

ÖZET

Metal Yüklü Heteropoli Asit Katalizörleri ve Kinetik Uygulamaları

MERT CAN ERTAŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2018

Danışman: Doç. Dr. Elif AKBAY

Gliserol ve asetik asit esterifikasyonu, elde edilen ürünler nedeniyle endüstri için oldukça önemli reaksiyonlar bir tanesidir. Bu çalışmada yeşil bir katalizör olan metal değişimli 12-tungstofosforik asit tuzu (M-TPA) ve SBA-15 destekli metal değişimli 12-tungstofosforik asit tuzu sentezlenmiştir ve karakterizasyonu yapılarak, gliserol-asetik asit reaksiyonunda test edilmiştir. Katalizör üretiminde nano malzeme sentez yöntemlerinden olan ultrason ve hidrotermal metotlar kullanılmıştır. Sentezlenen tüm katalizörler, FT-IR spektroskopisi, piridin adsorpsiyonu kullanılarak FT-IR, X-ışını kırınımı(XRD),termal gravimetrik analiz(TGA),taramalı elektron mikroskobu(SEM), BET ve XRF analizleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarında metal değişimli 12-tungstofosforik asit tuzunun ve SBA-15 destekli M-TPA tuzunun yapısının bozulmadan sentezlendiği görülmüştür. Reaksiyon aşamasında, sentezlenen katalizörler 60 °C’de gliserol-asetik asit esterifikasyonunda test edilmiştir. M-TPA tuzları ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda oldukça yüksek gliserol dönüşümü ve yüksek Monoasetin, Diasetin, Triasetin seçicilikleri elde edilmiştir. En aktif katalizör $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ olarak belirlenmiştir. Yüzey alanının etkisini araştırmak için yüzey alanı yüksek SBA-15 destekli çeşitli yüklemelerdeki M-TPA tuzları ile reaksiyon gerçekleştirilmiş ve yüksek yüzey alanı sayesinde oldukça yüksek dönüşüm ve MA, DA, TA seçicilikleri elde edilmiştir. Bu aşamada da en aktif katalizör %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ /SBA-15 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 12-tungstofosforik asit tuzu, Metal değişimli, SBA-15, Karakterizasyon, Gliserol esterleşmesi

ABSTRACT

Metal Loaded Heteropoly Acid Catalysts and Application Of Kinetic

MERT CAN ERTAŞ

Programme in Chemical Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, July 2018

Supervisor: Assoc. Prof. Elif AKBAY

The esterification of glycerol and acetic acid is a very important reaction for the industry. In this work, M-TPA and SBA-15 / M-TPA were synthesized and characterized and tested in a glycerol-acetic acid reaction. Ultrasonic and hydrothermal methods, one of the nano material synthesis methods, have been used in catalyst production. All synthesized catalysts were characterized by FT-IR spectroscopy, XRD, TGA, SEM, BET and XRF analyzes. The characterization results show that the structure of M-TPA salt and SBA-15 supported M-TPA salt are synthesized without deterioration. In the step of the reaction test, the synthesized catalysts were tested in glycerol-acetic acid esterification at 60 ° C. As a result of the reaction with M-TPA salts, very high glycerol conversion and high MA, DA, TA selectivities were obtained. The most active catalyst is $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$. In order to investigate the effect of the surface area, the reaction over M-TPA salts in various loads with high surface area supported SBA-15 was carried out and very high conversion and MA, DA, TA selectivities were obtained due to high surface area. At this stage, the most active catalyst was identified as %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ / SBA-15.

Keywords: 12-tungstophosphoric acid salt, Metal exchanged, SBA-15, Characterization, Glycerol esterification

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca, her zaman yanımda olan desteğini esirgemeyen güler yüzlü saygı değer hocam Doç.Dr. Elif AKBAY'a

Karakterizasyon çalışmalarım için imkanlarını bizlere sunan Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi(AÜBİBAM) müdürü Prof.Dr. Temel ÖZEK, müdür yardımcısı Doç.Dr Murat ERDEM başta olmak üzere personeller Vildan YILDIRIM YİĞİT, Arzu İŞCAN, Şennur GÖRGÜLÜ ve Fulya KAYNARCA ile Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne

Kimya Mühendisliği Bölümüm Aletli Analiz Laboratuvarı cihaz sorumluları Araş.Gör. Emre URAZ ve Araş.Gör. Murat TAMER'E

Ve son olarak hayatımın her anından olduğu gibi bu çalışmamda da hep arkamda olan Aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mert Can ERTAŞ

Haziran-2018

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Mert Can ERTAŞ

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1.GİRİŞ.....	1
2.LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	5
3.NANOTEKNOLOJİ	8
3.1.Giriş.....	8
3.2.Nanoteknoloji ve Kimya	10
3.3.Nanokataliz.....	11
3.4.Nanotaniciklerin Sentezinde Kullanılan Metotlar	12
3.4.1.Hidrotermal metotlar	12
3.4.2.Kimyasal indirgeme	12
3.4.3.Kimyasal buhar depozisyonu	13
3.4.4.Sonokimyasal depozisyon.....	14
4.BİYODİZEL YAN ÜRÜNÜ GLİSEROL VE GLİSEROL-ASETİK ASİT ESTERİFİKASYONU ÜRÜNLERİ	15
5.HETEROPOLİ ASİTLER (HPA)	17
5.1.Giriş.....	17
5.1.1.Keggin yapısı heteropoli asit	18
5.1.2. Wells-Dawson yapısı heteropoli asit.....	18

5.1.3. Anderson yapısı heteropoli asit.....	19
5.2.Metal Değişimli Keggin Heteropoli Asitler.....	19
6.KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU	20
6.1. X-Işınlari Kırınım Desenleri (XRD).....	20
6.2. X-Işınlari Floresans Spektrometresi (XRF)	21
6.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	22
6.3.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)	22
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	22
6.5.Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi / ATR (FT-IR / ATR).....	24
6.6.N ₂ Adsorpsiyon/ Desorpsiyon İzotermi (BET yöntemi).....	25
7.DENEYSEL ÇALIŞMA.....	28
7.1.Materyaller	28
7.1.1. Nano katalizörlerin sentezinde kullanılan kimyasallar	28
7.2.Nano 12-Tungstosforik Asit Metal Katalizörünün M ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃ , M ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂ Ultrason ile Sentezi	28
7.3.SBA-15 Destekli M-TPA sentezi	28
7.3.1.SBA-15 Sentezi	28
7.3.2.SBA-15'in içine M-TPA'nin emdirilmesi.....	29
7.4. Katalizörlerin Karakterizasyonu	29
7.4.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD).....	29
7.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-Işınlari Floresans (XRF). 30	
7.4.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)	30
7.4.4. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR)	30
7.4.5.Piridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asitide belirlenmesi .. 30	
7.4.6. N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi analizi (BET)	31
7.5. Esterleşme Tepkimesi Deneyleri.....	31

8.DENEYSEL SONUÇLAR.....	33
8.1.Nano Metal-TPA Katalizörleri Sonuçları.....	33
8.1.1 X-ışını kırınım analiz sonuçları (XRD).....	33
8.1.2. X-ışınları floresans analiz sonuçları(XRF)	34
8.1.3.Taramalı elektron mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımlı x-ışını floresans spektrometresi (SEM, SEM-EDX)	35
8.1.4. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi azaltılmış toplam yansıma (FTIR /ATR).....	44
8.1.5. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi azaltılmış toplam yansıma (FTIR/ATR) ile asidite bölgelerinin belirlenmesi	45
8.1.6. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	46
8.1.7. N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi analizi sonuçları (BET).....	47
8.1.8.Reaksiyon sonuçları	48
8.2.SBA-15 Destekli Metal-TPA Katalizörleri Sonuçları	51
8.2.1. X-ışını kırınım analiz sonuçları (XRD)	51
8.2.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi azaltılmış toplam yansıma (FTIR /ATR).....	53
8.2.3.Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi azaltılmış toplam yansıma (FTIR/ATR) ile asidite bölgelerinin belirlenmesi	54
8.2.4. N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi analizi sonuçları (BET).....	54
8.2.5. Taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımlı x-ışını floresans spektrometresi (SEM-EDX)	58
8.2.6.Reaksiyon sonuçları	66
9. SONUÇ	72
KAYNAKÇA	73
ÖZGEÇMİŞ	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Nano malzemelerin karakteristikleri, uygulama alanları ve faydaları.....	10
Çizelge 8.1. Nano M-TPA katalizörlerinin pik dereceleri.....	33
Çizelge 8.2. Nano M-TPA katalizörlerinin kristal boyutları.....	34
Çizelge 8.3. X-Işınları Floresans Analiz Sonuçları.....	34
Çizelge 8.4. $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ SEM-EDX Analiz Sonuçları.....	37
Çizelge 8.5. $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ SEM-EDX Analiz Sonuçları.....	39
Çizelge 8.6. $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ SEM-EDX Analiz Sonuçları.....	41
Çizelge 8.7. $\text{Ni}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ SEM-EDX Analiz Sonuçları.....	43
Çizelge 8.8. TPA ve Metal Değişimli TPA katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon analiz Sonuçları.....	48
Çizelge 8.9. M-TPA katalizörlerinin 1:9 (AA:G) stokiometrik oranında ve 333 K, 5 sa reaksiyon koşullarında dönüşüm ve seçicilik değerleri.....	49
Çizelge 8.10. SBA-15 Destekli Metal Değişimli TPA katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon analiz sonuçları.....	56
Çizelge 8.11. SBA -15 EDX Analiz Sonuçları.....	59
Çizelge 8.12. %20 FeTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları.....	60
Çizelge 8.13. %10 FeTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları.....	61
Çizelge 8.14. %5 FeTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları	62
Çizelge 8.15. %20 CrTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları.....	63
Çizelge 8.16. %10 CrTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları.....	64
Çizelge 8.17. %5 CrTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları.....	65
Çizelge 8.18. SBA-15 destekli M-TPA katalizörlerinin X_A ve seçicilik sonuçları.....	67
Çizelge 8.19. Farklı sentez koşullarında elde edilen Fe-TPA katalizörlerinin 1:9 (AA:G) stokiometrik oranında ve 333 K, 5 sa reaksiyon koşullarında dönüşüm ve seçicilik değerleri.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Gliserol-Asetik asit esterifikasyonu mekanizması.....	3
Şekil 4.1. Gliserol-Asetik asit reaksiyon mekanizması.....	15
Şekil 5.1. Kegin yapısında heteropoli asit.....	18
Şekil 5.2. Well-Dawson yapısında heteropoli asit.....	18
Şekil 5.3. Anderson yapısında heteropoli asit.....	19
Şekil 6.1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi.....	26
Şekil 8.1. XRD Kırınım Desenleri.....	33
Şekil 8.2. $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizörünün a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu.....	36-37
Şekil 8.3. $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizörünün a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu.....	38-39
Şekil 8.4. $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizörünün a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu.....	40-41
Şekil 8.5. $\text{Ni}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizörünün a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu.....	42-43
Şekil 8.6. M-TPA nano katalizörlerinin Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi Azaltılmış Toplam Yansıma Eğrileri (FTIR /ATR).....	44
Şekil 8.7. M-TPA nano katalizörlerinin(piridin) Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi Azaltılmış Toplam Yansıma Eğrileri (FTIR /ATR).....	45
Şekil 8.8. M-TPA nano katalizörlerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) eğrileri.....	46
Şekil 8.9. $\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$, $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizörlerinin N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi.....	47
Şekil 8.10. $\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$, $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$, $\text{Ni}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizörlerinin N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi.....	47
Şekil 8.11. Gliserol asetik asit reaksiyonu a-) $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$, b-) $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$, c) $\text{Ni}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$, d) $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$	50

Şekil 8.12. SBA-15 ve SBA-15 Destekli Metal-TPA Katalizörleri Geniş Aralık X-Işını Kırınım Desenleri.....	51
Şekil 8.13. SBA-15 Ve SBA-15 Destekli Metal-TPA Katalizörleri Kısa Aralık X-Işını Kırınım Desenleri.....	52
Şekil 8.14. SBA-15 Destekli Metal-TPA Katalizörleri Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi Azaltılmış Toplam Yansıma (FTIR /ATR) Eğrileri.....	53
Şekil 8.15. SBA-15 destekli Metal-TPA katalizörlerinin(piridin) FTIR /ATR Eğrileri.....	54
Şekil 8.16. %5, %10, %20 Fe ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃ /SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermeleri.....	55
Şekil 8.17. %5, %10, %20 Cr ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃ /SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermeleri.....	55
Şekil 8.18. %5, %10, %20 Cr ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃ /SBA-15, Fe ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃ /SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin gözenek dağılımı.....	57
Şekil 8.19. SBA-15 Katalizörünün a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu.....	59
Şekil 8.20. SBA-15 Destekli %20 Fe-TPA Katalizörünün a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu.....	60
Şekil 8.21. SBA-15 Destekli %10 Fe-TPA Katalizörünün a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu.....	61
Şekil 8.22. SBA-15 Destekli %5 Fe-TPA Katalizörünün a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu.....	62
Şekil 8.23. SBA-15 Destekli %20 Cr-TPA Katalizörünün a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu.....	63
Şekil 8.24. SBA-15 Destekli %10 Cr-TPA Katalizörünün a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu.....	64
Şekil 8.25. SBA-15 Destekli %5 Cr-TPA Katalizörünün a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu.....	65

Şekil 8.26. Gliserol asetik asit reaksiyonu a-) %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$, b-) %20 $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$, c) %10 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$, d) %10 $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$, e) %5 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$, f) %5 $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$	68
Şekil 8.27. Gliserol asetik asit reaksiyonu %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$ katalizörü'nün a-) 65 °C, b-) 75 °C c-) 85 °C sıcaklık deneyleri.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

BET	: Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi
HPA	: Heteropoli asit
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
M-TPA	: Metal değişimli 12-tungstofosforik asit tuzu
SBA-15	: Santa Barbara No. 15
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TPA	: 12-tungstofosforik asit
XRF	: X-Işınları Floresans Spektrometresi
P/P ₀	: Bağlı Basınç

Simgeler

D	: Kristal boyut
λ	: Cu-k α x ışınımının dalga boyu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)
k	: Scherrer sabiti (0,9)
β	: Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM)
θ	: Bragg açısı

1.GİRİŞ

Günümüz dünyasında mevcut çevresel ve ekonomik nedenlerden ötürü geleneksel mineral asit katalizörlerinin yerini alabilecek bazı asit katalizörler üzerine araştırmalar başlatılmıştır. Bu kapsamda %100 Sülfürik asitten (H_2SO_4) daha kuvvetli asitliğe sahip süper asitler olarak adlandırılan heteropoli asitler cazip bir seçenek olmuşlardır [1]. Bunun nedeni eşsiz kimyasal-fiziksel özelliklere sahip olmaları, çevre dostu olmaları, kolay hazırlanışları ve gerekli elementlerin ilavesiyle istenilen katalizör yapısının elde edilmesine olanak sunan çok yönlü bileşimleridir [2]. Ayrıca heteropoli asitler, hem homojen hem de heterojen katalizör özelliği gösterdiklerinden hem yüksek katalitik aktivite sağlarlar hem de reaksiyon karışımı içerisinde çözünmeyerek tekrar kullanılabilirler.

Ancak saf halde HPA'lar düşük yüzey alanına ve polar çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Suda çözünme problemini engellemek için bakır, demir, krom, nikel, kobalt gibi geçiş metalleri kullanılarak, HPA ile proton değişiminde bulunarak suda çözünmeyen HPA tuzları elde edilir. Bu mekanizmada HPA'nın hidrojen protonu ile yük transferi yaparak redoks mekanizması üzerinde önemli rol oynadığı düşünülmektedir. Diğer bir deyişle HPA, protonlarını $Fe^{+3}, Cu^{+2}, Cr^{+3}, Co^{+2}, Ni^{2+}$ gibi metal iyonlarıyla değiştirerek heterojen katalizör haline getirilebilir. Heterojen katalizörler de tepkime karışımında çözünmediğinden dolayı kolayca ayrılabilir.

Heteropoli asitler Kegin yapısı, Wells-Dawson yapısı ve Anderson yapısı olmak üzere üç sınıfta toplanmaktadır. Kegin heteropoli asitler, en iyi termal kararlılığa sahip ve daha kolay kullanılabilir olduğundan katalizörler için en önemli HPA yapısıdır [3].

Kimyasal kinetik çalışmalarında en önemli konulardan birisi katalitik aktivitedir. Katalitik aktiviteyi etkileyen en önemli parametre katalizörün aktif yüzey alanıdır. Sentezlenen katalizörün aktif yüzey alanı ne kadar geniş olur ise tepkimenin katalitik aktivitesi doğru orantılı olarak artacaktır. Günümüzde oldukça geniş aktif yüzey alanına sahip katalizör üretmek ancak nanoteknoloji ürünü olan nano boyuttaki taneciklerle mümkündür. Çünkü nano boyuttaki taneciklerle oluşturulacak katalizörlerin aktif yüzey alanı, daha büyük taneciklere göre çok daha geniştir. Nanoteknoloji 1-100 nm boyutlarında kuvantum özelliklerinin görüldüğü yapıları fonksiyonel kullanarak daha önce elde edilememiş malzeme, aygıt ve sistemler üretir. Nanometre ölçeklerinde malzeme ve yapılar küçük hacim işgali, yüksek hız, yüksek mukavvemet, değişkenlik,

düşük enerji sarfıyatı gibi olağandışı fiziksel özelliklere sahiptir. Günümüzdeki uygulamaları şu şekilde sıralanmıştır;

- Organik ışık yayan diyotlar
- Fotovoltaik filmler
- Çizilmeyen ve kendini temizleyen cam
- Leke tutmayan kumaşlar
- Akıllı kumaşlar
- Biyo-uyumlu implant
- Nano-parçacıklı boya
- Termo-kromik cam
- Manyetik hafızalar
- Karbon Nanotüp yakıt hücreleri
- Nano boyutta katalizörler ile yüzey tepkimelerinin kontrolü [4].

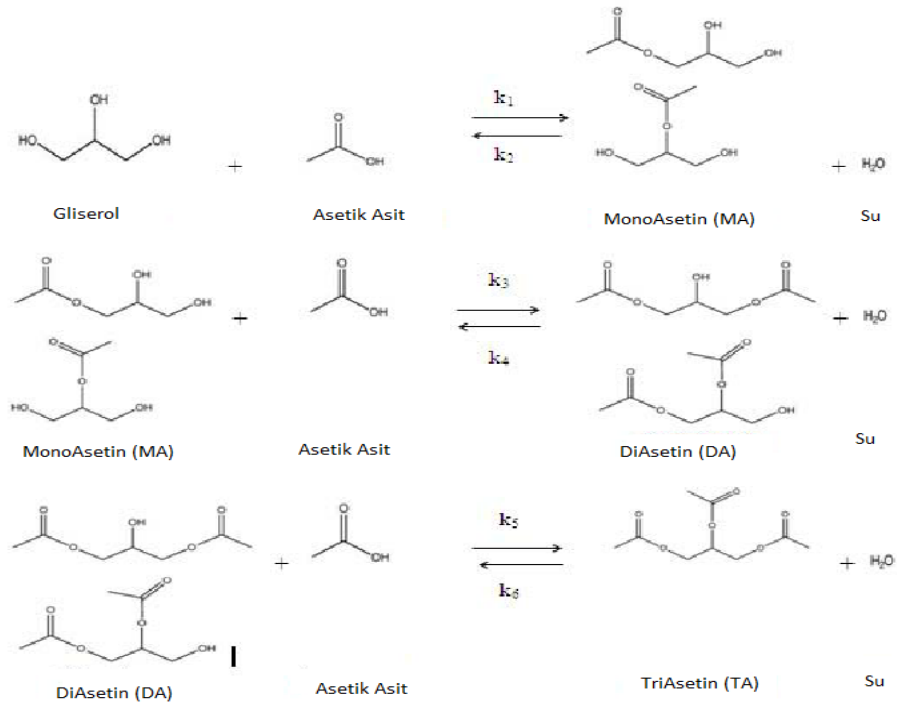
Nano katalizör sentezinde bazı yöntemler bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılan yöntem ultrason altında sonokimyasal olarak sentez yapmaktır. Sonokimya ultrasonun kimyasal reaksiyonlara ve süreçlere uygulanması işlemidir. Sıvılarda sonokimyasal etkilere neden olan mekanizma, akustik kavitasyon olgusudur. Kavitasyon, mekanik aktivasyonun sıvı fazdaki moleküllerin çekici kuvvetlerini yok ettiği bir süreçtir. Ultrason uygulandığında, sıvının sıkıştırılmasının ardından ani bir basınç düşüşünü gazlı maddelerin salınım yapan küçük kabarcıklarını oluşturduğu (genişleme) izler. Bu kabarcıklar, belirli bir boyuta ulaşana kadar uygulanan ultrasonik enerjinin her çevrimiyle birlikte genişler; Daha sonra çarpışabilir veya şiddetle çökebilirler. Bu yapının şekillenmesi ile nano yapılar meydana gelir [5].

Ultrason enerjisinin kimyasal reaksiyonlarda birçok yararlı etkilerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu etkileri şu şekilde özetlemek mümkündür;

- Reaksiyon hızını artırır
- Reaksiyon çıktısını artırır
- Daha verimli enerji kullanımını sağlar.
- Üretim periyodunu azaltır
- Katalizör verimini artırır.
- Zor reaksiyonları başlatır [6].

Dünyamızda, fosil kaynakları oldukça hızlı bir şekilde tükenmektedir. Bu nedenle biyokütle kaynaklı enerji üretimi her geçen gün önem kazanmaktadır [7]. Yakın gelecek için en iyi yakıt seçeneklerinden biri bitkisel ve hayvansal yağların transesterifikasyonu ile elde edilen biyodizeldir [8]. Biyodizel üretimi sonucu, yan ürün olarak ortalama gliserol (10 kg gliserol / 90 kg biyodizel) açığa çıkar [9]. Günümüzde, biyodizelin üretimi sonucu yan ürün olarak oluşan fazla miktarda gliserol sebebi ile endüstride, gliserol fiyatında belirgin bir düşüş gerçekleşmiştir. Bu nedenle, gliserol için katma değerli yeni bir proses geliştirmek gerekmektedir [10,11].Yapılan araştırmalar sonucu geliştirilebilecek olan bazı prosesler; Esterifikasyon, hidrojenoliz, eterleme, karboksilasyon, fermentasyon, hidrojen ve syn-gaz üretimi gibi çeşitli süreçler olarak tespit edilmiştir [11,12].

Araştırılan tüm süreçler arasında, gliserolün asetik asit ile esterifikasyonu, gliserolün değerlendirilmesi açısından iyi bir tercihtir. Bunun nedeni; gliserol esterifikasyonunun ana ürünlerinin; monoasetin(MA),diasetin(DA) ve triasetin(TA), büyük bir endüstriyel öneme sahip olmasıdır. Gliserol asetik asit esterifikasyonu sonucu tepkime mekanizması gereği gliserol asetik asit ile girdiği tepkime sonucu monoasetin'e, monoasetin diasetin'e, diasetin triasetin'e dönüşmektedir. Tepkime mekanizması Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Gliserol-Asetik asit esterifikasyonu mekanizması [25]

MA gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak, ilaç sanayisinde ise antidot olarak kullanılır. DA ve TA ise yumuşatma maddeleri ve plastikleştiricilerin üretiminde kullanılır [9,13,14]. DA ve TA aynı zamanda benzinin viskozitesini düşürmek ve anti-knock özelliğini arttırmak için yararlı yakıt katkılarıdır [15,16]. Ayrıca, MA, DA ve TA aynı zamanda kriyojenik işlemlerde ve biyolojik olarak parçalanabilir polimer endüstrisinde de kullanılmaktadır [17,18].

Gliserol esterifikasyonu reaksiyonunda, H_2SO_4 , HCl veya H_3PO_4 gibi mineral asitler homojen katalizörler olarak kullanılmaktadır [19,20]. Ancak, bu tür katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu katalizörün üründen ayrımı, ürün saflığı, reaktör korozyonu gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır [21,31]. Yapılan bazı çalışmalar katalizörün asiditesinin, dönüşüm ve ürün seçiciliğini etkileyen önemli bir faktör olduğunu bildirmiştir [14,16]. Bu nedenle hem heterojen hem de homojen katalizör özelliği gösteren metal yüklü asidik nano katalizörler en ideal seçimlerdir. Ayrıca yapılan araştırmalar katalizörlerin üzerine SBA-3 ve SBA-15 yüklemelerinin de esterifikasyon reaksiyonu için iyi bir aktivite gösterdiğini kanıtlamıştır [22,23].

Bu çalışmada sentezlenen nano metal yüklü TPA ve SBA-15 destekli metal yüklü TPA katalizörlerinin asetik asit ile gliserol esterifikasyonunda gliserol dönüşümü ve monoasetin, diasetin, triasetin ürün seçicilikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en aktif katalizörler belirlenmiştir. Ayrıca katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Son olarak ise asetik asit ile gliserol tepkimesi için kinetik çalışma yapılmıştır.

2.LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Projede sentezlenmiş olan nano katalizörler asetik asit ile gliserolün esterifikasyon tepkimesinde incelendi. Asetik asit ile gliserolün esterifikasyonu tepkimesi, oluşan ürünler sebebi ile yüksek endüstriyel öneme sahiptir. Bu nedenle bu reaksiyon üzerine bazı çalışmalar mevcuttur. Ancak ultrason altında metal yüklü HPA nano katalizör sentezlenerek bu tepkime üzerinde yapılan herhangi bir çalışma yoktur.

Whu ve ark tarafından yapılan bir çalışmada Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 Sb_2O_5 gibi farklı metal oksit katalizörlerinin gliserol ile asetik esterifikasyonu üzerinde etkileri araştırılmıştır. Reaksiyon sonunda katalizörler arasında sadece Sb_2O_5 diasetin açısından iyi bir aktivite ve seçicilik sergilemiştir. Optimum koşullar altında gliserol dönüşümü %96,8 monoasetin, diasetin ve triasetin seçicilikleri sırasıyla %33,2, %54,2 ve % 12,6 olarak saptanmıştır. Ayrıca altı reaksiyon döngüsü yapılarak katalizörün yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Sb_2O_5 katalizörü ile gerçekleştirilen altı reaksiyon sonucunda da gliserol dönüşümü ve diasetin seçiciliğinde bir düşüş meydana gelmemiştir.

Costa ve ark tarafından yapılan çalışmada asetik asit ile gliserol esterifikasyonu, propilsülfonik işlevli mezo-gözenekli silika (Pr- SO_3H -SBA-15) kullanılarak incelenmiş ve bu katalizör H-ZSM-5 ve H-Beta zeolitleri ile karşılaştırılmıştır. Gliserol dönüşümü, iki zeolite kıyasla, propilsülfonik mezo-gözenekli silisyum katalizöründe anlamlı derecede yüksek elde edilmiştir. SBA bazlı katalizör ile %96 dönüşüm ve diasetilgliserol (DA) + triasetilgliserol (TA) ürünlerinin toplam seçiciliğinin % 87 elde edilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Ancak kısmen sülfonik grupların kaybolmasından dolayı ikinci reaksiyon döngüsünde katalizör aktivitesinde azalma gözlenmiştir.

Márcio José Da Silva ve ark tarafından yapılan bir çalışmada ise, bir dizi metal değişimli Kegin Heteropoli asit katalizörleri sentezlenmiştir ve asetik asit ile gliserol esterifikasyon tepkimesinde aktiviteleri değerlendirilmiştir. Heteropoli aside bakılmaksızın metal katyonlar açısından katalizörlerin aktivitesinin $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ dizisini izlediği tespit edilmiştir. Ayrıca HPA'ler arasında sadece $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 'ın Fe^{3+} katyonları ile başarıyla değiştirilebilen asidik protona sahip olduğu, en aktif ve seçici katalizörün $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ tuzunun olduğu tespit edilmiştir. Gliserol için en yüksek dönüşüm (% 99,9), diasetin ve triasetin için en yüksek seçiciliğin (sırasıyla % 55 ve % 42) birlikte görüldüğü değerler $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizörlü esterleşme tepkimelerinde tespit edilmiştir [15].

Diğer bir çalışmada ise değerli biyolojik yakıt katkı maddeleri üretmek üzere gliserolün asetik asit ile esterifikasyonu tepkimesi için son derece aktif, seçici ve stabil gümüş-fosfotungstik asit (AgPW) katalizörleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu numunelerin yapıları, morfolojileri, asitlikleri ve su toleransı FTIR, Raman, XRD, SEM-EDX, piridin adsorpsiyonu'nun FT-IR'sı ve H₂O-TPD ile belirlenmiştir. Karşılaştırma için birkaç tipik asidik katalizör de üretilmiştir. Bunların arasında, kısmen gümüş ile değiştirilmiş fosfotungstik asit (Ag₁PW) katalizörü , heteropoli asitler içinde bilinen benzersiz en iyi yapısal form olan Keggin yapısı, yüksek asidite ve olağanüstü su tolerans özelliği nedeniyle dikkat çekici bir kararlılık ile % 96.8 dönüşüm ile son derece yüksek aktivite gösterdiği tespit edilmiştir [13].

Meilin ve Tao tarafından yapılan bir çalışmada aktif, seçici ve kararlı katı indiyum ile değiştirilmiş tungstofosforik asit katalizörleri hazırlanmış, karakterize edilmiş ve değerli biyoyakıt katkı maddeleri üretmek üzere asetik asit ile gliserol esterifikasyonu tepkimesinde kullanılmıştır. Nanotüp yapılı In_{x/3}H_{3-x}PW'nin gliserolün esterifikasyonu için daha yüksek seçiciliğe sahip monogliseridler eldesi için tercih edilen Lewis asiditesi ve Brønsted asiditesine sahip olduğu bulunmuştur. In_{0.8}H_{0.6}PW katalizörü, 4: 1 molar oranı kullanarak 120 ° C'de 30 dakika süreyle tepkime süresince monoasetin(MA)'ya % 88 dönüşüm ve % 96 seçicilik ile son derece yüksek aktivite sunmuştur. Benzersiz Keggin yapısı, yüksek asidite ve nano tüp yapısı nedeniyle olağanüstü kararlılık ile daha iyi performans elde edilmiştir [14].

Meilin Tao'nun yaptığı diğer bir çalışmasında ise Lewis metallerinin asitli özellikleri ve katalitik aktiviteleri üzerindeki etkilerini araştırmak için bir dizi Keggin heteropoli asit (HPA) katalizörü olan H_nPW₁₁MO₃₉ (M = Ti^{IV}, Cu^{II}, Al^{III}, Sn^{IV}, Fe^{III}, Cr^{III}, Zr^{IV} ve Zn^{II}; Ti ve Zr için, oksijen sayısı 40'dır) hazırlanmıştır ve asetik asit ile gliserol esterifikasyon ile transesterifikasyon reaksiyonlarında test edilmiştir. Sadece orta Lewis asiditesine sahip katyonların etkisi daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. En yüksek dönüşüm, Bir ester, asit ve baz katalizör eşliğinde bir alkol ile muamele edilerek, başka bir estere dönüştürülmesi işlemi olan transesterifikasyonda % 92.2'ye, ısı ve katalizör eşliğinde tepkimeye girerek ester oluşturması işlemi olan esterifikasyonda % 97.4'e ulaşmıştır. Bu arada, DA ve TA'nın toplam seçiciliğinin % 96.7 olduğu H₅PW₁₁TiO₄₀ ile iyi bir sonuç elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca yapılan kalsinasyon işleminin H₅PW₁₁TiO₄₀'ı suda çözünmez hale getirdiği ve bu özelliğin tekrar kullanılabilirliği iyileştirdiği tespit edilmiştir [16].

JA Melero ve ark tarafından yapılan çalışmada ise asetik asit ile gliserol esterifikasyon tepkimesi için bazı katalizörler; mikro ve mezogözenekli malzemeler(MCM-41, SBA-15, SBA-16, zeolitler, mezogözenekli karbonlar vb.), organik fonksiyonel gruplarla veya metal oksitlerle modifikasyonu ve nano boyutlu mezogözenekli metal oksitler (desteklenmiş veya desteklenmemiş) geliştirilmiştir. Araştırma sonucunda desteklenmiş mezo-gözenekli silikalar ve nano boyutlu mezogözenekli metal oksitler, asetik asit ile gliserol esterifikasyonu tepkimesi için heterojen katalizörler olarak ümit verici sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Katalizörler, yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca di-asetin ve triasetin için yüksek seçicilik elde edilmiştir [11].

Yapılan bir diğer çalışmada ise 12-tungstofosforik asit mezo-gözenekli malzemeye (MCM-48) bağlanarak katalizör sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörün gliserolün asetik asit ile esterifikasyon tepkimesi için etkinliği araştırılmış ve hafif reaksiyon koşulları altında triasetin, diasetin seçicilikleri sırasıyla % 30 ve % 50 olarak tespit edilmiştir. Son olarak ise kinetik çalışma gerçekleştirilerek gliserolün esterifikasyonunun birinci dereceden kinetik izlediği bulunmuştur [12].

3.NANOTEKNOLOJİ

3.1.Giriş

Nano “Midget-çok küçük” anlamına gelen Yunanca bir kelimedenden türeyen bir ölçü birimi ön ekidir ve herhangi bir fiziki büyüklüğün bir milyarda biri anlamında kullanılmaktadır. 1 nm kavramı, 5-6 atomun yanyana dizilmesiyle elde edilecek bir boyuta karşılık gelmektedir. Nanoyapılar ise yaklaşık 10-1000 kadar atomu içeren atom topraklarından oluşmaktadır. Bu ölçekte gerçekleştirilen tüm faaliyetler nanoteknoloji kapsamında değerlendirilir [24].

Nanoteknoloji 1-100 nm boyutları arasında Kuantum özelliklerine sahip yapıları fonksiyonel kullanarak daha önce elde edilememiş malzeme, aygıt ve sistemler ortaya çıkarır. Başka bir tanımlama yaparsak, nanoteknoloji maddeyi atom boyutuna yani “nano-boyuta” indirgeme işlemidir [4]. ABD Patent Ofisi (USPTO) nanoteknoloji için “Nanoteknoloji, araştırma ve geliştirme, nanoölçek yapıların kontrolü altında üretim, işleme ve manipülasyonu ile onların daha büyük bileşenlere, sistemlere ve mimari yapılara entegrasyonunu içerir” [51]. şeklinde bir tanımlama yaparken, NASA’ya göre nanoteknoloji “Nanometre ölçeğindeki (1-100 nm) maddelerin kontrolü ve işlenmesi ile çok fonksiyonlu malzemeler, cihazlar ve sistemlerin yaratılması ve bu ölçekte yeni özelliklerin (fiziksel, kimyasal, biyolojik, mekaniksel, elektriksel vb.) elde edilmesi ” süreçlerinin tamamı olarak tanımlanmaktadır [26,50].

Nanoparçacıklar aynı malzemeden yapılan daha büyük parçacıklardan farklı davranır. Boyutun malzemenin davranışı üzerine etkilerini anlamak için gümüş nano parçacıklar oldukça isabetli bir örnektir. Gümüş nano parçacıkları oldukça iyi antibakteriyel özelliklere sahiptir. Gümüş nano parçacıklar, bakterilerin hücre yüzeyine tutunarak hücre içine gümüş iyonları bırakır. Milyonlarca gümüş nano parçacığın toplam yüzey alanı, büyük bir gümüş parçasından çok daha büyüktür. Bu sebeple gümüş nano parçacıkları daha fazla bakteriyi öldürebilmektedir. Yani çok güçlü bir antibakteriyel özellik kazanmaktadır. Küçük ebatlarda bu şekilde özel amaçlı üretilen nano parçacıkların, gelecekte hayatımızda daha önemli bir yere sahip olacağını söylemek şimdiden mümkündür. Nanoteknoloji günümüzde enerji, otomotiv, yapı, iletişim, tekstil, kozmetik, gıda, elektronik, savunma sanayi ve biyomedikal gibi endüstri ve sektörlerin başını çektiği birçok alanda yer almaktadır. Tüm bu uygulamaların ana hedefi daha hafif, daha dayanıklı, daha ekonomik, daha kolay üretilen malzeme ve sistemleri insanlığın hizmetine sunarak toplum ve yaşam refahını yükseltmektir.

Günümüzde dünyadaki ekonomik ve çevresel şartlar nedeniyle nanoteknoloji alanındaki çalışmalar ulusal ve uluslararası alanda artış göstermiştir. Gelecekte dünyanın bilim ve teknoloji politikalarının yanı sıra ekonomileri de büyük ölçüde etkileyeceği düşünülen nanoteknoloji, 21. yüzyılın en önemli araştırma konularından biri olarak görülmektedir. Bu sebeple dünyadaki gelişmiş ülkeler, nanoteknoloji alanındaki bilimsel çalışmaları ve bunun endüstriyel uygulamalarını, teknoloji transferini, teknolojinin yayılmasını, kullanılmasını ve özümsemesini desteklemekte ve geliştirmeye çalışmaktadır. Tüm bu çalışmaların ana hedefi; daha az malzeme ve enerji kullanılarak daha dayanıklı, daha hafif ve daha hızlı yapıların üretilmesiyle toplumun yaşam kalitesini yükseltmektir. Pek çok ülke nanoteknolojinin önemini bilim insanları sayesinde erken kavramıştır. Bundan dolayı bu ülkeler nanoteknoloji alanına oldukça yüksek bütçe ayırmış ve nanoteknoloji bu ülkeler için temel öncelikler arasına alınmıştır. ABD Ar-Ge çalışmalarında kullanılması amacıyla 2017 Federal Bütçesinde Nanoteknoloji konusunda 1.4 milyar Dolar ayırmış, 2001 yılından bu zamana kadar ise toplam 24 milyar Dolar Ar-Ge faaliyetinde harcamıştır. Dünya geneli nanoteknoloji Ar-Ge harcamaları 2004 yılında 8,6 milyar ABD Doları iken bu rakam 2010 yılında 13,8 milyar ABD Doları'na yükselmiştir [52]. Ayrıca gelen ekonomik veriler bu yeni ve dinamik olan bu sektörün 2014-2020 yılları arasında % 16,5 büyüme göstereceğini öngörmektedir. Günümüzde piyasa koşulları ve teknoloji hızla değişmek ve gelişmektedir. Bu sebeple, bu duruma ayak uydurmak zorunda olan gelişmiş ülkeler nanoteknoloji Ar-Ge harcamalarını, devlet politikası haline getirerek artırmaktadır. Avrupa Birliği, Horizon 2020 programı kapsamında, nanoteknolojiye ayrı bir önem vermekte ve nanoteknolojinin de içinde bulunduğu 'Kolaylaştırıcılar ve Endüstriyel Teknolojiler' İçin 13 milyar Avro' bütçe ayırmış bulunmaktadır [27,28].

Nanokimya alanında ise kimyasal sentez yöntemleri ile oluşturulan malzemeler daha üstün kimyasal ve termal özelliklere sahiptir. Ayrıca nanomalzemeleri oluşturan atomların önemli bir bölümü yüzeydedir. Sahip oldukları geniş yüzey alanları ile reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite sağlarlar. Nano ölçekte maddelerin; manyetik, optik, elektriksel, kimyasal, termal ve mekanik özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Dolayısıyla büyük hacimli aynı maddeden çok daha farklı özellik gösterebilmektedirler. Bu durum daha üstün özelliklere sahip malzeme ve sistemlerin daha ekonomik olarak geliştirilmesini sağlar [29].

Çizelge 3.1. Nano malzemelerin karakteristikleri, uygulama alanları ve faydaları [4]

Nano Malzeme	Uygulama Alanı	Beklenen Faydalar	Malzeme
Nano-katalizörler	Kimyasal Reaksiyonlar	Yüksek Katalitik aktivite, Yüksek dönüşüm ve ürün seçiciliği, Ekonomik tasarruf	Anorganikler
Fe ₂ O ₃ nano parçacıklar	Yeşil Yapı Malzemesi	Artan basınç dayanımı, Aşınmaya dayanıklılık	Oksitler
Nano-teller	Çip üretimi, Nanotransistörlerin yapımında eklem bağlantıları	Yüksek verimlilik ile iletkenlik ve ısı oluşturmada kararlı çalışmasını sağla	Metaller, nitratlar, yarıiletkenler, oksitler
Nano-kristaller (Kuantum noktalar)	Güneş panelleri, LED aydınlatmalar, biyo-ajanlar	Daha verimli güneş panelleri, İstenilen renkte Led aydınlatmaları,	Metaller, yarıiletkenler, manyetik malzemeler

3.2.Nanoteknoloji ve Kimya

Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, kimyasal tepkimelerin nano moleküllerle yönlendirilmesi, biyokatalitik süreçlerin yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı hataları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası araştırmaları, tüm bu yöntemlere uygun analiz ve kontrol metodlarının geliştirilmesi ihtiyaçları çağımız kimya bilim insanlarını, nanoteknolojiye yönelmeye zorlamıştır. Ulusal ve küresel ihtiyaçlar sanayinin hem yüksek kalitede ürünlere hem de yüksek üretim hacmine sahip olması gerektiğini göstermektedir.

Nanokimya alanının öncülerinden Geoffry Ozin nanokimyayı "bir, iki veya üç boyutlu nanometre boyutlarında küçük parçacıkların sentezlenmesi, katı hal kimyasının ortaya çıkmakta olan bir alt disiplini" olarak nitelendirmiştir.

Günümüzde nanokimya üzerine çalışan bilim insanları biyomedikal kimya, polimer kimyası, ürün sentezi ve bir dizi başka alanlar üzerinde çalışmaktadırlar. Nanometre ölçeğinde çok farklı elektronik, manyetik, optik, kimyasal ve mekanik davranışlara sahip parçacıkları hazırlamak ve bu parçacıkları bir araya getirip geliştirerek yeni malzeme ve sistemlerin üretimi için çok çeşitli yöntemler kullanmaktadırlar. Makro ölçeklerde bir nesnenin yüzey atomları ile iç atomları niteliksel olarak farklılık gösterirken, Bir nanoparçacıktaki hemen hemen tüm atomlar yüzeydedir. Kimyasal reaksiyonlar sırasında

yüzey atomlarının iç atomlardan daha çok bağlanma ihtimalleri vardır. Dolayısıyla nanoölçeklerde maddenin hemen hemen tüm atomları yüzeyde olduğundan kimyasal aktivite de pozitif büyük değişimlerin oluşturduğunu gözlemleyebiliriz.

Nanokimya günümüzde; antibakteriyel boya, ultraviyole ışınlarını emen güneşten koruyucu losyon, otomobil boyasına zarar vermeyen kaplamalar, kendi kendini temizleyen camlar, kimyasal reaksiyonlar için yüzey alanları oldukça geniş olan katalizör gibi malzemelerin üretilmesini sağlar. Ayrıca uçaklara yıldırım çarpmasını engellemek için kompozit malzemelere takviyelerde ve bilgisayar devrelerini soğutan kompozitlerin yanı sıra spor ekipmanları için karbon nano tüpler kullanılmaktadır [30].

3.3.Nanokataliz

Kataliz Katalizörün kimyasal bir tepkimede hiçbir değişime uğramaksızın tepkimenin gerçekleşmesini ve hızının değişmesini sağlayan etkiye denir. Kimyasal reaksiyonlarda katalizörler, heterojen katalizör ve homojen katalizörler olarak ikiye ayrılır. Katalizör ile reaktanlar farklı fazda ise heterojen katalizör, aynı fazda ise homojen katalizör olarak adlandırılır.

Heterojen katalizörün çalışma mekanizması incelendiğinde;

İlk aşamada reaktanların katalizör yüzeyindeki aktif parçacıklar tarafından adsorplanması işlemi gerçekleşir. Katalizör yüzeyi ile reaktan molekülü arasında bir etkileşim olmalıdır. Bu etkileşim reaktan ile katalizör yüzeyi arasında gerçekleşen bir reaksiyon olabileceği gibi yüzeyin etkisiyle reaktan molekülleri arasındaki bağların zayıflaması şeklinde de olabilir. İkinci aşamada reaksiyon gerçekleşir. Bu aşamada reaktan moleküllerinden her ikisi de katalizör yüzeyine tutunabilir veya reaktanların biri tutunurken diğerlerini iterek etkileyebilir. Üçüncü aşamada ise desorpsiyon işlemi gerçekleşir. Oluşan ürünler katalizör yüzeyinden ayrılır.

Homojen katalizörler incelendiğinde ise; Homojen katalizörler reaksiyon ortamında çözünme gibi bir dezavantaja sahiptir. Genellikle merkezde bir metal atomu ve etrafındaki ligandlardan oluşur. Ligandların çeşitli işlemlerle boyutunun, şeklinin ve elektronik özelliklerinin değişmesiyle farklı karakteristikte katalizörler hazırlanabilir. Homojen katalizörler her zaman daha seçicidir. Ancak homojen katalizörler seçicilik avantajına sahip olmasına rağmen endüstriyel işlemlerde genellikle heterojen katalizörler tercih edilmektedir. Bunun sebebi heterojen katalizörlerin reaksiyon ürünlerinden rahatlıkla ayrılabilmesidir. Böylelikle ürün saflığı korunmuş olur. Homojen katalizörde

katalizör reaksiyon ortamında çözünmüş haldedir ve ürünlerden ayrılması için çok fazla enerji ve zamana ihtiyaç vardır ki bu ekonomik bir proses değildir [14].

Nanokataliz ise kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak nanoparçacıkların kullanılmasıyla ortaya çıkmış bir terimdir [15]. Nanokatalizörler, nanoölçekteki boyut ve olağanüstü kimyasal, termal, manyetik özellikleri sayesinde gelişmiş katalitik özellikleri olan enzim, metaller ve diğer malzemeleri içerirler. Nanoölçekteki malzemenin boyutu ve yapısının kontrolüyle, geniş yüzey alanları sayesinde daha reaktif, daha seçici ve daha dayanıklı malzemeler üretmek mümkündür. Günümüzde nanoteknolojinin hızlı ilerlemesi ile şekil, boyut, bileşim ve morfolojiyi kontrol ederek nano katalizörlerin sentezi mümkündür [33].

3.4.Nanotaniciklerin Sentezinde Kullanılan Metotlar

3.4.1.Hidrotermal metotlar

Hidrotermal yöntemi çözelti fazında gerçekleşen bir nano materyal sentez yöntemidir. Bu yöntemde, kimyasallar sıvı fazda karıştırılarak, karışım bir kabın içerisinde yaklaşık 80 – 100 °C sıcaklık aralığında belirli bir süre ısıtılmaktadır. Kabın içerisinde bulunan sıvı bir süre sonra kaynamaya başlar. Dolayısıyla çözeltinin viskozitesi azaldığı için çözünmüş metal iyonlarının kinetik enerjisi ve çözünürlüğü artar. Bu pozitif olay sonucunda, parçacık oluşumu düşük sıcaklıklara göre daha hızlı olmakta ve parçacıkların şekilleri de daha iyi homojenizasyona uğramaktadır. Sentez süresi ve sıcaklık gibi parametreler, tepkime sonucunda oluşan parçacıkların boyutunu, saflığını, kristal ve kimyasal yapısını önemli ölçüde etkiler. Yüksek sıcaklıklarda istenmeyen fazların oluşması, parçacık büyüklüğü ve dağılımının tam olarak kontrol edilememesi de bu yöntemin başlıca dezavantajlarıdır [34,50].

3.4.2.Kimyasal indirgeme

Kimyasal indirgeme yöntemi, metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde (sodyum hidroksit gibi) metalik parçacıklara indirgenmesi ilkesine dayanır. İndirgeme işlemi su dışında organik çözücü içeren ortamlarda da yapılabilmektedir. İndirgemeye ve oksitlenmeye maruz kalacak reaktiflerin çözeltiye eklenmesi edilmesi ile tepkime gerçekleşir. Reaksiyon sonunda ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti ortamı oluşur. Aşırı doymuşluktan dolayı, kimyasal sistem en düşük serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaşır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge

devreye girer ve yoğunlaşma meydana gelerek reaksiyon ürünü parçacıklar oluşur [34,50].

3.4.3.Kimyasal buhar depozisyonu

Kimyasal buhar biriktirme (KBB), günümüzde oldukça kullanılan bir diğer nano malzeme üretim teknolojisidir. En çok yüzeye ince film kaplama uygulaması için kullanılır. Bunun dışında yüksek saflıkta kütleli malzeme ve toz üretiminde de kullanılmaktadır. Kimyasal buhar depozisyonu prosesinde gaz veya buhar halindeki hammaddeler sıcak altlık üzerine taşınırken ve/veya altlık üzerinde kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelir ve katı ürünler, yüzey üzerine ince film olarak biriktirilir. Bu yöntemle çok fazla çeşitlikte malzeme sentezlemek mümkündür. Kimyasal buhar depozisyonu prosesinde kullanılan reaktör çeşitleri şöyledir; Sıcak duvarlı, soğuk duvarlı, düşük basınçlı / atmosferik basınçlı / yüksek basınçlı, taşıyıcı gazlı veya taşıyıcı gazsız reaktörler gibi gruplara ayrılırlar.

Bu reaktörlerde, 473–1873 K sıcaklıklar arasında buhar biriktirme işlemleri yapılabilir. Aynı zamanda, kimyasal buhar depozisyon işlemleri, kullanılan enerji kaynağı (plazma, foton, lazer, sıcak filaman) bakımından da gruplandırılabilir. Kimyasal buhar depozisyonu prosesi'nin birçok avantajı vardır. En önemli avantajlarından birisi genellikle karmaşık şekilli parçalar üzerinde homojen kalınlıkta film veya kaplama tabakası oluşturmaktır. KBB proselinin bir diğer avantajı da çok yüksek saflıkta malzeme sentezine imkan sunmasıdır. Diğer avantajları ise yüksek biriktirme oranları ve yüksek vakuma gerek duymamasıdır [36].

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) kademeleri aşağıdaki gibi gösterilebilir. Temel kimyasal buhar biriktirme aşamaları;

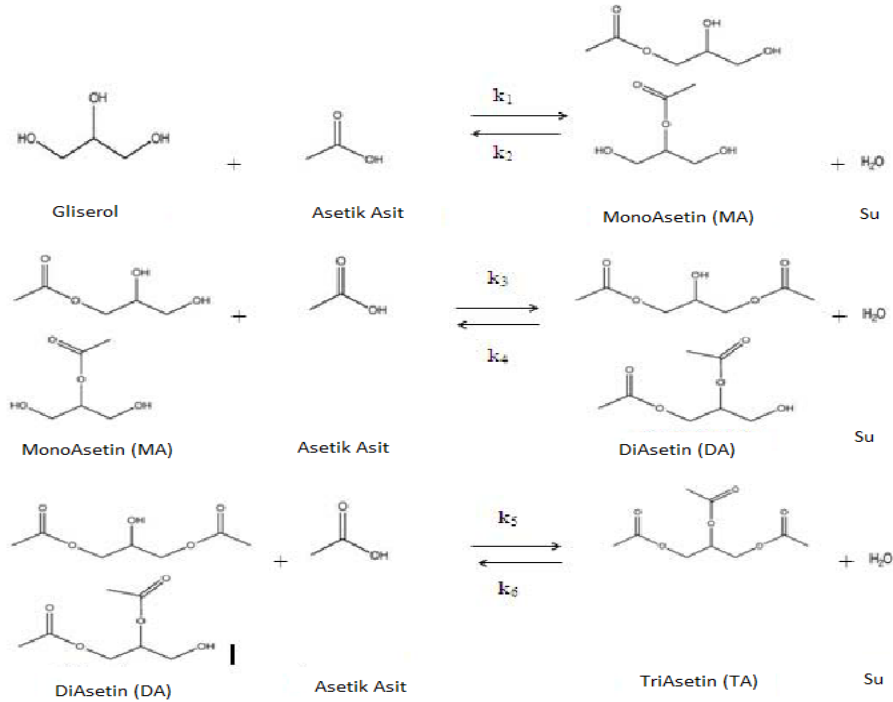
- (a) Reaktif gaz akısı
- (b) Altlık yüzeyinde oluşan sınır tabaka boyunca reaktif gazların difüzyonu
- (c) Altlık yüzeyinde gaz adsorpsiyonu
- (d) Yüzeyde kimyasal reaksiyon sonucu film oluşumu
- (e) Gaz reaksiyon ürününün desorpsiyonu
- (f) Gaz ürününün sınır tabaka boyunca difüzyonu
- (g) Sistemden uzaklaştırılması şeklinde özetlenebilir [36].

3.4.4.Sonokimyasal depozisyon

Sıvılarda sonokimyasal etkilere neden olan mekanizma, akustik kavitasyon olgusudur. Kavitasyon, mekanik aktivasyonun sıvı fazdaki moleküllerin çekici kuvvetlerini yok ettiği bir süreçtir. Bir sıvıya Ultrason uygulandığında, sıvının sıkıştırılmasının ardından ani bir basınç düşüşünü gazlı maddelerin salınım yapan küçük kabarcıkların oluştuğu (genişleme) izler. Bu kabarcıklar, belirli bir boyuta ulaşıncaya kadar uygulanan ultrasonik enerjinin her çevrimiyle birlikte genişler; Daha sonra çarpışabilir veya çökebilirler. Bu yapının şekillenmesi ile nano yapılar meydana gelir [5]. Sıvı içerisinde 5000 °C sıcaklık ve 1700 atm basınca sahip bir akustik boşluk oluşmaktadır. Kabarcıkların çökmesi ns'den daha az bir sürede gerçekleşirken, 5000-25000 K sıcaklıkları elde edilir ve bunu takiben akustik boşluk 10⁹ K/sn çok hızlı bir soğutma gerçekleştirir. Bu tabaka soğurken boşluğu saran düşük basınçtaki sıvı filmi yaklaşık 2000 °C sıcaklığa sahip olmaktadır. Bu sıcaklığın etkisinde sıvı filmi içinde yer alan kimyasalların nanoyapılı yığılımları meydana gelir [37].

4.BİYODİZEL YAN ÜRÜNÜ GLİSEROL VE GLİSEROL-ASETİK ASİT ESTERİFİKASYONU ÜRÜNLERİ

Biyodizel; yağ asidi metil esteri olarak tanımlanır ve genel olarak bitkisel ve hayvansal yağların metil alkol ile (bazik ortamda) transesterifikasyonu sonucunda üretilir. Üretim sonucunda teorik olarak şarj edilen rafine yağ miktarı kadar biyodizel, aynı şekilde şarj edilen metil alkol miktarı kadar da ham gliserin yan ürün olarak meydana gelir. Katalizör olarak sodyum hidroksit, sodyum metilat veya potasyum hidroksit kullanılır. Katalizör karıştırıcılı, kapalı bir kazan içerisinde metil alkol ile karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamına aktarılır. Reaksiyon neticesi oluşan ham gliserin ya karıştırıcı altındaki bölümden ya da santrifüj sistemi ile ayrılır. Gliserin içinde yer alabilecek metil alkol geri kondenserli reaktör sistemi var ise geri kazanılabilir. Biyodizel üretimi sonucu, yan ürün olarak ortalama gliserol (10 kg gliserol / 90 kg biyodizel) açığa çıkar. Gliserol-Asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucu monoasetin (MA), diasetin (DA), triasetin (TA) olmak üzere endüstri için oldukça büyük öneme sahip 3 ana ürün açığa çıkmaktadır. Bu reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekildeki gibi özetlenebilir.



Şekil 4.1. Gliserol-Asetik asit reaksiyon mekanizması [25]

Monoasetin (MA) gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak, İlaç sanayisinde ise antidot olarak kullanılır. Diasetin (DA) ise yumuşatma maddeleri, benzinin viskozitesinin düşürmek ve anti-knock özelliğini artırmak için yararlı katkı maddesi olarak ve plastikleştiricilerin üretiminde kullanılır [9,13,14,15,16].

Gliseril triasetat olarak da bilinen triasetin (TA),ilaç sanayiinde kapsüllerin ve tabletlerin imalatında kullanılan farmasötik bir yardımcı maddedir. Bunun yanı sıra nemlendirici, plastikleştirici ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından bir gıda katkı maddesi olarak onaylanmıştır. Bazı sektörlerdeki kullanım alanları aşağıda verilmiştir [53].

Gıda ürünlerinde bazı kullanım alanları şu şekilde örneklendirilebilir; Sakızda plastikleştirici olarak, Pişmiş gıdalarda fermantasyon yardımcısı olarak, süt ürünlerinde veya günlük ürünlerde emülsifikasyonu sağlayıcısı ve gıdalarda nemlendirici olarak kullanılır. Endüstri ürünlerinde; baskı mürekkeplerinde solvent olarak, selüloz bazlı plastikler için oldukça etkili bir plastikleştirici olarak, Bina duvar kaplamasında çözücü olarak kullanılır. Kozmetik ürünlerinde; triasetin kozmetikte yaygın olarak nemlendirici, yumuşatıcı olarak, oje içinde plastikleşmeyi sağlayıcı bileşen olarak kullanılır. Petrol ürünlerinde ise; biyodizel zayıf oksidasyon dayanımına ve yüksek kaynama noktasına sahiptir. Bu özellikler farklı katkıları kullanılarak iyileştirilebilir. Bunlardan biri TA'dır. TA'ın katkı olarak kullanılması soğuk akma direncini ve vuruşu özelliklerini iyileştirmesinin yanında, biyodizelin toplam verimini de artırır [53]. Ayrıca MA, DA ve TA aynı zamanda kriyojenik işlemlerde ve biyolojik olarak parçalanabilir polimer endüstrisinde de kullanılmaktadır [17,18].

5.HETEROPOLİ ASİTLER (HPA)

5.1.Giriş

Heteropoli asitler, %100 Sülfürik asitten(H_2SO_4) daha kuvvetli asitliğe sahip süper asitler olarak adlandırılırlar. HPA'ler homojen ve heterojen sistemlerde iki fonksiyonlu katalizörler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak HPA'lar gözeneksiz olduğundan gözenekli bir katı üzerinde desteklenmesi veya mikro gözenekli çözünmeyen tuzlara dönüştürülmesi gerekir. HPA'lar mikro gözenekli çözünmeyen tuzlara dönüştürülüp ve gözenekli bir katı üzerine desteklendiklerinde kimyasal reaksiyonlar için mükemmel bir karakteristiğe sahip olarak hem homojen hem heterojen katalizör özelliği gösterirler [3]. Günümüzde araştırma ve teknoloji alanında meydana gelen yeni ve etkileyici gelişmelerin olduğu önemli ve dikkat çekici bir alandır.

Heteropoli asitler oldukça cazip bir alternatiftir. Bunun nedeni eşsiz kimyasal-fiziksel özelliklere sahip olmaları, çevre dostu olmaları, kolay hazırlanışları ve gerekli elementlerin ilavesiyle istenilen etkili katalizör yapısının elde edilmesine olanak sunan çok yönlü bileşimleridir [1,2]. Heteropoli asitler katalizörler için çok önemli bazı özelliklere sahiptir. Bu özellikleri şöyle sıralamak mümkündür;

- a-) Süper asit bölgede güçlü Bronsted asitliği
- b-) Katı hal içinde yüksek termal kararlılık
- c-) Katalizör tasarımı için asit ve redoks özelliklerinin sistematik varyasyonları mümkündür.
- ç-) Yüksek proton hareketliliği
- d-) Yapılacak modifikasyonlar ile iki işlevli katalizörler olarak kullanılabilirler.
- e-) Geleneksel mineral asitlerine göre oldukça yüksek katalitik aktivite gösterirler
- f-) Büyük iyonlarla oluşturduğu tuzlar sayesinde sulu ortamda çözünmezler.
- g-) Yapılacak modifikasyonlar ile yüzey alanlarının genişletilerek katalitik aktiviteleri oldukça yükseltilebilir.

HPA'lar ilk kez 1826'da Berzelius tarafından keşfedilmesine karşın formülü ve kristal yapısı 1933'de Keggin tarafından belirlenmiştir. HPA'lar Berzelius tarafından ilk defa tarif edildiğinden bu yana kimya bilimindeki farklı alanlardaki kullanılabilirliğini keşfetmek amacıyla çok sayıda araştırma çalışması yürütülmüştür. Heteropoli asitler Keggin yapısı, Wells-Dawson yapısı ve Anderson yapısı olmak üzere üç sınıfta toplanmaktadır [3,38].

5.1.1. Keggin yapısı heteropoli asit

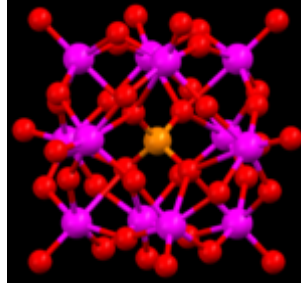
Keggin yapısı HPA'nın genel formülü $H_{8-x}X^xM_{12}O_{40}$ dır.

Burada;

X tipik olarak P^V , Si^{IV} , Ge^{IV} , As^V

M atomu ise Mo^{VI} , W^{VI} dır.

Keggin tipi HPA en iyi termal kararlılığa sahip ve daha kolay kullanılabilir olduğundan katalizörler için en önemli HPA yapısıdır. Ayrıca yüksek asitlikleri, redoks özellikleri de onları cazip kılan diğer özellikleridir [38].



Şekil.5.1. Kegin yapısında heteropoli asit [3]

5.1.2. Wells-Dawson yapısı heteropoli asit

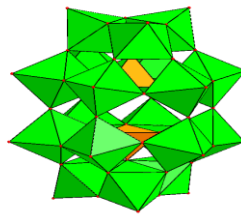
Wells-Dawson yapısındaki HPA sınıfının genel formülü $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)}$ dır.

Burada;

X tipik olarak P^V , S^{VI} , As^V

M atomu ise Mo^{VI} , W^{VI} dır.

Proseslerde süper asit olarak sıklıkla kullanılan Wells–Dawson asitleri (fosfo-tungstik $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 24H_2O$, fosfo-molibdik $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ ve arsenik-molibdik $H_6As_2Mo_{18}O_{62} \cdot nH_2O$) dir. Katı halde ve solüsyonda iken olağanüstü termal kararlılığa sahiptirler. Bu özellikler, onları geleneksel sıvı mineral asitlerin yerine homojen ve heterojen sıvı-faz reaksiyonlarında uygun katalizörler yapmaktadır. Buna karşılık Wells-Dawson HPA'lar Keggin Heteropoli asitlerden daha az sayıda lewis bronsted bölgeleri içerdiğinden daha düşük asit kuvvetliliğine sahiptir [38].



Şekil.5.2. Wells-Dawson yapısında heteropoli asit [3]

5.1.3. Anderson yapısı heteropoli asit

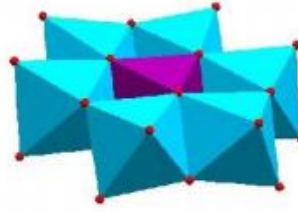
Anderson yapısındaki HPA sınıfının genel formülü $XM_6O_{24}^{n-}$ dır

Burada

X tipik olarak Mn^{4+} , Ni^{4+} , Pt^{4+} , Te^{6+} ;

M atomu ise Mo^{6+} , W^{6+} dır.

M/X oranı = 6 dır [38].



Şekil 5.3. Anderson uapısında heteropoli asit [3]

5.2.Metal Değişimli Keggin Heteropoli Asitler

HPA katalizörler suda ve polar çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olmalarının yanı sıra $5-10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gibi çok düşük yüzey alanlarına sahiptir. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması için HPA'lar, protonlarını tamamen veya kısmen metal iyonları ile değiştirebilir. Bu olayın gerçekleşmesini sağlayan mekanizma redoks mekanizması olarak düşünülmektedir. HPA protonlarının tamamen metal iyonları ile değişimi sonucu $M_3(PW_{12}O_{40})_3$, $M_3(PW_{12}O_{40})_2$ lewis bronsted asiditesi sergileyen yapılar ortaya çıkar. Bu süreçte kullanılacak aktif metallere bazıları Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} dır. Bu proton değişimi ile hem HPA'ların suda ve polar çözücülerde çözünme sorunu ortadan giderilir hem de aktif bir yapı oluşur. Dolayısıyla ortaya çıkan bu parçacıklar aktif katalizör olarak kullanılabilirler. Ayrıca protonların metal iyonlarıyla değişimi, katalizörün termal kararlılığını da artıracaktır. Saf HPA'nın bozunma sıcaklığı 550°C olarak bilinmektedir. Termal kararlılık genel olarak metal iyonlarına göre değişir.

6.KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU

6.1. X-Işınlari Kırınım Desenleri (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir. Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir.

Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır. Bu tekniğin ince film analizi için uygun olması, temelde iki nedenden dolayıdır; Birinci neden; X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmalarını sağlar. İkincisi; X-ışını saçılım teknikleri, yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez. Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0.5 Å ile 2.5 Å arasında değişir. Kristal ve moleküllerdeki atomlar arası mesafeler 0.15-0.4 nm arasındadır. Bu mesafe 3 keV ve 8 keV arasında foton enerjilerine sahip X-ışınlarının elektromagnetik spektrum dalga boyuna karşılık gelir. Bundan dolayı, kristal ve molekül yapıları X-ışınlarına maruz kaldığında, yapıcı ve yıkıcı girişim gibi olgular gözlemlenebilmektedir.

İnce film fiziğinde elektron saçılması, X-ışını saçılmasından daha sık kullanılır, fakat X-ışını saçılması kafes parametrelerinin kesin ölçümlerinin gerekli olduğu yerlerde kullanılır. İki metot arasındaki farklardan birisi, X-ışının daha derin nüfuz derinliğine sahip olması ve X-ışınlarının saçılma noktalarının elektronunkinden 103 kat daha zayıf olmasıdır. X-ışını saçılmasının daha kalın örnekler için uygun olmasının nedeni, daha büyük nüfuz derinliğine sahip olmasıdır. Fakat çok ince örnekler (5nm) için bile saçılma modelleri elde edilebilmektedir. Çok keskin odağa sahip X-ışını tüpü kullanılarak, yoğunluk artırılabilir ve böylece maruz kalma süresi dörtte bir oranında azaltılabilir. Diğer taraftan, saçılma açıları, X-ışınlarında daha büyüktür ve bu kafes parametrelerinin elektronlara nazaran daha kesin olarak belirlenmesini sağlar. Saçılma modelleri, filmin toplam kalınlığı veya belki de altlık tarafından elde edilir, bazı durumlarda altlıkla elde

edilmesi, kafes sabitlerinin belirlenmesi için avantaj sağlar. X-ışını saçılması, filmlerdeki mekanik stres incelemesi için de kullanılabilir.

X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli aşağıdaki formül ile verilir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Bragg yasası)}$$

Modern X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı (2θ)'nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. Bunun yanında X ışını kırınım deseni elde edildikten sonra cihaz hafızasında bulunan fazlar ile kantitatif analiz yapılmaktadır [39,40].

6.2. X-ışınları Floresans Spektrometresi (XRF)

X-ışınları flüoresans tekniği, genel olarak foton madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesine bağlı olarak uygulanan bir tekniktir. Katı, sıvı, toz hatta gaz durumlarında bile uygulanabilmektedir. XRF tekniği ile hızlı, duyarlı ve güvenilir bir şekilde malzemeye zarar vermeden düşük maliyetle kısa sürede ölçüm yapılmaktadır. Bu nedenle bilimsel ve teknolojik araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

XRF sistemleri ile farklı formlardaki numunelerde sodyum-uranyum aralığındaki elementlerin analizleri numune matrisine bağlı olarak, ppm-% konsantrasyon mertebesinde, tahribatsız, hızlı ve güvenilir bir şekilde yapılmaktadır.

XRF tekniğinin uygulama alanları şu şekilde sıralanabilir;

Temel fizik araştırmaları

Metalürjide, alaşım analizleri

Maden filizlerinin analizleri

Radyoaktif cevher analizleri

Endüstride, plastik, lastik, kağıt ve cam gibi maddelerde safsızlık analizleri

Petrol ürünleri, boya ve ince film analizleri

Kömürlerde kül, kükürt ve nem tayinleri
Çeşitli bitki örneklerinin incelenmesi
Çevre araştırmaları
Arkeoloji araştırmaları
İnce metal ve film kaplama kalınlıklarının tayinleri
gibi bir çok uygulama alanı bulunmaktadır [39,40].

6.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak belirlenen sıcaklıklara kadar belirli bir ısıtma hızında ısıtılır ve bu sürede kütlesi(ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır.

Termogravimetrik analiz cihazı, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici, programlayıcı ve bir kaydedici parçalarından oluşur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. TGA ile örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir [41].

6.3.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analizde bir kimyasal örnek ile alüminyum, silisyum karbür gibi inert bir referans bileşik arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorbladığı ısı gözlenir. Çalışmada örnek ve referansın sıcaklıkları sabit bir hızda artırılır. Örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir. Tartılmış miktarlardaki örnek ve referans küçük tava malzemeler içine konur. Sisteme bağlı olan bir programlayıcıdaki kontrol termokuplu, fırının sıcaklığının doğrusal bir hızla yükselmesini kontrol eder. Örnek ve referans termokuplları seri olarak bağlanmışlardır. Örnek veya referansın sıcaklıkları arasındaki farklılık bir akım doğmasına neden olur ve yükseltelen akım programlayıcıdaki kalemin konumunu değiştirir [41].

6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Temel olarak Taramalı elektron mikroskobu, tungsten, lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG)'dan ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden yararlanılması esasına dayanır. SEM'ler genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar

değişebilir. Bir taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu ortaya çıkan ikincil elektronlardır. Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 1800 açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katıhal dedektörleri) yardımıyla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler (kısaca hatırlatmak gerekirse, incelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir). Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesinde). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını mesela 10 mm² çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını, SEM'de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur [42].

6.5.Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi / ATR (FT-IR / ATR)

Attenuated Total Reflectance (ATR) günümüzde en çok kullanılan FT-IR tekniğidir. ATR, genellikle, hiç numune hazırlama aşaması olmadan numunelerin niteliksel veya niceliksel analizine izin verir. Bu da numune analizini hızlandırır. ATR absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar. ATR ile numunelerin analizi kolay olsa da, aşağıdaki deneysel faktörlerin her birinin nihai spektrumunu etkilemektedir:

- ATR kristali ve numunenin kırılma indisleri
- Kızılötesi ışınının açısı
- Kritik açı
- Penetrasyon derinliği
- IR ışınının dalga boyu
- Yansıma sayısı
- ATR kristali ile numune temasının kalitesi
- ATR kristal özellikleri

Kristalin ve numunenin kırılma indisleri, aşağıdaki eşitlikten dolayı ATR örnekleme tekniğinde önemli hususlardır;

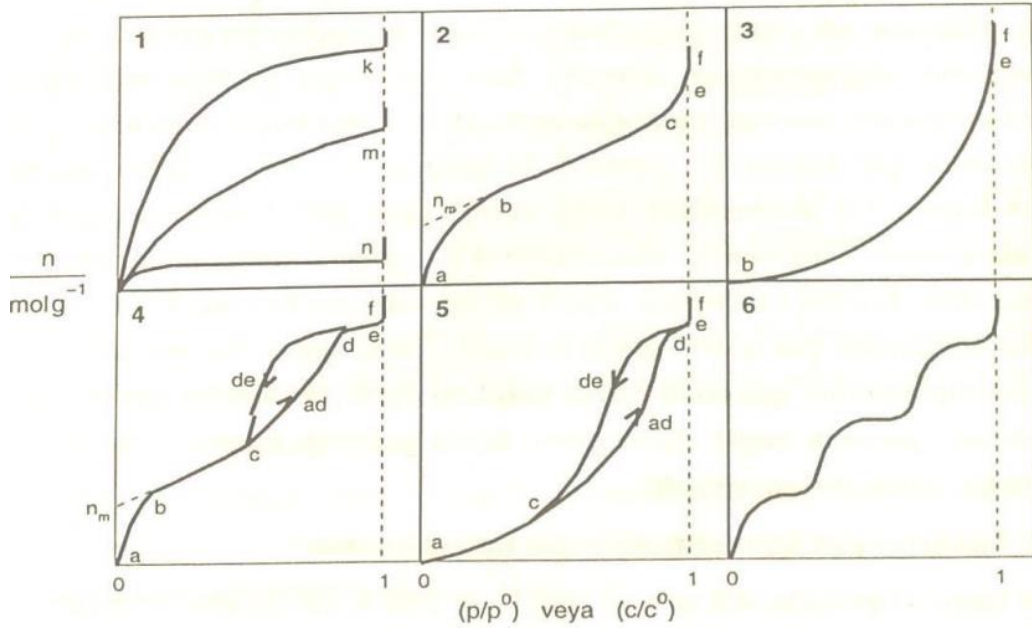
$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}$$

Burada; n_2 numune kırılma indisini, n_1 kristal kırılma indisini, θ_c ise kritik açığı göstermektedir [43].

6.6.N₂ Adsorpsiyon/ Desorpsiyon İzotermi (BET yöntemi)

BET (Brunauer, Emmett ve Teller) cihazı toz veya yığın haldeki bir numunenin spesifik yüzey alanı ölçümü ve gözenek boyutu dağılımı analizlerinde kullanılır. Bir katı maddenin spesifik yüzey alanı, katı maddenin yüzeyi üzerindeki bir gazın fiziksel olarak adsorpsiyonu ve numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli adsorbat gaz miktarının hesaplanması esasına dayanır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat gaz molekülleri ve test tozunun adsorban yüzey alanı arasındaki zayıf kuvvetlerden (van der Waals kuvvetleri) kaynaklanır. Katı malzeme, kapalı alanda ve belirli bir basınç altında gaz ya da buharla karşılaştığı anda gazı adsorplamaya başlar. Adsorpladığı gaz miktarı ile katı malzemenin ağırlığı artar, gazın ise basıncı azalır. Belirli bir süre sonra gaz basıncı sabitlenecek ve katı malzemenin ağırlık artışı duracaktır. Burada adsorplayıcının kütlesindeki artma ölçülerek adsorplanan gaz miktarına geçilebilir.

Adsorplayıcı, adsorplanan ve sıcaklık sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnız basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, bir maddenin gazı ne kadar adsorplayabileceği konusunda genel bir fikir verir. Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 6.1’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p° bağıl denge basıncını c/c° ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p° doymuş buhar basıncını c° ise doymuş çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm p/p° yerine p denge basıncı ve c/c° yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^\circ = 1$ ya da $c/c^\circ = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.



Şekil 6.1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi [32]

Şekil 6.1’deki 1 eğrisi; monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi 1 eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k, l, m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden nm tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerезisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.

5 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. adsorplanma gücü olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6 eğrisi; basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabılır. Adsorpsiyon prosesleri için en yaygın olarak kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich İzotermi'dir. [32]

7.DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1.Materyaller

7.1.1. Nano katalizörlerin sentezinde kullanılan kimyasallar

12-Tungstofosforik Asit Hidrat ($H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$) ve metal nitrat hidratları; Demir (III) Nitrat Nonahidrat, Krom (III) Nitrat Nonahidrat, Bakır (II) Nitrat Hegzahidrat, Kobalt (II) Nitrat Hegzahidrat, Nikel (II) Nitrat Hegzahidrat Merck, Metanol, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması için kullanılan deiyonize su, bölümde bulunan Millipore marka cihazdan elde edilmiştir. Reaksiyon için kullanılan kimyasallar ise; Gliserol Tekkim, Asetik asit Merck firmasından temin edilmiştir.

SBA-15 sentezinden kullanılan kimyasallar Poli Etilen Glikol (P-123) ve Tetra Etil Orto Silikat (TEOS) Sigma Aldrich firmasından, Hidroklorik asit Merck firmasından temin edilmiştir. Yıkama işlemi için kullanılan için deiyonize su, bölümde bulunan Millipore marka cihazdan elde edilmiştir.

7.2.Nano 12-Tungstofosforik Asit Metal Katalizörünün $M_3(PW_{12}O_{40})_3$, $M_3(PW_{12}O_{40})_2$ Ultrason ile Sentezi

İlk olarak 0,05 M Metal nitrat hidrat ve 0,04 M 12-tungstofosforik asit hidratın sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Metal nitrat hidrat çözeltisi farklı hacim oranlarında 1ml/dk akış hızıyla ultrason altında 12-tungstofosforik asit hidratın sulu çözeltisine(20ml) eklenmiştir. Ultrasonik reaksiyon 333 K ve 3 saat koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Sonokimyasal reaksiyonu takiben 333 K sıcaklıkta etüv altında numune kurutulmuş ve ardından metanol ile yıkama işlemi yapılmış ve numune 333 K sıcaklıkta etüvde kurutularak nano katalizör olan toz edilmiştir.

7.3.SBA-15 Destekli M-TPA sentezi

7.3.1.SBA-15 Sentezi

Öncelikle 4 gr Pluronic P123 30 ml suya eklenerek 300 rpm ve 35 °C’de 1 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır. 1 saat sonunda hız 700 rpm’e çıkarılmıştır ve 1 saat karıştırılmıştır. 1 saat sonunda hız 1000 rpm’e çıkarılmıştır ve 45 dakika karıştıktan sonra 2 M 150 ml HCl çözeltisi eklenmiştir ve hız 700 rpm’e düşürülmüştür. 1 saat boyuncada bu şekilde karıştıktan sonra 9 ml TEOS çözeltiye eklenmiştir ve hız 300 rpm’e

düşürülerek 20 saat karışmaya bırakılmıştır. Oluşan karışım teflon şişede 100 °C'de 67 saat etüvde bırakılmıştır. Etüvden çıkarılan numune vakum altında filtrelenerek pH= 7 oluncaya kadar deiyonize saf su ile yıkanmıştır. Numune daha sonra 45 saat 30 °C'de etüvde bekletilmiştir. Son olarak, kuru hava altında 1°C/dk ısıtma hızıyla 600 °C'de 5,5 saat kalsine edilmiştir.

7.3.2.SBA-15'in içine M-TPA'nin emdirilmesi

Metalik TPA katalizörleri %5, %10 ve %20 oranda SBA-15 içine emdirilmiştir. İlk işlem olarak belirli oranda metal nitrat hidrat sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltiye 1 gram SBA-15 eklenerek 110 °C'de 2 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Daha sonra 500 °C de 2 saat kalsine edilmiştir. İkinci işlem olarak birinci basamakta elde edilen katı, belirli oranda hazırlanan TPA çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra 110 °C'de 2 saat boyunca etüvde kurulmuş ve ardından 300 °C 'de 2 saat kalsine edilmiştir. Numune daha sonra serbest TPA'yı ayırmak için fazla metanol eşliğinde 2 saat karıştırılmıştır. Son olarak 4.000 rpm de 30 dk santrifüjlenerek 100 °C'de gece boyunca etüvde kurutulmuştur.

7.4. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen nano katalizörlerin karakteristik özelliklerini saptamak için bazı karakterizasyon metodları kullanılmıştır.

7.4.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

Katalizörlerin kristal boyutunu ve içeriğinde bulunan fazları tespit etmek amacıyla RigakuRind XRD MiniFlex 300/600 cihazı kullanılmıştır. Dalga boyu Cu- α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) üreten dönen anotlu XRD ile 40 kV, 15 mA işlem koşullarında, tarama aralığı $2\theta(5-70^\circ)$, tarama hızı ($2^\circ/\text{dk}$) ve adım aralığı ($0,02^\circ$) değerleri ile XRD desenleri belirlenmiştir. Örnekler havanda iyi bir şekilde dövülerek ince homojen toz haline getirilmiştir. Kristal malzemeden 2-3 mg toz örnek alınıp XRD cihazı için özel hazırlanmış bir cam metaryal üzerine homojen olarak yayılmıştır. Daha sonra numune cihaza yerleştirilmiş ve analiz gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri üretilen tüm nano katalizörler için yapılmış ve sonuçları karşılaştırılarak incelenmiştir. Ayrıca literatürde bulunan XRD pik verilerine bakarak kristal yapının oluşumu kontrol edilmiştir. Sentezlenen tüm nano katalizörlerin kristal boyutları, XRD verileri kullanılarak Scherrer denklemi ile elde edilmiştir.

$$D = k \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$$

D: Kristal boyut

λ : Cu-K α x ışınımının dalga boyu = 1,5406 Å

k: Scherrer sabiti = 0,9

B: Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM)

θ : Bragg açısı

7.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-Işınlari Floresans (XRF)

Karbon bantlı numune tutucuya nano katalizör parçacıkları emdirilmiştir. Nano katalizörlerin yüzey morfolojileri SEM-Banchtop Taramalı Elektron Mikroskobu sistemi ile SE, BSE, Mix dedektörlerinde 15 kV işlem koşullarında 2k,5k,10k büyütme oranı ile incelenmiştir. Elementel kompozisyonların analizi SEM-Banchtop Taramalı Elektron Mikroskobu-EDX sistemi ile BSE dedektöründe 15 kV işlem koşullarında 2k,5k,10k büyütme oranlarında 3 bölgenin ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Gene Elementel kompozisyonları veren XRF analizi için ise Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılmıştır.

7.4.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal Gravimetrik Analiz Ölçümleri 10 °C/dk ısıtma hızında ve 30 °C - 650 °C sıcaklık aralığında Perkin Elmer marka STA6000 sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

7.4.4. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR)

Moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinmek ve yapıyı tayin etmek amacıyla FT-IR/ATR analizleri, Thermo-Scientific Nicolet is10 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. ATR metodunda numune hazırlama gereksinimi duyulmadığı için belirli miktarda numune doğrudan ATR ünitesine yerleştirilmiştir. Numunelerin 525-4000 cm⁻¹ bant aralığında FT-IR analizleri yapılmıştır.

7.4.5. Piridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asitide belirlenmesi

Katalizörlerin yüzeyinde Lewis ve Bronsted asit bölgeleri piridin adsorpsiyonu ile FT-IR/ATR spektroskopisiyle belirlenmiştir. Piridin ve numuneler vakumlu desikatöre konarak içerisine vakum verilmiştir. 10 gün beklenilerek piridin numuneler üzerine

adsorpsiyonu sağlanmıştır. 10 gün sonunda numunelerin 525-4000 cm^{-1} bant aralığında FT-IR/ATR analizleri yapılmıştır. Normal FT-IR/ATR bantları ile karşılaştırılarak asidite bölgeleri belirlenmiştir.

7.4.6. N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermeleri analizi (BET)

Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek çapları ve gözenek hacimleri Tristar II 3020 operator manual v3.02 micrometrics BET cihazı ile belirlenmiştir. Analiz öncesinde numuneler 100 °C, 2 sa boyunca DEGAS'a bırakılmıştır.

7.5. Esterleşme Tepkimesi Deneyleri

Deneyler küresel cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Cam reaktörün üst kısmı iki boyunlu olup, biri örnek almak, diğeri ise buhar kaybını önlemek amacıyla geri soğutucuyu yerleştirmek için kullanılmıştır. Karıştırma işlemi manyetik olarak sağlanmış ve manyetik karıştırıcı sabit karıştırma hızında çalıştırılmıştır. Tepkime sıcaklığı, reaktör ceketinden geçirilen ve bir termostat (su banyosu) tarafından sağlanan sabit sıcaklıktaki su ile kontrol edilmiştir. (Su banyosunun sıcaklık kontrol etme hassasiyeti $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ' dir). Tepkime süresince buharlaşmadan kaynaklanan kayıpları önlemek ve hacmi sabit tutmak için reaktöre helezonlu bir geri soğutucu bağlanmıştır.

Standart bir deneyde, reaktöre 46,72 mmol gliserol ile 9:1 asetik asit:gliserol stokiometrik oranında asetik asit ve 0,06 mmol nano katalizör ilave edilmiştir. İstenilen sıcaklıktaki suyun termostat ve reaktör ceketleri arasında sirküle edilmesi sağlanmıştır. Magnetik karıştırıcı ve geri soğutucu çalıştırılmıştır. Sıcaklık dengesi kurulması için 2 dk beklenmiş ve bu an tepkime başlangıç anı olarak belirlenmiştir. Daha sonra belirli zaman aralıklarında tepkime ortamından analiz edilmek üzere 0,5 şer ml'lik örnekler alınmış, 70000 rpm hızında 3 dk. santrifüjlenmiş ve bu örnekler içinde oluşan ürünler ve tepkimeye katılmamış olan reaktantların miktarları GC analizi ile belirlenmiştir.

Tepkime ortamından belirli zaman aralıklarında alınan örnekler FID dedektöre sahip HP 7890 B gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Analizler için 30 m uzunluğunda 0,53 mm iç çaplı ve 1,5 μm film kalınlığı olan Rtx-5 kolonu kullanılmıştır.

GC analizlerinde fırın için uygulanan sıcaklık programı; 300°C'de 11 dakika bekleme süresi şeklinde programlanmıştır. Dedektör sıcaklığı 310°C ve enjeksiyon sıcaklığı ise 230°C olarak ayarlanmıştır. Sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.

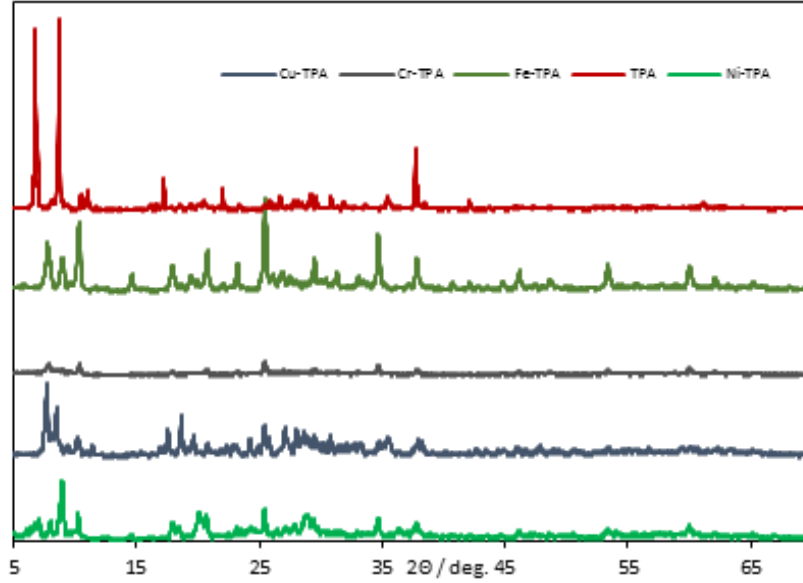
Gaz kromatografi ile öncelikle karışımı oluşturan bileşenlerin uygun şekilde ayrılması yukarıdaki fırın sıcaklık programı ile gerçekleştirilmiş ve her bir bileşenin alıkonma süreleri tespit edilmiş ve kalibrasyonu yapılarak miktarları belirlenmiştir. Bu kromotogramda işaretlenen ürünlerin alıkonma zamanlarına göre hangisi olduğu GC/MS HP 7890 gaz kromatografisi analizlerine bakılarak karar verilmiştir. Reaksiyon ürünlerini belirlemek için alınan örnekler MS(5975 C) dedektöre sahip HP 7890 A gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Analizler için 30 m uzunluğunda 0,25 mm iç çaplı ve 0,25 µm film kalınlığı olan HP-5ms kolonu kullanılmıştır.

8.DENEYSEL SONUÇLAR

8.1.Nano Metal-TPA Katalizörleri Sonuçları

8.1.1 X-ışını kırınım analiz sonuçları (XRD)

XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeni ile sentezlenen tüm nano M-TPA'lar için XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen diyagram Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.1. XRD Kırınım Desenleri

Çizelge 8.1. Nano M-TPA katalizörlerinin pik dereceleri

XRD/ICDD Kartı	Katalizör	Keggin Yapısı Pik Derecesi 2θ (°)	Metal oksitleri Pik Derecesi 2θ (°)
Veri tabanı:PDF-2 Faz datası:PDXL2	H ₃ (PW ₁₂ O ₄₀)	8-10-39	-
	Cr ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃	9,04-10,39-37,02	14,67 (Fe ₂ O ₃)
	Fe ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃	9,01-10,37-37,13	34,49 (Cr ₂ O ₃)
	Cu ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	8,53-9,46-35,67	36,85 (CuO)
	Ni ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	8,1-8,97-36,57	36,85 (NiO)

Sentezlenen tüm M-TPA'lar için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 8.1 incelendiğinde $H_3PW_{12}O_{40}$ yapısındaki Keggin anyonlarının karakteristik pikleri 8, 10 ve 37° 'de görülmüştür. Sentezlenen $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$, $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$, $Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$, $Ni_3(PW_{12}O_{40})_2$ katalizörlerinde de Keggin yapısının karakteristik piklerinde Çizelge 8.1'de verildiği gibi kaymalar görülmüş ve değişim yapılan metal katyonlarının karakteristik pikleride görülmüştür. Bu kaymalar Keggin yapısı üzerinde metal etkileşimin göstermektedir. Ayrıca metal etkileşiminden kaynaklı pik şiddetinde azalmalar görülmüştür. Sentezlenen tüm nano M-TPA'ların kristal boyutları XRD verileri kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 8.2'de verilmiştir [44].

Çizelge 8.2. Nano M-TPA katalizörlerinin kristal boyutları

Katalizör	Pik Derecesi 2θ ($^\circ$)	FWHM B_{size} ($^\circ$)	Dp (nm)
$Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$	25,48	0,218	39,05
$Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$	25,48	0,244	34,89
$Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$	7,74	0,261	31,89
$Ni_3(PW_{12}O_{40})_2$	8,96	0,32	26,03

8.1.2. X-ışınları floresans analiz sonuçları(XRF)

Sentezlenen nano M-TPA katalizörlerinin kimyasal yapısının korunduğunu göstermek için XRF analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 8.3'de verilmiştir.

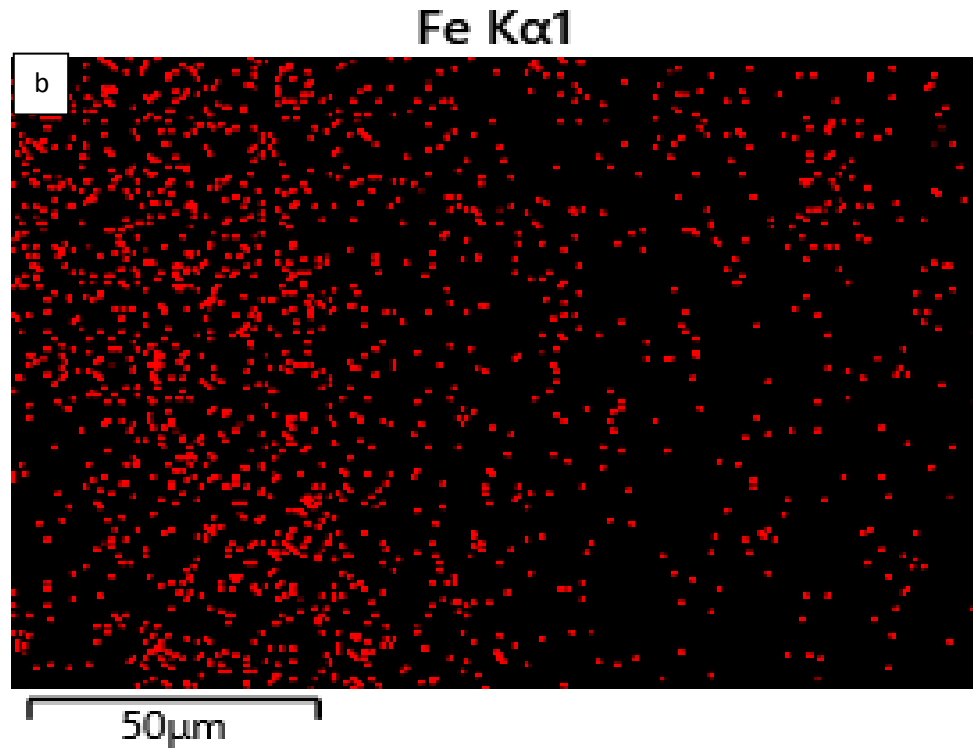
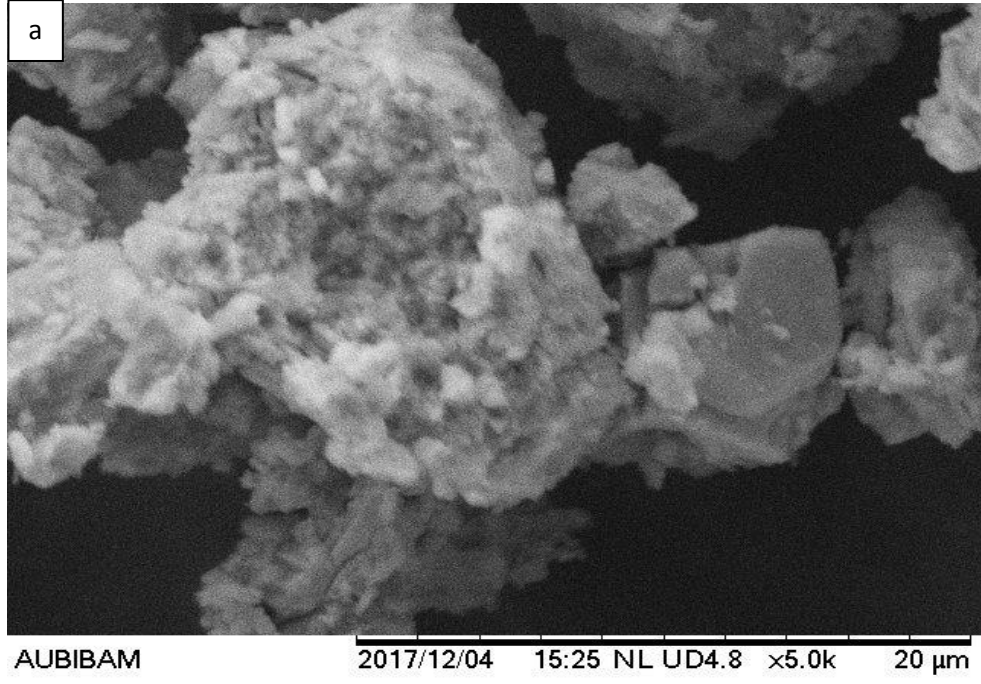
Çizelge 8.3. X-Işınları Floresans Analiz Sonuçları

Katalizör	WO_3	P_2O_5	Metal bileşiği %kütle	Stokiometrik Oran		Stokiometrik Oran (hesaplanan)	
				W/M	P/M	W/M	P/M
$Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$	85,60	2,14	2,55	12	1	12,20	0,95
$Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$	88,94	2,41	2,42	12	1	12,05	1,03
$Ni_3(PW_{12}O_{40})_2$	86,32	2,98	4,40	8	0,66	8,5	0,9
$Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$	86,32	2,98	4,40	8	0,66	7	0,75

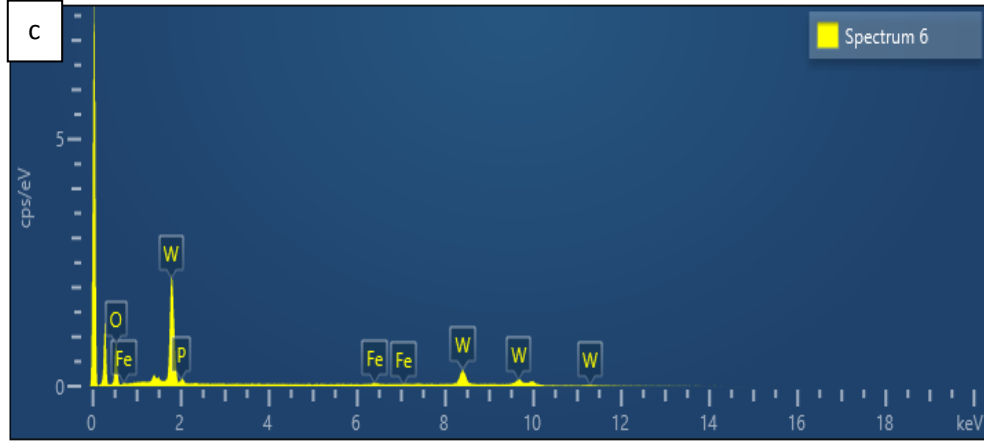
Analiz sonuçları, sentezlenen tüm nano M-TPA katalizörlerinin W/Metal ve P/Metal oranlarının M-TPA yapısının stokiometrik oranlarıyla uyduğunu göstermiştir.

8.1.3.Taramalı elektron mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımlı x-ışını floresans spektrometresi (SEM, SEM-EDX)

Sentezlenen nano M-TPA katalizörlerinin morfolojik yapısının incelenmesi için Taramalı Elektron Mikrosku (SEM) görüntüleri çeşitli büyütme ölçeklerinde 15 kV’da alınmıştır. Ayrıca alınan bu görüntüler ile yüzeyde elementel dağılımı tespit etmek ve kimyasal yapısının korunduğunu göstermek için ise SEM Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (SEM-EDX) analizleri yapılmıştır ve sonuçlar aşağıdaki Şekil 8.2-Şekil 8.5 ve Çizelge 8.4-8.7’de verilmiştir.



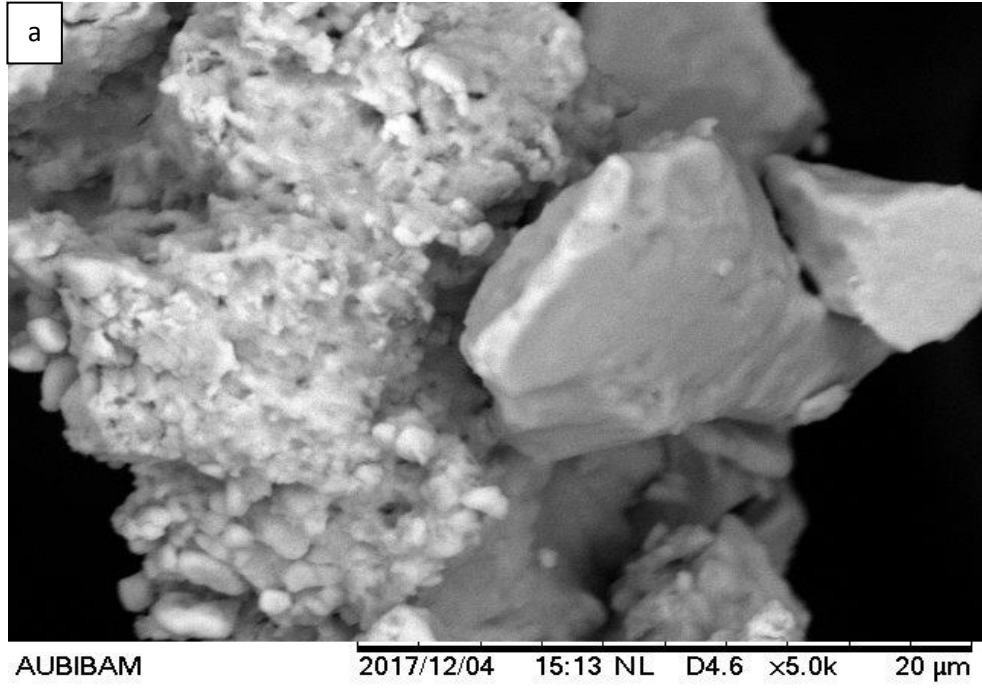
Şekil 8.2. $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$ katalizörünün, a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu



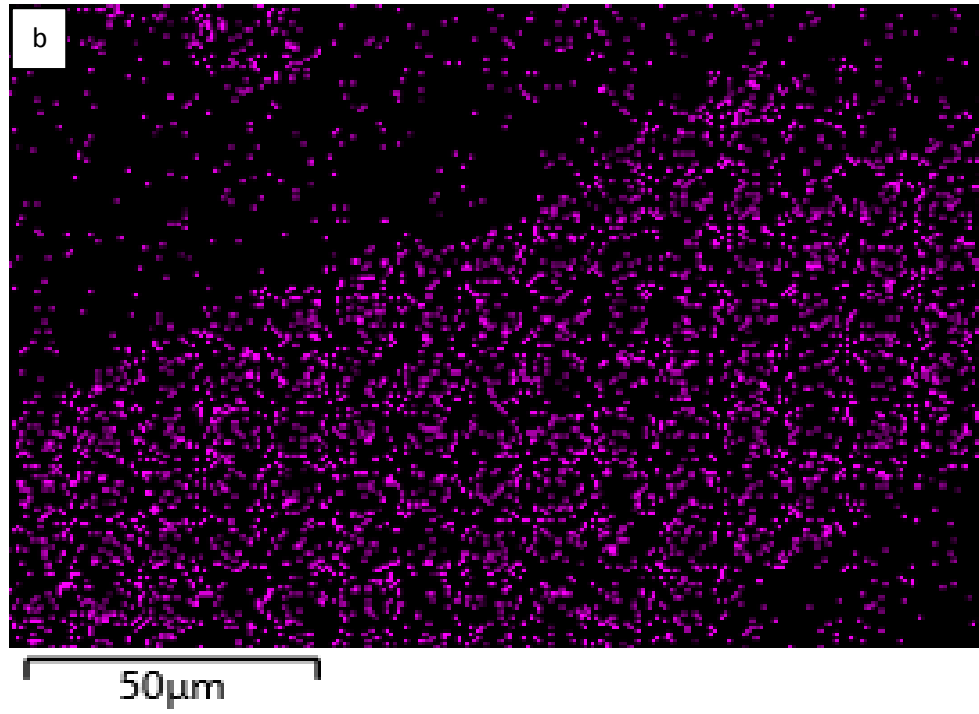
Şekil 8.2. (Devam) $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$ katalizörünün, a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu

Çizelge 8.4. $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$ SEM-EDX Analiz Sonuçları

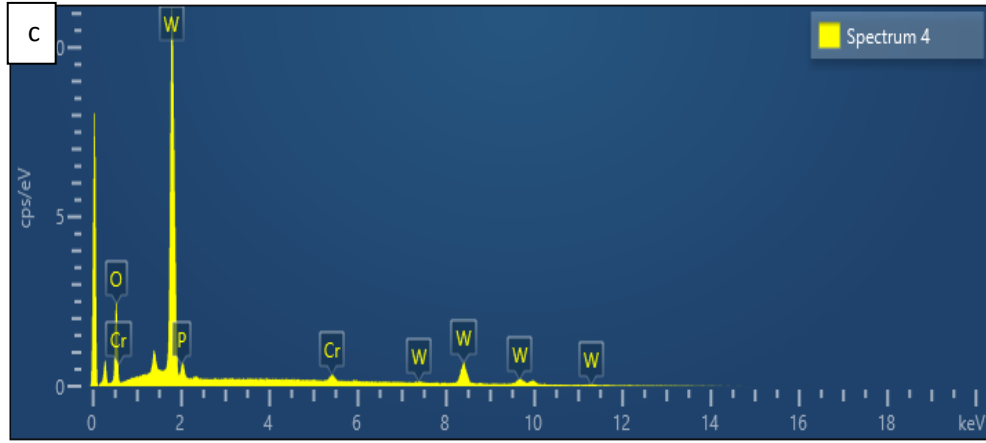
Element	W	Cr	P	O	Stokiyometrik Oran	Stokiyometrik Oran(hesaplanan)
Yüzde(Kütlece)	59,03	1,44	0,95	38,57	W/Fe:12 P/Fe:1	W/Fe:12,38 P/Fe:1,18



Cr Kα1



Şekil 8.3. $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizörünün, a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu



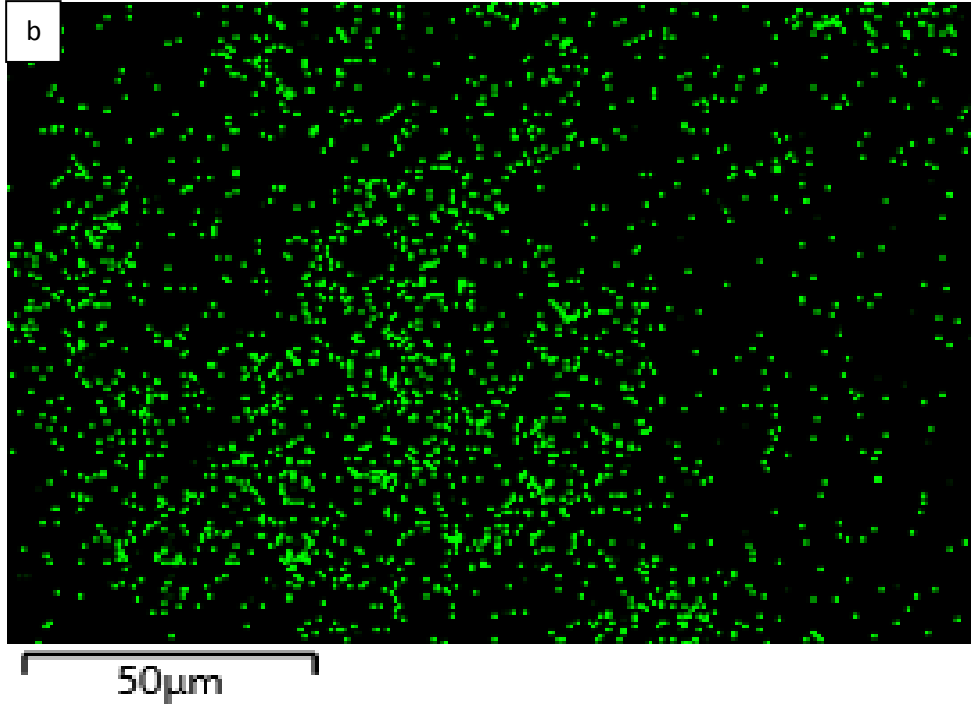
Şekil 8.3. (Devam) $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$ katalizörünün, a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu

Çizelge 8.5. $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$ SEM-EDX Analiz Sonuçları

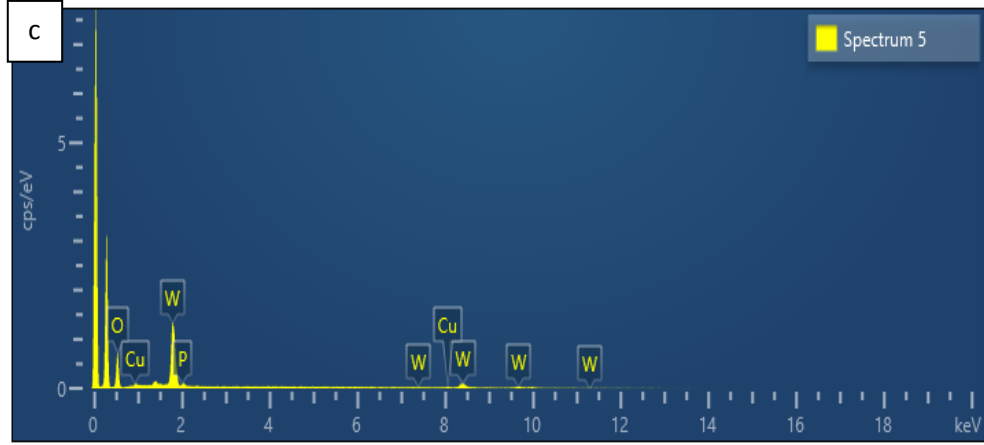
Element	W	Cr	P	O	Stokiometrik Oran	Stokiometrik Oran(hesaplanan)
Yüzde(Kütlece)	68,02	1,86	1,11	29,01	W/Cr:12 P/Cr:1	W/Cr:10,34 P/Cr:1,00



Cu L α 1,2



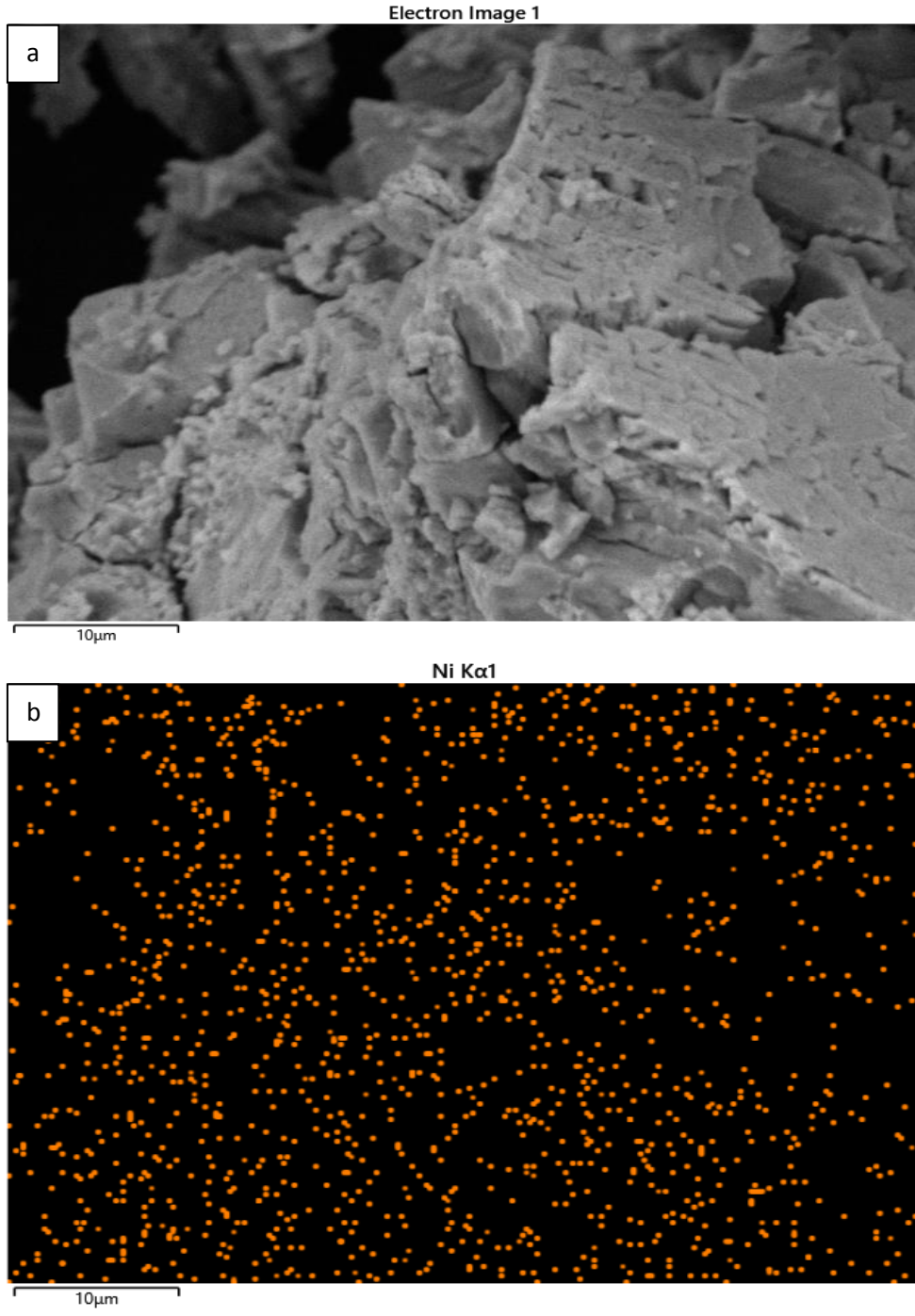
Şekil 8.4. $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizörünün, a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu



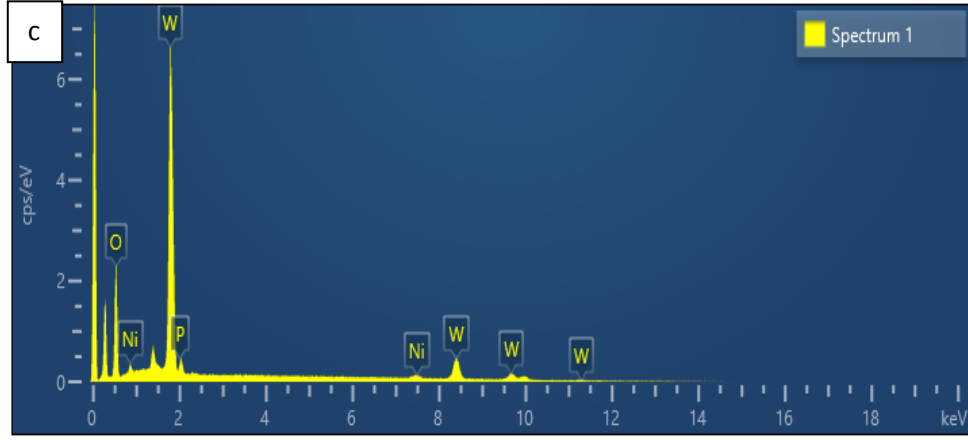
Şekil 8.4. (Devam) $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizörünün, a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu

Çizelge 8.6. $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ SEM-EDX Analiz Sonuçları

Element	W	Cu	P	O	Stokiometrik Oran	Stokiometrik Oran(hesaplanan)
Yüzde(Kütlece)	53,18	2,47	0,79	43,56	W/Cu:8 P/Cu:0,66	W/Cu:7,45 P/Cu:0,66



Şekil 8.5. $\text{Ni}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ katalizörünün, a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu



Şekil 8.5. (Devam) $Ni_3(PW_{12}O_{40})_2$ katalizörünün, a-)SEM görüntüsü b-) SEM-EDX yüzey haritası c-)EDX spektrumu

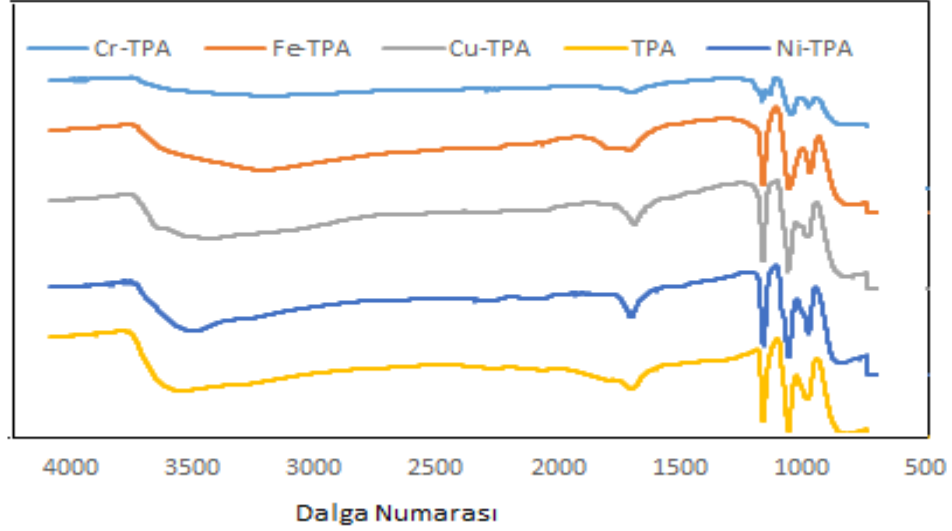
Çizelge 8.7. $Ni_3(PW_{12}O_{40})_2$ SEM-EDX Analiz Sonuçları

Element	W	Ni	P	O	Stokiyometrik Oran	Stokiyometrik Oran(hesaplanan)
Yüzde(Kütlece)	60,5	2,30	0,7	36,50	W/Ni:8 P/Ni:0,66	W/Ni:7,45 P/Ni:0,66

SEM analizi tüm M-TPA'lar için yapılmıştır ve 5000 büyütmelelerdeki görüntüleri verilmiştir. Analiz sonuçları sentezlenen tüm nano M-TPA katalizörlerinin elementel dağılımının yüzeyde orantılı olduğunu ve EDX sonuçları ise W/Metal ile P/Metal oranlarının M-TPA yapısının stokiyometrik oranlarıyla uyduğunu göstermiştir.

8.1.4. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi azaltılmış toplam yansıma (FTIR /ATR)

Sentezlenen nano M-TPA bileşiklerinin yapısını incelemek amacı ile FT-IR/ATR analizleri yapılmıştır. Elde edilen FT-IR/ATR analiz sonuçları Şekil 8.6’da verilmiştir.

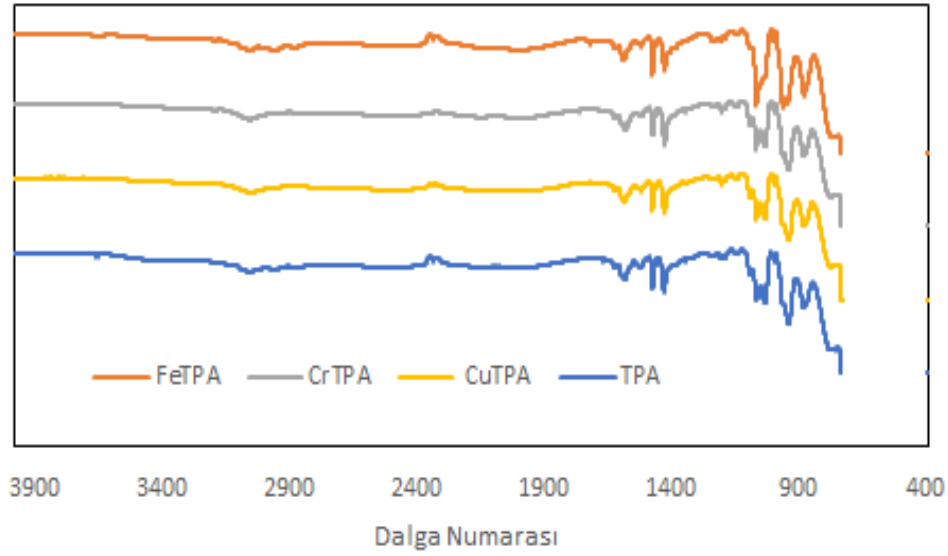


Şekil.8.6. *M-TPA nano katalizörlerinin Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi Azaltılmış Toplam Yansıma Eğrileri (FTIR /ATR)*

Şekil 8.6 incelendiğinde metal değişimli TPA katalizörlerinde, Keggin yapısına özgü bantlar aynı dalga numaralarında gözlenmiştir. Elde edilen nano M-TPA’ların FT-IR bantları incelendiğinde Keggin yapısının karakteristik bantları olan; 1077 cm⁻¹(merkezi tetrahedraldaki P-O), 982 cm⁻¹ (Keggin yapısındaki Uç oksijen W=O), 892 ve 790 cm⁻¹ (W-O-W) görülmektedir. Bu değerler literatür ile uyum içerisinde olmakla birlikte bu sonuçlar sentezlenen M-TPA katalizörlerindeki TPA tuzunun içerisindeki Keggin yapısının korunduğunu göstermektedir [44].

8.1.5. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi azaltılmış toplam yansıma (FTIR/ATR) ile asidite bölgelerinin belirlenmesi

Sentezlenen nano M-TPA'lara piridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR/ATR analizleri yapılmıştır. Elde edilen FT-IR/ATR analiz sonuçları Şekil 8.7'de verilmiştir.

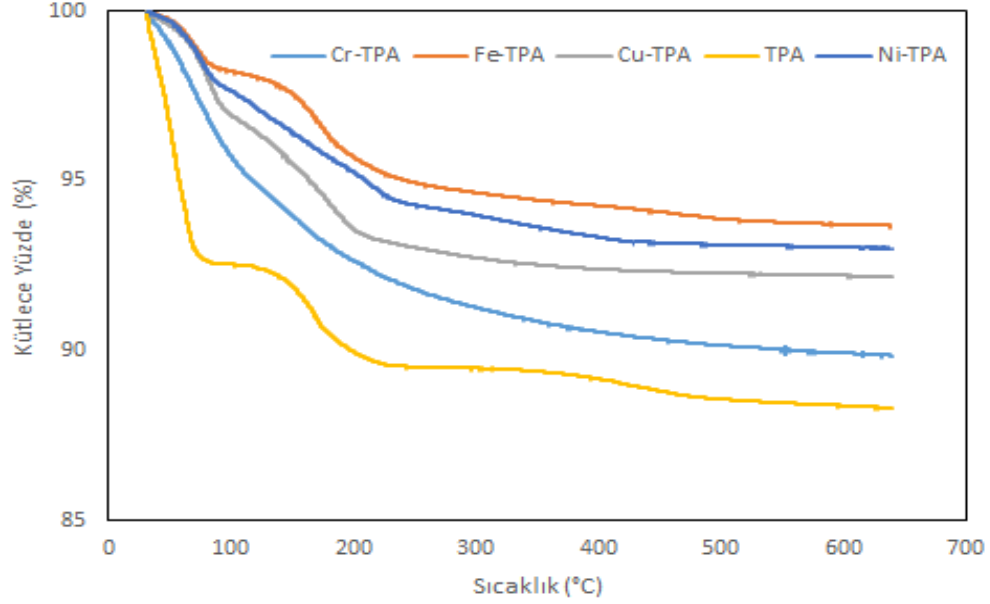


Şekil.8.7. M-TPA nano katalizörlerinin(piridin) Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi Azaltılmış Toplam Yansıma Eğrileri (FTIR /ATR)

Şekil 8.7 incelendiğinde M-TPA katalizörlerinin bandında yaklaşık 1448 ve 1592 cm⁻¹ dalga boylarında görülen pikler sırasıyla Lewis ve Bronsted asit bölgelerini göstermektedir [45,46].

8.1.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Sentezlenmiş olan tüm nano M-TPA'lar için termal gravimetrik analiz yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 8.8'de verilmiştir.

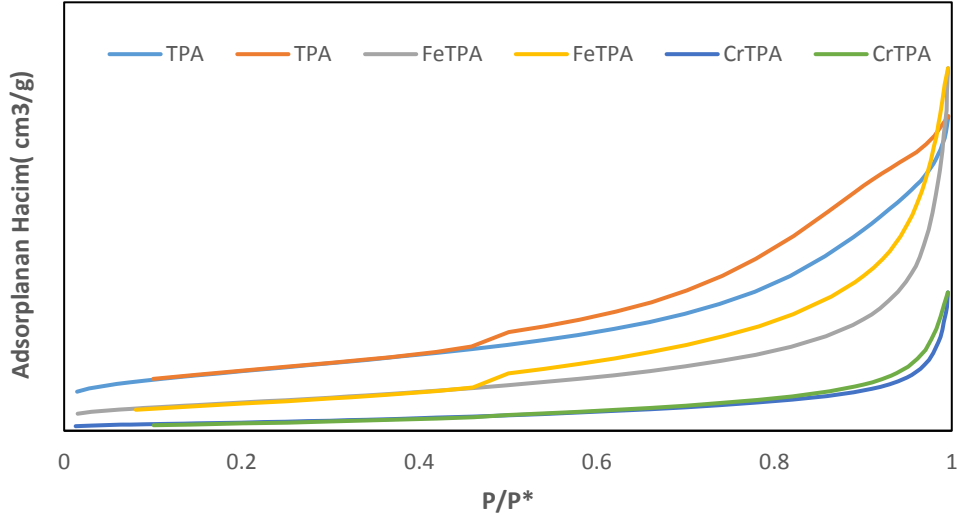


Şekil.8.8. M-TPA nano Termal Gravimetrik Analiz (TGA) eğrileri

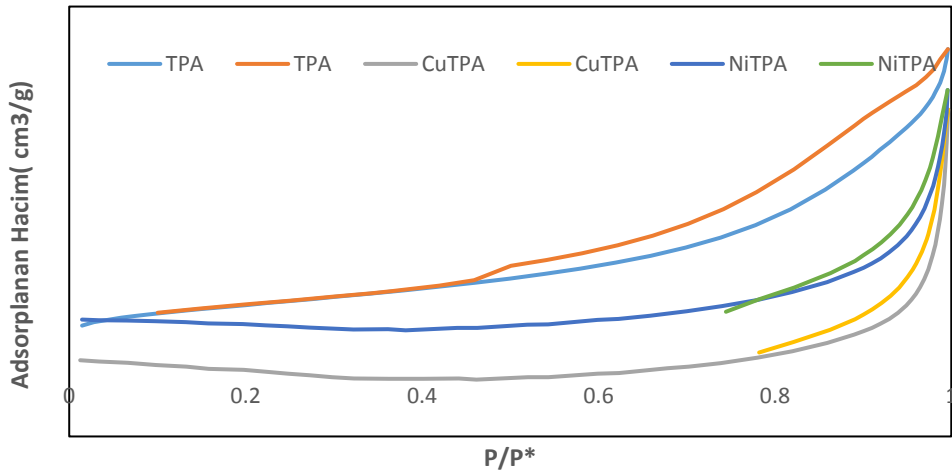
Şekil 8.8 incelendiğinde 12-tungstofosforik asit 30-200 °C sıcaklığı aralığında %11 kütleye kaybı göstermiştir. Bu kayıp serbest ve adsorbe edilen su kaybını göstermektedir. 200-650 °C sıcaklığı aralığında %1 kütleye kaybı göstermiştir. Bu kayıp, 12-tungstofosforik asidin asidik protonları ve yapısında bulunan oksijen atomu ile olan tepkime sonucu WO_3 ve POX bileşikler açığa çıkmasına bağlıdır. Sentezlenen tüm nano M-TPA'lar, serbest ve adsorbe edilen su kaybını 30-200 °C sıcaklığı aralığında göstermiştir. 200-400 °C sıcaklığındaki kütle kaybı nano M-TPA'ların yapısındaki hidrat(su) kaybını göstermektedir. Nano M-TPA'lar 400 °C'den itibaren kimyasal kararlılıkları sayesinde kütleye kaybı göstermemiştir. Bu kimyasal kararlılık nano M-TPA'ların yapısının bozulmadığını ve başarıyla sentezlendiğini göstermiştir [44].

8.1.7. N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi analizi sonuçları (BET)

Çeşitli yüklemelerdeki sentezlenen tüm M-TPA katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon analizi yapılmıştır. Malzemelerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.9 ve Şekil 8.10'da verilmiştir. N₂ adsorpsiyon analiz sonuçlarına göre bulunan gözenek çapları, gözenek hacimleri ve yüzey alanları Çizelge 8.8'de verilmiştir.



Şekil 8.9. $H_3(PW_{12}O_{40})$, $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$, $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$ katalizörlerinin N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi



Şekil 8.10. $H_3(PW_{12}O_{40})$, $Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$, $Ni_3(PW_{12}O_{40})_2$ katalizörlerinin N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi

Şekil 8.9 ve Şekil 8.10’da M-TPA katalizörlerinin N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil 8.9 ve Şekil 8.10’daki M-TPA katalizörlerinin N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izoterm Şekilleri incelendiğinde, M-TPA’ların IUPAC sınıflandırmasında IV. tip izoterm ve H₃ histerisinin elde edildiği görülmektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. IV. tip izoterm yapısı da mezo ve mikro gözenekler içeren katılara ait adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermidir. Ayrıca bu katalizör için P/P₀ 0,9 bölgesinde adsorplanan hacimde bir artış gözlenmiştir ve bu durum katalizörde makro-gözeneklilik (parçacıklar arası boşluklar) halinin bulunduğunu göstermektedir [47].

Çizelge 8.8. TPA ve Metal Değişimli TPA katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon analiz sonuçları

Numune Adı	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı d _{BJH} (Å)	Gözenek Hacmi V _{BJH} (cm ³ /g)	
			Mezo	Makro
TPA	5,91	57,27	0,0081	0,00
Fe ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃	2,92	54,72	0,0031	0,0025
Cr ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃	0,91	53,80	0,0017	0,0014
Cu ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	0,40	104,12	0,0013	0,0009
Ni ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	0,04	72,24	0,0025	0,0020

Nano boyutlarda sentezlenen M-TPA’ların gözenek dağılımı geniş aralıklara sahiptir. Yukarıdaki gözenek hacimlerinden de anlaşılacağı gibi nano M-TPA’ların makro gözenek yüzdeleri yüksektir yani oldukça gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu ortaya çıkmıştır ve bu sebeple yüzey alanı TPA’dan düşüktür.

8.1.8.Reaksiyon sonuçları

Gliserol-asetik asit esterifikasyon tepkimesinde birinci aşama olarak metal değişimli Fe₃(PW₁₂O₄₀)₃, Cr₃(PW₁₂O₄₀)₃, Ni₃(PW₁₂O₄₀)₂, Cu₃(PW₁₂O₄₀)₂ katalizörleri literatürde belirtilen 0,06 mmol miktarda, 1:9 (AA:G) stokiometrik oranında ve 333 K, 5 sa reaksiyon koşullarında gliserol-asetik asit esterifikasyon reaksiyonunda test edilmişlerdir. Tüm nano metal değişimli TPA katalizörler ile gerçekleştirilen gliserol-asetik asit esterifikasyon tepkimesinin gliserol dönüşümü ve MA, DA, TA seçicilik

sonuçları Çizelge 8.9’da verilmiştir. Dönüşüm ve seçicilik eğrileri ise Şekil 8.11’de verilmiştir.

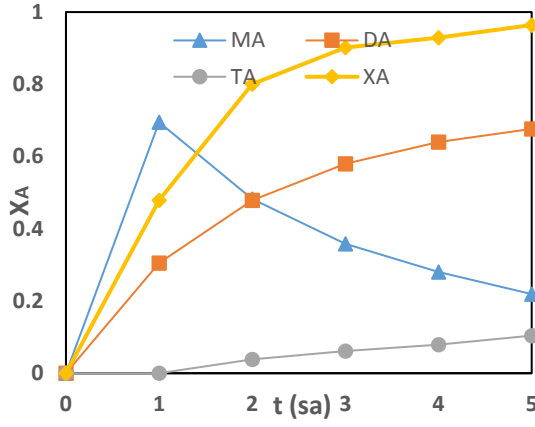
Çizelge 8.9. *M-TPA katalizörlerinin 1:9 (AA:G) stokiometrik oranında ve 333 K, 5 sa reaksiyon koşullarında dönüşüm ve seçicilik değerleri*

Katalizör	X_A	Seçicilik		
		MA	DA	TA
$Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$	0,96	0,22	0,68	0,10
$Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$	0,90	0,39	0,55	0,06
$Ni_3(PW_{12}O_{40})_2$	0,89	0,40	0,55	0,05
$Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$	0,70	0,64	0,36	-

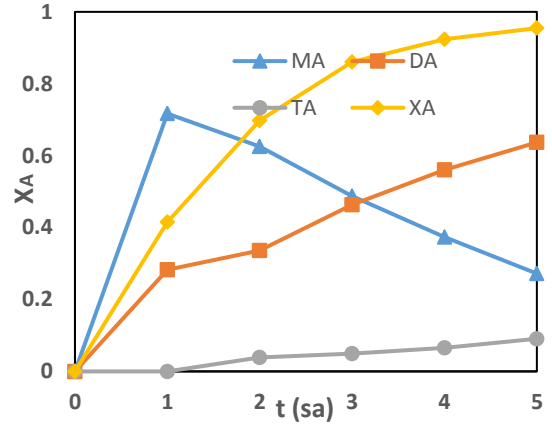
Gliserol-Asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucu Monoasetin (MA),Diasetin (DA), Triasetin (TA) olmak üzere endüstri için oldukça büyük öneme sahip 3 ana ürün Şekil 4.1’de verilen mekanizmayı izleyerek oluşmaktadır. Literatürde incelenme imkanı bulan bu reaksiyonda yüksek seçicilikle monoasetin ve belli bir miktarda ise diasetin oluşmaktadır [52]. Bu çalışmalarda triasetin oluşumu yok yada yok denecek kadar az oluşmaktadır. Çalışmamızın temel amacı triasetin oluşumunu artırmaktır.

Çizelge 8.9 incelendiğinde en yüksek dönüşüm ve triasetin seçiciliği $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$ varlığında elde edildiği görülmektedir. Bu aşamada en yüksek dönüşüm ve seçicilikleri sırasıyla; $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$, $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$, $Ni_3(PW_{12}O_{40})_2$, $Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$ katalizörleri göstermiştir. Bu sıralama literatürde yapılan çalışmalarla da uyum göstermektedir [44].

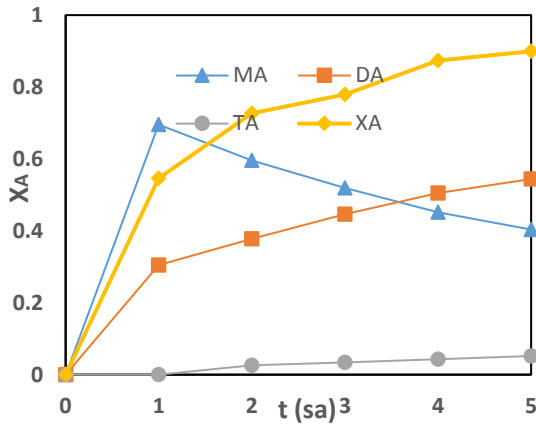
a-)



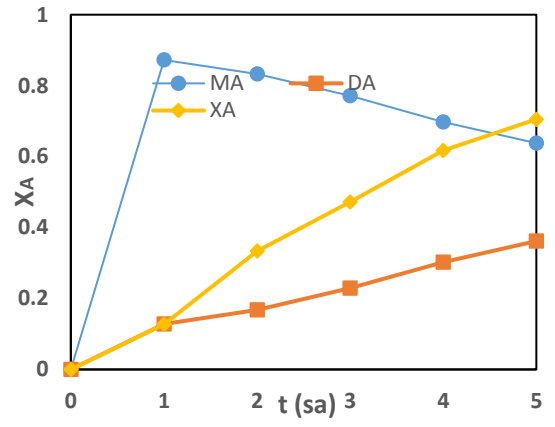
b-)



c-)



d-)



Şekil 8.11. Gliserol asetik asit reaksiyonu a-) $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$, b-) $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$,

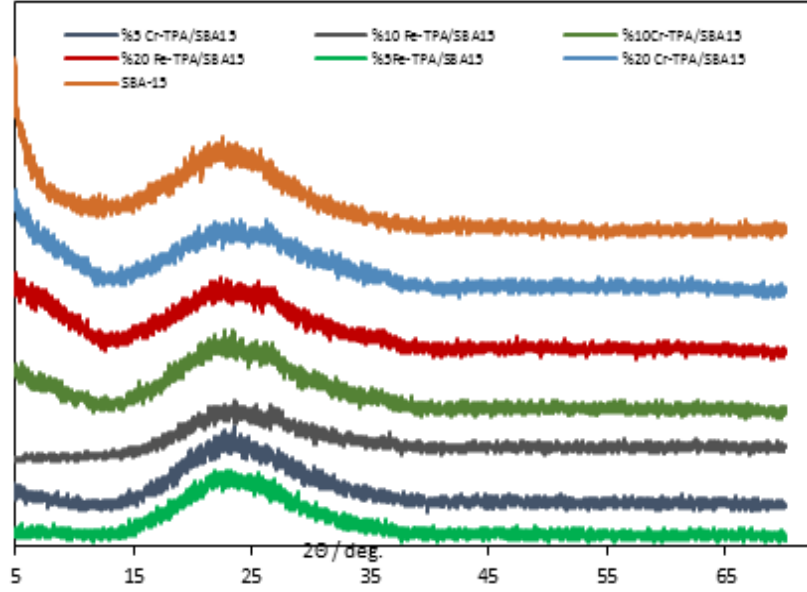
c) $Ni_3(PW_{12}O_{40})_2$, d) $Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$

Şekil 8.11’de görüldüğü gibi tepkimede zamanla gliserol dönüşümü takip edilmiştir. Ürün seçicilikleri incelendiğinde ise zamanla mono asetin diasetine ve diasetin ise triasetine reaksiyon mekanizması uyarınca beklendiği gibi dönüşmüştür.

8.2.SBA-15 Destekli Metal-TPA Katalizörleri Sonuçları

8.2.1. X-ışını kırınım analiz sonuçları (XRD)

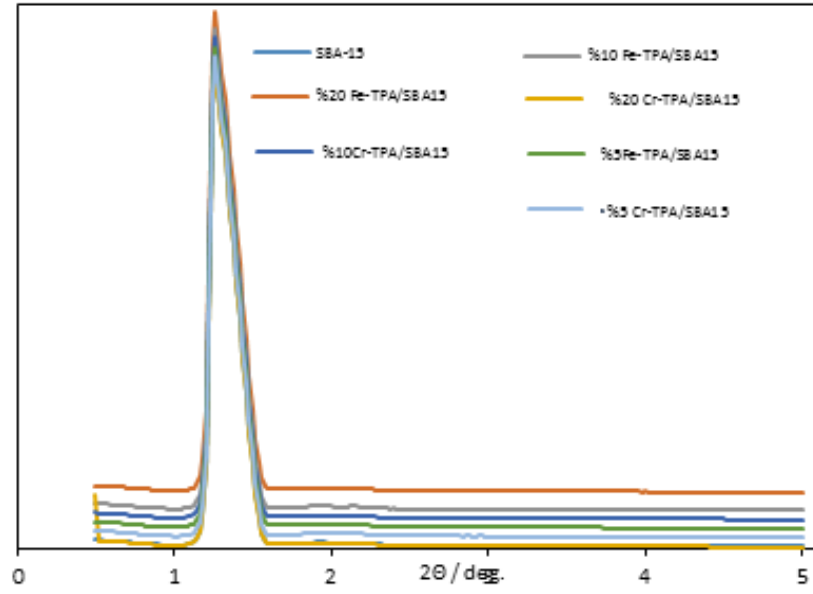
XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeni ile sentezlenen M-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörleri için XRD analizleri yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen diyagramlar Şekil 8.12 ve Şekil 8.13’da verilmiştir.



Şekil 8.12. SBA-15 ve SBA-15 Destekli Metal-TPA Katalizörleri

Geniş Aralık X-Işını Kırınım Desenleri

Sentezlenen SBA-15 ve çeşitli yüklemelerdeki M-TPA/SBA-15 katalizörleri için $2\theta=5-70^\circ$ geniş aralıkta ve $2\theta=0,5-5^\circ$ derece kısa aralıkta XRD analizi yapılmıştır. Şekil 8.12’de görüldüğü gibi yapılan %5, %10 ve %20 yüklemelerinde geniş aralık XRD diyagramlarında SBA-15’in karakteristik piki görülmektedir. Bu sonuç yapılan yüklemelerin SBA-15’in yapısını bozmadığını göstermektedir. Ancak TPA ve M-TPA katalizörlerinin karakteristik XRD spektrumları görülmemektedir. Bu durum M-TPA’ların SBA-15 gözeneklerine yüklendiğinin bir göstergesidir. Çizelge 8.2’de görüldüğü gibi M-TPA’ların parçacık boyutu SBA-15 gözenek çapından küçük olması nedeniyle beklenen bir durumdur [48].



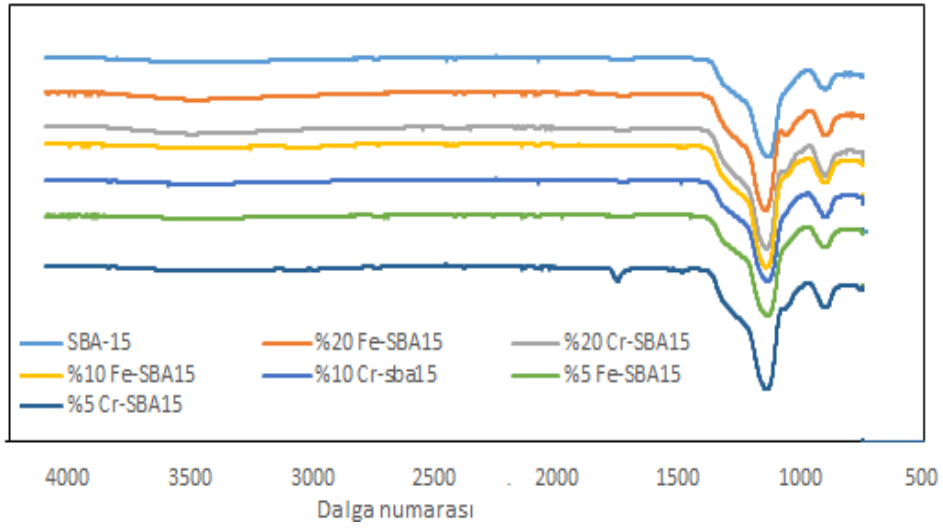
Şekil 8.13. SBA-15 Ve SBA-15 Destekli Metal-TPA Katalizörleri

Kısa Aralık X-Işını Kırınım Desenleri

Şekil 8.13 incelendiğinde, mezo gözenekli SBA-15'in karakteristik pikinin %5,%10 ve %20 yüklemelerdeki M-TPA/SBA15 katalizörlerinde de var olduğu görülmektedir. Bu durum SBA-15'in yapısının korunduğunu göstermektedir. XRD sonuçlarından görüldüğü gibi SBA-15 destekli M-TPA katalizörleri başarıyla sentezlenmiştir [48].

8.2.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi azaltılmış toplam yansıma (FTIR /ATR)

Sentezlenen SBA-15 ve %5,10 ve %20 yüklemelerdeki M-TPA/SBA-15 katalizörlerinin yapısını incelemek amacı ile FT-IR/ATR analizleri yapılmıştır. Elde edilen FT-IR/ATR analiz sonuçları Şekil 8.14’de verilmiştir.

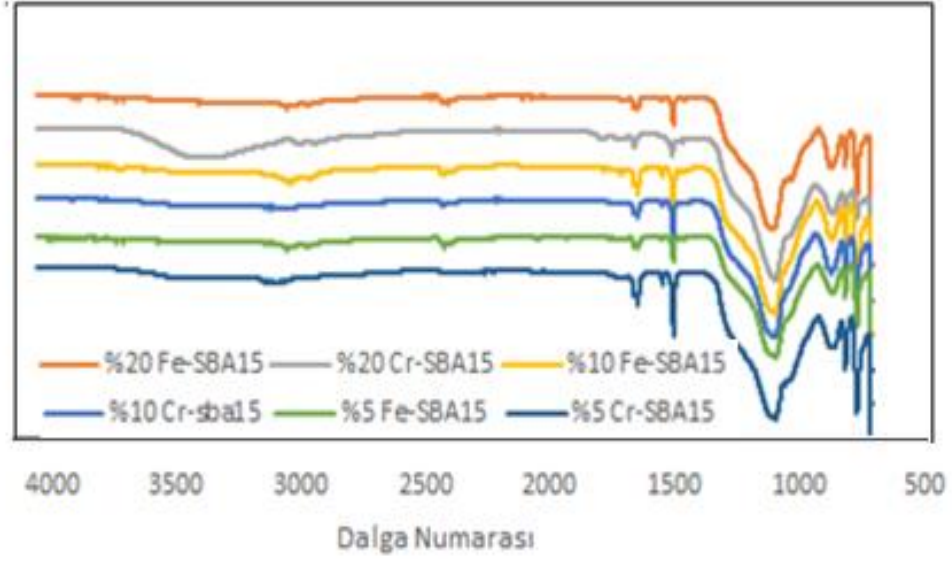


Şekil 8.14. SBA-15 Destekli Metal-TPA Katalizörleri Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi Azaltılmış Toplam Yansıma (FTIR /ATR) Eğrileri

Şekil 8.14’de FTIR bantları incelendiğinde SBA-15 ve sentezlenen M-TPA katalizörlerin tümünün 3440 cm⁻¹ bandı O-H fonksiyonel grubunu, 1000-1110 cm⁻¹ bantları ise Si-O-Si ve Si-O-H fonksiyonel gruplarını göstermektedir. Bu sonuçlar SBA-15 literatür verileri ile uyuşmakta ve SBA-15 yapısının korunduğunu göstermektedir [49].

8.2.3. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi azaltılmış toplam yansıma (FTIR/ATR) ile asidite bölgelerinin belirlenmesi

Sentezlenen çeşitli yüklemelerdeki M-TPA/SBA-15 katalizörlerinin Bronsted ve Lewis asitliğini incelemek amacı ile katalizörlere piridin adsorplama işlemi yapılarak FT-IR/ATR analizleri yapılmıştır. Elde edilen FT-IR/ATR analiz sonuçları Şekil 8.15’de verilmiştir.



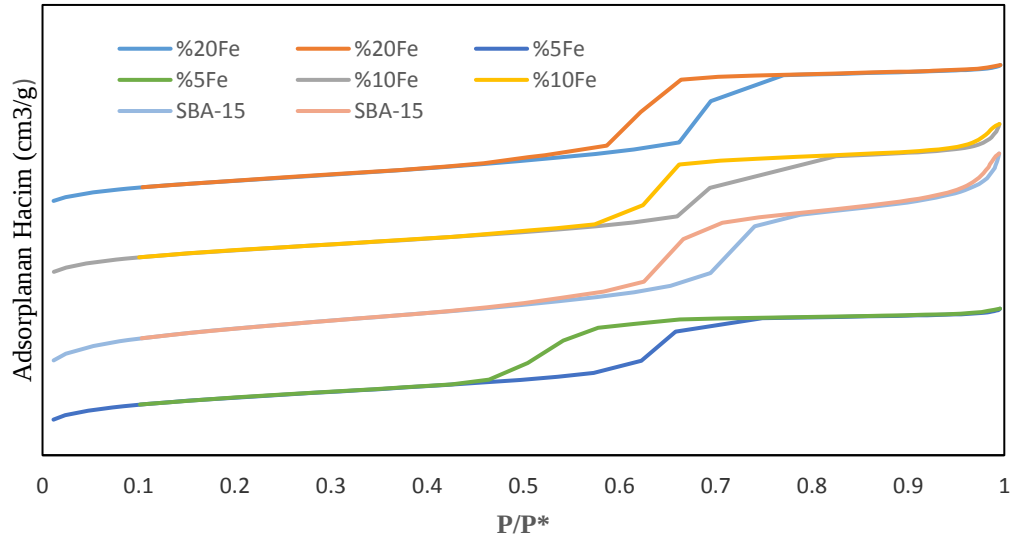
Şekil 8.15. SBA-15 destekli Metal-TPA katalizörlerinin (piridin)

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi Azaltılmış Toplam Yansıma (FTIR /ATR) Eğrileri

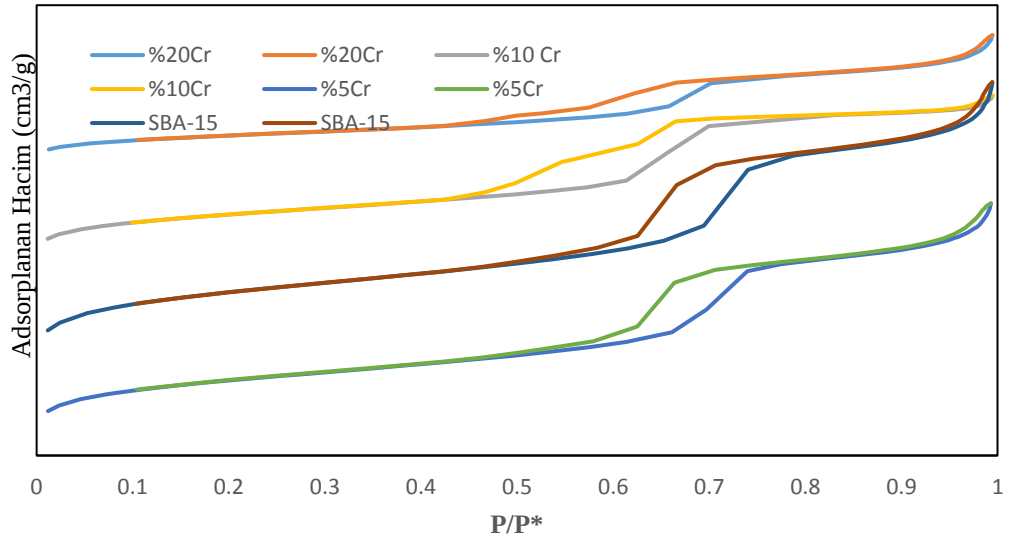
Şekil 8.15 incelendiğinde %5,%10 ve %20 M-TPA/SBA-15 (piridin) katalizörlerinin bandında yaklaşık 1448 ve 1592 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler sırasıyla Lewis ve Bronsted asit bölgelerini göstermektedir [45,46].

8.2.4. N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermeleri analiz sonuçları (BET)

Çeşitli yüklemelerdeki sentezlenen tüm M-TPA/SBA-15 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon analizi yapılmıştır. Malzemelerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri Şekil 8.16 ve Şekil 8.17’de verilmiştir. N₂ adsorpsiyon analiz sonuçlarına göre bulunan ortalama gözenek çapları, gözenek hacimleri ve yüzey alanları Çizelge 8.10’de verilmiştir.



Şekil 8.16. %5, %10, %20 $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3$ /SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermeleri



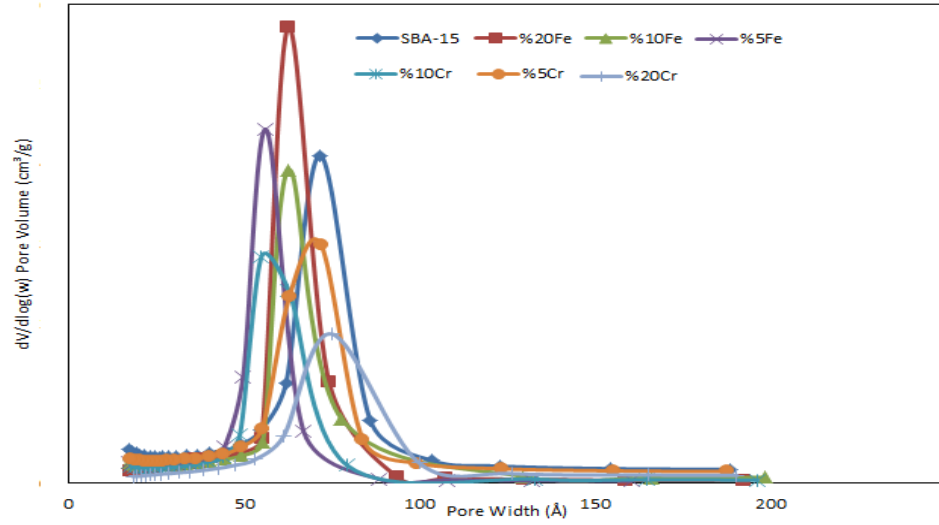
Şekil 8.17. %5, %10, %20 $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3$ /SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermeleri

Şekil 8.16 ve şekil 8.17’de SBA-15 ve M-TPA/SBA-15 katalizörlerinin N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi verilmektedir. Şekil 8.16 ve şekil 8.17’de verilen N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi incelendiğinde, P/P_0 0,6-0,8 aralığında SBA-15, %20 $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$, %10 $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$ ve %5, %10, %20 $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$ katalizörlerinin basamak yüksekliği düzgün gerçekleşmesine karşın %5 $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$ katalizörünün basamak yüksekliği 0,5-0,7 arasında gerçekleşmiştir. Bütün katalizörlerin IUPAC tarafından tanımlanan mikro ve mezo gözenekliliği tanımlayan yatık S’’şeklindeki IV.tip izotermi ve H_1 histerisinin olduğu görülmektedir. Tüm katalizörler için yüksek basınç değerlerinde makro gözenekliliği ifade eden yükselme olmadığı tespit edilmiştir. Histeri aralığını yapılan yüklemeler ile doğru orantılı olarak azalmıştır. Histeris aralığı geniş olan katalizörlerde genellikle daha büyük yüzey alanı elde edilir ve bu durum daha iyi katalitik aktivite elde edilmesine olanak sağlar.

Çizelge 8.10. SBA-15 Destekli Metal Değişimli TPA katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon analiz sonuçları

Numune Adı	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Çapı $d_{BJH}(\text{Å})$	Gözenek Hacmi $V_{BJH} (cm^3/g)$
SBA-15	731,9	52,8	0,73
%5 Fe-TPA/SBA-15	525,04	46,5	0,61
%10 Fe-TPA/SBA-15	504,8	52,8	0,56
%20 Fe-TPA/SBA-15	463,4	54,1	0,50
%5 Cr-TPA/SBA-15	577,8	53,2	0,62
%10 Cr-TPA/SBA-15	467,01	54,9	0,50
%20 Cr-TPA/SBA-15	412,03	56,8	0,46

Çizelge 8.10 incelendiğinde, SBA-15’in BET sonuçlarının literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Yükleme oranları arttıkça BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri azalmış, gözenek çapları ise artmıştır. Bu durum yükleme yapılan M-TPA moleküllerinin gözenek çapını SBA-15’in gözenek çapından (53 Å) küçük olması ile açıklanabilir. SBA-15 üzerine M-TPA eklenmesi sonucu gözeneklerin azalması beklenmekte ve bu durum yüzey alanının düşmesiyle açıklanır.

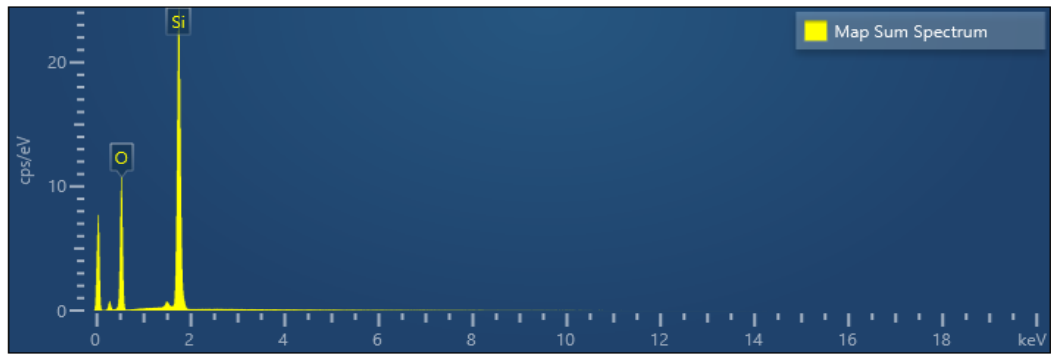


Şekil 8.18. %5, %10, %20 $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$, $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$ ve $SBA-15$ katalizörlerinin gözenek dağılımı

Çizelge 8.10’da ortalama gözenek çapları yükleme oranları ile doğru orantılı olarak değişmediği görülmektedir. Bu durum Şekil 8.18’de açıklanmıştır. M-TPA yükleme oranları ile gözenek dağılımlar eğrileri yükleme oranı artıkça yayvanlaşmıştır. Bu durum ortalama gözenek çapının büyük görülmesine neden olmaktadır. En düzenli gözenek dağılımı %20 Fe-TPA/SBA-15 yüklemesinde görülmektedir.

8.2.5. Taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımlı x-ışını floresans spektrometresi (SEM-EDX)

SBA-15 ve %5, %10 ve %20 yüklemedeki M-TPA/SBA-15 katalizörlerinin morfolojik yapısının incelenmesi için Taramalı Elektron Mikrosku (SEM) görüntüleri çeşitli büyütmelerde 15 kv'da alınmıştır ve Şekil 8.19 ve Şekil 8.25 arasında verilmiştir. Ayrıca alınan bu görüntüler ile katalizörlerin yüzeyde elementel dağılımını tespit etmek ve kimyasal yapısının korunduğunu göstermek için ise SEM Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (SEM-EDX) analizleri yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.17 arasında verilmiştir. Analiz sonuçları SBA-15 yapısının başarıyla sentezlendiğini, M-TPA yapısının başarı ile SBA-15 destek maddesine tutunduğunu ve sentezlenen SBA-15 destekli tüm M-TPA katalizörlerin elementel dağılımının yüzeyde orantılı olduğunu ve yükleme miktarlarının başarı ile yapıldığını ve M-TPA kimyasal bileşimde bulunan W/Metal ile P/Metal oranlarının M-TPA yapısının stokiometrik oranlarıyla uyduğunu göstermiştir.

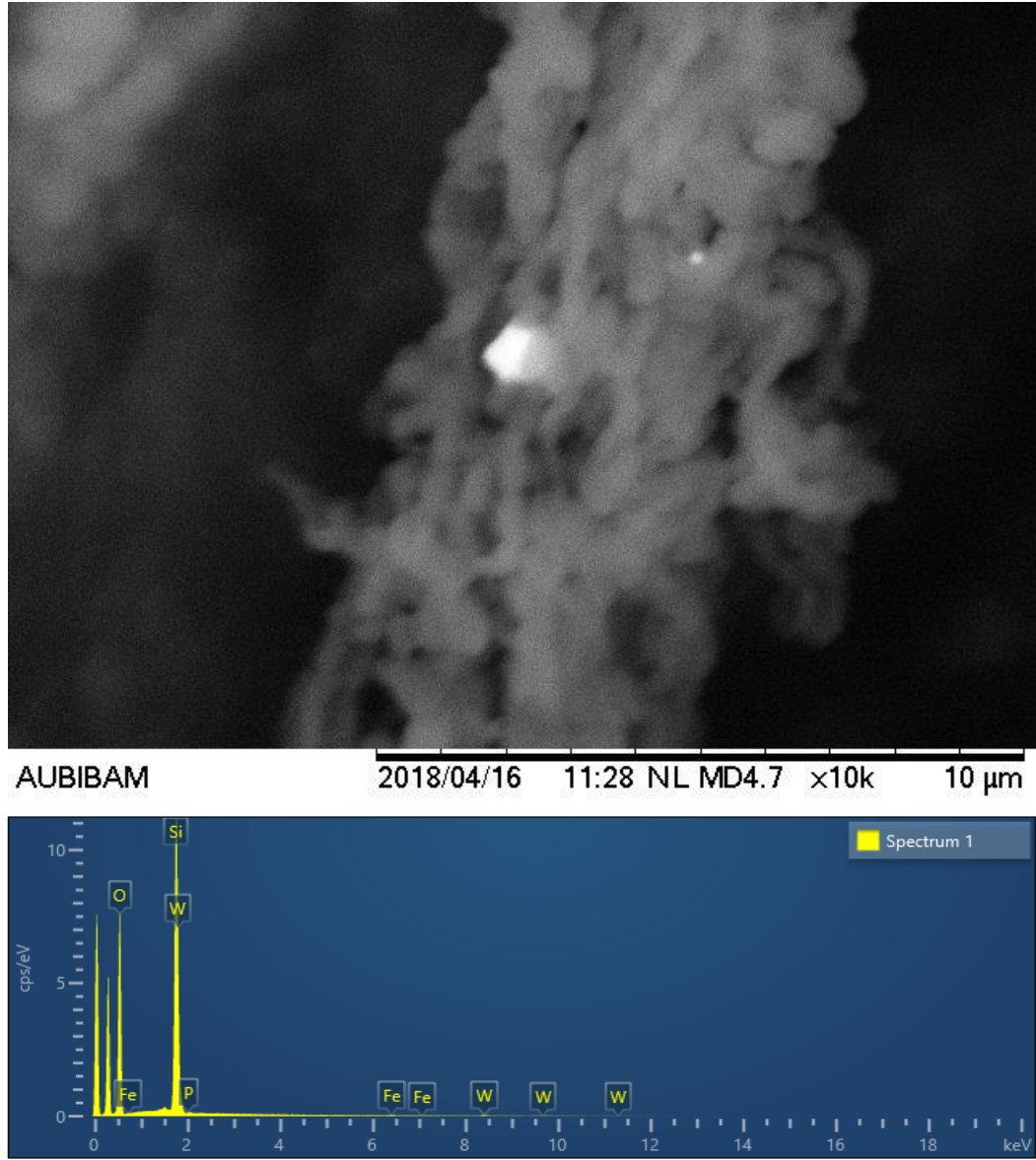


Şekil 8.19. SBA-15 Katalizörünün

a) Sem görüntüleri b) Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu

Çizelge 8.11. SBA -15 EDX Analiz Sonuçları

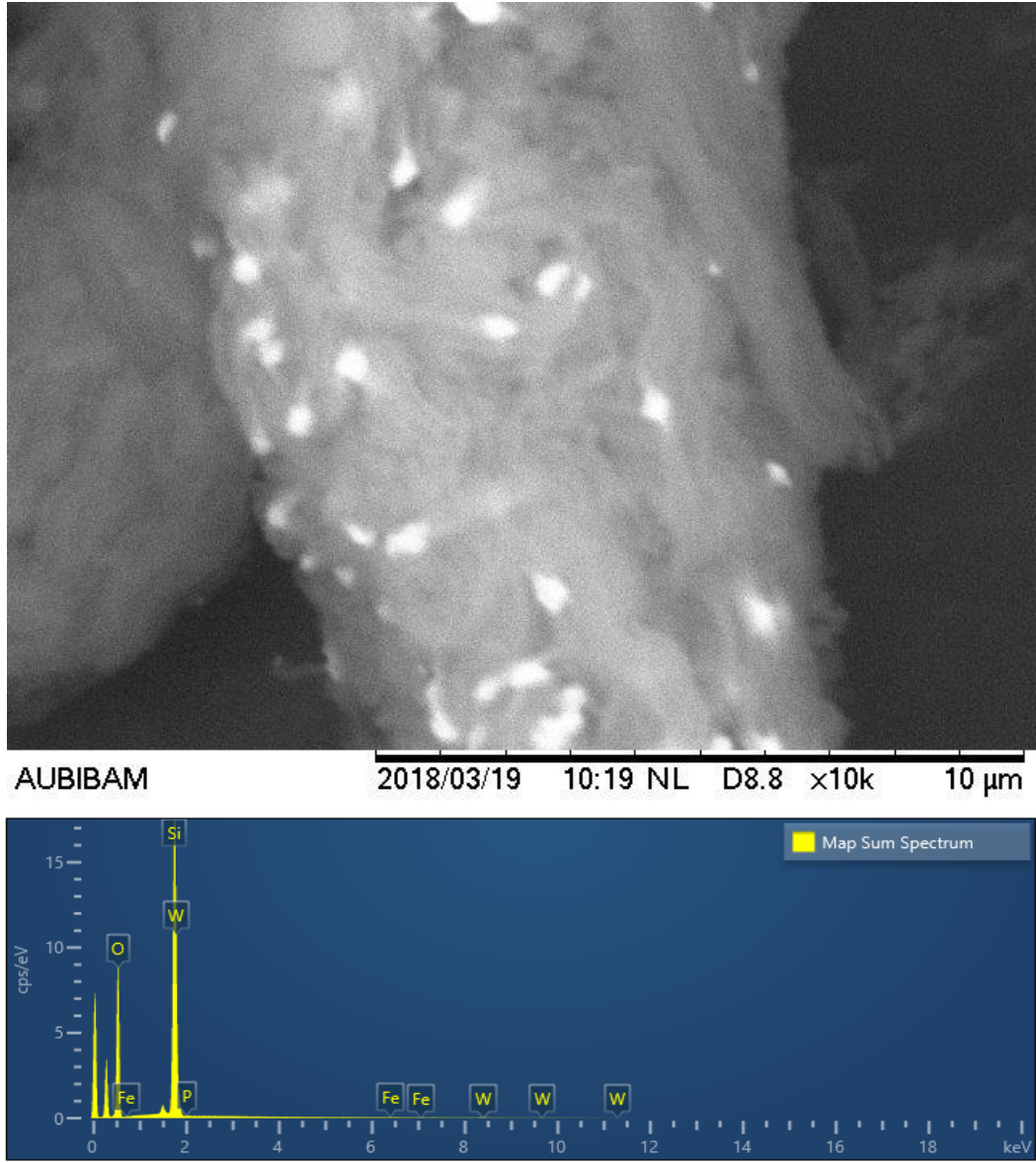
Element	Si	O	Stokiyometrik Oran
Yüzde(Kütlece)	46,20	53,8	O/Si: 2,04



Şekil 8.20. SBA-15 Destekli %20 Fe-TPA Katalizörünün
a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu

Çizelge 8.12. %20 FeTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları

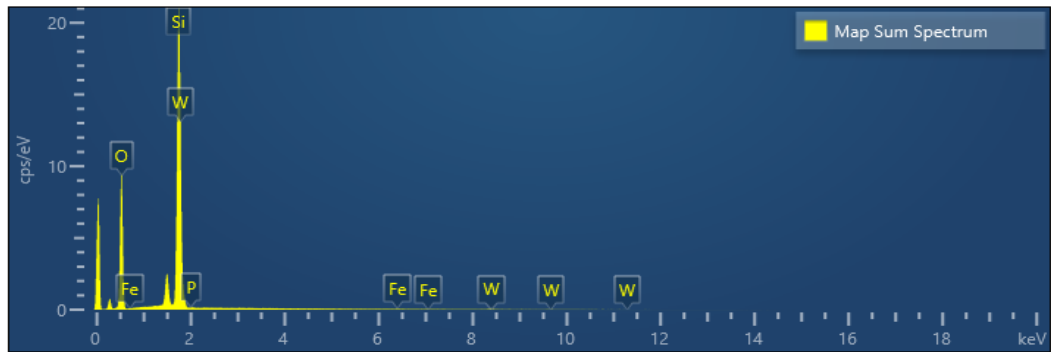
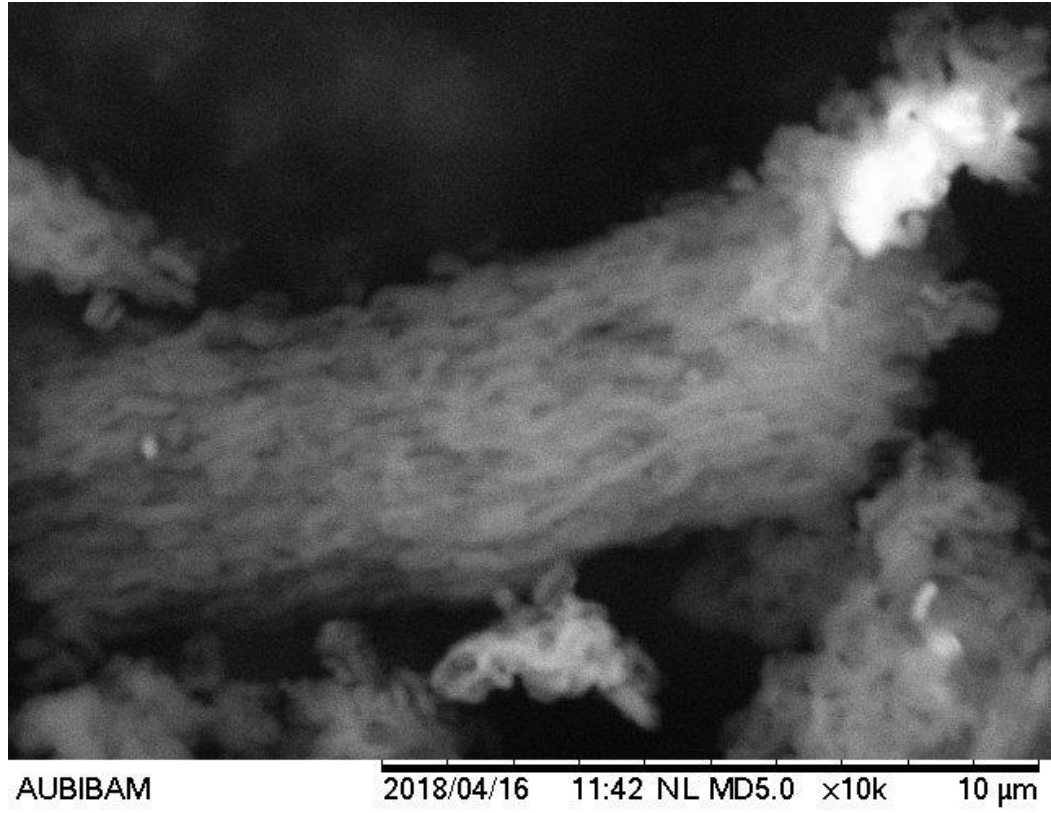
Element	W	Fe	P	Si	O	Fe-TPA Teorik yükleme miktarı	Fe-TPA Deneysel yüklenen miktar
Yüzde(Kütlece)	6,52	0,44	0,06	33,41	59,49	0,25g	0,26g



Şekil 8.21. SBA-15 Destekli %10 Fe-TPA Katalizörünün
a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu

Çizelge 8.13. %10 FeTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları

Element	W	Fe	P	Si	O	Fe-TPA Teorik yükleme miktarı	Fe-TPA Deneysel yüklenen miktar
Yüzde(Kütlece)	3,06	0,15	0,01	40,36	56,41	0,111 g	0,105 g

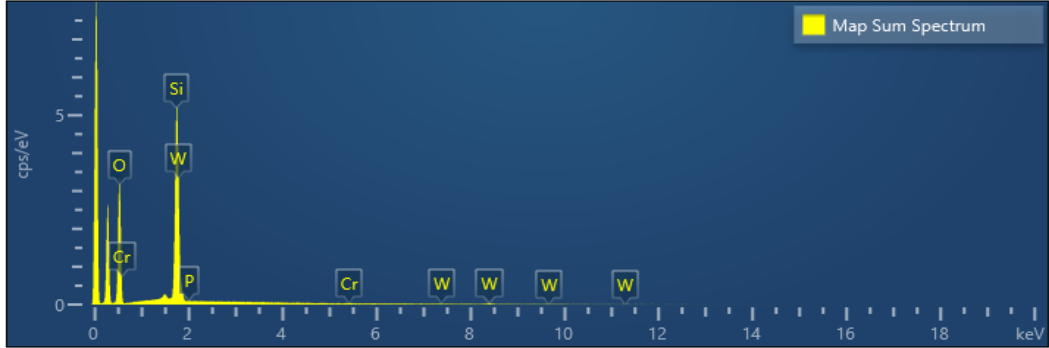
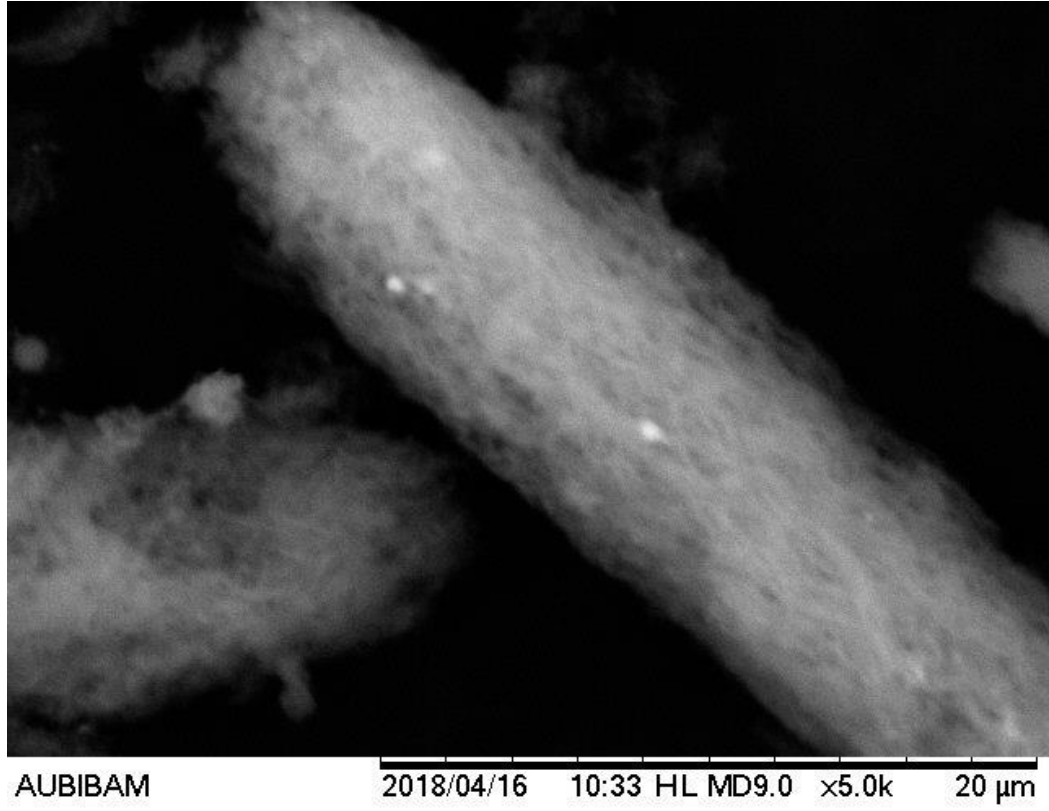


Şekil 8.22. SBA-15 Destekli %5 Fe-TPA Katalizörünün

a) Sem görüntüleri b) Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu

Çizelge 8.14. %5 FeTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları

Element	W	Fe	P	Si	O	Fe-TPA Teorik yükleme miktarı	Fe-TPA Deneysel yüklenen miktarı
Yüzde(Kütlece)	3,36	0,11	0,09	42,49	53,95	0,053 g	0,052 g

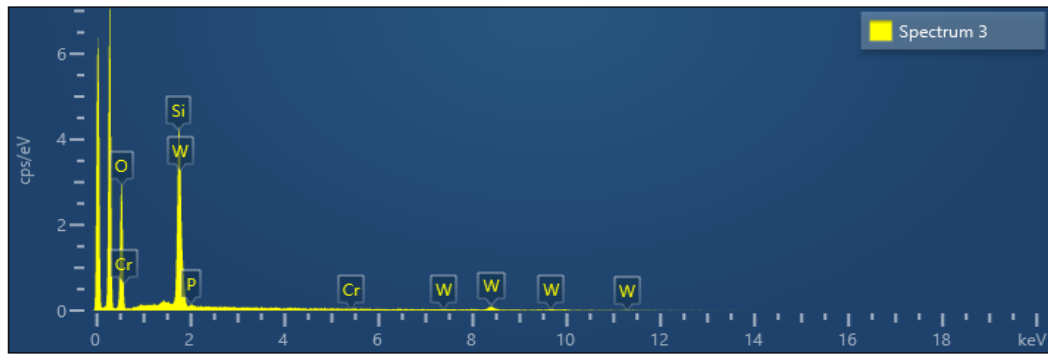
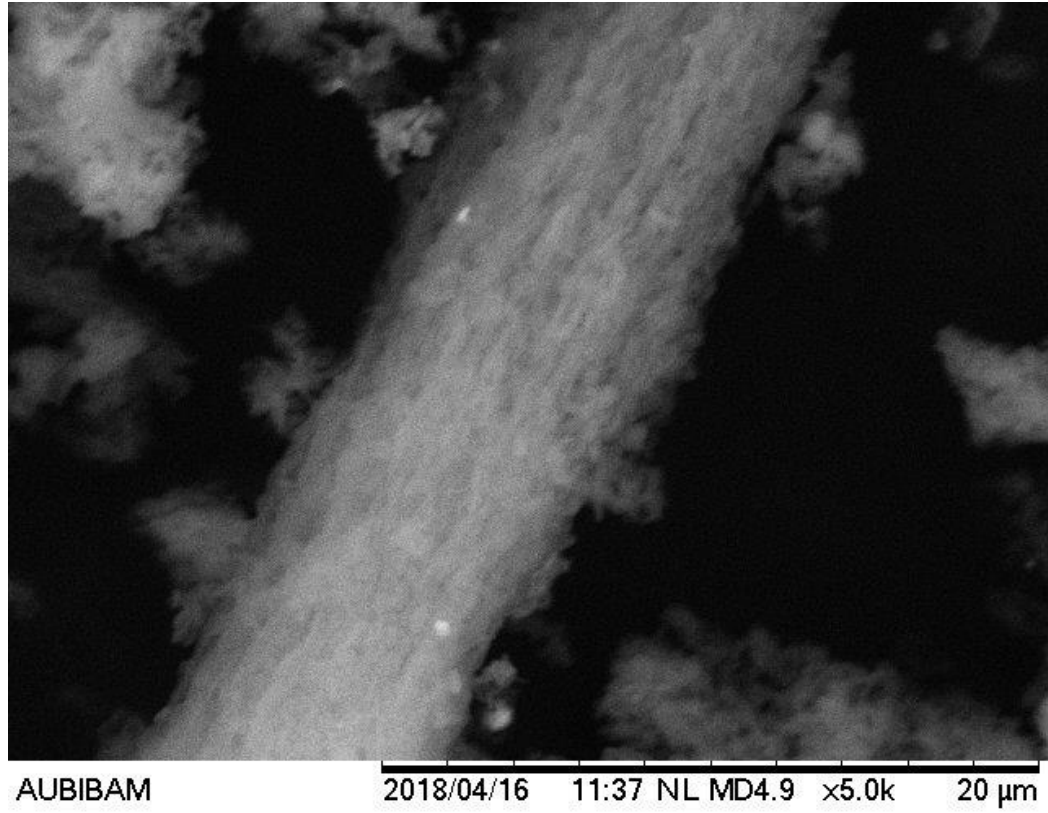


Şekil 8.23. SBA-15 Destekli %20 Cr-TPA Katalizörünün

a)Sem görüntüleri b)Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu

Çizelge 8.15. %20 CrTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları

Element	W	Cr	P	Si	O	Cr-TPA Teorik yükleme miktarı	Cr-TPA Deneyssel yüklenen miktar
Yüzde(Kütlece)	6,99	0,41	0,04	34,28	58,28	0,25 g	0,26 g

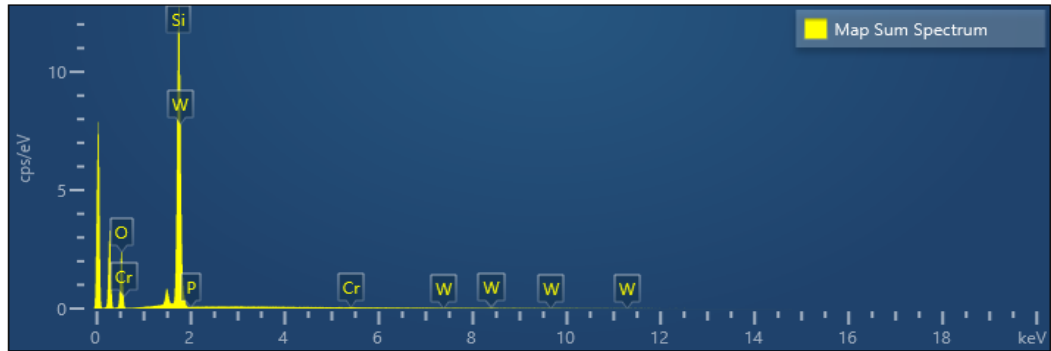
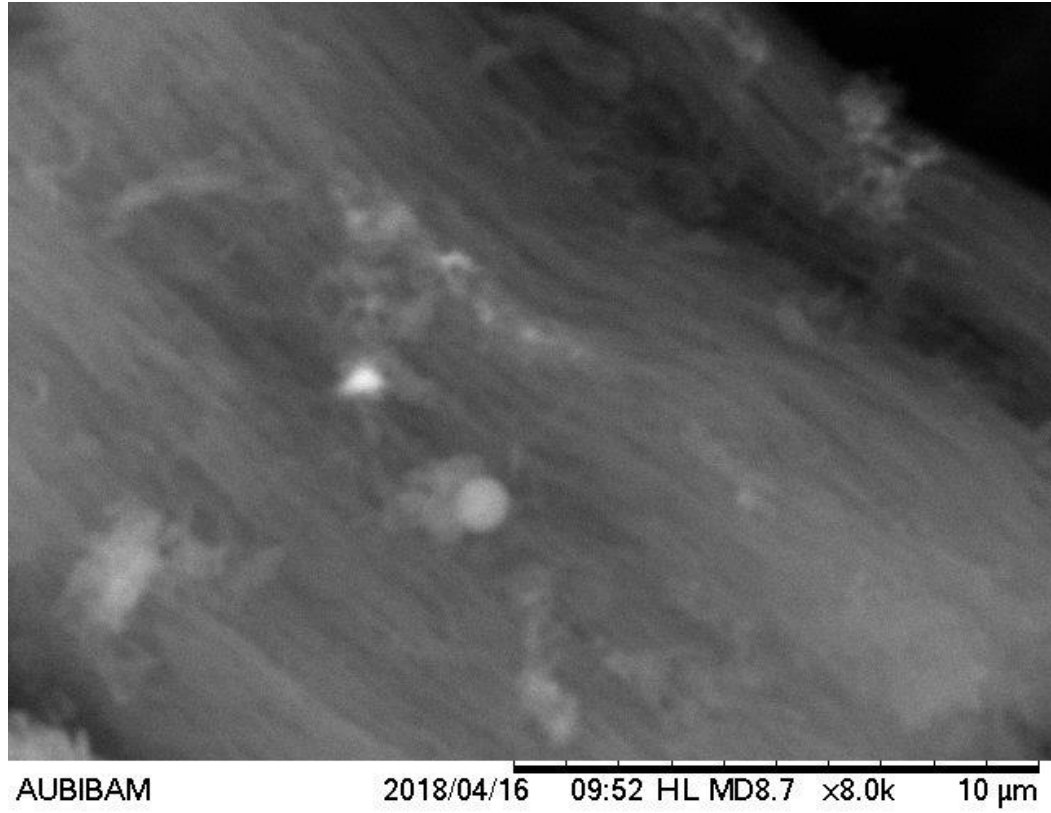


Şekil 8.24. SBA-15 Destekli %10 Cr-TPA Katalizörünün

a) Sem görüntüleri b) Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu

Çizelge 8.16. %10 CrTPA / SBA-15 EDX Analiz Sonuçları

Element	W	Cr	P	Si	O	Cr-TPA Teorik yükleme miktarı	Cr-TPA DeneySEL yüklenen miktar
Yüzde(Kütlece)	24,08	0,15	0,38	22,37	53,02	0,111 g	0,105 g



Şekil 8.25. SBA-15 Destekli %5 Cr-TPA Katalizörünün

a) Sem görüntüleri b) Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu

Çizelge 8.17. %5 CrTPA / SBA15 EDX Analiz Sonuçları

Element	W	Cr	P	Si	O	Cr-TPA Teorik yükleme miktarı	Cr-TPA Deneysel yüklenen miktar
Yüzde(Kütlece)	3,30	0,10	0,09	42,56	53,95	0,053 g	0,052 g

SEM analizi çeşitli yüklemelerdeki M-TPA/SBA-15 katalizörleri ve SBA-15 için yapılmıştır. SEM fotoğrafları Şekil 8.19 ve Şekil 8.25 arasında verilmiştir. Literatürde, mezo gözenekli SBA-15 malzemelerinin dokusal biçimi bir araya gelmiş iplikler olarak verilmiştir. Sentezlenen SBA-15 malzemesinin SEM fotoğrafları incelendiğinde istenildiği gibi bir araya gelmiş ipliksi yapının olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde M-TPA'nın ipliksi yapıdaki SBA-15 içine dağıldığı görülmektedir. Yükleme yüzde miktarı arttıkça SBA-15 içerisine yüklenen metal daha belirgin olarak görülmüştür. Analiz sonuçları SBA-15 yapısının başarıyla sentezlendiğini ve yükleme sonuçlarında SBA-15 karakteristik yapısının korunduğunu, M-TPA yapısının başarı ile SBA-15 destek maddesine tutunduğunu ve sentezlenen SBA-15 destekli tüm M-TPA katalizörlerin elementel dağılımının yüzeyde orantılı olduğunu, yükleme miktarlarının başarı ile yapıldığını ve kimyasal bileşimde bulunan W/Metal ile P/Metal oranlarının M-TPA yapısının stokiometrik oranlarıyla uyuştuğunu göstermiştir.

8.2.6.Reaksiyon sonuçları

İkinci aşama olarak ise birinci aşamada en yüksek dönüşüm ve MA, DA, TA seçiciliklerini veren nano $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizörleri yüksek yüzey alanına sahip mezo gözenekli bir yapı olan 1 g SBA-15 üzerine %20, %10 ve %5 oranlarında yüklenmiştir. Tüm SBA-15 destekli metal değişimli TPA katalizörleri ile gerçekleştirilen deneyler, her bir tipi için, 0,25, 0,111 ve 0,053 g katalizör / 25 ml asetik asit + 4 ml gliserol varlığında, 333 K sıcaklıkta, gliserol / asetik asit oranı: 1,9, 5 saat süresince gerçekleştirildi. Sonuçlar Çizelge 8.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.18. SBA-15 destekli M-TPA katalizörlerinin X_A ve seçicilik sonuçları

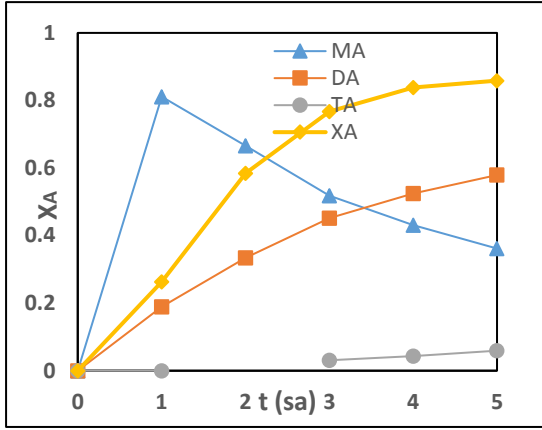
Katalizör		Yükleme %	X_A	Seçicilik		
				MA	DA	TA
$\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$		5	0,80	0,53	0,44	0,03
		10	0,83	0,48	0,48	0,04
		20	0,86	0,36	0,57	0,07
$\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$		5	0,76	0,42	0,55	0,01
		10	0,79	0,52	0,45	0,02
		20	0,80	0,37	0,57	0,04
$\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$	0,25 g	-	0,75	0,55	0,45	-

SBA-15 destekli nano metal değişimli TPA katalizörler yüksek yüzey alanları sayesinde az miktardaki yüklemelerde dahi oldukça yüksek dönüşüm ve seçicilik göstermişlerdir. SBA-15 içerisine desteklenen M-TPA eş değer miktarı ile birinci aşamadaki M-TPA katalizörü ile reaksiyon gerçekleştirildiğinde TA açığa çıkmamıştır. Bu durum reaksiyonlarda katalizörlerin yüksek yüzey alanının etkili sonucunu göstermektedir. SBA-15 destekli katalizörlerde en yüksek dönüşüm ve seçicilikleri veren katalizör %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$ olarak tespit edilmiştir.

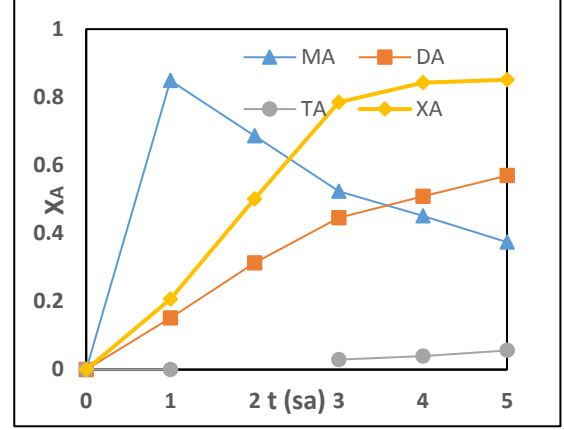
Son olarak %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$ katalizörü ile 65,75 ve 85 °C sıcaklıklarda test edilerek tepkimenin sıcaklık çalışması gerçekleştirilmiştir ve dönüşüm ve seçicilik eğrileri Şekil 8.27’de verilmiştir. 85°C sıcaklık ile gerçekleştirilen asetik asit-gliserol esterleşme reaksiyonunda 1 saat süre içerisinde gliserol tamamen dönüşmüştür. Ancak tepkime mekanizmasından dolayı MA’nın DA’ya DA’nın TA’ya dönüşümü devam etmiştir. Bu nedenle sıcaklık çalışmaları 2 saat boyunca gerçekleştirilerek karşılaştırma yapılmıştır.

Esterleşme tepkimesi zamanla 333 K ve 0.25, 0,111, 0,053 g katalizör ve mol oranı 9,1 koşullarında izlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 8.26 ‘da verilmiştir.

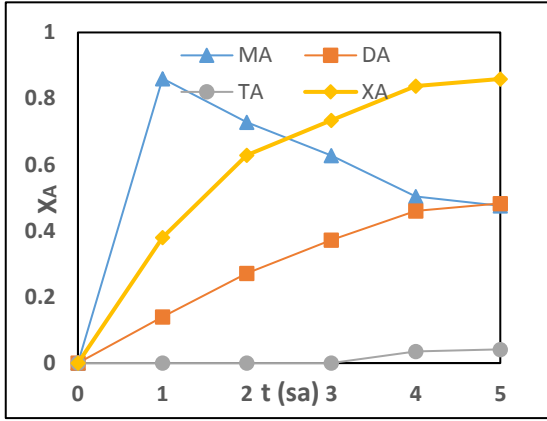
a-)



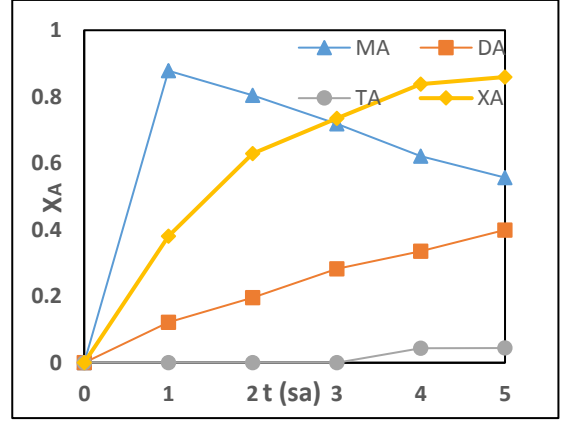
b-)



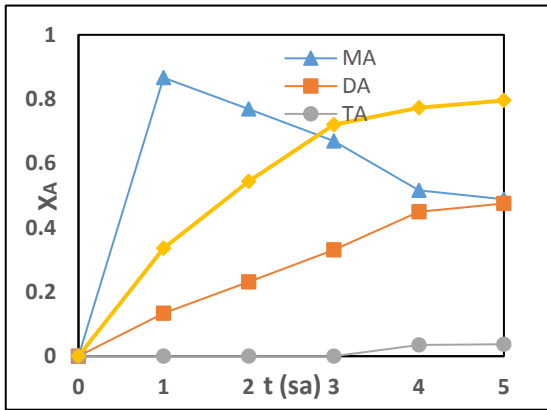
c-)



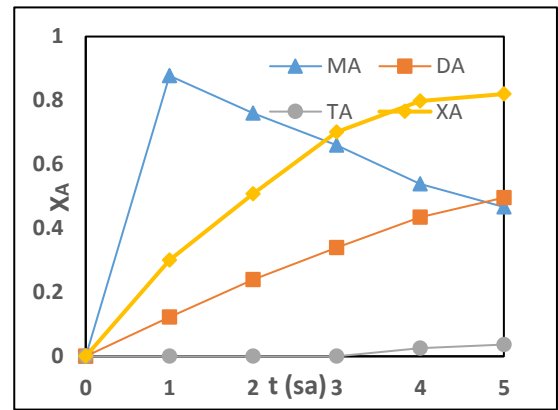
d-)



e-)



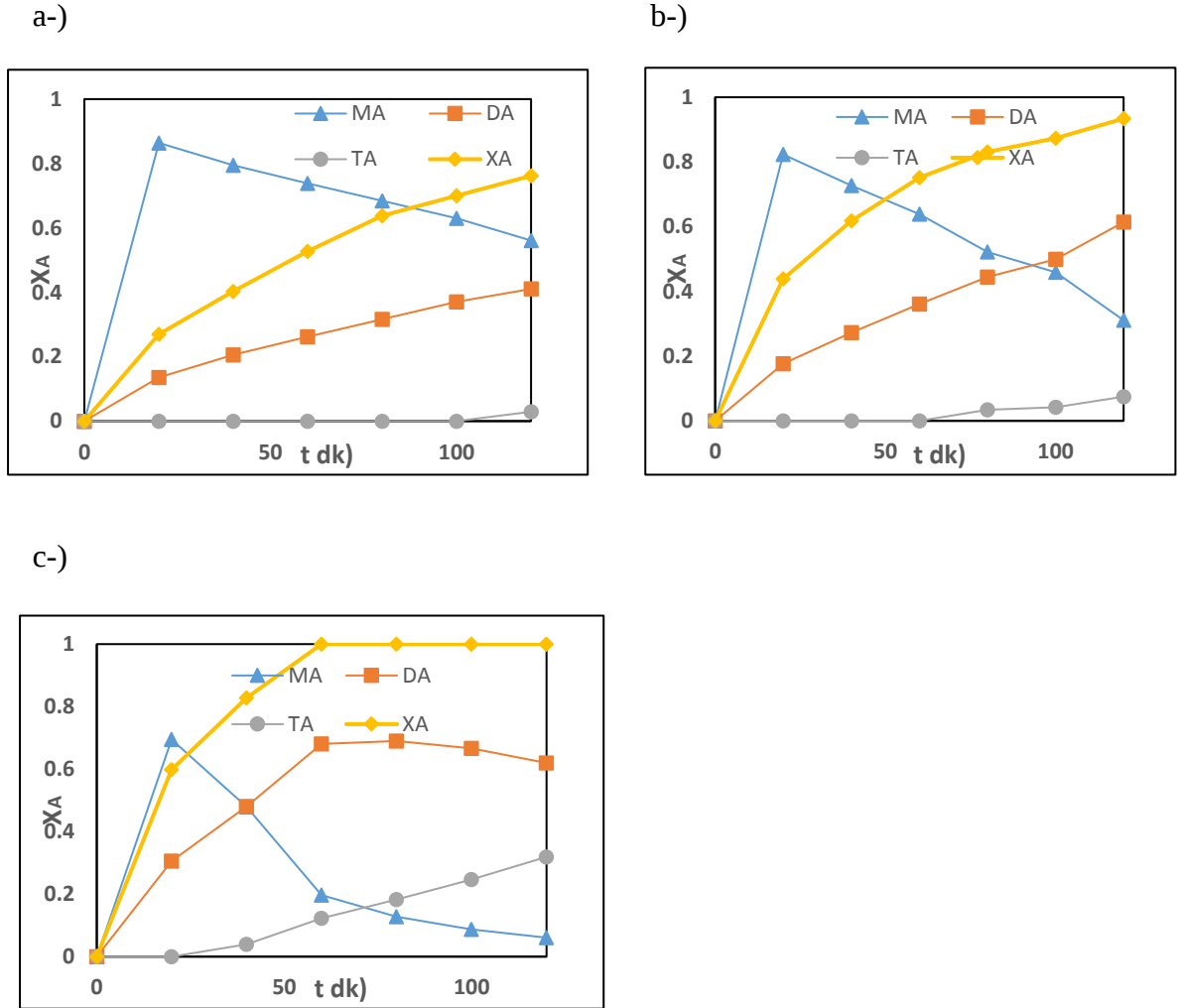
f-)



Şekil 8.26. Gliserol asetik asit reaksiyonu a-) %20 $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$, b-) %20 $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$, c) %10 $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$, d) %10 $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$, e) %5 $Fe_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$, f) %5 $Cr_3(PW_{12}O_{40})_3/SBA-15$

Şekil 8.26’de görüldüğü gibi tepkime zamanla takip edilmiştir. Dönüşüm zamanla artarak tamamlanmıştır. Ürün seçicilikleri incelendiğinde ise dönüşüm artıkça monoasetin artmış belli bir süre sonra mono asetin miktarı azalarak diasetine ve diasetinde triasetine dönüşmüştür.

Sıcaklığın reaksiyon parametreleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla reaksiyon sıcaklığı 65, 75 ve 85 °C’ye ayarlanarak diğer reaksiyon koşulları aynı olmak üzere (400 rpm karıştırma hızı, 1:9 mol oranı ve katalizör miktarı 0.25) %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$ katalizörü üzerinden deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 8.27’de verilmiştir.



Şekil 8.27. Gliserol asetik asit reaksiyonu %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$ katalizörü'nün

a-) 65 °C, b-) 75 °C c-) 85 °C sıcaklık deneyleri

Şekil 8.27’de sıcaklığa bağlı gerçekleştirilen asetik asit-gliserol esterleşme reaksiyonunda gliserol dönüşümü artmıştır. 85°C sıcaklık ise gliserol 1 saat süre içerisinde tamamen dönüşmüştür. Ancak gliserol-asetik asit esterleşmesi tepkime mekanizması gereği MA’nın DA’ya DA’nın TA’ya dönüşümü devam etmiştir. Bu nedenle sıcaklık çalışmaları 2 saat boyunca gerçekleştirilerek karşılaştırma yapılmıştır. Bu durum asetilizasyon mekanizmasının 2. adımının birinci adımına göre daha fazla sıcaklığa duyarlı olduğunu gösterir.

Esterleşme tepkimesi 0.25 g $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ etkin olacak şekilde farklı sentez yöntemleri ile elde edilen katalizörler aynı deney koşullarında (1:9 (AA:G) stokiometrik oranında ve 60 °C, 5 sa) izlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 8.19’da verilmiştir.

Çizelge 8.19. Farklı sentez koşullarında elde edilen Fe-TPA katalizörlerinin 1:9 (AA:G) stokiometrik oranında ve 333 K, 5 sa reaksiyon koşullarında dönüşüm ve seçicilik değerleri

Katalizör	X_A	Seçicilik		
		MA	DA	TA
$\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ (%20 Fe-SBA-15 yüklemesindeki miktar ile eşit nano Fe-SBA-15) ^a	0,75	0,55	0,45	-
$\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3/\text{SBA-15}$ ^a	0,86	0,36	0,57	0,07
$\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ ^b	0,82	0,48	0,48	0,03

a) bu çalışmada elde edilen veriler

b) bu çalışma ile aynı koşullar, katalizör sentez yöntemi farklı[44]

Silva ve ark. Tarafından yapılan bir çalışmada demir değişimli heteropoli asit tuzu manyetik karıştırıcı altından sentezlenmiştir. Çalışmada 8 saatlik reaksiyon süresi sonucunda %82 dönüşüm elde edilmiştir ve triasetin oranı ise %3'dür. Bu çalışmada yapılan deneylerde ise aynı koşullarda ve aynı miktarda $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ etkin olacak şekilde bu metal tuzu nano boyutlarda sentezlenmiş, diğeri aşamasında ise SBA-15 destek maddesi üzerine yüklenmiştir. Daha kısa reaksiyon süresinde (5sa) her iki katalizörde de daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Özellikle SBA-15 destekli katalizörde diasetin ve triasetin oranları yükselmiştir. Bu durum metal asit tuzunun SBA-15 gözeneklerinde dağılarak daha aktif hale geldiğini göstermektedir.

9. SONUÇ

Bu çalışmada, 12-Tungstofosforik asit metal değişimli katalizörler(M-TPA) hem nano katalizör olarak sentezlenmiş hem de SBA-15 destek maddesine farklı oranlarda yüklenerek XRD,XRF, FT-IR, FT-IR (asidite), BET, SEM ve TGA metotları ile karakterizasyonları yapılmıştır..

Elde edilen katalizörlerin karakterizasyon metotlarından XRD analizi ile kristal yapısı ve kristal boyutu, TGA analizi ile termal dayanımı, FT-IR ile fonksiyonel grupları ve asidite bölgeleri, BET analizi ile yüzey alanları, gözenek çapları ve gözenek hacimleri, XRF ve SEM-EDX ile elementel kompozisyonları, SEM analizi ile görüntü yapısı hakkında bilgiler edinilmiş ve istenilen özellikteki maddelerin başarıyla sentezlendiği tespit edilmiştir. Daha sonra birinci aşamada sentezlenen tüm M-TPA katalizörleri 60°C sıcaklıkta ve 1:9 stokiometrik oranda asetik asit-gliserol esterifikasyonunda test edilmiştir. İkinci aşama olarak birinci aşamada optimum katalizörler olarak tespit edilen $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ ve $\text{Cr}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ katalizörleri %5, %10 ve %20 oranlarında yüksek yüzey alanına sahip SBA-15 üzerine desteklenmiş ve sentezlenen bu katalizörler ile aynı tepkime gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada en yüksek dönüşüm ve seçicilikleri veren optimum katalizör olarak %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ /SBA-15 katalizörü tespit edilmiştir. %20 $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ /SBA-15 katalizörü üzerinden 65 °C , 75 °C , 85 °C sıcaklıklarda çalışılmış ve reaksiyon izlenmiştir. 85 °C de gliserol 1 saat içerisinde tükenmiştir ve %100 dönüşüm elde edilmiştir ancak tepkime mekanizması gereği MA, DA, TA dönüşümleri devam etmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] M. Misono (2000). Heteropolyacids. Versatile green catalysts usable in a variety of reaction media. *Pure Appl. Chem*, Vol. 72, No. 7, pages 1305–1311.
- [2] F. Cavani (1998). Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties. *Catalysis Today*, Vol. 41, Issues 1–3.
- [3] T. Okuhara, M. Mizuno, M. Misono (1996). *Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds*. Volume 41, pages 113-252.
- [4] Özbay, E (Tarihsiz) *Nanoteknoloji ve Metamalzemelerin Sihirli Dünyası*, Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, Bilkent Üniversitesi, İstanbul.
- [5] T. J. Mason (1997). Ultrasound in synthetic organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.*
- [6] Suslick, K. S. ; Didenko, Y. ; M. Fang, M. ; Hyeon, T. ; Kolbeck, K. J. ; McNamara, W.B. III; Mdleleni, M. M. ; Wong, M (1999). *Philosophical Transactions. Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 357, No. 1751, pages 335-353.
- [7] Bozell, J (2010). Connecting biomass and petroleum processing with a chemical Bridge. *Science* Vol. 329, Issue 5991, pages 522-523.
- [8] Xia, S., Zheng, L., Wang, L., Chena, P., Hou, Z (2013). Hydrogen-free synthesis of 1,2-propanediol from glycerol over Cu–Mg–Al catalysts. *RSC Advance*, Issue 37.
- [9] Goncalves, V., Pinto, B., Silva, J., Mota, C (2008). Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today*, Vol. 133–135, pages 673-677.
- [10] Tan, H., Aziz, A., Aroua, M (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev*, Vol 27, pages 118-127.
- [11] Johnsona, D., Taconi, K (2007). The Glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *American Institute of Chemical Engineers Environ Prog*, 26: pages 338–348.
- [12] Melero, J., Grieken, R., Morale, G., Paniagua, M (2007). Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel. *Energy and Fuels*, 21 (3), pages 1782–1791.

- [13] Ferreira, P., Fonseca, I., Ramos, A., Vital, J., Castanheiro (2009). Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst. *Appl. Catal. B: Environ*, Vol 91, Issues 1–2, pages 416-422.
- [14] Dosuna-Rodriguez, I., Adrian, C., Gaigneaux, E (2011). Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. *Catal. Today*, Vol 167, Issue 1, pages 56-63.
- [15] Dosuna-Rodriguez, I., Gaigneaux, E (2012). Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. *Catal. Today*, Vol 195, Issue 1, pages 14-21
- [16] Jagadeeswarai, K., Balaraju, M., Sai Prasad, P., Lingaiah, N (2010). Selective esterification of glycerol to bioadditives over heteropoly tungstate supported on Cs-containing zirconia catalysts. *Appl. Catal. A: Gen*, Vol 386, Issues 1–2, pages 166-170.
- [17] Ferreira, P., Fonseca, I., Ramos, A., Vital, J., Castanheiro, J (2011). Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. *Catal. Commun*, Vol 12, Issue 7, pages 573-576.
- [18] Guerrero-Perez, M., Rosas, J., Bedia, J., Rodriguez-Mirasol, J Cordero T (2009). Recent Inventions in Glycerol Transformations and Processing. *Recent Patents on Chem. Eng*, Vol 2, Number 1, pages 11-21(11).
- [19] Granados, M., Alba-Rubio, A., Vila, F., Alonso, D., Mariscal, R (2010). Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol. *J. Catal.* , Vol 276, Issue 2, pages 229-236.
- [20] Zhou, C. H., Beltramini, J., Fan, Y. X., Lu, G. Q (2008). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev*, Issue 3.
- [21] Gallezot, P (2007). Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catal. Today*, Vol 121, Issues 1–2, pages 76-91.
- [22] Dosuna-Rodriguez, D., Adrian, C., Gaigneaux, E (2011). Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. *Catal. Today*, Vol 167, Issue 1, pages 56-63.
- [23] Khayoon, M., Hameed, B (2011). Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. *Bioresour. Technol*, Vol 102, Issue 19, pages 9229-9235.

- [24] Hv.İsth.Yzb.Yusuf ÖZER (2008). Nanobilim ve nanoteknoloji: ülke güvenliği /etkinliği açısından doğru modelin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, T.C. Kara Harp Okulu,Savunma Bilimleri Enstitüsü, Teknoloji Yönetimi Ana bilim dalı ,Ankara.
- [25] Z. Mufradi and .R.Rochmadi (2012). Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct. International Journal of Chemistry, Vol.4, No.2
- [26] NASA Ames Research Center Public Affairs Office (2002). Molecular-Sized Gears.
- [27] Palmberg, C., H. Dernis and C. Miguet (2009). Nanotechnology: An Overview Based on Indicators and Statistics. OECD Science, Technology and Industry Working Papers.
- [28] Resmi Gazete. Türkiye Nanoteknoloji Stratejisi ve Eylem Planı 2017-2018, Tarih: 17/07/2017. Karar No: 2017/23
- [29] P. Gaudin, R. Jacquot, P. Marion, Y. Pouilloux and F. Jérôme (2011). Homogeneously-catalyzed etherification of glycerol with 1-dodecanol. Catal. Sci, Technol Issue 4.
- [30] <https://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/chemistry-careers/nanochemistry.html> (Erişim Tarihi: 10.04.2018)
- [31] Cole-Hamilton and Tooze Science (2003). Homogeneous catalysis--new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. Science, Vol. 299, Issue 5613, pages 1702-1706.
- [32] Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, Vol 40, pages 1361-1403.
- [33] Denkbaş E (2011). Nanobülten aylık nanoteknoloji ve nanotıp bilim dergisi, sayı,sayfa 1-36. www.nanott.hacettepe.edu.tr (Erişim tarihi: 15.05.2018).
- [34] Georgicu (2009). Synthesize of ZnO Nano Systems and investigation of their magnetic properties by using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy.
- [35] M. Ayoub and A. Z. Abdullah (2013). Diglycerol synthesis via solvent-free selective glycerol etherification process over lithium-modified clay catalyst. Catal. Commun, Vol 225, pages 784-789.

- [36] ÖZKAN (2006). Nanoteknolojik yöntemler ile malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi. Y. Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sivas.
- [37] Vasile-Sorin MANOIU1, Angel ALOMAN(2010). Obtaining Silver nanoparticles by sonochemical methods. U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol 72, Issue 2.
- [38] Peter Llewelyn (2011). Supported Heteropoly Acids for Acid Catalysed Reactions.
- [39] Cullity B.D (1996). X ışınlarının Difraksiyonu,, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [40] <https://neu.edu.tr/wp-content/uploads/2015/11/BMT-211-ders-notu-X-Isinlari.pdf> (Erişim Tarihi: 10.04.2018)
- [41] Beşergil B (Tarihsiz). Termal Analiz Yöntemleri, E-makaleleri, Enstrümantal Analiz Ders notları. http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf (Erişim Tarihi: 13.04.2018)
- [42] <http://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskopu-sem-nasil-calisir.html> (Erişim Tarihi: 15.04.2018)
- [43] Yongliang Liu, Hee-Jin Kim (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Simple Algorithm Analysis for Rapid and Non-Destructive Assessment of Developmental Cotton Fibers.
- [44] Márcio José Da Silva (2016). Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃-catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol 422, pages 69-83.
- [45] E.P.Parry (1963). An Infrared Study of Pyridene Adsorbed on Acidic Solids, Characterization of Surface Acidity. Journal of catalysis 2, pages 371-379.
- [46] LF Isernia (2013). FTIR Study of the relation, between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water, and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite. Mat. Res, Vol.16, no.4.
- [47] Ke Group (2016). Adsorption and Desorption Isotherms. Pengfei Zhang
- [48] Mukaddes Can (2005). Synthesis and characterization of Co-Pb/SBA-15 mesoporous catalysts. Tubitak, pages 287 – 293.

- [49] A.Tadjarodi (2013). Synthesis and Chracterization of Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica by N,N'-Bis(salicylidene) ethlenediamine Schiff Base. Journal of nanostructures, Vol 3, Issue 4, pages 477-482.
- [50] Sarıbuğa Semanur (2014). Manyetik nanopartiküllerin analitik incelenmesi. Yüksek lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] José I. García, Héctor García-Marín and Elisabet Pires (2014). Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications. Green chem, Issue 3.
- [52] EK Ekinci, G Gündüz, N OKTAR (2015). Biyodizel yan ürünü gliserinin esterleşme ve asetilasyonu ile değerli kimyasalların üretimi. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 30,Sayı 3.
- [53] <http://www.chinatriacetin.com/product/glycerol-triacetate/> (Erişim Tarihi: 06.04.2018)