

**VANADYUM VE DEMİR İÇERİKLİ SBA-15 SENTEZİ VE YÜZEY
SÜLFATLAMASININ YAPISAL ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ**

Sultan YÜKSEL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2012

ANKARA

Sultan YÜKSEL tarafından hazırlanan “VANADYUM VE DEMİR İÇERİKLİ SBA-15 SENTEZİ VE YÜZEY SÜLFATLAMASININ YAPISAL ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. F.Suna BALCI

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. F.Suna BALCI

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. İrfan AR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Naime Aslı SEZGİ

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, ODTÜ

Tarih: 17/02/2012

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

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 bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Sultan YÜKSEL

**VANADYUM VE DEMİR İÇERİKLİ SBA-15 SENTEZİ VE YÜZEY
SÜLFATLAMASININ YAPISAL ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Sultan YÜKSEL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2012

ÖZET

İlk defa 1998 yılında sentezi gerçekleştirilen SBA-15 malzemesi tek boyutlu hekzagonal yapıya, düzgün gözenek boyutu ve dağılımına, yüksek yüzey alanına, yüksek mekanik ve hidrotermal dayanıma sahip mikrogözenekler de içeren mezogözenekli bir yapıdır. Birçok amaç için kullanılan bu malzemeler, nötr yüzey kombinasyonuna sahip oldukları için düşük katalitik aktivite gösterirler. Metal/metal oksitler kullanılarak silis yapısının modifikasyonu veya katının yüzey asitliğinin (Lewis ve Bronsted asitliği) sülfatlama vb. işlemlerle artırılması ile SBA-15'in katalitik aktiviteleri artırılabilir.

Bu çalışmada demir ve vanadyum metal kaynakları kullanılarak SBA-15'in katalitik özelliklerinin artırılması hedeflenmiş ve örneklerin karakterizasyonları yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda farklı metal/silisyum mol oranlarında (metal/Si=0,06 ve 0,09) V-, Fe- ve V+Fe-SBA-15 numuneleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir ve elde edilen örneklerin yüzey sülfatlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. XRD analiz sonuçlarından metal yüklemesinin SBA-15'in karakteristik piklerinin şiddetini artırarak yapıyı iyileştirdiği ve sülfatlandırma işleminin yapıyı bozmadığı görülmüştür. EDS analiz sonuçları yapıya demir kaynağının vanadyuma oranla daha fazla yerleştiği ve homojen bir dağılımın sağlandığı, sülfatlandırma işleminden sonra örneklerde metal/silisyum oranının azaldığı gözlenmiştir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon

alışması metal yüklemesi ile BET yüzey alan değerinin 800 m²/g'den 970 m²/g'e değerine kadar yükseldiği, mezogözenek hacminin toplamda %31'lerden %21'lere kadar azaldığı buna karşın mikrogözenek hacminde ise yaklaşık %20 artış olduğu görülmüştür. Sentez zltisindeki metal/Si mol oranının artışıyla BJH-ortalama mezogözenek boyutu ve SF-ortalama mikrogözenek boyutunun yükseldiği belirlenmiştir. Sülfatlandırılan numunelerin herbirinin BET yüzey alanlarında yaklaşık 150 m²/g'lık bir azalmayla birlikte mezogözenek hacimlerinde azalış ve mikrogözenek hacim değerlerinde kısmen artış, ortalama mikrogözenek çap değerlerinde artış ve mezogözenek çap değerlerinde ise azalma gözlenmiştir. Numunelere piridin adsorpsiyonu ardından farklı sıcaklıklarda desorpsiyonu ile gerçekleştirilen FTIR analizi metal yüklemesi ile özellikle Lewis asit bölgelerinde gözlenen pik şiddetlerinde ciddi bir artış, bunun yanı sıra Bronsted ve Lewis-Bronsted bölgelerinde belirginleşme göstermiştir. Yüzey sülfatlandırma işlemi yürütülen örneklerde özellikle Lewis asit bölgelerindeki piklerin şiddetinin daha fazla belirginleştiği görülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.092

Anahtar Kelimeler : SBA-15, metal yükleme, sülfatlama, kristal yapı, gözenek yapı, kimyasal analiz, yüzey asitliği

Sayfa Adedi : 119

Tez Yöneticisi : Prof.Dr.Suna BALCI

**SYNTHESIS OF VANADIUM AND IRON CONTAINING SBA-15 AND
EFFECT OF SURFACE SULFONATION ON THE STRUCTURAL
PROPERTIES
(M.Sc.Thesis)**

Sultan YÜKSEL

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
February 2012**

ABSTRACT

SBA-15 material, the first time synthesis of it was performed in 1998, having a one dimensional hexagonal structure, uniform pore dimension and distribution, high surface area, high mechanical and hydrothermal stability is a mesoporous structure with high microporous. These materials which can be used for several purposes show low catalytic activity because of neutral surface combination. Catalytic activities of SBA-15 can be improved with the modification of silica structure by use of metal/metal oxides or increasing the surface acidity (Lewis and Bronsted acidity) by processing sulfonation etc.

In this study, increasing catalytic properties of SBA-15 was aimed by using the iron and vanadium metal sources and their characterizations were performed. For this aim, V-, Fe-, V+Fe-SBA-15 samples with different metal/silica mole ratios (metal/Si=0,06 and 0,09) were synthesized by direct hydrothermal synthesis and the surface sulfonation of the synthesized samples were performed. It was seen that, by XRD analysis, metal loading improved structure showing an increase in peak intensity and sulfonation did not change the structure of SBA-15. The EDS analyses results showed that high amount of iron source was incorporated to the structure than vanadium source and homogeneous distribution was achieved, after the sulfonation, decreases in

metal/silica ratio in the samples were observed. With the nitrogen adsorption/desorption analysis, increase of BET surface area, from 800 m²/g upto 970 m²/g, decrease of mesopore volume from 31% to 21% over the total in addition approximately 20% increase in micropore volume were observed. Increases in BJH mean mesoporous size and SF mean microporous sizes were designated by the increase of metal/silica ratio in the synthesis solution. In addition to approximately 150 m²/g decreases in BET surface area, decreases in mesopore volume and partly increases in micropore volume, increases in mean micropore diameters and decreases in mesopore diameters were observed for each sulfonated materials. FTIR analysis performed after pyridine adsorption and then desorption at different temperatures showed that serious increases in especially peaks in Lewis acid region, in addition to this, prominence in Bronsted and Lewis-Bronsted sites region. More prominence especially in the intensities of peaks in Lewis acid site regions was seen for the surface sulfonated samples.

Science code : 912.1.092

Key words : SBA-15, metal loading, sulfonation, crystalline structure, pore structure, chemical analysis, surface acidity

Page number : 119

Adviser : Prof.Dr. Suna BALCI

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesi, kapsamının detaylandırılması, sonuçların yorumlanmasında değerli katkıları ile beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. F.Suna BALCI'ya,

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Araş. Gör. Filiz AKTI'ya ve Yüksek Kimya Mühendisi Arzu SOLMAZ'a, XRD analizlerinin yapıldığı ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne, EDS analizi ile SEM ve MAP görüntüleri için laboratuvar olanaklarını açan Gazi Üniversitesi Metal Eğitimi Bölümü ve bölüm öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Süleyman Tekeli'ye,

Bu çalışmam sırasında bana desteklerini esirgemeyen maddi manevi her şekilde yanımda olduklarını hissettiren babam Prof.Dr. Şefaaddin YÜKSEL'e, annem Nilifer YÜKSEL'e ve kardeşlerim Fethi ve Fatih YÜKSEL'e,

Bu çalışmayı 06/2009-20 nolu projeyle maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma ve tez sürecinde adını yazamadığım tüm dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Mezogözenekli Malzemeler	3
2.1.1. M41S Ailesi	6
2.1.2. SBA-15 (Santa Barbara Amorphous)	7
2.1.3. SBA-15 ve MCM-41'in özelliklerinin karşılaştırılması	10
2.2. Gözenekli Malzemelerin Modifikasyon Yöntemleri.....	12
2.2.1. Yapıya farklı metal kaynaklarının yerleştirilmesi	13
2.2.2. Yüzeyin asidik gruplarla muamele edilmesi.....	14
2.3. Gözenekli Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri.....	16
2.3.1. Kristal yapı tayini.....	17
2.3.2. Gözenek yapısının tayini	18
2.3.3. Kimyasal yapı tayini	21
2.4. Literatürde Yapılan Çalışmalar	22
2.4.1. Vanadyum (V) içerikli malzemeler ile yapılan çalışmalar	23
2.4.2. Demir (Fe) içerikli malzemeler ile yapılan çalışmalar	26

Sayfa

2.4.3. Vanadyum-Demir (V-Fe) içerikli malzemeler ve bu malzemelerin sülfatlandırılması ile ilgili yapılan çalışmalar.....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1. Sentez Çalışmaları.....	33
3.1.1. SBA-15 malzemesinin sentezi	33
3.1.2. Metal içerikli SBA-15 malzemelerinin sentezi.....	35
3.1.3. Metal-SBA-15 malzemelerinin yüzey sülfatlaması	36
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	37
3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)	38
3.2.2. Azot (N ₂) adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	38
3.2.3. Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS) ve Elementel dağılım haritaları (MAPPING)	39
3.2.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	39
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)	41
4.2. Azot (N ₂) Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi.....	47
4.2.1. İzoterm davranışları	48
4.2.2. Gözenek hacim değerleri	55
4.2.3. Yüzey alan değerleri	59
4.2.4. Gözenek boyut dağılımı.....	62
4.3. Elementel Dağılım Haritaları (MAP)	69
4.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)	73
4.5. Fourier transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	74
5. SONUÇ	85
KAYNAKLAR	89

Sayfa

EKLER.....	93
EK-1. V6-SBA-15 Numunesi Üzerine Yıkama Etkisinin İncelenmesi.....	94
EK-2. Vanadyum ve Demir Bileşikleri için X-Işını Kırınım Verileri (CuK α ışın kaynaklı) Düzlemler Arası Mesafe (Å)-Bragg Açısı (2 θ).....	95
EK-3. N ₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi.....	97
EK-4. EDS Grafikleri.....	106
EK-5. FTIR Çalışması İçin Literatürde Yapılan Çalışmalara Ait Farklı Dalga Sayılarında Gözlenen Pikler.....	109
EK-6. FTIR Analizi Sonuçları.....	111
ÖZGEÇMİŞ	119

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Mezogözenekli malzemeler [Meynen ve ark., 2009, Zhao ve ark.,1998].....	5
Çizelge 2.2. SBA-15 ve MCM-41'in ortalama yüzey alanı, gözenek boyutu ve duvar kalınlığı değerleri [Meynen ve ark., 2009]	5
Çizelge 2.3. Sentez sonrası ve kalsinasyon sonrası SBA-15 için XRD analiz sonuçları [Zhao ve ark., 1998].....	9
Çizelge 3.1. Sentezlenen malzemeler ve adlandırılma şekilleri.....	37
Çizelge 4.1. SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri ve Bragg yasası yardımıyla bulunan (d_{100}), (a) ve (δ) değerleri	45
Çizelge 4.2. Sentezlenen numunelere ait gözenek hacim değerleri	58
Çizelge 4.3. Örneklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile gözenek yapısı analizi sonuçları	60
Çizelge 4.4. Numunelere ait 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile elde edilen gözenek çap değerleri.....	69
Çizelge 4.5. SBA-15, M-SBA-15 ve sülfatlandırılmış M-SBA-15 (M= V- ve Fe-) numunelerine ait EDS analiz sonuçları.....	74

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. M41S ailesi (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50'nin yapısı	6
Şekil 2.2. Kalsinasyondan önce ve sonra SBA-15 [Meynen ve ark., 2009]	7
Şekil 2.3. SBA-15'in (A) sentez sonrası ve (B) kalsinasyon sonrası XRD pikleri [Zhao ve ark., 1998]	9
Şekil 2.4. SBA-15'in (N ₂) gazı ile yapılan adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi [Zhao ve ark., 1998]	10
Şekil 2.5. (a) IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi, (b) de Boer tanımlamasına göre histerisler [Dullien, 1991]	20
Şekil 4.1. (a) HCl asit çözeltisi ve (b) H ₂ SO ₄ asit çözeltisi kullanılarak sentezlenen SBA-15 örneklerinin X-ışını kırınım desenleri	42
Şekil 4.2. Değişik şartlarda sentezlenen örneklere ait X-ışını kırınım desenleri	44
Şekil 4.3. (a) Saf SBA-15, (b) V6-SBA-15 (c) V9-SBA-15, (d) Fe6-SBA-15, (e) Fe9-SBA-15 örneklerinin 10 ⁰ -90 ⁰ Bragg açısı aralığında X-ışını kırınım desenleri	47
Şekil 4.4. Asit kaynağı olarak HCl ve H ₂ SO ₄ ile sentezlenen SBA-15 (sırasıyla SBA-15 ve SSBA-15) ve HCl ile sentezlendikten sonra sülfatlandırılan SBA-15 (S@SBA-15) numunelerine ait 77 K adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	49
Şekil 4.5. SBA-15 ve V/Si mol oranı 0,06 ve 0,09 olan vanadyum içerikli numuneler ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numunelere ait 77 K adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	51
Şekil 4.6. SBA-15 ve Fe/Si mol oranı 0,06 ve 0,09 olan demir içerikli numuneler ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numunelere ait 77 K adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	53
Şekil 4.7. SBA-15 ve (V-Fe)/Si mol oranı 0,09 olan vanadyum-demir içerikli numuneler ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numunelere ait 77 K adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	54

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.8. (a) SBA-15, vanadyum içerikli SBA-15 ve sülfatlandırılmış vanadyum içerikli SBA-15 numunelerine, (b) SBA-15, demir içerikli SBA-15, sülfatlandırılmış demir içerikli SBA-15 ve karışık vanadyum+demir içerikli SBA-15 numunelerine ait V-t grafikleri	56
Şekil 4.9. SBA-15 numunelerine ait SF metot ve BJH metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) SBA-15, (b) SSBA-15, (c) S@SBA-15	64
Şekil 4.10. Vanadyum içerikli SBA-15 numunelerine ait SF metot ve BJH metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) V6-SBA-15, (b) S@V6-SBA-15, (c) V9-SBA-15, (d) S@V9-SBA-15	65
Şekil 4.11. Demir içerikli SBA-15 numunelerine ait SF metot ve BJH metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) Fe6-SBA-15, (b) S@Fe6-SBA-15, (c) Fe9-SBA-15, (d) S@Fe9-SBA-15	66
Şekil 4.12. Vanadyum+Demir içerikli SBA-15 numunelerine ait SF metot ve BJH metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) VFe9-SBA-15, (b) S@VFe9-SBA-15	67
Şekil 4.13. SBA-15, V- ve Fe- içerikli SBA-15 ve sülfatlandırılmış metal-SBA-15 için piridinsiz örneklerin FTIR grafikleri	76
Şekil 4.14. V6-SBA-15 numunesine ait piridinsiz ve piridin adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları	77
Şekil 4.15. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) V6-SBA-15 B)S@V6-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları	80
Şekil 4.16. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) V9-SBA-15 B)S@V9-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları	81
Şekil 4.17. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) Fe6-SBA-15 B)S@Fe6-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları	82
Şekil 4.18. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) Fe9-SBA-15 B)S@Fe9-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları	83
Şekil 4.19. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) VFe9-SBA-15 B)S@VFe9-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları	84

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Kalsine edilmiş farklı gözenek boyutuna sahip SBA-15'in TEM görüntüleri (A) 60 Å (B) 89 Å [Zhao ve ark.,1998].....	10
Resim 4.1. (a) V6-SBA-15, (b) S@V6-SBA-15, (c) Fe6-SBA-15, (d) S@Fe6-SBA-15 numunelerinin elementel dağılım haritalama görüntüleri	71
Resim 4.2. (a) VFe9-SBA-15, (b) S@VFe9-SBA-15 numunelerinin elementel dağılım haritalama görüntüleri	72
Resim 4.3. (a) V9-SBA-15 ve (b) Fe9-SBA-15 numunelerinin elementel dağılım haritalama görüntüleri	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a	Örgü parametresi, nm
d	Gözenek çapı, nm
d(hkl)	Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe, nm
Fe-SBA-15	Yapısına demir yerleştirilen SBA-15 katalizörü
p6mm	Basit, hekzagonal ve birbirine dik iki simetri düzlemi
P/P₀	Kısmi basınç
S	Yüzey alanı, m ² /g
S@Fe-SBA-15	Sülfatlandırılmış demir içerikli SBA-15 katalizörü
S@V-SBA-15	Sülfatlandırılmış vanadyum içerikli SBA-15 katalizörü
S@VFe-SBA-15	Sülfatlandırılmış vanadyum+demir içerikli SBA-15 katalizörü
V+Fe-SBA-15	Yapısına vanadyum ve demirin birarada yerleştirildiği SBA-15 katalizörü
Vgaz	Standart şartlarda adsorplanan gaz hacmi, cm ³ /g
V-SBA-15	Yapısına vanadyum yerleştirilen SBA-15 katalizörü
Vmezo	Mikrogözenekleri de içeren mezogözenek hacmi, cm ³ /g
Vmikro	Mikrogözenek hacmi, cm ³ /g
Vsıvı	Adsorplanan sıvı hacmi, cm ³ /g
Vtoplam	Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g
δ	Gözenek duvar kalınlığı, nm

Kısaltmalar	Açıklama
BDDT	Brunauer, Deming, Deming, Teller
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
DA	Dubinin-Astachov
DR	Dubinin-Radushkevich
EDS	Elektron dağılım X-ışını spektroskopisi
FDU	Fudan University
FSM	Folded sheet mesoporous
FTIR	Fourier Transform Infrared spektroskopisi
HMS	Hexagonal mesoporous silica
MAP	Elementel dağılım haritaları
MCF	Mesostructured cellular foam
MCM	Mobil composition of matter
MSU	Michigan State University
SBA	Santa Barbara amorphous
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SF	Saito-Foley
TEM	Geçirmeli elektron mikroskobu
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TUD	Technische Universiteit Delft
XRD	X-ışını kırınım desenleri

1. GİRİŞ

Gözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadırlar. Gözenekli malzemeler, IUPAC tarafından gözenek boyutlarına göre üç sınıfa ayrılırlar. Gözeneklerin boyutu, 2 nm'den küçük olanlar mikrogözenekli, 2 nm ile 50 nm arasında olanlar mezogözenekli ve 50 nm'den büyük olanlar ise makrogözenekli olarak tanımlanmaktadırlar [Ciesla ve Schüth, 1999].

Mikrogözenekli malzeme sınıfının en bilinen üyelerinden olan zeolitler, kristal aluminasilikat yapılarından dolayı çok iyi katalitik özellik gösterirler. Zeolitler homojen gözenek boyutlarından dolayı moleküler elek ve iyon değişim özelliklerinden dolayı iyon değiştirici görevi görürler. Ancak sahip oldukları dar gözenek boyutları nedeniyle uygulamaları kısıtlanmaktadır [Ciesla ve Schüth, 1999].

Genellikle adsorpsiyon ve reaksiyon mikrogözeneklerde gerçekleşmesine rağmen, zeolit ve diğer mikrogözenekli malzemelerde var olan küçük gözenek boyutlarının en büyük dezavantajı uygulama esnasında karşılaşılan kütle transfer sınırlamalarıdır. 1992 yılında mezogözenekli malzemeler sınıfında yer alan düzenli gözenek boyutlarına sahip yeni bir malzeme olan M41S ailesinden MCM-41'in sentezlenmesi ile bu konuda önemli bir adım atılmıştır. Ardından 1998 yılında SBAX grubundan SBA-15 malzemesi olarak tanımlanan yeni bir malzemenin sentezi gerçekleştirilmiştir. SBA-15, MCM-41 vb. mezogözenekli malzemeler, zeolite benzer düzgün sıralı gözenek yapısı korunarak yapısında mikrogözeneklerde içerdiği bilinmektedir. SBA-15 malzemesi MCM-41 ile yapısal özellikleri birbirine benzemekte olup bu malzemeler hekzagonal yapılı, kontrollü gözenek boyutu ve dağılımı, yüksek yüzey alanına sahip mekanik ve termal dayanımı yüksek mezogözenekli yapılardır. Gözenek duvarlarının ve boyutlarının nispeten büyük ve yüksek hidrotermal kararlılığı sahip ve üretim maliyetinin düşük olmasıyla SBA-15 malzemesi MCM-41'e göre kullanım alanları açısından ilave üstün özelliklere

sahiptir. Ancak birçok amaç için kullanılan bu malzemeler, nötr yüzey kombinasyonuna sahip oldukları için düşük katalitik aktivite gösterirler.

Bu çalışmada katalitik aktivitenin artırılması için yapıya sentez aşamasında (hidrotermal yöntem) özellikle oksidasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite gösteren farklı metal/silisyum mol oranında yerleştirilmesi ile vanadyum ve demir içerikli SBA-15 numunesi sentezlenmiş ve katının yüzey asitliğinin (Lewis ve Bronsted asitliği) artırılması için sülfatlama işlemi ile yapı modifikasyonu yürütülmüştür. Elde edilen katalizörlerin kristal yapı tayini XRD (X-ışını kırınım desenleri), yüzey alanı ve gözenek dağılımı azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, yapıya yerleştirilen metalin miktarı EDS (Enerji saçılım spektrometresi), yüzey fonksiyonel grupları ve Lewis-Bronsted asit bölgelerinin tayini FTIR (Fourier dönüşüm infrared spektrumları) spektrumları ile belirlenmeye çalışılarak alkol oksidasyonları için kullanılabilecek özellikte yapının elde edilmesi sağlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Gözenekli malzemeler sahip oldukları özelliklere göre adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olarak uygulama alanlarına sahiptirler. Bu uygulamalarda yapıda gözenek çeşitliliğinin bulunmasının bazı avantajları bulunmaktadır. Mezogözenekli malzemeler sınıfının en bilinen üyeleri olan SBA-15 ve MCM-41 birçok özellikleri ile birbirine benzemekte olup ayrılan yönleride bulunmaktadır. Bu bölümde mezogözenekli malzemelerden, SBA-15'in MCM-41'e göre ilave üstün özelliklerinden, malzemelerin modifikasyon yöntemlerinden, yüzey asitliğini artırmak için uygulanacak işlemlerden ve sülfatlandırma işlemi hakkında bilgilere yer verilmiştir.

2.1. Mezogözenekli Malzemeler

IUPAC tarafından gözenek boyutu 2-50 nm arasında değişen katılar mezogözenekli malzeme olarak tanımlanmıştır. Literatürde birçok mezogözenekli malzeme tanımlanmış olmasına karşın en çok bilinen mezogözenekli malzemeler; M41S ailesi, SBA-n, HMS, MSU-n, MCF, FSM, KIT, TUD, CMK-n, FDU vb. (n=1, 2..., şeklinde numaralandırılır) şeklinde sıralanabilirler. Malzemelerin (kısaltmalarında) genellikle yapan kişilerin isimlerinin baş harfleri, sentezin gerçekleştirildiği üniversite veya şehir, vb. tanımlamalarla isimlendirilmişlerdir. Bu tür malzemeler geniş gözenek boyutları nedeniyle özellikle difüzyon limitasyonu kısıtlamalarını ortadan kaldırdığı, kütle transferini kolaylaştırdığı ve yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları, birim katı kütle başına düşen aktif merkez oranının yüksek olmasından dolayı özellikle adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olarak tercih edilmektedirler [Meynen ve ark., 2009].

Bu tür malzemelerin sentezi yüzey aktif şablonun üzerine silika duvarının oluşturulması ve sentez sonrası yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştırılması

esasına dayanmaktadır. Kullanılan yüzey aktif madde ve silika kaynağı gözenek ve duvar özelliklerinde farklılıkların oluşmasına yol açmaktadır.

Özellikle 1992 yılında Mobil Araştırma grubu tarafından sentezi gerçekleştirilen mezogözenek yapılı MCM-41 malzemesinden sonra bu konuda önemli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ardından 1998 yılında özellikle MCM-41 malzemesinin yapısına benzerliği ile dikkat çeken SBA-15 malzemesi yüzey aktif madde olarak triblok kopolimer kullanılarak sentezlenmiştir. Literatürde sıklıkla karşılaşılan mezogözenekli malzemeler arasında yer alan MCM-41 ve SBA-15, bunların sentezinde kullanılan yüzey aktif maddeleri, silika kaynakları, hangi pH aralığında sentezlenmesi gerektiği ve yapıları, Çizelge 2.1’de verilmiştir. Malzemeler aynı isim altında ancak farklı olarak numaralandırılmıştır. Verilen bu numaraların herhangi bir fiziksel anlamı olmamakla birlikte tamamen sentez çalışmaları sırasında verilen sentez numarasını belirtmektedir. Ayrıca Çizelge 2.2’de SBA-15 ve MCM-41 gözenekli malzemelerinin literatürde gözlenen fizikokimyasal özellikler; yüzey alanları, gözenek boyutları ve duvar kalınlıkları verilmiştir.

SBA-15 mezogözenekli malzemesinin MCM-41’e göre benzer ve farklı özelliklerini daha ayrıntılı bir şekilde inceleyebilmek için ilerleyen bölümlerde MCM-41 ve SBA-15 yapıları ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 2.1. Mezogözenekli malzemeler [Meynen ve ark., 2009, Zhao ve ark.,1998]

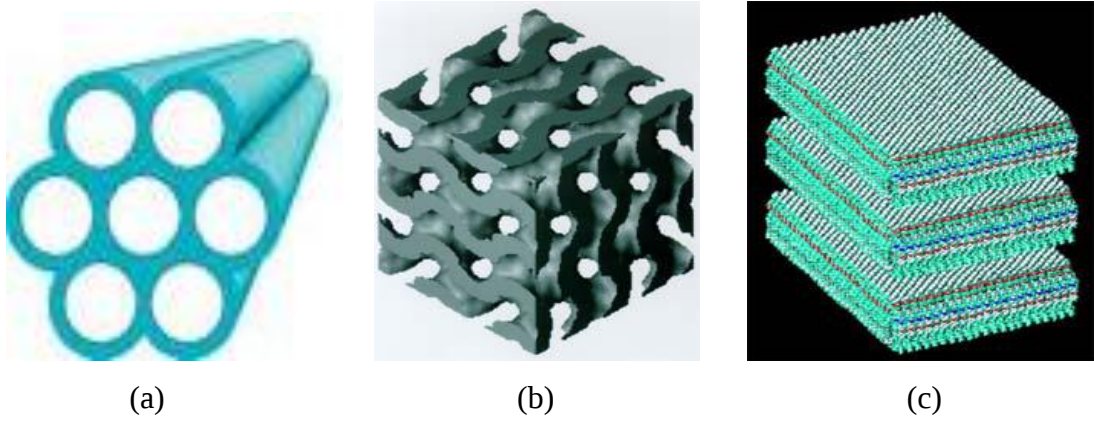
Mezogözenekli Malzemeler	Yüzey Aktif Madde	Silika Kaynağı	pH	Adlandırılma Şekli	Yapısı
SBA-x (Santa Barbara Amorphous)	F68 F127 L121 P123	TMOS TEOS Sodyum silikat	<1 asidik	SBA-1 SBA-2 SBA-3 SBA-11 SBA-12 SBA-14 SBA-15 SBA-16	kübik hekzagonal hekzagonal kübik hekzagonal kübik hekzagonal kübik
M41S (MCM-Mobil Corporation Matter)	CTMABr TDTMABr	TEOS Ludox Sodyum meta silikat	>8 bazik	MCM-41 MCM-48 MCM-50	hekzagonal kübik lamelar

Çizelge 2.2. SBA-15 ve MCM-41'in ortalama yüzey alanı, gözenek boyutu ve duvar kalınlığı değerleri [Meynen ve ark., 2009]

Malzeme	Bet Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Boyutu (nm)	Duvar Kalınlığı (nm)
MCM-41	>800	4-30	1-3
SBA-15	>600	5-100	3,1-6,4

2.1.1. M41S Ailesi

Mezogözenekli malzemeler arasında yer alan M41S ailesi, 1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı araştırmacıları tarafından sentezlenmiştir. MCM (Mobil Composition Matter) olarak adlandırılan bu malzemelerin 4 ile 30 nm arasında değişen gözenek boyutuna, geniş gözenek hacmine ve yüksek yüzey alanına ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan fazla) sahip olduklarını bulmuşlardır. Bu ailenin başlıca üyeleri, MCM-41 (tek boyutlu hekzagonal yapılı), MCM-48 (üç boyutlu düzenli kübik yapılı) ve MCM-50 (kararsız lamelar yapılı)'dir.

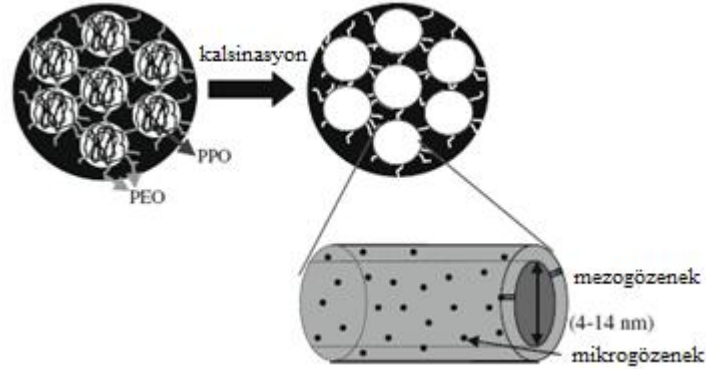


Şekil 2.1. M41S ailesi (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50'nin yapısı

Literatürde MCM-41 genellikle bazik ortamda sentezi gerçekleştirilmiş olup, yüzey aktif madde olarak genellikle cetil trimetil amonyum bromür kullanılmaktadır. Silika kaynağı olarak sodyum meta silikat, tetraetil orto silikat ve tetra etil amonyum hidroksit gibi maddeler sentez aşamasında çoğunlukla tercih edilmektedir. MCM-41'in düzenli gözenek yapısı, yüksek yüzey alanına sahip ($>800 \text{ m}^2/\text{g}$), hekzagonal mezogözenek yapılı bir malzemedir [Öye ve ark., 2001, Mohamed ve Khalil, 2007].

2.1.2. SBA-15 (Santa Barbara Amorphous)

SBA-15 mezogözenekli yapı, ilk olarak 1998 yılında California Üniversitesi (Santa Barbara eyaletinde) araştırmacıları tarafından sentezlenmiştir. Düzenli hekzagonal mezogözenek yapısına sahip olan SBA-15 organik yapılu amfilik blok kopolimer kullanılarak oluşturulmaktadır. Yüzey aktif madde olarak kullanılan bu organik malzeme poli(etilen oksit)-poli(propilen oksit)-poli(etilen oksit) (PEO-PPO-PEO) yapısında olup amfilik karakterli, ucuz ve biyolojik olarak parçalanabilir özellikleri ile iyi bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. SBA-15 iki boyutlu (2D) hekzagonal ($p6mm$) mezo yapıda ve kalın silika duvarlarına ($>31\text{\AA}$) sahiptir [Zhao ve ark.,1998].

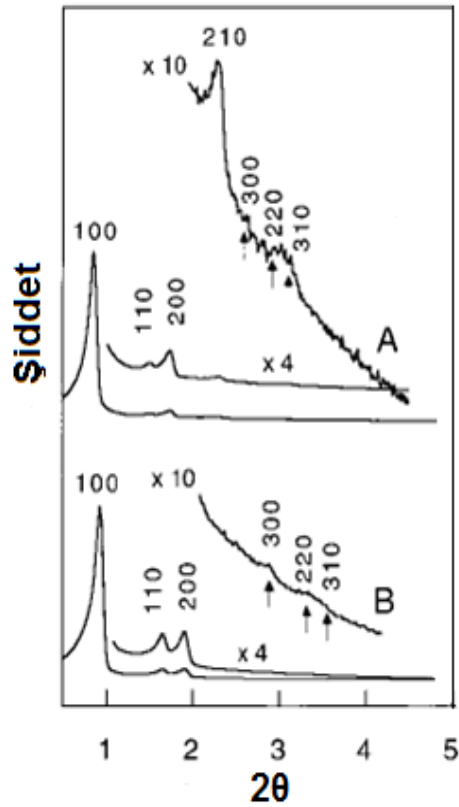


Şekil 2.2. Kalsinasyondan önce ve sonra SBA-15 [Meynen ve ark., 2009]

Hekzagonal mezogözenekli SBA-15 malzemesinin sentezinde silika kaynağı olarak çoğunlukla TEOS (tetraetil ortosilikat) kullanılmakla birlikte, TMOS (tetrametil ortosilikat) ve TPOS (tetrapropil ortosilikat); asit kaynağı olarak HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄ ve H₃PO₄ kullanılarak sentezi asidik koşullarda ($pH < 1$) gerçekleştirilmektedir [Zhao ve ark., 1998]. Silika jel oluşumu ve çökeltme pH 2-6 arasında yani izoelektrik noktanın üzerinde ($pH \sim 2$) gözlenmemektedir. Sentez koşullarının nötr $pH \sim 7$ olması durumunda düzensiz veya amorf silika meydana gelmektedir. Farklı sentez şartları oluşturularak SBA-15 malzemesi için 100 kristal

örgü düzlemleri arasındaki mesafe, $d(100)$ aralığı 74,5-118 Å, gözenek boyut aralığı 46-100 Å, duvar kalınlığı, δ değeri 31-64 Å, gözenek hacmi 0,56-1,26 Å ve BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı ise 630 m²/g'den daha yüksek olarak sentezlenmesi mümkündür [Meynen ve ark., 2009].

Yapılan sentez çalışmalarından sonra malzemelerin fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerinin tanımlanabilmesi için karakterizasyon yöntemleri çok önemli bir yere sahiptir. Zhao ve arkadaşları tarafından SBA-15 mezogözenekli malzemesinin sentezi gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonu için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Sentezinde yüzey aktif madde olarak kullanılan triblok kopolimer yapıda olan Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) olarak isimlendirilen malzeme ile sentezlenen SBA-15'in, X-ışını kırınım difraktometresi analizi sonucunda Şekil 2.3'te görüldüğü üzere 4 tane ana pik gözlenmektedir. Bu pikler hekzagonal (p6mm) simetriyi belirleyen (100) (110) (200) ve (210) noktalarında yansımalarını vermektedir (Bkz. Çizelge 2.3). $2\theta = 2,5-3,5^\circ$ de saçılma yansımaları olan (300), (220) ve (310) da 3 tane daha pik gözlenmektedir. Bu analiz sonucu altı tane pikin gözlenmesi SBA-15'in termal olarak kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Düzlemler arası mesafe sonuçlarına karşı Miller indisleri Çizelge 2.3'te yer almaktadır [Zhao ve ark., 1997].



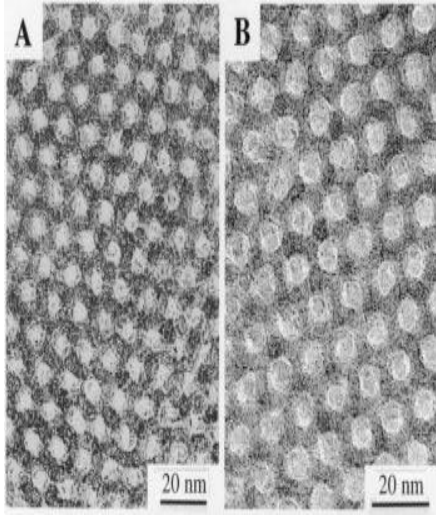
Şekil 2.3. SBA-15'in (A) sentez sonrası ve (B) kalsinasyon sonrası XRD pikleri [Zhao ve ark., 1998]

Çizelge 2.3. Sentez sonrası ve kalsinasyon sonrası SBA-15 için XRD analiz sonuçları [Zhao ve ark., 1998]

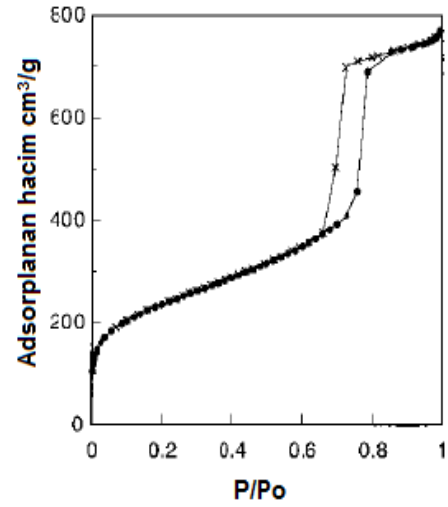
Sentez Sonrası SBA-15 için XRD Analiz Sonuçları			Kalsine Edilmiş SBA-15 için XRD Analiz Sonuçları		
2θ	d(Å)	hkl	2θ	d(Å)	hkl
0,85	104	100	0,92	95,7	100
1,47	60	110	1,6	55	110
1,7	52	200	1,92	47,7	200
2,24	39,4	210			
2,55	34,6	300	2,78	31,7	300
2,94	30,0	220	3,22	27,5	220
3,1	28,5	310	3,33	26,5	310

SBA-15'in karakterizasyonu için yapılan çalışmalarından bir tanesi de Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) ile altıgen gözenek yapısını gözlemlemektir. Bu malzemeye ait TEM görüntüsü Resim 2.1'de verilmiştir.

Sentezlenen SBA-15 malzemesinin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacim değerlerinin belirlenmesi amacı ile yapılan azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri sonucu elde edilen izoterm eğrisi Şekil 2.4'te verilmiştir. Bu analiz sonucunda malzemenin gözenek hacimleri $0,56-1,17 \text{ cm}^3/\text{g}$, ortalama gözenek boyutları $46-100 \text{ Å}$ ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları $630-1040 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında yer alan değerlerde bulunmuştur [Zhao ve ark., 1997].



Resim 2.1. Kalsine edilmiş farklı gözenek boyutuna sahip SBA-15'in TEM görüntüleri (A) 60 Å (B) 89 Å [Zhao ve ark.,1998]



Şekil 2.4. SBA-15'in (N₂) gazı ile yapılan adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi [Zhao ve ark.,1998]

2.1.3. SBA-15 ve MCM-41'in özelliklerinin karşılaştırılması

SBA-15 malzemesi, M41S ailesinden olan MCM-41 ile yapısal özellikleri birbirine benzer olup bunun yanı sıra bazı farklılıklar da göstermektedirler. Bu iki malzemenin sentez aşamaları genel olarak aynı olmakla birlikte kullanılan karbon kaynakları (şablonları), silika kaynakları ve asit kaynaklarının farklı olması malzemelerin yapılarının farklılık göstermesine neden olmaktadır. Bu benzerlik ve farklılıklar aşağıda başlıklar halinde sıralanmıştır.

SBA-15 ve MCM-41'in Benzer Özellikleri

Literatürde de önemli bir yere sahip olan SBA-15 ve MCM-41 malzemesinin benzer özellikleri aşağıda verilmiştir. Bunlar:

- Hekzagonal (silindirik) gözenek şekilleri,
- Düzenli gözenek dizilimi,
- Yüksek yüzey alanları,
- Ayarlanabilir gözenek boyutları,
- Yüzey özelliklerinin değiştirilebilir olması,
- Sentez sürelerinin yaklaşık aynı olmasıdır [Øye ve ark., 2001, Zhao ve ark., 1997].

SBA-15 ile MCM-41'in Farklı Özellikleri

SBA-15 ve MCM-41 malzemesinin farklı özellikleri aşağıda verilmiştir. Bunlar:

- SBA-15 daha yüksek duvar kalınlıklarına sahiptir. Bu nedenle termal ve hidrotermal kararlılığı oldukça yüksektir.
- SBA-15, MCM-41'e göre nispeten düşük yüzey alanına sahiptir.
- SBA-15'in gözenek boyutu MCM-41'e göre oldukça yüksektir.
- SBA-15 genellikle asidik şartlarda ($\text{pH} < 2$) sentezlenirken, MCM-41 ise bazik şartlarda ($\text{pH} > 10$) sentezlenmektedir.
- Yüzey aktif madde olarak SBA-15 için çoğunlukla PEO-PPO-PEO (polimerik yapıda), MCM-41 için CTMABr kullanılmaktadır.
- Yukarıda sıralanan özelliklerin yanı sıra SBA-15'in üretim maliyeti MCM-41 ile kıyaslandığında oldukça ucuzdur [Øye ve ark., 2001, Zhao ve ark., 1997].

SBA-15'in MCM-41'e göre gözenek duvarlarının ve boyutlarının nispeten büyük, üretim maliyetinin düşük olduğu ve yüksek hidrotermal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir. Sahip olduğu bazı üstünlüklerden dolayı bu çalışmada SBA-15 ile yapılmıştır.

Birçok amaç için kullanılan bu malzemeler, nötr yüzey kombinasyonuna sahip oldukları için düşük katalitik aktivite gösterirler. Bu amaçla çeşitli modifikasyon yöntemleri (hidrotermal ve emdirme yöntemi kullanılarak metal kaynaklarının yapıya yerleştirilmesi veya yüzeyin asidik gruplarla muamele edilmesi) kullanılarak malzemelerin yapılarının iyileştirilmesi yöntemlerine başvurulmuş ve ayrıntılı bir şekilde ilerleyen bölümlerde yer verilmiştir.

2.2. Gözenekli Malzemelerin Modifikasyon Yöntemleri

SBA-15, MCM-41, MCM-48 vb. malzemeler zeolitlerle kıyaslandığında geniş gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı ve yüksek termal kararlılıklarının yanında amorf silika duvar yapısına sahiptirler. Bu malzemelerin yapısının temelini silika kaynağı oluşturmakta ve buda onların düşük asiditeye sahip olmalarına neden olmaktadır. Ayrıca gözenek duvar kalınlıklarının yüksek olması hidrotermal kararlılıklarının yüksek olmasına ve sahip oldukları mezogözenekler sayesinde difüzyon limitasyonu kısıtlamalarını ortadan kaldırmaktadırlar. SBA-15 ve diğer silika bazlı mezogözenekli malzemeler zeolitler gibi kristal yapı olarak adlandırılmalarına karşın amorf duvarlara sahip olup düzgün boyutlu gözenek dizilimleri dolayısıyla kristal yapı olarak adlandırılmaktadırlar [Lu ve Zhao, 2004, Gao ve ark., 2008, Rao ve ark., 2009].

Bu tip mezogözenekli malzemeler zeolitler kadar yeterli asiditeye sahip değildir ancak asiditeleri, asit katalizör reaksiyonları için yeterlidir. SBA-15 ve diğer silika bazlı mezogözenekli malzemelerin asitliği çeşitli metotlar kullanılarak geliştirilebilir.

- a) Farklı metal kaynaklarının (Al-,Fe-, Cr-, V-, heterepoli asit vb.) hidrotermal sentez yöntemi veya emdirme yöntemi ile yapıya yerleştirilmesi,
- b) Yüzey asidik gruplarla (fosfatlama, sülfatlama, vb. işlemler) hidrotermal sentez yöntemi veya emdirme yöntemi kullanılarak muamele edilmesi,

yöntemleri kullanılarak malzemelerin katalitik özellikleri iyileştirilebilir. Bu bölüm ile ilgili ayrıntılı bilgi aşağıda başlıklar halinde verilmiştir [Lu ve Zhao, 2004, Popova ve ark., 2009, Garg ve ark., 2009].

2.2.1. Yapıya farklı metal kaynaklarının yerleştirilmesi

Yapıya metal kaynağı birçok yöntem kullanılarak yerleştirilebilir. Bunlarda en çok tercih edilen iki yöntem, doğrudan hidrotermal sentez metodu ve sentez sonrası modifikasyon yöntemi olan emdirme metodudur. Bu iki yapı iyileştirme metodunun birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Emdirme metodunda, destek malzemesinin (SBA-15) sentezinden sonra aktif bileşen (V, Fe, Cu, Zr, Co, Pb vb.), çözelti içerisinde destek üzerine emdirilir ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması sağlanır. Bu metot kullanılarak destek üzerine aktif bileşenlerinin yapıya yerleştirilmesi kontrol altına alınmakta ancak bununla birlikte düzgün olmayan metal dağılımı, gözeneklerin tıkanması/daralması ve yüzey alanın azalması sonucu alınmaktadır.

Hidrotermal sentez yönteminde ise aktif bileşen (V, Fe, Cu, Zr, Co, Pb vb.) elde edilecek destek malzemesi (SBA-15) için gerekli olan sentez çözeltisinin içerisine direkt olarak eklenir. Bu şekilde yapıya yüklenmek istenen aktif bileşenin homojen bir dağılımı sağlanmış olur. Ayrıca yapıya yüklenmek istenen metal genellikle silika duvar içerisine yerleşir ve özellikle mezogözenekli malzemelerin kullanılmasındaki amaç olan gözeneklerin tıkanmasını önleyerek kütle transferini kolaylaştırır bu yöntem metalin yapıda homojen dağılımını sağlarken metal kaynağının çok miktarda kullanılmasını gerektirmektedir.

Literatürde vanadyum ve demir kaynağı kullanılarak sentezlenen mezogözenekli yapıların reaksiyon uygulamalarında özellikle bazı reaksiyonlarda yüksek verimlilik elde edildiği görülmüştür. Vanadyum kaynağı literatürde; propanın gaz fazında oksidatif dehidrojenasyonundan propilen üretiminde, sikloheksanın hidrojen peroksit

ile sıvı faz oksidasyonundan epoksit eldesinde, alkollerin seçici oksidasyonunda, metanolün formaldehite kısmi oksidasyonunda, etanın oksidatif hidrojenasyon ve etilasetat oksidasyonu reaksiyonlarında uygun aktif bileşen olduğu gözlenmiştir [Güçbilmez ve ark., 2005, 2006, 2009, Kilos ve ark., 2005, Hess ve ark., 2005, Capek ve ark., 2008, Tsoncheva ve ark., 2008]. Literatür çalışmaları ile demir kaynağının; metanın oksijenle seçici oksidasyonunda, toluenin oksidasyonunda ve fenol hidroksilasyonu reaksiyonlarında uygun olduğu görülmüştür [Zhang ve ark., 2009, Popova ve ark., 2009, Zhang ve ark., 2008, Moreno ve ark., 2008].

2.2.2. Yüzeyin asidik gruplarla muamele edilmesi

Birçok endüstride kullanılan izobütanın bütana alkalizasyonu, n-bütanın izobütana izomerizasyonu, petrokimya sanayinde ve petrol rafinasyonunda HF, H₂SO₄ ve BF₃ gibi sıvı asitler kullanılmaktadır. Ancak bu asitlerin korosif olması ve çevresel problemlere neden olması bir takım olumsuzlukları getirmektedir. Bu olumsuzlukları gidermek amacıyla katı asit katalizörlerin sentezi ve kullanımı önem kazanmıştır. Bu anlamda 1979 yılında Hino ve arkadaşları tarafından sülfatlandırılmış zirkonya (SZ) malzemesi sentezlenmiş ve bu malzeme süperasit katalizörü olarak isimlendirilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda sülfatlandırma işleminin malzemelerin asitliklerini arttırdığı görülmüştür. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda sülfatlandırılmış numunelerde Lewis asitliğinin kuvvetli bir şekilde arttığı [Gracia ve ark., 2009], bazı çalışmalarda ise sülfatlandırma işleminin ardından Lewis asitliğinin azaldığı ve Bronsted asitliğinin arttığı görülmüştür [Garg ve ark., 2009]. Genel olarak sülfat gruplarının metal oksit yüzeylerine adsorplanması ile güçlü Lewis ve Bronsted asit merkezleri meydana gelmektedir. Sülfat grupları oksit yüzeylerde Lewis asit merkezlerini oluşturmaktadır. Bu Lewis asit merkezleri, yüzey hidroksil gruplarının Bronsted asit şiddetini artırdığı belirtilmiştir [Mishra ve Parida, 2006]. Literatürde yapılan bir başka çalışmada da sülfatlandırma işleminin asitliği artırdığı ancak Lewis asitliğinin daha baskın olduğu numuneye pridin adsorplanması ile yapılan FTIR analizi sonucunda ortaya çıkmıştır [Hua ve ark., 2001].

Bu çalışma kapsamı daha çok sülfatlandırma işleminin sentezlenen numunelerin asitliğini ne şekilde etkilediği, katılar için asitliği sağlayan, asitler ve bazlar için en çok kullanılan iki tanım olan Bronsted (proton verebilme kapasitesi) ve Lewis (elektron alabilme kapasitesi) asitliği hakkında bilgilere özellikle FTIR çalışmalarına yardımcı olması amacıyla aşağıda ayrıntılı bir şekilde yer verilmiştir.

Bronsted-Lowry Tanımı

Asitler ve bazların ilk bilimsel tanımı Arrhenius; sulu çözeltiye proton veren asit, hidroksit iyonu veren de bazdır diye yapmıştır. Bu tanım bazı kısıtlamalara yol açtığı için 1923 yılında J.N. Bronsted ve T.M. Lowry kendileri yeni bir tanımlama yapmıştır. Bu tanıma göre ortam ne olursa olsun (sulu veya susuz) proton veren bir madde asit, proton alan bir madde baz olarak adlandırılmaktadır [Erdik ve Sarıkaya, 1999]. Lowry-Bronstede göre asit-baz tarifindeki en çarpıcı nokta bir asitin bir proton kaybederek yeni bir bazı konjuge bazını, bir bazın bir proton alarak yeni bir asiti konjuge asitini oluşturmasıdır [Hazer, 1990].



Asit 1 Baz 2 Baz 1 Asit 2

Yukarıdaki reaksiyonda H_2SO_4 proton verdiği için asit, H_2O proton aldığı için baz olarak tanımlanır. Aynı şekilde H_3O^+ proton verici olduğu için asit, HSO_4^- proton alıcı yani baz olarak davranmıştır.

Asitliğin kuvvetliliği, moleküldeki H^+ iyonu veya iyonlarının kolayca çözeltiye verilebilme özelliğidir. Asit kuvvetliyse konjuge bazı zayıf, baz kuvvetliyse konjuge asidi zayıftır. Asitleri iki grupta sınıflandırılabilir. Bunların ilki basit asitler, ikincisi ise okso asitlerdir. Basit asitler biri hidrojen olmak üzere iki cins atomdan (HF , HCl , HBr , HI ,... gibi) ibaret olan asitlerdir. Oksoasitler ise anyonunda oksijen ve bir başka atom bulunduran asitlerdir. Bunlardan başka H_2SO_4 , H_3PO_4 , HPO_4 gibi bileşikler de oksoasit olarak tanımlanmaktadır [Hazer, 1990].

Lewis Asit-Baz Tanımı

Asitlerin ve bazların Bronsted-Lowry tanımı, Arrhenius tanımından daha geniş kapsamlı olmakla beraber, yalnız proton aktarılması tepkimelerine dayanır. Asit-baz tepkimeleri özelliğini taşıyan pek çok tepkime Bronsted-Lowry tanımına uymazlar. 1923 yılında G.N. Lewis tarafından önerilen asit-baz tanımı bu durumları da kapsar [Erdik ve Sarıkaya, 1999].

Asitlerin ve bazların Lewis tanımına göre ortaklanmamış bir elektron çifti alan asit, ortaklanmamış bir elektron çifti veren bazdır. Bronsted-Lowry tanımında proton aktarılması, Lewis tanımında ise elektron çifti aktararak kovalent bağ oluşması önemlidir. Bazı organik reaksiyonlarda $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 gibi maddeler proton içermedikleri halde asidik etki yaparlar. Bu nedenle Lewis çok genel bir asit baz tanımı getirmiştir. Merkez atomu üzerinde hiç elektron çifti bulundurmeyen $AlCl_3$ ve BF_3 gibi bileşikler Lewis asididir. Merkez atom üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunduran NH_3 ve H_2S gibi bileşikler Lewis'e göre bazdır. Lewis asit ve bazı bir elektron çiftini ortaklaşa kullanarak reaksiyona girerler.

En dış yörüngesinde ortaklanmamış elektron bulunmadığı için tüm katyonlar (K^+ , Na^+ , Mg^{+2} ,... gibi) birer Lewis asidi, tüm anyonlar da (F^- , Cl^- ,... gibi) Lewis bazıdır [Hazer,1990].

2.3. Gözenekli Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri

Sentez sonrası elde edilen malzemelerin yapılarını tanımlayabilmek için X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Elektron Dağılım X-Işını Spektroskopisi (EDS), Geçirmeli Elektron Mikroskopi (TEM), Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) gibi karakterizasyon teknikleri kullanılabilir. Özellikle gözenekli malzemelerin (SBA-15, MCM-41 ve diğer mezogözenekli/gözenekli) yapılarının tanımlanmasında; kristal yapısı hakkında bilgi

almak için XRD, yüzey alanı ve mikro, mezo ve makro gözenek dağılımları hakkında bilgi almak için gaz adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden, metallerin yapıdaki miktarı ve dağılımı için EDS ile birlikte MAP haritalarından, katının yüzey morfolojisi hakkında bilgi almak için SEM analiz yönteminden, yüzey asitliği ve yapıdaki aktif merkezlerin dağılımı hakkında bilgi almak için FTIR analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır. Bu karakterizasyon teknikleri dışında birçok analiz yöntemi mevcut olup ancak bu çalışma kapsamında kullanılan analiz yöntemleri ayrıntılı bir şekilde aşağıdaki bölümlerde yer verilmiştir.

2.3.1. Kristal yapı tayini

Kristal yapı tayini için en çok kullanılan analiz yöntemi XRD uygulamalarıdır. Bir X-ışını kırınım deseninden; bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir.

Kristal düzlemleri arasındaki uzaklığın bulunması için kristal yüzeyine belli bir açı ile X-ışınları gönderildiğinde ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir [Erdik ve Sarıkaya, 1999]. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli aşağıdaki formül ile verilir [Birkholz ve ark., 2006].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots(2.1)$$

Burada;

- | | |
|-----------|---|
| d | Düzlemler arası mesafeler |
| n | Difraksiyon derecesi (Çoğu deneylerde $n > 1$ olan maksimumlar çok zayıftır ve sadece $n = 1$ önemli olur.) |
| λ | Kullanılan ışının dalga boyu |

- θ Bragg saçılma açısı olup gelen ve saçılan ışının, kristalin yüzeyi ile yaptığı açı
- hkl Rasyonel düzlemler (Miller İndisleri)

İki gözenek merkezi arasında kalan mesafeyi (100 düzlemini) belirlemek amacıyla aşağıda yer alan denklemlerden yararlanılır.

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

$$\delta = a - 2 \times r \dots\dots\dots(2.3)$$

Burada;

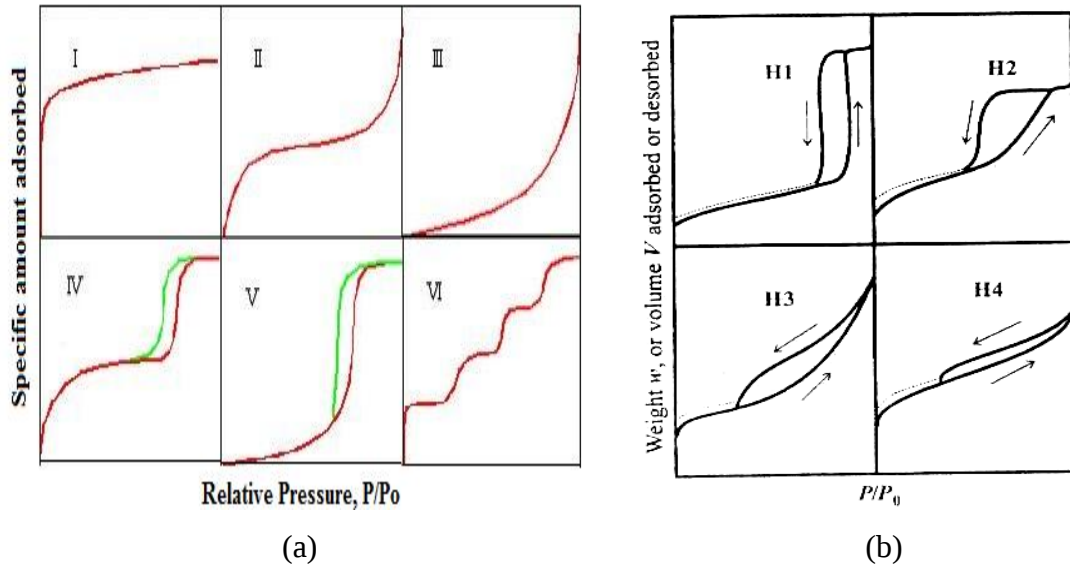
- a Örgü parametresi (iki gözenek merkezi arasındaki mesafe)
- r Gözenek yarıçapı
- d_{100} Kristal (100) düzlemleri arasındaki mesafe
- δ Gözenek duvar kalınlığı

2.3.2. Gözenek yapısının tayini

Gaz adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden yola çıkılarak gözenekli malzemelerin yüzey alanları, ortalama gözenek boyutları, gözenek hacim değerleri ve gözenek boyut dağılımları hakkında bilgilere ulaşılabilir. Bu izotermeler, prob molekül olarak seçilecek gazların (azot, argon, oksijen vb.) gözenekli malzeme yüzeyinde fiziksel adsorplanması ile oluşturulur. Azot uygulama kolaylığı açısından ölçümlerde sıkça kullanılan gaz çeşididir. Fiziksel adsorpsiyon sonucu elde edilen adsorpsiyon izotermeleri BDDT (Brunauer-Deming-Deming- Teller) sınıflandırmasına göre beşe ayrılır (Şekil 2.5 a). Tip I izotermi mikrogözenekli yapıyı, Tip II gözeneksiz veya mikrogözenekten büyük gözeneklere sahip adsorbentleri, Tip III adsorplama gücü çok düşük olan katıları (bir adsorpsiyon tabakası tamamlanmadan diğerleri oluşur (Tip I'e benzer)), Tip IV mikrogözenek ile mezo gözenekler içeren katıları (1,5-100 nm aralığında gözenek çapına sahip gözenekli adsorbentleri), Tip V adsorplama gücü düşük olan (Tip III'e benzer) mikrogözenek ile makrogözenek aralığında gözenekler

içeren katıları karakterize eder. BDDT sınıflandırması modern IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasının özünü oluşturur. BDDT tarafından belirlenen beş izoterme ek olarak IUPAC sınıflandırması, mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren basamakları olan, VI. izoterm tipini içermektedir (Şekil 2.5 a) Tip IV ve V izotermelerinde histerisis gözlemlenir [Lowell ve Shields., 1991].

Histerisis, mezogözenekli yapılarda, tek tabaka oluşumunun tamamlandığı bağıl basınç değerlerinde başlar. Histerisis döngüsü ile mezogözenekli adsorbent yapısı (gözenek boyut dağılımı, gözenek şekli, bağlanabilirlik) arasında bağlantı vardır. Histerisis oluşumu gözeneklere gazın adsorplanmasının başlangıçta mikrogözeneklerde daha sonrada mezogözeneklerde gerçekleşmesi, adsorplanan gazın desorplanması sırasında ise gazın ilk olarak mezogözeneklerden daha sonrada mikrogözeneklerden uzaklaşması sonucu oluşmaktadır. Mikrogözeneklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı mekanizma ile meydana gelirken (gözenek duvarlarına yoğuşma ile adsorpsiyon ve gözenek duvarlarından buharlaşma ile desorpsiyon) mezogözeneklerde bu iki fiziksel olay farklı yolların takip edilmesi ile yer almaktadır. Mezogözeneklerin dolumu gözenek duvarları üzerine yoğuşma ile tabakaların oluşumu şeklinde olurken desorpsiyon ile gözeneklerin boşalması gözenek ağzından uzaklaşma/buharlaşma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu yüzden de mezogözenek bölgesinde ($P/P_0 > 0,3$) adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri arasında bir histeresis oluşumu gözlenir. Gözenek şekilleriyle ilişkili olarak de Boer, 4 tip histerisis tanımlamıştır (Şekil 2.5. b) Tip 1 histerisisi her iki ucuda açık silindirik gözenek şeklini, Tip 2 histerisisi dar ve uzun gözenekleri veya paralel tabakalar arasındaki boşluğu, Tip 3 histerisisi konik şeklinde sivrilen gözenekleri, Tip 4 histerisisi de konik şeklindeki gözenekleri tanımlar fakat bir veya daha fazla açık uçta dar boğazları içerir [Lowell ve Shields., 1991].



Şekil 2.5. (a) IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi, (b) de Boer tanımlamasına göre histerisisler [Dullien, 1991]

Yüzey alan belirlenmesinde en çok kullanılan model izotermi Langmuir, Freundlich ve Brunaur-Emmet-Teller (BET) dir. Bu çalışmada BET eşitliğinden yararlanılmış ve bu yöntemin detayları Ek-3'te verilmiştir. BET eşitliğinde kayma değerinin sıfır olduğu varsayımı yapılarak $P/P_0=0,30$ kısmi basınç değerinde adsorblanan gaz hacim değerini kullanarak tek nokta BET yüzey alanı, $0,05 < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç aralığındaki değerler kullanılarak çok nokta BET yüzey alanı hesaplanır [Lowell ve Shields., 1991].

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermiyle yararlanılarak gözenek hacim değerleri de belirlenebilir. İstenilen P/P_0 kısmi basınç bölgesinde desorpsiyon basınç değerlerinde gözenekten desorplanan gaz hacminin sıvı hacmine dönüştürülmesi ile sırasıyla toplam gözenek hacim değeri ve mezogözenek hacim (mezogözenek hacmi, gözenek boyutu 500 Å'ın altındaki tüm gözenekleri, dolayısıyla mikrogözenekleri de içeren hacim) değerleri belirlenebilir.

Gözenek boyut dağılım grafikleri, $0,35 < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç bölgesindeki desorpsiyon verisi (gözenek çapının yaklaşık 20 Å'dan büyük olduğu değerler-mezogözenek+makrogözenek bölgesi) kullanılarak Barrett-Joyner-Halenda (BJH-desorpsiyon) metodu ile ve $10^{-7} < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç bölgesindeki adsorbsiyon verisi (gözenek boyutunun yaklaşık 20 Å'dan küçük olduğu değerler-mikrogözenek bölgesi) kullanılarak Saito-Foley metodu (SF-metot) yöntemi ile oluşturulmuştur. BJH (desorpsiyon)-metotla belirlenen gözenek boyut dağılımı mezogözenek bölgesini tanımlarken, silindirik gözenek yapısı varsayımı ile gözenek boyut dağılımını veren SF (adsorpsiyon)-metot ise mikrogözenek bölgesini tanımlamaktadır. Bu metotlara ait detaylı bilgiler Ek-3'te verilmiştir [Lowell ve Shields., 1991].

2.3.3. Kimyasal yapı tayini

Kimyasal yapı tayininde birçok karakterizasyon tekniği kullanılabılır. Bunlar Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Elektron Dağılım X-Işını Spektroskopisi (EDS), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analiz teknikleri kullanılabılır.

Kimyasal bileşiminin tayininde Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi ile birlikte kullanılan Elektron Dağılım X-Işını spektroskopisi (EDS) analiz yöntemi kullanılabılır. Bu yöntem ile katı numunelerin içerisindeki metallerin dağılımı belirlenebilir.

Asidite tayininde en iyi yöntem çeşitli prob moleküller kullanılarak Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analiz yöntemleri olmakla birlikte bunların yanı sıra X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Fotoakustik Spektroskopisi (PAS) ve Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopik yöntemlerinden de asidite tayininde yararlanılabılır. Bu analizler gerçekleştirirken doğru prob molekülün (piridin, NH_3 , CO, 2,6-dimetil

piridin vb.) seçimi önemli bir parametre olup özellikle seçilecek molekülün gözenek boyutu ve gözenek içindeki difüzyonu oldukça önemlidir.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır. XPS malzemelerin kantitatif olarak atomik kompozisyonu ve kimyası hakkında bilgi vermektedir. Bu teknikte numunenin yüzeyinden 50-70 Å derinliklerine kadar ulaşılarak ölçümler yapılabilmektedir. Bu analiz tekniği ile malzeme yüzeyinin kimyasal bileşimi ve bağlanan metalin oksidasyon derecesi analiz edilebilmektedir. Derinlik analizi yapılarak yüzeyden belli bir derinlikte olan metal kaynaklarının miktarını da belirlemek mümkündür. Ayrıca yapıda bulunan metal kaynağının değeri de bu analiz tekniği ile belirlenebilir.

Bir maddenin titreşim spektrumundan yapısını tayin etmek için kullanılan Infrared Spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya kimyasal gruplar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Yöntem, basitçe belirli dalga boylarında bir numune hücreğine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçirilmesidir.

Bu çalışma sonucunda Lewis (elektron alabilme kapasitesi) ve Bronsted (proton verebilme kapasitesi) asitliği tanımlamaları önem kazanmaktadır. Bu nedenle bu ifadeler hakkında bilgilere özellikle FTIR çalışmalarına yardımcı olması amacıyla Bölüm 2.2.2’de ayrıntılı bir şekilde yer verilmiştir.

2.4. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Genel itibari ile mezogözenekli malzemeler yüksek yüzey alanı ve büyük gözenek boyutuna sahiptirler. Ancak SBA-15 ve MCM-41 gibi silika bazlı mezogözenekli malzemeler gözenek duvarları amorf özellik göstermekte olup katalitik aktiviteleri

yeterli asidik yapıda değildir. Bu sebeple özellikle seçici oksidasyon reaksiyonlarında, H_2S 'in seçici oksidasyonunda, etan, metan ve propanın oksidatif dehidrojenasyonunda ve alkollerin kısmi oksidasyonundan H_2 üretiminde bu tip gözenekli malzemelerin aktivitesini artırmak için yapıya vanadyum ve demir yüklenmiştir. Asidik yapısını daha da artırmak için sülfürik asit çözeltisi ile malzemelerin sülfatlandırılma işlemine başvurulmuştur. Yapılan çalışmanın amacı, vanadyum ve demir kaynakları ile aktifleştirilmiş SBA-15 ve bu malzemelerin sülfatlandırılması ile elde edilen katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonudur. Bu amaç doğrultusunda son yıllarda yapılan çalışmalar incelenmiş ve çalışmalara ait literatür özeti aşağıda verilmiştir.

2.4.1. Vanadyum (V) içerikli malzemeler ile yapılan çalışmalar

Vanadyum içerikli mezogözenekli yapılar (özellikle M41S ailesi ve SBA-15) genellikle oksidasyon reaksiyonlarında, metanolün oksidasyonunda, etanın oksidasyon hidrojenasyonunda, H_2S 'in seçici oksidasyonunda ve propanın oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılmaktadır. Literatürde vanadyum kaynağı ile aktifleştirilen SBA-15 için yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Kilos ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sıvı ve gaz faz oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere çeşitli teknikler ve testler kullanılarak, geçiş metali (T) içeren mezogözenekli TSBA-15 katalizörleri sentezlenmiş ve karakterize edilmişlerdir. Bu yapıları karakterize etmek için XRD, BET, HRTEM, FTIR, H_2 -TPR teknikleri kullanılmıştır. Metal içerikli katalizörlerden (Nb, V, Mo); Nb ve Mo metallerinin V'dan daha yüksek oranda yapıya yerleştiği görülmüştür. Yapısına metal yüklenmiş olan numunelerin yüzey alanlarında çok fazla bir değişim gözlenmezken, numunelerin duvar kalınlıklarının ve gözenek aralıklarının arttığı belirlenmiştir. Numunelere piridin adsorpsiyonu ile gerçekleştirilen FTIR çalışmasında Lewis asit merkezleri incelenmiş ve SBA-15 ve Nb yüklenmiş SBA-15 malzemelerinde bu merkezlerin düşük olduğu görülmüştür. Her durumda silika yapılı Nb, V, Mo- içerikli malzemeler, propanın gaz fazında oksidatif

dehidrojenasyonundan propilen üretim reaksiyonunda ve sikloheksanın hidrojen peroksit ile sıvı faz oksidasyonundan epoksit üretim reaksiyonunda kullanılmıştır. Katalizörün yapısal ve asitlik özelliklerinin yukarıda sözü edilen reaksiyonlarda yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür [Kilos ve ark., 2005].

Hess ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, metanolün formaldehite kısmi oksidasyon reaksiyonu için SBA-15 destekli vanadyum katalizörünü sentezlenmiştir. VO_x -SBA-15 katalizörü grafting/iyon-değişim metodu ile sentezlenmiş ve UV-vis ve Raman spektroskopi analiz yöntemleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Vanadyum oksit türlerinin SBA-15 malzemesinin tetrahedral yapısına yerleştiği ve iç gözenek silika matrisinde yer aldığı görülmüştür. 300 ve 400°C sıcaklıkta formaldehit oluşumunun yüksek seçiciliğe sahip olduğu bulunmuş ve literatürde yapılan benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında bu çalışmanın iyi katalitik özellik gösterdiği görülmüştür. Katalizörlerin metanol oksidasyon reaksiyon sonrasında Raman karakterizasyonunda vanadyum kristali içindeki vanadyumun kısmen aglomere olduğu belirlenmiştir [Hess ve ark., 2005].

Gao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, farklı pH ortamlarında V-SBA-15 ($n_{\text{V/Si}} \approx 0,1$) mezogözenekli moleküler elek yapılar sentezlenmiş ve elde edilen bu malzemelerin XRD, N_2 adsorpsiyon, TEM, UV-vis, Raman, FT-IR, ESR ve NH_3 -adsorpsiyonlu FT-IR yöntemleri ile karakterize edilmişlerdir. Sonuçlar katalizörlerin oluşturulmasında, sentez çözeltisinin pH değerlerinin yapıdaki vanadyum türlerinin var olmasında önemli bir rol aldığı belirlenmiştir. pH değerleri arttıkça, kristal vanadyum oksit miktarının azaldığı, tetrahedral yapılı (V^{5+}) vanadyum ve kare piramidal yapılı (VO^{2+}) vanadyumun ise artış gösterdiği belirlenmiştir. Sentez çözeltisi pH=3'te, vanadyum parçacıkları silika yapıda yer almakta ve güçlü asit merkezleri oluşturmaktadır. Amonyak yapıya absorplandıktan sonra ise V^{5+} - ONH_3H^+ - O-V^{4+} lineer konfigürasyonunu oluşturmaktadır. Ancak, katalizörlerin düşük pH değerlerinde sentezlenmesinde, kristal vanadyum oksit yapısı var olmakta ve dağıtılmış tetrahedral vanadyum yapıları azalmaktadır ki bununla zayıf asit merkezlerinin oluşmasına yol açtığı belirlenmiştir [Gao ve ark., 2008].

Du ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kontrollü grafting metodu kullanılarak SBA-15 mezogözenekli silika yapı üzerine vanadyum oksit yüklenmiştir. Elde edilen yapılar, N₂ fizorpsiyon, X-ışını kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskopu (TEM), Raman spektroskopisi, H₂ sıcaklık programlı indirgeme, X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XANES) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan spektroskopik analiz sonucunda, vanadyumun SBA-15 yüzeyinde yüksek oranda dağıldığı ve ağırlıklı olarak VO₄ şeklinde oluşumu gözlenmiştir. (≡SiO)₃V=O merkezlerinin silika yüzeyinde bir tane kısa pik (~1,54 Å) ve üç uzun pik (1,74 Å) olduğu bulunmuştur. Düşük vanadyum yüklemelerinde, vanadyum yüklenmiş SBA-15 katalizörünün aynı vanadyum yüklemesindeki MCM-41 ile aynı özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Metanolün oksidasyon reaksiyonunda V-SBA-15 malzemesinin, yaş emdirme metodu ile sentezlenen VO_x-SBA-15 katalizörünün katalitik performansına göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Katalizörlerin asidik özelliklerinin tayini için piridin sıcaklık programlı desorpsiyonu karakterizasyonu analizi sonucunda, V-SBA-15 katalizörünün yüzeyinde Lewis ve Bronsted asit merkezlerinin var olduğu görülmüştür [Du ve ark., 2008].

Capek ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, vanadyum M41S ailesine post sentez metodu ile yüklenmiştir. Elde edilen V-HMS, V-MCM-41 ve V-SBA-15 katalizörlerinin etanın oksidasyon hidrojenasyon çalışmasında kullanılmıştır. Bu çalışma vanadyum destekli katalizörlerin reaksiyon koşullarını optimize etmek için yapılmış ve vanadyum türlerinin etanın oksidatif hidrojenasyonu ile ilişkisi incelenmiştir. Vanadyum yüklenmiş katalizörlerin UV-vis spektroskopisi, mikrotanecikler için voltametre analizi ve azot adsorpsiyon (yüzey alanını hesaplamak için) yöntemleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivitenin kütlece 2-4,5 % vanadyum yüklenmiş katalizörlerde iyi olduğu ve vandyum metalinin tetrahedral koordine olduğu görülmüştür. V-HMS, V-MCM-41 ve V-SBA-15 katalizörlerinin etanın oksidatif hidrojenasyon reaksiyonu için uygun olduğu görülmüştür [Capek ve ark., 2008].

Tsoncheva ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, vanadyum metali ile modifiye edilmiş MCM-41, MCM-48 ve SBA-15 mezogözenekli silika yapıları

sentezlenmiştir. Elde edilen numunelerin X-ışını kırınımı, N₂ fizorpsiyon, FTIR, UV-vis, XPS ve TG-TPR analizleri gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin katalitik aktivitesi etilasetat oksidasyonu ile test edilmiştir. Çeşitli vanadyum türlerinin izole ve oligomerik olarak silanol gruplarını desteklediği görülmüştür. Vanadyum türlerinin durum ve özelliklerinin silika matrisinin gözenek karakterine bağlı olduğu bulunmuştur. Etilasetat oksidasyonunda katalitik aktif merkezler araştırılmış ve tüm katalizörlerin katalitik aktivitesinin iyi olduğu ancak MCM-48'in 3-D yapısının etilasetatın kısmi oksidasyonunu kısıtladığı görülmüştür [Tsoncheva ve ark., 2008].

2.4.2. Demir (Fe) içerikli malzemeler ile yapılan çalışmalar

Demir içerikli malzemeler literatürde genellikle metanın formaldehite seçici oksidasyonunda, metanolün oksidasyonunda, toluen oksidasyonunda ve daha birçok oksidasyon reaksiyonunda kullanılmaktadır. Literatürde demir kaynağı ile aktifleştirilen SBA-15 ve diğer mezogözenekli malzemeler ile yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, düşük asidik koşullarda doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile Fe-SBA-15 sentezlenmiştir. Elde edilen bu numune için toz X-ışını kırınımı XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) yöntemlerine ait karakterizasyon sonuçları, malzemelerin düzenli hekzagonal mezo yapıya sahip olduğunu göstermiştir. UV-vis ve UV rezonans Raman spektroskopisi karakterizasyonları jel içerisinde Fe/Si molar oranının 0,01'den düşük olduğunda demir iyonlarının kalsine edilen çoğu numunede izole iskelet yapısında yer aldığını göstermektedir. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentez çözeltisinin farklı pH değerlerinde ve Fe/Si molar oranlarında Fe iyonlarının yapıya farklı şekilde yerleştiği gözlemlenmiştir [Li ve ark., 2005].

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak Ce ve Fe metali içerikli SBA-15 mezogözenekli malzeme sentezlenmiş ve elde edilen numunelerin karakterizasyonu için atomik emisyon

spektroskopisi (ICP-AES), toz X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetre ve diferansiyel taramalı kalorimetre (TG/DSC), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Fourier-transform infrared spektroskopisi (FT-IR), UV-vis ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre (1) tüm numuneler yüksek yüzey alanına sahip tipik hekzagonal yapıda mezogözenekli malzeme olduğu (2) heteroatomlar SBA-15'in iskelet yapısında yer almakta (3) Fe ve Ce'un hidrotermal olarak yüksek oranda yararlanma (4) SBA-15'e demirin selyum ile etkili yerleşimi gerçekleşmektedir. Fenol hidroksilasyonu reaksiyonunda test edilen numunelerin bu reaksiyon için uygun olduğu görülmüştür [Zhang ve ark., 2008].

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, metanın oksijenle seçici oksidasyon reaksiyonu için farklı molar oranlarda demir yüklemesi ile FeO_x-SBA-15 katalizörü sentezlenmiş ve bu katalizörlerin X-ışını kırınım, UV-vis spektroskopisi ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analiz yöntemleri ile elde edilen katalizörlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Demir oranı kütlece % 0,05 olan katalizör en yüksek formaldehit yüzdesini vermiştir. Formaldehit seçiciliği ve formaldehit oluşumu yapıda artan demir oranı ile azalmaktadır. Metanın formaldehite seçici oksidasyon reaksiyonu performansı izole demir elementi ile doğrudan ilişkili olup yapıdaki kristal Fe₂O₃ yer alması reaksiyonun tamamlanmasında önemli yer teşkil etmektedir. Kinetik incelemeler kütlece % 0,05 üzerinde olan FeO_x/SBA-15 katalizörlerinde karbonmonoksit önemli ana ürün olarak oluştuğunu göstermiştir. Metan ve oksijen için reaksiyon dereceleri 1,0 ve 0,2 bulunmuş ve aktivasyon enerjisi 102 kJmol⁻¹ ki bu daha önce rapor edilmiş olan MoO_x/SBA-15 katalizörü kullanılarak elde edilen değerden daha azdır. Pulse reaksiyon çalışmaları metanın lattice oksijen ile reaksiyona girdiği ve ürün olarak CO ve CO₂ ortaya çıktığı görülmüştür. Ancak lattice oksijenin formaldehit oluşumu için uygun olmadığı görülmektedir. Metanın seçici oksidasyon reaksiyonu için indirgenmiş demir bölgeleri üzerinde moleküler oksijenin aktivasyonu metan molekülleri aktif oksijen üretmektedir [Zhang ve ark., 2009].

Popova ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, MCM-41 malzemesi demir ve titanyum elementi ile doğrudan hidrotermal sentez yöntemi veya ıslak emdirme teknikleri kullanılarak yapıya yerleştirilmiş ve XRD, TEM, TPR, UV-vis, Mössbauer ve FT-IR spektroskopi karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiştir. Toplam toluen oksidasyon reaksiyonunda katalitik olarak davranışı incelenmiştir. Malzemelerin yüksek yüzey alanı ve düzenli dizilmiş gözenek yapılı olduğu görülmüştür. Malzeme içerisinde metal yüzdesi arttıkça (>%50) özellikle titanyum yüklenmiş numunelerde numunelerin silika iskelet yapısında kısmi bloklamalar olduğu görülmüştür. Anataz (tetragonal titanyum dioksit minerali) emdirme metodu kullanılarak yapıya yerleştirilmiştir. Yapıya metal yerleştirilmiş numunelerin katalitik aktiviteleri malzemelerin hazırlanma metoduna da bağlı olmasına rağmen yüksek katalitik kararlılık göstermiştir. Doğal katalitik aktif merkezleri tartışılmıştır [Popova ve ark., 2009].

2.4.3. Vanadyum-Demir (V-Fe) içerikli malzemeler ve bu malzemelerin sülfatlandırılması ile ilgili yapılan çalışmalar

Literatürde yer alan çalışmalar arasında vanadyum ve demirin birlikte yüklendiği çalışmalar çok nadir yer almakta olup literatürde vanadyum-demir kaynağı ile aktifleştirilen MCM-41 katalizörü ile yapılan çalışma ve diğer sülfatlandırılmış malzemeler ile ilgili yapılan çalışmalar çoğunlukla zirkonyum metali yüklenmiş malzemeler ile ilgili olup yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, doğrudan hidrotermal sentez ve iyon değişim yöntemleri kullanılarak vanadyum ve demir yüklenen MCM-41 numunesinin X-ışını absorpsiyon spektroskopi analizi gerçekleştirilmiştir. Her iki sentez yöntemi ile elde edilen V-SBA-15 numunelerinde vanadyum, oksijen ile tetrahedral olarak yapıda bulunmakta olup ancak kütlece vanadyum oranının 1% den az olan doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen numunelerde vanadyum iskelet yapıya yerleşmekte; iyon değişim yöntemi ile sentezlenen numunelerde ise vanadil tetrahedral duvar yüzeyine yerleşmektedir. Doğrudan hidrotermal sentez

yöntemi kullanılarak elde edilen Fe-SBA-15 numunelerde iskelet yapısına demir tetrahedral olarak yerleşmekte olup diğer yöntemle sentezlenen malzemelerde ise demir oksitler ve demir atomları oktahedral olarak yerleşmektedir. Metanın formaldehite oksijen ile kısmi oksidasyon reaksiyonunda iyon değişim yöntemi ile elde edilen malzemelerde daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ancak Fe içerikli MCM-41 numunelerinde ise tam tersi hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak elde edilen malzemelerde daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür [Zhang ve ark., 2005].

Mishra ve Parida tarafından yapılan çalışmada, emdirme yöntemi kullanılarak sülfat oranı kütlece %1-5 olacak şekilde sülfat destekli demir-krom karışık oksit sütunlandırılmış kil sentezlenmiş ve bu katalizörler düşük-açı XRD, BET yüzey alanı ve amonyak TPD analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Tüm numuneler sülfat emdirilmesinden sonra temel aralığı(basal spacing) $\geq 17,7$ Å sahip numunelerin 500°C'de kararlı bir yapıda oldukları belirlenmiştir. Amonyak TPD eğrisi, yapıya sülfat yüklemesinin güçlü Lewis asit merkezleri oluşturduğu ancak Bronsted asit merkezlerinde ise azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Sülfatlanmış malzemeler TPD sonuçları ve yüzey alan değerleri bağlantı kurularak katalitik özellikleri metanol dönüşümü ve aromatik alkilleme reaksiyonlarında değerlendirilmiştir. Methanol dönüşümü için sülfat ilavesi ile ürünün parçalanma seçiciliği artmaktadır. Sülfat yüklemesinin kütlece %1-2 aralığında olduğu numunenin katalitik aktivitesinde önemli oranda artış olduğu yüzey alanında ise ihmal edilebilir bir azlamanın olduğu görülmüştür. Ancak kütlece %3 oranında sülfatlama yapılan numunenin yüzey alanında ciddi bir azalma gözlenmiş bunun yanı sıra katalitik aktivitesinde de aynı oranda bir azalma olduğu belirlenmiş bunun gözeneklerde fazla sülfat birikmesinin bölgesel tıkanmalara yol açmasından dolayı olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar asitliğin sülfat yüklemesine (kütlece %1-2) bağlı olduğunu ve iyi bir asit katalizörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir [Mishra ve Parida, 2006].

Fuxiang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, zirkonyum içerikli SBA-15 mezogözenekli malzemeleri ilk olarak zirkonyum nitrat ve tetraetil ortosilikat

kaynakları kullanılarak Zr/Si oranı (0-2,32) olacak şekilde sentezlenmiş, 600 °C'de aktive edildikten sonra yüksek termal kararlılık göstermiştir. ²⁹Si NMR spektrumu ZrO₂'nin SBA-15'in iskelet yapısında yer aldığını göstermiştir. Sülfatlama işleminden sonra SO₄⁻²/SBA-15 numunesi 35 °C'de n-pentanin izomerizasyonunda yüksek kataliti aktivite gösterdiği, yığın sülfatlandırılmış zirkonya ve ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş SO₄⁻²/SBA-15 ile karşılaştırıldığında Zr/Si oranı 1.3 olan SO₄⁻²/SBA-15 ile 180 dakikalık tepkime sonucunda n-pentan dönüşümünün %93.9 kadar arttığı görülmüştür [Fuxiang ve ark., 2007].

Garg ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, üre hidroliz yöntemi kullanılarak kütlece %10-50 aralığında ZrO₂ yüklenmiş SBA-15 katalizörü sentezlenmiştir. Bu malzemeler XRD, BET yüzey alanı, TEM, TGA, IR piridin adsorpsiyonu ile asitlik ölçümleri ve sülfat miktarı, kümenin parçalanması ve siklo hekzanolün esterifikasyonu reaksiyonlarında katalitik aktiviteleri karakterize edilmektedir. Bu çalışmada karakterize edilen reaksiyonlar için Bronsted asitliği, ZrO₂'nin kütlece %35 olduğu değerde en yüksek katalitik aktiviteyi göstermektedir. Sülfatlanmış zirkonya(SZ) katalizörü kütlece %35SZ-SBA katalizörüne göre 6.4 kat daha az aktivite göstermektedirler [Garg ve ark., 2009].

Balcı ve Gökçay tarafından yapılan çalışmada, demir-sütunlu killerin gözenek yapısı ve yüzey asitliğini araştırmışlardır. SWy-2 (Wyoming) ve bentonit tipi kil minerali kullanılarak sentezlenen sütunlu killer benzerlik göstermiştir. Paralel tabakalar içeren gözenekler üzerinde tek-çoklu tabaka adsorpsiyonunu davranışı ile BDDT sınıflandırmasına göre tip IV izotermi ve H4 histerisisi gözlenmiştir. Çok nokta BET yüzey alanı 96,3 ve Langmuir yüzey alanı 142,7 m²/g olarak bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı artışı ile yüzey alan değerlerinin arttığı ve XRD analizi ile 20:10⁰ değerinden küçük değerlerde 3 adet temel pike rastlandığı görülmüştür. Bu durum sütunlandırma işleminin yapıda delemineşyona neden olduğu ve 20:4,85⁰ ve 3,17⁰ değerlerinde gözlenen piklerin düzensiz yapıyı ve üçüncü pikin 001 düzlemine ait şeklinde yorumlanmıştır. 300°C'de kalsinasyon ile pikler daha yüksek 2θ değerlerinde gözlenmiştir. Bronsted ve Lewis asiditelerine ait pik şiddetlerinde demir

ile sütunlandırmayla ham kile göre artış gözlenmiştir. 800°C kalsinasyon sıcaklığına kadar termal olarak kararlı gözenekli ürünler elde edilmiştir [Balcı ve Gökçay, 2009].

Yüksek oranda silisyum bazlı SBA-15 gözenekli malzemeleri nötr yüzey kombinasyonuna sahip olduğu için reaksiyon uygulamalarında yüksek katalitik aktivite göstermemektedirler. Bu nedenle SBA-15 katalizörünün yüzey asitliğini artırmak için özellikle oksidasyon reaksiyonlarında kullanılması düşünülen SBA-15 gözenekli katısına hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak yapıya vanadyum ve demir metal kaynakları yüklenmiştir. Gözenekli katıların asitliğini artırmak için kullanılan diğer bir yöntem ise yüzeyi asitik gruplarla muamele etmektir. Literatürde genellikle sülfürik asit kullanılarak yapılan bu işlem, genellikle zirkonyum metali yüklenmiş SBA-15 gözenekli katıları veya diğer yapılarda kullanılmakta olup özellikle yüzey asitlemesi yapılan vanadyum ve demir yüklenmiş SBA-15 mezogözenekli yapıları bulunmamaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalardan, vanadyum ve demir metali kullanılarak sentezi gerçekleştirilen numunelerin özellikle oksidasyon reaksiyonlarında kullanıldığı ve başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür [Li ve ark., 2005, Tsoncheva ve ark., 2008, Popova ve ark., 2009]. Destek malzemesi olarak SBA-15 mezogözenek malzemesi tercih edilmiş olan numunelerde vanadyum ve demir metalinin birlikte kullanıldığı çalışmalar literatürde yer almamaktadır. Aynı şekilde literatürde sülfatlandırma işlemi de genellikle zirkonyum metali yüklenmiş mezogözenekli malzemelere uygulanmış ve diğer metal yüklenmiş yapıların sülfatlandırma işlemi ile asitliğinin ne şekilde arttırdığına dair çalışmalar çok fazla yer almamaktadır [Fuxiang ve ark., 2007, Garg ve ark., 2009].

SBA-15 malzemesinin karakterize etmek için literatürde çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmış olmasına rağmen yapısal, kimyasal, termal ve katalitik karakterizasyon yöntemlerinin bir arada kullanıldığı kapsamlı çalışma az sayıdadır. Seçilen metal kaynakları ile yürütülen farklı çalışmalar literatürde yer almakla birlikte ikisinin bir arada kullanıldığı sınırlı sayıda çalışmaya ulaşılmıştır. Ayrıca literatürde vanadyum ve demir metali yüklenmiş SBA-15'in yüzey sülfatlamasına

yönelik çalışma da yer almamaktadır. Saf SBA-15, metal içerikli (metal= V-, Fe- ve V-Fe) SBA-15 ve sülfatlandırılmış metal içerikli SBA-15 numunelerini karakterize etmek için X-ışını kırınım desenleri (XRD), azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS) ve bu analiz ile birlikte MAP haritaları, Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılmıştır. Literatürde bu konuda prob molekül kullanılarak gerçekleştirilen FTIR çalışmaları sınırlı sayıda olup özellikle bu çalışmada malzemelerin asitliği hakkında bilgi almak için bu karakterizasyon tekniğinden faydalanılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada yapılması hedeflenen malzemeler için uygun sentez şartlarının ve yapısal olarak özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda literatür araştırması yapılarak; SBA-15, M-SBA-15 (M= V, Fe) ve sülfatlandırılmış M-SBA-15 (M= V, Fe)'in sentezleri hidrotermal sentez yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu malzemelerin karakterizasyon çalışmaları yürütülerek yapısal özelliklerinin belirlenmesi için XRD (X-Işını Kırınım Difraktometresi), azot adsorpsiyonu verilerinin kullanımı ile BET yüzey alanı (tek nokta ve çok nokta), gözenek dağılımı ve mikrogözeneklilik analizi, EDS (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi)-Mapping ve FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) teknikleri kullanılmıştır. Sentez çalışmalarına ve karakterizasyon tekniklerine ait bilgiler ilerleyen başlıklarda verilmiştir.

3.1. Sentez Çalışmaları

SBA-15 ve M-SBA-15 (M= V, Fe, V-Fe) numuneleri hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. SBA-15'in sentezinde Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma temel alınmakla birlikte diğer literatür çalışmalarından da faydalanılarak sentez reçetesi oluşturulmuştur [Zhao ve ark., 1998, Tu ve ark., 2006]. Yüzey sülfatlama işlemi yapılan SBA-15 ve M-SBA-15 (M= V, Fe, V-Fe) malzemeleri, 1M'lık H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak emdirme yöntemi ile sülfatlandırılmıştır.

3.1.1. SBA-15 malzemesinin sentezi

SBA-15 sentezinde Zhao ve arkadaşlarının sentez reçetesinde bazı değişiklikler yapılarak malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir [Zhao ve ark., 1998]. Bu reçeteye göre yüzey aktif malzeme olarak triblok kopolimer PEO-PPO-PEO [$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (polietilen glikol-blok-polipropilen glikol-blok-polietilen glikol)], $((C_3H_6O.C_2H_4).x,$

(Plunorik123), Aldrich)], silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat ($C_8H_{20}O_4Si$ (TEOS), Merck, %98), çözücü olarak deiyonize su ve asit kaynağı olarak 2M'lık hidroklorik asit (HCl, Merck, %37) çözeltisi kullanılmıştır. Sentez reçetesi; $EO_{20}PO_{70}EO_{20}:H_2O:HCl:TEOS: 2: 15: 60: 4,3$ ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}:H_2O: \% 37'lik HCl: TEOS: 2:65,07:9,93:4,3$) kütleli oranlarda olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu senteze ait detaylı bilgi aşağıda sırası ile verilmiştir.

1. 2 g yüzey aktif madde ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) ve 15 g deiyonize su oda koşullarında manyetik karıştırıcıda yüzey aktif madde çözünene kadar karıştırıldı.
2. Elde edilen yüzey aktif+su çözeltisine 60 g 2M'lık HCl çözeltisi ilave edilerek bir müddet daha karışması sağlandı.
3. İkinci basamakta elde edilen çözeltiye 4,30 g TEOS çözeltisi damla damla ilave edilerek çözeltinin sıcaklığı $37^{\circ}C$ 'ye sabitlenir ve 24 saat boyunca ısıtıcıli manyetik karıştırıcıda sabit düşük hızda bekletildi.
4. Üçüncü basamakta elde edilen çözelti, içerisinde teflon kap bulunan dışı paslanmaz çelikten yapılmış otoklava yerleştirilerek, $100^{\circ}C$ 'lik etüvde 48 saat bekletildi.
5. Otoklavdan çıkarılan karışım bir miktar deiyonize su ile yıkandıktan sonra filtre edilerek yaklaşık bir gün boyunca oda sıcaklığında kurutuldu.
6. Elde edilen malzeme kuru hava ortamında $1^{\circ}C/dakika$ ısıtma hızında $550^{\circ}C$ (veya $600^{\circ}C$)'de 6 saat süre ile kalsine edilerek istenilen malzeme elde edilmiştir.

Yukarıda ki sentez şartları ve miktarları aynı kalmak üzere SBA-15, yalnızca asit kaynağı farklı olacak şekilde 2M'lık H_2SO_4 sülfürik asit çözeltisi kullanılarak (H_2SO_4 , CARLO ERBA, %96) kullanılarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez reçetesi; $EO_{20}PO_{70}EO_{20}:H_2O:H_2SO_4:TEOS: 2: 15: 60: 4,3$ ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}:H_2O: \% 37'lik HCl: TEOS: 2:65,07:9,93:4,3$) kütleli oranlarda olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu senteze ait detaylı bilgi aşağıda sırası ile verilmiştir.

96'lık H_2SO_4 : TEOS: 2:68,34:6,66:4,3) kütleli oranlarda olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu numuneye ait karakterizasyon sonuçları diğer numunelerle birlikte ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

3.1.2. Metal içrikli SBA-15 malzemelerinin sentezi

Metal SBA-15 katalizörlerinin sentezinde metal kaynağı yapıya hidrotermal sentez yöntemi ile yerleştirilmiştir. Bu çalışmada SBA-15'in yapısına farklı mol oranlarında metal/silisyum ($n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$) yerleştirilmiştir. Yapıya vanadyum kaynağı olarak, vanadyum sülfat trihidrat ($VOSO_4 \cdot 3H_2O$, ALDRICH, %99,99) bileşiği $n_{\text{vanadyum}}/n_{\text{silisyum}}$ oranı 0,06 ve 0,09; demir kaynağı olarak, demir sülfat dihidrat ($FeSO_4 \cdot 2H_2O$, ALDRICH, %99,99) bileşiği $n_{\text{demir}}/n_{\text{silisyum}}$ oranı 0,06 ve 0,09 olacak şekilde yapıya yerleştirilir. Ayrıca $n_{\text{vanadyum+demir}}/n_{\text{silisyum}}$ oranı 0,09 olacak şekilde SBA-15 destekli karışık vanadyum-demir malzemeleri hazırlanmıştır. Bu senteze ait detaylı bilgi aşağıda sırası ile verilmiştir.

1. 2 g yüzey aktif madde ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) ve 15 g deiyonize su oda koşullarında manyetik karıştırıcıda yüzey aktif madde çözünene kadar karıştırıldı.
2. Elde edilen yüzey aktif+su çözeltisine yapıya yerleştirilmek istenen metal kaynağı bir miktar su içerisinde çözülerek ilave edilir ve karıştırıldı.
3. İkinci basamakta elde edilen çözeltiye 60 g 2M'lık HCl çözeltisi ilave edilerek bir müddet daha karışması sağlandı.
4. Üçüncü basamakta elde edilen çözeltiye 4,30 g TEOS çözeltisi damla damla ilave edilerek çözeltinin sıcaklığı $37^{\circ}C$ 'ye sabitlenir ve 24 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda sabit düşük hızda bekletildi.

5. Bir önceki basamakta elde edilen çözelti, içerisinde teflon kap bulunan dışı paslanmaz çelikten yapılmış otoklava yerleştirilerek, 100⁰C’lik etüvde 48 saat bekletildi.
6. Otoklavdan çıkarılan karışım bir miktar deiyonize su ile yıkandıktan sonra filtre edilerek bir gün boyunca oda sıcaklığında kurutuldu.
7. Elde edilen malzeme kuru hava ortamında 1⁰C/dakika ısıtma hızında 550 ⁰C (veya 600 ⁰C)’de 6 saat süre ile kalsine edilerek istenilen malzeme elde edilmiştir.

SBA-15 destekli %6 mol oranında vanadyum yüklenmiş numune için yıkama işlemi farklı miktarlarda deiyonize su ile gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda yapılan XRD karakterizasyonu sonucunda yıkama oranı fazla olan numunede az olan numuneye göre her üç pik şiddetinde de bir azalma meydana gelmiştir. Literatürle de orantılı bir şekilde yıkama işleminin SBA-15 numunesi üzerine olumsuz etkisi gözlenmiştir. Yapılan bu çalışma sonuçları Ek-1’de verilmiştir.

3.1.3. Metal-SBA-15 malzemelerinin yüzey sülfatlaması

Bu aşamada metal içerikli malzemeler Bölüm 3.1.1 ve 3.1.2’de verildiği şekli ile sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu malzemeler, 1g SBA-15 veya 1g M-SBA-15 (M= V, Fe, V-Fe) malzemeleri, 1M’lık 15 ml H₂SO₄ (sülfürik asit, CARLO ERBA, %96) çözeltisi ile oda şartlarında 1 saat karıştırılıp 110 ⁰C’lik etüvde kurutulduktan sonra kuru hava ortamında 1⁰C/min ısıtma hızında 550 ⁰C (veya 600 ⁰C)’de 6 saat kalsine edilerek elde edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında sentezleri gerçekleştirilen malzemeler Çizelge 3.1’de verilmiştir (SBA-15 ve metal içerikli tüm SBA-15 katalizörlerinin sentezlerinde asit kaynağı olarak HCl asit kullanılmış ve sentezleri hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.).

Çizelge 3.1. Sentezlenen malzemeler ve adlandırılma şekilleri

Malzeme	Başlangıç $n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$	Açıklama
SBA-15	-	-
V6-SBA-15	0,06	-
V9-SBA-15	0,09	-
Fe6-SBA-15	0,06	-
Fe9-SBA-15	0,09	-
VFe9-SBA-15	0,09	-
S@SBA15	-	sülfatlandırılmış
S@V6-SBA-15	0,06	sülfatlandırılmış
S@V9-SBA-15	0,09	sülfatlandırılmış
S@Fe6-SBA-15	0,06	sülfatlandırılmış
S@Fe9-SBA-15	0,09	sülfatlandırılmış
S@VFe9-SBA-15	0,09	sülfatlandırılmış
SSBA-15	-	asit kaynağı H_2SO_4

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezi gerçekleştirilen malzemelerin (Bkz. Çizelge 3.1) yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla kristal yapı tayini için XRD, gözenek boyut dağılımları ve yüzey alanları için N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi; yüzey asiditeleri hakkında bilgi almak için (Bronsted-Lewis asit merkezleri) FTIR, metallerin yapıdaki dağılımı (metal/Si oranı) ve miktarı için SEM analizi ile birlikte gerçekleştirilen EDS ve MAP karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu karakterizasyon yöntemleri aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri $\text{CuK}\alpha$ ışın kaynaklı (dalga boyu 0,15406 nm) “ $\text{CuK}\alpha$ ışın kaynaklı Philips PW 3040 Difraktometre” cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SBA-15’in tekrarlanabilir düzenli kristal gözenek yapısını belirlemek için sentezlenen numunelerin 2θ değeri 0,7-10 derece arasında 0,02 adım aralığında taraması yaptırılmıştır. Metal kaynaklı ve sülfatlama işlemine tabi tutulmuş diğer numunelerde amorf yapının belirlenebilmesi için 2θ değeri 10-90 derece arasında 0,02 adım aralığı ile taraması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen X-ışını kırınım desenleri sonuçları Bölüm 4.1’de yer almaktadır.

3.2.2. Azot (N_2) adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

Sentezi gerçekleştirilen numunelere ait yüzey alanı, gözenek hacim değerleri ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden faydalanılmıştır. Numunelere ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri ‘Quanthrocrome Autosorb 1C’ fiziksel adsorpsiyon cihazı ile yürütülmüştür. Numuneler, yapısındaki suyun uzaklaşması için etüvde 110°C’de bir gün bekletilmiş ve sonrasında gözeneklerin boşalması amacı ile 300°C’de cihazın gaz giderme ünitesinde bekletilmiştir. Gaz giderme işlemi biten numunelerin analizi için sıvı azot sıcaklığında, $10^{-6} < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç aralığında çalışılmıştır ve izoterm grafikleri elde edilmiştir. Numunelere ait tek nokta BET yüzey alan değeri $P/P_0=0,30$ ’daki adsorplanan hacim değerinden, çok noktalı BET yüzey alan değeri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine 0,05 < P/P_0 < 0,35 aralığındaki adsorplanan hacim değerinden belirlenmiştir. Mikro ve mezogözenek hacimleri ve boyut dağılımları SF ve BJH yöntemi ile azot desorpsiyon verilerinden belirlenmiştir. Dış yüzey alan değeri “de Boer” denkleminde belirlenen V-t grafiklerinden belirlenmiştir. Numunelere ait verilerle farklı yöntemlerin uygulandığı hesaplama yöntemleri Ek-3’te ve N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2’de yer almaktadır.

3.2.3. Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS) ve Elementel dağılım haritaları (MAPPING)

Katı numunelerin içerisindeki metallerin dağılımını ve miktarını belirlemek amacı ile bu analiz yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışma EDS ve haritalama deneyleri “Jeol JSM-6060 LV Taramalı Elektron Mikroskobu” ile bir arada çalışan “Enerji Dağılım Spektrometre” kullanılarak yapılmıştır. Düzgün ve net bir şekilde görüntü almak için numune yaklaşık 1 mL etanol (C_2H_6O , Merck, %99,5) içerisine konulmuş ve elde edilen karışım 10 dakika süresince ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Elde edilen karışım, içerisindeki etanolün buharlaşması için yaklaşık 1 gün oda sıcaklığında bekletilerek kurutulmuş ve sonrasında toz numunelerin yüzeyleri iletkenlik sağlamak amacıyla 60 saniye iyonize edilmiş altın ve paladyum karışımı ile kaplandıktan sonra önce SEM görüntüsü alınmış ardından katı numune içerisindeki metal miktarlarını belirlemek için (kantitatif olarak) EDS analizleri ile birlikte katı numune içerisindeki metal kaynaklarının yapıdaki dağılımını veren (kalitatif olarak) MAPPING haritaları alınmıştır. Bu çalışma sonucu elde edilen EDS ve MAPPING sonuçları Bölüm 4.3-4.4’te yer almaktadır.

Elektron mikroskobu malzemelerin yüzey topografyasını karakterize etmek için kullanılan SEM analiz tekniği EDS analiz yöntemi ile birlikte gerçekleştirilmiş bu konu EDS analizi (Bölüm 4.4’te) içerisinde işlenmiştir. Bu çalışma “Jeol JSM-6060 LV Taramalı Elektron Mikroskobu” cihazı ile gerçekleştirilmiş ve görüntüler x1000 büyütme olarak 25 kV gücünde alınmıştır.

3.2.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR yöntemi, hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen numunelerin ve sentez sonrası sülfatlandırılan numunelerin yüzey asitliği (Lewis ve Bronsted asit merkezleri) hakkında bilgi edinmek için yararlanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen bütün örneklerin FTIR analizleri “Bruker Vertex 70/70v FTIR Spektrofotometre Cihazı” kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler KBr ile 1:100

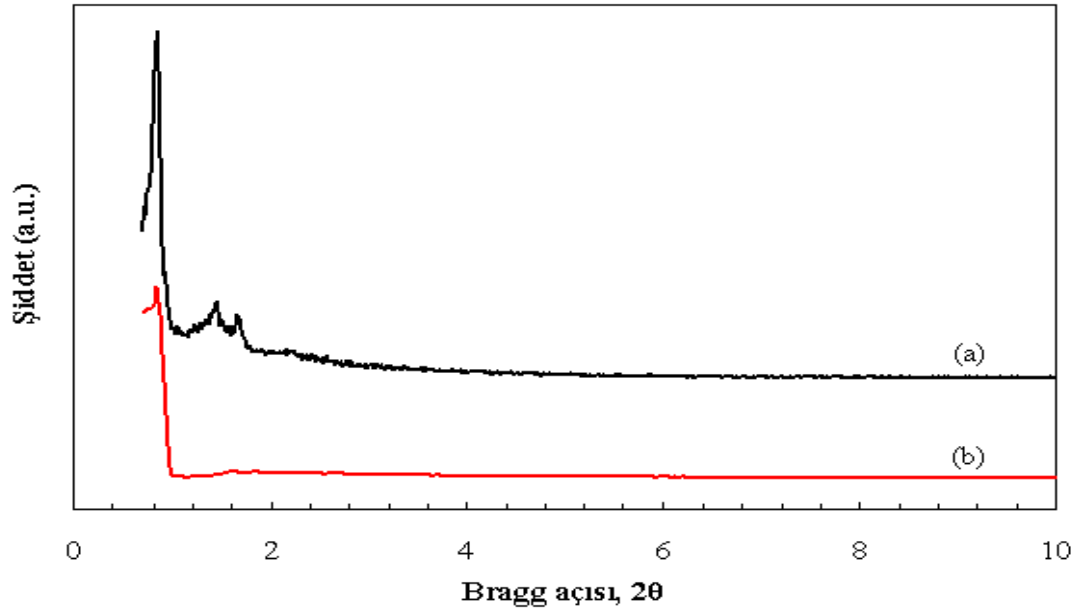
oranında karıştırılarak hazırlanmıştır. Bir hafta boyunca vakumlu desikatör yardımı ile oda sıcaklığında piridin (ve bazı numuneler için amonyak) adsorplama işlemine tabi tutulan numunelerin, oda sıcaklığı ve sonrasında 150-450°C arasında 50°C'lik sıcaklık artışıyla FTIR spektrumları aynı örnek için ardışık olarak alınmıştır. Çalışma aralığı 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı olarak belirlenmiştir. Numunelerin bu yöntemle karakterizasyonu sonucu elde edilen FTIR spektrumları Bölüm 4.5'te yer almaktadır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada saf SBA-15 ve yapısına farklı metal/Si mol oranlarında metal kaynağı (vanadyum, demir ve karışık vanadyum-demir) yerleştirilmiş mikro-mezogözenekli metal-SBA-15 malzemelerinin sentezi, sentezlenen bazı yapıların sülfürik asit çözeltisi ile sülfatlandırılması ve yapı özelliklerinin çeşitli karakterizasyon teknikleri ile belirlenmesi yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda vanadyum kaynağı olarak vanadyum sülfat trihidrat ve demir kaynağı olarak demir sülfat dihidrat kullanılmıştır. Çalışmada SBA-15 yapısına V/Si ve Fe/Si mol oranları 0,06 ve 0,09 olacak şekilde sırasıyla V-SBA-15 ve Fe-SBA-15 numuneleri ve ikili kombinasyonda V+Fe/Si mol oranı 0,09 olacak şekilde karışık VFe9-SBA-15 numuneleri hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen ve sentezlenen yapıların sülfatlanması ile elde edilen numunelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için XRD, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, FTIR spektroskopisi ve EDS-Mapping (SEM) karakterizasyon tekniklerinden faydalanılmıştır. Bu teknikler kullanılarak gerçekleştirilen analizlerden elde edilen sonuçlar ve değişik yöntemler ile elde edilen bulguların birbiri ile uyumları detaylı olarak ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

4.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)

Sentezi gerçekleştirilen numunelerin kristal yapısı, düzlemler arasındaki mesafe, örgü parametresi ve gözenek duvar kalınlığı hakkında bilgiler X-ışını kırınım desenleri yardımıyla elde edilmiştir. Saf SBA-15 (asit kaynağı olarak HCl ve H₂SO₄ kullanılarak ayrı ayrı sentezi gerçekleştirilen), hidrotermal sentez yöntemi ile yapısına farklı mol oranlarında ($n_{\text{metal}}/n_{\text{silisyum}}$) ve farklı kombinasyonlarda metal yerleştirilen metal-SBA-15 (metal, V- ve Fe-) ve sentez sonrası sülfatlandırılmış metal-SBA-15 numunelere ait XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.1’de tüm numunelere ait kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe, iki gözenek merkezi arasındaki mesafe ve duvar kalınlıkları hakkında bilgilere yer verilmiştir.

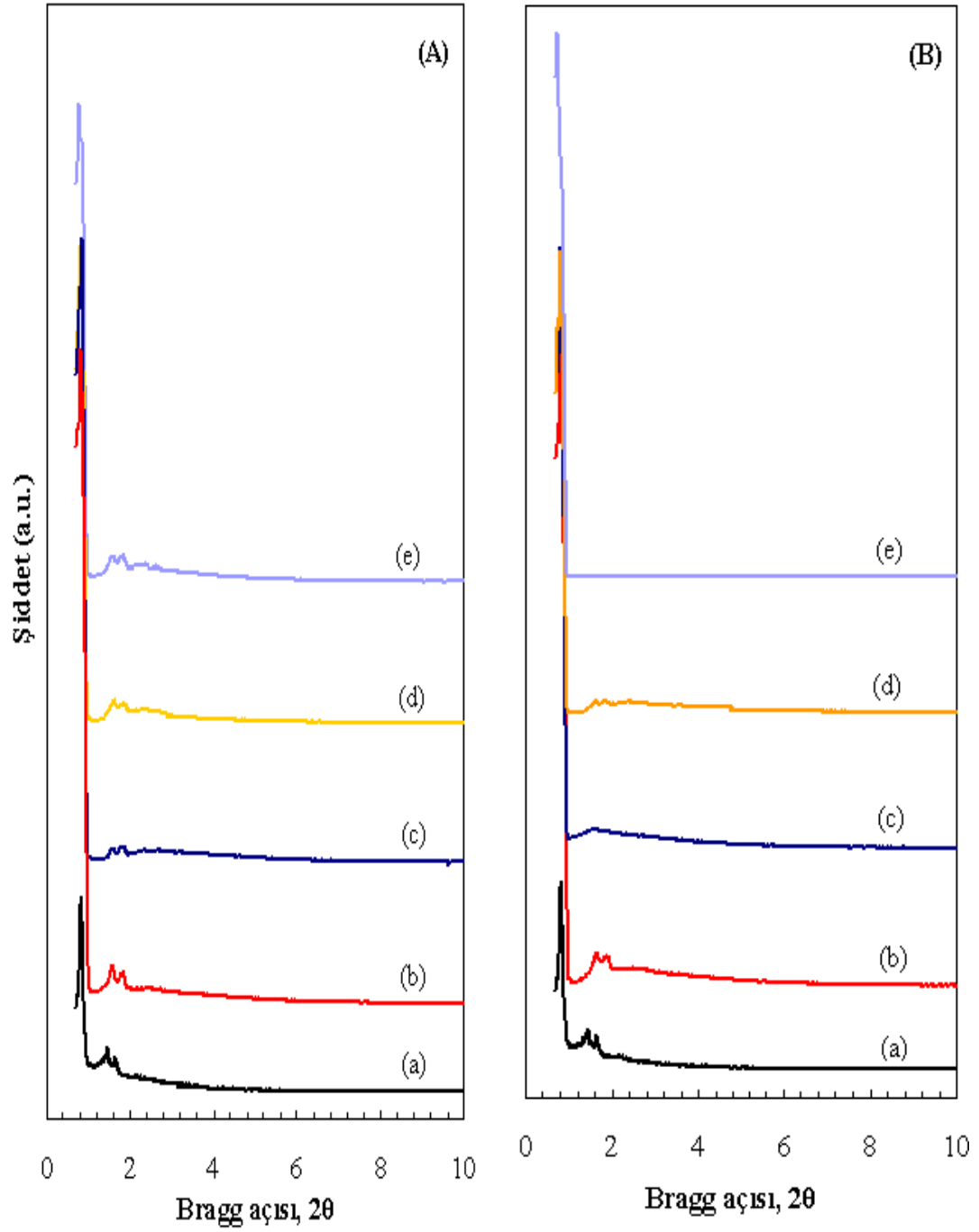


Şekil 4.1. (a) HCl asit çözeltisi ve (b) H₂SO₄ asit çözeltisi kullanılarak sentezlenen SBA-15 örneklerinin X-ışını kırınım desenleri

Hidroklorik asit kullanılarak sentezlenen SBA-15 örneğinin 0,5-3⁰ Bragg açısı aralığında malzemeye ait (100), (110) ve (200) düzlemlerinde karakteristik üç pik sergilediği gözlemlenmiştir [Zhao ve ark., 1998]. Sentez şartlarının değişmesi ile farklılık gösteren bu piklerin birincil piki olan (100) pikini literatür verileri ile uyumlu olarak 0,8-1⁰ aralığında elde edildiği görülmüştür [Kilos ve ark., 2005, Zhang ve ark., 2008, Zhang ve ark., 2009, Qiang ve ark., 2009]. Farklı asit kaynakları kullanılarak sentezlenen saf SBA-15 örneklerine ait X-ışını grafiğinden (Şekil 4.1), örneklere ait (100), (110) ve (200) düzlemlerine ait pikler HCl asit kullanılarak sentezi gerçekleştirilen SBA-15 numunesinde sırasıyla 0,84⁰, 1,45⁰ ve 1,67⁰ Bragg açıları ve H₂SO₄ kullanılarak sentezi gerçekleştirilen SBA-15 numunesinde sırasıyla 0,82⁰, 1,58⁰ ve 1,9⁰ Bragg açıları elde edilmiştir. Asit kaynağı olarak H₂SO₄ kullanılan SBA-15 numunesinin kristal yapısının HCl asit kullanılarak sentezi gerçekleştirilen saf SBA-15 malzemesine göre bozulduğu, (110) ve (200) düzlemlerinde yer alan iki pikin şiddetinin oldukça azaldığı ve (100) düzleminde yer alan pikin şiddetinin diğer yapıda gözlenen pik şiddetine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun aynı hacim miktarlarında ancak farklı asit

kaynakları kullanılarak sentezlenen saf SBA-15 numunelerinde, sülfürik asitin sahip olduğu proton sayısının fazla (iki katı) ve yapıda asitlik oranının yüksek olmasından dolayı malzemenin duvarlarında çökelmelere neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Metal içerikli ve sülfatlandırılmış SBA-15 numunelerinde (100) düzlemindeki pik şiddetinde saf SBA-15 numunesine göre artış olduğu görülmektedir (Bkz. Şekil 4.2). Özellikle (110) ve (200) düzlemlerinde gözlemlenen ikincil ve üçüncül piklerde sentez çözeltisindeki metal/Si mol oranının artması ile piklerin şiddetinde (özellikle 0,09 mol oranında V ve/veya Fe yüklenmiş örneklerde) bir azalış meydana gelmiştir. Aynı metal/Si mol oranında metal yüklenmiş (V ve/veya Fe) numune sülfatlandırdıktan sonra yapıdaki (110) ve (200) düzlemlerindeki pik şiddetinde de bir azalış meydana gelmiştir. Ancak bu azalışların malzemelerin kristal yapısını (hekzagonal gözenek dizilimini) bozmadığı, hekzagonal simetriyi tanımlayan (100), (110) ve (200) düzlemlerinde karakteristik üç piki de sergilediği görülmüştür [Zhang ve ark., 2008, Zhang ve ark., 2009]. Sadece Fe/Si mol oranının 0,09 olduğu durumda ve malzeme sülfatlandırdıktan sonra $1-2^\circ$ Bragg açısı aralığında diğer numunelerde var olan ikinci ve üçüncü pikler görülememiştir. Demirin artan derişimi ile misel oluşum mekanizmasının etkilendiği, misellerin farklı uzunluklarda oluşumuna neden olarak gözeneklerin de farklı boyutlarda oluşmasına yol açtığı ve heteroatomların iskelet yapıda birleşiminden dolayı bu değişimlerin meydana geldiği sonucuna varılmıştır [Zhang ve ark., 2008].



Şekil 4.2. Değişik şartlarda sentezlenen örneklerle ait X-ışını kırınım desenleri
 (A) Vanadyum (B) Demir içerikli numuneler
 (a) saf SBA-15, (b) metal/Si=0,06 SBA-15 (c) metal/Si=0,09 SBA-15,
 (d) metal/Si=0,06 sülfatlandırılmış SBA-15, (e) metal/Si=0,09
 sülfatlandırılmış SBA-15

Çizelge 4.1. SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri ve Bragg yasası yardımıyla bulunan (d_{100}), (a) ve (δ) değerleri

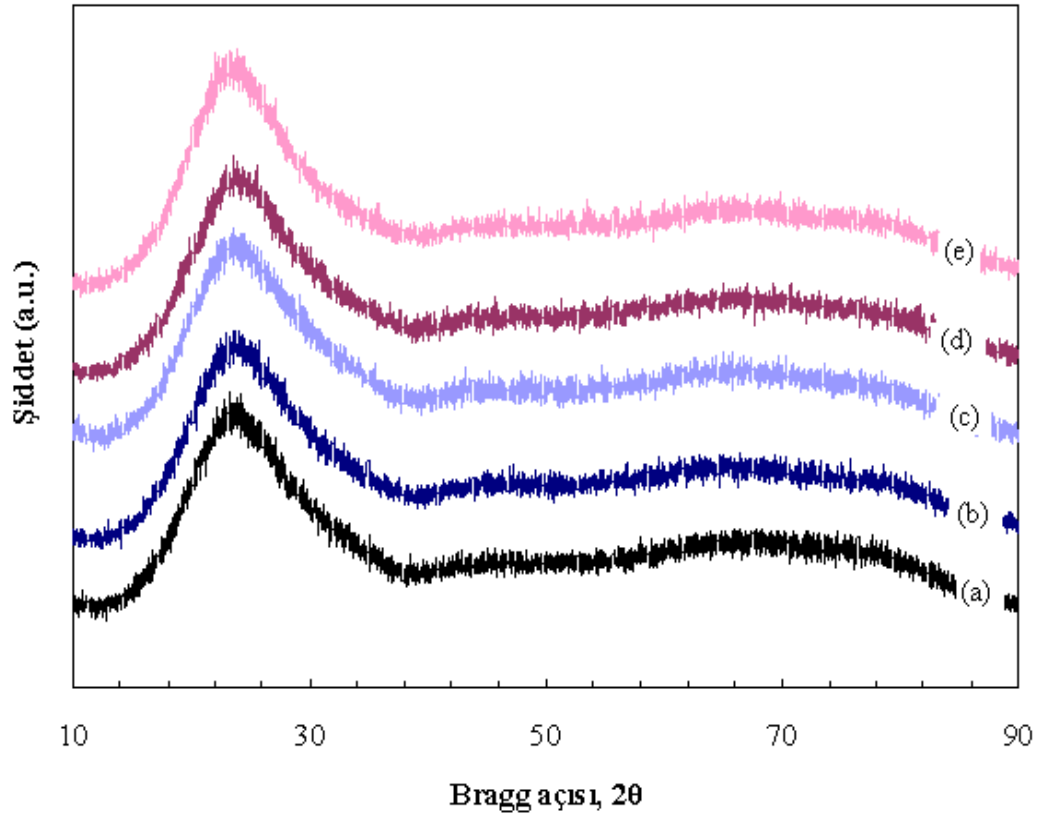
Numune	d_{100} (nm)	a (nm)	δ (nm)
SBA-15	10,51	12,14	5,41
V6-SBA-15	10,63	12,27	5,47
V9-SBA-15	10,76	12,42	5,60
Fe6-SBA-15	10,76	12,42	5,49
Fe9-SBA-15	10,89	12,57	5,84
VFe9-SBA-15	10,89	12,57	5,40
S@V6-SBA-15	10,76	12,42	5,19
S@V9-SBA-15	11,32	13,06	6,08
S@Fe6-SBA-15	10,76	12,42	5,20
S@Fe9-SBA-15	11,32	13,06	6,95
SSBA-15	10,76	12,42	8,54

Düzenli hekzagonal mezogözenek yapısına sahip olan SBA-15, temelde kristal yapıda olmayıp ancak tekrarlanabilir homojen mezogözenek diziliminden dolayı kristal yapı olarak adlandırılmaktadır. Bu yapının oluşumunu X-ışını kırınım desenlerinden faydalananarak belirlemenin yanı sıra Bragg yasası (Eş 2.1) yardımı ile kristal (100) düzlemleri arasındaki mesafe, (d_{100}), örgü parametresi (iki gözenek merkezi arasındaki mesafe), (a), ve gözenek duvar kalınlığı, (δ) bütün numuneler için hesaplanmıştır. Gözenek duvar kalınlığı (Eş 2.3) üzerinde mezogözenek boyutunun etkili olduğu bunun nedeninin adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinden belirlenen ortalama mezogözenek boyutları (Bkz. Çizelge 4.4) yardımı ile hesaplanmış olmasıdır. Bu hesaplamaların sonuçları ve elde edilen değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Elde edilen sonuçtan duvar kalınlığı (δ), kristal düzlemler (d_{100}) ve iki gözenek merkezi arasındaki mesafenin (a) saf SBA-15 numunesinde düşük olduğu, metal

yüklemesi ve aynı metal/Si oranında metal yüklenmesi sonrası sülfatlandırılan örneklerde bu değerlerde artış olduğu görülmüştür. Sentez sırasında asit kaynağı olarak sülfürik asit çözeltisinin kullanılması ile duvar kalınlığının arttığı ve bu durumun gözenek çapının azalması ile sonuçlandığı gözlenmiştir. Asit kaynağının farklı olması ve proton sayısının iki katına çıkması ile hidroliz mekanizmasında olası değişikliğin bu duruma yol açtığı düşünülmüştür.

Yapısına metal kaynağı yerleştirilen numunelerin (saf SBA-15, V6-SBA-15, V9-SBA-15, Fe6-SBA-15 ve Fe9-SBA-15) metal kaynağının yapıdaki farklı oluşum biçimlerini belirlemek için 10^0 ve 90^0 Bragg açısı aralığında alınan X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Ek-2'de (Çizelge 2.1-2.2) değişik vanadyum ve demir bileşikleri için düzlemler arası mesafeye (Å) karşı metallerin ve oluşturabileceği bileşiklere ait Bragg açıları (2θ) çizelgeleri verilmiştir. Bu numunelerde saf SBA-15 ve metal-SBA-15 numunelerinde yaklaşık 25^0 Bragg açısında geniş bir pik verdiği bu pikin amorf silika yapısını temsil etmekte olup bunun dışında ise herhangi bir pikin oluşmadığı gözlenmiştir. Bu durum (Bkz. Şekil 4.3) EDS analiz sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, metallerin amorf silika duvarı içerisine düzgün dağılımından kaynaklandığı veya küçük gözenekler içine yerleşmiş olabileceği ve metal miktarının yapıdaki silisyum miktarının yanında çok az olması sebebiyle metal bileşiklerine ait piklerin gözlenemediği görülmüştür. Yapısına metal kaynağı yerleştirilen numunelerde 2θ değeri $10-90^0$ arasında yapılan analiz sonucunda metal kaynağı içerikli numunelerde bu aralıkta herhangi bir pik gözlenmemiş olup bu nedenle yalnızca metal-SBA-15 numunelerinin analizi gerçekleştirilmiş ve sülfatlandırılmış metal-SBA-15 numunelerinin 2θ değeri $10-90^0$ arasında analizleri gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 4.3. (a) saf SBA-15, (b) V6-SBA-15 (c) V9-SBA-15, (d) Fe6-SBA-15, (e) Fe9-SBA-15 örneklerinin 10^0 - 90^0 Bragg açısı aralığında X-ışını kırınım desenleri

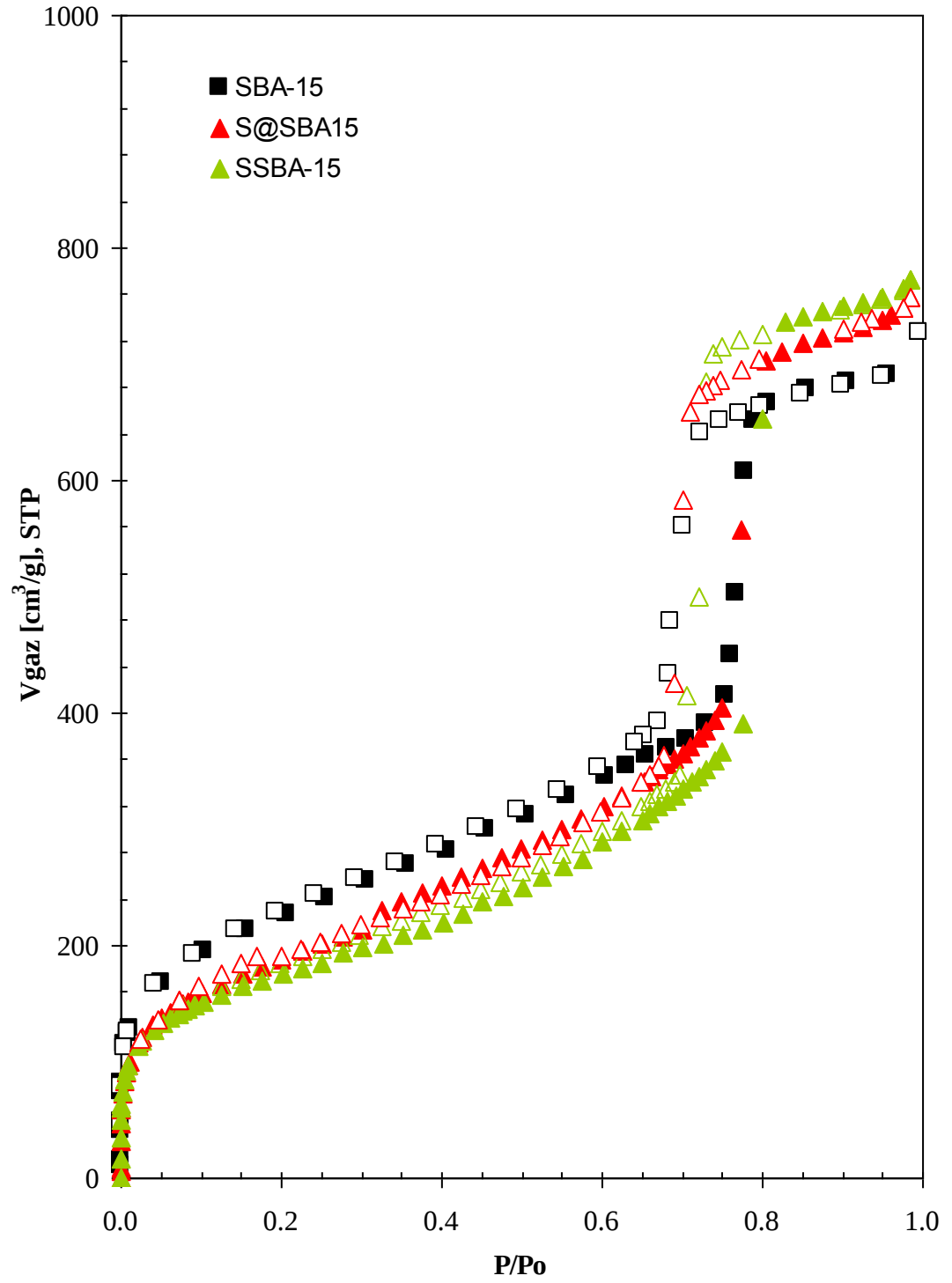
4.2. Azot (N_2) Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

Değişik asit kaynakları ile sentezi gerçekleştirilen saf SBA-15, hidrotermal sentez yöntemi ile farklı sentez şartlarında elde edilen V ve Fe içeren ve ikili kombinasyonda V- ve Fe- içeren SBA-15 numunelerine ait 77 K sıvı azot sıcaklığında azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.4, 4.5, 4.6. ve 4.7’de verilmiştir. Bu izotermi yorumlanması ile elde edilen yapısal özellikler ilerleyen bölümlerde anlatılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4’te özetlenmiştir.

4.2.1. İzoterm davranışları

Bu çalışma sonucu elde edilen numunelere ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.4-4.7’de verilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarla uyumlu bir biçimde, tüm numuneler için elde edilen izoterm BDDT sınıflandırması içerisinde IV. tip izoterm benzetmektedir (Bkz. Şekil 2.5.a). Bu izoterm, yapısında mezogözenek içeren mikrogözenekli katılara ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermidir. Mikrogözeneklerde ve mezogözeneklerde adsorpsiyon/desorpsiyon olayı farklı cereyan etmektedir. Mikro gözeneklerde gözenek duvarlarına yoğunlaşma ile adsorpsiyon ve gözenek duvarlarından buharlaşma ile desorpsiyon aynı mekanizma ile meydana gelirken; mezogözenekler de ise gözeneklerin dolunu gözenek duvarları üzerine yoğunlaşma ile tabakaların oluşumu ve desorpsiyon ile gözeneklerin boşalması gözenek ağzından buharlaşma şeklinde meydana gelmektedir. Bu nedenle numunelere ait adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden P/P_o ’ın 0,6-0,8 aralığında oluşan histerisisin literatür ile uyumlu bir biçimde dar bir davranış gösterdiği ve Tip1 histerisisi (silindir gözenek şeklini ifade etmekte olup Bölüm 2.3.2’te verilmiştir) olduğu bilinmektedir [Lowell ve Shields, 1991].

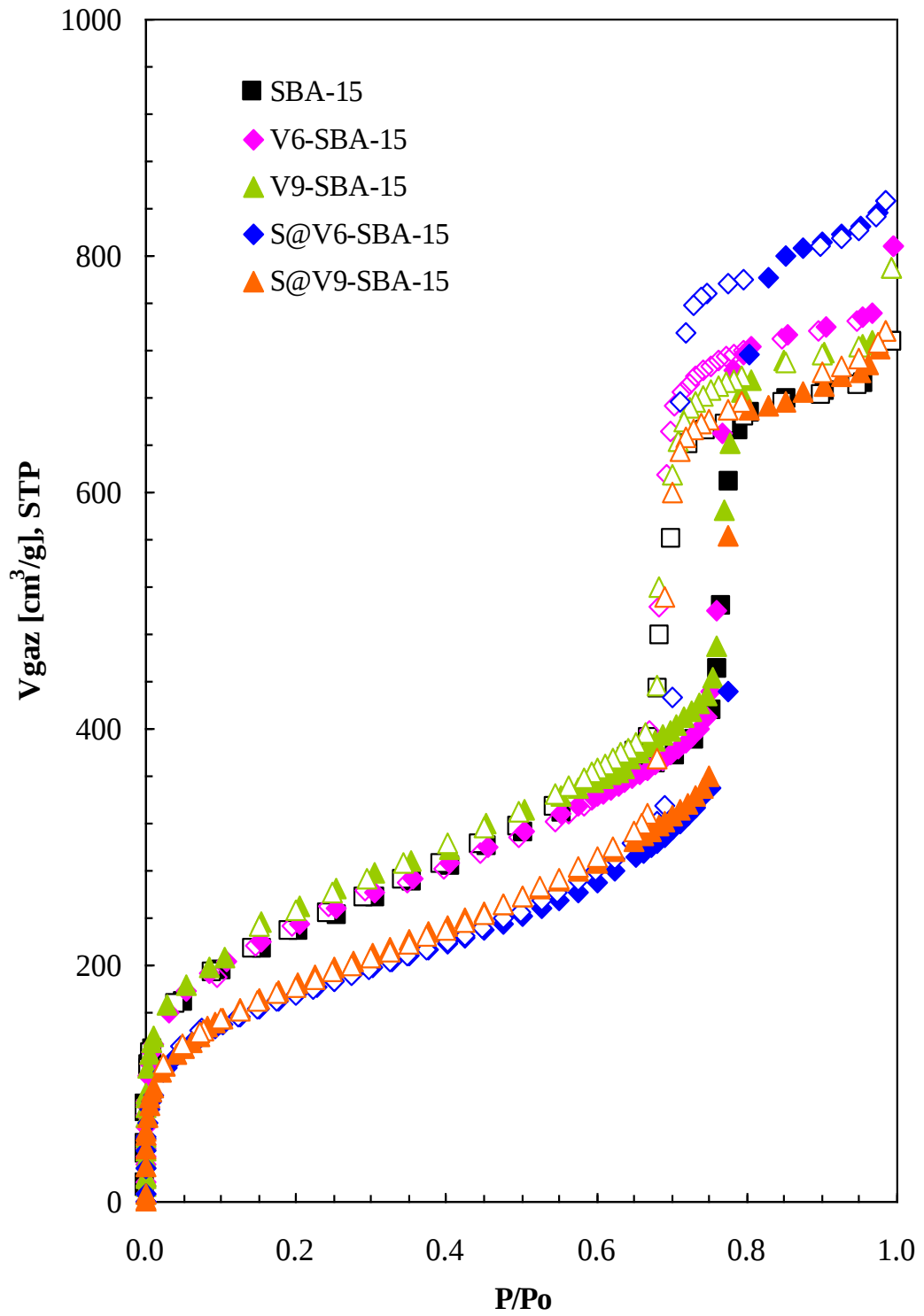
İzoterm incelenildiğinde Tip IV izotermi ile uyumlu olarak düşük kısmi basınç bölgesinde mikrogözeneklerin ($P/P_o < 0,01$), artan basınçla mezogözeneklerin ($P/P_o > 0,3$) ve makro gözeneklerin ($P/P_o > 0,96$) yapıdaki varlıkları gözlenmektedir. SBA-15 numunesine ait HCl çözeltisi kullanılarak sentezlenen ve sonrasında sülfatlandırılan ve H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak sentezlenen numunelere ait Şekil 4.4’te verilen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden P/P_o ’ın 0,96 olduğu değer (mikro+mezo gözenekler ile adsorblanan) adsorplanan gaz hacmi sırasıyla 692 cm^3/g , 741 cm^3/g ve 762 cm^3/g ; P/P_o ’ın 0,01 olduğu bölge de adsorplanan gaz hacmi sırasıyla 129 cm^3/g , 101 cm^3/g ve 99 cm^3/g olarak belirlenmiştir. Bu değerlere bakıldığında tüm örneklerde mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacim değeri, mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacim değerinin yaklaşık %20’sini teşkil ettiği görülmektedir. Bu değer yapıdaki mikrogözenekliliğin bir göstergesi olup bu nedenle ilerleyen kısımlarda (Bölüm 4.2.2-4.2.3) numunelerin mikrogözenek



Şekil 4.4. Asit kaynağı olarak HCl ve H_2SO_4 ile sentezlenen SBA-15 (sırasıyla SBA-15 ve SSBA-15) ve HCl ile sentezlendikten sonra sülfatlandırılan SBA-15 (S@SBA-15) numunelerine ait 77 K adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

mikrogözenek analizleri ve hesaplamalarına da yer verilmiştir. Hidroklorik asit kullanılarak sentezlenen SBA-15 numunesinin mikrogözeneklilik bölgesinde daha fazla gaz adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Bununla birlikte aynı numune için P/P_o 'ın 0,75 olduğu değerlere kadar adsorplanan gaz hacminde diğer numunelere göre bir artış, artan P/P_o değerleri ile ise azalış meydana gelmiş ve sonuç olarak sülfatlandırılmış ve sülfürik asit kullanılarak sentezlenen SBA-15 numunelerinde toplam mezogözeneklilik değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Çizelge 4.2'de yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen verilen değerlerle de görülmektedir.

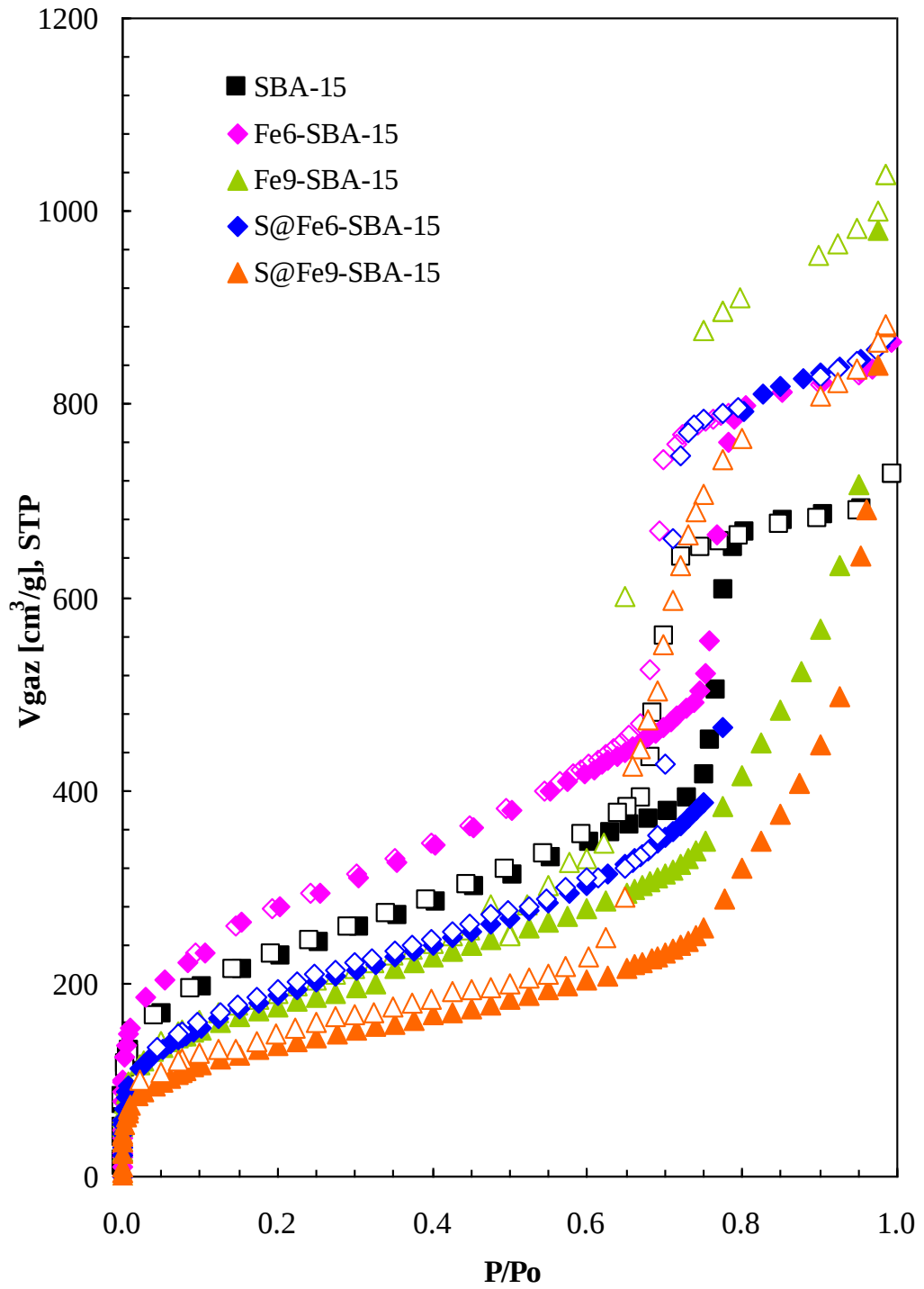
Yapısına hidrotermal sentez yöntemi ile farklı mol oranlarında vanadyum yüklenen numunelere ait Şekil 4.5'te verilen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden vanadyum yüklenmiş numunelerle vanadyum yüklendikten sonra sülfatlandırılan numunelerde SBA-15'in izoterm davranışına benzer bir davranış gözlenirken bu numunelerin SBA-15'e göre daha fazla gaz adsorpladığı ($P/P_o = 0,96$ olduğu kısmi basınç değerinde SBA-15, V6-SBA-15, V9-SBA-15, S@V6-SBA-15 ve S@V9-SBA-15 numunelerinin adsorpladığı gaz hacmi sırasıyla $691 \text{ cm}^3/\text{g}$, $748 \text{ cm}^3/\text{g}$, $725 \text{ cm}^3/\text{g}$, $826 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $701 \text{ cm}^3/\text{g}$) belirlenmiştir. Sülfatlandırılmış numuneler mikrogözeneklilik bölgesinde ve P/P_o 'ın 0,70 olduğu yere kadar benzer izoterm davranışı göstermesinin yanında bu numunelerin daha az gaz adsorpladığı ($P/P_o = 0,60$ olduğu kısmi basınç değerinde SBA-15, V6-SBA-15, V9-SBA-15, S@V6-SBA-15 ve S@V9-SBA-15 numunelerinin adsorpladığı gaz hacmi sırasıyla $345 \text{ cm}^3/\text{g}$, $344 \text{ cm}^3/\text{g}$, $358 \text{ cm}^3/\text{g}$, $270 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $287 \text{ cm}^3/\text{g}$) görülmüştür. Bu sonuçlara göre V yüklü numunelerde yapıya yerleştirilen V miktarının artışıyla toplam mezogözenek hacim değerlerinin azaldığı belirlenirken, sülfatlandırılmış numunelerde de aynı davranışın sergilendiği belirlenmiştir.



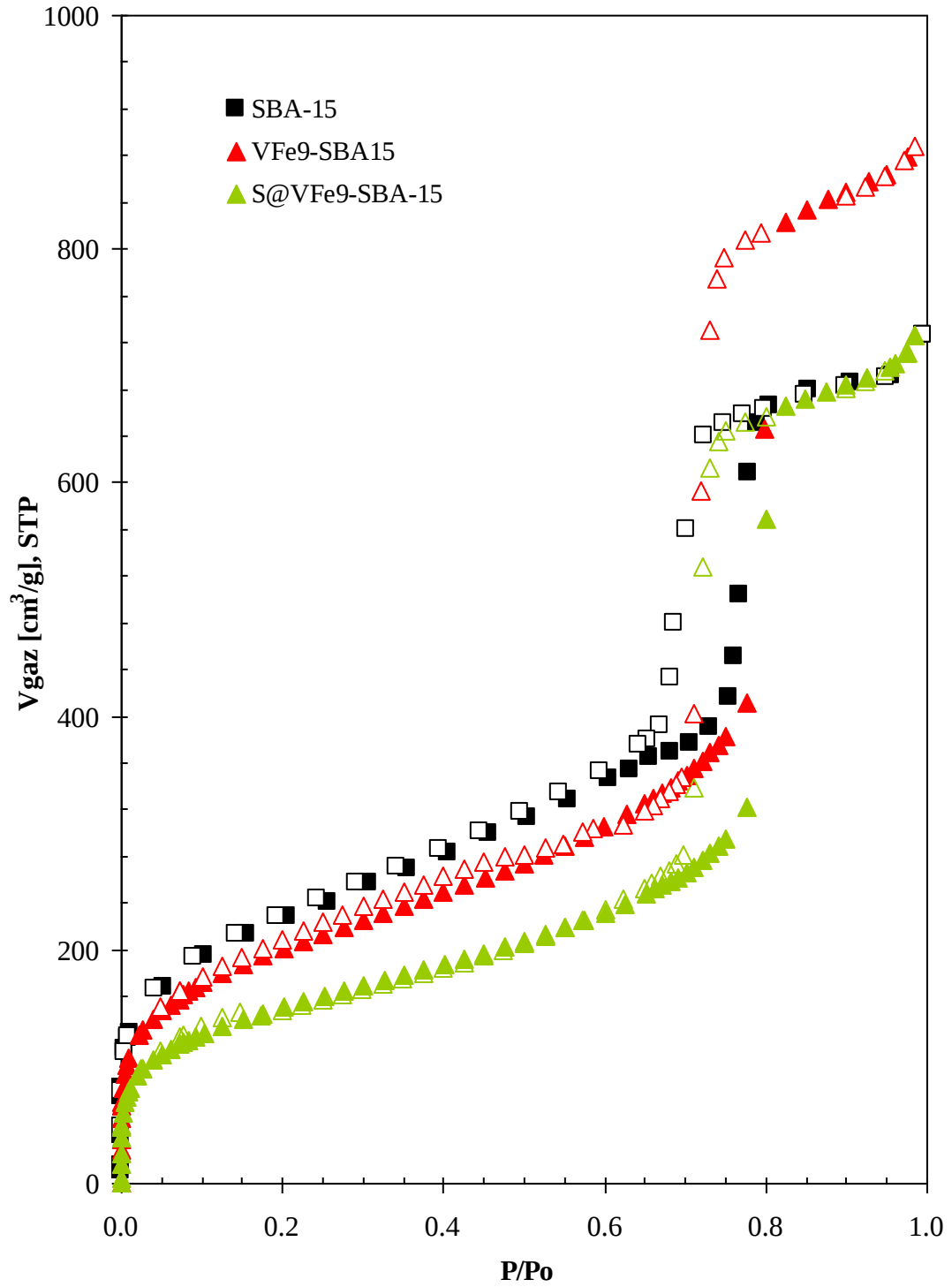
Şekil 4.5. SBA-15 ve V/Si mol oranı 0,06 ve 0,09 olan vanadyum içerikli numuneler ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numunelere ait 77 K adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Yapısına farklı mol oranlarında demir yüklenmiş numuneler ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numunelere ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.6'da verilmiştir. Demir yüklenmiş numunelerle demir yüklendikten sonra sülfatlandırılan numunelerde saf SBA-15'in izoterm davranışına benzer bir davranış gözlemiş ancak Fe6-SBA-15 ve S@Fe6-SBA-15 numunelerinde histerisis davranışı yaklaşık P/Po'nın 0,65 olduğu kısmi basınçta gerçekleşmeye başlarken ve bu numunelerde dar bir histerisis davranışı gözlenirken daha fazla demir yüklenmiş numuneler olan Fe9-SBA-15 ve S@Fe9-SBA-15'te ise histerisis oluşumu P/Po'nın 0,60 kısmi basınçta gerçekleşmeye başlamış ve daha geniş bir histerisis davranışı gözlenmiştir. Bu numunelerin SBA-15'e göre daha fazla gaz adsorpladığı (P/Po= 0,95 olduğu kısmi basınç değerinde SBA-15, Fe6-SBA-15, Fe9-SBA-15, S@Fe6-SBA-15 ve S@Fe9-SBA-15 numunelerinin adsorpladığı gaz hacmi sırasıyla 691 cm³/g, 833 cm³/g, 717 cm³/g, 845 cm³/g ve 689 cm³/g) belirlenmiştir. Bu numunelere ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine bakıldığında sülfatlandırılmış demir içerikli numunelerin sülfatlandırılmamış demir içerikli numunelere göre düşük kısmi basınçlarda daha az gaz adsorpladığını (P/Po= 0,01 olduğu kısmi basınç değerinde Fe6-SBA-15, S@Fe6-SBA-15, Fe9-SBA-15 ve S@Fe9-SBA-15 numunelerinin adsorpladığı gaz hacmi sırasıyla 231 cm³/g, 153 cm³/g, 152 cm³/g ve 115 cm³/g) göstermektedir.

Karışık vanadyum ve demir metali kullanılarak sentezlenen ve sentez sonrası sülfatlandırılarak elde edilen numunelere ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu numunelerde SBA-15'e benzer şekilde P/Po'nın 0,6-0,8 olduğu aralıkta dar bir histerisis davranışı sergilemişlerdir. Sülfatlandırma işlemi ile malzemenin adsorpladığı gaz hacminde azalma olduğu (P/Po= 0,96 olduğu kısmi basınç değerinde SBA-15, VFe9-SBA-15 ve S@VFe9-SBA-15 numunelerinin adsorpladığı gaz hacmi sırasıyla 692 cm³/g, 871 cm³/g ve 701 cm³/g) görülmüştür. Sülfatlandırma işleminin numunelerin gözeneklerinde tıkanmalara neden olduğu ve buna bağlı olarak gerek toplam gerekse mezogözenek hacim değerlerinin yaklaşık %20 oranında azaldığı belirlenmiştir (Bkz. Çizelge 4.2).



Şekil 4.6. SBA-15 ve Fe/Si mol oranı 0,06 ve 0,09 olan demir içerikli numuneler ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numunelere ait 77 K adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.7. SBA-15 ve (V+Fe)/Si mol oranı 0,09 olan vanadyum-demir içerikli numuneler ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numunelere ait 77 K adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

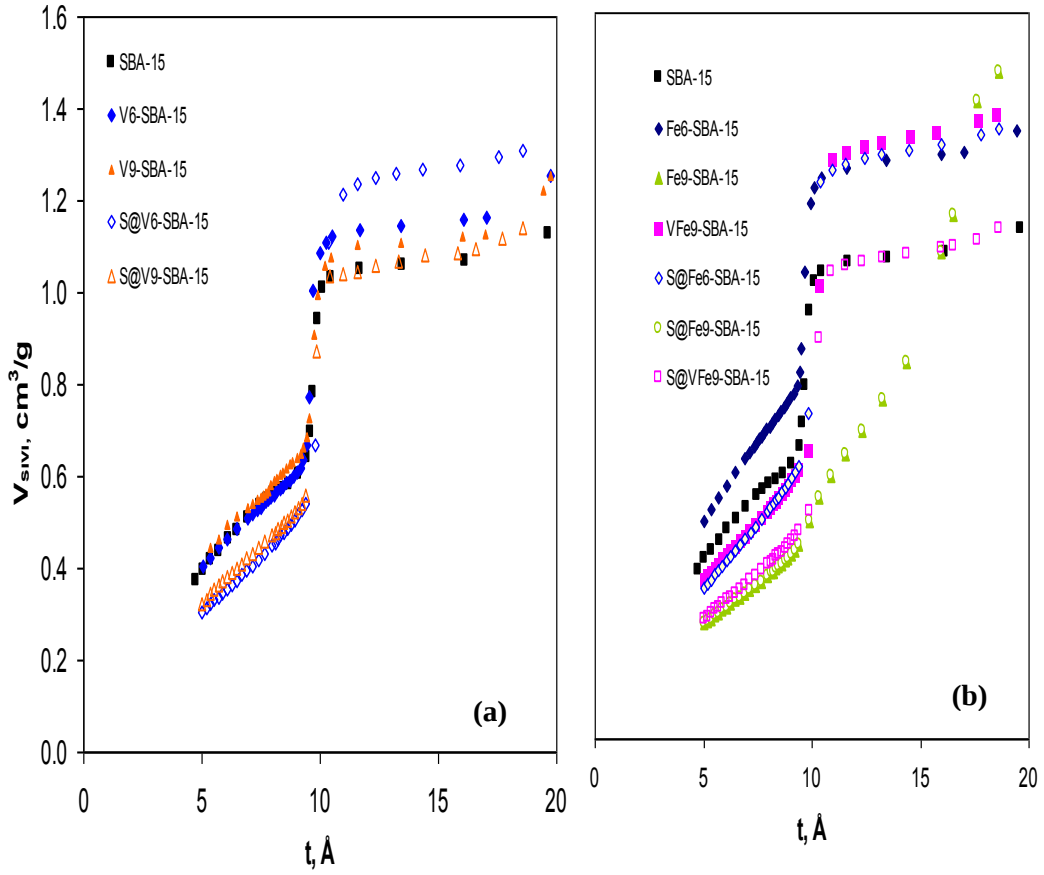
Vanadyum yüklenmiş numunelere göre özellikle yüksek oranda demir yüklenmiş numunenin (Fe9-SBA-15) hekzagonal diziliminde, (kristal yapıda) ve dolayısıyla mezo gözenek boyutlarında belirgin değişim ve mezo gözenek bölgesinde düzgün dağılımın bozulması görülmüştür. Literatürde yürütülen çalışmalarda özellikle demir ve demir içeren sütunlu killerde kristal yapı bozulması ve delemantasyon gözlenmiştir. [Balcı ve Gökçay 2002, Moronta ve ark., 2008, Yuan ve ark. 2008; Balcı ve Gökçay, 2009]. X-ışını kırınım desenlerinden de Fe/Si mol oranının 0,09 durumda ve malzeme sülfatlandırıldıktan sonra $1-2^\circ$ Bragg açısı aralığında diğer numunelerde var olan ikinci ve üçüncü pikler görülememiştir. Demir içerikli örneklerde gözlenen bu kristal yapı bozulması demirin misel oluşum mekanizması etkilediğini göstermektedir.

4.2.2. Gözenek hacim değerleri

Numunelerin mikro, mezo ve toplam gözenek hacim değerleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden yola çıkarak farklı hesaplama yöntemleri kullanılarak belirlenmiş ve sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Toplam gözenek hacim değeri (V_t) P/Po’ın 0,99 olduğu değerden ve mezogözenek hacim (gözenek boyutu 50 nm’nin altındaki tüm gözenekleri, dolayısıyla mikro gözenekleri de içeren hacim) değeri ($V_{\text{mezo+mikro}}$) ise P/Po’ın 0,96 olduğu basınç değerlerinde gözenekten desorplanan gaz hacminin sıvı hacmine dönüştürülmesi ile belirlenmiştir. Mikrogözenek hacim (V_{mikro}) değerini hesaplamak için V-t grafiklerinden ve DR metodundan faydalanılmış bu kısma ilişkin ayrıntılı bilgi ve hesaplama Ek-3’te verilmiştir.

Mikrogözeneklilik analizi yapabilmek için yararlanılan V-t grafikleri (Şekil 4.8), $0,35 < P/Po < 0,96$ kısmi basınç aralığındaki azot adsorpsiyon verilerinden yararlanarak oluşturulmuş ve bu grafikler bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen numunelerin azot adsorpsiyon izotermi ile benzerlik gösterdiği için “de Boer” denklemi ile hesaplanan tabaka kalınlıkları kullanılarak oluşturulmuştur. V-t grafikleri genel olarak üçlü doğrusal bölgeye ayrılmaktadır. Bu grafiklerin ilk bölgesinin eğiminden

spesifik yüzey alanı, son ikinci doğrusal bölgenin ($5\text{\AA} < t < 17\text{\AA}$) eğimi dış yüzey alanını ve kayma noktasından da (üçüncü bölge) mikrogözenek hacmi belirlenmektedir.



Şekil 4.8. (a) SBA-15, vanadyum içerikli SBA-15 ve sülfatlandırılmış vanadyum içerikli SBA-15 numunelerine, (b) SBA-15, demir içerikli SBA-15, sülfatlandırılmış demir içerikli SBA-15 ve karışık vanadyum+demir içerikli SBA-15 numunelerine ait V-t grafikleri

Adsorplanan gaz hacmine karşılık numunelerin tabaka kalınlığına karşı elde edilen V-t grafiklerinden (Şekil 4.8'de) $0,35 < P/P_0 < 0,96$ kısmı basınç bölgesindeki elde edilen mikrogözenek hacim değerlerine göre saf SBA-15 numunesi için mikrogözenek hacim değeri $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur. SBA-15 destekli metal içerikli numunelerin ve sülfatlandırılmış metal içerikli SBA-15 numunelerinin, saf

SBA-15 numunesine göre mevcut mikrogözenek hacimlerinin (Bkz. Çizelge 4.2’de) arttığı ve bu değerin $0,97 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerine kadar arttığı görülmektedir. Sentez çözeltisindeki metal oranının artmasına bağlı olarak mikrogözenek hacim değerlerinde az da olsa bir azalmanın olduğu ve bu değişimin çok belirgin şekilde gözlenmemesinin nedeninin örneklerde yapıya yüklenen metal kaynaklarının yüzdesinin yaklaşık aynı olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Sülfatlandırılmış örneklerde yüzeyden özütleme ile toplam gözenek hacminin artması beklenen bir davranıştır. Bunun yanı sıra numunelerde ise mezogözenek hacim değerlerinde azalış olduğu ancak bu durum numunelerin asit muamelesi sonrasında malzemelerin duvarlarında yıkılma/çökme ile bazı gözenekler kaybolurken (özellikle mezogözenekler) büyük gözeneklerin (muhtemelen makro gözeneklerin) oluşumuna neden olması ile açıklanabilir.

t-metotla hesaplanan mikrogözenek hacim değerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden P/P_0 ’ın 0,99 olduğu kısmi basınç değerinde sıvı hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacim değerine bölünmesiyle elde edilen %mikrogözenek hacim değerlerinin yapıya vanadyum ve demir yüklemesi ile saf SBA-15’te var olan %64’lük mikrogözenekliliğin %70’lere kadar arttığı görülmektedir. Sülfatlandırılmış metal içerikli numunelerde mikrogözenekliliğin %85’lere kadar çıktığı belirlenmiştir. Çizelge 4.2’de hesaplanan değerlere bakıldığında, numunelerde mikrogözenekliliğin sülfatlandırma işleminin yukarıda da bahsedildiği şekilde yüzeyden özütleme ile büyük boyuttaki bazı gözeneklerin kaybolarak toplam gözenekliliğin azalmasına dolayısıyla toplamdaki mikrogözeneklilik yüzdesinin artışına neden olmuştur.

Çizelge 4.2. Sentezlenen numunelere ait gözenek hacim değerleri

Numuneler	Gözenek Hacim Değerleri, cm ³ /g					%Gözenek Hacmi	
	V _{mikro} ⁽¹⁾ t-metot	V _{mikro} ⁽²⁾ DR-metot	V _{mezo+mikro} ⁽³⁾	V _{mezo} ⁽⁴⁾	V _{toplam} ⁽⁵⁾	Mikro ⁽⁶⁾	Mezo ⁽⁷⁾
SBA-15	0,72	0,28	1,07	0,35	1,13	64	31
V6-SBA-15	0,88	0,33	1,16	0,28	1,25	70	22
V9-SBA-15	0,86	0,31	1,13	0,27	1,25	68	21
Fe6-SBA-15	0,94	0,34	1,29	0,35	1,34	70	26
Fe9-SBA-15	0,96	0,51	1,11	0,64	1,60	60	40
VFe9-SBA-15	0,97	0,50	1,34	0,37	1,38	71	27
S@SBA-15	0,82	0,24	1,15	0,33	1,17	69	28
S@V6-SBA-15	0,93	0,34	1,28	0,35	1,31	71	27
S@V9-SBA-15	0,85	0,30	1,10	0,25	1,14	75	22
S@Fe6-SBA-15	0,95	0,45	1,33	0,38	1,34	71	28
S@Fe9-SBA-15	0,95	0,44	1,15	0,52	1,47	65	35
S@VFe9-SBA-15	0,92	0,40	1,09	0,17	1,12	82	15

(1) Hacim-tabaka kalınlığı (V-t) grafiğinden elde edilen mikrogözenek hacmi (0,35<P/Po<0,96)

(2) DR-metot ile elde edilen mikrogözenek hacmi (P/Po<0,01)

(3) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine P/Po=0,96'daki sıvı hacmi (mikro gözenekleri de içeren)

(4) Toplam mezogözenek hacmi= V_{mezo}(3) -V_{mikro}(1)

(5) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine P/Po=0,99'daki sıvı hacmi

(6) % mikrogözenek hacmi = (V_{mikro}(1)/V_{toplam})x100

(7) % mezogözenek hacmi = (V_{mezo}(4)/V_{toplam})x100

DR-metot ile yapılan hesaplamalar P/Po<0,01 olduğu bölgedeki veriler kullanılarak oluşturulan ve $\log V - \log(P_o/P)^2$ (V, herhangi bir P/Po değerinde katıya adsorplanan sıvı hacmi) mikrogözenek hacmini ve yüzey alanını belirlemek için kullanılmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun kesim noktası yüzeye tek tabaka adsorplanan gaz miktarını (V_m) vermektedir ki bu değer de mikrogözenek hacmi olarak tanımlanmaktadır. Çizelge 4.2'de t-metot ve DR-metot ile yapılan mikrogözenek hacim hesaplamalarına bakıldığında, tüm numuneler için t-metot ile hesaplanan mikrogözenek hacim değerleri, DR-metot ile hesaplanan mikrogözenek hacim değerlerinden yüksek olduğu belirlenmiştir.

4.2.3. Yüzey alan değerleri

Sentezlenen SBA-15, vanadyum ve demir içerikli SBA-15 numuneleri ve bunların sentez sonrası sülfatlandırılmaları ile elde edilen numunelere ait yüzey alan değerleri tek nokta ve çok nokta BET, V-t grafiği (spesifik ve dış yüzey), BJH-adsorpsiyon, Dubinin-Radushkevich (DR-metot) metotları kullanılarak azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden faydalanılarak belirlenen değerler Çizelge 4.3'te verilmiş ve kullanılan bu metotlara ait ayrıntılı bilgi ve örnek hesaplamalar Ek-3'te verilmiştir.

BET denkleminde kayma değerinin sıfır olduğu varsayımı yapılarak $P/P_0=0,30$ kısmi basınç değerinde adsorplanan gaz hacim değerini kullanarak örneklerin tek nokta BET yüzey alanları hesaplanmıştır. Çok nokta BET yüzey alanı ise $0,05 < P/P_0 < 0,35$ kısmi basınç aralığında elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Spesifik yüzey alanı, dış yüzey alanı ve mikrogözenek yüzey alan değerleri $10^{-7} < P/P_0 < 0,99$ adsorpsiyon izoterm verilerinden oluşturulan V-t grafiğinden faydalanılarak hesaplanmıştır. BJH (adsorpsiyon) yüzey alanı kısmi basınç değerinin $P/P_0 > 0,35$ olduğu durumda adsorpsiyon izotermindeki veriler kullanılarak belirlenmiştir. Dubinin Radushkevich (DR) metodu kullanılarak mikrogözenek yüzey alan değerleri kısmi basıncın $P/P_0 < 0,01$ olduğu değerlerde hesaplanmış ve bu hesaplama sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Örneklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile gözenek yapısı analizi sonuçları

Numuneler	Yüzey Alan Değerleri, m ² /g						
	Tek nokta BET ⁽¹⁾	Çok nokta BET ⁽²⁾	Spesifik yüzey alanı ⁽³⁾	BJH(ads) yüzey alanı ⁽⁴⁾	Dış (mezo) yüzey alanı ⁽⁵⁾	Mikrogözenek yüzey alanı ⁽⁶⁾	Mikrogözenek yüzey alanı ⁽⁷⁾
SBA-15	775	791	725	434	268	457	807
V6-SBA-15	791	808	704	486	213	491	937
V9-SBA-15	841	870	738	443	182	556	875
Fe6-SBA-15	940	971	862	579	241	606	945
Fe9-SBA-15	593	600	590	386	555	35	1570
VFe9-SBA-15	687	702	643	483	243	400	1421
S@SBA-15	608	649	668	499	207	461	667
S@V6-SBA-15	602	615	573	509	225	348	956
S@V9-SBA-15	638	651	602	451	159	443	849
S@Fe6-SBA-15	652	675	637	451	239	398	1290
S@Fe9-SBA-15	497	509	460	302	401	59	1311
S@VFe9-SBA-15	516	521	489	407	97	392	1126
SSBA-15	605	609	601	491	206	395	1016

(1) Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı (P/Po=0,30)

(2) BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı (0,05< P/Po<0,35)

(3) t-metotla belirlenen spesifik yüzey alanı

(4) BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı (P/Po>0,35)

(5) t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı, (0,35<P/Po<0,96)

(6) t-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, (0,35<P/Po<0,96)

(7) DR-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, (P/Po<0,01)

SBA-15 numunesi için tek nokta BET yüzey alanı 775 m²/g, çok nokta BET yüzey alanı 791 m²/g olarak hesaplanmıştır. Literatürde benzer koşullarda sentezi gerçekleştirilen SBA-15 için yapılan çalışmalarda BET yüzey alanı 730-815 m²/g olarak belirlenmiştir [Hess ve ark., 2005, Kilos ve ark., 2005, Fuxiang ve ark., 2007]. Yapıya metal kaynağı yüklenmesi ile numunelerin yüzey alan değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen numunelerde metal/Si oranı arttıkça yüzey alan değerlerinde artış olduğu, ancak Fe/Si oranının kütlece 0,09 olduğu numunede ise

tam tersine yüzey alan değerlerinde ciddi bir azalma olduğu görülmüştür. Vanadyum ve demirin birlikte yüklendiği SBA-15 numunesi saf SBA-15'in yüzey alan değerlerine göre düşük olduğu görülmüştür. Metal kaynakları yüklenmiş SBA-15 örneklerinde misel oluşum aşamasında gözenekler oluşumunda olası sınırlamalar ile yüzey alan değerlerinin düşmesi beklenen bir davranıştır. Bu sonuca bağlı olarak numunelere ait XRD sonuçlarına bakıldığında (Bkz. Çizelge 4.1) Fe/Si ve V+Fe/Si oranının kütlece 0,09 olduğu numunelerde diğer numunelere göre duvar kalınlıklarının yaklaşık iki katı olduğu, yapıya yerleştirilen Fe metalinin yapıyı bozmadığı ama ancak ikincil ve üçüncül pik şiddetlerinde azalmalar olduğu belirlenmiştir. Yine malzemelerin gözenek hacim değerlerine bakıldığında (Çizelge 4.2) Fe/Si ve V+Fe/Si oranının kütlece 0,09 olduğu numunelerde mezogözenek ve toplam gözenek hacim değerlerinde artış olduğu görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalarda özellikle demir yüklenmiş örneklerde katıda metal oranı arttıkça örneklerin yüzey alan değerlerinde azalma, duvar kalınlığında, gözenek hacimlerinde ve gözenek çaplarında artış olduğu görülmüştür [Zhang ve ark., 2005, Li ve ark., 2005].

Sülfatlandırılmış SBA-15 numunesi için tek nokta BET yüzey alanı $608 \text{ m}^2/\text{g}$, çok nokta BET yüzey alanı $649 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Hidrotermal sentez sonrası sülfatlandırılmamış aynı metal/Si oranına sahip numunelerle karşılaştırıldığında numunelerin sülfatlandırıldıktan sonra yüzey alan değerlerinde yaklaşık %20 azalma olduğu belirlenmiştir. Bu azalmanın malzemenin sülfürik asit çözeltisi ile yüzey sülfatlandırma işlemi sonrası küçük gözenek duvarlarının deformasyonu veya olası yıkılmalar ile küçük gözeneklerin kaybolması ve daha büyük gözeneklerin oluşması ile açıklanabilir. [Mishra ve Parida, 2006, Garg ve ark., 2009]. Sülfatlandırılmış Fe/Si ve V+Fe/Si oranının kütlece 0,09 olduğu numunelerde diğer numunelere göre duvar kalınlıklarının yaklaşık iki katı olduğu, yapıya yerleştirilen Fe metalinin yapıyı bozmadığı ama ancak ikincil ve üçüncül pik şiddetlerinin gözlenmediği ve bu numunelerde mezogözenek ve toplam gözenek hacim değerlerinde artış olduğu görülmüştür (Bkz. Çizelge 4.1-4.2).

t-metot kullanılarak numunelerin spesifik ve dış yüzey alan değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.3 incelendiğinde malzemelerin spesifik yüzey alan değerleri ile BET denklemi ile bulunan değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bununla birlikte numunelerin yapıdaki metal kaynağı miktarı arttıkça spesifik yüzey alan değerlerinde artışın olduğu ancak dış yüzey alan değerlerinde ise azalmanın olduğu görülmektedir. Sülfatlandırılmış numunelerde de sülfatlandırılmamış numunelerle aynı davranışı sergilediği görülmektedir.

BJH-adsorpsiyon yüzey alanı değerleri P/P_0 kısmi basınç değerinin 0,35'in üzerinde olduğu adsorpsiyon izoterm verilerinden yararlanılarak belirlenmiştir. Numunelere ait mezogözenek yüzey alan değeri olarak da tanımlanan BJH-adsorpsiyon yüzey alan değerinin V-t grafiklerinden elde edilen dış yüzey alan değerlerine çok yakın çıktığı görülmüştür.

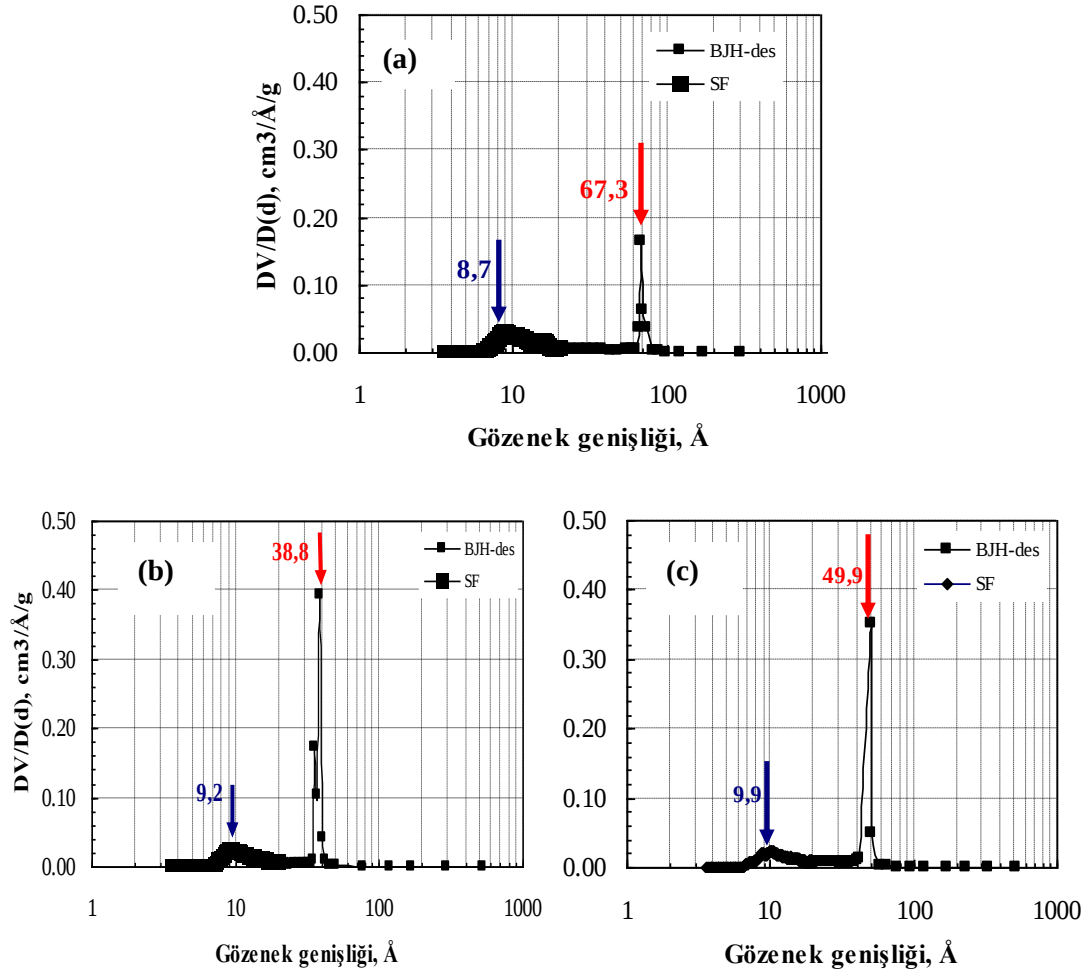
İlk olarak t-metottan faydalanılarak spesifik yüzey alan değeri ile dış yüzey alan değerinin farkından diğeri yöntemde ise kısmi basıncın $P/P_0 < 0,01$ 'in altında olduğu bölgede DR (Dubinin- Radushkevich) metodu kullanılarak belirlenen mikro gözenek yüzey alan değerleri belirlenmiştir. Çizelge 4.3'te de görüldüğü üzere mikrogözenek yüzey alan değerleri oldukça yüksek çıkmıştır. Bu durumun yapıya yerleştirilen metal kaynaklarının miktarının düşük oluşunun mikrogözenek yüzey alan değerlerini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

4.2.4. Gözenek boyut dağılımı

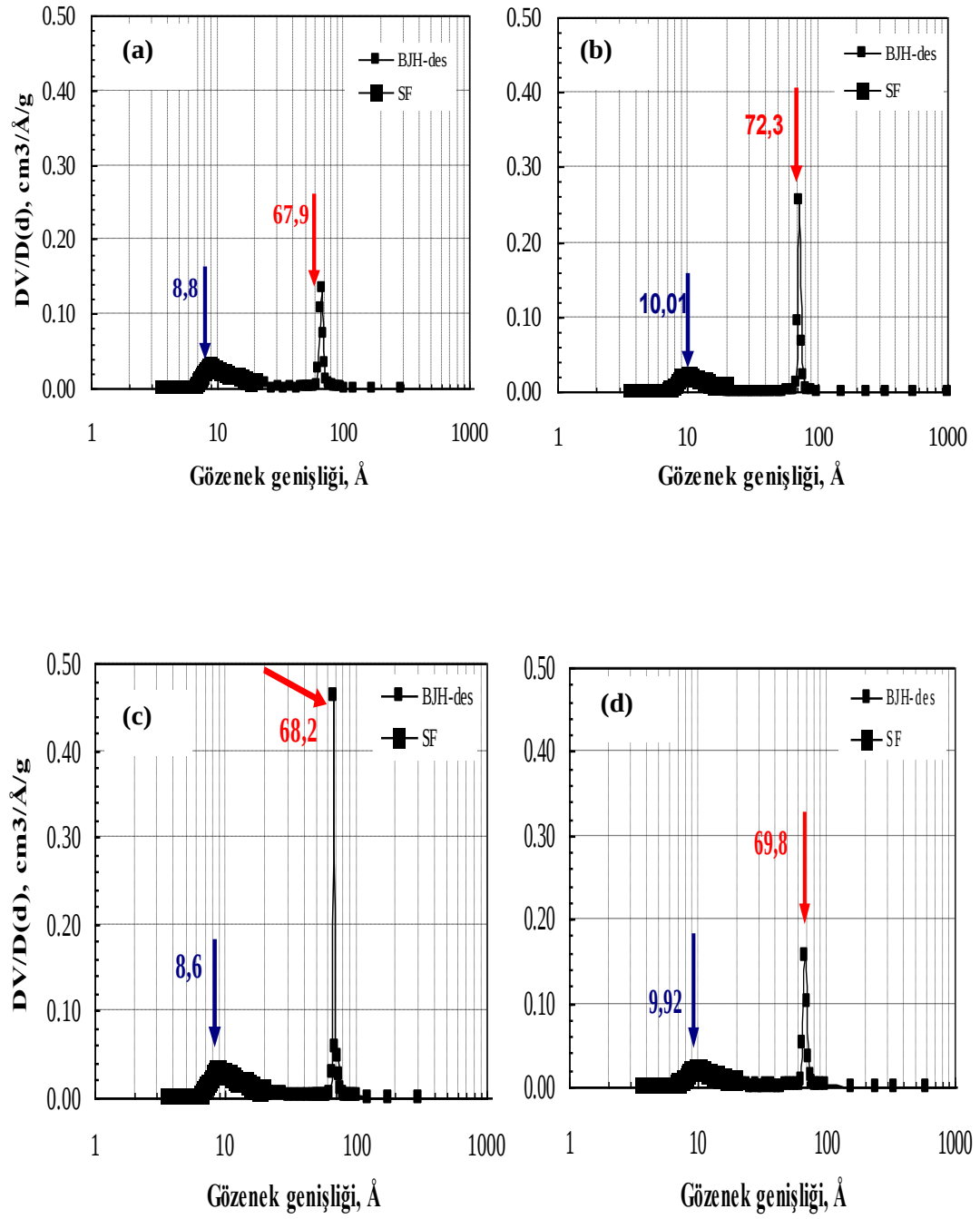
Sentezlenen örneklerin gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesinde mezogözenek bölgesini tanımlayan BJH (desorpsiyon) metodundan ve mikrogözenek bölgesini silindirik gözenek yapı varsayımı ile tanımlayan SF (adsorpsiyon) verilerinden yararlanılmıştır. BJH metodunda $0,35 < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç bölgesindeki desorpsiyon verisi (gözenek çapının yaklaşık 20 Å'dan büyük olduğu değerler-mezogözenek bölgesi), SF metodu ise $10^{-7} < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç bölgesindeki adsorpsiyon verisi (gözenek boyutunun yaklaşık 20 Å'dan küçük olduğu değerler-

mikrogözenek bölgesi) kullanılarak oluşturulmuştur. Gözenek çapı BJH-metot ve SF-metotta Kelvin denkleminden hesaplanmaktadır. Numunelere ait ortalama mikrogözenek boyutu 20 Å'dan küçük bölgedeki pikin en yüksek noktası olan yerden ve ortalama mezogözenek boyutu ise 20 Å'dan büyük bölgedeki pikin en yüksek noktasını veren yerden belirlenmiştir. Bu metotlara ait detaylı bilgiler Ek- 2'de verilmiştir.

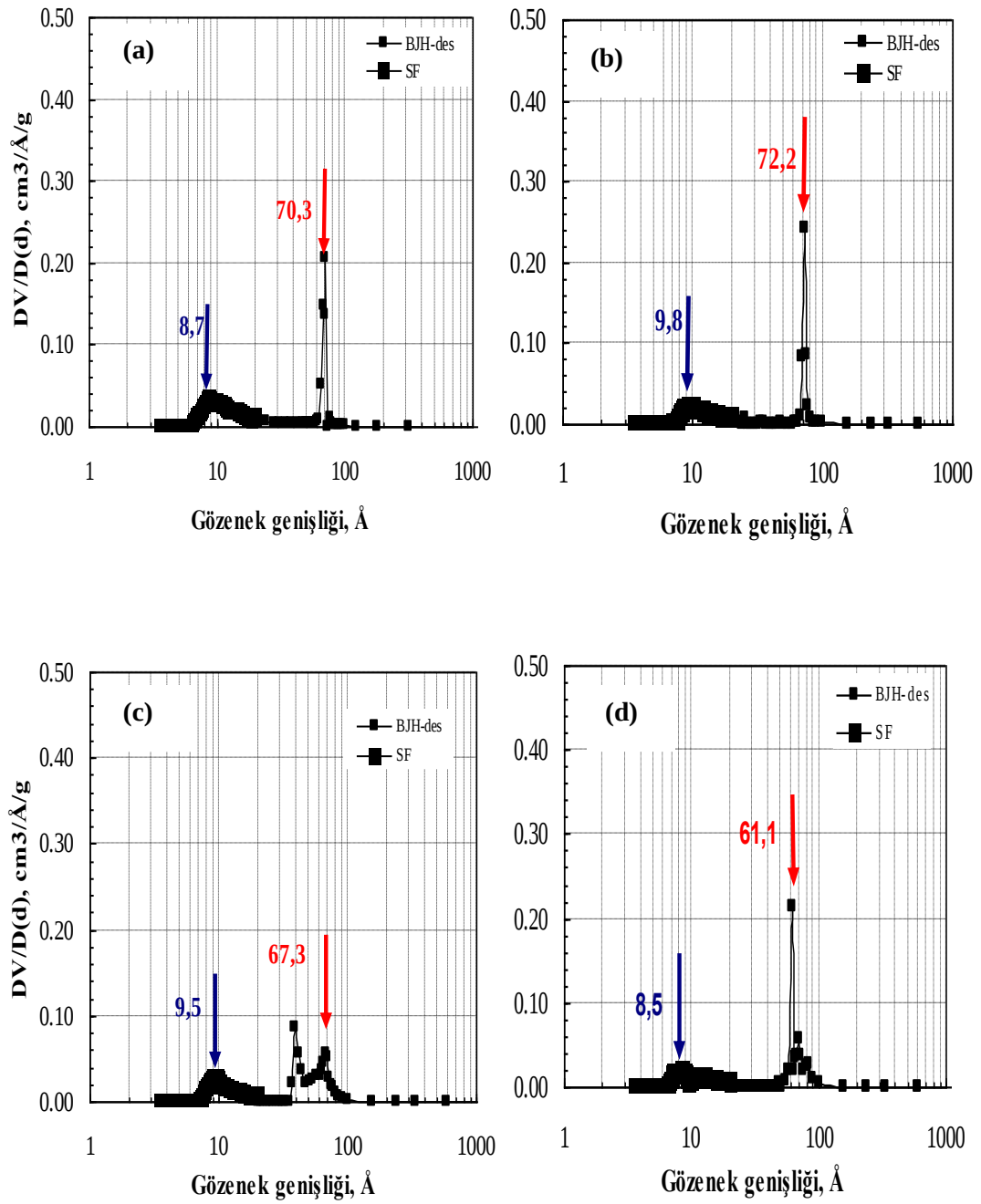
BJH (desorpsiyon)-metodu ve SF (adsorpsiyon)-metodu ile belirlenen mezogözeneklerin ve mikrogözeneklerin ortalama gözenek çapını veren gözenek boyut dağılımları, farklı asit kaynakları kullanılarak sentezlenen saf SBA-15 numuneleri için Şekil 4.9'da, vanadyum içerikli SBA-15 numuneleri ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numuneler için Şekil 4.10'da, demir içerikli SBA-15 numuneleri ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numuneler için Şekil 4.11'de, karışık vanadyum ve metal kaynağı kullanılarak sentezlenen ve bu numunenin sülfatlandırılması ile elde edilen numuneleri için Şekil 4.12'de verilmiştir.



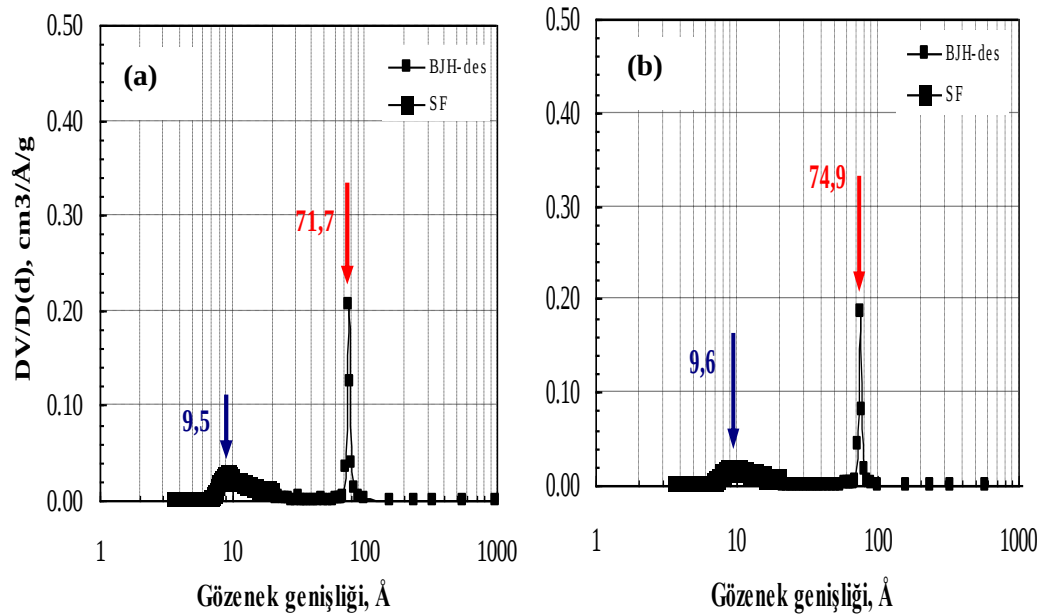
Şekil 4.9. SBA-15 numunelerine ait SF metot ve BJH metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) SBA-15, (b) SSBA-15, (c) S@SBA-15



Şekil 4.10. Vanadyum içerikli SBA-15 numunelerine ait SF metot ve BJH metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) V6-SBA-15, (b) S@V6-SBA-15, (c) V9-SBA-15, (d) S@V9-SBA-15



Şekil 4.11. Demir içerikli SBA-15 numunelerine ait SF metot ve BJH metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) Fe6-SBA-15, (b) S@Fe6-SBA-15, (c) Fe9-SBA-15, (d) S@Fe9-SBA-15



Şekil 4.12. Vanadyum+Demir içerikli SBA-15 numunelerine ait SF metot ve BJH metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) VFe9-SBA-15, (b) S@VFe9-SBA-15

Numunelere ait gözenek boyut dağılım grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.9-4.12) tüm numunelerin mikrogözenek bölgesinde elde edilen gözenek boyut dağılımlarının daha yayvan ve mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmine oranla daha az olduğu buna karşın mezogözenek bölgesinde elde edilen gözenek boyut dağılımının dar, dik ve homojen bir dağılım gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu davranışın numunelere ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinde görüldüğü üzere (Şekil 4.4-4.7) P/P_0 'ın 0,6-0,8 olduğu aralıktaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri arasındaki keskin artıştan kaynaklandığı bilinmektedir. Numunelere ait XRD grafiklerine bakıldığında da numunelere ait piklerin dar ve keskin olduğu görülmektedir (Bkz. Şekil 4.2).

Farklı asit kaynakları kullanılarak sentezlenen SBA-15 için Şekil 4.9'da da görüldüğü gibi BJH-metot kullanılarak belirlenen ortalama mezogözenek çap değeri HCl asit kullanılarak sentezlenen numune için 67 Å ve H_2SO_4 kullanılarak

sentezlenen numune için yaklaşık 39 Å olarak bulunmuştur. SF-metot ile belirlenen mikrogözenek boyutlarında ise H_2SO_4 kullanılarak sentezlenen numunede Çizelge 4.4'te de görüldüğü gibi bir artış görülmüştür. Bu durumda HCl asitin SBA-15 üzerinde mezogözenekliliği artırıcı bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. Yüzey sülfatlamasında kullanılan H_2SO_4 'in misel oluşum basamağını etkileyerek daha küçük boyutlu gözeneklerin elde edilmesine yol açtığı sonucuna varılmıştır.

Örneklerin mezogözenek çap değerlerine (Bkz. Çizelge 4.4) bakıldığında yapısına metal yerleştirilen numunelerde (Fe9-SBA-15 ve VFe9-SBA-15 numuneleri hariç) ortalama mezogözenek çap değerlerinde bir artış olduğu görülmüştür. SF-metot kullanılarak belirlenen ortalama mikrogözenek çap değerlerine bakıldığında tüm numunelerde bir artış olduğu görülmektedir. Bu verilen değerlere göre metal kaynağı ortalama mezo ve mikrogözenek çap değerini artırdığı söylenebilir.

Metal içerikli numunelerin sentez sonrası sülfürik asit ile sülfatlandırması elde edilen numunelere ait ortalama gözenek boyut grafikleri incelendiğinde BJH-metot ile belirlenen ortalama mezogözenek çap değerlerinde tüm numunelerde azda olsa bir azalmanın olduğu, SF-metot ile belirlenen ortalama mikrogözenek boyutlarının ise sülfatlandırma işlemi sonrasında yaklaşık 1-2 nm aralığında bir artış olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlarda yola çıkarak yapıyı sülfatlandırma işleminin geniş gözeneklerde kısmi tıkanmalara yol açtığı ve yapıdaki küçük değerlere sahip mikrogözeneklerin kapanarak ortalama mikrogözenek çap değerinin daha büyük değerlere kaydığı görülmektedir.

Numunelerin mikrogözeneklilik analizi SF metodunun yanı sıra Dubinin-Astakhov metodu (DA metot) kullanılarak belirlenmiştir. DA-metot ile elde edilen ortalama mikrogözenek çap değerleri Çizelge 4.4'te verilmektedir. Buna göre DA- metot ile belirlenen ortalama gözenek çap değerleri 1,6 ila 1,7 nm arasında değişmektedir.

Çizelge 4.4. Numunelere ait 77 K’de azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile elde edilen gözenek çap değerleri

Numune	Ortalama Gözenek Çap Değerleri, nm		
	BJH metot ⁽¹⁾	SF metot ⁽²⁾	DA metot ⁽³⁾
SBA-15	6,73	0,87	1,62
V6-SBA-15	6,79	0,88	1,62
V9-SBA-15	6,82	0,86	1,60
Fe6-SBA-15	7,03	0,87	1,60
Fe9-SBA-15	6,73	0,95	1,70
VFe9-SBA-15	7,17	0,95	1,68
S@SBA-15	4,99	0,99	1,60
S@V6-SBA-15	7,23	1,01	1,66
S@V9-SBA-15	6,98	0,99	1,62
S@Fe6-SBA-15	7,22	0,98	1,66
S@Fe9-SBA-15	6,11	0,85	1,60
S@VFe9-SBA-15	7,49	0,96	1,64
SSBA-15	3,88	0,92	1,68

(1) BJH-metot ile belirlenen ortalama mezogözenek çap değeri

(2) SF-metot ile belirlenen ortalama mikrogözenek çap değeri

(3) DA-metot ile belirlenen ortalama mikrogözenek çap değeri

4.3. Elementel Dağılım Haritaları (MAP)

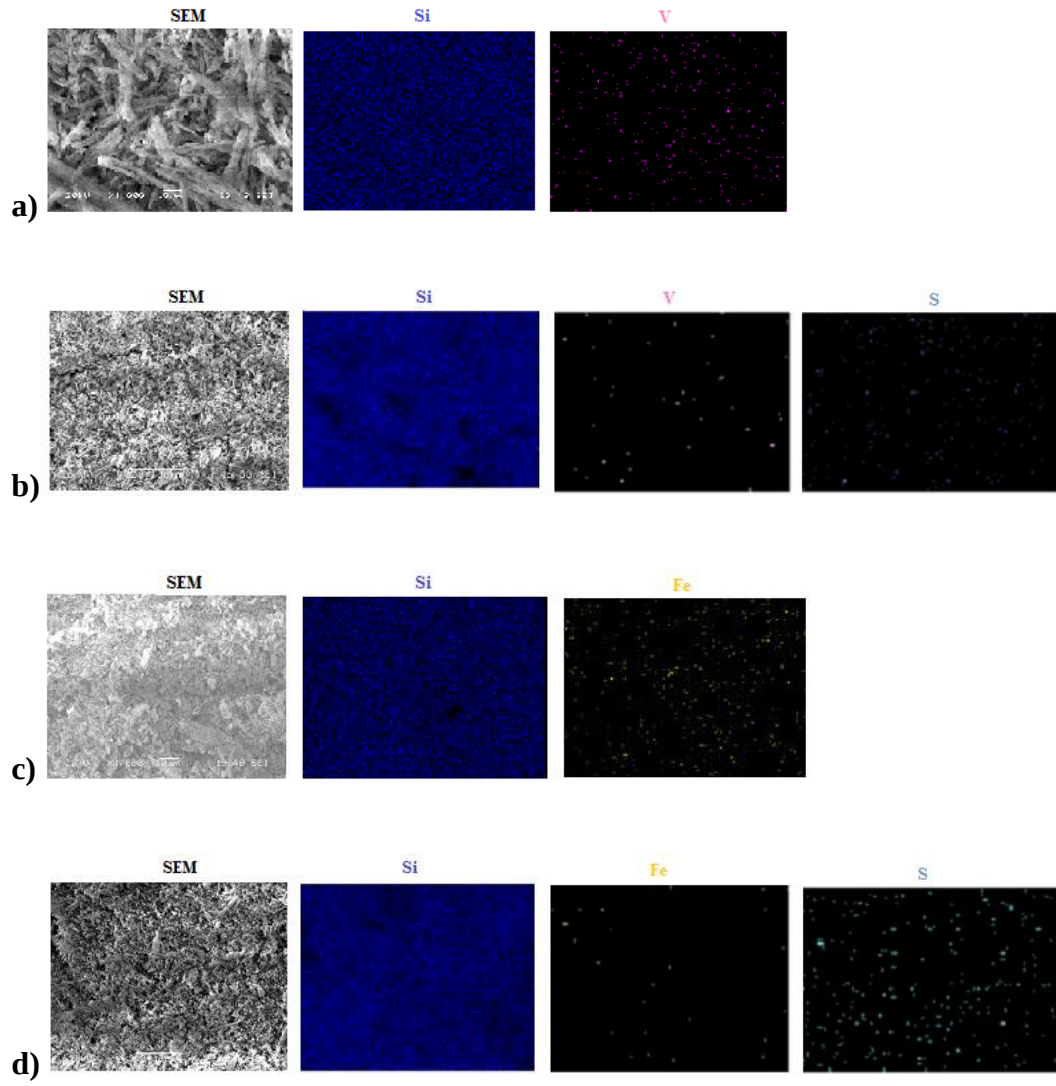
SBA-15 numunesi yüksek oranda silisyum bazlı bir malzemedir. Hem yapıya yüklenen metal kaynaklarının (V- ve Fe-) dağılımını hem de yapıda yer alan ve alabilecek diğer elementlerin (silisyumun, oksijenin ve karbon) dağılımını kantitatif olarak belirleyebilmek için EDS analizine bağlı olarak yapılan haritalama (MAPPING) tekniğinden faydalanılmış ve elde edilen sonuçlar Resim 4.1, 4.2 ve 4.3’te verilmiştir.

Bu analiz sırasında numune hazırlama ve ölçüm hava ortamında yapıldığı için ortamdaki oksijenle oksit bileşeminde olası hata ihtimaline karşı analiz yapılırken

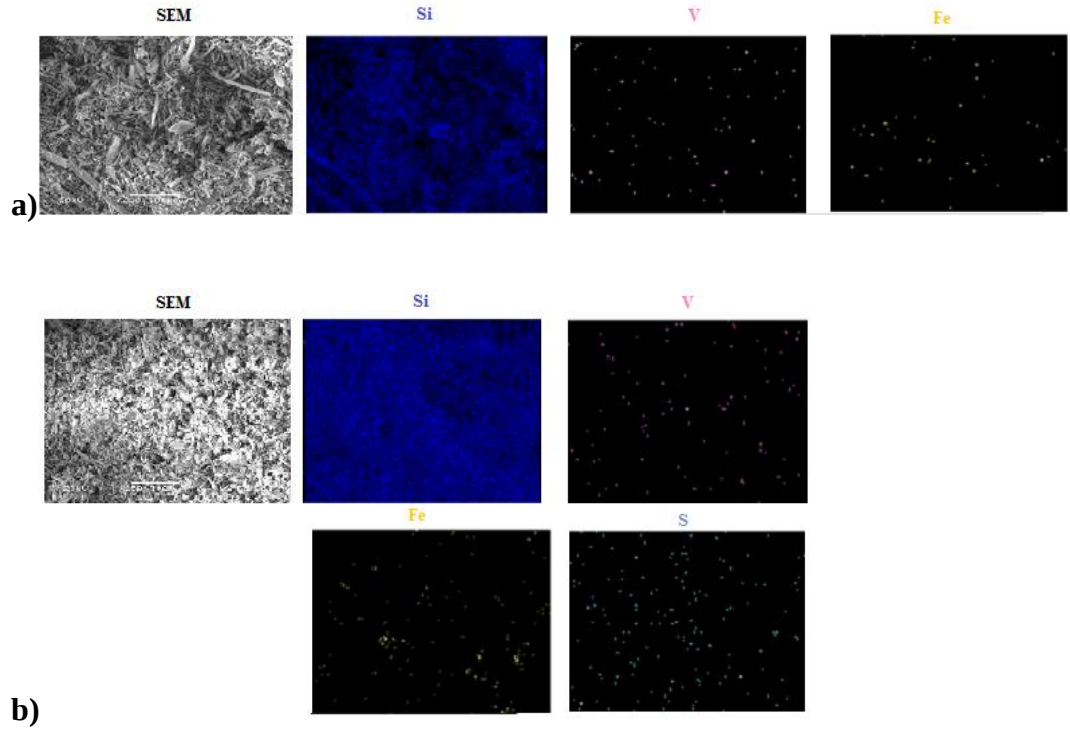
oksijen ihmal edilerek hesaplamalar oksijensiz olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kalsinasyon işleminin doğruluğunu test edebilmek için yapıda karbon elementi de incelenmiş ancak numune hazırlama sırasında alt kısımda karbon film kullanıldığı için numunelerde var olan karbon elementinin kullanılan karbon filmden kaynaklandığı bu nedenle analiz sonuçlarında bu durum ihmal edilerek sonuçlar irdelenmiştir (Bkz. Ek-4).

SBA-15 numunesinin temel yapısını oluşturan silisyum elementinin yapıda SBA-15 başta olmak üzere diğer tüm numunelerde de yoğun bir şekilde var olduğu, vanadyum ve demir kaynaklarının ise yapıda genel olarak homojen bir dağılım sergilediği, ayrıca her bir numune için yapıdaki $n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}}$ oranının artmasıyla metal kaynağının yapıdaki artışına bağlı olarak daha yoğun bir görüntünün elde edildiği gözlenmiştir. Bazı noktalarda metal elementlerinin kümeleşmiş gibi gözükmesi o numunelerin analizlerinin yalnızca dar alanda SEM analizinin gerçekleştirilmesi ile ilgili olduğu görüşüne varılmıştır. Analizlerin daha geniş alan taranarak yapılması durumunda bu bloklaşmanın olmayacağı ve daha doğru sonuçlar elde edileceği bilinmektedir. Sülfatlandırılmış numunelerde sülfür elementinin yapıya homojen olarak dağıldığı bazı numunelerde daha belirgin bir sülfür elementi dağılımı olduğu görülmektedir. Ayrıca bu analiz gerçekleştirilirken kalsinasyon işlemi sonrasında yapıda karbon elementinin kalıp kalmadığını kontrol etmek amacıyla karbon elementine de bakılmış ancak bazı numunelerde çıkmış bazılarında ise çıkmamıştır. Bu durumun analiz esnasında kullanılan karbon film tabakasından kaynaklandığı görüşüne varılmış ve bu nedenle bunların MAP haritalarına yer verilmemiştir.

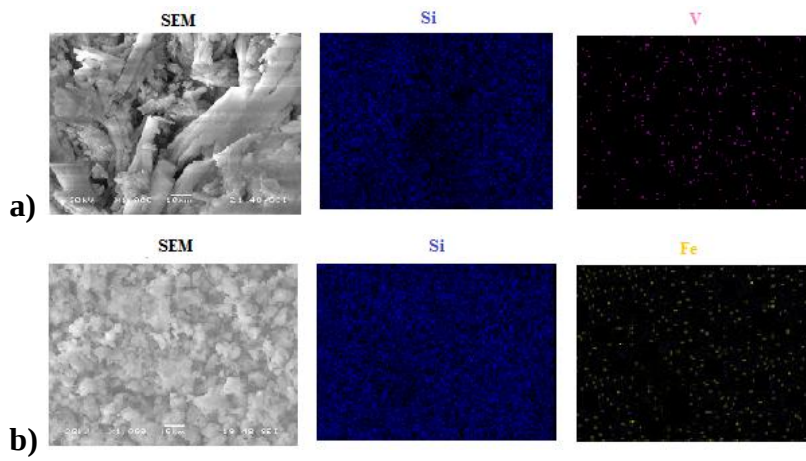
EDS analiz sonuçlarına bakıldığında yapıda metallerin düşük oranlarda değişimine bağlı olarak MAP haritalamalarında çok büyük değişimler gözlenmemiştir.



Resim 4.1. (a) V6-SBA-15, (b) S@V6-SBA-15, (c) Fe6-SBA-15, (d) S@Fe6-SBA-15 numunelerinin elementel dağılım haritalama görüntüleri



Resim 4.2. (a) VFe9-SBA-15, (b) S@VFe9-SBA-15 numunelerinin elementel dağılım haritalama görüntüleri



Resim 4.3. (a) V9-SBA-15 ve (b) Fe9-SBA-15 numunelerinin elementel dağılım haritalama görüntüleri

4.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Yapısına metal kaynağı yüklenmiş SBA-15 malzemelerinin yığın fazdaki kimyasal analizi gerçekleştirilmiş ve bu analiz sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

EDS analizinden elde edilen sonuçlara göre yapıya yüklenmesi hedeflenen metal oranı arttıkça çok büyük değişimlerin olmadığı ve metal oranının çözeltide bulunan miktarın sınırlı oranının yapıya yerleştirilebildiği görülmüştür. Bu durumun sentez çözeltisinin pH'nın oldukça küçük değerlerde olduğu için metal kaynaklarının silis duvarına yerleşmesini zorlaştırdığı belirlenmiştir. Literatürde benzer sentez şartlarında elde edilen metal içerikli numunelerde, yapıda istenilen metal oranından daha az yerleşme olduğu [Li ve ark., 2005, Gao ve ark., 2008] görülmüştür. Bazı çalışmalarda ise metal kaynağının yapıya hiç yerleşmediği görülmüştür [Kilos ve ark., 2005]. Aynı miktarda metal kaynağı yüklenen vanadyum ve demir içerikli numunelere bakıldığında demirin vanadyuma oranla daha çok yüklendiği görülmektedir. Demirin vanadyuma oranla yapıya daha fazla yerleşmesi, misel oluşumunu ve misel boyutlarının değişimine neden olmuştur. Örneklere ait X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında (Bkz. Şekil 4.2) ikincil piklerin kaybolması bu durum ile açıklanabilir. Ayrıca azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden de (Bkz. Şekil 4.6) düzgün gözenekliliğin bozulması histerisis davranışında belirgin değişime yol açmıştır.

Genel olarak tüm numunelerde yapıdaki metal oranında azalma olduğu görülmüştür. Sülfatlandırılan vanadyum içerikli SBA-15 numunelerinde metal oranında yaklaşık %10 oranında azalma meydana geldiği görülürken, sülfatlandırılan demir içerikli SBA-15 numunelerinde ise yapıdaki metal oranında çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Genel olarak bakıldığında yüzey sülfatlandırma işlemi sonrasında bu işlemin yapıdaki metal oranında azalmaya neden olduğu görülmüştür. Asit muamelesinin bir kısım metali silis duvardan kopararak miktarının azalttığı belirlenmiştir. Karışık vanadyum ve demir yüklenmiş SBA-15 numunesi sülfatlandırma işleminden sonra yapıya tekli metal yüklemenin aksine vanadyum

kaynağı oranında bir değişimin olmadığı ancak demir metalinde ise önemli bir azalma olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.5. SBA-15, M-SBA-15 ve sülfatlandırılmış M-SBA-15 (M= V- ve Fe-) numunelerine ait EDS analiz sonuçları

Numune	Sentez çözeltisindeki metal/Si mol oranı		Katı numunedeki metal/Si mol oranı		Katı numunedeki S/Si mol oranı
	V/Si	Fe/Si	V/Si	Fe/Si	S/Si
SBA-15	-	-	-	-	-
V6-SBA-15	0,06	-	0,009	-	-
V9-SBA-15	0,09	-	0,012	-	-
FE6-SBA-15	-	0,06	-	0,012	-
FE9-SBA-15	-	0,09	-	0,020	-
VFE9-SBA-15	0,09	0,09	0,004	0,020	-
S@SBA-15	-	-	-	-	0,013
S@V6-SBA-15	0,06	-	0,001	-	0,015
S@V9-SBA-15	0,09	-	0,002	-	0,008
S@Fe6-SBA-15	-	0,06	-	0,012	0,008
S@Fe9-SBA-15	-	0,09	-	0,011	0,006
S@VFe9-SBA-15	0,09	0,09	0,004	0,006	0,055

4.5. Fourier transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

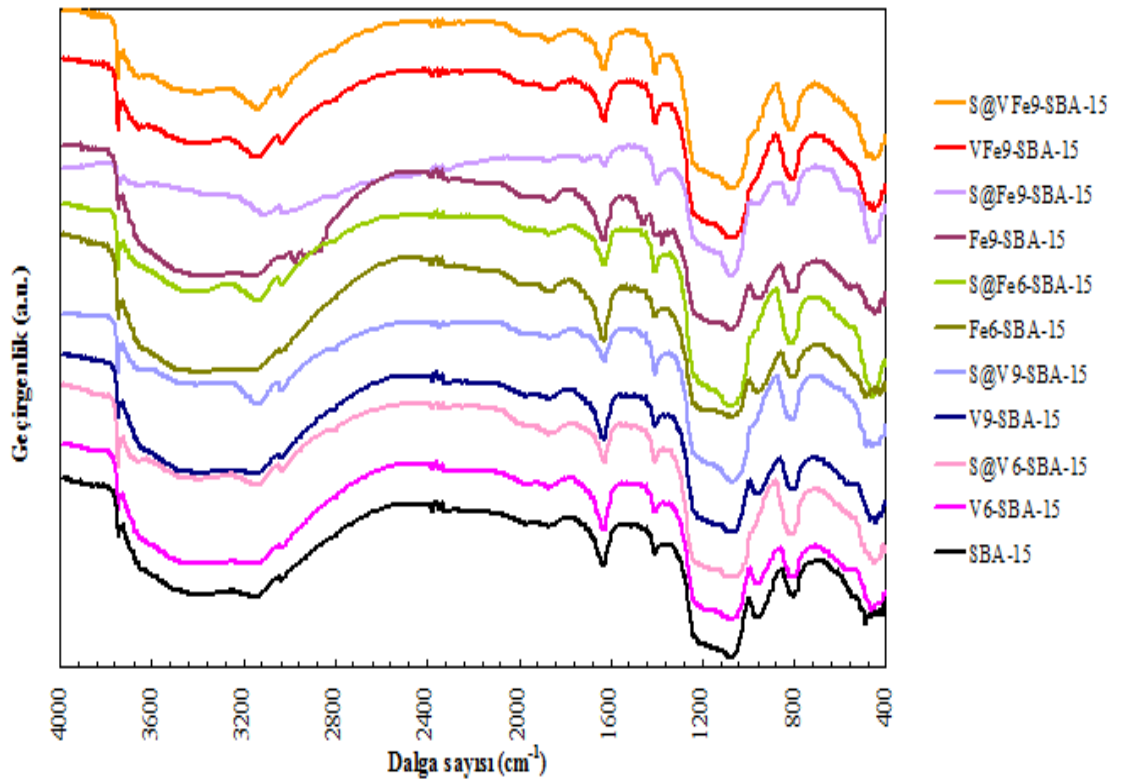
Infrared Spektrometresi yöntemi ile özellikle katalitik uygulamalarda yüksek yüzey alanı ve düşük üretim maliyeti nedeniyle destek malzemesi olarak kullanılan silika bazlı saf SBA-15 malzemesinin, yapıya metal yüklenmesi ve daha sonrasında numunelerin sülfatlandırması ile asiditlerinde meydana gelen değişimleri incelemek amacı ile piridin adsorplanması ardından farklı sıcaklıklarda desorplama işlemi ile

asidik bölgeler olan Lewis ve Bronsted asit merkezleri hakkında bilgi edinilmiştir. Saf SBA-15, hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen V- ve Fe- yüklenmiş SBA-15 numuneleri ve bunların sülfatlandırılması ile elde edilen numunelere ait FTIR spektrumları Şekil 4.13-4.19'de verilmiştir. Literatürde yapılan FTIR çalışmaları incelenerek dalga sayıları ile bağlar arasında ilişkiye ait bir çizelge oluşturulmuş ve bu çizelge Ek-5'te verilmiştir.

Numunelere ait oda koşullarında gerçekleştirilen FTIR analiz sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.13'te), $-OH$ gerginlik bölgesinde ($4000-3000\text{ cm}^{-1}$) 3750 cm^{-1} ve 3670 cm^{-1} dalga sayısında iki tane pik gözlenmektedir. $\sim 3750\text{ cm}^{-1}$ sayısındaki keskin pik Si-OH titreşiminden ve izole terminal silanol gruplarından, $\sim 3670\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki pik ise M-OH (M=V ve/veya Fe) veya $-OH$ gruplarından dolayı görüldüğü bilinmektedir [Voort ve ark., 1997, Jentys ve ark., 1996]. Tüm numunelerde 463 cm^{-1} , 808 cm^{-1} ve 1081 cm^{-1} dalga sayılarındaki bantlar yüzey O-Si-O titreşiminden, asimetrik ve simetrik Si-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [Kong ve ark., 2004]. Yaklaşık 960 cm^{-1} dalga sayısındaki yayvan pik tüm numunelerinde var olup, heteroatom SBA-15 için bu pik $[SiO_4]^{-}$ 'ün gerilme titreşiminden kaynaklandığı, M-SBA-15 (M=V ve/veya Fe) numunelerinde gözlenmesi ise Si-O-M etkileşiminden dolayı gözlemlendiği bilinmektedir [Luan ve ark., 2005]. 1978 ve 1868 cm^{-1} de yer alan iki tane şiddetli olmayan yayvan pik ve 1200 cm^{-1} dalga sayısında yer alan band yapıda Si-O-Si gerilmesinin varlığını göstermektedir [Wang, 2010]. 560 cm^{-1} dalga sayısında yer alan pik sadece metal yüklenmiş numunelerde yer almakta olup muhtemel metal bağlı silanol gruplarının varlığını ve $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayı aralığında gözlemlenen iki pikin orijinal numune ile de karşılaştırıldığında silanol gruplarına ait olduğu belirlenmiştir [Kustrowski ve ark., 2006].

Sülfatlandırma işlemi uygulandıktan sonra FTIR spektrumu alınan numunelerde (Şekil 4.13'te) 3750 , 3670 , 1400 , 1200 , 808 ve 463 cm^{-1} dalga sayılarındaki pik şiddetlerinde bir artma meydana gelmiştir. 1200 cm^{-1} dalga sayısında simetrik S-O-Si gerilmesi veya asimetrik ve simetrik S=O gerilmesinden kaynaklanan nedenle pik şiddetinde bir artış, 808 ve 463 cm^{-1} dalga sayısında kuvvetli HSO_4^{-} gerilmesi veya

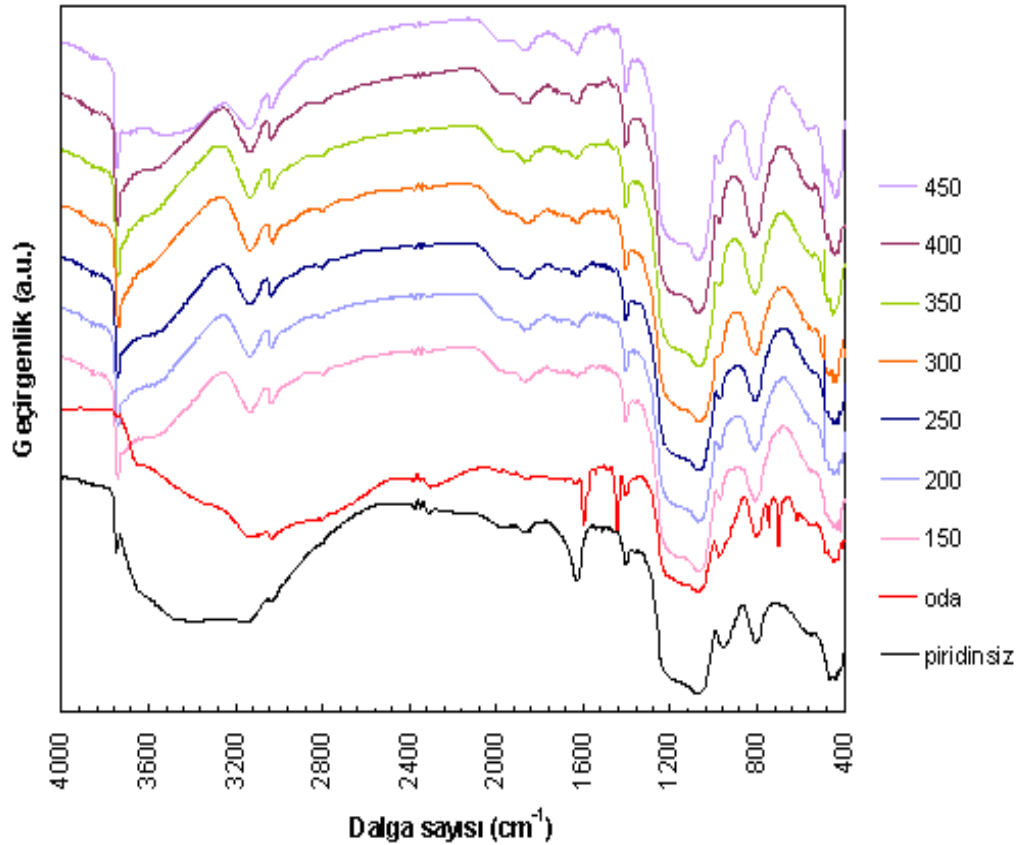
S-O gerilmesi, 1400 cm^{-1} dalga sayısında Si atomuna koordine olmuş sülfat iyonundan dolayı bir artış olduğu görülmektedir [Selveraj ve ark., 2004, Rao, 1963]. Ancak 1620 ve 960 cm^{-1} dalga sayısındaki piklerde ise yayvanlaşma ve pik şiddetlerinde bir azalma meydana gelmiş, bu yayvanlaşmanın SO_2 deformasyonundan kaynaklandığı bilinmektedir [Selveraj ve ark., 2004].



Şekil 4.13. SBA-15, V- ve Fe- içerikli SBA-15 ve sülfatlandırılmış metal-SBA-15 için piridinsiz örneklerin FTIR grafikleri

Infrared spektroskopisinde piridin adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon merkezi Lewis (elektron verici) ve kimyasal adsorpsiyon merkezi Bronsted (proton alıcı) asitliğinin tespitinde yararlanılmaktadır. Bu amaçla numunelerde Bronsted ve Lewis merkezlerinin birbirinden ayrımını olanaklı kılmak amacıyla prob molekül olarak seçilen piridin numunelere adsorplanması sağlanmıştır. Bunun için SBA-15, vanadyum ve demir içerikli numunelerin ve bu numunelerin sülfatlandırılması ile elde edilen geçirgenlik piklerinin farklı sıcaklıktaki IR spektrumları izlenmiştir. Bu

alışmalar sonucunda $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında 0,06 vanadyum yüklenmiş SBA-15 numunesine ait FTIR spektrumu Şekil 4.13'te verilmiş ve diğer numunelere ait spektrumlar Ek-4'te incelenmiştir. Tüm numunelere ait $1300-1700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınan spektrumlar Şekil 4.15-4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.14. V6-SBA-15 numunesine ait piridinsiz ve piridin adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları

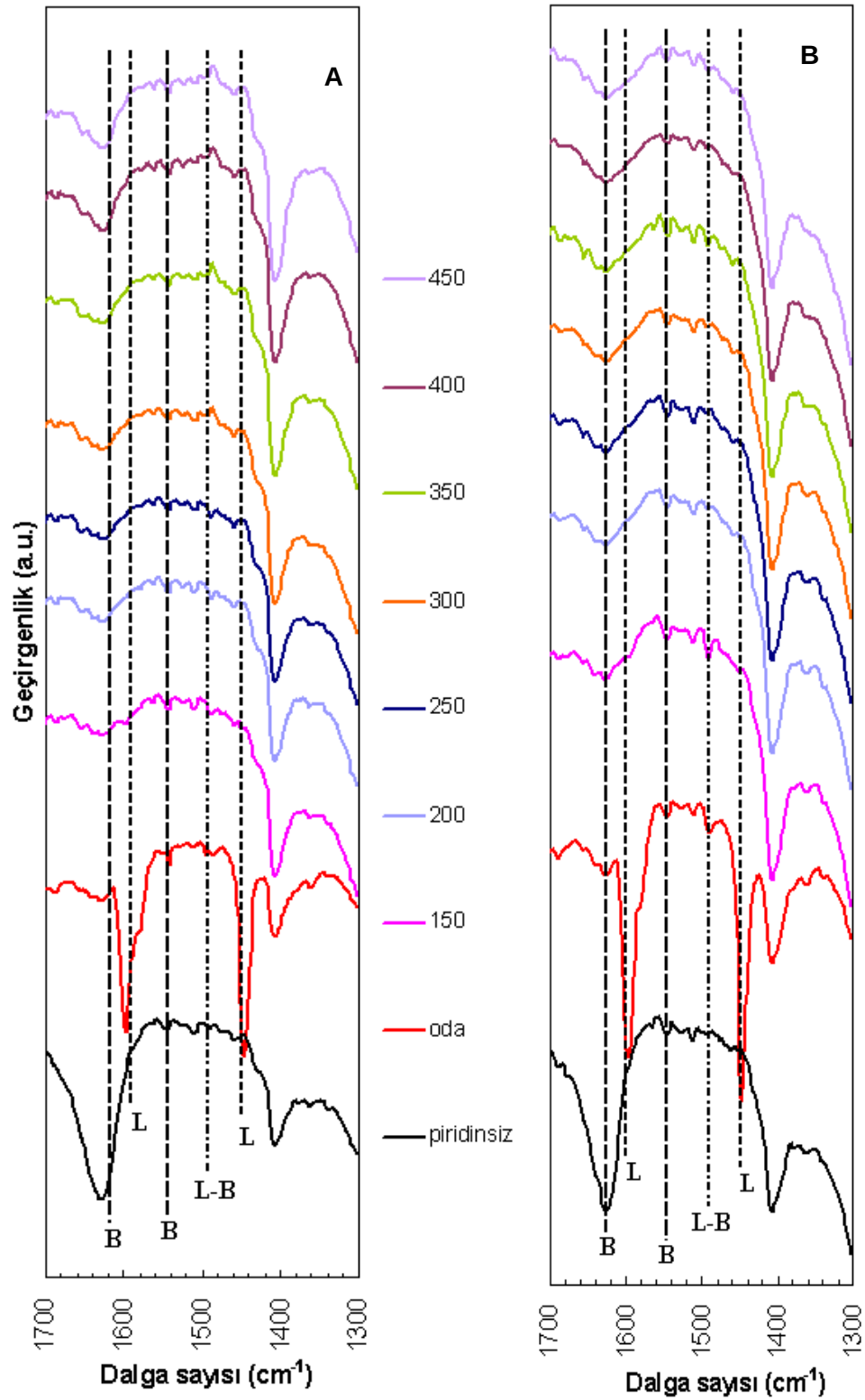
Yapısına 0,06 mol oranında vanadyum yüklenmiş SBA-15 numunesine ait FTIR analiz sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.14'te), 3750 cm^{-1} ve 3670 cm^{-1} dalga sayısında (Si-OH titreşiminden ve izole terminal silanol gruplarını temsil eden) gözlemlenen iki pikin piridin adsorpsiyonu ile kapandığı ve sıcaklığın artışı ile yapıdan zayıf hidrojen bağlarının uzaklaşmasına bağlı olarak pikin belirginleştiği özellikle $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve üzeri sıcaklıklarda yapılan desorplama işleminde pikin daha da

belirgin hale geldiği görülmüştür. Oda koşullarında piridinsiz ve piridin adsorplanmış örnekte $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen yayvan pikin yüzeye adsorplanan su pikini gösterdiği artan sıcaklıkla yapıdan suyun uzaklaşması ile bu yayvan pikin daraldığı görülmüştür. Yapıda ki yoğun silanol gruplarının varlığı nedeniyle $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen iki keskin pikin piridin adsorpsiyonu ile kapandığı ve sıcaklık artışı ile çok keskin hale geldiği görülmüştür. SBA-15 numunesinde yaklaşık 960 cm^{-1} dalga sayısındaki yayvan pikin SiO_4 gerilme titreşiminden kaynaklandığı, yine M-SBA-15 (M=V- ve/veya Fe-) numunelerinde de varlığını göstermesi yapıda Si-O-M etkileşiminin olduğu belirlenmiş ve bu pikin sıcaklık artışı ile giderek kapandığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen anormal değişimlerin yapıda piridin koklaşmasına bağlı olduğu söylenebilir. Yapısına farklı mol oranında vanadyum ve demir yüklenmiş sonrasında sülfatlandırılarak elde edilen numunelere ait spektrumlar benzerlik göstermiş bu nedenle numunelere ait FTIR spektrumları Ek-5'te verilmiştir.

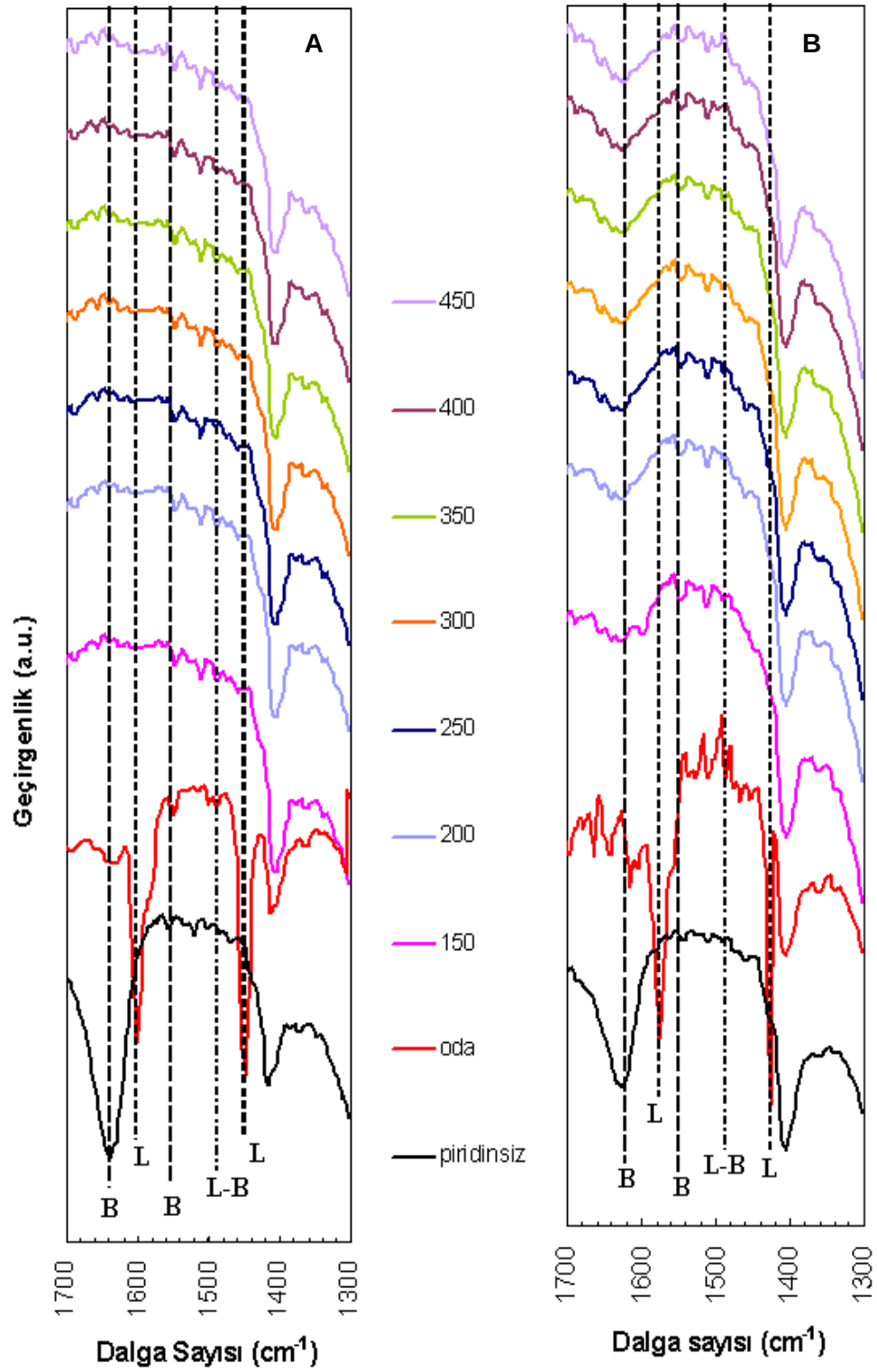
SBA-15 destekli metal yüklenmiş numunelerin sülfatlandırılma işleminden sonra özellikle sülfatlandırmanın malzemelerin asitliği ne yönde etki ettiğini incelemek amacı ile piridin adsorplaması yapılarak numunelerin spektrumları alınmış ve sonrasında sıcaklık artışı ile değişimleri $1300-1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında incelenmiş ve bu numunelere ait FTIR spektrumları Şekil 4.15-4.19'da verilmiştir. $1300-1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında spektrumu alınan numunelere ait grafiklere bakıldığında piridin numuneye adsorplanması sonucu yaklaşık 1450 ve 1595 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen iki pikin Lewis asit merkezlerinin varlığını göstermekte olup metal-SBA-15 ve sülfatlandırılmış metal-SBA-15 (metal=V- ve/veya Fe-) numunelerin hepsinde belirgin bir şekilde varlığını göstermektedir. Belirgin bir şekilde tüm numunelerde sülfatlandırma işleminden sonra Lewis asidi temsil eden pik şiddetlerinde ciddi bir artışın olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile fiziksel adsorpsiyon merkezi olan Lewis asit bölgelerinde yer alan pik şiddetlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Aynı şekilde numunelerde yaklaşık 1550 cm^{-1} ve $1620-1640\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında gözlemlenen iki pikin Bronsted asit bölgelerini ifade ettiği ve bu bölgelere piridin adsorplanması ile pik şiddetlerinde çok belirgin bir artışın olmadığı ve bu pikin yüksek sıcaklıklara kadar korunduğu görülmüştür. 1495 cm^{-1}

dalga sayısında gözlenen pik Lewis-Bronsted asit merkezinin varlığını göstermekte olup tüm numunelerde var olmakta ve piridin adsorplanmasından sonra belirgin bir artışın olmadığı görülmektedir.

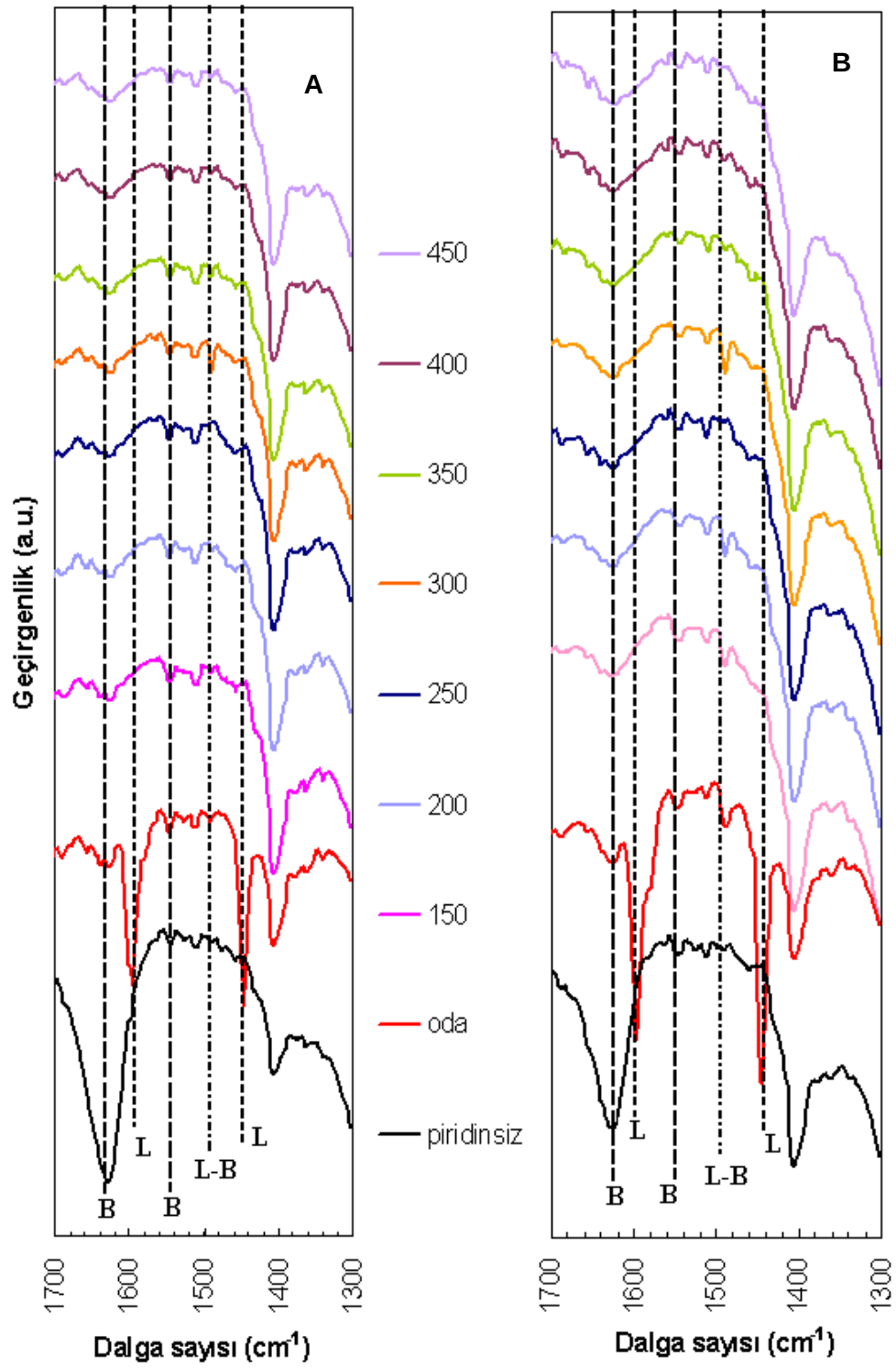
Bu FTIR çalışması kapsamında prob molekül olarak amonyak çözeltisi kullanılarak mol oranı 0,06 içerikli vanadyum ve demir SBA-15 numuneleri ile çalışılmış ve Ek-6.3'te verilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda 1450 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen Lewis asit pikinde piridin adsorplanarak yapılan numunelerden farklı olarak bu bölgede pik şiddetinde bir azalmanın olduğu ve 1595 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen ikinci Lewis asit pikinde hiç gözlenmediği görülmüştür. Yaklaşık 1550 cm^{-1} ve $1620\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında gözlemlenen Bronsted asit bölgelerini ifade eden piklerin piridin adsorplaması yapılarak çalışılan numunelerle benzerlik gösterdiği görülmüş ve bu bölgedeki piklerin yüksek sıcaklıklara kadar korunduğu görülmüştür.



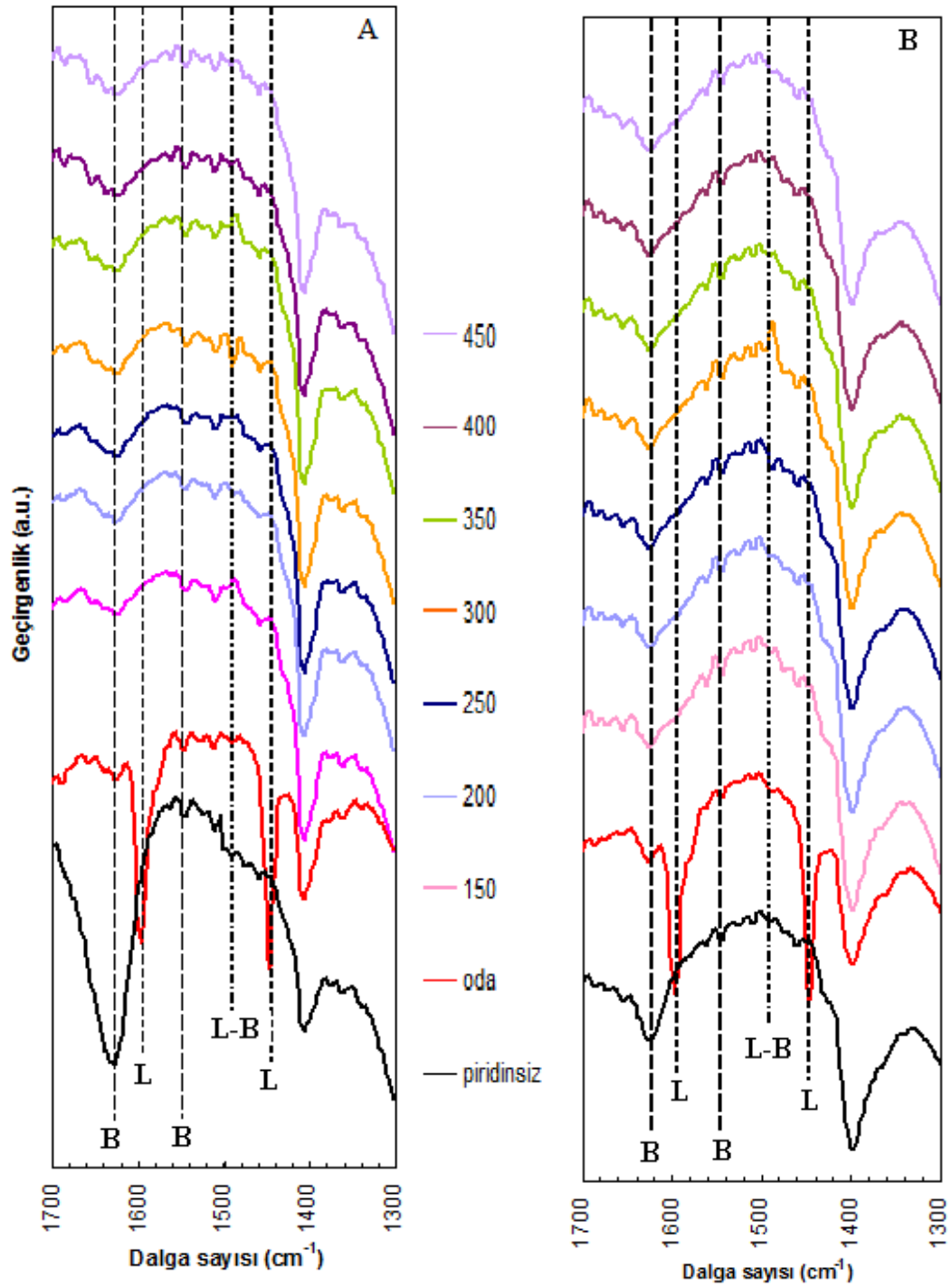
Şekil 4.15. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) V6-SBA-15 B)S@V6-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları



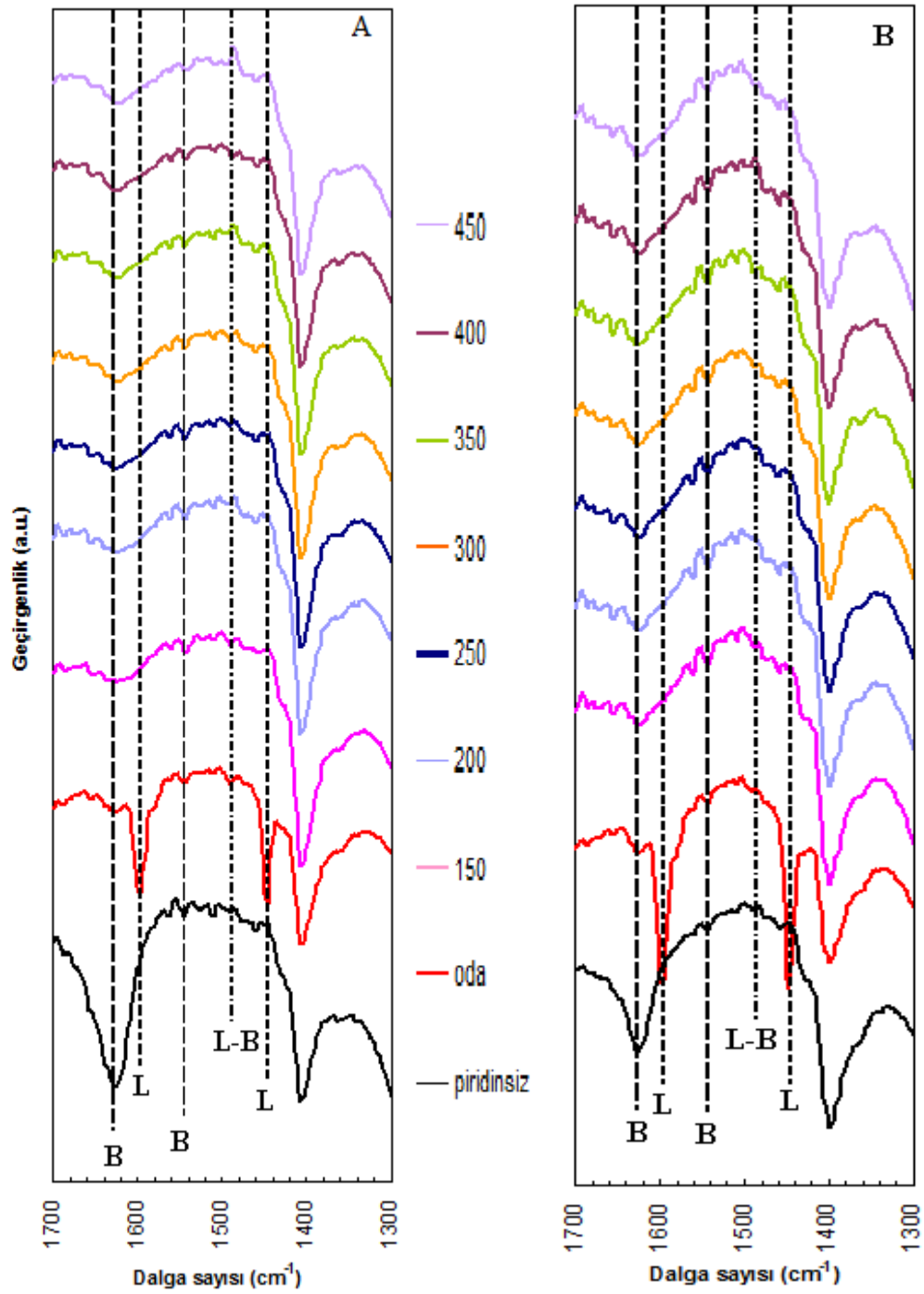
Şekil 4.16. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) V9-SBA-15 B)S@V9-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.17. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) Fe6-SBA-15 B)S@Fe6-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.18. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) Fe₉-SBA-15 B) S@Fe₉-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları



Şekil 4.19. Piridinsiz ve farklı sıcaklıklarda piridin desorplanarak A) VFe9-SBA-15 B) S@VFe9-SBA-15 numuneleri için elde edilen FTIR spektrumları

5. SONUÇ

Hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak SBA-15 (asit kaynağı olarak HCl ve H₂SO₄ kullanılarak ayrı ayrı sentezlenen), vanadyum ve demir içerikli tekli ve ikili kombinasyonlarda metal-SBA-15 (V-, Fe- ve VFe-SBA-15) ve metal içerikli numunelerin sentez sonrası sülfürik asit çözeltisi ile sülfatlandırılması (S@V, S@Fe ve S@VFe-SBA-15) ile malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen malzemelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için XRD, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, EDS, FTIR gibi teknikler kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numunelerin karakterizasyonları sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Elde edilen numunelere ait X-ışını kırınım verilerine göre tüm numunelerde yaklaşık 2 θ değeri 0,82⁰'de en yüksek piki verdiği belirlenmiştir. Yapıya metal yüklenmesi ile elde edilen örneklerde kristal yapının iyileştiği (pik şiddetlerinin artışından) ve yüzey sülfatlama sonrası yapının korunduğu sonucuna varılmıştır. SBA-15, metal içerikli ve sülfatlandırılmış numunelerde 1⁰-2⁰ Bragg açısı aralığında diğer karakteristik ikincil pikler de gözlemlenmiştir. Metal oranının artışı ve yüzey sülfatlandırma sonrası ikincil pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Sadece Fe/Si mol oranının 0,09 olduğu durumda ve malzeme sülfatlandırıldıktan sonra 1-2⁰ Bragg açısı aralığında diğer numunelerde var olan bu pikler görülememiştir. Bu durumun demirin artan miktarının misel oluşum mekanizmasını etkilediği, misellerin farklı uzunluklarda oluşumuna neden olarak gözeneklerin de farklı boyutlarda oluşmasına yol açtığı ve heteroatomların iskelet yapıda birleşiminden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Sülfürik asit çözeltisi ile sentezlenen numunede hidroklorik asit çözeltisi ile sentezlenen numuneye göre karakteristik üç pikin şiddetlerinde (özellikle (100) düzleminde ait olan) düşük şiddete sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun aynı hacim miktarlarında ancak farklı asit kaynakları kullanılarak sentezlenen saf SBA-15 numunelerinde, sülfürik asitin sahip olduğu proton sayısının fazla (iki katı) ve yapıda asitlik oranının yüksek olmasından dolayı malzemenin duvarlarında yıkılma/çökelmelere neden olduğu sonucuna varılmıştır.

X-ışını kırınım desenlerinde (2θ değeri $10-90^\circ$ arasında) metal pikleri belirgin olarak gözlenememiş olup bu durum EDS analiz sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde metallerin amorf silika duvarı içerisine düzgün dağılımından kaynaklandığı veya küçük gözenekler içine yerleşmiş olabileceği ve metal miktarının yapıdaki silisyum miktarının yanında çok az olması sebebiyle metal bileşiklerine ait piklerin gözlenemediği görülmüştür.

Duvar kalınlığı, kristal düzlemler ve iki gözenek merkezi arasındaki mesafenin saf SBA-15 numunesinde düşük olduğu, metal yüklemesi ve aynı metal/Si oranında metal yüklenmesi sonrası sülfatlandırılan örneklerde bu değerlerde artış olduğu görülmüştür. Sentez sırasında asit kaynağı olarak sülfürik asit çözeltisinin kullanılması ile duvar kalınlığının arttığı ve bu durumun gözenek çapının azalması ile sonuçlandığı gözlenmiştir. Asit kaynağının farklı olması ve proton sayısının iki katına çıkması ile hidroliz mekanizmasında olası değişikliğin bu duruma yol açtığı düşünülmüştür.

Adsorbsiyon izotermi bazı numunelerde yapıda mikrogözeneklerin varolduğu düşük kısmi basınç bölgelerinde ($P/P_0 < 0,01$) adsorplanan gaz hacim değeri, mikro+mezogözenek bölgesinde ($P/P_0 > 0,3$) adsorplanan gaz hacim değerinin yaklaşık %20'si olduğu belirlenmiştir.

Metal içerikli SBA-15 numunelerinin sentez çözeltisinde V/Si metal oranı ile tek nokta BET, çok nokta BET, spesifik, BJH(ads) ve mikrogözenek yüzey alan değerlerine yüzey alan değerlerinde artma olduğu ancak yapısında artan Fe/Si metal oranı (Fe/Si mol oranı 0,09 olan örnekte) ile bu değerlerde bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durumun sentez çözeltisindeki metal miktarının artışının misel oluşum mekanizma değişime yol açtığı ve oluşan gözeneklerde sınırlamalar ile yüzey alan değerlerinin düşmesine neden olduğu sonucuna varılmıştır. Yüzey sülfatlandırması sonrası örneklerin yüzey alan değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Bu azalmanın malzemenin sülfürik asit çözeltisi ile yüzey sülfatlandırma işlemi sonrası küçük gözenek duvarlarının özütlemeye ile deformasyonu

veya olası yıkılmalar ile küçük gözeneklerin kaybolması ve daha büyük gözeneklerin oluşması ile açıklanabilir.

SBA-15 destekli metal içerikli numunelerin ve sülfatlandırılmış metal içerikli SBA-15 numunelerinin, saf SBA-15 numunesine göre mevcut mikrogözenek hacimlerinin arttığı görülmektedir. V-t grafiklerinden, vanadyum ve demir metal kaynağının yapıya yüklenmesi ile mikrogözenek hacimlerinin %64'lük mikrogözenekliliğin %70'lere kadar arttığı görülmektedir. Sülfatlandırılmış metal içerikli numunelerde ise mikrogözenekliliğin %85'lere kadar çıktığı belirlenmiştir. Sentez çözeltisindeki metal oranının artmasına bağlı olarak mikrogözenek hacim değerlerinde azda olsa bir azalmanın olduğu ve bu azalmanın yapıya yerleştirilen metal kaynaklarının miktarının az olmasından kaynaklandığı ve sentez aşamasında misel oluşumu sırasında meydana gelen sınırlamalardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Sülfatlandırılmış numunelerin asit ile muamele edilmesinin malzeme duvarlarının bozulması veya yıkılması ile sonuçlandığı, bu durumun duvar kalınlıklarında artışa neden olduğu, genel olarak mezogözenek gözenek hacim değerlerinde azalmanın olduğu ancak toplam hacim değerlerinde artış olduğu ve yüzey alan değerlerinde sülfatlandırma işlemi ile azalış olduğu görülmüştür. Tüm numuneler için t-metot ile hesaplanan mikrogözenek hacim değerleri, DR-metot ile hesaplanan mikrogözenek hacim değerlerinden yüksek olduğu belirlenmiştir.

Tüm numunelerin mikrogözenek bölgesinde elde edilen gözenek boyut dağılımlarının daha yayvan ve mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmine oranla daha az olduğu buna karşın mezogözenek bölgesinde elde edilen gözenek boyut dağılımının dar ve dik olduğu sonucuna varılmıştır. Bu davranışın numunelere ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinde görüldüğü üzere P/P_0 'ın 0,6-0,8 olduğu aralıktaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerindeki ani artış davranışından kaynaklandığı bilinmektedir.

Metal içerikli örneklerde BJH(des)-metot ile belirlenen ortalama mezogözenek çap değerlerinde (Fe9-SBA-15 ve VFe9-SBA-15 numuneleri hariç) bir artış olduğu görülmüştür. Metal yerleştirmesi sonrası yüzey sülfatlanan örneklerin ise genellikle

mezogözenek çap değerlerinde azalış olduğu görülmüştür. Metal içerikli numunelerin sentez sonrası sülfürik asit ile sülfatlandırması elde edilen numunelere ait ortalama gözenek boyut grafikleri incelendiğinde BJH-metot ile belirlenen ortalama mezogözenek çap değerlerinde genel olarak bir azalış, SF-metot kullanılarak belirlenen ortalama mikrogözenek çap değerlerinde artış olduğu, ortalama mikrogözenek boyutlarının ise yüzey sülfatlandırma işlemi sonrasında yaklaşık 1-2 nm aralığında bir artış olduğu belirlenmiştir.

MAPPING/SEM analizleri yapıya metal yerleştirme oranının çözeltideki metal oranının artışı ile çok fazla etkilenmediğini göstermiştir. Misel oluşumu dolayısıyla da gözenek yapısının oluşumu ve metal yüklemesinin yapıya etkisini belirleyebilmek için SEM-EDS analiz tekniğinin yanı sıra TEM analiz yönteminden de yararlanılabilir.

Numunelerin orijinal FTIR analizi sonuçlarına bakıldığında malzemelerin yapılarının büyük bir kısmının silanol gruplarının oluşturduğu görülmüş ve sülfatlandırma işleminden sonra özellikle yapıya sülfonol gruplarına ait (3750, 3670, 1400, 1200, 808 ve 463 cm^{-1} dalga sayılarındaki) pik şiddetlerinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Pridin adsorbsiyonu ile gerçekleştirilen analiz ile tüm numunelerde Lewis asit bölgelerinde yer alan (1450 ve 1595 cm^{-1} dalga sayısında) iki pikin çok belirgin bir şekilde olduğu ve sülfatlandırma işleminden sonra bu piklerin oldukça belirginleştiği görülmüştür. Bronsted asit bölgelerine ait pikler (1550 cm^{-1} ve 1620-1640) numunelerde varlığı gösterse de yine de bu piklerin düşük metal yüklemesinden dolayı yeterli pik şiddetine ulaşamadığı sonucuna varılmıştır. Piridin yerine amonyak çözeltisi adsorbsiyonu kullanılarak analizi gerçekleştirilen numunelerde Lewis piklerinin neredeyse hiç gözlenmediği, Bronsted asit merkezlerinin ise piridin adsorplanmış numuneler ile benzerlik gösterdiği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Balcı, S., Gökçay, E., “Effects of drying methods and calcination temperature on the physicochemical properties of iron intercalated clays”, *Mater.Chem.Phys.*, 76: 46-51 (2002).
- Balcı, S., Gökçay, E., “Pore structure and surface acidity evaluation of Fe-PILCs”, *Turk J. Chem.*, 33: 843-856 (2009).
- Birkholz, M., Zaumseil, P., Kittler, M., Wallat, I., Heyn, M.P., “Structure of biomembrane-on-silicon hybrids derived from X-ray reflectometry” *Materials Science and Engineering: B*, 134(2-3):125-129 (2006).
- Capek, L., Adam, J., Bulanek, L., Kosova, G., Cicmanec, P., Knotek, P., “Oxidative dehydrogenation of ethane over vanadium supported on mesoporous materials of M41S family”, *Applied Catalysis A*, 342:99-106 (2008).
- Ciesla, U., Schüth, F., “Ordered mesoporous materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27: 131-149 (1999).
- Du, G., Lim, S., Pinault, M., Wang, C., Fang, F., Pfefferle, L., Haller, G.L., “Synthesis, characterization and catalytic performance of highly dispersed vanadium grafted SBA-15 catalyst”, *Journal of Catalysis*, 253:74-90 (2008).
- Dullien, F.A.L., “Porous Media Fluid Transport and Pore Structure”, 2 ed., *Academic Press*, 1991.
- Duong, D.Do., “Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics”, Vol. 2, *Imperial College Press*, USA, 112, 130, 143-147, 156-159, (1998).
- Erdik, E., Sarıkaya, Y., “Temel Üniversite Kimyası”, *Gazi Kitapevi*, 13.baskı, Ankara, 349-350, 487-512 (1999).
- Fuxiang, L., Feng, Y., Yongli, L., Ruifeng, L., Kechang, X., “Direct synthesis of Zr-SBA-15 mesoporous molecular sieves with high loading: Characterization and catalytic performance after sulfated”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 101: 250-255 (2007).
- Gao, F., Zhang, Y., Wan, H., Kong, Y., Wu, X., Dong, L., Chen, Y., “The states of vanadium species in V-SBA-15 synthesized under different pH values”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110: 508-516 (2008).
- Garg, S., Soni, K., Kumaran, G.M., Bal, R., Marek, K.G., Gupta, J.K., Sharma, L.D., Dhar, G.M., “Acidity and activities of sulfated zirconia inside SBA-15”, *Catalysis Today*, 141: 125-129 (2009).

Gracia, M.D., Balu, A.M., Campelo, J.M., Luque, R., Marinas, J.M., Romero, A.A., “Evidences of the in situ generation of highly active Lewis acid species on Zr-SBA-15”, *Applied Catalysis A: General*, 371: 85-91 (2009).

Güçbilmez, Y., Doğu, T., Balcı, S., “Activity comparison of MCM-41 and V-MCM-41 catalysts for ethanol selective oxidation and DRIFTS analysis”, *Inter.J Chem.Reac.Eng.*, 7, Article A63: 1-17 (2009).

Güçbilmez, Y., Doğu, T., Balcı, S., “Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using mesoporous V-MCM-41 catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45: 3496-3502 (2006).

Güçbilmez, Y., Doğu, T., Balcı, S., “Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalyst”, *Catalysis Today*, 100: 473-477 (2005).

Hazer, B., “Genel Kimya”, *Karadeniz Teknik Üniv. Fen-Edeb. Fak.*, yayın no: 149, Trabzon (1990).

Hess, C., Drake, I.J., Hoefelmeyer, J.D., Tilley, T.D. , Bell, A.T., “Partial oxidation of methanol over highly dispersed vanadia supported on silica SBA-15”, *Catalysis Letters*, 5:1-8 (2005).

Hua, W., Yue, Y., Gao, Z., “Acidity enhancement of SBA mesoporous molecular sieve by modification with $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 170:195-202 (2001).

Jentys, A., Pham, N. H., Vinek, H., “ Nature of hydroxy groups in MCM-41”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92: 3287 (1996).

Kilos, B., Nowak, I., Ziolk, M., Tuel, A., Volta, J.C., “Transition metal containing (Nb, V, Mo) SBA-15 molecular sieves- synthesis, characteristic and catalytic activity in gas and liquid phase oxidation”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158:1461-1468 (2005).

Kong, Y., Zhu, H.Y., Yang, G., Guo, X.F., Hou, W.H., Yan, Q.J., Gu, M., Hu, C., “Investigation of the Structure of MCM-41 Samples with a High Copper Content”, *Advanced Functional Materials*, 14: 816–820 (2004).

Kustrowski, P., Segura, Y., Chmielarz, L., surman, J., Dziembaj, P.C., Vansant, E.F., “ VO_x supported SBA-15 catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in the presence of N_2O ”, *Catalysis Today*, 114: 307-313 (2006).

Li,Y., Feng, Z., Lian, Y., Sun, K., Zhang, L., Jia, G., Yang, Q., Li,C., “Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84:41-49(2005).

Lowell, S., Shields, J.E., "Powder Surface Area and Porosity", 3rd edition, **Chapman and Hall**, Great Britian, 11-13, 53-89 (1991).

Lu, G.Q., Zhao, X.S., "Nanoporous Materials: science and engineering", Vol.4, **Imperial College Press**, London, 15 (2004).

Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F., "Verified syntheses of mesoporous materials", **Microporous and Mesoporous Materials**, 125:170–223 (2009).

Mishra, T., Parida, K.M., " Effect of sulfate on the surface and catalytic properties of iron-chromium mixed oxide pillared clay", **Journal of Colloid and Surface Science**, 301: 554-559 (2006).

Mohamed, K., Khalil, S., "Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature", **Journal of Colloid and Interface Science**, 315: 562-568 (2007).

Moreno, S., Sanabria, N., Alvarez, A., "Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction", **Catalysis Today**, 133-135: 530-533 (2008).

Moronta, A., Oberto, T., Carruyo, G., Solano, R., Sanchez, J., Gonzalez, E., Huerta, L., "Isomerization of 1-butene catalyzed by ion-exchanged, pillared and ionexchanged/pillared clays", **App.Catal. A.Gen.**, 334: 173-178 (2008).

Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range", **Advances in Colloid and Interface Science**, 89-90: 439-466 (2001).

Popova, M., Szegedi, A., Zheleva, C., Mitov, I., Kostova, N., Tsoncheva, T., "Toluene oxidation on titanium- and iron-modified MCM-41 materials", **Journal of Hazardous Materials**, 168:226–232(2009).

Rao, Y., Kang, J., Trudea, M., Antonelli, D. M., " Investigation of the catalytic activities of sulfated mesoporous Ti, Nb, and Ta oxides in 1-hexene isomerization", **Journal of Catalysis**, 266: 1-8 (2009).

Rao, C.N., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", **Academic Press**, New York, 339 (1963).

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., "Adsorption by Powders and Porous Solid", **Academic Press**, Great Britian, 205 (1999).

Selveraj, M., Sinha, P.K. ve Pandurangan, A., "Synthesis of dypnone using $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}$ MCM-41mesoporous molecular sieves", **Microporous and Mesoporous Materials**, 70: 81–91 (2004).

Tsoncheva, T., Ivanova, L., Dimitrova, R., Rosenholm, J., “Physicochemical and catalytic properties of grafted vanadium species on different mesoporous silicas”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 321: 342-349 (2008).

Tu, C.H., Wang, A.Q., Zheng, M.Y., Wang, X.D., Zhang, T., “Factors influencing the catalytic activity of SBA-15 supported copper nanoparticles in CO oxidation”, *Applied Catalysis A: General*, 297: 40-47 (2006).

Qiang, L., Wen-Zhi, L., Dong, Z., Xi-Feng, Z., “Analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry (Py–GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts”, *Journal Anal. Appl. Pyrolysis*, 84: 131–138 (2009).

Wang, H., Wang, B., Liu, C., Dong, W., “Oxidative carbonylation of methanol over copper ion-containing ionic liquids immobilized on SBA-15”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 134: 51-57 (2010).

Voort, P.V.D., White, M.G., Mitchell, M.B., Verberckmoes, A.A., Vansant, E.F., “The effect of water on the structure of supported vanadium oxide structures. An FT-RAMAN, in situ DRIFT and in situ UV-VIS diffuse reflectance study”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53: 2181-2187 (1997).

Yuan, P., Bergaya, F.A., Tao, Q., “A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay”, *J. Colloid Inter. Sci.*, 142-149 (2008).

Zang, Y., Gao, F., Wan, H., Wu, C., Kong, Y., Wu, X., Zhao, B., Dong, L., Chen, Y., “Synthesis, characterization of bimetallic Ce-Fe-SBA-15 and its catalytic performance in the phenol hydroxylation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113:393-401 (2008).

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

Zhang, Q., Yang, W., Wang, X., Wang, Y., Shishido, T., Takehira, K., “Coordination structures of vanadium and iron in MCM-41 and the catalytic properties in partial oxidation of methane”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77:223-234(2005).

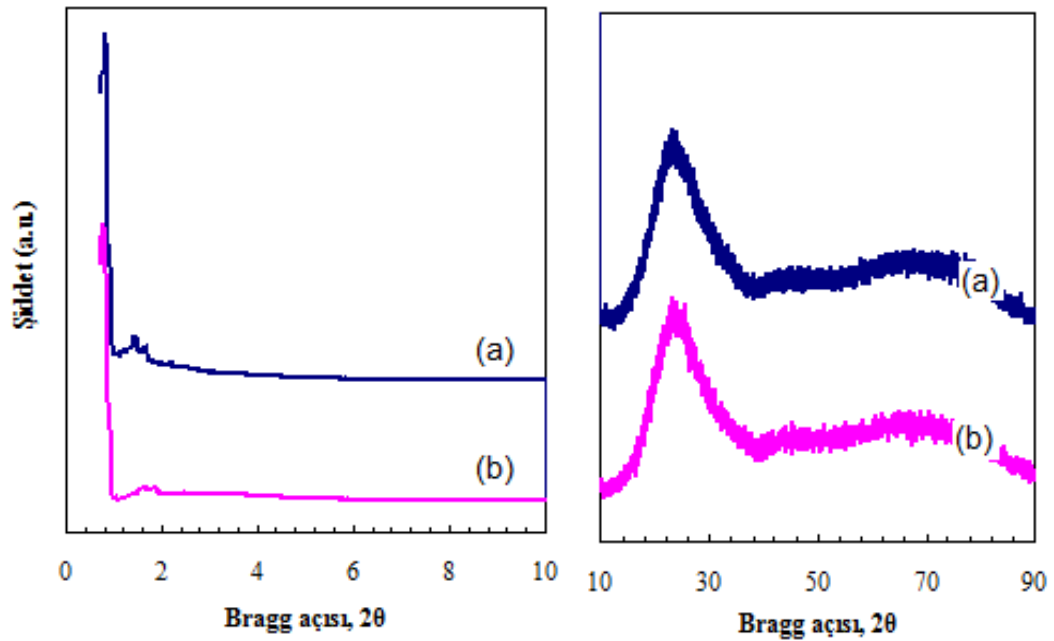
Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., “ Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores”, *Science*, 279: 548-552 (1998).

Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and oligometric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures”, *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 6024-6036 (1997).

EKLER

EK-1 V6-SBA-15 Numunesi Üzerine Yıkama Etkisinin İncelenmesi

Aynı sentez yöntemi (Bölüm 3'te) kullanılarak sentezlenmiş SBA-15 destekli %6 mol oranında vanadyum yüklenmiş numune için yıkama işlemi farklı miktarlarda deiyonize su ile gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda yapılan XRD karakterizasyonu sonucunda Şekil 1.1'de görüldüğü üzere yıkama oranı fazla olan numunede az olan numuneye göre her üç pik şiddetinde de bir azalma meydana gelmiştir. Literatürle de orantılı bir şekilde yıkama işleminin SBA-15 numunesi üzerine olumsuz etkisi gözlenmiştir.



Şekil 1.1. V6-SBA-15 numunesine (a) az miktarda, (b) çok miktarda yıkama işlemine tabi tutulan numunelere ait XRD desenleri

Numunelere ait metallerin dağılımı hakkında bilgi sahibi olabilmek için 2θ değeri $10-90^\circ$ Bragg açılarındaki alınan X-ışını kırınım desenlerinde herhangi bir farklılık olmamakla birlikte yalnızca yıkama oranı fazla olan numunenin pik şiddetinde azalma gözlemlenmiştir.

EK-2 Vanadyum ve Demir Bileşikleri için X-Işını Kırınım Verileri (CuK α ışın kaynaklı) Düzlemler Arası Mesafe (Å)-Bragg Açısı (2 θ)

Çizelge 2.1. Değişik Vanadyum Bileşikleri için Düzlemler Arası Mesafe (Å)- Bragg Açısı (2 θ) [<http://www.webmineral.com/MySQL/xray.php>]

Bileşenler	$d_1(\text{Å})^*$	$2\theta_1^{**}$	$d_2(\text{Å})^*$	$2\theta_2^{**}$	$d_3(\text{Å})^*$	$2\theta_3^{**}$
VO_2	3,390	27,03°	2,649	35,56°	4,350	20,74°
V_2O_5	4,339	20,80°	2,883	32,30°	4,067	22,26°
V_2O_3	2,713	34,60°	1,699	65,06°	2,477	38,46°
V_3O_5	1,379	<90°	1,717	63,80°	1,633	70,63°
V_3O_5	1,379	<90°	1,717	63,80°	2,440	39,15°
V_3O_5	1,379	<90°	1,633	70,63°	1,717	63,80°
$\text{V}^{+4}\text{O}(\text{OH})_2$	4,400	20,50°	3,610	25,26°	1,838	56,95°
$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	12,100	7,31°	10,600	8,36°	2,900	32,09°
$\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_3$	4,800	18,72°	4,050	22,36°	3,020	30,67°
$\text{VO}(\text{SO})_4$	3,280	28,01°	3,140	29,38°	3,540	25,80°
$\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	4,590	19,61°	3,722	24,45°	2,528	37,55°
SiO_2	2,596	36,40°	3,181	28,97°	1,938	52,65°
SiO_2	3,335	27,51°	4,430	20,35°	3,391	27,02°

* Düzlemler arası mesafe (Å)

**Bragg açısı (2 θ)

EK-2 (Devam) Vanadyum ve Demir Bileşikleri için X-Işını Kırınım Verileri (CuK α ışın kaynaklı) Düzlemler Arası Mesafe (Å)-Bragg Açısı (2θ)

Çizelge 2.2. Değişik Demir Bileşikleri için Düzlemler Arası Mesafe (Å)- Bragg Açısı (2θ) [<http://www.webmineral.com/MySQL/xray.php>]

Bileşenler	$d_1(\text{Å})^*$	$2\theta_1^{**}$	$d_2(\text{Å})^*$	$2\theta_2^{**}$	$d_3(\text{Å})^*$	$2\theta_3^{**}$
Fe	2,027	49,47°	1,170	<90°	1,433	<90°
FeO	2,146	45,8°	-	-	2,46	38,47°
Fe ₂ O ₃	2,69	34,94°	1,69	65,72°	2,5	37,86°
FeSi	1,196	<90°	1,991	50,69°	1,817	57,98°
Fe ₂ Si	1,631	70,83°	2,000	50,38°	2,831	32,97°
Fe ₂ Si	2,831	32,97°	1,631	70,83°	1,415	<90°
Fe ₂ Si	2,000	50,38°	2,831	32,97°	1,631	70,83°
Fe ₃ Si	1,156	<90°	2,000	50,38°	1,003	<90°
Fe ₅ Si ₃	2,000	50,38°	1,920	53,36°	1,940	52,57°
Fe ₅ Si ₃	2,000	50,38°	1,940	52,57°	1,920	53,36°
Fe ₂ SiO ₄	2,831	32,97°	2,501	38,02°	2,566	36,90
SiO ₂	2,596	36,40°	3,181	28,97°	1,938	52,65°
SiO ₂	3,335	27,51°	4,430	20,35°	3,391	27,02°

* Düzlemler arası mesafe (Å)

**Bragg açısı (2θ)

EK-3 N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

“Autosorb 1C” fiziksel adsorpsiyon cihazı kullanılarak sentezi gerçekleştirilen numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi alınmış ve elde edilen bu izotermi yardımıyla numunelerin yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımları ve ortalama gözenek çapları belirlenmiştir.

BET-Metodu

Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilmiştir ve çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak isimlendirilmiştir. Bu yöntem azot veya argon gibi inert bir gazın katı yüzeyi üzerinde fiziksel adsorpsiyonuna dayanır. Modifiye edilmiş BET eşitliğinden faydalanılarak yüzey alan belirlenir.

Çok nokta BET yüzey alanını belirleyebilmek için, numunenin ağırlığının, kısmi basıncın ve $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığındaki çeşitli kısmi basınçlardaki numune üzerinde adsorbe olmuş gazın ağırlığının, bilinmesi gerekmektedir [Lowell ve Shields., 1991, Rouquerol ve ark., 1999, Duong, 1998].

$$\frac{1}{(m(P_0/P) - 1)} = \frac{(C-1)P}{(m_m C)P_0} + \frac{1}{m_m C} \dots\dots\dots(3.1)$$

- C :Tutulan gaz-tutan katı arasındaki etkileşim enerjisinin fonksiyonu olan bir sabit
- m :P/P₀ kısmi basıncında tutulan gazın ağırlığı
- m_m :Tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı
- P :Gaz karışımında bulunan tutulan gazın kısmi basıncı
- P₀ :Soğutma banyosu (sıvı azot) sıcaklığında tutulan gazın doymuş buhar denge basıncı

EK-3 (Devam) N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

1/(m(P₀/P)-1)'a karşı P/P₀ grafiğe geçirildiğinde eğimi, (C-1)/(m_mC) ve kayması 1/(m_mC) olan düz bir doğru elde edilir.

$$m_m = \frac{1}{(s+i)} ; (s=\text{eğim}, i=\text{kayma}) \dots \dots \dots (3.2)$$

P/P₀'ın 0,05 ile 0,35 olduğu aralıkta BET denkleminde çizilen grafik, deneysel veriler ile uyumlu ise, doğrusal olmalıdır. Doğru yüzey alanı ölçümleri için bu aralıkta doğrusallığın dışında kalan noktalar ihmal edilmelidir.

Numunenin toplam yüzey alanı, St;

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

A_{cs} :Tutulan gaz molekülünün kesit alanı (azot için 16,2x10⁻²⁰ m²)

M_a :Tutulan gazın molekül ağırlığı

m_m :Tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

N :Avagadro sayısı, 6,023x10²³

$$S_t = m_m \times (3,483 \times 10^3), \text{ azot için} \dots \dots \dots (3.4)$$

S=St/numune ağırlığı

Ortalama Gözenek Çapının Belirlenmesi

Gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde desorpsiyon izoterminden yararlanılır. Kelvin denklemi adsorplanan gazın buhar basıncı azalması ile adsorplanan gaz ile doldurulmuş olan kanal yarıçapı arasındaki bağıntı ile ilgilidir [Lowell ve Shields., 1991].

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

EK-3 (Devam) N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

Ortalama gözenek çapının belirlenmesinde kullanılan bu denklemde;

P :Gözenek içinde adsorplanan gaz ile denge halindeki doymuş buhar basıncı

P_o :Adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

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

r_k :Kanal ya da gözenğin Kelvin yarıçapı

T :Sıvı azot sıcaklığı, (77 K)

V_m :Sıvı azotun molar hacmi, $34,7 \text{ cm}^3$

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

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

Kelvin denklemi Kelvin yarıçapını verecek şekilde düzenlenirse,

$$r_k = \frac{4,416(\text{\AA})}{\log(P_o / P)} \dots\dots\dots(3.6)$$

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

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

r_p :Gerçek gözenek yarıçapı, $\text{\AA}$

r_k :Kelvin yarıçapı, $\text{\AA}$

t :Adsorplanmış tabaka kalınlığı

EK-3 (Devam) N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

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

$$t = \left[\frac{13,99}{\log(P_0 / P) + 0,034} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(3.8)$$

t-Metot ile Mikrogözenek Hacim Hesaplamaları

Elde edilen numunelerin toplam yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri, "Autosorp 1C" cihazı yardımıyla elde edilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermiinden hesaplanmıştır. Tutulan azot hacmini, gözeneklerde bulunan sıvı azot hacmine dönüştürmek için,

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

P_a :Ortam basıncı

R :Gaz sabiti; 82,1 ml atm mol⁻¹K⁻¹

T :Ortam sıcaklığı, K

V_m :Sıvı adsorbantın molar hacmi; azot için 34,7cm³

V_{sıvı}:Numunenin bütün yüzey alanı içindeki gözeneklerin içerisindeki hacmi

Adsorpsiyon düz bir yüzeyde olursa, adsorplanmış tabakanın kalınlığı kısmi basıncın fonksiyonudur. Statik ortalama kalınlık aşağıdaki de Boer eşitliği (Eş. 3.8) kullanılarak hesaplanabilir [Lowell ve Shields., 1991, Rouquerol ve ark., 1999].

Düz yüzeye sahip gözenekli katılarda, adsorplanan miktara karşılık kalınlık (t) grafiği çizilirse, doğrusal çizgi elde edilir. Çünkü adsorpsiyon sütunlandırma prosesidir ve tabakaların sayısı arttıkça, adsorpsiyonun gerçekleştiği alan değişmez.

EK-3 (Devam) N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

Fakat gözenekli katılarda, adsorplanan miktarın büyüklüğünde artma ya da azalma olabilir. Artış olması durumunda, katı içinde silindirik gözenekler, mürekkep şişesi şeklindeki gözenekler ya da sıkı paketlenmiş küresel parçacıklar arasındaki boşlukların varlığı söz konusu olur. Diğer taraftan azalma varsa, katının sahip olduğu gözenek şekli bıçak sırtı şeklindeki gözeneklerdir.

Orijinden geçen lineer bölgenin eğimiyle diğer eğimler karşılaştırıldığında, gözenek şekline bağlı olarak artma ya da azalma olur. İlk lineer bölgeye çizilen doğrunun eğimi, gözenek yapısına bağlı olmayan çoklu tabaka oluşumunun sonucudur ve toplam yüzey alan hesaplamada kullanılır. V_m tek tabakanın adsorplandığı hacim olsun. V , verilen P basıncındaki adsorplanan hacim olsun. Eğer adsorplanan hacim birden fazla sayıda tabaka oluşturabiliyorsa, tabaka sayısı V/V_m 'dir. Tabaka sayısı aynı zamanda t/σ 'ya eşittir, t adsorplanan miktara karşılık gelen düzgün yüzeyin kalınlığı ve σ bir tabakanın kalınlığıdır.

$$V/V_m = t/\sigma \text{ ya da } V_m = \sigma(V/t) \dots\dots\dots(3.10)$$

V/t basit olarak, V ye karşılık çizilen t grafiğinin ilk eğimidir. Tek tabaka oluşumu için gerekli adsorplanan hacimden yüzey alan hesaplanır.

$$A = V_m a_m N_A \dots\dots\dots(3.11)$$

a_m : Tek bir molekül için izdüşüm alanı

N_A : Avagadro sayısı

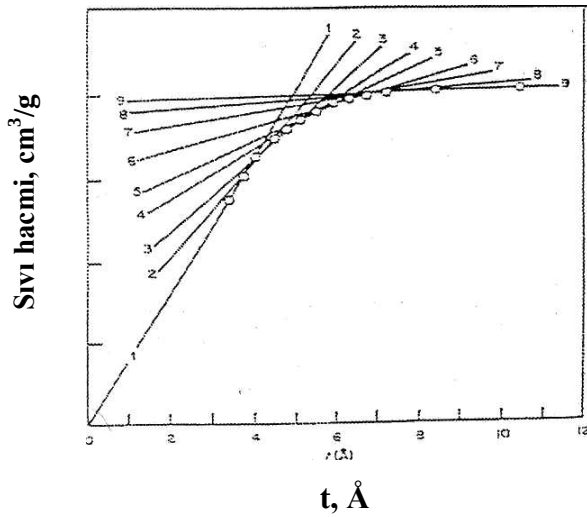
Adsorplanan gaz olarak azot kullanıldığında, $\sigma = 0,354 \text{ nm}$, $a_m = 0,162 \text{ nm}^2/\text{molekül}$.

EK-3 (Devam) N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermeleri

t-grafiginin kullanımıyla ilgili işlem şu şekilde verilmiştir.

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

2. İkinci basamaktaki grafikte genellikle iki farklı lineer bölge vardır. İki doğrusal çizgi bu iki bölgeye çizilebilir. Orijinden geçen ilk doğrusal çizginin eğimi, toplam yüzey alan (spesifik yüzey alan) hesaplamak için kullanılır. İkinci doğrusal çizginin eğimiyle de dış yüzey alanı hesaplanır. İkinci doğrunun y eksenini kestiği nokta mikrogözenek hacmini verir.



Şekil 3.1. V-t eğrisi [Lowell ve Shields, 1991]

Saito-Foley (SF) Metodu

SF metot silindirik geometride gözenek yapısına sahip malzemeler için (zeolit gibi) için tabakalı yapıdaki gözeneklere sahip malzemeler (tabakalı kil, aktif karbon gibi)

EK-3 (Devam) N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

için kullanılan HK (Horvath-Kawazoe) metoda alternatif olarak geliştirilmiştir. SF-metoda da HK-metoda benzer olarak mikrogözenekli malzemelerin gözenek boyut dağılımları Kelvin denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$RT \ln \frac{P}{P_o} = \frac{3K\pi}{4} \cdot \frac{(N_s A + N_A A_A)}{(d/2)^4} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{k+1} \right) G \dots\dots\dots (3.12)$$

$$G = \left[1 - \left(\frac{d}{D} \right) \right]^{2k} \left[\left(\frac{21}{32} \right) a_k \left(\frac{d}{D} \right) - b_k \left(\frac{d}{D} \right)^4 \right] \dots\dots\dots (3.13)$$

$$a_k = \left(\frac{-4,5 - k}{k} \right)^2 \dots\dots\dots (3.14)$$

$$b_k = \left(\frac{-1,5 - k}{k} \right)^2 \dots\dots\dots (3.15)$$

$$a_0 = b_0 = 1$$

(D-ds) :Etkin gözenek çapı

K :Avagadro sayısı

N_s :Adsorbentin birim alanına düşen atom sayısı

$$A_s = \frac{6mc^2 \alpha_s \alpha_A}{\frac{\alpha_s}{\chi_s} + \frac{\alpha_A}{\chi_A}} \dots\dots\dots (3.16)$$

N_sA_s + N_AA_A etkileşim parametresi olarak adlandırılmıştır. Adsorplanan gaz ile adsorplayan katı arasındaki fizikokimyasal özelliklerle ilgilidir.

N_A :Adsorbanın birim alanına düşen molekül sayısı

M :Elektron kütlesi

c :Işık hızı

α_s :Adsorbentin polarizitesi

EK-3 (Devam) N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

α_A : Adsorbanın polarizitesi

x_s : Adsorbentin manyetik etkilenebilirliği

x_A : Adsorbanın manyetik etkilenebilirliği

$$A_A = \frac{3mc^2 \alpha_A \chi_A}{2} \dots\dots\dots(3.17)$$

$$d = d_s + d_A \dots\dots\dots(3.18)$$

d_A : Adsorbanın çapı

d_s : Adsorbentin çapı

Dubinin-Radushkevich (DR) Methodu-

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

$$V = V_o e^{-K(E/\beta)^2} \dots\dots\dots(3.19)$$

$$\beta = \frac{E}{E_{ref}} \dots\dots\dots(3.20)$$

K : Gözenek boyut dağılım şekline bağlı katsayı

V : Sıvı adsorbentin adsorpsiyon hacmi

V_o : Referans sıvı adsorbentin adsorpsiyon hacmi

$$E = RT \left(\ln \frac{P_0}{P} \right) \dots\dots\dots(3.21)$$

$$\log m = \log(V\rho) - k \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \dots\dots\dots(3.22)$$

EK-3 (Devam) N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

$$k = 2,303 \left(\frac{RT}{\beta} \right)^2 \dots\dots\dots (3.23)$$

$\log m - \log \left(\frac{P_0}{P} \right)^2$ grafiği doğrusal bir davranış göstermekte olup bu doğrunun kesim noktası $\log(V\rho)$ değerini verirken V, mikrogözenek hacmi ve ρ adsorbentin yoğunluğudur.

Birçok mikrogözenekli malzemenin adsorpsiyon izotermi Dubinin-Radushkevich denklemi ile çok iyi karakterize edilebilmektedir. Bunun yanı sıra homojen mikrogözeneklilik dağılımına sahip malzemeler için Dubinin-Radushkevich denklemi ile lineer adsorpsiyon verisi elde edilemez. Bunun için de Dubinin-Astakhov denklemi kullanılır [Lowell ve Shields., 1991, Duong, 1998]. Dubinin-Astakhov denklemi;

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{-RT \ln P / P_0}{E} \right)^n \right] \dots\dots\dots (3.24)$$

E :Karakteristik enerji

n :1 ile 3 arasında değişen sabit

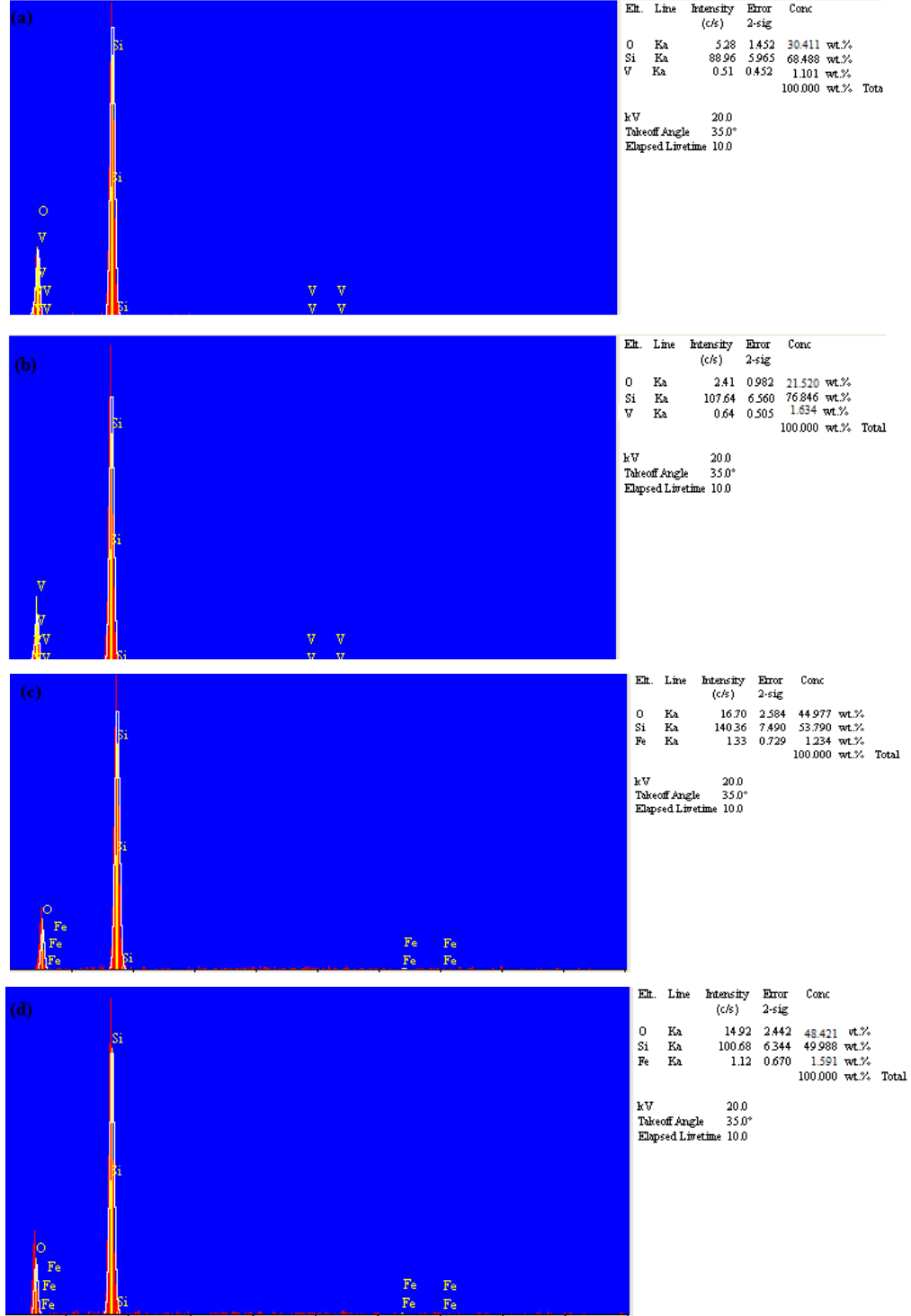
R :Gaz sabiti

T :Sıcaklık, K

V :P/P₀ ve T sıcaklığında adsorplanan hacim

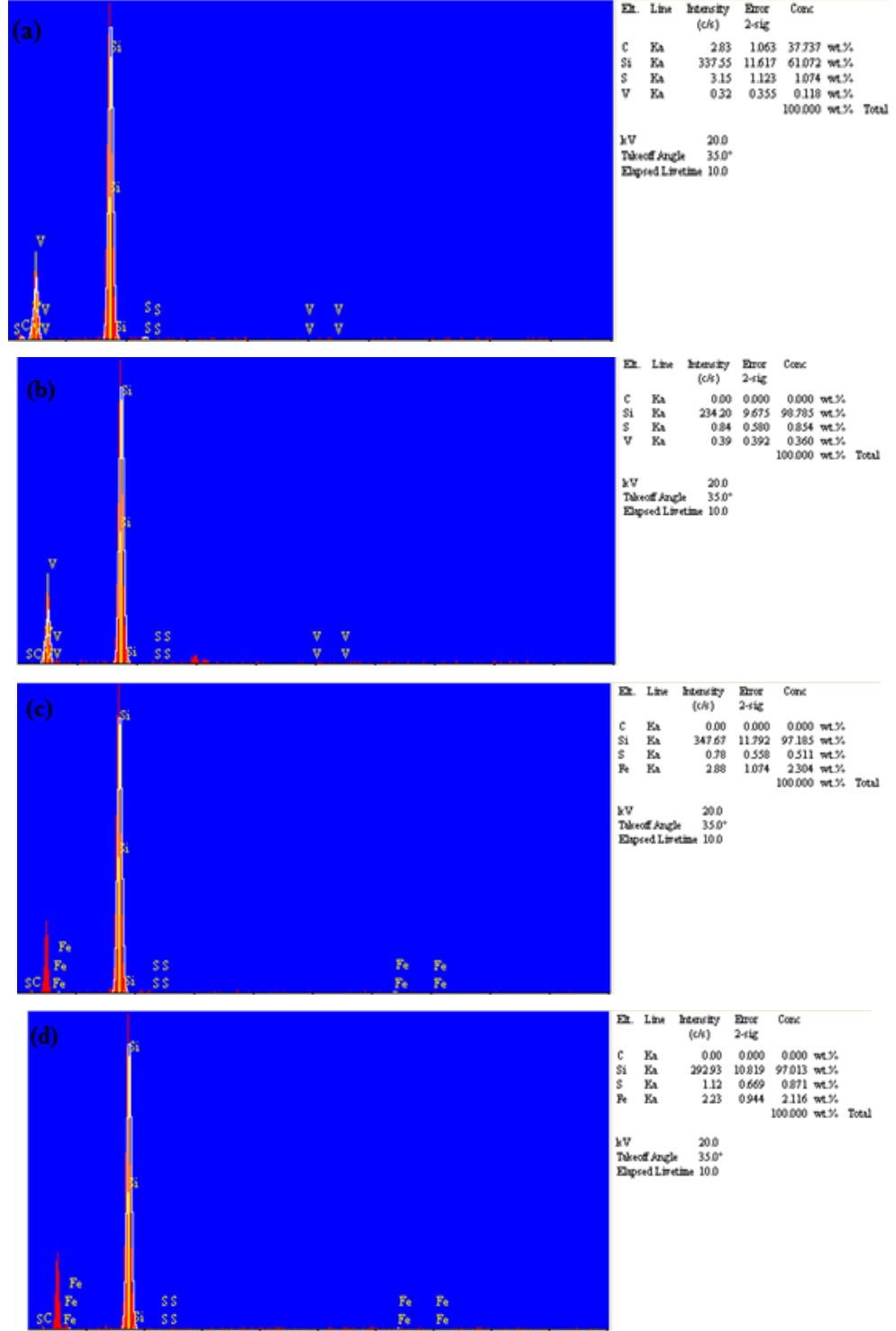
V₀ :Toplam adsorplanan hacim

EK-4 EDS Grafikleri



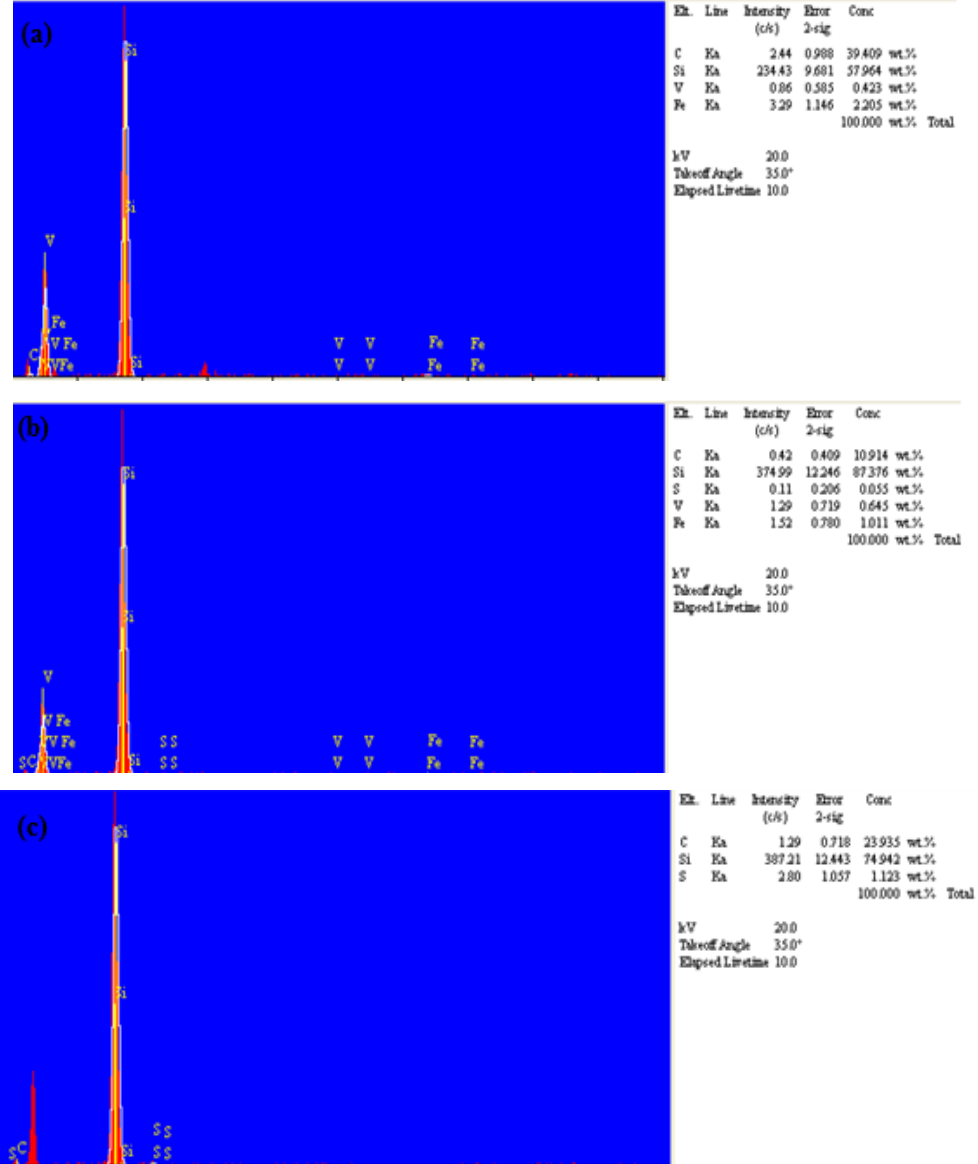
Resim 4.1. (a) V6-SBA-15, (b) V9-SBA-15, (c) Fe6-SBA-15 ve (d) Fe9-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri

EK-4 (Devam) EDS Grafikleri



Resim 4.2. (a) S@V6-SBA-15, (b) S@V9-SBA-15, (c) S@Fe6-SBA-15 ve (d) S@Fe9-SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri

EK-4 (Devam) EDS Grafikleri



Resim 4.3. (a) VFe9-SBA-15, (b) S@VFe9-SBA-15 ve (c) S@SBA-15 numunelerine ait EDS grafikleri

EK-5 FTIR Çalışması İçin Literatürde Yapılan Çalışmalara Ait Farklı Dalga Sayılarında Gözlenen Pikler

Literatürde FTIR çalışmaları incelenmiş ve bu çalışmalara ait farklı dalga sayılarında gözlemlenen piklerin hangi fonksiyonel grubu temsil ettiği ile ilgili bilgilere Çizelge 5.1’de yer verilmiştir.

Çizelge 5.1. Literatürde yapılan çalışmalara ait farklı dalga sayılarında gözlenen pikler

Aranan Gruplar	Dalga sayısı	Gözlemlenen pik
Silanol gruplarına ait pikler⁽ⁱ⁾	460	$\delta(\text{Si-O-Si})$
	470	O-Si-O
	798	$\gamma_s(\text{Si-O-Si})$
	800	Simetrik T-O gerilmesinden kaynaklanan tetrahedral TO_4 bandı (T=Si,Al)
	956, 960	$\gamma_s(\text{Si-O-M})$ yada Si-OH (M=metal)
	963	$\equiv\text{Si-O}^-$ silanol grubu
	463, 808, 1081	Yüzey O-Si-O gerilmesi, asimetrik ve simetrik Si-O gerilmesi
	470, 800, 960	SiO_2
	798, 681, 467	Simetrik Si-O-Si gerilmesi
	798, 681, 467	Simetrik Si-O-Si gerilmesi
	1097	Asimetrik Si-O gruplarının gerilmesi
	1186	Simetrik S-O-Si gerilme bandı
	1868, 1978	Si-O-Si
	2300-2100 (2175)	SiH
	3443	Silanol ve H_2O gruplarının O-Si gerilmesi
	3650-3800	Yüzey silanol grupları, adsorplanan H_2O
	3710	Si-OH grubu
	3740	Terminal silanol grupları
	3750	Si-OH
Fe(demir)’e ait pikler⁽ⁱⁱ⁾	599	Fe-O gerilmesi
	956	$\gamma_s(\text{Si-O-M})$ (M= V,Fe..)
	3670	Fe-OH
	1085	Fe-O

- (i) M.D. Alba, A. Luan, J. Klinowski, J. Phys. Chem. 100 (1996) 2178.
 AnunziataO, BeltramoneA, MartínezM, López-Belon L. J Colloid Sci 2007;315:184-90.
 E. Gianotti, E. Oliveira, V. Dellarocca, S. Coluccia, H.O. Pastore, L. Marchese, Stud. Surf. Sci. Catal. 141 (2002).
 A. Jentys, N.H. Phan, H. Vinek, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93 (1996) 3287.
 Selveraj, M., Sinha, P.K. ve Pandurangan,A., “Synthesis of dypnone using $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-MCM-41}$ mesoporous molecular sieves”, Microporous and Mesoporous Materials 70 (2004) 81-91.
 P. Salas, J.G. HemBndez, E. Mpez-Salinas, I. Schifter, M.E. Llanos, J. Navarrete, J. Morales, J. Porous Mater. 3 (1996)241.
 T. Yamaguchi, T. Jin, K. Tanabe, J. Phys. Chem. 90 (1986).
 Y. Kong, H.Y. Zhu, G. Yang, X. Guo, W. Hou, Q. Yan, M. Gu, Adv. Funct. Mater. 14 (2004) 816.

- (ii) S. Bruni, F. Cariati, M. Casu, A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Solinas, IR and NMR study of nanoparticle-support interactions in a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposite prepared by a sol-gel method, Nanostruct. Mater. 11 (1999) 573-586.

EK-5 (Devam) FTIR Çalışması İçin Literatürde Yapılan Çalışmalara Ait Farklı Dalga Sayılarında Gözlenen Pikler

Çizelge 5.1. (Devam) Literatürde yapılan çalışmalara ait farklı dalga sayılarında gözlenen pikler

Aranan Gruplar	Dalga sayısı	Gözlemlenen pik
V(vanadyum)’a ait pikler⁽ⁱⁱⁱ⁾	956	$\gamma_s(\text{Si-O-M})$ (M= V,Fe..)
	520, 690, 920 ve 1020	Hidrath V türleri
	960	Si-O-V
	980	V atomları tarafından polarize edilen SiO_4 grubu
	1035	Tetrahedral yapıda izole V atomlarından kaynaklanan V=O gerilmesi
	3670	V-OH
Sülfat grupları^(iv)	580, 883	HSO_4^- gerilmesi
	876 ve 585	SO_2 deformasyon pikleri veya S-O gerilmesi
	1050-1200	S=S
	1186	Simetrik S-O-Si gerilme bandı
	1186, 876, 585	Kuvvetli HSO_4^- gerilmesi
	1288	Asimetrik S=O gerilmesi
	1400	Si atomuna koordine olmuş sülfat iyonu
	1210-1150 1060-1030 650	Sulfonik asit
	1215–1125 ve 1060–995	Asimetrik ve simetrik S=O gerilmesi
Diğer yardımcı pikler^(v)	~1610 ve ~1450	Lewis asit bölgesi
	~1640 ve ~1550	Bronsted asit bölgesi
	~1490	Lewis-Bronsted asit bölgesi
	2950 ve 2850	Yüzey aktif malzemeden kaynaklanan C-H gerilme bandı
	3700 ve 3000	Malzeme yüzeyine adsorblanan H_2O piki
	2946, 2845, 1446	C-H gerilmesi ve deformasyon bantları

- (iii) C. Hess, Surf. Sci. 600 (2006) 3695–3701. S. Xie, E. Iglesia, A.T. Bell, Langmuir 16 (2000) 7162–7167.
F. Ying, J. Li, C. Huang, W. Weng, H. Wan, Catal. Lett. 115 (2007) 137–142.
F. Gao, Y. Zhang, H. Wan, Y. Kong, X. Wu, L. Dong, B. Li, Y. Chen, Micropor. Mesopor. Mater. 110 (2008) 508–516.

- (iv) Selvaraj, M., Sinha, P.K. ve Pandurangan, A., “Synthesis of dypnone using $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-MCM-41}$ mesoporous molecular sieves”, Microporous and Mesoporous Materials 70 (2004) 81–91.
C.N. Rao, Chemical Application of Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York, 1963, p. 339.
M. Selvaraj, P.K. Sinha, A. Pandurangan, Micropor. Mesopor. Mater. 70(2004) 81.

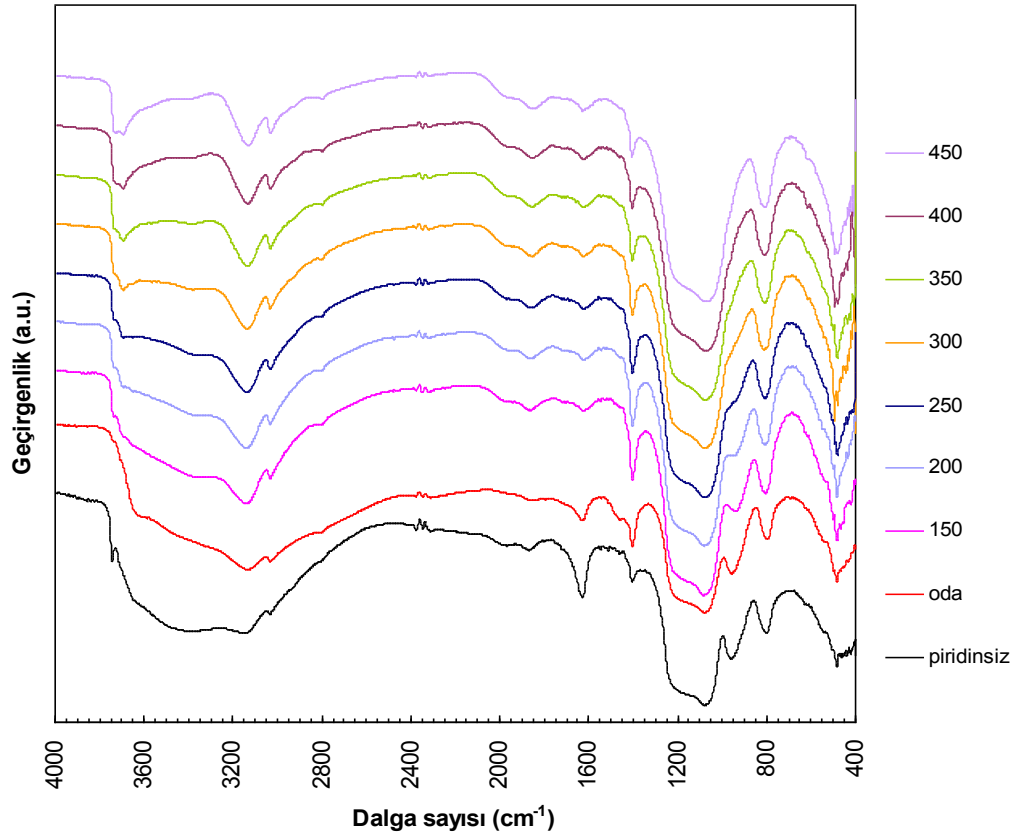
- (v) E.P. Parry, J. Catal. 2 (1963) 371–379. [27] S. Khabtou, T. Chevreau, J.C. Lavalley, Micropor. Mater. 3 (1994) 133–148.
S. Khabtou, T. Chevreau, J.C. Lavalley, Microporous Mater. 3 (1994) 133.
E. Gianotti, E. Oliveira, V. Dellarocca, S. Coluccia, H.O. Pastore, L. Marchese, Stud. Surf. Sci. Catal. 141 (2002) 417.

EK-6 FTIR Analizi Sonuçları

Bu çalışmada FTIR analizi gerçekleştirilen numuneler benzer davranışlar sergilemiştir. Bu nedenle kapsamlı olarak sonuçlar Bölüm 4.5'te verilmiş ve burada FTIR analiz grafikleri verilmiştir.

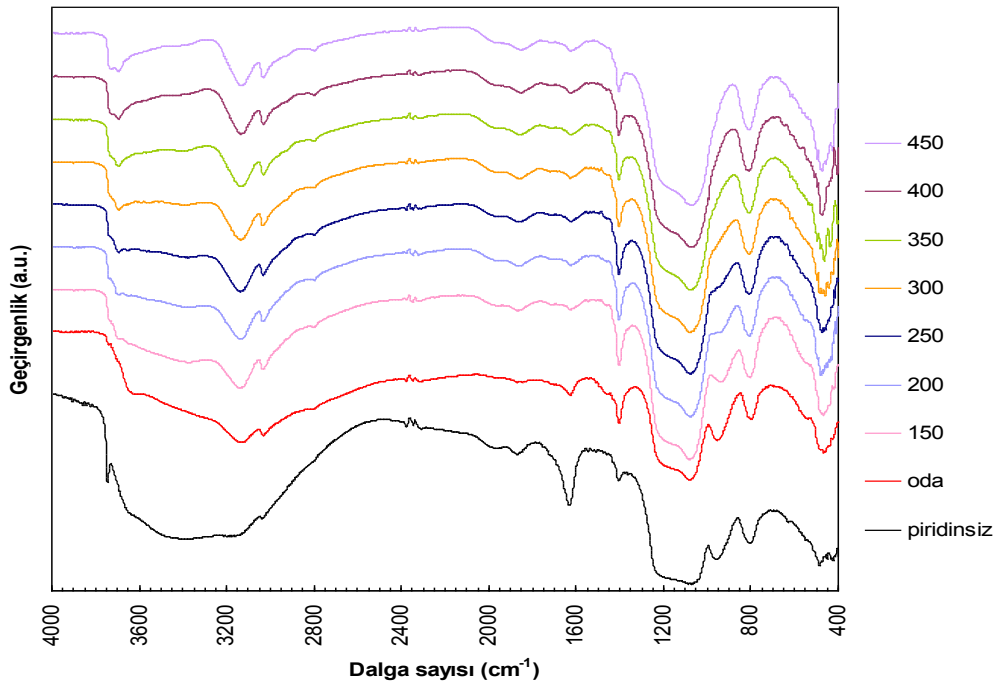
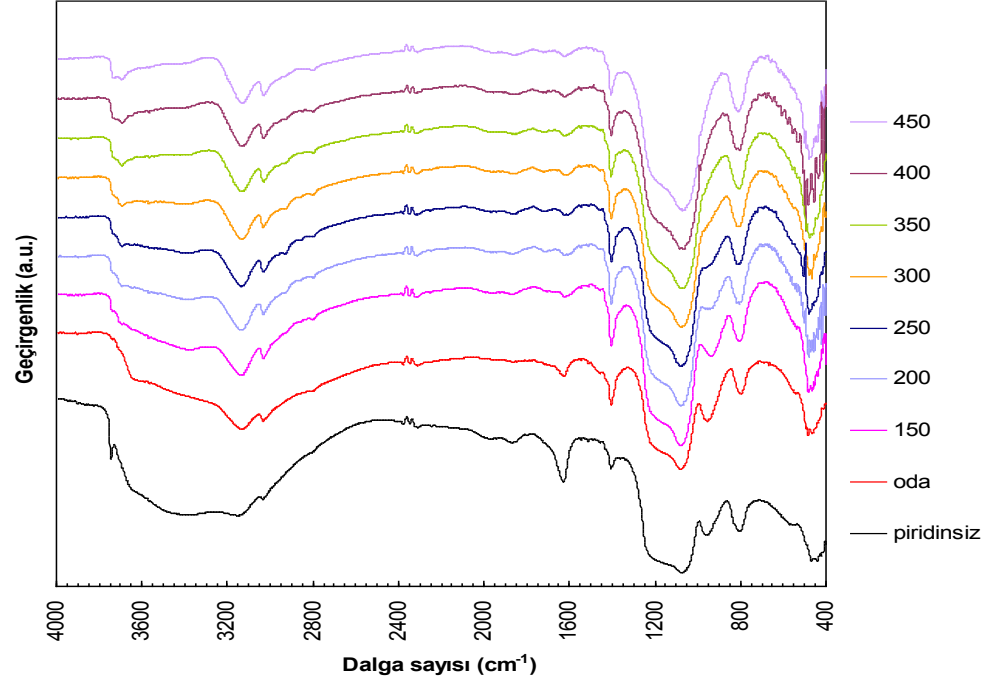
Amonyak Adsorplanmış Numunelere Ait FTIR Analizi Sonuçları

Farklı prob moleküllerin FTIR analizinde nasıl sonuç verdiğini gözlemlemek için prob molekül olarak piridin yerine amonyak kullanılarak FTIR analizi gerçekleştirilen SBA-15, V6-SBA-15 ve Fe6-SBA-15 numunelerine ait spektrumlar Şekil 6.1- 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Saf SBA-15 numunesine ait amonyaksız ve amonyak adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları

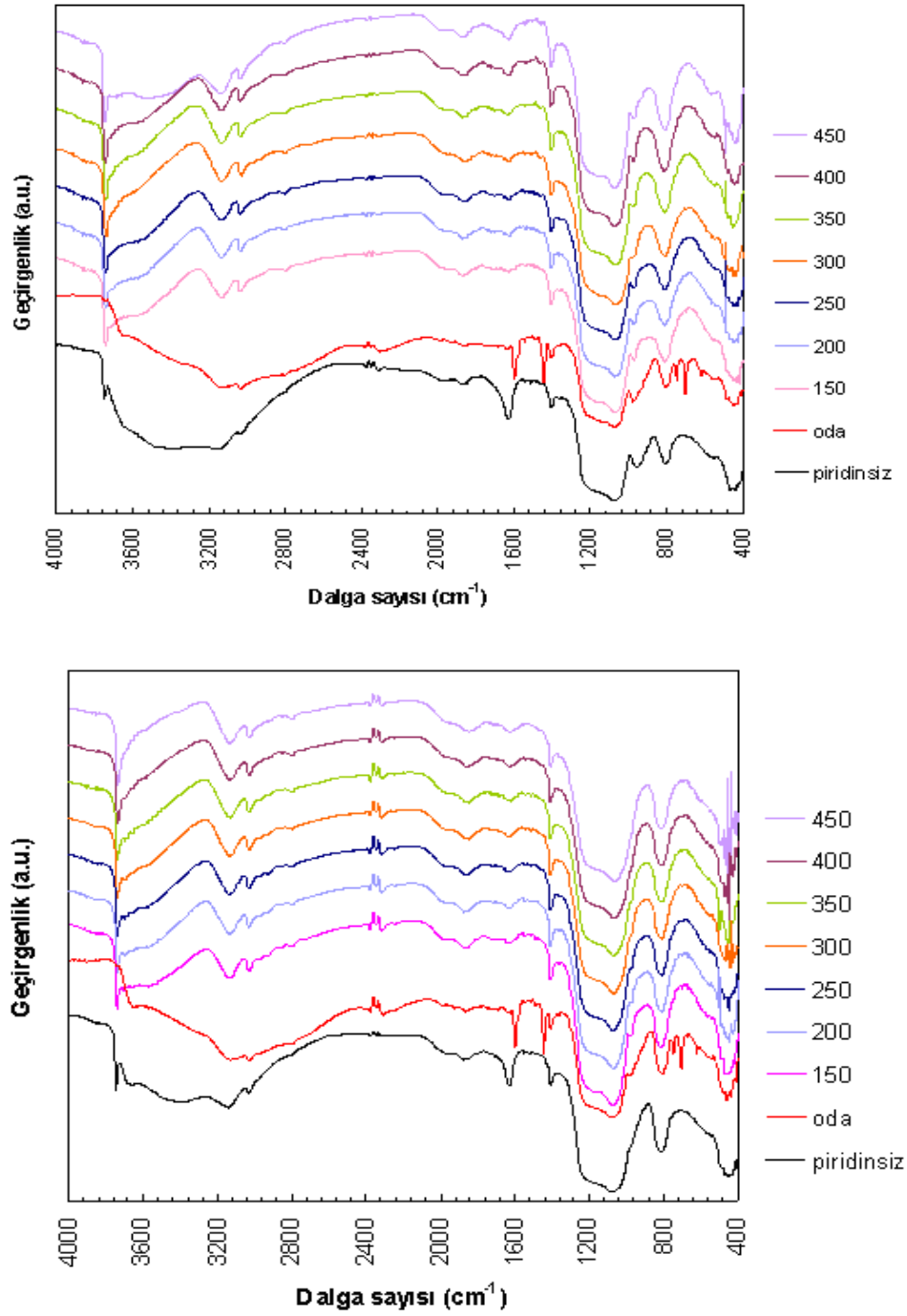
EK-6 (Devam) FTIR Analizi Sonuçları



Şekil 6.2. (a) V6-SBA-15, (b) Fe6-SBA-15 numunelerine ait amonyaksız ve amonyak adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları

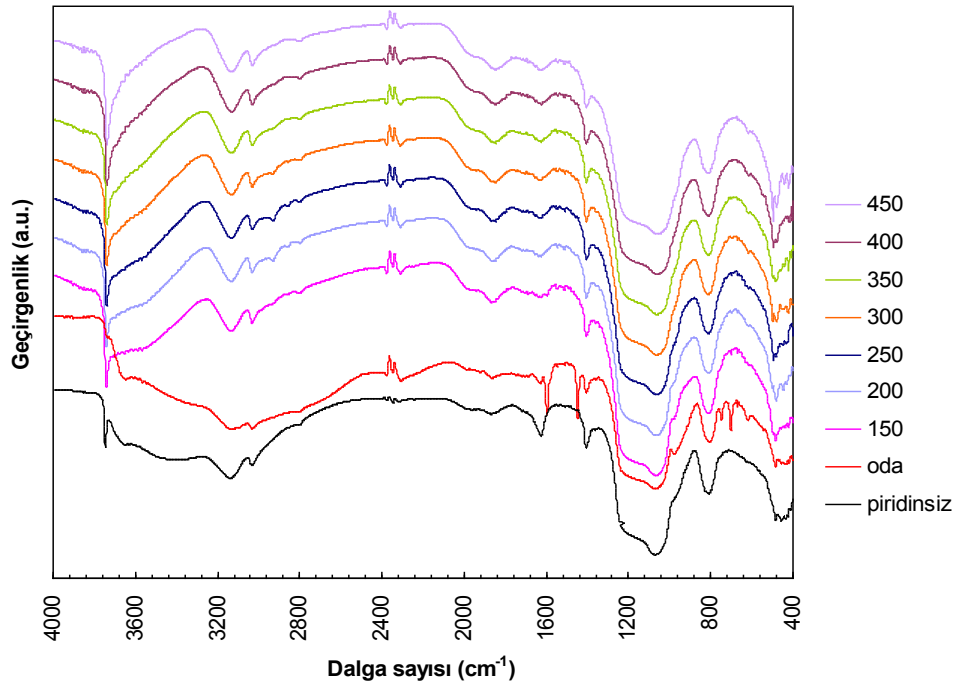
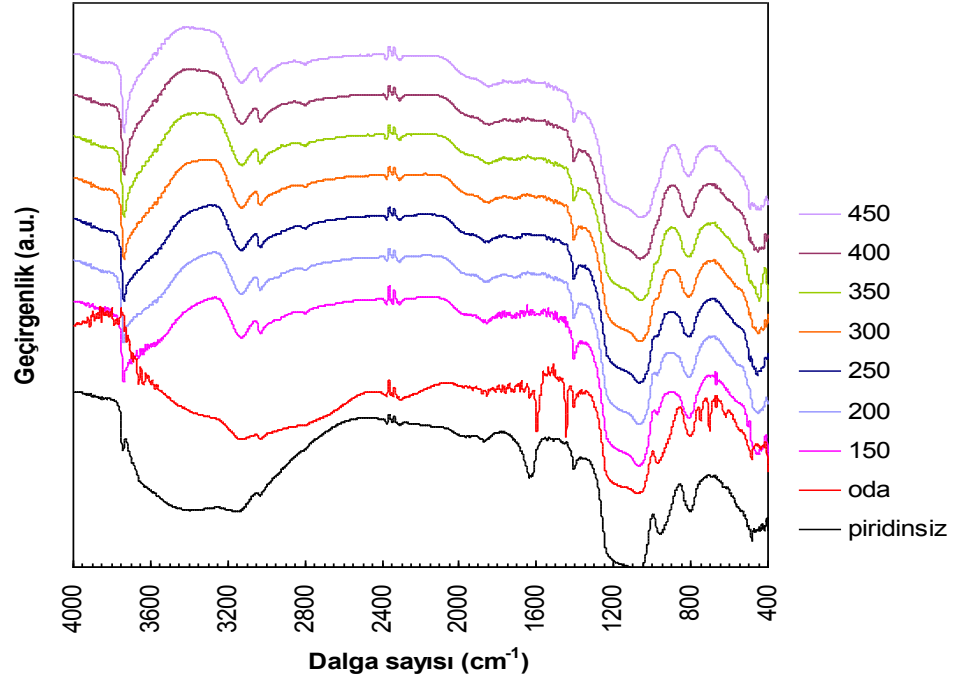
EK-6 (Devam) FTIR Analizi Sonuçları

Bu çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen piridin adsorplanarak analizi gerçekleştirilen tüm numunelere ait FTIR grafikleri bu kısımda verilmiştir.



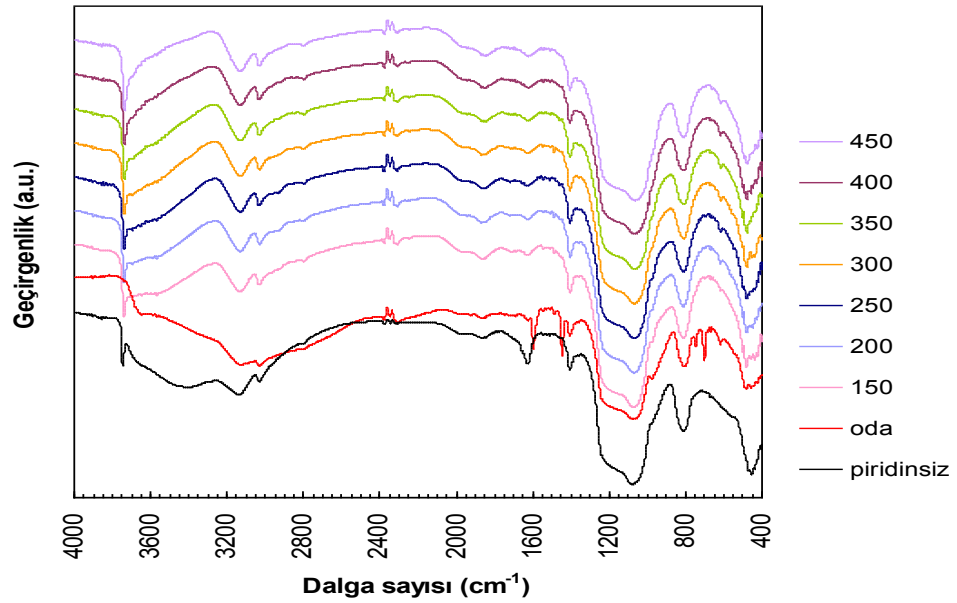
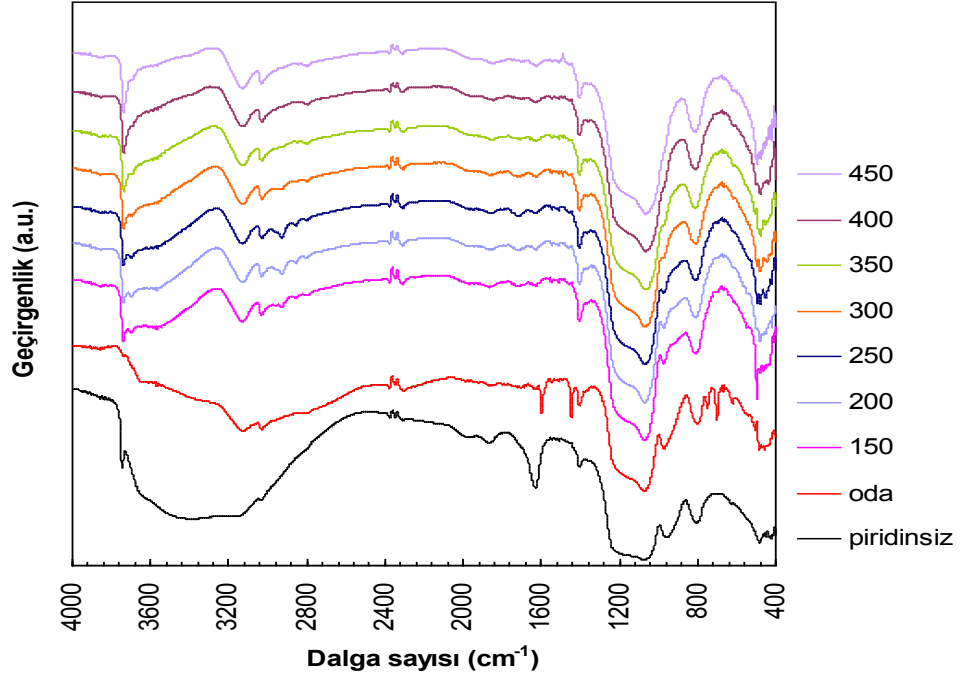
Şekil 6.3. (a) V6-SBA-15, (b)S@V6-SBA-15 numunelerine ait piridinsiz ve piridin adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları

EK-6 (Devam) FTIR Analizi Sonuçları



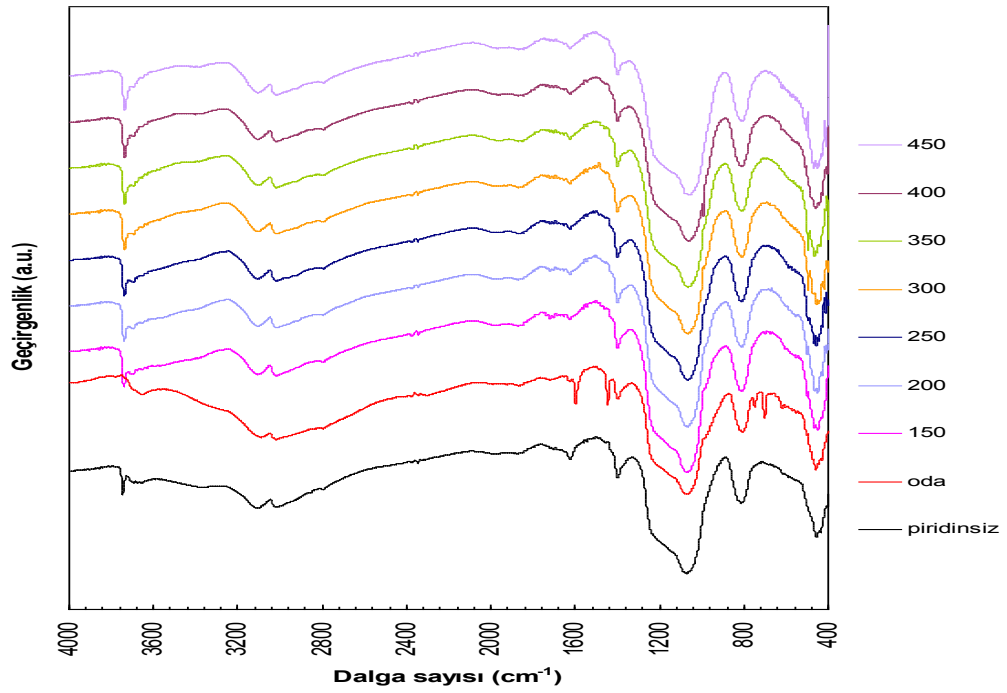
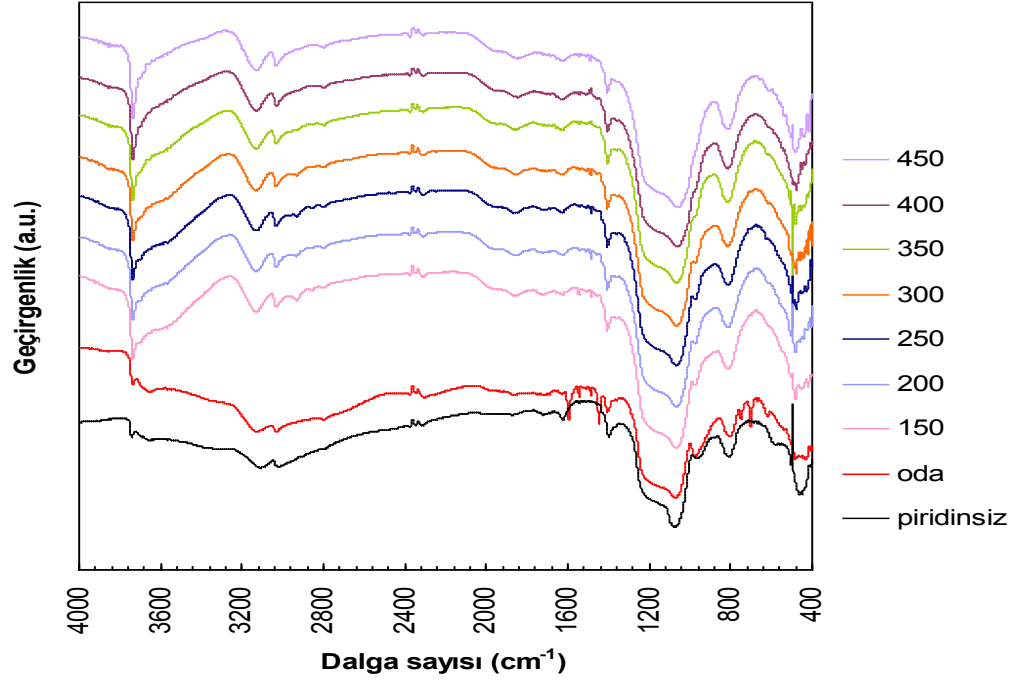
Şekil 6.4. (a) V9-SBA-15, (b)S@V9-SBA-15 numunelerine ait piridinsiz ve piridin adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları

EK-6 (Devam) FTIR Analizi Sonuçları



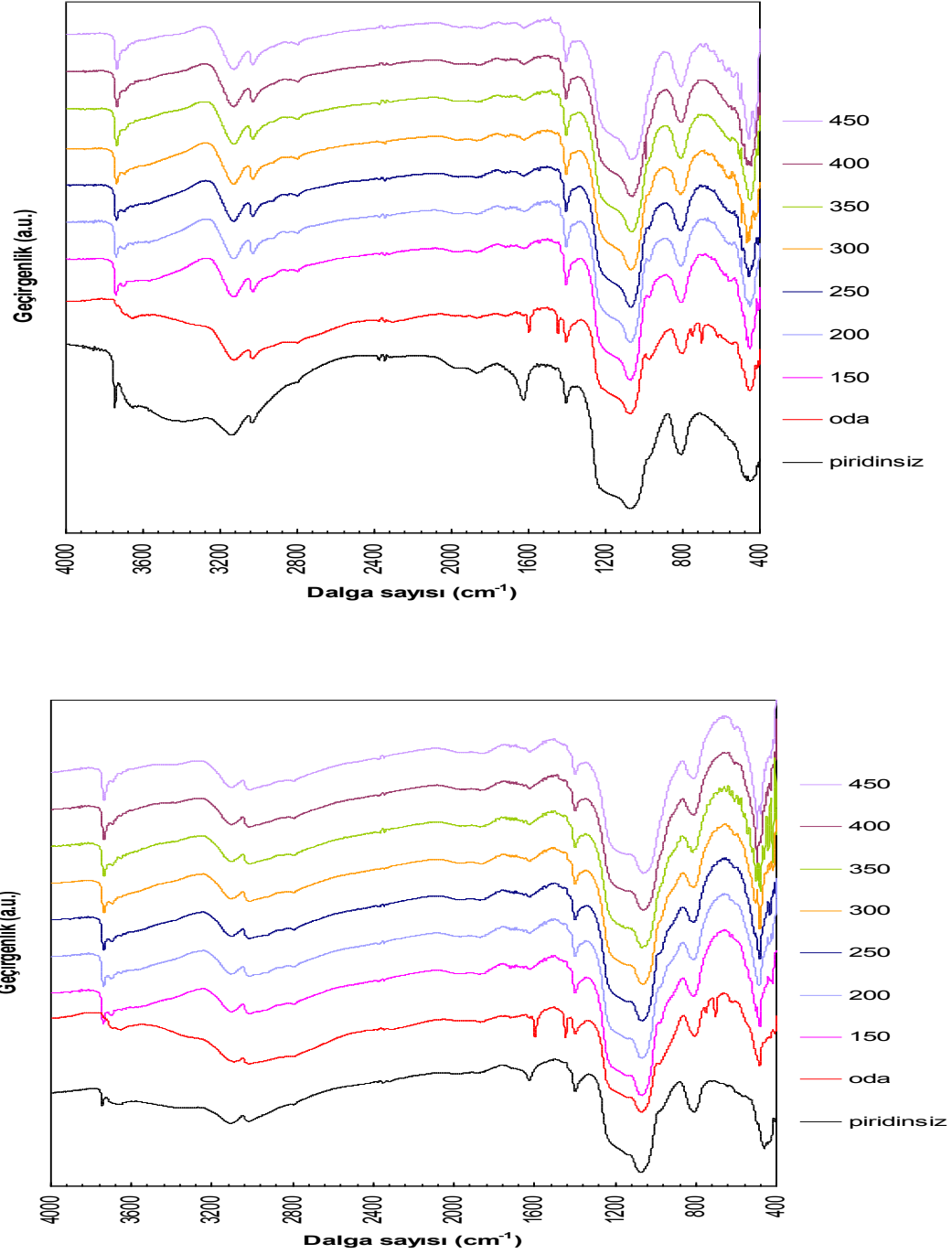
Şekil 6.5. (a) Fe6-SBA-15, (b) S@Fe6-SBA-15 numunelerine ait piridinsiz ve piridin adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları

EK-6 (Devam) FTIR Analizi Sonuçları



Şekil 6.6. (a) Fe₉-SBA-15, (b) S@Fe₉-SBA-15 numunelerine ait piridinsiz ve piridin adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları

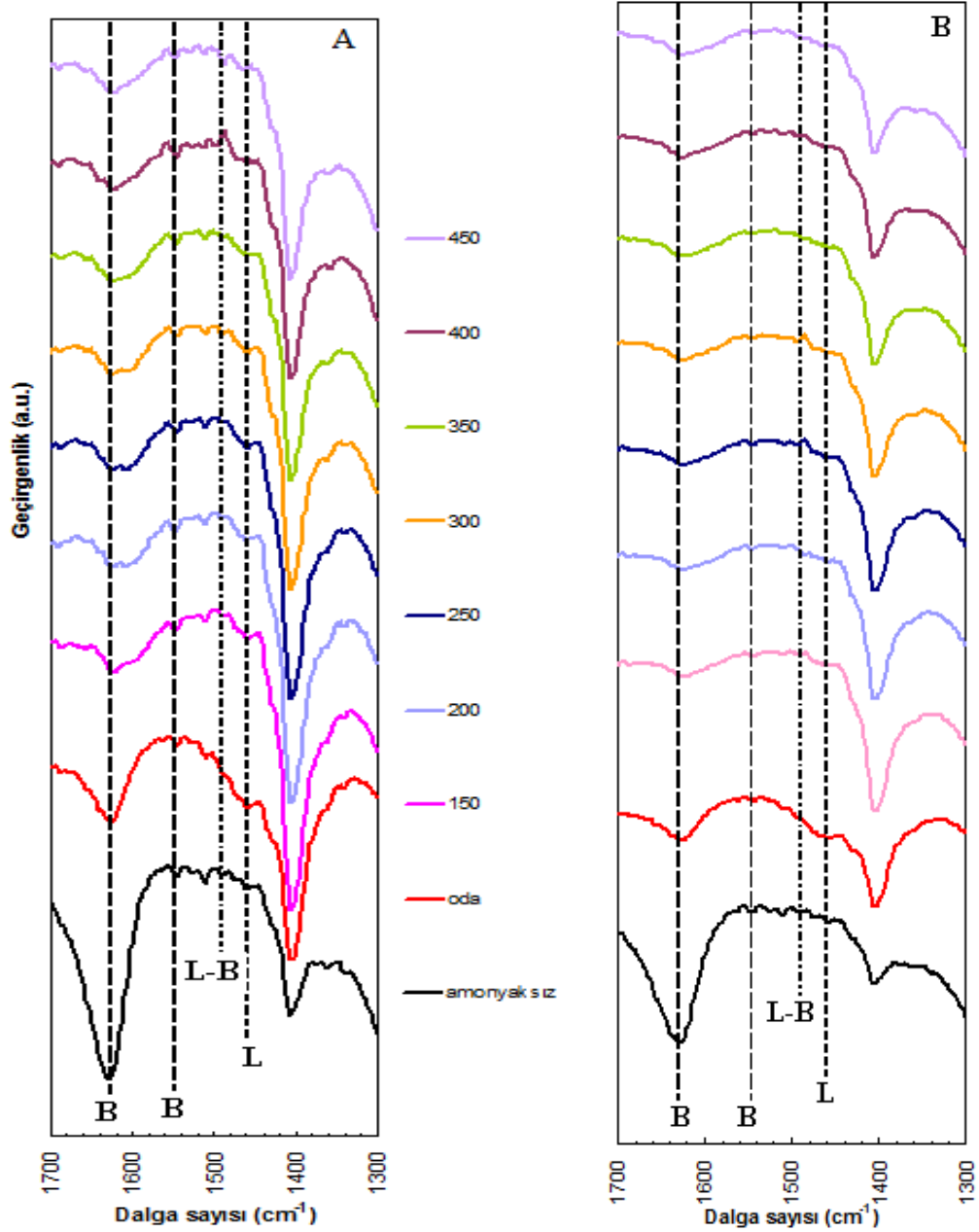
EK-6 (Devam) FTIR Analizi Sonuçları



Şekil 6.7. (a) VFe9-SBA-15, (b) S@VFe9-SBA-15 numunelerine ait piridinsiz ve piridin adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları

EK-6 (Devam) FTIR Analizi Sonuçları

Amonyak Adsorplanmış Numunelere Ait 1300-1700 cm^{-1} Aralığında FTIR Analizi Sonuçları



Şekil 6.8. (a) V6-SBA-15, (b) Fe6-SBA-15 numunelerine ait amonyaksız ve amonyak adsorplanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen FTIR spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YÜKSEL, Sultan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.04.1985 Ankara
Medeni hali : Bekar
e-mail : syuksel22@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2007
Lise	Özel Çağrı Fen Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-...	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı	İş Müfettiş Yrd.
2009-2010	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	Öğrenci Asistan

Yabancı Dil

İngilizce