

**HETEROPOLİ ASİT İÇERİKLİ  
MCM-41 VE MCM-48 TÜRÜ  
KATALİZÖRLER**

Adife Şeyda YARGIÇ  
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ağustos-2011

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Adife Şeyda YARGIÇ'ın "Heteropoli Asit İçerikli MCM-41 ve MCM-48 Türü Katalizörler" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 11.06.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. YEŞİM GÜÇBİLMEZ	.....
Üye	: Prof. Dr. MEHMET RIZA ALTIOKKA	.....
Üye	: Doç. Dr. ÖZGÜL GERÇEL	.....

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

Enstitü Müdürü



## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **HETEROPOLİ ASİT İÇERİKLİ MCM-41 VE MCM-48 TÜRÜ KATALİZÖRLER**

**Adife Şeyda YARGIÇ**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ  
2011, 141 sayfa**

Bu çalışma kapsamında MCM-41 ve MCM-48 türü mezo gözenekli destek malzemeleri Hidrotermal Sentez (HTS), Oda Sıcaklığında Sentez (OSS) ve MikroDalga Sentezi (MDS) olmak üzere üç farklı metotla sentezlenmiş ve bu malzemelere metanol çözeltilerinde yaş emdirme metodu ile ağırlıkça %10-40 aralığında tungstofosforik asit (TPA) eklenmiştir. Üretilen tüm katalizörler XRD, BET, SEM ve EDS metotları ile karakterize edilmiş ve karakterizasyon sonuçları incelenerek, farklı sentez metotlarının katalizörlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada, OSS ve MDS metotları ile üretilen MCM-41 türü katalizörlerin ve MDS metodu ile üretilen MCM-48 türü katalizörlerin düzenli kristal yapılarına, yüksek BET yüzey alanlarına, dar mezo gözenek dağılımlarına ve yüksek BJH gözenek hacimlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, bu katalizörler için, yüklenen asidin ortalama gözenek çaplarını etkilemediği görülmüştür, bu nedenle katalitik uygulamalarda daha başarılı olacakları beklenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** MCM-41, MCM-48, Heteropoli Asit, Hidrotermal Sentez, Oda Sıcaklığında Sentez, MikroDalga Sentezi

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### HETEROPOLY ACID INCORPORATED MCM-41 AND MCM-48 TYPE CATALYSTS

Adife Şeyda YARGIÇ

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ  
2011, 141 pages

In the content of this study, MCM-41 and MCM-48 type mesoporous support materials were synthesized by three different methods, namely, Hydrothermal Synthesis (HTS), Room Temperature Synthesis (RTS) and MicroWave Synthesis (MWS) methods and tungstophosphoric acid (TPA) in the range of 10-40 wt% was incorporated into the as-synthesized materials by the wet impregnation method in methanol solutions. All produced catalysts were characterized by the XRD, BET, SEM and EDS methods and the effects of the different synthesis methods on the physical properties of catalysts were determined by investigating the characterization results.

In this study, the MCM-41 catalysts produced by RTS and MWS methods and the MCM-48 catalysts produced by the MWS method were found to have regular crystalline structures, high BET surface areas, narrow pore size distributions in the mesopore range and high BJH pore volumes. In addition, for these catalysts, it was seen that acid incorporation did not decrease the average pore sizes, thus these catalysts are expected to be more successful in catalytic applications.

**Keywords:** MCM-41, MCM-48, Heteropoly Acid, Hydrothermal Synthesis, Room Temperature Synthesis, Microwave Synthesis

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca beni her zaman destekleyen, yol gösteren, zamanını esirgemeyerek bilgi birikimlerini paylaşan çok değerli danışman hocam sayın Yard. Doç. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ'e sonsuz teşekkür ederim. Tez konumu katalizörler ile ilgili seçerek katalizör dünyasını bana sevdirdiği, bu süre zarfında bana her zaman nazik davrandığı, daha iyi sonuçlar elde etme çabalarımnda beni sabırla yüreklendirdiği için teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgilerini paylaşan, ilgi ve destekleriyle geleceğe dair sağlam adımlar atmamda yardımcı olan çok değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e, sayın Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e, sayın Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU'na, sayın Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA'ya ve sayın Doç. Dr. Başak Burcu UZUN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, mesleki bilgilerimi sağlam temeller üzerine kurmamı sağlayan Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki tüm değerli hocalarıma çok teşekkür ederim.

Kalsinasyon işlemi, XRD, SEM ve EDS analizleri için laboratuvar imkanlarını sunan Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne, N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon analizi için laboratuvarının kapılarını açarak cihazı sayısız kere kullanmama izin veren sayın Prof. Dr. Ender SUVACI'ya çok teşekkür ederim.

Bu çalışmayı yürütmemiz için bizi destekleyen ve cesaretlendiren sayın Doç. Dr. Recep Bakış'a çok teşekkür ederim.

SEM ve EDS analizlerinin tamamlanmasında yardımcı olan Marmara Üniversitesi'nden sayın Mustafa İLHAN'a; XRD, SEM ve EDS analizlerini gerçekleştirmeme yardım eden grup arkadaşım İbrahim ÇALIŞ'a çok teşekkür ederim.

Kimyasal malzeme ve deney düzeneği ihtiyacımız karşısında bizden desteklerini esirgemeyen ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nden sayın Prof. Dr. Timur DOĞU'ya, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden sayın Prof. Dr. Suna Balcı'ya, Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden sayın Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL'a ve sayın Doç. Dr. Yusuf YAVUZ'a çok teşekkür ederim.

Bu tezi yazarken bilgilerinin yanı sıra değerli dostluklarını paylaşan, iş ve eğitim hayatının yükünü neşeleri ve yardımlarıyla hafifleten Bilecik Üniversitesi'nden sevgili çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Rahmiye Zerrin YARBAY ve Arş. Gör. Elif YAMAN'a şükranlarımı iletirim.

Hayattaki tüm olumsuzluklara karşı güçlü bir şekilde ayakta durmam için desteğiyle ve sevgisiyle her zaman yanımda olan, çalışmalarım da çıkan aksaklıklara yaratıcı çözümler getirerek iyi bir "kimya mühendisi" olmaya aday çok sevgili hayat arkadaşım Alper YARGIÇ'a sonsuz teşekkür ederim.

En umutsuz anlarımda hayata pozitif bakmam için beni telkin eden, bütün hayatım boyunca aldığım kararlarda beni cesaretlendiren, iyi bir eğitim almam, sağlam adımlarla ilerlemem ve mutlu bir hayat geçirmem için maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canımdan çok sevdiğim aileme; babam Orhan GÜLER, annem Nurten GÜLER, abim Şenol GÜLER, yengem Sanem GÜLER ve neşe kaynağım Defne GÜLER'e sonsuz minnettarım.

Eğitimimi sıcak bir yuvada ve huzur içinde geçirmemi sağlayan, bana her konuda destek olan, sevgi ve ilgileriyle çalışmalarımı başarı ile bitirmemde yardımcı olan çok sevgili babam Fatih YARGIÇ'a ve annem Ömür YARGIÇ'a çok teşekkür ederim.

Son olarak, burada adını yazamadığım diğer kişilere çalışmalarım boyunca yanımda oldukları için teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>v</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GÖZENEKLİ MALZEMELER ve M41S AİLESİ</b> .....	<b>4</b>
2.1. Mezo Gözenekli Malzemelerin Özellikleri .....	10
2.2. MCM-41 .....	13
2.2.1. MCM-41 sentezi ve oluşum mekanizması .....	15
2.3. MCM-48 .....	19
2.3.1. MCM-48 sentezi .....	20
2.4. MCM-41 ve MCM-48 Uygulama Alanları .....	23
2.5. MCM-41 ve MCM-48 Yapısına Fonksiyonel Grup Eklenmesi.....	24
<b>3. HETEROPOLİ ASİTLER</b> .....	<b>27</b>
3.1. Heteropoli Asitlerin Özellikleri .....	29
3.2. Destekli Heteropoli Asit Katalizörleri .....	32
3.3. Heteropoli Asit İçerikli Reaksiyonlar .....	34
3.4. HPA-MCM-41 ve HPA-MCM-48 Katalizörleri .....	37
3.5. Karakterizasyon Yöntemleri .....	40
3.5.1. X-Işınlari Kırınım Metodu (XRD) .....	40
3.5.2. Azot Adsorpsiyonu/Desorpsiyonu (BET, BJH) .....	42
3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	44
3.5.4. Enerji Dağılımlı X-Işınlari Spektroskopisi (EDS) .....	44

<b>4. DENEYSEL YÖNTEM</b>	<b>46</b>
4.1. Kullanılan Kimyasallar .....	46
4.2. Hidrotermal Sentez Metodu ile Silika Bazlı MCM-41 ve MCM-48 Sentezi .....	47
4.2.1. MCM-41 sentezi (MCM-41-HTS) .....	47
4.2.2. MCM-48 sentezi (MCM-48-HTS) .....	49
4.3. Oda Sıcaklığında Sentez Yöntemi ile Saf MCM-41 ve MCM-48 Sentezi .....	51
4.3.1. MCM-41 sentezi (MCM-41-OSS) .....	51
4.3.2. MCM-48 sentezi (MCM-48-OSS) .....	53
4.4. Mikrodalga Yöntemi ile Saf MCM-41 ve MCM-48 Sentezi .....	55
4.4.1. MCM-41 sentezi (MDS) .....	55
4.4.2. MCM-48 sentezi (MDS) .....	57
4.5. Sentezlenen Saf MCM-41 ve MCM-48 Numunelerine HPA Yüklenmesi .....	59
4.6. Karakterizasyon Çalışmaları .....	60
<b>5. BULGULAR</b>	<b>63</b>
5.1. MCM-41 Katalizörlerinin Karakterizasyonu .....	63
5.1.1. X-ışınları kırınım desenleri (XRD) .....	63
5.1.1.1. HTS, OSS ve MDS malzemelerinin değerlendirilmesi .....	63
5.1.1.2. TPA yüklenmiş HTS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	65
5.1.1.3. TPA yüklenmiş OSS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	66
5.1.1.4. TPA yüklenmiş MDS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	67
5.1.2. Azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu sonuçları .....	68
5.1.2.1. HTS, OSS ve MDS malzemelerinin değerlendirilmesi .....	68

5.1.2.2. TPA yüklenmiş HTS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	71
5.1.2.3. TPA yüklenmiş OSS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	73
5.1.2.4. TPA yüklenmiş MDS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	75
5.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları .....	78
5.1.4. Enerji Dağılım X-ışınları Spektroskopisi (EDS) sonuçları .....	82
5.2. MCM-48 Katalizörlerinin Karakterizasyonu .....	83
5.2.1. X-ışınları kırınım desenleri (XRD) .....	83
5.2.1.1. HTS, OSS ve MDS malzemelerinin değerlendirilmesi .....	83
5.2.1.2. TPA yüklenmiş HTS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	85
5.2.1.3. TPA yüklenmiş OSS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	86
5.2.1.4. TPA yüklenmiş MDS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	87
5.2.2. Azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu sonuçları .....	88
5.2.2.1. HTS, OSS ve MDS malzemelerinin değerlendirilmesi .....	88
5.2.2.2. TPA yüklenmiş HTS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	91
5.2.2.3. TPA yüklenmiş OSS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	93
5.2.2.4. TPA yüklenmiş MDS katalizörlerinin değerlendirilmesi .....	95
5.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları .....	99
5.2.4. Enerji Dağılım X-ışınları Spektroskopisi (EDS) sonuçları .....	102
<b>6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b>	<b>104</b>

<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>110</b>
Ek-1 MCM-41-HTS Reçetesinin Hazırlanması .....	129
Ek-2 MCM-48-HTS Reçetesinin Hazırlanması .....	130
Ek-3 MCM-41-OSS Reçetesinin Hazırlanması .....	131
Ek-4 MCM-48-OSS Reçetesinin Hazırlanması .....	132
Ek-5 MCM-41-MDS Reçetesinin Hazırlanması .....	133
Ek-6 MCM-48-MDS Reçetesinin Hazırlanması .....	134
Ek-7 Malzemelere Yaş Emdirme Yöntemi İle TPA Yüklenmesi .....	135
Ek-8 %30 TPA İçerikli MCM-41 ve MCM-48 Katalizörlerinin EDS Grafikleri .....	136

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	C <sub>16</sub> TMA/SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O bileşenleri kullanıldığında faz oluşum şeması. (a) düzensiz çubuklar, (b) altıgen faz (MCM-41), (c) kübik faz (MCM-48), (d) tabakalı faz (MCM-50) .....	7
2.2.	X-ışını kırınım desenleri. (a) düzensiz MCM-41, (b) düzenli MCM-41, (c) MCM-48 ve (d) MCM-50 .....	7
2.3.	Sıvı-kristal kalıp mekanizması .....	9
2.4.	Altıgen kanal sistemine sahip MCM-41 yapısının TEM görüntüleri. (a) mikrodalga ışınlanması (irradiation) ile hazırlanan, (b) hidrotermal sentez ile hazırlanan .....	12
2.5.	MCM-41 oluşumunun olası mekanizma yolları: (1) sıvı kristal faz ile başlayan (2) silikat anyon ile başlayan .....	15
2.6.	Olası oluşum mekanizma yolları (a) silikat yüzey aktif madde çubuklarının kümelenmesi, (b) tabakalı ara madde, (c) iki katmanlı silikat yapı .....	17
2.7.	Farklı alkil zincir uzunluklarına sahip yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanan MCM-41 numunelerinin XRD desenleri a) C <sub>8</sub> , b) C <sub>10</sub> , c) C <sub>12</sub> , d) C <sub>16</sub> , e) C <sub>22</sub> .....	18
2.8.	Başlangıç çözeltisindeki şablon konsantrasyonunun MCM-48/MCM-41 numunelerinin özgül yüzey alanı (a <sub>s</sub> ) ve özgül gözenek hacmi (V <sub>p</sub> ) üzerindeki etkisi .....	21
2.9.	MCM-48 numunelerinin SEM görüntüleri. (a) hidrotermal sentez ve (b) oda sıcaklığında sentez .....	22
2.10.	Mezo gözenekli malzemenin iç ve dış yüzeylerinin organik gruplar ile fonksiyonlandırılmasının şematik gösterimi .....	25
3.1.	Keggin yapısındaki heteropoli asit .....	28
3.2.	Wells-Dawson yapısındaki heteropoli asit .....	28
3.3.	Anderson yapısındaki heteropoli asit .....	29

3.4.	Çeşitli türdeki heteropoli asit katalizörlerinin şematik gösterimi (a) yüzey tipi (gaz-katı), (b) pseudoliquid (yığın-I) tipi (gaz- katı), (c) yığın-II tipi (gaz-katı), (d) yüzey tipi (sıvı-katı), (e) pseudoliquid tipi (sıvı-katı), (f) homojen çözelti (sıvı), (g) ikili faz (sıvı-sıvı), (h) çözelti (kısmi çözünme) .....	30
3.5.	Bir merkez atom (fosfor), addenda atomu (tungsten veya molibden) ve üç tip oksijen atomu (köprü, uç, merkez) içeren Keggin birimi .....	31
3.6.	Ağırlıkça %33 $H_3PW_{12}O_{40}$ yüklü MCM-41 TEM görüntüleri. (a) düzenli faz, (b) düzensiz faz, (c) ve (d) dış yüzeydeki HPA birikimi .....	38
3.7.	(a) MCM-41 ve (b) MCM-48 katalizörleri için X-ışınları kırınım desenleri .....	41
3.8.	Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde elde edilen izoterm çeşitleri .....	42
3.9.	IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermelerinde görülen histerezis türleri .....	43
4.1.	MCM-41-HTS sentezinin şematik gösterimi .....	48
4.2.	MCM-48-HTS sentezinin şematik gösterimi .....	50
4.3.	MCM-41-OSS sentezinin şematik gösterimi .....	52
4.4.	MCM-48-OSS sentezinin şematik gösterimi .....	54
4.5.	MCM-41-MDS sentezinin şematik gösterimi .....	56
4.6.	MCM-48-MDS sentezinin şematik gösterimi .....	58
4.7.	Yaş emdirme metodu ile TPA yüklenmesi .....	60
4.8.	(a) XRD desenlerini elde edildiği Rigaku Rint 2000 Difraktometresi ve (b) azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin elde edildiği Quantachrome Autosorb 1C .....	61
4.9.	SEM görüntüleri ve EDS sonuçlarının elde edildiği ZEISS EVO 50 E .....	62
5.1.	HTS, OSS, MDS metotları ile sentezlenmiş MCM-41 malzemelerinin XRD desenleri .....	65

5.2.	Tungstosforik asit yüklenmiş MCM-41-HTS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri .....	66
5.3.	Tungstosforik asit yüklenmiş MCM-41-OSS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri .....	67
5.4.	Tungstosforik asit yüklenmiş MCM-41-MDS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri .....	68
5.5.	HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	69
5.6.	(a) MCM-41-HTS, (b) MCM-41-OSS ve (c) MCM-41-MDS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları .....	70
5.7.	MCM-41-HTS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	71
5.8.	TPA yüklenmiş MCM-41-HTS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40 .....	72
5.9.	MCM-41-OSS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	73
5.10.	TPA yüklenmiş MCM-41-OSS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40 .....	74
5.11.	MCM-41-MDS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	75
5.12.	TPA yüklenmiş MCM-41-MDS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40 .....	76
5.13.	MCM-41 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) HTS ve (b) HTS-%30TPA .....	79
5.14.	MCM-41 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) OSS ve (b) OSS-%30TPA .....	80
5.15.	MCM-41 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) MDS ve (b) MDS-%30TPA .....	81
5.16.	HTS, OSS, MDS metotları ile sentezlenmiş MCM-48 malzemelerinin XRD desenleri .....	83
5.17.	Tungstosforik asit yüklenmiş MCM-48-HTS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri .....	86

5.18.	Tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-48-OSS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri .....	87
5.19.	Tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-48-MDS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri .....	88
5.20.	HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen saf MCM-48 malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	89
5.21.	(a) MCM-48-HTS, (b) MCM-48-OSS ve (c) MCM-48-MDS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları .....	90
5.22.	MCM-48-HTS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	91
5.23.	TPA yüklenmiş MCM-48-HTS numunelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40 .....	92
5.24.	MCM-48-OSS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	93
5.25.	TPA yüklenmiş MCM-48-OSS numunelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40 .....	94
5.26.	MCM-48-MDS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	95
5.27.	TPA yüklenmiş MCM-41-MDS numunelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40 .....	96
5.28.	MCM-48 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) HTS ve (b) HTS-%30TPA .....	99
5.29.	MCM-48 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) OSS ve (b) OSS-%30TPA .....	100
5.30.	MCM-48 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) MDS ve (b) MDS-%30TPA .....	101
Ek-8.1.	MCM-41-HTS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri .....	136
Ek-8.2.	MCM-41-OSS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri .....	137
Ek-8.3.	MCM-41-MDS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri .....	138
Ek-8.4.	MCM-48-HTS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri .....	139
Ek-8.5.	MCM-48-OSS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri .....	140
Ek-8.6.	MCM-48-MDS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri .....	141

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Çeşitli mezo gözenekli silika malzemelerin fiziksel özellikleri ..	8
2.2.	813K sıcaklıkta kalsine edilmiş ürünlerin fiziksel özellikleri .....	14
2.3.	Tek bir yüzey aktif madde kullanıldığında MCM-41 malzemelerinin hidrotermal sentez koşulları ve yüzey alanları ..	18
3.1.	Homojen reaksiyonlarda HPA ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reaksiyon hızlarının karşılaştırılması .....	35
4.1.	Hazırlanan MCM-41 ve MCM-48 numunelerinin reaksiyon jel bileşimleri .....	47
4.2.	Hazırlanan MCM-41 ve MCM-48 numunelerinin sentez süreleri ve sıcaklıkları .....	47
5.1.	Silika bazlı MCM-41 ve TPA yüklenmiş MCM-41 malzemelerin fiziksel özellikleri .....	64
5.2.	Silika bazlı MCM-41 ve TPA yüklenmiş MCM-41 malzemelerin BET sonuçları .....	77
5.3.	%30 TPA yüklenmiş MCM-41 malzemelerinin EDS sonuçları (%30'luk yükleme için sentez çözeltisindeki W/Si atomik oranı=0,1073) .....	82
5.4.	Silika bazlı MCM-48 ve TPA yüklenmiş MCM-48 malzemelerin fiziksel özellikleri .....	84
5.5.	Silika bazlı MCM-48 ve TPA yüklenmiş MCM-48 malzemelerin BET sonuçları .....	98
5.6.	%30 TPA yüklenmiş MCM-48 malzemelerinin EDS sonuçları (%30'luk yükleme için sentez çözeltisindeki W/Si atomik oranı=0,1073) .....	102

## SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simge ve kısaltmaların açıklamaları aşağıda verilmiştir.

$2\theta$	: Bragg açısı
$d_{100}$	: MCM-41 yapısındaki kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
$d_{211}$	: MCM-48 yapısındaki kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
$a$	: Örgü parametresi
$\delta$	: Gözenek duvar kalınlığı
$\rho$	: Gözenek duvar yoğunluğu
$V_t$	: Toplam gözenek hacmi
$S_{BET}$	: BET özgül yüzey alanı
$d_p$	: Ortalama gözenek çapı
$P/P_0$	: Bağlı basınç
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
XRD	: X-Işınları Kırınım metodu
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda metodu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
HPA	: Heteropoli asit
TPA	: Tungstofosforik asit
HTS	: Hidrotermal sentez metodu
OSS	: Oda sıcaklığında sentez metodu
MDS	: Mikrodalga sentez metodu
MCM-41-HTS	: Hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen MCM-41

MCM-41-OSS	: Oda sıcaklığında sentez metodu ile sentezlenen MCM-41
MCM-41-MDS	: Mikrodalga sentez metodu ile sentezlenen MCM-41
MCM-48-HTS	: Hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen MCM-48
MCM-41-HTS	: Oda sıcaklığında sentez metodu ile sentezlenen MCM-48
MCM-41-HTS	: Mikrodalga sentez metodu ile sentezlenen MCM-48
HTS-%10-40	: Hidrotermal sentez metodu ile sentezlenmiş ve yapısına tungstofosforik asit eklenmiş katalizör
OSS-%10-40	: Oda sıcaklığında sentez metodu ile sentezlenmiş ve yapısına tungstofosforik asit eklenmiş katalizör
MDS-%10-40	: Mikrodalga sentez metodu ile sentezlenmiş ve yapısına tungstofosforik asit eklenmiş katalizör

## 1. GİRİŞ

Sürdürülebilir bir gelecek ve sonraki nesillere iyi bir yaşam ortamı bırakılması için bilim ve teknolojinin gelişmesi büyük önem taşımaktadır. Günümüzde, küresel olarak, çevre dostu kimyasalların, üretim süreçlerinin ve teknolojilerin kullanılmasına önem verilmekte, dolayısıyla yeni katalizörler ve katalitik süreçlerin geliştirilmesi için farklı yöntemler araştırılmaktadır.

Gelecek yüzyılın kimya teknolojisi, hızla büyüyen nüfusa bağlı olarak artan olumsuz çevresel etkiyi en aza indirmek için enerji ve kaynakların daha verimli kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Aynı zamanda, kimya bilimi ve teknolojisinin gelişimi için kimyasal maddelerin zararlı etkilerinin kontrolü son derece önemlidir. Son zamanlarda, “çevre dostu kimyasallar” ve “çevre dostu üretim süreçleri” kavramların daha çok yayılmasıyla birlikte “yeşil kimya” hareketi ortaya çıkmış ve büyük bir dalga yaratmıştır [1-3].

Yeşil kimya kapsamında yeşil katalitik süreçler ve bu süreçlerden elde edilen yeşil ürünler kilit rol oynamaktadır. Yeşilliğin nicel olarak değerlendirilebilmesi veya istenmeyen çevresel etkilerin azaltılması için bazı öğeler dikkatle ele alınmalıdır. Bu öğeler, kaynakların ve enerjinin tüketimi, insanlar ve ekosistemler üzerindeki istenmeyen etkiler, fiziksel, kimyasal ve biyolojik güvenlik ve etkinlik olarak sıralanabilir [3,4].

Kimyasal uygulamalarda katalizörlerin önemi bilinmektedir. Katalizör, kimyasal bir reaksiyonun hızını arttırırken reaksiyon sonunda kimyasal olarak değişmeden kalabilen bir maddedir [5]. Yeni yapıların elde edilmesi, verimliliğin arttırılması, ham madde ve enerji tüketiminin azaltılması, atık üretiminin en aza indirilmesi ve daha iyi bir çevre elde edilmesi için katalizörlerin kullanılması kaçınılmazdır [6].

Katalizörlerin istenilen uygulamalarda aktif ve verimli olmaları için yüksek yüzey alanlarına, uygun boyutlarda düzgün gözenek dağılımlarına ve yüksek ısı, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olmaları gerekmektedir. Bu özelliklere sahip oldukları bilinen silikat yapıları M41S ailesi katalizörler ilk olarak 1992 yılında Mobil araştırmacıları [7] (Mobil Research and Development Corporation) tarafından sentezlenmiştir. Mezo gözenekli M41S ailesi sentez koşulları ile 2-10 nm aralığında ayarlanabilen düzgün gözenek dağılımlarına ve

1000 m<sup>2</sup>/g ve üzerinde BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı değerlerine sahiptir. M41S ailesi iki boyutlu altıgen gözenekli MCM-41, üç boyutlu kübik gözenekli MCM-48 ve katmanlı yapıdaki MCM-50 katalizörlerinden oluşmaktadır. Bu katalizörler; kristal yapı olarak zeolitlere benzemekle birlikte, gözenek çapları daha büyük olduğu için ve sentez sırasında ve sentez sonrası modifikasyon ile asidik veya bazik özelliklere sahip olabildikleri için daha geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Ayrıca, moleküler elek özelliği taşımaları, yüksek sıcaklıklarda (~900 °C) yapı kararlılıklarını korumaları, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları ve çok sayıda aktif merkez ihtiva etmelerinden dolayı; karbon içerikli bileşiklerin seçimli katalitik indirgeme, seçimli katalitik kırılma ve katalitik piroliz reaksiyonlarında başarıyla kullanılabilirler [8,9].

M41S ailesi üyeleri yüksek BET yüzey alanı değerlerine sahip olmalarına karşı, tek başına kullanıldıklarında istenilen ölçüde aktivite gösterememektedirler. Aktivitenin artırılması için, destek malzemesi olarak kullanılmaları ve yapıya metal, metal oksit veya heteropoli asit gibi kimyasal olarak aktif maddelerin eklenmesi gerekmektedir. Bu aktif maddeler içinde “Heteropoli Asitler” (HPA) süper asit bölgesine yaklaşan çok güçlü Bronsted asiditeleri, yapısal esneklikleri, yüksek ısı kararlılıkları ve çevre dostu özellikleri ile sıklıkla kullanılmaktadırlar. Heteropoli asitler katyonik organik ara maddeleri kararlı hale getirebilirler ve oksidant özellikleri taşıdıkları için redoks reaksiyonlarında düşük sıcaklık ve basınç değerlerinde dahi yüksek verim sağlayabilirler. Katı yapıda olmalarına rağmen, pseudo-liquid (katalitik olarak aktif katı çözücü) gibi benzersiz reaksiyon ortamları da sağlayabilmektedir. Son olarak, sıvı fazdaki kanserojen, korozif ve toksik özellikler taşıyan, kullanımı ve ürünlerden ayrıştırılması yüksek maliyetler isteyen ve çevreye olumsuz etkileri olan güçlü asitlere oranla, katı yapıları ve çevre dostu özellikleri nedeni ile kullanımları tercih edilmektedir. Üretim maliyetlerini düşürmeleri ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltmalarından dolayı, “HPA” içerikli katalizörlerinin gelecekte yeşil/sürdürülebilir uygulamalarda sıklıkla kullanılacağı ön görülmektedir [3].

Bu çalışmada, doğrudan hidrotermal sentez, oda sıcaklığında sentez ve mikrodalga ortamında sentez olmak üzere üç farklı metot ile yüksek BET yüzey alanlarına sahip, mezo gözenekli MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen katalizörlere metanol çözeltilerinde yaş

emdirme metodu ile ağırlıkça %10, %20, %30 ve %40 tungstofosforik asit ( $H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$ ) yüklenmiş, sentez yöntemi ve yükleme miktarlarının katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır.

Katalizörlerin kristal yapılarının incelenmesi için X-Işınları Kırınım Metodu (XRD); BET yüzey alanları, gözenek dağılımları ve gözenek hacimlerinin incelenmesi için BET ve BJH Desorpsiyon Metotları; kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) Metodu; parçacık yapılarının incelenmesi için ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

## 2. GÖZENEKLİ MALZEMELER ve M41S AİLESİ

Gözenekli katılar, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) kurallarına göre gözenek boyutları (gözenek çapı) esas alınarak sınıflandırılır [10]. Buna göre; gözenek çapı 2 nm'den küçük olan malzemeler mikro gözenekli, gözenek çapı 2-50 nm aralığında bulunan malzemeler mezo gözenekli, gözenek çapları 50 nm'den daha büyük olan malzemeler ise makro gözenekli olarak isimlendirilmektedir. Mikro ve mezo gözenekli inorganik katıların; heterojen katalizör ve adsorbent olarak yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir [11].

Mikro yapılardaki geniş iç yüzeyler, boşluklara moleküllerin ulaşmasına izin vermekte, bu sayede, katalitik aktiviteyi ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır [11]. Mikro gözenekli malzemelerin en önemli alt sınıfı moleküler eleklerdir. Bu malzeme grubunun en önemli üyesi ise alümina silikat yapıları zeolitlerdir. Mikro gözenekler, zeolitlerin içinde düzgün ve eş büyüklükte kanallar şeklinde dizilmektedir [11-13] ve yapı iskeletinin değiştirilerek difüzyon kısıtlamaları ve gözenek hacmi açısından daha avantajlı olan mezo gözeneklerin elde edilmesi oldukça zor uğraşlar gerektirmektedir. Cloverite [11,14],  $AlPO_4-8$  [11,15], VPI-5 [11,16] gözenek çapları 0,8-1,3 nm aralığında olan şimdiye kadar sentezlenmiş en geniş mikro gözenekli malzemelerdir.

Zeolitler, yüksek yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek çapları, hidrofilitate, asidite, yüksek ısı ve kimyasal kararlılık özellikleri ile endüstride en yaygın kullanılan kristal mikro gözenekli malzemelerdir. Bu nedenle, zeolitler daha temiz süreçlerin geliştirilmesinde büyük önem taşımaktadır [17,18]. Aromatik alkilasyon [19], amonyak ve izobüten'den tertbütülin sentezi [20], metanol ve amonyakın modifiye edilmiş mordenitler [21] veya Rho zeolitler [22] üzerinde mono ve dimetilamin'e dönüşümü, ZSM-5 üzerinde sikloheksanın sikloheksanol'e hidrasyonu endüstriyel örnekler olarak verilebilmektedir. Ayrıca, zeolitlerin petrol arıtma süreçlerinde yaygın uygulamalarının olduğu bilinmektedir [23,24].

Zeolitler, aktiviteleri ve seçicilikleri (shape-selectivity) açısından benzersiz özelliklere sahiptirler. Ancak, mikro gözeneklerin varlığı katalitik performanslarını sınırlamaktadır. Maksimum 1 nm civarında olan gözenek çapları

nedeniyle daha büyük boyutlu reaktiflerin dönüşümünde aktif katalizörler olarak kullanımları mümkün olmamaktadır. Örneğin uzun zincirli ve yüksek hacimli hidrokarbonları içeren uygulamalarda, moleküller, mikro gözenek kanallarında ciddi difüzyon kısıtlamalarına maruz kalırlar. Bu nedenlerle, zeolitlerin gözenek çaplarının genişletilerek büyük moleküllerin kullanılacağı katalitik uygulamalara elverişli hale getirilmesi için yeni sentez metotlarının araştırılması, son yıllarda, önem kazanmıştır [25].

Son on yıl içinde, iyi tanımlanmış geometriye sahip açık yapı iskeletli (open framework) inorganik malzemelerin sentezinde önemli bir gelişim kaydedilmiştir. Silika ve karbon gibi gözenek şekilleri ve boyutları kolayca kontrol edilebilen kompozit malzemelerin gelişimi modern bilim ve teknolojinin birçok alanında büyük bir öneme sahiptir [26-30]. Bu malzemeler şekil seçimli katalizörler, seçimli adsorpsiyon ve ayırma işlemleri, kimyasal sensörler ve nanoteknoloji gibi moleküler tanımlamanın gerekli olduğu sistemler için oldukça değerlidir. Hem periyodik hem de periyodik olmayan mezo gözenekli katıların sentezi ve karakterizasyonu üzerinde yapılan araştırmalar mevcuttur, bununla birlikte düzenli mezo fazların keşfinden sonra periyodik gözenekli malzemeler için de yeni bir alan oluşmaya başlamıştır [7,11,30-32].

Mezo gözenekli malzemeler; genellikle amorf veya yarı kristal katılardır; sütunlu killer ve silikatlar gibi değiştirilmiş katmanlı yapılar, silikalar veya geçişken alüminalar bu yapılara örnek olarak gösterilebilir. Bu malzemeler genellikle düzensiz aralıklı ve geniş boyut dağılımlı gözeneklere sahip olmalarına rağmen, düzenli ve iyi belirlenmiş kanal sistemlerine sahip mezo gözenekli malzemeler de elde edilebilmektedir [11].

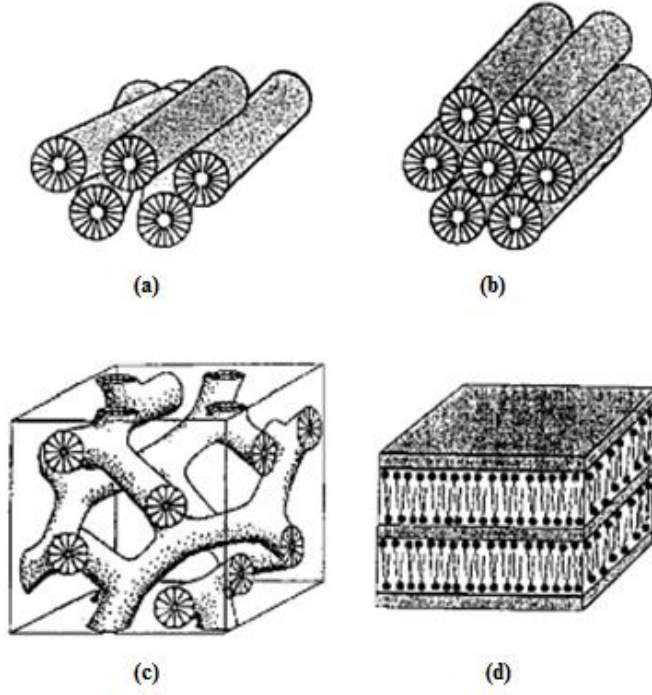
Kristal veya düzenli mezo gözenekli malzemeler düzensiz veya amorf mezo gözenekli malzemelerden ayrılan yeni bir nesildir [33]. 1992 yılında Mobil Merkez Araştırma Laboratuvarı'ndaki araştırmacıların mezo gözenekli, silika yapılı M41S ailesini sentezlemesi ile birlikte [7], periyodik gözenekli malzemelerin aralığı mikro gözenek bölgesinden mezo gözenek bölgesine genişlemiştir. Bu tarihten itibaren, bu yeni malzemelerin katalizör, katalizör öncü maddesi veya katalizör desteği olarak incelenmesi yönündeki çalışmalar artan bir ilgi ile devam etmiştir [3].

Düzenli mezo gözenekli malzemeler (OMM/Ordered Mesoporous Materials) keşfedildikten sonra, bu yeni malzemelerin kullanım alanlarını geliştirmek amacıyla çok sayıda araştırma yapılmıştır. Düzenli gözenek boyutu dağılımları ve zeolitlere benzer bileşimleri nedeniyle bu yapıların oluşturulmasında zeolit topluluklarından esinlenilmiştir. Araştırma faaliyetleri mikro gözenekli malzemelerin bilinen özellikleri (şekil seçiciliği, iyon değiştirme ve moleküler elek uygulamaları) etrafında odaklanmıştır. Düzenli mezo gözenekli malzemeler, mikro gözenekli kristal zeolitlerin mezo gözenek bölgesi içindeki geometrik uzantısı olarak düşünülmüştür [34-36].

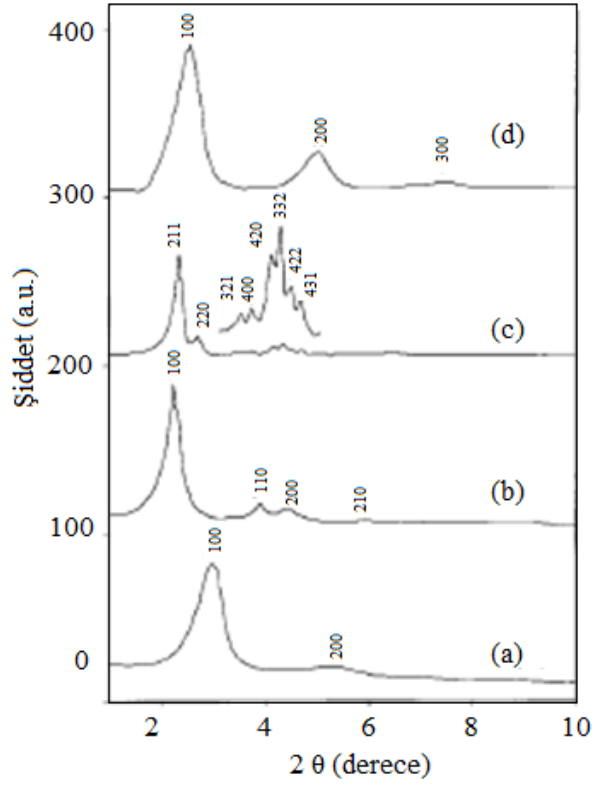
Mobil araştırmacıları, gözenekli kompozit malzemelerin sentezinde yeni bir kavram uygulamıştır. Buna göre, tek molekülden oluşan amin şablonları kullanılarak mikro gözenekli yapılar (zeolit) elde etmek yerine, setiltrimetilamonyum (CTMA) katyonu gibi kendiliğinden düzenlenen moleküler kümeler (yüzey aktif maddeler) veya çok sayıda molekülü düzenleyen yüzey aktif madde molekülleri kullanılması tercih edilmiştir. Böylece M41S ailesi olarak bilinen mezo gözenekli malzemelerin ilk sentezi gerçekleştirilmiştir [6,8,21].

Mobil'in kendiliğinden organize olan yüzey aktif madde kullanma prosedürü [7,11,37] anyonik, nötr ve asit ile muamele edilmiş yüzey aktif madde türleri kullanılarak genişletilmiştir ve bu sayede pek çok farklı yapıda silikat mezo fazı oluşumu gözlenmiştir [38-44].

M41S ailesi üyelerinin sentezi sırasında, alkiltrimetilamonyum katyonları  $C_nTMA^+$  (n: alkil zincirindeki karbon atomlarının sayısını gösterir), su, baz ve silika kaynağından oluşan sistem içinde en az üç farklı ürün oluşur. M41S malzemelerinin bu üç alt türü, Şekil 2.1'de görüldüğü gibi MCM-41'e karşılık gelen altıgen faz (karakteristik grubu:  $p6mm$ ), MCM-48 olarak bilinen kübik faz (karakteristik grubu:  $Ia3d$ ) ve kararsız tabakalı fazdan oluşan MCM-50 (kalsinasyon ile çöktüğü için mezo gözenekli bileşik oluşmaz) olarak sıralanabilir [35]. Bütün bu fazlar iyi tanımlanmış X-ışını kırınım (XRD) deseni gösterirler. Şekil 2.2, düzensiz MCM-41 desenini de kapsayacak şekilde tipik kırınım desenlerini göstermektedir [30, 45].



Şekil 2.1.  $C_{16}TMA/SiO_2/H_2O$  bileşenleri kullanıldığında faz oluşum şeması. (a) düzensiz çubuklar, (b) altıgen faz (MCM-41), (c) kübik faz (MCM-48), (d) tabakalı faz (MCM-50) [30,45]



Şekil 2.2. X-ışını kırınım desenleri. (a) düzensiz MCM-41, (b) düzenli MCM-41, (c) MCM-48 ve (d) MCM-50 [30,45]

Çizelge 2.1. Çeşitli mezo gözenekli silika malzemelerin fiziksel özellikleri [30]

Madde kodu	Referans	Yapısal veriler		Ortalama gözenek çapı (nm)
		Boyutluluk, kristal sistem, karakteristik grup	Birim hücre boyutu, a, (nm)	
MCM-41	Beck ve ark. <sup>11</sup>	2D altıgen (P6mm)	4,04	3,70
MCM-48	Beck ve ark. <sup>11</sup>	Kübik (Ia3d)	8,08	3,49
SBA-15	Lukens ve ark. <sup>54</sup>	2D altıgen (P6mm)	11,6	7,80
MSU-1	Bagshaw ve ark. <sup>39</sup>	Altıgen (düzensiz)	4,73	3,10
MSU-2	Bagshaw ve ark. <sup>39</sup>	Altıgen (düzensiz)	7,16	3,50
MSU-G	Kim ve ark. <sup>48</sup>	Tabakalı (ısıl kararlı mezo faz)	6,54	3,20
HMS	Zhang ve ark. <sup>46</sup>	Altıgen (düzensiz)	4,55	2,80
APO (mezo gözenekli alüminofosfat)	Kimura ve ark. <sup>55,56</sup>	2D altıgen (P6mm)	4,27	2,80

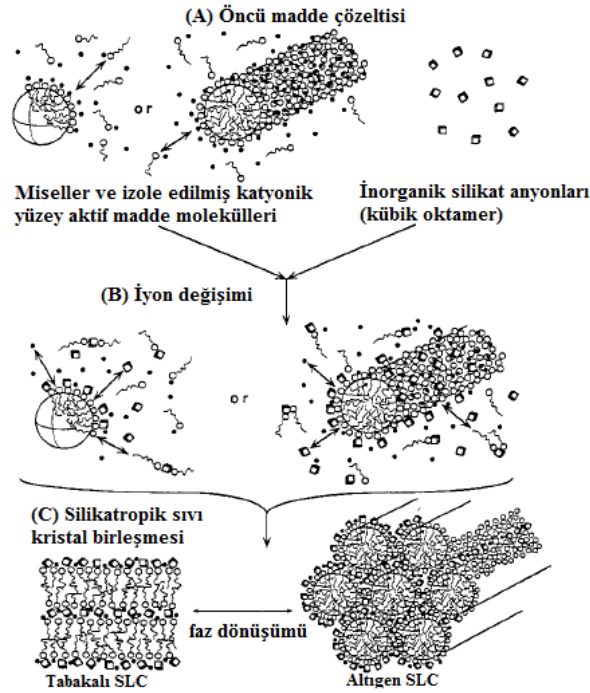
Pinnavaia ve ark. [38, 39, 43] hidrojen bağı etkileşimleri aracılığıyla bir dizi (düzensiz) mezo gözenekli silikat yapı oluşturmak için birincil aminler ve polietilen oksitler gibi nötr yüzey aktif maddeleri kullanmıştır. Bu sentezler sonucunda, HMS [38,46], MSU-n (n=1-4) [39], MSU-V [47] ve MSU-G [48] olarak isimlendirilen yapılar elde edilmiştir. Stucky ve ark. [40,49,50,51-54] ise katyonik yüzey aktif maddeler ve halojen asitleri kullanarak, hidrojen bağı ve van der Waals etkileşimleri içeren SBA-n (n=1-3, 8, 11, 12, 14-16) yapıları olarak adlandırılan pek çok mezo yapı silika hakkında araştırma yapmıştır. Sıklıkla kullanılan silika bazlı malzemelerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [30].

M41S malzemelerinin hazırlama yöntemleri zeolitlerin sentezine benzemektedir [30,57], malzemeler arasındaki en önemli fark şablon (template) olarak yüzey aktif maddenin kullanılmasıdır. Bu katalizörlerin gözenekleri kristal yapıda olmakla birlikte gözenek duvarları amorfür; bu nedenle, hem gözenekleri hem de gözenek duvarları kristal yapıda olan zeolitlerden farklılık gösterirler [58,59]. M41S malzemelerinin sentezi ılıman koşullar altında (genellikle 120 °C’nin altında, anyonik, katyonik, gemini veya nötral yüzey aktif madde varlığında, hem bazik hem de asidik koşullar altında) gerçekleşir [51,60-65].

Farklı M41S fazları ve bilinen sıvı-kristal fazlar arasındaki benzerlik nedeniyle, bu malzemelerin sentezi için önerilen ilk mekanizma sıvı-kristal kalıp mekanizmasıdır (liquid-crystal templating mechanism) [7,11,66-70]. Yüklü yüzey

aktif madde varlığında M41S malzemelerinin oluşumu, inorganik madde ve yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşimlerin olduğu ortak bir mekanizma aracılığıyla gerçekleşir. İnorganik madde ve yüzey aktif madde elde edilen mezo fazın morfolojisinin belirlenmesinde anahtar rolü oynamaktadır. Bazı farklılıklar olmasına rağmen bu yaklaşım üzerinde günümüzde geniş bir fikir birliği vardır [7,11,40,49,70-74]. Bu mekanizma esas olarak Şekil 2.3’de görüldüğü gibi üç adımda gerçekleşmektedir [35].

Elektrostatik etkileşimlerin yönlendirdiği ilk adım, bir yandan polydentate (çeşitli bağlar tarafından düzenlenmiş merkez atom) ve poly-charged (çeşitli bağlar tarafından yüklenmiş merkez atom) inorganik türler diğer yandan da yüzey aktif madde arasında iyon çiftlerinin oluşumudur. İyon çiftleri daha sonra, sıvı-kristal yapıya sahip olan mezo faz içinde altıgen, katmanlı veya kübik olmak üzere kendiliğinden düzenlenir. Mezo faz yapısı karışımın bileşimine, pH’sına ve sıcaklığına bağlıdır [49]. Son adım, katı yapının oluşumuna yol açan inorganik türlerin yoğunlaşmasıdır (Şekil 2.3). Nötr yüzey aktif madde kullanıldığında ise mezo faz oluşumunu elektrostatik etkileşimler yerine hidrojen bağları sağlamaktadır [35].



Şekil 2.3. Sıvı-kristal kalıp mekanizması [35,73]

## 2.1. Mezo Gözenekli Malzemelerin Özellikleri

Mezo gözenekli malzemelerin yüksek yüzey alanları, yapıda düzenli dağılmış çok sayıda aktif merkezin oluşabilmesine imkan vermektedir, bu nedenle, bu malzemeler sıklıkla katalitik uygulamalarda ve sorbent olarak kullanılmaktadırlar [38,39,50,75-81]. Silika ve düzenli mezo gözenekli silika sahip oldukları yüksek yüzey alanı ve iyi tanımlanmış gözenek yapıları nedeniyle aktif merkezler için ideal katı desteklerdir. Ayrıca, yüzeyleri üzerinde bulunan hidroksil grupları çok sayıda yüzey olayı (gaz adsorpsiyonu, yüzey modifikasyonu, ıslanma/wetting gibi) için oldukça önemlidir [78,82-84]. Silika ve MCM-41/MCM-48 gibi düzenli mezo gözenekli silikalar yüzeylerinde yüksek konsantrasyonda silanol (Si-OH) grupları bulundurdıkları için yüzey modifikasyonları için en yaygın kullanılan malzemelerdir. Yüzey silanol grupları ile aşımaddesi arasındaki silylation reaksiyonları vasıtasıyla silikanın gözenek duvarları üzerinde fonksiyonel grupların aşılması gibi modifikasyonlar gerçekleştirilebilmektedir [35,85].

M41S malzemelerinin gözenek boyutları (iç tabaka uzaklıkları) yaklaşık 2 nm'den 10 nm dolaylarına kadar kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Bu üç farklı şekilde sağlanmaktadır: (i) yüzey aktif madde molekülünün alkil zinciri uzunluğu değiştirilerek, (ii) misellerin hidrofobik bölgesinde çözünen 1,3,5-trimetilbenzen gibi genişletici molekül eklenerek [7,11,37,49], (iii) farklı zaman aralıkları için yüksek sıcaklıktaki (150 °C) ana çözeltinin içine düşük sıcaklıkta (70 °C) hazırlanmış numune aşılansarak [86]. Ayrıca, MCM-41 silikatlarının gözenek boyutu sentez sonrası silylation uygulanarak da ayarlanabilmektedir [35,87,88].

Kararlı fazların (MCM-41, SBA-n, MSUn ve MCM-48) kalsinasyonu genellikle 1000 m<sup>2</sup>/g değerini aşan son derece yüksek yüzey alanlarının oluşumunu sağlar. Bu malzemeler esneklik gibi önemli bir özelliğe daha sahiptir. Farklı katyonların birleşmesiyle kolayca modifiye edilebilirler, böylece malzeme asidik veya redoks özellikleri kazanır. Sayari ve ark. [35] bu malzemeleri (i) asit katalizörü, (ii) redoks katalizörü, (iii) diğer katalitik uygulamalar olmak üzere üç kategoriye ayırmıştır.

Pek çok çalışma, kolay sentezlenebildiği, sentezlerde iyi bir şekilde yeniden üretilebildiği ve değiştirilebildiği için silindirik kanalların altıgen olarak

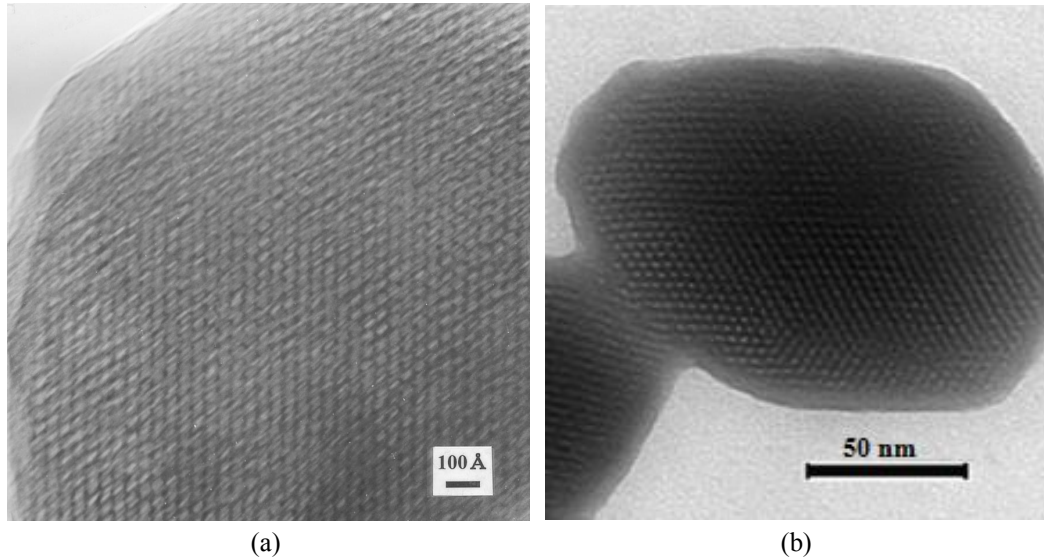
paketlenmesiyle oluşan gözenek yapısına sahip MCM-41 silika (p6mm) tipi malzemeler kullanılarak yapılmaktadır. M41S ailesinin kübik mezo fazı olan MCM-48 (Ia3d), üç boyutlu gözenek yapısına sahip olmasıyla MCM-41'den daha avantajlıdır. Ancak, sentezinin zorluğu nedeniyle MCM-48 ile ilgili daha az çalışma yapılmıştır [89].

MCM-41 yüzeyi üzerinde aktif fazların sabitlenmesiyle, farklı uygulamalarda başarı ile katalizör olarak kullanılmaktadır. Eklenen aktif fazlar içinde heteropoli asitler, sülfonik asitler, metal ve amin ile değiştirilmiş MCM-41 yapıları araştırmacılar tarafından incelenmesine rağmen, çok az sayıda yaygın metal veya metal oksit yüklü düzenli mezo gözenekli malzemeler ile ilgilidir. Schüth ve ark. [90] destek malzemesi olarak kullanılan mezo gözenekli silikalar, silikatlar, alümina fosfatlar, metal fosfatlar ve ilgili bileşiklerin katalitik özellikleri ile ilgili 2001 yılına kadar yapılmış olan çalışmaları özetlemiş; kübik MCM-48 [7,91], SBA [41,50] ve benzeri [38,92] tipi yapılarla daha az ilgilenildiğini belirlemiştir. Düzenli mezo gözenekli malzemelerin uygulamaya yönelik diğer bir alanı da onların fonksiyonel moleküller ve nano parçacıklar için taşıyıcı olarak kullanılmalarıdır [34,93-96].

Silika temelli düzenli mezo gözenekli malzemeler geçirgenlikleri, mekanik sağlamlıkları, yüksek ısı ve kimyasal kararlılıkları nedenleriyle de ilgi çekmektedir. Bu malzemelerin silika duvarları ile kaplanmasının avantajları: i) silika yapı iskeleti sayesinde fonksiyonel molekül veya nano parçacıkların çözücü veya atmosfer ile reaksiyon yoluyla oluşabilecek oksidasyon, bozunma ve çözünme etkilerinden korunması, ii) oluşum ve büyüme sürecinde uygun hale getirilmiş mezo gözenekler vasıtasıyla boyutların sınırlandırılması [90,97] olarak sıralanmaktadır. Buna rağmen, hidrotermal koşullardaki sulu çözeltiler içinde silika duvarlar tarafından korunma oldukça sınırlıdır [34,98], yani mezo gözenekli silika malzemeler kaynayan su içinde mezo yapılarını kolayca kaybedebilmektedirler. Yapının yüksek sıcaklıklarda su buharı içindeki zayıf kararlılığı mezo silika malzemeleriyle ilgili yapılan araştırmaları ciddi bir şekilde sınırlamakta ve potansiyel uygulamalarını engellemektedir. Yapı kararlılığını iyileştirmek için silylation [99,100], su içinde post uygulama [41,101] ve kristalizasyon işlemi sırasında tuzların eklenmesi [102-104] gibi çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu yöntemler kararlılığın geliştirilmesinde etkili sonuçlar

göstermesine rağmen gerçekleştirilmeleri çok zahmetlidir. Son yıllarda, taşıyıcı düzenli mezo gözenekli malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri sentez sonrası işlemler ile değiştirilerek silikat yapısının hidrolize karşı direnci arttırılmaya çalışılmıştır. Sentez stratejileri veya post sentez uygulamalarının silikat yapıları mezo gözenekli malzemelerin hidrotermal kararlılığını büyük ölçüde arttırabildiği görülmüştür [101,102,105,106]. Sentez sonrası uygulamalar ile malzemenin mekanik kararlılığının geliştirildiği [107] ve modifiye edilmiş sentez aracılığıyla duvar kalınlığının arttırıldığını belirten raporlar vardır [108]. Mikrodalga sentezi ile yapılan çalışmalarda, standart hazırlama sentezinin zamanı azalmakta ve malzemeler yığın miktarlarda kullanıma hazır hale gelmektedir [109]. Bu durum malzemelerin doğrudan ve dolaylı kullanımı için yeni bir uygulama aralığı açmıştır [34].

Şekil 2.4'te mikrodalga ışınlaması/hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilmiş ve kalsine olmuş MCM-41 malzemesinin TEM görüntüleri yer almaktadır. Her iki görüntüde de mezo gözenekli kanalların düzenli altıgen dizilimi gözlenmekte ve mikrodalga yöntemi ile üretilen malzemenin kanalları arasındaki tekrarlanan mesafenin yaklaşık 3-4 nm olduğu tahmin edilmektedir [110,111].



Şekil 2.4. Altıgen kanal sistemine sahip MCM-41 yapısının TEM görüntüleri. (a) mikrodalga ışınlaması (irradiation) ile hazırlanan [110], (b) hidrotermal sentez ile hazırlanan [111]

## 2.2. MCM-41

MCM-41, çok moleküllü şablon malzemeleri gibi katyonik yüzey aktif maddeler kullanılarak alkali koşullar altında sentezlenen amorf silika temelli malzemedir, ayarlanabilen boyutları ile altıgen dizimli tek boyutlu mezo gözenekler olarak karakterize edilirler [7, 89]. Düzenli mezo gözenekli moleküler elek MCM-41 [7], kendine has karakteristik özellikleri nedeniyle fizik, kimya, malzeme bilimi ve diğer ilgili alanlarda ilgi çekmektedir. Karakteristik özellikleri olarak yapısının basitliği, hazırlama kolaylığı, gözenek ağı ve gözenek tıkanma etkilerinin ihmal edilebilirliği gösterilmektedir. İyi tanımlanmış gözenek şekilleri (altıgen, silindirik); dar gözenek boyutu dağılımı; ihmal edilebilir gözenek ağı ve tıkanma etkileri; gözenek düzenlenişinin yüksek oranda mikrometre uzunluk ölçülerinde olması; gözenek boyutlarının 1,5-20 nm aralığında hassas olarak ayarlanması; geniş gözenek hacimleri ( $>0,6 \text{ m}^3/\text{g}$ ); geniş gözenek hacmi nedeniyle mükemmel soğurma kapasitesi (50 Torr ve 298 K'de ağırlıkça %64 benzen); yüksek yüzey alanı ( $\sim 700-1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ); çok sayıda iç hidroksil (silanol) grupları ( $\sim 40-60$ ); yüksek yüzey reaktivitesi; yüzey özelliklerinin modifikasyon kolaylığı; belirli reaksiyonlarda geliştirilmiş katalitik seçicilik; mükemmel ısı, hidrotermal, kimyasal ve mekanik kararlılık gibi özellikler MCM-41 ve pek çok periyodik mezo gözenekli malzemelerin en önemli özellikleri olarak sayılmaktadır [30]. Bu malzemeler atom seviyesinden itibaren düzensiz ve amorf olmalarına rağmen; malzeme içindeki kanallar düzenli olarak dizilmiş, gözenek çapları dar boyutta dağılmıştır. MCM-41 geniş aralıklı ve oldukça düzenli olduğu için bazı sıradan kristallerin karakterlerine sahiptir, yapısal bilgileri kırınım ve diğer yapısal analitik yöntemler ile elde edilebilmektedir [33].

Bu yeni mezo gözenekli katı; şekil/boyut seçici adsorbanlar [112], katalizörler [113] ve katalizör destekleri [114] olarak kullanıma uygundur. Bununla birlikte, içlerine dahil edilebilen çeşitli konakçılara (guest) ev sahipliği yaparlar ve host-guest kompozit malzemeleri oluştururlar [33], büyük organik moleküllerin soğurulmasında, kromatografik ayırımlarda da kullanılırlar [115]. Bütün bu özelliklerine rağmen, mezo gözenekli malzemelerin gözenek yapısının kararsızlığı nedeniyle uygulama aralığı sınırlıdır. Bazı araştırmacılar, MCM-41'in yapısal kararsızlığının, adsorplanmış su varlığında Si-O-Si(Al) bağlarının

hidrolizine dayandığını bildirmiştir [99,107,116]. Örneğin, düzenli mezo gözenek yapısı 3 ay boyunca oda sıcaklığında hava ile temas etğinde silikat hidrolizi nedeniyle tamamen kaybolmaktadır [116]. Ancak hem saf silika hem de alümina silikat MCM-41, 1123 K'deki kuru havada veya düşük su buharı basıncına sahip 1073 K'deki havada oldukça kararlı olabilir [117,118]. Ayrıca MCM-41 yapısı Si-O-Si bağlarının fizikokimyasal hidrolizine bağlı olarak mekanik sıkıştırma altında yok edilebilir [99,107]. Mezo yapı oluşumu sırasında hidrofobiklik [99] veya silanol gruplarının yoğunlaşması artırılarak [102] mezo gözenekli malzemenin kararlılığı oldukça geliştirilebilir. Duvar kalınlığının fazlaştırılması ısı ve hidrotermal muamelelere karşı düzenli mezo gözenekli yapının kararlılığının artmasıyla sonuçlanmaktadır [119-121].

Yu ve ark. [121] yapmış oldukları çalışmada 1,0 TEOS: x CTMABr: 0,30NaOH: 60 H<sub>2</sub>O molar bileşimindeki jel için, x bileşimini değiştirdiklerinde elde ettikleri malzemelerin fiziksel özelliklerinin nasıl değiştiğini araştırmıştır. Numuneler, x=0,10 olduğunda MCM-41(10), x=0,08 olduğunda MCM-41(08) ve x=0,06 olduğunda MCM-41(06) olarak adlandırılmıştır. Deney sonuçlarına göre, MCM-41(10) malzemesi 2,6 nm civarındaki dar gözenek çapı dağılımına sahiptir. Daha ince duvara sahip yapının daha yüksek BET yüzey alanına (871 m<sup>2</sup>/g) sahip olduğu Çizelge 2.2.'de görülmesine rağmen, bu değer literatürdeki yüksek yüzey aktif madde/silikon molar oranında sentezlenmiş malzemelerin sahip olduğu yüzey alanından (>1000 m<sup>2</sup>/g) daha düşüktür.

Çizelge 2.2. 813K sıcaklıkta kalsine edilmiş ürünlerin fiziksel özellikleri [121]

Numune	d <sub>100</sub> (nm)	A(BET) m <sup>2</sup> /g	V(BJH) (cm <sup>3</sup> /g)	D(BJH) (nm) <sup>(1)</sup>	a <sub>0</sub> (nm) <sup>(2)</sup>	Duvar kalınlığı (nm) <sup>(3)</sup>
MCM-41(10)	4,10	871	0,79	2,61	4,73	2,12
MCM-41(08)	4,15	560	0,67	2,52	4,79	2,27
MCM-41(06)	4,13	529	0,62	2,64	4,77	2,13

<sup>(1)</sup> D(BJH) =BJH gözenek boyutu dağılımındaki en yüksek değer

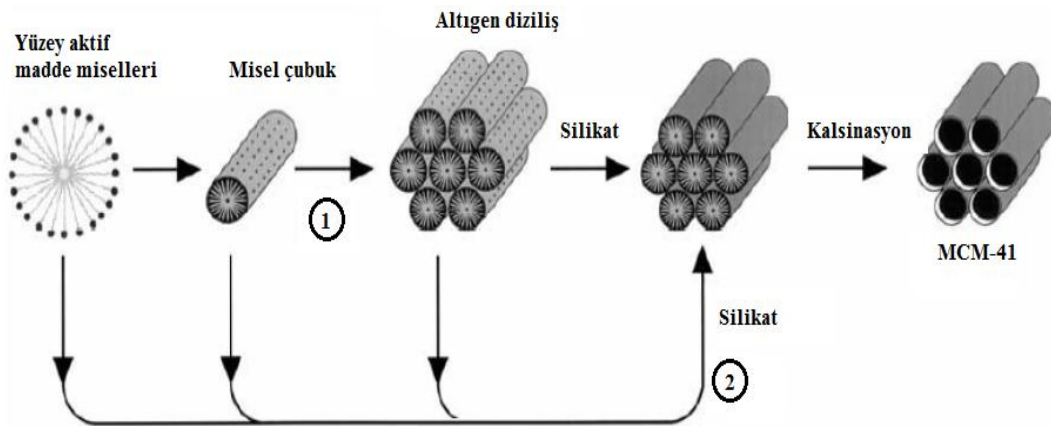
<sup>(2)</sup> a<sub>0</sub> = XRD verilerinden yararlanılarak a<sub>0</sub>=2d<sub>100</sub>/√3 formülünden hesaplanan örgü parametresi

<sup>(3)</sup> Duvar kalınlığı = a<sub>0</sub> – D(BJH)

Doğrudan sentezlenen MCM-41 için duvar kalınlığının yaklaşık 1,8 nm [122] olduğu yaygın bir şekilde belirtilmesine rağmen, sentez sonrasında alüminasyon metodu ile 2,4 nm gözenek duvar kalınlığına sahip Al-MCM-41 katalizörleri hazırlanabilmektedir [123]. İlk yıllarda çalışılan MCM-41 malzemelerinin çoğu yüzey aktif madde/silikon molar oranının 0,12'den daha yüksek olduğu değerler kullanılarak sentezlenmiştir [41,79]. Birkaç MCM-41 malzemesi bu oranın 0,09 altında olduğu durumlarda sentezlenmiş ve fiziksel özelliklerinin iyi olmadığı belirlenmiştir [124]. Ancak, düzenli mezo gözenekli malzemeleri daha kalın duvarlar ile sentezleyebilmek için düşük yüzey aktif madde/silikon molar oranlarında çalışılması oldukça ilgi uyandırmaktadır [121].

### 2.2.1. MCM-41 sentezi ve oluşum mekanizması

Bu malzemelerdeki mezoskopik düzenleme kendiliğinden kümeleşmeye (self-assembly) bağlıdır; bu kümeleşme, organik yüzey aktif madde anyonları veya katyonları ile inorganik (oligo-) katyonlar veya anyonlar (örneğin, silikat anyonları) [40,71-73] içeren sulu çözeltiler içinde kendiliğinden ortaya çıkmaktadır. Kendiliğinden organize olan bu malzeme, "lyotropik" (kendiliğinden eriyen) faz olarak adlandırılmaktadır. Bu faz,  $\text{Na}^+$  veya  $\text{Br}^-$  gibi basit inorganik iyonlar içeren çözeltiler içindeki yüzey aktif madde iyonları ile oluşmaktadır. Hidrotermal muamele sonucu gerçekleşen yoğunlaşma ile inorganik iyonlar kararlı yapı oluşturabilirler ve böylece katalizör yapısı ortaya çıkar.



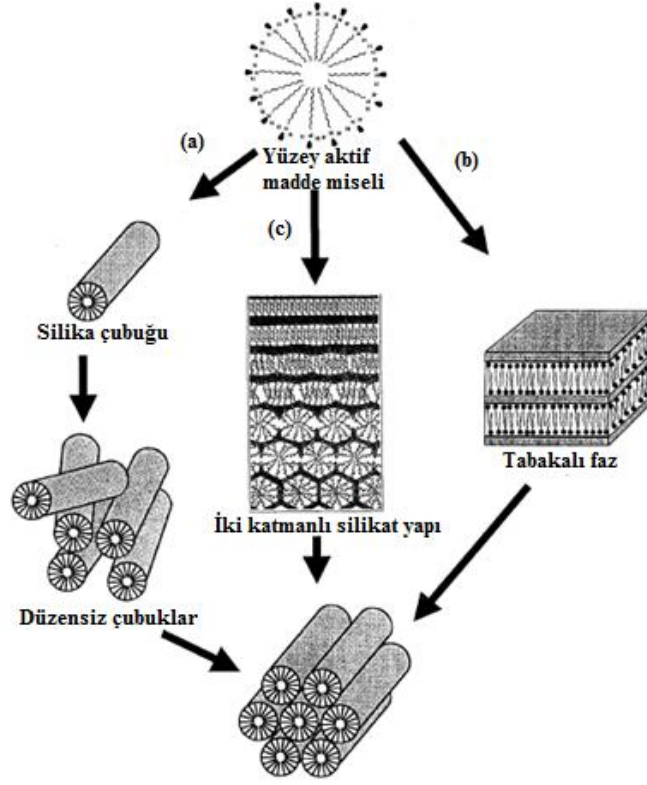
Şekil 2.5. MCM-41 oluşumunun olası mekanizma yolları: (1) sıvı kristal faz ile başlayan (2) silikat anyon ile başlayan [30,79]

MCM-41 yapısının esas olarak önerilen oluşum yolları [7, 11] Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Altıgen (MCM-41), kübik (MCM-48) ve tabakalı (MCM-50) yapılarına sahip M41S malzemeleri sıvı kristal fazlar [45, 79] olarak bilinmekte ve önerilen mekanizmayı kuvvetle desteklemektedir. İlk olarak, reaktifler eklenmeden önce sıvı kristal mezo faz (yüzey aktif madde yığınının önceden var olması, çubuk benzeri misellerin varlığı) oluşur, bu durumu silikat anyonlarının miseller ile etkileşimi ve polimerleşmesi izler, süreç MCM-41 yapısının oluşumu ile sonlanır [30].

İkinci mekanizma olarak, çözelti içindeki silikat anyonları ve yüzey aktif madde katyonları arasındaki karşılıklı etkileşimler sonucunda sıvı kristal benzeri yapıların kendiliğinden düzenlendiği kabul edilmektedir, yani reaksiyon karışımı içinde üretilmiş silikat türleri istenen sıvı kristal faz için yüzey aktif madde misellerinin düzenlenmesini etkilemektedir. Bu durumu desteklemek için, sentez karışımı içindeki silika kümeleri  $^{14}\text{N}$  NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. Davis ve ark. yapmış oldukları çalışmada; kalsinasyon ile yüzey aktif madde uzaklaştırılmaya çalışılırken kısa sentez süresinden uzun aralıklı düzen (long range order) elde edildiğinde hala çok sayıda yoğunlaşmamış silikat türlerinin olması nedeniyle malzemenin kararsız olduğunu belirtmiştir. Buna karşın uzun sentez süresi ve/veya yüksek sıcaklığın, yoğunlaşan silanol miktarını arttırarak kararlı malzemelerin oluşumunu sağladığı da belirtilmektedir [68].

Sabit yüzey aktif madde konsantrasyonunda, silika konsantrasyonu değiştirilerek altıgen, kübik ve tabakalı yapıların oluşumu üçüncü mekanizma olarak belirtilir [125]. Huo ve ark. [40,49] ile Inagaki ve ark. [126] bu mezo fazların oluşumu üzerinde detaylı analizler gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, MCM-41 üretiminde kullanılan reaksiyon karışımını zamana karşı incelemiş ve tabakalı silika-yüzey aktif madde fazı oluşumunu gözlemlemişlerdir (Şekil 2.6c). Davis ve Burkett [45] benzer bir mekanizma ( Şekil 2.6b) önermiştir, buna göre reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak MCM-41 oluşumu düzensiz veya tabakalı yapı ile meydana gelmektedir [30].

MCM-41 sentezi sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin alkil zincir uzunluğu değiştirilerek malzemenin gözenek çapı da değiştirilebilir [11]. Ancak, mezo gözenekli faz oluşumu ve sentezlenen MCM-41 malzemelerinin yapısal düzenliliği büyük ölçüde yüzey aktif maddedeki alkil zincir uzunluklarına bağlı-



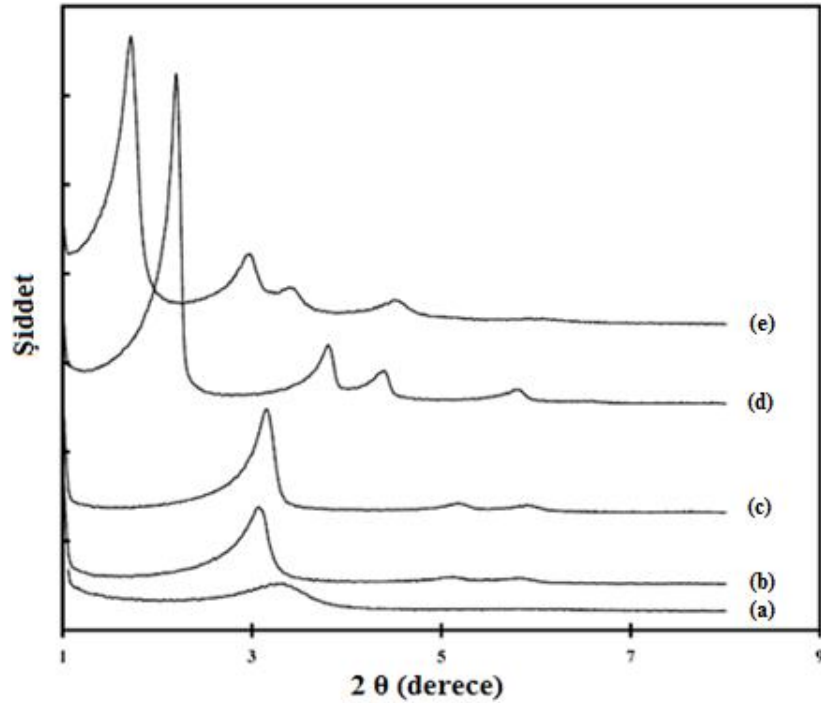
Şekil 2.6. Olası oluşum mekanizma yolları (a) silikat yüzey aktif madde çubuklarının kümelenmesi, (b) tabakalı ara madde, (c) iki katmanlı silikat yapı [30,125]

dır. Beck ve ark. [67] sentez sürecinde kısa  $C_6$  alkil zincirli yüzey aktif madde kullanıldığında, MCM-41 yapısının oluşmadığını rapor etmişlerdir. Bugüne kadar,  $C_8$  alkil zincirine sahip yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen MCM-41 malzemeleri hakkında birkaç çalışma mevcuttur; ancak, bu çalışmalar elde edilen numunenin düzenliliği ile ilgili herhangi bir bilgi vermemektedir. Stucky ve ark. [41]  $C_8$ - $C_{18}$  aralığında karbon sayısına sahip yüzey aktif madde n-alkilamonyum katyonu kullanıldığında, düzenli altıgen yapı MCM-41 oluştuğunu bildirmiştir.  $C_{18}$ 'den büyük alkil zincir uzunluğu kullanıldığında ise altıgen yapı yerine tabakalı yapıda mezo gözenekli malzemeler elde edilmiştir. Önceki çalışmalar, benzer hidrotermal sentez koşulları altında yüzey aktif madde zincir uzunluğunun  $C_8$ 'den  $C_{18}$ 'e arttırılmasıyla MCM-41'in gözenek çapının 1,8 nm'den en fazla 3,7 nm'ye çıkabildiğini göstermiştir [11]. Matthaе ve ark. [127] benzer sonuçlar bildirilmiştir. Jana ve ark. [128] hidrotermal koşullarda alkil zincir uzunluğu  $C_8$ 'den  $C_{22}$ 'ye kadar değişen n-alkiltrimetilamin halid yüzey aktif maddesini kullanarak farklı özelliklerde MCM-41 malzemeleri hazırlamışlardır.

Çizelge 2.3. Tek bir yüzey aktif madde kullanıldığında MCM-41 malzemelerinin hidrotermal sentez koşulları ve yüzey alanları [128]

Deneme	Molar jel bileşimi (CxTMABr)									pH	Sentez süresi/ gün	Yüzey alanı/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
	SiO <sub>2</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>22</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O			
1	1	0,51					0,14	0,32	65,3	11	5	959
2	1		0,51				0,14	0,32	68,0	11	5	1285
3	1			0,51			0,14	0,32	70,0	11	5	1584
4	1				0,51		0,14	0,32	75,0	10	7	1045
5	1					0,35	0,14	0,32	82,0	9	7	1040

Jana ve ark. [128] tarafından yapılan çalışmada elde edilen XRD desenleri (Şekil 2.7), C<sub>8</sub> yüzey aktif maddesi kullanılarak hazırlanmış MCM-41'in geniş bir kırınım piki verdiği göstermiştir, bu durum malzemenin yapısal düzenliliğinin düşük olduğunu desteklemektedir. Ancak, diğer yüzey aktif maddelerin kullanımı oldukça düzenli yapılara sahip MCM-41 oluşumu ile sonuçlanmıştır.



Şekil 2.7. Farklı alkil zincir uzunluklarına sahip yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanan MCM-41 numunelerinin XRD desenleri a) C<sub>8</sub>, b) C<sub>10</sub>, c) C<sub>12</sub>, d) C<sub>16</sub>, e) C<sub>22</sub> [128]

Mezo yapılı MCM-41 oluşumunda, kendiliğinden düzenlenen yüzey aktif madde-silikat mezo faz sistemi ve yüzey aktif madde-silikat ara yüzünde silikat polimerizasyonunun aynı anda gerçekleşmesi gerekmektedir [73,129]. Ayrıca, son MCM-41 ürününün silika duvarlı olması nedeniyle, sentez sırasında silikat türlerinin polimerizasyonunun ürün morfolojisi gelişiminde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir [130,131]. Bu nedenle, bu süreçleri etkileyen herhangi bir faktörün, MCM-41 sentez ürünlerini hem fiziksel özellikleri hem de morfoloji açısından etkileyebileceği düşünülmektedir. MCM-41 türü malzemeler reaksiyon karışımı bileşimi, silika kaynağı, mineralleştirici madde, yüzey aktif madde, organik ve inorganik katkı maddeleri, pH, sıcaklık, zaman ve ısıtma koşulları gibi çeşitli deneysel parametreler değiştirilerek sentezlenebilmektedir [11,115,132-134].

Araştırmacılar, MCM-41 ürün özelliklerini etkileyen çeşitli sentez parametrelerinin önemini çoğunlukla “bir seferde tek faktör” yaklaşımı (one factor at a time, deneyde sadece bir faktör değiştirilip diğer faktörler sabit tutulur) ile incelemiştir. Ancak, bir seferde tek faktör yaklaşımı MCM-41 ürün özelliklerinin belirlenmesinde, sentez parametreleri arasındaki olası etkileşimleri göz ardı etmektedir [11,43,135,136]. Aynı anda çeşitli faktörlerin değiştirildiği deneysel tasarım yöntemi ise, çeşitli faktörler arasındaki etkileşimlerin araştırılmasına olanak vermektedir [115,135].

Oye ve ark. [136] MCM-41 içindeki gözenek dizilimi üzerinde sekiz sentez parametresinin (faktörünün) etkisini belirlemek amacıyla  $2^{8-4}$  indirgenmiş faktöriyel tasarımını kullanmıştır. Çeşitli reaksiyon sistemlerinden elde edilen deneysel kanıtlar doğrultusunda, gözenek düzenini etkileyen sentez parametrelerinden en önemlisinin pH değeri olduğuna karar verilmiştir [71,73,137].

### 2.3. MCM-48

MCM-41 ve MCM-48 yüksek ısıl kararlılıkları ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile pek çok farklı katalitik uygulamada başarı ile kullanılmaktadır. Ancak, MCM-41 ile karşılaştırıldığında, sentezinin daha az güvenilir olması nedeniyle, MCM-48 malzemeleri hakkında yapılan araştırmalar [79,138,139]

MCM-41 sentezi ile ilgili yapılanlardan [35,66-68] daha azdır.  $1600 \text{ cm}^2/\text{g}$  civarındaki yüksek özgül yüzey alanı, yüksek ısı kararlılığı ve  $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  değerine kadar çıkan özgül gözenek hacmi MCM-48 maddesinin önemli fiziksel özellikleri arasında yer almaktadır [140].

Monnier ve ark. [71] tarafından önerilen kübik  $\text{Ia}3\text{d}$  fazlarının varlığı, yakın zamanda Alfredsson ve Andersson [141] tarafından kombine modelling/elektron mikroskopu (combined modelling/electron microscope) çalışmaları ile kanıtlanmıştır. Bu yapı, birleşmiş yüzey aktif maddeyi iki eşit ve temas etmeyen hacimler olarak ayıran en düşük (minimal) periyodik yüzey üzerinde konumlanan bir silika levha olarak tanımlanmıştır. Karşılıklı olarak iç içe geçmiş, fakat temas etmeyen yani birbirleriyle ayna düzlemi pozisyonunda (mirror plane position) konumlanmış olan [142] iki gözenek sistemini içeren MCM48 tipi malzemeler, kalsinasyon yardımıyla oluşturulmaktadır. İki özdeş gözenek sistemi üç kanalın bir araya geldiği yerde kesişim noktasına sahiptir, böylece yapı üç boyutlu olmaktadır. MCM-48 büyük ölçüde birbiri içine girmiş ve dallanmış gözenek yapısına [7,71] sahip olmasına rağmen, MCM-41 tek yönlü gözeneklerin altıgen düzenlenişiyle oluşmaktadır [140,143]. MCM-48 sahip olduğu bu gözenek yapısı ile bir katalizör desteği olarak ya da süper kritik akışkan kromatografisi gibi bir ayırma tekniğinde adsorban olarak MCM-41'den daha çok ilgi çekmektedir [140].

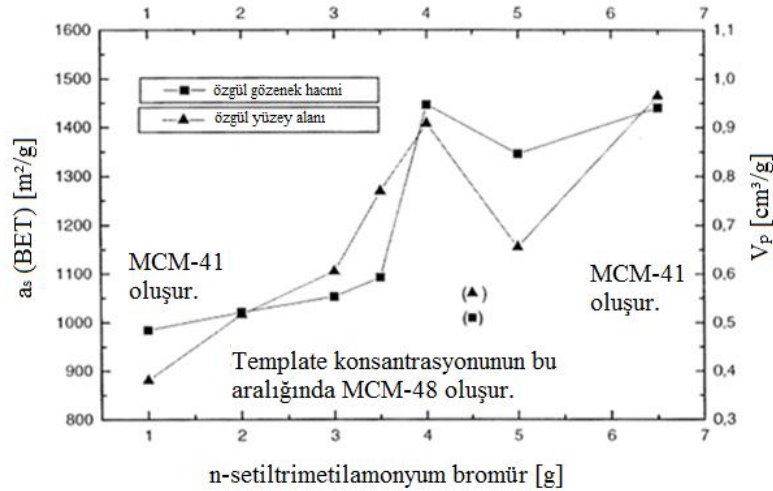
### 2.3.1. MCM-48 sentezi

Düzenli mezo gözenekli MCM-48, silika öncü maddeleri (precursor) ve uygun organik şablonlar (template) kullanılarak çözelti halinde veya hidrotermal yöntemlerle sentezlenebilir, ardından istenilen gözenek hacimlerini sağlamak için kalsine edilir [144]. Buna ek olarak, MCM-48'in katalitik özellikleri yapı iskeleti içine farklı metallerin (titanyum, niyobyum, alüminyum vb.) eklenmesi ile ayarlanabilir [140].

Hemen hemen bütün çalışmalarda MCM-48 malzemesinin hazırlanması sırasında etanol [71,138,139] kullanılmasının gerekliliği vurgulanmıştır. Alternatif olarak,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  veya  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH})_3$  gibi diğer organik polar katkı maddeleri kullanılarak da MCM-48 hazırlamak mümkündür [50]. Gemini yüzey

aktif maddesinin (C16-12-16), isli silika veya sodyum silikat kullanılarak organik katkı maddeleri olmaksızın MCM-48 oluşumunu sağladığı bulunmuştur. Bütün bu durumlarda, MCM-48'in gözenek boyutunun 2-2,5 nm aralığında değiştiği bulunmuştur. Son zamanlarda, katyonik ve nötr yüzey aktif madde karışımı ile sodyum silikat kullanılarak 3,2 nm boyutunda gözeneklere sahip MCM-48 de sentezlenmiştir [145]. Kaliteli malzemelerin oluşması için, nötr yüzey aktif maddenin niteliğine bağlı olarak uygun miktarda yüzey aktif madde seçiminin yanı sıra pH değerinin de doğru olarak ayarlanması gerekmektedir [89].

Silika içeren MCM-48 malzemeleri geniş yüzey aktif madde/silikon (Surf/Si) oranı aralığındaki jellerden sentezlenebilmektedir. Zhao ve Goldfarb [146] Surf/Si oranı 0,12 olan MCM-48 ve Mn-MCM-48 yapılarını 3 günde sentezlenmiş, fakat reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak çeşitli ara mezo fazlar gözlemlenmişlerdir. Huo ve ark. [41] Surf/Si oranı 0,24 olan MCM-48 yapısını iki değerli alkiltrimetilamonyum yüzey aktif maddelerinin 8-9 gün karıştırılmasından sonra sentezlenmişlerdir. Monnier ve ark. [71] Surf/Si oranı 0,65 olan MCM-48 yapısını 3 günde, Romero ve ark. [147] Surf/Si oranı 0,8 olan MCM-48 yapısını 2-4 günde elde etmiştir. Başlangıç pH değeri, belirlenen her sentez reçetesinde biraz farklıdır; bu sırada MCM-48 oluşmamaktadır. Başlangıçta oluşturulan mezo faz kübik olmadığı için, MCM-48 oluşumu mezo faz dönüşümlerine de bağlıdır [41,146,147]. Bununla birlikte, altıgen MCM-41'in sentez sonrası işlenmesiyle de kübik MCM-48 başarı ile üretilebilmektedir [139,148].

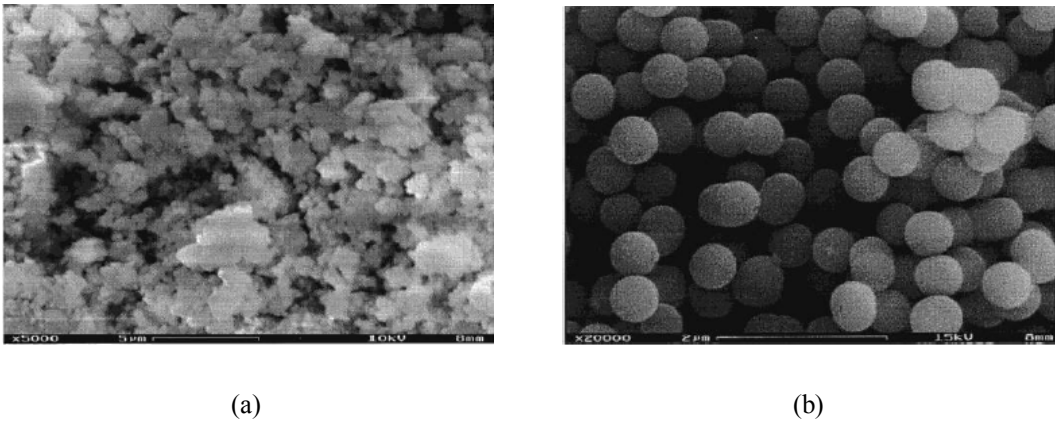


Şekil 2.8. Başlangıç çözeltisindeki şablon konsantrasyonunun MCM-48/MCM-41 numunelerinin özgül yüzey alanı (a<sub>s</sub>) ve özgül gözenek hacmi (V<sub>p</sub>) üzerindeki etkisi [140]

Silika yapılı MCM-48 malzemelerinin çoğu yüzey aktif madde/silikon molar oranı 0,20'den daha yüksek olacak şekilde sentezlenmiş, sadece birkaç MCM-48 malzemesi bu oranın 0,12 olduğunda elde edilmiştir [146,149]. Ancak, düşük yüzey aktif madde/silikon oranlı sentez koşulları; kullanılan pahalı şablon miktarının azaltılması, yapının duvar kalınlığının arttırılması ve buna bağlı olarak yapısal kararlılığın iyileştirilmesi gibi pek çok nedenden ötürü oldukça dikkat çekmektedir [143].

Sıvı kristal oluşumu için gerekli olan kritik misel konsantrasyonunun (critical micelle concentration/CMC) çok altında olan yüzey aktif madde konsantrasyonlarında, silindirik yüzey aktif madde ve silika kümeleşmesi aynı anda oluşur. Ayrıca silikat yoğunlaşması, reaksiyon ortamının pH değerine bağlı olarak silindirik yüzey aktif maddenin dizilişini kübik veya altıgen düzen içine yöneltir. Bu nedenle, yüzey aktif madde/silikon oranının azaltılmasıyla yüzey aktif madde dizilişine aracı olan silika miktarının artması, dolayısıyla daha kalın duvarlı MCM-48 veya MCM-41 elde edilmesi mümkündür [143].

Şekil 2.9'da hidrotermal sentez ve oda sıcaklığında sentez yöntemleri ile hazırlanan MCM-48 numunelerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri gösterilmektedir. Oda sıcaklığı yönteminde topaklanmamış eş dağılımlı küreler elde edilirken, hidrotermal sentez ile düzensiz şekilli parçacıklar elde edilmiştir. Küresel parçacık morfolojisinin, morfoloji katalizörü olarak bilinen [150] amonyak varlığı nedeniyle elde edildiği düşünülmese rağmen, reaksiyon mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır [151].



Şekil 2.9. MCM-48 numunelerinin SEM görüntüleri. (a) hidrotermal sentez ve (b) oda sıcaklığında sentez [151]

## 2.4. MCM-41 ve MCM-48 Uygulama Alanları

Sıkı çevre düzenlemeleri, artan kamu endişesi ve tehlikeli atıkların yok edilmesini yöneten mevzuat modern kimya endüstrisinin esas teması haline gelmiştir. Maliyet, ayırma, taşıma, atık giderimi gibi sorunlar nedeniyle geleneksel stokiometrik ve homojen katalitik süreçlerin kullanımındaki kısıtlamalar artmaktadır. Bu durum, heterojen katalizörler gibi daha uygun alternatif malzemelerin kullanımına olan eğilimi arttırmıştır. Heterojen katalizörler, basit ayırma ve kolay geri kazanma, yeniden kullanılma, atık azaltma, tehlikeli kimyasalların ortadan kaldırılması, hem sıvı hem de gaz fazı işlemlerinde kullanılabilme gibi avantajlara sahiptir. Saf kimyasalların üretimi, ilaç ve tarım ilaçları için yapıtaşlarının sentezi gibi konularda çevre dostu ve geri dönüşümlü heterojen katalizörlerin gelişimi ile ilgili çalışmalar günden güne artmaktadır. Bu bağlamda, MCM-41 fotokataliz ve enzim katalizini de kapsayan çeşitli katalitik uygulamalar için umut verici olarak kabul edilmektedir [152-156].

Silisli MCM-41, kataliz işlemlerindeki uygulamalarını sınırlayan nötr yapı iskeletine sahip olmasına rağmen, adsorban, moleküler elek ve destek olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Öte yandan, silisli malzemeler silikat yapı iskeleti içine hetero iyonların eklenmesiyle kolayca değiştirilebilmekte, böylece katalitik olarak aktif kısımlar oluşturulabilmektedir [157-160]. Bronsted (katı) asit kısımları; mezo gözenekli matriks içinde üç değerlikli katyonlar olan bor, alüminyum, galyum ve demirin dört değerlikli silikon ile izomorf yer değiştirmesi vasıtasıyla oluşturulmaktadır [158-160]. Bunlar tek fonksiyonlu asit katalizörler olarak işlev yapmaktadır. Aynı şekilde, üç değerlikli alüminyum ve dört değerlikli titanyumun silikat yapı iskeletine eş zamanlı eklenmesi ile iki işlevli asit/oksit katalizörlerinin üretimi mümkün olmaktadır [152,153]. Diğer yandan, mezo gözenekli matriks içine titanyum, vanadyum, zirkonyum ve kalay gibi dört değerlikli metal iyonlarının eklenmesi ile hava kirliliğinin azaltılması gibi seçimli oksidasyon işlemlerinde kullanılacak katalizörler üretilmektedir [153,156, 161]. MCM-41 destekli tek ve iki metalli katalizörler (geçiş metal kompleksi, metal veya metal oksit yüklü yeni katalizör sistemleri) üzerine de sıklıkla çalışılmaktadır [162-164]. Hidrojenasyon [162], hidroparçalama [165], hidrodesülfürizasyon [165,166], hidrogenitrojenasyon [165], hidroksilasyon

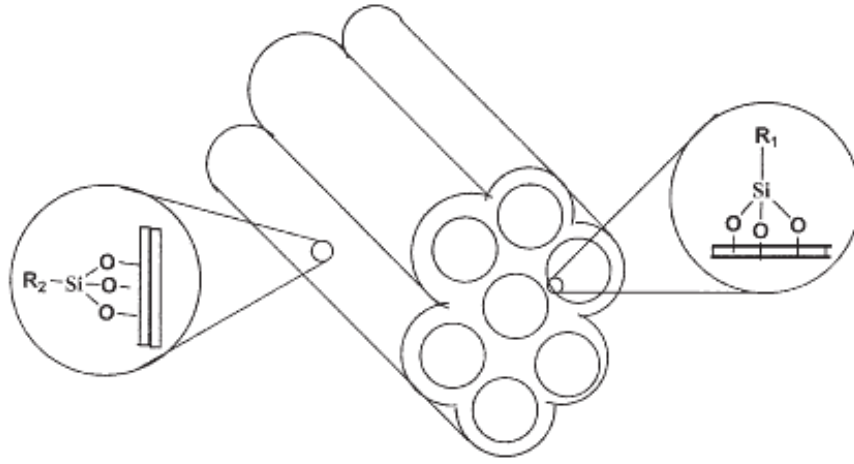
[161], nitrik oksit indirgenmesi [163], karbon monoksit oksidasyonu [164] ve polimerizasyon reaksiyonları [165,166] gibi çeşitli uygulamalarda MCM-41 kullanılmaktadır [30].

Silika yüksek yüzey alanına ve yüksek ısı kararlılığına sahip bir malzeme olduğu için sıklıkla destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Silika yapıları MCM-41 katalizörleri ise silikanın önemli özelliklerini taşımalarına ek olarak düzenli gözenek dağılımlarına da sahip oldukları için pek çok uygulama alanında destek malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. MCM-41'in uygulama alanları arasında petrokimyasal reaksiyonlar [167-169], kozmetik ürünler, ilaç ve temizlik malzemesi üretimine yönelik uygulamalar [170-171], polimerleşme [172], atık su arıtımı [153], enzim uygulamaları [173-174] ile film ve membran uygulamaları yer almaktadır [175]. Ayrıca metal-MCM-41 katalizörleriyle yapılan birçok katalitik çalışmada metil alkol ve etil alkolün seçimli oksidasyonu sonucu ana ürünler olarak aldehitlerin oluştuğu belirlenmiştir. Yağın moleküllerin ayrılması, MCM-41 türü katalizörler içinde uçucu külün (fly ash) dönüşümü, membranlar, kromatografi, metan ve hidrojen için elektron iletim malzemeleri gibi yeni uygulama alanları da araştırılmaktadır [30].

Mezo gözenekli MCM-41 ve MCM-48 malzemeleri, asit katalizörü olarak parçalama, hafif parçalama, olefinlerin iyileştirilmesi, olefinlerin oligomerizasyonu, Friedel-Crafts alkilasyonu ve açılması; baz katalizörü olarak Knoevenagel reaksiyonları ve trans-esterifikasyon reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [176].

## 2.5. MCM-41 ve MCM-48 Yapısına Fonksiyonel Grup Eklenmesi

Mezo gözenekli malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, mezo gözenekli silika matriksinin içine uygun organik veya inorganik fonksiyonel grupların eklenmesiyle değiştirilebilir [177-179]. Fonksiyonlandırma (işlevselleştirme) işlemi mezo gözenekli malzemenin fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerinde değişiklik yaparak malzemeye adsorpsiyon veya katalitik özellikler gibi farklı işlevsellikler katmaktadır. Avantajlı yapısal özelliklerin, yanı sıra farklı katalitik aktif gruplar ile işlevselleştirilebilmeleri, MCM-41 ve MCM-48 malzemelerinin mükemmel katalizör destekleri olmalarını sağlamaktadır. Fonksi-



Şekil 2.10. Mezo gözenekli malzemenin iç ve dış yüzeylerinin organik gruplar ile fonksiyonlandırılmasının şematik gösterimi [180]

yonel gruplar Şekil 2.10'da gösterildiği gibi mezo yapılı malzemenin geniş iç yüzey alanı ve/veya dış yüzey alanı üzerine eklenebilmektedir [180].

Mezo gözenekli silika yüzeyi üzerine organik fonksiyonel grupların eklenmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Alkil halidler, aminler, alkenler veya tiyoller içeren organik fonksiyonel grupların mezo yapı üzerine eklenmesinde sıklıkla organotrialkoksisilanlar kullanılmaktadır. Mezo gözenekli silika içine organotrialkoksisilanların eklenmesi için uygulanan yöntemlerden en çok kullanılanları aşılama ve doğrudan sentez (one-pot synthesis) işlemleridir [180].

Aşılama tekniği, genellikle yüzey aktif madde uzaklaştırıldıktan sonra hazırlanmış mezo gözenekli malzeme üzerinde organik gruplar ile yüzey hidroksil (silanol) gruplarının etkileşmesiyle gerçekleştirilen sentez sonrası modifikasyonudur [178]. Silanol grupları mezo gözenekli silika malzemelerinin dış ve iç yüzey alanlarında yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Yüzey hidroksilleri ve silanların alkoksi grupları silylation reaksiyonuna göre tepkimeye girmektedir; bu nedenle silanol grupları, organik parçacıklar için sabitleyici kısımlar olarak davranmaktadır. Sentez sonrası aşılama tekniği tipik olarak, yüksek reaktiviteye sahip organotrialkoksisilanlar nedeniyle malzemenin dış yüzey alanı üzerinde yüksek konsantrasyonlarda aşılınmış fonksiyonel grupların oluşumuna yol açmaktadır [181]. Fonksiyonel grupların bu düzensiz dağılımları yararlı değildir, çünkü istenilen ürünlerin kullanılmayan geniş iç yüzey alanına

sahip olması katalitik aktivite ve seçiciliğinin azalmasının yanı sıra gözenek ayırtma yeteneklerinin kaybolması ile sonuçlanmaktadır [180].

Aşılama yöntemine karşılık, doğrudan sentez yönteminde, istenen son organik-inorganik hibrit mezo gözenekli malzemenin tüm bileşenleri aynı anda eklenerek sentez gerçekleştirilmektedir [182]. Doğrudan sentez tekniğinin temeli, organik fonksiyonel grupların hidrofobik olmasıdır; böylece yüzey aktif madde miselleri içine zorla girmektedirler. Buna göre, yüzey aktif maddenin çözücü içinde çözünmesinden sonra mezo gözenekli kanalların iç gözenek yüzeyi organik parçacıklar ile kaplanmaktadır [180].

Her iki organik fonksiyonel grup ekleme tekniği hem avantaj hem de dezavantajlara sahiptir. Doğrudan sentez metodu ile üretilen mezo gözenekli silikalar daha az sentez basamağı ve reaktif gerektirmektedir ve organik parçacıkların dağılımı aşılama metodundan daha homojen gözükmektedir. Ancak, mezo gözenekli yapı sentezi sırasında organik grupların eklenmesi elde edilen malzemenin fiziksel özelliklerini etkileyebilmektedir, bu durum özellikle organik gruplar yüksek oranda yüklendiğinde gerçekleşmektedir. Sentez sonrası teknikler ile değiştirilen mezo gözenekli malzemelerin fiziksel özellikleri, sentez metodu ile üretilen malzemelerden daha kolay kontrol edilebilmektedir, çünkü sentez sırasında organik grupların birleşmesi elde edilen yapıyı etkileyebilmektedir. Katalitik organik gruplar ile mezo gözenekli malzemelerin işlevselleştirilmesinin yanı sıra, Ying ve ark. tarafından mezo gözenekli metal oksitlerin içine inorganik bileşenlerin eklenmesi de detaylı olarak çalışılmıştır. İnorganik bileşikler mezo gözenekli malzemeler içine yaygın olarak başlangıç aşamasında (incipient) yaş emdirme metodu ile eklenirler. Bu yöntemde, katalitik olarak aktif tuz, çamur oluşturmak üzere mezo gözenekli toz malzeme ile karıştırılır, daha sonra kalsine edilerek katalizör yapısı elde edilir [177].

### 3. HETEROPOLİ ASİTLER

Geleneksel teknolojilerin çevre kirliliği ve korozyon sorunlarının çoğu heteropoli asitler ile (HPA) önlenebildiği için, birçok endüstriyel süreçte kullanılan bu asitler, temiz üretim teknolojilerinin geliştirilmesinde oldukça önemlidir [183-185]. Hiçbir toksik atığın oluşumuna yol açmadıkları ve ılımlı reaksiyon koşullarında düşük yan reaksiyon oranı ile çalışma imkanı sağladıkları için heteropoli asitler yeşil katalizörler olarak düşünülmektedirler. Son yirmi yılda, heteropoli asitlerin katalitik fonksiyonları oldukça fazla dikkat çekmiştir. Çözeltilerde asit ve oksidasyon katalizörü olarak katı halde kullanılan heteropoli asitlerin cazip olmalarının nedenleri, çeşitliliğe ve yüksek katalitik aktiviteye sahip olmalarıdır [185].

Heteropoli asitler belli bir oranda birleşmiş hidrojen, oksijen, metal ve ametal atomlardan oluşmaktadırlar [186,187].

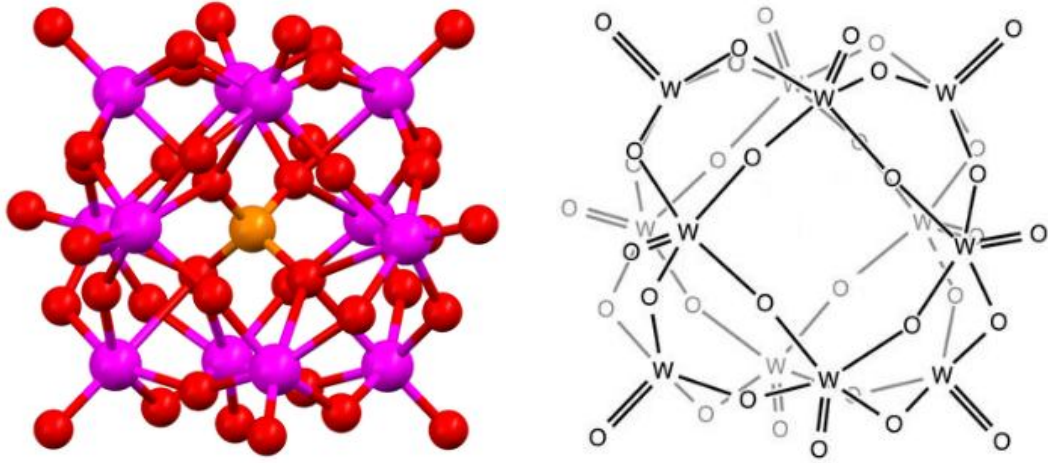
Bir bileşiğin heteropoli asit olarak isimlendirilebilmesi için bileşiğin;

- Asit özelliği taşıyan hidrojen atomları,
- Belirli sayıda oksijen atomu,
- Tungsten, molibden veya vanadyum gibi bir metal atomu (addenda atomu/geçiş metal atomu),
- Silikon, fosfor veya arsenik gibi periyodik tablonun p-bloğunda bulunan bir ametal atomu (hetero atom/merkez atom)

içermesi gerekmektedir.

Addenda atomları ve hetero atomlar değiştikçe pek çok farklı yapıda heteropoli asit elde etmek mümkündür. Bunlar arasında, Keggin ve Dawson yapıları en sık görülen iki yapıdır. Keggin yapısı  $H_nXM_{12}O_{40}$  formülü ile Dawson yapısı ise  $H_nX_2M_{18}O_{62}$  formülü ile ifade edilmektedir [186,187].

İlk karakterize edilen heteropoli asit Keggin yapısındadır ve oldukça kararlı bir yapıya sahiptir (Şekil 3.1), bu nedenle katı haldeki katalitik özelliklerin araştırmalarında çoğunlukla bu yapı kullanılmaktadır [188]. Keggin asitlerinin içinde 12-tungstofosforik asidin ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot x H_2O$ , HPW/TPA) en yüksek asit gücüne ve ısı kararlılığına sahip olduğu bilinmektedir [185].  $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(n-8)}$  genel formülüne sahip Keggin yapısında “X” merkez atomdur ( $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ),

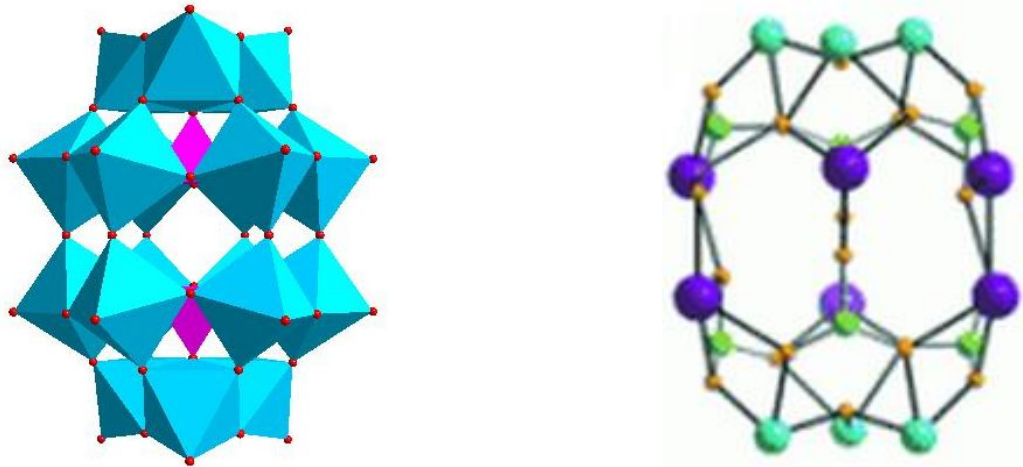


Şekil 3.1. Keggin yapısındaki heteropoli asit [189]

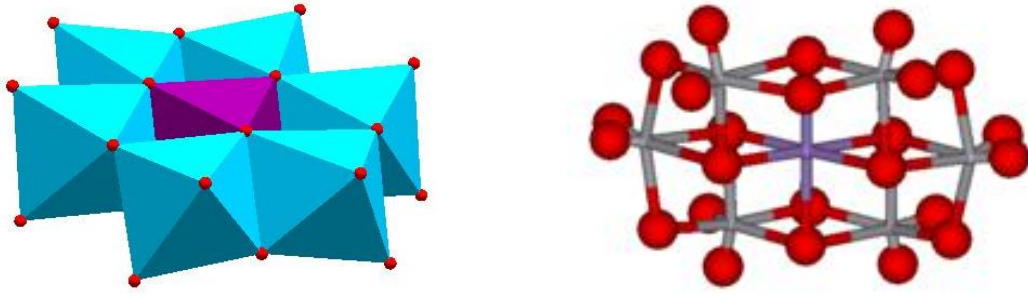
“n” X atomunun oksidasyon derecesidir ve “M” metal atomudur ( $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ). Keggin yapısında M/X oranı 12 olarak kabul edilmektedir [190].

Şekil 3.2’de gösterilen ve  $\text{X}_2^{\text{n}+} \text{M}_{18}\text{O}_{62}^{(16-2\text{n})}$  genel formülüne sahip Wells-Dawson yapısında “X” merkez atomdur ( $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ), “M” terimi ise  $\text{W}^{6+}$  veya  $\text{Mo}^{6+}$  gibi bir metal atomu olabilmektedir. Wells-Dawson yapısında M/X oranı 9 olarak kabul edilmektedir [190].

Şekil 3.3’de gösterilen ve  $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{\text{n}-}$  genel formülü ile ifade edilen Anderson bileşikler düzlemsel yapıya sahiptir. Burada X merkez atomdur ( $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$ ), M ise metal atomudur ( $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ). Anderson yapısında M/X oranı 6 olarak kabul edilmektedir [190].



Şekil 3.2. Wells-Dawson yapısındaki heteropoli asit [191,192]



Şelil 3.3. Anderson yapısındaki heteropoli asit [193,194]

Özellikle Keggin yapısına sahip olan heteropoli asitlerin katalitik uygulamalarına ilişkin çalışmalar son on yılda gittikçe artmıştır. Bu tip katalizörlerin hem fizikokimyasal hem de katalitik özelliklerini tanımlayan birçok çalışma mevcuttur [162,185,190,195]. Heteropoli asitler homojen sistemlerin yanı sıra heterojen sistemlerde de (sıvı-katı veya gaz-katı) katalizör olarak kullanılabilir [196]. Heteropoli asitler homojen asit katalizörü olarak propenin 2-propanole hidrolizi ( $H_3PMo_{12}O_{40}$  ve  $H_3PW_{12}O_{40}$ ); heterojen asit katalizörü olarak 2-propanolün propene ve metanolün hidrokarbonlara dehidrasyonu ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), hegzanın izohegzana reformlanması (silika destekli  $H_3PW_{12}O_{40}$ ); homojen oksidasyon katalizörü olarak ketonların oksijen ile asit ve aldehite oksitlenmesi ( $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ ) gibi reaksiyonlarda kullanılmaktadır [159].

### 3.1. Heteropoli Asitlerin Özellikleri

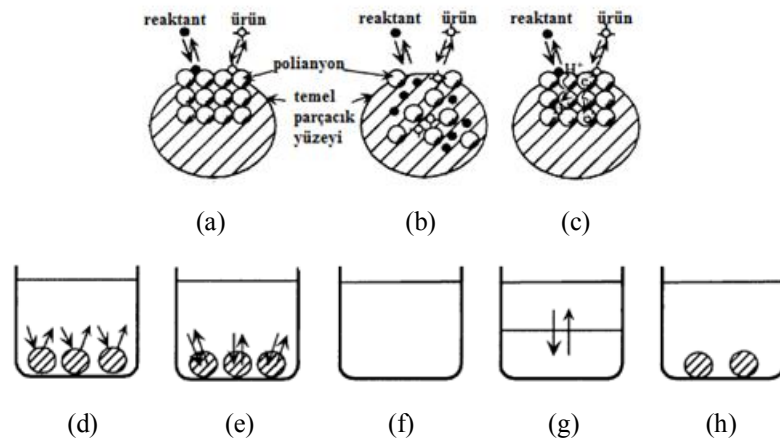
Heteropoli asitler güçlü asitler olduğu için yüksek proton hareketliliğine, polar çözücülerde (su, alkol) oldukça yüksek çözünürlüğe, katı fazda yüksek ısı kararlılığı, pseudo-liquid faz davranışına (bu fazda katı heteropoli asitler polar maddelere karşı konsantre çözelti gibi davranır) ve yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle, heteropoli asitler asit katalizörü ve redoks katalizörü olarak homojen ve heterojen sistemlerde kullanılabilir. Reaksiyonlar sadece yüzeyde değil, aynı zamanda kristal heteropoli asit yığınının içinde de gerçekleşmektedir [197].

Heteropoli asitler etkili yükseltgenlerdir, oldukça ılımlı koşullar altında hızlı tersinir multi-elektron redoks dönüşümlerini sergilemektedirler. Heteropoli asitlerin asit-baz ve redoks özellikleri kimyasal kompozisyonlar değiştirilerek

atomik ve moleküler seviyede çok geniş bir aralıkta çeşitlendirilebilmektedir [157]. Heteropoli asitler süper asit bölgesine yaklaşan çok kuvvetli Bronsted asit kısımlarına sahip oldukları için  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HNO_3$  gibi iyi bilinen inorganik asitlerden daha güçlüdür [198]. Heteropoli asitler içinde en yüksek aktiviteye tungstofosforik asidin (TPA/HPW) sahip olduğu bilinmekte, TPA'nın bu özelliği yapısındaki üç protonun sülfürik asit ve perklorik asit ( $HClO_4$ ) kadar güçlü olması ile desteklenmektedir [157].

Heteropoli asitlerin, özellikle tungstofosforik asidin çeşitli asit katalizörlü organik dönüşümler ve endüstriyel uygulamalar için etkili katalizörler olduğu rapor edilmiştir [184,195,199-203]. Buna ek olarak, heteropoli asitlerin sezyum tuzları, çeşitli uzun zincirli yağ asitlerinin metanol ile esterleşme reaksiyonunda da kullanılmıştır [202-204]. Ayrıca, yüksek yüzey alanına sahip katı maddeler üzerine desteklenen tungstofosforik asit, çevre dostu yapısı ve yeniden kullanılabilirliği ile mükemmel bir asit katalizörü olarak bilinmektedir [205].

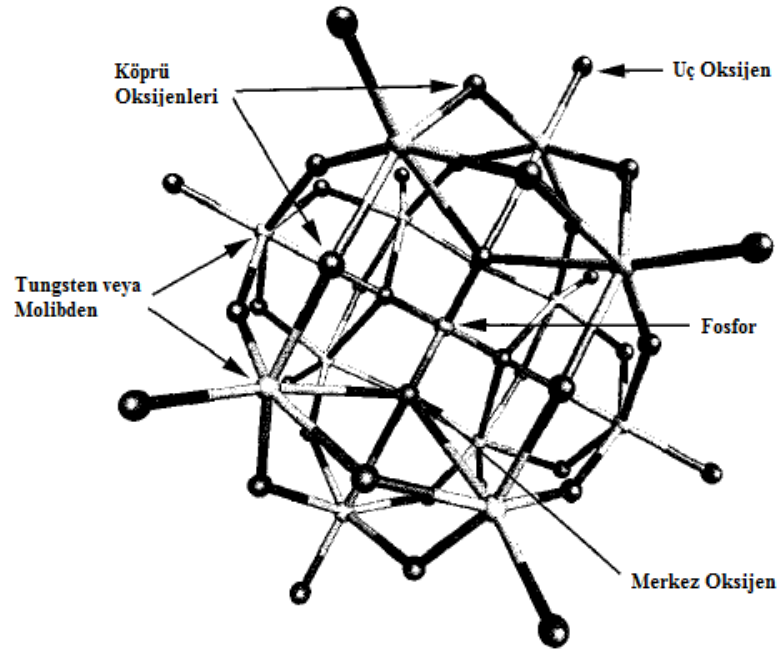
Gaz fazı reaksiyonları için heteropoli asitlerin katı katalizör olması durumunda, sıradan yüzey tipi (Şekil 3.4a), pseudo-liquid (yığın-I) tipi (Şekil 3.4 b) ve yığın-II tipi (Şekil 3.4c) olmak üzere üç farklı katalizör sınıfı vardır [185,188]. Pseudo-liquid davranışı katı haldeki bazı heteropoli asitler için gözlenmektedir.  $H_3PW_{12}O_{40}$  ve  $H_3PMo_{12}O_{40}$  gibi heteropoli asitler düşük yüzey alanlarına rağmen; katı halde büyük miktarda su, alkol ve eter absorblayabilmek-



Şekil 3.4. Çeşitli türdeki heteropoli asit katalizörlerinin şematik gösterimi (a) yüzey tipi (gaz-katı), (b) pseudoliquid (yığın-I) tipi (gaz-katı), (c) yığın-II tipi (gaz-katı), (d) yüzey tipi (sıvı-katı), (e) pseudoliquid tipi (sıvı-katı), (f) homojen çözelti (sıvı), (g) ikili faz (sıvı-sıvı), (h) çözelti (kısmi çözünme) [3]

tedir. Esnek örgü yapıları sayesinde, heteropoli asitler farklı reaktant moleküllerinin katı yığın içinde absorblanmasını ve katalitik reaksiyonların gerçekleşmesini sağlarlar. Başka bir deyişle, katı haldeki heteropoli asitlerin reaksiyon alanları, çözelti davranışı gösterir ve bu özellikleri nedeniyle heteropoli asitlerin pseudo-liquid faza sahip oldukları kabul edilir [3,158,160]. Heteropoli asitler olağan yüzey tipi katalizörler (Şekil 3.4d), pseudo-liquid katalizörler (Şekil 3.4e), tek homojen faz (Şekil 3.4f) ve ikili faz (faz transferi) sistemlerinde (Şekil 3.4g) çözünen katı katalizörler olmak üzere farklı davranışlar sergileyebilirler. Bazen katalizör katı halde olmalarına karşın, çözücü içinde çözünen küçük bir bölümleri reaksiyonları katalizleyebilir (Şekil 3.4h).

Heteropoli asitler hem çözelti hem de katı formlarda kuvvetli asit katalizörler olarak bilinirler [206]; düşük sıcaklıklarda bile parafin izomerizasyonlarını katalizleyebilmeleri bu özelliklerine örnek olarak verilebilir [207]. En sık kullanılan heteropoli asitler Keggin yapısında olanlardır; ancak, pek çok diğer yapı da bilinmektedir. Diğer yapıların ısıl kararlılıkları daha düşük olduğu için asit katalizörü olarak kullanımları tercih edilmemektedir [188]. Keggin tipi heteropoli asidin temel yapısı Şekil 3.5’de şematik olarak gösterilmiştir. Keggin birimi 12 tane geçiş metali ile sekiz yüzlü (octahedra) oksijen yapı tarafından çevrilmiş merkezi dört yüzlü piramitten (tetrahedron) oluşmaktadır.



Şekil 3.5. Bir merkez atom (fosfor), addenda atomu (tungsten veya molibden) ve üç tip oksijen atomu (köprü, uç, merkez) içeren Keggin birimi [208]

Merkezi tetrahedron, merkez atomuna bağlı dört tane oksijen atomundan oluşmaktadır. Her bir geçiş metal atomu altı tane oksijen atomuyla bağlanarak Keggin biriminin dış kenarı üzerinde oniki tane oktahedra oluşturmaktadır. Keggin yapısı içinde dört çeşit oksijen atomu bulunmaktadır; bunlar merkez (central) oksijenleri, uç (terminal) oksijenler (M=O bağı), kenar paylaşım ve köşe paylaşım olmak üzere iki çeşit köprü (bridging) oksijenleri (M-O-M bağı) şeklinde sıralanırlar. Merkez oksijen atomları, geçiş metal atomları ile merkez atomu arasında köprü kurarlar. Uç oksijenler tek geçiş metal atomu ile çift bağ oluştururlar; buna karşın, köprü oksijenleri iki farklı geçiş metal atomu ile tek bağ oluşturmaktadır [208].

Doğal durumda Bronsted asitliğine sahip olan heteropoli asitler, merkez atomu ve geçiş metal atomu içeren -3 yüke sahip Keggin birimleridir. Keggin yapısındaki negatif yükü dengelemek için protonlara veya katyonlara ihtiyaç duyulmaktadır [188]. Bu nedenle genel formül  $H_3PM_{12}O_{40}$  (M= Mo veya W) olarak verilmektedir. Heteropoli asitler birincil yapıların yanısıra ikincil yapılara da sahiptir. İkincil yapılar katı içinde bulunan su moleküllerinin sayısına bağlı olarak belirlenmektedir [206]. Su molekülleri içeren heteropoli asitlerin sahip oldukları hidrojen bağları ikincil yapıyı korumaya yardımcı olurlar. Sulu formda, protonların su molekülleri arasındaki ikincil boşluğun merkezine yerleştiği tahmin edilmektedir, böylece  $H_5O_2^+$  türleri oluşmaktadır [190]. Ancak su molekülü içermeyen heteropoli asitlerde protonların pozisyonları tam olarak bilinmemektedir. Lee ve ark. [209] yapmış oldukları Infrared Spektroskopisi sonuçları ışığında, protonların köprü oksijenleri üzerinde yerleştiğini rapor etmişler, ancak diğer araştırmacılar protonun uç oksijenlerinin hidrojen bağıyla bağlanmış iki komşu Keggin birimi arasına yerleştiğini savunmuşlardır [208].

### 3.2. Destekli Heteropoli Asit Katalizörleri

Heteropoli asit katalizörlerin bilinen en genel dezavantajı düşük yüzey alanlarına ( $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sahip olmalarıdır [205]. Literatürdeki farklı çalışmalara göre, kristal molibdofosforik asidin (PMo) 375-400 °C arasında bozunduğu [184,210,211] ve Keggin yapısının 450 °C'de tamamen yok olduğu belirlenmiştir. Tungstofosforik asidin (PW) bozunması 465 °C'de başlamakta [184], 610 °C'de

ise asit tamamen  $P_2O_5$  ve  $WO_3$  yapısına dönüşmektedir [184,210]. Düşük yüzey alanı ve düşük ısı kararlılık gibi engellerin üstesinden gelebilmek için, heteropoli asitler farklı katı malzemeler üzerinde desteklenmektedir. Destek malzemesi, heteropoli asidin geniş bir yüzey alanına dağılmasına olanak sağlamakta, böylece katalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Kullanılan destekler arasında  $SiO_2$  [212,213], aktif karbon [166],  $TiO_2$  [214] ve polimerik malzemeler [215] yer almaktadır. Mezo gözenekli malzemeler, gözenek içine Keggin birimlerinin kolayca girişine izin veren çok yüksek yüzey alanına ( $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  civarında) ve 2-10 nm arasındaki gözenek boyutuna sahip olmaları nedeniyle heteropoli asitler için oldukça cazip destek maddeleridir. MCM-41 [216-218], MCM-48 [36], SBA-3 moleküler elekler [219], mezo yapıli hücreli (cellular) köpükler (SM-MCF) [220], SBA-15 [221], HMS [222] ve  $\gamma$ - alümina [223] gibi taşıyıcılar en çok kullanılan destek malzemeleridir. Çeşitli destek malzemeleri arasında düzenli mezo gözenekli malzemelerin, heteropoli asitlerin katalitik performanslarını geliştiren özelliklere sahip oldukları gösterilmiştir [205]. Bu katıların, çok yüksek HPA yükleme içeriklerinde bile aktif fazların dağılımına diğer malzemelere oranla daha iyi imkan sağladıkları bilinmektedir [111].

Destekli katalizörleri karakterize etmek için NMR gibi pek çok farklı karakterizasyon metodu kullanılarak, bu malzemelerin özelliklerinin taşıyıcı ve yüklenen öncü maddelerin türlerine bağlı olduğu belirlenmiştir [196]. Heteropoli bileşiklerin kimyasal bileşimi üzerinde bazı modifikasyonlar (taşıyıcı tipi ve katalizörün ilk muamelesindeki koşullar) yapılarak; katalizörün yapısını, kuvvetini ve heteropoli asit üzerindeki asit kısımların sayısını değiştirmek mümkündür [198]. Asidik/nötr destekler ve yüksek HPA yüklemelerinin (ağırlıkça %20-50) aksine bazik destekler ve düşük HPA yüklemeleri kullanıldığında heteropoli bileşiklerinin ayrışma eğiliminde olduğu bulunmuştur [196,216,217].  $SiO_2$ , aktif karbon, asidik iyon değiştirme reçineleri gibi nötr veya asidik destek malzemeleri heteropoli asitlerin yüklenmesi için uygun destek malzemeleridir ve bunlar arasında en sık kullanılanı silikadır [224-227]. Reaksiyon sırasında hiç süzme gerektirmediği veya çok az gerektirdiği için sıvı fazdaki dehidrasyon reaksiyonlarında silika ve aktif karbon etkili taşıyıcılar olarak kullanılmakta, optimum yüzey özellikleri göstermektedir [227]. MgO gibi bazik

özellik taşıyan katılar ise heteropoli asitlerin yapısını bozdukları için kullanılmamaktadır [161].

Katı heteropoli asitlerin organik reaksiyonlar sırasında katalizör yüzeyinde kok oluşumu sebebiyle deaktive olmaları bir diğer dezavantajdır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, heteropoli asitler taşıyıcı üzerinde desteklenerek katalizör yüzeyindeki kok oluşumunu önlenmektedir [228].

SiO<sub>2</sub> üzerine PMo veya PW eklenerek hazırlanmış katalizörlerin kalsinasyon kararlılıkları ile ilgili farklı sonuçlar elde edilmiştir. Kasztelan ve ark. [229] 573 °C sıcaklığa kadar yapılan kalsinasyonlarda heteropoli asit yapılarının bozulmadığını bulmasına karşın; Rocchioccioli-Deltcheff ve ark. [163] heteropoli asitlerin 250 °C'de tamamen bozunduğunu iddia etmektedir. Bu sıcaklık yığın heteropoli asit bozunması için tespit edilen değerden daha düşüktür. Diğer yandan Yu ve ark. [230] tungstofosforik asit türlerinin SBA-15 üzerinde desteklendiğinde ısıl kararlılıklarının kötüleştiğini tespit etmiş; bu durumda, heteropoli asidin 410 °C'de bozunduğunu bildirmişlerdir. Bu sıcaklık da yığın PW'nin bozunması için belirlenen sıcaklıktan daha düşüktür. Tungstofosforik asit alümina üzerine desteklendiğinde, Cheng ve Luthra [231] tarafından benzer davranışlar gözlemlenmiştir. Bunların aksine, Damyanova ve ark. [232,233] TiO<sub>2</sub> üzerine PMo eklenmesi ile birlikte polioksometalatın ısıl kararlılığında iyileşme sağlandığını bulmuştur. Bu durum, desteklenmemiş HPA için ölçülen değerlere göre daha yüksek sıcaklıklarda Keggin yapısının korunması ile açıklanmıştır. Damyanova ve ark. [232,233] altıgen mezo gözenekli silikat iskeleti içinde bazı katyonların ilave edilmesi ve yer değiştirmelerinin yapısal değişikliklere neden olduğunu da açıklamıştır. Yapısal değişiklikler desteğin yüzey özelliklerini etkilemekte ve bunun sonucunda Ti ve Al içeren numunelerdeki PMo ve PW asitlerinin Keggin birimlerindeki bozunması ertelenmektedir. Zirkonyum katkılı maddeler için ise, özellikle molibdofosforik asit içeren numuneler söz konusuysa, anyonda kısmi bir bozunma gözlenmektedir [111].

### 3.3. Heteropoli Asit İçerikli Reaksiyonlar

Endüstride heteropoli asitlerin ticari katalizör olarak kullanıldığı üretim süreçleri mevcuttur ve yeni süreçlerin geliştirilmesi için çalışmalar devam etmek-

Çizelge 3.1. Homojen reaksiyonlarda HPA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaksiyon hızlarının karşılaştırılması [197]

REAKSİYON	Proton başına düşen HPA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Hız oranı	T (°C)
izobüten hidrasyonu	2-4	40
stiren + formaldehit (Prins reaksiyonu)	50	50
olefin + asetik asit → ester	90	110
ester → olefin + karboksilik asit	100	128
fenil-asetilen hidrasyonu	100	60
PhC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OOH → PhOH + CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	1000	25

tedir. Heteropoli asitlerin kararlı ve kristal yapıda olmaları ve düşük toksisite özellikleri, kullanımlarını mineral asitlere oranla daha kolay ve güvenli yapmaktadır.

Heteropoli asitler sıvı fazda pek çok homojen reaksiyonda kullanılabilirler, mineral asitlere oranla da daha temiz ve verimli süreçlerin geliştirilmesine imkan verirler. Çizelge 3.1 incelendiğinde; organik ortamlarda, heteropoli asitlerin molar katalitik aktivitelerinin sülfürik asidin katalitik aktivitesinden 100-1000 kat daha fazla olduğu görülmekte, bu sayede katalitik süreçler daha düşük sıcaklık ve/veya daha düşük derişim değerlerinde yürütülebilmektedir [197].

Kozhevnikov ve ark. [184,216] ağırlıkça %50 poli-oksometalat gibi yüksek yüklemeler için dahi HPA birimlerinin MCM-41 üzerinde oldukça iyi dağıldığını iddia etmektedir, çünkü yaptıkları çalışmada X-ışını kırınım desenleri doğrultusunda HPA kristal fazlarını tespit edememişlerdir. Dağılımın, aktif kısımların konsantrasyonunu, dolayısıyla maddenin katalitik aktivitesini arttırdığını ileri sürmüşlerdir [111].

Heteropoli asitleri katalitik işlemlerde kullanırken dikkate alınması gereken önemli bir etken de bu bileşiklerin ısıl kararlılığıdır, çünkü ısıl kararlılık reaksiyon sıcaklık koşullarını sınırlamaktadır [111].

Esterleşme, bir asit ile bir alkolün tepkimeye girerek ester oluşturduğu bir reaksiyondur. Asit katalizli reaksiyonlar arasında, esterleşme önemli yer tutmaktadır ve genellikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl ve ClSO<sub>2</sub>OH gibi çeşitli geleneksel mineral asitler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Mineral asitler esterleşme reaksiyonunda yüksek aktivite göstermekle birlikte korozif oldukları

için reaksiyon sistemlerine zarar vermekte ve üretim sonrası ürünlerden ayrıştırılmaları yüksek maliyetli ayrıştırma metotları gerektirmektedir. Bazı durumlarda ayrıştırma süreçlerinin maliyeti üretilen kimyasalların değerinden fazla olmaktadır. Bu geleneksel tehlikeli ve kirletici korozif sıvı asitlerin katı asitlerle yer değiştirmesi için katı asitlerden faydalanılarak çevre dostu üretim süreçlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Çevre kirletici atıkların indirgenmesi, kirliliğin indirgenmesi ve kullanıcı dostu katalizörlerin kullanımlarının yaygınlaşması çevre dostu katalizörlerin geliştirilmesi için çok önemli etkenlerdir. Yüksek Bronsted asitliğindeki heteropoli asitler (HPA) [184,234] yüksek katalitik aktiviteleri ve reaksiyon sisteminden kolay ayrışma özellikleri ile gitgide önem kazanmaktadırlar.

Esterifikasyon reaksiyonlarında; sülfürik asit ve iyon değişim reçineleri gibi geleneksel sıvı ve katı katalizörlerin yerine geçecek, ileri düzeyde özelliklere sahip yeni katı asit katalizörlerin kullanılması hakkında çalışmalar yapılmaktadır. Suyun reaktif veya ürün olarak kullanıldığı bu reaksiyonlarda, aktivite ve kararlılık kriterlerini karşılayan çok az katı asit katalizörü mevcuttur. Izumi ve ark. [235] çözünmeyen heteropoli asit tuzlarına benzer olarak desteklenmiş heteropoli asit katalizörlerinin, sulu ortamda sıvı-faz reaksiyonları için katalizör olarak bazı avantajlara sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu avantajlar heteropoli asitlerin çözünürlüklerinin düşük olması, asidik reçinelerden daha yüksek ısı kararlılığına sahip olmaları (Amberlyst-15 100 °C civarında bozunmaktadır) ve güçlü asiditeye sahip olmaları şeklinde sıralanmaktadır.

Verhoef ve ark. [218] 1-propanol ve hegzanoik asidin sıvı faz esterleşme reaksiyonlarını incelemiştir. Saf heteropoli asitlerin aktiviteleri MCM-41 üzerine yüklenen aynı miktardaki heteropoli asitlerin (ağırlıkça %33) aktivitelerinden oldukça düşük bulunmuştur. Bu artan aktivite MCM-41 üzerindeki yüksek HPA dağılımına bağlanmaktadır. HPA ile emdirilmiş MCM-41 malzemeleri hegzanoik asit ile 1-propanolün sıvı faz esterifikasyon reaksiyonunda aktif olmakla birlikte reaksiyon koşullarında MCM-41'in dış yüzeyi üzerinde geniş HPA kümeleri oluştuğu gözlenmiştir.

### 3.4. HPA-MCM-41 ve HPA-MCM-48 Katalizörleri

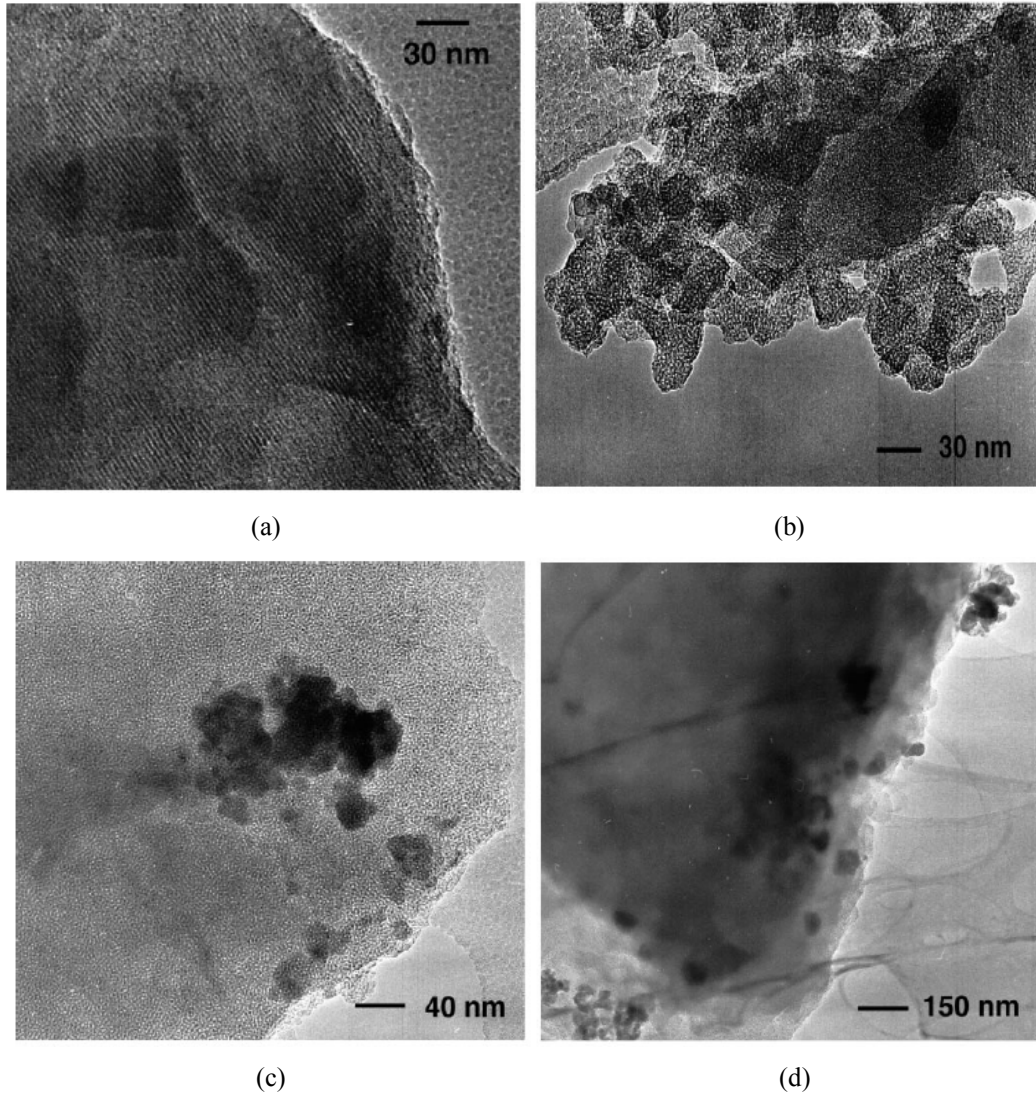
Asit katalizörü içeren pek çok homojen ve heterojen reaksiyon için heteropoli asitler, bunların tuzları ve destekleri aktif katalizörler olarak kullanılmaktadır [184,185,195]. Silika yapılı ve kristal gözenek geometrisine sahip MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri de heteropoli asitler için destek malzemesi olarak kullanılmakta ve literatürde HPA-MCM-41 ve HPA-MCM-48 katalizörlerinin üretim, karakterizasyon ve uygulamalarına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Yüzey aktif madde niteliği ve boyutu, karıştırma hızı, seyreltme miktarı ve pH gibi bazı sentetik parametrelerin değiştirilmesiyle mezo gözenekli malzemenin gözenek boyutu ve parçacık morfolojisinin ayarlanabilmesi özelliği, bu katalizörleri heteropoli asit gibi türlerin sabitlenmesi için uygun destek malzemeleri haline getirmektedir [41].

Silika üzerine desteklenmiş Keggin tipi heteropoli asitler sıvı fazdaki alkollerin dehidrasyonunda kullanılmakta; geri dönüşüm çalışmalarında yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılık göstermektedirler [236]. Misel-modelli mezo gözenekli silikalar yüksek özgül yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olmaları nedeniyle sıvı-faz asit katalizi için umut veren desteklerdir; bununla birlikte gözeneklere doğru reaktiflerin ve ürünlerin hızlı difüzyonunu sağlayan düzenli gözenek yapılarına ve ayarlanabilen gözenek boyutlarına sahip olmaları da yan reaksiyonların sayısını azaltmaktadır [35,36,132].

MCM-41 ve MCM-48'in keşfi, organik reaksiyonlar için gözenekli malzemelerin katalizör olarak kullanım alanını genişletmiştir [7,11]. MCM-41'in asidik gücü daha güçlü asidik özelliklere sahip zeolitlerden daha çok amorf silika alüminalara benzemektedir [237]. Buna rağmen, birçok organik dönüşüm için kullanımı mümkün olmaktadır [238,239] ve uygulanabilirliğinin arttırılabilmesi için öne sürülen farklı yaklaşımlar asit gücünün arttırılmasını konu almaktadır. Heteropoli asitlerin MCM-41 ve MCM-48'in yüzeylerine dağılmasıyla birlikte saf heteropoli aside göre daha fazla yüzey proton bölgesinin oluşması elde edilen yüksek aktivitenin sebebi olarak gösterilmektedir. HPA/MCM-41 sistemlerinin katalitik aktiviteleri aromatiklerin alkilasyonu, karbonil bileşiklerinin asetalizasyonu, karboksilik asitlerin karboesterifikasyonu, D-ksiloz dehidrasyonu gibi sayısız reaksiyonda başarı ile test edilmiştir. Bu reaksiyonların çoğunda

desteklenmemiş heteropoli asitlere göre aktivite ve seçicilik olarak daha yüksek değerler elde edilmiştir [111].

MCM-41 kristal halde olmasa bile zeolitlere benzemektedir, kanalların etrafındaki amorf duvarlar düzenlenebilmekte ve geniş aralıkta kristalliğe sahip maddeler elde edilebilmektedir. MCM-41 ideal olarak 1,5-8 nm aralığında ayarlanabilen düzgün gözenek boyutu ve düz kanalların altıgen diziliminden oluşmasına rağmen, uygulamada her numune bazı düzensiz kısımlar içerebilmektedir (Şekil 3.6a ve b). MCM-41 yapısının dış yüzeyi üzerinde bulunan heteropoli asit kristalleri Verhoef ve ark. yapmış oldukları çalışmadan elde edilen TEM görüntülerinde gözlenebilmektedir (Şekil 3.6c ve d) [218].



Şekil 3.6. Ağırlıkça %33  $H_3PW_{12}O_{40}$  yüklü MCM-41 TEM görüntüleri. (a) düzenli faz, (b) düzensiz faz, (c) ve (d) dış yüzeydeki HPA birikimi [218]

Kozhevnikov ve ark. [216] %10-50 tungstofosforik asit yüklü MCM-41 silikatları kullanarak, bu katalizörlerin izobüten ve stiren ile gerçekleştirilen 4-tertbutilfenol sıvı-faz alkilasyonunda  $H_2SO_4$  veya yığın tungstofosforik asitten daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Benzer katalizörler patent literatüründe de rapor edilmiştir [240]. Kresge ve ark. [240] tungstofosforik asit yüklü MCM-41 katalizörleri kullanarak (i) n-bütan dönüşümü, (ii) n-hegzan dönüşümü, (iii) 2-büten ile izobütan alkilasyonu ve (iv) 1-tetradeken ile benzen alkilasyonu olmak üzere dört farklı reaksiyon çalışmıştır. İlk reaksiyon için, HPA/MCM-41 üzerinde izobütan seçiciliği %80'i aşmıştır (bu değer ZSM-5 varlığında benzer dönüşümlerdeki değerden daha yüksektir). HPA destekli katalizörler n-hegzan dönüşümünde Pt/HMCM-41'den daha fazla aktivite göstermiş, ancak her iki katalizörün benzer izomerizasyon seçiciliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Aktivitenin geliştirilmesinin kısmen de olsa heteropoli asidin MCM-41 üzerinde yüksek dağılımına bağlı olduğu rapor edilmiştir. HPA-MCM-41 varlığında elde edilen n-hegzan dönüşümü ve izomerizasyon seçiciliğinin de, tungstofosforik asidin desteksiz amonyum tuzu [241] veya silika ya da alümina üzerinde destekli tuzundan [242] önemli ölçüde yüksek olduğu görülmüştür. İzobütan alkilasyon reaksiyonlarında, HPA/MCM-41, heteropoli asit temelli katalizörlerden daha yüksek desteklenmemiş H-MCM-22 zeolitlerinden ise daha düşük aktivite göstermiştir. Aromatiklerin alkilasyon reaksiyonlarında ise benzen ve tetradeken dönüşümleri, desteksiz tungstofosforik asit katalizörleri ile elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur [240].

Sakthivel ve ark. [205] HPA/MCM-48 katalizörlerini kullanarak uzun zincirli yağ asitleri (1-bütirik asit, 1-hegzanoik asit, 1-oktanoik asit, laurik asit, miristik asit, palmitik asit, stearik asit, oleik asit, izostearik asit) ile çeşitli alkollerin (1-bütanol, 1-hegzanol, 1-oktanol, 1-nonanol, 1-dekanol, lauril alkol, miristik alkol, setil alkol, 2-dekanol, 2-dodekanol, 2-hegzadekanol) süperkritik  $CO_2$  ortamında düşük sıcaklıklarda (100 °C) ve kısa reaksiyon sürelerinde (6 saat) esterleşme reaksiyonlarını incelemiştir. Süperkritik  $CO_2$  ortamında elde edilen yüksek verimin sebebi; reaktif ve ürünlerin MCM-48 kanalları içinde hızla yayılması ve katalizör ile reaktifin oldukça yüksek etkileşimde bulunmasına bağlanmıştır. Buna ek olarak, asit ve alkollerin zincir uzunluğunun artmasıyla ester verimlerinin arttığı ve katalitik aktivitelerinin düşmesine rağmen

HPA/MCM-48 katalizörlerinin esterleşme reaksiyonlarında tekrar kullanılabilirdiği bulunmuştur. HPA içerikli katalizörlerin, yağ asitleri ile birincil alkollerin esterifikasyonu için oldukça kullanışlı olduğu ancak; kısa zincirli asit ve alkoller, ikincil akoller ve fonksiyonel asitlerin esterleşme reaksiyonlarında daha düşük verim elde edildiği gözlenmiştir [205].

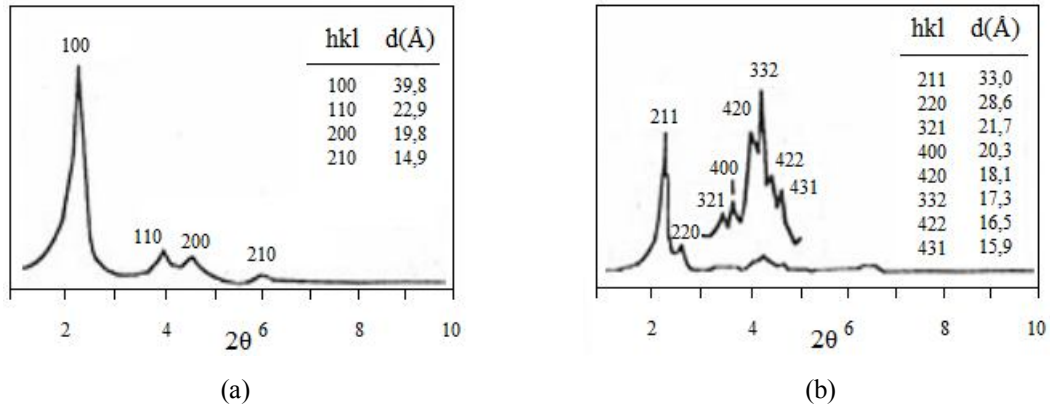
### 3.5. Karakterizasyon Metotları

MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörlerin kristal yapılarının, yüzey alanlarının, kompozisyonlarının, asidik özelliklerinin, gözenek çapı ve hacimlerinin, parçacık dağılım ve boyutlarının incelenmesinde ve belirlenmesinde çeşitli karakterizasyon metotları kullanılmaktadır. Kristal yapının incelenmesi ve kristal parametrelerinin belirlenmesi için XRD; BET yüzey alanı, BJH gözenek çapı ve gözenek hacmi değerlerinin belirlenmesi için Azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu; kompozisyonların belirlenmesi için EDS; parçacık boyut ve dağılımlarının belirlenmesi için ise SEM metotları ile ilgili analizler yapılmaktadır.

#### 3.5.1. X-Işınları Kırınım Metodu (XRD)

Gözenekli malzemelerin kristal yapıları (amorf, kristal veya yarı kristal) hakkında bilgi edinmek için X-Işınları Kırınım Metodu kullanılmaktadır [243]. XRD, MCM-41 ve MCM-48 gibi düzenli mezo gözenekli malzemelerin yapılarının belirlenmesinde oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir.

Mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 malzemelerinin X-ışını kırınım pikleri  $2^{\circ}$ - $10^{\circ}$  aralığındaki düşük Bragg açısı ( $2\theta$ ) değerlerinde gözlenmektedir.  $2\theta=2^{\circ}$ - $5^{\circ}$  aralığında 3 veya 5 tane karakteristik XRD piki veren MCM-41, amorf duvarlara sahip olmasına karşın yapısındaki düzenli altıgen gözenekler XRD kullanılarak belirlenebilmektedir [10]. Ancak malzeme atom seviyesinde kristal olmadığı için daha yüksek açılarda pikler gözlenmemektedir. İki boyutlu altıgen MCM-41'i karakterize etmek için yapılan çalışmalarda,  $2\theta=2,5^{\circ}$  civarındaki en yüksek kırınım pikinin (100) yanı sıra 110, 200, 210 noktalarında da yansımaların olduğu bulunmuştur [7]. Üç boyutlu kübik MCM-48'i karakterize etmek için ya-



Şekil 3.7. (a) MCM-41 ve (b) MCM-48 katalizörleri için X-ışınları kırınım desenleri [245]

pılan çalışmalarda ise,  $2\theta=2,5^\circ$  civarındaki en yüksek kırınım pikinin (211) yanı sıra 220, 321, 400, 420 noktalarında da yansımaların olduğu bulunmuştur [244].

MCM-41 ve MCM-48 malzemeleri için “ $d_{(100)}$ ” ve “ $d_{(211)}$ ” değerleri Bragg Yasası ve en şiddetli pikin  $2\theta$  değeri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bragg yasası

$$n\lambda = 2d_{(100)}\sin\theta = 2d_{(211)}\sin\theta \quad (3.1)$$

formülü ile ifade edilmektedir. Denklem (3.1)’deki “ $d_{(100)}$ ” ve “ $d_{(211)}$ ” terimleri, kristal faz içinde bulunan atomik düzlemler arasındaki uzaklıkları ifade etmektedir. “ $\lambda$ ” terimi X-ışınının dalga boyunu (CuK $\alpha$  radyasyonu için  $\lambda = 0,15406$  olarak alınır) ve “ $n$ ” terimi sabit bir tam sayıyı (MCM-41 ve MCM-48 için  $n=1$  olarak alınır) ifade etmektedir. XRD sonuçlarına göre düzlemler arasındaki uzaklık “ $d_{(100)}$  veya  $d_{(211)}$ ” ve BJH desorpsiyon verilerine göre ortalama gözenek çapı “ $d_p$ ” belirlendikten sonra; örgü parametresi “ $a$ ” (iki gözenek merkezi arasındaki uzaklık) ve gözenek duvar kalınlığı “ $\delta$ ” hesaplanmaktadır. Denklem (3.2) ve (3.3) MCM-41 malzemelerinin; (3.4) ve (3.5) MCM-48 malzemelerinin örgü parametreleri ve gözenek duvar kalınlıklarının hesaplanmasında kullanılmaktadır.

$$a = 2d_{(100)}/\sqrt{3} \quad (3.2)$$

$$\delta = a - 0,95d_p \quad (3.3)$$

$$a = d_{(211)}\sqrt{6} \quad (3.4)$$

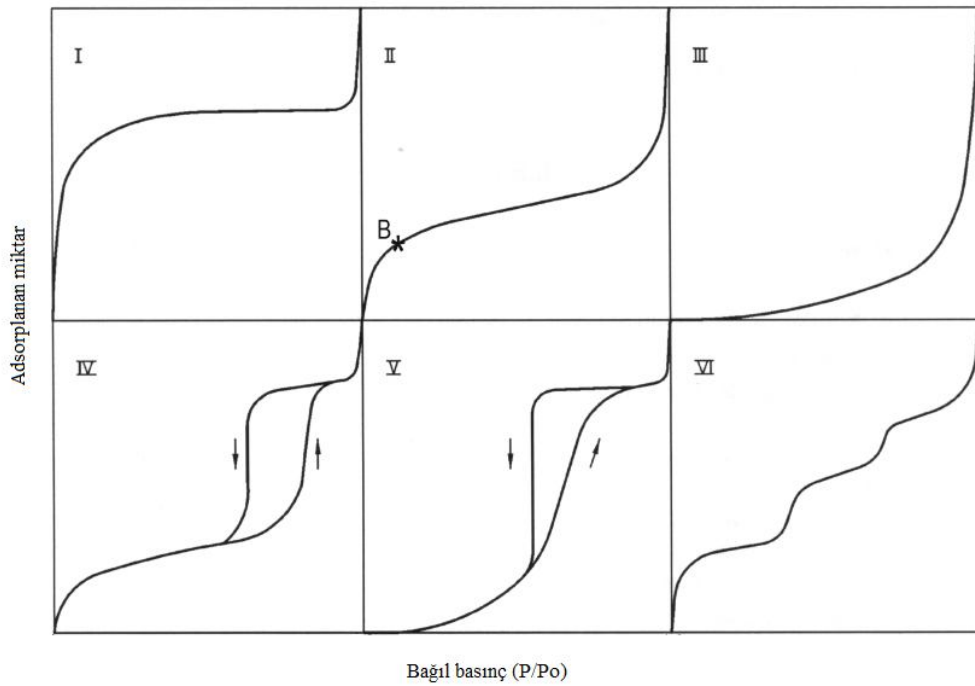
$$\delta = \frac{a}{x_o} \left[ 1 - \left( \frac{V_t\rho}{1+V_t\rho} \right) \right] \quad (3.5)$$

Denklem (3.5)’de kullanılan “ $V_t$ ” ifadesi toplam gözenek hacmini belirtmektedir ve BET verilerinden hesaplanmaktadır. “ $p$ ” ifadesi gözenek duvar

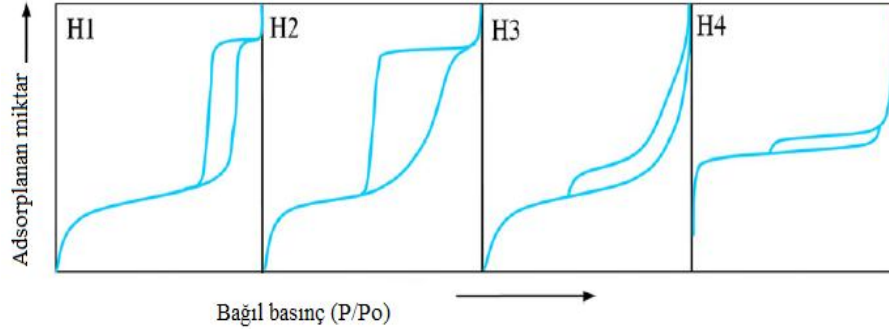
yoğunluğunu göstermektedir ve MCM-48 türü katalizörler için yaklaşık  $2,2 \text{ g/cm}^3$  olarak alınmaktadır, “ $x_0$ ” ise sabit sayıdır ve değeri 3,02 olarak alınmaktadır [58].

### 3.5.2. Azot Adsorpsiyonu/Desorpsiyonu (BET, BJH)

MCM-41 ve MCM-48 malzemelerinin gözenek boyutları, gözenek hacimleri ve yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılarak belirlenmektedir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniğinde elde edilen izoterm çeşitleri IUPAC sınıflandırmasına göre altı farklı kategoriye ayrılmıştır. I. tip izoterm mikro gözenekli katılar, II. tip izoterm gözeneksiz ve makro gözenekli malzemeler, IV. tip izoterm ise mezogözenekli malzemeler ile bağdaştırılmıştır. III, V ve VI. tip izoterm de özel durumlar için nadir olarak görülmektedir. Mezogözenekli malzemelerin kanallarında azotun kapiler yoğunlaşması nedeniyle, IV ve V. tip izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri aynı yolu izlememekte ve histerezis oluşmaktadır. Şekil 3.8’deki “B noktası”, yüzeyde çok katmanlı yapının oluşmasına bağlı olarak lineer bölgenin başladığı noktadır. B noktasındaki düğüme kadar olan düşük bağıl basınç değerlerinde, azot molekülleri tek tabaka şeklinde yerleşmektedir [246].



Şekil 3.8. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde elde edilen izoterm çeşitleri [247]



Şekil 3.9. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermelerinde görülen histerezis türleri [246,248]

Azot desorpsiyonu, adsorpsiyonun tersidir. Ancak, genellikle kapiler yoğunlaşmanın histerezis düğümü verdiği basınç değerinden daha düşük bir değerde mezo gözenek içinde adsorplanmış adsorbat (azot) buharlaşmaktadır. Histerezisin nedeni (kapiler yoğunlaşma sırasında menisküs oluşması) etkin bir olgu olduğu halde, buharlaşma sırasında menisküsün geri çekilmesi genellikle bir denge olgusudur. Gözenek şekli yoğunlaşma ve buharlaşma mekanizmalarını etkilemekte ve IUPAC sınıflandırmasına göre dört çeşit histerezis tanımlanmaktadır [246]. Şekil 3.9’da gösterilen H1 tipi histerezis, düzgün boyut ve şekilli kanallar ile kesişen katıların karakteristik özelliğidir. H2 tipi, gözenek gövdesinden daha küçük gözenek ağzına sahip kanallara karşılık gelmektedir (mürekkep şişesi şekilli gözenekler durumudur, ink-bottle-shaped pores). H3 tipi histerezis gözenek boyutlarının çok geniş dağıldığı katılarda bulunmakta ve H4 tipi mikro gözenekler ile sınırlandırılmış sınırlı miktarda mezo gözeneklere karşılık gelmektedir [248].

Mezo gözenekli MCM-41 ve MCM-48 malzemelerinin BET izotermeleri IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip izoterme uymaktadır. Düşük bağlı basınçlarda ( $P/P_o$ ) mezo gözenek duvarlarında adsorplanan azot ince bir tabaka halinde olmaktadır [10]. Mezo gözenekli malzemeler gözenek boyutlarına bağlı olarak 0,25-0,50  $P/P_o$  aralığında keskin bir kıvrım gösterirler. Bu keskin kıvrım 0,4 bağlı basınçta ( $P/P_o$ ) azotun düzenli mezo gözenekler içinde kapiler yoğunlaşmasının gerçekleştiğini ifade eden bir karakteristik özelliktir. Azot ile yapılan analizlerde azotun kaynama noktasında adsorpsiyon/desorpsiyon bölgeleri arasındaki histerezisin “dar” olması IV. tip izotermin ikinci karakteristik

özelliğidir. Kıvrımın keskinliği gözenek boyutlarının düzenli olduğunun bir göstergesidir ve kıvrımın yüksekliği gözenek hacmi ile orantılıdır [10]. Histerezis oluşumu yüzeye tutunan adsorbat, gözenek çapı ve sıcaklığa bağlıdır.

### 3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, kuvvetli bir elektron demeti göndererek malzemeleri çok küçük ölçeklerde incelemek amacıyla kullanılmaktadır; böylece malzemelerin yüksek oranlarda büyütülmüş resimleri elde edilmektedir. Elektron demeti numunenin yüzeyinden yansıyarak yüzey tabakasında enerji değişimlerine neden olur. Bu değişimler tespit edilir ve numunenin görüntüsünü verecek şekilde analiz edilir. Analiz sonucunda sadece numunenin yüzeyi veya yakın yüzeyi hakkında bilgi elde edilmektedir [249,250]. Analiz öncesinde, malzemenin parçacık boyutu ince toz haline gelene kadar küçültülür; malzeme alüminyum numune tutucuya “holder” yerleştirilen elektriği iletebilen karbon film üzerinde yayıldıktan sonra kaplama cihazı ile altın kaplanır ve yüzey iletkenliği sağlanır. SEM analizinde malzemenin topoğrafyası, morfolojisi ve kristalografik bilgileri incelenmektedir. Topoğrafya; malzemenin yüzey özellikleri, nasıl görüldüğü ve dokusu hakkında elde edilen bilgidir. Morfoloji; malzemenin yüzeyindeki parçacıkların şekil, boyut ve düzenlenmeleri hakkında elde edilen bilgidir. Kristalografik bilgi ise; numunedeki atomların düzenlenmelerini ve düzen derecelerini içermektedir, sadece 20 mikrometreden büyük tek kristal parçacıklarda yararlı olarak kullanılabilir. Özetle, Taramalı Elektron Mikroskobunun parçacıkların şekil, özellik, diziliş ve kristal yapılarının incelenmesinde oldukça kullanışlı bir analiz tekniği olduğu söylenebilmektedir [176].

### 3.5.4. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS)

MCM-41 ve MCM-48 yapısına eklenen TPA dağılımının yani malzemenin yığın kompozisyonunun belirlenmesinde Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) kullanılmaktadır. Malzeme içindeki atomlar, yüksek enerji ışınlarına maruz kaldıklarında iyonize olurlar ve karakteristik X-ışınları yayarlar.

EDS tekniğinde, atomların yaydığı karakteristik X-ışınlarının enerji dağılımından yararlanılmakta, böylece nicel ve nitel elementel analiz yapılabilmektedir. Analiz sonunda elde edilen X-ışını spektrumu, numune içindeki her bir elementin bağlı miktarını ve türünü veren piklerden oluşmaktadır [251]. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi, SEM analizi ile görüntüleri alınmış malzemelerin elementel bileşimlerinin (atom numarası Bor'un atom numarasından büyük olan elementler) belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. SEM analizinde olduğu gibi, EDS analizi öncesinde de malzeme yüzey iletkenliğinin sağlanması amacıyla altın ile kaplanmaktadır. Nicel analizi yapılacak numunenin yüzeyinin düz, parlak ve homojen olması gerekmektedir. Bununla birlikte, konsantrasyonu bilinen standart malzemeler ile karşılaştırma yapıldığında en iyi sonuçlar elde edilmektedir. Elementel görüntünün oldukça hızlı alınması ve parçacıkların, ince tabakaların ve bilinmeyen yığın malzemelerin tanımlanması EDS analizinin sahip olduğu avantajlar arasında sayılabilmektedir [176].

## 4. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında, altıgen gözenek yapısına sahip MCM-41 ve kübik gözenek yapısına sahip MCM-48 katalizörleri HidroTermal Sentez (HTS), Oda Sıcaklığında Sentez (OSS) ve MikroDalga Sentezi (MDS) olmak üzere üç farklı metot ile sentezlenmiştir.

Hidrotermal sentez metodu ile üretilen MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri MCM-41-HTS ve MCM-48-HTS, oda sıcaklığında sentez metodu ile üretilen MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri MCM-41-OSS ve MCM-48-OSS ve mikrodalga sentezi ile üretilen MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri ise MCM-41-MDS ve MCM-48-MDS olarak isimlendirilmiştir.

Elde edilen silika bazlı MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri ağırlıkça %10-40 aralığında tungstofosforik asit (TPA) eklenerek aktifleştirilmişlerdir. TPA yüklemeleri metanol çözeltilerinde yaş emdirme metodu ile yapılmıştır [205]. Heteropoli asit içerikli katalizörler isimlendirilirken üretim metodu ve içerdiği asit yüzdesi belirtilmiştir; örneğin MCM-48-HTS-20% katalizörü, HTS metodu ile üretilen MCM-48 destek malzemesine ağırlıkça %20 TPA eklendiğini ifade etmektedir.

Elde edilen destek malzemeleri ve katalizörler BET (Brunauer-Emmett-Teller), XRD (X-Işımları Kırınım Difraktometresi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi) metotları ile karakterize edilmiştir.

### 4.1. Kullanılan Kimyasallar

Destek malzemelerinin sentezlerinde yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr, Sigma,  $\geq$ %98), silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi (Riedel de Haën, %10 NaOH ve %27 SiO<sub>2</sub>) ve TEOS (Merck,  $\geq$ %99), çözücü olarak distile su, mineralleştirici malzeme olarak hidroklorik asit (Riedel de Haën, %37), sodyum hidroksit (Riedel de Haën, pellets), amonyum hidroksit çözeltisi (Riedel de Haën, %26 NH<sub>3</sub>) ve teknik etanol kullanılmıştır. Heteropoli asit yüklemelerinde ise asit kaynağı olarak tungsto fosforik asit (Fluka) ve çözelti olarak metanol (J.T. Baker,  $\geq$ %99,8) kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Hazırlanan MCM-41 ve MCM-48 numunelerinin reaksiyon jel bileşimleri

NUMUNE ADI	REAKSIYON JEL BİLEŞİMİ
MCM-41-HTS	0,0706 SiO <sub>2</sub> : 0,0363 CTMABr: 4,83 H <sub>2</sub> O
MCM-41-OSS	1,0 TEOS: 0,32 NaOH: 0,125 CTMABr: 160 H <sub>2</sub> O
MCM-41-MDS	1,0 TEOS: 0,24 NaOH: 0,14 CTMABr: 120 H <sub>2</sub> O
MCM-48-HTS	1,0 TEOS: 0,48 NaOH: 0,4 CTMABr: 55 H <sub>2</sub> O
MCM-48-OSS	1,0 M TEOS: 12,5 M NH <sub>3</sub> : 54 M EtOH: 0,4 M CTMABr: 174 M H <sub>2</sub> O
MCM-48-MDS	1,0 TEOS: 0,5 NaOH: 0,8 CTMABr: 65 H <sub>2</sub> O

Çizelge 4.2. Hazırlanan MCM-41 ve MCM-48 numunelerinin sentez süreleri ve sıcaklıkları

Numune	Sentez süresi (saat) ve sıcaklığı (°C)		
	Hidrotermal	Oda sıcaklığı	Mikrodalga
MCM-41	96 saat, 120 °C	2 saat, 30 °C	2 saat, 100 °C
MCM-48	72 saat, 120 °C	2 saat, 25 °C	2 saat, 100 °C

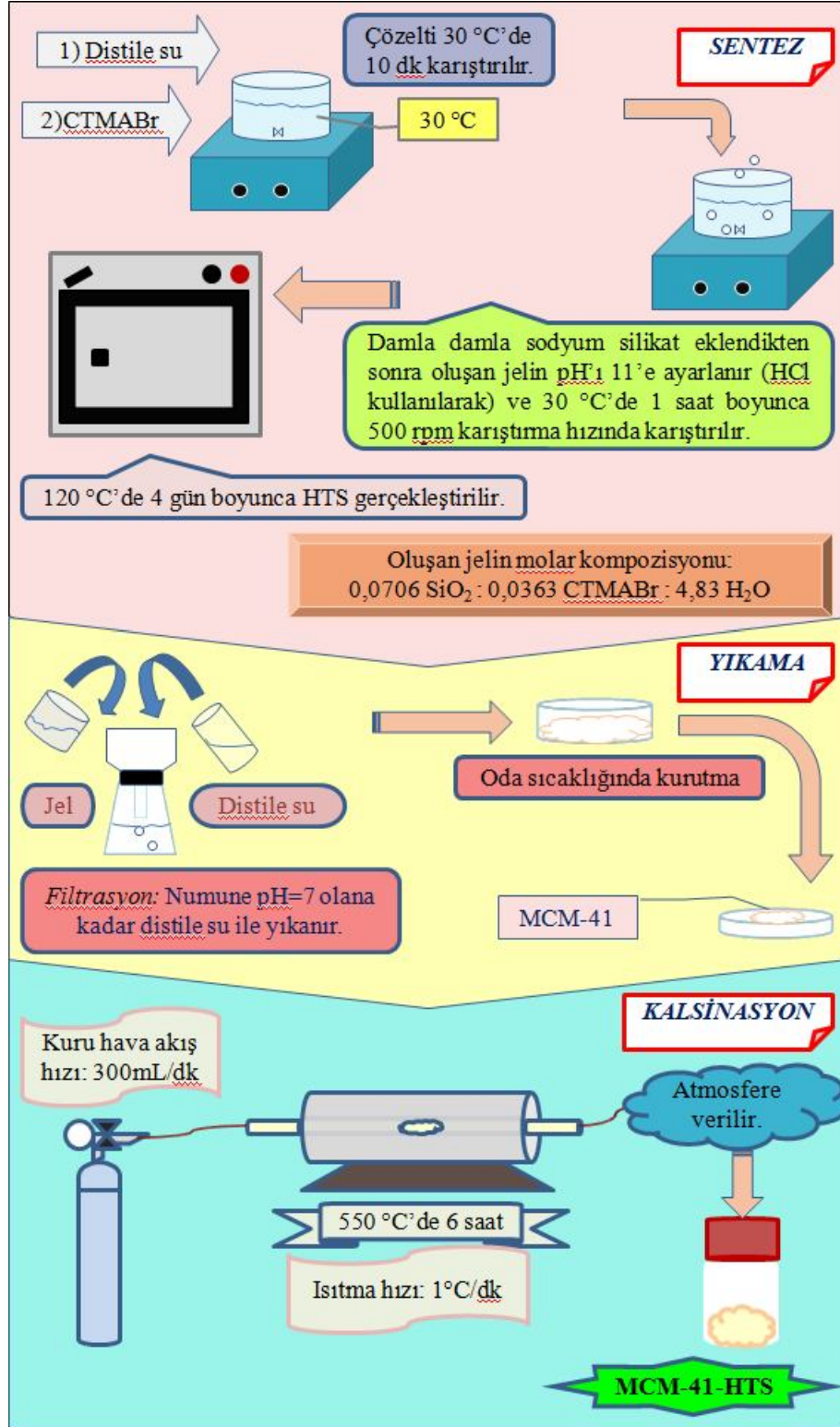
HTS, OSS ve MDS metotları ile MCM-41 ve MCM-48 malzemelerinin sentezlenmeleri sırasında oluşturulan reaksiyon jel bileşimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.2’de ise, sentez için gerekli olan sıcaklık değerleri ve sentez süreleri yer almaktadır.

## 4.2. Hidrotermal Sentez Metodu ile Silika Bazlı MCM-41 ve MCM-48 Sentezi

### 4.2.1. MCM-41 sentezi (MCM-41-HTS)

Geleneksel hidrotermal sentez metodu (HTS) ile bazik ortamda MCM-41 sentezi için Özaydın ve ark. [158] tarafından önerilen reçete bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmış ve molar kompozisyonu 0,0706 SiO<sub>2</sub>: 0,0363 CTMABr: 4,83 H<sub>2</sub>O olan bir jel hazırlanmıştır. Temel olarak 9,2 g CTMABr seçildiğinde gerekli olan öncü madde miktarlarının hesaplanması EK-1’de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Hidrotermal sentez metodu ile MCM-41 sentezi için aşağıdaki basamaklar izlenmiş ve sentezin şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir:



Şekil 4.1. MCM-41-HTS sentezinin şematik gösterimi

1. Sentez çözeltisinin hazırlanması: 9,2 g yüzey aktif madde 60,5 mL distile su içinde, 30 °C'deki manyetik karıştırıcı üzerinde tamamen çözülür. Bu

çözeltiye, sürekli karıştırma eşliğinde, silika kaynağı (sodyum silikat) eklenir. Elde edilen çözeltinin pH'sı 12 olarak okunur ve HCl eklenerek 11'e düşürülür. pH'sı ayarlanmış jel, homojenleşmesi için, 1 saat boyunca 30 °C'de karıştırılır.

2. *Hidrotermal sentez:* Reaksiyon karışımı teflon şişeye aktarılır, sızdırmazlık sağlamak amacıyla alüminyum bant ve alüminyum folyo ile sarılır ve 120 °C'ye ayarlanmış etüvde 4 gün boyunca bekletilir.
3. *Filtrasyon ve yıkama:* Hidrotermal sentez metodu ile elde edilen malzeme vakumlu filtrasyon sistemi kullanılarak pH'sı 7,0 olana kadar distile su ile yıkanır. Yıkanmış katı ürün oda sıcaklığında kurutularak nemi uzaklaştırılır. Elde edilen numunede topak halinde parçacıklar var ise parçacık boyutunu küçültmek amacıyla havanda dövülür.
4. *Kalsinasyon:* 1°C/dk ısıtma hızında sıcaklık 550 °C'ye kadar yükseltilir ve 550 °C'de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Son ürün nem kapmaması için kapaklı numune kaplarında saklanır.

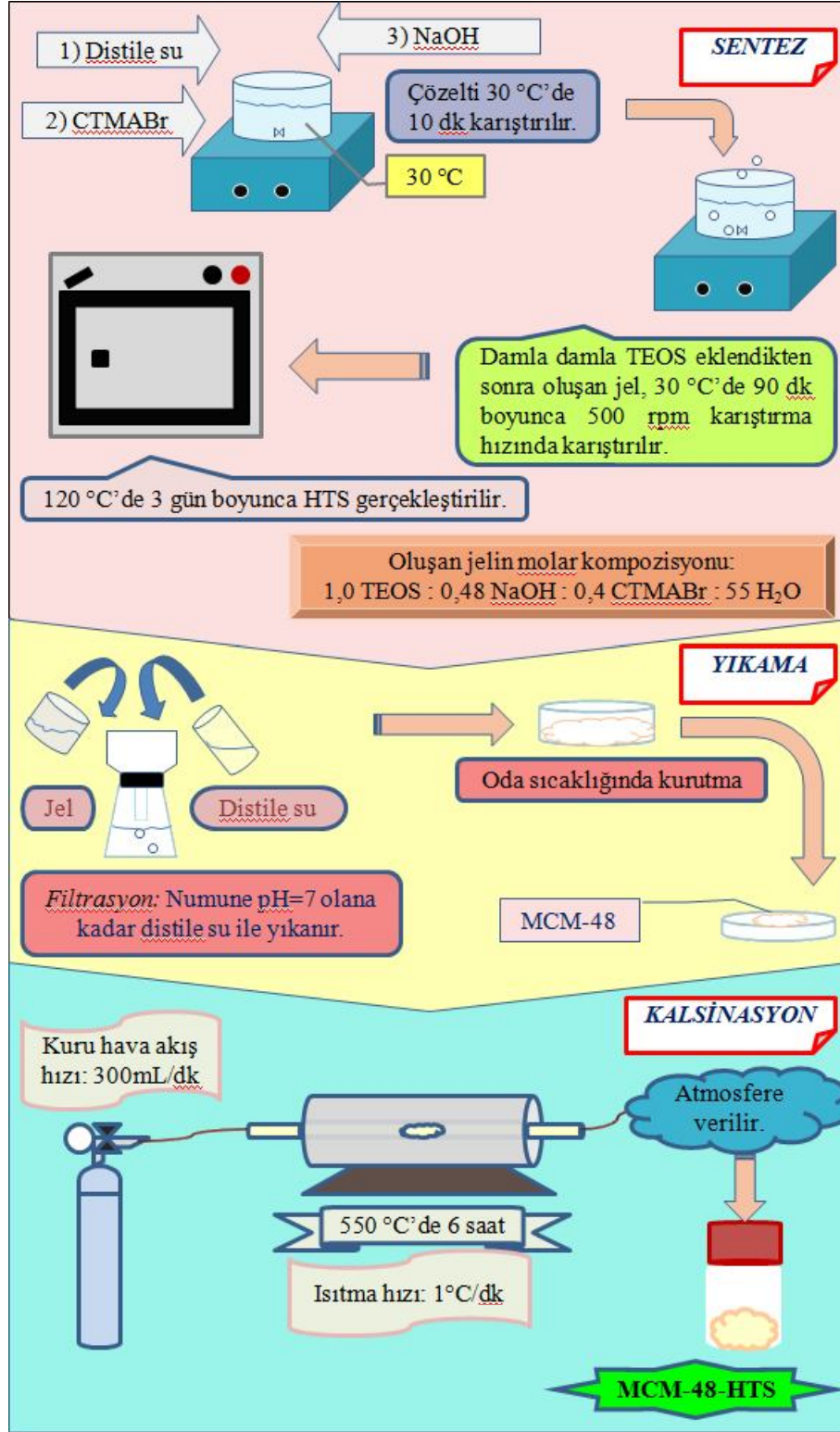
#### 4.2.2. MCM-48 sentezi (MCM-48-HTS)

Geleneksel hidrotermal sentez metodu (HTS) ile bazik ortamda MCM-48 eldesi için Li ve ark. [252] tarafından önerilen reçete bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmıştır.

Sentez sırasında molar kompozisyonu 1,0 TEOS: 0,48 NaOH: 0,4 CTMABr: 55 H<sub>2</sub>O olan bir jel hazırlanmış ve temel olarak 21 g CTMABr alındığında, kullanılması gereken malzeme miktarlarının hesaplanması EK-2'de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Hidrotermal sentez metodu ile MCM-48 sentezi için aşağıdaki basamaklar izlenmiş ve sentezin şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir:

1. *Sentez çözeltisinin hazırlanması:* 21 g yüzey aktif madde 30 °C'ye ayarlanan manyetik karıştırıcı yardımıyla 142,6 mL distile su kullanılarak tamamen çözüldükten sonra üzerine 2,766 g NaOH eklenir. Elde edilen yüzey aktif madde çözeltisi üzerine 31,93 mL TEOS damla damla ilave edildikten sonra karışım 90 dakika boyunca karıştırılarak jel haline getirilir.



Şekil 4.2. MCM-48-HTS sentezinin şematik gösterimi

2. *Hidrotermal sentez:* Reaksiyon karışımı teflon şişeye aktarıldıktan sonra 120 °C'ye ayarlanmış etüvde 3 gün boyunca hidrotermal sentez gerçekleştirilir.
3. *Filtrasyon ve yıkama:* Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen malzeme vakumlu filtrasyon sistemi kullanılarak pH 7,0 olana kadar distile su ile yıkanır, oda sıcaklığında kurutulur ve havanda dövülerek parçacık boyutu küçültülür.
4. *Kalsinasyon:* 1°C/dk ısıtma hızında sıcaklık 550 °C'ye kadar yükseltilir ve 550 °C'de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Son ürün nem kapmaması için kapaklı numune kaplarında saklanır.

### 4.3. Oda Sıcaklığında Sentez Yöntemi ile Saf MCM-41 ve MCM-48 Sentezi

Geleneksel hidrotermal sentez metodu (HTS) ile oda sıcaklığında sentez (OSS) metodu karşılaştırıldığında iki nokta önem kazanmaktadır. Bunlardan ilki; OSS metodunda yüzey aktif madde konsantrasyonunun geleneksel yöntemlerde kullanılanlardan daha az olması; ikincisi ise sentez süresinin kısaltılmasıyla düzenli MCM-41 ve MCM-48 mezo gözenekli yapıların daha hızlı sentezlenebilmesidir [140,253].

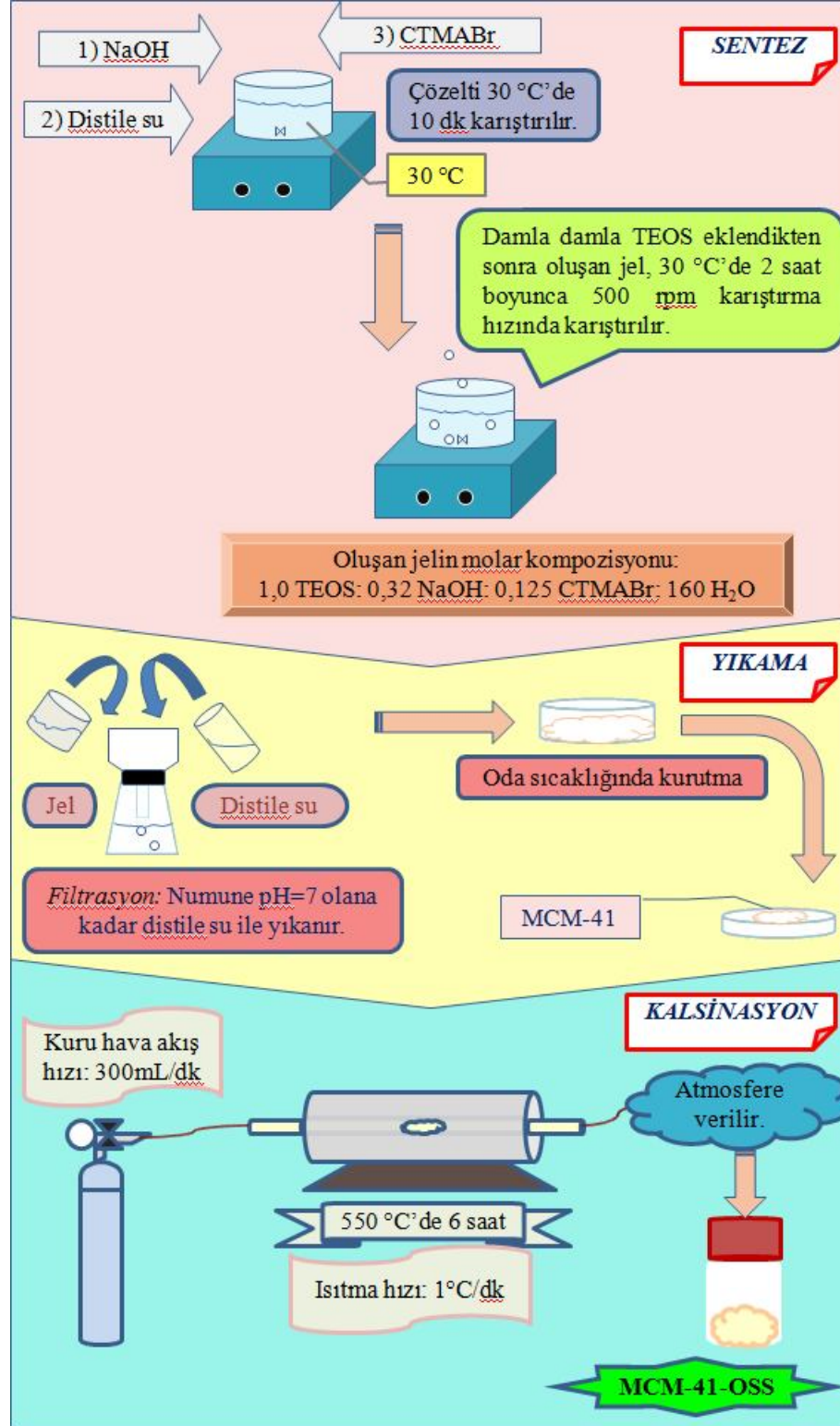
#### 4.3.1. MCM-41 sentezi (MCM-41-OSS)

Oda sıcaklığında sentez metodu için Cai ve ark. [253] tarafından önerilen reçete bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmış ve molar kompozisyonu 1,0 TEOS: 0,32 NaOH: 0,125 CTMABr: 160 H<sub>2</sub>O olan bir jel hazırlanmıştır. Temel olarak 100 mmol TEOS seçildiğinde gerekli olan öncü madde miktarlarının hesaplanması EK-3'de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Oda sıcaklığında sentez metodu ile MCM-41 sentezinde izlenen basamaklar aşağıda özetlenmiş ve sentezin şematik gösterimi Şekil 4.3'de verilmiştir:

1. *Sentez çözeltisinin hazırlanması:* 1,28 g NaOH 30 °C'ye ayarlanan manyetik karıştırıcı yardımıyla 288 mL distile su kullanılarak tamamen çözüldükten sonra üzerine 4,56 g yüzey aktif madde eklenir. Elde edilen

yüzeysel aktif madde çözeltisi üzerine 22,16 mL TEOS damla damla ilave edilir.



Şekil 4.3. MCM-41-OSS sentezinin şematik gösterimi

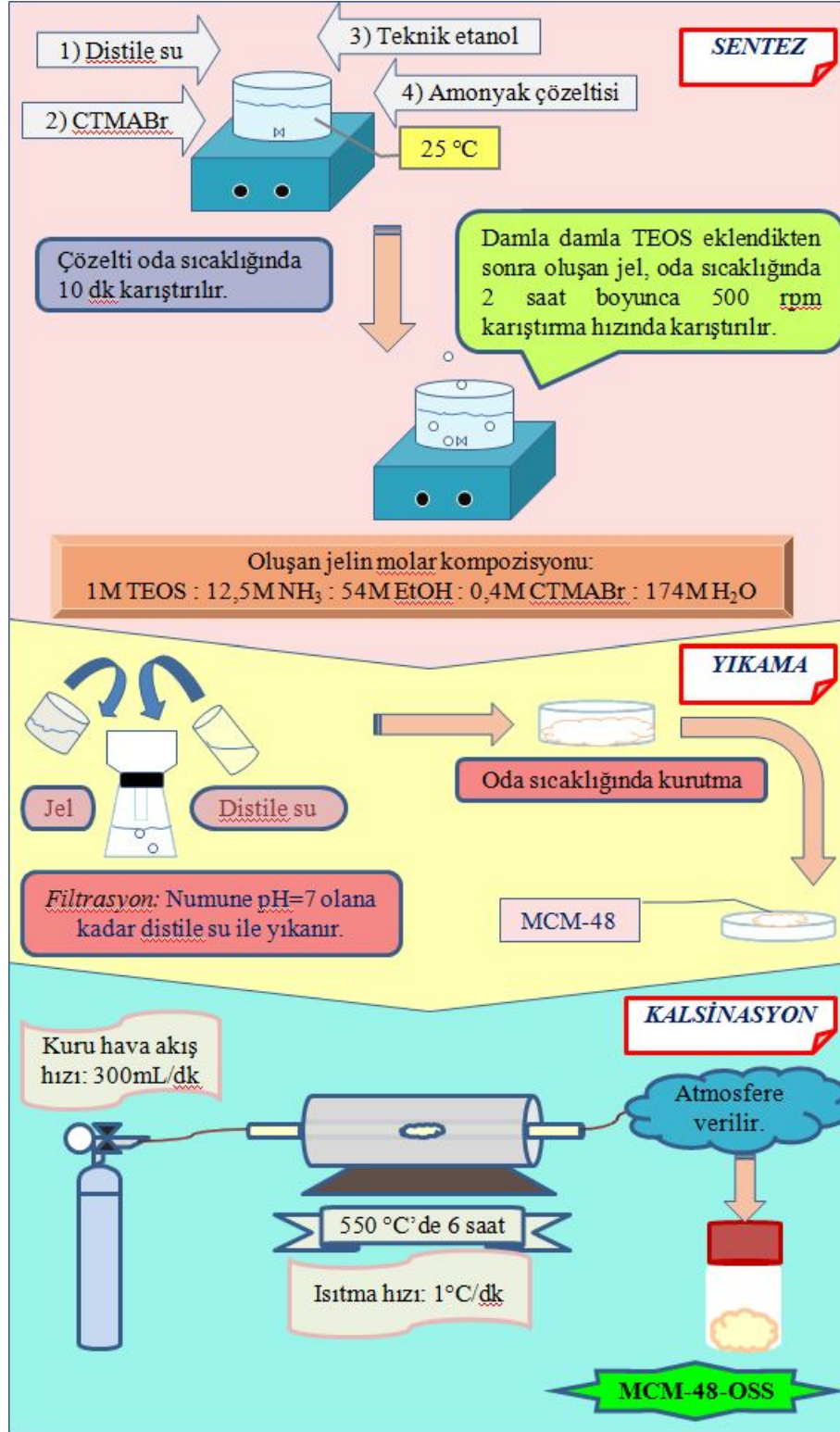
2. *Oda sıcaklığında sentez:* Elde edilen reaksiyon karışımı 2 saat boyunca 30 °C’de karıştırılarak pH’sı 11 civarında olan bir jel elde edilir.
3. *Filtrasyon ve yıkama:* Oda sıcaklığında sentez metodu ile elde edilen malzeme vakumlu filtrasyon sistemi kullanılarak pH’sı 7,0 olana kadar distile su ile yıkanır, oda sıcaklığında kurutulur ve havanda dövülerek parçacık boyutu küçültülür.
4. *Kalsinasyon:* 1°C/dk ısıtma hızında sıcaklık 550 °C’ye kadar yükseltilir ve 550 °C’de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Son ürün nem kapmaması için kapaklı numune kaplarında saklanır.

#### 4.3.2. MCM-48 sentezi (MCM-48-OSS)

Oda sıcaklığında MCM-48 sentezi için Schumacher ve ark. [140] tarafından önerilen reçete bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmış ve molar kompozisyonu 1,0 M TEOS: 12,5 M NH<sub>3</sub>: 54 M EtOH: 0,4 M CTMABr: 174 M H<sub>2</sub>O olan bir jel hazırlanmıştır. Temel olarak 21,69 g (59,5 mmol) CTMABr seçildiğinde gerekli olan öncü madde miktarlarının hesaplanması EK-4’de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Oda sıcaklığında sentez metodu ile MCM-48 sentezinde izlenen basamaklar aşağıda özetlenmiş ve sentezin şematik gösterimi Şekil 4.4’de verilmiştir:

1. *Sentez çözeltisinin hazırlanması:* 21,69 g yüzey aktif madde manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 466 mL distile su ve 469 mL etanol kullanılarak tamamen çözündürülür. Yüzey aktif madde çözeltisi üzerine çeker ocakta 134 mL %26’lık NH<sub>4</sub>OH eklendikten sonra 10 dk boyunca karıştırılır, ardından 32,98 mL TEOS damla damla ilave edilir.
2. *Oda sıcaklığında sentez:* Elde edilen reaksiyon karışımı 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak pH’ı 10,5 civarında olan jel elde edilir.
3. *Filtrasyon ve yıkama:* Oda sıcaklığında sentez yöntemi ile elde edilen malzeme vakumlu filtrasyon sistemi kullanılarak pH 7,0 olana kadar distile su ile yıkanır, oda sıcaklığında kurutulur ve havanda dövülerek parçacık boyutu küçültülür.



Şekil 4.4. MCM-48-OSS sentezinin şematik gösterimi

4. *Kalsinasyon*: 1°C/dk ısıtma hızında sıcaklık 550 °C'ye kadar yükseltilir ve 550 °C'de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Son ürün nem kapmaması için kapaklı numune kaplarında saklanır.

#### 4.4. Mikrodalga Yöntemi ile Saf MCM-41 ve MCM-48 Sentezi

HTS ve OSS metotlarına oranla daha kısa sürelerde senteze imkan veren MDS metodu [254] ile bütün numune hızla kristalizasyon sıcaklığına ısıtılabilir ve eşit oranda homojen çekirdek oluşumu gerçekleştirilir; bu da yapının daha düzenli olmasına imkan verir [109,255].

Mikrodalga yöntemi ile MCM-41 ve MCM-48 sentezi için Song ve ark. [256] yaptıkları çalışmalar incelenmiş ve 373 K'de 2 saat süreyle yapılan sentezin uygulanmasına karar verilmiştir. Bu yöntemde, silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS), katyonik yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr), mineralleştirici madde olarak NaOH ve çözücü olarak distile su kullanılmıştır.

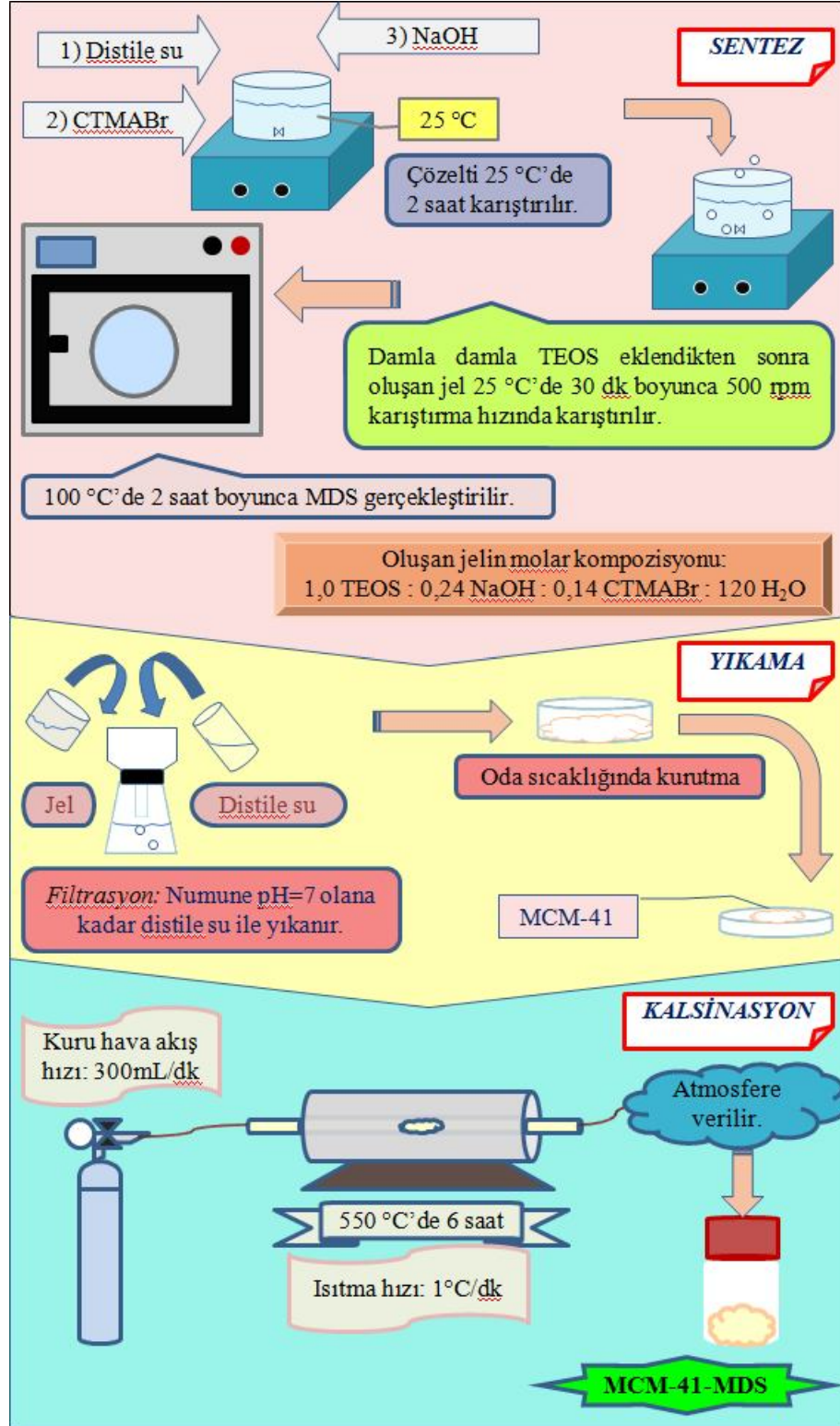
Mikrodalga yardımıyla reaksiyonların gerçekleştirilmesinde ise 2,45 GHz'lik mikrodalga frekansına sahip MARS5 mikrodalga parçalama sistemi (microwave digestion system, CEM Corp., Matthews, NC) kullanılmıştır.

##### 4.4.1. MCM-41 sentezi (MDS)

Bazık ortamda MCM-41 sentezi için molar kompozisyonu 1,0 TEOS: 0,24 NaOH: 0,14 CTMABr: 120 H<sub>2</sub>O olan bir jel hazırlanmıştır. Temel olarak 15 g CTMABr seçildiğinde gerekli olan öncü madde miktarlarının hesaplanması EK-5'de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Mikrodalga metodu ile MCM-41 sentezinde izlenen basamaklar aşağıda özetlenmiş ve sentezin şematik gösterimi Şekil 4.5'de verilmiştir:

1. *Sentez çözeltisinin hazırlanması*: 15 g yüzey aktif madde manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 635 mL distile su kullanılarak tamamen çözüldükten sonra üzerine 2,82 g NaOH eklenir ve 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. MCM-41'in altıgen yapısının bozulmaması için sıcaklığın oda koşullarında tutulmasına özen gösterilir.



Şekil 4.5. MCM-41-MDS sentezinin şematik gösterimi

Elde edilen yüzey aktif madde çözeltisi üzerine 65,17 mL TEOS damla damla ilave edildikten sonra karışım 30 dakika daha karıştırılarak jel haline getirilir.

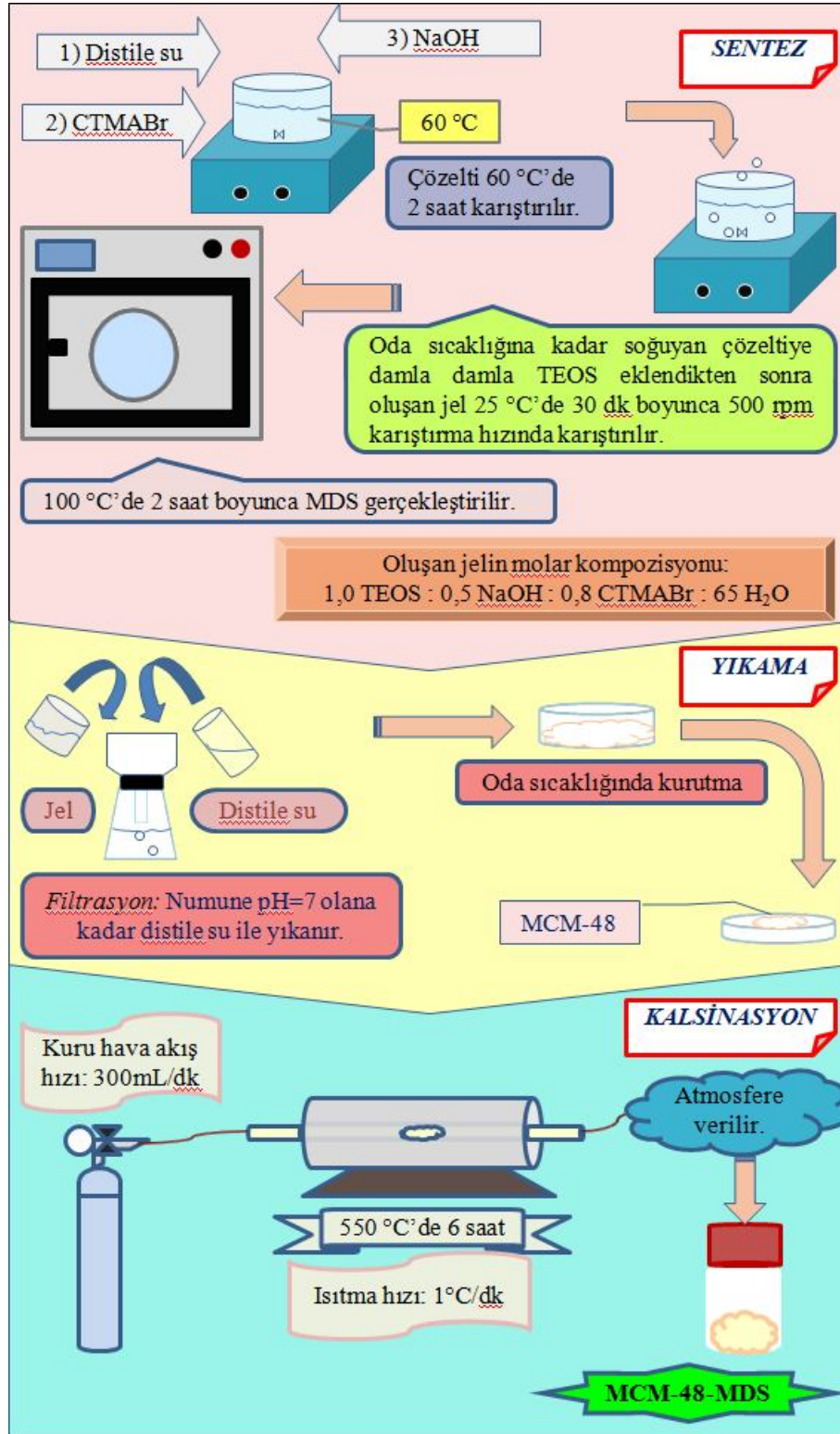
2. *Mikrodalga yöntemi ile sentez:* Reaksiyon karışımı 100 mL'lik Teflon PFA kapların içine 10 mL olacak şekilde aktarılır, bu kaplar Ultem polyetherimide container ile sızdırmazdır. MCM-41 kristallerinin oluşması için statik koşullar altında (373 K) 2 saat süreyle mikrodalga-hidrotermal sentez gerçekleştirilir.
3. *Filtrasyon ve yıkama:* Mikrodalga yöntemi ile elde edilen malzeme malzeme vakumlu filtrasyon sistemi kullanılarak pH 7,0 olana kadar distile su ile yıkanır, oda sıcaklığında kurutulur ve havanda dövülerek parçacık boyutu küçültülür.
4. *Kalsinasyon:* 1°C/dk ısıtma hızında sıcaklık 550 °C'ye kadar yükseltilir ve 550 °C'de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Son ürün nem kapmaması için kapaklı numune kaplarında saklanır.

#### 4.4.2. MCM-48 sentezi (MDS)

Bazık ortamda MCM-48 sentezi için molar kompozisyonu 1,0 TEOS: 0,5 NaOH: 0,8 CTMABr: 65 H<sub>2</sub>O olan bir jel hazırlanmıştır. Temel olarak 20 g CTMABr seçildiğinde gerekli olan öncü madde miktarlarının hesaplanması EK-6'da ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Mikrodalga yöntemi ile MCM-48 sentezinde izlenen basamaklar aşağıda özetlenmiş ve sentezin şematik gösterimi Şekil 4.6'da verilmiştir:

1. *Sentez çözeltisinin hazırlanması:* 20 g yüzey aktif madde manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 80,26 mL distile su kullanılarak tamamen çözüldükten sonra üzerine 1,372 g NaOH eklenir ve 60 °C'de 2 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen yüzey aktif madde çözeltisinin oda sıcaklığına soğuması beklenir ve üzerine 15,2 mL TEOS damla damla ilave edildikten sonra karışım 30 dakika daha karıştırılarak jel haline getirilir.
2. *Mikrodalga yöntemi ile sentez:* Reaksiyon karışımı 100 mL'lik Teflon PFA kapların içine 10 mL olacak şekilde aktarılır, bu kaplar Ultem poly-



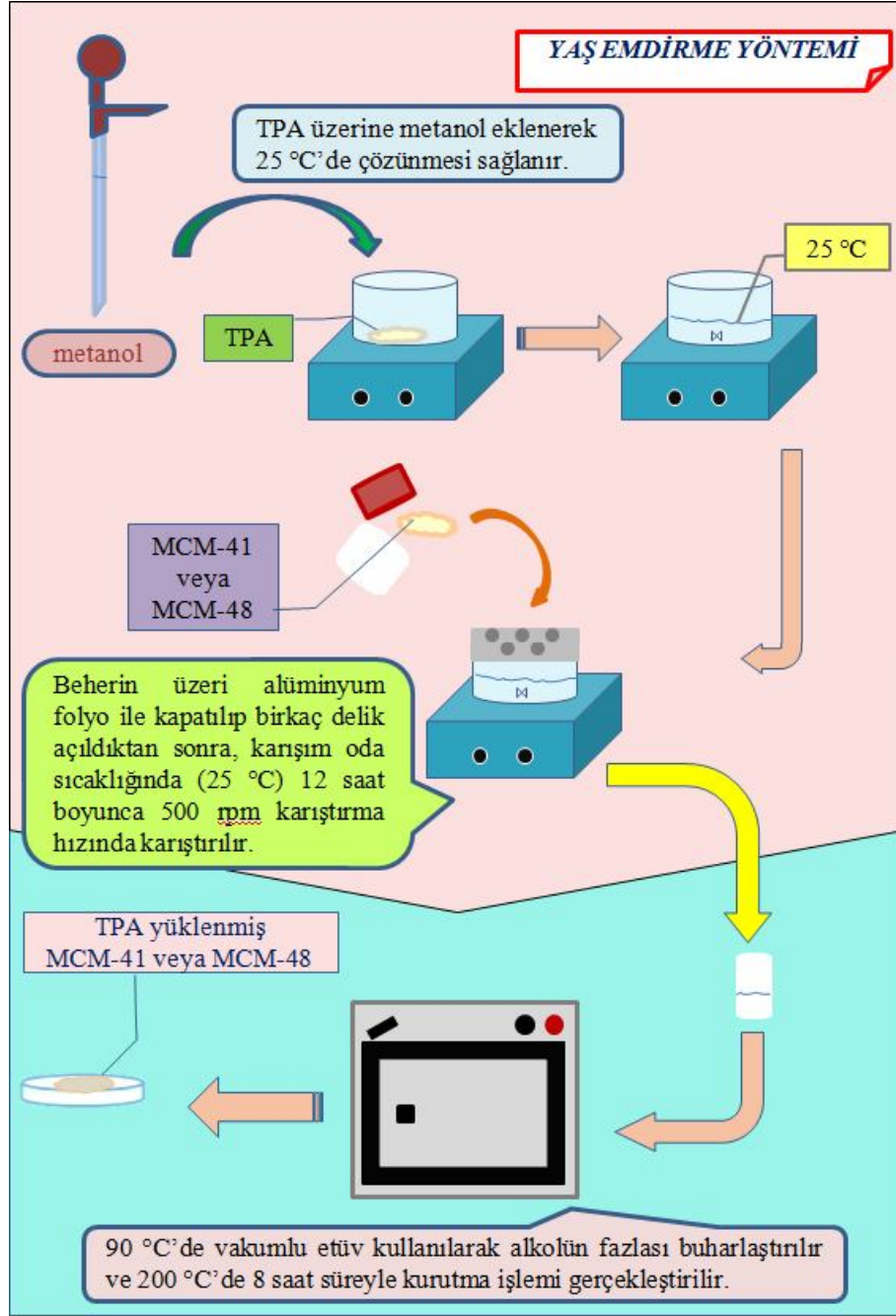
Şekil 4.6. MCM-48-MDS sentezinin şematik gösterimi

etherimide container ile sızdırmazdır. MCM-48 kristallerinin oluşması için statik koşullar altında (373K) 2 saat süreyle mikrodalga-hidrotermal sentez gerçekleştirilir.

3. *Filtrasyon ve yıkama:* Mikrodalga yöntemi ile elde edilen malzeme malzeme vakumlu filtrasyon sistemi kullanılarak pH 7,0 olana kadar distile su ile yıkanır, oda sıcaklığında kurutulur ve havanda dövülerek parçacık boyutu küçültülür.
4. *Kalsinasyon:* 1°C/dk ısıtma hızında sıcaklık 550 °C'ye kadar yükseltilir ve 550 °C'de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Son ürün nem kapmaması için kapaklı numune kaplarında saklanır.

#### 4.5. Sentezlenen Saf MCM-41 ve MCM-48 Numunelerine HPA Yüklenmesi

Yapılan çalışmalarda, mezo gözenekli malzeme üzerine yaş emdirme metodu kullanılarak heteropoli asit (tungstofosforik asit, TPA,  $H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$ ) yüklenmiş ve ağırlıkça %10-40 TPA yüklü MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler hazırlanmıştır. Bu işlemde istenilen miktarda (yaklaşık 0,2 gram) MCM-41/48 numunesi tartıldıktan sonra gerekli olan heteropoli asit miktarı hesaplanır (EK-7). Tartılan TPA 100 mL'lik bir behere alınır ve üzerine 15 mL metanol eklenerek asidin oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözünmesi sağlanır. Metanol-asit çözeltisine MCM-41/MCM-48 eklenir, alkolün kolay buharlaşmaması için beherin üzeri alüminyum folyo ile kapatılır ve birkaç delik açılır. Karışım oda sıcaklığında 500 rpm hızında 12 saat boyunca karıştırılır, ardından 90 °C'de vakumlu etüv kullanılarak alkolün fazlası buharlaştırılır ve 200 °C'deki etüvde 8 saat süreyle kurutma işlemi gerçekleştirilerek işlem sonlandırılır. Elde edilen asit yüklü MCM-41/MCM-48 numuneleri kapaklı numune kaplarında muhafaza edilir.



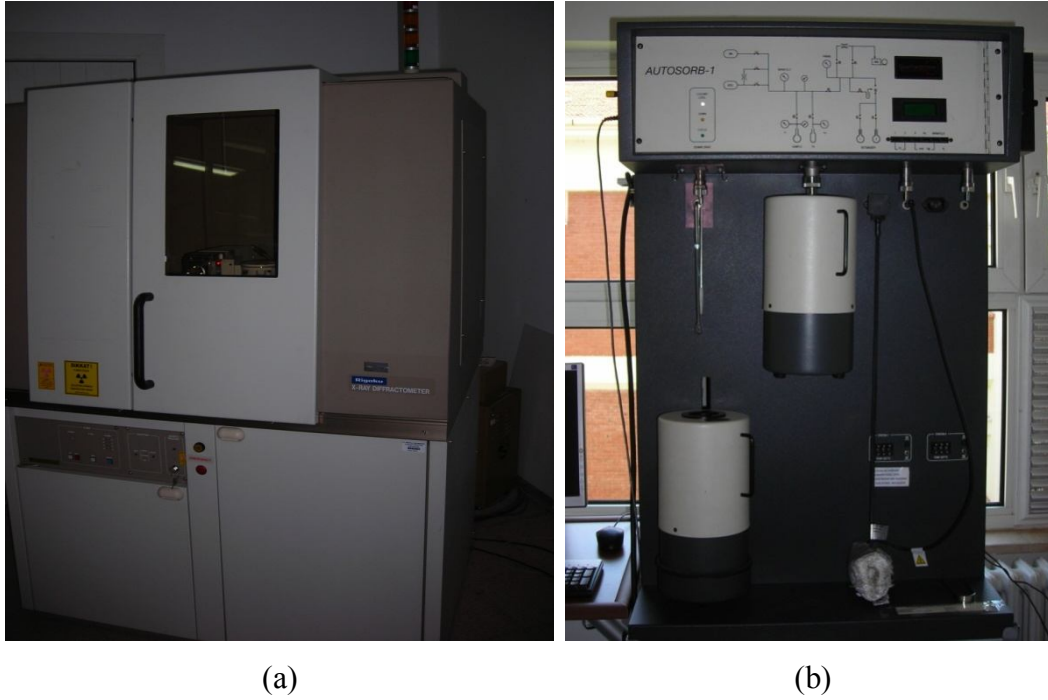
Şekil 4.7. Yaş emdirme metodu ile TPA yüklenmesi

#### 4.6. Karakterizasyon Çalışmaları

MCM-41, MCM-48 ve TPA kristal yapılarının belirlenmesinde Rigaku Rint 2000 Difraktometresi kullanılmıştır. Bu cihazda Cu K $\alpha$  radyasyonu (dalga

boyu 0,15406 nm) kullanılmaktadır. Analizlerde basamak değişimi 0,02, tarama hızı ise 2° (2θ/dk) olarak alınmıştır.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Quantachrome Autosorb 1C cihazında elde edilmiştir. Yaklaşık 0,05 gram katalizör tartılarak cihazın hücresinin içine yerleştirilmiş ve nem giderimi için degas işlemi gerçekleştirilmiştir. Silika bazlı MCM-41 ve MCM-48 malzemeleri için 200 °C’de, TPA yüklenmiş malzemeler için ise 300 °C’de degas işlemi gerçekleştirilmiştir. MCM-41 ve MCM-48 malzemelerinin çok noktalı BET yüzey alanı değerleri, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermindeki  $0,20 > P/P_0 > 0,05$  aralığında adsorplanan azot hacmi değerinden hesaplanmıştır. Malzemelerin gözenek boyut dağılımları ve toplam gözenek hacimlerinin belirlenmesinde desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodundan yararlanılmıştır. Bu metot kullanılırken, azotun 77 K sıcaklıkta malzeme içine fiziksel adsorpsiyonundan ve Kelvin eşitliğinden yararlanılmıştır.



şekil 4.8. (a) XRD desenlerinin elde edildiği Rigaku Rint 2000 Difraktometresi ve (b) azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi elde edildiği Quantachrome Autosorb 1C

MCM-41, MCM-48 ve TPA yüklü malzemelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri, ZEISS EVO 50 E ve JSM-5910LV cihazları ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri,  $P \leq 5 \cdot 10^{-5}$  Torr basıncında çalışan cihazda elektron ivme voltajının 10-20 kV değerleri arasında değiştirilmesiyle vakumlu taramalı elektron dedektörü kullanılarak elde edilmiştir.

Katalizörlerin Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) analizleri de ZEISS EVO 50 E ve INCAx-Sight 7274 cihazlarında gerçekleştirilmiştir. EDS verileri, 20 kV değerindeki elektron ivme voltajı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 4.9. SEM görüntüleri ve EDS sonuçlarının elde edildiği ZEISS EVO 50 E

## 5. BULGULAR

Bu çalışmada, hidrotermal sentez, oda sıcaklığında sentez ve mikrodalga sentezi olmak üzere üç farklı metot kullanılarak silika bazlı MCM-41 ve MCM-48 türü destek malzemeleri üretilmiştir. Bu malzemelere, yaş emdirme metodu ile metanol çözeltilerinde %10-40 TPA yüklenmiştir. Elde edilen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan karakterizasyon yöntemlerinin sonuçları bu bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

### 5.1. MCM-41 Katalizörlerinin Karakterizasyonu

#### 5.1.1. X-ışınları kırınım desenleri (XRD)

##### 5.1.1.1. HTS, OSS ve MDS malzemelerinin değerlendirilmesi

HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen silika bazlı MCM-41 malzemelerinin ve yapısına değişik oranlarda (%10-40 TPA) tungstofosforik asit yerleştirilen MCM-41 malzemelerinin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4’de verilmiştir. MCM-41 malzemelerinin literatürdeki XRD desenleri incelendiğinde; 2-10°’lik 2θ aralığında pik verdikleri ve en yüksek şiddete sahip pikin 2,5° civarında elde edildiği görülmektedir [245].

Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1 incelendiğinde, 2,5° civarında çıkması beklenen [245] karakteristik (100) pikinin her üç malzeme için elde edildiği ancak MCM-41-MDS için bu pikin sola kaydığı görülmektedir. (100) pikinin sola yani düşük açılara kayması örgü parametresinin “a” genişlediğini ve duvar kalınlığının “δ” arttığını göstermektedir [257]. Şekil 5.1’e göre (100) pikleri; MCM-41-MDS için 2,20°, MCM-41-HTS için 2,32° ve MCM-41-OSS için 2,68°’lik 2θ değerlerinde elde edilmiştir. (100) piklerinin yaklaşık aynı değerlerde çıkmaları nedeniyle malzemelerin gözenek çaplarının da birbirine yakın olması beklenmektedir. Çizelge 5.2 incelendiğinde, beklenildiği gibi, malzemelerin gözenek çaplarının “d<sub>p</sub>” birbirine yakın olduğu görülmüştür: BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapları MCM-41-HTS için 2,7 nm, MCM-41-OSS için 2,2 nm, MCM-41-MDS için ise 2,9 nm olarak bulunmuştur. 4,0°-6,0° aralığında elde edilmesi beklenen

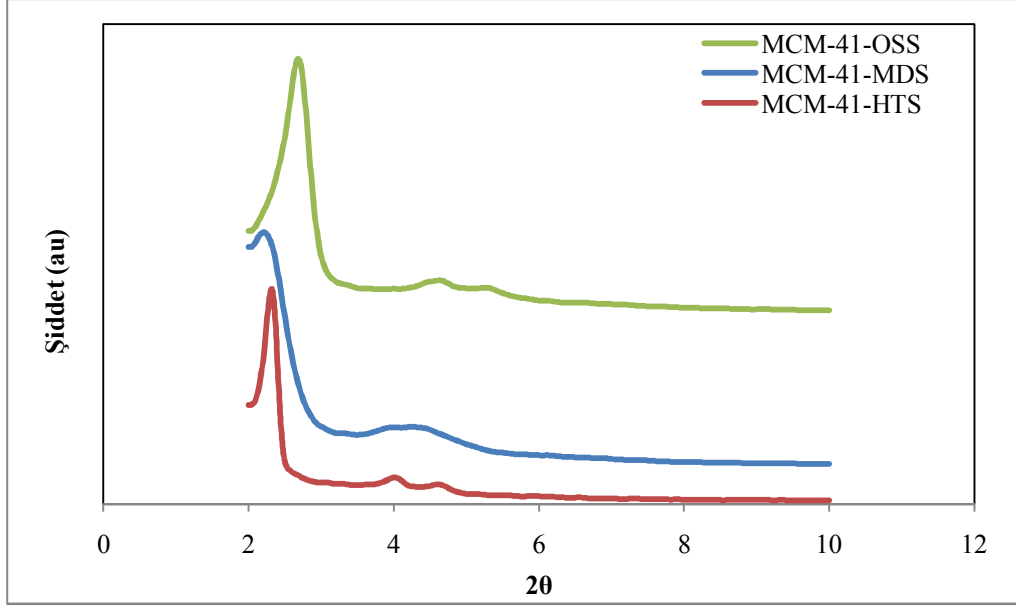
[245] ikincil (110) ve (200) pikleri MCM-41-HTS için  $4,02^\circ$  ve  $4,62^\circ$ , MCM-41-OSS için  $4,64^\circ$  ve  $5,26^\circ$  değerlerinde elde edilmiştir. Bu piklerin oluşması, yapının düzenli olduğunu (long range order) ve gözeneklerin altıgen yapıda ( $p6mm$ ) olduğunu göstermektedir. Karakteristik (100) pikleri MCM-41-OSS için  $2,68^\circ$  ve MCM-41-MDS için  $2,20^\circ$ 'de elde edilmiştir ancak piklerdeki genişleme yapıda bozulmalar olduğunu ve parçacık dağılımının homojen olmadığını göstermektedir. MCM-41-MDS için (110) ve (200) pikleri  $4,00^\circ$  ve  $4,26^\circ$ 'de elde edilmekle birlikte, belirgin olarak ayırt edilmeleri mümkün olmamaktadır. Özetle, Şekil 5.1'deki XRD sonuçları, HTS ve OSS malzemelerinin düzenli kristal yapılara sahip olduğunu, MDS malzemesinin ise diğer malzemelere göre daha kötü bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.1'deki örgü parametresi "a" değerleri incelendiğinde, en yüksek değere MDS ve en düşük değere OSS malzemelerinin sahip olduğu görülmektedir. Örgü parametresi birim hücre boyutu hakkında bilgi verdiği için, malzemeler karşılaştırıldığında, en küçük birim hücre boyutuna OSS en büyüğüne ise MDS malzemesinin sahip olduğu anlaşılmaktadır. Sentez sırasında silikat türlerinin yoğunlaşma miktarına bağlı olan duvar kalınlığı "δ" değerleri HTS ve MDS malzemeleri için birbirine oldukça yakındır ve OSS malzemesininkinden daha yüksektir. Buna bağlı olarak, HTS ve MDS malzemelerinin herhangi bir uygulamada OSS malzemesine oranla daha yüksek ısı kararlılık göstermeleri beklenmektedir.

Çizelge 5.1. Silika bazlı MCM-41 ve TPA yüklenmiş MCM-41 malzemelerin fiziksel özellikleri

Numune	2θ (°)	$d_{(100)}$ (nm)	a (nm) <sup>(1)</sup>	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /g)	δ (nm) <sup>(1)</sup>
MCM-41-HTS	2,32	3,81	4,40	1,43	1,84
MCM-41-OSS	2,68	3,29	3,80	0,88	1,71
MCM-41-MDS	2,20	4,01	4,63	1,11	1,88

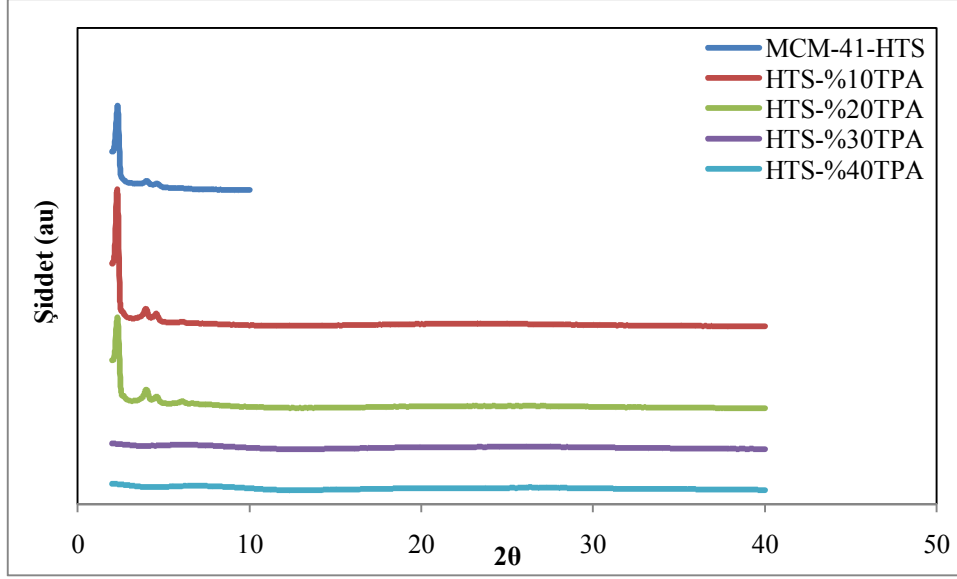
<sup>(1)</sup> Azot adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinden yararlanılarak hesaplanan toplam gözenek hacmi değerleri ile XRD sonuçlarına göre belirlenen birincil (100) piklerin 2θ açı değerlerinden yola çıkarak, malzemelerin örgü parametreleri "a" ve duvar kalınlıkları "δ" hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda kullanılan formüller Bölüm 3.5.1'de açıklanmıştır.



Şekil 5.1. HTS, OSS, MDS metotları ile sentezlenmiş MCM-41 malzemelerinin XRD desenleri

#### 5.1.1.2. TPA yüklenmiş HTS katalizörlerinin değerlendirilmesi

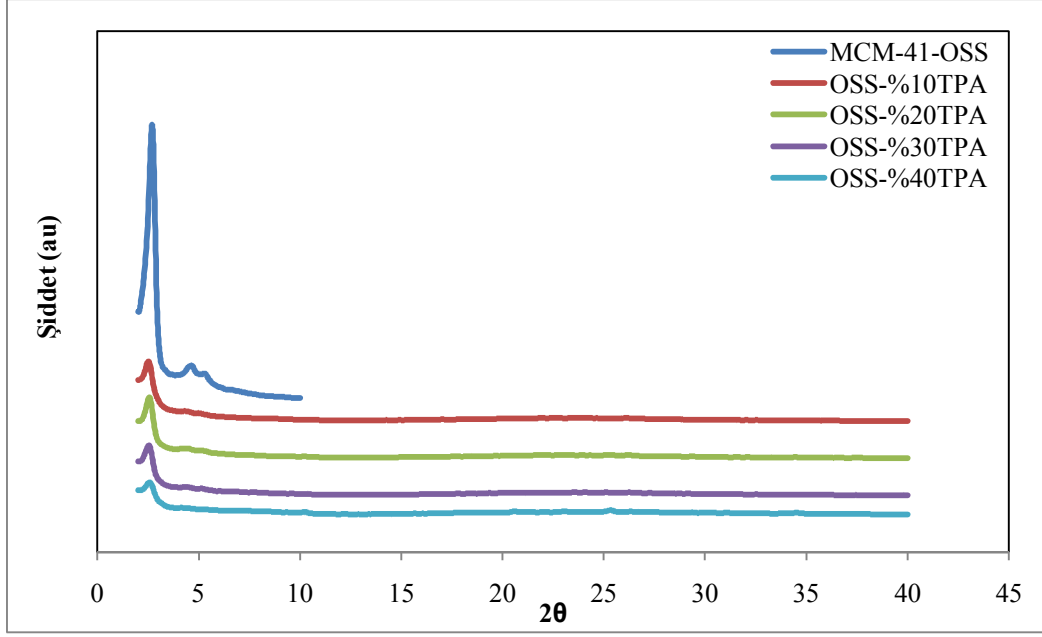
Şekil 5.2’de verilen tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-41-HTS katalizörlerinin XRD grafiklerine göre; (100) pikinin şiddeti yüklenen asit miktarı arttıkça azalmıştır. %10 ve %20’lik yüklemeler literatürde verilen MCM-41’in karakteristik yapısını bozmamış, ikincil (110) ve (200) pikleri de HTS-%10 için  $3,96^\circ$  ve  $4,58^\circ$ , HTS-%20 için  $4,00^\circ$  ve  $4,60^\circ$  değerlerinde elde edilmiştir. Bu piklerin oluşması, yapının düzenli olduğunu (long range order) göstermektedir. Ancak, %30 ve %40’lık yüklemelerde (100) piki kaybolmuş ve yüklenen TPA MCM-41’in karakteristik yapısını tamamen bozmuştur. Bu sonuç, literatürden bilindiği gibi asit miktarının artmasıyla birlikte yapıdaki bozulmanın da artmasından kaynaklanmaktadır [140]. Örneğin, HTS-%30 ve HTS-%40 katalizörlerinde,  $3-11^\circ$  ve  $11-40^\circ$  aralıklarında, amorf bölge varlığına işaret eden bantlar gözlemlenmiştir.  $11-40^\circ$  aralığında, yükleme miktarı arttıkça TPA varlığını ifade eden düşük şiddette pikler oluşmaya başlamış ve en belirgin pik HTS-%40 katalizörü için  $26^\circ$  civarında elde edilmiştir. HTS malzemelerinde belirgin TPA piklerinin görülmemesi, asidin büyük kısmının katalizörlerin gözenekleri içinde iyi bir şekilde dağılmış olması ve/veya amorf silika duvarlara gömülmüş olması şeklinde değerlendirilebilir.



Şekil 5.2. Tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-41-HTS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

### 5.1.1.3. TPA yüklenmiş OSS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Şekil 5.3’de verilen tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-41-OSS katalizörlerinin XRD grafikleri incelendiğinde, asit yüklemesi arttıkça ana pik şiddetinin azaldığı gözlenmektedir. %30 ve %40’lık tungstofosforik asit yüklemelerinde, MCM-41-HTS katalizörleri ile MCM-41-OSS katalizörleri karşılaştırıldığında, OSS malzemelerinin ana pikinin korunduğu görülmektedir. Bunun nedeni, TPA yüklemek için destek olarak kullanılan silika bazlı HTS malzemesinin silika bazlı OSS malzemesine göre benzer kristal yapıya sahip olmasına rağmen asit eklemenin OSS yapısını belirgin bir şekilde etkilememesi olarak açıklanabilir. (110) ve (200) pikleri MCM-41-OSS malzemesinde belirgin olarak görülmekte, bu pikler %10-30 TPA yüklenen malzemelerde de düşük şiddette olmasına rağmen gözlenmektedir. OSS-%40 katalizöründe ise  $2\theta=3-11^\circ$  aralığında amorf bölge varlığına işaret eden bant oluşmuş ve karakteristik MCM-41 yapısı bozulmuştur. OSS-TPA katalizörlerinin  $2\theta=11^\circ-40^\circ$  aralığında sahip olduğu amorf bölge varlığına işaret eden ikinci bant OSS-%10 malzemesinde daha net görülmektedir. %40’lık asit yüklemesi yapıldığında bu bölgede oluşan ve TPA varlığına işaret eden düşük şiddetteki pikler HTS-TPA katalizörlerine oranla OSS-TPA katalizörlerinde daha belirgindir. OSS-%40 malzemesi için  $10,22^\circ$ ,

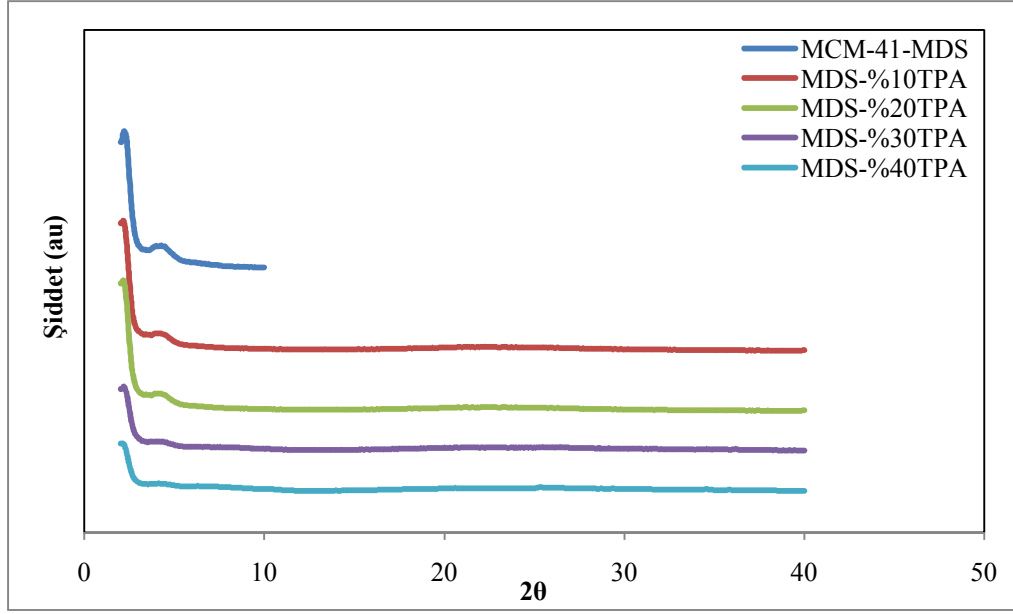


Şekil 5.3. Tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-41-OSS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

14,52°, 21,52°, 25,34°, 31,08°, 32,78° ve 34,54° değerlerinde oluşan pikler kristal tungstofosforik asidin belirtisidir. HTS katalizörlerine benzer olarak OSS katalizörlerinde de (OSS-%40 katalizörü hariç) belirgin TPA piklerinin görülmemesi, asidin katalizörlerin gözenekleri içine iyi bir şekilde dağılmış olması ve/veya amorf silika duvarlar içinde gömülü olması şeklinde açıklanabilir.

#### 5.1.1.4. TPA yüklenmiş MDS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Şekil 5.4'de verilen tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-41-MDS katalizörlerinin XRD grafikleri incelendiğinde,  $2\theta=3^{\circ}-5^{\circ}$  aralığındaki ikincil piklerin şiddetlerinin asit yüklendikçe azaldığı ve amorf bölge varlığına işaret eden bantlar oluştuğu görülmektedir. TPA yüklenen malzemelerin (100) piki şiddetlerinde genel olarak bir azalma söz konusudur.  $20^{\circ}-30^{\circ}$  aralığında amorf bölge varlığına işaret eden ikinci bir bant söz konusudur. HTS ve OSS katalizörlerine benzer olarak MDS katalizörlerinde de belirgin TPA piklerinin görülmemesi, asidin katalizörlerin gözenekleri içine iyi bir şekilde dağılmış olması ve/veya amorf silika duvarlar içinde gömülü olması şeklinde açıklanabilir.

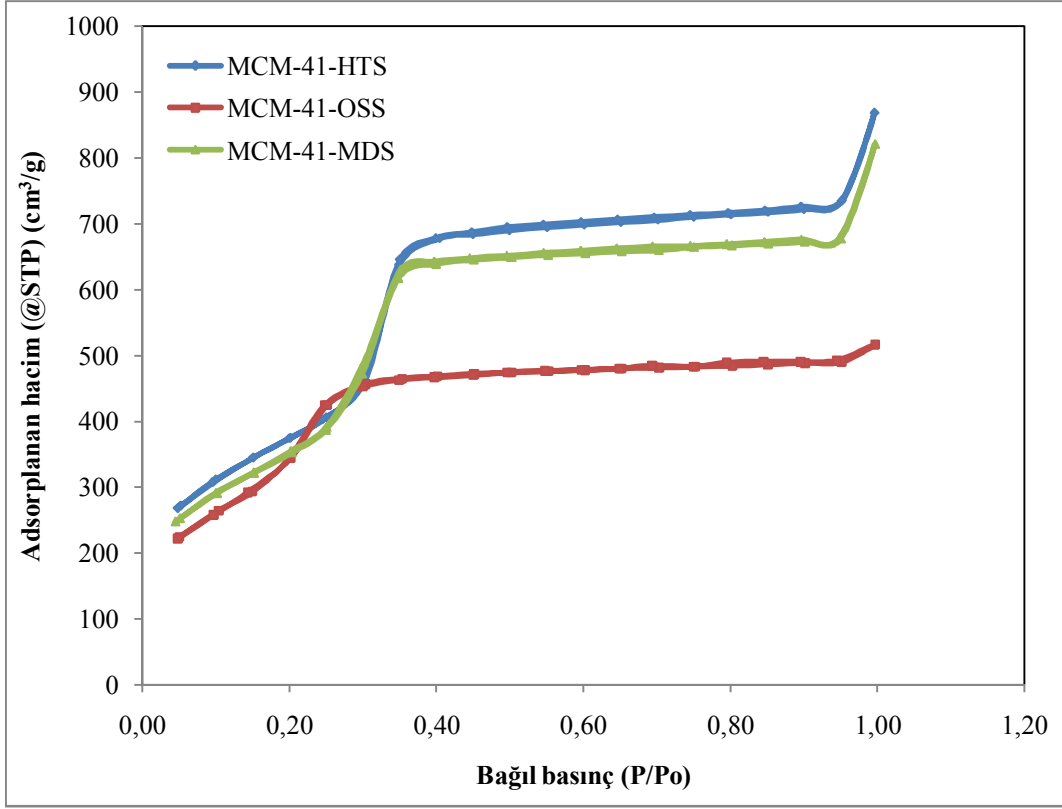


Şekil 5.4. Tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-41-MDS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

## 5.1.2. Azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu sonuçları

### 5.1.2.1. HTS, OSS ve MDS malzemelerinin değerlendirilmesi

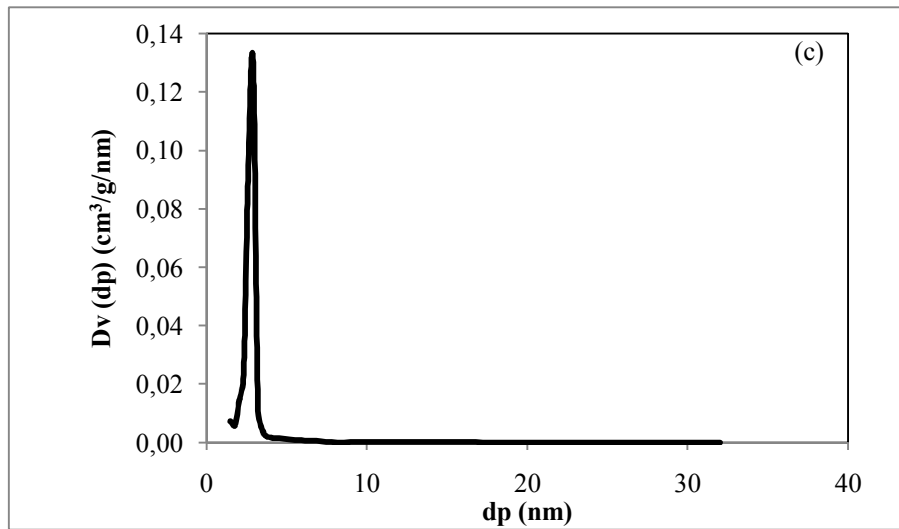
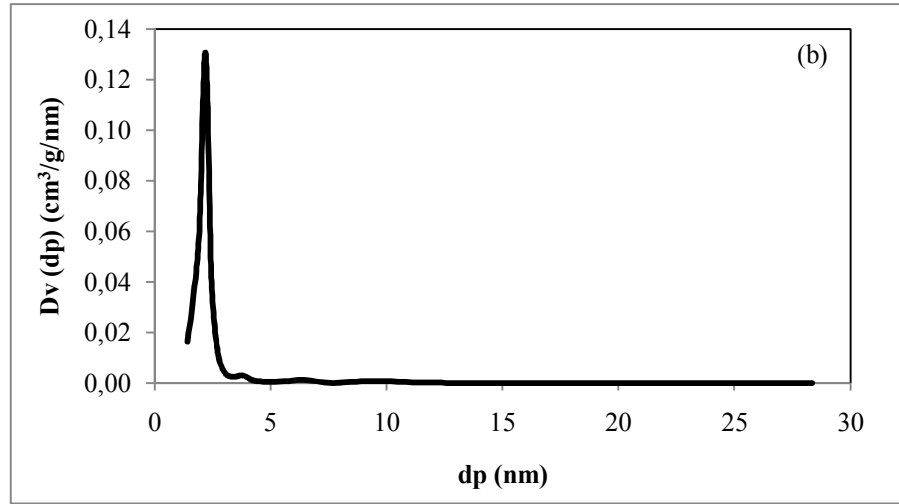
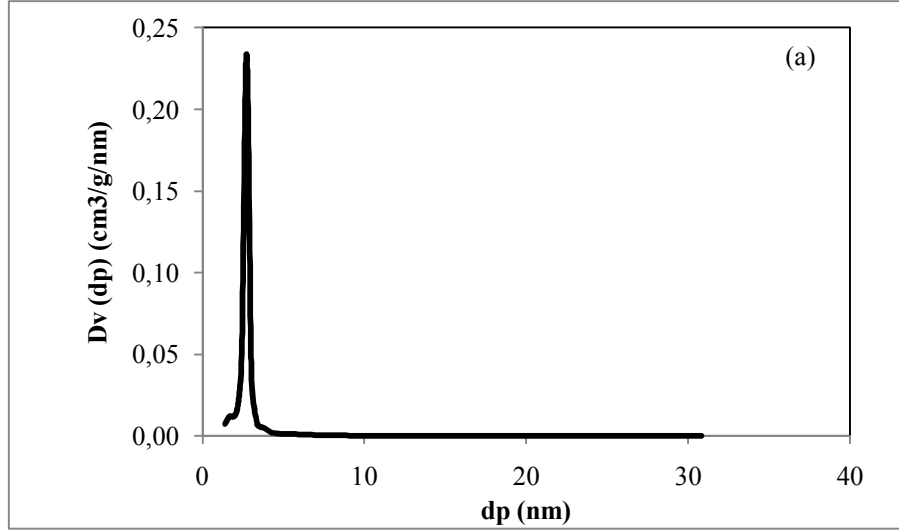
HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenmiş silika bazlı MCM-41 malzemelerine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.5’de verilmiştir. Şekil 5.5 incelendiğinde, HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenmiş MCM-41 malzemelerinin IUPAC sınıflandırmasına göre “yatık S” şeklindeki IV. tip izotermi sahip olduğu görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, IV. tip izoterm yapısında sınırlı miktarda mezo gözenek içeren mikro gözenekli katılara ait bir izotermidir [248]. Adsorpsiyon işlemi azot önce mikro gözenekler daha sonra mezo gözeneklere yerleşirken, desorpsiyon işlemi ise azot önce mezo gözeneklerden sonra da mikro gözeneklerden uzaklaşır. Mikro gözeneklerde azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu gözenek duvarlarında yoğunlaşma ve buharlaşma şeklinde gerçekleşirken, mezo gözeneklerde bu işlem gözenek duvarları üzerine yoğunlaşma ile tabakaların oluşumu ve gözenek ağzından buharlaşma şeklinde gerçekleşmektedir [258,259]. Bu nedenle, üç katalizör de bağıl basıncın yaklaşık  $0,40 < P/P_0 < 0,95$  olduğu aralıkta H4 tipi dar histerezis döngüsüne sahiptir; oluşan histerezis yapıda düzenli olmayan yarık şeklinde göze-



Şekil 5.5. HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

neklerin ve ikincil (daha geniş) mezo gözeneklerin varlığına işaret etmektedir [260]. HTS ve MDS katalizörlerinin  $0,95 < P/Po < 1,00$  bağıl basınç aralıkları incelendiğinde, adsorplanan hacimlerde ani bir yükseliş olduğu görülmektedir, bu yükseliş yapıdaki makro gözeneklerden ve parçacıklar arasındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır [261].

Silika bazlı MCM-41 katalizörlerinin BJH ve desorpsiyon verileri kullanılarak elde edilmiş gözenek boyut dağılımlarını veren Şekil 5.6 ve BET sonuçlarını veren Çizelge 5.2 incelendiğinde; HTS katalizörünün 2,7 nm, OSS katalizörünün 2,2 nm ve MDS katalizörünün 2,9 nm değerinde dar gözenek boyut dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Şekil 5.6b'de, OSS malzemesi için görülen küçük pik yaklaşık 3,8 nm çapında ikincil (daha büyük) mezo gözeneklerin varlığına işaret etmektedir [262].

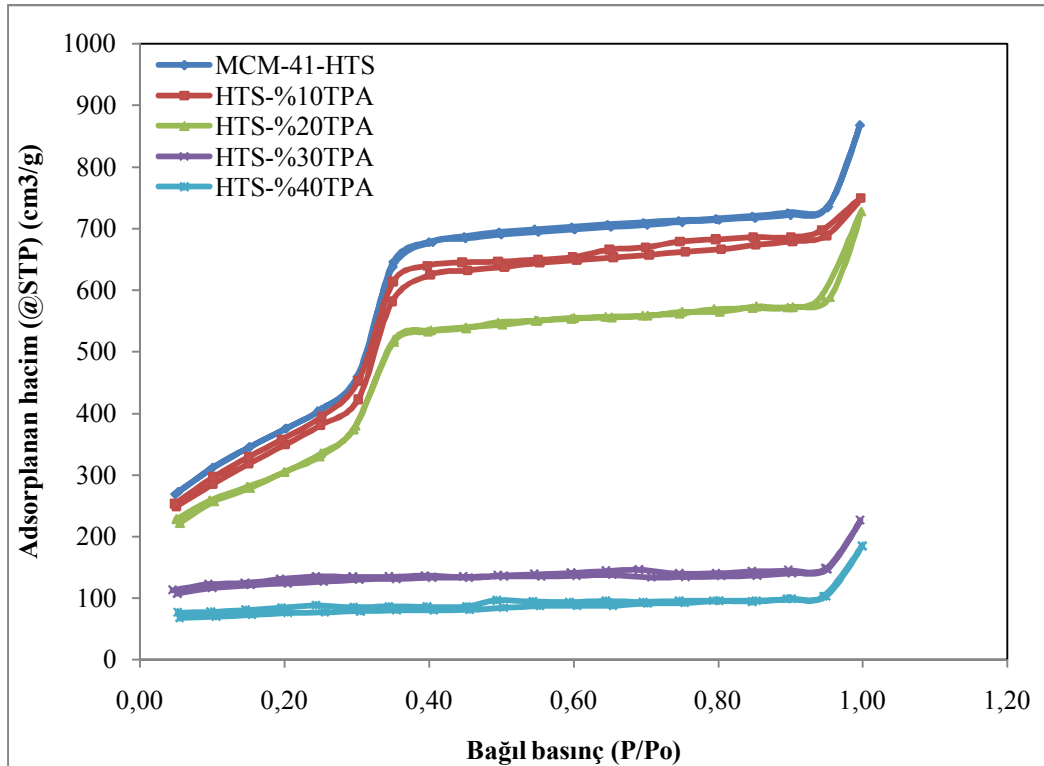


Şekil 5.6. (a) MCM-41-HTS, (b) MCM-41-OSS ve (c) MCM-41-MDS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları

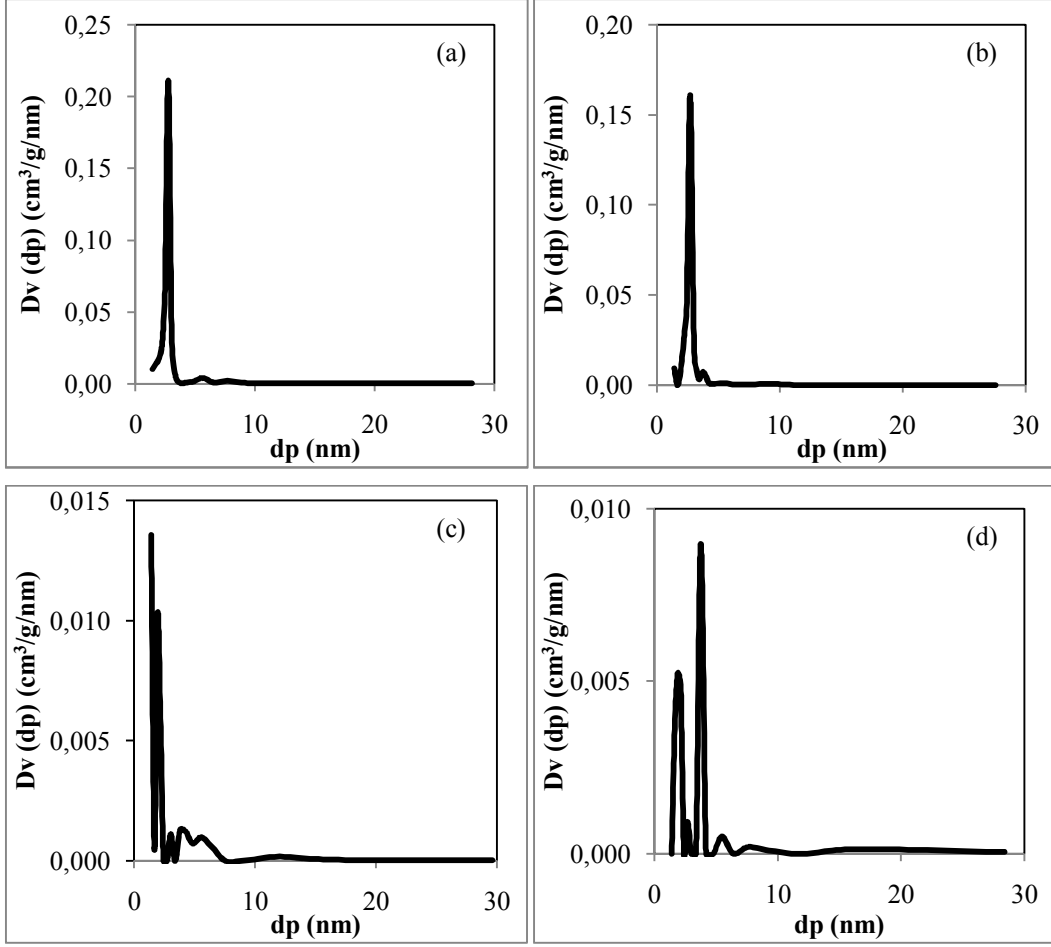
### 5.1.2.2. TPA yüklenmiş HTS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Hidrotermal sentez metodu ile sentezlenmiş ve yapısına %10-40 oranlarında TPA yüklenmiş MCM-41 malzemelerine ait azot adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi Şekil 5.7’de verilmiştir; heteropoli asit yüklemesinin MCM-41’in izoterm davranışını nasıl etkilediğini incelemek için silika bazlı MCM-41-HTS’ye ait izoterm de bu şekle eklenmiştir.

Şekil 5.7 incelendiğinde, TPA yüklenmiş MCM-41-HTS malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinde H4 tipi histerezislerin oluştuğu ve en geniş histerezis bölgelerine HTS-%10 malzemesinin sahip olduğu görülmektedir. Bağlı basıncın  $0,05 < P/P_0 < 0,50$  ve  $0,50 < P/P_0 < 1,00$  olduğu aralıklarda HTS-%10 malzemesi;  $0,05 < P/P_0 < 0,40$  ve  $0,40 < P/P_0 < 0,95$  olduğu aralıklarda HTS-%30 malzemesi ve  $0,05 < P/P_0 < 0,80$  olduğu aralıkta HTS-%40 malzemesi için geniş histerezis bölgelerinin varlığı tespit edilmiştir. Buna rağmen, HTS-%20 malzemesi için  $0,90 < P/P_0 < 1,00$  aralığında dar bir histerezis bölgesi gözlemlenmiştir. Bağlı basıncın  $0,95 < P/P_0 < 1,00$  olduğu aralıklarda, adsorplanan



Şekil 5.7. MCM-41-HTS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 5.8. TPA yüklenmiş MCM-41-HTS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40

gaz hacimlerinde ani yükselişin yapıdaki makro gözeneklerden ve parçacıklar arasındaki boşluklardan kaynaklandığı bilinmektedir [261].

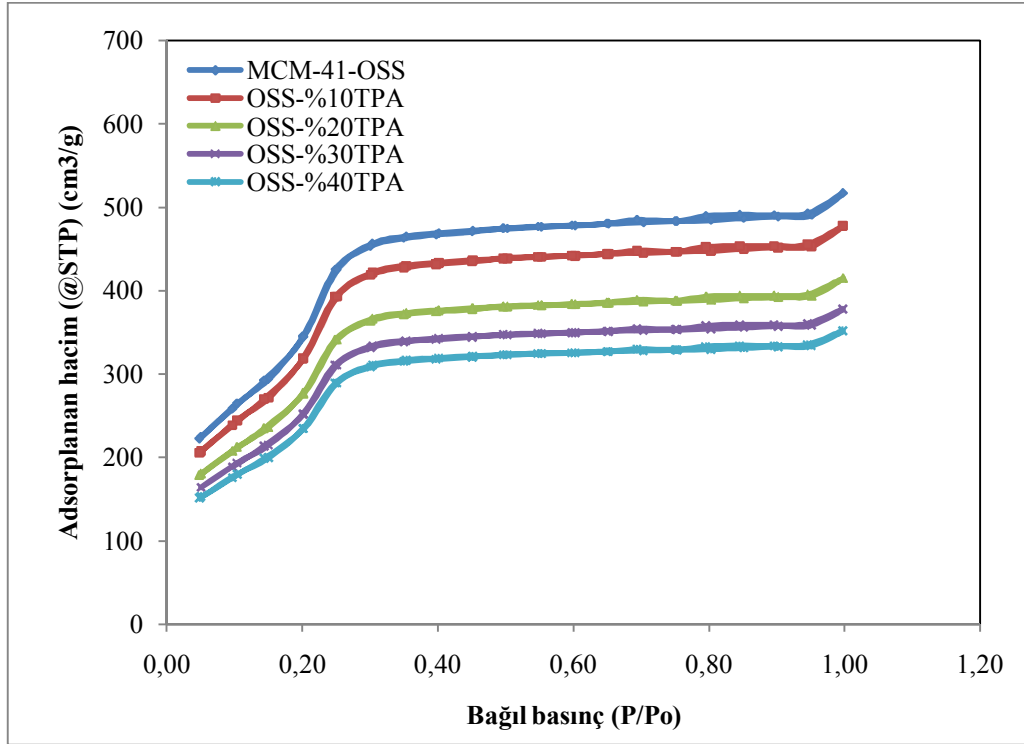
BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı dağılımlarını içeren Şekil 5.8 incelendiğinde; HTS-%20 için 3,8 nm değerinde, HTS-%30 için 3,0 nm ve 3,8 nm değerlerinde ve HTS-%40 için 2,7 nm değerinde görülen küçük pikler bu çap değerlerindeki ikincil mezo gözeneklerin varlığının göstergesidir [262]. Ayrıca HTS-%10 için 5,6 nm değerinde, HTS-%30 için 5,5 nm ve 12,0 nm değerlerinde, HTS-%40 için 5,5 nm ve 7,6 nm değerlerinde görülen pikler bu çap değerlerindeki daha büyük mezo gözeneklerin varlığının göstergesidir. Çizelge 5.2'deki BJH desorpsiyon verilerinden hesaplanan ortalama gözenek çaplarına “ $d_p$ ” bakıldığında, HTS-%30 malzemesinin 1,4 nm civarında dağıldığı görülmekte, bununla birlikte Şekil 5.8'de 1,9 nm civarındaki ikinci pik de göz

önüne alındığında bu malzemenin mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. HTS-%40 malzemesinin BJH ortalama gözenek çapı 3,8 nm olarak belirlenmesine rağmen 2,7 nm’de mezo gözenek ve 1,9 nm’de mikro gözeneklerin varlığı tespit edilmiştir. Son olarak, yüklenen TPA miktarının artmasıyla gözenek boyut dağılımını belirten pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir.

### 5.1.2.3. TPA yüklenmiş OSS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Oda sıcaklığında sentez metodu ile sentezlenmiş ve yapısına %10-40 oranlarında TPA yüklenmiş MCM-41 katalizörlerine ait azot adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi Şekil 5.9’da verilmiştir; heteropoli asit yüklemesinin MCM-41’in izoterm davranışını nasıl etkilediğini incelemek için silika bazlı MCM-41-OSS’ye ait izoterm de bu şekilde eklenmiştir.

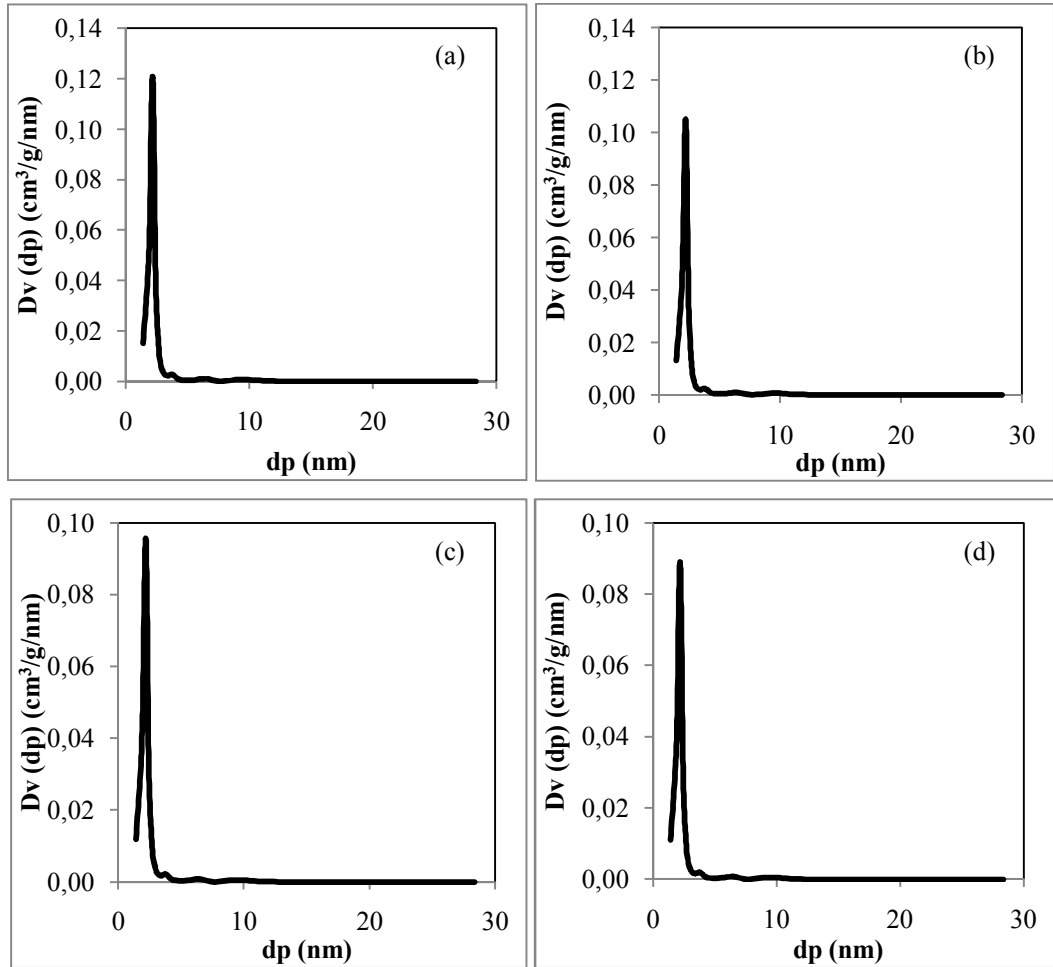
Şekil 5.9 incelendiğinde, silika bazlı MCM-41-OSS malzemesinin histerezis aralığının yapısına TPA yüklenmiş katalizörlere benzer şekilde dar ol-



Şekil 5.9. MCM-41-OSS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

duğu gözlenmektedir. TPA yüklemesi arttıkça histerezis aralığında çok fazla değişim olmaması mezo gözenek boyut dağılımının dar bir bölgede ve bütün malzemelerde yaklaşık aynı değerde olduğunun göstergesidir, Çizelge 5.2 incelendiğinde “ $d_p$ ” değerlerinin 2,2 nm olduğü görülmektedir.

BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı dağılımlarını içeren Şekil 5.10 incelendiğinde; OSS-%10, OSS-%20, OSS-%30 ve OSS-%40 malzemelerinin hepsi için benzer şekilde dar gözenek boyut dağılımları elde edildiği görülmektedir. Malzemelerde 3,8 nm değerde görülen küçük pikler bu çap değerdeki ikincil mezo gözeneklerin varlığını göstermektedir [262]. Son olarak, yüklenen TPA miktarının artmasıyla gözenek boyut dağılımını belirten pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir.

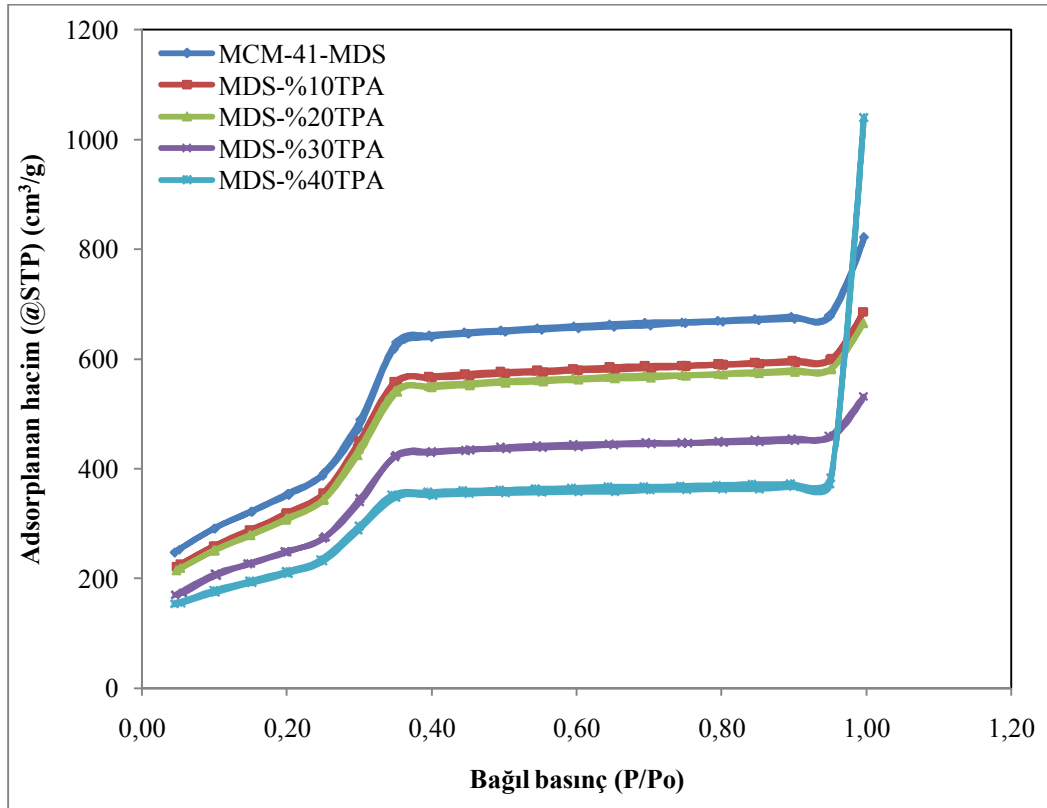


Şekil 5.10. TPA yüklenmiş MCM-41-OSS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40

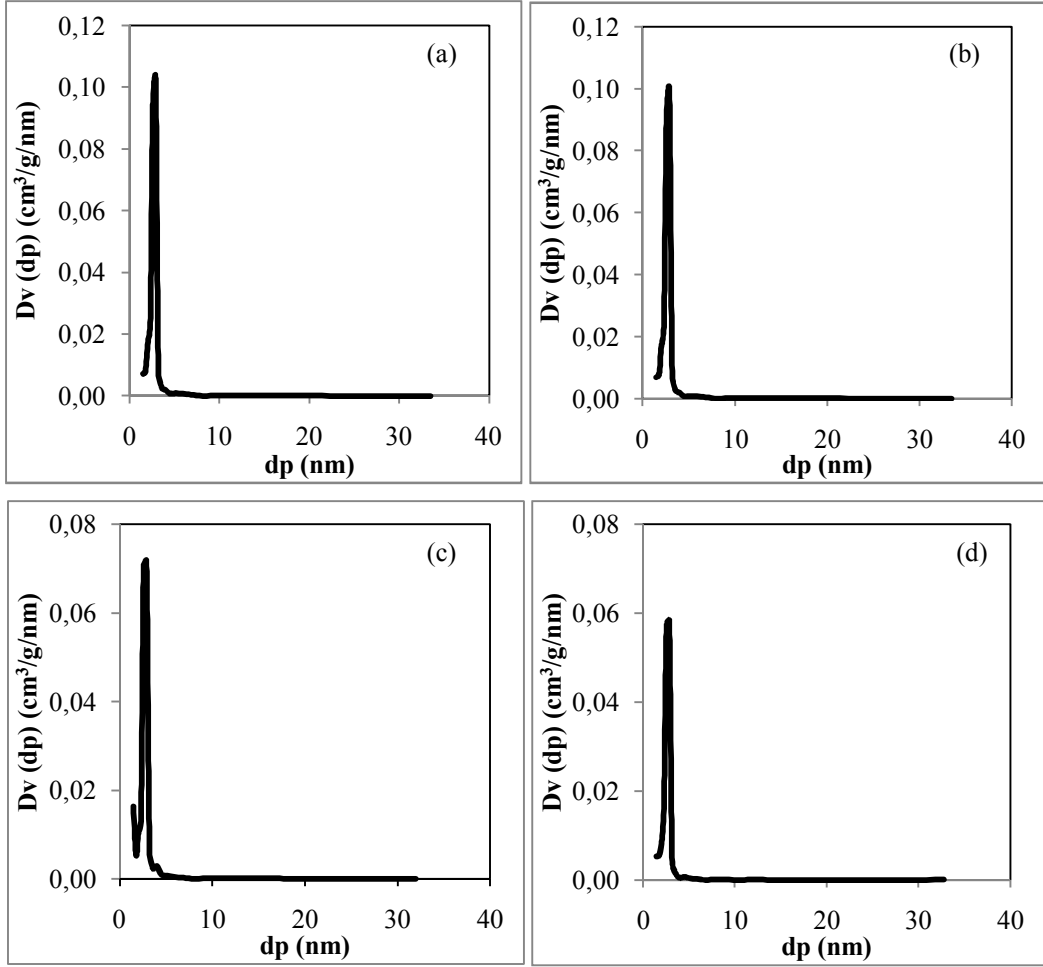
#### 5.1.2.4. TPA yüklenmiş MDS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Mikrodalga sentez metodu ile sentezlenmiş ve yapısına %10-40 oranlarında TPA yüklenmiş MCM-41 katalizörlerine ait azot adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi Şekil 5.11’de verilmiştir; heteropoli asit yüklemesinin MCM-41’in izoterm davranışını nasıl etkilediğini incelemek için silika bazlı MCM-41-MDS’ye ait izoterm de bu şekilde eklenmiştir.

Şekil 5.11 incelendiğinde, MCM-41-MDS malzemesine yüklenen TPA miktarı arttıkça histerezis aralığında belirgin bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bu durum mezo gözenek boyut dağılımının dar bir bölgede ve bütün malzemelerde yaklaşık aynı değerde olduğunun göstergesidir, Çizelge 5.2’ye bakıldığında “ $d_p$ ” değerlerinin 2,9 nm olduğu görülmektedir. Ancak bağıl basıncın  $0,95 < P/P_0 < 1,00$  olduğu aralıklarda, adsorplanan gaz hacimindeki ani yükseliş nedeniyle (özellikle MDS-%40 malzemesi için) yapıda makro gözenekler ve parçacıklar arasında boşluklar olabileceği sonucuna ulaşılmıştır [261].



Şekil 5.11. MCM-41-MDS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 5.12. TPA yüklenmiş MCM-41-MDS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40

BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı dağılımlarını içeren Şekil 5.12 incelendiğinde; MDS-%30 için 4,0 nm değerinde ve MDS-%40 için 4,5 nm değerinde görülen küçük pikler bu çap değerlerindeki ikincil mezo gözeneklerin varlığını göstermektedir [262]. Son olarak, yüklenen TPA miktarının artmasıyla ortalama gözenek boyutunu belirten pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir.

HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenmiş ve yapısına TPA yüklenmiş MCM-41 malzemelerinin BJH desorpsiyon verilerinden elde edilen toplam gözenek hacim değerleri Çizelge 5.2’de yer almaktadır. MCM-41-HTS malzemesinin gözenek hacim değeri 1,425 cm<sup>3</sup>/g iken, TPA yüklendikçe bu değer ters orantılı olarak azalmış ve HTS-%40 malzemesi için 0,200 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. MCM-41-OSS malzemelerinde de HTS malzemelerine benzer bir davranış gözlenmiş; MCM-41-OSS malzemesinin gözenek hacim değeri 0,879

cm<sup>3</sup>/g iken, OSS-%40 malzemesi için bu değer 0,598 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. Ancak, yüklenen tungstosfosforik asit HTS malzemelerinde (%40'lık yüklemde yaklaşık %86 gözenek tıkanması) olduğu kadar OSS malzemelerinin (%40'lık yüklemde yaklaşık %32 gözenek tıkanması) gözeneklerini kapamamıştır. Gözenek hacim değerleri MCM-41-MDS malzemesi için 1,113 cm<sup>3</sup>/g, MDS-%10 malzemesi için 0,943 cm<sup>3</sup>/g, MDS-%20 malzemesi için 0,915 cm<sup>3</sup>/g ve MDS-%30 malzemesi için 0,736 cm<sup>3</sup>/g olmak üzere TPA miktarı ile ters orantılı olarak azalmıştır. Buna rağmen, MDS-%40 malzemesi 1,338 cm<sup>3</sup>/g olmak üzere MCM-41-MDS malzemesinden daha geniş gözenek hacim değerine sahiptir. BJH metodunda mikro gözenekler de dahil olmak üzere mezo gözeneklerin toplam gözenek hacim değerleri hesaplanmaktadır. Buna göre, MDS-%40 malzemesinin

Çizelge 5.2. Silika bazlı MCM-41 ve TPA yüklenmiş MCM-41 malzemelerin BET sonuçları

Numune	BET özgül yüzey alanı $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Toplam gözenek hacmi $V_t$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>(1)</sup>	Ortalama gözenek çapı $d_p$ (nm) <sup>(1)</sup>
MCM41-HTS	1367	1,425	2,7
HTS-10%	1277	1,249	2,7
HTS-20%	1112	1,150	2,7
HTS-30%	428	0,250	1,4
HTS-40%	259	0,200	3,8
MCM41-OSS	1288	0,879	2,2
OSS-10%	1191	0,812	2,2
OSS-20%	1035	0,706	2,2
OSS-30%	942	0,643	2,2
OSS-40%	877	0,598	2,2
MCM41-MDS	1124	1,113	2,9
MDS-10%	1022	0,943	2,9
MDS-20%	991	0,915	2,9
MDS-30%	808	0,736	2,9
MDS-40%	665	1,338	2,9

<sup>(1)</sup>  $V_t$  (toplam gözenek hacmi) ve  $d_p$  (ortalama gözenek çapı) değerleri BJH metodu ve desorpsiyon verileri kullanılarak değerlendirilmiştir.

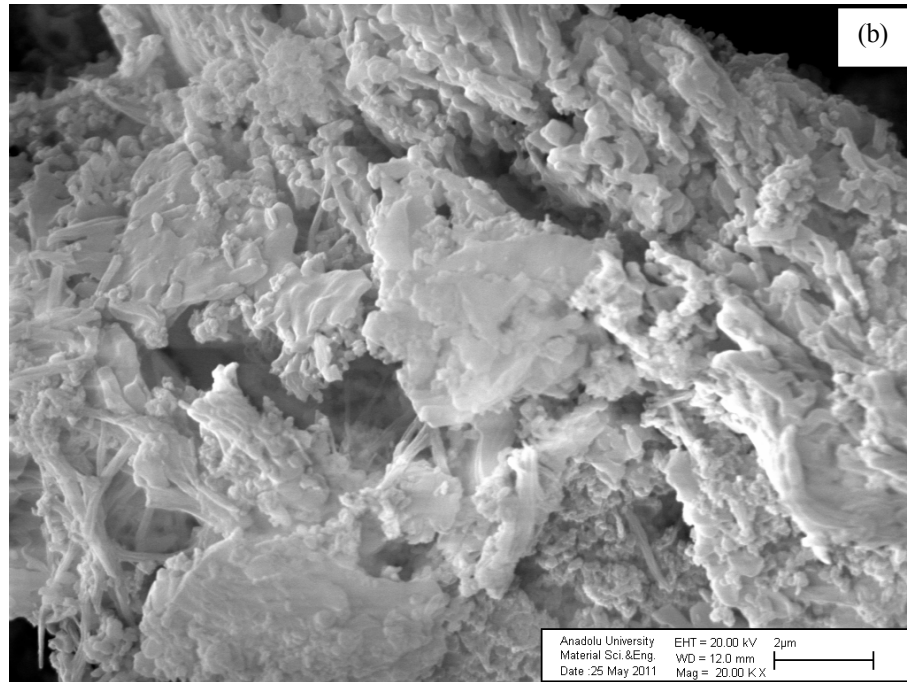
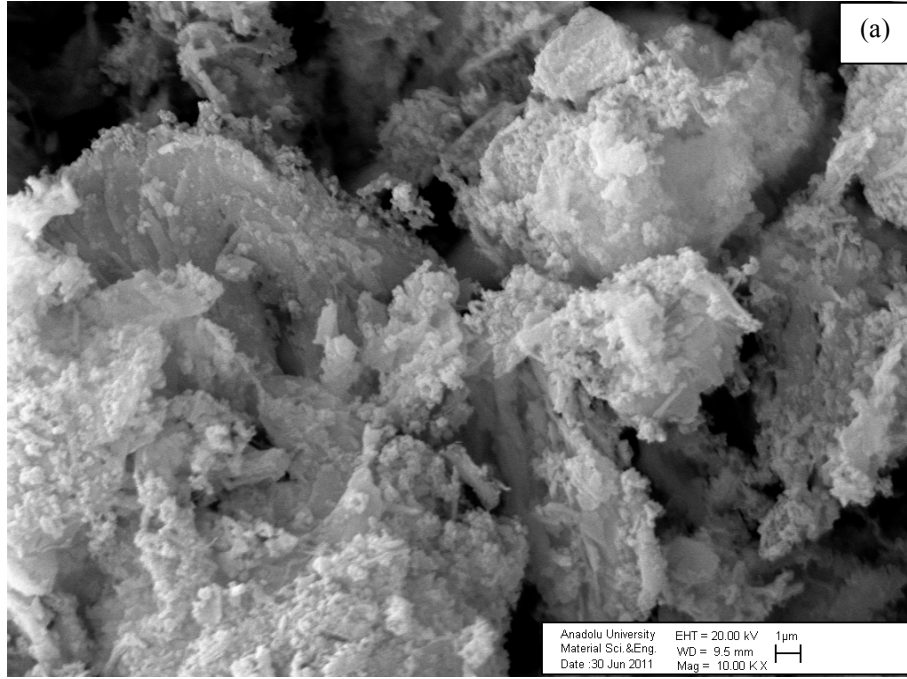
toplam gözenek hacim değerinin yüksek olmasının sebebi yapısında bulundurabileceği mikro gözenekler olarak açıklanabilmektedir [258]. Ayrıca, izoterm davranışlarına göre ( $0,95 < P/P_0 < 1,00$  aralığında adsorplanan gaz hacmindeki ani yükseliş), malzemelerin sahip olabilecekleri makro gözenekler ve parçacıklar arasındaki boşlukların da “ $V_t$ ” değerlerini yükseltebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenmiş ve yapısına TPA yüklenmiş MCM-41 malzemelerinin  $0,05 < P/P_0 < 0,20$  bağıl basınç aralığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinden elde edilen BET özgül yüzey alanı değerleri Çizelge 5.2’de yer almaktadır. HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen silika bazlı MCM-41 malzemelerinin BET yüzey alanları sırasıyla  $1367 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $1288 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $1124 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir, yüzey alanlarının  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan yüksek değerlerde çıkması silika bazlı MCM-41 malzemelerinin yüksek gözenek hacmine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yapıya TPA eklenmesi sonucu gözeneklerin azalması beklenmekte ve bu durum yüzey alanının düşmesiyle açıklanmaktadır. Toplam gözenek hacmi değerlerine benzer olarak HTS malzemesinin (%40’lık yüklemde yaklaşık %81 azalma) BET yüzey alanındaki düşüşün, OSS (%40’lık yüklemde yaklaşık %32) ve MDS (%40’lık yüklemde yaklaşık %41) malzemelerinkinden daha fazla olduğu görülmektedir.

### 5.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen silika bazlı MCM-41 ve yapısına %30 TPA yüklenen MCM-41 malzemelerinin morfolojilerinin incelendiği SEM sonuçları Şekil 5.13-Şekil 5.15’de verilmiştir.

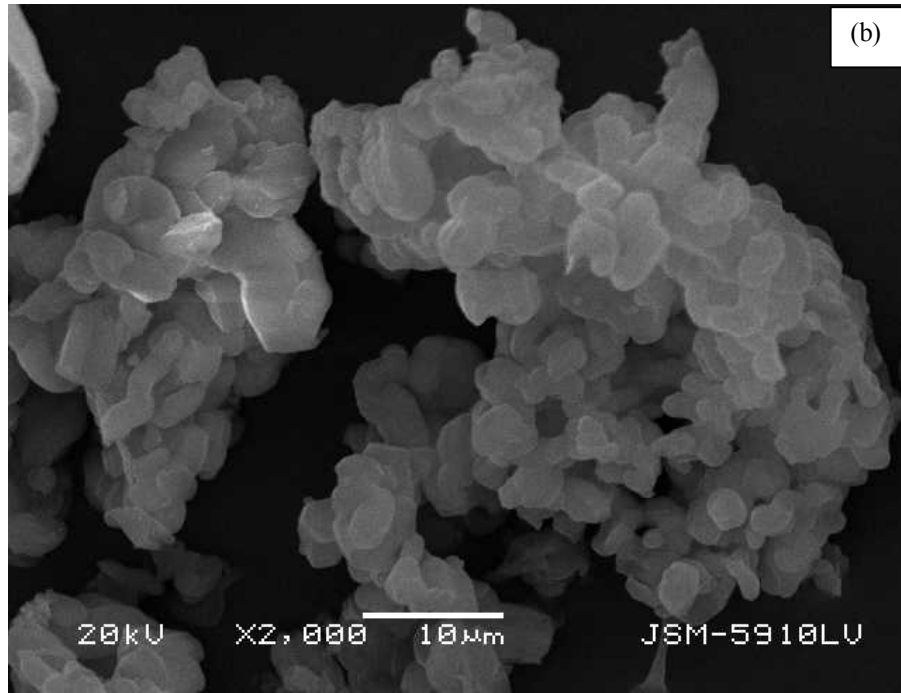
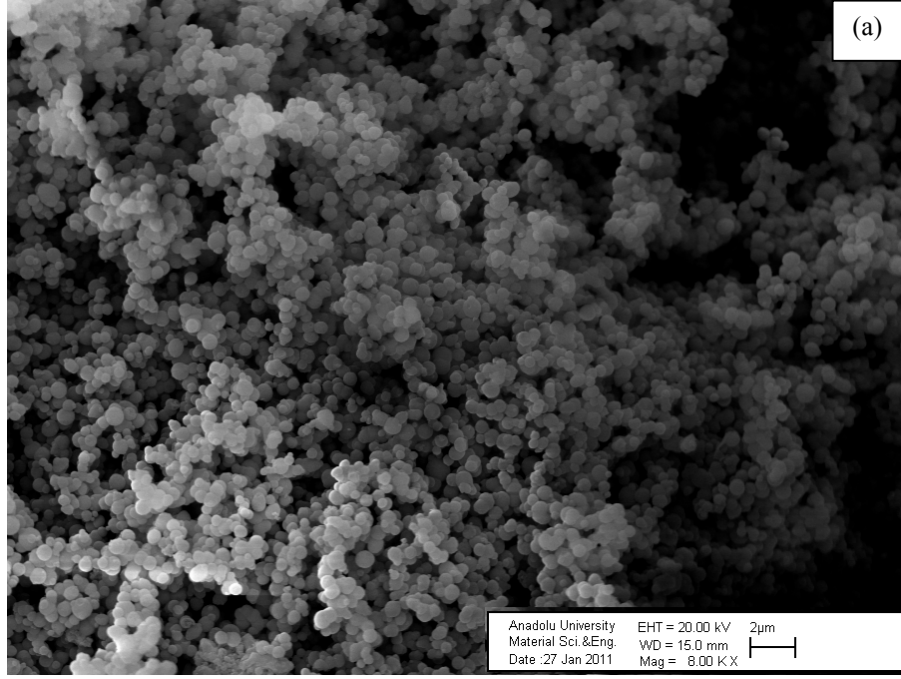
Şekil 5.13’e göre, hem MCM-41-HTS hem de HTS-%30 malzemeleri düzgün olmayan tabakalı bir yapıya ve homojen olmayan parçacık boyutlarına sahiptirler. Katalizörlerin yüzeyinde yer yer kümeleşmelerin ve bazı bölgelerde küresel parçacıkların oluştuğu görülmektedir. Ayrıca katalizör yüzeyindeki çubuk görünümlü yapıların tungsten oksit yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir [257,264]



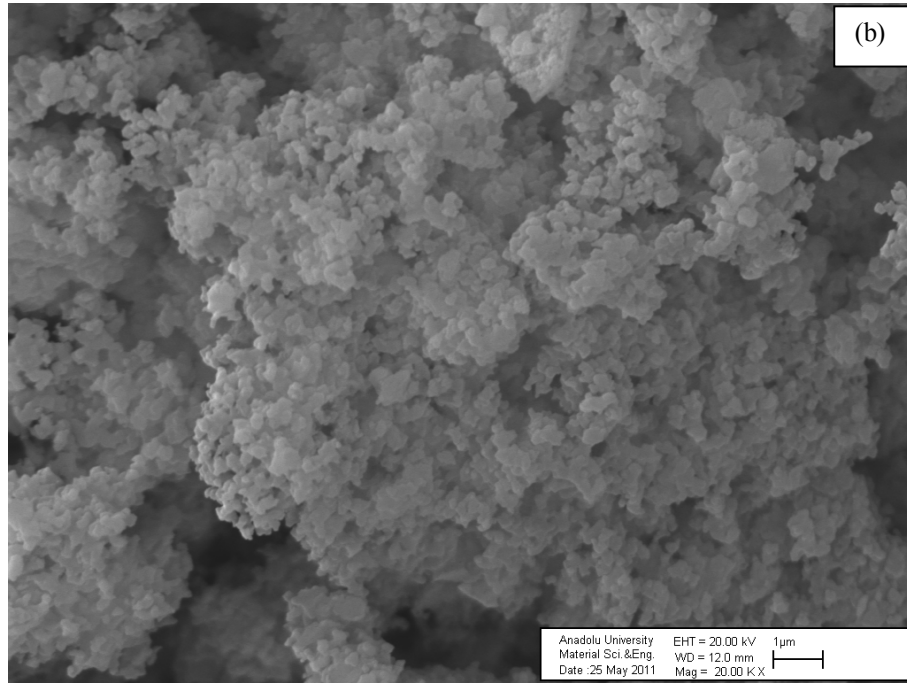
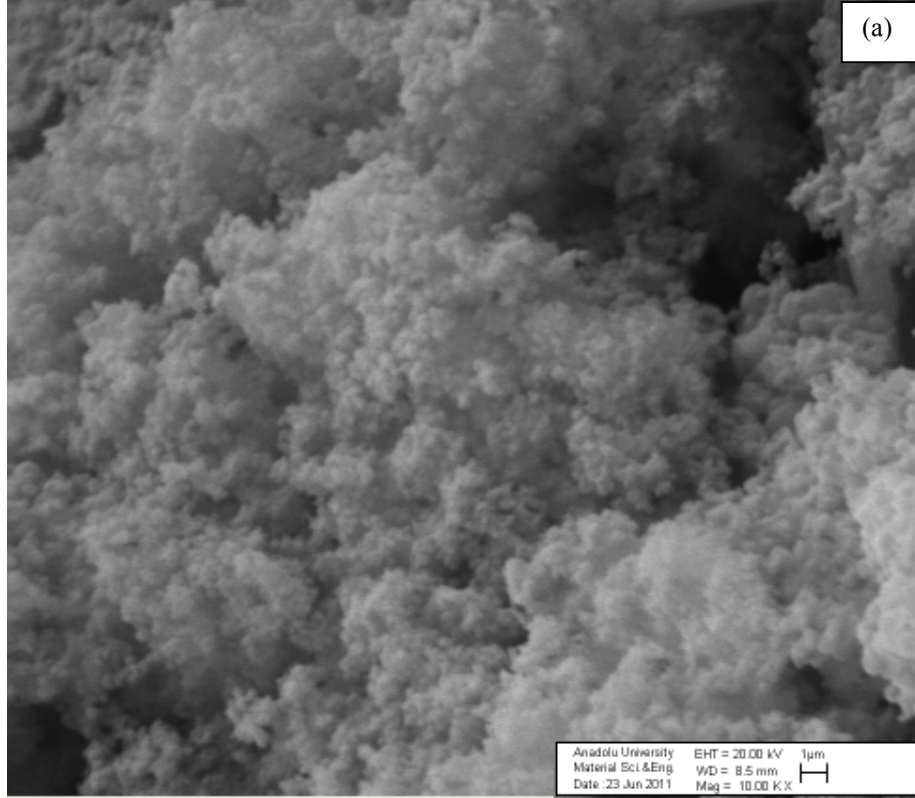
Şekil 5.13. MCM-41 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) HTS ve (b) HTS-%30TPA

Şekil 5.14 incelendiğinde, MCM-41-OSS malzemesine %30'luk TPA yüklendiğinde yapının asit eklenmesinden belirgin bir şekilde etkilenmediği görülmektedir. MCM-41-OSS malzemesinin homojen dağılıma sahip küresel parçacıklardan oluştuğu, numuneye %30 TPA yüklendiğinde yer yer

kümeleşmeler olmasına rağmen malzemedeki parçacıkların küreselliğini koruduğu ve OSS-%30 malzemesinin 2 µm değerinde çapa sahip küresel parçacıklardan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.14. MCM-41 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) OSS ve (b) OSS-%30TPA



Şekil 5.15. MCM-41 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) MDS ve (b) MDS-%30TPA

Şekil 5.15 incelendiğinde, MCM-41-OSS malzemesine benzer şekilde MCM-41-MDS malzemesine %30'luk TPA yüklendiğinde yapının asit

eklenmesinden belirgin bir şekilde etkilenmediği görülmektedir. MCM-41-MDS malzemesinin homojen dağılıma sahip küresel parçacıklardan oluştuğu, numuneye %30 TPA yüklendiğinde malzemedeki parçacıkların küreselliğini koruduğu ancak MDS-%30 katalizörünün yüzeyinde yer yer kümeleşmelerin oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.14b ve 5.15b karşılaştırıldığında MDS%30 malzemesinin parçacık boyutunun OSS-%30 malzemesinin parçacık boyutundan daha küçük olduğu görülmektedir.

#### 5.1.4. Enerji Dağılım X-ışınları Spektroskopisi (EDS) sonuçları

HTS, OSS ve MDS metotları kullanılarak sentezlenen ve yapılarının daha aktif bir hale getirilmesi amacıyla yaş emdirme metodu kullanılarak %30 TPA yüklenen MCM-41 malzemelerinin EDS grafikleri EK-8’de verilmiştir. Malzemelere yüklenen TPA ve silisyum miktarını belirlemek amacıyla yapılan EDS analizlerine ait sonuçlar Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3’deki EDS sonuçlarına göre; HTS ve MDS metotları ile sentezlenmiş MCM-41 malzemelerinin katı içindeki W/Si oranları arasındaki fark oldukça az olmasına rağmen, OSS metodu ile sentezlenen MCM-41 malzemesine yerleşen TPA miktarının daha az olduğu belirlenmiştir. Sentez çözeltisinde olması gereken teorik W/Si atomik oranına (%30’luk yükleme için 0,1073) göre EDS

Çizelge 5.3. %30 TPA yüklenmiş MCM-41 malzemelerinin EDS sonuçları (%30’luk yükleme için sentez çözeltisindeki W/Si atomik oranı=0,1073)

Numune Adı	Element	Atomik Konsantrasyonu (%)	Atomik W/Si Oranı
MCM-41-HTS	Si	28,75	0,190
	W	5,46	
MCM-41-OSS	Si	31,81	0,129
	W	4,09	
MCM-41-MDS	Si	27,22	0,199
	W	5,42	

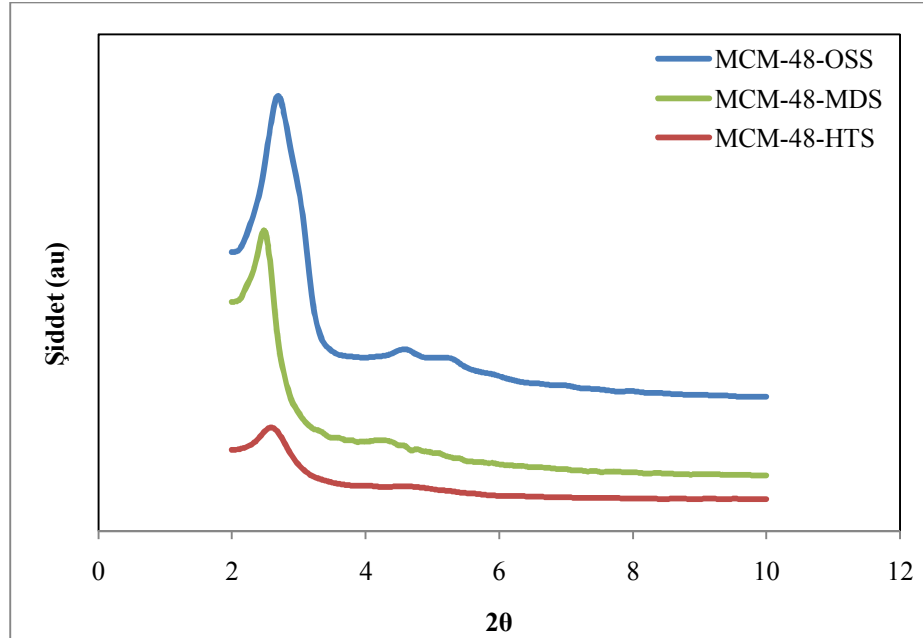
sonuçlarında elde edilen W/Si atomları (HTS-%30 için 0,190, OSS-%30 için 0,129 ve MDS-%30 için 0,199) daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni TPA yüklemesiyle birlikte duvardaki silisyum atomlarının yerine TPA moleküllerinin geçmesi olarak açıklanabilir.

## 5.2. MCM-48 Katalizörlerinin Karakterizasyonu

### 5.2.1. X-ışınları kırınım desenleri (XRD)

#### 5.2.1.1. HTS, OSS ve MDS malzemelerinin değerlendirilmesi

HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen silika bazlı MCM-48 malzemelerinin ve yapısına değişik oranlarda (%10-40 TPA) tungstofosforik asit yerleştirilen MCM-48 malzemelerinin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 5.16, 5.17, 5.18 ve 5.19’da verilmiştir. MCM-48 malzemelerinin literatürdeki XRD desenleri incelendiğinde; 2-10°’lik 2θ aralığında pik verdikleri ve en yüksek şiddete sahip pikin 2,4° civarında elde edildiği görülmektedir [245].



Şekil 5.16. HTS, OSS, MDS metotları ile sentezlenmiş MCM-48 malzemelerinin XRD desenleri

Şekil 5.16 ve Çizelge 5.4. incelendiğinde,  $2,4^\circ$  civarında çıkması beklenen [245] karakteristik (211) pikinin her üç malzeme için elde edildiği ancak MCM-48-MDS için bu pikin sola kaydığı görülmektedir. (211) pikinin sola yani düşük açılara kayması örgü parametresinin “a” genişlediğini ve duvar kalınlığının “ $\delta$ ” arttığını göstermektedir [257]; bu durum MCM-48-HTS ve MCM-48-OSS malzemeleri karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. Ancak Çizelge 5.4 incelendiğinde, MCM-48-MDS malzemesinin toplam gözenek hacminin diğer malzemelere oranla daha yüksek bir değere sahip olduğu, dolayısıyla duvar kalınlığının daha az olduğu görülmektedir. Şekil 5.17’ye göre (211) pikleri; MCM-48-OSS için  $2,70^\circ$ , MCM-48-MDS için  $2,48^\circ$  ve MCM-48-HTS için  $2,60^\circ$ ’lik  $2\theta$  değerlerinde elde edilmiştir. (211) piklerinin yaklaşık aynı değerde çıkmaları nedeniyle malzemelerin gözenek çaplarının da birbirine yakın olması beklenmektedir. Çizelge 5.5 incelendiğinde, beklenildiği gibi, malzemelerin gözenek çaplarının “ $d_p$ ” birbirine yakın olduğu görülmüştür: MCM-48-HTS için BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı 2,18 nm, MCM-48-OSS için 2,17 nm ve MCM-48-MDS için ise 2,45 nm olarak bulunmuştur.  $2,5^\circ$ - $3,5^\circ$  aralığında elde edilmesi beklenen [245] ikincil (220) pikinin üç malzemede de bulunmadığı gözlemlenmiştir. Buna rağmen,  $4,0^\circ$ - $6^\circ$  aralığında elde edilmesi beklenen [245] ikincil (420) ve (431) pikleri MCM-48-OSS için  $4,58^\circ$  ve  $5,20^\circ$  değerlerinde elde edilmiştir. Bu piklerin oluşması, yapının düzenli olduğunu (long range order) ve

Çizelge 5.4. Silika bazlı MCM-48 ve TPA yüklenmiş MCM-48 malzemelerin fiziksel özellikleri

Numune	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{(100)}$ (nm)	a (nm) <sup>(1)</sup>	$V_t$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\delta$ (nm) <sup>(1)</sup>
MCM-48-HTS	2,60	3,40	8,33	0,997	0,86
MCM-48-OSS	2,70	3,27	8,01	0,976	0,84
MCM-48-MDS	2,48	3,56	8,72	1,189	0,80

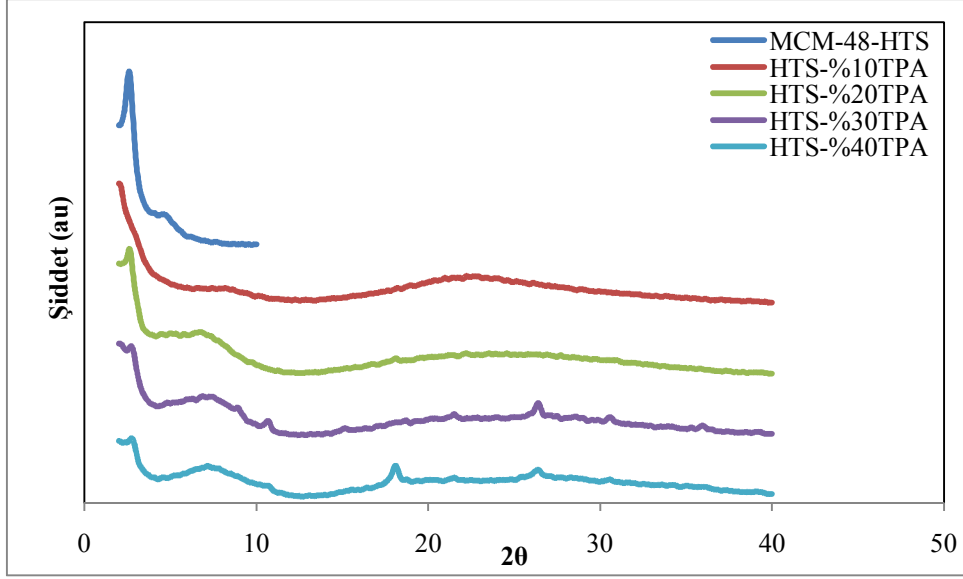
(1) Azot adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinden yararlanılarak hesaplanan toplam gözenek hacmi değerleri ile XRD sonuçlarına göre belirlenen birincil (211) piklerin  $2\theta$  açı değerlerinden yola çıkarak, malzemelerin örgü parametreleri “a” ve duvar kalınlıkları “ $\delta$ ” hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda kullanılan formüller Bölüm 3.5.1’de açıklanmıştır.

gözeneklerin kübik yapıda (Ia3d) olduğunu göstermektedir. MCM-48-OSS için karakteristik (211) piki  $2,70^\circ$ 'de elde edilmiştir. MCM-48-HTS ve MCM-48-MDS malzemelerinin  $3,5^\circ$ - $6^\circ$  aralığında amorf bölge varlığına işaret eden bantlara sahip olması, yapılarında bozulmalar olduğunu ve parçacık dağılımlarının homojen olmadığını göstermektedir. Özetle, Şekil 5.16'daki XRD sonuçları, en iyi kristal yapıya MCM-48-OSS malzemesinin, en kötü kristal yapıya ise MCM-48-HTS malzemesinin sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde MCM-48-OSS malzemesinin MCM-48-HTS malzemesine göre homojen boyut dağılımı gösterdiği belirtilmektedir, elde edilen XRD sonuçlarına göre MCM-48-OSS malzemesinin MCM-48-HTS malzemesinden daha düzenli bir yapıya sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır [140,151].

Çizelge 5.4'deki örgü parametresi "a" değerleri incelendiğinde, en yüksek değere MDS ve en düşük değere OSS malzemelerinin sahip olduğu görülmektedir. Örgü parametresi birim hücre boyutu hakkında bilgi verdiği için, malzemeler karşılaştırıldığında, en küçük birim hücre boyutuna OSS en büyüğüne ise MDS malzemesinin sahip olduğu anlaşılmaktadır. Sentez sırasında silikat türlerinin yoğunlaşma miktarına bağlı olan duvar kalınlığı "δ" değerleri tüm malzemeler için birbirine oldukça yakındır ve bu nedenle herhangi bir uygulamada tüm malzemelerin benzer ısı kararlılık göstermesi beklenmektedir.

### 5.2.1.2. TPA yüklenmiş HTS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Şekil 5.17'de verilen tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-48-HTS katalizörlerinin XRD grafiklerine göre; (211) pikinin şiddeti yüklenen asit miktarı arttıkça azalmıştır. MCM-48-HTS malzemesinde (420) ve (431) pikleri  $3,90^\circ$  ve  $4,54^\circ$  ve değerlerinde düşük şiddette görülmesine rağmen, TPA yüklenen malzemelerde (420) ve (431) pikleri kaybolmuş ve yüklenen asit MCM-48'in karakteristik yapısını tamamen bozmuştur. Bu sonuç, literatürden bilindiği gibi asit miktarının artmasıyla birlikte yapıdaki bozulmanın da artmasından kaynaklanmaktadır [140]. TPA yüklenen bütün katalizörlerde,  $3-11^\circ$  ve  $11-40^\circ$  aralıklarında, amorf bölge varlığına işaret eden bantlar gözlemlenmiştir.  $11-40^\circ$  aralığında, yükleme miktarı arttıkça TPA varlığını ifade eden düşük şiddette pikler oluşmaya başlamış, HTS-%30 ve HTS-%40 katalizörlerinde TPA pikleri oldukça

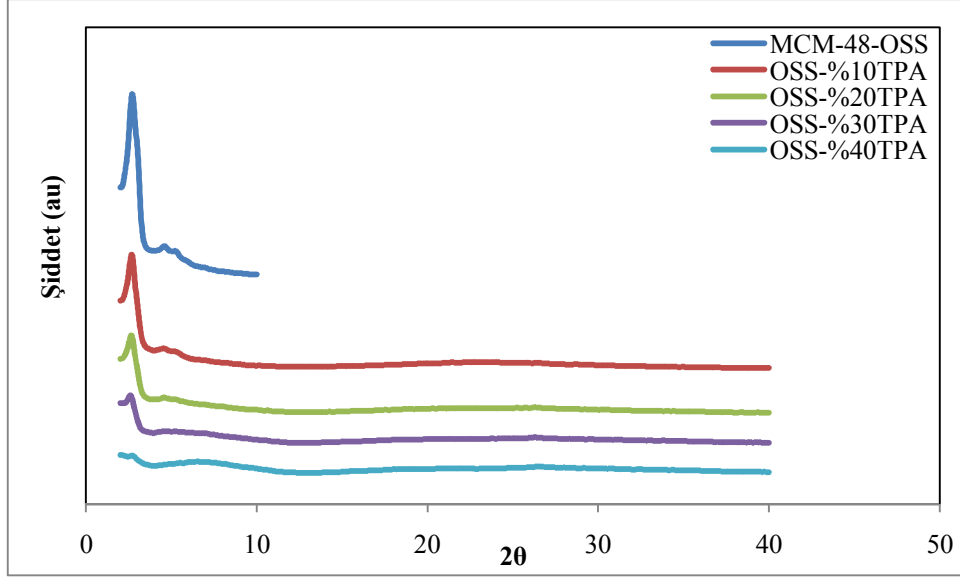


Şekil 5.17. Tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-48-HTS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

açık bir şekilde görülmektedir. HTS-%10 malzemesi için  $10,16^\circ, 12,26^\circ, 15,68^\circ, 16,64^\circ, 18,24^\circ, 21,00^\circ, 22,24^\circ$  ve  $28,92^\circ$ ; HTS-%20 malzemesi için  $6,78^\circ, 14,24^\circ, 15,32^\circ, 15,78^\circ, 16,86^\circ, 18,12^\circ, 19,62^\circ, 20,22^\circ, 21,50^\circ, 22,22^\circ, 23,56^\circ, 24,60^\circ$  ve  $27,7^\circ$ ; HTS-%30 malzemesi için  $8,92^\circ, 10,68^\circ, 14,14^\circ, 15,20^\circ, 16,00^\circ, 16,38^\circ, 17,20^\circ, 18,70^\circ, 19,26^\circ, 20,22^\circ, 21,54^\circ, 22,28^\circ, 24,08^\circ, 24,90^\circ, 26,40^\circ, 28,12^\circ, 28,62^\circ, 29,56^\circ, 30,60^\circ, 35,34^\circ$  ve  $36,00^\circ$ ; HTS-%40 malzemesi için ise  $13,14^\circ, 15,60^\circ, 16,46^\circ, 18,10^\circ, 19,42^\circ, 19,98^\circ, 21,56^\circ, 25,48^\circ, 26,40^\circ, 28,28^\circ, 30,58^\circ$  ve  $35,14^\circ$  değerlerinde oluşan pikler kristal tungstofosforik asidin belirtisidir. XRD desenlerindeki tungstofosforik asit pikleri, TPA'nın büyük bir kısmının gözeneklerin içine dağılmak yerine katalizörlerin dış yüzeylerinde kümelendiğini göstermektedir.

### 5.2.1.3. TPA yüklenmiş OSS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Şekil 5.18'de verilen tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-48-OSS katalizörlerinin XRD grafikleri; MCM-48-HTS katalizörleri için elde edilen grafiklere oranla daha iyi çıkmıştır. Bunun nedeni, TPA yüklemek için destek olarak kullanılan silika bazlı OSS malzemesinin silika bazlı HTS malzemesine göre daha iyi kristal yapıya sahip olması ve asit eklemenin yapıyı belirgin bir şe-

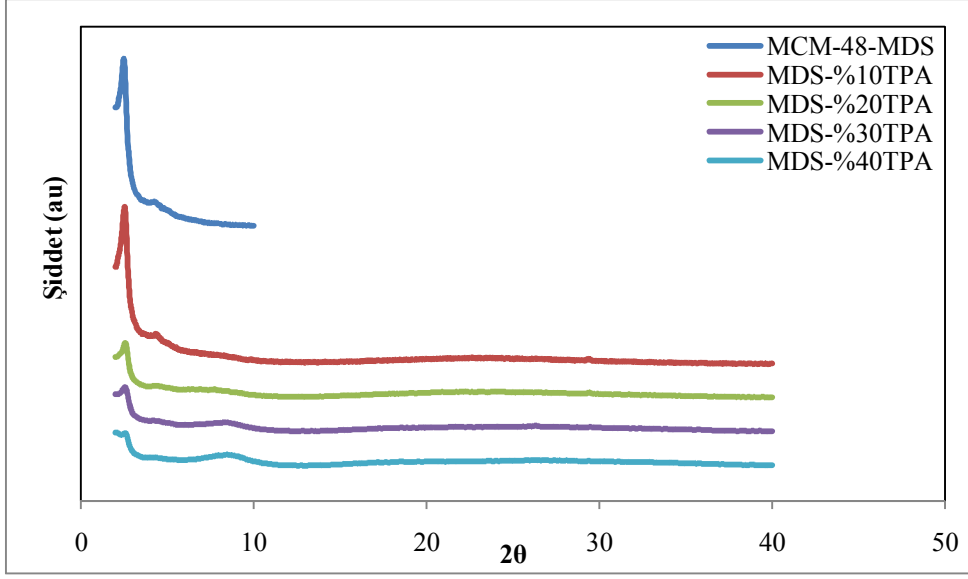


Şekil 5.18. Tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-48-OSS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

kilde etkilememesi olarak açıklanabilir. MCM-48-OSS malzemesinde görülen (420) ve (431) pikleri, OSS-%10 için sırasıyla  $4,54^\circ$  ve  $5,04^\circ$ , OSS-%20 için ise  $4,56^\circ$  ve  $5,20^\circ$  değerlerinde gözlemlenmiştir. Bu piklerin şiddeti OSS-%30 ve OSS-%40 katalizörlerinde azalmış,  $2\theta=3^\circ-11^\circ$  ve  $2\theta=11^\circ-40^\circ$  aralıklarında amorf bölge varlığını işaret eden bantlar oluşmuş ve karakteristik MCM-48 yapısı bozulmuştur. Bu sonuç, literatürden bilindiği gibi asit miktarının artmasıyla birlikte yapıdaki bozulmanın da artmasından kaynaklanmaktadır [140]. OSS malzemelerinde belirgin TPA piklerinin görülmemesi, asidin katalizörlerin gözenekleri içinde iyi bir şekilde dağılmış olması ve/veya amorf silika duvarlara gömülmüş olması şeklinde değerlendirilebilir.

#### 5.2.1.4. TPA yüklenmiş MDS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Şekil 5.19'da verilen tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-48-MDS katalizörlerinin XRD grafikleri incelendiğinde,  $2\theta=3^\circ-5^\circ$  aralığındaki ikincil piklerin şiddetlerinin asit yüklendikçe azaldığı ve amorf bölge varlığına işaret eden bantlar oluştuğu görülmektedir. TPA yüklenen malzemelerin (211) piki şiddetlerinde gözlenen azalma, yüklenen TPA'nın MCM-48'in karakteristik yapı-



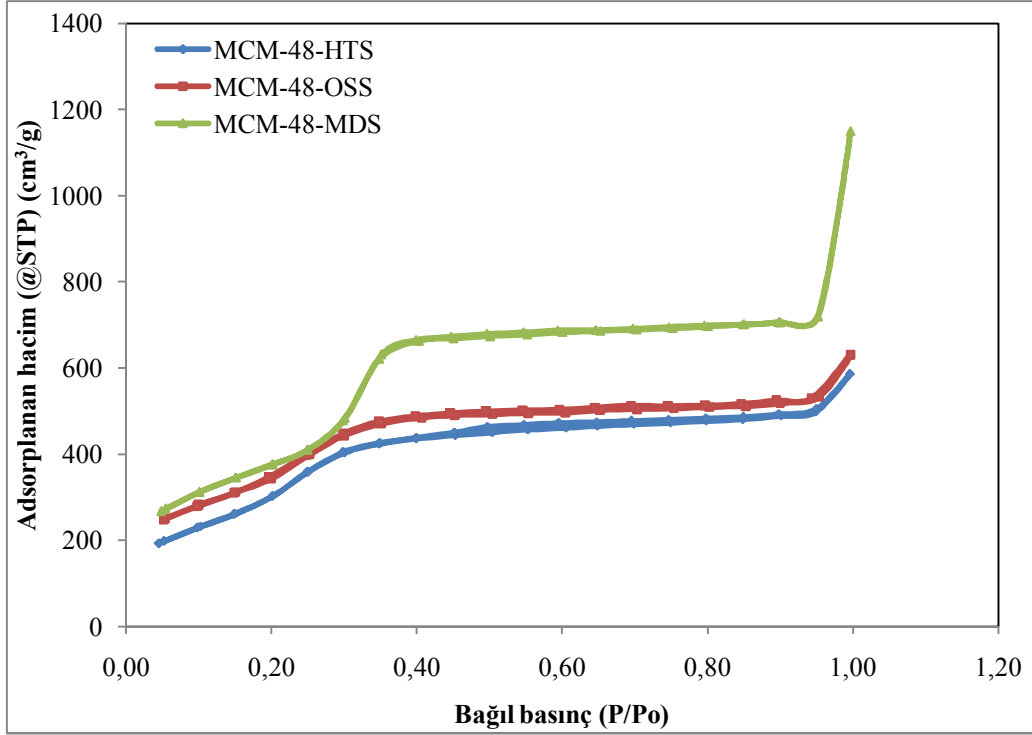
Şekil 5.19. Tungstofosforik asit yüklenmiş MCM-48-MDS malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

sını bozduğunun bir göstergesidir. OSS katalizörlerine benzer olarak MDS katalizörlerinde de  $20^{\circ}$ - $30^{\circ}$  aralığındaki bantta belirgin TPA piklerinin görülmemesi, asidin katalizörlerin gözenekleri içine iyi bir şekilde dağılmış olması ve/veya amorf silika duvarlar içinde gömülü olması şeklinde açıklanabilir.

## 5.2.2. Azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu sonuçları

### 5.2.2.1. HTS, OSS ve MDS malzemelerinin değerlendirilmesi

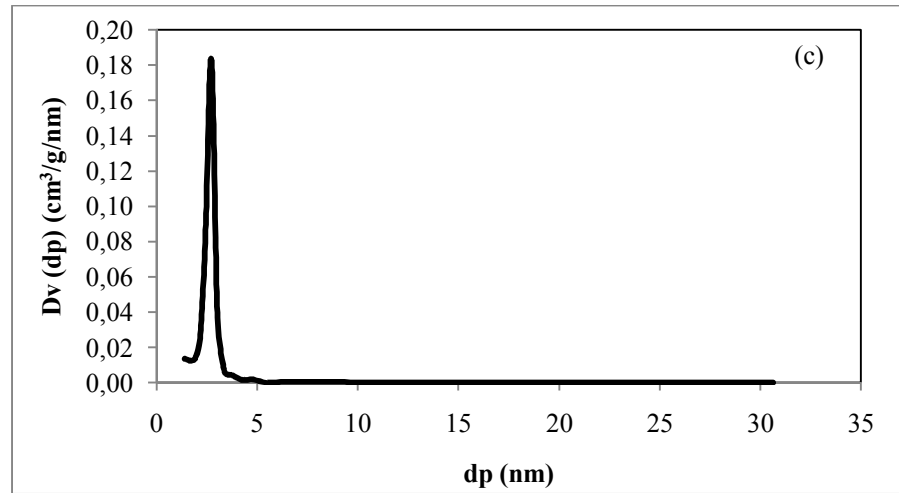
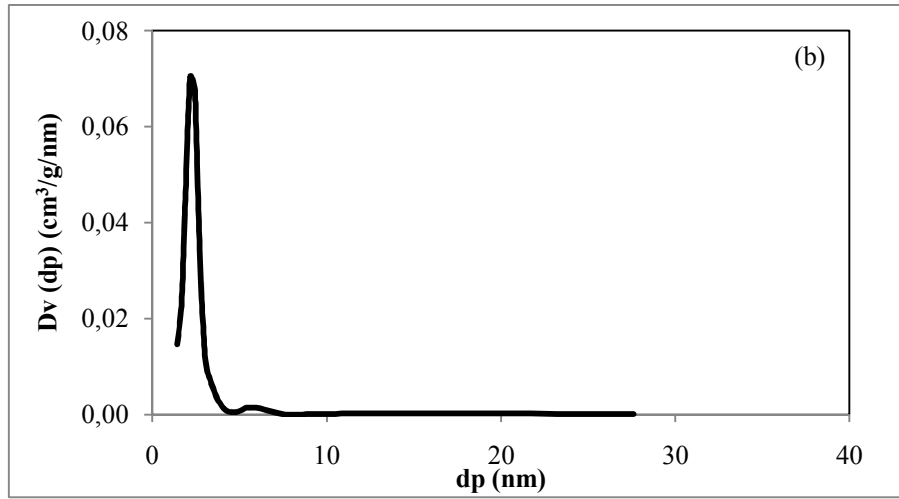
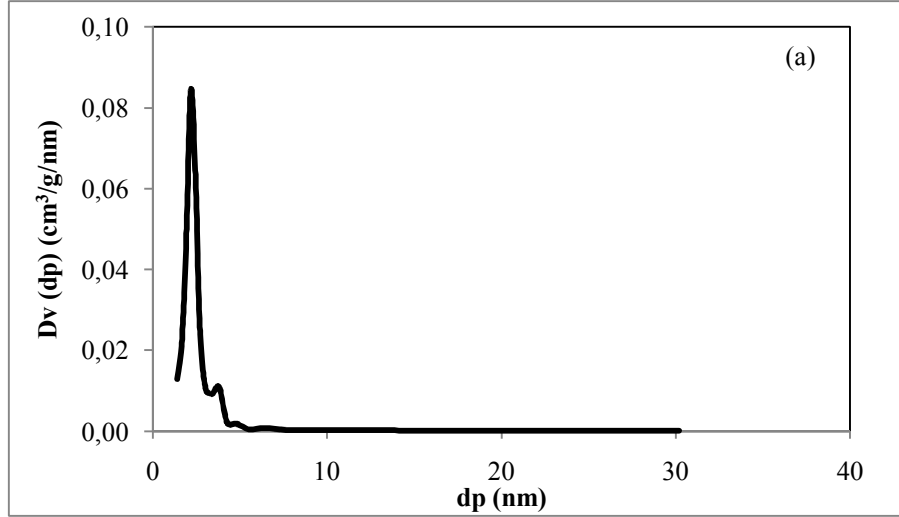
HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenmiş silika bazlı MCM-48 malzemelerine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.20’de verilmiştir. Şekil 5.20 incelendiğinde HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenmiş MCM-48 malzemelerinin IUPAC sınıflandırmasına göre “yatık S” şeklindeki IV. tip izoterme sahip olduğu görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, IV. tip izoterm yapısında sınırlı miktarda mezo gözenek içeren mikro gözenekli katılara ait bir izotermdir [248] ve adsorplanan gazın kapiler olarak yoğunlaştığını göstermektedir [264]. MCM-48-HTS ve MCM-48-OSS katalizörlerinde bağıl basıncın yaklaşık  $0,40 < P/P_0 < 0,95$  olduğu aralıkta H4 tipi histerezis döngüsüne sahiptir; oluşan histerezis yapıda düzenli olmayan yarık şek-



Şekil 5.20. HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen saf MCM-48 malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

linde gözeneklerin ve ikincil (daha geniş) mezo gözeneklerin varlığının bir göstergesidir [260]. MCM-48-MDS malzemesinde ise histerezis gözlenmemesi mezo gözenek boyut dağılımının dar bir bölgede olduğunun göstergesidir. MCM-48-HTS, MCM-48-OSS ve MCM-48-MDS katalizörlerinin  $0,95 < P/P_o < 1,00$  bağıl basınç aralıkları incelendiğinde, adsorplanan hacimlerde ani bir yükseliş olduğu görülmektedir, bu yükseliş yapıdaki makro gözeneklerden ve parçacıklar arasındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır [261].

Silika bazlı MCM-48 katalizörlerinin BJH ve desorpsiyon verileri kullanılarak elde edilmiş gözenek boyut dağılımlarını veren Şekil 5.21 ve BET sonuçlarını veren Çizelge 5.5 incelendiğinde; HTS katalizörünün 2,18 nm, OSS katalizörünün 2,17 nm ve MDS katalizörünün 2,73 nm dar gözenek boyut dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Şekil 5.21a'da HTS numunesi için görülen küçük pikler yaklaşık 3,8 nm ve 4,8 nm, Şekil 5.21b'de OSS numunesi için görülen küçük pik 5,5 nm ve Şekil 5.21c'de MDS numunesi için görülen küçük pik ise 3,4 nm çapında ikincil (daha büyük) mezo gözeneklerin varlığının göstergesidir [262].

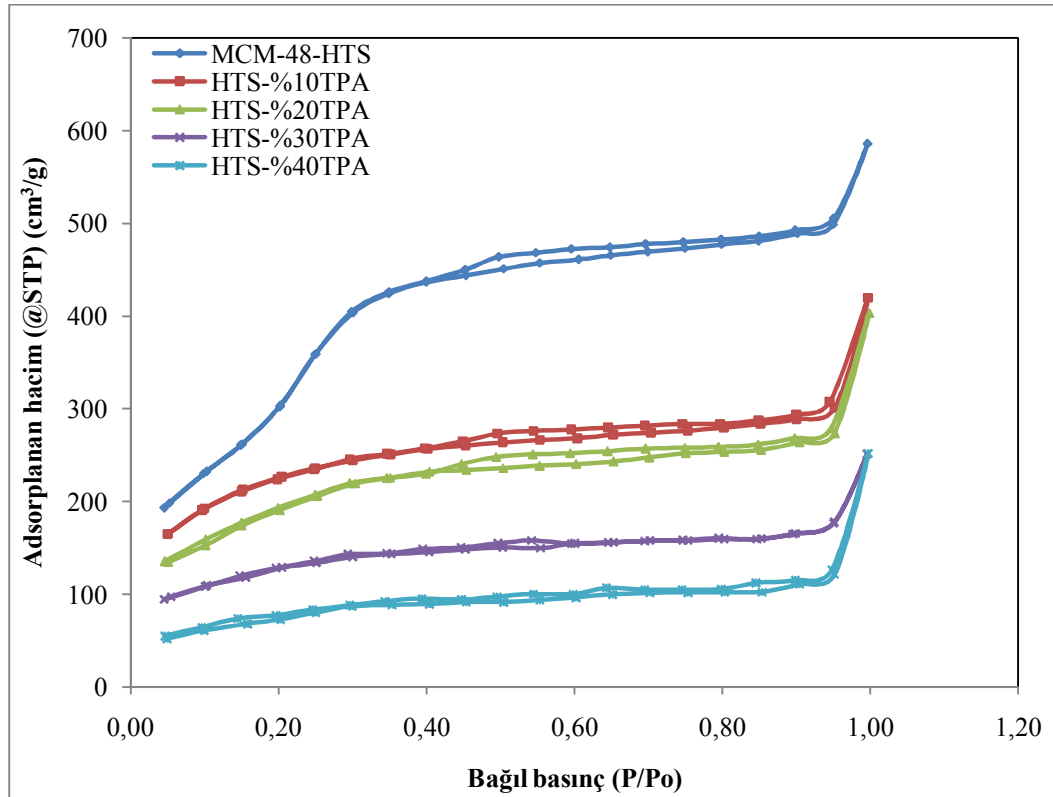


Şekil 5.21. (a) MCM-48-HTS, (b) MCM-48-OSS ve (c) MCM-48-MDS malzemelerinin gözenek boyut dağılımları

### 5.2.2.2. TPA yüklenmiş HTS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Hidrotermal sentez metodu ile sentezlenmiş ve yapısına %10-40 oranlarında TPA yüklenmiş MCM-48 numunelerine ait azot adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi Şekil 5.22’de verilmiştir; heteropoli asit yüklemesinin MCM-48’in izoterm davranışını nasıl etkilediğini incelemek için silika bazlı MCM-48-HTS’ye ait izoterm de bu şekle eklenmiştir.

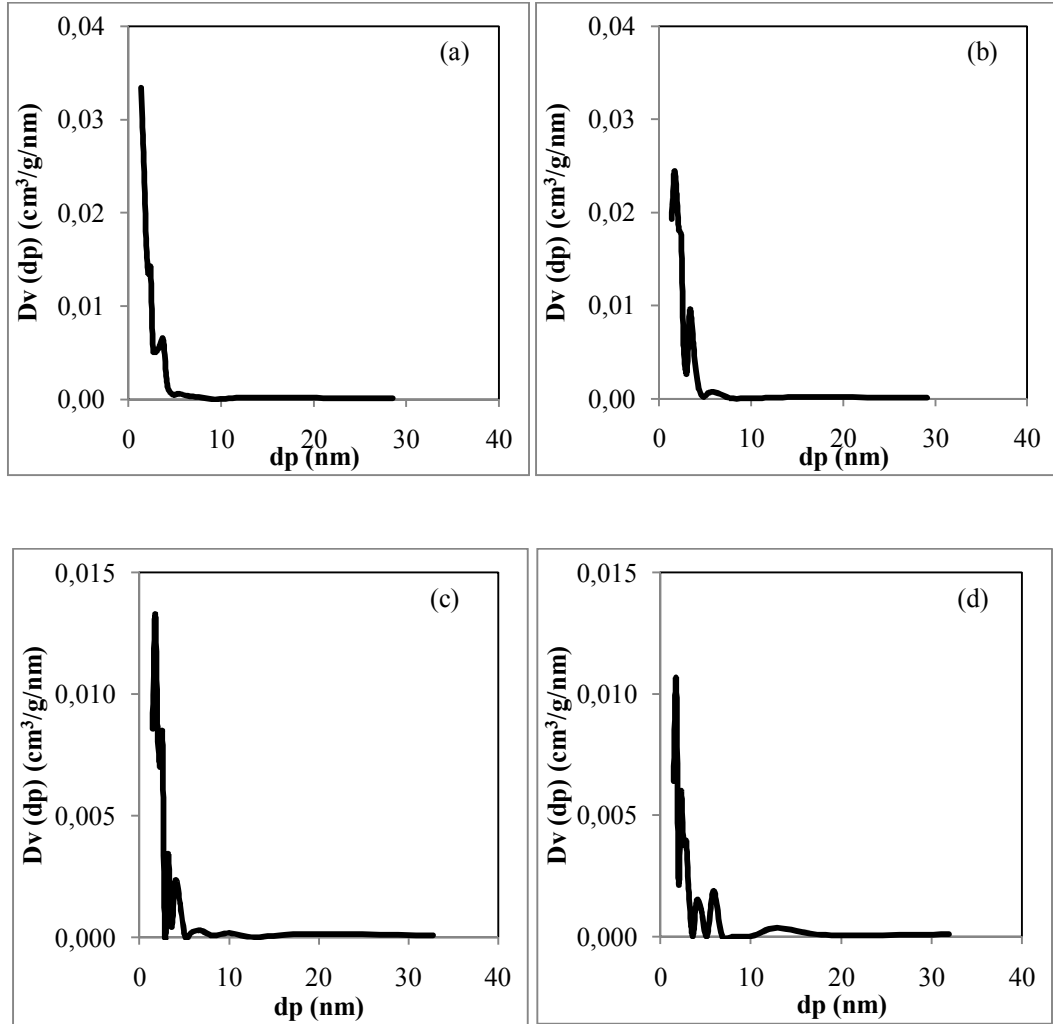
Şekil 5.22 incelendiğinde, TPA yüklenmiş MCM-48-HTS malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinde H4 tipi histerezislerin oluştuğu ve en geniş histerezis bölgelerine HTS-%20 malzemesinin sahip olduğu görülmektedir. Bağıl basıncın  $0,40 < P/P_o < 0,95$  olduğu aralıkta HTS-%10 malzemesi;  $0,05 < P/P_o < 0,15$  ve  $0,40 < P/P_o < 0,95$  olduğu aralıklarda HTS-%20 malzemesi;  $0,05 < P/P_o < 0,30$  ve  $0,30 < P/P_o < 0,95$  olduğu aralıklarda HTS-%40 malzemesi için geniş histerezis bölgelerinin varlığı tespit edilmiştir. Buna rağmen, HTS-%30 malzemesi için  $0,30 < P/P_o < 0,60$  aralığında dar bir histerezis bölgesi gözlenmiştir.



Şekil 5.22. MCM-48-HTS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Bağıl basıncın  $0,95 < P/P_0 < 1,00$  olduğu aralıklarda, adsorplanan gaz hacimlerdeki ani yükselişin yapıdaki makro gözeneklerden ve parçacıklar arasındaki boşluklardan kaynaklandığı bilinmektedir [261].

BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı dağılımlarını içeren Şekil 5.23 incelendiğinde; HTS-%10 için 2,4 nm ve 3,8 nm değerlerinde, HTS-%20 için 3,4 nm değerinde, HTS-%30 için 2,6 nm, 3,2 nm ve 4,0 nm değerlerinde ve HTS-%40 için 2,3 nm, 2,9 nm ve 4,0 nm değerlerinde görülen küçük pikler bu çap değerlerindeki ikincil mezo gözeneklerin varlığının göstergesidir [262]. Ayrıca HTS-%20 için 5,5 nm değerinde, HTS-%30 için 6,9 nm ve 10,0 nm değerlerinde,

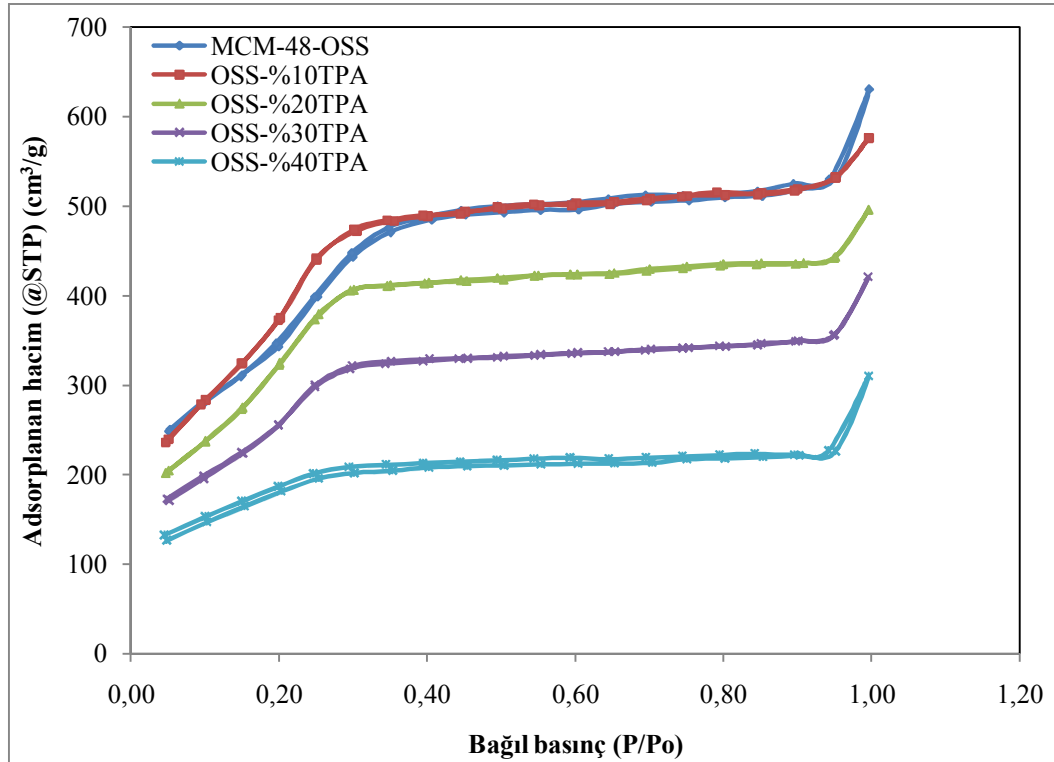


Şekil 5.23. TPA yüklenmiş MCM-48-HTS numunelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40

HTS-%40 için 5,9 nm ve 12,9 nm değerlerinde görülen pikler bu çap değerlerindeki daha büyük mezo gözeneklerin varlığının göstergesidir. Çizelge 5.5'deki BJH desorpsiyon verilerinden hesaplanan ortalama gözenek çaplarına “ $d_p$ ” bakıldığında, HTS-%10 malzemesinin 1,4 nm, HTS-%20 malzemesinin 1,7 nm, HTS-%30 malzemesinin 1,8 nm ve HTS-%40 malzemesinin 1,7 nm civarında dağıldığı ve mikro gözenekli yapıya sahip oldukları görülmektedir. Son olarak, yüklenen TPA miktarının artmasıyla gözenek boyut dağılımını belirten pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir.

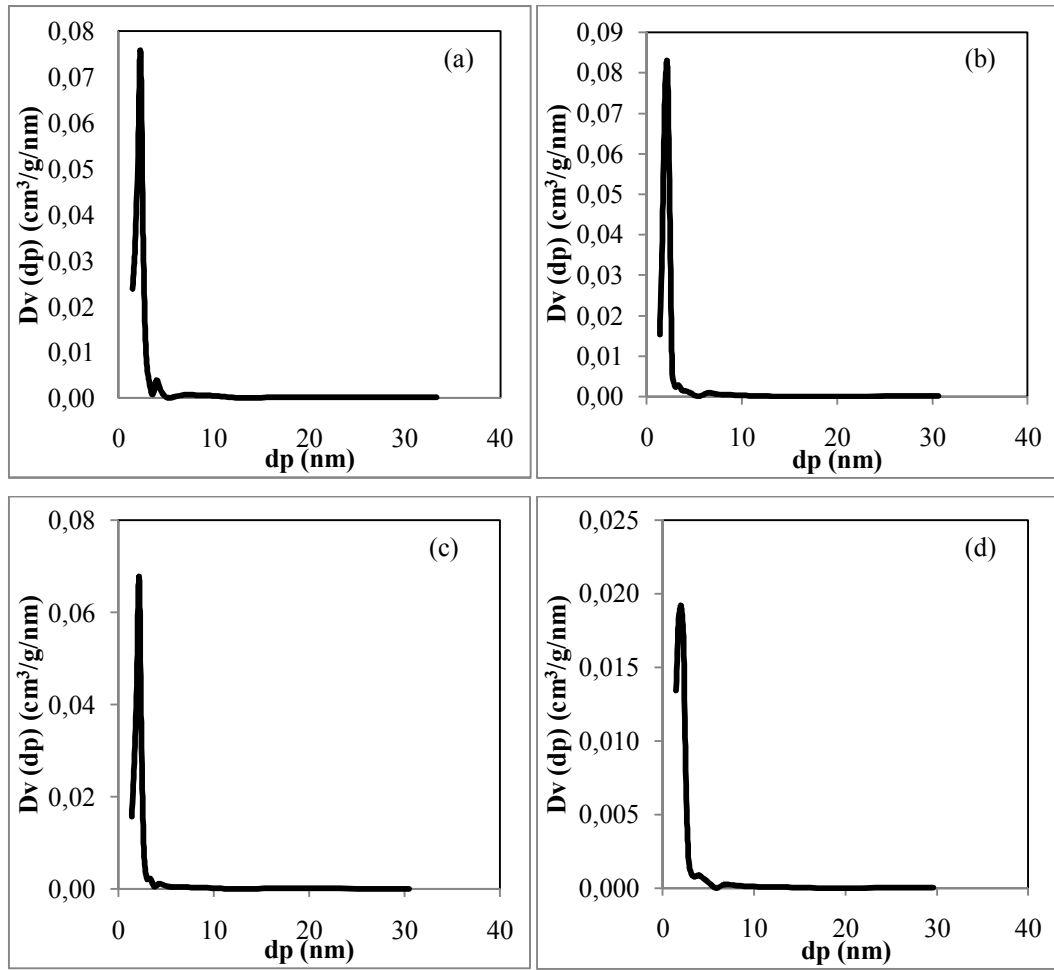
### 5.2.2.3. TPA yüklenmiş OSS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Oda sıcaklığında sentez metodu ile sentezlenmiş ve yapısına %10-40 oranlarında TPA yüklenmiş MCM-48 katalizörlerine ait azot adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi Şekil 5.24'de verilmiştir; heteropoli asit yüklemesinin MCM-48'in izoterm davranışını nasıl etkilediğini incelemek için silika bazlı MCM-48-OSS'ye ait izoterm de bu şekle eklenmiştir.



Şekil 5.24. MCM-48-OSS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 5.24 incelendiğinde, silika bazlı MCM-48-OSS malzemesinin  $0,30 < P/P_o < 0,95$  ve  $0,95 < P/P_o < 1,00$  aralıklarında dar histerezis bölgelerinin varlığı tespit edilmiştir. OSS-%10, OSS-%20 ve OSS-%30 katalizörlerinde belirgin bir şekilde histerezis aralığı gözlenmemesine rağmen,  $0,05 < P/P_o < 0,95$  ve  $0,95 < P/P_o < 1,00$  aralıklarında OSS-%40 malzemesi için geniş histerezis bölgelerinin varlığı tespit edilmiştir. Histerezis aralığının dar olması mezo gözenek boyut dağılımının dar bir bölgede olduğunun göstergesidir [258], Çizelge 5.5 incelendiğinde “ $d_p$ ” değerlerinin; OSS-%10 için 2,30 nm, OSS-%20 için 2,18 nm, OSS-%30 için 2,17 nm ve OSS-%40 için 2,03 nm olduğu görülmektedir. Ancak bağıl basıncın  $0,95 < P/P_o < 1,00$  olduğu aralıklarda, adsorplanan gaz hacimlerindeki ani yükseliş nedeniyle yapıda makro gözenekler ve parçacıklar arasında boşluklar olabileceği sonucuna ulaşılmıştır [261].

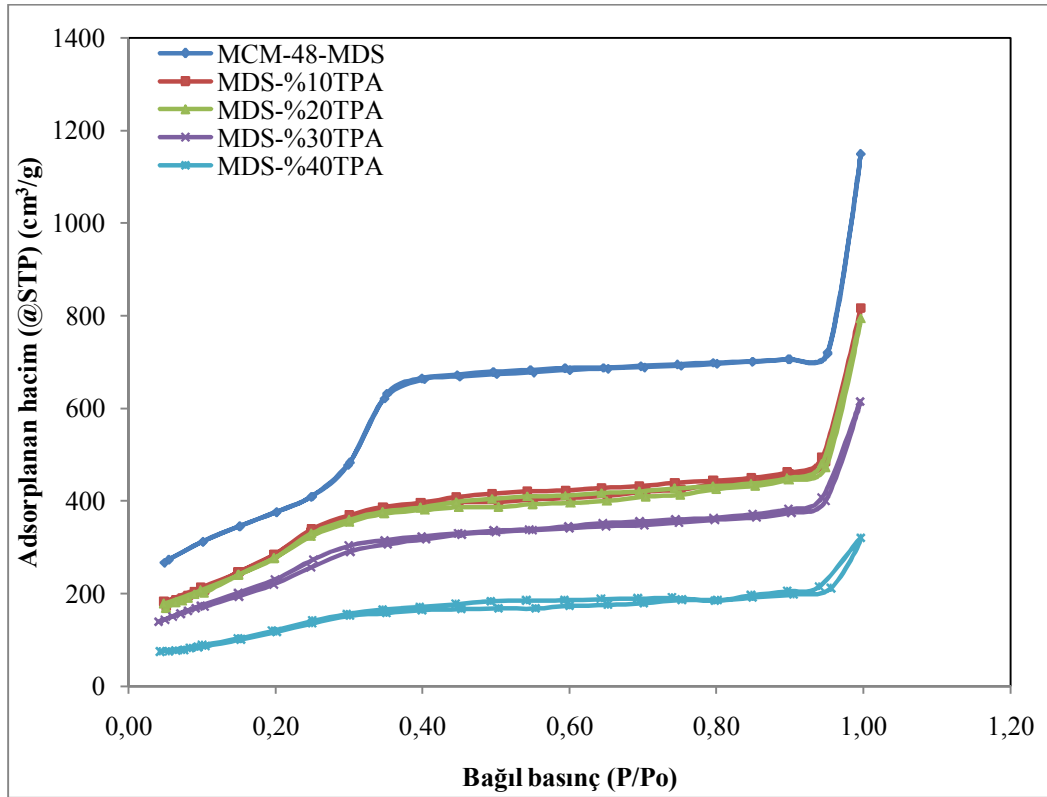


Şekil 5.25. TPA yüklenmiş MCM-48-OSS numunelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40

BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı dağılımlarını içeren Şekil 5.25 incelendiğinde; OSS-%10 için 4,0 nm değerinde, OSS-%20 için 3,4 nm değerinde, OSS-%30 için 3,4 nm ve 4,2 nm değerlerinde ve OSS-%40 için 4,0 nm değerinde görülen küçük pikler bu çap değerlerindeki ikincil mezo gözeneklerin varlığını göstermektedir [262]. Ayrıca OSS-%20 için 6,4 nm ve OSS-%40 için 6,9 nm değerinde görülen pikler bu katalizörlerin daha büyük mezo gözeneklere de sahip olduğunu ifade etmektedir.

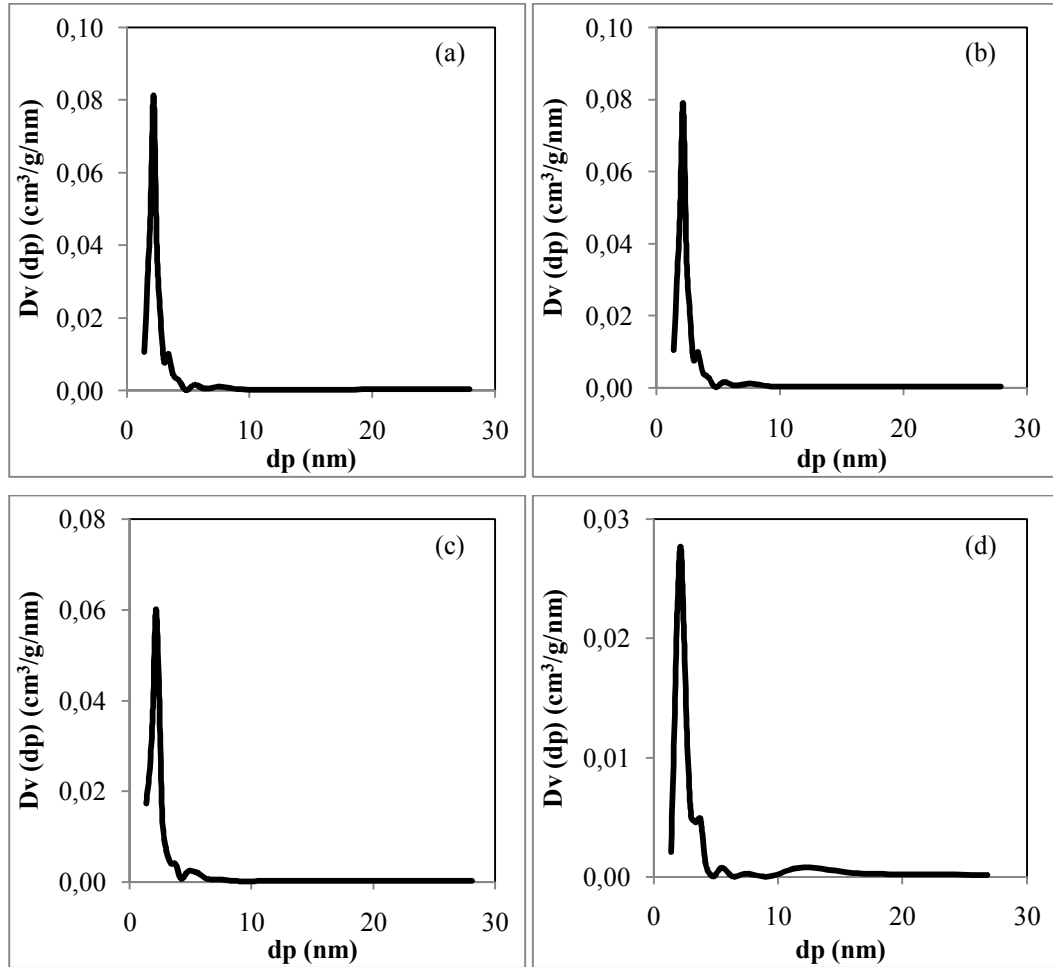
#### 5.2.2.4. TPA yüklenmiş MDS katalizörlerinin değerlendirilmesi

Mikrodalga sentez metodu ile sentezlenmiş ve yapısına %10-40 oranlarında TPA yüklenmiş MCM-48 katalizörlerine ait azot adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi Şekil 5.26’da verilmiştir; heteropoli asit yüklemesinin MCM-48’in izoterm davranışını nasıl etkilediğini incelemek için silika bazlı MCM-48-MDS’ye ait izoterm de bu şekle eklenmiştir.



Şekil 5.26. MCM-48-MDS-TPA malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 5.26 incelendiğinde, TPA yüklenmiş MCM-48-MDS malzemelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinde H4 tipi histerezislerin oluştuğu görülmektedir. Bağıl basıncın  $0,40 < P/P_0 < 0,90$  ve  $0,90 < P/P_0 < 0,95$  olduğu aralıklarda MDS-%10 ve MDS-%20 malzemeleri;  $0,30 < P/P_0 < 0,75$  ve  $0,85 < P/P_0 < 1,00$  olduğu aralıklarda MDS-%40 malzemeleri için yaklaşık aynı genişlikte histerezis bölgelerinin varlığı tespit edilmiştir. Buna rağmen, MDS-%30 malzemesi için bağıl basıncın  $0,15 < P/P_0 < 0,40$  ve  $0,60 < P/P_0 < 0,95$  olduğu aralıklarda dar histerezis bölgeleri gözlemlenmiştir. TPA yüklemesi arttıkça histerezis aralığında çok fazla değişim olmaması mezo gözenek boyut dağılımının dar bir bölgede ve bütün malzemelerde yaklaşık aynı değerde olduğunun göstergesidir, Çizelge 5.5 incelendiğinde “ $d_p$ ” değerlerinin MDS-%10, MDS-%20



Şekil 5.27. TPA yüklenmiş MCM-41-MDS numunelerinin gözenek boyut dağılımları (a) %10, (b) %20, (c) %30 ve (d) %40

ve MDS-%40 katalizörleri için 2,17 nm, MDS-%30 katalizörü için 2,18 nm olduğu görülmektedir. Ancak bağıl basıncın  $0,95 < P/P_0 < 1,00$  olduğu aralıklarda, adsorplanan gaz hacimlerindeki ani yükseliş nedeniyle yapıda makro gözenekler ve parçacıklar arasında boşluklar olabileceği sonucuna ulaşılmıştır [261].

BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı dağılımlarını içeren Şekil 5.27 incelendiğinde; MDS-%10 için 3,4 nm değerinde, MDS-%20 için 3,4 nm değerinde, MDS-%30 için 4,3 nm ve 4,8 nm değerlerinde, MDS-%40 için 3,8 nm değerinde görülen küçük pikler bu çap değerlerindeki ikincil mezo gözeneklerin varlığını göstermektedir [262]. Ayrıca MDS-%10 için 5,5 nm ve 7,6 nm değerlerinde, MDS-%20 için 5,5 nm değerinde, MDS-%40 için 5,5 nm, 7,5 nm ve 12,1 nm değerlerinde görülen pikler bu çap değerlerindeki daha büyük mezo gözeneklerin varlığının göstergesidir. Son olarak, yüklenen TPA miktarının artmasıyla gözenek boyut dağılımını belirten pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir.

HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenmiş ve yapısına TPA yüklenmiş MCM-48 malzemelerinin BJH desorpsiyon verilerinden elde edilen toplam gözenek hacim değerleri Çizelge 5.5’de yer almaktadır. MCM-48-HTS malzemesinin gözenek hacim değeri  $0,997 \text{ cm}^3/\text{g}$  iken, TPA yüklendikçe bu değer ters orantılı olarak azalmış ve HTS-%40 malzemesi için  $0,318 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. MCM-48-OSS malzemesinin gözenek hacim değeri  $0,976 \text{ cm}^3/\text{g}$  iken, OSS-%40 malzemesi için bu değer  $0,353 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Buna rağmen, HTS-%40 malzemesi ( $0,318 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) HTS-%30 ( $0,290 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) malzemesinden, OSS-%20 malzemesi ( $0,831 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) OSS-%10 malzemesinden ( $0,789 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) daha geniş gözenek hacim değerlerine sahiptirler. HTS-%40 ve OSS-%20 katalizörlerinin toplam gözenek hacim değerlerinin yüksek olmasının sebebi yapılarında bulundurabilecekleri makro gözenekler olarak açıklanabilmektedir. Gözenek hacim değerleri MCM-48-MDS malzemesi için  $1,189 \text{ cm}^3/\text{g}$ , MDS-%10 malzemesi için  $1,337 \text{ cm}^3/\text{g}$ , MDS-%20 malzemesi için  $1,301 \text{ cm}^3/\text{g}$ , MDS-%30 malzemesi için  $1,041 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve MDS-%40 malzemesi için  $0,544 \text{ cm}^3/\text{g}$  olmak üzere TPA miktarı ile ters orantılı olarak azalmıştır. MCM-48-MDS malzemesine %40’lık TPA yüklendiğinde gözeneklerin yaklaşık %54 oranında tıkanıp belirlenmiştir.

HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenmiş ve yapısına TPA yüklenmiş MCM-48 malzemelerinin  $0,05 < P/P_0 < 0,20$  bağıl basınç aralığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinden elde edilen BET özgül yüzey alanı değerleri Çizelge 5.5’de yer almaktadır. HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen silika bazlı MCM-48 malzemelerinin BET yüzey alanları sırasıyla  $1134 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $1250 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $1347 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir, yüzey alanlarının  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan yüksek değerlerde çıkması silika bazlı MCM-41 malzemelerinin yüksek gözenek hacmine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yapıya TPA eklenmesi sonucu gözeneklerin azalması beklenmekte ve bu durum yüzey alanının düşmesiyle açıklanmaktadır. HTS malzemesinin (%40’lık yüklemde ~ %80 azalma) BET yüzey alanındaki düşüşün, OSS (%40’lık yüklemde ~ %54) ve MDS (%40’lık yüklemde ~ %66) malzemelerinkinden daha fazla olduğu görülmektedir.

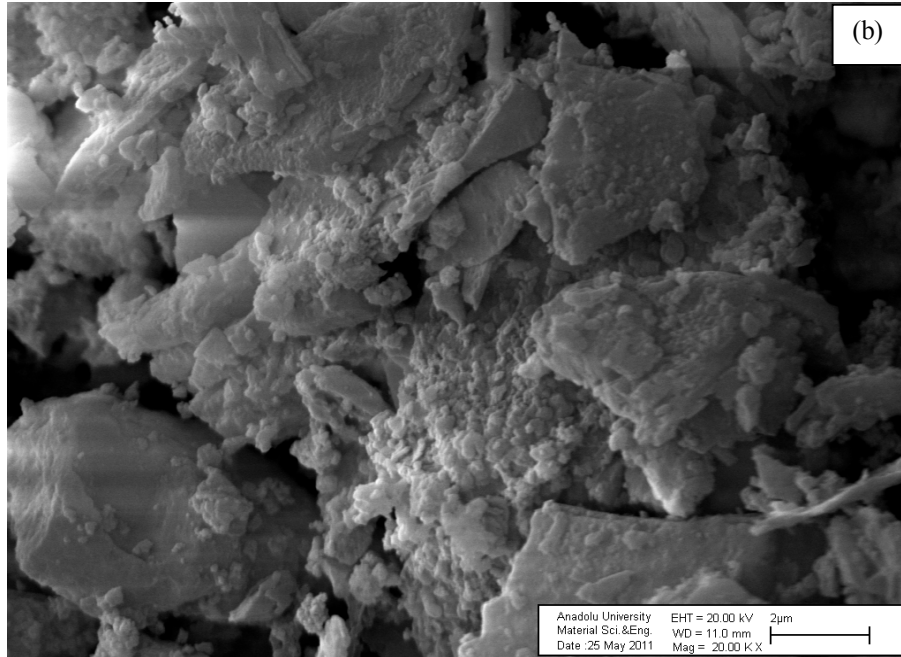
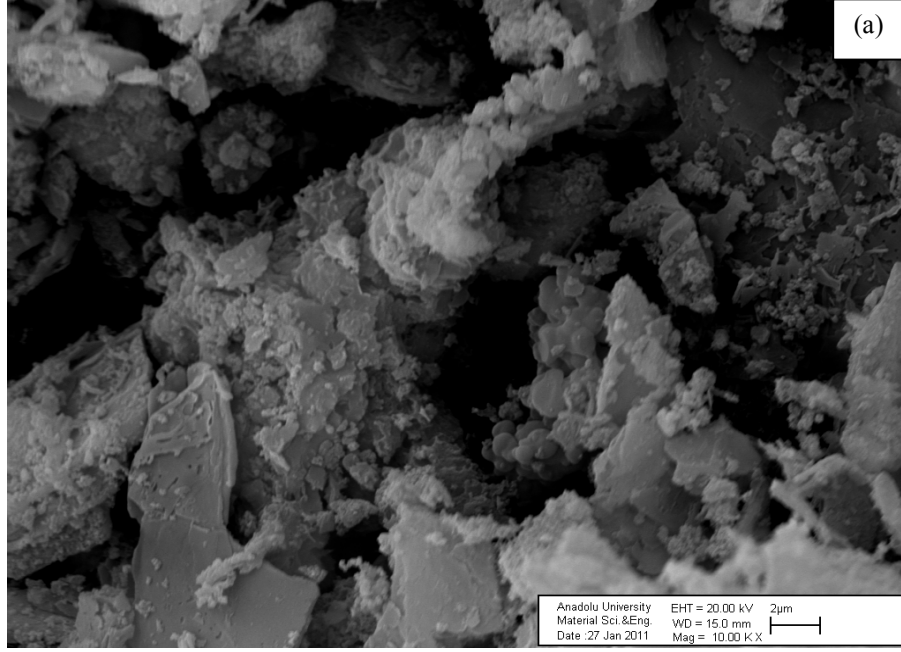
Çizelge 5.5. Silika bazlı MCM-48 ve TPA yüklenmiş MCM-48 malzemelerin BET sonuçları

Numune	BET özgül yüzey alanı $S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	Toplam gözenek hacmi $V_t (\text{cm}^3/\text{g})^{(1)}$	Ortalama gözenek çapı $d_p (\text{nm})^{(1)}$
MCM48-HTS	1134	0,997	2,18
HTS-10%	820	0,594	1,41
HTS-20%	702	0,599	1,69
HTS-30%	402	0,290	1,76
HTS-40%	231	0,318	1,74
MCM48-OSS	1250	0,976	2,17
OSS-10%	1241	0,789	2,30
OSS-20%	1235	0,831	2,18
OSS-30%	953	0,660	2,17
OSS-40%	580	0,355	2,03
MCM48-MDS	1374	1,189	2,73
MDS-10%	1114	1,337	2,17
MDS-20%	1084	1,301	2,17
MDS-30%	827	1,041	2,18
MDS-40%	454	0,544	2,17

<sup>(1)</sup>  $V_t$  (toplam gözenek hacmi) ve  $d_p$  (ortalama gözenek çapı) değerleri BJH metodu ve desorpsiyon verileri kullanılarak değerlendirilmiştir.

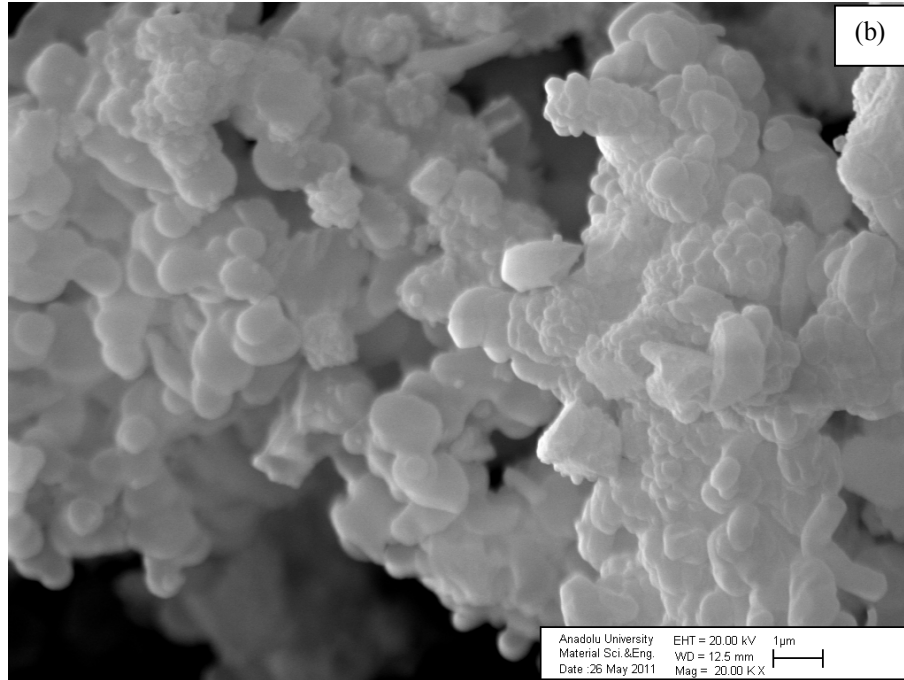
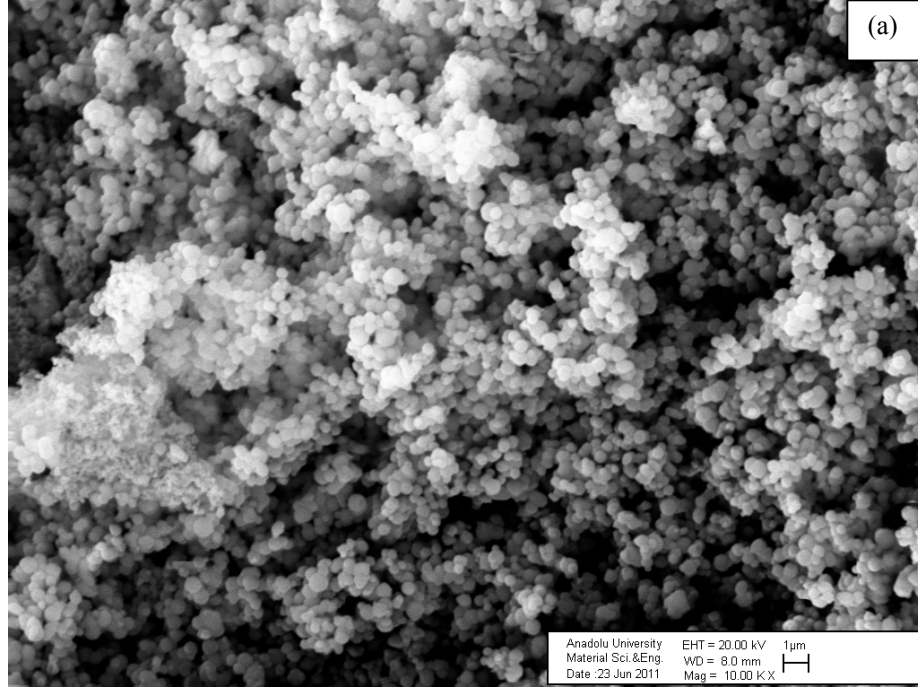
### 5.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

HTS, OSS ve MDS metotları ile sentezlenen silika bazlı MCM-48 ve yapısına %30 TPA yüklenen MCM-48 malzemelerinin morfolojilerinin incelendiği SEM sonuçları Şekil 5.28-Şekil 5.30'da verilmiştir.



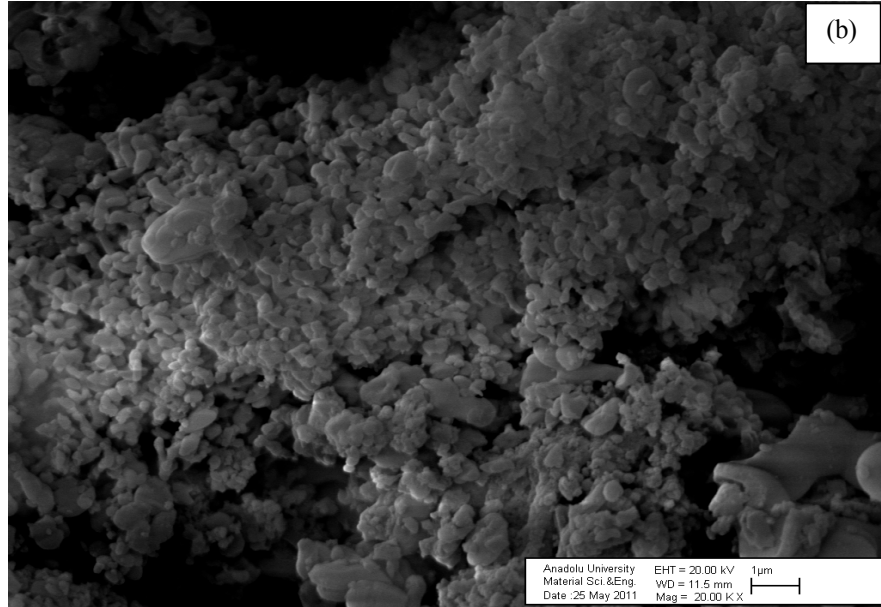
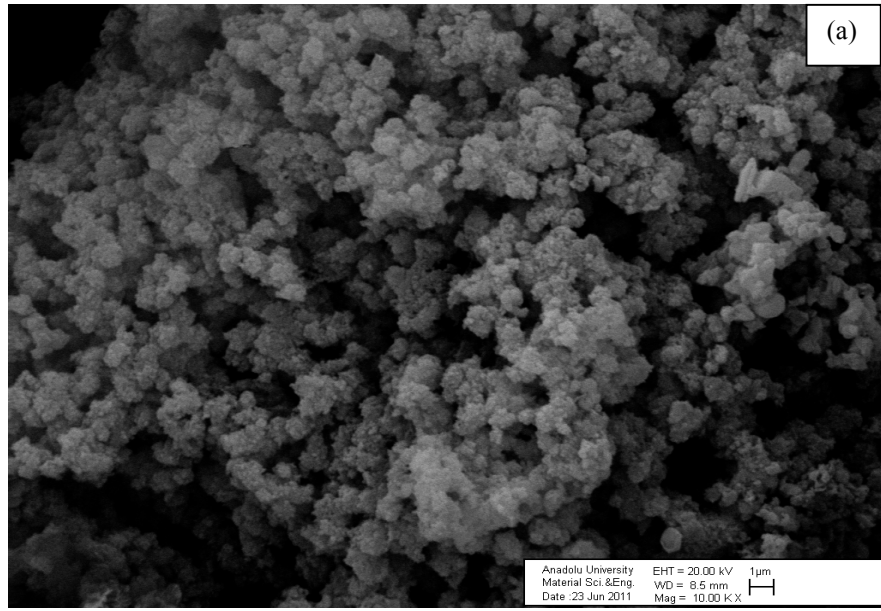
Şekil 5.28. MCM-48 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) HTS ve (b) HTS-%30TPA

Şekil 5.28'e göre, hem MCM-48-HTS hem de HTS-%30 malzemeleri düzgün olmayan tabakalı bir yapıya ve homojen olmayan parçacık boyutlarına sahiptirler. Katalizörlerin yüzeyinde yer yer kümeleşmelerin ve bazı bölgelerde küresel parçacıkların oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.29. MCM-48 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) OSS ve (b) OSS-%30TPA

Şekil 5.29 incelendiğinde, MCM-48-OSS numunesine %30'luk TPA yüklendiğinde yapının asit eklenmesinden belirgin bir şekilde etkilenmediği görülmektedir. MCM-48-OSS malzemesinin homojen dağılıma sahip küresel parçacıklardan oluştuğu, numuneye %30 TPA yüklendiğinde malzemedeki parçacıkların küreselliğini koruduğu ancak gözenek boyutlarının homojen olmadığı görülmektedir. BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı dağılımlarına göre tespit edilen farklı boyutlardaki gözeneklerin varlığı SEM görüntülerinde de açıkça görülmektedir.



Şekil 5.30. MCM-48 malzemelerine ait SEM görüntüleri (a) MDS ve (b) MDS-%30TPA

Şekil 5.30 incelendiğinde, MCM-48-MDS numunesine %30'luk TPA yüklendiğinde yapının asit eklenmesinden belirgin bir şekilde etkilenmediği görülmektedir. MCM-48-MDS malzemesinin homojen dağılıma sahip küresel parçacıklardan oluştuğu, numuneye %30 TPA yüklendiğinde malzemedeki parçacıkların küreselliğini koruduğu ancak gözenek boyutlarının homojen olmadığı görülmektedir. BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı dağılımlarına göre tespit edilen farklı boyutlardaki gözeneklerin varlığı SEM görüntülerinde de açıkça görülmektedir. Bununla birlikte MDS-%30 katalizörünün yüzeyinde yer yer kümeleşmelerin oluştuğu görülmektedir.

#### 5.2.4. Enerji Dağılım X-ışınları Spektroskopisi (EDS) sonuçları

HTS, OSS ve MDS metotları kullanılarak sentezlenen ve yapılarının daha aktif bir hale getirilmesi amacıyla yaş emdirme metodu kullanılarak %30 TPA yüklenen MCM-48 malzemelerinin EDS grafikleri EK-8'de verilmiştir. Malzemelere yüklenen TPA ve silisyum miktarını belirlemek amacıyla yapılan EDS analizlerine ait sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6'daki EDS sonuçlarına göre; her üç metotla sentezlenmiş MCM-48 malzemelerinin katı içindeki atomik W/Si oranları birbirine oldukça yakındır ve sentez çözeltisinde olması gereken teorik W/Si atomik oranına (%30'luk yükleme için 0,1073) göre EDS sonuçlarında elde edilen W/Si atomları

Çizelge 5.6. %30 TPA yüklenmiş MCM-48 malzemelerinin EDS sonuçları (%30'luk yükleme için sentez çözeltisindeki W/Si atomik oranı=0,1073)

Numune Adı	Element	Atomik Konsantrasyonu (%)	Atomik W/Si Oranı
MCM-48-HTS	Si	25,53	0,259
	W	6,61	
MCM-48-OSS	Si	14,63	0,276
	W	4,03	
MCM-48-MDS	Si	26,37	0,286
	W	7,53	

(HTS-%30 için 0,2589, OSS-%30 için 0,2755 ve MDS-%30 için 0,2856) daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni TPA yüklemesiyle birlikte duvardaki silisyum atomlarının yerine TPA moleküllerinin geçmesi olarak açıklanabilir.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında MCM-41 ve MCM-48 türü mezo gözenekli destek malzemeleri hidrotermal sentez, oda sıcaklığında sentez ve mikrodalga sentezi olmak üzere üç farklı metotla sentezlenmiş ve bu malzemelere metanol çözeltilerinde yaş emdirme metodu ile ağırlıkça %10-40 aralığında tungstofosforik asit eklenmiştir. Daha sonra, tüm katalizörler, fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD, BET, SEM ve EDS metotları ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları incelenerek, farklı sentez metotlarının destek malzemeleri ve katalizörlerin özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

Silika bazlı MCM-41 destek malzemeleri incelendiğinde, en iyi kristal yapıya HTS metodu ile üretilen malzemenin sahip olduğu görülmüştür. Bu malzeme için ana pikin yanı sıra ikincil pikler de elde edilmiştir; bu da malzemenin düzenli altıgen gözeneklere sahip olduğunu kanıtlamaktadır. İkinci olarak, MDS metodu ile üretilen malzeme incelendiğinde, ana karakteristik pikin,  $2,5^\circ$  civarında elde edildiği ancak ikincil piklerin belirgin olarak elde edilemediği görülmüştür. Son olarak, OSS metodu ile üretilen malzeme incelendiğinde, ana pikin yanı sıra ikincil piklerin de oluştuğu ve malzemenin düzenli altıgen gözeneklere sahip olduğu ancak ana pikteki genişleme nedeniyle yapının HTS malzemesinden daha düzensiz olduğu belirlenmiştir. Özetle, XRD sonuçları incelendiğinde, en iyi kristal yapıya MCM-41-HTS malzemesinin en kötü kristal yapıya ise MCM-41-MDS malzemesinin sahip olduğu belirlenmiştir. XRD verileri kullanılarak hesaplanan duvar kalınlıkları incelendiğinde HTS ve MDS malzemelerinin duvar kalınlıklarının birbirine yakın olduğu (sırasıyla 1,84 ve 1,88 nm); OSS malzemesi için duvar kalınlığının daha düşük olduğu (1,71 nm) görülmüştür. Bu sonuç farklı ısı uygulamalarda HTS ve MDS malzemelerinin OSS malzemesinden daha kararlı olacaklarını göstermektedir.

BET sonuçları incelendiğinde, silika bazlı MCM-41 destek malzemeleri arasında en yüksek yüzey alanına HTS malzemesinin ( $1367 \text{ m}^2/\text{g}$ ), en düşük yüzey alanına ise MDS malzemesinin sahip olduğu ( $1124 \text{ m}^2/\text{g}$ ) görülmektedir. Buna ek olarak, tüm malzemelerin IUPAC tanımına göre IV. tip izoterme sahip olduğu ve gözenek dağılımlarının düzenli olduğu görülmüştür. HTS malzemesi için ortalama gözenek çapı 2,7 nm, OSS malzemesi için 2,2 nm ve MDS

malzemesi için ise 2,9 nm olarak mezo gözenek bölgesinde elde edilmiştir; ayrıca OSS malzemesi için 3,8 nm civarında ikincil mezo gözeneklerin varlığı tespit edilmiştir.

SEM sonuçları silika bazlı MCM-41-MDS ve MCM-41-OSS malzemelerinin homojen dağılımlı küresel parçacıklardan oluştuğunu ancak MCM-41-HTS malzemesinin katmanlı ve düzensiz parçacık yapısına sahip olduğunu göstermiştir.

Silika bazlı MCM-41 malzemelerine yaş emdirme metodu ile TPA eklendikten sonra elde edilen HTS, OSS ve MDS katalizörleri incelendiğinde HTS ve MDS katalizörlerinin benzer özellikler taşıdığı, OSS katalizörlerinin ise daha farklı özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

İlk olarak XRD sonuçları incelendiğinde, HTS katalizörlerinde %10 ve %20'lik yüklemelerde asit eklemenin MCM-41 yapısını bozmadığı ancak %30 ve %40'lık yüklemeler için ana pikin ve ikincil piklerin kaybolduğu yani yapının bozulduğu görülmüştür. OSS katalizörleri için %10'luk yüklemeden itibaren ana pikin şiddetinin azaldığı ancak ikincil piklerin düşük şiddette oluştuğu yani yapının korunduğu görülmüştür. MDS katalizörleri için artan asit yüklemesi ile birlikte ana pikin şiddeti düşmüş ancak kristal yapı önemli ölçüde korunmuştur. Hem HTS hem de MDS katalizörleri için TPA piklerinin belirgin şekilde elde edilmediği yani bu katalizörler için asidin mezo gözenekler içine veya amorf silika duvarlara yüklendiği tespit edilmiştir. OSS katalizörleri için ise sadece %40'lık yüklemelerde 10-40° arasında, TPA pikleri elde edilmiştir; bu da, bu katalizör için, asidin önemli kısmının katalizörün dış yüzeyine eklendiğini göstermektedir.

BET sonuçları, %10 ve %20'lik yüklemelerde, HTS katalizörlerinin diğer katalizörlerden daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ancak %30 ve %40'lık yüklemelerde yapıdaki bozulma nedeni ile HTS numunelerinin yüzey alanlarında önemli ölçüde düşüş olduğunu göstermiştir. OSS ve MDS katalizörleri için %30'luk yüklemelerdeki yüzey alanı değerleri sırasıyla 942 ve 808 m<sup>2</sup>/g olarak, %40'lık yüklemelerde ise bu değerler sırasıyla 877 ve 665 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Buna karşılık, HTS katalizörleri için yüzey alanı değerleri %30 ve %40'lık yüklemeler için sırasıyla 428 m<sup>2</sup>/g ve 259 m<sup>2</sup>/g olarak elde edilmiştir.

Gözenek hacimleri, HTS-%30 ve HTS-%40 katalizörleri hariç, tüm katalizörlerde  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'ın üstünde bulunmuştur yani tüm katalizörde önemli ölçüde gözeneklilik mevcuttur. Gözenek çapları ise, benzer şekilde HTS-%30 ve HTS-%40 katalizörleri hariç, tüm katalizörler için asit yüklenmesi ile değişmemiş ve 3 nm civarında sabit kalmıştır.

SEM sonuçları, silika bazlı MCM-41 malzemelerine benzer olarak, TPA eklenmiş MCM-41 katalizörleri için de HTS katalizörlerinin katmanlı yapıda olduğunu, diğer katalizörlerin ise homojen dağılımlı küresel parçacıklar sahip olduğunu ve asit eklemenin parçacık yapısını, bölgesel kümeleşmeler dışında, çok fazla etkilemediğini göstermiştir. EDS sonuçları incelendiğinde ise en fazla asidin MDS katalizörlerine en az asidin ise HTS katalizörlerine yüklendiği görülmüştür; HTS ve MDS katalizörlerindeki yükleme oranları birbirine çok yakındır, ancak; OSS katalizöründeki yükleme miktarı diğer katalizörlerden daha azdır.

Özetle, karakterizasyon sonuçları incelendiğinde, OSS katalizörleri için düzenli kristal yapılar, yüksek BET yüzey alanları ve yüksek BJH gözenek hacimleri elde edildiği, asit eklenmesiyle birlikte kristal yapıların fazla bozulmadığı ve gözeneklerin tıkanmadığı (ortalama BJH gözenek çaplarının değişmediği) görülmüştür. Tüm bu bulgular, OSS katalizörlerinin potansiyel katalitik uygulamalarda başarılı olacağını göstermektedir. %30 ve %40'luk yüklemelerde, yapıdaki önemli bozulmalar nedeniyle, HTS türü katalizörlerin katalitik aktivitelerinin olumsuz etkileneceğine karar verilmiştir. MDS katalizörleri için ise; yüksek asit yüklemelerinde ikincil pikler oluşmamasına rağmen ana pikin düşük şiddette elde edilerek yapının korunması, yüksek yüzey alanları, gözenek hacimleri ve geniş gözenek çapları elde edilmesi bu katalizörlerin katalitik aktivitelerini arttıracak faktörler olarak belirlenmiştir. Tüm bu nedenlerle, HPA içerikli MCM-41 türü katalizörlerin üretiminde, OSS ve MDS metotlarının HTS metodundan daha başarılı olduğunu ve bu metotlar ile üretilen katalizörlerin potansiyel katalitik uygulamalarda HTS metodu ile üretilen katalizörlerden daha başarılı olacaklarını göstermektedir.

Silika bazlı MCM-48 destek malzemeleri incelendiğinde en iyi kristal yapıya OSS metodu ile üretilen malzemenin sahip olduğu görülmüştür. Bu malzeme için ana pikin yanı sıra ikincil pikler de elde edilmiştir; bu da malzemenin düzenli kübik gözeneklere sahip olduğunu (long range order)

kanıtlamaktadır; ancak ana pikte genişlemede yapıdaki kimi bozulmaların olduğunu ve parçacık dağılımının homojen olmadığını göstermektedir. İkinci olarak, MDS metodu ile üretilen malzeme incelendiğinde, ana karakteristik pikin, beklenildiği gibi  $2,5^\circ$  civarında elde edildiği ancak ikincil piklerin belirgin olarak elde edilemediği görülmüştür. Son olarak, HTS metodu ile üretilen malzeme incelendiğinde, ana düşük şiddetle elde edildiği ve ikincil piklerin oluşmadığı görülmüştür. Özetle, XRD sonuçları incelendiğinde, en iyi kristal yapıya MCM-48-OSS malzemesinin en kötü kristal yapıya ise MCM-48-HTS malzemesinin sahip olduğu belirlenmiştir. XRD verileri kullanılarak hesaplanan duvar kalınlıkları incelendiğinde, bu değerlerin tüm malzemeler için birbirine oldukça yakın olduğu ( $\sim 0,8-0,85$  nm) görülmüştür; bu nedenle herhangi bir uygulamada tüm malzemelerin benzer ısıl kararlılık göstermesi beklenmektedir.

BET sonuçları incelendiğinde, silika bazlı MCM-48 destek malzemeleri arasında en yüksek yüzey alanına MDS malzemesinin ( $1374$  m<sup>2</sup>/g), en düşük yüzey alanına ise HTS malzemesinin sahip olduğu ( $1134$  m<sup>2</sup>/g) görülmektedir. Buna ek olarak, tüm malzemelerin IUPAC tanımına göre IV. tip izoterme sahip olduğu ve gözenek dağılımlarının düzenli olduğu görülmüştür. HTS ve OSS malzemeleri için ortalama gözenek çapları sırasıyla  $2,17$  nm ve  $2,18$  nm, MDS malzemesi için ise  $2,73$  nm olarak mezo gözenek bölgesinde elde edilmiştir; ayrıca OSS ve HTS malzemeleri için ikincil mezo gözeneklerin varlığı tespit edilmiştir. Silika bazlı MCM-48 malzemeleri içinde sadece HTS malzemesi için histerezis bölgesi oluşumu gözlenmiş, bu da  $3,8$  ve  $4,8$  nm civarındaki ikincil mezo gözeneklerin varlığı ile açıklanmıştır.

SEM sonuçları silika bazlı MDS ve OSS malzemelerinin homojen dağılımlı parçacıklardan oluştuğunu ancak HTS malzemesinin katmanlı ve düzensiz parçacık yapısına sahip olduğunu göstermiştir.

Silika bazlı MCM-48 malzemelerine yaş emdirme metodu ile TPA eklendikten sonra elde edilen HTS, OSS ve MDS katalizörleri incelendiğinde OSS ve MDS katalizörlerinin benzer özellikler taşıdığı, HTS katalizörlerinin ise daha farklı özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

İlk olarak XRD sonuçları incelendiğinde, OSS ve MDS katalizörleri için asit eklemenin katalizör yapısını fazla etkilemediği ve TPA'ya ait piklerin belirgin şekilde elde edilmediği görülmüştür; bu da asidin, bu katalizörler için, amorf

silika duvarlara veya mezo gözeneklerin içine yüklendiğini ifade etmektedir. HTS katalizörleri için ise asit eklenmesiyle birlikte yapının önemli ölçüde bozulduğu ve 10-40° arasında, TPA piklerinin belirgin bir şekilde elde edildiği görülmüştür; bu da, asidin büyük kısmının katalizörlerin dış yüzeyine eklendiğini göstermektedir.

BET sonuçları, tüm katalizörler için, asit yüklenmesi ile birlikte BET yüzey alanlarının düştüğünü göstermiştir. %10'luk ve %20'lik yüklemelerde, bu düşüş çok fazla olmamakla birlikte, %30'luk ve %40'lık yüklemelerde, özellikle HTS katalizörleri için, önemli ölçüde azalma gözlemlenmiştir.

En yüksek gözenek hacimlerine MDS katalizörlerinin, en düşük gözenek hacimlerine ise HTS katalizörlerinin sahip olduğu tespit edilmiş ve tüm katalizörler için asit eklenmesi ile birlikte gözenek hacimlerinde düşüş görülmüştür. Tüm katalizörlerin mezo gözenekli olduğu ve MDS katalizörleri için farklı asit yüklemelerinin gözenek çapını değiştirmedeği tespit edilmiştir.

Silika bazlı MCM-48 malzemelerine benzer olarak TPA eklenmiş MCM-48 katalizörleri için de HTS katalizörlerinin katmanlı yapıda olduğu, diğer katalizörlerin ise homojen dağılımlı parçacıklara sahip olduğu ve asit eklenmesiyle birlikte kümeleşmeler olduğu görülmüştür. Son olarak, EDS sonuçları incelendiğinde, en fazla asidin MDS katalizörlerine en az asidin ise HTS katalizörlerine yüklendiği; ancak yükleme oranları arasındaki farkın ihmal edilebilecek kadar az olduğu görülmüştür; bu da asit yükleme "miktarı" açısından metotlar arasında önemli bir fark olmadığını göstermektedir.

Özetle, MCM-48 türü katalizörler için en iyi kristal yapıya OSS katalizörlerinin en kötü kristal yapıya ise HTS katalizörlerinin sahip olduğu görülmüştür. Tüm katalizörler için, asit eklenmesiyle birlikte, yüzey alanları ve gözenek hacimlerinde düşme eğilimi görülmüş ancak bu olumsuz etkiler en fazla HTS türü katalizörlerde gözlemlenmiştir. MDS ve OSS katalizörleri benzer karakterizasyon sonuçları (iyi kristal yapı, yüksek BET yüzey alanları ve BJH gözenek hacimleri, dar gözenek dağılımı) göstererek HTS katalizörlerinden daha başarılı bulunmuş ve ileri katalitik çalışmalarda MDS ve OSS katalizörleri içinde ise daha yüksek gözenek hacmine ve yüksek asit yüklemesinde (%40) daha geniş gözenek çapına sahip olması nedeniyle MDS katalizörlerinin katalitik uygulamalarda daha başarılı olacağı tahmin edilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, farklı sentez metotları ile MCM-41 ve MCM-48 türü mezo gözenekli katalizörler yüksek yüzey alanları ve yüksek gözenek hacimleri ile elde edilmiş ve katalizörlere önemli miktarda asit yüklemesi yapılmıştır. Katalitik uygulamalarda yüzey alanı, gözeneklilik ve aktif malzeme miktarının (asit miktarının) önemli olduğu göz önüne alındığında, ilerki çalışmalarda bu çalışmada elde edilen katalizörlerin (özellikle MDS ve OSS metotları ile üretilen katalizörlerin) katalitik aktivitelerinin uygun bir reaksiyonda denenmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Anastas, P.T. ve Warner, J. C., *Green Chemistry; Theory and Practice*, Oxford Univ. Press, 1998.
- [2] Clark, J. H., *Green Chem.*, **1**, 1, 1999.
- [3] Misono, M., Ono, I., Koyano, G. ve Aoshima, A., “Heteropolyacids. Versatile green catalysts usable in a variety of reaction media”, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 7, 1305–1311, 2000.
- [4] Misono, M., *76<sup>th</sup> National Meeting of Chem. Soc.*, Japan, 1999.
- [5] Campbell, I.M., *Catalysis at Surfaces*, London, Chapman and Hall, 1-14, 1988.
- [6] Barrault, J., Clacens, J.M., Vanhove, C. ve Bancquart, S., “Catalysis and Fine Chemistry”, *Catal. Today*, **75**, 177–181, 2002.
- [7] Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. ve Beck, J.S., “Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesised by a Liquid-Crystal Template Mechanism”, *Nature*, **359**, 710-12, 1992.
- [8] Eroglu, I. ve Dogu, T., “The effect of axial dispersion on mass transfer between gases and liquids in a trickle bed reactor”, *Inorganica Chimica Acta Letters*, 170, 1980.
- [9] Adam, J., Antonakou, E., Lappas, A., Stöcker, M., Nilsen, M.H., Bouzga, A., Hustad, J.E. ve Øye, G., “In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **96**, 93–10, 2006.
- [10] 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.
- [11] Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., ve Schlenkert, J.L., “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates”, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843, 1992.
- [12] Meier, W.M. ve Olson, D.H., *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3rd. ed. Revised, Butterworth-Heineman & Co., Guildford, 1992.

- [13] Szostak, R., *Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [14] Estermann, M., McCusker, L.B., Baerlocher, C., Merrouche, A. ve Kessler, H., *Nature*, **352**, 320-323, 1991.
- [15] Dessau, R.M., Schlenker, J.L. ve Higgins, J.B., *Zeolites*, **10**, 522-524, 1990.
- [16] Davis, M.E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garces, J. ve Crowder, C., *Nature*, **331**, 698-699, 1988.
- [17] Tanabe, K. ve Hoelderrich, W.F., *Appl. Catal. A: General*, **181**, 399, 1999.
- [18] Hoelderrich, W.F. ve Heinz, D., *Res. Chem. Intermed.*, **24**, 337, 1998.
- [19] Horsely, J.A., *Chemtech.*, **27**, 45, 1997.
- [20] Deepa, M. ve Ford, M.E., *J. Org. Chem.*, **53**, 4594, 1988.
- [21] Webar, R.E., Fletcher, J.C.Q., Moeller, K.P. ve O-Connor, C.I., *Micropor. Mater.*, **7**, 151, 1996.
- [22] Corbin, D.R., Schwarz, S. ve Sonnochen, G.C., *Catal. Today*, **37**, 71, 1997.
- [23] Maxwell, I.E. ve Stork, W.H.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 571, 1991.
- [24] Blauwhoff, P.M.M., Gosselink, J.W., Kieffer, E.P., Sie, S.T., Stork, W.H.J., Weitkamp, J. ve Puppe, L., (Eds.), "Catalysis and Zeolites", *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, 437-538, 1999.
- [25] Guo, X., Xue, N., Liu, S., Guo, X., Ding, W. ve Hou, W., "One-step synthesis and structural characterization of mesoporous vanadosilicates and super-microporous vanadosilicates", *Microporous and Mesoporous Materials*, **106**, 246-255, 2007.
- [26] Barton, T.J., Bull, L.M., Klemperer, W.G., Loy, D.A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P.A., Pez, G., Scherer, G.W., Vartuli, J.C. ve Yaghi, O.M., "Tailored Porous Materials", *Chem.Mater.*, **11**, 2633, 1999.
- [27] Ma, Y., Tong, W., Zhou, H. ve Suib, L., "A Review of Zeolitelike Porous Materials", *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**, 243, 2000.
- [28] Cheetham, A.K., Ferey, G. ve Loiseau, T., "Open-Framework Inorganic Materials", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 3269, 1999.
- [29] Behrens, P., "Mesoporous Inorganic Solids", *Adv. Mater.*, **5**, 127, 1993.

- [30] Selvam, P., Bhatia, S.K. ve Sonwane, C.G., “Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3237-3261, 2001.
- [31] Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. ve Kato, C., “The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Mesoporous Materials”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988, 1990.
- [32] Inagaki, S., Fukushima, Y. ve Kuroda, K., “Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials From a Layered Polysilicate”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680, 1993.
- [33] Zhai, Q.Z. ve Wang, P., “Preparation, Characterization and Optical Properties of Lanthanum-(Nanometer MCM-41) Composite Material”, *J. Iran. Chem. Soc.*, **5**, 2, 268-273, 2008.
- [34] Gies, H., Grabowski, S., Bandyopadhyay, M., Grünert, W., Tkachenko, O.P., Klementiev, K.V. ve Birkner, A., “Synthesis and characterization of silica MCM-48 as carrier of size-confined nanocrystalline metal oxides particles inside the pore system”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **60**, 31–42, 2003.
- [35] Sayari, A., “Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves”, *Chem. Mater.*, **8**, 1840-1852, 1996.
- [36] Corma, A., *Chem. Rev.*, **97**, 2373, 1997.
- [37] Beck, J.S., *Method for Synthesizing Mesoporous Material*, U.S. Patent 5,057,296, 1991.
- [38] Tanev, P.T. ve Pinnavaia, T.J., “A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves”, *Science*, **267**, 865, 1995.
- [39] Bagshaw, S.A., Prouzet, E. ve Pinnavaia, T.J., “Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants”, *Science*, **269**, 1242, 1995.
- [40] Huo, Q., Margolese, D.I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, E., Leon, R., Petroff, P.M., Schiith, F. ve Stucky, G.D., *Nature*, **368**, 317, 1994.
- [41] Huo, Q., Margolese, D.I. ve Stucky, G.D., “Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials”, *Chem. Mater.*, **8**, 1147, 1996.

- [42] Schacht, S., Huo, Q., Voigt-Martin, I.G., Stucky G.D. ve Schüth, F., “Oil-Water Interface Templating of Mesoporous Macroscale Structures”, *Science*, **273**, 768, 1996.
- [43] Tanev, P.T. ve Pinnavaia, T.J., “Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties”, *Chem. Mater.*, **8**, 2068, 1996.
- [44] Attard, G.S., Glyde, J.C. ve Göltner, C.G., “Liquid-Crystalline Phases as Templates for the Synthesis of Mesoporous Silica”, *Nature*, **378**, 366, 1995.
- [45] Davis, M.E. ve Burkett, S.L., “Towards the Rational Design and Synthesis of Microporous and Mesoporous Silica-Containing Materials”, *Zeolites*, **12**, 33, 1995.
- [46] Zhang, W., Tanev, P.T. ve Pinnavaia, T.J., “Tailoring the Framework and Textural Mesopores of HMS Molecular Sieves Through an Electrically Neutral (S0I0) Assembly Pathway”, *Chem. Mater.*, **9**, 2491, 1997.
- [47] Tanev, P.T., Liang, Y. ve Pinnavaia, T.J., “Assembly of Mesoporous Lamellar Silicas with Hierarchical Particle Architectures”, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8616, 1997.
- [48] Kim, S.S., Zhang, W. ve Pinnavaia, T.J., “Ultrastable Mesostructured Silica Vesicles”, *Science*, **282**, 1302, 1998.
- [49] Huo, Q., Margolese, D.I., Ciesla, U., Demuth, D.G., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka, B.F., Schüth, F. ve Stucky, G.D., *Chem. Mater.*, **6**, 1176, 1994.
- [50] Huo, Q., Leon, R., Petroff, P. ve Stucky, G.D., “Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array”, *Science*, **268**, 1324, 1995.
- [51] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Kim, J., Han, Y. ve Stucky, G.D., “Novel Mesoporous Silicates with Two-Dimensional Mesostructure Direction Using Rigid Bolaform Surfactants”, *Chem. Mater.*, **11**, 2668, 1999.
- [52] Feng, P., Bu, X., Stucky, G.D. ve Pine, D.J., “Monolithic Mesoporous Silica Templated by Microemulsion Liquid Crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 994, 2000.

- [53] Zhao, D., Yang, P., Melosh, N., Feng, J., Chmelka, B.F. ve Stucky, G.D., “Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures”, *Adv. Mater.*, **10**, 1380, 1998.
- [54] Lukens, W.W.Jr., Schmidt-Winkel, P., Zhao, D., Feng, J. ve Stucky, G.D., “Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-de Boer Methodology”, *Langmuir*, **15**, 5403, 1999.
- [55] Kimura, T., Sugahara, Y. ve Kuroda, K., “Synthesis of Mesoporous Aluminophosphates using Surfactants with Long Alkyl Chain Lengths and Triisopropylbenzene as Solubilizing Agent”, *Chem. Commun.*, 559, 1998.
- [56] Kimura, T., Sugahara, Y. ve Kuroda, K., “Synthesis of Mesoporous Aluminophosphates and Their Adsorption Properties”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 115, 1998.
- [57] Caruso, R.A., Giersig, M., Willig, F. ve Antonietti, M., “Porous “Coral-like” TiO<sub>2</sub> Structures Produced by Templating Polymer Gels”, *Langmuir*, **27**, 6333, 1998.
- [58] Güçbilmez, Y., “Demir İçerikli Destekli Ve Desteksiz Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, **24**, 2, 369-377, 2009.
- [59] Zhao, W., Luo, Y., Deng, P. ve Li, Q., “Synthesis of Fe-MCM-48 and its catalytic performance in phenol hydroxylation”, *Catal. Lett.*, **73**, 2-4, 199-202, 2001.
- [60] Corma, A., “Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions”, *Chem. Rev.*, **95**, 559, 1995.
- [61] Imhof, A., “Ordered macroporous materials by emulsion templating”, *Adv. Mater.*, **10**, 697, 1995.
- [62] Yan, H., Blanford, C.F., Holland, B.T., Smyrl, W.H. ve Stein, A., “General Synthesis of Periodic Macroporous Solids by Templated Salt Precipitation and Chemical Conversion”, *Chem.Mater.*, **12**, 1134, 2000.
- [63] Ozin, G.A., “Morphogenesis of Biomineral and Morphosynthesis of Biomimetic Forms”, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 17, 1997.
- [64] Davis, M.E., “Zeolites and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalysts”, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1675, 1991.

- [65] Smith, J.V., “Topochemistry of Zeolites and Related Materials: 1. Topology and Geometry”, *Chem. Rev.*, **88**, 149, 1988.
- [66] Vartuli, J.C., Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Chu, A.S., McCullen, S.B., Johnson, I.D. ve Sheppard, E.W., *Chem. Mater.*, **6**, 2070, 1994.
- [67] Beck, J.S., Vartuli, J.C., Kennedy, G.J., Kresge, C.T., Roth, W.J. ve Schramm, S.E., *Chem. Mater.*, **6**, 1816, 1994.
- [68] Chen, C.Y., Burkett, S., Li, H.X. ve Davis, M.E., *Microporous Mater.*, **2**, 27, 1993.
- [69] Davis, M.E., Chen, C.Y., Burkett, S. ve Lobo, R.F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **346**, 831, 1994.
- [70] Kolodziejski, W., Corma, A., Navarro, M.T. ve Perez-Pariente, J., *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2**, 253, 1993.
- [71] Monnier, A., Schfith, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R.S., Stucky, G.D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M. ve Chmelka, B.F., *Science*, **261**, 1299, 1993.
- [72] Stucky, G.D., Monnier, A., Schiith, F., Huo, Q., Margolese, D., Kumar, D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M. ve Chmelka, B.F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **240**, 187, 1994.
- [73] Firouzi, A., Kumar, D., Bull, L.M., Besier, T., Sieger, P., Huo, Q., Walker, S.A., Zasadzinski, J.A., Glinka, C., Nicol, J., Margolese, D., Stucky, G.D. ve Chmelka, B.F., *Science*, **267**, 1138, 1995.
- [74] Cheng, C.F., Luan, Z. ve Klinowski, J., *Langmuir*, **11**, 2815, 1995.
- [75] Sayari, A., Karra, V.R., Reddy, J.S. ve Moudrakovski, I.L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 411, 1996.
- [76] Chenite, A., Le Page, Y., Karra, V.R. ve Sayari, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 413, 1996.
- [77] Oliver, S., Kuperman, A., Coombs, N., Lough, A. ve Ozin, G.A., *Nature*, **378**, 47, 1995.
- [78] Abe, T., Taguchi, A. ve Iwamoto, M., *Chem. Mater.*, **7**, 1429, 1995.
- [79] Vartuli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, J.S., Schlenker, J.L., Olson, D.H. ve Sheppard, E.W., *Chem. Mater.*, **6**, 2317, 1994.

- [80] Vartuli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, J.S., Schlenker, J.L., Olson, D.H. ve Sheppard, E.W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 53, 1994.
- [81] Jacobs, P.A. ve Martens, J.A., *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [82] Ciesla, U., Demuth, D., Leon, R., Petroff, P., Stucky, G.D., Unger, K. ve Schüth, F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1387, 1994.
- [83] Knowles, J.A. ve Hudson, M.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2083, 1995.
- [84] Luca, V., MacLachlan, D.J., Hook, J.M. ve Whithers, R., *Chem. Mater.*, **7**, 2220, 1995.
- [85] Antonelli, D.M. ve Ying, J.Y., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2014, 1995.
- [86] Khushalani, D., Kuperman, A., Ozin, G.A., Tanaka, K., Garces, J., Olken, M.M. ve Coombs, N., *Adv. Mater.*, **7**, 842, 1995.
- [87] Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. ve Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1535, 1990.
- [88] Beck, J.S., Calabro, D.C., McCullen, S.B., Pelgrine, B.P., Schmitt, K.D. ve Vartuli, J.C., U.S. Patent 5,145,816, 1992.
- [89] Sayari, A., “Novel Synthesis of High-Quality MCM-48 Silica”, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6504-6505, 2000.
- [90] Schüth, F., Wingen, A. ve Sauer, J., *Microporous Mesoporous Mater.*, 44–45, 465, 2001.
- [91] Kim, J.M., Kim, S.K. ve Ryoo, R., *Chem. Commun.*, **2**, 259, 1998.
- [92] Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., “Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994”, (Ed: Weitkamp, J., Karge, H.G., Pfeifer, H., Hölderich W.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, **84**, Part A, Elsevier, Amsterdam, 125, 1994.
- [93] Wu, C.G. ve Bein, T., *Science*, **264**, 1757, 1994.
- [94] Kinski, I., Gies, H. ve Marlow, F., *Zeolites*, **19**, 375, 1997.
- [95] Hoppe, R., Ortlam, A., Rathousky, J., Schulz-Ekloff, G. ve Zukal, A., *Microporous Mater.*, **8**, 267, 1997.

- [96] Schulz-Ekloff, G., Wöhrle, D., Van Duffel, B. ve Schoonheydt, R.A., *Microporous Mesoporous Mater.*, **51**, 91, 2002.
- [97] Fröba, M., Kohn, R., Bouffaud, G., Richard, O. ve van Tendeloo, G., *Chem. Mater.*, **11**, 10, 2858, 1999.
- [98] Kim, J.M. ve Ryoo, R., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 66, 1996.
- [99] Koyano, K.A., Tatsumi, T., Tanaka, Y. ve Nakata, S., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9436, 1997.
- [100] Zhao, X.S. ve Lu, G.Q., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1556, 1998.
- [101] Chen, L., Horiuchi, T., Mori, T. ve Maeda, K., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1216, 1999.
- [102] Das, D., Tsai, C.M. ve Cheng, S., *Chem. Commun.*, 473, 1999.
- [103] Kim, J.M., Jun, S. ve Ryong, R.J., *Phys. Chem. B*, **103**, 6200, 1999.
- [104] Kim, W.J., Yoo, J.C. ve Hayhurst, D.T., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **49**, 125, 2002.
- [105] Ryoo, R. ve Jun, S., *J. Phys. Chem., B*, **101**, 317, 1997.
- [106] Mokaya, R., *J. Phys. Chem., B*, **103**, 10204, 1999.
- [107] Tatsumi, T., Koyano, K.A., Tanaka, Y. ve Nakata, S., *J. Porous Mater.*, **6**, 13, 1999.
- [108] Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. ve Stucky, G.D., *Science*, **279**, 548, 1998.
- [109] Cundy, C., *Collection Czechosl. Chem. Commun.*, **63**, 1699, 1998.
- [110] Kim, D.S., Chang, J.S., Kim, W.Y., Kim, H.Y. ve Park, S.E., “Beneficial Role of Ethylene Glycol in the Synthesis of MCM-41 Material under Microwave Irradiation”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 4, 1999.
- [111] Carriazo, D., Domingo, C., Martin, C. ve Rives, V., “PMo or PW heteropoly acids supported on MCM-41 silica nanoparticles: Characterisation and FT-IR study of the adsorption of 2-butanol”, *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, 2046–2057, 2008.
- [112] Feng, X., Fryxell, G.E., Wang, L.Q., Kim, A.Y., Liu, J. ve Kemmer, K.M., *Science*, **276**, 923–926, 1997.
- [113] Armengol, E., Cano, M.L., Corma, A., Garcia, H. ve Navarro, M.T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **5**, 519–520, 1995.
- [114] Moller, K. ve Bein, T., *Chem. Mater.*, **10**, 2950–2963, 1998.

- [115] Mendonza, A.M., Warzywoda, J. ve Sacco, A.Jr., “Investigation of structural order and morphology of MCM-41 mesoporous silica using an experimental design methodology”, *J. Porous Mater.*, **13**, 37–47, 2006.
- [116] Zhao, X.S., Audsley, F. ve Lu, G.Q., *J. Phys. Chem., B*, **102**, 4143–4146, 1998.
- [117] Chen, C.Y., Xiao, S.Q. ve Davis, M.E., *Microporous Mater.*, **4**, 1, 1995.
- [118] Kim, J.M., Kwak, J.H., Jun, S. ve Ryoo, R., *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742–16747, 1995.
- [119] Coustel, N., Renzo, F.D. ve Fajula, F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 967–968, 1994.
- [120] Mokaya, R., Zhou, W. ve Jones, W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1**, 51–52, 1999.
- [121] Yu, J., Shi, J.L., Wang, L.Z., Ruan, M.L. ve Yan, D.S., “Preparation of high thermal stability MCM-41 in the low surfactant/silicon molar ratio synthesis systems”, *Materials Letters*, **48**, 112–116, 2001.
- [122] On, D.T., Zaidi, S.M.J. ve Kaliaguine, S., *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 211–224, 1998.
- [123] Mokaya, R. ve Jones, W., *J. Mater. Chem.*, **9**, 555–561, 1999.
- [124] Corma, A., Navarro, M.T., Perez-Pariente, J. ve Rey, F., *Chem. Mater.*, **9**, 2123–2126, 1997.
- [125] Vartuli, J.C., Roth, W.J., Beck, J.S., McCullen, S.B. ve Kresge, C.T., “The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials”, *Molecular Sieves*, **1**, 97, 1998.
- [126] Inagaki, S., Sakamoto, Y., Fukushima, Y. ve Terasaki, O., “Pore Wall of a Mesoporous Molecular Sieve Derived from Kanemite”, *Chem. Mater.*, **8**, 2089, 1996.
- [127] Matthae, F.P., Genske, D., Minchev, Ch. ve Lechert, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 223, 1998.
- [128] Jana, S.K., Mochizuki, A. ve Namba, S., “Progress in pore-size control of mesoporous MCM-41 molecular sieve using surfactant having different alkyl chain lengths and various organic auxiliary chemicals”, *Catalysis Surveys from Asia*, **8**, 1, 2004.

- [129] Firouzi, A., Atef, F., Oertli, A.G., Stucky, G.D. ve Chmelka, B.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3596, 1997.
- [130] Zhao, D., Sun, J., Li, Q. ve Stucky, G.D., *Chem. Mater.*, **12**, 275, 2000.
- [131] Ozin, G.A., *Can. J. Chem.*, **77**, 2001, 1999.
- [132] Taguchi, A. ve Schüth, F., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **77**, 1, 2005.
- [133] Zhao, X.S., Lu, G.Q. ve Millar, G.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2075, 1996.
- [134] Soler-Illia, G.J. de A.A., Sanchez, C., Lebeau, B. ve Patarin, J., *Chem. Rev.*, **102**, 4093, 2002.
- [135] Petersen, R.G., *Design and Analysis of Experiments*, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [136] Øye, G., Sjöblom, J. ve M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **34**, 291, 2000.
- [137] Ryoo, R. ve Kim, J.M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **7**, **711**, 1995.
- [138] Schmidt, R., Junggreen, H. ve Stöcker, M., *Chem. Commun.*, **7**, 875, 1996.
- [139] Xu, J., Luan, Z., He, H., Zhou, W. ve Kevan, L., “A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Molecular Sieve”, *Chem. Mater.*, **10**, 3690-3698, 1998.
- [140] Schumacher, K., Grün, M. ve Unger, K.K., “Novel synthesis of spherical MCM-48”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **27**, 201–206, 1999.
- [141] Alfredsson, V. ve Anderson, M.W., *Chem. Mater.*, **8**, 1141, 1996.
- [142] Glaue, A., Haggentiller, Ch. ve Behrens, P., *Book of Abstracts, 8th German Zeolite Meeting*, Berlin, Dechema, Frankfurt, **11**, 4-6, 1996.
- [143] Yu, J., Shi, J.L., Wang, L.Z., Gao, J.H., Yan, D.S., “Synthesis of MCM-48 under low surfactant/silicon molar ratio conditions”, *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 1461–1464, 2000.
- [144] Morey, M.S., O’Brien, S., Schwarz, S. ve Stucky, G.D., “Hydrothermal and Postsynthesis Surface Modification of Cubic, MCM-48, and Ultralarge Pore SBA-15 Mesoporous Silica with Titanium”, *Chem. Mater.*, **12**, 898-911, 2000.
- [145] Ryoo, R., Joo, S.H. ve Kim, J.M., *J. Phys. Chem., B*, **103**, 7435-7440, 1999.
- [146] Zhao, D. ve Goldfarb, D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **8**, 875, 1995.

- [147] Romero, A.A., Alba, M.D., Zhuo, W. ve Klinowski, J., *J. Phys.Chem., B*, **101**, 5294, 1997.
- [148] Gallis, K.W. ve Landry, C.C., *Chem. Mater.*, **9**, 2035, 1997.
- [149] Fyfe, C.A. ve Fu, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9709, 1995.
- [150] Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [151] Schumacher, K., Ravikovitch, P.I., Chesne, A.D., Neimark, A.V. ve Unger, K.K., “Characterization of MCM-48 Materials”, *Langmuir*, **16**, 4648-4654, 2000.
- [152] Namba, S., Mochizuki, A. ve Kito, M., “Preparation of Highly Ordered MCM-41 with Docosyltrimethylammonium Chloride C<sub>22</sub>-TMACl as a Template and Fine Control of Its Pore Size”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 257, 1998.
- [153] Dogu, G., Cabbar, C. ve Dogu, T., “Simultaneous measurement of effective diffusion coefficient and thermal conductivity of porous catalysts”, CHISA 90, *Reaction Eng. Summaries*, B7.4, 149, Prague, 1990.
- [154] Dias, A.S., Pillinger, M., ve Valente, A.A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **285**, 126, 2005.
- [155] Dias, A.S., Pillinger, M. ve Valente, A.A., *J. Catal.*, **229**, 414, 2005.
- [156] Grün, M., Unger, K.K., Matsumoto, A. ve Tsutsumi, K., *Microp. and Mesop. Mater.*, **27**, 207, 1999.
- [157] Wang, X., Chen, C.C., Chen, S.Y., Mou, Y. ve Cheng, S., *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, 47, 2005.
- [158] Ozaydin, Z., Yasyerli, S. ve Dogu, G., “Synthesis and Activity Comparison of Copper-Incorporated MCM-41-Type Sorbents Prepared by One-Pot and Impregnation Procedures for H<sub>2</sub>S Removal”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1035-1042, 2008.
- [159] Wikipedia Encyclopedia, *Heteropoly acid*, 2009.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Heteropoly\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Heteropoly_acid)
- [160] Cejka, J., Krejci, A., Zilkova, N., Dedecek, J. ve Hanika, J., *Micro. and Meso. Mater.*, **44**, 499, 2001.
- [161] Schwegler, M.A., Van Bekkum, H. ve De Munck, N.A., *Appl. Catal.*, **74**, 191, 1991.

- [162] Cavani, F., “Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties”, *Catalysis Today*, **41**, 73-86, 1998.
- [163] Rocchiccioli-Deltcheff, C., Amirouche, M., Herve, G., Fournier, M., Che, M. ve Tatibouet, J.M., *J. Catal.*, **126**, 591, 1990.
- [164] Kasztelan, S., Payen, E. ve Moffat, J.B., *J. Catal.*, **125**, 45, 1990.
- [165] Lefebvre, F., Dupont, P. ve Auroux, A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **55**, 3-9, 1995.
- [166] Kozhevnikov, I.V., Sinema, A., Jansen, R.J.J. ve Van Bekkum, H., *Catal. Lett.*, **27**, 187, 1994.
- [167] Dogu, T., Dougharty, N., Seiyama, T. ve Tanaba, K., “A dual molecular beams technique for the study of surface catalyzed gas reactions”, *Catalysis*, Elsevier Publ. Co., Tokyo, 1488, 1981.
- [168] Balci, S., Dogu, G. ve Dogu, T., “Structural variations in pyrolysis and gasification”, *NATO ASI on Carbon and Coal Gasification-Science and Technology*, Portugal, 1985.
- [169] Kucukada, K. ve Dogu, T., “Diffusion and deactivation in bidispersed catalysts”, *NATO ASI on Chemical Reactor Design and Technology*, London, Canada, 1985.
- [170] Dogu, T., Keskin, A., Dogu, G. ve Smith, J.M., “Investigation of changes in diffusion and sorption parameters with conversion in non-catalytic gas-solid reactions by pulse response experiments”, *III. World Congress of Chemical Engineering Proceedings*, 91-207, 88-91, Tokyo, 1986.
- [171] Dogu, G., Koyuncu, U. ve Dogu, T., “Analysis of gas-solid reactions from the changes of pore structure”, *III. World Congress of Chem. Eng. Proceedings*, 91-113, 46-49, Tokyo, 1986.
- [172] Dogu, T., Dogu, G., Kopac, T. ve Pekediz, A., “Kinetic studies on SO<sub>2</sub>-activated soda reaction in a single pellet reactor”, CHISA 90, *Reaction Engineering Summaries*, B.3.15, 101, Prague, 1990.
- [173] Balci, S., Dogu, T. ve Yucel, H., “Characterization of activated carbon produced from beech wood, nut shell and almond shell”, *40. Canadian Chem.Eng. Conf. Abstracts*, 113, Halifax, 1990.

- [174] Dogu, T. ve Dogu, G., “A tridispersed pore model for effective thermal conductivity of porous solids”, *40. Canadian Chem.Eng.Conf. Abstracts*, 357, Halifax, 1990.
- [175] Dogu, T., Dogu, G. ve Kopac, T., “Modeling of SO<sub>2</sub>-Trona reaction and kinetic studies using a pulse double response method”, *5.Mediterranean Congress on Chemical Eng.*, v.II, 334, Barcelona, 1990.
- [176] Gucbilmez, Y., *Vanadium and molybdenum incorporated MCM-41 catalysts for selective oxidation of ethanol*, Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.
- [177] Ying, J.Y., Mehnert, C.P. ve Wong, M.S., “Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 56–77, 1999.
- [178] Stein, A., Melde, B.J. ve Schroden, R.C., “Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates-Nanoscopic Reactors Coming of Age”, *Adv. Mater.*, **12**, 1403–1419, 2000.
- [179] Wight, A.P. ve Davis, M.E., “Design and Preparation of Organic–Inorganic Hybrid Catalysts”, *Chem. Rev.*, **102**, 3589–3614, 2002.
- [180] Mbaraka, I.K. ve Shanks, B.H., “Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalysts, *JAOCs*, **83**, 2, 79-91, 2006.
- [181] Mbaraka, I.K. ve Shanks, B.H., “Design of Multifunctionalized Mesoporous Silicas for Esterification of Fatty Acid”, *J. Catal.*, **229**, 365–373, 2005.
- [182] Burkett, S.L., Sims, S.D. ve Mann, S., “Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silica by Co-condensation of Siloxane and Organosiloxane Precursors”, *Chem. Commun.*, **11**, 1367–1368, 1996.
- [183] Misono, M. ve Nojiri, N., *Appl. Catal.*, **64**, 1, 1990.
- [184] Kozhevnikov, I.V., “Catalysis by heteropoly acids and multi-component polyoxometalates in liquid-phase reactions”, *Chem. Rev.*, **98**, 171-198, 1998.
- [185] Mizuno, M. ve Misono, M., “Heterogeneous Catalysis”, *Chem. Rev.*, **98**, 199-217, 1998.

- [186] Anonim, *Katalizör*, 2009.  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kataliz%C3%B6r>
- [187] Anonim, *Tepkimeler ve Hız*, 2009.  
[www.atominsan.com/tepkimelervehiz.php](http://www.atominsan.com/tepkimelervehiz.php)
- [188] Misono, M., “Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten”, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **29**(2&3), 269-321, 1987.
- [189] Anonim, *Keggin Structure*, 2011.  
[http://www.qwiki.com/q/#!/Keggin\\_structure](http://www.qwiki.com/q/#!/Keggin_structure)
- [190] Kozhevnikov, I.V., “Advances in Catalysis by Heteropolyacids”, *Russ. Chem. Rev.*, **56**, 9, 811-825, 1987.
- [191] Anonim, *Structure of Dawson Polyoxometalate*, 2011.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Dawson-color\\_Picture\\_1.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Dawson-color_Picture_1.jpg)
- [192] Collins, S.E., Matkovic, S.R., Bonivardi, A.L. ve Briand, L.E., “Acylation Capacity of the Phosphotungstic Wells–Dawson Heteropoly Acid: Intermediate Reactive Species”, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 3, 700–709, 2011.
- [193] Anonim, *Structure of Anderson Polyoxometalate*, 2011.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/File:IMo6\\_bw.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:IMo6_bw.jpg)
- [194] Anonim, *Polyoxometalate*, 2011.  
<http://www.search.com/reference/Polyoxometalate>
- [195] Kozhevnikov, I.V., “Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis”, *Catal., Rev.–Sci. Eng.*, **37**, 2, 311-352, 1995.
- [196] Benadji, S., Eloy, P., Leonard, A., Su, B.L., Bachari, K., Rabia, C. ve Gaigneaux, E.M., “Preparation and characterization of HMS supported 11-molybdo-vanado-phosphoric acid for selective oxidation of propylene”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **130**, 103–114, 2010.
- [197] Anonim, *Heteropoly acid*, 2009.  
<http://www.answers.com/topic/heteropoly-acid>
- [198] Misono, M., Mizuno, M., Katamura, K., Kasai, A., Konishi, Y., Sakata, K., Okuhara, T. ve Yoneda, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 400, 1982.
- [199] Kozhevnikov, I.V., “Friedel-Crafts acylation and related reactions catalyzed by heteropoly acids”, *Appl. Catal., A*, **256**, 3-18, 2003.

- [200] Mizuno, N. ve Misono, M., “Heteropolyacid catalysts”, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.*, **2**, 84-89, 1997.
- [201] Burrington, J.D., Johnson, J.R. ve Pudelski, J.K., “Cationic polymerization using heteropolyacid salt catalysts”, *Topics Catal.*, **23**, 175-181, 2003.
- [202] Narasimharao, K., Brown, D.R., Lee, A.F., Newman, A.D., Siril, P.F., Tavener, S.J. ve Wilson, K., “Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production”, *J. Catal.*, **248**, 226-234, 2007.
- [203] Das, J. ve Parida, K.M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **264**, 248-254, 2007.
- [204] Sharma, P., Vyas, S. ve Patel, A., “Heteropoly acid intercalated Zn/Al HTlc as efficient catalyst for esterification of acetic acid using *n*-butanol”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **214**, 281-286, 2004.
- [205] Sakthivel, A., Komura, K. ve Sugi, Y., “MCM-48 Supported Tungstophosphoric Acid: An Efficient Catalyst for the Esterification of Long-Chain Fatty Acids and Alcohols in Supercritical Carbon Dioxide”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2538-2544, 2008.
- [206] Okuhara, T., Mizuno, N. ve Misono, M., *Adv. Catal.*, **41**, 113, 1996.
- [207] Bardin, B.B. ve Davis, R.J., *Top. Catal.*, **6**, 77, 1998.
- [208] Bardin, B.B., Davis, R.J. ve Neurock, M., “Ammonia Adsorption on Keggin-Type Heteropolyacid Catalysts Explored by Density Functional Quantum Chemistry Calculations”, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 3556-3562, 2000.
- [209] Lee, K.Y., Mizuno, N., Okuhara, T. ve Misono, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1731, 1989.
- [210] Kozhevnikov, I.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **262**, 86, 2007.
- [211] Rocchioccioli-Deltcheff, C., Aouissi, A., Bettahar, M., Launay, S. ve Fournier, M., *J. Catal.*, **164**, 16, 1996.
- [212] Pei, S., Yue, B., Qian, L., Yan, S., Cheng, J., Zhou, Y., Xie, S. ve He, H., *Appl. Catal. A: Gen.*, **329**, 148–155, 2007.
- [213] Stobbe-Kreemers, A.W., Van der Zon, M., Makkee, M. ve Scholten, J.J.F., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 247–253, 1996.
- [214] Predoeva, A., Damyanova, S., Gaigneaux, E.M. ve Petrov, L., *Appl. Catal. A: Gen.*, **319**, 14–24, 2007.

- [215] Lim, S.S., Park, G.I., Choi, J.S., Song, I.K. ve Lee, W.Y., *Catal. Today*, **74**, 299–307, 2002.
- [216] Kozhevnikov, I.V., Sinnema, A., Jansen, R.J.J., Pamin, K. ve Van Bekkum, H., *Catal. Lett.*, **30**, 241–252, 1995.
- [217] Kozhevnikov, I.V., Kloetstra, K.R., Sinnema, A., Zandbergen, H.W. ve Van Bekkum, H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **114**, 287–298, 1996.
- [218] Verhoef, M.J., Kooyman, P.J., Peters, J.A. ve Van Bekkum, H., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **27**, 365–37, 1999.
- [219] Nowinska, K., Formaniak, R., Kaleta, W. ve Waclaw, A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **256**, 115–123, 2003.
- [220] Kim, H., Jung, J.C., Kim, P., Yeom, S.H., Lee, K.Y. ve Song, I.K., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **259**, 150–155, 2006.
- [221] Kumar, G.S., Vishnuvarthan, M., Palanichamy, M. ve Murugesan, V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **260**, 49–55, 2006.
- [222] Pawelec, B., Damyanova, S., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Sobrados, I., Sanz, J. ve Petrov, L., *J. Catal.*, **223**, 86–97, 2004.
- [223] Kim, H., Jung, J.C., Yeom, S.H., Lee, K.Y., Yi, J. ve Song, I.K., “Immobilization of a heteropolyacid catalyst on the aminopropyl-functionalized mesostructured cellular foam (MCF) silica”, *Mater. Res. Bull.*, **42**, 2132–2142, 2007.
- [224] Konishi, Y., Sakata, K., Misono, M. ve Yoneda, Y., *J. Catal.*, **77**, 169, 1982.
- [225] Brückman, K., Che, M., Haber, J. ve Tatibouet, J. M., *Catal. Lett.*, **25**, 225, 1994.
- [226] Izumi, Y., Hasebe, R. ve Urabe, K., *J. Catal.*, **84**, 402, 1983.
- [227] Izumi, Y. ve Urabe, K., *Chem. Lett.*, 663, 1981.
- [228] Jalil, P.A., Al-Daous, M.A., Al-Arfaj, A.A., Al-Amer, A.M., Beltramini, J. ve Barri, S.A.I., “Characterization of tungstophosphoric acid supported on MCM-41 mesoporous silica using *n*- cracking, benzene adsorption, and X-ray diffraction”, *Applied Catalysis A: General*, **207**, 1-2, 159-171, 2001.
- [229] Kasztelan, S., Payen, E. ve Moffat, J.B., *J. Catal.*, **112**, 320, 1988.
- [230] Yu, S.Y., Wang, L.P., Chen, B., Gu, Y.Y., Li, J., Ding, H.M. ve Shan, Y.K., *Chem. Eur. J.*, **11**, 3894, 2005.

- [231] Cheng, M.C. ve Luthra, P., *J. Catal.*, **109**, 163, 1988.
- [232] Damyanova, S. ve Fierro, J.L.G., *Chem. Mater.*, **10**, 871, 1998.
- [233] Damyanova, S., Cubeiro, M.L. ve Fierro, J.L.G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **142**, 85, 1999.
- [234] Okuhara, T., “New catalytic functions of heteropoly compounds as solid acids”, *Catal. Today*, **73**, 167–176, 2002.
- [235] Izumi, Y., “Hydration/Hydrolysis by Solid Acids”, *Catalysis Today*, **33**, 371-409, 1997.
- [236] Vasquez, P., Pizzio, L., Caceres, C., Blanco, M., Thomas, H., Alesso, E., Finkielstein, L., Lantano, B., Moltrasio, G. ve Aguirre, J., *J. Mol. Catal.*, **161**, 223, 2000.
- [237] Mokaya, R., Jones, W., Luan, Z., Alba, M.D. ve Kilinowski, J., *Catal. Lett.*, **37**, 113, 1996.
- [238] Van Bekkum, H. ve Kloetstra, K.R., “New organic chemical conversions over MCM-41-type materials”, *Mesoporous Molecular Sieves, Studies in Surface Science and Catalysis*, **117**, 171-182, 1998.
- [239] Corma, A. ve Kumar, D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 201, 1998.
- [240] Kresge, C.T., Marler, D.O., Rav, J.S. ve Rose, B.H., U.S. Patent 5366945, 1994.
- [241] Nowinska, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1**, 44, 1990.
- [242] Nowinska, K., Fiedorow, R. ve Adamiec, J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 749, 1991.
- [243] Glusker, J.P., Lewis, M. ve Ross, M., *Crystal Structure Analysis for Chemist and Biologist*, New York, VCH Publishers Inc., 73-105, 1994.
- [244] Armatas, G.S. ve Kanatzidis, M.G., “Mesostructured germanium with cubic pore symmetry”, *Nature*, **441**, 1122-1125, 2006.
- [245] Anonim, *An Overview of Mesoporous Materials and Organic-Inorganic Hybrid*, 2011.  
<http://nanocompositescrf.blogspot.com/2010/06/overview-of-mesoporous-materials-and.html>
- [246] Sing, K.S.W, Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. ve Siemieniewska, “Reporting physisorption data for gas–solid systems”, T., *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603, 1985.

- [247] Helmholtz-Zentrum Berlin, *Gas-sorption measurements*, 2011.  
[http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionsmessungen\\_en.html](http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionsmessungen_en.html)
- [248] Chang, S.S., Clair, B., Ruelle, J., Beauchêne, J., Di Renzo, F., Quignard, F., Zhao, G.J., Yamamoto, H. ve Gril, J., “Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees”, *Journal of Experimental Botany*, **60**, 3023-3030, 2009.
- [249] The University of Georgia, *Scanning electron microscope*, 2011.  
<http://www.uga.edu/caur/semnote1.htm>
- [250] University of Nebraska Lincoln, *Electron Microscopy*, 2011.  
<http://www.unl.edu/CMRAcfem/em.htm>
- [251] Wachs, I.E. ve Fitzpatrick, L.E., “Characterization of Catalytic Materials”, Manning Publications Co., Greenwich, 1992.
- [252] Li, H., Wang, S., Ling, F. ve Li, J., “Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **244**, 33–40, 2006.
- [253] Cai, Q., Lin, W.Y., Xiao, F.S., Pang, W.Q., Chen, X.H. ve Zou, B.S., “The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **32**, 1–15, 1999.
- [254] Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E.H., Halstead, B.S.J. ve Mingos, D.M.P., *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 213, 1998.
- [255] Bandyopadhyay, M. ve Gies, H., “Synthesis of MCM-48 by microwave-hydrothermal process”, *C. R. Chimie*, **8**, 621–626, 2005.
- [256] Song, M.G., Kim, J.Y., Cho, S.H. ve Kim, J.D., “Rapid Synthesis of Mesoporous Silica by an Accelerated Microwave Radiation Method”, *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 6, 1224-1230, 2004.
- [257] Varışlı, D., *Kinetic studies for dimethyl ether and diethyl ether production*, Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [258] Solmaz, A., *Vanadyum, molibden ve niobyum ile aktifleştirilmiş MCM-41 katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [259] Lowell, S. ve Shields J.E., *Powder Surface Area and Porosity*, 2nd edition, Chapman and Hall, Great Britian, 11-13, 53-89, 1984.

- [260] Gregg, S.J. ve Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edn, *Academic Press*, London, 1982.
- [261] Lim, S., Ciuparu, D., Yang, Y., Du, G., Pfefferle, L.D. ve Haller, G.L., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101**, 200, 2007.
- [262] Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*, 2nd edn, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [263] Anonim, *Adsorption isotherm*, 2011.  
<http://www.xamplified.com/adsorption-isotherm/>
- [264] Çiftçi, A., *Nanocomposite nafion and heteropolyacid incorporated mesoporous catalysts for dimethyl ether synthesis from methanol*, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.

## Ek-1 MCM-41-HTS Reçetesinin Hazırlanması

Özaydın ve ark. [158] yapmış oldukları çalışma doğrultusunda, molar kompozisyonu 0,0706 SiO<sub>2</sub>: 0,0363 CTMABr: 4,83 H<sub>2</sub>O olan jel hazırlanmıştır,

Temel: 9,2 g CTMABr

- $M_{A,CTMABr} = 364,46 \text{ g/mol}$

$$n_{CTMABr} = (9,2 \text{ g}) / (364,46 \text{ g/mol}) = 0,025243 \text{ mol CTMABr}$$

- %27 SiO<sub>2</sub> içerikli sodyum silikat çözeltisi,  $M_{A,SiO_2} = 60,08 \text{ g/mol}$  ve

$$\rho_{Na_2Si_3O_7} = 1,39 \text{ g/ml}$$

$$n_{SiO_2} = (0,025243 \text{ mol CTMABr}) * (0,0706 \text{ mol SiO}_2 / 0,0363 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{SiO_2} = 0,0491 \text{ mol SiO}_2$$

$$m_{Na_2Si_3O_7} = (0,0491 \text{ mol SiO}_2) * (60,08 \text{ g SiO}_2 / 1 \text{ mol}) * (100 \text{ g Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 / 27 \text{ g SiO}_2)$$

$$m_{Na_2Si_3O_7} = 10,9257 \text{ g Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$$

$$V_{Na_2Si_3O_7} = (10,9257 \text{ g}) / (1,39 \text{ g/ml}) = 7,9 \text{ ml Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$$

- $M_{A,H_2O} = 18 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$

$$n_{H_2O} = (0,025243 \text{ mol CTMABr}) * (4,83 \text{ mol H}_2\text{O} / 0,0363 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{H_2O} = 3,358779 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$V_{H_2O} = (3,358779 \text{ mol}) * (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) = 60,5 \text{ ml H}_2\text{O}$$

## Ek-2 MCM-48-HTS Reçetesinin Hazırlanması

Li ve ark. [253] yapmış oldukları çalışma doğrultusunda, molar kompozisyonu 1,0 TEOS: 0,48 NaOH: 0,4 CTMABr: 55 H<sub>2</sub>O olan jel hazırlanmıştır,

Temel: 21 g CTMABr

- $M_{A,CTMABr} = 364,46 \text{ g/mol}$

$$n_{CTMABr} = (21 \text{ g}) / (364,46 \text{ g/mol}) = 0,05762 \text{ mol CTMABr}$$

- $M_{A,TEOS} = 208,37 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{TEOS} = 0,94 \text{ g/mL}$

$$n_{TEOS} = (0,05762 \text{ mol CTMABr}) * (1 \text{ mol TEOS} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{TEOS} = 0,14405 \text{ mol TEOS}$$

$$V_{TEOS} = (0,14405 \text{ mol}) * (208,37 \text{ g/mol}) / (0,94 \text{ g/ml}) = 31,93 \text{ mL TEOS}$$

- $M_{A,NaOH} = 40 \text{ g/mol}$

$$n_{NaOH} = (0,05762 \text{ mol CTMABr}) * (0,48 \text{ mol NaOH} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{NaOH} = 0,069144 \text{ mol NaOH}$$

$$m_{NaOH} = (0,069144 \text{ mol}) * (40 \text{ g/mol}) = 2,7658 \text{ g NaOH}$$

- $M_{A,H_2O} = 18 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$

$$n_{H_2O} = (0,05762 \text{ mol CTMABr}) * (55 \text{ mol H}_2\text{O} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{H_2O} = 7,92275 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$V_{H_2O} = (7,92275 \text{ mol}) * (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) = 142,6 \text{ ml H}_2\text{O}$$

### Ek-3 MCM-41-OSS Reçetesinin Hazırlanması

Cai ve ark. [254] yapmış oldukları çalışma doğrultusunda, molar kompozisyonu 1,0 TEOS: 0,32 NaOH: 0,125 CTMABr: 160 H<sub>2</sub>O olan jel hazırlanmıştır,

Temel: 100 mmol TEOS

- $M_{A,TEOS} = 208,37 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{TEOS} = 0,94 \text{ g/mL}$

$$n_{TEOS} = 100 \text{ mmol TEOS} = 0,1 \text{ mol TEOS}$$

$$V_{TEOS} = (0,1 \text{ mol}) * (208,37 \text{ g/mol}) / (0,94 \text{ g/ml}) = 22,16 \text{ mL TEOS}$$

- $M_{A,NaOH} = 40 \text{ g/mol}$

$$n_{NaOH} = (0,1 \text{ mol TEOS}) * (0,32 \text{ mol NaOH} / 1 \text{ mol TEOS})$$

$$n_{NaOH} = 0,032 \text{ mol NaOH}$$

$$m_{NaOH} = (0,032 \text{ mol}) * (40 \text{ g/mol}) = 1,28 \text{ g NaOH}$$

- $M_{A,CTMABr} = 364,46 \text{ g/mol}$

$$n_{CTMABr} = (0,1 \text{ mol TEOS}) * (0,125 \text{ mol CTMABr} / 1 \text{ mol TEOS})$$

$$n_{CTMABr} = 0,0125 \text{ mol CTMABr}$$

$$m_{CTMABr} = (0,0125 \text{ mol}) * (364,46 \text{ g/mol}) = 4,5558 \text{ g CTMABr}$$

- $M_{A,H_2O} = 18 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$

$$n_{H_2O} = (0,1 \text{ mol TEOS}) * (160 \text{ mol H}_2\text{O} / 1 \text{ mol TEOS})$$

$$n_{H_2O} = 16 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$V_{H_2O} = (16 \text{ mol}) * (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) = 288 \text{ ml H}_2\text{O}$$

#### Ek-4 MCM-48-OSS Reçetesinin Hazırlanması

Schumacher ve ark. [140] yapmış oldukları çalışma doğrultusunda, molar kompozisyonu 1,0 M TEOS: 12,5 M NH<sub>3</sub>: 54 M EtOH: 0,4 M CTMABr: 174 M H<sub>2</sub>O olan jel hazırlanmıştır,

Temel: 21,69 g CTMABr

- $M_{A,CTMABr} = 364,46 \text{ g/mol}$

$$n_{CTMABr} = (21,69 \text{ g}) / (364,46 \text{ g/mol}) = 0,059513 \text{ mol CTMABr}$$

- $M_{A,TEOS} = 208,37 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{TEOS} = 0,94 \text{ g/mL}$

$$n_{TEOS} = (0,059513 \text{ mol CTMABr}) * (1 \text{ mol TEOS} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{TEOS} = 0,14878 \text{ mol TEOS}$$

$$V_{TEOS} = (0,14878 \text{ mol}) * (208,37 \text{ g/mol}) / (0,94 \text{ g/ml}) = 32,98 \text{ mL TEOS}$$

- $M_{A,H_2O} = 18 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$

$$n_{H_2O} = (0,059513 \text{ mol CTMABr}) * (174 \text{ mol H}_2\text{O} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{H_2O} = 25,888 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$V_{H_2O} = (25,888 \text{ mol}) * (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) = 466 \text{ ml H}_2\text{O}$$

- $M_{A,EtOH} = 46,07 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{EtOH} = 0,789 \text{ g/ml}$

$$n_{EtOH} = (0,059513 \text{ mol CTMABr}) * (54 \text{ mol EtOH} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{EtOH} = 8,0343 \text{ mol EtOH}$$

$$V_{EtOH} = (8,0343 \text{ mol}) * (46,07 \text{ g/mol}) / (0,789 \text{ g/ml}) = 469 \text{ ml EtOH}$$

- Ağırlıkça %26'lık NH<sub>3</sub> içerikli NH<sub>4</sub>OH kullanılırsa;

$$M_{A,NH_4OH} = 35,05 \text{ g/mol} \text{ ve } \rho_{NH_4OH} = 0,91 \text{ g/ml} \text{ ve } M_{A,NH_3} = 17,03 \text{ g/mol}$$

$$m_{NH_3} = (0,059513 \text{ mol CTMABr}) * (12,5 \text{ mol NH}_3 / 0,4 \text{ mol CTMABr}) * (17,03 \text{ g/mol})$$

$$m_{NH_3} = 31,6721 \text{ g NH}_3$$

$$m_{NH_4OH} = (31,6721 \text{ g NH}_3) * (100 \text{ g NH}_4\text{OH} / 26 \text{ g NH}_3) = 121,8158 \text{ g NH}_4\text{OH}$$

$$V_{NH_4OH} = (121,8158 \text{ g}) / (0,91 \text{ g/ml}) = 134 \text{ ml NH}_4\text{OH}$$

## Ek-5 MCM-41-MDS Reçetesinin Hazırlanması

Song ve ark. [257] yapmış oldukları çalışma doğrultusunda, molar kompozisyonu 1,0 TEOS: 0,24 NaOH: 0,14 CTMABr: 120 H<sub>2</sub>O olan jel hazırlanmıştır,

Temel: 15 g CTMABr

- $M_{A,CTMABr} = 364,46 \text{ g/mol}$

$$n_{CTMABr} = (15 \text{ g}) / (364,46 \text{ g/mol}) = 0,041157 \text{ mol CTMABr}$$

- $M_{A,TEOS} = 208,37 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{TEOS} = 0,94 \text{ g/mL}$

$$n_{TEOS} = (0,041157 \text{ mol CTMABr}) * (1 \text{ mol TEOS} / 0,14 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{TEOS} = 0,293979 \text{ mol TEOS}$$

$$V_{TEOS} = (0,293979 \text{ mol}) * (208,37 \text{ g/mol}) / (0,94 \text{ g/ml}) = 65,166 \text{ mL TEOS}$$

- $M_{A,NaOH} = 40 \text{ g/mol}$

$$n_{NaOH} = (0,041157 \text{ mol CTMABr}) * (0,24 \text{ mol NaOH} / 0,14 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{NaOH} = 0,070555 \text{ mol NaOH}$$

$$m_{NaOH} = (0,070555 \text{ mol}) * (40 \text{ g/mol}) = 2,8222 \text{ g NaOH}$$

- $M_{A,H_2O} = 18 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$

$$n_{H_2O} = (0,041157 \text{ mol CTMABr}) * (120 \text{ mol H}_2\text{O} / 0,14 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{H_2O} = 35,27743 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$V_{H_2O} = (35,27743 \text{ mol}) * (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) = 634,99 \text{ ml H}_2\text{O}$$

## Ek-6 MCM-48-MDS Reçetesinin Hazırlanması

Song ve ark. [257] yapmış oldukları çalışma doğrultusunda, molar kompozisyonu 1,0 TEOS: 0,5 NaOH: 0,8 CTMABr: 65 H<sub>2</sub>O olan jel hazırlanmıştır,

Temel: 20 g CTMABr

- $M_{A,CTMABr} = 364,46 \text{ g/mol}$

$$n_{CTMABr} = (20 \text{ g}) / (364,46 \text{ g/mol}) = 0,054876 \text{ mol CTMABr}$$

- $M_{A,TEOS} = 208,37 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{TEOS} = 0,94 \text{ g/mL}$

$$n_{TEOS} = (0,054876 \text{ mol CTMABr}) * (1 \text{ mol TEOS} / 0,8 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{TEOS} = 0,068595 \text{ mol TEOS}$$

$$V_{TEOS} = (0,068595 \text{ mol}) * (208,37 \text{ g/mol}) / (0,94 \text{ g/ml}) = 15,2 \text{ mL TEOS}$$

- $M_{A,NaOH} = 40 \text{ g/mol}$

$$n_{NaOH} = (0,054876 \text{ mol CTMABr}) * (0,5 \text{ mol NaOH} / 0,8 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{NaOH} = 0,0342975 \text{ mol NaOH}$$

$$m_{NaOH} = (0,0342975 \text{ mol}) * (40 \text{ g/mol}) = 1,3719 \text{ g NaOH}$$

- $M_{A,H_2O} = 18 \text{ g/mol}$  ve  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$

$$n_{H_2O} = (0,054876 \text{ mol CTMABr}) * (65 \text{ mol H}_2\text{O} / 0,8 \text{ mol CTMABr})$$

$$n_{H_2O} = 4,458675 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$V_{H_2O} = (4,458675 \text{ mol}) * (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) = 80,256 \text{ ml H}_2\text{O}$$

## Ek-7 Malzemelere Yaş Emdirme Yöntemi İle TPA Yüklenmesi

Yükleme oranlarının hepsinde 15 ml metanol çözücü olarak kullanılmıştır,

Temel: 0,2 g Malzeme

- %10TPA yüklenmesi için gerekli TPA miktarı (x) belirlenmesi

$$\frac{\text{Gerekli TPA miktarı}}{(\text{Malzeme} + \text{TPA})\text{miktarı}} = \frac{x}{x + 0,2} = \frac{10}{100}$$

$$x = 0,0222 \text{ g TPA}$$

- %20TPA yüklenmesi için gerekli TPA miktarı (x) belirlenmesi

$$\frac{\text{Gerekli TPA miktarı}}{(\text{Malzeme} + \text{TPA})\text{miktarı}} = \frac{x}{x + 0,2} = \frac{20}{100}$$

$$x = 0,0500 \text{ g TPA}$$

- %30TPA yüklenmesi için gerekli TPA miktarı (x) belirlenmesi

$$\frac{\text{Gerekli TPA miktarı}}{(\text{Malzeme} + \text{TPA})\text{miktarı}} = \frac{x}{x + 0,2} = \frac{30}{100}$$

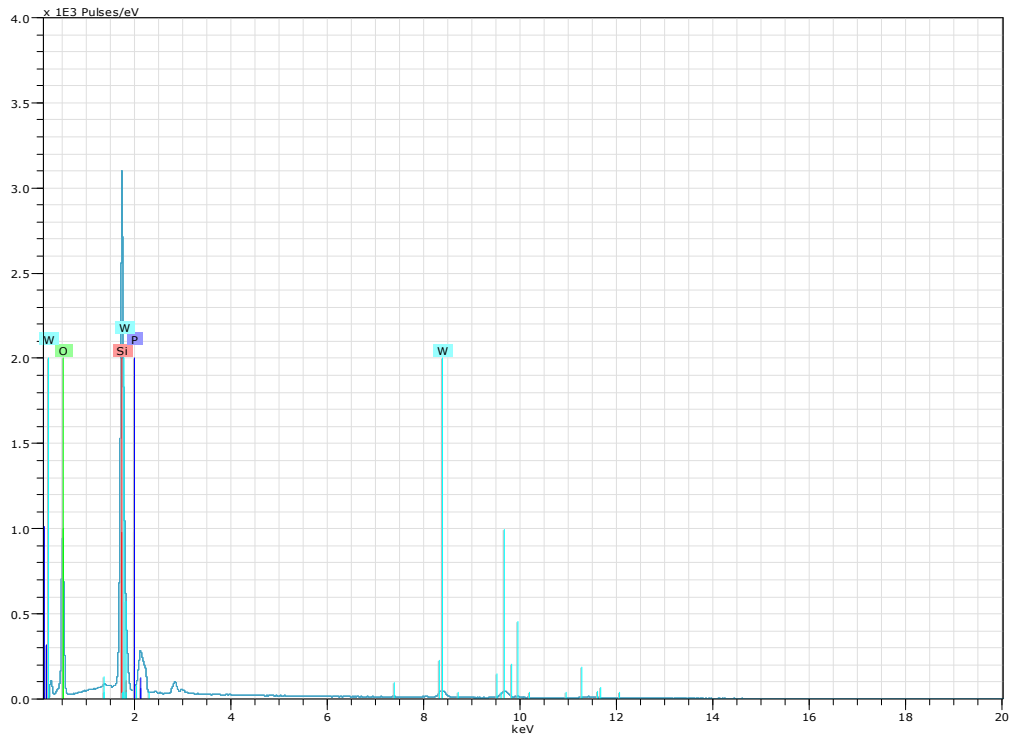
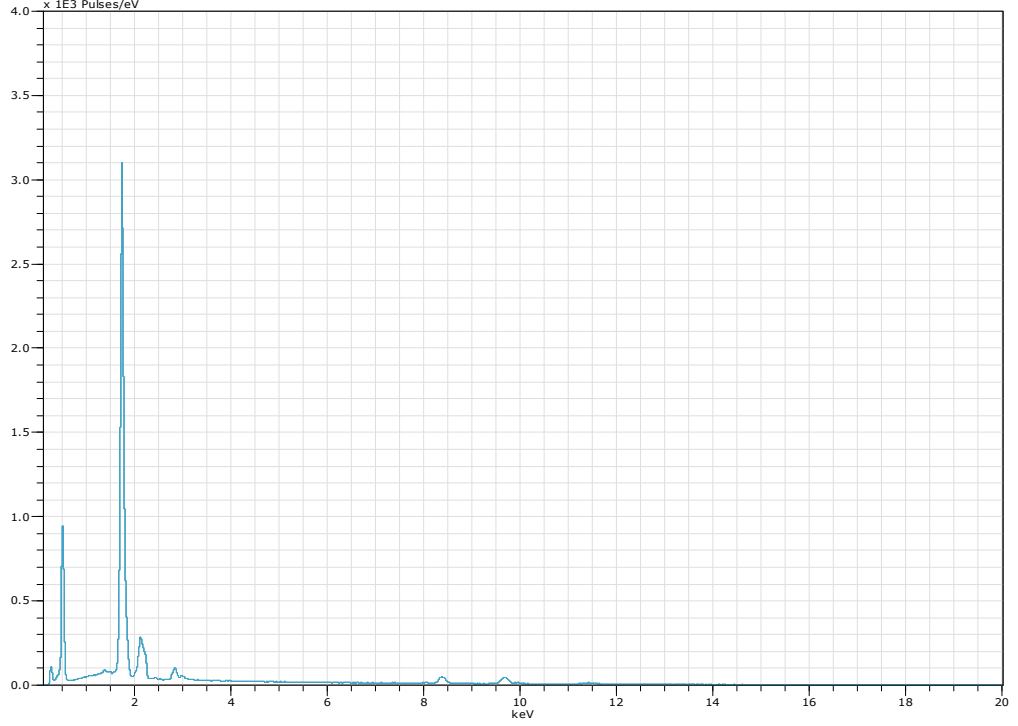
$$x = 0,0857 \text{ g TPA}$$

- %40TPA yüklenmesi için gerekli TPA miktarı (x) belirlenmesi

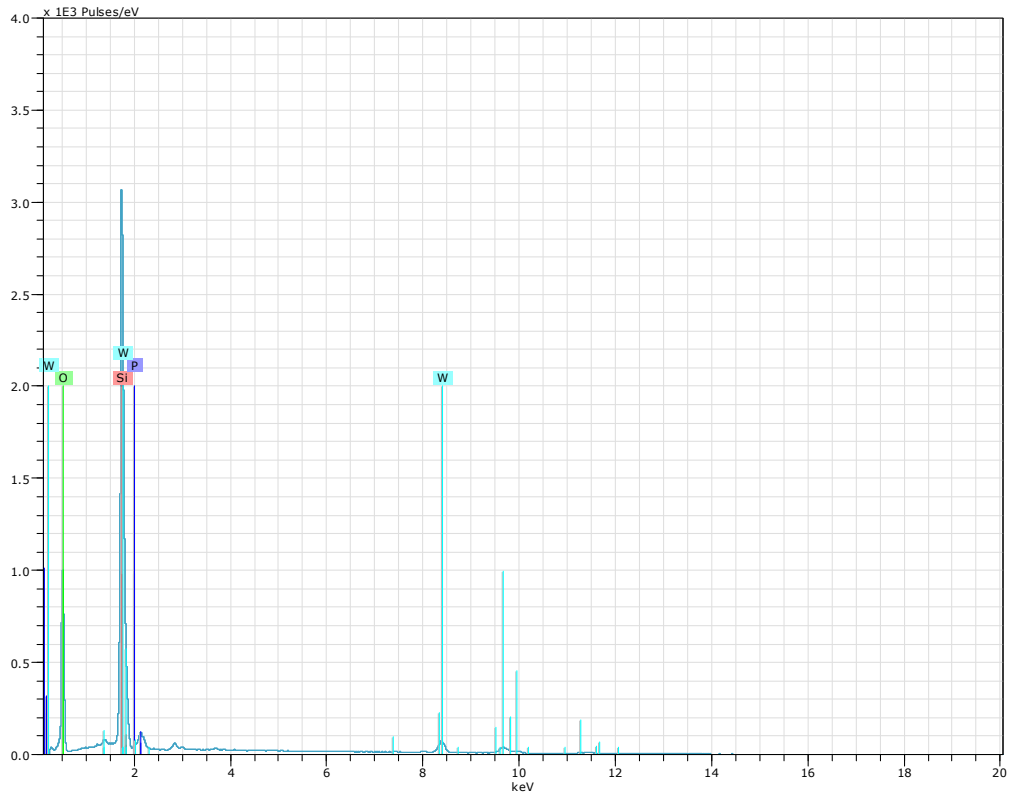
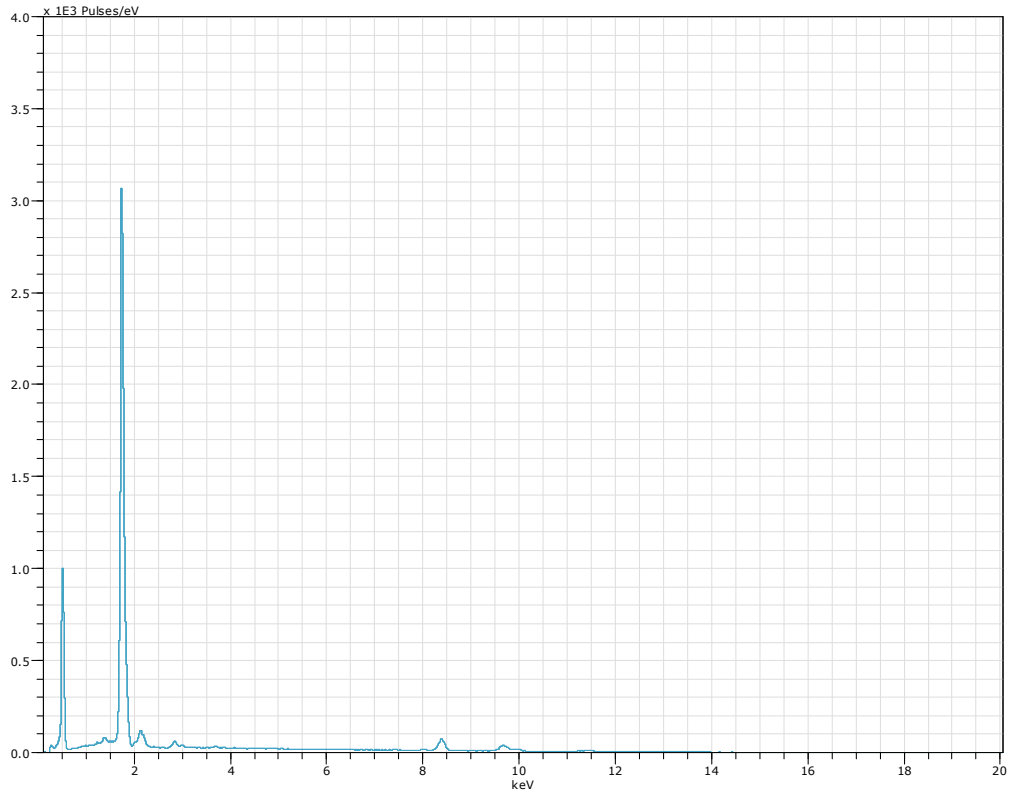
$$\frac{\text{Gerekli TPA miktarı}}{(\text{Malzeme} + \text{TPA})\text{miktarı}} = \frac{x}{x + 0,2} = \frac{40}{100}$$

$$x = 0,1333 \text{ g TPA}$$

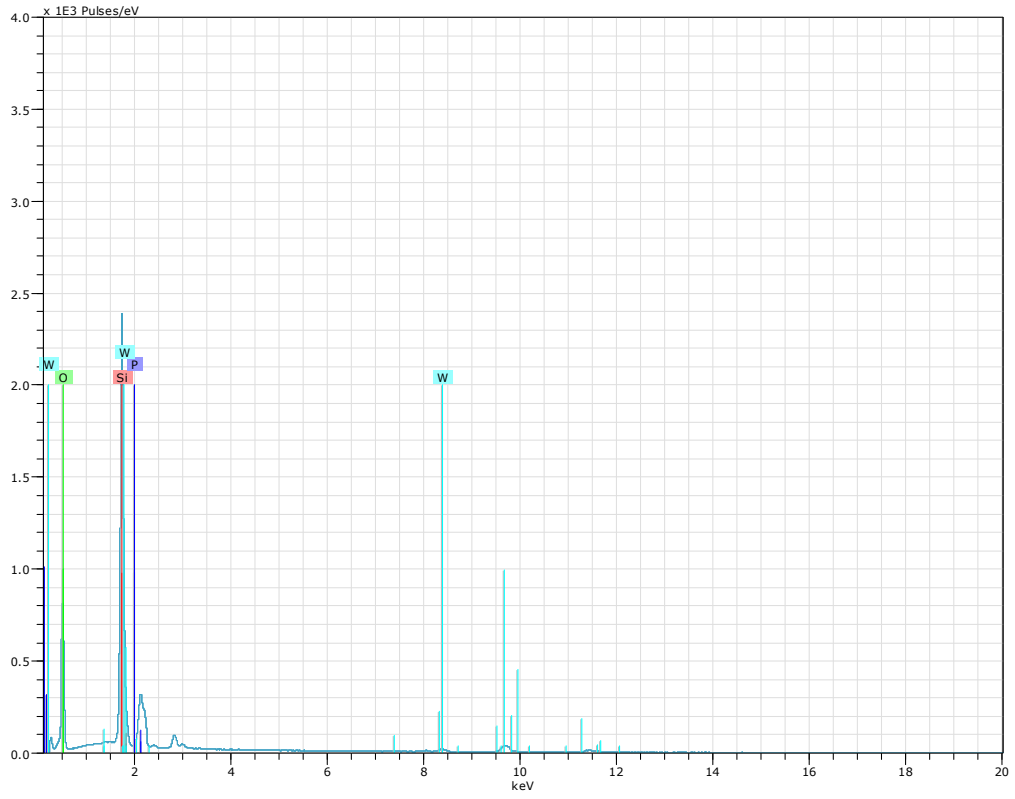
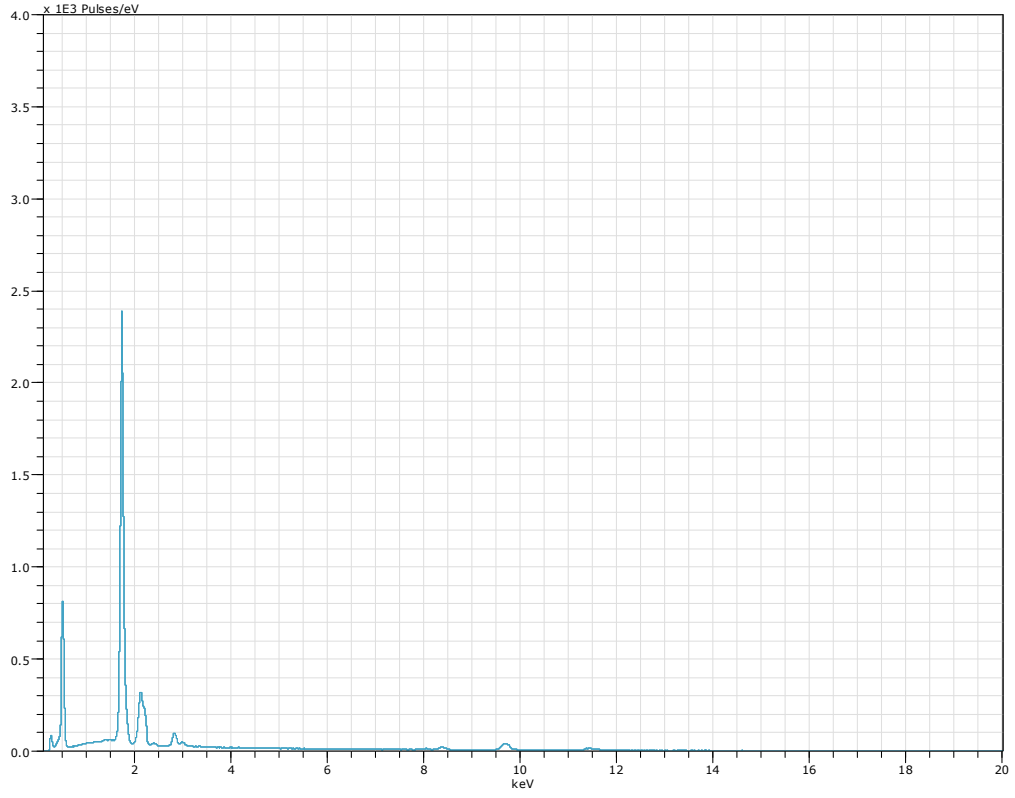
## Ek-8 %30 TPA İçerikli MCM-41 ve MCM-48 Katalizörlerinin EDS Grafikleri



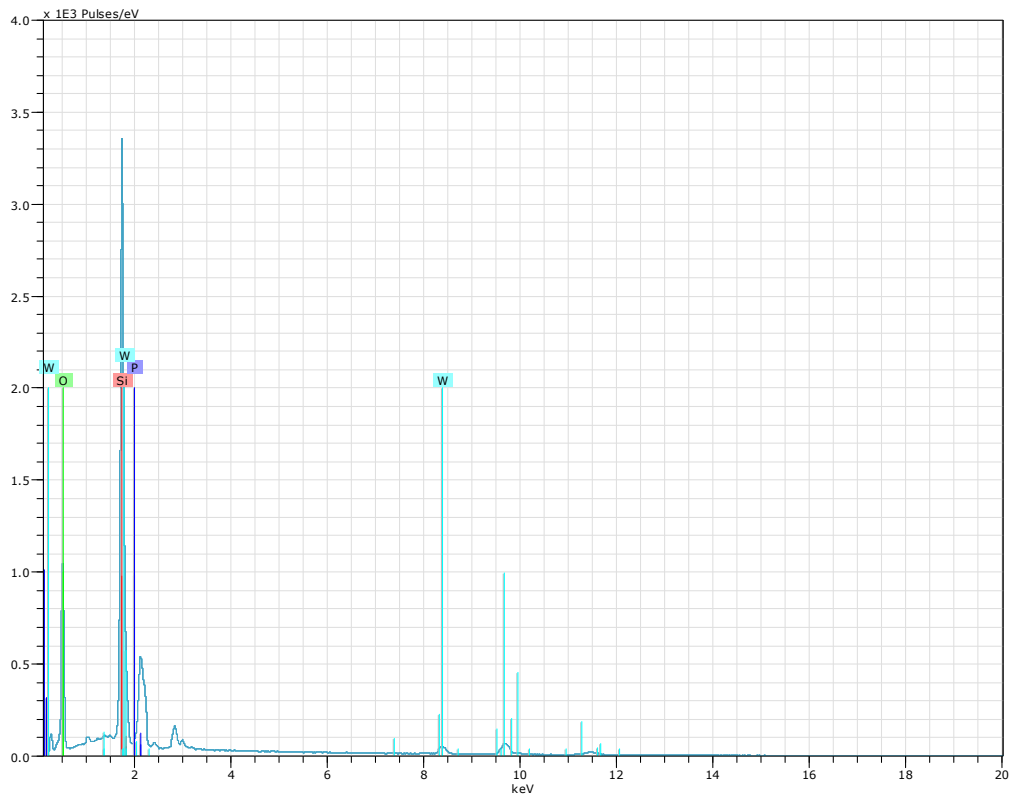
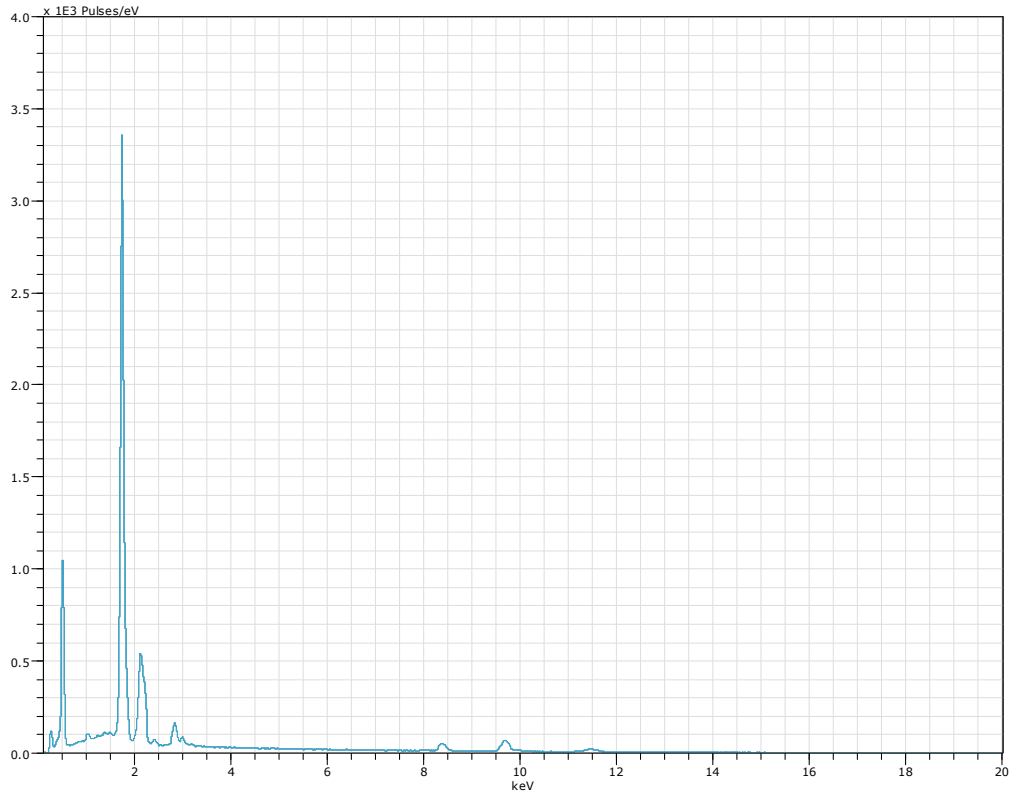
Şekil Ek-8.1. MCM-41-TPA-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri



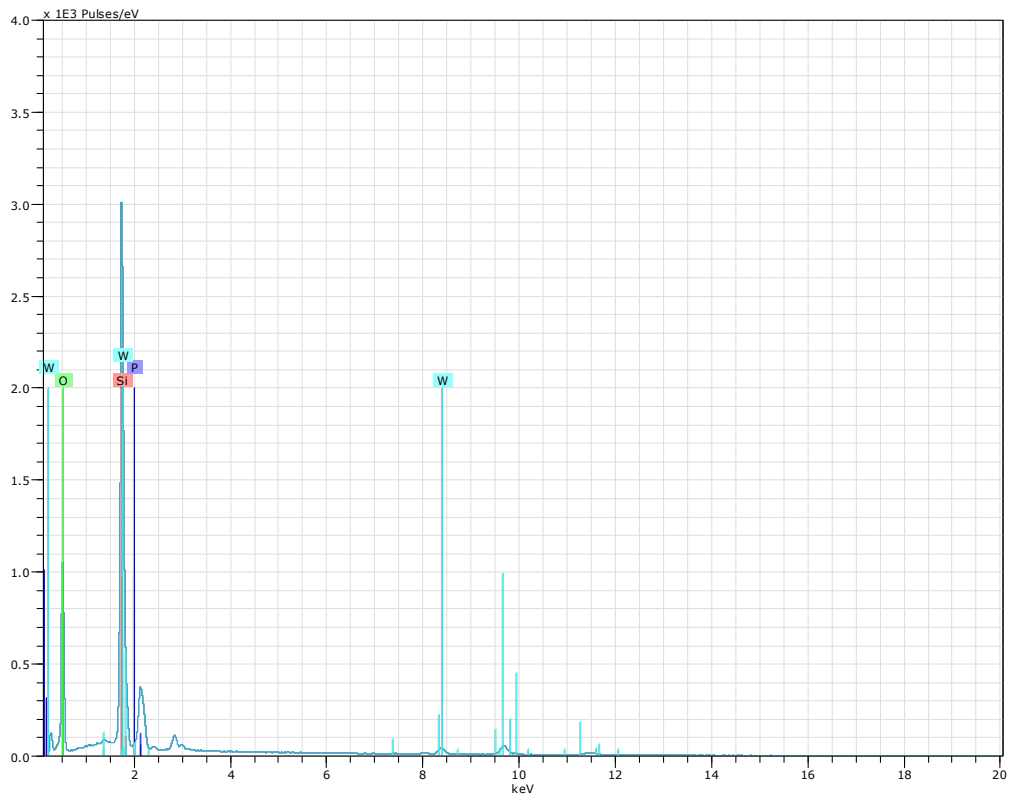
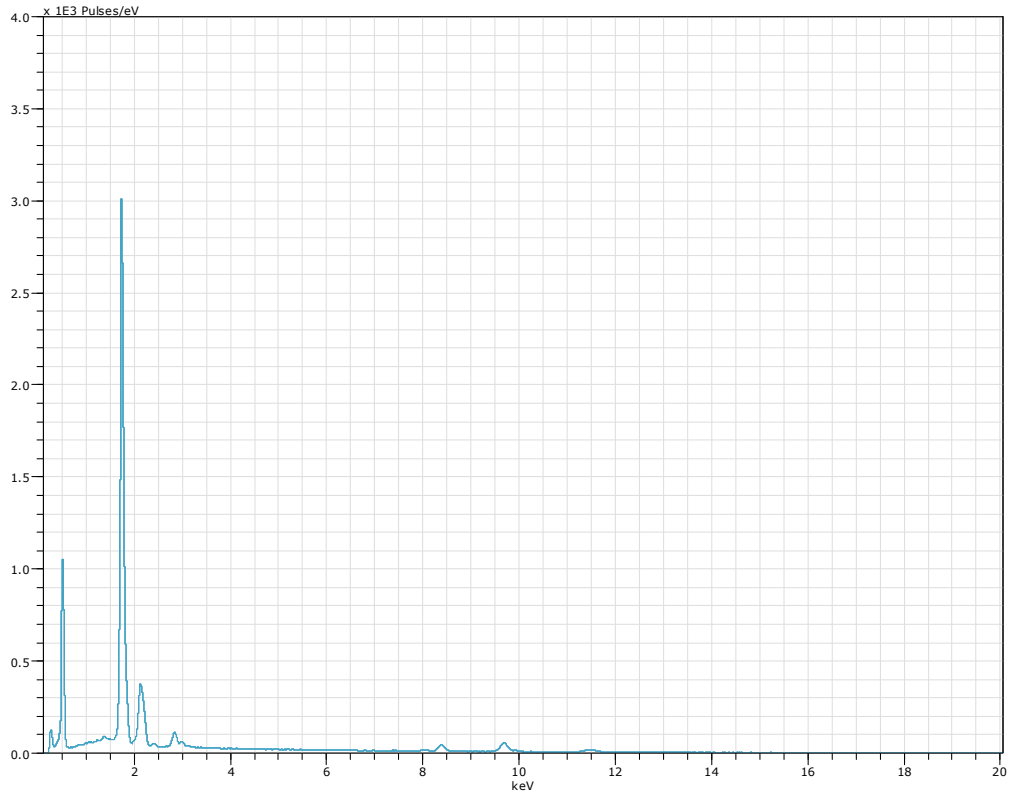
Şekil Ek-8.2. MCM-41-OSS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri



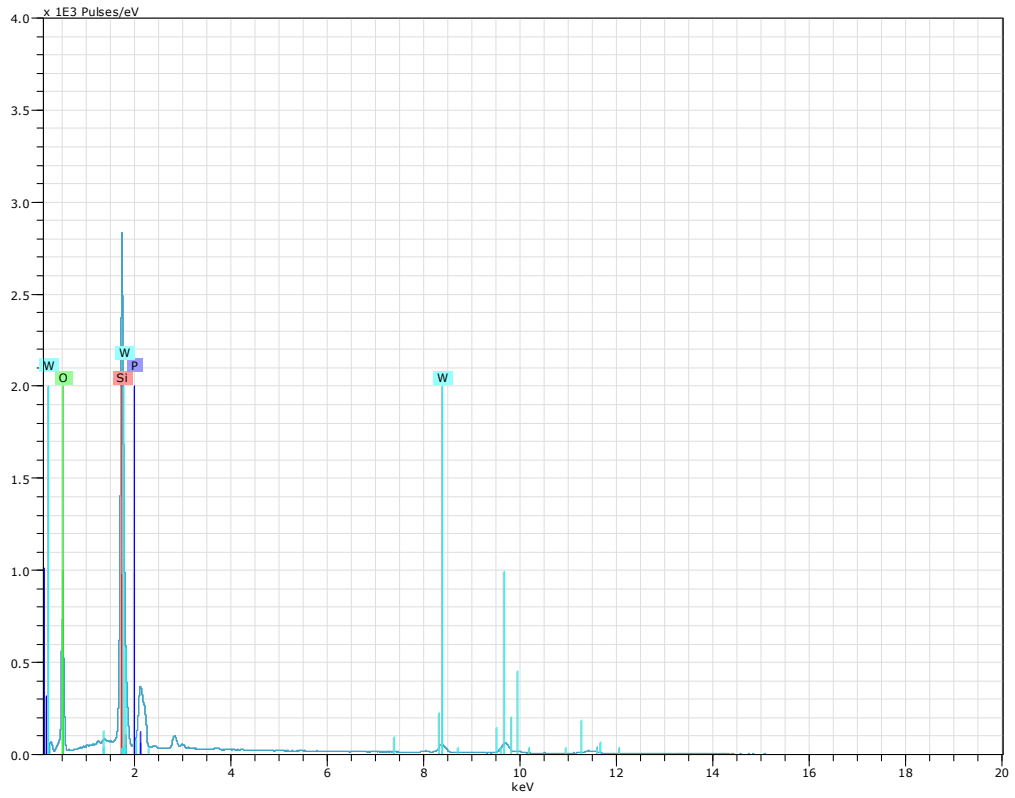
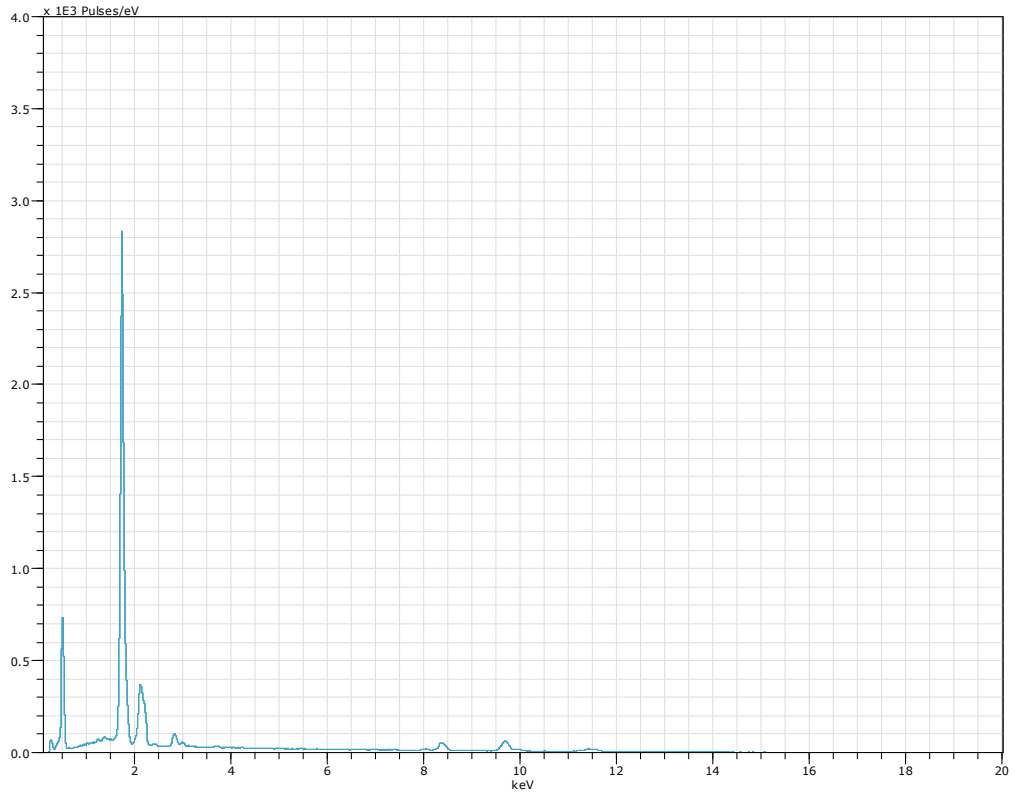
Şekil Ek-8.3. MCM-41-MDS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri



Şekil Ek-8.4. MCM-48-HTS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri



Şekil Ek-8.5. MCM-48-OSS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri



Şekil Ek-8.6. MCM-48-MDS-%30 katalizörüne ait EDS grafikleri