sonuçları detayları.....	146
EK-9.V-Ce@MCF malzemesinin EDS analiz sonuçları detayları.....	147
ÖZGEÇMİŞ.....	148

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Propandan seçici oksidasyon ile propilen üretimi için çalışılan katalizörler, reaksiyon şartları ve sonuçları.....	18
Çizelge 2.2. Propanın propilene seçici oksidasyon reaksiyonu için farklı reaksiyon parametreleri ve reaksiyon sonuçları.....	23
Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörler ve isimlendirilmeleri.....	32
Çizelge 3.2. Literatürden alınan sentez yöntemlerine göre SBA-15 malzemesinin sentezi.....	37
Çizelge 3.3. SBA-15 malzemesinin sentezi için yapılan parametrik çalışmalar.....	38
Çizelge 3.4. Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan V, Ce ve V-Ce içerikli SBA-15 sentez şartları.....	41
Çizelge 3.5. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemiyle elde edilen V, Ce ve V-Ce içerikli SBA-15 sentez şartları.....	44
Çizelge 3.6. MCF sentez şartları.....	47
Çizelge 3.7. Emdirme yöntemi (impregnation) ile V-Ce içerikli MCF sentez Şartları.....	50
Çizelge 3.8. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF sentez şartları.....	53
Çizelge 3.9. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan saf SBA-15 için kullanılan karakterizasyon teknikleri.....	62
Çizelge 3.10. Metal içerikli SBA-15 malzemeleri için yapılan karakterizasyon çalışmaları.....	63
Çizelge 3.11. Saf MCF ve metal içerikli MCF malzemeleri için yapılan karakterizasyon çalışmaları.....	64
Çizelge 4.1. SBA-15 sentezi için seçilen çalışmalar.....	66
Çizelge 4.2. SBA-15-2 malzemesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	68
Çizelge 4.3. SBA-15-1, SBA-15-2, SBA-15-3 ve SBA-15-4 malzemelerinin N ₂ adsorpsiyon analiz sonuçları.....	70

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.4. Farklı hidrotermal işlemler ile hazırlanmış SBA-15-5 numunelerinin XRD ve d-değerleri.....	71
Çizelge 4.5. SBA-15-5-c malzemesinin N ₂ adsorpsiyon analiz sonuçları.....	72
Çizelge 4.6. Yıkama işleminin etkisinin incelenmesi için sentezlenen malzemelerin XRD ve d-değerleri.....	73
Çizelge 4.7. SBA-15-2 ve tekrar sentezlerinin XRD analiz sonucuna göre bulunan 2 θ , d ve I/I ₀ değerleri.....	76
Çizelge 4.8. V@SBA-15 , Ce@SBA-15 ve V-Ce@SBA-15 katalizörlerinin 2 θ :0,8-2,0 açı aralığında d ve I/I ₀ değerleri.....	80
Çizelge 4.9. V-Ce@SBA-15 katalizörünün 2 θ : 10-80° açı aralığında 2 θ , d ve I/I ₀ değerleri.....	81
Çizelge 4.10. SBA-15 ve emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özellikleri.....	84
Çizelge 4.11. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerin EDS analiz sonuçları (emdirme yöntemi ile hazırlanan).....	85
Çizelge 4.12. Emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli katalizörlerin indirgenme sıcaklıkları.....	86
Çizelge 4.13. SBA-15 ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özellikleri.....	94
Çizelge 4.14. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerin EDS analiz sonuçları (doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan).....	95
Çizelge 4.15. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli katalizörlerin indirgenme sıcaklıkları.....	96
Çizelge 4.16. Metal (V, Ce) içerikli SBA-15 malzemelerinin yüzey alanı sonuçları.....	100
Çizelge 4.17. Metal (V, Ce) içerikli SBA-15 katalizörlerinin indirgenme sıcaklıkları.....	101
Çizelge 4.18. MCF ve MCF-T-1 malzemelerinin 2 θ ,d ve I/I ₀ değerlerinin literatür ile karşılaştırılması.....	104
Çizelge 4.19. MCF ve tekrar sentezinin yüzey alanı değerleri.....	106

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.20. MCF malzemesinin fiziksel ve yapısal özellikleri.....	106
Çizelge 4.21. V-Ce@MCF malzemesinin 2θ , d ve I/I_0 değerleri.....	110
Çizelge 4.22. MCF ve emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF malzemelerinin yüzey alanı değerleri.....	112
Çizelge 4.23. MCF ve emdirme yöntemi ile hazırlana metal içerikli MCF malzemesinin yapısal ve fiziksel özellikleri.....	112
Çizelge 4.24. V-Ce@MCF malzemesinin EDS analiz sonuçları.....	113
Çizelge 4.25. Emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli katalizörlerin indirgenme sıcaklıkları.....	114
Çizelge 4.26. V-Ce-MCF malzemesinin 2θ ,d ve I/I_0 değerleri.....	118
Çizelge 4.27. MCF ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF malzemelerin yüzey alanı değerleri.....	120
Çizelge 4.28. MCF ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri.....	120
Çizelge 4.29. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli , MCF katalizörünün indirgenme sıcaklıkları.....	122
Çizelge 4.30. MCF ve metal içerikli MCF malzemelerin yüzey alanı değerleri.....	125
Çizelge 4.31. MCF ve metal içerikli MCF malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri.....	126
Çizelge 4.32. Metal içerikli MCF katalizörlerinin indirgenme sıcaklıkları.....	126

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Propandan oksidatif dehidrojenasyon ile propilen üretiminde oluşan reaksiyonlar (a) karbonmonoksit yanması (b) propilen yanması.....	21
Şekil 2.2. (a) SBA-15 malzemesinin karakteristik XRD pikleri (b) SBA-15 şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.3. (a) MCF malzemesinin karakteristik XRD pikleri (A) kalsine edilmemiş (B) kalsine edilmiş (b) MCF şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.1. SBA-15 malzemesi sentezinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.2. Emdirme yöntemi (impregnation) ile metal içerikli SBA-15 sentezinin şematik gösterimi.....	42
Şekil 3.3. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile metal içerikli SBA-15 sentezinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.4. MCF malzemesinin sentezinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 3.5. Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF sentezi şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.6. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile V-Ce içerikli MCF sentezi şematik gösterimi.....	54
Şekil 3.7. SBA-15 gözenek yapısı.....	56
Şekil 3.8. BET grafiği.....	58
Şekil 4.1. X-ışını kırınım desenleri (a) SBA-15-1 (b) SBA-15-2 (c) SBA-15-4.....	67
Şekil 4.2. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) SBA-15-2 (b) SBA-15-4.....	68
Şekil 4.3. Gözenek boyut dağılımı (a) SBA-15-2 (b) SBA-15-4.....	69
Şekil 4.4. X-ışını kırınım deseni (a) SBA-15-5-a (b) SBA-15-5-b (c) SBA-15-5-c.....	71

Şekil	Sayfa
Şekil 4.5. SBA-15-5-c (a) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (b) gözenek boyut dağılımı.....	72
Şekil 4.6. SBA-15-6-a ve SBA-15-6-b numunelerinin X-ışını kırınım desenleri.....	73
Şekil 4.7. SBA-15-2 ve tekrar sentezlerinin X-ışını kırınım desenleri.....	75
Şekil 4.8. X-ışını kırınım desenleri (a) V-Ce@SBA-15 (b) V@SBA-15 (c) Ce@SBA-15(d)Saf SBA-15-2.....	79
Şekil 4.9. Saf SBA-15 ve metal içerikli (V, Ce, V-Ce) SBA-15 katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) SBA-15 (b) V@SBA-15 (c) Ce@SBA-15 (d) V-Ce@SBA-15 (e) Toplu gösterim.....	82
Şekil 4.10. Saf SBA-15 ve metal içerikli (V, Ce, V-Ce) SBA-15 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı.....	83
Şekil 4.11. Emdirme yöntemi ile elde edilen numunelerin TPR analizi sonucu	88
Şekil 4.12. FTIR analiz sonuçları (a) SBA-15 (b) Ce@SBA-15 (c) V-Ce@SBA-15(d) V@SBA-15.....	90
Şekil 4.13. X-ışını kırınım desenleri (a) V-SBA-15 (b) Ce-SBA-15 (c)V-Ce-SBA-15(d)Saf SBA-15-2.....	91
Şekil 4.14. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) SBA-15 (b) V-SBA-15 (c) Ce-SBA-15 (d) V-Ce-SBA-15 (e) Toplu gösterim.....	92
Şekil 4.15. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan V-SBA-15, Ce-SBA-15, V-Ce-SBA-15 ve saf SBA-15 gözenek boyut dağılımı.....	93
Şekil 4.16. Doğrudan sentez yöntemi ile elde edilen numunelerin TPR analizi sonucu.....	97
Şekil 4.17. FTIR analiz sonuçları (a) SBA-15 (b) V-SBA-15 (c) V-Ce-SBA-15 (d) Ce-SBA-15.....	98
Şekil 4.18. X-ışını kırınım desenleri (a)V@SBA-15 (b)Ce@SBA-15 (c)V-Ce@SBA-15 (d)V-SBA-15 (e)Ce-SBA-15 (f)V-Ce-SBA-15.....	99

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19. TPR analizi sonuçları (a) V@SBA-15 (b) Ce@SBA-15 (c) V-Ce@SBA-15 (d) V-SBA-15 (e) Ce-SBA-15 (f) V-Ce-SBA-15.....	101
Şekil 4.20. X-ışını kırınım desenleri (a) MCF (b) MCF-T-1.....	103
Şekil 4.21. MCF gözenek yapısının şematik gösterimi.....	104
Şekil 4.22. MCF malzemesinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	105
Şekil 4.23. MCF malzemesi hücre ve pencere boyut dağılımı.....	105
Şekil 4.24. 2θ:0-10° açı aralığında X-ışını kırınım desenleri (a) MCF (b) V-Ce@MCF.....	109
Şekil 4.25. 10-60° 2θ açı aralığında X-ışını kırınım desenleri (a) MCF (b) V-Ce@MCF.....	110
Şekil 4.26. MCF ve V-Ce@MCF malzemelerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	111
Şekil 4.27. Saf MCF ve V-Ce@MCF malzemelerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	111
Şekil 4.28. V-Ce@MCF TPR analizi sonucu.....	115
Şekil 4.29. FTIR analiz sonucu (a) MCF (b) V-Ce@MCF.....	116
Şekil 4.30. 2θ:0-10° açı aralığında X-ışını kırınım desenleri (a) MCF (b) V-Ce-MCF.....	117
Şekil 4.31. 10-60° 2θ açı aralığında X-ışını kırınım desenleri (a) MCF (b) V-Ce-MCF.....	118
Şekil 4.32. MCF ve V-Ce-MCF malzemelerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	119
Şekil 4.33. MCF ve V-Ce-MCF N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	119
Şekil 4.34. V-Ce-MCF katalizörünün TPR analizi sonucu.....	122
Şekil 4.35. FTIR analiz sonucu (a) MCF (b) V-Ce-MCF.....	123
Şekil 4.36. MCF, V-Ce@MCF ve V-Ce-MCF N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	124

Şekil	Sayfa
Şekil 4.37. MCF, V-Ce@MCF ve V-Ce-MCF N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	125
Şekil 4.38. TPR analizi sonucu (a) V-Ce@MCF (b) V-Ce-MCF.....	127

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. SEM fotoğrafları (A) SBA-15 (B) MCF [29].....	25
Resim 4.1. SBA-15 malzemesinin SEM fotoğrafı (a)3 000 büyütme (b)10 000 büyütme.....	77
Resim 4.2. SEM fotoğrafları (10 000 büyütme) (a) SBA-15 (b) V@SBA-15 (c) Ce@SBA-15 (d) V-Ce@SBA-15.....	86
Resim 4.3. SEM fotoğrafı (6 000 büyütme) (a) SBA-15 (b) V-SBA-15 (c) Ce-SBA-15 (d) V-Ce-SBA-15.....	96
Resim 4.4. MCF malzemesi SEM fotoğrafı (a) 3 000 büyütme (b) 6 000 büyütme.....	107
Resim 4.5. SEM fotoğrafı (a) MCF (b) V-Ce@MCF.....	114
Resim 4.6. SEM fotoğrafı (a) MCF (b) V-Ce-MCF.....	121

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
m_{av}	Ortalama moleköl ağırlığı
Kısaltmalar	Açıklama
SBA-15	Santa Barbara Amorph
MCF	Mesocelluluous Silica Foam
XRD	X-ışını Kırınım Difraktometresi
BET	Brunauer, Emmett, and Teller
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TPR	Sıcaklık Progamlı İndirgeme
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
EDS	Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi
NSC	Nafta Buhar Kraking
FCC	Akışkan Yatakta Katalitik Kraking
OI	Olefin Değişimi
ODHP	Propan Oksidatif Dehidrojenasyonu
TMB	1,3,5-Trimetil Benzen
TEOS	Tetraetilortosilikat

1. GİRİŞ

Petrokimya sanayii, teknolojisi ve genişleyen ürün zinciri ile Dünya’da önemli bir sektördür. Bu sektörde Türkiye, stratejik konumu nedeniyle gelişmekte olan ülkeler arasındadır. Dünya ülkelerinin ekonomilerinde etkileyici bir faktöre sahip olan propilen, bilinen en eski ve önemli petrokimyasal hammaddelerden birisidir [1]. Günlük hayatta kullanılan pek çok malzemenin başlangıç maddesi olan propilen için birçok ticari üretim yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemlerin çoğu, propilenin proses yan ürünü olarak elde edilmesi, çok yüksek sıcaklıkta gerçekleşen üretim tekniklerinde yüksek enerji ihtiyacının olması, kok oluşumu veya düşük propilen verimi gibi olumsuz özellikler taşımaktadır [2-3]. Ticari üretim yöntemlerinin dışında seçici oksidasyon reaksiyonu olan propanın oksidatif dehidrojenasyonu ile propilen üretiminin, yüksek propilen verimine sahip olması, reaksiyonun düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi ve düşük kok oluşumu gibi birçok avantaja sahip olduğu görülmektedir. Ancak oksidasyon reaksiyonu sırasında, propilenin ardışık ve/veya paralel oksidasyonu sonucu istenmeyen yan ürün olan CO ve CO₂ oluşumu meydana gelmektedir [4-5]. Seçici ve aktif bir katalizör yardımıyla propanın oksidatif dehidrojenasyonu ile propilen üretiminin verimi artırılabilir [6,14-31]. Çalışmadaki amaç; propilen üretim reaksiyonu için yüksek miktarda istenen ürünün oluşmasını sağlayabilecek yüksek seçiciliğe sahip, aktif bir katalizörün geliştirilmesidir.

Yapılan kaynak araştırması sonucunda, nanoyapılı, ileri katalizörlerin kontrol edilebilir gözenek boyutu ve dağılımı, yüksek yüzey alanları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çektiği görülmüştür. Nanoboyuttaki katalizörler, pek çok önemli kimyasalın üretim prosesinin merkezi olan katalitik seçici oksidasyon reaksiyonu için yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılık göstermektedirler. Genellikle aktif madde içeren nanogözenekli malzemeler, hidrokarbon oksidasyonu sırasında meydana gelen birden fazla reaksiyonun olduğu sistemlerde yan ürünleri azaltabilmesi ve istenilen ürün için yüksek seçicilik ve dönüşüm göstermesi açısından büyük önem taşımaktadırlar. Bu çalışmada, propanın oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu için yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek

yapısı ve termal kararlılığı ile araştırmacıların ilgisini çeken mezogözenekli “Santa Barbara Amorph” (SBA-15) ve “Mesocelluluous Silica Foam” (MCF) malzemelerinin katalizör destek maddesi olarak kullanılmasına karar verilmiştir. SBA-15 malzemesinin sentez şartlarının belirlenebilmesi amacıyla ön çalışmalar yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucuna göre en uygun sentez şartı belirlenmiş ve tekrarlanabilirliği sağlanmıştır. Çalışma kapsamında belirlenen SBA-15 sentez şartları kullanılarak, MCF destek maddesi hazırlanmış, fiziksel ve yapısal özellikleri belirlenmiştir. Vanadyum, yüksek oksidasyon potansiyeli ve kolay indirgenebilirliğe (redoks katalizörü) sahip bir metaldir. Ayrıca propanın oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu için aktif ve seçici özellik gösterdiği literatürde belirtilmektedir. Seryumun, katalitik performansı ve aktif sitelerin kararlılığını artırması, reaksiyon boyunca katalizörde kok birikimini önlemesi ve oksijen tutma kapasitesinin yüksek olması gibi özelliklere sahip olduğu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmektedir. Bu nedenle, yapısında V ve Ce bulunduran SBA-15 ve MCF katalizörlerin hazırlanmasına karar verilmiştir. Katalizörler emdirme (impregnation) ve doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. Malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, BET, N₂ adsorpsiyon, SEM, TPR, FTIR ve EDS gibi karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışma kapsamında yürütülen deneyler, “DENEYSEL ÇALIŞMALAR”, malzemelerin karakterizasyon ve katalitik test sonuçları ise “ SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ” bölümünde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Propanın seçici oksidasyonu ile propilen üretimi için katalizör geliştirilmesi ile ilgili yapılan literatür araştırması üç genel başlık altında verilmiştir. Birinci bölümde, propilenin petrokimya sanayiindeki önemi ve propilen üretimi için kullanılan yöntemler, ikinci bölümde, seçici oksidasyon ile propandan propilen üretimi için kullanılan katalizörler ve bu konuda yapılmış reaksiyon çalışmaları, üçüncü bölümde ise, SBA-15 ve MCF sentez ve karakterizasyon çalışmaları özetlenmektedir.

2.1. Propilen Üretimi

Petrokimya sanayii, teknolojisi ve genişleyen ürün zinciri ile önemli bir sektördür. Petrokimya sanayi, 20. yüzyılın ikinci yarısında gelişmeye başlamış; kullanımından, dayanıklılığından, fiyat avantajından ve çeşitli doğal hammaddenin yerine geçebilen ürünlerinin çok yönlülüğünden dolayı kısa sürede ekonominin temel unsurlarından biri haline gelmiştir. Bugün, petrokimya sanayi dünya ülkelerinin ekonomilerindeki etkisini korumaya devam etmektedir. Türkiye bu sektörde gelişmekte olan ilk on pazardan birisi konumundadır [1]. Petrokimya sanayiinde, ham petrol ve doğalgaz, nafta, gaz yağı, etan, propan ve bütana dönüştürülerek plastik, kauçuk ve lastik, elyaf ve çeşitli tekstil ürünleri, boyalar, gübreler, deterjanlar, ilaç ve kozmetik ürünleri üretilmektedir. Petrokimya sanayiinde, üç karbonlu ve altı hidrojenli bir hidrokarbon ve en eski petrokimyasal hammaddelerden biri olan propilen ana ve ilk ürün konumunda yer almaktadır. Üretilen propilenin çok büyük bir miktarı plastik endüstrisinde; polipropilen ve kimya endüstrisinde; akrilonitril, propilen oksit, 2-propanol, izopropil alkol, kümen üretiminde kullanılmaktadır [2]. Dünya propilen piyasasına propilen sağlayan iki ana kaynak mevcuttur. Bunlar, etilen üniteleri nafta buhar kraking (NSC) ve rafineri akışkan yatakta katalitik kraking (FCC) üniteleridir. Bu iki ana kaynağın dışında propilen üretimi için kullanılan diğer yöntemler ise; metatez teknolojisi, olefin değişimi (olefine interconversion, OI) teknolojisi, ilerlemiş kraking teknikleri, sentetik yakıtlardan üretim ve katalitik dehidrojenasyon ve seçici oksidasyondan oluşan katalitik proseslerdir.

Nafta Buhar Kraking (NSC)

Dünya propilen piyasasına en fazla propileni NSC üniteleri sağlamaktadır. NSC etan, propan, bütan, nafta ve gaz yağı gibi hidrokarbonların buharla yüksek sıcaklıkta parçalanması prosesidir. Etilen ve propilen üretimi için kraking tesislerinde hammadde olarak kullanılabilen hidrokarbonların tamamı göz önüne alınırsa, kraking işlemi şöyle özetlenebilir.

Hidrokarbonlar	→	- Etilen
- Etan		- Propilen
- Propan		- C ₄ Karışımı (Bütan, bütadien, bütilen)
- LPG		- Yakıt Gazı (Metan, hidrojen)
- Nafta		- Piroliz benzini
- Gaz yağı		- Fuel-Oil

Bu proses ile nafta, gaz yağı ve propan hammadde olarak kullanıldığında 1 ton etilen üretimine karşılık 0,4-0,6 ton propilen üretilirken, hammadde olarak etan kullanıldığında ise bu miktardan daha az (0,04-0,06 ton) propilen üretilmektedir. NSC prosesi ile propilen üretiminin; propilenin etilen üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilmesi, reaksiyonun endotermik olması ve bu nedenle yüksek sıcaklık ve yüksek enerji ihtiyacının ortaya çıkması ve yüksek kok oluşumu gibi olumsuz özellikleri mevcuttur [3].

Akışkan Yatakta Katalitik Kraking (FCC)

Rafinerilerdeki FCC üniteleri, NSC ünitelerinden sonra ikinci büyük propilen kaynağıdır. FCC, kaynama noktası yüksek hidrokarbonları, akışkan yataklı katalitik bir ortamda parçalayıp kaynama noktaları düşük, ancak piyasa değeri yüksek olan ürünlere dönüştürme işlemidir. Ünitenin ana amacı yüksek oktanlı benzin ve LPG üretmektir. Genellikle, tipik bir FCC ünitesi 1 ton motor benzini ve destilat üretimi başına sadece 0,03-0,06 ton propilen üretebilmektedir. Bu proses de yüksek sıcaklıkta meydana gelmekte ve düşük propilen verimi görülmektedir [3].

Metatez Teknolojisi

Metatez teknolojisinde propilen üretimi için etilen ve bütün hammaddeleri kullanılmaktadır. Bu üretim yönteminin karlılığı için piyasadaki propilen fiyatına göre hammadde etilen ve bütün fiyatlarının daha ucuz olması gerekmektedir. Bu proste hammadde olan etileni, ürün propilene göre daha ucuz bulmak çok zordur [3].

Olefin Değişimi (Olefine Interconversion , OI) Teknolojisi

Olefin değişimi teknolojisi ile petrokimya uygulamalarında etilen ve propilene göre değeri daha az olan, buharla parçalama yan ürünleri C_4 ve C_5 ' ler, katalitik olarak propilen ve etilene dönüştürülmektedir. Rafinerilerde ise, tekrar formüle edilmiş benzin içinde tercih edilmeyen hafif katalitik nafta (C_5 - C_7) OI teknolojisi ile propilene dönüştürülebilmektedir [3].

İlerlemiş Kraking Teknikleri

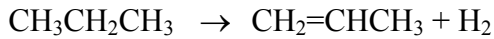
Bu teknikler ile, yağ veya ağır petrol fraksiyonlarının pirolizi ile propilen elde edilmektedir. Prosesler için çok yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. Propilen üretimi sırasında istenmeyen yan ürün oluşumu azdır [2].

Sentetik Yakıtlardan Üretim

Sentetik yakıtlardan üretim yönteminde propilen, petrol olmayan kaynaklardan yapılan hidrokarbon sıvılarından elde edilmektedir. Reaksiyon sırasında katalizör olarak genellikle “Fischer-Tropsch” katalizörleri kullanılmaktadır. Üretim sentez gazından (karbonmonoksit ve hidrojen) doğrudan olarak yapılmaktadır [2].

Katalitik Prosesler

Petrokimya piyasasında propilenin çok küçük bir miktarı propilenin ana ürün olarak üretildiği prosesler yoluyla elde edilmektedir. Bu metotlar; propan dehidrojenasyon ve seçici oksidasyon ile propilen üretimi (oksidatif dehidrojenasyon) yöntemleridir. Propan dehidrojenasyon teknolojisinde, propandan propilen ve hidrojen üretilir.



Bu teknolojiyle karlı üretim yapabilmek için ucuz propan bulunması, tesisin bulunduğu piyasada propilen darlığı olması ve yan ürün hidrojenin fiyatının yüksek olması gerekmektedir [3]. Ayrıca bu prosesin gerçekleştirilebilmesi için karmaşık reaktör sistemlerine ihtiyaç duyulmasının yanı sıra, kullanılan katalizörün zamanla aktivitesini kaybetmesinden dolayı rejenerasyon yapılması gibi dezavantajları da vardır [4]. Propan katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu tersinirdir ve çeşitli limitasyonlardan zarar görmektedirler [4]. Bunlar;

- Dönüşüm ve seçicilik üzerine termodinamik kısıtlamalar,
- Yüksek sıcaklıktan dolayı yan reaksiyon oluşumu,
- Güçlü endotermik ana reaksiyondan dolayı yüksek ısı ihtiyacı,
- Kok oluşumu nedeni ile kataliz deaktivasyonudur.

Özetlenen bu kısıtlamaların engellenebilmesi için çoğu önemli endüstriyel prosesin merkezi olan seçici oksidasyon ile propandan propilen üretimi (propan oksidatif dehidrojenasyonu, ODHP) kullanılabilir. Reaksiyon sırasında besleme karışımında bir oksidantın bulunması hidrojenin oksitlenmesini sağlar ve su oluşumu gözlenir. Reaksiyon ekzotermik ve tersinmezdir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu durum termodinamik kısıtlamaları aşmasının yanı sıra parçalama ve kok oluşumu gibi yan reaksiyonların meydana gelmesini engeller. Endüstriyel amaçlarda en etkili reaktant, düşük maliyet ve çevresel etkilerinin az olması nedeniyle moleküler oksijen gibi görülmektedir. Bunun yanında CO_2 'e

ardışık/paralel oksidasyon ve reaksiyon ısısının uzaklaştırılması gibi bazı problemleri de mevcuttur [5]. Çözüm ise; alkan molekülünün sadece C-H bağlarını aktive ederek sadece istenen ürünün oluşmasını sağlayan, uygun, aktif ve seçici bir katalizörün geliştirilmesidir [6].

2.2. Seçici Oksidasyon ile Propandan Propilen Üretimi (Propan Oksidatif Dehidrojenasyonu, ODHP)

Önemli bir bölümü endüstriyel prosesin merkezi olan oksidasyon reaksiyonları, dünyada mevcut bulunan kimyasalların % 50' sinin üretilmesi için kullanılmaktadır. Oksidasyon reaksiyonları sırasında, elde etmek istediğimiz ürünün yanı sıra, çevreye ve insan sağlığına oldukça zararlı olan istenmeyen yan ürünlerin (CO, CO₂ vb.) oluşumu söz konusudur. Bu istenmeyen yan ürünler, oksidasyon reaksiyonunun verimini düşürmekle beraber, istenen ürün için seçiciliği de azaltmaktadır. Bu nedenle, reaksiyonda kullanılan katalizörün uygun formülasyonu yapılarak istenilen ürün için seçicilik artırılabilen ve oldukça yüksek verimde seçici oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilebilmektedir. Örneğin; petrokimya ürünlerinin oluşumunda meydana gelen hidrokarbon oksidasyonu reaksiyonu sırasında birden fazla reaksiyon meydana gelmekte, bundan dolayı istenilen ürün dışında istenmeyen yan ürün olan CO ve CO₂ oluşumu söz konusu olmaktadır. Bu nedenle istenilen ürünün seçiciliği ve dönüşümü azalmakta ve reaksiyon verimi düşmektedir. Sadece istenilen ürünün oluşmasını sağlayacak aktif, seçici ve uygun bir katalizör geliştirilerek, çalışılan reaksiyonun seçiciliği artırılmakta ve istenmeyen yan ürün oluşumu azaltılabilmektedir.

Bu bölümde, propandan oksidatif dehidrojenasyon (ODHP) ile propilen üretimi için literatürdeki kullanılmış katalizör çeşitleri, karakterizasyon sonuçları ve katalitik aktiviteleri özetlenmiştir. Ayrıca ODHP reaksiyonunun kinetiği literatürdeki çalışmalar kapsamında incelenmiştir.

2.2.1. Propilen üretimi için propan oksidatif dehidrojenasyonunda kullanılan katalizörler ve katalitik aktiviteleri

Kung ve ark. (1987, 1992, 1993) tarafından yapılan çalışmalarda, VMgO temelli katalizör sistemi araştırılmıştır. Bu katalizörler oldukça yüksek seçicilik ve yaklaşık %60-20 arasında bir verim göstermişlerdir. Küçük miktarlarda V_2O_5 ve alkali metallerin kristal yapıdaki varlığı, magnezyum ya da vanadyum zenginleştirilmesi, partikül boyutu ve bunun gibi diğer faktörler katalitik aktiviteyi etkilemiştir [7-9].

Stern ve Gaselli (1992), çeşitli metal molibdatlar ile çalışmışlardır. Bu çalışmada tek ve ikili olarak silika destekli molibdatlar (Co, Ni, Mn, Mg ve/veya Zn) ve $Ni_{0,45}Co_{0,45}X_{0,066}MoO_4$ (burada X=P, Bi, Fe, Cr, V ve Ce) ve $Ni_{0,5}Co_{0,5}Y_{0,002}MoO_4$ (burada Y= K,Ca) formülüne sahip sistemler incelenmiştir. En iyi performans $NiMoO_4/SiO_2$ ve $Ni_{0,5}Co_{0,5}MoO_4/SiO_2$ katalizörler ile alınmıştır. Genellikle vanadyum oksit ve molibden oksit destekli katalizörlere, redoks elementlerin eklenmesi sonucunda, katalizör aktivitelerinde artış olduğu ancak seçiciliklerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Bununla birlikte bizmut ve alkaliler aktiviteyi azaltırken, fosfor eklemek katalitik performansı etkilememiştir. Molibden oksit destekli çeşitli oksitlerin (Nb_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, ZrO_2), vanadyum oksit destekli sistemlerden daha az seçici olduğu görülmüştür [10].

Conception ve ark. (1993), vanadyum içerikli zeolit katalizörü üzerine çalışmış ve oldukça yüksek propilen verimine sahip olan katalizörde, zeolit içinde ayrılmış vanadyum iyonları olduğunu gözlemlemişlerdir [11].

Smiths ve ark. tarafından çalışılan (1993) VNbO sistemi oldukça iyi bir propilen üretimi sergilemiş ve oksitlenmemiş ürün veriminin az olduğu görülmüştür. Bu sistem düşük propan dönüşümlerinde ve düşük sıcaklık (653-723 K) koşullarında, %90'a kadar yüksek propilen seçiciliği göstermiştir [12].

Gzybowska tarafından (2000) yapılan çalışmada, ODHP reaksiyonu için sistem ikiye ayrılmıştır: 1)vanadyum oksit temelli sistemler ve 2)molibden oksit içeren

katalizörler. Bu çalışmaya göre, V_2O_5 'nin alkanların dehidrojenasyonu için iyi bir katalizör olmadığı ama vanadyumun, alumina veya sepiolit tarafından desteklenmesi durumunda daha iyi seçicilik veren bir katalizör olduğu bulunmuştur [6]. Bu katalizörler düşük seçicilik ($< \%40$) ve propilen verimi ($\%8-9$) göstermişler ama düşük sıcaklıklarda (623-673 K) aktif oldukları görülmüştür [13].

Watson ve Ozkan (2000), “one-pot sol-gel/coprecipitation” yöntemi ile sentezledikleri silisyum-titanyum karışık oksit destekli molibdenyum katalizörün aktifliği üzerine çalışmışlardır. Katalizör yüzeyine alkali metal yüklemenin karakteristik özellikler ve katalizör performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Yüzey molibden türlerinin karakteristiği, Si:Ti desteğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüzey asitliği, indirgenebilirliği, adsorpsiyon/desorpsiyon davranışları ve reaksiyon boyunca yüzey ara ürünleri üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Alkali uyarıcıların (Li, Na, K, Rb ve Cs) reaksiyonda pozitif etki yaptığı bulunmuştur. Alkali uyarıcılar sinterleşmeyi ve katalizör yüzeyinde ana merkezlerin oluşmasını engelleyerek seçiciliği ve aktifliği artırmıştır. Mo/MgO- γ - Al_2O_3 katalizöründe K eklenmesinin seçiciliği önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Potasyum, yığın $MnMoO_4$ katalizörü ve gaz fazı oksijeni arasında oksijen değişimini kuvvetlendirmiş ve katalizörün adsorpsiyon/desorpsiyon davranışını da etkilemiştir. Sol-jel ile hazırlanan silisyum-titanyum karışık oksit destekler tek oksite göre, daha güçlü metal-destek etkileşimleri, aktif metalin indirgenmesinin engellenmesi ve metalin yüzeye daha iyi dağılımı ile yüksek yüzey alanına sahip olması gibi avantajlar sağlamışlardır. Potasyumun molibdene oranının 0,6'dan düşük olduğu ($K/Mo < 0,6$) katalizörde, seyreltik ($\%5$ propan) besleme kullanıldığı zaman yüksek propilen veriminin ($\%30'$ a kadar) olduğu, aynı katalizörde beslemedeki propan yüzdesi artırılınca verimin yükselmediği görülmüştür. Bu durum sadece ürün akımında propilenin yüksek konsantrasyonlarda çıkmasını sağlamıştır. K/Mo oranı arttıkça propilen veriminin maksimuma ulaştığı belirlenmiştir. En yüksek propilen verimi veren katalizör, en düşük Lewis asitliği ve en yüksek Bronsted/Lewis oranı göstermiştir [14].

Zhang ve ark. (2002), $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve SBA-15 destekli Cr_2O_3 katalizörlerini propanın oksijensiz ve oksijenli oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu için test etmişlerdir. Bu çalışmada oksijen kaynağı olarak moleküler oksijen ve karbondioksit kullanılmıştır. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ve $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri ile karşılaştırıldığında oksijensiz dehidrojenasyon için $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ ve $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ katalizörlerinin propilen seçiciliğinin ve kok oluşumuna karşı direncinin daha iyi olduğu görülmüştür. Oksijenli ve karbondioksitli oksidatif dehidrojenasyon için ise $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ katalizörünün daha aktif, seçici ve kararlı olduğu bulunmuştur. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ katalizörünün karbondioksit ile 823 K' de yapılan reaksiyonu için %24,2 propan dönüşümünde %20,3 propilen verimi elde edilmiştir. Oksijen kullanılarak yapılan reaksiyonda ise $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 'nin $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ve $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerine göre daha seçici ve aktif olduğu görülmüş, 723 K sıcaklıkta yapılan reaksiyon şartlarında %4,75 propilen verimine ulaştığı bulunmuştur [15].

Liu ve ark. (2003), propanın oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu için SBA-15 destekli vanadyum katalizörünü hazırlamışlar ve karakterize etmişlerdir. SBA-15 destekli vanadyum katalizörünün literatürde daha önce belirtilmiş MCM-41 destekli vanadyum katalizörü ile karşılaştırıldığında oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu için katalitik aktivitesinin çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Mezogözenekli SBA-15 katalizörün yüksek katalitik performans göstermesinin nedeninin geniş gözenek çapı ve düşük yüzey asitliği olduğu belirlenmiştir. En yüksek katalitik performans emdirme yöntemi ile hazırlanmış ağırlıkça %5 vanadyum içeren katalizörde görülmüş ve yaklaşık %23,4 propilen verimi elde edilmiştir [16].

Gzybowska ve ark. (2003), alkali (K, Li ve Rb) ve geçiş metalleri (Ni, Cr, V, Mo ve P) içeren vanadyum ve molibden destekli katalizörler üzerine çalışmışlardır. VMgO katalizörü üzerine redoks elementlerin eklenmesi katalizörün aktivite ve seçiciliğini artırırken, alkali metaller aktiviteyi azaltmış ancak seçiciliği artırmıştır. Ayrıca, alternatif iyonlar (Ca^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , W^{+6}) kullanılarak destek malzemeye yapılan

uyarıcı etki ve VO_x/TiO_2 katalizörü üzerine uygulanan potasyum etkisi, ODHP için katalitik ve fizikokimyasal özellikleri artırmıştır [17].

Jibril ve ark. (2003), propandan oksidatif dehidrojenasyon ile propilen üretimi alumina destekli krominyum-molibdenyum oksit (ağırlıkça %10 $\text{Cr}_x\text{Mo}_{(1-x)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (burada $x=0-1$)) katalizörü üzerine çalışmışlardır. TPR ve XPS kullanarak katalizördeki molibdenyum miktarı artıkça indirgenabilirliğinin azaldığını, kafes O_2 'nin niteliğinin değiştiğini bulmuşlardır. Düşük indirgenebilirlik gösteren katalizörlerin propilen seçiciliğini artırdığını gözlemlemişlerdir. Alkali metal (Li, K, Cs) eklenmiş ağırlıkça %10 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ (alkali/CrMo ağırlıkça oranı 0-0.175) katalizöründe maksimum propan dönüşümü ve propilen verimi elde edilmiştir. Sezyumun krom-molibdene oranının 0,125 olduğu (Cs/CrMo=0.125) katalizörünün 420 °C'de %15,1 propan dönüşümü ve %64,5 propilen seçiciliği gösterdiğini bulmuşlardır. Ağırlıkça %10 krom oksit/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aktivite ve seçicilik açısından uygun performans sergilemiştir. Molibden eklendiğinde propilen seçiciliğinin arttığı, Cr-Mo arasındaki etkileşimlerden dolayı CO_2/CO oranının azaldığı görülmüştür [18].

Liu ve ark.(2004) yapmış oldukları çalışmalarında, mezogözenekli SBA-15 destekli vanadyum katalizörünü hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. SBA-15 yüzey aktif malzeme olarak triblok kopolimer kullanılarak oldukça asidik şartlarda düzenli mezogözenekli yapıda elde edilmiştir. Yüksek yüzey alanlı ($600-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), 5-30 nm aralıkta gözenek yarıçapı olan hekzagonal kanallara sahip SBA-15' de aktif türlerin yoğunluğunun fazla ve yüzey asitliğinin düşük olduğu bulunmuştur. SBA-15' de vanadyum dağılımının daha iyi olduğu böylece propilen seçiciliğinin de yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Yüzeye vanadyum dağılımının yüklemedeki vanadyum türlerinin niteliğine oldukça bağlı olduğu görülmüştür. %2,8 vanadyumdan daha düşük V içeren katalizörde vanadyumun tetrahedral bir çevreye sahip olduğu bulunmuştur. Yüksek vanadyum içeriği polimerik V_2O_5 türlerin oluşmasına neden olmuştur. SEM/TEM ve XRD sonuçlarına göre; geniş gözenek boyutlu SBA-15'nin, düzenli hekzagonal mezogözenekli yapısı, vanadyum yüklemesi ile değişmemiştir. Bundan dolayı, elde edilen malzemede yüksek yüzey

alanı özelliği korunmuştur. Yüzeye yerleşen vanadyum türleri, V-MCM ve geleneksel V-SiO₂ katalizörlerde olduğu gibi aynı yapısal özellikleri göstermiş ancak bununla birlikte V-SBA örnekleri daha yüksek yüzey konsantrasyonlarında, ayrılmış ve/veya düşük polimerik VO_x türleri sergilemiştir. Vanadyum yüklemesi ile asit sitelerinin niteliği ve sayısı değişmiştir. Propanın oksidatif dehidrojenasyonu için mezogözenekli SBA-15 katalizörü oldukça iyi bir performans göstermiştir. Vanadyum oksit destekli katalizörlerin ODH’ de aktif ve alkenlerin seçici olduğu ancak yüksek dönüşümde seçici olmayan yanma yollarına girdiği ve alken seçiciliğinin limitlendiği bulunmuştur. Özellikle propandan propilen üretimi için propilenin asit sitelerine adsorplanması ve CO_x’ lere ardışık yanmasından dolayı yüksek propan dönüşümünde sınırlı propilen seçiciliği göstermiştir. Bu nedenle yüksek dönüşümde yüksek propilen seçiciliği verecek bir katalizör sistemi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Polimerleşmiş vanadyum türlerinin silika yüzeyindeki varlığı, propanın yüzeye ulaşmasını engellemiştir. Bu da propilen seçiciliğine zarar verici etki yapmakla kalmamış, katalizör aktifliğine de negatif etki yapmıştır. Daha aktif ve seçici vanadyum temelli katalizör oluşturmak için, mümkün olabilen en yüksek vanadyum yüklemesinde vanadyum oksit türlerinin yüksek yüzey dağılımına sahip olması gerektiği görülmüştür [19].

Jibril (2004), propanın oksidatif reaksiyonu için çeşitli destek (γ -Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ ve MgO) malzemeler üzerine kromun ve besleme kompozisyonunun reaksiyon sonucuna etkisini incelemiştir. Ağırlıkça %10 krom oksit yüklenmiş alumina destekli katalizörün katalitik aktivite testleri sonucunda 450 °C’ de propan dönüşümünün %16,7 ve seçiciliğin %54,1 olduğu belirlenmiştir. Propanın harcanma ve propilenin üretim hızının oksijenin kısmi basıncına bağlı olduğu saptanmıştır. Fazla oksijen varlığında reaksiyonun propilenden geri döndüğü, seçiciliğin arttığı ancak tekrar oksitlenme sonucunda CO_x artışı olduğu gözlemlenmiştir. Alken üretimi için yüksek verim veren sistem kurmak çok zordur çünkü alkanlar ve alkenlerin oksijen ile yanmaya eğilimleri vardır. Bu amaçla vanadyum, vanadyum antimon, metal molibdatlar, fosfatlar gibi pek çok katalizör denenmiş ve destekli krom oksit katalizörün ümit verici bir performansa sahip olduğu görülmüştür. Katalitik testler

sırasında, katalizörün partikül büyüklüğü aralığı ve reaksiyon sıcaklığı kütle transfer limitasyonlarını ve reaktördeki diferansiyel koşulları minimum yapacak şekilde seçilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda en yüksek yüzey alanına sahip katalizörün alimuna destekli katalizör olduğu bunun da aktif bileşenin destekteki dağılımından kaynaklandığı bulunmuştur. Krom oksit yüklemesinin reaktifliğe etkisi incelendiğinde ise düşük yüklemenin yüzeyde ayrılmış tetrahedral krom oksit türlerinin, ara yüklemenin polimerleşmiş tetrahedral krom oksit türlerinin ve yüksek yüklemenin ise kristal krom oksit türlerinin artmasına ve reaktifliğin etkilenmesine neden olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek krom oksit yüzeyde kristal Cr_2O_3 ’ün artmasına sebep olmuş, sonucunda CO_x seçiciliği artmıştır [20].

Liu ve ark. (2006) tarafından üç boyutlu çok geniş gözeneklere sahip mezogözenekli “mesocelluluous silica foam (MCF)” destekli vanadyum serisi çalışılmıştır. Bu malzeme hekzagonal silika yapılı SBA-15 ve MCM-41 tipi malzemeler ile karşılaştırılmıştır. Vanadyum oksit türlerinin dağılımı ve niteliği “DRİFTS”, Raman spektrokopisi, DR UV-vis ve H_2 -TPR ile karakterize edilmiştir. Ayrıca vanadyum yüklenmiş MCF’lerin karakteristik mezohücreli yapısal özellikleri SAXS ve TEM ile analiz edilmiştir. $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ emdirme yöntemi ile sentezlendiğinde yüksek konsantrasyonda ayrılmış vanadyum türleri içerdiği, bu nedenle yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip olduğu bulunmuştur. Propilen üretimi için, geleneksel amorf silika destekli vanadyum katalizörden daha aktif ve daha seçici olduğu görülmüştür. MCM-41’ in yüksek yüzey alanı mezogözenekli destekler üzerinde aktif V türlerinin daha iyi dağılmasını sağlamış ve böylece propilen verimi %20’den daha yüksek bulunmuştur. Çok daha geniş gözenek yarıçapı ve daha az yüzey asitliği olan V-içeren SBA-15’nin, V-MCM’den daha aktif olduğu ve daha yüksek verim, daha yüksek seçicilik (%80) ve yüksek propan dönüşümüne (%42) sahip olduğu görülmüştür. MCM ile karşılaştırıldığında daha uygun kütle transfer koşulları sağlamıştır. MCM-41 ve SBA-15’ den farklı olarak, üç boyutlu mezogözenekli, 50 nm’ e kadar olan çok geniş gözenek boyutuna sahip, hidrotermal olarak güçlü MCF malzemesi içinde difüzyonun diğerleri ile karşılaştırıldığında daha iyi olduğu ve girenler ve ürünlerin kütle transfer limitasyonlarını yenebildiği görülmüştür. %4,2’den daha düşük vanadyum içeren V-MCF katalizöründe, vanadyumun esas

olarak tetrahedral bir çevre içinde yer aldığı görülmüştür. Bununla birlikte, yüzey asit sitelerinin asitliğinin çok daha zayıf ve düşük olduğu gözlemlenmiştir. V-SBA, V-MCM ve V-SiO₂ ile karşılaştırıldığında V-MCF katalizöründe propan dönüşümünün ve propilen veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Aktif redoks sitelerinin, katalizörün mezogözenekli yapısı içinde, iç moleküler taşınımı ve gaz fazı seçici oksidasyon reaksiyonlarında önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Sonuç olarak; vanadyumun değişik destekler üzerinde dağılımının daha iyi olduğu ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Propan dönüşümünün sıcaklık ile değişimi incelenmiş ve vanadyum içeriğine bağlı olarak sıcaklık arttıkça dönüşümün arttığı bulunmuştur [21].

Yu ve ark.'nın (2006) yapmış oldukları bu çalışmada, propanın dehidrojenasyonu ile propilen üretimi reaksiyonu için Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ katalizörü üzerine Ce'un etkisi incelenmiştir. Ayrıca katalizörün fizikokimyasal karakterizasyonu XRD, BET, NH₃-TPD, H₂-TPD, H₂-TPR, "H₂-Chemisorption", CO-FTIR ve TPO cihazları ile analiz edilmiştir. Seryum eklemenin bu reaksiyon için en uygun katalizör olarak gösterilen, Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ katalizörünün katalitik performansını ve kararlılığını artırdığı görülmüştür. Bu katalizör ile %38'den daha yüksek propan dönüşümü, %98'den daha yüksek propilen seçiciliği ve %37'den daha yüksek propilen verimi elde edilmiştir. Ayrıca seryum varlığı, alkanların ve alkenlerin yanması gibi yan reaksiyonlar sonucu oluşan kok oluşumunu da engellemiştir. Pt-Sn ikili metalik katalizörlerin katalitik özelliklerinin Sn' nin konumuna, Pt ve Sn arasındaki ilişkiye bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Aynı zamanda seryum eklemenin bu katalizör üzerindeki propilen üretim reaksiyonu sırasında propan dönüşümünü, propilen seçiciliğini artırdığı ve en yüksek aktiflik, seçicilik ve kararlılığın %1,1 Ce konsantrasyonunda sağlandığı gözlemlenmiştir. Daha yüksek seryum konsantrasyonlarında destek yapının özellikleri ve katalitik performansı değişmiştir [22].

Jibril ve ark. (2006), gerçekleştirdikleri diğer bir çalışmada, silika formunda diatomik toprak olan "Kieselguhr" destekli geçiş metal oksit (metal V, Cr, Mn, Co, Ni veya

Mo) katalizörlerini emdirme yöntemi ile hazırlamışlardır. Katalizörler 350-500 °C’ de atmosferik basınçta katalitik olarak test edilmiştir. Maksimum dönüşüm mangan ve kobalt temelli katalizörlerde elde edilmiştir. Düşük dönüşümlerde tek ürün olarak CO₂’nin ortaya çıktığı görülmüştür. Mangan temelli katalizör ile 500 °C’ deki reaksiyon çalışmasında en yüksek olefin verimi (%6,5) elde edilmiştir. XPS analizi ile düşük olefin veriminin, destek ile aktif bileşen arasındaki düşük seviyedeki etkileşimlerden oluştuğu bulunmuştur. “Kieselguhr” destekli geçiş metal oksit katalizörlerin ODH’ de aktif, ama redoks özelliklerinin seçiciliği geliştirmek için modifiye edilmesi gerektiği görülmüştür. Sıcaklık ile katalitik değişime bakıldığında ise, sıcaklık arttıkça yüzey oksijeni artmış ve yüzeydeki elektrofilik O₂ türleri azalmıştır [23].

Jibril ve Ahmed (2006), tek ve ikili metal oksit içeren (Mo, Co, Ni, NiMo ve CoMo) MCM-41 destekli mezogözenekli katalizörler hazırlamışlardır. İstenen yapı uygun hazırlama metodunun seçilmesi ile geliştirilmiştir. İkili metal oksitlerde bir metal MCM-41 yapısının içine birleştirilirken, diğeri duvarlara emdirilmiştir. Katalizör örnekleri TPR, XRD ve BET yüzey alanı ile karakterize edilmiştir. Aynı propan dönüşümünde (%14), Mo ve Ni içeren MCM-41 katalizörü yaklaşık olarak %47,7 ve %28,6 seçicilik gösterirken, Mo’ in birleştirilmesinden sonra Ni’ in emdirilmesi ile hazırlanan Ni-MoMCM-41 katalizörü %41,7 propilen seçiciliği göstermiştir. Mo-NiMCM-41 katalizörünün aynı propan dönüşümünde, propilen seçiciliği korunmuş, bununla birlikte %10 etilen ve %14 C₄ olefinleri üretilmiştir. En yüksek olefin veriminin %13,4 ile Mo-NiMCM-41 katalizörüne ait olduğu bulunmuştur. Metallerin katalizör kafesindeki yerinin ürün dağılımını etkilediği görülmüştür. Olefinlerin seçiciliğinin, metal oksitin duvara emdirilmesi ya da kafes içine birleştirilmesi ile ilgili olduğu, bunun da uygulanan hazırlama metoduna (kalıp iyon değişimi veya doğrudan hidrotermal) bağlı olduğu bildirilmiştir. Çalışmanın sonucunda NiO’ nun kolayca metalik nikel indirgenemediği ve sıcaklık arttıkça propan dönüşümü artarken seçiciliğin azaldığı bulunmuştur. Ni-MCM-41 katalizöründe farklı bir eğilim gözlemlenmiştir. Sıcaklık yükseldikçe propan dönüşümünün arttığı ama propilen seçiciliğinin aynı kaldığı saptanmıştır [24].

Solsona ve ark. (2006), bu çalışmada “siliceous ITQ-6” ile desteklenmiş vanadyum oksit sentezlemiş, karakterize etmiş ve ODH reaksiyonu için katalitik olarak test etmişlerdir. Geleneksel amorf SiO_2 ile karşılaştırıldığında, zeolit ITQ-6’ nın yüksek yüzey alanının, yüksek propilen üretimine neden olduğu, yüzeydeki vanadyum oksitlerin dağılımına izin verdiği görülmüştür. Zeolit ITQ-6, MCM-41’ den farklı olarak, destek yapısı bozulmadan daha yüksek vanadyum yüklemesine izin vermiştir. En seçici vanadyum sitelerinin, ayrılmış tetrahedral V^{5+} türlerinin sonucu olduğu bulunmuştur [25].

Mitra ve ark. (2006), krom, molibden ve tungsten oksit ile modifiye edilmiş vanadyum-alumina destekli katalizörler üzerine çalışmışlardır. Propan ve methanolün ODH’ si için katalizörlerin aktiflikleri test edilmiştir. Raman ve TPR karakterizasyon çalışmaları sonucunda, sadece yüzey metal oksitlerin var olduğu ve modifiye eden elementlerin etkileşim içinde olmadığı görülmüştür. Propan ODH reaksiyonu sonucunda, MoO_x ve WO_x ’ nın vanadyum-alumina desteğine eklenme miktarı arttıkça propilen veriminin arttığı görülmüştür. Yüzey CrO_x ’ nin, propan aktivasyonu için yüzey vanadyum sitelerinden daha aktif olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen, propilen seçiciliğinin yüzey CrO_x sitelerinde, yüzey VO_x sitelerine göre daha düşük olduğu görülmüştür [26].

Liu ve ark. (2006), bir seri MCF destekli krom katalizörü hazırlamış, karakterize etmiş ve 350-600 °C’ de ODHP reaksiyonu için test etmişlerdir. MCF destekli krom katalizörün ODHP reaksiyonu için literatürde daha önce belirtilen SBA-15 ve MCM-41 destekli krom katalizörlerinden çok daha yüksek bir katalitik aktivite sergilediği bulunmuştur. Farklı miktarlarda krom yüklenmesi ile elde edilen katalizörler içinde en yüksek propilen verimini %13,8 ile 1.0Cr-MCF katalizöründe elde etmişlerdir. Aynı miktar krom yüklü SBA-15 ve MCM-41 destekli katalizörlerde ise sırasıyla %6,8 ve 3,5 propilen verimi görülmüştür [27].

Liu ve ark. (2007), yaptıkları bir diğer çalışmada, düzensiz mezogözenekli moleküler bir elek olan MSU-x üzerine krom yüklemesi ile Cr/MSU-x katalizörünü hazırlamış ve bu katalizörü CO_2 ile propanın propilene seçici oksidasyonu için test etmişlerdir.

Bu çalışmada oksjen yerine karbondioksit kullanılmasının nedenleri ise, termodinamik denge limitasyonlarını yenmek ve propilen verimini hidrojenin uzaklaştırılması ile artırmak, derin oksidasyonu engellemek, zayıf oksidant kullanıldığı zaman meydana çıkan sera gazını, karbondioksitin geri dönüşümü ile tekrar kullanmak olarak belirtilmiştir. Propanın, propilene karbondioksit ile reaksiyonu sonucunda %36,8 propan dönüşümü ve %89,1 propilen seçiciliği elde edilmiştir. Düşük krom yüklemesi, yüksek oksidasyon durumunda krom türlerinin oluşumuna, yüksek krom yüklemesi ise katalizör yüzeyinde yığın krom oksit (Cr_2O_3) oluşumuna neden olmuştur [28].

Karakoulia ve ark. (2007), gözenekli olmayan SiO_2 , mikrogözenekli silikalit, mezogözenekli MCM-41, HMS, SBA-15 ve çok geniş gözeneklere sahip mezogözenekli MCF silikat malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Mezogözenekli bu malzemelerin yapısal ve gözeneklilik özellikleri XRD, N_2 adsorpsiyon ve HR-TEM çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Vanadyum okzalot kompleksi destek malzeme üzerine oldukça yüksek asidik sulu ortamda emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. XRD sonuçlarına göre kütlece %8 V yüklü bütün mezogözenekli desteklerin yüzeyinde kristal V_2O_5 fazı gözlemlenmezken, mikrogözenekli zeolit silikat ve gözenekli olmayan SiO_2 yüzeyinde kristal yapıda V_2O_5 görülmüştür. Çok yüksek asidik emdirme koşullarında eklenen vanadyum, miktarının artması ile yapının kısmen bozulduğu ve yüzey alanının düştüğü belirlenmiştir. 500-600 °C’ de reaksiyon sıcaklığında propanın oksidatif dehidrojenasyonu için en aktif katalizörün %19 propilen verimi ile HMS ve MCM-41 mezogözenekli malzemeler olduğu belirtilirken, SBA-15 ve MCF destekli katalizörlerin %13 olduğu bulunmuştur. SiO_2 ve silikalit temelli katalizörler ise %7 ‘den daha küçük propilen verimi göstermişlerdir [29].

Propandan oksidatif dehidrojenasyon ile propilen üretimi için literatürde çalışılmış katalizörler, reaksiyon şartları ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Propandan seçici oksidasyon ile propilen üretimi için çalışılan katalizörler, reaksiyon şartları ve sonuçları

Kaynak	Katalizör	Katalitik Test	Propan Dönüşümü (%)	Propilen Seçiciliği (%)
Watson ve Özkan (2000) [14]	%10(Mo)/Si:Ti 1:1 %10(K/Mo:0.14)/Si:Ti1:1 %10(K/Mo:1)/ Si:Ti 1:1	T:723 K C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ :26/13/61 Σakış hızı:25 ml/min	5 10 5 10 5 10	86,0 79,3 96,5 88,0 88,5 87,3
Liu ve Ark. (2003) [16]	5.0V-SBA-15	T:873 K C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ :1/1/4 Σakış hızı:12 ml/min	41,7	80
Liu ve ark. (2004) [16]	2.8V-SBA-15 V-SiO ₂ V-MCM-41	T: 873 K C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ : 1/1/4	41,7 30,6 25,7	57,0 57,5 54,3
Jibril ve Ark. (2003) [18]	Li,K,Cs/Cr-Mo(Cs/CrMo=0.125)	T:693 K C ₃ H ₈ /O ₂ /He:4/1/10 Σakış hızı:75 ml/min	15,1	64,5
Jibril ve ark. (2006) [23]	V,Cr,Mn,Co,Ni,Mo/ Kieselguhr	T: 773 K C ₃ H ₈ /O ₂ /He: 15/15/53 Σakış hızı:83 ml/min	20,9	24
Jibril ve ark. (2006) [24]	Mo,Ni,Ni-Mo, Mo-Ni,Co-Mo, Mo-Co/MCM-41	T: 773 K C ₃ H ₈ /O ₂ /He: 4/1/10 Σakış hızı:15 ml/min	42,2	31,8
Solsona ve ark.(2006) [25]	10VITQ6 10VSiO ₂ 10VM41S	T: 823 K C ₃ H ₈ /O ₂ /He: 4/8/88 Σakış hızı:25-200 ml/min	10 25 10 25 10 25	63 37 60 27 58 25
Mitra ve ark. (2006) [26]	Cr ₂ O ₃ /V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₅ WO ₃ /V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₅ MoO ₃ /V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₅	T: 653 K C ₃ H ₈ /O ₂ /He: 9/3/38 Σakış hızı:50 ml/min	Yüksek ▼ Düşük	49 70 72
Liu ve ark. (2006) [27]	4.2V-MCF V-MCM-41 V-SBA-15 V-SiO ₂	T: 823 K C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ : 1/1/8 Σakış hızı:60 ml/min	40,8 24,2 26,3 12,7	68,5 55,3 65,4 57,1
Liu ve ark. (2006) [28]	1.0Cr-MCF Cr-MCM-41 Cr-SBA-15	T: 823 K C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ : 1/1/4 Σakış hızı:12.5 ml/min	32,9 15,2 20,5	41,8 22,9 33,2
Liu ve Ark. (2007) [28]	Cr ₂ O ₃ (2)/ZrO ₂ Cr ₂ O ₃ (2)/Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ (2)/SBA-15 Cr ₂ O ₃ (2)/ZrO ₂ (30)/SBA-15	T:723 K C ₃ H ₈ /O ₂ :2.5/2.5 N ₂ akış hızı: 20 ml/min	19,4 22,2 29,7 26,6	1,54 8,06 16,0 7,22
Perez ve ark. (2006) [30]	MoVW 4MoVW/Al 8MoVW/Al	T: 673 K C ₃ H ₈ /O ₂ /He: 3,76/1,24/15 Σakış hızı:20 ml/min	27,5 24,1 10,5	31,8 41,4 36,0
Wu ve ark. (2006) [31]	Ti-Ni-O	T: 573 K C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ : 1,1/1/4 Σakış hızı:15 ml/min	28,4	42,5
Rane ve ark. (2004) [32]	V ₂ O ₅ /CeO ₂ /SA5205	T: 973-1123 K C ₃ H ₈ /O ₂ /He: 1/0,25/6,5 Σakış hızı:200 ml/min	12-73	45-25

2.2.2. Propan oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu kinetiği

ODH reaksiyonlarının mekanizmasının ayrıntıları, araştırmacılar tarafından farklı olarak sunulmuş olmasına rağmen, katalizörün tipine, alkanın cinsine bağlı olarak reaksiyonların genel özellikleri birbirine benzemektedir. Literatürdeki verilere dayanarak, genel olarak alkanların ODH reaksiyonları aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır [6].

- Alkanın katalizör yüzeyi ile etkileşimi (zayıf/ fiziksel adsorpsiyon)
- Alkil türlerinin oluşumuna sebep olan C-H bağlarının kopması
- Bitişik yüzey oksijeni ile alkil türlerinin reaksiyonu ve alkenlerin oluşması
- Katalizörün döngüsel indirgenmesi/tekrar oksitlenmesi

Hafif bir alkanın oksidatif dehidrojenasyonu için kinetik modellere bakıldığında, genel olarak bir reaksiyonun reaksiyon eşitliğini geliştirmek için reaksiyonun bu katalizörün yüzeyinde ve yüzeyin aktif merkezleri tarafından adsorplanan moleküller ve atomlar içerdiğini varsaymak en temel noktadır. Heterojen gaz-katı sistemde, bir katalitik reaksiyon şu şekilde olmaktadır;

- Katalizör dış yüzeyine reaktantların kütle transferi
- Katalizör gözeneklerinde reaktantların difüzyonla taşınımı
- Reaktantların yüzey üzerine adsorplanması
- Yüzeyde reaksiyon
- Yüzeyden ürünlerin desorplanması
- Katalizör yüzeyinden reaksiyon ürünlerinin difüzyonla taşınımı

Alkanların oksidatif dehidrojenasyonunun kinetik tanımlanması için ana modeller şöyledir [6];

Eley-Rideal Modeli

Bu modele göre, katalizör yüzeyinde A türünün adsorpsiyonu varsayılır ve daha sonra gaz fazından gelen B molekülü ile ardışık reaksiyon meydana gelir [6].

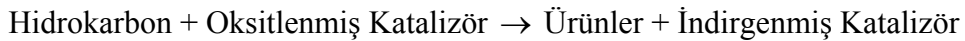
Langmuir-Hinshelwood Modeli

Kemisorplanmış moleküller, homojen fazda çarpışma boyunca yakın temas içinde olan moleküllerden daha uzun süre yüzeyde kalırlar. Ayrıca yüzey reaksiyonunun aktivasyon enerjisi genellikle gaz fazı reaksiyonundan düşüktür. Katalizörün esas fonksiyonu aktivasyon enerjisini düşürmektir. Bu tip bir reaksiyonun şematik gösterimi aşağıdaki gibidir [6].

Mars Van Krevelen Modeli- Redoks Modeli

Bu modele göre; reaksiyon için olan oksijen katalizördeki kafeslerden gelir ve indirgenmiş katalizör gaz fazındaki oksijen tarafından tekrar oksitlenir. Bu iki adım şu şekilde ifade edilmiştir [6];

Oksitlenmiş katalizörün indirgenmesi;



İndirgenmiş katalizörün oksidasyonu;



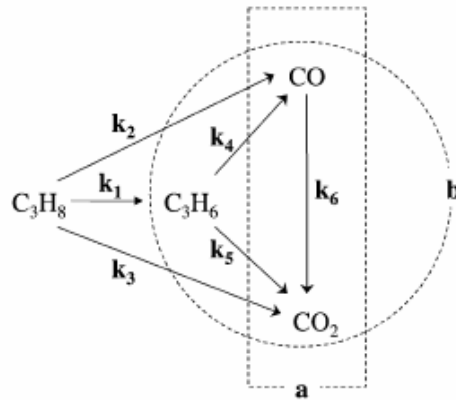
Power Law Modeli

Bu modelin en önemli noktası, reaksiyon hızlarının girenlerin kısmi basınçları ile ilişkilendirilmesidir. Genellikle bu model, ka=talitik reaksiyonların kinetik çalışmalarında ilk yaklaşım olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon hızı şu şekilde tanımlanmaktadır [6].

Literatürde verilen bu modeller göz önüne alınarak yapılmış bazı kinetik çalışmalar aşağıda sunulmaktadır.

Andersson (1994), değişik vanadyum yüklemeleri (kütlece %0,2-15) ile farklı sıcaklıklar, farklı oksijen ve propan kısmi basıncında $\text{VO}_x/\text{AlPO}_4$ katalizörü üzerinde ODHP kinetiğini incelemiştir. Propilen oluşumunun propan kısmi basıncının artması ile arttığı ve ODHP' nin hızının oksijen kısmi basıncına bağlılığından dolayı reaksiyon kinetiğinin Rideal modeli ile tanımlanabileceği bulunmuştur. Bu modelde sadece propan tüketim hızı tanımlanmış, eşzamanlı oksijen ve propan adsorpsiyonu önerilmiş ancak reaksiyon, gaz fazından adsorplanmış oksijen ile propan arasında gerçekleşmiştir. Bu modelin temeline dayanarak O_2 ve propan adsorpsiyon sabitleri belirlenmiş, hem oksijen hem de propanın adsorpsiyon sabitlerinin vanadyum yüklenmesi ile değiştiği gözlemlenmiştir. Denge sabitlerinin değerinin değişmesi ODHP reaksiyon mekanizmasının değişmesinin sonucuna bağlanmıştır [33].

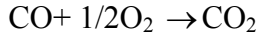
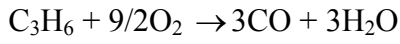
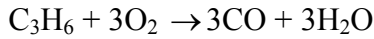
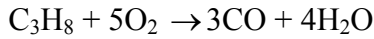
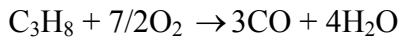
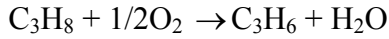
Bottino ve ark. (2003), $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerinde ODHP reaksiyon kinetiğini ve olabilecek yan reaksiyonların kinetik parametreler üzerine etkisini incelemişlerdir. Hız ifadesi; reaktant adsorpsiyonu, katalizör yüzeyinde reaksiyon ve moleküler oksijenin aktif sitelerde tekrar oksidasyonu varsayımları göz önüne alınarak çıkarılmıştır. ODHP reaksiyon kinetiği incelenirken aşağıdaki reaksiyon ağı dikkate alınmıştır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Propandan oksidatif dehidrojenasyon ile propilen üretiminde oluşan reaksiyonlar (a) karbonmonoksit yanması ve (b) propilen yanması[34]

Şekil 2.1.'de verilen reaksiyon ağından da görüldüğü gibi, proseste yer alan her bir tür için kompleks kinetik bağlantıların söz konusu olduğu, aynı deneysel bilgiler kullanılarak, çoğu sayısal olan kinetik parametreler ile bulunmuştur. Şema iki basit alt şemaya ayrılmıştır. Bunlar; karbon monoksit yanması ve propilen yanmasıdır. Deneyde en düşük propan dönüşümünü vermesine rağmen, veri alımının daha kolay olmasından dolayı diferansiyel reaktör kullanılmıştır.

Bu çalışmada kinetik parametreleri belirlemek amacıyla aşağıdaki reaksiyonlar kullanılmıştır:



Burada; ilk reaksiyon ODHP reaksiyonu, diğer reaksiyonlar ise ani ve ardışık reaksiyonlardır. ODHP reaksiyonu için basit hız ifadesi ile önerilen olası mekanizmalar aşağıda özetlenmiştir:

- a) Propan ve O_2 , propileni vermek için reaksiyona girdikleri katalizör yüzeyi tarafından adsorplanır (tipik Langmuir-Hinshelwood yaklaşımı),
- b) Gaz fazından gelen oksijen katalizör yüzeyine adsorplanmış propan ile reaksiyona girer (tipik Eley Rideal yaklaşımı),
- c) Propan katalizör yüzeyine adsorplanır ve oksijen propilen oluşturmak için, adsorplanmış propan ile reaksiyona girer ve indirgenmiş katalitik siteleri tekrar oksitlenir (redoks yaklaşımı).

Çalışmada a ve b yaklaşımından elde edilen hız eşitliği ile deneysel veriler karşılaştırıldığında uygunluk olmadığı görülmüştür [34].

Propanın oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu sırasında sıcaklık, besleme mol oranı ve temas süresi gibi parametreler ile yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2.2’ de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Propanın propilene seçici oksidasyon reaksiyonu için farklı reaksiyon parametreleri ve reaksiyon sonuçları

Kaynak	Katalizör	Katalitik Test	İncelenen parametre	Propan Dönüşümü (%)	Propilen Seçiciliği (%)
Frank ve ark. (2007) [35]	$\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2$: 29,1:14,5:56,4 Σ akış hızı: 30-240 ml/min	T: 673 K 723 K 773 K	12,5	50 61 65
Gabowski ve ark. (2003) [36]	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	T:498 K 0,4-0,5 g katalizör Temas süresi: 1,5 s	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$: 1/1 2/1 1/3 2/3	10,9 6,8 12,5 8,2	15,4 26,3 12,1 20,5
		T:498 K $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$: 2/1	Temas Süresi (s): 0.250 0.500 1.000 1.200 1.500	2,9 4,8 7,7 9,3 10,9	46,4 35,0 22,6 18,8 15,4
		Temas Süresi: 0,5 s $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$: 2/1	498 K/523 K /558 K	3,7/6,8/12,7	44,8/31,8/17,6

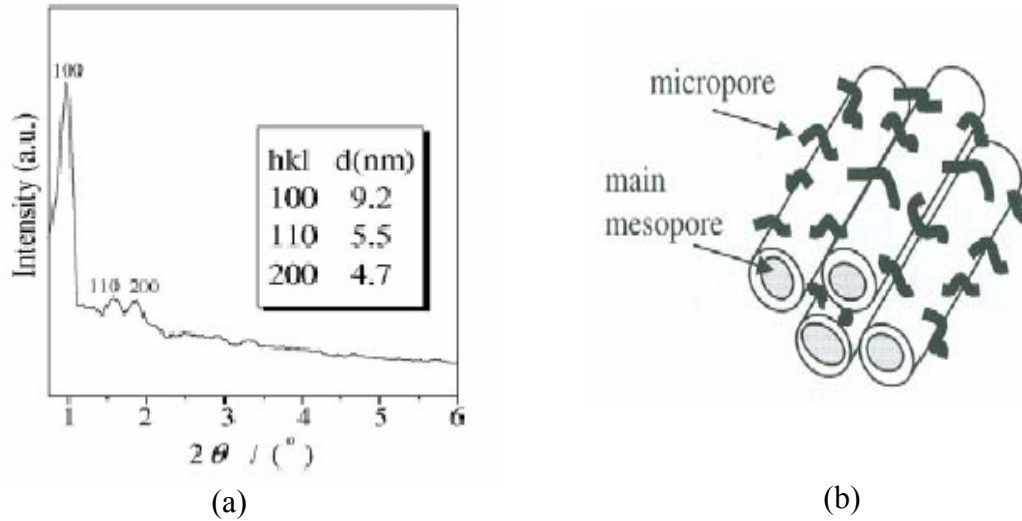
2.3. SBA-15 ve MCF Sentez ve Karakterizasyonu

Son yıllarda nanoteknoloji alanındaki yoğun çalışmalardan dolayı, ileri katalizörler nanokristal ve nanogözenekli malzemeler formunda tasarlanmaktadır. Nanoyapılı katalizörlerin, kristal boyutu, gözenek boyutu ve dağılımı, yüzey alanları, bileşimsel esnekliği ve bileşik dağılımı gibi özellikleri kontrol edilebilir şekilde üretilmektedir. Katalizör tasarlamının en önemli unsurlarından biri, yüksek yüzey alanı ve ürün seçiciliğini sağlayan gözenek yapısını içermesidir [37]. Nanogözenekli malzemeler, IUPAC tarafından sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre; 2 nm’ den küçük gözenek yapısına sahip gözenekli malzemeler mikrogözenekli, 2-50 nm arasındakiler mezogözenekli, 50 nm ‘den büyük gözenek boyutlu malzemeler makrogözenekli olarak belirtilmektedir. Mezogözenekli katalizörlerin seçici oksidasyon reaksiyonları için mükemmel aktivite, seçicilik ve kararlılıkta oldukları literatürde belirtilmektedir. Yapılan kaynak araştırması sonucunda; katalitik seçici oksidasyon reaksiyonlarında yüksek yüzey alanı, kararlılığı ile nanogözenekli malzemeler kapsamına giren,

düzgün gözenek dağılımına sahip, hekzagonal yapıdaki mezogözenekli SBA-15 ve MCF malzemesinin araştırmacıların ilgisini çektiği görülmektedir.

2.3.1. “Santa Barbara amorphous” (SBA-15) malzemesi

SBA-15 oldukça düzenli, iki boyutlu hekzagonal silika yapıda ve 50-100 Å arasında homojen gözenek boyut dağılımına sahip bir malzemedir. Yaklaşık %85 gözenek hacmine sahip SBA-15 özellikle 31-64 Å arasında değişen silika duvar kalınlığı ile oldukça yüksek termal kararlılık göstermektedir. Yüksek yüzey alanı (600-1000 m²/g) ile fazla miktarda aktif metal yüklemesine izin veren SBA-15, düşük yüzey asitliği ve büyük moleküllü organik malzemelerin kolay taşınımıyla uygun kütle transfer koşulları sağlayan yüksek gözenek boyutu ile de seçici oksidasyon reaksiyonları için ilgi görmektedir. SBA-15’nin karakteristik XRD pikleri ve yapının şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmektedir.

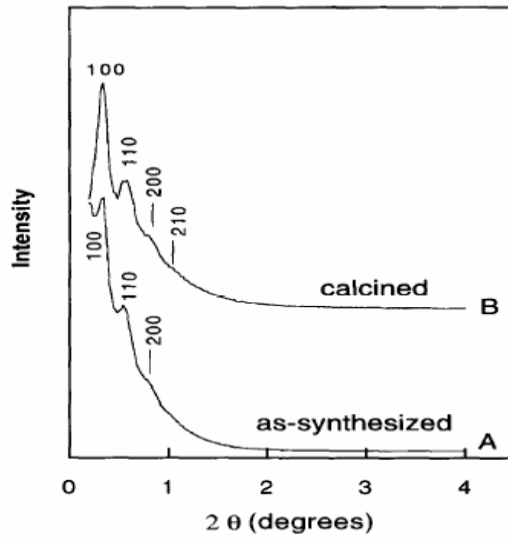


Şekil 2.2. (a) SBA-15 malzemesinin karakteristik XRD pikleri [38] (b) SBA-15 şematik gösterimi [39]

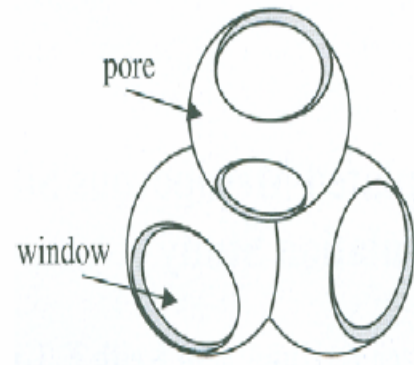
2.3.2. “Mesocellulous silica foam” (MCF) malzemesi

Üç boyutlu propan ve propilenin difüzyonuna izin veren 100-300 Å arasında çok geniş küresel gözeneklere sahip MCF malzemesinin sentez şartları SBA-15 ile

aynıdır. SBA-15'den farklı olarak sentez sırasında gözenek büyütücü özelliği bulunan 1,3,5-Trimetil Benzen (TMB) TMB/ EO₂₀PO₇₀EO₂₀ “triblok kopolimer”: 0,3-0,5 (kütlece) oranlarında sentez çözeltisine ilave edilmektedir. MCF dar gözenek boyut dağılımına ve 600-1000 m²/g yüzey alanına sahiptir. Şekil 2.3'de MCF'nin karakteristik XRD pikleri ve yapının şematik gösterimi verilmiştir.



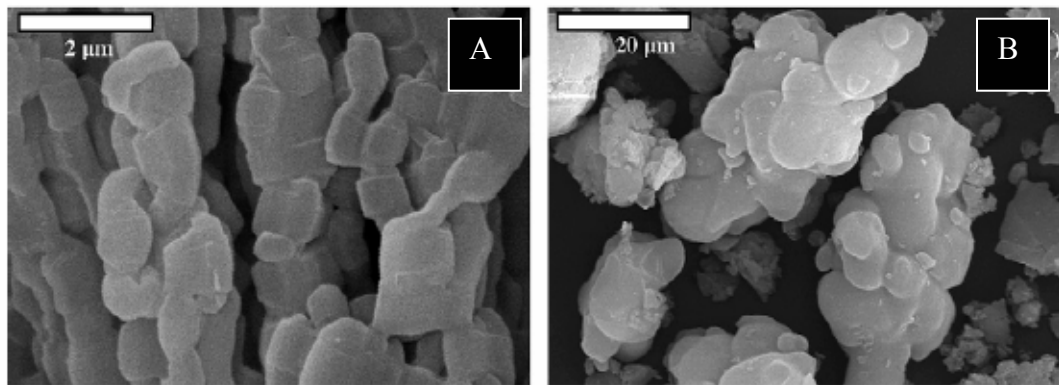
(a)



(b)

Şekil 2.3. (a) MCF malzemesinin karakteristik XRD pikleri (A) kalsine edilmemiş (B) kalsine edilmiş [40] (b) MCF şematik gösterimi [39]

Resim 2.1' de Karakoulia ve ark. (2007) tarafından yapılmış çalışmadan alınmış saf SBA-15 ve MCF'in SEM fotoğrafları verilmiştir.



Resim 2.1. SEM fotoğrafları (A) SBA-15 (B) MCF [29]

2.3.3. SBA-15 ve MCF destek malzemelerinin sentez ve karakterizasyonu için yapılmış çalışmalar

Zhao ve ark. (1998), polimerleşmiş silika yapının düzenlenmesini sağlayan amfifilik triblok kopolimer kullanarak, yaklaşık 300 angstrom homojen gözenek boyutuna sahip, hekzagonal mezogözenekli silika yapıdaki SBA-15 malzemesini hazırlamışlardır. SBA-15 malzemesinin düzenli iki boyutlu hekzagonal yapısını elde etmek için, HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄ ve H₃PO₄ gibi asitler kullanılarak sentezin asidik ortamda yapılması sağlanmıştır. pH değerinin 2-6 arasında olduğu durumlarda silika jel ya da çökeltme oluşumunun gerçekleşmediği görülmüştür. pH=7 ‘ de sadece düzensiz veya amorf silika oluşumu söz konusudur. SBA-15 sentezi için organik yapı yönetici malzeme PEO-PPO-PEO mezo yapıyı düzenleyici özelliklerinden, amfifilik karakterinden, düşük maliyetinden ve çevresel etkilerinin az olmasından dolayı yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Blok kopolimerin reaksiyon karışımı içindeki miktarının ağırlıkça % 0,5-6 arasında olması gerektiği yapılan çalışma sonucunda anlaşılmıştır. Polimerin sentez karşısındaki konsantrasyonunun %6’ dan daha fazla olduğu durumda sadece silika jelin oluştuğu, %0,5’den daha az kullanılması halinde ise amorf silika oluşumu gözlemlenmiştir. Aynı şekilde, reaksiyon sıcaklığının oda sıcaklığı altında tutulması ile sadece amorf silika meydana gelmiştir. SBA-15’ nin istenilen gözenek boyutu ve gözenek duvar kalınlığı 35-140 °C ‘ de 11-72 saat hidrotermal işleme tabi tutulması sonucunda oluşmuştur. 31-64 Å arasında kalın gözenek duvarlarına sahip SBA-15’nin bu özelliğinden dolayı MCM-41’ den daha kararlı olduğu görülmüştür. Kalsine edilmiş MCM-41’in 6 saat 100°C’deki su içinde tutulmasının ardından karakteristik yapısını kaybederek amorf hale geldiği ancak, SBA-15’ nin 24 saat aynı sıcaklıkta su içinde tutulması sonucunda yapısal özelliklerinin değişmediği görülmüştür [40].

Lettow ve ark. (2000), iki farklı mezogözenekli silika (MCF ve SBA-15) arasındaki faz geçişini araştırmışlardır. SBA-15 hekzagonal olarak dizilmiş silindirik gözeneklerin (6-12 nm çapı) düzenlenmesinden oluşmuştur. MCF ise 22-42 nm çapında yaklaşık 10 nm pencereler ile bağlantılı küresel boşluklardan oluşmuştur. Her ikisi de şablon (template) olarak amfifilik triblok kopolimer olan Pluronic P123 kullanılarak

sentezlenmiştir. MCF'i oluşturmak için dayanıklı trimetilbenzen eklenmesinin dışında her iki malzeme için de sentez koşulları aynıdır. Faz geçişinin yağ-polimer kütle oranının 0,2-0,3 olması durumunda gerçekleştiği bulunmuştur. 1,3,5-Trimetilbenzen (TMB, mesitilen) ilk olarak MCM-41 malzemesinde gözenekleri büyütmek için kullanılmıştır. Büyütme prosesi, gözenek çapını 40' dan 100 Å' a artırırken MCM-41' deki silindirik gözeneklerin hekzagonal yapısı korunmuştur [41].

Flodström ve ark. (2003), mezogözenekli silika yapıyı oluşturmak için farklı blok uzunluklarında Pluronic yüzey aktif maddelerin ((EO)_x-(PO)_y-(EO)_x) etkisini çalışmışlardır. Sentez, asidik koşullar altında, yüzey aktif maddenin misel çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Malzeme SAXS (düşük açılı X-ray taraması), TEM ve nitrojen adsorpsiyon ölçümlerinde karakterize edilmiştir. Polimerlerin EO-blok uzunluğu silikanın mezo yapısının oluşmasını etkilemiştir. Hekzagonal malzeme (SBA-15) için, duvar kalınlığının EO-bloklarının uzunluğuna bağlı olduğu görülmüştür. Bunun yanında, PO-blok uzunluğunun gözenek çapı üzerine oldukça büyük etkisi olmuştur. PO-blok uzunluğunun şablonlama (templating) yeteneğini etkilediği bulunmuştur. Daha uzun PO-blokları daha yüksek düzenlenmiş alan ve düzenli partiküllerin oluşmasını sağlamıştır. Çalışmada, sabit PO-blok uzunluğuna sahip L101, P103, P104, P105 ve F108 ile sabit EO-blok uzunluğuna sahip P65, P84, P103 ve P123 triblok kopolimerler kullanılarak yapılan iki seri deneyde blok uzunluklarının malzeme yapısına etkisi incelenmiştir. Buna göre; EO blok uzunluğu arttıkça 51 Å olan duvar kalınlığı 62 Å' a çıkarken gözenek çapında değişiklik görülmemiştir, bunun yanında PO blok uzunluğu arttıkça gözenek çapının arttığı ve duvar kalınlığının 44 Å' dan 56 Å' a çıktığı belirlenmiştir. Her iki seride de yüzey alanlarında belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir [42].

Zhang ve ark. (2006), yardımcı katyonik bir şablon olan setiltrimetil amonyumbromid (CTAB) ve inorganik katkı maddesi olarak NH₄F ve KCl kullanarak, blok kopolimer EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123)' ün misel özelliklerinin kontrol edilmesi üzerine çalışmışlardır. P123 ile birlikte CTAB ve katkı maddelerinin kullanılmasıyla SBA-15' in gözenek boyutları azaltılmıştır. SBA-15 malzemesi

XRD, N₂ fiziksel sorpsiyon izotermi ve TEM ile karakterize edilmiştir. SBA-15'in gözenek boyutları CTAB içeriğinin artması ile 8,49'dan 4,78 nm'ye düştüğü görülmüştür. Buna rağmen, CTAB içeriğinin artması daha düşük yapısal düzene sahip malzemenin sentezlenmesine neden olmuştur. F⁻ eklenmesi yapısal periyodu önemli ölçüde geliştirmiş aynı zamanda gözenek boyutunu genişletmiştir. KCl eklenmesi ise gözenek boyutunu belirgin bir şekilde değiştirmezken yapısal düzeni geliştirmiştir [43].

Hess ve ark. (2006), mezogözenekli silika yapıdaki SBA-15 üzerine oldukça yüksek dağılımlı vanadyum oksit yüklemesinin kontrollü bir şekilde yapılması üzerine bir mekanizma geliştirmişler ve X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman ve "DRIFTS" ile VO_x/SBA-15 'nin fiziksel özelliklerini belirlemişlerdir. 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) kullanılarak SBA-15' nin işlevselliği artırılmış, ardından HCl asit ile muamele edildikten sonra dekavanadat (V₁₀O₂₈⁶⁻) ile anyon değişimi yapılmış ve son olarak kalsine edilerek SBA-15 malzemesi elde edilmiştir. Spektroskopik analizler, APTMS' nin hidroksil gruplar aracılığı ile yüzeye aşılandığını göstermiştir. Ortam koşullarında, APTMS' nin SBA-15 üzerine oldukça geniş bir şekilde hidroliz olduğu bulunmuştur. XPS analizi, SBA-15 üzerinde APTMS yapısının yüzey suyundan oldukça güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermiştir. Anyon değişimi boyunca dekavanadatın gözenek içlerine bozulmadan girdiği bulunmuş, böylece organik yapıda değişim meydana gelmediği görülmüştür. Kalsinasyon basamağında, dekavanadatın ayrıştığı ve vanadyum oksitin SBA-15 yüzeyine silanol grupları aracılığıyla bağlandığı ve oldukça yüksek dağılımlı yüzey vanadyum oksit türlerinin olduğu görülmüştür [44].

Bae ve ark. (2007), SBA-15 malzemesinin kopolimer yüzey aktif maddesinin, termal işlem veya çözücü yıkaması ile uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Yüzey aktif maddenin ne kadarının yapıdan uzaklaştığının belirlenmesi amacıyla ¹H MAS NMR analiz yöntemini kullanmışlardır. Termal işlem sırasında yüzey hidroksil gruplarının su ile yer değiştirerek azaldığı ve ayrılmış silanol gruplarının arttığı görülmüştür. Etanol ile üç kere yıkamanın P123' ün uzaklaştırılmasında sudan çok daha etkili

olduğu bulunmuştur. SBA-15 yapısının, termal işlem ile kimyasal bağ düzeninin azaldığı görülmüştür [45].

Gao ve ark. (2007), farklı pH ortamında V-SBA-15 ($n_{Si/V} \approx 10$) mezogözenekli moleküler elekler sentezlemiş ve XRD, N₂ adsorpsiyon, TEM, UV-vis, Raman, FT-IR, ESR ve NH₃-adsorpsiyon teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Hazırlanan malzemenin içinde vanadyum türlerinin yerlerinin belirlenmesinde pH değerinin önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. pH değeri arttıkça, kristal yapıdaki vanadyum oksit miktarının azaldığı, ayrılmış tetrahedral (V⁵⁺) vanadyum türlerinin ve karesel piramit yapıdaki VO²⁺ türlerinin arttığı bulunmuştur. pH=3' de, vanadyum türleri silika iskeleti içinde yer alırken, güçlü asit siteleri kurulmuş ve böylece NH₃ adsorplanmasından sonra doğrusal V⁵⁺-ONH₃H⁺-O-V⁴⁺ gupları oluşmuştur. Düşük pH değerlerinde sentezlenen malzemeler için kristal vanadyum türleri oluşmuş ve zayıf asit sitelerinden dolayı dağılmış tetrahedral vanadyum türlerinin azaldığı görülmüştür [46].

Timofeeva ve ark. (2007), hidrotermal yöntem kullanarak seryum içeren mezogözenekli malzeme sentezlemiş ve elde ettikleri malzemeleri IR, DR-UV-vis ve “DRIFT” spektroskopisi, XRD ve N₂ adsorpsiyon teknikleri ile karakterize etmişlerdir. SBA-15 içine %2' ye kadar seryum eklenmesi ile d_{100} ve birim hücre (a_0) parametresinin arttığı, daha fazlasında ise sabit kalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. “DR-UV-vis” karakterizasyon yönteminden elde edilen sonuçlara göre, CeO₂ kristal formu içinde seryum atomlarının kümeleştiği görülmüştür. Ce-SBA-15 katalizörünün katalitik aktivitesini etkileyen en önemli faktörlerin seryum içeriğinin etkisi, seryum atomlarının yeri, silanol guplarının Ce-SBA-15 yüzeyindeki yeri olduğu belirlenmiştir. Seryum miktarı arttıkça yüzey alanının düştüğü, ortalama gözenek çapının %2 yüklemeye kadar düştüğü sonrasında sabit kaldığı bulunurken, iskelet duvar kalınlığının arttığı bulunmuştur [47].

Dai ve ark. (2007), asidik ortamda iki-adımlı doğrudan sentez yöntemini kullanarak seryum(III) içeren SBA-15 (Ce-SBA-15) mezogözenekli moleküler elekler sentezlemişler ve XRD, UV-vis, ESR, TEM, N₂ adsorpsiyon ve FT-IR ile karakterize

etmişlerdir. Ce-SBA-15 malzemesi geniş gözenek çapı, gözenek hacmi ve homojen mezogözenekli boyut dağılımı ile oldukça yüksek düzenli mezoyapı göstermiştir. SBA-15 iskelet yapısı içine seryum türlerinin yerleştirilmesi sentez çözeltisinin pH değerinin ayarlanması ile kontrol edilmiştir. pH değeri 6,0'dan küçük olan çözeltelerde, Ce(III)-SBA-15 sentezlenmiştir. pH değeri 6,0'dan büyük olan değerlerde ise SBA-15 malzemesi içinde Ce(IV) türlerinin olduğu görülmüştür. İki adımlı sentez yönteminin SBA-15'nin gözenek boyutunu ve gözenek hacmini genişleten, uygulanabilir, etkili ve basit bir yöntem olduğu belirtilmiştir [48].

Brodie-Linder ve ark. (2008), SBA-15 malzemesinin sentezi sırasında çökelmeden önce ve sonraki termal işlemin etkisini incelemişlerdir. TEOS polimerizasyonunun ilk on dakikası içinde 28-55 °C arasında yapılan termal işlemin yüzey silanol gruplarını ve SBA-15 malzemesi içindeki mikrogözenekliliği etkilediği bulunmuştur. FTIR analizi sonuçlarına göre, başlangıç reaksiyon sıcaklığının 55 °C' ye artırılması ile yüzey silanol gruplarının türünün dağılımında değişikliğe neden olduğu görülmüştür. Toplam gözenek hacminin sıcaklık ile azaldığı, böylece mikrogözenekliliği azalttığı bulunmuştur [49].

Yapılan kaynak araştırması sonucunda, nanoyapılı katalizörlerin kontrol edilebilir gözenek boyutu ve dağılımı ile yüksek yüzey alanları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çektiği görülmüştür. Nanoboyuttaki katalizörler, pek çok önemli kimyasalın üretim prosesinin merkezi olan katalitik seçici oksidasyon reaksiyonu için yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılık göstermektedirler. Genellikle aktif madde içeren nanogözenekli malzemeler, hidrokarbon oksidasyonu sırasında meydana gelen birden fazla reaksiyonun olduğu sistemlerde yan ürünleri azaltabilmesi ve istenilen ürün için yüksek seçicilik ve dönüşüm göstermesi açısından büyük önem taşımaktadırlar. Bu çalışmada, propanın oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu için yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek yapısı ve termal kararlılığı ile araştırmacıların ilgisini çeken mezogözenekli “Santa Barbara Amorph” (SBA-15) ve “Mesocellulose Silica Foam” (MCF) malzemelerinin katalizör destek maddesi olarak araştırılmasına karar verilmiştir. Vanadyum, yüksek oksidasyon potansiyeli ve kolay indirgenebilirliğe (redoks katalizörü) sahip bir metaldir. Ayrıca propanın

oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu için aktif ve seçici özellik gösterdiği literatürde belirtilmektedir. Seryumun, katalitik performansı ve aktif sitelerin kararlılığını artırması, reaksiyon boyunca katalizörde kok birikimini önlemesi ve oksijen tutma kapasitesinin yüksek olması gibi özelliklere sahip olduğu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmektedir. Bu nedenle, literatürde belirtilmeyen yapısında V ve Ce bulunduran SBA-15 ve MCF destekli katalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmaları yürütülmüştür.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar mezogözenekli hekzagonal silika yapılı saf SBA-15 ve MCF sentez şartlarının belirlenmesi, belirlenen sentez şartlarında tekrarlanabilirliğinin görülmesi amacı ile tekrarlanabilirlik sentezleri, vanadyum, seryum tekli ve karışık metal oksitleri içeren SBA-15 ve vanadyum ve seryum karışık metal oksit içeren MCF' in doğrudan (hidrotermal) sentez ve emdirme (impregnation) yöntemi ile sentezlenmesi, elde edilen malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi), BET yüzey alanı, N₂ adsorpsiyon analizi (tek nokta ve çok noktalı yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek boyut dağılımı, gözenek hacmi), TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme), EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), FT-IR (Fourier-Transform İnfrared Spektroskopisi) kullanılarak yapılan karakterizasyon çalışmalarından meydana gelmektedir. Deneysel çalışma kapsamında, SBA-15 sentez şartlarının belirlenmesi için yapılan çalışmaların sonrasında hazırlanan katalizörler ve isimlendirilmeleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörler ve isimlendirilmeleri

Malzeme	Hazırlama Yöntemi	Destek	Metal
SBA-15	Hidrotermal Sentez	SBA-15	-
V@SBA-15	Emdirme Yöntemi	SBA-15	Vanadyum
V-SBA-15	Doğrudan Sentez (Hidrotermal)	SBA-15	Vanadyum
Ce@SBA-15	Emdirme Yöntemi	SBA-15	Seryum
Ce-SBA-15	Doğrudan Sentez (Hidrotermal)	SBA-15	Seryum
V-Ce@SBA-15	Emdirme Yöntemi	SBA-15	Vanadyum, Seryum
V-Ce-SBA-15	Doğrudan Sentez (Hidrotermal)	SBA-15	Vanadyum, Seryum
MCF	Hidrotermal Sentez	MCF	-
V-Ce@MCF	Emdirme Yöntemi	MCF	Vanadyum, Seryum
V-Ce-MCF	Doğrudan Sentez (Hidrotermal)	MCF	Vanadyum, Seryum

3.1. Saf SBA-15 Malzemesinin Sentez Şartlarının Belirlenmesi

Çalışmanın bu aşamasında, literatürde sentez şartları tam olarak açıklanmayan mezogözenekli SBA-15 malzemesi için sentez şartları belirlenmiştir. SBA-15 desteğinin sentezi ile ilgili literatür araştırması yapılmış ve reçete oluşturulmuştur. Sentez genel olarak altı basamaktan meydana gelmektedir. SBA-15 malzemesinin hazırlanması için kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmektedir.

SBA-15 Malzemesi İçin Kullanılan Kimyasallar

- Yüzey aktif madde (surfactant); triblok kopolimer ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (polietilen glikol-blok-polipropilen glikol-blok-polietilen glikol), $M_{av} = 5800$, Sigma-Aldrich). Yüzey aktif maddenin yapısal ve kimyasal özellikleri Ek-1’de verilmiştir.
- Silika kaynağı; TEOS (tetraetilortosilikat, Merck),
- Asit kaynağı, HCl asit (% 37, Carlo Erba ve Merck),
- Çözücü, deiyonize su, euRO 10-DI model, “Operating Instructions Reverse Osmosis System”

Sentez Basamakları

Birinci Basamak; Çözelti Hazırlama: SBA-15 malzemesinin sentezi için, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$: HCl: TEOS: H_2O : 2:60:4,25:15 kütleli oranı kullanılarak hazırlanan çözeltinin pH’ı 1’den küçüktür. SBA-15 sentezinde genel olarak, triblok kopolimer deiyonize su içerisinde oda sıcaklığında çözdürüldükten sonra kullanım oranlarına uygun miktarda asit kaynağı HCl (1,7 M, 2 M) oluşan homojen çözeltiye eklenir ve karıştırılır. Çalışma şartları Çizelge 3.2 ve 3.3’de verilmektedir.

İkinci Basamak; Karıştırma: Çözelti karıştırıldıktan sonra silika kaynağı TEOS damla damla ilave edilir. Elde edilen homojen çözelti magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırılır. TEOS eklendikten yaklaşık 30-60 dakika sonra çözeltide yoğunlaşma ve beyazlaşma görülmektedir. Çalışma şartları Çizelge 3.2 ve 3.3’de verilmektedir.

Üçüncü Basamak; Hidrotermal İşlem: Karıştırma işlemi ardından oluşan süt kıvamlı çözelti otoklava alınarak, sabit sıcaklıkta hidrotermal işlemde geçirilir. Ayrıca, hidrotermal işlem sırasında etüvde bekleme şeklinin malzeme yapısına etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmada, malzeme teflonda ağzı açık olarak tutulmuştur. Çalışma şartları Çizelge 3.2 ve 3.3’de verilmektedir.

Dördüncü Basamak; Süzme ve Yıkama: Oluşan heterojen çözelti süzülür ve deiyonize su ile yıkanır ya da yıkamadan doğrudan süzülerek katı ürün elde edilir. Yıkama sayısı ve yıkama suyu miktarı Çizelge 3.2 ve 3.3’de verilmektedir. Bu aşamada asit kaynağı olarak kullanılan HCl’nin fazlasının uzaklaşması sağlanmaktadır.

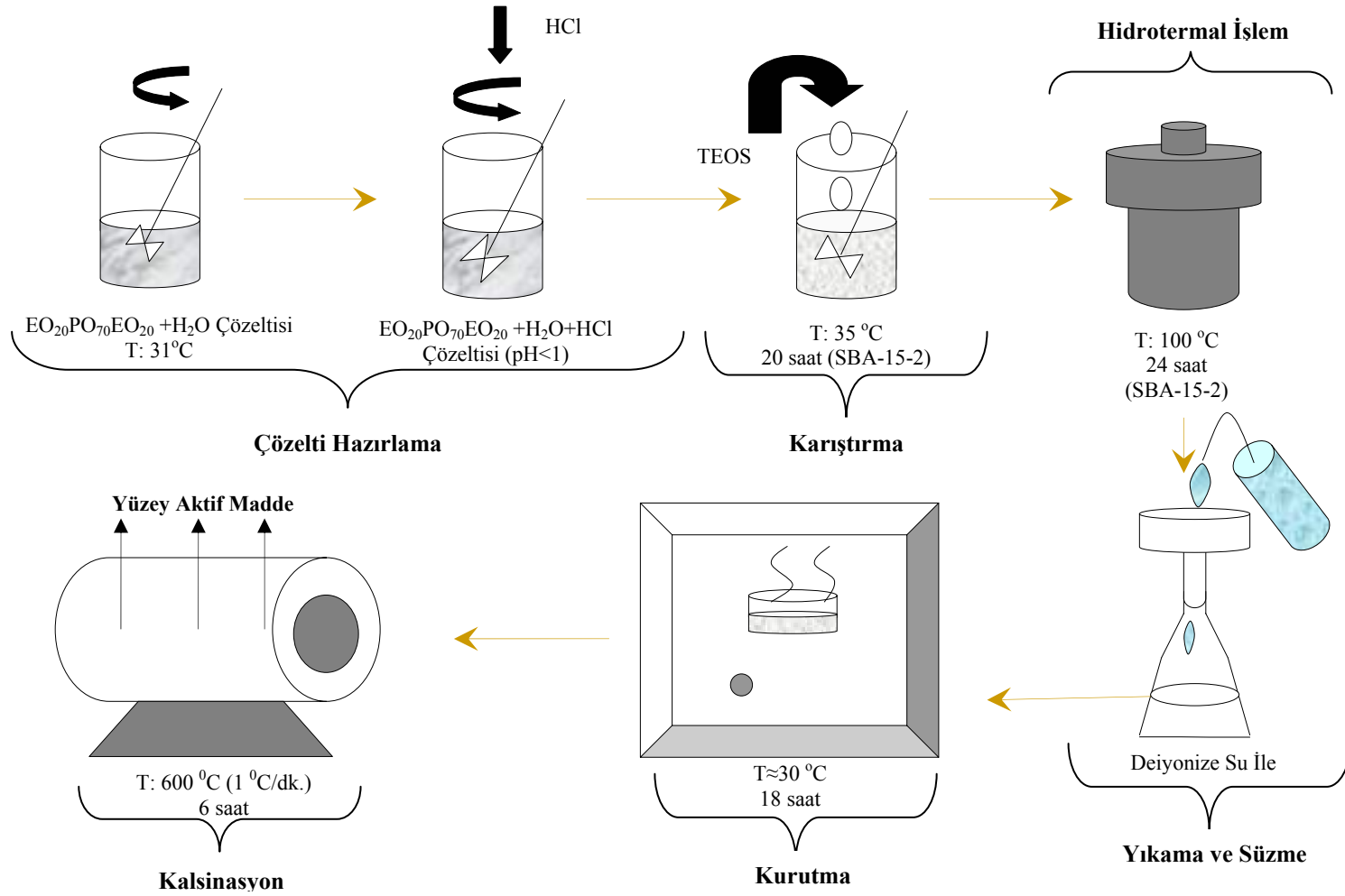
Beşinci Basamak; Kurutma: Elde edilen katı ürün, etüvde kurutulur. Çalışma şartları Çizelge 3.2 ve 3.3’de verilmektedir.

Altıncı Basamak; Kalsinasyon: Sentezlenen toz malzeme, kuru hava atmosferi altında, tüp fırında, sıcaklığı 1 °C/min artacak şekilde 500 veya 600 °C’ ye getirildikten sonra 6 saat kalsine edilir. Bu aşamada yüzey aktif madde triblok kopolimerin sentezlenen malzemeden uzaklaşması ve gözenek oluşumunun gerçekleşmesi beklenmektedir.

Yapılan deneysel çalışma sonucunda, farklı sentez şartları ile elde edilen numunelerin XRD ve BET analizlerine bakılmıştır. Karakterizasyon sonuçları ve hazırlama süresinin kısa olması açısından Bae ve ark.’nın 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada belirtilen sentez yöntemi kullanılarak hazırlanan SBA-15-2 numunesinin sentez şartlarının esas alınarak deneysel çalışmalara devam edilmiştir. Belirlenen sentez şartlarının tekrarlanabilirliğinin test edilmesi amacı ile SBA-15-2 sentezi hidrotermal yöntem kullanılarak tekrarlanmıştır.

SBA-15 malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1’de, SBA-15 sentez şartlarının belirlenmesi için literatürdeki kaynaklar esas

alınarak yapılan çalışmaların özeti Çizelge 3.2’de, sentez için gerçekleştirilen parametrik çalışmaların özeti Çizelge 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.1. SBA-15 malzemesi sentezinin şematik gösterimi

Çizelge 3.2. Literatürden alınan sentez yöntemlerine göre SBA-15 malzemesinin sentezi

Jel	Numune	Hammadde Miktarı	İlave Ediliş Şekli	Karıştırma Sıcaklığı ve Süresi		Hidrotermal İşlem Sıcaklığı ve Süresi	Yıkama ve Süzme İşlemi	Kurutma Sıcaklığı ve Süresi
				TEOS'tan Önce	TEOS'tan Sonra			
SBA-15-1** (Lazaro ve ark., 2007)	SBA-15-1	2,0668 g $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 62 g 1,7 M HCl 4,13 g TEOS	1,7 M HCl ile $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ karıştırılıp çözelti hazırlanır. 2 saat sonra TEOS damla damla ilave edilir.	2 saat 350 rpm 40 °C	2 saat 350 rpm 46 °C	24 saat 100 °C Otoklav içinde	Yarım piset deiyonize su ile yıkandı	Oda sıcaklığında 24 saat + 100 °C' de 24 saat
SBA-15-2* (Bae ve ark., 2007)	SBA-15-2	2,0050 g $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 15 g deiyonize su 60,75 g 2 M HCl 4,27 g TEOS	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ üzerine deiyonize su ilave edilerek karıştırılır. Elde edilen homojen çözelti üzerine 2 M HCl ilave edilir. 1 saat karıştırıldıktan sonra TEOS çözelti üzerine damla damla eklenir.	1 saat 300 rpm 35 °C	20 saat 300 rpm 35 °C	24 Saat 100 °C Otoklav içinde	Yarım piset deiyonize su ile yıkandı	Yaklaşık oda sıcaklığında 18 saat
SBA-15-3* (Flodstrom ve ark., 2003)	SBA-15-3	3,8439 g $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 90 g deiyonize su 60 g 2 M HCl 8,00 g TEOS	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, deiyonize su ve 2 M HCl içine konularak çözelti 35 °C' ye ısıtılırken karıştırılarak çözündürülür. Üç saat karıştırıldıktan sonra, TEOS damla damla ilave edilir.	3 saat 275 rpm 38 °C	24 saat 275 rpm 38 °C	24 saat 95 °C Otoklav içinde	Bir piset deiyonize su ile yıkandı	Oda sıcaklığında Bir gece aşımı
SBA-15-4* (Liu ve ark., 2004)	SBA-15-4	4,0086 g $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 30,06 g deiyonize su 120,26 g 2 M HCl 8,52 g TEOS	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, deiyonize su ve 2 M HCl içine konularak homojen çözelti elde edilene kadar karıştırılır. Karıştırma devam ederken TEOS damla damla ilave edilir.	4 saat 400 rpm 35-40 °C		3 gün 95 °C Otoklav içinde	Yarım piset deiyonize su ile yıkandı	100 °C Bir gece aşımı

*Tüp fırında, kuru hava ile 600 °C' de 6 saat kalsine edilmiştir.

** 500°C' de 6 saat kalsine edilmiştir.

Çizelge 3.3. SBA-15 malzemesinin sentezi için yapılan parametrik çalışmalar

Jel	Numune	Hammadde Miktarı	İlave Ediliş Şekli	Karıştırma Sıcaklığı ve Süresi		Hidrotermal İşlem Sıcaklığı ve Süresi	Yıkama ve Süzme İşlemi	Kurutma Sıcaklığı ve Süresi
				TEOS'tan Önce	TEOS'tan Sonra			
HİDROTERMAL İŞLEM ŞEKLİ VE SÜRESİNİN ETKİSİ								
SBA-15-5	SBA-15-5-a*	4,0163 g EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ 30,12 g deiyonize su 120,49 g 2 M HCl 8,53 g TEOS	Deiyonize su üzerine 2 M HCl ilave edilerek çözelti hazırlanır. EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ üzerine çözelti ilave edilir. 1 saat karıştırıldıktan sonra TEOS damla damla ilave edilir.	1 saat 350 rpm 35 °C	24 saat 350 rpm 35 °C	Etüvde, teflonda, ağzı açık 24 saat 100 °C	Deiyonize su ile pH: 5,13 olana kadar yıkandı	24 saat oda sıcaklığında + 24 saat 100 °C' de
	SBA-15-5-b*			1 saat 350 rpm 35 °C	24 saat 350 rpm 35 °C	Etüvde, içinde 24 Saat 100 °C	Deiyonize su ile Ph: 4,76 olana kadar yıkandı	
	SBA-15-5-c*			1 saat 350 rpm 35 °C	24 saat 350 rpm 35 °C	Etüvde, içinde 3 gün 100 °C	Deiyonize su ile pH: 4,90 olana kadar yıkandı	
SÜZME VE YIKAMA İŞLEMİNİN ETKİSİ								
SBA-15-6	SBA-15-6-a*	4,0596 g EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ 30,45 g deiyonize su 122 g 2 M HCl 8,63 g TEOS	Deiyonize su üzerine 2 M HCl ilave edilerek çözelti hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ üzerine ilave edilir. Çözünene kadar oda sıcaklığında karıştırılır. Homojen çözelti elde edildikten sonra TEOS damla damla eklenir.	Homojen çözelti oluşana kadar 500 rpm 35 °C	24 saat 500 rpm 35 °C	Etüvde otoklavda 24 saat 100 °C	Süzme işlemi var, yıkama yok.	24 saat oda sıcaklığında + 24 saat 100 °C' de
	SBA-15-6-b*			Homojen çözelti oluşana kadar 500 rpm 35 °C	24 saat 500 rpm 35 °C	Etüvde otoklavda 24 saat 100 °C	Deiyonize su ile pH: 4,40 olana kadar yıkandı.	

*Tüp fırında, kuru hava ile 600 °C' de 6 saat kalsine edilmiştir.

3.2. Metal (V,Ce,V-Ce) İçerikli SBA-15 Sentezi

Yüksek oksidasyon potansiyeli, redoks katalizörü olması (kolay indirgenebilirlik), ODHP reaksiyonunda aktif ve seçici özellik göstermesinden dolayı vanadyum ve katalitik performansı ve aktif sitelerin kararlılığını artırması, reaksiyon boyunca katalizörde kok birikimini önlemesi ve oksijen tutma kapasitesinin yüksek olması nedeni ile seryum içeren SBA-15 malzemesi emdirme (impregnation) ve doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Yapılan literatür araştırması sonucunda ODHP reaksiyonlarına destek madde üzerindeki toplam metal miktarının etkisi incelendiğinde düşük metal yüklemelerinde metalin destek madde üzerine dağılımının iyi olduğu ancak yüksek yüklemelerde polimerleşme ve kümeleşme meydana geldiği görülmüş ve bu durumun sonucunda istenmeyen yan ürün oluşumu gerçekleşmiştir. Deneysel çalışmada literatür araştırmasından da faydalanarak toplam malzeme miktarına, toplam %5 metal yüklenmesine karar verilmiştir. V ve Ce tek olarak yüklenmekle beraber karışık oksit halinde de yüklenmiştir. Emdirme (impregnation) ve doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemleri kullanılarak elde edilen metal içerikli SBA-15 malzemesi için kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

Kullanılan Kimyasallar

- Yüzey aktif madde (surfactant); triblok kopolimer ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (polietilen glikol-blok-polipropilen glikol-blok-polietilen glikol), $M_{av} = 5800$, Sigma-Aldrich),
- Silika kaynağı; TEOS (tetraetilortosilikat, Merck),
- Asit kaynağı, HCl asit (% 37, Carlo Erba ve Merck),
- Çözücü, deiyonize su, euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse Osmosis System,
- Amonyum monovanadat (Merck),
- Seryum (III) nitrat hekzahidrat (Merck),
- Metanol (Merck, %99,9 saflıkta).

3.2.1. Emdirme yöntemi (impregnation) ile V, Ce ve V-Ce içerikli SBA-15 sentezi

Emdirme yöntemi ile metal içerikli SBA-15 sentezi genel olarak çözelti hazırlama, karıştırma, kurutma ve kalsinasyon olmak üzere dört basamaktan meydana gelmektedir.

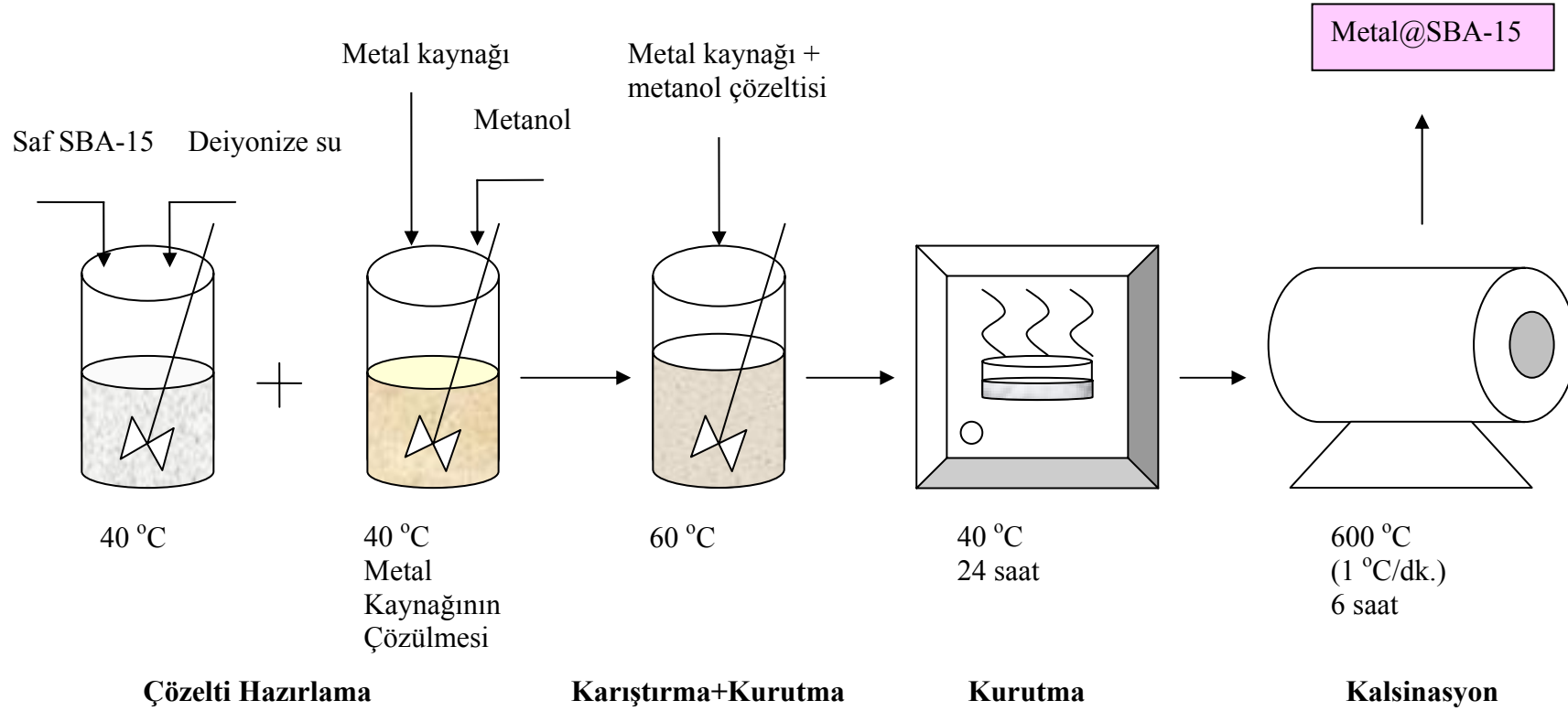
1. Basamak; çözelti hazırlama: 15-20 ml deiyonize su ile daha önce sentezlenmiş (kalsine edilmiş) saf SBA-15 numunesi 40 °C’de karıştırılır. Hazırlanan katalizör içinde ağırlıkça toplam %5 metal olacak şekilde hesaplanan metal kaynağı 5-20 ml metanol içinde 40 °C’de çözündürülür. Eklenecek metal miktarı için örnek hesaplama EK-2’de verilmiştir.
2. Basamak; karıştırma: SBA-15’nin deiyonize su ile elde edilen süspansiyon çözeltisi üzerine metal kaynağı + metanol çözeltisi damla damla ilave edilir ve 60 °C’de kuruyana kadar karıştırılır.
3. Basamak; kurutma: Elde edilen katı malzeme beherden alınarak 24 saat 40 °C’de kurutulur.
4. Basamak; kalsinasyon: Kurutulan malzeme 600 °C’ ye (ısıtma hızı: 1 °C/dk.) ısıtılan tüp fırında, üzerinden kuru hava geçirilerek 6 saat süreyle kalsine edilir. 6 saat sonunda fırının ısıtıcısı kapatılarak soğuyana kadar numune üzerinden kuru hava geçmesi sağlanır.

Çizelge 3.4’de emdirme yöntemi ile hazırlanan V, Ce ve V-Ce içerikli SBA-15 malzemelerinin sentez şartları ve Şekil 3.2’de sentez şeması verilmiştir.

Çizelge 3.4. Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan V, Ce ve V-Ce içerikli SBA-15 sentez şartları

Numune	Malzemeler	İlave Ediliş Şekli	Karıştırma	Kurutma	Kalsinasyon
V@SBA-15 (%5 kütlece)	0,0848 g amonyum monovanadat 12 ml metanol * 20 ml deiyonize su 0,7008 g saf SBA-15				
Ce@SBA-15 (%5 kütlece)	0,1142 g seryum nitrat hekzahidrat 5,5 ml metanol* 20 ml deiyonize su 0,7002 g saf SBA-15	Deiyonize su ile SBA-15, 40 °C' de süspansiyon çözelti haline getirilir. Aynı anda metal kaynağı metanol ile 40 °C' de çözündürülür. Metal SBA-15 üzerine damla damla ilave edilir.	60 °C Kuruyana kadar 300 rpm	24 saat 40 °C	6 saat 600 °C
V-Ce@SBA-15 (%2.5 kütlece) (%2.5 kütlece)	0,0722 g seryum nitrat hekzahidrat 0,0535 g amonyummonovanadat 17 ml metanol* 20 ml deiyonize su 0,9094 g saf SBA-15				

* Metanol miktarı, metal kaynağının çözülmesine göre belirlenir.



Şekil 3.2. Emdirme yöntemi (impregnation) ile metal içerikli SBA-15 sentezinin şematik gösterimi

3.2.2. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile V,Ce,V-Ce içerikli SBA-15 sentezi

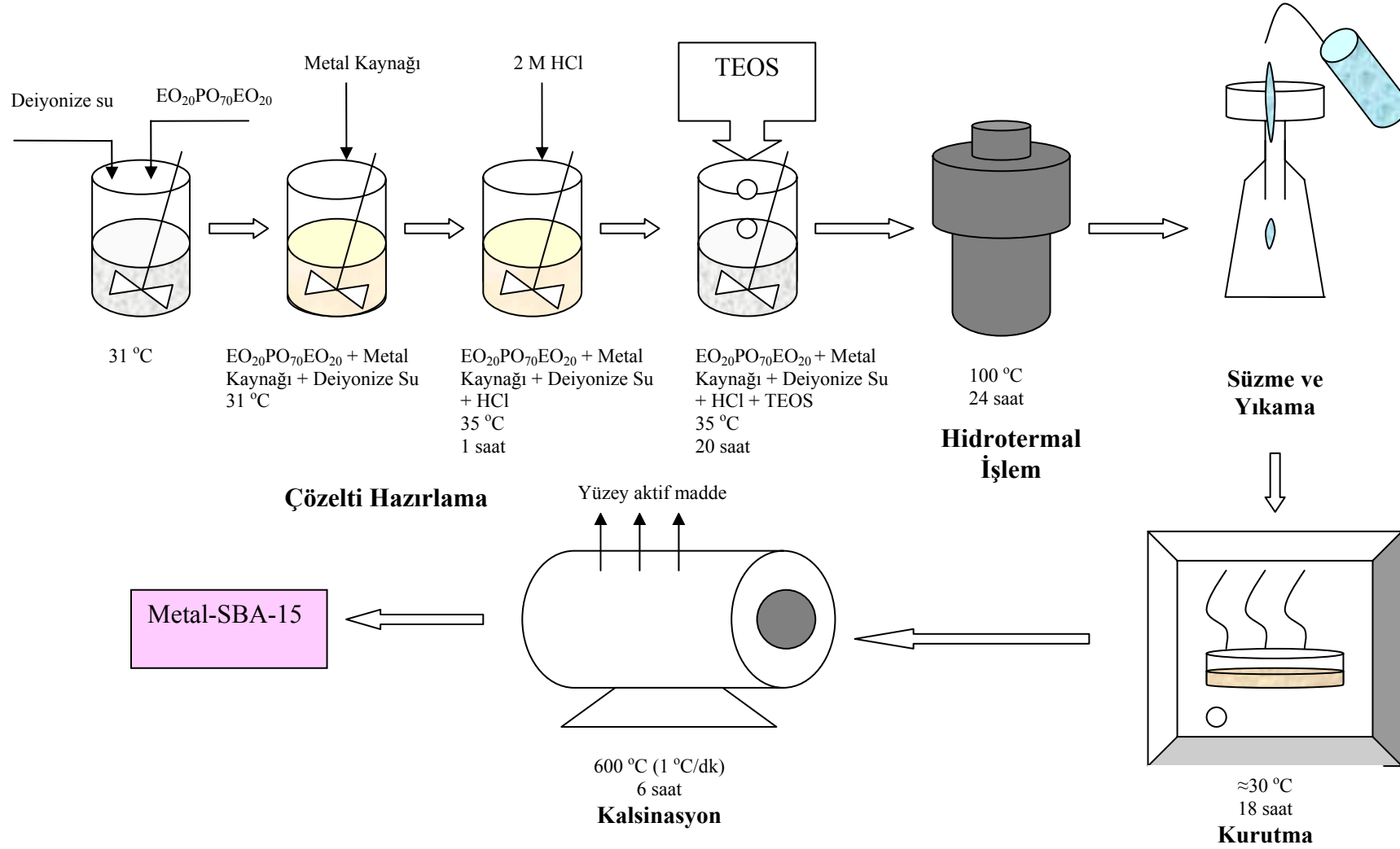
Doğrudan sentez yöntemi ile metal içerikli SBA-15 sentezi, saf SBA-15 sentezi ile aynı basamakları ve sentez şartlarını içermektedir. Metal içerikli SBA-15 sentezinde, saf SBA-15 sentezinden farklı olarak metal kaynakları sentez sırasında asit kaynağı eklenmeden önce direk olarak sentez çözeltisine ilave edilmektedir. Metal içerikli SBA-15 sentezinin doğrudan yöntem ile gerçekleştirilmesi aşağıda verilmiştir.

1. $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ triblok kopolimer yüzey aktif madde deiyonize su ile $\approx 30^\circ\text{C}$ 'de homojen çözelti oluşana kadar karıştırılır.
2. Hazırlanan malzeme içindeki toplam metal miktarı ağırlıkça %5 olacak şekilde hesaplanan metal kaynağı homojen çözeltiye ilave edilir ve 10 dakika kadar karışması beklenir. Eklenmesi gereken toplam metal miktarı için örnek hesaplama EK-3'de verilmiştir.
3. Elde edilen homojen çözeltiye 2 M HCl asit kaynağı olarak ilave edilir. Çözeltinin pH'ı 1'den küçüktür.
4. Bir saat 35°C 'de karıştırıldıktan sonra silika kaynağı TEOS damla damla çözeltiye ilave edilir ve çözelti aynı sıcaklıkta 20 saat süreyle karıştırılır. TEOS eklendikten yaklaşık 30-60 dakika sonra çözeltide beyazlaşma meydana gelmektedir.
5. 20 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen süt kıvamlı homojen çözelti otoklava alınarak 100°C 'de 24 saat etüvde bekletilir.
6. Etüvden alınan malzeme süzülür ve yarım piset kadar deiyonize su kullanılarak yıkanır.
7. Süzme işlemi sonrasında elde edilen katı ürün etüve alınarak $\approx 30^\circ\text{C}$ 'de 18 saat kurumaya bırakılır.
8. Oluşan toz malzeme, tüp fırında kuru hava ortamında 600°C 'de (ısıtma hızı: 1°C/dk.) 6 saat süreyle kalsine edilir.

Doğrudan sentez yöntemi ile elde edilen metal içerikli SBA-15 malzemesinin sentez şartları Çizelge 3.5'de ve sentezin şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemiyle elde edilen V, Ce ve V-Ce içerikli SBA-15 sentez şartları

Numune	Malzemeler	İlave Ediliş Şekli	Karıştırma	Hidrotermal İşlem	Yıkama ve Süzme	Kurutma	Kalsinasyon
V-SBA-15 (%5 kütlece)	2,0771 g $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 62,5 ml 2 M HCl 15 ml deiyonize su 4,56 ml TEOS 0,15 g amonyum monovanadat	Su ve $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ karıştırılarak homojen çözelti elde edilir, metal kaynağı homojen çözeltiye ilave edilir. HCl karışıma eklenir. 1 saat sonra damla damla TEOS ilave edilir.	20 saat 35 °C 300 rpm	24 saat 100 °C	Yarım piset deiyonize su ile	18 saat ≈30 °C	6 saat 600 °C
Ce-SBA-15 (%5 kütlece)	2,0734 g $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 62,5 ml 2 M HCl 15 ml deiyonize su 4,56 ml TEOS 0,206 g seryum nitrat heksahidrat						
V-Ce-SBA-15 (%2.5 kütlece) (%2.5 kütlece)	2,0121 g $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 62,5 ml 2 M HCl 15 ml deiyonize su 4,56 ml TEOS 0,098 g seryum nitrat heksahidrat 0,0750 g amonyum monovanadat						



Şekil 3.3. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile metal içerikli SBA-15 sentezinin şematik gösterimi

3.3. Saf MCF Malzemesinin Sentezi

SBA-15 malzemesinin sentez şartlarının belirlenmesinin ardından aynı sentez şartları esas alınarak MCF desteği sentezlenmiştir. SBA-15’den farklı olarak sentez sırasında gözenek büyütücü özelliği bulunan 1,3,5-Trimetil Benzen (TMB) sentez çözeltisine ilave edilmektedir. MCF malzemesinin sentezi için gerekli olan kimyasallar ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir.

MCF İçin Kullanılan Kimyasallar

- Yüzey aktif madde (surfactant); triblok kopolimer ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (polietilen glikol-blok-polipropilen glikol-blok-polietilen glikol), $M_{av} = 5800$, Sigma-Aldrich),
- 1,3,5-Trimetil Benzen (TMB) (Sigma-Aldrich, 1000 mg). Yapısal ve kimyasal özellikleri Ek-4’de verilmiştir.
- Silika kaynağı; TEOS (Tetraetilortosilikat, Merck),
- Asit kaynağı, HCl asit (% 37, Carlo Erba ve Merck),
- Çözücü, deiyonize su, euRO 10-DI model, “Operating Instructions Reverse Osmosis System”

Bu malzemeler SBA-15 malzemesinde olduğu gibi $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$: HCl: TEOS: H_2O : 2:60:4.25:15 kütleli oranında kullanılmaktadırlar. Buna ek olarak, 1,3,5-trimetil benzen TMB/ $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$: 0,5 kütle oranında sentez çözeltisine ilave edilmektedir. MCF malzemesinin sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

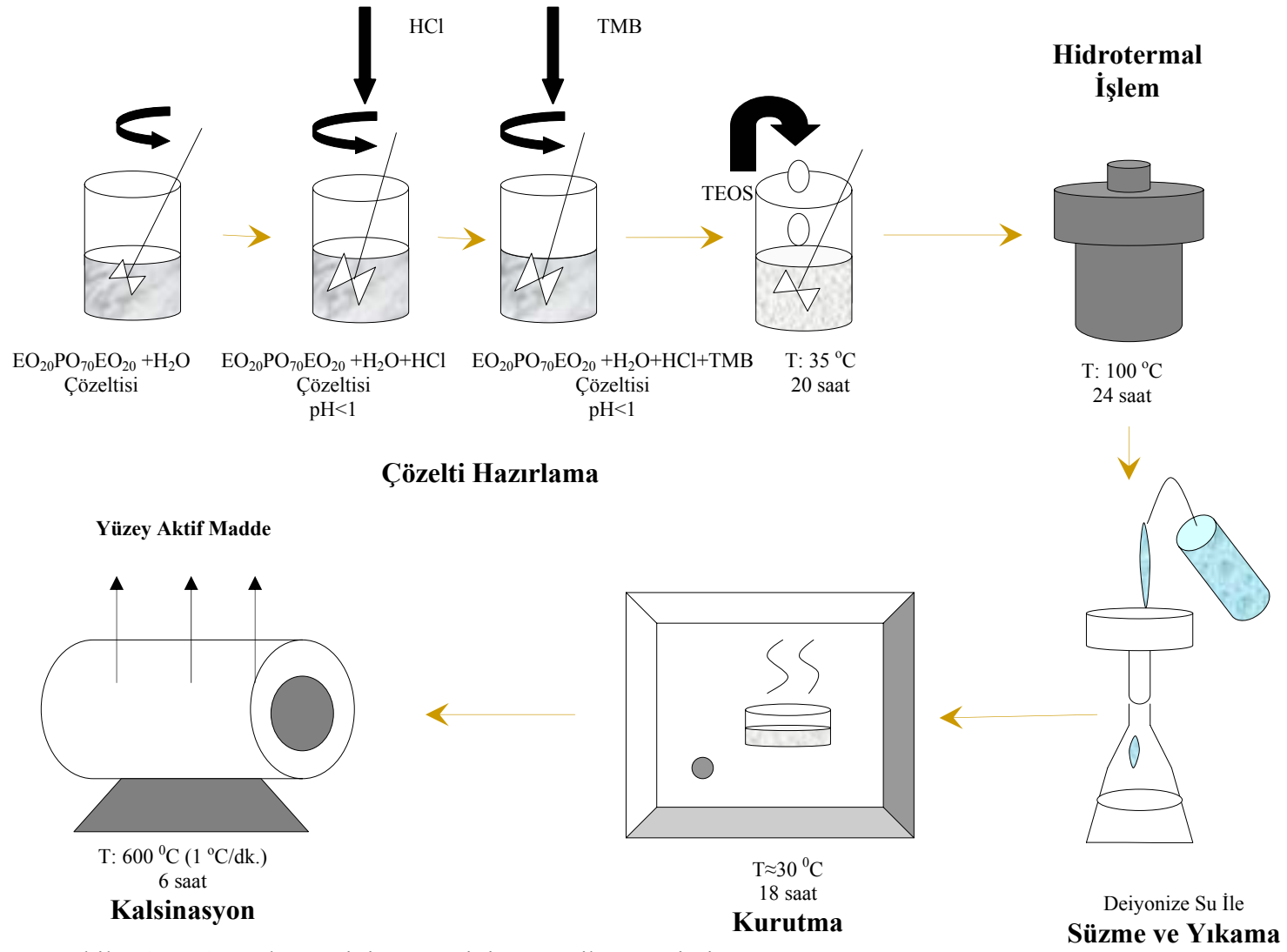
1. $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ triblok kopolimer yüzey aktif madde deiyonize su ile $\approx 30^\circ\text{C}$ ’de homojen çözelti oluşana kadar karıştırılır.
2. Elde edilen homojen çözeltiye 2 M HCl asit kaynağı olarak ilave edilir. Çözeltinin pH’ı 1’den küçüktür. HCl ‘nin hemen ardından 1,3,5-trimetil benzen çözeltiye ilave edilir.

3. Bir saat 35 °C’de karıştırıldıktan sonra silika kaynağı TEOS damla damla çözeltiye ilave edilir ve 20 saat süreyle çözelti aynı sıcaklıkta karıştırılır. TEOS eklendikten bir süre sonra çözeltide beyazlaşma meydana gelmektedir.
4. 20 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen süt kıvamlı homojen çözelti otoklava alınarak 100 °C’de 24 saat süreyle etüvde bekletilir.
5. Etüvden alınan malzeme süzülür ve yarım piset kadar deiyonize su kullanılarak yıkanır.
6. Süzme işlemi sonrasında elde edilen katı ürün etüve alınarak ≈ 30 °C’de bir gece aşımı kurumaya bırakılır.
7. Oluşan toz malzeme, tüp fırında kuru hava ortamında 600 °C’de (ısıtma hızı: 1 °C/dk.) 6 saat süreyle kalsine edilir.

MCF malzemesi sentezinin şartları ayrıntılı olarak Çizelge 3.6’ da, malzemenin sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.5’de belirtilmiştir.

Çizelge 3.6. MCF sentez şartları

Hammadde Miktarı	İlave Ediliş Şekli	Karıştırma	Hidrotermal İşlem	Yıkama ve Süzme	Kurutma
2,00 g EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ 15 ml deiyonize su 62,5 ml 2 M HCl 4,56 ml TEOS 1 g TMB	Su ve EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ karıştırılarak homojen çözelti elde edilir. HCl karışıma eklenir. Hemen sonrasında TMB eklenir ve 1 saat süreyle 35 °C’de karıştırılır. 1 saat sonra TEOS damla damla ilave edilir.	20 saat 35 °C 300 rpm	24 saat 100 °C	Yarım piset deiyonize su ile	≈ 30 °C 18 saat



Şekil 3.4. MCF malzemesinin sentezinin şematik gösterimi

3.3.1. Metal (V-Ce) içerikli MCF sentezi

Çalışma kapsamında hazırlanan MCF destek üzerine metal (V, Ce) yüklemesi yapılarak katalizörler hazırlanmıştır. Emdirme ve doğrudan sentez (hidrotermal) yöntemleri kullanılarak elde edilen metal içerikli MCF malzemesinde V-Ce karışık oksit halinde yüklenmiştir. Katalizör içindeki toplam metal miktarı ağırlıkça %5 olacak şekilde metal kaynağı miktarı alınmıştır. Aşağıda emdirmeye ve doğrudan sentez yöntemleri ile V-Ce içerikli MCF katalizörlerinin sentezinin ayrıntılı olarak açıklaması ve kullanılan kimyasallar verilmiştir.

Kullanılan Kimyasallar

- Yüzey aktif madde (surfactant); triblok kopolimer ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (polietilen glikol-blok-polipropilen glikol-blok-polietilen glikol), $M_{av} = 5800$, Sigma-Aldrich),
- Silika kaynağı; TEOS (tetraetilortosilikat, Merck),
- Asit kaynağı, HCl asit (% 37, Carlo Erba ve Merck),
- 1,3,5-Trimetil Benzen (TMB) (Sigma-Aldrich, 1000 mg),
- Çözücü, deiyonize su, euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse Osmosis System,
- Amonyum monovanadat (Merck),
- Seryum (III) nitrat heksahidrat (Merck),
- Metanol (Merck, %99,9 saflıkta).

Emdirmeye yöntemi (impregnation) ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF sentezi

Emdirmeye yöntemi ile metal içerikli MCF sentezi genel olarak çözelti hazırlama, karıştırma, kurutma ve kalsinasyon olmak üzere dört basamaktan meydana gelmektedir.

1. Basamak; çözelti hazırlama: Daha önce sentezlenmiş ve kalsine edilmiş saf MCF numunesi 15 ml deiyonize su içinde 40 °C’de karıştırılarak süspansiyon çözelti

hazırlanır. Hazırlanan malzeme içinde toplam ağırlıkça %5 metal miktarı olacak şekilde hesaplanan metal kaynağı 10 ml metanol içinde 40 °C’de çözündürülür.

2. Basamak; karıştırma: MCF’in deiyonize su ile elde edilen süspansiyon çözeltisi üzerine metal kaynağı + metanol çözeltisi damla damla ilave edilir ve 60 °C’de kuruyana kadar karıştırılır.

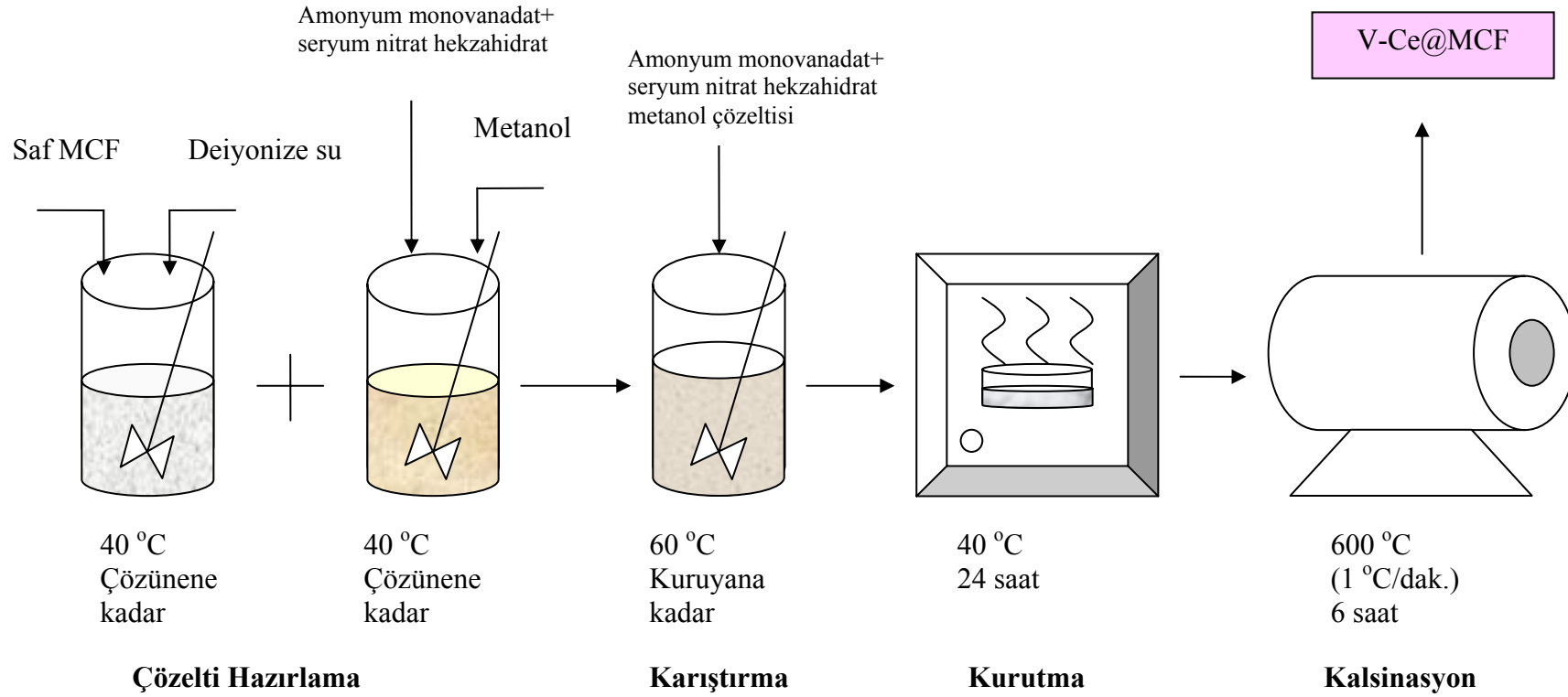
3. Basamak; kurutma: Elde edilen katı malzeme beherden alınarak 24 saat 40 °C’de kurutulur.

4. Basamak; kalsinasyon: Kurutulan malzeme 600 °C’ ye (ısıtma hızı: 1 °/dk.) ısıtılan tüp fırında, üzerinden kuru hava geçirilerek 6 saat kalsine edilir. 6 saat sonunda fırının ısıtıcısı kapatılarak soğuyana kadar numune üzerinden kuru hava geçmesi sağlanır.

Çizelge 3.7’de emdirme yöntemi ile V-Ce içerikli MCF malzemesinin sentez şartları verilmiştir. Şekil 3.6’da yöntemin şematik gösterimi sunulmuştur.

Çizelge 3.7. Emdirme yöntemi (impregnation) ile V-Ce içerikli MCF sentez şartları

Numune	Malzemeler	İlave Ediliş Şekli	Karıştırma	Kurutma	Kalsinasyon
V-Ce@MCF %2.5 kütlece Ce %2.5 kütlece V	0,0477 g seryum nitrat heksahidrat 0,035 g amonyum monovanadat 10 ml metanol 15 ml deiyonize su 0,6013 g saf MCF	MCF deiyonize su ile 40 °C’de çözelti haline getirilir. Aynı anda metal kaynağı metanol içinde 40 °C’ de çözündürülür. Metal kaynağı MCF çözeltisi üzerine damla damla ilave edilir.	60 °C Kuruyana kadar 300 rpm	24 saat 40 °C	6 saat 600 °C



Şekil 3.5. Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF sentezi şematik gösterimi

Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF sentezi

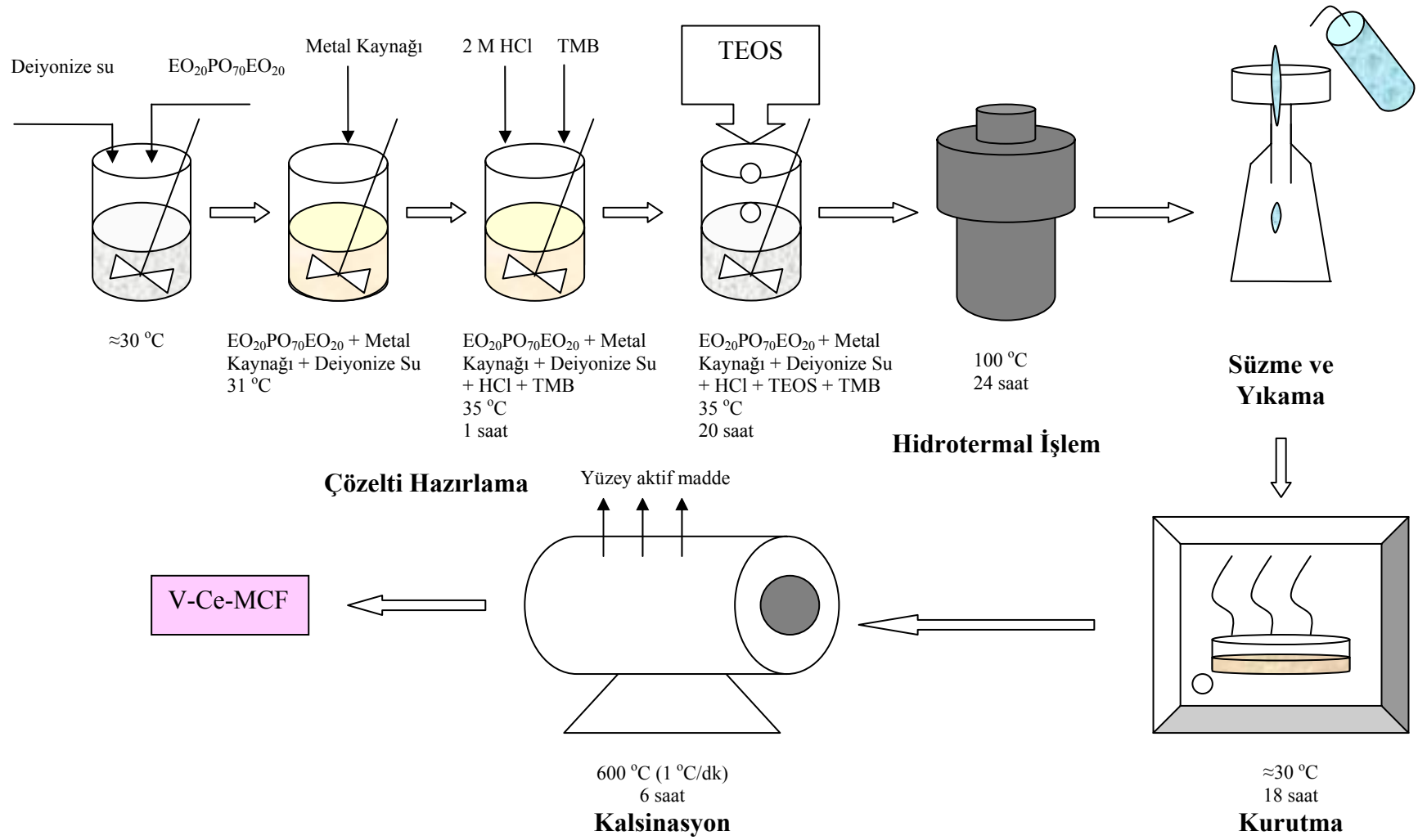
Doğrudan sentez yöntemi ile metal içerikli MCF sentezi saf MCF sentezi ile aynı basamakları ve sentez şartlarını içermektedir. Ancak, metal içerikli MCF sentezinde, saf MCF sentezinden farklı olarak metal kaynakları sentez sırasında asit kaynağı ve gözenek büyütücü kimyasal eklenmeden önce doğrudan sentez çözeltisine ilave edilmektedir. Metal içerikli MCF sentezinin ayrıntılı açıklaması aşağıda verilmiştir.

1. EO₂₀PO₇₀EO₂₀ triblok kopolimer yüzey aktif madde deiyonize su ile ≈ 30 °C’de homojen çözelti oluşana kadar karıştırılır.
2. Hazırlanan malzeme içinde toplam metal miktarı ağırlıkça %5 olacak şekilde hesaplanarak alınan metal kaynağı homojen çözeltiye ilave edilir ve 10 dakika kadar karışması beklenir.
3. Elde edilen homojen çözeltiye 2 M HCl asit kaynağı olarak ilave edilir.
4. HCl’nin hemen ardından gözenek büyütücü kimyasal 1,3,5-trimetil benzen (TMB) sentez çözeltisine ilave edilir.
5. Bir saat 35 °C’de karıştırıldıktan sonra silika kaynağı TEOS damla damla çözeltiye ilave edilir ve 20 saat çözelti aynı sıcaklıkta karışma bırakılır. TEOS eklendikten bir süre sonra çözeltide beyazlaşma meydana gelmektedir.
6. 20 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen süt kıvamlı homojen çözelti otoklava alınarak 100 °C’de 24 saat etüvde bekletilir.
7. Etüvden alınan malzeme süzülür ve yarım piset kadar deiyonize su kullanılarak yıkanır.
8. Süzme işlemi sonrasında elde edilen katı ürün etüve alınarak ≈ 30 °C’de 18 saat kurumaya bırakılır.
9. Oluşan toz malzeme yüzey aktif maddenin uzaklaştırılarak gözenek oluşumunun sağlanması amacı ile tüp fırında kuru hava ortamında sıcaklığı dakikada 1 °C artacak şekilde 600 °C’de 6 saat süreyle kalsine edilir.

Doğrudan sentez yöntemi ile elde edilen metal içerikli MCF malzemesinin sentez şartları Çizelge 3.8’de ve sentezin şematik gösterimi Şekil 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF sentez şartları

Numune	Malzemeler	İlave Ediliş Şekli	Karıştırma	Hidrotermal İşlem	Yıkama ve Süzme	Kurutma	Kalsinasyon
V-Ce-MCF %2.5 (kütlece) Ce %2.5 (kütlece) V	2,0324 g $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 62,5 ml 2 M HCl 15 ml deiyonize su 4,56 ml TEOS 1 g TMB 0,099 g seryum nitrat hekzahidrat 0,075 g amonyum monovanadat	Su ve $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ karıştırılarak homojen çözelti elde edilir, metal kaynağı homojen çözelti üzerine ilave edilir. HCl karışıma eklenir. Hemen sonrasında TMB eklenir ve 1 saat $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılır. 1 saat sonra damla damla TEOS ilave edilir.	20 saat $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 300 rpm	24 saat $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	Yarım piset deiyonize su ile	18 saat $\approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$	6 saat $600\text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 3.6. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile V-Ce içerikli MCF sentezi şematik gösterimi

3.4. Karakterizasyon Çalışmaları

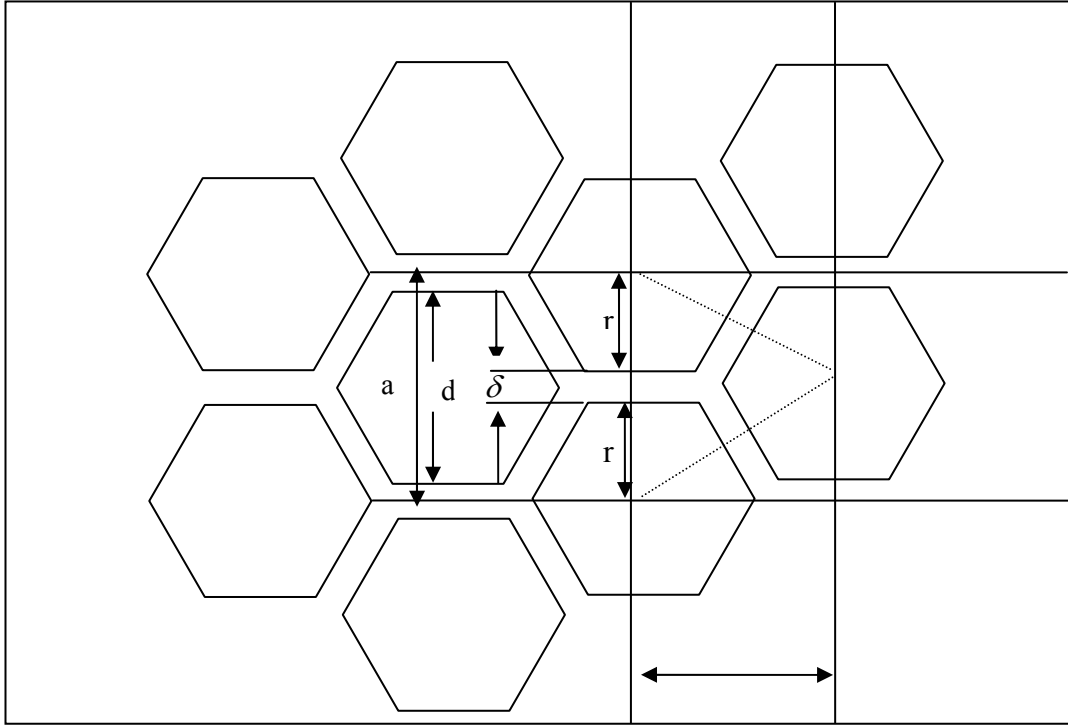
Çalışma kapsamında, sentezlenen saf SBA-15 ve MCF malzemeleri ile metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 ve MCF destekli katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapı analizleri için XRD (X-ışını kırınım difraktometresi) ve FT-IR (Fourier-Transform İnfrared Spektroskopisi), yüzey alanının belirlenmesi için BET (Brunauer, Emmett, and Teller), metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi), katalizörlerin gözenek boyutlarının, gözenek hacimlerinin ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon , metal içerikli SBA-15 ve MCF malzemelerinin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi için TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme), malzemelerin morfolojik yapısının görülmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır.

3.4.1. XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi) ile yapı tayini

Katalizörlerin yapı tayini için kullanılan XRD analizi için Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Cu K_α radyasyonu (dalga boyu 1.5406 Å) ile Rigaku marka D/MAX 2200 model cihaz kullanılmıştır. SBA-15, MCF ve metal içerikli malzemelerin kristal yapısı hakkında bilgi veren XRD analizi sonucunda numunelerin X-ışını gelme açısı belirlenmekte ve aşağıdaki eşitlik (Bragg Yasası) kullanılarak d (düzlemler arası uzaklık) bulunmaktadır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

(3.1)



Şekil 3.7. SBA-15 gözenek yapısı

Bu eşitlikten yararlanılarak bulunan düzlemlerarası mesafe kullanılarak malzemenin iki gözenek merkezi arasındaki uzaklığı (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) hesaplanabilmektedir. SBA-15 ve MCF malzemesinin hekzagonal yapısından dolayı aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır.

$$a = 2 \times d_{100} / \sqrt{3}$$

(3.2)

$$\delta = a - 2 \times r$$

(3.3)

Burada;

r : QuantoChrome Autosorb 1'' marka N_2 adsorpsiyon cihazı ile bulunan gözenek yarıçapı'dır.

3.4.2. Brunauer, Emmett, and Teller (BET) yüzey alanı ölçümü (Sorptometre)

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi için Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan BET yüzey alanı cihazı (QuantoChromeMonosorb) kullanılmıştır. Cihaz %30 N₂-%70 He içeren gaz karışımıyla sıvı azot şartlarında çalışmaktadır. Cihaz yatışkın duruma geldikten sonra 1 ml hava enjekte edilerek kalibrasyonu yapılır. 1 ml havanın yüzey alanı değeri ($2,84 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{ml}$) olan 2,84 değerinin okunması beklenir. arasında tartımı alınan numune “U” tüpe konularak ve neminin giderilmesi amacıyla cihazın “degas” kısmına yerleştirilerek 150 °C’de tutulur. Nemi giderilen numune cihazın ölçüm bölümüne alınır. Yüzey alanı ölçümü yapılacağı zaman, numune kabı, sıvı azot kabına daldırılır. Böylece gaz akımındaki azot, katı yüzeylerinde adsorplanması sağlanır. Adsorpsiyon tamamlandığında sıvı azot kabı kendiliğinden aşağıya iner ve numune kabına sıcak hava üflenerek adsorplanmış olan N₂ moleküllerinin desorpsiyonu yapılır. Desorplanan azotun alanı cihazın göstergesinden okunur. Daha sonra elde edilen bu değer (m²) numune ağırlığına bölünerek gram başına düşen yüzey alanı bulunmuş olur (m²/g).

Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi katıların yüzey alanlarının belirlenmesi için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. BET eşitliği;

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_o} \quad (3.4)$$

V: Adsorplanan gazın standart koşullardaki (0 °C, 760 mmHg) basıncı

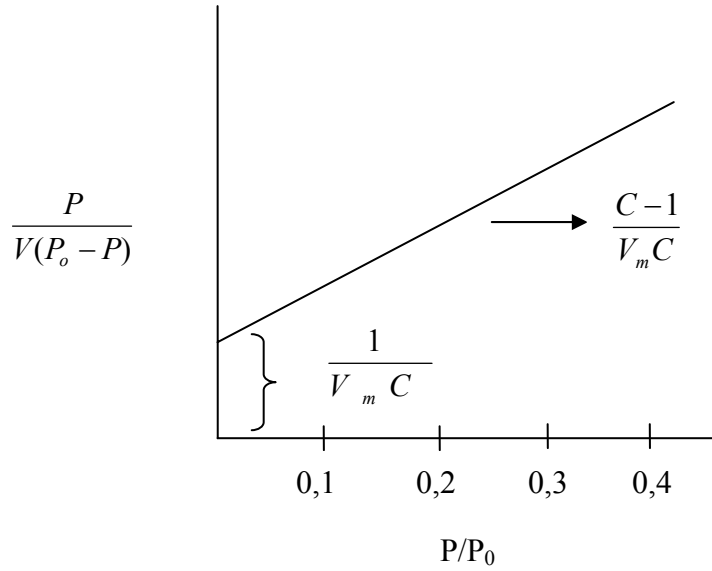
P: Toplam basınç

P_o: Adsorplanan gazın test sıcaklığındaki buhar basıncı

V_m: Adsorplanan gazın tek molekül tabaka hacmi (STP’de)

C: Adsorpsiyon, ısı ile ilgili sabit $\approx \exp((\Delta H_{cond.} - \Delta H_{ads.}) / RT)$

Çok noktalı yüzey alanı bulunurken P/P_0 'ın 0,05-0,35 arasında olduğu değerler alınarak P/P_0 'a karşı $\frac{1}{V((P_0/P)-1)}$ grafiği çizilir.



Şekil 3.8. BET grafiği

Kesim noktasından ve eğimden V_m bulunur ($V_m=1/(\text{kesim noktası}+\text{eğim})$). BET sabiti, $(\text{eğim}/\text{kesim noktası})+1$ eşitliği ile bulunmaktadır. Yüzey alanı aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenir.

$$S_t = V_m N A_{cs} / M , \quad (3.5)$$

Bu ifadede,

N: Avogadro sayısı (6.023×10^{23} molekül/mol)

M: Adsorblanan molekül ağırlığı

A_{cs} : Adsoplanan molekülünün moleküler kesit alanı'dır.

Tek nokta yüzey alanı bulunurken C sabiti sonsuza gidiyormuş gibi kabul edilir ve kesim noktası sıfır olur. Bu durumda BET eşitliği aşağıda verilmiştir,

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{(C-1)P}{V_m C P_o} \quad (3.6)$$

Burada,

$$V_m = V(1 - P/P_o) \text{ 'dur.} \quad (3.7)$$

Eş. 3.6'ya dayanarak çizilen $\frac{P}{V(P_o - P)}$ 'ın $\frac{P}{P_o}$ 'a göre olan grafiğin eğiminden V_m bulunur ve Eş. 3.5 kullanılarak malzemenin yüzey alanı belirlenir.

3.4.3. Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizi ile metal kon santrasyonlarının belirlenmesi

Metallerin SBA-15 ve MCF içindeki konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılan EDS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde "JEOL" marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. Gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesi (Autosorb 1)

Malzemenin adsorpsiyon desorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi ile gözenek boyut dağılımının, gözenek boyutunun, gözenek hacminin ve yüzey alanının bulunması amacıyla Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "QuantoChrome Autosorb 1" marka N₂ adsorpsiyon cihazı kullanılmıştır. Cihaz helyum ve azot gazı ile çalıştırılmaktadır. Cihaz ve cihaza bağlı bilgisayar açılarak cihaz hazır konuma getirilir. Helyum ve azot gazlarının dış basınçları 10 psig olacak şekilde ayarlanır. Boş numune kabının tartımı alınır. Numune analize alınmadan önce neminin giderilmesi amacıyla cihazın "degas" bölümüne yerleştirilerek numune kabının etrafına ısıtıcı ceket geçirilir. Cihaza bağlı

bilgisayardaki Autosorb programı kullanılarak “degas” işlemi başlatılır ve cihaz “degas” için hazır konuma geldiğinde ısıtıcı açılır. “Degas” işleminin bittiğinin kontrol edilmesi için test işlemi yapılır, “passed outgas” ekranda görüldükten sonra “degas” işlemi bitirilir. “Degas” işlemi sonrasında numune kabı ve numunenin tartımı alınarak başta tartımı alınan boş kabın değeri toplam değerden çıkarılır. Böylece nemi giderilmiş numunenin miktarı belirlenmiş olur. Numune kabı cihazın analiz bölümüne alınarak sıvı azot kabı doldurulup yerleştirilir. İlgili program yardımıyla analize başlanır. Analiz sonuçlarına göre tek noktalı yüzey alanı değerleri $P/P_0=0,3$, çok noktalı yüzey alanı değerleri ise $P/P_0 = 0,05-0,35$ arasındaki değerler esas alınarak belirlenmiştir.,

3.4.5.Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) ile indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi

Metal içerikli SBA-15 ve MCF malzemelerinin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde bulunan “QuantoChrome Chembet 3000” marka TPR cihazı kullanılmıştır. Tartımı alınan numune “U” tüpe konularak cihaz üzerinde bulunan fırın içine yerleştirilir (Numune miktarı U tübün tabanını dolduracak şekilde ayarlanmalıdır). Fırın sıcaklığı dakikada 10 °C artacak şekilde ayarlanır. Gözeneklerin boşalması amacıyla aynı zamanda numune üzerinden He gazı geçirilerek 500 °C’de yaklaşık 90 dakika tutulur. Bu süre sonunda fırının soğuması beklenir. Fırın yaklaşık 20 °C’ye geldikten sonra cihaz açılır ve ayarı yapılır. Ayar işlemi bittikten sonra %5 H₂ + %95 N₂ gaz karışımı açılarak cihazın yatışkın duruma gelmesi beklenir. Cihaza bağlı bilgisayardan TPR programı açılır ve analiz başlatılır. Sıcaklık dakikada 10 °C artacak şekilde ≈900-1000 °C’ye gelinceye kadar analize devam edilir. Veriler cihaza bağlı bilgisayar aracılığıyla alınır.

3.4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi tayini

Malzemenin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde "JEOL" marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.7. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) ile yapı tayini

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir infrared dalıdır. İnfrared spektroskopisi, daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bu prensiplere dayanılarak yapılan FTIR analizlerinde hazırlanan malzemelerin yapısal özellikleri belirlenir. Bu amaçla Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer marka Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) cihazı kullanılmıştır. Analiz 2/98: numune/KBr kütle oranındaki karışımın, agat havanda iyice toz haline getirilmesinin ardından, karışımın çapı 1,3 cm olan pelletlerinin basılması ile gerçekleştirilmiştir (0,2 gr KBr ve 0,004 gr numune). Pellet cihaz üzerinde bulunan katı hücre bölmesine yerleştirilir. Analiz sırasında hücre bölmesinden 100 cm³/dak. inert He gazı geçirilmiştir. Öncelikle saf KBr için oda sıcaklığında infrared spektrumu alınır. Aynı şartlarda karışımın spektrumu alınarak cihaza bağlı bilgisayarda bulunan "spectrum" programı kullanılarak aradaki fark alınır ve yalnızca numuneye ait olan spektrum bulunur.

SBA-15 sentez şartlarının belirlenmesi için farklı yöntemler ile yapılan saf SBA-15 ve tekrarlanabilirlik deneyleri için yapılan sentezler Çizelge 3.9'da, metal içerikli SBA-15 sentezleri Çizelge 3.10'da, saf MCF ve metal içerikli MCF malzemeleri için yapılan karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.11'de özetlenmektedir.

Çizelge 3.9. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan saf SBA-15 için kullanılan karakterizasyon teknikleri

Numune	XRD	SEM	BET Yüzey Alanı (Tek Nokta)	N ₂ Adsorpsiyon	FTIR
SBA-15-1	√	-	√	-	-
SBA-15-2	√	√	√	√	√
SBA-15-3	√	-	√	-	-
SBA-15-4	√	-	√	√	-
SBA-15-5	√	-	√	√	-
SBA-15-6	√	-	√	-	-
SBA-15-2-T1	√	-	√	-	-
SBA-15-2-T2	√	-	√	-	-

Çizelge 3.10. Metal içerikli SBA-15 malzemeleri için yapılan karakterizasyon çalışmaları

Numune	Hazırlama Yöntemi	XRD	EDS	SEM	BET Yüzey Alanı (Tek Nokta)	N ₂ Adsorpsiyon	TPR	FTIR
V@SBA-15 (Kütlece %5)	Emdirme Yöntemi	√	√	√	√	-	√	√
Ce@SBA-15 (Kütlece %5)		√	√	√	√	-	√	√
V-Ce@SBA-15 (Kütlece %2,5 Ce) (Kütlece %2,5 V)		√	√	√	√	√	√	√
V-SBA-15 (Kütlece %5)	Doğrudan (Hidrotermal) Sentez Yöntemi	√	√	√	√	-	√	√
Ce-SBA-15 (Kütlece %5)		√	√	√	√	-	√	√
V-Ce-SBA-15 (Kütlece %2,5 Ce) (Kütlece %2,5 V)		√	√	√	√	√	√	√

Çizelge 3.11. Saf MCF ve metal içerikli MCF malzemeleri için yapılan karakterizasyon çalışmaları

Numune	Hazırlama Yöntemi	XRD	EDS	SEM	BET Yüzey Alanı (Tek Nokta)	N ₂ Adsorpsiyon	TPR	FTIR
MCF	Hidrotermal	√	-	√	√	√	-	√
MCF-T1	Hidrotermal	√	-	-	√	-	-	-
V-Ce@MCF (Kütlece %2,5 Ce) (Kütlece %2,5 V)	Emdirme	√	√	√	√	√	√	√
V-Ce-MCF (Kütlece %2,5 Ce) (Kütlece %2,5 V)	Doğrudan	√	√	√	√	√	√	√

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Çalışmanın amacı propandan katalitik oksidasyon ile propilen üretimi için aktif, verimli ve dayanıklı katalizör geliştirilmesidir. Seçici oksidasyon ile propandan propilen üretimi için yapılan kaynak araştırması sonucunda, mezogözenekli hekzagonal silika yapılı SBA-15 ve küresel çok geniş gözeneklere sahip MCF destek malzemelerinin yüksek yüzey alanları, homojen gözenek dağılımları, duvar kalınlıkları, termal kararlılıkları ve metal içerikli SBA-15, MCF destekli malzemelerin seçici oksidasyon reaksiyonlarında gösterdiği yüksek verim gibi özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çektiği görülmüştür. Bu amaçla çalışmada, SBA-15 ve MCF destekli seryum ve/veya vanadyum içeren katalizörler emdirme ve doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemleri ile hazırlanmış, karakterizasyonları çalışmaları yürütülmüştür. Yürütülen sentez çalışmalarının ilk aşamasında, saf SBA-15 sentezinin şartları belirlenmiş ve senteze etki edebilecek parametrelerin değiştirilmesiyle sentezler tekrarlanmıştır. Devam eden bölümlerde SBA-15 içeren katalizörler emdirme ve hidrotermal sentez yöntemleri ile (V-Ce@SBA-15, V@SBA-15, Ce@SBA-15, V-Ce-SBA-15, V-SBA-15, Ce-SBA-15) hazırlanmıştır. Saf MCF sentezinin gerçekleştirilmesinin ardından V ve Ce içeren MCF destekli karışık oksit katalizörler (V-Ce@MCF, V-Ce-MCF) hazırlanmıştır. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmada gerçekleştirilen deneysel sonuçlar alt başlıklar halinde ayrıntılı olarak verilmektedir.

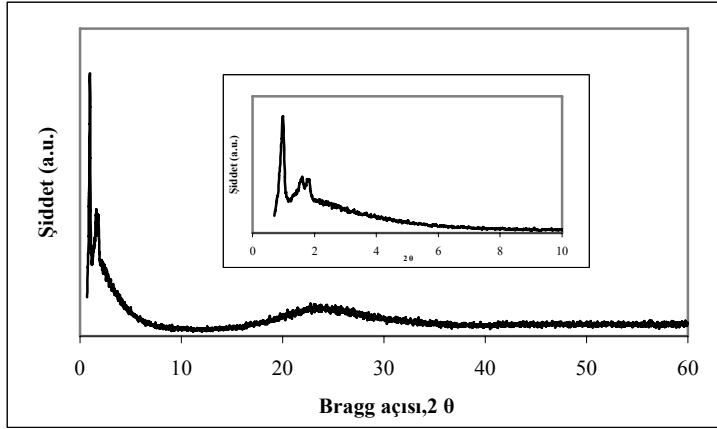
4.1.Saf SBA-15 Sentez Şartlarının Belirlenmesi İçin Sentezi Gerçekleştirilen Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları

Seçilen Sentez Reçetelerinin Uygulanması İle Hazırlanan SBA-15 Malzemesinin Karakterizasyon Sonuçları

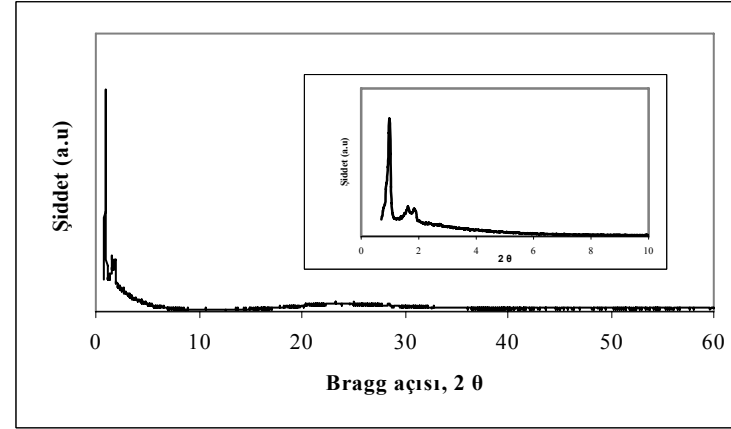
Çalışmanın bu bölümünde literatürde seçilen Lazaro ve ark. (2007), Bae ve ark.(2007), Flodstrom ve ark.(2003) ve Liu ve ark.(2004) çalışmalarındaki SBA-15 sentez reçeteleri uygulanmıştır. Farklı sentez yöntemlerine göre yapılan sentezlerin referansları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Hazırlanan malzemelerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. SBA-15 sentezi için seçilen çalışmalar

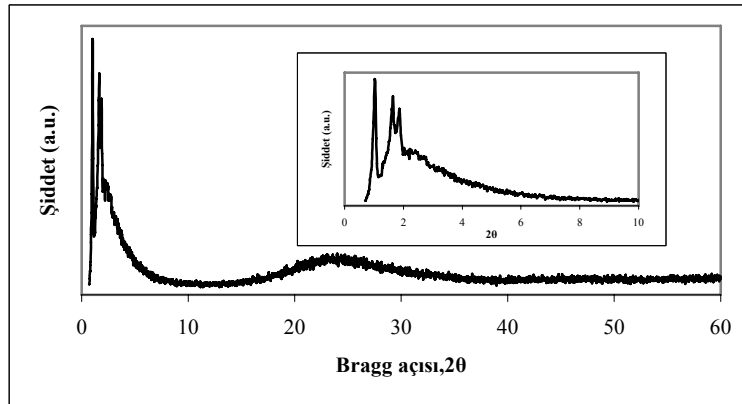
Numune	Referans
SBA-15-1	Lazaro ve ark., 2007
SBA-15-2	Bae ve ark., 2007
SBA-15-3	Flodstrom ve ark., 2003
SBA-15-4	Liu ve ark., 2004



(a)



(b)



(c)

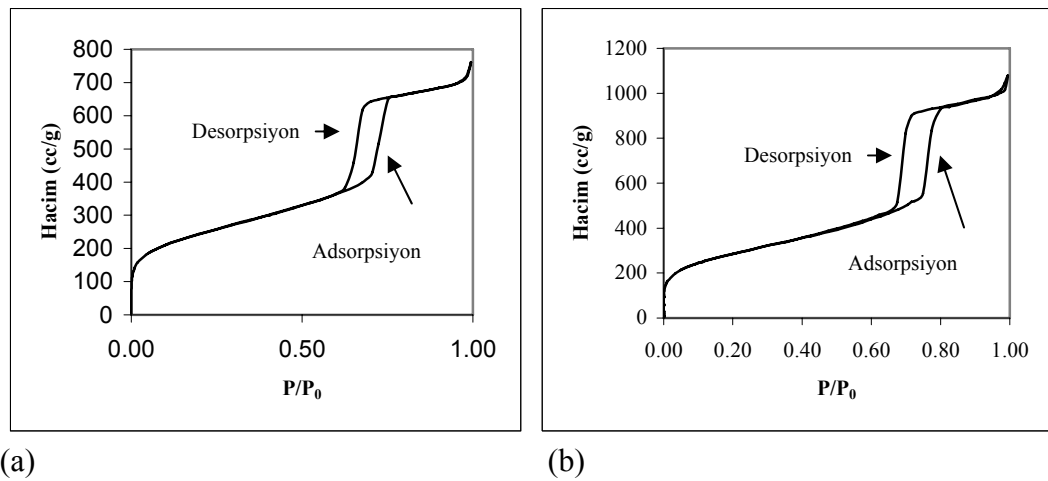
Şekil 4.1. X-ışını kırınım desenleri (a) SBA-15-1 (b) SBA-15-2 (c) SBA-15-4

Malzemelerin X-ışını kırınım desenleri mezogözenekli, hekzagonal özelliğinden dolayı $0,7-3,5^\circ$ 2θ açısı aralığında çıkmıştır. SBA-15 malzemesinin karakteristik üç piki bütün malzemelerde görülmüştür. SBA-15 -2 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen 2θ (X-ışınının kristal düzleminin normali ile yaptığı açı), d (düzlemler arası uzaklık), I/I_0 ve a (kafes parametresi) değerleri Çizelge 4.2’de, SBA-15-1 ve SBA-15-4 numunelerinin 2θ , d , I/I_0 ve a değerleri Ek-5 ve Ek-6’da verilmiştir.

Çizelge 4.2. SBA-15-2 malzemesinin X-ışını kırınım değerleri

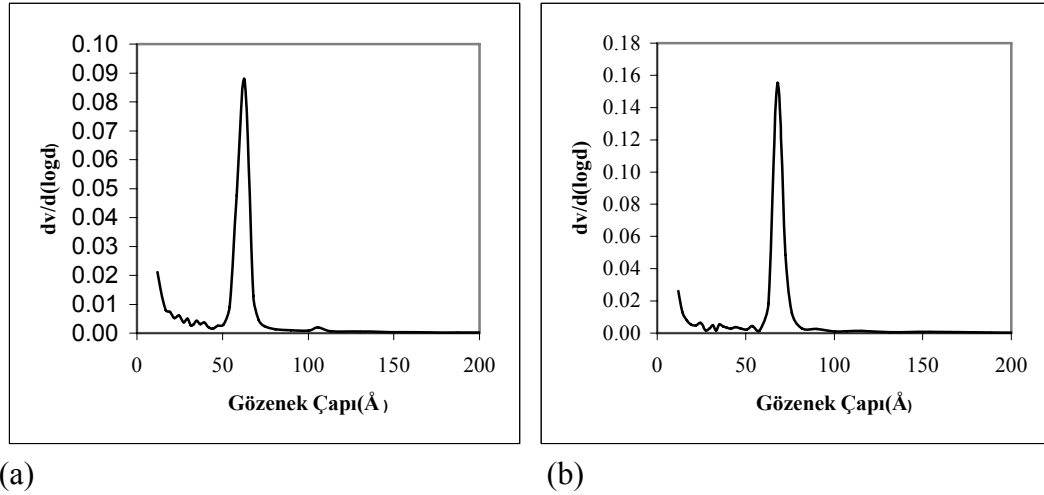
Numune	2θ (derece)	d (Å)	I/I_0	a (Å)
SBA-15 (Zhao ve ark., 1998)	0,92	95,7	100	110,50
	1,60	55,0	22	-
	1,85	47,7	18	-
SBA-15-2	0,98	90,07	100	104,00
	1,62	54,49	25	-
	1,84	47,97	23	-

SBA-15-2 ve SBA-15-4 numunelerine N_2 adsorpsiyon analizi yapılmıştır. Malzemelerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.2’de, gözenek boyut dağılımları Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.2. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) SBA-15-2 (b) SBA-15-4

N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden görüldüğü gibi numuneler mezogözenekli yapılarından dolayı tip IV izoterm ve silindirik gözeneklerden dolayı tip A histerisis göstermiştir [Hess ve ark., 2006].



Şekil 4.3. Gözenek boyut dağılımı (a) SBA-15-2 (b) SBA-15-4

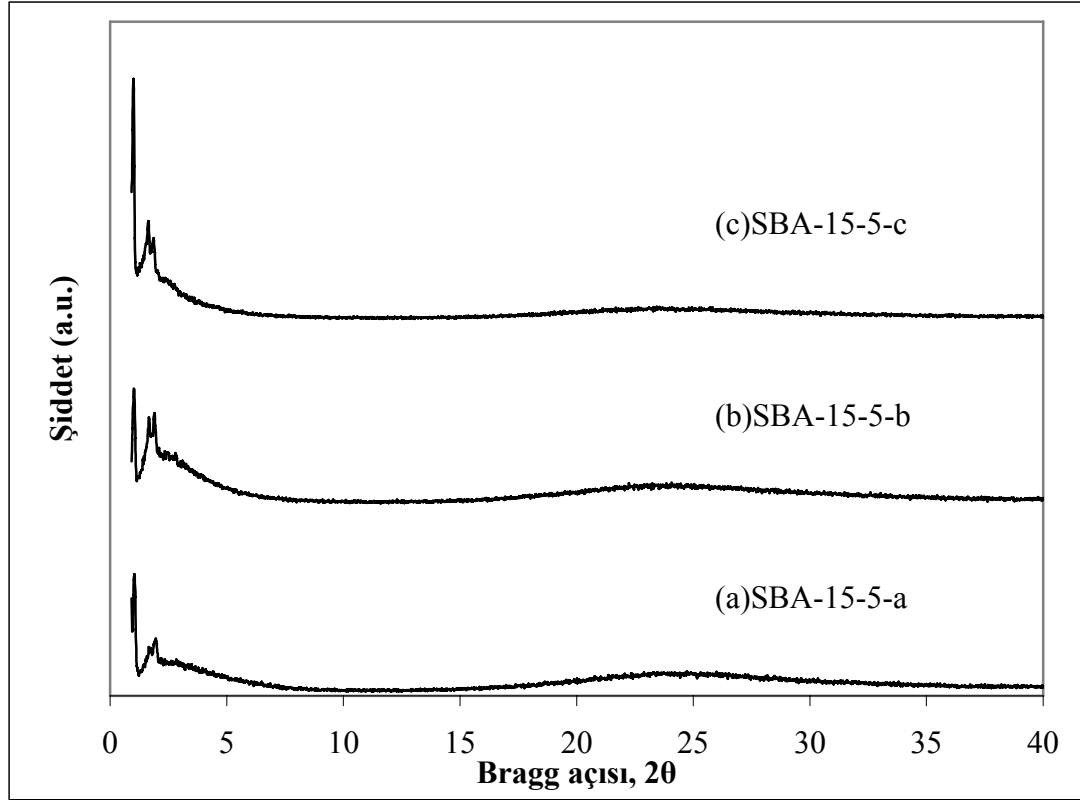
Numuneler dar ve homojen gözenek boyut dağılımına sahiptir. Numunelerin gözenek çapları, çok noktalı yüzey alanları ile gözenek boyut dağılımları N_2 adsorpsiyon analizi ile belirlenen desorpsiyon verilerine göre bulunmuştur. Ön-deneyler olarak gerçekleştirilen sentezlerde elde edilen numunelerin yüzey alanı değerleri, gözenek çapları, gözenek duvar kalınlıkları ve gözenek hacimleri Çizelge 4.3’de verilmektedir. SBA-15-2 malzemesinin ortalama gözenek çapının belirlenmesi için örnek hesaplama Ek-7’de verilmiştir. Zhao ve ark.’larının (1998) yapmış oldukları çalışmada, saf SBA-15 malzemesinin yüzey alanı değeri $600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek çapı $50-100 \text{ Å}$, gözenek duvar kalınlığı $31-64 \text{ Å}$ ve gözenek hacimleri $1-2 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.3. SBA-15-1, SBA-15-2, SBA-15-3 ve SBA-15-4 malzemelerinin N₂ adsorpsiyon analiz sonuçları

Numune	Referans	BET yüzey alanı (tek nokta, sorptometre) (m ² /g)	Gözenek çapı (Å)	Gözenek duvar kalınlığı (Å)	BET yüzey alanı (çok noktalı, autosorb 1) (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
SBA-15-1	Lazaro ve ark., 2007	1006	-	-	-	-
SBA-15-2	Bae ve ark., 2007	914	62,88	41,12	855	1,2
SBA-15-3	Flodstrom ve ark., 2003	898	-	-	-	-
SBA-15-4	Liu ve ark., 2004	999	67,87	32,06	999	1,7

Hidrotermal İşlem Şekil ve Süresinin Etkisi

SBA-15 malzemesinin sentezi sırasında hidrotermal şekli (ağız açık veya otoklav içinde) ve süresinin (24 veya 72 saat) değiştirilmesi ile parametrelerin sentez sonuçlarına etkisi incelenmiştir. SBA-15-5-a numunesi 100°C’de ağız açık 24 saat, SBA-15-5-b numunesi otoklav içinde 100°C’de 24 saat, SBA-15-5-c numunesi otoklav içinde 100°C’de 3 gün hidrotermal işlem görmüştür. Saf SBA-15 sentezi için SBA-15-5 numunesinin hidrotermal işlem şekli ve süresinin değiştirilmesi ile elde edilen SBA-15-5-a, b ve c numunelerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.4’de ve 2θ, d, I/I₀ ve a değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. X-ışını kırınım deseni (a) SBA-15-5-a (b) SBA-15-5-b (c) SBA-15-5-c

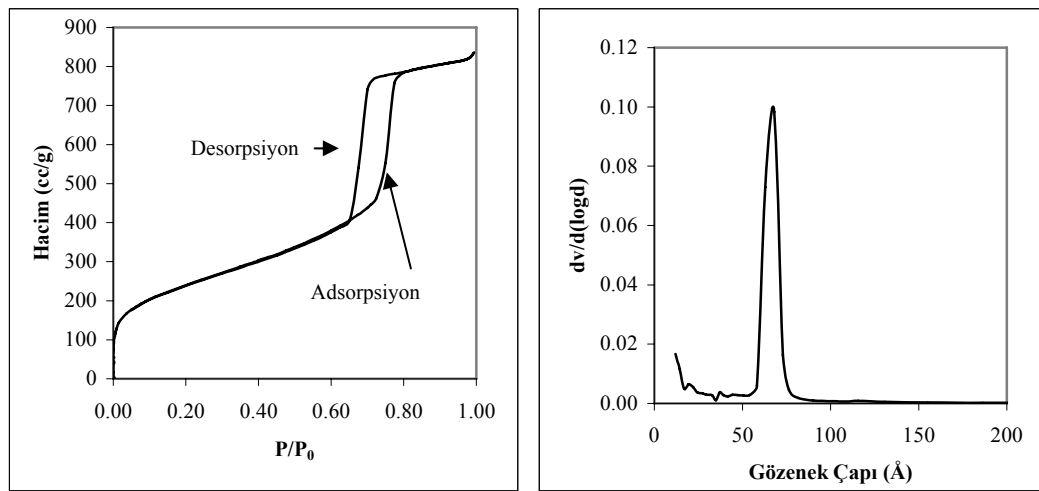
Çizelge 4.4. Farklı hidrotermal işlemler ile hazırlanmış SBA-15-5 numunelerinin X-ışını kırınım değerleri

Numune	2θ (derece)	d (Å)	I/I ₀	a (Å)	BET yüzey alanı (single point, m ² /g)
SBA-15-5-a	1,04	84,88	100	98,01	910
	1,66	53,18	40	-	
	1,96	45,04	45	-	
SBA-15-5-b	1,02	86,54	100	99,93	968
	1,66	53,18	75	-	
	1,90	46,46	78	-	
SBA-15-5-c	1,00	88,27	100	101,93	927
	1,64	53,82	41	-	
	1,86	47,46	34	-	

Malzemelerin X-ışını kırınım desenlerinden, $1,0-2,0^\circ$ 2θ açısı aralığında güçlü üç ana pikin görüldüğü bulunmuştur. BET yüzey alanı sonuçlarından, malzemelerin farklı hidrotermal işlem ile muamele edilmesinin yüzey alanı değerlerini etkilemediği belirlenmiştir. SBA-15-5-c malzemesinin N_2 adsorpsiyon analizi yapılarak çok noktalı yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, gözenek çapı, duvar kalınlığı ve gözenek hacmi belirlenmiştir. Yüzey alanları, gözenek çapı, duvar kalınlığı ve gözenek hacmi Çizelge 4.5’de, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı Şekil 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. SBA-15-5-c malzemesinin N_2 adsorpsiyon analiz sonuçları

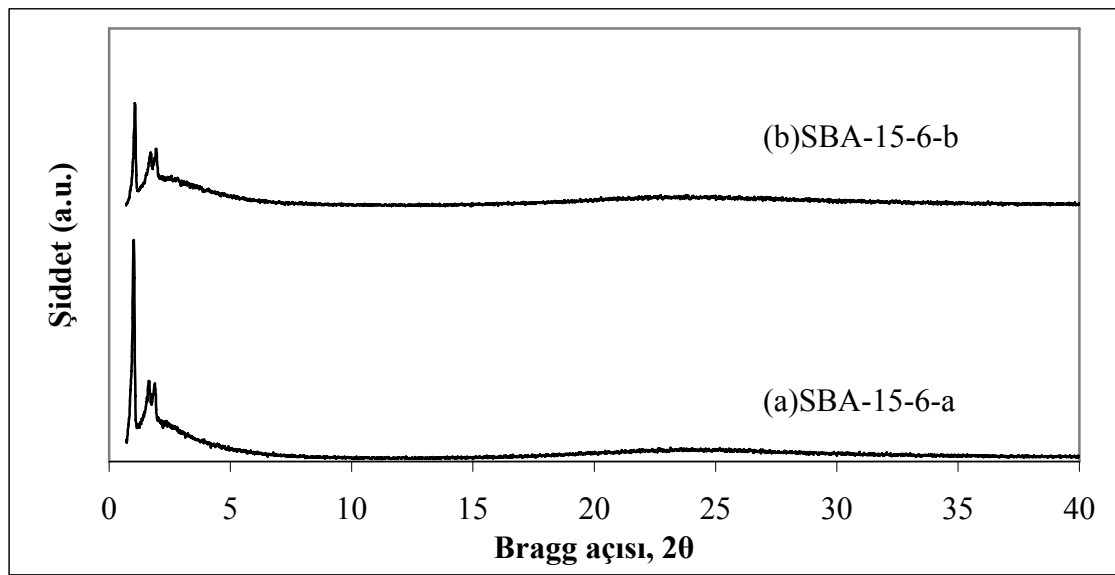
Numune	Gözenek çapı (Å)	Gözenek duvar kalınlığı (Å)	BET yüzey alanı (tek nokta, sorptometre) (m^2/g)	BET yüzey alanı (çok noktalı, autosorb 1) (m^2/g)	Gözenek hacmi (cm^3/g)
SBA-15-5-c	68,12	33,81	927	847	1,33



Şekil 4.5. SBA-15-5-c (a) N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (b) gözenek boyut dağılımı

Yıkama İşleminin Etkisi

SBA-15 sentezine yıkama işleminin etkisinin incelenmesi amacıyla SBA-15-6-a numunesine yıkama işlemi uygulanmazken SBA-15-6-b numunesi pH 4,40 olana kadar yıkanmıştır. Saf SBA-15 sentezi için SBA-15-6 numunesinin yıkama ve süzme işleminin değiştirilmesi ile elde edilen SBA-15-6-a ve b numunelerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.6’da ve 2θ , d, I/I_0 ve a değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.



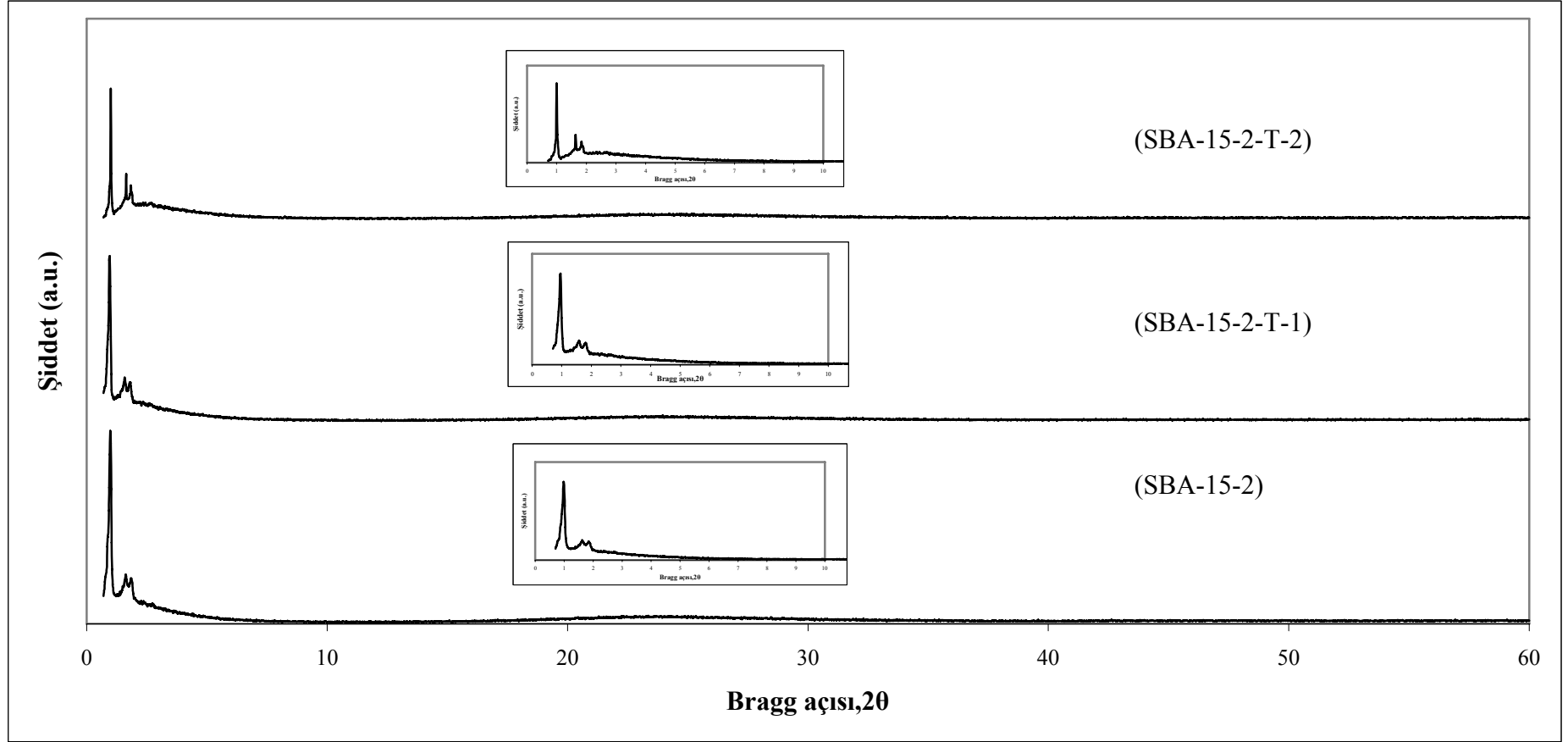
Şekil 4.6. SBA-15-6-a ve SBA-15-6-b numunelerinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.6. Yıkama işleminin etkisinin incelenmesi için sentezlenen malzemelerin X-ışını kırınım değerleri

Numune	2θ (derece)	d (Å)	I/I_0	a (Å)	BET yüzey alanı (Tek nokta, sorpometre) (m ² /g)
SBA-15-6-a	1,02	86,54	100	99,93	976
	1,64	53,82	37	-	
	1,86	47,46	33	-	
SBA-15-6-b	1,06	83,27	100	96,15	916
	1,72	51,32	54	-	
	1,94	45,50	57	-	

SBA-15-2 numunesinin ve tekrar sentezlerinin karakterizasyon sonuçları

SBA-15 malzemesinin sentez şartlarının belirlenmesi için sürdürülen deneylerin sonucunda elde edilen analiz sonuçları literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre en uygun olan ve sentez süresi açısından da diğerlerine göre daha kısa süren SBA-15-2 numunesinin sentez şartları üzerinden çalışmaya devam edilmesine karar verilmiştir. Sentez yönteminin tekrarlanabilirliğinin görülmesi amacıyla SBA-15 sentezi tekrarlanmıştır. SBA-15-2, SBA-15-2-T-1 ve SBA-15-2-T-2 numunelerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.7’de verilmektedir.



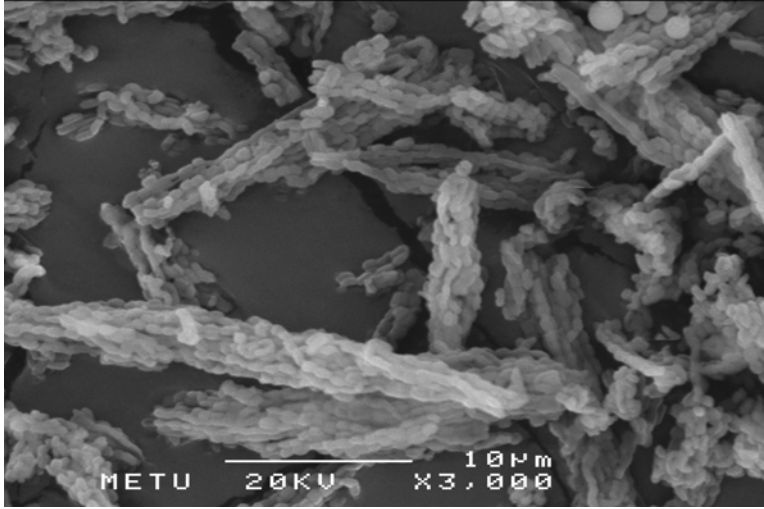
Şekil 4.7. SBA-15-2 ve tekrar sentezlerinin X-ışını kırınım desenleri

SBA-15 mezogönekli hekzagonal silika yapılı bir malzemedir. XRD sonuçlarına göre, SBA-15 malzemesi 0,9-2 arasında üç tane, güçlü ana pik göstermektedir. SBA-15 ve tekrar sentezleri karşılaştırıldığında bu üç ana pik bütün numunelerde görülmüştür. XRD analiz sonucuna göre bulunan 2θ açıları, d ve I/I_0 ve BET yüzey alanı değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

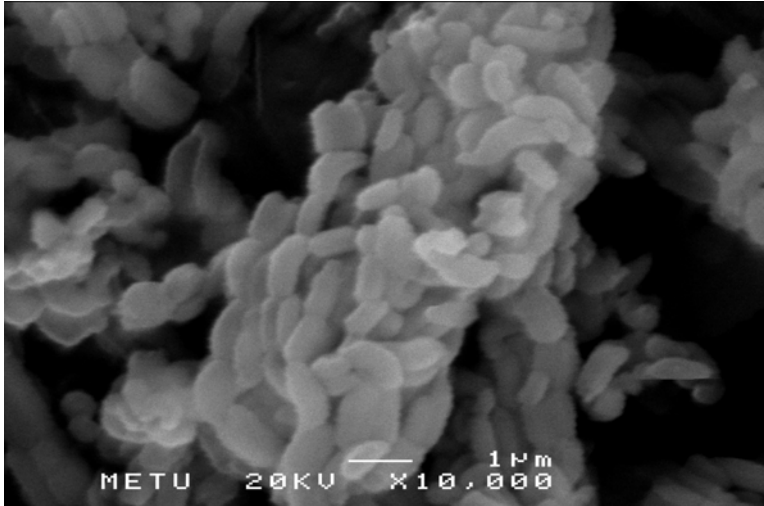
Çizelge 4.7. SBA-15-2 ve tekrar sentezlerinin XRD analiz sonucuna göre bulunan 2θ , d ve I/I_0 değerleri

Numune	2θ (derece)	d (Å)	I/I_0	a (Å)	BET yüzey alanı (Tek nokta, sorptometre) (m ² /g)
SBA-15-2	0,98	90,07	100	104,00	914
	1,62	54,49	25	-	
	1,84	47,97	23	-	
SBA-15-2-T-1	0,96	91,95	100	106,17	824
	1,58	55,87	23	-	
	1,82	48,50	19	-	
SBA-15-2-T-2	1,00	88,27	100	101,93	880
	1,64	53,82	33	-	
	1,84	47,97	23	-	

SBA-15-2 numunesinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılarak yüzey morfolojisi görülmüştür. Saf SBA-15 malzemesinin SEM fotoğrafı Resim 4.1’de verilmektedir. SBA-15 malzemesinin SEM fotoğraflarından, mikrometre boyutunda homojen çubuk kümeleri şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



(a)



(b)

Resim 4.1. SBA-15 malzemesinin SEM fotoğrafı (a)3 000 büyütme (b)10 000 büyütme

4.2. V-Ce İçeren SBA-15 Katalizörlerinin Karakterizasyon Sonuçları

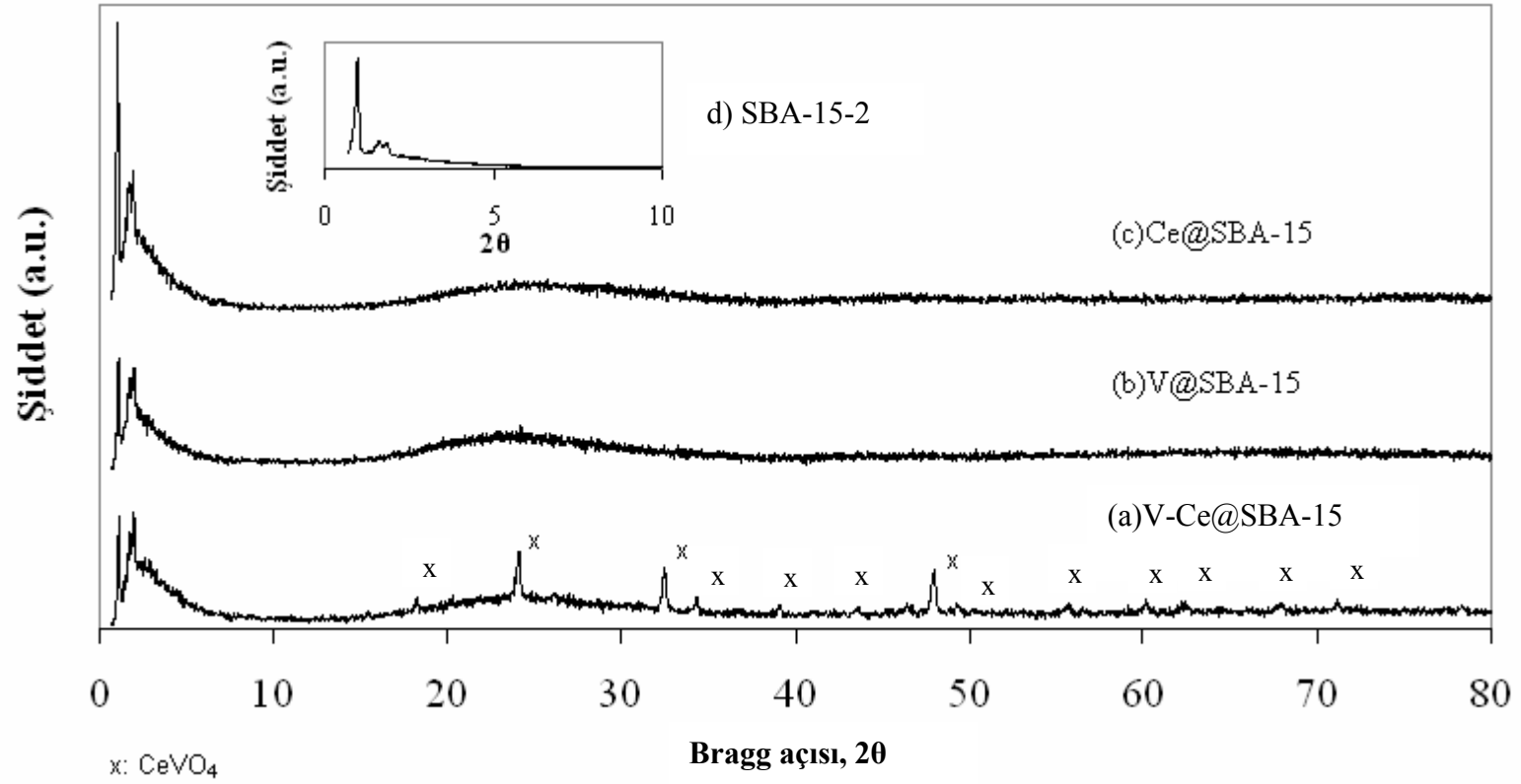
Propandan oksidatif dehidrojenasyon ile propilen üretimi için metal içerikli SBA-15 katalizörleri, toplam malzeme miktarı içinde ağırlıkça % 5 toplam metal miktarı (karışık oksitler için Ce/V kütleli oranı 1,0) olacak şekilde emdirme (impregnation) ve doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemleri ile hazırlanmıştır. Farklı metallerin SBA-15 yapısına etkisinin ve V-Ce metallerinin SBA-15 yapısındaki kristal durumunun belirlenebilmesi için V ve Ce tek ve karışık metal oksit halinde yapıya

yüklenmiştir. XRD, N₂ adsorpsiyon, EDS, TPR, SEM, FTIR karakterizasyon çalışmaları ile malzemelerin fiziksel ve yapısal özellikleri belirlenmiştir.

4.2.1.Emdirme yöntemi ile hazırlanan V, Ce içerikli SBA-15 katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları

Emdirme yöntemi ile hazırlanan malzeme miktarı içinde ağırlıkça %2,5 seryum ve %2,5 vanadyum içeren V-Ce@SBA-15, %5 vanadyum içeren V@SBA-15 ve %5 seryum içeren Ce@SBA-15 katalizörleri hazırlanmıştır. Malzemelerin yapısal ve fiziksel özellikleri karakterizasyon çalışmaları ile belirlenmiştir. Malzemelerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8’de gösterilmektedir.

Metal içerikli SBA-15 katalizörlerinin XRD analiz sonuçlarına göre, bütün numunelerin 0,8-2,0° 2 θ açısı aralığında üç ana piki verdiği görülmüştür. Bu sonuca göre emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 katalizörlerinde SBA-15 yapısının korunduğu görülmektedir. Ancak emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri sonuçlarına bakıldığında, her üç numune için de, saf SBA-15 ile karşılaştırıldığında 0,8-2,0 2 θ bölgesinde üç ana pikinde θ açısının sağa doğru bir kayma gösterdiği bulunmuştur. 10-80° 2 θ açısı aralığında ise, V@SBA-15 ve Ce@SBA-15 katalizörlerin XRD sonucunda, geniş açı aralığında sadece 2 θ : 20-30° arasında amorf silika [Timofeeva ve ark.,2007] yapısından kaynaklanan geniş bir pik verdiği görülmüştür. V-Ce@SBA-15 malzemesinde geniş açı aralığında CeVO₄ kristal yapısının X-ışını kırınım desenleri görülmüştür. V@SBA-15 ve Ce@SBA-15 malzemesinin XRD analiz sonuçlarında vanadyum oksit ve seryum oksit kristal yapısının X-ışını desenlerinin görülmemesi metalin yüzeye oldukça iyi bir şekilde dağılması olarak açıklanabilir [Zhang ve ark., 2002].



Şekil 4.8. X-ışını kırınım desenleri (a) V-Ce@SBA-15 (b) V@SBA-15 (c) Ce@SBA-15 (d) Saf SBA-15

Saf SBA-15 ve metal içerikli SBA-15 katalizörlerin 2θ : 0-2,0° açı aralığında XRD analizi sonucu elde edilen 2θ , d ve I/I_0 değerleri Çizelge 4.8’de, V-Ce karışık metal oksit içerikli SBA-15 katalizörünün 2θ : 10-80° açı aralığında 2θ , d ve I/I_0 değerlerinin literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.9’da verilmiştir.

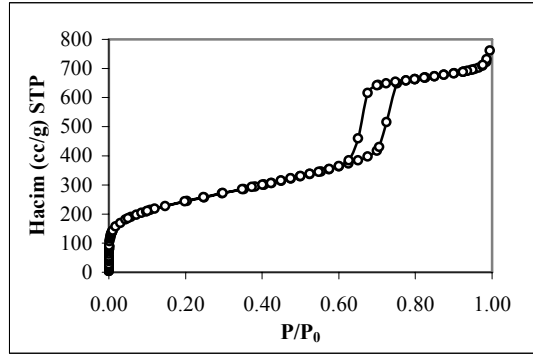
Çizelge 4.8. V@SBA-15 , Ce@SBA-15 ve V-Ce@SBA-15 katalizörlerinin 2θ :0,8-2,0 açı aralığında d ve I/I_0 değerleri

Numune	2θ (derece)	d (Å)	I/I_0	a (Å)
SBA-15-2	0,98	90,07	100	104,00
	1,62	54,49	25	-
	1,84	47,97	23	-
V@SBA-15	1,08	81,73	100	94,37
	1,72	51,32	76	-
	2,00	44,14	88	-
Ce@SBA-15	1,04	84,88	100	98,01
	1,70	51,93	43	-
	1,94	45,50	48	-
V-Ce@SBA-15	1,10	80,25	100	92,66
	1,74	50,73	82	-
	1,98	44,58	106	-

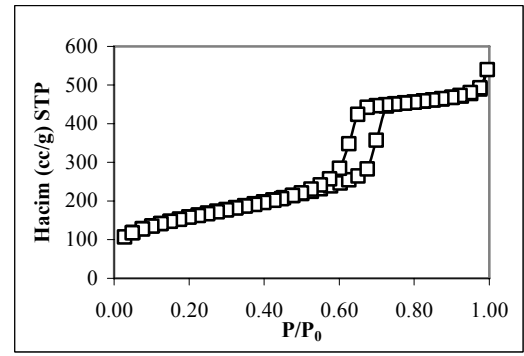
Çizelge 4.9. V-Ce@SBA-15 katalizörünün 2θ : 10-80° açısı aralığında 2θ , d ve I/I_0 değerleri

Numune: V-Ce@SBA-15			Literatür: CeVO ₄ (Varma ve ark.,2002)		
2θ	d (Å)	I/I_0	2θ	d (Å)	I/I_0
18,28	4.860	35	18,16	4.880	16
24,12	3.687	100	24,04	3.698	100
26,70	3.336	14	30,30	2.947	6
32,46	2.754	82	32,42	2.760	45
34,34	2.609	27	34,24	2.617	12
36,82	2.439	9	36,82	2.439	3
43,52	2.077	14	43,52	2.078	8
46,38	1.955	18	46,36	1.957	8
47,94	1.896	77	47,86	1.899	41
49,27	1.848	18	49,22	1.850	16
50,20	1.816	9	50,34	1.811	3
51,32	1.779	5	52,88	1.730	2
55,62	1.651	18	55,48	1.655	9
60,20	1.536	27	56,64	1.624	3
62,35	1.488	18	57,28	1.607	1
62,63	1.482	18	60,16	1.537	9
64,58	1.442	9	62,4	1.487	9
67,69	1.383	14	64,48	1.444	3
67,97	1.378	18	67,86	1.380	7

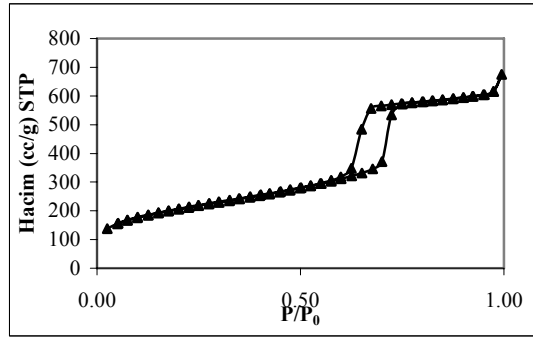
V@SBA-15, Ce@SBA-15 ve V-Ce@SBA-15 katalizörlerinin N₂-adsorpsiyon analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon verilerine göre çizilen izotermmler Şekil 4.9’da, N₂ desorpsiyon verilerine göre çizilen gözenek boyut dağılımları Şekil 4.10’da verilmiştir.



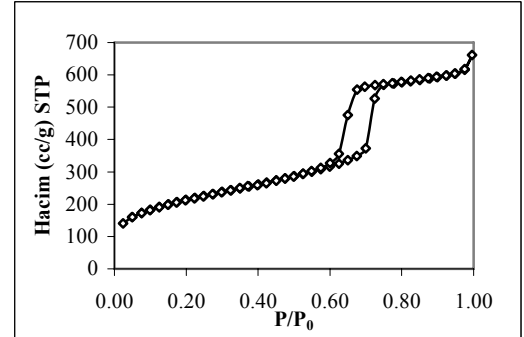
(a)



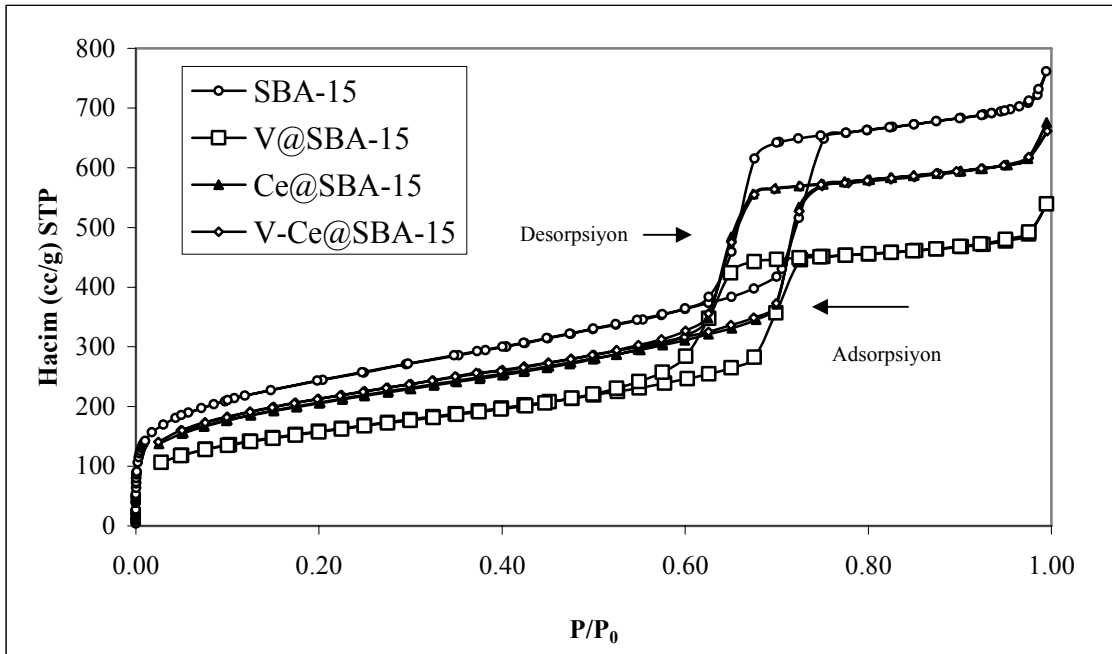
(b)



(c)

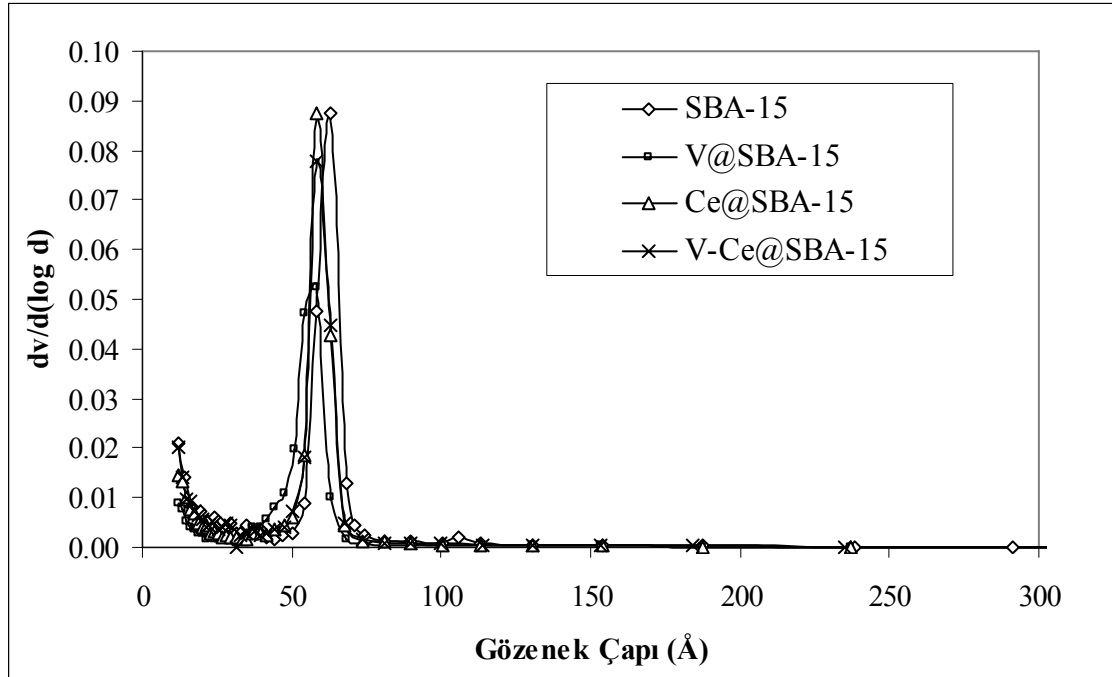


(d)



(e)

Şekil 4.9. Saf SBA-15 ve metal içerikli (V, Ce, V-Ce) SBA-15 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) SBA-15 (b) V@SBA-15 (c) Ce@SBA-15 (d) V-Ce@SBA-15 (e) Toplu gösterim



Şekil 4.10. Saf SBA-15 ve metal içerikli (V, Ce, V-Ce) SBA-15 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi saf SBA-15 numunesinin analiz sonucunda olduğu gibi tip IV izoterm ve tip A histerisis göstermektedir [Hess ve ark., 2006]. Numuneler dar ve homojen gözenek boyut dağılımına sahiptir. N₂ adsorpsiyon analiz sonucuna göre bulunan gözenek boyutları, gözenek hacimleri, duvar kalınlıkları ve yüzey alanları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, metal yüklemelerinden sonra tekli ve karışık metal yüklü SBA-15 malzemelerinde yapısal değişim olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.10. SBA-15 ve emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özellikleri

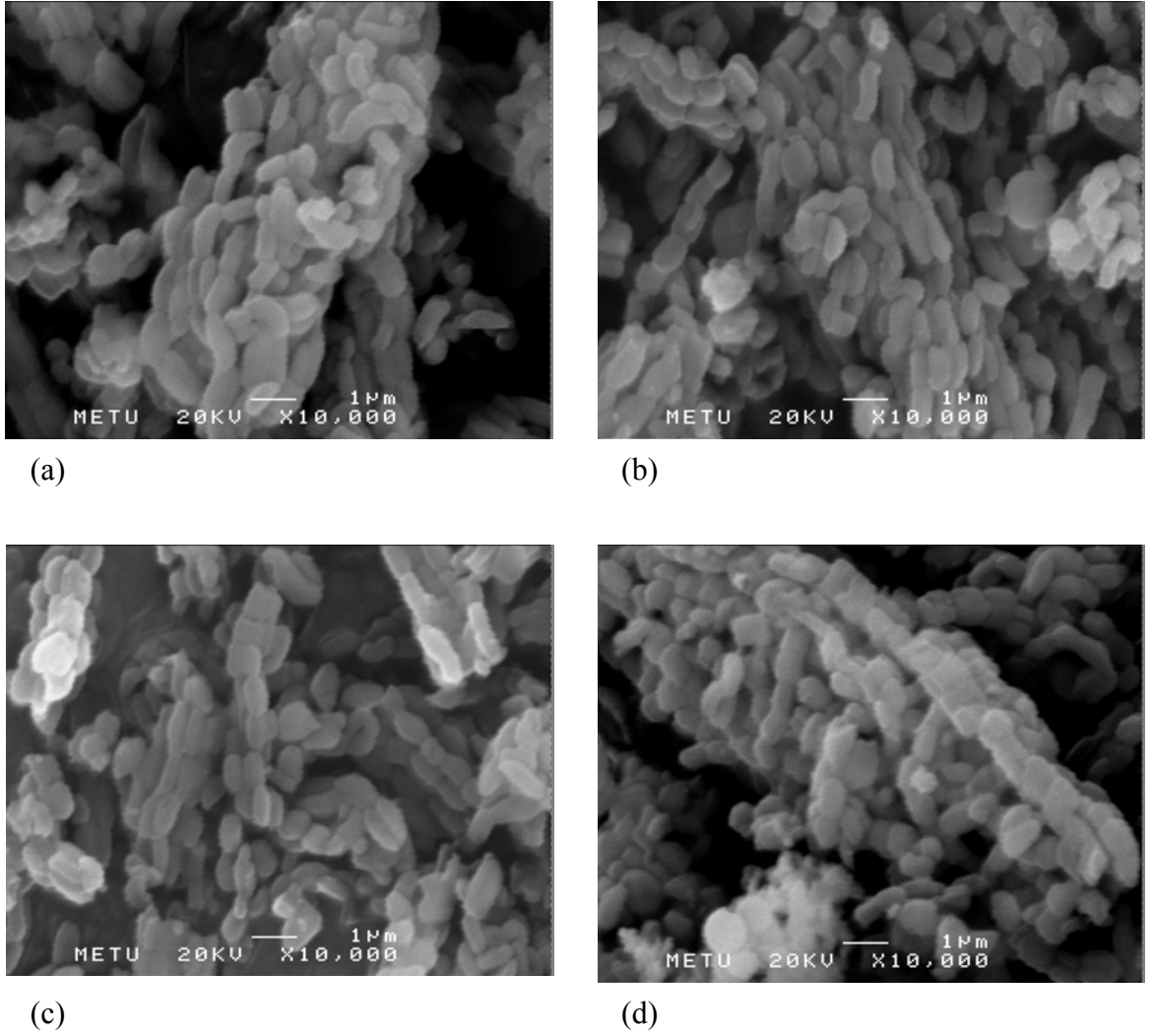
Numune	Ortalama gözenek çapı (Å)	BET yüzey alanı (Tek nokta, sorptometre) (m ² /g)	BET yüzey alanı (Çok noktalı, autosorb 1) (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
SBA-15-2	62,88	914	855	1,2
V@SBA-15	58,20	601	566	0,85
Ce@SBA-15	58,19	696	715	1,06
V-Ce@SBA-15	58,25	737	844	1,05

Metallerin SBA-15 içindeki konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılan EDS analizlerinin sonuçları Çizelge 4.11’de, ayrıntılı veri Ek-8’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerin EDS analiz sonuçları (emdirme yöntemi ile hazırlanan)

Numune	Sentez çözeltisindeki mol oranları		EDS sonucuna göre mol oranları	
	Ce/Si	V/Si	Ce/Si	V/Si
V@SBA-15	-	0,062	-	0,084
Ce@SBA-15	0,023	-	0,041	-
V-Ce@SBA-15	0,011	0,031	0,013	0,028

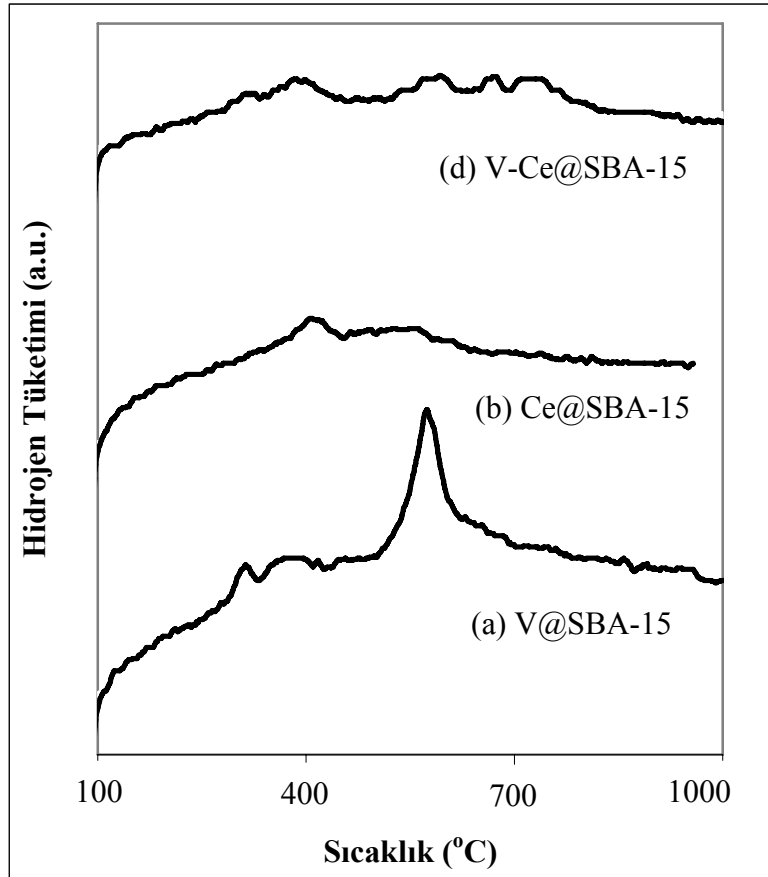
Emdirme yöntemi ile yapılan V@SBA-15, Ce@SBA-15 ve V-Ce@SBA-15 malzemelerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM fotoğrafı alınmıştır. Saf SBA-15 ve metal içerikli SBA-15 numunelerin SEM fotoğrafları Resim 4.2’de verilmiştir. Saf SBA-15 ile emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 katalizörlerinin SEM fotoğraflarından, yapıya metal yüklenmesi durumunda SBA-15 malzemesinde görülen homojen, çubuk şeklinde, kümeleşmiş, mikroboyuttaki partiküllerin varlığının korunduğu görülmüştür. Ayrıca hazırlanan katalizörlerin hidrojen ile indirgenme sıcaklıklarının bulunabilmesi amacıyla yapılan Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) analizi (%5 H₂-%95 N₂, ısıtma hızı: 10 °C/dak.) sonucu elde edilen indirgenme sıcaklıkları Çizelge 4.12’de ve sıcaklığa karşı hidrojen tüketimini gösteren grafikler Şekil 4.11’de verilmiştir.



Resim 4.2. SEM fotoğrafları (10 000 büyütme) (a) SBA-15 (b) V@SBA-15 (c) Ce@SBA-15 (d) V-Ce@SBA-15

Çizelge 4.12. Emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli katalizörlerin indirgenme sıcaklıkları

Katalizör	İndirgenme sıcaklığı (°C)
V@SBA-15	305-400-568
Ce@SBA-15	408
V-Ce@SBA-15	294-375-584-667-731

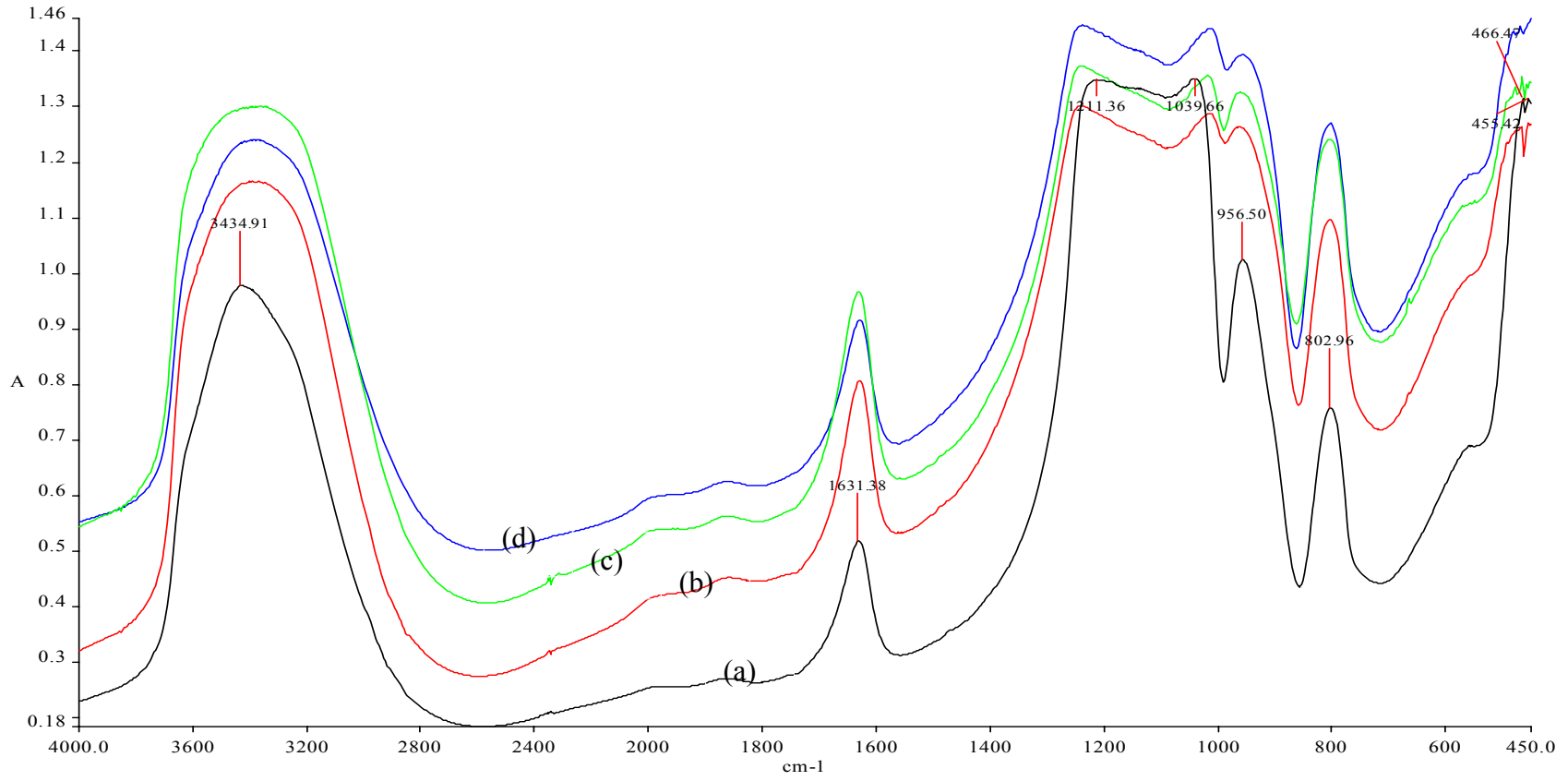


Şekil 4.11. Emdirme yöntemi ile elde edilen numunelerin TPR analizi sonucu

Metal içerikli SBA-15 malzemelerinin TPR sonuçlarına göre, vanadyum yüklü SBA-15 malzemesinin 500-600 °C arasında bulunan diğerlerine göre daha keskin bir pik verdiği görülmüştür. Literatürde vanadyumun 500-600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda indirgendiği belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda indirgenmenin polimerik V_2O_5 gibi yapılardan kaynaklandığı literatürde belirtilmektedir [Liu ve ark., 2004]. Seryum yüklü SBA-15 malzemesinde, yaklaşık 350 °C’de başlayan indirgenme görülmüştür. V-Ce@SBA-15 malzemesinde daha düşük sıcaklıklarda meydana gelen indirgenme ise vanadyumun yüklenmesi ile seryum yüklü katalizörün indirgenebilirliğinin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği söylenebilir. Yaşyerli ve ark., 2006 tarafından hazırlanan $CeVO_4$ katalizöründe indirgeme sıcaklığının düştüğü belirtilmektedir.

Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) analiz yöntemi kullanılarak emdirme yöntemi ile sentezlenen metal içerikli SBA-15 numunelerinin yapısı

belirlenmiştir. Saf SBA-15 ve SBA-15 destekli seryum ve/veya vanadyum içeren katalizörlerin $450-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınan absorbands spektrumları Şekil 4.12’de verilmektedir. FT-IR analizleri için %2 oranında SBA-15 veya katalizör içeren KBr pelletler hazırlanmıştır. SBA-15 malzemesinin absorbands spektrumunda $2500-3700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen pikin, SBA-15 kanalları içerisinde yerleşmiş olan silanol gruplarından kaynaklandığı literatürde belirtilmektedir [Dai ve ark.,2007]. Ayrıca, Radhika ve ark., 2006, gerçekleştirdikleri çalışmada $2600-3760\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikin yüzey hidroksil gruplarına ait olduğunu belirtmektedir. Brodie-Linder ve ark.,2008, yaptıkları çalışmada $\approx 1630\text{ cm}^{-1}$ bandında verdiği pikin yüzeyde adsorplanmış sudan kaynaklandığı yer almaktadır. Literatürde [Dai ve ark., 2007] $\approx 465\text{ cm}^{-1}$, $\approx 800\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1090\text{ cm}^{-1}$ bandlarındaki piklerin, SBA-15 malzemesindeki SiO_2 ’ de bulunan oksijen atomlarından kaynaklandığı (inter-tetrahedral oxygen atoms) yer almaktadır. Liu ve ark., 2006 yaptıkları çalışmada 1070 cm^{-1} bandındaki pikin beraberinde $\approx 1200\text{ cm}^{-1}$ bandındaki piki vermesinin, Si-O-Si gerilmesinden kaynaklandığını belirtmektedir. Yaklaşık 960 cm^{-1} bandında görülen pikin, SBA-15 malzemesindeki Si-O-R^+ ($\text{R}^+=\text{H}^+$) gruplarında bulunan Si-O gerilme titreşiminin sonucunda oluştuğunu Dai ve ark., 2007, yaptıkları çalışmada belirtmektedirler. V/Ce içerikli malzemelerin 1090 cm^{-1} bandında kayma gözlenmektedir. Silika tetrahedrallarının iskelet yapısında seryumun yerleştiğinin göstergesi olarak yorumlanmakta, $694-622\text{ cm}^{-1}$ seryum silikat yapısından kaynaklanmaktadır [Salama ve ark., 2005].

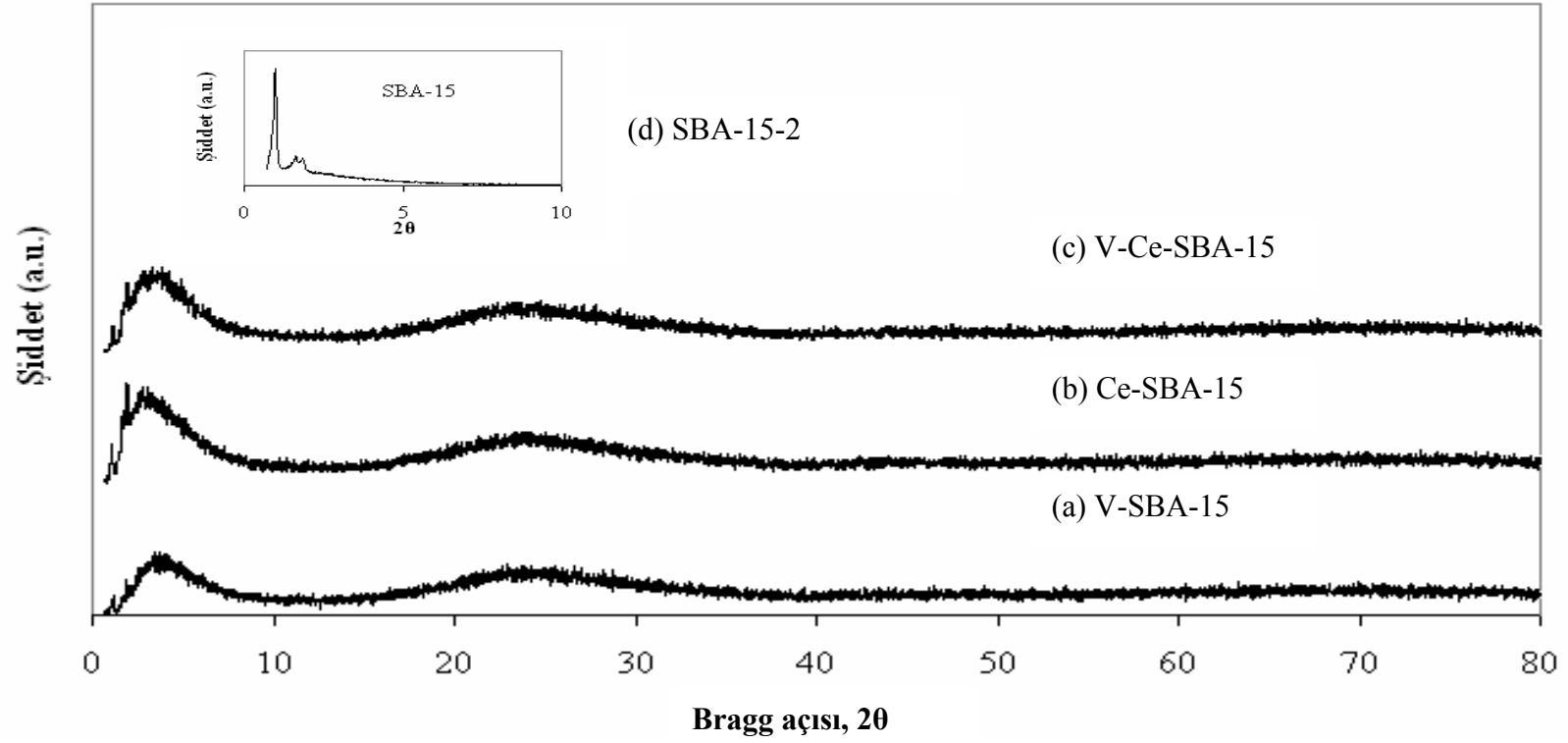


Şekil 4.12. FTIR analiz sonuçları (a) SBA-15 (b) Ce@SBA-15 (c) V-Ce@SBA-15 (d) V@SBA-15

4.2.2.Doğrudan sentez (hidrotermal) yöntemi ile hazırlanan metal (V,Ce,V-Ce) içerikli SBA-15 malzemesinin karakterizasyon sonuçları

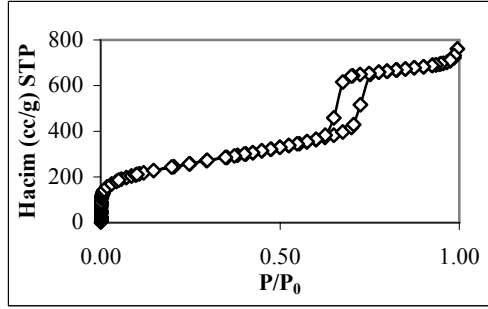
Propandan oksidatif dehidrojenasyon ile propilen üretimi için doğrudan sentez yöntemi kullanılarak hazırlanan metal içerikli SBA-15 katalizörleri, toplam malzeme miktarı içinde ağırlıkça %5 toplam metal miktarı (karışık oksitler için Ce/V kütleli oranı 1,0) olacak şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla (XRD, N₂ adsorpsiyon, EDS, TPR, SEM, FTIR) karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ce-SBA-15, V-SBA-15 ve V-Ce-SBA-15 malzemeleri için X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.13’de verilmiştir.

Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan V, Ce ve V-Ce içerikli SBA-15 katalizörlerinin XRD analizine göre, 0,7-3,5° 2 θ açısı aralığında bir pik gözlenmiştir. Geniş açı aralığında (2 θ :10°-80°) yapıya ilave edilen seryum, vanadyum veya seryum-vanadyum karışık metal oksitlere ait pikler gözlenmemektedir. Bu gözlem SBA-15 yapısında metal ve/veya karışık metal oksitlerin iyi bir dağılıma sahip olduğu ve/veya 5 nm’den daha küçük kristal boyutu ile açıklanabilir.

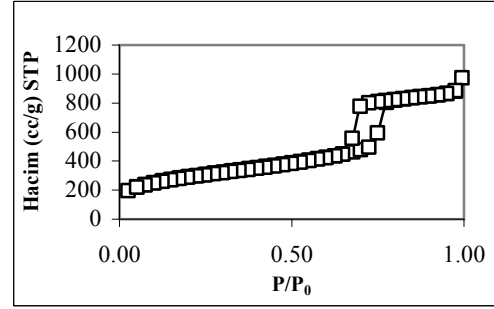


Şekil 4.13. X-ışını kırınım desenleri (a) V-SBA-15 (b) Ce-SBA-15 (c) V-Ce-SBA-15(d)SBA-15-2

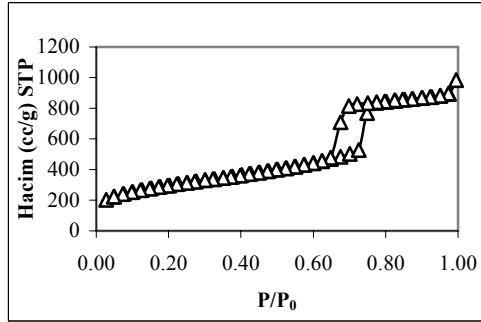
V-SBA-15, Ce-SBA-15 ve V-Ce-SBA-15 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon verilerine göre çizilen izotermeler Şekil 4.14’de verilmiştir.



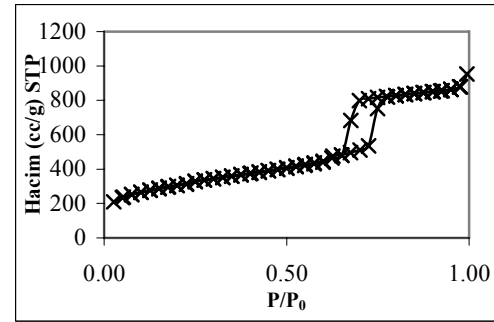
(a)



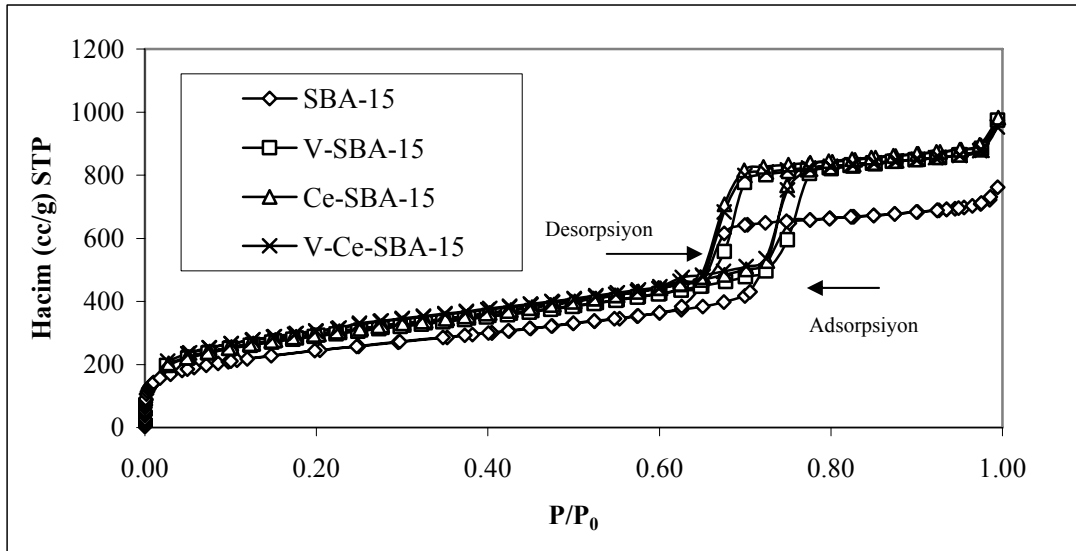
(b)



(c)



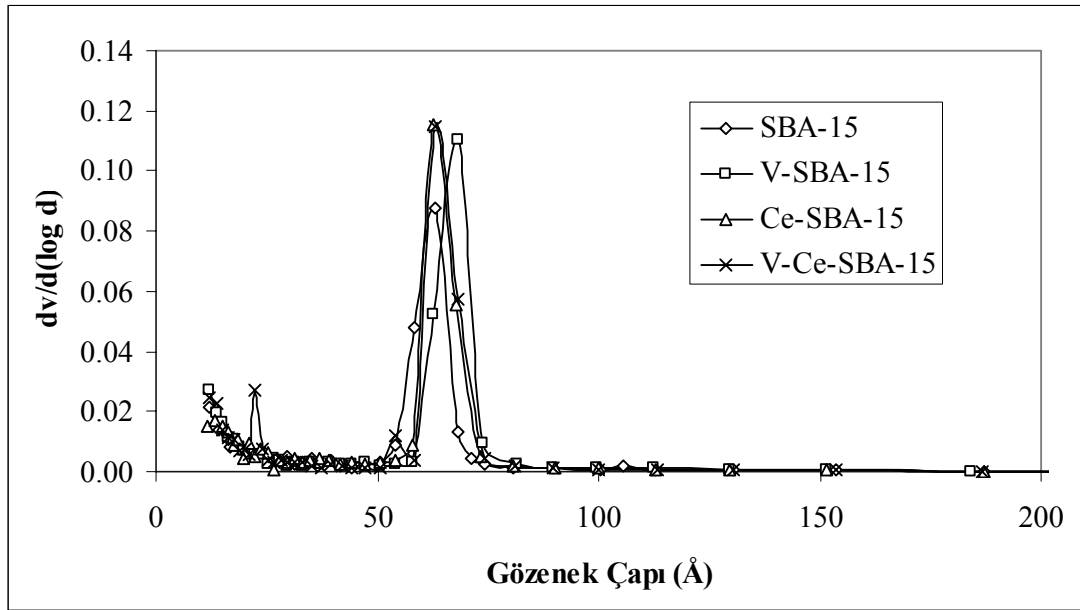
(d)



(e)

Şekil 4.14. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri (a) SBA-15 (b) V-SBA-15 (c) Ce-SBA-15 (d) V-Ce-SBA-15 (e) Toplu gösterim

Doğrudan sentez yöntemi ile elde edilen metal içerikli SBA-15 numunelerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi saf SBA-15 ve emdirme yöntemi ile elde edilen metal içerikli SBA-15 numunelerinin analiz sonucunda olduğu gibi yapının bozunmadığı ve tip IV izotermi, tip A histerisis verdiği görülmektedir [Hess ve ark., 2006]. N_2 desorpsiyon verilerine göre çizilen gözenek boyut dağılımları Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.15. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan V-SBA-15, Ce-SBA-15, V-Ce-SBA-15 ve saf SBA-15 gözenek boyut dağılımı

Desorpsiyon verilerine göre çizilen gözenek boyut dağılımı grafiklerinden doğrudan sentez yöntemi ile elde edilen metal içerikli SBA-15 destekli katalizörlerin dar ve homojen gözenek boyut dağılımına sahip oldukları görülmektedir. N_2 adsorpsiyon analiz sonucuna göre bulunan gözenek boyutları, gözenek hacimleri, yüzey alanları Çizelge 4.13’de verilmiştir. 0,7-3,5 2θ açısı aralığında saf SBA-15 malzemesinin XRD analizi sonucu görülen ilk şiddetli pikin görülmemesinden dolayı gözenek duvar kalınlığı hesaplanamamaktadır. Malzemelerin ortalama gözenek çapları yaklaşık SBA-15 ile aynıyken, gözenek hacim ve yüzey alanları daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.13. SBA-15 ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özellikleri

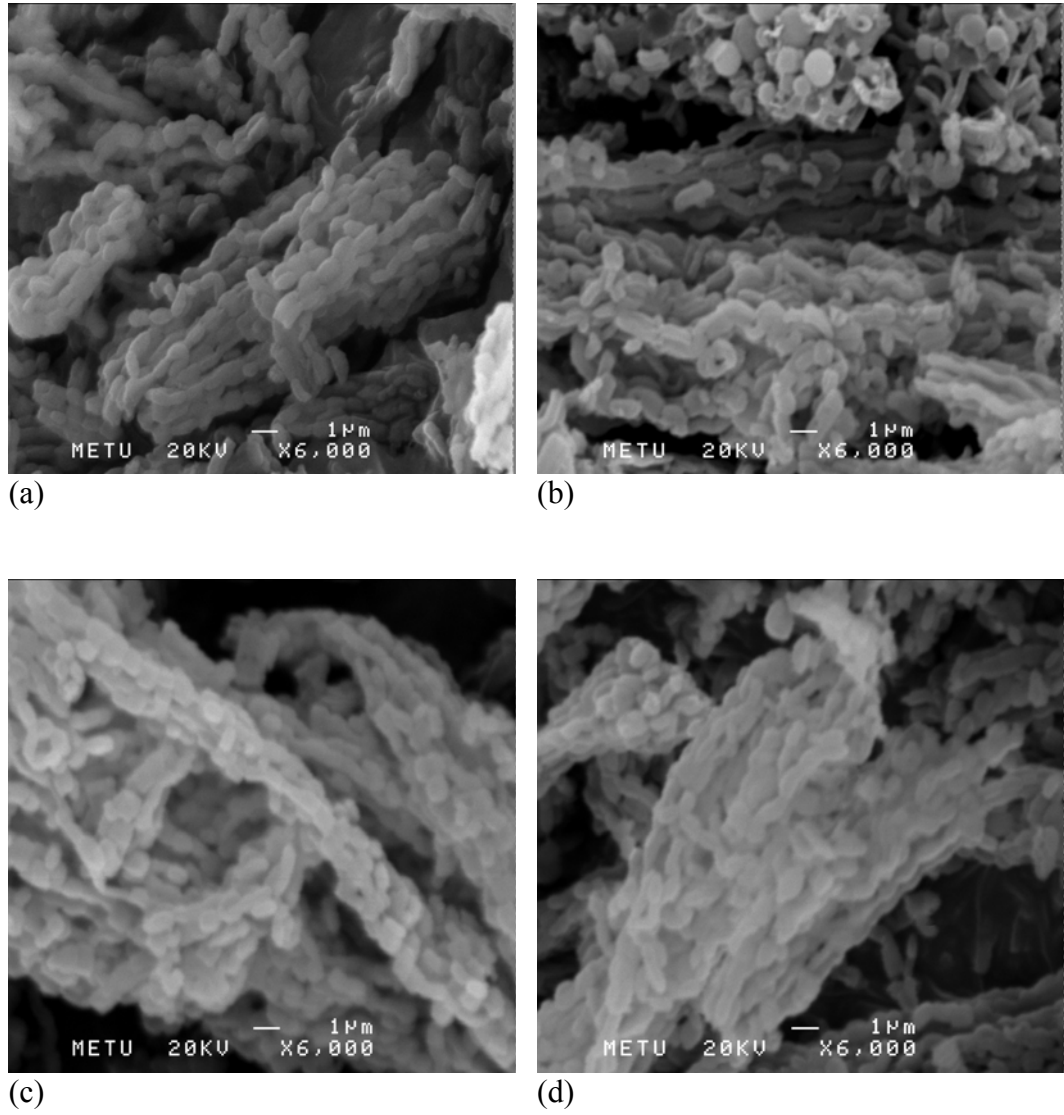
Numune	Ortalama gözenek çapı (Å)	BET yüzey alanı (Tek nokta, sorptometre) (m ² /g)	BET yüzey alanı (Çok noktalı, autosorp 1) (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
SBA-15-2	62,88	914	855	1,2
V-SBA-15	68,05	1041	998	1,51
Ce-SBA-15	62,67	1021	1029	1,52
V-Ce-SBA-15	62,92	985	1069	1,47

Metallerin SBA-15 içindeki konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılan EDS analizlerinin sonuçları Çizelge 4.14’de ve detayları Ek-9’da verilmiştir.

Çizelge 4.14. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerin EDS analiz sonuçları (doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan)

Numune	Sentez çözeltisindeki mol oranı		EDS sonucuna göre mol oranı	
	Ce/Si	V/Si	Ce/Si	V/Si
Ce-SBA-15	0,023	-	0,017	-
V-Ce-SBA-15	0,011	0,031	0,007	0,010

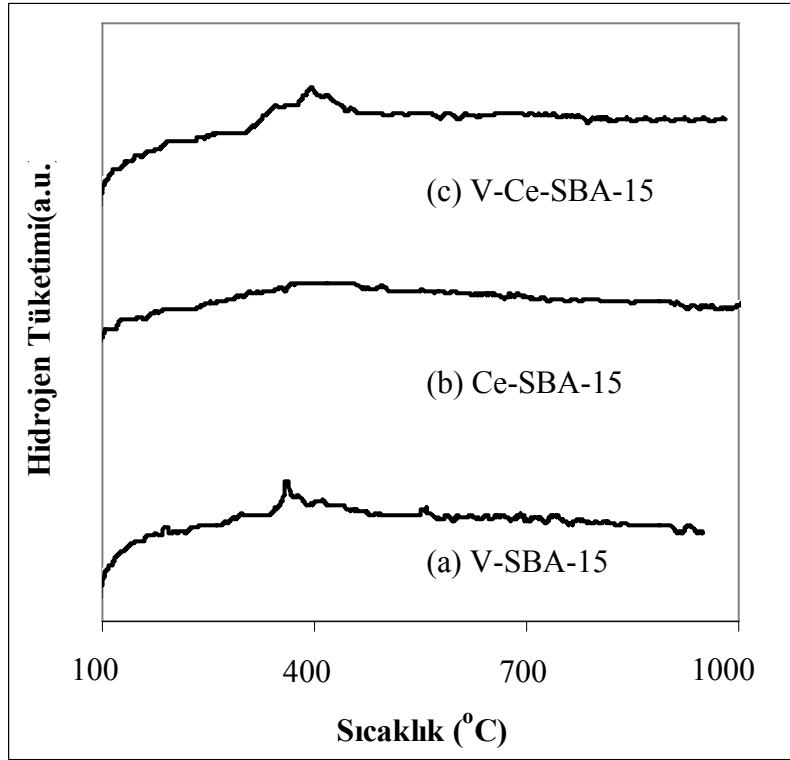
Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan V-SBA-15, Ce-SBA-15 ve V-Ce-SBA-15 malzemelerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM fotoğrafı alınmıştır. Saf SBA-15 ve metal içerikli SBA-15 numunelerin SEM fotoğrafları Resim 4.3’de verilmiştir. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 malzemelerinin yüzey morfolojilerine bakıldığında SBA-15 ve emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 katalizörleri gibi çubuk şeklinde, homojen, kümeleşmiş bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Hazırlanan katalizörlerin hidrojen ile indirgenme sıcaklıklarının bulunabilmesi amacıyla yapılan Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) analizi (%5 H₂+ %95 N₂, ısıtma hızı: 10 °C/dak.) sonucu elde edilen indirgenme sıcaklıkları Çizelge 4.15’de ve sıcaklığa karşı hidrojen tüketimini gösteren grafikler Şekil 4.16’da verilmiştir.



Resim 4.3. SEM fotoğrafı (6 000 büyütme) (a) SBA-15 (b) V-SBA-15 (c) Ce-SBA-15 (d) V-Ce-SBA-15

Çizelge 4.15. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli katalizörlerin indirgenme sıcaklıkları

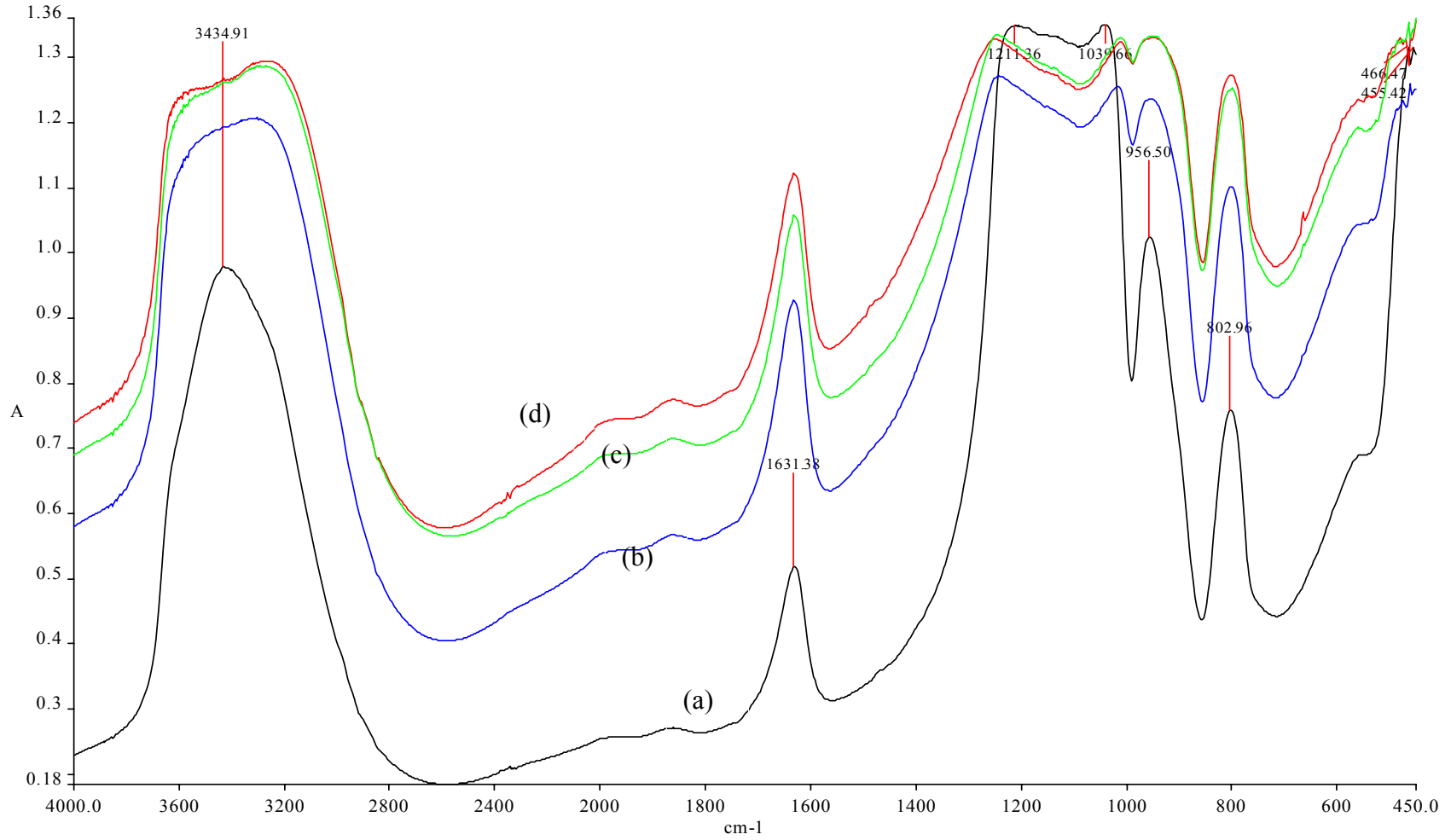
Katalizör	İndirgenme sıcaklığı (°C)
V-SBA-15	160-303-364-540-683
Ce-SBA-15	169-302-374-481-690
V-Ce-SBA-15	163-210-327-378



Şekil 4.16. Doğrudan sentez yöntemi ile elde edilen numunelerin TPR analizi sonucu

Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerden V-SBA-15 ve V-Ce-SBA-15 katalizörlerinde yaklaşık 350-400 °C sıcaklık bölgesinde indirgenme piki gözlemlenmiştir.

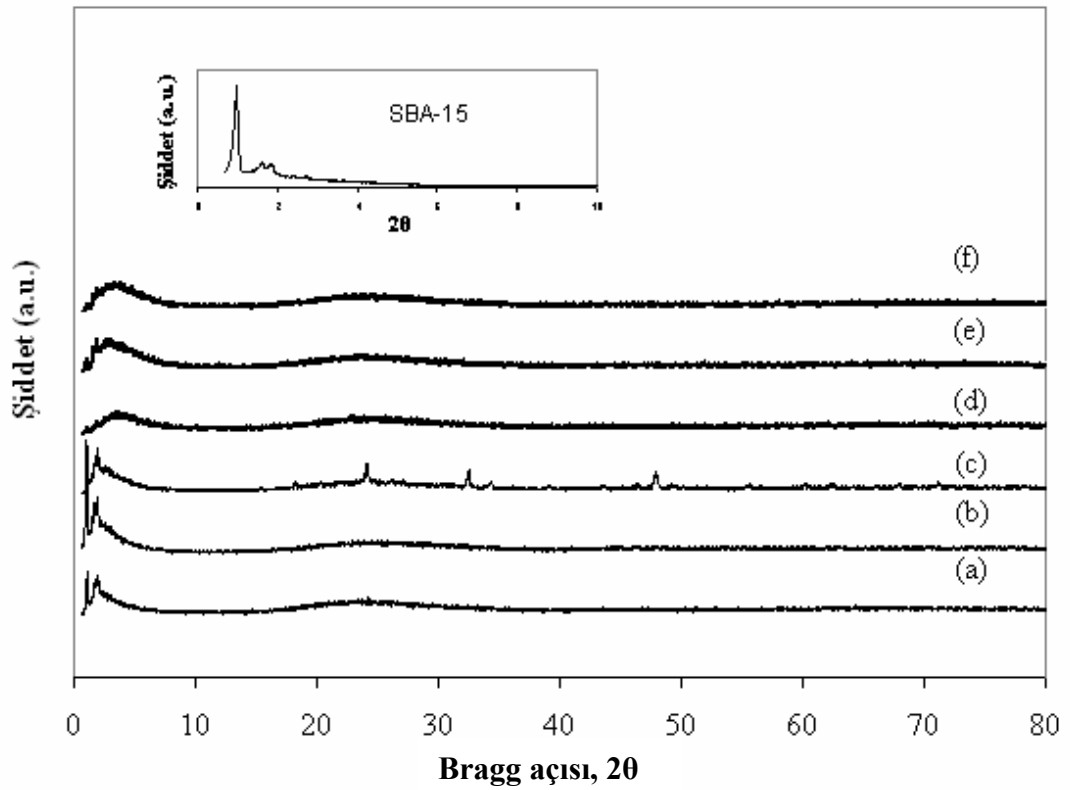
Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) analiz yöntemi kullanılarak doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 numunelerinin yapısı belirlenmiştir. SBA-15 malzemesinin ve doğrudan sentez yöntemi ile elde edilen metal içerikli SBA-15 malzemesinin FTIR sonuçları Şekil 4.17’de verilmektedir. Doğrudan sentez yöntemi ile elde edilen metal içerikli SBA-15 malzemelerinin FTIR analiz sonuçları saf SBA-15 ve emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 malzemelerinin sonuçları ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.17. FTIR analiz sonuçları (a) SBA-15 (b) V-SBA-15 (c) V-Ce-SBA-15 (d) Ce-SBA-15

4.2.3.Emdirme ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal (V, Ce) içerikli SBA-15 katalizörlerin karşılaştırılması

Çalışmanın bu bölümünde, emdirme ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal (V, Ce) içerikli SBA-15 malzemelerinin karakterizasyon sonuçları karşılaştırılmıştır. SBA-15 destekli V ve/veya Ce içeren katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18. X-ışını kırınım desenleri (a)V@SBA-15 (b)Ce@SBA-15 (c)V-Ce@SBA-15 (d)V-SBA-15 (e)Ce-SBA-15 (f)V-Ce-SBA-15

Emdirme yöntemi ile hazırlanan V@SBA-15, Ce@SBA-15 ve V-Ce@ SBA-15 malzemelerinin X-ışını kırınım desenlerinden $0-10^\circ 2\theta$ açısı aralığında bulunan üç ana pikin saf SBA-15 malzemesinde olduğu gibi korunduğu görülmüştür. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde bu pikler gözlenmemektedir. $10-80^\circ 2\theta$ geniş açı aralığında emdirme yöntemi ile hazırlanan karışık metal oksit yüklü malzeme CeVO₄ yapısına ait pikler gözlemlenmiştir. Diğer bütün numunelerde

metal oksit kristal yapılarına ait piklere rastlanmamıştır. 2θ 20-30° açı aralığında amorf silika yapısı görülmektedir. Hazırlanan malzemelerin BET yüzey alanları ve gözenek boyutları Çizelge 4.16’da verilmiştir.

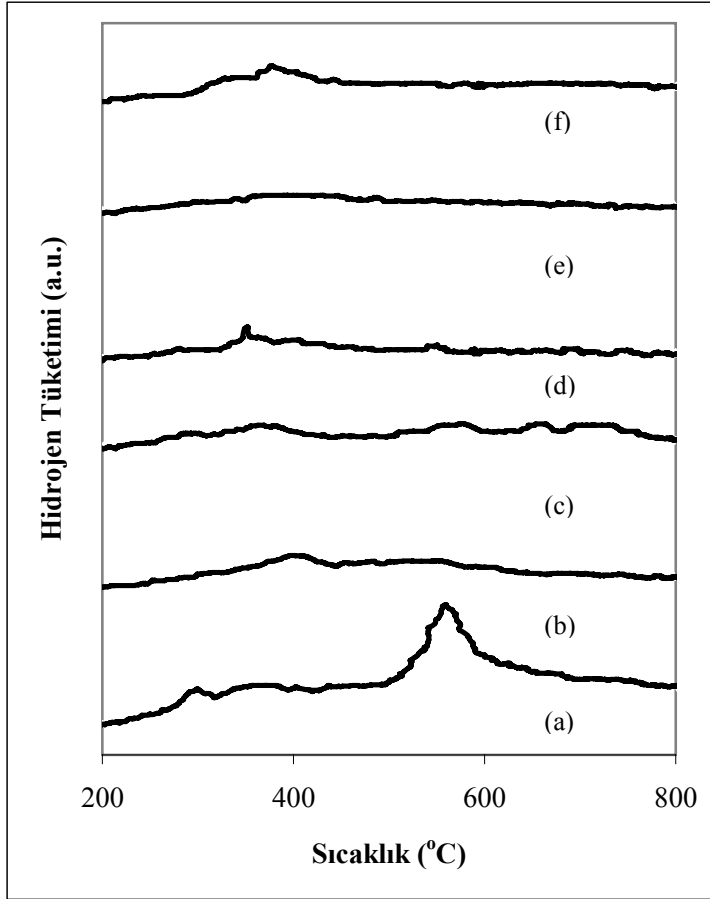
Çizelge 4.16. Metal (V, Ce) içerikli SBA-15 malzemelerinin yüzey alanı sonuçları

Malzeme	Hazırlama Yöntemi	BET yüzey alanı (Tek nokta, sorptometre, m ² /g)	Gözenek Çapı (Å)
SBA-15	Hidrotermal	914	62,88
V@SBA-15	Emdirme	601	58,20
V-SBA-15	Hidrotermal	1041	68,05
Ce@SBA-15	Emdirme	696	58,19
Ce-SBA-15	Hidrotermal	1021	62,67
V-Ce@SBA-15	Emdirme	737	58,25
V-Ce-SBA-15	Hidrotermal	985	62,92

Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin saf SBA-15’e göre yüzey alanı değerleri daha düşük bulunurken, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin saf SBA-15’den daha yüksek yüzey alanına sahip oldukları görülmüştür. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı değerlerinin artması, metallerin yüzeye daha iyi dağılmasından kaynaklanmaktadır. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin gözenek boyutlarının emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlere göre daha büyük olduğu bulunmuştur. Malzemelerin sıcaklık programlı indirgeme sonuçları Çizelge 4.17 ve Şekil 4.19’da verilmektedir.

Çizelge 4.17. Metal (V, Ce) içerikli SBA-15 katalizörlerinin indirgenme sıcaklıkları

Katalizör	İndirgenme sıcaklığı (°C)
V@SBA-15	305-400-568
Ce@SBA-15	408
V-Ce@SBA-15	294-375-584-667-731
V-SBA-15	160-303-364-540-683
Ce-SBA-15	169-302-374-481-690
V-Ce-SBA-15	163-210-327-378



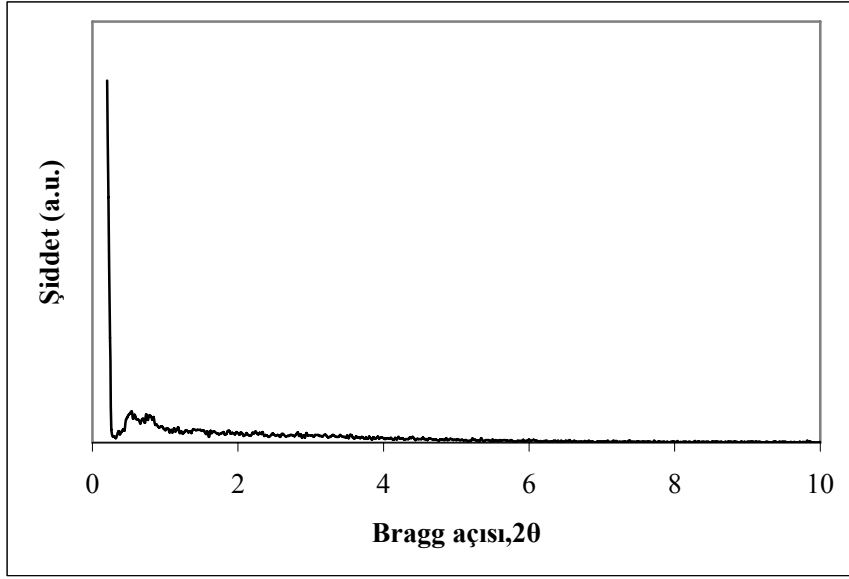
Şekil 4.19. TPR analizi sonuçları (a) V@SBA-15 (b) Ce@SBA-15 (c) V-Ce@SBA-15 (d) V-SBA-15 (e) Ce-SBA-15 (f) V-Ce-SBA-15

Şekil 4.19’da verilen TPR grafiklerinde emdirme yöntemi ile hazırlanan V@SBA-15 katalizörünün yaklaşık 540 °C sıcaklıkta verdiği pik, aynı miktarda vanadyum içeren

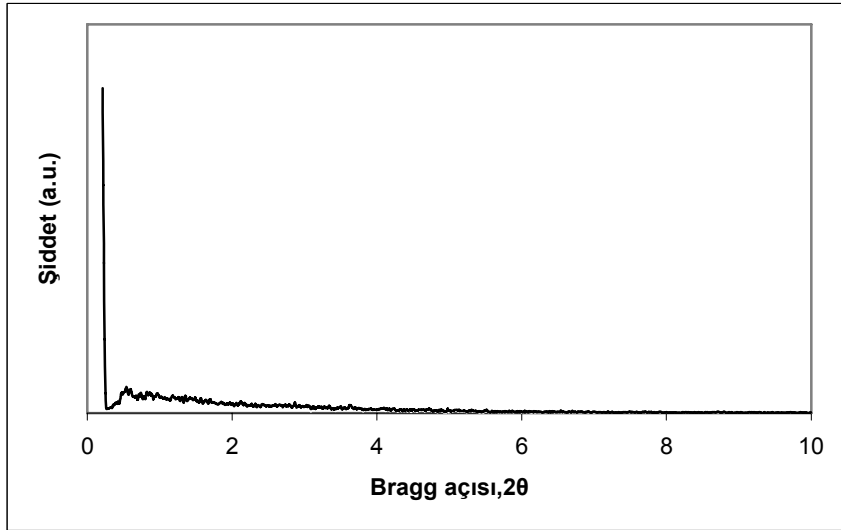
V-SBA-15 katalizöründe görülmemektedir. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan malzemelerin daha düşük sıcaklıklarda indirgenmeye başlamasının nedeninin dağılmış tetrahedral metal oksit yapısından kaynaklandığı, yüksek sıcaklıklarda görülen piklerin daha zor indirgenebilen polimerik türlere karşı geldiği literatürde belirtilmiştir [Liu ve ark., 2004].

4.3.Hidrotermal Yöntem ile Hazırlanan Saf MCF Malzemesinin Karakterizasyon Sonuçları

Çalışma kapsamında belirlenen SBA-15-2 numunesinin sentez şartlarından yararlanılarak MCF malzemesinin hazırlanmasına devam edilmiştir. MCF malzemesinin sentezi, deneysel çalışmalar bölümünde de belirtildiği gibi, SBA-15 malzemesinin sentez şartları kullanılarak 1,3,5-trimetil benzen gözenek büyütücü kimyasalın sentez çözeltisine ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sentez yönteminin tekrarlanabilirliğinin görülmesi amacıyla MCF sentezi tekrarlanmış ve tekrar malzemenin X-ışını kırınım desenleri (XRD) ve BET yüzey alanı ile karakterizasyonu yapılmıştır. Saf MCF için ayrıca N₂ adsorpsiyon ve SEM karakterizasyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. MCF ve tekrar sentezinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.20’de verilmiştir. MCF malzemesinin X-ışını kırınım desenleri SBA-15 malzemesinden farklı olarak 0,2-1° 2 θ çok düşük açı bölgesinde görülmektedir. MCF’in mezogözenekli karakteristik yapısını gösteren güçlü ana bir pik mevcuttur.



(a)



(b)

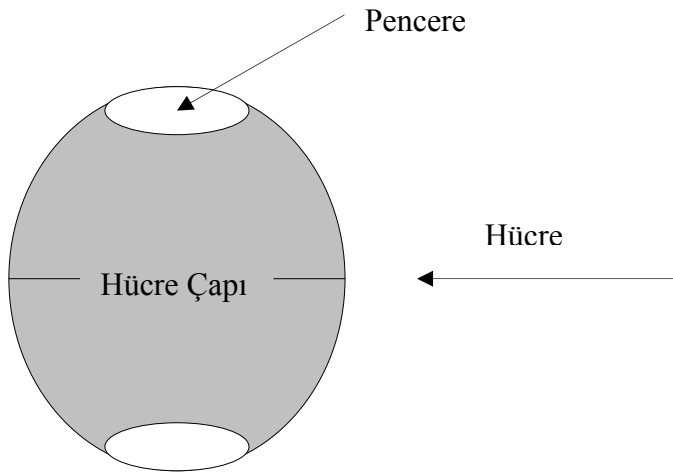
Şekil 4.20. X-ışını kırınım desenleri (a) MCF (b) MCF-T-1

MCF ve MCF-T-1 malzemelerinin XRD analizi sonucu bulunan 2θ , d ve I/I_0 değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir. Zhao ve ark., 1998, yaptıkları çalışmada 2θ değerinin $0,2-1^\circ$ açı aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 4.18. MCF ve MCF-T-1 malzemelerinin 2θ , d ve I/I_0 değerleri

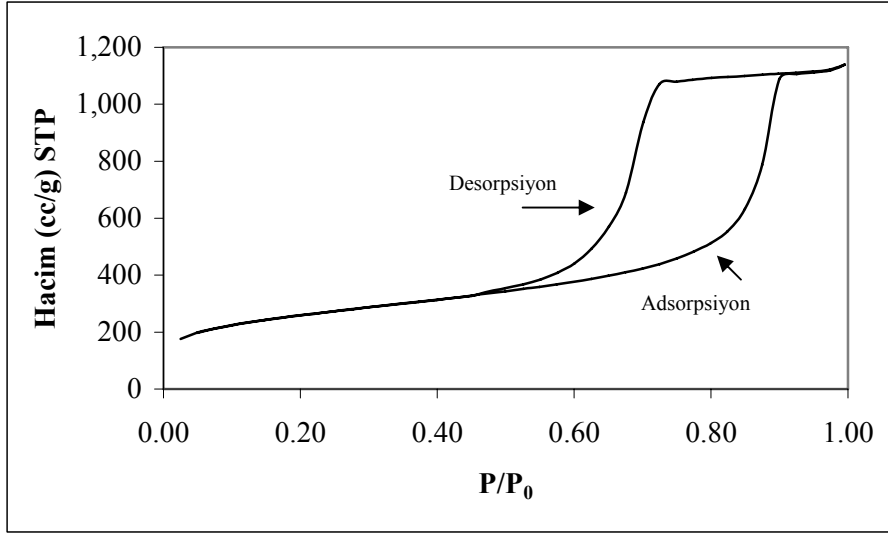
Numune	2θ (derece)	d (Å)	I/I_0	a (Å)
MCF	0,2	441,35	100	510
	0,54	163,46	14	-
	0,74	119,28	9	-
MCF-T-1	0,2	441,35	100	510
	0,54	163,46	10	-
	0,86	102,64	7	-

MCF küresel gözeneklerinden dolayı Şekil 4.21’de görüldüğü gibi hücre ve pencere olmak üzere iki ayrı boyuta sahiptir. Hücre boyutu adsorpsiyon izoterm verilerine, daha küçük olan pencere boyutu desorpsiyon izoterm verilerine göre hesaplanmaktadır [Lettow ve ark., 2000].

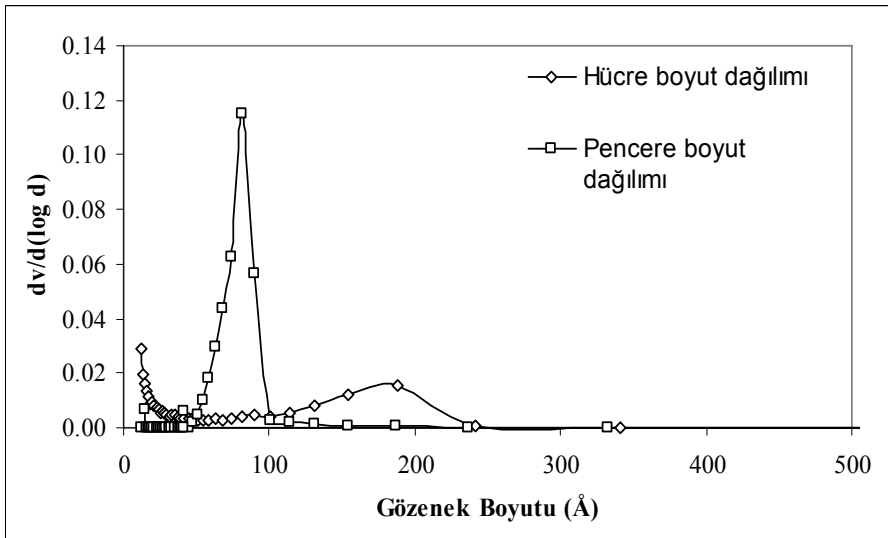


Şekil 4.21. MCF gözenek yapısının şematik gösterimi

N_2 adsorpsiyon analiz sonuçlarına göre çizilen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.22’de, adsorpsiyon verilerine göre çizilen hücre boyut dağılımı ve desorpsiyon verilerine göre çizilen pencere boyut dağılımı Şekil 4.23’ de verilmiştir.



Şekil 4.22. MCF malzemesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.23. MCF malzemesi hücre ve pencere boyut dağılımı

N₂ adsorpsiyon analizi sonucuna göre, MCF malzemesinin mezogözenekli yapısından dolayı, tip IV azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine ve çok yüksek bağıl basınçta tip A histerisise sahip olduğu görülmektedir. Pencere boyut dağılımı, hücre boyut dağılımına göre daha dardır.

MCF malzemesinin yüzey alanları ve tekrar sentezinin yüzey alanı değerleri Çizelge 4.19’da, MCF hücre çapı, pencere çapı ve gözenek hacmi Çizelge 4.20’de verilmiştir. Liu ve ark., 2006, yaptıkları çalışmalarda elde edilen MCF boyutları ile tutarlı sonuçlar elde edilmiştir.

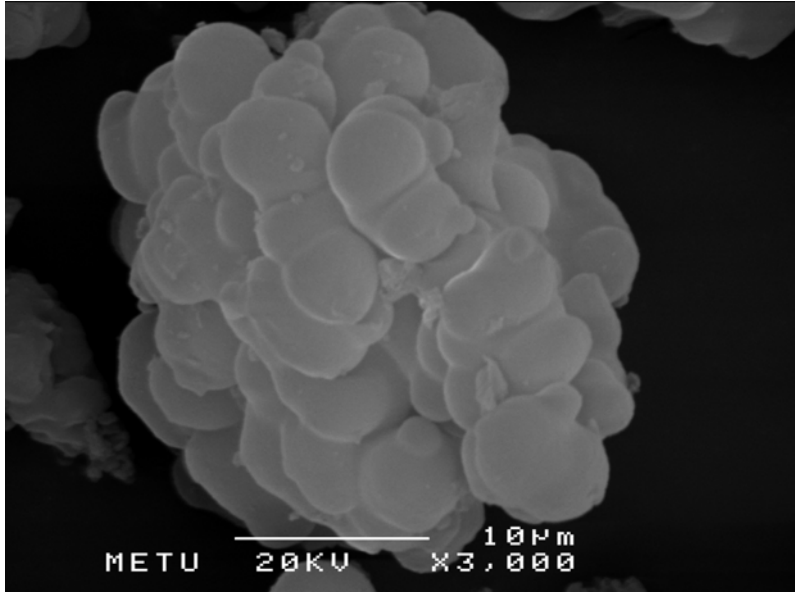
Çizelge 4.19. MCF ve tekrar sentezinin yüzey alanı değerleri

Numune	BET yüzey alanı (Tek nokta, m ² /g) (Sorptometre)	BET yüzey alanı (Çok noktalı, m ² /g) (Autosorb 1)
MCF	932	891
MCF-T-1	810	-

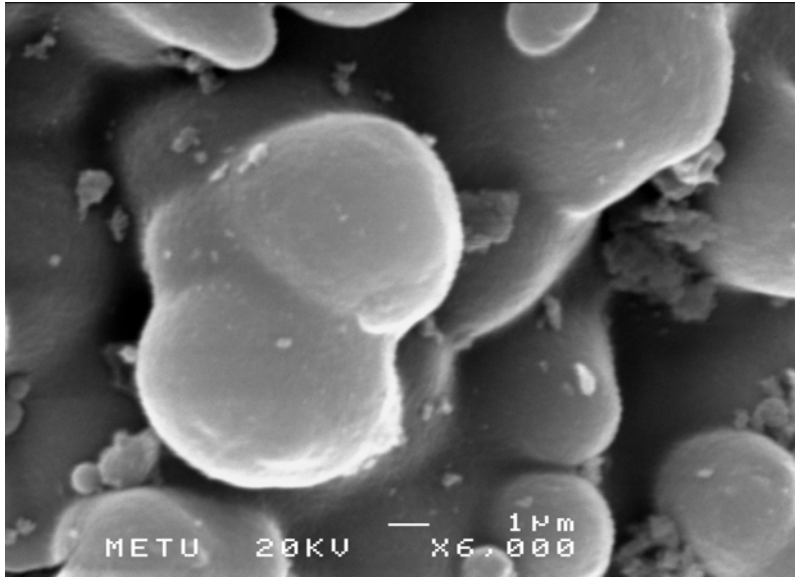
Çizelge 4.20. MCF malzemesinin fiziksel ve yapısal özellikleri

Numune	BJH adsorpsiyon verilerine göre		BJH desorpsiyon verilerine göre	
	Hücre çapı (Å)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Pencere çapı (Å)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
MCF (Liu ve ark., 2006)	221	1,54	73	1,54
MCF	188	1,75	68	1,89

Saf MCF malzemesinin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM fotoğrafı alınmıştır. Saf MCF numunesinin SEM fotoğrafları Resim 4.4’de verilmiştir. MCF malzemesinin SEM fotoğrafından SBA-15 malzemesine göre daha yuvarlak kümelerden meydana geldiği görülmüştür. Çubuk şeklindeki partiküllerin yerini küresel, daha geniş partiküller almıştır.



(a)



(b)

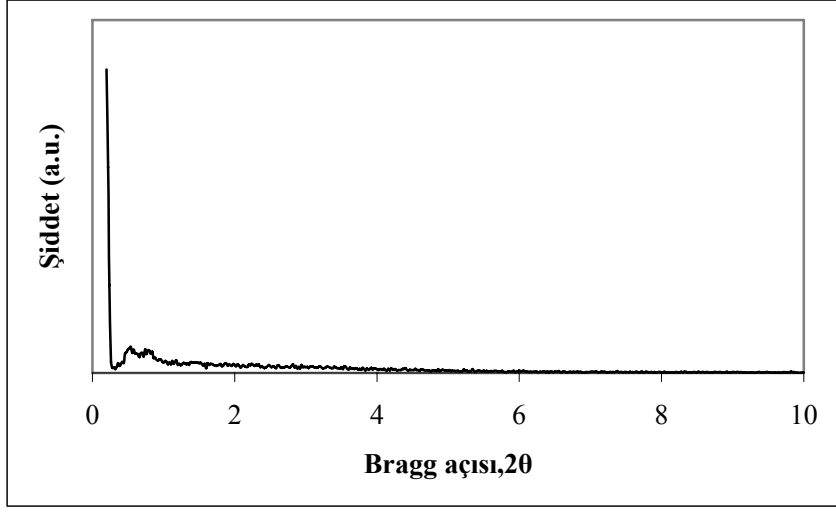
Resim 4.4. MCF malzemesi SEM fotoğrafı (a) 3 000 büyütme (b) 6 000 büyütme

4.4.V, Ce Karışık Metal Oksit İçeren MCF Katalizörlerinin Karakterizasyon Sonuçları

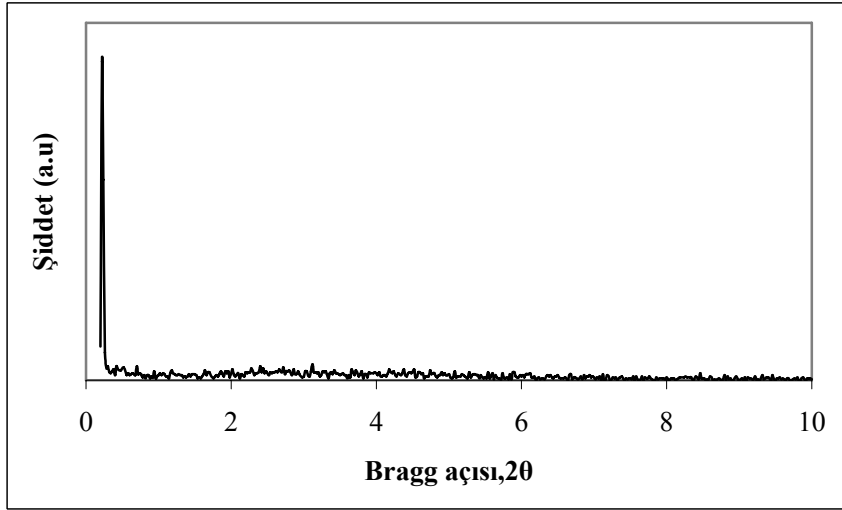
MCF malzemesi üzerine emdirme ve doğrudan sentez yöntemleri kullanılarak V-Ce metal oksit yüklemesi yapılarak katalizörler hazırlanmıştır. Toplam malzeme miktarı içinde ağırlıkça %5 toplam metal olacak şekilde hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım desenleri (XRD), BET yüzey alanı, N₂ adsorpsiyon analizi, EDS, SEM, TPR ve FTIR gibi karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

4.4.1.Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF katalizörünün karakterizasyon sonuçları

Emdirme yöntemi ile hazırlanmış V-Ce karışık metal oksit içerikli MCF katalizörünün yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve saf MCF desteğinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Saf MCF ve emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF katalizörünün 2θ:0-10° açı aralığındaki X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.23’de, malzemelerin 2θ:10-60° açı aralığında X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.24’de verilmiştir.

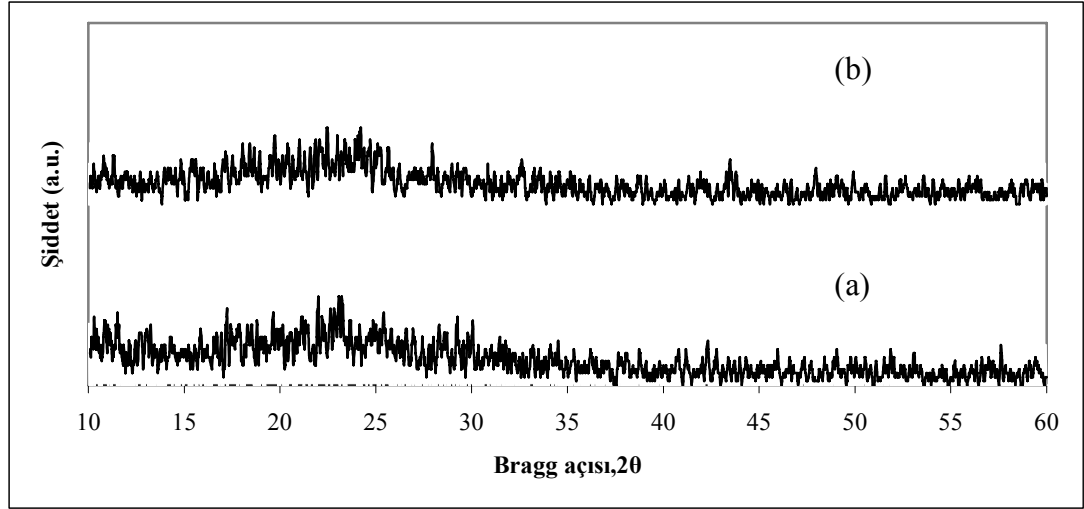


(a)



(b)

Şekil 4.24. $2\theta:0-10^\circ$ açı aralığında X-ışını kırınım desenleri (a) MCF(b) V-Ce@MCF



Şekil 4.25. 10-60° 2θ açısı aralığında X-ışını kırınım desenleri (a) MCF (b) V-Ce@MCF

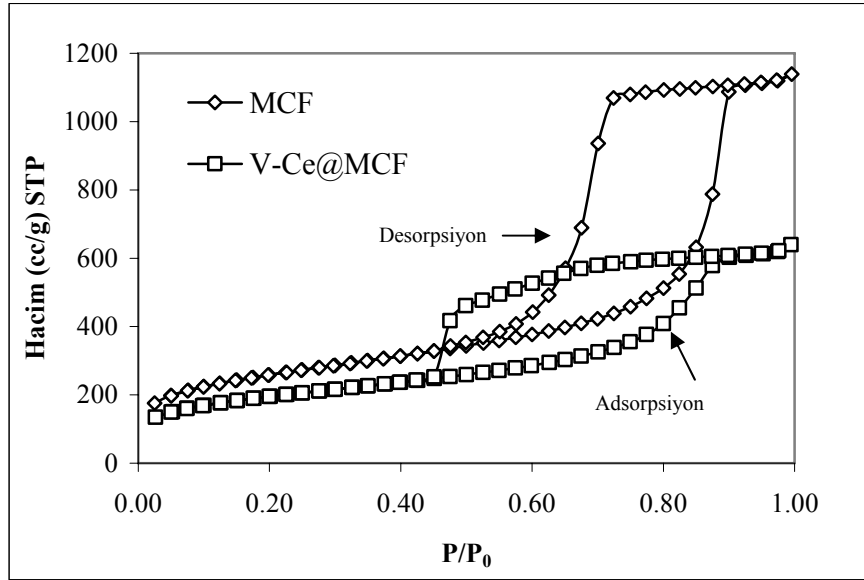
V-Ce@MCF katalizörünün XRD sonucunda 0,2-2,0° 2θ açısı aralığında güçlü ana pik görülmektedir. 10° 2θ açısı aralığından sonrasında ise kristal metal oksit yapısını gösteren piklere rastlanmamıştır. MCF ve V-Ce@MCF malzemelerinin XRD analizi sonucu bulunan 2θ, d ve I/I₀ değerleri Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. V-Ce@MCF malzemesinin 2θ, d ve I/I₀ değerleri

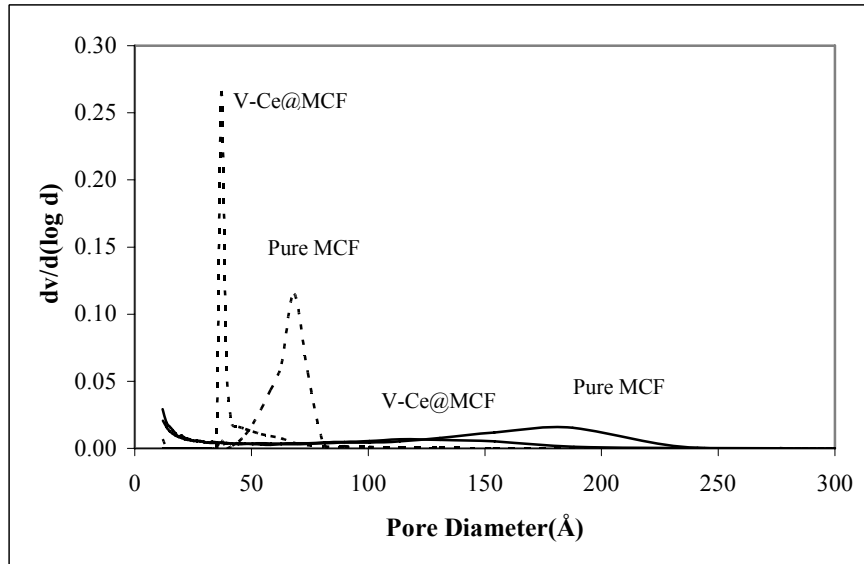
Numune	2θ (derece)	d (Å)	I/I ₀	a (Å)
MCF	0,2	441,35	100	510
	0,54	163,46	14	-
	0,74	119,28	9	-
V-Ce@MCF	0,22	401,23	100	463,30
	0,52	169,75	14	-
	0,7	126,10	7	-

Emdirme yöntemi ile yapıya metal yüklemesinin, saf MCF destek malzemesine göre, gözenek boyutlarına, gözenek hacmine, tek nokta, çok noktalı yüzey alanına etkisinin belirlenebilmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon analizi yapılmıştır. V-Ce@MCF katalizörü ile saf MCF malzemesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.26’da

verilmiştir. Malzemelerin hücre boyut dağılımları ve pencere boyut dağılımları Şekil 4.27’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.26. MCF ve V-Ce@MCF malzemelerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.27. Saf MCF ve V-Ce@MCF malzemelerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri , ----- Desorpsiyon verilerine göre pencere boyut dağılımı ————— Adsorpsiyon verilerine göre hücre boyut dağılımı

V-Ce@MCF malzemesinin N₂ adsorpsiyon analizi sonucu bulunan BET yüzey alanı değerleri Çizelge 4.22’de, malzemelerin hücre çapı, pencere çapı ve gözenek hacmi değerleri Çizelge 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.22. MCF ve emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF malzemelerinin yüzey alanı değerleri

Numune	BET yüzey alanı (Tek nokta, sorpometre, m ² /g)	BET yüzey alanı (Çok noktalı, autosorb 1 m ² /g)
MCF	932	891
V-Ce@MCF	574	673

Çizelge 4.23. MCF ve emdirme yöntemi ile hazırlana metal içerikli MCF malzemesinin yapısal ve fiziksel özellikleri

Numune	BJH adsorpsiyon verilerine göre		BJH desorpsiyon verilerine göre	
	Hücre çapı (Å)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Pencere çapı (Å)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
MCF	188	1,75	68	1,89
V-Ce@MCF	131	0,98	37	1,12

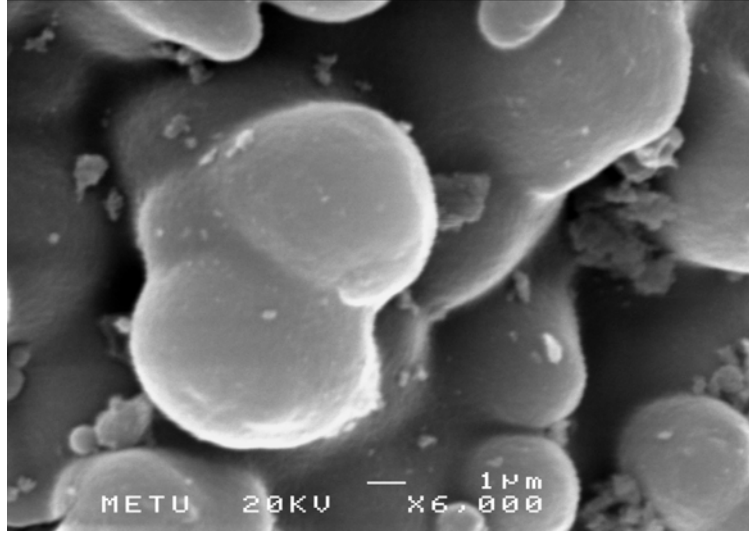
MCF malzemesi üzerine emdirme yöntemi kullanılarak metal yüklenmesi ile yüzey alanında, hücre çapı, pencere çapı ve gözenek hacminde saf MCF malzemesine göre düşüş meydana geldiği görülmüştür.

Metallerin MCF içindeki konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılan EDS analizlerinin sonuçları Çizelge 4.24’de, detayları Ek-10’da verilmiştir.

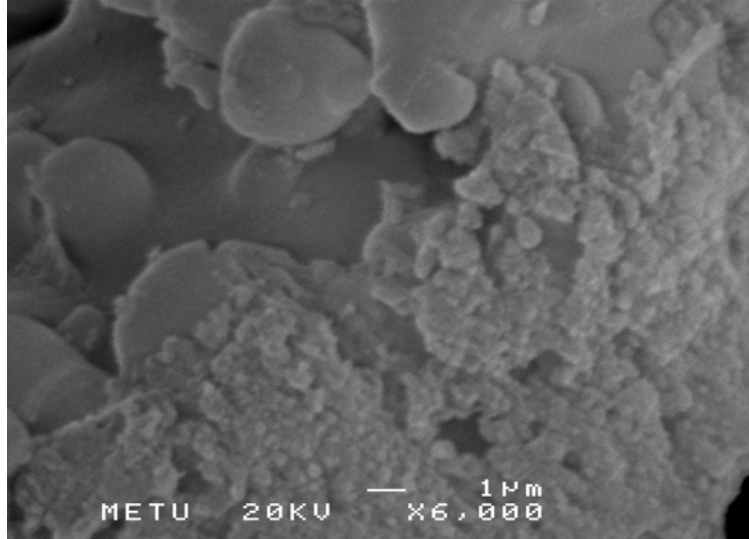
Çizelge 4.24. V-Ce@MCF malzemesinin EDS analiz sonuçları

Numune	Sentez çözeltisindeki mol oranı		EDS sonucuna göre mol oranı	
	Ce/Si	V/Si	Ce/Si	V/Si
V-Ce@MCF	0,011	0,031	0,018	0,041

Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Ce@MCF malzemesinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM fotoğrafı alınmıştır. Saf MCF ve metal içerikli MCF numunesinin SEM fotoğrafları Resim 4.5’de verilmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizörün hidrojen ile indirgenme sıcaklıklarının bulunabilmesi amacıyla yapılan Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) analizi (%5 H₂ + %95 N₂, ısıtma hızı: 10 °C/dak.) sonucu elde edilen indirgenme sıcaklıkları Çizelge 4.25’de ve sıcaklığa karşı hidrojen tüketimini gösteren grafik Şekil 4.28’ de verilmiştir.



(a)

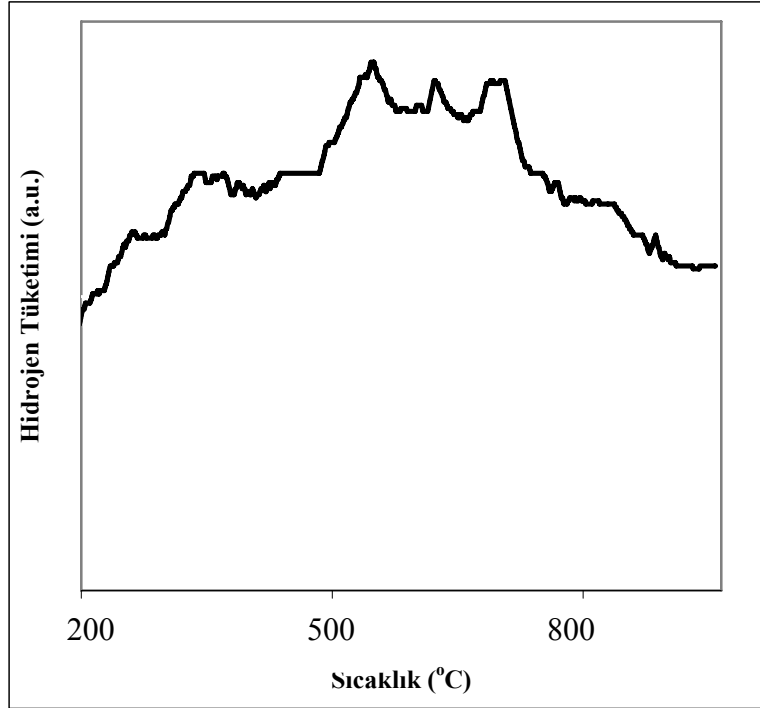


(b)

Resim 4.5. SEM fotoğrafı (a) MCF (b) V-Ce@MCF

Çizelge 4.25. Emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli katalizörlerin indirgenme sıcaklıkları

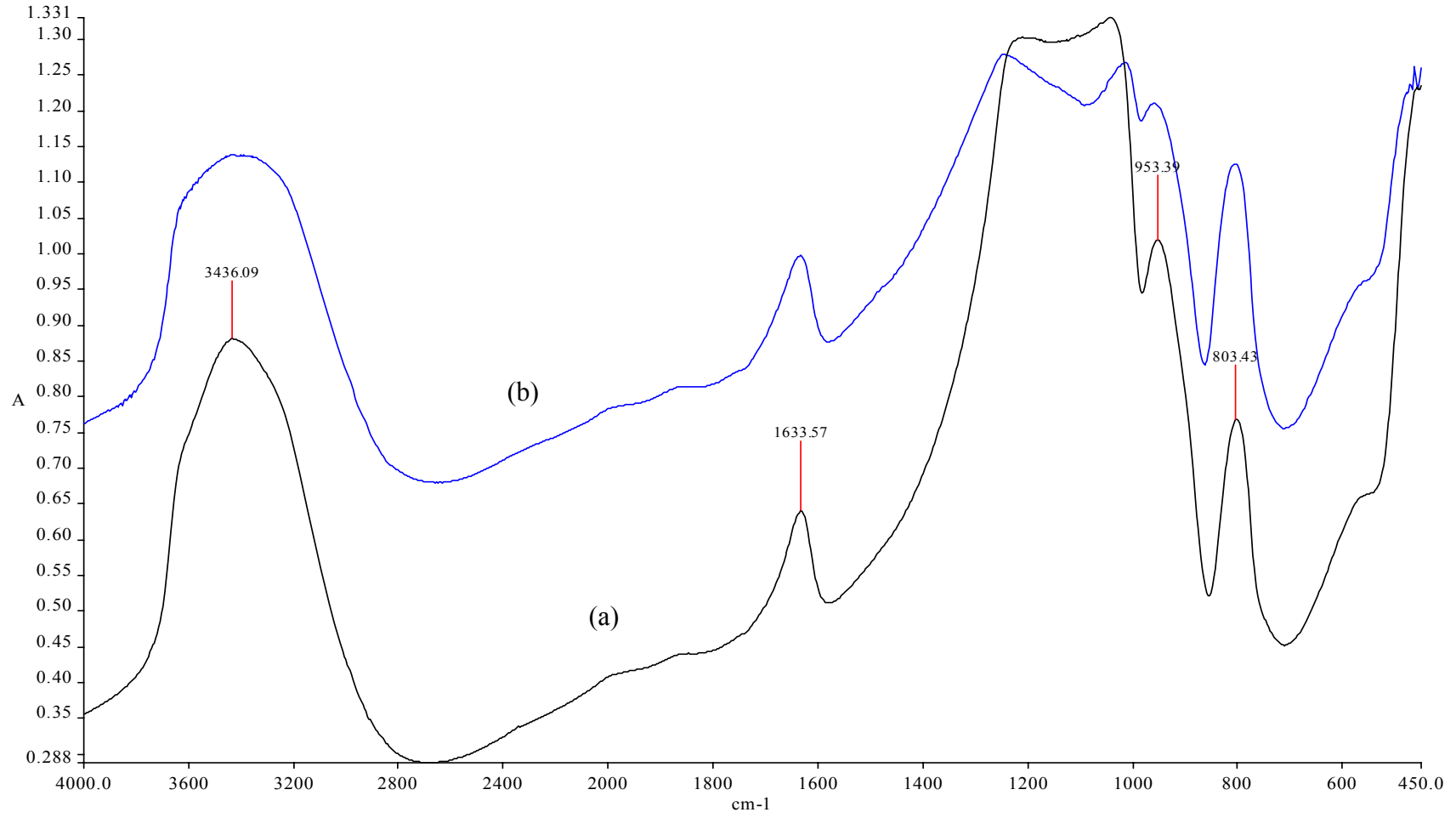
Katalizör	İndirgenme sıcaklığı (°C)
V-Ce@MCF	297-395-502-580-673-738



Şekil 4.28. V-Ce@MCF TPR analizi sonucu

Literatürde vanadyumun bozulma sıcaklığının $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde olduğu belirtilmektedir [19]. V-Ce@MCF malzemesinin TPR analizi sonucunda bu sıcaklık aralığında pikler verdiği görülmüştür.

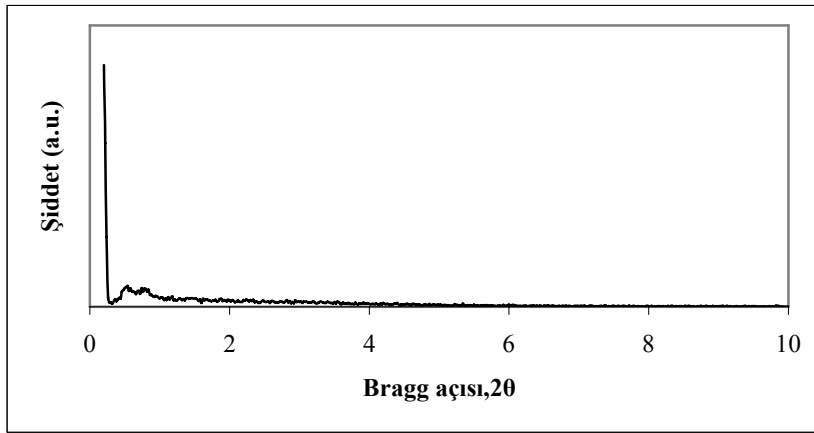
Saf MCF ve metal içerikli MCF numunesinin Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. MCF malzemesinin ve metal içerikli MCF malzemesinin FTIR sonuçları Şekil 4.29'da verilmektedir. Saf MCF malzemesinin ve emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Ce@MCF malzemesinin FTIR analizi sonuçları ile SBA-15 malzemesinin FTIR analizi sonucu ile benzerlik göstermektedir.



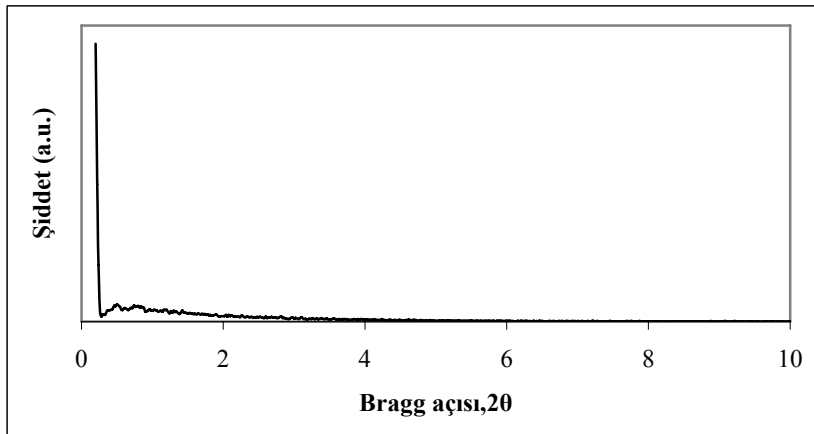
Şekil 4.29. FTIR analiz sonucu (a) MCF (b) V-Ce@MCF

4.4.2. Doğrudan (hidrotermal) sentez yöntemi ile hazırlanan V-Ce içerikli MCF katalizörünün karakterizasyon sonuçları

Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanmış V-Ce karışık metal oksit içerikli MCF katalizörünün yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve saf MCF desteğinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Saf MCF ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF katalizörünün $2\theta:0-10^\circ$ açı aralığındaki X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.30'da, malzemelerin $2\theta:10-60^\circ$ açı aralığında X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.31'de verilmiştir.

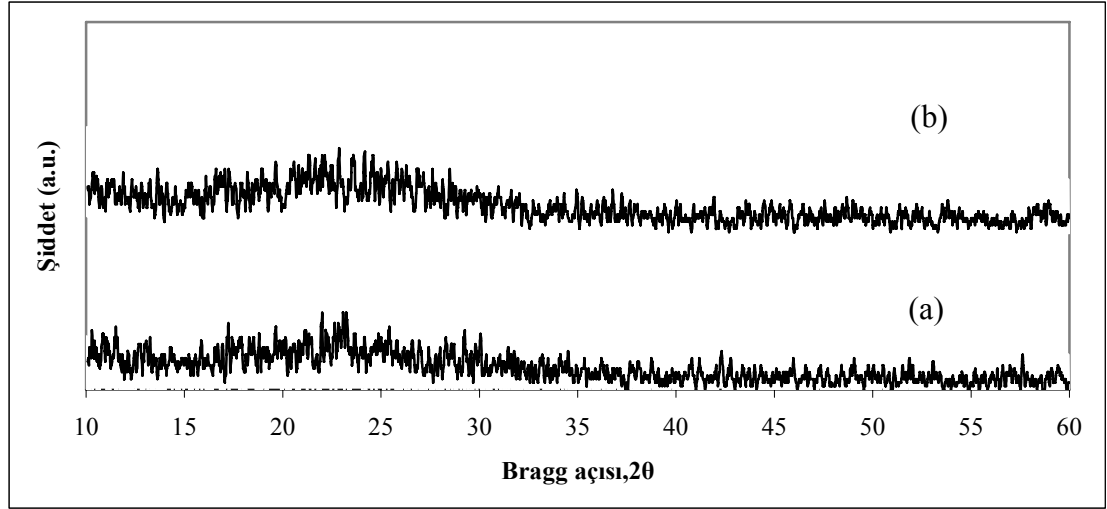


(a)



(b)

Şekil 4.30. $2\theta:0-10^\circ$ açı aralığında X-ışını kırınım desenleri (a) MCF (b) V-Ce-MCF



Şekil 4.31. 10-60° 2θ açı aralığında X-ışını kırınım desenleri (a) MCF (b) V-Ce-MCF

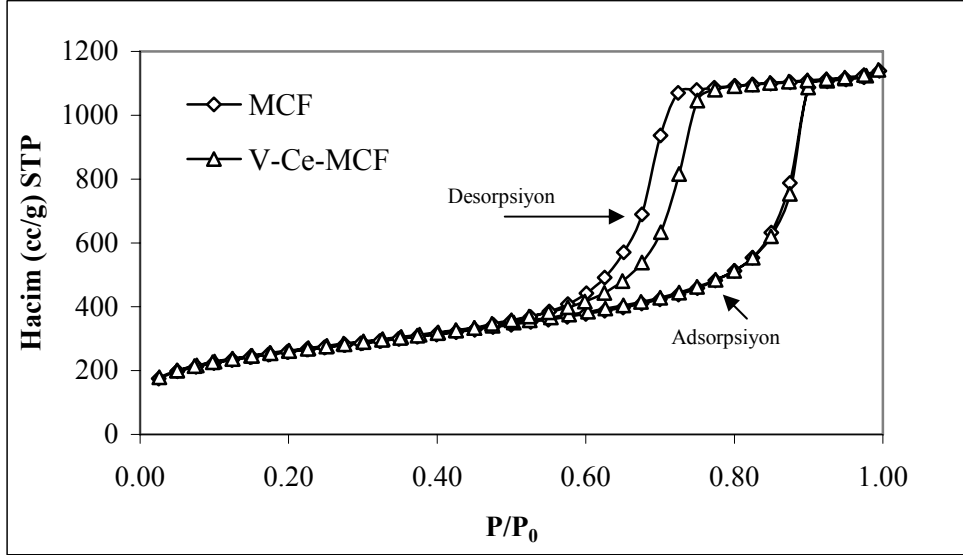
V-Ce-MCF malzemesinin XRD analizi sonucuna göre, 0,2-2,0° 2θ açı aralığında güçlü ana pik görülmektedir. 10° 2θ açı aralığından sonrasında ise kristal metal oksit yapısını gösteren piklere rastlanmamıştır. MCF ve V-Ce-MCF malzemelerinin XRD analizi sonucu bulunan 2θ,d ve I/I₀ değerleri Çizelge 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.26. V-Ce-MCF malzemesinin 2θ,d ve I/I₀ değerleri

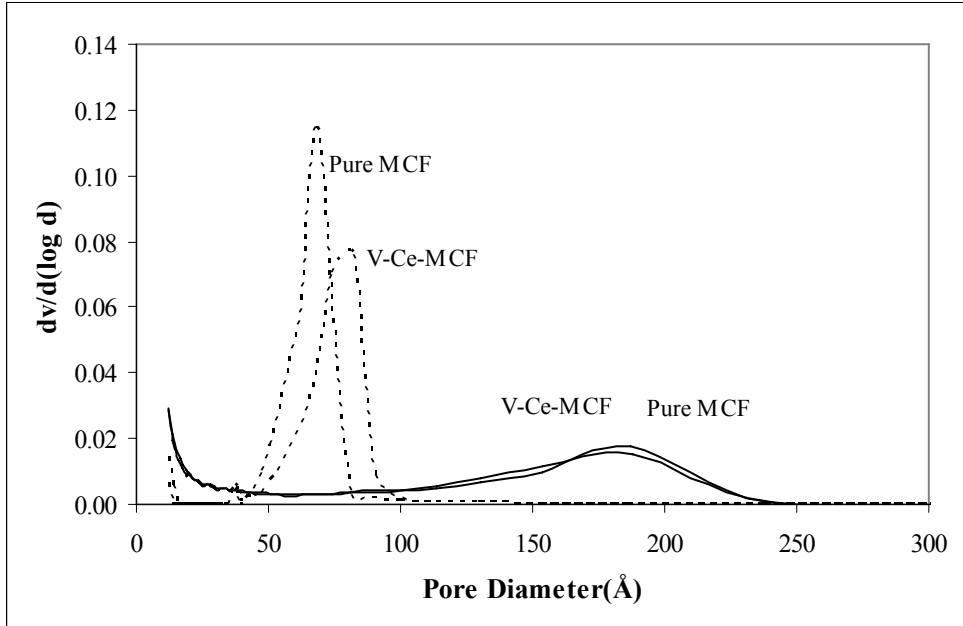
Numune	2θ (derece)	d (Å)	I/I ₀	a (Å)
MCF	0,2	441,35	100	510
	0,54	163,46	14	-
	0,74	119,28	9	-
V-Ce-MCF	0,2	441,35	100	510
	0,5	176,5	6	-
	0,74	119,28	6	-

Doğrudan sentez yöntemi kullanılarak yapıya metal yüklemesinin, saf MCF destek malzemesinin gözenek boyutlarına, gözenek hacmine, tek nokta, çok noktalı yüzey alanına etkisinin belirlenebilmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon analizi yapılmıştır. V-Ce-MCF katalizörleri ile saf MCF malzemesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.32’de verilmiştir. Malzemelerin adsorpsiyon verilerine göre bulunan hücre

boyut dağılımları ve desorpsiyon verilerine göre bulunan pencere boyut dağılımları Şekil 4.33’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.32. MCF ve V-Ce-MCF malzemelerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.33. MCF ve V-Ce-MCF için N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri,
 ----- Desorpsiyon verilerine göre pencere boyut dağılımı,
 ————— Adsorpsiyon verilerine göre hücre boyut dağılımı

V-Ce-MCF malzemesinin BET yüzey alanı değerleri Çizelge 4.27’de, malzemelerin hücre çapı, pencere çapı ve gözenek hacmi değerleri Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.27. MCF ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF malzemelerin yüzey alanı değerleri

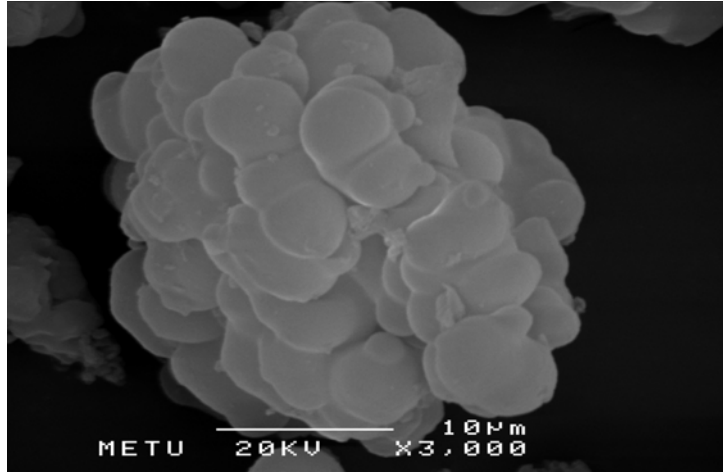
Numune	BET yüzey alanı (Tek nokta, sorpometre, m ² /g)	BET yüzey alanı (Çok noktalı, autosorb 1 m ² /g)
MCF	932	891
V-Ce-MCF	967	904

Çizelge 4.28. MCF ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

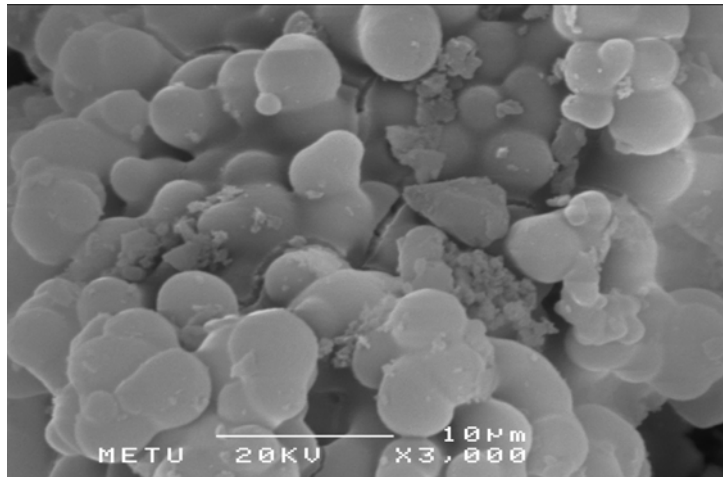
Numune	BJH adsorpsiyon verilerine göre		BJH desorpsiyon verilerine göre	
	Hücre çapı (Å)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Pencere çapı (Å)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
MCF	188	1,75	68	1,89
V-Ce-MCF	187	1,76	82	1,82

Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörün yüzey alanı ve gözenek boyutlarında saf MCF malzemesinin yüzey alanı ve gözenek boyutları ile karşılaştırıldığında değişim olmadığı görülmektedir.

Doğrudan sentez ile hazırlanan V-Ce-MCF malzemesinin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM fotoğrafı alınmıştır. Saf MCF ve metal içerikli MCF numunelerin SEM fotoğrafları Resim 4.6'da verilmiştir. Hazırlanan katalizörün hidrojen ile indirgenme sıcaklıklarının bulunabilmesi amacıyla yapılan Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) analizi (%5 H₂ + %95 N₂, ısıtma hızı: 10 °C/dak.) sonucu elde edilen indirgenme sıcaklıkları Çizelge 4.29'da ve sıcaklığa karşı hidrojen tüketimini gösteren grafikler Şekil 4.34' de verilmiştir.



(a)

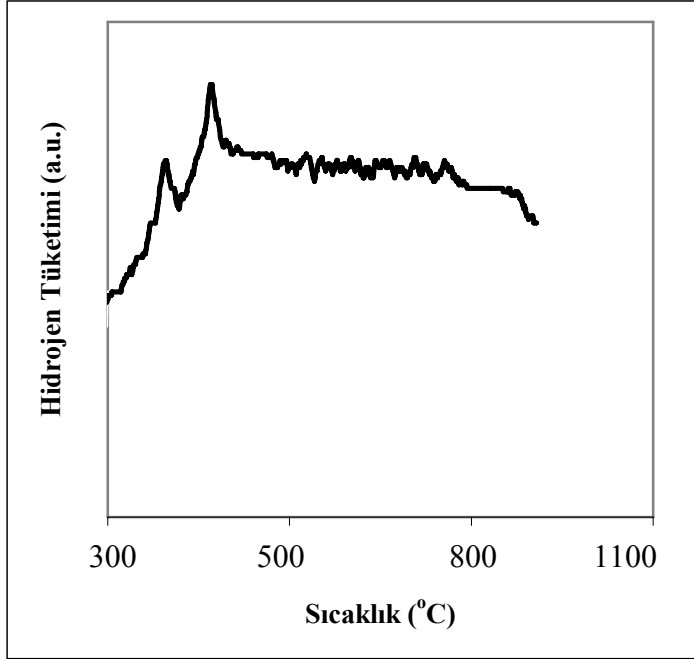


(b)

Resim 4.6. SEM fotoğrafı (a) MCF (b) V-Ce-MCF

Çizelge 4.29. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF katalizörünün indirgenme sıcaklıkları

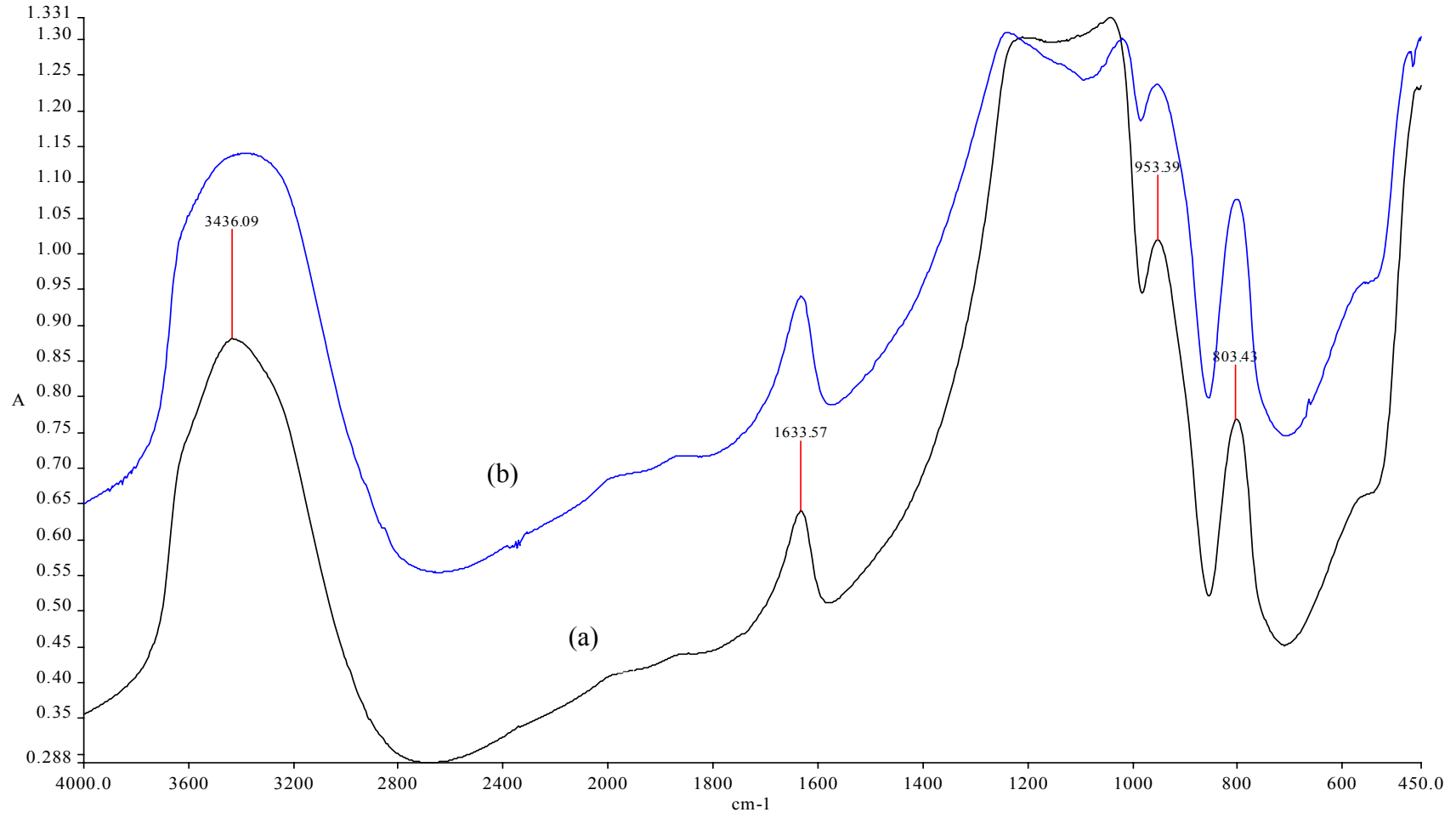
Katalizör	İndirgenme sıcaklığı (°C)
V-Ce-MCF	313-367



Şekil 4.34. V-Ce-MCF katalizörünün TPR analizi sonucu

Metal içerikli MCF malzemesinin TPR sonucuna göre, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan malzemenin daha düşük sıcaklıklarda indirgendiği belirlenmiştir. Bu durum, literatürde doğrudan sentez yöntemi ile yüzeye iyi dağılmış, ayrılmış yüzey metal türlerinin oluşumu ile açıklanmaktadır [Liu ve ark., 2006].

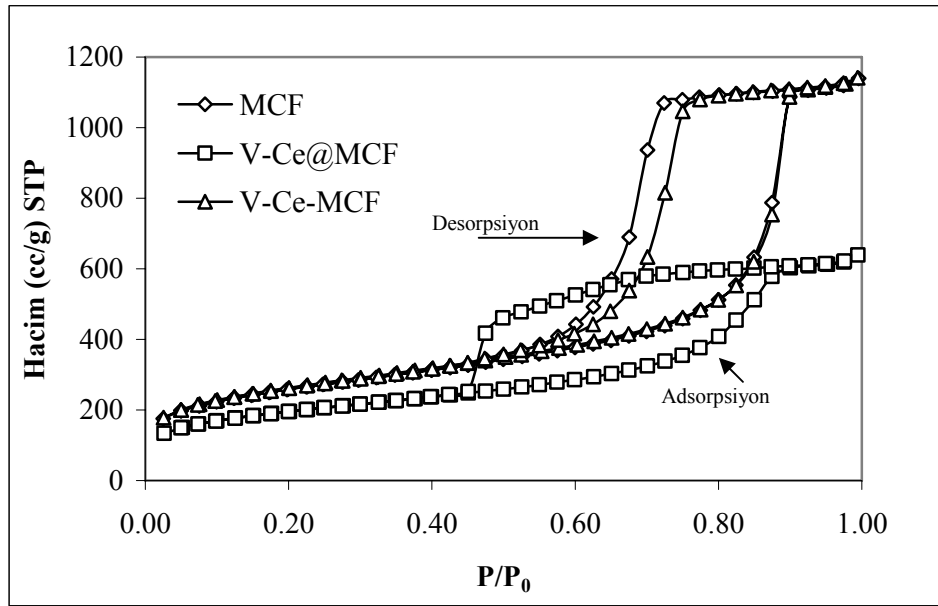
MCF malzemesinin ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli MCF malzemesinin FTIR sonuçları Şekil 4.35’de verilmektedir. Saf MCF malzemesinin FTIR sonucu ile doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan malzemenin FTIR sonuçları aynı özellik göstermektedir.



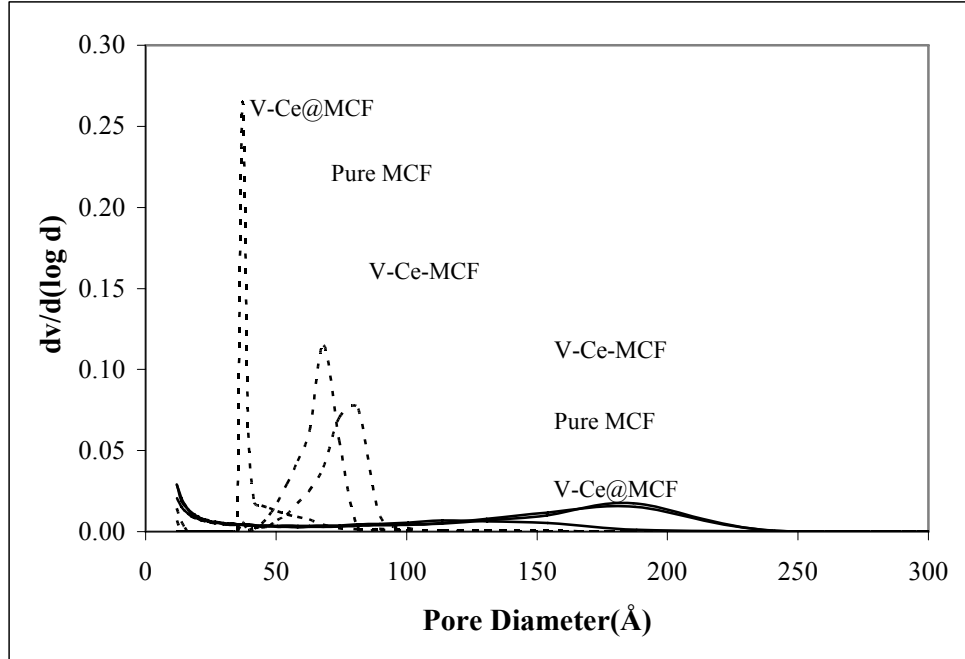
Şekil 4.35. FTIR analiz sonucu (a) MCF (b) V-Ce-MCF

4.4.3.Emdirme ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal (V, Ce) içerikli MCF katalizörlerinin karşılaştırılması

Çalışmanın bu bölümünde, emdirme ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal (V, Ce) içerikli MCF malzemelerinin karakterizasyon sonuçları karşılaştırılmıştır. Malzemelerin BET yüzey alanları, N₂ adsorpsiyon analizi sonucu bulunan gözenek boyutları, EDS ve Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) analizi sonuçları farklılık göstermektedir. Farklı sentez yöntemleri ile MCF destek üzerine metal yüklenmesinin, MCF malzemesinin yapısal ve fiziksel özelliklerine etkisinin görülebilmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucuna göre bulunan adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.36’ da, gözenek boyut dağılımları Şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.36. MCF, V-Ce@MCF ve V-Ce-MCF N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.37. MCF, V-Ce@MCF ve V-Ce-MCF N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, ----- Desorpsiyon verilerine göre pencere boyut dağılımı ————— Adsorpsiyon verilerine göre hücre boyut dağılımı

Emdirme yöntemi ile hazırlanan malzemenin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi yapısının yüklemmeden sonra değiştiği görülmektedir. N₂ adsorpsiyon analizi sonucunda bulunan yüzey alanları ve gözenek boyutları Çizelge 4.30 ve Çizelge 4.31’ de verilmiştir.

Çizelge 4.30. MCF ve metal içerikli MCF malzemelerin yüzey alanı değerleri

Numune	BET yüzey alanı (Tek nokta, sorpometre, m ² /g)	BET yüzey alanı (Çok noktalı, autosorb 1, m ² /g)
MCF	932	891
V-Ce@MCF	574	673
V-Ce-MCF	967	904

Çizelge 4.31. MCF ve metal içerikli MCF malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

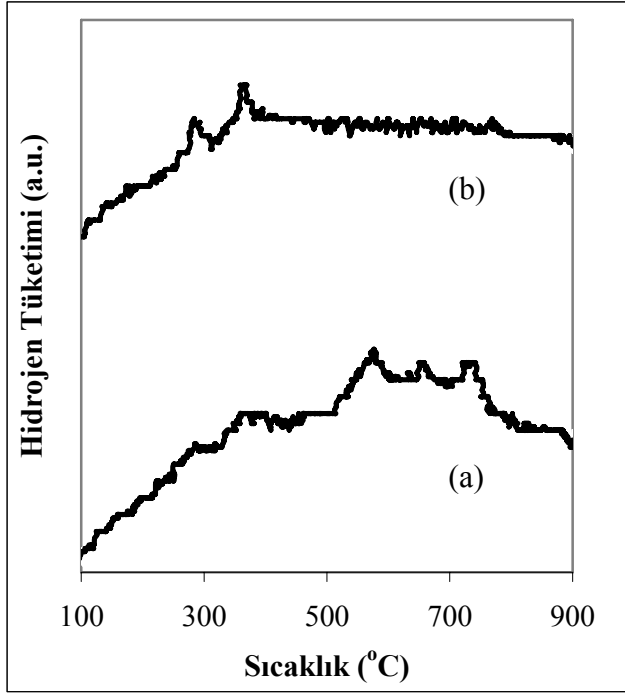
Numune	BJH adsorpsiyon verilerine göre		BJH desorpsiyon verilerine göre	
	Hücre çapı (Å)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Pencere çapı (Å)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
MCF	188	1,75	68	1,89
V-Ce@MCF	131	0,98	37	1,12
V-Ce-MCF	187	1,76	82	1,82

MCF malzemesi üzerine emdirme yöntemi kullanılarak metal yüklenmesi ile yüzey alanında, hücre çapı, pencere çapı ve gözenek hacminde, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan malzeme ile karşılaştırıldığında düşüş meydana geldiği görülmüştür.

Malzemelerin Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) analizi sonuçları da farklılık göstermektedir. İndirgenme sıcaklıkları Çizelge 4.32’de, sıcaklığa karşı hidrojen tüketimi Şekil 4.38’de verilmiştir.

Çizelge 4.32. Metal içerikli MCF katalizörlerinin indirgenme sıcaklıkları

Katalizör	İndirgenme sıcaklığı (°C)
V-Ce@MCF	297-395-502-580-673-738
V-Ce-MCF	313-367



Şekil 4.38. TPR analizi sonucu (a) V-Ce@MCF (b) V-Ce-MCF

Metal içerikli MCF malzemelerinin TPR sonucuna göre, emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörün daha yüksek sıcaklıklarda indirgendiği, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan malzemenin ise daha düşük sıcaklıklarda indirgendiği belirlenmiştir.

5.SONUÇ

Bu çalışmada, SBA-15'nin sentez şartlarının belirlenmesi amacıyla literatürdeki yöntemler denenmiş ve sentez reçetesi oluşturulmuştur. SBA-15 malzemesinin karakterizasyon sonuçlarının literatür ile uygunluğu görülmüş ve tekrarlanabilirliği sağlanmıştır. SBA-15 sentez şartlarına ilave olarak gözenek büyütücü kimyasal 1,3,5-trimetil benzenin ilavesiyle, MCF malzemesi hazırlanmıştır. SBA-15 ve MCF destek üzerine emdirme ve doğrudan sentez yöntemleri ile V, Ce metalleri karışık ve tekli olarak ilave edilmiş ve katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- X-ışını kırınım desenlerinde, SBA-15 malzemesinin $0,9-2,0^\circ$ 2θ açısı aralığında, MCF malzemesinin $0,2-10^\circ$ 2θ açısı aralığında üç pikini verdiği görülmüştür,
- Saf SBA-15 malzemesinin yüzey alanı $914 \text{ m}^2/\text{gr}$, gözenek çapı $62,88 \text{ Å}$ bulunurken, saf MCF malzemesinin yüzey alanı $932 \text{ m}^2/\text{gr}$, hücre çapı 221 Å , pencere çapı 73 Å olarak bulunmuştur,
- Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 katalizörlerinde SBA-15 yapısının korunduğu görülürken, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan malzemelerde SBA-15 malzemesinin karakteristik pikleri görülmemiştir,
- Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Ce karışık metal yüklü katalizörde CeVO_4 metal oksit pikleri gözlemlenmiştir,
- Emdirme yöntemi ile hazırlanan MCF destekli malzemede sadece güçlü ana pik görülürken, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan da ise MCF malzemesinin karakteristik pikleri korunmuştur,

- Emdirme yöntemi ile hazırlanan malzemelerin yüzey alanların da düşme olduğu, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının değişmediği her iki destek madde için de gözlenmiştir,
- SBA-15 ve MCF destekli malzemelerin, saf halleri ile karşılaştırıldığında, emdirme yöntemi ile hazırlananların gözenek boyutlarının düştüğü, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlananların yaklaşık değişmediği bulunmuştur,

KAYNAKLAR

- 1.İnternet: Pektim Petrokimya Holding A.Ş. “2006 Faaliyet raporu”
http://www.petkim.com.tr/Petkim/pdf/yillik_rapor/PETKIMYILLIKRAPOR2006.pdf (2006).
- 2.Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G., Seaborg, G.T., “Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed.”,*John Wiley and Sons Inc.*, New York, 228-246 (1982).
- 3.Devlet Planlama Teşkilatı, “Sekizinci beş yıllık kalkınma planı petrokimya sanayi özel ihtisas komisyonu raporu”, **DPT: 2563 . ÖİK: 579**, Ankara, 98-124 (2001).
- 4.Trifiro, F. and Cavani, F., “Oxidative dehydrogenation and alternative dehydrogenation processes”, *Catalytic Studies*, No.41920 D: (1993).
- 5.Centi,G., Cavani, F., and Trifiro, F.Ser., “Selective oxidation by heterogenous catalysis”, *In Fundamental and Applies Catalysis; Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York,135 (2000).
- 6.Grabowski, R., “Kinetics of oxidative dehydrogenation of C₂-C₃ alkanes on oxide catalysts”, *Catalysis Reviews*, 48:199-268 (2006).
- 7.Owen, O.S. And Kung, H.H., “Effect of cation reducibility in oxidative dehydrogenation of butane on orthovanadates”, *Journal of Molecular Cataysis.*, 79: 265 (1993).
- 8.Kung, M.C. And Kung H.H.,“The effect of potassium in the preparation of magnesium orthovanadate and pyrovanadate on the oxidative dehydrogenation of propane and butane”, *Journal of Catalysis*, 134: 668-677 (1992).
- 9.Chaar, M.D., Patel, D., Kung M.C. And Kung H.H., “Selective oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O catalysts”, *Journal of Catalysis*, 105: 463-467 (1987).
- 10.Stern, D.L. And Gaselli, R.K.,_“Propane Oxydehydrogenation over Molybdate Based Catalysts”, *Journal of Catalysis.*, 167: 550-559 (1992).
- 11.Conception, P., Lopez Nieto, J.M. And Perez Pariente, J., “The selective oxidative dehydrogenation of propane on vanadium aluminophosphate catalysts”, *Catalysis Letters*, 19: 333-337 (1993).
12. Smiths, R.H.H., Seshan K. And Ross, J.R.H., “In catalytic selective oxidation”, *ACS Symp. Ser.*, 523 (1993).
13. Gzybowska, B., “8 Catalysis” , *Annual Report Progamme Chemical Section C:Physical Chemistry*, 96: 297-334 (2000).

14. Watson, R.B. And Ozkan, U.S., "K/Mo catalysts supported over sol gel- silica-titania mixed oxides in the oxidative dehydrogenation of propene", *Journal of Catalysis*, 191: 12-29 (2000).
15. Zhang,X., Yue, Yinghong, Y. And Gao,Zi., "Chromium oxide supported on mesoporous SBA-15 as propane dehydrogenation and oxidative dehydrogenation catalysts", *Catalysis Letters*, 83: 19-25 (2002).
16. Liu, Y-M., Cao, Y., Yan, S-R., Dai, W-L. And Fan, K-N., " Highly effective oxidative dehydrogenation of propane over vanadia supported on mesoporous SBA-15 silica", *Catalysis Letters*, 88: 61-67 (2003).
17. Boizumault-Moriceau, P., Pennequin, A., Gzybowska, B. And Barbaux, Y., "Oxidative dehydrogenation of propane on Ni-Ce-O oxide: effect of the preparation method, effect of potassium addition and physical characterization", *Applied Catalysis A: General*, 245: 55-67 (2003).
18. Jibril, B.Y., Al-Zahrani, S.M., Abasaeed, A.E., Hughes, R., "Oxidative dehydrogenation of propane over supported chromium-molybdenum oxides catalysts", *Catalysis Communications*, 4: 579-584 (2003).
19. Liu, Y-M., Cao, Y., Yi, N., Feng, W-L., Dai, W-L., Yan, S-R., He, H-Y., Fan, K. N., "Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane", *Journal of Catalysis*, 224: 417-428 (2004).
20. Jibril, B.Y., "Propane oxidative dehydrogenation over chromium oxide-based catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 264: 93-2002 (2004).
21. Liu, Y-M., Feng, W-L., Li, T-C., He, H-Y., Dai, W-L., Yong, W.H.,Cao, Y., Fan, K-N., "Structure and catalytic properties of vanadium oxide supported on mesocellulous silica foams (MCF) for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene", *Journal of Catalysis*, 239: 125-136 (2006).
22. Yu, C., Ge, Q., Xu, H., Li, W., "Effects of Ce addition on the Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation to propylene", *Applied Catalysis A: General*, 315: 58-67 (2006).
23. Jibril, B.Y., Al-Kinay, M.C., Al-Khowaiter, S.H., Al-Drees, S.A., Al-Megen, H.A., Al-Dosari, M.A., Al-Rasheed, R.H., Al-Zahrani, S.M., Abasaeed, A.E., "Performances of new kieselguhr-supported transition metal oxide catalysts in propane oxydehydrogenation", *Catalysis Communications*, 7: 79-85 (2006).
24. Jibril, B.Y. And Ahmed, S., "Oxidative dehydrogenation of propane over Co, Ni and Mo mixed oxides/ MCM-41 catalysis. Effects of intra- an extra-framework locations of metals on product distributions", *Catalysis Communications*, 7: 990-996 (2006).

25. Solsona, B., Lopez, Nieto J.M., Diaz, U., "Siliceous ITQ-6: A new support for vanadia in the oxidative dehydrogenation of propane", *Microporous and Mesoporous Materials*, 94: 339-347 (2006).
26. Mitra, B., Wachs, I.E., Deo, G., "Promotion of the propane ODH reaction over supported V_2O_5/Al_2O_3 catalyst with secondary surface metal oxide additives", *Journal of Catalysis*, 240: 151-159 (2006).
27. Liu, Y-M., Feng, W-L., Wang, L-C., Cao, Y., Dai, W-L., He, H-Y. And Fan, K-N., "Chromium supported on mesocellular silica foam (MCF) for oxidative dehydrogenation of propane", *Catalysis Letters*, 106: 145-152 (2006).
28. Liu, L., Li, H., Zhang, Y., "Mesoporous silica-supported chromium catalyst: characterization and excellent performance in dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide", *Catalysis Communications*, 8: 565-570 (2007).
29. Karakoulia, S.A., Triantafyllidis, K.S., Lemonidou A.A., "Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP)", *Microporous and Mesoporous Materials*, Baskıda (2007).
30. Guerrero-Perez, M.O., Herrera, M.C., Malpartida, I., Larrubia, M.A., Alemany, L.J., Banares, M.A., "Operando Raman study of propane oxidation over alumina-supported V-Mo-W-O catalysts", *Cataysis Today*, Baskıda (2006).
31. Wu, Y., He, Y., Chen, T., Weng, W., Wan, H., "Low temperature catalytic performance of nanosized Ti-Ni-O for oxidative dehydrogenation of propane to propene", *Applied Surface Science*, 252: 5220-5226 (2006).
32. Rane, V.H., Rajput, A.M., Karkamkar, A.J., Choudhary, V.R., "Energy-efficient conversion of propane to propylene and ethylene over a $V_2O_5/CeO_2/SA5205$ catalyst in the presence of limited oxygen", *Applied Energy*, 77: 375-382 (2004).
33. Andersson S.L.T, "Kinetic study of the oxidative dehydrogenation of propane over vanadia supported on amorphous $AlPO_4$ ", *Applied Cataysis A:General*, 112: 209-218 (1994).
34. Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., Storace, S., Felice, R.D., "Kinetic investigations on the oxidehydrogenation of propane over vanadium supported on $\gamma-Al_2O_3$ ", *Chemical Engineering Journal*, 94: 11-18 (2003).
35. Frank, B., Dinse, A., Ovsitser, O., Kondratenko, E.V., Schomacker, R., "Mass and heat transfer effects on the oxidative dehydrogenation of propane (ODP) over a low loaded VO_x/Al_2O_3 catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Baskıda (2007).

36. Grabowski, R., Sloczynski, J., Gzesik, N.M., "Kinetics of oxidative dehydrogenation of propane over V_2O_5/TiO_2 catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 242: 297-309 (2003).
37. Ying, J.Y., "Design and synthesis of nanostructured catalysts", *Chemical Engineering Science*, 61: 1540-1548 (2006).
38. Xi, J., Tang, X., "Novel composite polymer electrolyte comprising poly(ethylene oxide) and triblock copolymer/mesoporous silica hybrid used for lithium polymer battery", *Electrochimica Acta*, 50: 5293-5304 (2005).
39. Bhattacharya, S., Coasne, B., Hung, F.R., Gubbins, K.E., "Modeling triblock surfactant templated mesoporous silicas (MCF and SBA-15): a mimetic simulation study", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160: 527-534 (2007).
40. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., "Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science*, 279: 548-552 (1998).
41. Lettow, J.S., Han, Y.J., Schmidt-Winkel, P., Yang, P., Zhao, D., Stucky, G.D., Ying, J.Y., "Hexagonal to mesocellular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas", *Langmuir* 2000, 16: 8291-8295 (2000).
42. Flodström, K., Alfredsson, V., "Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, 59: 167-176 (2003).
43. Zhang, W-H., Zhang, L., Xiu J., Shen, Z., Li, Y., Ying, P., Li, C., "Pore Size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ", *Microporous and Mesoporous Materials*, 89: 179-185 (2006).
44. Hess, C., Wild, U., Schlögl, R., "The mechanism for the controlled synthesis of highly dispersed vanadia supported on silica SBA-15", *Microporous and Mesoporous Materials*, 95: 339-349 (2006).
45. Bae, Y.K., Han, O.H., "Removal of kopolimer template from SBA-15 studied by H MAS NMR", *Microporous and Mesoporous Materials*, Baskıda (2007).
46. Gao, F., Zhang, Y., Wan, H., Kong, Y., Wu, X., Dong, L., Li, B., Chen, Y., "The states of vanadium species in V-SBA-15 synthesized under different pH values", *Microporous and Mesoporous Materials*, Baskıda (2007).
47. Timofeeva, M.N., Jhung, S.H., Hwang, Y.K., Kim, D.K., Panchenko, V.N., Melgunov, M.S., Chesalov, Y.A., Chang, J.S., "Ce-silica mesoporous SBA-15-

type materials for oxidative catalysis: synthesis, characterization, and catalytic application”, *Applied Catalysis A: General*, 317: 1-10 (2007).

48. Dai, Q., Wang, X., Chen, G., Zheng, Y., Lu, G., “Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100: 268-275 (2007).
49. Brodie-Linder, N., Dosseh, G., Alba-Simonesco, C., Audonnet, F., Imperor-Clerc, M., “SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization? ”, *Materials Chemistry and Physics*, 108: 73-81 (2008).
50. Radhika, T., Sugunan, S., “Structural and catalytic investigation of vanadia supported on ceria promoted with high surface rice husk silica”, *Journal of Molecular Catalysts A: Chemical*, 250: 169-176 (2006).
51. Salama, T.M., Mohamed, M.M, Othman A, I., El-Shobaky, G.A., “Structural and textural characteristics of Ce-containing mordenite and ZSM-5 solids and FT-IR spectroscopic investigation of the reactivity of NO gas adsorbed on them”, *Applied Catalysis A: General*, 286: 85-95 (2005).

EKLER

EK-1. Yüzey aktif madde EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol))' nin yapısal ve kimyasal özellikleri

Molekül yapısı:



Ticari adı: Pluronic P123

Ortalama molekül ağırlığı: yaklaşık 5800

Buhar yoğunluğu: >1

Buhar basıncı: <0.3 mmHg (20 °C)

Besleme oranı: 20:70:20 (EO:PO:EO)

Bileşimi: PEG, 30 wt. %

Yüzey gerilimi: 34 dynes/cm, 25 °C, 0.1 wt. % in H₂O

Viskozitesi: 350 cP (60 °C, Brookfield)(lit.)

Geçiş sıcaklığı: T_m (DSC) 39 °C

Yoğunluğu: 1.018 g/mL at 25 °C

Bulutlanma sıcaklığı: 90 °C (1 wt. % sulu çözeltide)

EK-2. Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 ve MCF katalizörü için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplama

1 g destek madde için;

$$\frac{ToplamMetalMiktari}{ToplamMetalMiktari + ToplamDestekMaddeMiktari} = 0,05 \quad (1.1)$$

$$ToplamMetalMiktari = 0,05ToplamMetalMiktari + 0,05 \times 1 \quad (1.2)$$

$$0,95ToplamMetalMiktari = 0,05 \quad (1.3)$$

$$ToplamMetalMiktari = 0,053gr \quad (1.4)$$

Yalnızca V ve Ce metali içerikli malzeme için bu miktar esas alınarak devam edilirken, V-Ce karışık metal içerikli malzeme için miktar ikiye bölünerek işleme devam edilir. Örnek hesaplama V-Ce karışık metal içerikli malzeme için yapılmaktadır.

$$0,053gr / 2 = 0,0265gr \quad (1.5)$$

Toplam malzeme içinde 0,0265 g vanadyum ve 0,0265 g seryum metali bulunmalıdır. Vanadyumun ve seryumun molekül ağırlıklarından mol miktarlarına geçilir.

$$\frac{0,0265gr}{50,94gr / mol} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ mol vanadyum} \quad (1.6)$$

$$\frac{0,0265gr}{140,12gr/mol} = 1,89 \times 10^{-4} \text{ mol seryum}$$

(1.7)

EK-2.(Devam) Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 ve MCF katalizörü için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplama

Vanadyumun metal kaynağı amonyum monovanadatın (NH_4VO_3) molekül ağırlığı 116,98 g/mol, seryum metal kaynağı seryum nitrat hekzahidratın ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) molekül ağırlığı 434,23' dür. Vanadyum ve seryum metal kaynaklarında bire bir bulunmaktadır. Vanadyumun ve seryumun mol sayıları metal kaynakları ile aynıdır.

$$5,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 116,98gr/mol = 0,061gr \text{ vanadyum metal kaynağı}$$

(1.8)

$$1,89 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 434,23gr/mol = 0,082gr \text{ seryum metal kaynağı}$$

(1.9)

EK-3. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 ve MCF katalizörü için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplama

1 mol:60 g SiO₂ destek madde için;

$$\frac{ToplamMetalMiktarı}{ToplamMetalMiktarı + ToplamDestekMaddeMiktarı} = 0,05$$

(2.1)

$$ToplamMetalMiktarı = 0,05ToplamMetalMiktarı + 0,05 \times 60 \quad (2.2)$$

$$0,95ToplamMetalMiktarı = 3$$

(2.3)

$$ToplamMetalMiktarı = 3,16gr$$

(2.4)

Yalnızca V ve Ce metali içerikli malzeme için bu miktar esas alınarak devam edilirken, V-Ce karışık metal içerikli malzeme için miktar ikiye bölünerek işleme devam edilir. Örnek hesaplama V-Ce karışık metal içerikli malzeme için yapılmaktadır.

$$3,16\text{gr} / 2 = 1,58\text{gr}$$

(2.5)

60 g SiO₂ malzemesi için 1,58 g vanadyum ve 1,58 g seryum metali bulunmalıdır. 60 g silika 1 moldür ve bu da 1 mol Si için gerekli olan vanadyum ve seryum miktarını verir. Doğrudan sentez yöntemi ile katalizör hazırlanması sırasında 4.56 ml silika kaynağı (TEOS, C₈H₂₀O₄Si) kullanılmaktadır. Buna göre;

$$\rho_{TEOS} = 0,94\text{gr} / \text{cm}^3$$

(2.6)

$$4,56\text{cm}^3 \times 0,94\text{gr} / \text{cm}^3 = 4,29\text{grTEOS}$$

(2.7)

$$\frac{4,29\text{gr}}{208,33\text{gr} / \text{mol}} = 0,021\text{molTEOS} = 0,02\text{molSi}$$

(2.8)

EK-3.(Devam) Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 ve MCF katalizörü için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplama

$$\frac{1,58\text{grvanadyum}}{1\text{molSi}} \times 0,021\text{molSi} = 0,033\text{grvanadyum}$$

(2.9)

$$\frac{0,033\text{gr}}{50,94\text{gr} / \text{mol}} = 6,48 \times 10^{-4} \text{molvanadyum}$$

(2.10)

$$\frac{1,58\text{grseryum}}{1\text{molSi}} \times 0,021\text{molSi} = 0,033\text{grseryum}$$

(2.11)

$$\frac{0,033gr}{140,12gr / mol} = 2,36 \times 10^{-4} mol seryum$$

(2.12)

Vanadyumun metal kaynağı amonyum monovanadatın (NH_4VO_3) molekül ağırlığı 116,98 g/mol, seryum metal kaynağı seryum nitrat hekzahidratın ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$) molekül ağırlığı 434,23' dür. Vanadyum ve seryum metal kaynaklarında bire bir bulunmaktadır. Vanadyumun ve seryumun mol sayıları metal kaynakları ile aynıdır.

$$6,48 \times 10^{-4} \times 116,98 = 0,08gr \text{ vanadyum metal kaynağı}$$

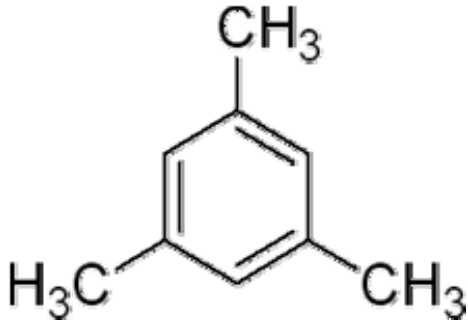
(2.13)

$$2,36 \times 10^{-4} \times 434,23 = 0,10gr \text{ seryum metal kaynağı}$$

(2.14)

EK-4.1,3,5- Trimetil Benzenin yapısal ve kimyasal özellikleri

Molekül yapısı:



Molekül formülü: $C_6H_3(CH_3)_3$

Diğer adı: Mesitilen

Molekül ağırlığı: 120.19

Donma noktası: -45 °C

Kaynama noktası: 165 °C

Buhar yoğunluğu: 4.15 (hava:1)

Buhar basıncı: 1.86 mm Hg at 20 °C

Yoğunluğu: 0.86 g cm⁻³

Parlama noktası: 46 °C

EK-5. SBA-15-1 ve SBA-15-4 malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları

a) Lazaro ve ark. (2007)'nin yapmış oldukları çalışmaya göre hazırlanan SBA-15-1 malzemesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Çizelge 5.1. SBA-15-1 malzemesinin X-ışını kırınım verileri

Numune	2 θ (derece)	d (Å)	I/I ₀	a (Å)
SBA-15 (Zhao ve ark., 1998)	0,92	95,7	100	110,50
	1,60	55,0	22	-
	1,85	47,7	18	-
SBA-15-1	0,98	90,62	100	104,64
	1,6	55,02	49	-
	1,82	48,14	45	-

b) Liu ve ark. (2004)'nın yapmış oldukları çalışmaya göre hazırlanan SBA-15-4 malzemesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Çizelge 5.2. SBA-15-4 malzemesinin X-ışını kırınım verileri

Numune	2 θ (derece)	d (Å)	I/I ₀	a (Å)
SBA-15 (Zhao ve ark., 1998)	0,92	95,7	100	110,50
	1,60	55,0	22	-
	1,85	47,7	18	-
SBA-15-5	1,02	86,54	100	99,93
	1,64	53,82	87	-
	1,86	47,46	77	-

EK-6. SBA-15-2 numunesinin ortalama gözenek boyutu hesabı

Malzemelerin ortalama gözenek boyutları N₂ adsorpsiyon (Autosorb-1) analizi sonucunda bulunan gözenek boyutlarına ve gözenek hacimlerine göre aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\bar{r} = \frac{\sum r * \Delta V}{V_{göz}}$$

Burada;

$\bar{r}$ = ortalama gözenek yarıçapı

V= gözenek hacmi

V_{göz}= toplam gözenek hacmi

Çizelge 6.1. Gözenek boyutu hesabı

r (Gözenek yarıçapı, Å)	V (Gözenek Hacmi, cc/g)	ΔV	r×ΔV
5,99	0,04	0,04	0,24
7,13	0,08	0,02	0,13
8,43	0,10	0,02	0,16
9,64	0,11	0,01	0,13
10,89	0,13	0,02	0,18
12,20	0,14	0,01	0,14
13,63	0,15	0,01	0,11
14,79	0,16	0,01	0,08
15,68	0,17	0,01	0,08
16,58	0,17	0,01	0,14
17,50	0,18	0,01	0,12
18,53	0,19	0,01	0,16
19,66	0,20	0,01	0,10
20,87	0,20	0,00	0,08
22,13	0,21	0,01	0,19
23,60	0,21	0,01	0,24
25,28	0,22	0,04	0,90
27,11	0,26	0,20	5,48
29,15	0,46	0,43	12,55
31,44	0,89	0,07	2,21
34,03	0,96	0,00	0,11
35,57	0,97	0,01	0,48
37,14	0,98	0,01	0,38
40,43	0,99	0,01	0,42
44,90	1,00	0,01	0,40
50,13	1,01	0,00	0,05
52,82	1,01	0,01	0,53
56,48	1,02	0,01	0,56
65,16	1,03	0,01	0,65
76,88	1,04	0,01	0,77
93,64	1,05	0,01	0,84

EK.6 (Devam) SBA-15-2 numunesinin ortalama gözenek boyutu hesabı

Çizelge 6.1.(Devam) Gözenek boyutu hesabı

119,35	1,06	0,01	0,60
145,79	1,06	0,01	1,31
177,60	1,07	0,03	4,80
300,12	1,10	0,03	9,60
548,40	1,13	0,05	26,32
1227,92	1,18	-	-
		$V_{göz} = \Sigma \Delta V = 2,26$	$\Sigma = 71,2$

$$\bar{r} = \frac{\Sigma r * \Delta V}{V_{göz}} = \frac{71,2}{2,26} = 31,50 = d = 62,88 \text{ Å}$$

EK-7. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerinin EDS analiz sonuçları detayları

Çizelge 7.1. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerin EDS analiz sonuçları (emdirme yöntemi ile hazırlanan)

Numune	Sentez çözeltilisindeki miktar (mol oranı)		EDS sonucuna göre miktarlar							
			Mol oranı		Ağırlıkça konsantrasyonu (%)			Atomik konsantrasyon (%)		
	Ce/Si	V/Si	Ce/Si	V/Si	Si	V	Ce	Si	V	Ce
V@SBA-15	-	0,062	-	0,084	86,77	13,23	-	92,25	7,75	-
Ce@SBA-15	0,023	-	0,041	-	83,00	-	17,00	96,06	-	3,94
V-Ce@SBA-15	0,011	0,031	0,013	0,028	89,49	4,62	5,89	96,00	2,73	1,27

EK-8. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerin EDS analiz sonuçları detayları

Çizelge 8.1. Metal (V, Ce, V-Ce) içerikli SBA-15 malzemelerin EDS analiz sonuçları (doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan)

Numune	Sentez çözeltilisindeki miktar (mol oranı)		EDS sonucuna göre miktarlar							
			Mol oranı		Ağırlıkça konsantrasyonu (%)			Atomik konsantrasyon (%)		
	Ce/Si	V/Si	Ce/Si	V/Si	Si	V	Ce	Si	V	Ce
V-SBA-15	-	0,062	-	0,003	99,51	0,49	-	92,25	7,75	-
Ce-SBA-15	0,023	-	0,017	-	83,00	-	17,00	96,06	-	3,94
V-Ce-SBA-15	0,011	0,031	0,007	0,010	95,19	1,64	3,17	98,41	0,93	0,66

EK-9. V-Ce@MCF malzemesinin EDS analiz sonuçları detayları

Çizelge 9.1. V-Ce@MCF malzemesinin EDS analiz sonuçları

Numune	Sentez çözeltilisindeki miktar (mol oranı)		EDS sonucuna göre miktarlar							
			Mol oranı		Ağırlıkça konsantrasyonu (%)			Atomik konsantrasyon (%)		
	Ce/Si	V/Si	Ce/Si	V/Si	Si	V	Ce	Si	V	Ce
V-Ce@MCF	0,011	0,031	0,018	0,041	85,93	6,52	7,54	94,39	3,95	1,66

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKTAŞ, Özge
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 23.05.1982 Mudurnu-Bolu
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 431 38 19
Faks : 0 (312) 230 84 34
e-mail : ozgeaktas82@gmail.com

Eğitim	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Derece		
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Böl.	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Böl.	2006
Lise	Bolu Atatürk Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)	2000

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Müzik, Dans, Yürüme, Yüzme, Kitap, Sinema, Tiyatro