

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**METALİK VE BİMETALİK MEZOGÖZENEKLİ KATALİZÖRLERİN
SONOKİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Meral YAŞAR

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2024**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

METALİK VE BİMETALİK MEZOGÖZENEKLİ KATALİZÖRLERİN SONOKİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Meral YAŞAR
Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT

Bu çalışmada, farklı metal öncüller ve gözenek oluşturuç ajanlar kullanılarak, çeşitli morfolojilere ve gözenek boyutlarına sahip metalik ve bimetalik MCM-41 ve MCM-48 türü mezogözenekli katalizörlerin sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenerek, bu katalizörlerin karakterizasyonu ve katalitik etkilerinin incelenmesi amaçlanmış olup sentezlenen katalizörlerin yapısı; X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve yüzey alanı ölçümü (BET) metotları ile karakterize edilerek, kullanılan sentez metotları ile katalizörlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkiler ile sentezlenen katalizörlerin biyokütle pirolizinden elde edilen ürünlerin verimleri üzerindeki katalitik etkileri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında; mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler sonokimyasal sentez yöntemi ve sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi olmak üzere iki farklı metotla sentezlenmiş olup optimum sentez koşullarının belirlenmesi aşamasında iki farklı yöntemin karşılaştırılmasının yanı sıra farklı sentez bileşenlerinin etkisi de incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, SEM ve EDS metotları ile karakterize edilmiş ve karakterizasyon sonuçlarına göre seçilen katalizörlere farklı oranlarda Ni, Co ve Cu metalleri doplanarak metalik ve bimetalik katalizörler hazırlanmış ve hazırlanan katalizörlerin de karakterizasyon çalışmaları yapılarak katalitik etkileri incelenmiştir. İnceleme sonucunda belirlenen mezogözenekli katalizörlerin ayrıca BET analizi yapılmış ve seçilen katalizörlerin keten tohumu küspesi pirolizi sonucunda elde edilen ürünler üzerindeki verimleri ölçülerek katalitik etkileri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar neticesinde, sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 ve MCM-48 türü mezogözenekli katalizörlerin yüksek yüzey alanına, düzenli kristal yapısına ve yüksek gözenek hacmine sahip oldukları belirlenmiştir.

Bu çalışmanın, yüksek oranda katalitik aktiviteye sahip metalik ve bimetalik mezogözenekli katalizörlerin doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenmesinde bir model teşkil etmesi beklenmektedir.

Nisan 2024, 149 sayfa

Anahtar Kelimeler: MCM-41, MCM-48, mezogözenekli katalizörler, sonokimyasal sentez, karakterizasyon

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC EFFECTS OF METALLIC AND BIMETALLIC MESOPOROUS CATALYSTS BY SONOCHEMICAL METHOD

Meral YAŞAR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT

In this study, it was aimed to synthesize metallic and bimetallic MCM-41 ve MCM-48 type mesoporous catalysts with various morphologies and pore sizes by sonochemical synthesis method using different metal precursors and pore-forming agents, to characterize these catalysts and to investigate their catalytic effects; The structure of the synthesized catalysts was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and surface area measurement (BET) methods and the effects of the synthesis methods used on the physical properties of the catalysts and the catalytic effects of the synthesized catalysts on the yields of products obtained from biomass pyrolysis were investigated.

Within the scope of the study, these mesoporous MCM-41 and MCM-48 type catalysts were synthesized by two different methods, sonochemical synthesis method and sonochemically assisted hydrothermal synthesis method. In addition to the comparison of two different methods in determining the optimum synthesis conditions, the effect of different synthesis components was also examined. The synthesized catalysts were characterized by XRD, SEM and EDS methods and according to the characterization results, metallic and bimetallic catalysts were prepared by doping Ni, Co and Cu metals at different ratios to the selected catalysts and the catalytic effects of the prepared catalysts were investigated by characterization studies. BET analysis of the mesoporous catalysts determined as a result of the investigation was also performed and the catalytic effects of the catalysts selected based on the results were examined by measuring the yields of the catalysts on the products obtained as a result of linseed meal pyrolysis.

As a result of the studies, it was determined that MCM-41 and MCM-48 mesoporous catalysts synthesized by sonochemical synthesis method have high surface area, regular crystal structure and high pore volume. This study is expected to serve as a model for the synthesis of metallic and bimetallic mesoporous catalysts with high catalytic activity by direct sonochemical synthesis.

April 2024, 149 pages

Keywords: MCM-41, MCM-48, mesoporous catalysts, sonochemical synthesis, characterization

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında ve yürütülmesinde, araştırmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve önerileriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren, çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilimsel yaklaşımı kendinden öğrenmeye çalıştığım değerli danışman hocam sayın Pınar ACAR BOZKURT'a,

Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimim süresince engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, akademik anlamda yetiştirmeme ve gelişmeme katkıda bulunan kıymetli hocam Prof. Dr. Muammer CANEL'e,

Çalışmamın her aşamasında pratik çözümleriyle desteğini esirgemeyen doktor adayı arkadaşım N. Mete KALELİ'ye,

Deneysel çalışmalarım laboratuvarında birlikte çalıştığım değerli arkadaşlarıma,

Beni emekleriyle bu günlere getiren, hayatım boyunca aldığım kararlarda sağlam adımlarla ilerlemem için maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli annem Azime YAŞAR ve babam Abdurrezak YAŞAR'a,

Lisansüstü eğitimim süresince her konuda çözüm odaklı yaklaşımları ile desteklerini esirgemeyen başta Enstitü Sekreteri Mevlüt ERTEKİN olmak üzere Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına

içten teşekkürlerimi sunarım.

Meral YAŞAR
Ankara, Nisan 2024

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	5
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	12
3.1 Mezogözenekli Katalizörlerin Sentezi.....	13
3.1.1 Sonokimyasal sentez yöntemi ile katalizör sentezi	13
3.1.2 Saf MCM-41 katalizörlerinin sentezi.....	14
3.1.3 Saf MCM-48 katalizörlerinin sentezi.....	17
3.1.4 Metalik MCM-41 katalizörlerinin sentezi	21
3.1.5 Metalik MCM-48 katalizörlerinin sentezi	24
3.1.6 Bimetalik MCM-41 katalizörlerinin sentezi.....	26
3.1.7 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin sentezi.....	29
3.2 Karakterizasyon Çalışmaları	31
3.2.1 X-ışını kırınımı (XRD).....	31
3.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)	33
3.2.3 BET yüzey alanı	34
3.2.4 Katalizör etkinliğinin araştırılması.....	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	37
4.1 Saf MCM-41 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları.....	37
4.1.1 Saf MCM-41 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.....	38
4.1.2 Saf MCM-41 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları.....	45
4.1.3 Saf MCM-41 katalizörlerinin BET analizi sonuçları	49
4.2 Saf MCM-48 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları.....	51
4.2.1 Saf MCM-48 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.....	53
4.2.2 Saf MCM-48 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları.....	59
4.2.3 Saf MCM-48 katalizörlerinin BET analizi sonuçları	64
4.3 Metalik MCM-41 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	66
4.3.1 Metalik MCM-41 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.....	66
4.3.2 Metalik MCM-41 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları.....	74
4.3.3 Metalik MCM-41 katalizörlerinin BET analizi sonuçları	84
4.4 Metalik MCM-48 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları.....	89
4.4.1 Metalik MCM-48 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.....	89
4.4.2 Metalik MCM-48 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları.....	97
4.4.3 Metalik MCM-48 katalizörlerinin BET analizi sonuçları	107
4.5 Bimetalik MCM-41 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları.....	111
4.5.1 Bimetalik MCM-41 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları	111
4.5.2 Bimetalik MCM-41 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları	114

4.5.3 Bimetalik MCM-41 katalizörlerinin BET analizi sonuçları	118
4.6 Bimetalik MCM-48 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları..	123
4.6.1 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları	123
4.6.2 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları	127
4.6.3 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin BET analizi sonuçları	131
4.7 Katalitik Etkinin İncelenmesi	135
5. SONUÇ	138
KAYNAKLAR	143
ÖZGEÇMİŞ.....	147

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

a	İki Gözenek Merkezi Arasındaki Uzaklık (Örgü Parametresi)
Co	Kobalt
Co-MCM-41	Yapısına Kobalt Yerleştirilen MCM-41 Katalizörü
Co-MCM-48	Yapısına Kobalt Yerleştirilen MCM-48 Katalizörü
CoCu-MCM-41	Yapısına Kobalt ve Bakır Yerleştirilen MCM-41 Katalizörü
CoCu-MCM-48	Yapısına Kobalt ve Bakır Yerleştirilen MCM-48 Katalizörü
Cu	Bakır
Cu-MCM-41	Yapısına Bakır Yerleştirilen MCM-41 Katalizörü
Cu-MCM-48	Yapısına Bakır Yerleştirilen MCM-48 Katalizörü
cm ³	Santimetreküp
d	Gözenek Çapı
d ₁₀₀	MCM-41 Katalizörleri İçin Kristal Örgü Düzlemleri Arasındaki Mesafe
d ₂₁₁	MCM-48 Katalizörleri İçin Kristal Örgü Düzlemleri Arasındaki Mesafe
g	Gram
m	Metre
ml	Mililitre
m ²	Metrekare
Ni	Nikel
Ni-MCM-41	Yapısına Nikel Yerleştirilen MCM-41 Katalizörü
Ni-MCM-48	Yapısına Nikel Yerleştirilen MCM-48 Katalizörü
NiCu-MCM-41	Yapısına Nikel ve Bakır Yerleştirilen MCM-41 Katalizörü
NiCo-MCM-41	Yapısına Nikel ve Kobalt Yerleştirilen MCM-41 Katalizörü
NiCu-MCM-48	Yapısına Nikel ve Bakır Yerleştirilen MCM-48 Katalizörü
NiCo-MCM-48	Yapısına Nikel ve Kobalt Yerleştirilen MCM-48 Katalizörü
nm	Nanometre
O	Oksijen
Si	Silisyum
°C	Celsius
Å	Angstrom
θ	Yansıma Açısı
2θ	Bragg Açısı

Kısaltmalar

BET	Brunauer, Emmett, Teller (Yüzey Alanı Ölçümü)
CTAB	Heksadesiltrimetilamonyum Bromür
CTMABr	Setiltrimetilamonyum Bromür
NH ₃	Amonyak
NaOH	Sodyum Hidroksit
EtOH	Etil Alkol
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	IUPAC tanımına göre gözenekli malzeme sınıflandırması (Wang vd. 2006).....	5
Şekil 2.2	(a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50 katalizörlerine ait yapısal gösterim (Centi vd. 2001).....	6
Şekil 3.1	Sonokimyasal sentez yönteminde kullanılan Sonics VCX 750 model sonikatör	14
Şekil 3.2	LynxEye Xe-T dedektörlü Bruker D8 Advance XRD cihazı.....	33
Şekil 3.3	FEI INSPECT F50 model FEG filamentli SEM cihazı	34
Şekil 3.4	Quantochrome-Nova 2200e BET cihazı.....	35
Şekil 3.5	Piroliz sisteminin şematik gösterimi (A) azot gazı tüpü, (B) rotametre, (C) termoçift, (D) sıcaklık kontrol birimi, (E) borusal fırın, (F) reaktör, (G) numune, (H) kondansatör, (I) soğutma ünitesi, (J) sıvı ürün toplama haznesi, (K) gaz ürün toplama haznesi	36
Şekil 4.1	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği	39
Şekil 4.2	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği	39
Şekil 4.3	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (4 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği	40
Şekil 4.4	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (1 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği	40
Şekil 4.5	TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği	41
Şekil 4.6	TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği	41
Şekil 4.7	TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (4 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği	42
Şekil 4.8	TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (1 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği	42
Şekil 4.9	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü	45

Şekil 4.10	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	45
Şekil 4.11	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.12	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	46
Şekil 4.13	TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.14	TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	47
Şekil 4.15	TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.16	TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları	48
Şekil 4.17	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği	50
Şekil 4.18	Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği.....	54
Şekil 4.19	Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği.....	54
Şekil 4.20	Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (4 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği	55
Şekil 4.21	Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (1 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği	55
Şekil 4.22	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği.....	56
Şekil 4.23	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği.....	56
Şekil 4.24	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (4 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği	57
Şekil 4.25	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (1gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği	57

Şekil 4.26	Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü....	60
Şekil 4.27	Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	60
Şekil 4.28	Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.29	Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	61
Şekil 4.30	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.31	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları	62
Şekil 4.32	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	63
Şekil 4.33	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	63
Şekil 4.34	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği	65
Şekil 4.35	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği.....	67
Şekil 4.36	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün XRD grafiği.....	67
Şekil 4.37	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün XRD grafiği.....	68
Şekil 4.38	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği.....	69
Şekil 4.39	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün XRD grafiği.....	70
Şekil 4.40	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün XRD grafiği.....	70
Şekil 4.41	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği	72
Şekil 4.42	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün XRD grafiği	72

Şekil 4.43	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün XRD grafiği	73
Şekil 4.44	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.45	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	75
Şekil 4.46	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü...	75
Şekil 4.47	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	76
Şekil 4.48	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü...	76
Şekil 4.49	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	77
Şekil 4.50	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü.....	78
Şekil 4.51	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	78
Şekil 4.52	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü...	79
Şekil 4.53	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	79
Şekil 4.54	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü...	80
Şekil 4.55	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	80
Şekil 4.56	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü	81
Şekil 4.57	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	81
Şekil 4.58	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü ...	82

Şekil 4.59	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	82
Şekil 4.60	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü ...	83
Şekil 4.61	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	83
Şekil 4.62	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği	85
Şekil 4.63	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği	86
Şekil 4.64	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği	87
Şekil 4.65	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği.....	90
Şekil 4.66	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün XRD grafiği.....	90
Şekil 4.67	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün XRD grafiği.....	91
Şekil 4.68	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği.....	92
Şekil 4.69	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün XRD grafiği.....	93
Şekil 4.70	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün XRD grafiği.....	93
Şekil 4.71	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği	95
Şekil 4.72	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün XRD grafiği.....	95

Şekil 4.73	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün XRD grafiği.....	96
Şekil 4.74	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü.....	97
Şekil 4.75	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları	98
Şekil 4.76	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.77	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	99
Şekil 4.78	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü.....	99
Şekil 4.79	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	100
Şekil 4.80	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü.....	101
Şekil 4.81	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları	101
Şekil 4.82	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü.....	102
Şekil 4.83	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	102
Şekil 4.84	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü.....	103
Şekil 4.85	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	103
Şekil 4.86	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü.....	104

Şekil 4.87	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS grafiği ve sonuçları.....	104
Şekil 4.88	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü.....	105
Şekil 4.89	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	105
Şekil 4.90	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü.....	106
Şekil 4.91	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	106
Şekil 4.92	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği	107
Şekil 4.93	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği	108
Şekil 4.94	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği	109
Şekil 4.95	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-41 katalizörünün XRD grafiği.....	111
Şekil 4.96	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-41 katalizörünün XRD grafiği.....	112
Şekil 4.97	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CoCu-MCM-41 katalizörünün XRD grafiği.....	113
Şekil 4.98	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü.....	114
Şekil 4.99	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları.....	115
Şekil 4.100	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü	116
Şekil 4.101	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları	116
Şekil 4.102	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CoCu-MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü	117

Şekil 4.103	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CoCu-MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları	117
Şekil 4.104	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CoCu-MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği.....	119
Şekil 4.105	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği.....	120
Şekil 4.106	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği.....	121
Şekil 4.107	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-48 katalizörünün XRD grafiği	124
Şekil 4.108	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-48 katalizörünün XRD grafiği	125
Şekil 4.109	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CuCo-MCM-48 katalizörünün XRD grafiği	126
Şekil 4.110	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü	127
Şekil 4.111	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları	128
Şekil 4.112	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü	129
Şekil 4.113	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları	129
Şekil 4.114	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CuCo-MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü	130
Şekil 4.115	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CuCo-MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları	130
Şekil 4.116	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği.....	131
Şekil 4.117	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği.....	132
Şekil 4.118	Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CuCo-MCM-48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği.....	133
Şekil 4.119	Keten tohumu küspesi pirolizinden elde edilen ürünlere sıcaklığın etkisi.....	136
Şekil 4.120	Keten tohumu küspesi pirolizinden elde edilen ürünlere MCM-48 katalizörlerinin etkisi	137
Şekil 4.121	Metalik ve bimetalik MCM-48 katalizörlerinin keten tohumu küspesi pirolizinde sıvı ürün verimine etkisi	137

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Co-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	22
Çizelge 3.2	Cu-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	23
Çizelge 3.3	Ni-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	23
Çizelge 3.4	Co-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	25
Çizelge 3.5	Cu-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	25
Çizelge 3.6	Ni-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	26
Çizelge 3.7	NiCo-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	27
Çizelge 3.8	NiCu-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	28
Çizelge 3.9	CoCu-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	28
Çizelge 3.10	NiCo-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	29
Çizelge 3.11	NiCu-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	30
Çizelge 3.12	CoCu-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması	30
Çizelge 4.1	Sentezlenen mezogözenekli katalizörlerin numune kodları.....	38
Çizelge 4.2	Saf MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler	44
Çizelge 4.3	Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları.....	50
Çizelge 4.4	Sentezlenen mezogözenekli katalizörlerin numune kodları.....	53
Çizelge 4.5	Saf MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler	59
Çizelge 4.6	Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları.....	66
Çizelge 4.7	Farklı metal/Si oranlarında Co-MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler.....	69

Çizelge 4.8 Farklı metal/Si oranlarında Cu-MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler.....	71
Çizelge 4.9 Farklı metal/Si oranlarında Ni-MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler.....	74
Çizelge 4.10 Metalik MCM-41 katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları.....	88
Çizelge 4.11 Farklı metal/Si oranlarında Co-MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler.....	92
Çizelge 4.12 Farklı metal/Si oranlarında Cu-MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler.....	94
Çizelge 4.13 Farklı metal/Si oranlarında Ni-MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler.....	97
Çizelge 4.14 Metalik MCM-48 katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları.....	110
Çizelge 4.15 Bimetalik MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler.....	114
Çizelge 4.16 Bimetalik MCM-41 katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları.....	122
Çizelge 4.17 Bimetalik MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler.....	127
Çizelge 4.18 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları.....	134

1. GİRİŞ

Sürdürülebilir bir gelecek inşa etmek ve sonraki nesillere yaşanabilir bir dünya bırakmak, günümüzün en önemli önceliklerinden biridir. Bu hedefe ulaşmada bilim ve teknolojinin gelişmesi kritik rol oynamaktadır. Özellikle çevre dostu kimyasalların, üretim süreçlerinin ve teknolojilerin kullanımı, küresel ısınma ve kirlilik gibi önemli çevresel sorunlara çözüm bulmak için büyük öneme sahiptir.

Bu bağlamda, yeni kimyasal yapıların sentezi, mevcut proseslerin optimizasyonu ve sürdürülebilir üretim stratejilerinin geliştirilmesi açısından katalizörlerin kullanımı da kritik önem taşımaktadır.

Katalizörler, bir kimyasal reaksiyonun hızını artırırken reaksiyon sonunda kimyasal olarak değişmeden geri kazanılabilen maddelerdir (Campbell 1988). Yeni yapıların elde edilmesi, verimliliğin artırılması, ham madde ve enerji tüketiminin azaltılması, atık üretiminin en aza indirilmesi ve daha iyi bir çevre elde edilmesi için katalizörlerin kullanılması kaçınılmazdır (Barrault vd. 2002).

Katalizörler, reaksiyonların hızını ve verimini artırarak, birçok endüstriyel üretim sürecinde ve enerji dönüşüm sistemlerinde kritik rol oynamakta, istenen ürünlerin daha az kimyasal kullanımıyla elde edilmesini sağlamaktadır.

Katalizörlerin kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini düşürme yeteneği, kimyanın temel ilkelerinden biridir. Kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisinin düşürülmesi ile kimyasal reaksiyonların daha hızlı ve verimli gerçekleşmesi sağlanmaktadır.

Bu bağlamda, yeni katalizörlerin ve katalitik süreçlerin geliştirilmesi; reaksiyon sonucunda oluşan atık ürünlerin, kullanılan kimyasalların azaltılması, oluşan ürün veriminin artırılması ve sürdürülebilir bir geleceğe geçişte kilit rol oynamaktadır.

Katalizörlerin, katalitik uygulamalarda verimli ve aktif olabilmeleri için, çeşitli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler arasında yüksek ısı, düzgün gözenek dağılımı, geniş yüzey alanı, mekanik ve kimyasal kararlılık öne çıkmaktadır.

Geniş yüzey alanı, katalizörün tepkimeye girecek olan moleküllerle daha fazla temas etmesini sağlayarak reaksiyon hızını artırmayı; düzgün gözenek dağılımı, moleküllerin katalizörün aktif bölgesine kolayca ulaşmasını; yüksek ısı, kimyasal ve mekanik kararlılık da katalizörün uzun süreli kullanımda etkinliğini korumasını sağlamaktadır. Bu özelliklere sahip olan mezogözenekli ve silika yapılı MCM-41, MCM-48 ve MCM-50 üyelerinden oluşan M41S türü katalizörler Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı araştırmacıları tarafından 1992 yılında sentezlenmiştir (Kresge vd. 1992).

Bu katalizörler, yüksek BET (Brauner-Emmet-Teller) yüzey alanı ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) ve geniş gözenek hacmi değerlerine ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$); düzenli gözenek dağılımlarına ve esnek sentez koşullarına sahiptir (Güçbilmez 2010).

MCM-41 iki boyutlu altıgen gözenekli, MCM-48 üç boyutlu kübik gözenekli ve MCM-50 ise katmanlı yapıdan oluşmaktadır. Bu katalizörler; kristal yapı olarak zeolitlere benzemekle birlikte, gözenek çapları daha büyük olduğu için, sentez sırasında ve sentez sonrası modifikasyon ile asidik veya bazik özelliklere sahip olabildikleri için daha geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Ayrıca, moleküler elek özelliği taşımaları, yüksek sıcaklıklarda ($\sim 900^\circ\text{C}$) yapı kararlılıklarını korumaları, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları ve çok sayıda aktif merkez ihtiva etmelerinden dolayı; katalitik piroliz reaksiyonlarında başarıyla kullanılabilmektedirler (Eroglu vd. 1980, Adam vd. 2006).

Yukarıda yer verilen bilgiler ışığında hazırlanan bu tez çalışması kapsamında, mezogözenekli M41S türü katalizör üyelerinden saf MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin sonokimyasal sentez yöntemi ve sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi olmak üzere iki farklı metot ile farklı silika ve mineralleştirici kaynak kullanılarak, hidrotermal sentez basamağında farklı süreler denenerek çeşitli tekrarlarla sentezler gerçekleştirilmiş ve sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yapılarak, katalitik etkileri incelenmiştir.

Sentez çalışmalarında; silika kaynağı olarak sodyum silikat ve TEOS (tetraetil ortosilikat); yüzey aktif madde olarak CTMABr (setiltrimetilamonyum bromür); çözücü olarak distile su; mineralleştirici malzeme olarak da EtOH (etil alkol) ve NaOH (sodyumhidroksit) çözeltisi farklı oranlarda kullanılarak jel karışımlar oluşturulmuş, söz konusu karışımlar vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüş, süzöntü sonucunda elde edilen katılar saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuş ve literatür araştırması verileri neticesinde optimum koşul olarak belirlenmiş olan 6 saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilerek çeşitli tekrarlarla sentezler gerçekleştirilmiştir.

Diğer taraftan, sonokimyasal sentez metodu ile gerçekleştirilen sentez işlemlerinde doğrudan sonokimyasal sentez ve ilave olarak 1 gece karıştırmalı sentez metotları; sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez metodu ile gerçekleştirilen sentez işlemlerinde de, doğrudan sonokimyasal sentez sonrasında gerçekleştirilen hidrotermal sentez basamağında 1 ve 4 gün bekleme süreli olmak üzere iki farklı metot denenmiş ve sentez sonuçları karşılaştırılarak optimum sentez süresinin belirlenmesi sağlanmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitelerini ve kararlılıklarını artırmak amacıyla, belirlenen optimum koşullarda MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin yapısına farklı mol oranlarında (metal/Si) Co, Cu ve Ni metalleri sonokimyasal sentez yöntemi ile doplanarak metalik MCM-41, metalik MCM-48, bimetalik MCM-41 ile bimetalik MCM-48 katalizörleri elde edilmiştir.

Saf MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri ile metalik ve bimetalik MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında; kristal yapılarının incelenmesi amacıyla X-Işınları Kırınım Metodu (XRD); yüzey alanları, gözenek dağılımları ve gözenek hacimlerinin incelenmesi amacıyla BET analizi; parçacık yapılarının incelenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi; kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla da Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) analizinden yararlanılmıştır.

Sonuç olarak, metalik ve bimetalik mezogözenekli katalizörlerin sentezinde en iyi sonuçların; yüzey aktif madde olarak CTMABr, silika kaynağı olarak TEOS,

mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak, sonokimyasal sentez yöntemi ve 1 gece karıştırma metodu ile sentezlenen MCM-48 katalizörleri ile elde edildiği görölmüştür.

Ayrıca, sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen metalik ve bimetalik MCM-48 mezogözenekli katalizörlerin biyokütle olarak seçilen keten tohumu küspesi pirolizinden elde edilen ürün verimine etkisi ölçölerek katalizör performansının da başarılı olduğu görölmüştür.

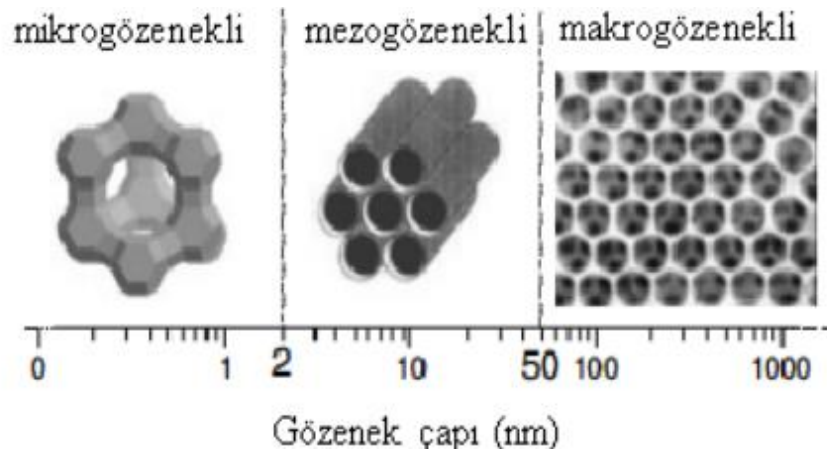
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemeler; katalizör, destek malzemesi ve adsorbent olarak kullanılabilirler.

IUPAC tanımına göre gözenekli malzemeler;

- Gözenek çapları 2 nm (20 Å)'nin altında olan malzemeler mikrogözenekli,
- Gözenek çapları 2-50 nm (20-500 Å) arasında olan malzemeler mezogözenekli,
- Gözenek çapları 50 nm (500 Å)'den büyük olan malzemeler ise makrogözenekli

olarak üç grupta sınıflandırılmaktadır (Öye vd. 2001). Söz konusu tanıma göre belirlenen gözenekli malzeme sınıflandırmasına ilişkin gösterime şekil 2.1'de yer verilmiştir.



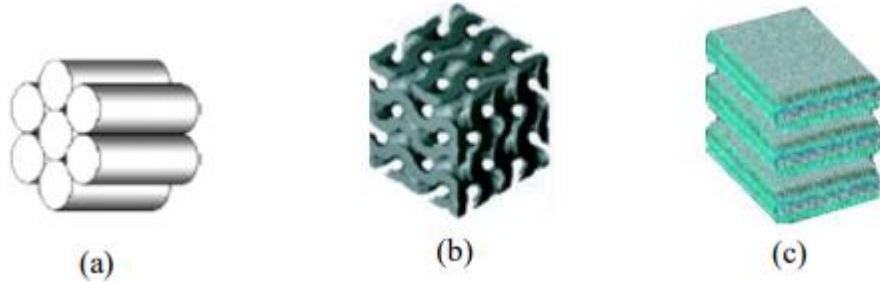
Şekil 2.1 IUPAC tanımına göre gözenekli malzeme sınıflandırması (Wang vd. 2006)

Endüstride geniş kullanım alanına sahip, petrol rafinasyonu ve bazı kimyasalların sentezinde kullanılmakta olan zeolitler, mikrogözenekli malzemelere örnek olarak verilebilirler. Zeolitlerin sentezinde; su, silisyum kaynağı, yüzey aktif madde ve alüminyum ana bileşen olarak kullanılmaktadır. Sınırlı gözenek yapısına sahip zeolitlerin gözenek çapı, prosesdeki moleküllerin gözenek çapından küçükse bu malzemeler verimli değildir (Öye vd. 2001). Bu çerçevede, zeolitlerin katalizör veya

destek malzemesi şeklinde kullanım alanları kısıtlı olduğundan, homojen boyut dağılımına, kontrollü gözenek yapısına, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip yapıda olan mezogözenekli malzemelerin sentezi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu kapsamda yer alan katalizörlerden, M41S ailesi katalizörleri ilk olarak 1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı (Mobil Research and Development Corporation) araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir. Bu yeni silika bazlı katalizörler; 700 m²/g ile 1500 m²/g arasında değişen yüksek yüzey alanına, 1,5 ile 10 nm arasında değişen gözenek çapı dağılımına, 15 ile 100 Å arasında değişen gözenek boyut dağılımına, yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler (Kresge vd. 1992).

M41S ailesi; tek boyutlu ve hekzagonal gözenek yapılı MCM-41, üç boyutlu ve kübik gözenek yapılı MCM-48 ve yüksek sıcaklıkta kararsız ve tabakalı yapıdaki MCM-50 katalizörlerinden oluşmaktadır (Vartuli vd. 1994). M41S ailesine ait yapısal gösterime şekil 2.2’de yer verilmiştir.



Şekil 2.2 (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50 katalizörlerine ait yapısal gösterim (Centi vd. 2001)

MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler; saf silikat formunda metan, karbon dioksit ve benzen gibi çevre sağlığını tehdit eden bileşiklerin adsorpsiyonunda, farmasötik ve medikal uygulamalarda, membran üretiminde ve atık su arıtımında kullanılmaktadır. Bununla birlikte, saf silikat formundaki MCM-41 ve MCM-48’in katalitik aktivitesi pek çok reaksiyon ve uygulama için yeterli olmamakta ve katalitik etkiyi artırmak için yapıya metal, metal oksit veya heteropoli asit gibi element ve bileşikler eklenmektedir. Bu metotla aktivitesi artırılan katalizörler; esterleşme, hidrojenleme, eterleşme

izomerleşme ve oksidasyon gibi pek çok farklı reaksiyon türlerinde yüksek seçicilik ve verim değerleri ile kullanılabilir (Güçbilmez 2010).

MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörlerin, literatür araştırmalarında sıklıkla doğrudan hidrotermal sentez (Hornáček vd. 2009, Chai vd. 1999) veya oda sıcaklığında sentez (Choma vd. 2005, Gaydhankar vd. 2007) yöntemleri ile sentezlendiği görülmüştür.

Doğrudan hidrotermal sentez metodu kullanıldığında; mineralleştirici malzeme, silika kaynağı ve yüzey aktif madde gibi sentez bileşenleri sulu çözelti içerisinde reaksiyona girerek bir sentez jeli oluşturmaktadır. Oluşan jel otoklava alındıktan sonra yaklaşık 100°C'de 3-5 gün süreyle etüvde bekletilmektedir. Bu ısı sürecin varlığında çözelti olarak su kullanılması nedeniyle yöntem, “hidrotermal sentez” adını almıştır.

Oda sıcaklığında sentez yönteminde ise sentez süresi kısalmakta ve ısı süreci gerekliliği ortadan kalkmakla birlikte elde edilen katalizörlerin kristal yapılarında bozulmalar olduğu görülmektedir (Somani vd. 2005).

Bu tez çalışmasında ise, yüksek yüzey alanına ve düzenli gözenek yapısına sahip mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri literatürde mevcut iki yöntemden farklı olarak, sonokimyasal sentez yöntemi ile sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş olup XRD, SEM, EDS ve BET analiz metotları ile karakterizasyon çalışmaları yapılarak elde edilen sonuçlar neticesinde metotların etkinliği karşılaştırılmıştır.

Mezogözenekli malzemeler, yüksek BET yüzey alanı değerlerine sahip olmalarına karşın, tek başlarına kullanıldıklarında istenilen ölçüde aktivite gösterememektedirler. Aktivitelerinin artırılması için, yapılarına sülfonik asitler, metal oksitler, heteropoli asitler veya metaller gibi kimyasal olarak aktif maddelerin eklenmesi gerekmektedir. Söz konusu mezogözenekli yapılara Al, Fe, Cu, Mo, Co, Ni, Mn, V, Ti, Zr ve Ce gibi çeşitli metal iyonları doplanarak katalitik performansları önemli ölçüde

arttırılabilmektedir (Chaudhari vd. 2001, Lewandowska vd. 2002, Corma vd. 1997, Ocelli vd. 1999, Laha vd. 2002, Kong vd. 2004).

Beck vd. (1992), mezogözenekli M41S ailesinin sentezini ve karakterizasyonunu çalışmış, MCM-41 katalizörlerinin hekzagonal ve düzenli gözenek yapısında, 15 Å -100 Å arasında gözenek boyutuna sahip bir malzeme olduğunu tespit etmişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin gözenek boyutları ile yapısal özelliklerinin, kullanılan yüzey aktif maddesine bağlı olduğunu raporlamışlardır.

Kresge vd. (1992), hidrotermal sentez metodu ile 150⁰C'de, 48 saat süreyle yüzey aktif madde varlığında mezogözenekli katalizörleri sentezlemişlerdir. Mikrogözenekli ve mezogözenekli katalizörlerin, geniş yüzey alanlarına sahip olması sebebiyle katalizör olarak kullanıldıklarını belirlemişlerdir.

Meng vd. (2003), sentezlenen mezogözenekli MCM-48 katalizörüne farklı oranlarda Eu doplayarak ışıma özelliklerinin yüksek verimde gerçekleşmesini hedeflemişlerdir. Elde edilen MCM-48 katalizörünün yüzey alanının, katkılanan farklı oranlardaki Eu'ya göre düştüğünü tespit etmişlerdir. Eu katkılı MCM-48 katalizörlerinin IR spektrumunda görülen sinyalleri, sentezin başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir.

Takehira vd. (2004), M-MCM-41 (M: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Ga) katalizörlerini hidrotermal sentez yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal özellikleri N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD, UV-Raman, EXAFS, XANES analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analiz çalışmaları neticesinde katalizör yapısındaki krom miktarının artışına bağlı olarak yüzey alan değerleri ile gözenek hacimlerinin azaldığını tespit etmişlerdir. XRD analizi verilerine göre katalizörlerin hekzagonal gözenek yapısına sahip olduğu belirlenirken, katalizör yapısındaki krom miktarındaki artışa bağlı olarak, oluşan pik şiddetlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Analiz çalışmaları sonucunda Cr-MCM-41 katalizörünün diğer katalizörlere göre daha yüksek aktivite sergilediği görülmüştür.

Wojcieszak vd. (2004), kütlece farklı oranlarda Ni metali içeren MCM-41 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarında XRD analizi yapılarak, elde edilen sonuçlara göre yapıya yüklenen Ni metalinin miktarı arttıkça MCM-41 katalizörüne ait piklerin şiddetinin düştüğü tespit edilmiştir.

Decyk vd. (2005), Fe-MCM-41 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Demir metalini, MCM-41, Al-MCM-41 ve Nb-MCM-41 olmak üzere 3 ayrı matrise doplamışlardır. Sentez sırasında demir kaynağı; emdirme, kimyasal buhar depolama, ekleme, katyon değişimi, ferrosenasetik asidin yüklenmesi, kalıp katyon değişimi gibi farklı metotlar kullanılarak matrisler içerisine yerleştirilmiştir. Elde edilen katalizörlerin yapısına bağlanan demir metalinin durumu, katalitik aktivitesi, karakteristik yapısı incelenmiştir. Reaksiyon sonuçları, katalizör yapısındaki demir miktarına, reaksiyon sıcaklığına ve kompozisyona bağlı olarak değerlendirilmiş ve sentez sırasında demir metali yüklenerek elde edilen katalizörlerin reaksiyon aktivitelerinin düşük olduğu tespit edilmiştir.

Samanta vd. (2005), Cr-MCM-41 mezogözenekli katalizörlerini, silika kaynağı olarak TEOS, yüzey aktif madde olarak da CTMABr kullanarak, hidrotermal sentez metodu ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu XRD, SEM, TEM, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, EDS, FT-IR analiz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin düzenli mezogözenek yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Sentez esnasındaki krom yüklemesinin gözeneklerin düzenini kontrol ettiği ancak yüksek oranda yükleme yapıldığında mezogözenek yapısının bozulduğu g r lm ştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi neticesinde ise katalizörlerin düzenli mezogözenek açıklığına, orta ve yüksek değerde BET yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Gydhankar vd. (2005), toz silika, etil silikat, silikat çözeltisi gibi farklı silika kaynakları ile sentez yaparak, silika kaynağının MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin yapısına olan etkisini incelemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin SEM, XRD ve azot adsorpsiyon analizleri yapılmış, SEM analizleri sonuçlarına göre silika kaynağının MCM-41'in yapısını değiştirdiğini tespit etmişlerdir.

Jibril vd. (2006), Ni, Mo ve Co içerikli tekli ve ikili mezogözenekli metal oksit katalizörler sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları XRD, BET ve TPR-H₂ analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. BET analizi sonuçlarına göre tekli metal oksit katalizörlerin yüzey alanlarının ikili metal oksit katalizörlerin yüzey alanlarına kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Laha vd. (2007), farklı miktarda krom oranı içeren MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin sentezini hidrotermal ve mikrodalga sentez metotlarını kullanarak gerçekleştirmişlerdir. İki farklı yöntemle sentezlenen katalizörlerin karşılaştırması N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD ve ICP-AES karakterizasyon çalışmaları yapılarak gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga metodu ile Cr-MCM-41 ve Cr-MCM-48 katalizörünün sentezi 1-2 saatte gerçekleştirilirken, hidrotermal sentez yöntemiyle 12-24 saatte gerçekleşmiştir. Mikrodalga sentez metodu ile sentezlenen katalizörlerin hidrotermal sentez yöntemine göre daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. XRD sonuçlarına göre de mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen numunelerin yansıma açıları, hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen katalizörlere göre daha belirgin elde edilmiş, ayrıca mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin daha düzenli gözenek yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Wang vd. (2009), mezogözenekli Al-MCM-41 katalizörünü hidrotermal sentez metoduyla sentezlemişlerdir. Yüzey aktif madde olarak CTMABr, silika kaynağı olarak TEOS kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları, SEM, XRD, TEM, NMR, FT-IR ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Al kaynağının mezogözenekli Al-MCM-41 katalizörlerinin düzenli yapıda olmasını sağladığı belirtilmiştir.

Mokhonoana vd. (2010), sodyum silikat ve TEOS olmak üzere farklı silika kaynağının hidrotermal sentez yöntemi ile MCM-41 katalizörü üzerindeki etkisini araştırmak üzere sentez gerçekleştirmiştir. Sentezlerin XRD analizi neticesinde TEOS çözeltisi ile sentezlenen MCM-41 katalizörlerinin kristal yapısının kötü olduğu, birincil pikin şiddetinin düşerek genişlediği gözlemlenerek silika kaynağı olarak TEOS çözeltisi kullanıldığında sentezlenen katalizörlerin kalitesinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Pouretedal vd. (2012), Ce katkılı MCM-48 katalizörlerinin foto-aktivitesini (Kongo kırmızısının bozulma derecesini) incelemiştir. Sentezlenen Ce katkılı MCM-48 katalizörlerinin yüzey alanları ile gözenek hacmi ve boyutlarında düşüş olduğu tespit edilmiş, bu kapsamda foto-aktivite çalışmalarında Ce katkılı MCM-48 katalizörlerinin yapısında etkinlik söz konusu olduğu belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, M41S türü mezogözenekli katalizör ailesinden MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler ile çalışılmaya karar verilmiş olup saf, metalik ve bimetalik MCM-41 ve MCM-48 türü mezogözenekli katalizörlerin sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenmesi, karakterizasyonlarının ve katalitik etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Farklı metal öncüller ve gözenek oluşturuju ajanlar kullanılarak, çeşitli morfolojilere ve gözenek boyutlarına sahip katalizörler sentezlenmiş ve sentezlenen katalizörlerin yapısı; X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve yüzey alanı ölçümü (BET) analiz metotları ile karakterize edilerek, katalizörlerin kullanılan sentez metotları ile fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri ve sentezlenen katalizörlerin biyokütle pirolizinden elde edilen ürünlerin verimleri üzerindeki katalitik etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında; mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler sonokimyasal sentez yöntemi ve sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş olup optimum sentez koşullarının belirlenmesi aşamasında iki farklı yöntemin karşılaştırılmasının yanı sıra farklı sentez bileşenlerinin etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla, MCM-41 katalizörünün sentezinde silika kaynağı olarak; sodyum silikat çözeltisi ile TEOS (tetraetil ortosilikat) olmak üzere iki farklı kaynak; MCM-48 katalizörünün sentezinde ise silika kaynağı olarak TEOS (tetraetil ortosilikat); mineralleştirici olarak da NaOH (sodyum hidroksit) çözeltisi ile EtOH (etil alkol) olmak üzere iki farklı kaynak kullanılmıştır.

Sentezlenen saf mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörlerin yapı tayini amacıyla XRD ve SEM analizleri yapılmış, analiz sonucunda elde edilen veriler yorumlanarak farklı reçeteler oluşturulmuş ve en uygun olanı belirlenmeye çalışılmıştır.

Bununla birlikte, daha düzgün kristal yapısının elde edilebileceği optimum sentez koşullarının ve optimum sentez süresinin belirlenebilmesi amacıyla da farklı sentez reçeteleri oluşturularak denenmiştir. Reçeteler sonucunda belirlenen optimum koşullarda sentezlenen katalizörlere farklı oranlarda nikel (Ni), kobalt (Co) ve bakır

(Cu) metalleri doplanarak metalik ve bimetalik katalizörler hazırlanmış ve hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yapılarak katalitik etkileri incelenmiştir. Ayrıca BET analizi sonuçlarına göre seçilen katalizörlerin keten tohumu küspesi pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin verimleri üzerindeki katalitik etkileri de incelenmiştir.

Bu çalışmanın, yüksek oranda katalitik aktiviteye sahip metalik ve bimetalik mezogözenekli katalizörlerin, literatürde mevcut sentez yöntemleri dışında, doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenmesinde bir model teşkil etmesi beklenmektedir.

3.1 Mezogözenekli Katalizörlerin Sentezi

3.1.1 Sonokimyasal sentez yöntemi ile katalizör sentezi

Sonokimyasal sentez yönteminde ses dalgaları kullanılmakta olup yöntem; bir sıvı içinde kabarcıkların sürekli oluşumu, büyümesi ve içe doğru çökmesini içeren kavitasyon olgusu ile açıklanmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınç, aşırı hızlı soğutma ile birleşerek kimyasal reaksiyonlar için benzersiz bir ortam oluşturmaktadır (Suslick vd. 1999). Bu tez çalışmasında da ultrasonik ses dalgaları saf, metalik ve bimetalik MCM-41 ile MCM-48 katalizörlerinin sentezinde kullanılmıştır.

Sonokimyasal sentez yöntemi sayesinde sentez için kullanılan malzemelerin birbiri içerisinde homojen bir şekilde daha iyi dağılması ve reaksiyon süresinin kısalması sağlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, Sonics VCX 750 model sonikatör (Şekil 3.1) kullanılmıştır. Sentezler, sıcaklık ve zaman kontrollü olarak, 750 W gücünde ve 20 kHz frekansta ses dalgaları yardımıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Sonokimyasal sentez yönteminde kullanılan Sonics VCX 750 model sonikatör

3.1.2 Saf MCM-41 katalizörlerinin sentezi

I) Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanıldığı sentez çalışmasında kullanılan reaksiyon bileşimi ve bu bileşim oranına göre yapılan hesaplamalara aşağıda yer verilmiştir.

Reaksiyon bileşimi: 0,0706 SiO₂ : 0,0363 CTMABr : 4,83 H₂O

- $M_{CTMABr} = 364,45 \text{ g/mol}$

$n_{CTMABr} = 0,0363 \text{ mol CTMABr}$

$m_{CTMABr} = (0,0363 \text{ mol}) \times (364,45 \text{ g/mol}) = 13,2 \text{ g CTMABr}$

- %27 SiO₂ içeren sodyum silikat çözeltisi

$M_{SiO_2} = 60,08 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{Na_2Si_3O_7} = 1,39 \text{ g/ml}$

$n_{SiO_2} = 0,0706 \text{ mol SiO}_2$

$m_{Na_2Si_3O_7} = (0,0706 \text{ mol SiO}_2) \times (60,08 \text{ g SiO}_2 / 1 \text{ mol}) \times (100 \text{ g Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 / 27 \text{ g SiO}_2)$

$m_{Na_2Si_3O_7} = 15,710 \text{ g Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$

$$V_{\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7} = (15,710 \text{ g}) / (1,39 \text{ g/ml}) = 11,30 \text{ ml Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$$

- $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/ml}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 4,83 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = (4,83 \text{ mol}) \times (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) \cong 87 \text{ ml H}_2\text{O}$$

Sonokimyasal sentez yöntemi için sentez çözeltisinin hazırlanması

13,2 g yüzey aktif maddenin (CTMABr), 87 ml deiyonize su ile sonikatör yardımıyla 15 dakika karıştırılmasıyla homojen bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltiye silika kaynağı (sodyum silikat) damla damla eklenerek karışım 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılarak jel oluşumu sağlanmıştır.

Sonokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen karışım vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

Sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez için sentez çözeltisinin hazırlanması

Başlangıç olarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentez aşamasında uygulanan deney prosedürü sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez metodu için de aynen uygulanmıştır. Sonokimyasal sentez işlemi sonrasında elde edilen karışım, hidrotermal sentez basamağının gerçekleşmesi amacıyla teflon kap içerisine alınmış, ardından söz konusu teflon kap, paslanmaz çelikten yapılmış otoklav içerisine konularak 120°C sıcaklıktaki etüvde dört gün süreyle bekletilmiştir.

Hidrotermal sentez basamağından sonra elde edilen karışım, vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve kurutulan katı daha sonra kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

II) Silika kaynağı olarak TEOS'un kullanıldığı sentez çalışmasında kullanılan reaksiyon bileşimi ve bu bileşim oranına göre yapılan hesaplamalara aşağıda yer verilmiştir.

Reaksiyon bileşimi: 1,0 TEOS : 0,32 NaOH : 0,125 CTMABr : 160 H₂O

- $M_{\text{TEOS}} = 208,33 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{\text{TEOS}} = 0,94 \text{ g/ml}$

$$V_{\text{TEOS}} = 10 \text{ ml}$$

$$n_{\text{TEOS}} = (0,94 \text{ g/ml}) \times (10 \text{ ml}) / (208,33 \text{ g/mol}) = 0,045 \text{ mol TEOS}$$

- $M_{\text{CTMABr}} = 364,45 \text{ g/mol}$

$$n_{\text{CTMABr}} = (0,045 \text{ mol TEOS}) \times (0,125 \text{ mol CTMABr} / 1 \text{ mol TEOS})$$

$$n_{\text{CTMABr}} = 0,005625 \text{ mol CTMABr}$$

$$m_{\text{CTMABr}} = (0,005625 \text{ mol}) \times (364,45 \text{ g/mol}) = 2,050 \text{ g CTMABr}$$

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

$$n_{\text{NaOH}} = (0,045 \text{ mol TEOS}) \times (0,32 \text{ mol NaOH} / 1 \text{ mol TEOS})$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,0144 \text{ mol NaOH}$$

$$m_{\text{NaOH}} = (0,0144 \text{ mol}) \times (40 \text{ g/mol}) = 0,576 \text{ g NaOH}$$

- $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/ml}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (0,045 \text{ mol TEOS}) \times (160 \text{ mol H}_2\text{O} / 1 \text{ mol TEOS})$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 7,2 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = (7,2 \text{ mol}) \times (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) = 130 \text{ ml H}_2\text{O}$$

Sonokimyasal sentez yöntemi için sentez çözeltisinin hazırlanması

0,576 g NaOH 130 ml deiyonize su içinde çözüldükten sonra çözelti üzerine 2,050 g yüzey aktif madde (CTMABr) eklenmiş ve sonikatör yardımıyla 15 dakika karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir.

Elde edilen çözeltiye silika kaynağı (TEOS) damla damla eklenerek karışım 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılarak jel oluşumu sağlanmıştır

Sonokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen karışım vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

Sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez için sentez çözeltisinin hazırlanması

Başlangıç olarak sonokimyasal sentez yönteminin sentez aşamasında uygulanan deney prosedürü sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez metodu için de aynen uygulanmıştır.

Sonokimyasal sentez işlemi sonrasında elde edilen karışım, hidrotermal sentez basamağının gerçekleşmesi için teflon kap içerisine alınmış, ardından söz konusu teflon kap, paslanmaz çelikten yapılmış otoklav içine konularak 120°C sıcaklıktaki etüvde dört gün süreyle bekletilmiştir.

Hidrotermal sentez yöntemiyle sentez basamağından sonra elde edilen karışım vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş, daha sonra kurutulan katı katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

3.1.3 Saf MCM-48 katalizörlerinin sentezi

I) Silika kaynağı olarak TEOS, yüzey aktif madde olarak CTMABr, mineralleştirici olarak etil alkolün kullanıldığı sentez çalışmasında kullanılan reaksiyon bileşimi ve bu bileşim oranına göre yapılan hesaplamalara aşağıda yer verilmiştir.

Reaksiyon bileşimi: 1,0 TEOS : 12,5 NH₃ : 54 EtOH : 0,4 CTMABr : 174 H₂O

- $M_{\text{TEOS}} = 208,33 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{\text{TEOS}} = 0,94 \text{ g/ml}$
 $n_{\text{TEOS}} = 0,100 \text{ mol TEOS}$
 $V_{\text{TEOS}} = (0,100 \text{ mol}) \times (208,33 \text{ g/mol}) / (0,94 \text{ g/ml}) = 22,16 \text{ ml TEOS}$
- $M_{\text{CTMABr}} = 364,45 \text{ g/mol}$
 $n_{\text{CTMABr}} = (0,100 \text{ mol TEOS}) \times (0,4 \text{ mol CTMABr} / 1 \text{ mol TEOS})$
 $n_{\text{CTMABr}} = 0,0400 \text{ mol CTMABr}$
 $m_{\text{CTMABr}} = (0,0400 \text{ mol}) \times (364,45 \text{ g/mol}) = 14,578 \text{ g CTMABr}$
- Ağırlıkça %25 NH_3 içerikli NH_4OH çözeltisi;
 $M_{\text{NH}_4\text{OH}} = 35 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,91 \text{ g/ml}$ ve $M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g/mol}$
 $m_{\text{NH}_3} = (0,0400 \text{ mol CTMABr}) \times (12,5 \text{ mol NH}_3 / 0,4 \text{ mol CTMABr}) \times (17 \text{ g/mol})$
 $m_{\text{NH}_3} = 21,25 \text{ g NH}_3$
 $m_{\text{NH}_4\text{OH}} = (21,25 \text{ g NH}_3) \times (100 \text{ g NH}_4\text{OH} / 25 \text{ g NH}_3) = 85 \text{ g NH}_4\text{OH}$
 $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = (85 \text{ g}) / (0,91 \text{ g/ml}) = 93,41 \text{ ml NH}_4\text{OH}$
- $M_{\text{EtOH}} = 46 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{\text{EtOH}} = 0,789 \text{ g/ml}$
 $n_{\text{EtOH}} = (0,0400 \text{ mol CTMABr}) \times (54 \text{ mol EtOH} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$
 $n_{\text{EtOH}} = 5,4 \text{ mol EtOH}$
 $V_{\text{EtOH}} = (5,4 \text{ mol}) \times (46 \text{ g/mol}) / (0,789 \text{ g/ml}) \cong 315 \text{ ml EtOH}$
- $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/ml}$
 $n_{\text{H}_2\text{O}} = (0,0400 \text{ mol CTMABr}) \times (174 \text{ mol H}_2\text{O} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$
 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 17,4 \text{ mol H}_2\text{O}$
 $V_{\text{H}_2\text{O}} = (17,4 \text{ mol}) \times (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) \cong 313 \text{ ml H}_2\text{O}$

Sonokimyasal sentez yöntemi için sentez çözeltisinin hazırlanması

14,578 g yüzey aktif maddeye (CTMABr) deiyonize su ve etil alkol eklenmiş olup sonikatör yardımıyla 15 dakika karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir. Elde

edilen çözeltiye ~94 ml amonyak çözeltisi eklendikten sonra 5 dakika sonikatör yardımıyla karıştırılmaya devam edilmiş, ardından silika kaynağı (TEOS) damla damla eklenerek karışım 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılarak jel oluşumu sağlanmıştır.

Sonokimyasal sentez yöntemiyle elde edilen karışım vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

Sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez için sentez çözeltisinin hazırlanması

Başlangıç olarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentez aşamasında uygulanan deney prosedürü sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez metodu için de aynen uygulanmış olup sentez basamaklarına aşağıda yer verilmiştir. Sonokimyasal sentez işlemi sonrasında elde edilen karışım, hidrotermal sentez basamağının gerçekleşmesi için teflon kap içerisine alınmış, ardından söz konusu teflon kap, paslanmaz çelikten yapılmış otoklav içine konularak 120°C sıcaklıktaki etüvde dört gün süreyle bekletilmiştir.

Hidrotermal sentez yöntemi ile sentez basamağından sonra elde edilen karışım vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

II) Silika kaynağı olarak TEOS, yüzey aktif madde olarak CTMABr, mineralleştirici malzeme olarak da NaOH çözeltisinin kullanıldığı sentez çalışmasında oluşturulan reaksiyon bileşimleri ve bu bileşim oranına göre yapılan hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

Reaksiyon bileşimi: 1,0 TEOS : 0,48 NaOH : 0,4 CTMABr : 55 H₂O

- $M_{\text{TEOS}} = 208,33 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{\text{TEOS}} = 0,94 \text{ g/ml}$
 $n_{\text{TEOS}} = 0,100 \text{ mol TEOS}$
 $V_{\text{TEOS}} = (0,100 \text{ mol}) \times (208,33 \text{ g/mol}) / (0,94 \text{ g/ml}) = 22,16 \text{ ml TEOS}$
- $M_{\text{CTMABr}} = 364,45 \text{ g/mol}$
 $n_{\text{CTMABr}} = (0,100 \text{ mol TEOS}) \times (0,4 \text{ mol CTMABr} / 1 \text{ mol TEOS})$
 $n_{\text{CTMABr}} = 0,0400 \text{ mol CTMABr}$
 $m_{\text{CTMABr}} = (0,0400 \text{ mol}) \times (364,45 \text{ g/mol}) = 14,578 \text{ g CTMABr}$
- $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$
 $n_{\text{NaOH}} = (0,0400 \text{ mol CTMABr}) \times (0,32 \text{ mol NaOH} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$
 $n_{\text{NaOH}} = 0,0128 \text{ mol NaOH}$
 $m_{\text{NaOH}} = (0,0128 \text{ mol}) \times (40 \text{ g/mol}) = 0,512 \text{ g NaOH}$
- $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$ ve $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/ml}$
 $n_{\text{H}_2\text{O}} = (0,0400 \text{ mol CTMABr}) \times (55 \text{ mol H}_2\text{O} / 0,4 \text{ mol CTMABr})$
 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 5,5 \text{ mol H}_2\text{O}$
 $V_{\text{H}_2\text{O}} = (5,5 \text{ mol}) \times (18 \text{ g/mol}) / (1 \text{ g/ml}) = 99 \text{ ml H}_2\text{O}$

Sonokimyasal sentez yöntemi için sentez çözeltisinin hazırlanması

14,578 g yüzey aktif maddeye (CTMABr) su eklenerek tamamen çözüldükten sonra üzerine NaOH çözeltisi eklenmiş ve sonikatör yardımıyla 5 dakika karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir.

Elde edilen çözeltiye silika kaynağı (TEOS) damla damla eklenerek karışım 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılarak jel oluşumu sağlanmıştır.

Sonokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen karışım vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzülmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında

kurutulmuş ve daha sonra kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

Sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez için sentez çözeltisinin hazırlanması

Başlangıç olarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentez aşamasında uygulanan deney prosedürü sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez metodu için de aynen uygulanmış olup sentez aşamasında aşağıda yer alan basamaklar izlenmiştir.

Sonokimyasal sentez işlemi sonrasında elde edilen karışım, hidrotermal sentez basamağının gerçekleşmesi için teflon kap içerisine alınmış, ardından söz konusu teflon kap, paslanmaz çelikten yapılmış otoklav içine konularak 120°C sıcaklıktaki etüvde dört gün süreyle bekletilmiştir.

Hidrotermal sentez basamağından sonra elde edilen karışım vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

3.1.4 Metalik MCM-41 katalizörlerinin sentezi

Farklı sentez reçeteleri kullanılarak elde edilen MCM-41 katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları incelenmiş ve silika kaynağı olarak sodyum silikatın kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemi optimum koşul olarak belirlenmiş ve metal destekli MCM-41 katalizörlerin sentezinde de bu koşullar kullanılmıştır.

Metal destekli MCM-41 katalizörü sentezi sırasında metal kaynağı olarak kobalt (Co), bakır (Cu) ve nikel (Ni); 1/5, 1/10 ve 1/20 metal/Si mol oranlarında kullanılmıştır. Metal kaynağı, doğrudan sonokimyasal sentez yöntemi kullanılarak saf MCM-41 çözeltisine ilave edilerek, metal kaynağının MCM-41 katalizörünün kristal yapısına yerleştirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Çalışmalarda MCM-41'in yapısına farklı

metal/Si mol oranı içerecek şekilde, farklı metal kaynakları yerleştirilerek yapının katalitik olarak iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Metal destekli MCM-41 katalizörünün sentezlenmesi için ilk olarak kullanılacak metal miktarları hesaplanmıştır.

- Kullanılan sodyum silikat %27 SiO₂ içermektedir.

$$d_{\text{Sodyum silikat}} = 1,391 \text{ g/ml}$$

$$\text{Kullanılan sodyum silikatın hacmi} \rightarrow V_{\text{Sodyum silikat}} = 11,3 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Sodyum silikat}} = d_{\text{Sodyum silikat}} \times V_{\text{Sodyum silikat}}$$

$$m_{\text{Sodyum silikat}} = 1,391 \times 11,3 = 15,72 \text{ g}$$

$$m_{\text{SiO}_2} = 15,72 \times 0,27 = 4,24 \text{ g}$$

$$n_{\text{SiO}_2} = 4,24 / 60,09 = 0,070 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SiO}_2} = n_{\text{Si}} = 0,070 \text{ mol}$$

Co-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı metal/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.1’de yer verilmiştir.

Çizelge 3.1 Co-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/5$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/20$
$n_{\text{Co}} = 0,2 \times 0,070$	$n_{\text{Co}} = 0,1 \times 0,070$	$n_{\text{Co}} = 0,05 \times 0,070$
$n_{\text{Co}} = 0,014 \text{ mol}$	$n_{\text{Co}} = 0,0070 \text{ mol}$	$n_{\text{Co}} = 0,0035 \text{ mol}$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mol kütlesi : 291,04 g/mol		
$m = 0,014 \times 291,04$	$m = 0,0070 \times 291,04$	$m = 0,0035 \times 291,04$
$m = 4,07 \text{ g}$	$m = 2,04 \text{ g}$	$m = 1,02 \text{ g}$

Cu-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı metal/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.2’de yer verilmiştir.

Çizelge 3.2 Cu-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/5$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/20$
$n_{\text{Cu}} = 0,2 \times 0,070$	$n_{\text{Cu}} = 0,1 \times 0,070$	$n_{\text{Cu}} = 0,05 \times 0,070$
$n_{\text{Cu}} = 0,014 \text{ mol}$	$n_{\text{Cu}} = 0,0070 \text{ mol}$	$n_{\text{Cu}} = 0,0035 \text{ mol}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mol kütlesi : 241,60 g/mol		
$m = 0,014 \times 241,60$	$m = 0,0070 \times 241,60$	$m = 0,0035 \times 241,60$
$m = 3,38 \text{ g}$	$m = 1,69 \text{ g}$	$m = 0,85 \text{ g}$

Ni-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı metal/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.3'te yer verilmiştir.

Çizelge 3.3 Ni-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/5$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/20$
$n_{\text{Ni}} = 0,2 \times 0,070$	$n_{\text{Ni}} = 0,1 \times 0,070$	$n_{\text{Ni}} = 0,05 \times 0,070$
$n_{\text{Ni}} = 0,014 \text{ mol}$	$n_{\text{Ni}} = 0,0070 \text{ mol}$	$n_{\text{Ni}} = 0,0035 \text{ mol}$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mol kütlesi : 290,81 g/mol		
$m = 0,014 \times 290,81$	$m = 0,0070 \times 290,81$	$m = 0,0035 \times 290,81$
$m = 4,07 \text{ g}$	$m = 2,04 \text{ g}$	$m = 1,02 \text{ g}$

Sonokimyasal sentez yöntemi ile metal destekli MCM-41 katalizör sentez çözeltisinin hazırlanması

İlk olarak yüzey aktif madde, deiyonize su ile sonikatör yardımıyla 15 dakika karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltiye sodyum silikat eklenerek 15 dakika sonikatör yardımıyla karıştırılmaya devam edilerek bir jel elde edilmiştir.

Hesaplanan metal/Si oranına göre tartılan metal kaynağı deiyonize suda çözülerek elde edilen jele eklenmiş ve 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılmıştır. Sonokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen bu karışım bir gece daha manyetik

karıştırıcıda karıştırılmış, sonrasında numune vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür.

Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

3.1.5 Metalik MCM-48 katalizörlerinin sentezi

Farklı sentez reçeteleri kullanılarak elde edilen MCM-48 katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları incelenerek, silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), mineralleştirici malzeme olarak ise etil alkolün kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemi optimum koşul olarak belirlenmiş ve metal destekli MCM-48 katalizörü sentezinde de bu koşullar kullanılmıştır.

Metal destekli MCM-48 katalizörü sentezi sırasında metal kaynağı olarak kobalt (Co), bakır (Cu) ve nikel (Ni); 1/5, 1/10 ve 1/20 metal/Si mol oranında kullanılmıştır. Metal kaynağı, doğrudan sonokimyasal sentez yöntemi kullanılarak saf MCM-48 çözeltisine ilave edilerek, metal kaynağının MCM-48 katalizörünün kristal yapısına yerleştirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Çalışmalarda MCM-48'in yapısına farklı metal/Si mol oranı içerecek şekilde, farklı metal kaynakları yerleştirilerek yapının katalitik olarak iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Metal destekli MCM-48 katalizörünün sentezi için ilk olarak kullanılacak metal miktarları hesaplanmıştır.

$$\bullet d_{\text{TEOS}} = 0,94 \text{ g/ml}$$

$$\text{Kullanılan TEOS hacmi} \rightarrow V_{\text{TEOS}} = 7,38 \text{ ml}$$

$$m_{\text{TEOS}} = d_{\text{TEOS}} \times V_{\text{TEOS}}$$

$$m_{\text{TEOS}} = 0,94 \times 7,38 = 6,94 \text{ g}$$

$$n_{\text{TEOS}} = 6,94 / 208,33 = 0,030 \text{ mol}$$

$$n_{\text{TEOS}} = n_{\text{Si}} = 0,030 \text{ mol}$$

Co-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı metal/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.4'te yer verilmiştir.

Çizelge 3.4 Co-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/5$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/20$
$n_{\text{Co}} = 0,2 \times 0,030$	$n_{\text{Co}} = 0,1 \times 0,030$	$n_{\text{Co}} = 0,05 \times 0,030$
$n_{\text{Co}} = 0,006 \text{ mol}$	$n_{\text{Co}} = 0,003 \text{ mol}$	$n_{\text{Co}} = 0,0015 \text{ mol}$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mol kütlesi : 291,04 g/mol		
$m = 0,006 \times 291,04$	$m = 0,003 \times 291,04$	$m = 0,0015 \times 291,04$
$m = 1,75 \text{ g}$	$m = 0,87 \text{ g}$	$m = 0,44 \text{ g}$

Cu-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı metal/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.5'te yer verilmiştir.

Çizelge 3.5 Cu-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/5$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/20$
$n_{\text{Cu}} = 0,2 \times 0,030$	$n_{\text{Cu}} = 0,1 \times 0,030$	$n_{\text{Cu}} = 0,05 \times 0,030$
$n_{\text{Cu}} = 0,006 \text{ mol}$	$n_{\text{Cu}} = 0,003 \text{ mol}$	$n_{\text{Cu}} = 0,0015 \text{ mol}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mol kütlesi : 241,60 g/mol		
$m = 0,006 \times 241,60$	$m = 0,003 \times 241,60$	$m = 0,0015 \times 241,60$
$m = 1,45 \text{ g}$	$m = 0,72 \text{ g}$	$m = 0,36 \text{ g}$

Ni-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı metal/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.6'da yer verilmiştir.

Çizelge 3.6 Ni-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/5$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/20$
$n_{\text{Ni}} = 0,2 \times 0,070$	$n_{\text{Ni}} = 0,1 \times 0,070$	$n_{\text{Ni}} = 0,05 \times 0,070$
$n_{\text{Ni}} = 0,014 \text{ mol}$	$n_{\text{Ni}} = 0,0070 \text{ mol}$	$n_{\text{Ni}} = 0,0035 \text{ mol}$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mol kütlesi : 290,81 g/mol		
$m = 0,006 \times 290,81$	$m = 0,003 \times 290,81$	$m = 0,0015 \times 290,81$
$m = 1,74 \text{ g}$	$m = 0,87 \text{ g}$	$m = 0,44 \text{ g}$

Sonokimyasal sentez yöntemi ile metal destekli MCM-48 katalizörü sentez çözeltisinin hazırlanması

İlk olarak yüzey aktif maddeye deiyonize su ve etil alkol eklenerek sonikatör yardımıyla 15 dakika karıştırılmış ve homojen bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltiye amonyak çözeltisi eklenerek 5 dakika sonikatör yardımıyla karıştırılmaya devam edilmiş, TEOS çözeltisi damla damla eklenerek karışım 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılarak jel oluşumu sağlanmıştır.

Hesaplanan metal/Si oranına göre tartılan metal kaynağı deiyonize suda çözülerek elde edilen jele eklenmiş ve 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılmıştır. Sonokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen karışım bir gece süreyle de manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Sonrasında numune vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzülmüştür.

Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

3.1.6 Bimetalik MCM-41 katalizörlerinin sentezi

Bimetalik MCM-41 katalizörü sentezinde metal/Si mol oranı 1/10 olacak şekilde kobalt (Co), bakır (Cu) ve nikel (Ni) metal kaynakları kullanılmıştır. İki farklı metal kaynağı

doğrudan sonokimyasal sentez yöntemi kullanılarak saf MCM-41 çözeltisine ilave edilerek metal kaynağının MCM-41'in kristal yapısına yerleştirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Bimetalik MCM-41 katalizörünün sentezi için ilk olarak kullanılacak metal miktarları hesaplanmıştır.

- Kullanılan sodyum silikat %27 SiO₂ içermektedir.

$$d_{\text{Sodyum silikat}} = 1,391 \text{ g/ml}$$

$$\text{Kullanılan sodyum silikatın hacmi} \rightarrow V_{\text{Sodyum silikat}} = 11,3 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Sodyum silikat}} = d_{\text{Sodyum silikat}} \times V_{\text{Sodyum silikat}}$$

$$m_{\text{Sodyum silikat}} = 1,391 \times 11,3 = 15,72 \text{ g}$$

$$m_{\text{SiO}_2} = 15,72 \times 0,27 = 4,24 \text{ g}$$

$$n_{\text{SiO}_2} = 4,24 / 60,09 = 0,070 \text{ mol} \quad n_{\text{SiO}_2} = n_{\text{Si}} = 0,070 \text{ mol}$$

NiCo-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanmasına çizelge 3.7'de yer verilmiştir.

Çizelge 3.7 NiCo-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	
$n_{\text{NiCo}} = 0,1 \times 0,070$	$n_{\text{NiCo}} = 0,0070 \text{ mol}$
$n_{\text{Ni}} = 0,0035 \text{ mol}$	$n_{\text{Co}} = 0,0035 \text{ mol}$
$m_{\text{Ni}} = 0,0035 \times 290,81$	$m_{\text{Co}} = 0,0035 \times 291,04$
$m_{\text{Ni}} = 1,018 \text{ g}$	$m_{\text{Co}} = 1,018 \text{ g}$

NiCu-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı mol/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.8'de yer verilmiştir.

Çizelge 3.8 NiCu-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	
$n_{\text{NiCu}} = 0,1 \times 0,070$	$n_{\text{NiCu}} = 0,0070 \text{ mol}$
$n_{\text{Ni}} = 0,0035 \text{ mol}$	$n_{\text{Cu}} = 0,0035 \text{ mol}$
$m_{\text{Ni}} = 0,0035 \times 290,81$	$m_{\text{Cu}} = 0,0035 \times 241,60$
$m_{\text{Ni}} = 1,018 \text{ g}$	$m_{\text{Cu}} = 0,845 \text{ g}$

CoCu-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı mol/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.9’da yer verilmiştir.

Çizelge 3.9 CoCu-MCM-41 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	
$n_{\text{CoCu}} = 0,1 \times 0,070$	$n_{\text{CoCu}} = 0,0070 \text{ mol}$
$n_{\text{Co}} = 0,0035 \text{ mol}$	$n_{\text{Cu}} = 0,0035 \text{ mol}$
$M_{\text{Co}} = 0,0035 \times 291,04$	$m_{\text{Cu}} = 0,0035 \times 241,60$
$m_{\text{Co}} = 1,018 \text{ g}$	$m_{\text{Cu}} = 0,845 \text{ g}$

Sonokimyasal sentez yöntemi ile bimetalik MCM-41 katalizörü sentez çözeltisinin hazırlanması

İlk olarak yüzey aktif madde, deiyonize su ile sonikatör yardımıyla 15 dakika karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen bu çözeltiye sodyum silikat eklenerek 15 dakika sonikatör yardımıyla karıştırılarak bir jel elde edilmiştir.

Hesaplanan metal/Si oranına göre tartılan iki farklı metal kaynağı deiyonize suda çözülerek elde edilen jele ayrı ayrı eklenmiş ve 15 dakika sonikatör yardımıyla karıştırılmıştır. Sonokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen karışım bir gece daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Daha sonra numune vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

3.1.7 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin sentezi

Bimetalik MCM-48 katalizörü sentezinde metal/Si mol oranı 1/10 olacak şekilde kobalt (Co), bakır (Cu) ve nikel (Ni) metal kaynakları kullanılmıştır. İki farklı metal kaynağı doğrudan sonokimyasal sentez yöntemi kullanılarak saf MCM-48 çözeltisine ilave edilerek metal kaynağının MCM-48'in kristal yapısına yerleştirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Bimetalik MCM-48 katalizörünün sentezi için ilk olarak kullanılacak metal miktarları hesaplanmıştır.

- $d_{\text{TEOS}} = 0,94 \text{ g/ml}$

Kullanılan TEOS hacmi $\rightarrow V_{\text{TEOS}} = 7,38 \text{ ml}$

$$m_{\text{TEOS}} = d_{\text{TEOS}} \times V_{\text{TEOS}}$$

$$m_{\text{TEOS}} = 0,94 \times 7,38 = 6,94 \text{ g}$$

$$n_{\text{TEOS}} = 6,94 / 208,33 = 0,030 \text{ mol} \quad n_{\text{TEOS}} = n_{\text{Si}} = 0,030 \text{ mol}$$

NiCo-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanmasına çizelge 3.10'da yer verilmiştir.

Çizelge 3.10 NiCo-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	
$n_{\text{NiCo}} = 0,1 \times 0,030$	$n_{\text{NiCo}} = 0,0030 \text{ mol}$
$n_{\text{Ni}} = 0,0015 \text{ mol}$	$n_{\text{Co}} = 0,0015 \text{ mol}$
$m_{\text{Ni}} = 0,0015 \times 290,81$	$m_{\text{Co}} = 0,0015 \times 291,04$
$m_{\text{Ni}} = 0,436 \text{ g}$	$m_{\text{Co}} = 0,436 \text{ g}$

NiCu-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı mol/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.11’de yer verilmiştir.

Çizelge 3.11 NiCu-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	
$n_{\text{NiCu}} = 0,1 \times 0,030$	$n_{\text{NiCu}} = 0,0030 \text{ mol}$
$n_{\text{Ni}} = 0,0015 \text{ mol}$	$n_{\text{Cu}} = 0,0015 \text{ mol}$
$m_{\text{Ni}} = 0,0015 \times 290,81$	$m_{\text{Cu}} = 0,0015 \times 241,60$
$m_{\text{Ni}} = 0,436 \text{ g}$	$m_{\text{Cu}} = 0,362 \text{ g}$

CoCu-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının farklı mol/Si oranları için hesaplanmasına çizelge 3.12’de yer verilmiştir.

Çizelge 3.12 CoCu-MCM-48 katalizörü hazırlanırken sentez çözeltisine eklenen metal kaynağı miktarının hesaplanması

$n_{\text{metal}}/n_{\text{Si}} = 1/10$	
$n_{\text{CoCu}} = 0,1 \times 0,030$	$n_{\text{CoCu}} = 0,0030 \text{ mol}$
$n_{\text{Co}} = 0,0015 \text{ mol}$	$n_{\text{Cu}} = 0,0015 \text{ mol}$
$m_{\text{Co}} = 0,0015 \times 291,04$	$m_{\text{Cu}} = 0,0015 \times 241,60$
$m_{\text{Co}} = 0,436 \text{ g}$	$m_{\text{Cu}} = 0,362 \text{ g}$

Sonokimyasal sentez yöntemi ile bimetalik MCM-48 katalizörü sentez çözeltisinin hazırlanması

İlk olarak yüzey aktif maddeye su ve etil alkol eklenerek sonikatör yardımıyla 15 dakika karıştırılarak homojen çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltiye amonyak çözeltisi eklenerek 5 dakika sonikatör yardımıyla karıştırılmaya devam edilmiş, TEOS damla damla eklenerek karışım 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılarak jel oluşumu sağlanmıştır.

Hesaplanan metal/Si oranına göre tartılan iki farklı metal kaynağı deiyonize suda çözülerek ayrı ayrı elde edilen jele eklenmiş ve 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılmıştır. Sonokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen karışım bir gece daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Daha sonra numune vakumlu filtrasyon sisteminde deiyonize su ile yıkanarak süzlmüştür. Saat camına alınan katı oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra kurutulan katı kül fırınında altı saat süreyle 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

3.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen saf, metalik ve bimetalik mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin kristal yapı özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla XRD; gözenek hacimleri ile yüzey alanlarının incelenebilmesi amacıyla BET; parçacık yapılarının incelenebilmesi için SEM; kimyasal bileşimlerinin incelenebilmesi için de EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Söz konusu analizler sonucunda farklı metotlarla elde edilen MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri arasından seçilen katalizörler, biyokütle olarak seçilen keten tohumu küspesi pirolizinde katalizör olarak kullanılarak ürün verimi üzerine katalitik etkisi de araştırılmıştır.

3.2.1 X-ışını kırınımı (XRD)

Sentezlenen mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin kristal yapılarının tayini amacıyla yapılan XRD analizleri, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Mineraloji ve Petrografi Araştırmaları Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Taramalar, saf MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri için 2 θ 'da 1-20° kırınım açıları arasında, metalik ve bimetalik MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri için ise 2 θ 'da 1-90° kırınım açıları arasında, 0,04 adım aralığında, 0,40 °/dk tarama hızında, 40 kV-40 mA voltaj altında, Cu X-ışını tüplü ve LynxEye Xe-T dedektörlü Bruker D8 Advance marka cihaz kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.2).

Mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin literatürdeki XRD desenleri incelendiğinde $2-10^\circ$ aralığındaki düşük Bragg açısı (2θ) değerlerinde, 3 veya 5 tane karakteristik XRD piki verdiği gözlenmektedir (Feuston vd. 1994). Ancak malzeme atom seviyesinde kristal olmadığı için daha yüksek açılarda pikler gözlenmemektedir.

MCM-41 katalizörlerini karakterize etmek için yapılan çalışmalarda, $2\theta=2,5^\circ$ civarındaki en yüksek kırınım pikinin (100) noktasında; MCM-48'i karakterize etmek için yapılan çalışmalarda ise, $2\theta=2,5^\circ$ civarındaki en yüksek kırınım pikinin (211) noktasında yansımalarının olduğu bilinmektedir.

MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin, kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeyi (d_{100} ve d_{211}) ölçmek amacıyla; Bragg Yasası eşitliğinden " $n\lambda = 2 \cdot d_{100} \cdot \sin\theta$," iki gözenek arası mesafeyi belirlemek için de MCM-41 katalizörleri için " $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$ " eşitliğinden, MCM-48 katalizörleri için de " $a = d_{211}\sqrt{6}$ " eşitliğinden yararlanılmaktadır (Ravikovitch vd. 1997, Schumacher vd. 2000).

Eşitliklerde;

d_{100} = MCM-41 katalizörleri için kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeyi (nm)

d_{211} = MCM-48 katalizörleri için kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeyi (nm)

λ = Kullanılan X-ışınının dalga boyunu (1,5406 Å)

n : Kullanılan cihaza ve malzemeye bağlı sabiti

θ = Yansıma açısını

a_0 : İki gözenek merkezi arasındaki uzaklığı (örgü parametresi)

ifade etmektedir.

Sentezlenen saf, metalik ve bimetalik MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri için elde edilen X-ışını kırınım analizleri sonuçlarına Araştırma Bulguları Bölümünde yer verilmiştir.



Şekil 3.2 LynxEye Xe-T dedektörlü Bruker D8 Advance XRD cihazı

3.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

Sentezlenen mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin morfolojik yapılarını belirlemek amacıyla yapılan SEM analizleri ile içeriklerindeki metal miktarlarını belirlemek amacıyla yapılan EDS analizleri, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Mineraloji ve Petrografi Araştırmaları Laboratuvarlarında, FEI INSPECT F50 model FEG filamentli cihaz (Şekil 3.3) ile BSE (Back-Scattered Electron) ve SE (Secondary Electron) dedektörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez numuneleri 250 Å kalınlığında altınla kaplanmış, çekimler 20.00 kV voltaj uygulanarak, görüntülerin her biri için özel netlik kalitesinde çeşitli büyütme oranları kullanılarak çekilmiştir.

Sentezlenen saf, metalik ve bimetalik MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri için elde edilen SEM ve EDS analizleri sonuçlarına Araştırma Bulguları Bölümünde yer verilmiştir.



Şekil 3.3 FEI INSPECT F50 model FEG filamentli SEM cihazı

3.2.3 BET yüzey alanı

Sentezlenen mezogözenekli MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin yüzey alanı ölçümleri, gözenek boyutları ve gözenek boyut dağılımlarının analizi; Quantochrome-Nova 2200e cihazı (Şekil 3.4) ile sıvı azot sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen numunelerin yüzeyinde ve gözeneklerinde bulunan nem ve gazların uzaklaştırılması amacıyla 100°C’de 18 saat süreyle degas işlemi uygulanmış, degas işleminin ardından, adsorplanan gaz olarak %99,99 saflıkta azot gazı kullanılarak, adsorpsiyon/desorpsiyon ölçüm süreci başlatılarak BET yüzey alanları, gözenek hacimleri ve çapları 0,05-0,3 bağıl basınç (P/P_0) aralığında belirlenmiştir.

Yüzey alanı analizi sonucunda elde edilen sonuçlara Araştırma Bulguları Bölümünde yer verilmiştir.

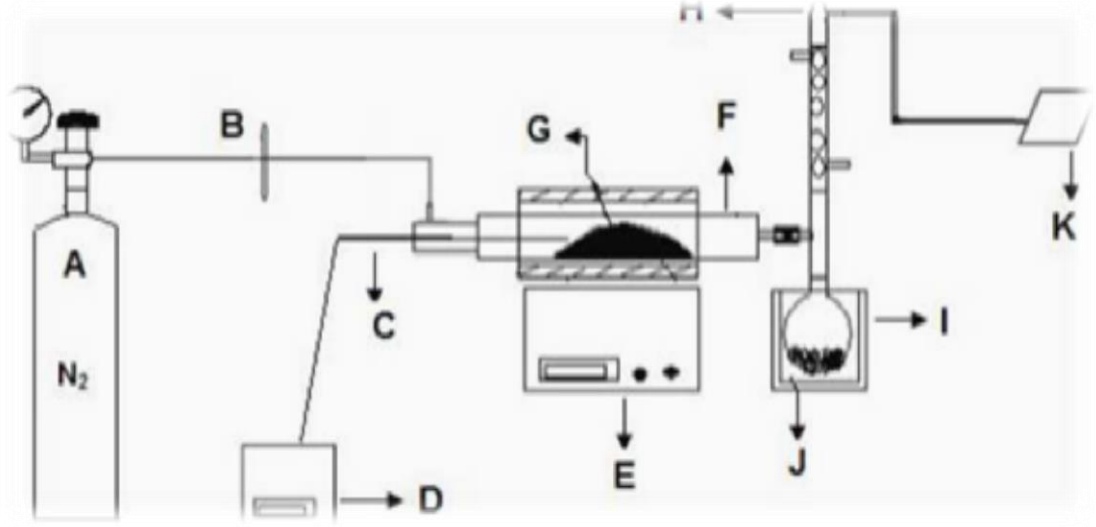


Şekil 3.4 Quantochrome-Nova 2200e BET cihazı

3.2.4 Katalizör etkinliğinin araştırılması

Sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli katalizörler keten tohumu küspesi pirolizinde kullanılarak ürün verimine olan etkisi araştırılmıştır.

Azot gazı ortamında mezogözenekli katalizörler ile gerçekleştirilen ve şekil 3.5'te düzeneği yer alan piroliz deneyleri, sıcaklık programlı elektrikli bir fırın yardımıyla ısıtılan sabit yataklı bir reaktörde verimin en yüksek olduğu tespit edilen 600°C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere Araştırma Bulguları Bölümünde yer verilmiştir.



Şekil 3.5 Piroliz sisteminin şematik gösterimi (A) azot gazı tüpü, (B) rotametre, (C) termoçift, (D) sıcaklık kontrol birimi, (E) borusal fırın, (F) reaktör, (G) numune, (H) kondansatör, (I) soğutma ünitesi, (J) sıvı ürün toplama haznesi, (K) gaz ürün toplama haznesi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde; yapılan çalışmalar kapsamında; farklı silika kaynağı, farklı mineralleştiriciler, farklı sentez metotları ile farklı hidrotermal sentez bekleme süreleri denenerek sentezlenen saf MCM-41 ve MCM-48, metalik MCM-41 ve MCM-48 (Cu-MCM-41, Cu-MCM-48, Co-MCM-41, Co-MCM-48, Ni-MCM-41, Ni-MCM-48), bimetalik MCM-41 ve MCM-48 (NiCo-MCM-41, NiCo-MCM-48, NiCu-MCM-41, NiCu-MCM-48, CoCu-MCM-41 ve CoCu-MCM-48) katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan karakterizasyon çalışmaları, karakterizasyon analizlerinin sonuçları ile bu sonuçlar doğrultusunda seçilen mezogözenekli katalizörlerin keten tohumu küspesi pirolizinde katalitik aktivite sonuçlarına ve değerlendirmelerine alt başlıklar halinde yer verilmiştir.

4.1 Saf MCM-41 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörleri A1, sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörleri ise A2 olarak adlandırılmıştır.

Silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörleri A3, sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörleri ise A4 olarak adlandırılmıştır.

Elde edilen XRD analiz sonuçlarına göre, sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen ürününün yapısını geliştirmek için sonokimyasal işlem sonrası ürün bir gece manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra filtrasyon ve kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. Yeni yöntemle, silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sentezlenen MCM-41 katalizörleri A1.1, TEOS çözeltisi kullanılarak sentezlenen MCM-41 katalizörleri ise A3.1 olarak adlandırılmıştır.

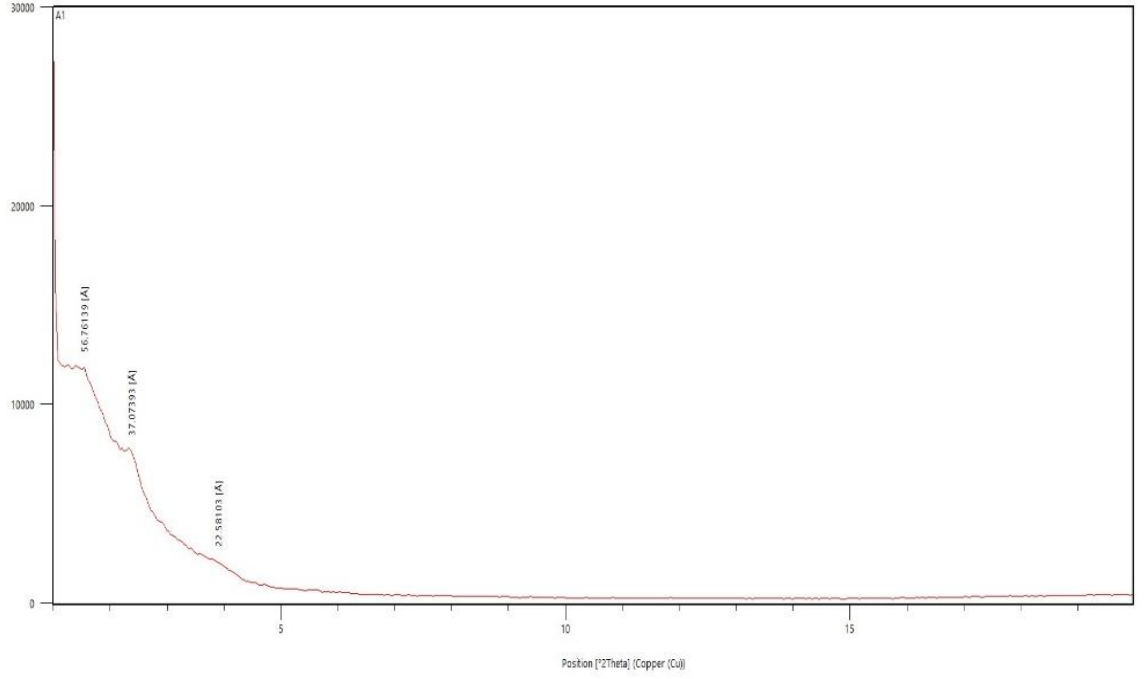
Sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile yapılan sentez işleminde optimum sentez süresinin elde edilmesi için hidrotermal sentez basamağı iki farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Silika kaynağı olarak sodyum silikat ve TEOS çözeltisi kullanılarak yapılan hidrotermal sentez işleminin 4 gün sürdüğü MCM-41 katalizörleri sırasıyla A2 ve A4 olarak adlandırılırken, hidrotermal sentez işleminin 1 gün sürdüğü MCM-41 katalizörleri sırasıyla A2.1 ve A4.1 olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 4.1 Sentezlenen mezogözenekli katalizörlerin numune kodları

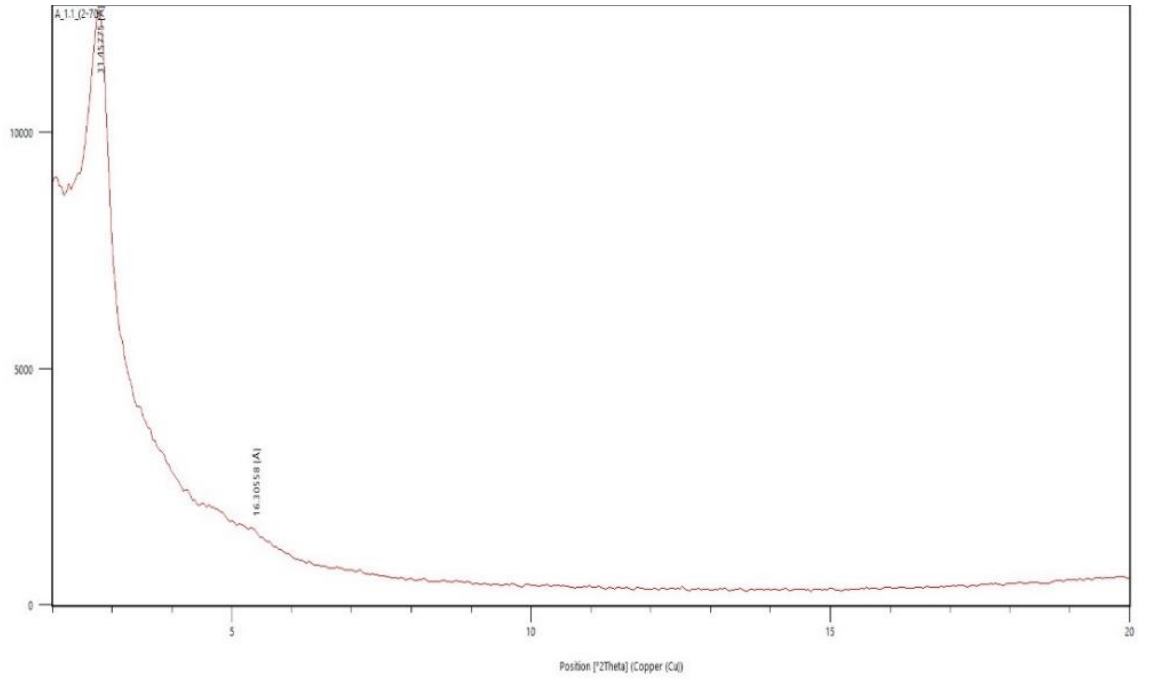
	<i>Sonokimyasal Sentez Yöntemi</i>	<i>Sonokimyasal Sentez Yöntemi + Karıştırma (1 gece)</i>	<i>Sonokimyasal Sentez Destekli Hidrotermal Sentez Yöntemi (4 gün bekleme)</i>	<i>Sonokimyasal Sentez Destekli Hidrotermal Sentez Yöntemi (1 gün bekleme)</i>
MCM-41				
Silika Kaynağı	Numune Kodu	Numune Kodu	Numune Kodu	Numune Kodu
Sodyum silikat	A1	A1.1	A2	A2.1
TEOS	A3	A3.1	A4	A4.1

4.1.1 Saf MCM-41 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları

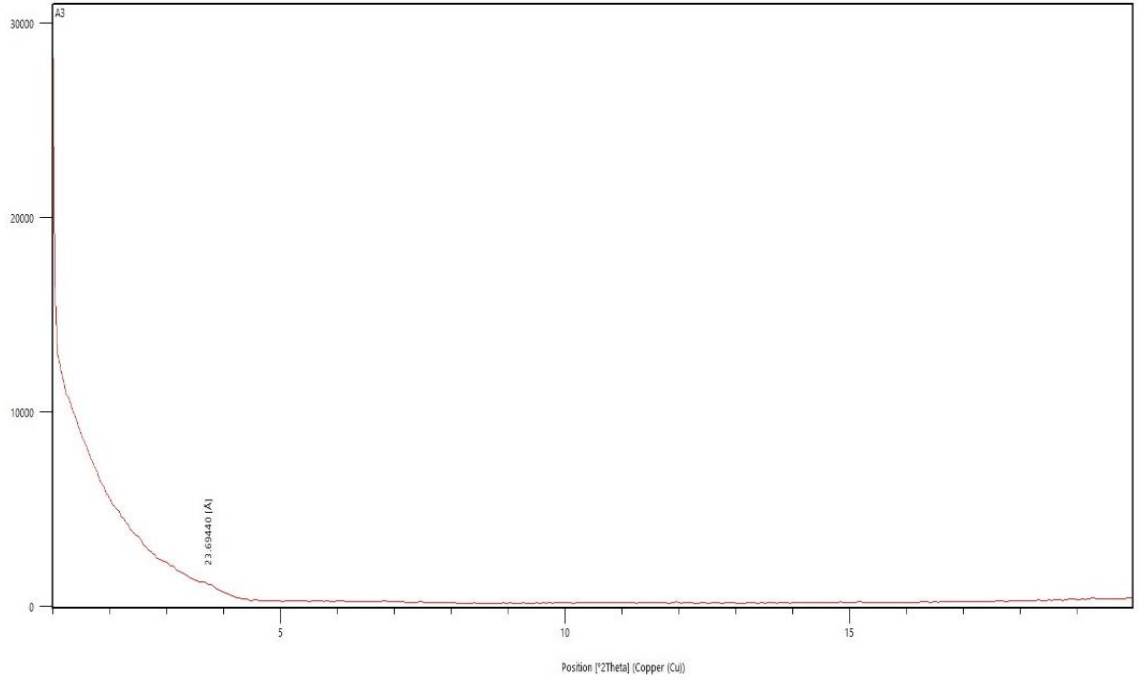
Farklı sentez koşullarında elde edilen MCM-41 mezogözenekli katalizörlerin yapı özelliklerinin belirlenmesi için yapılan XRD analiz sonuçlarına şekil 4.1 ve 4.8 aralığında yer verilmiştir.



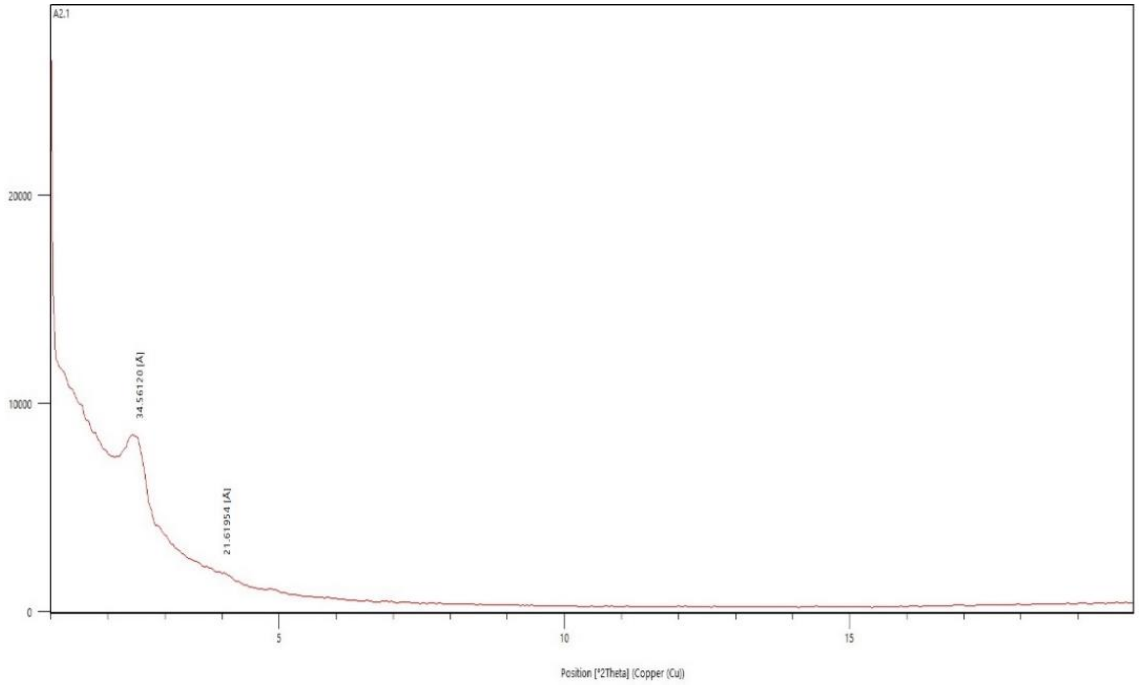
Şekil 4.1 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği



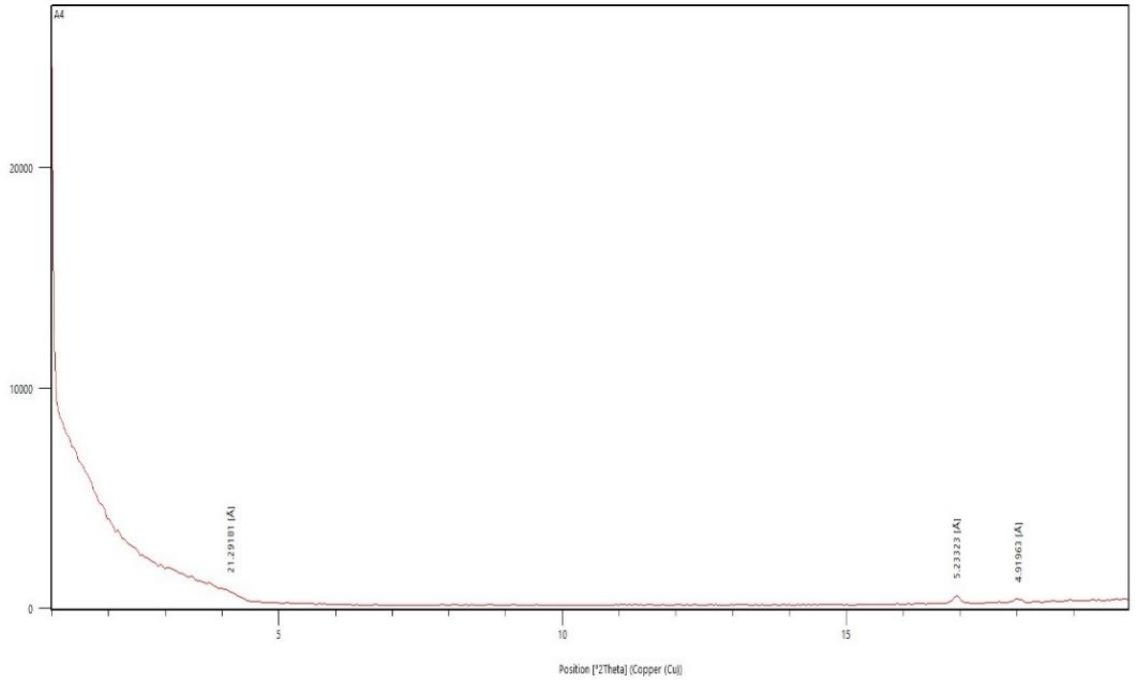
Şekil 4.2 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği



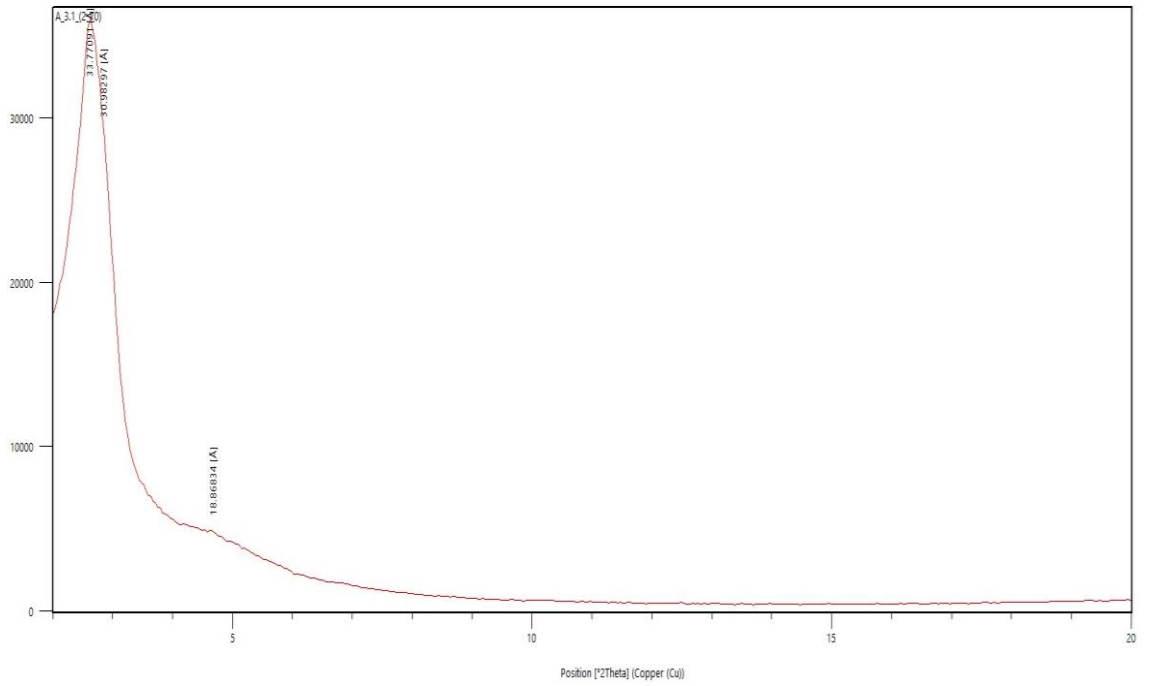
Şekil 4.3 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (4 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği



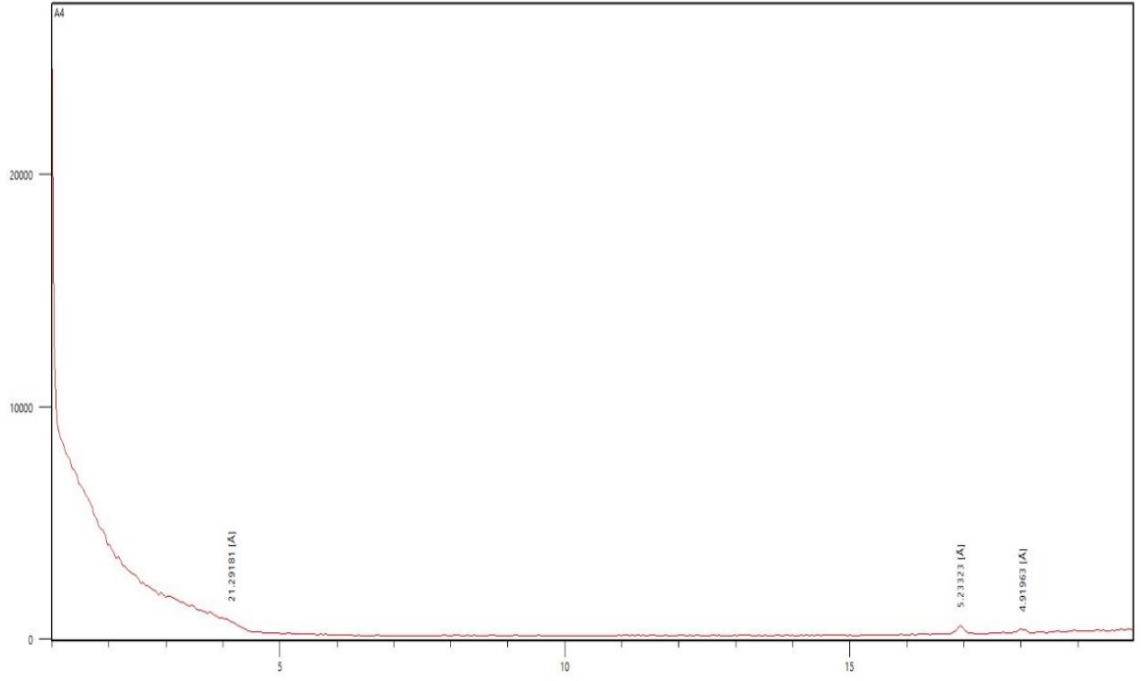
Şekil 4.4 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (1 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği



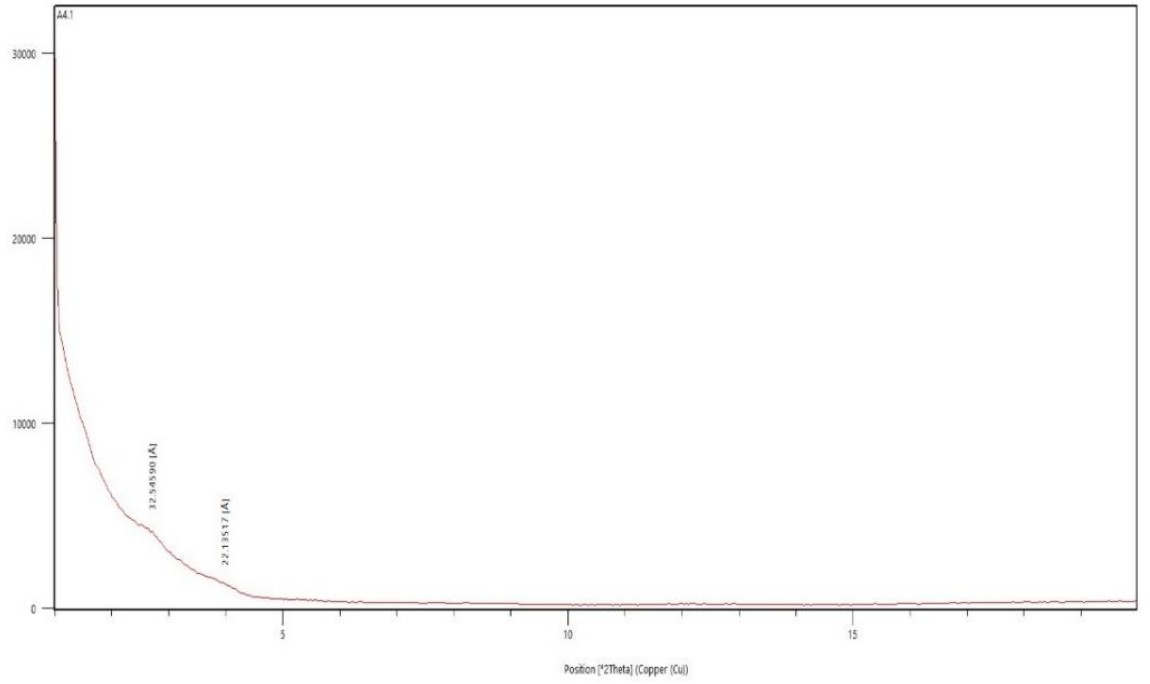
Şekil 4.5 TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.6 TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.7 TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (4 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.8 TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (1 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün XRD grafiği

MCM-41 katalizörlerinin literatürdeki XRD kırınım desenleri incelendiğinde; $2\theta = 2-10^\circ$ açı aralığında pik verdikleri ve en yüksek şiddete sahip pikin $2,5^\circ$ civarında elde edildiği görülmektedir. XRD kırınım desenlerinden $4-6^\circ$ aralığında elde edilmesi beklenen ikincil (110) ve (200) piklerinin gözlenmesi, yapının düzenli olduğunu ve gözeneklerin altıgen yapıda olduğunu göstermektedir.

Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen A1 numunesi için MCM-41 katalizörüne ait pikler elde edilmekle birlikte, belirgin olarak gözlenememektedir. A1.1 numunesi için karakteristik (100) piki A1 numunesine kıyasla daha keskin bir şekilde gözlemlenmiştir. Ayrıca (110) ve (200) pikleri elde edilmekle birlikte ayırt edilmeleri mümkün olmamaktadır.

Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen A2 numunesi için MCM-41 katalizörüne ait piklerin oluşmadığı görülmektedir. A2.1 numunesi için MCM-41 katalizörüne ait pikler elde edilmekle birlikte, belirgin olarak gözlenememektedir.

XRD analiz sonuçları silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemi ile düzgün kristal yapısında MCM-41 katalizörlerinin sentezlenebileceğini buna karşılık sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile düzgün kristal yapısında MCM-41 katalizörlerinin elde edilemediğini göstermektedir.

Silika kaynağı olarak TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen A3 numunesi için MCM-41 katalizörüne ait piklerin oluşmadığı görülmektedir. A3.1 numunesi için keskin bir karakteristik (100) piki ile birlikte daha zayıf şiddette (110) ve (200) pikleri görülmektedir.

Silika kaynağı olarak TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen A4 ve A4.1 numuneleri için MCM-41 katalizörüne ait piklerin oluşmadığı görülmektedir.

XRD analiz sonuçları silika kaynağı olarak TEOS çözeltisinin kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemi ile düzgün kristal yapısında MCM-41 katalizörlerinin sentezlenebileceğini buna karşılık sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile düzgün kristal yapısında MCM-41 katalizörlerinin elde edilemediğini göstermektedir.

Farklı sentez koşullarında elde edilen MCM-41 mezogözenekli katalizörlerinin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özelliklerine çizelge 4.2’de yer verilmiştir.

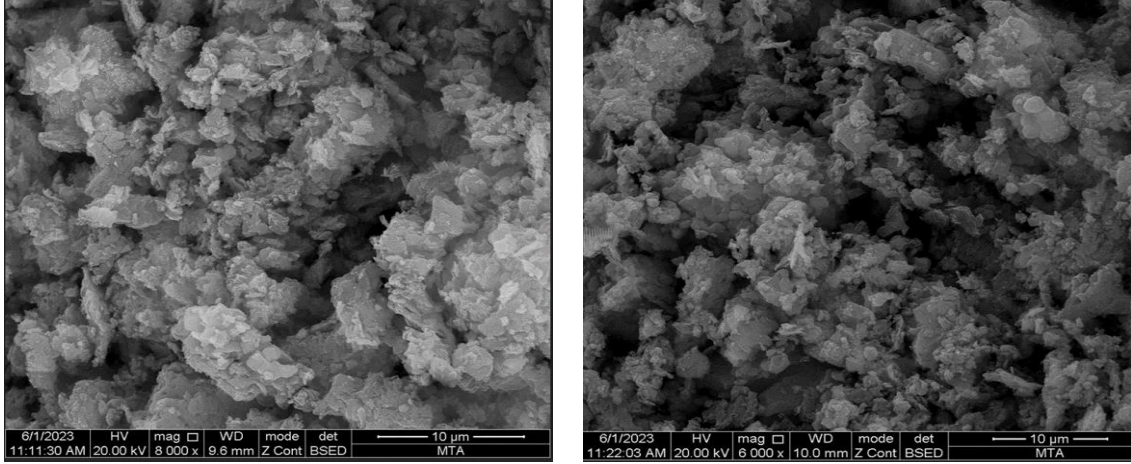
Çizelge 4.2 Saf MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler

Numune	2 θ ($^{\circ}$)	d ₁₀₀ değeri (nm)	a ₀ (nm)
A1	2,33	3,71	4,28
A1.1	2,33	3,15	3,64
A2	4,0	2,22	2,56
A2.1	2,48	3,46	4,00
A3	3,80	2,37	2,74
A3.1	2,42	3,38	3,90
A4	4,15	2,13	2,46
A4.1	4,1	2,21	2,55

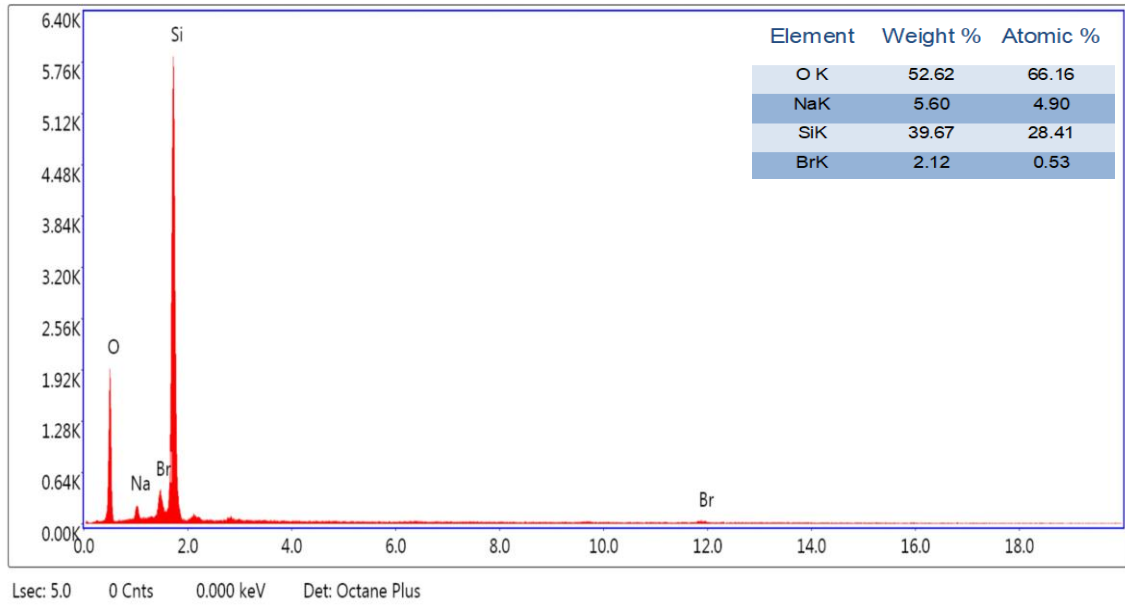
Sonokimyasal sentez yöntemi ve sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörleri için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MCM-41 katalizörleri için belirlenen a₀ değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

4.1.2 Saf MCM-41 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları

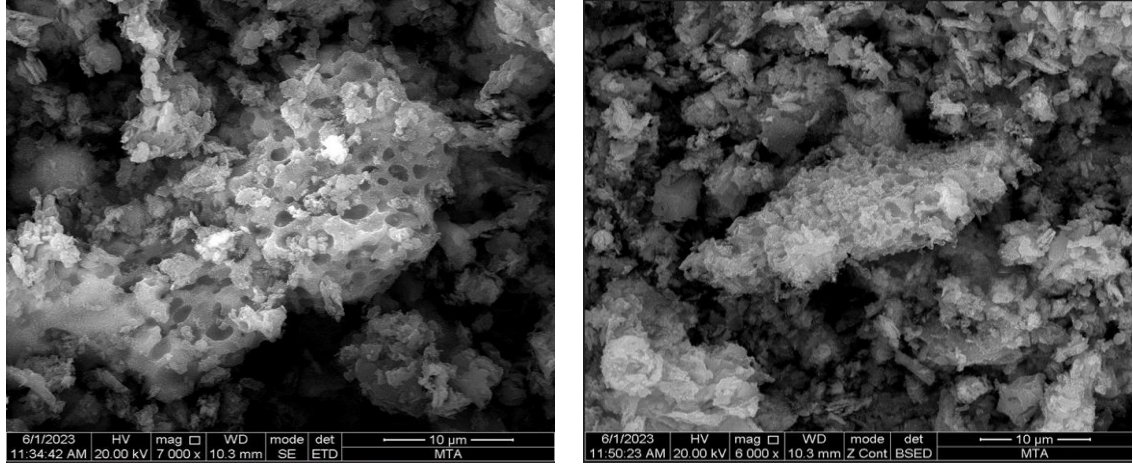
Farklı sentez koşullarında elde edilen MCM-41 mezogözenekli katalizörlerin morfolojisinin ve metal içeriğinin belirlenmesi için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.9 ile 4.16 arasında yer verilmiştir.



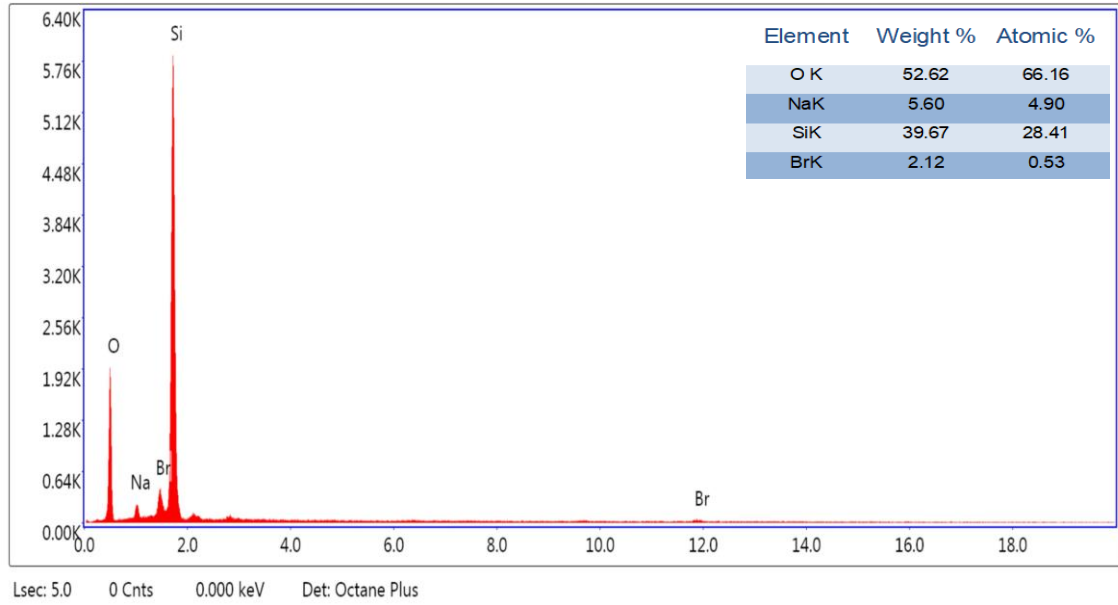
Şekil 4.9 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü



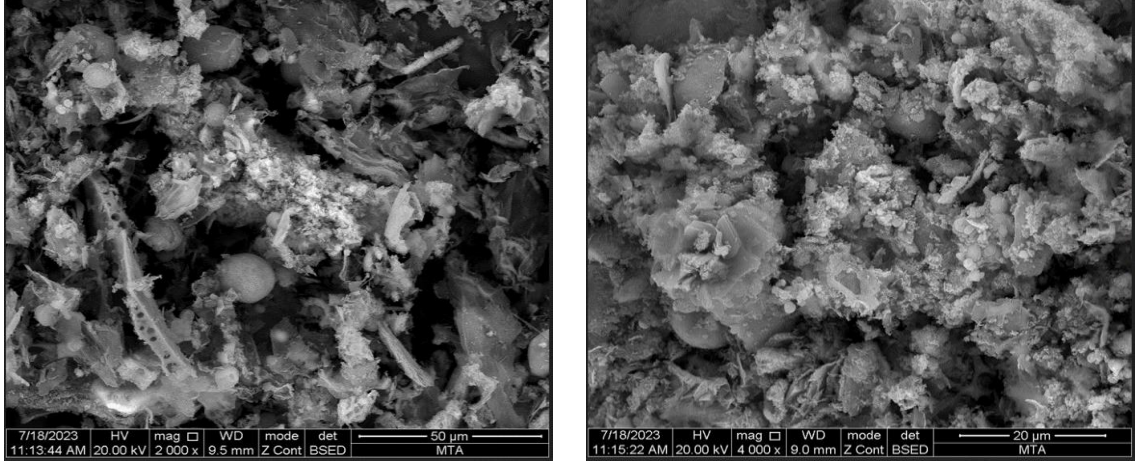
Şekil 4.10 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



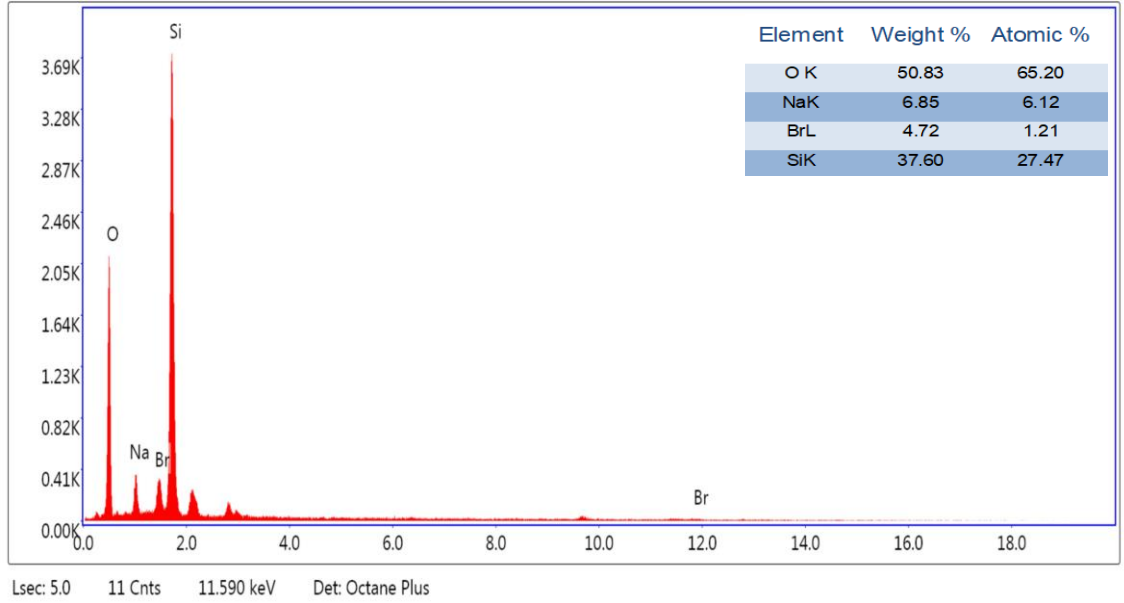
Şekil 4.11 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü



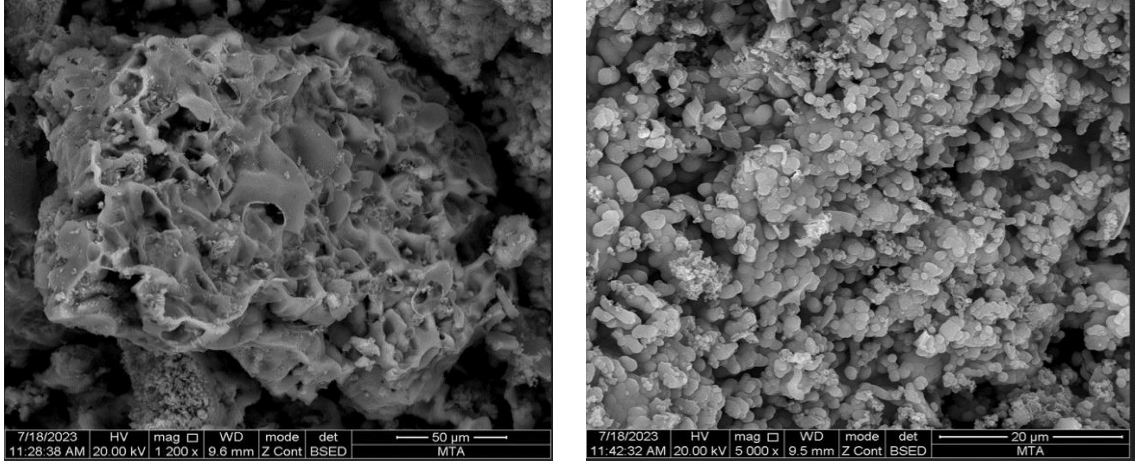
Şekil 4.12 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



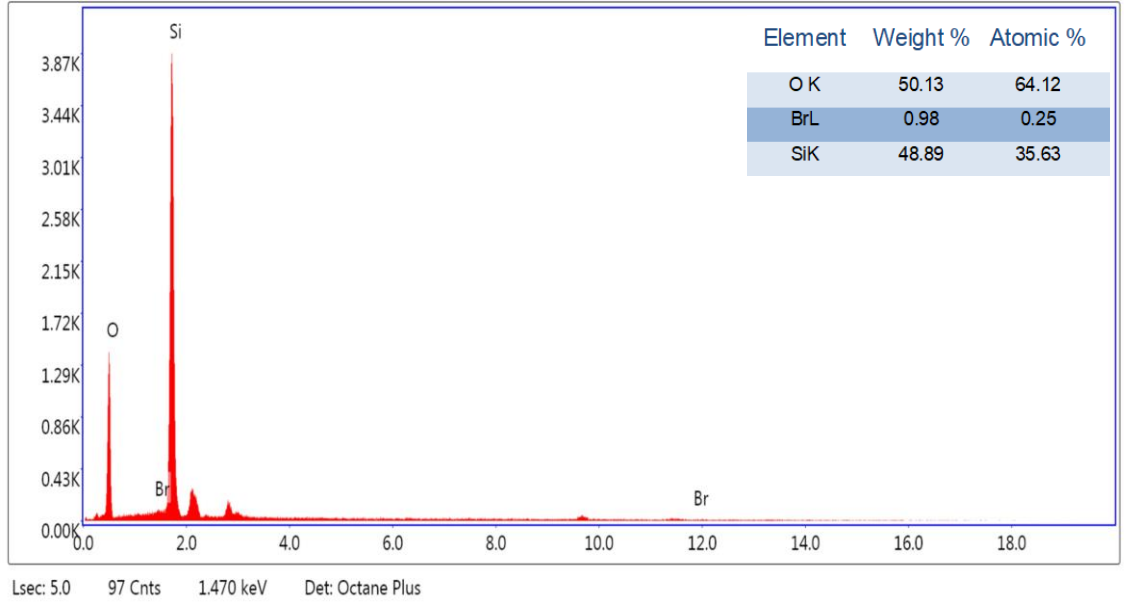
Şekil 4.13 TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 4.14 TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



Şekil 4.15 TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü



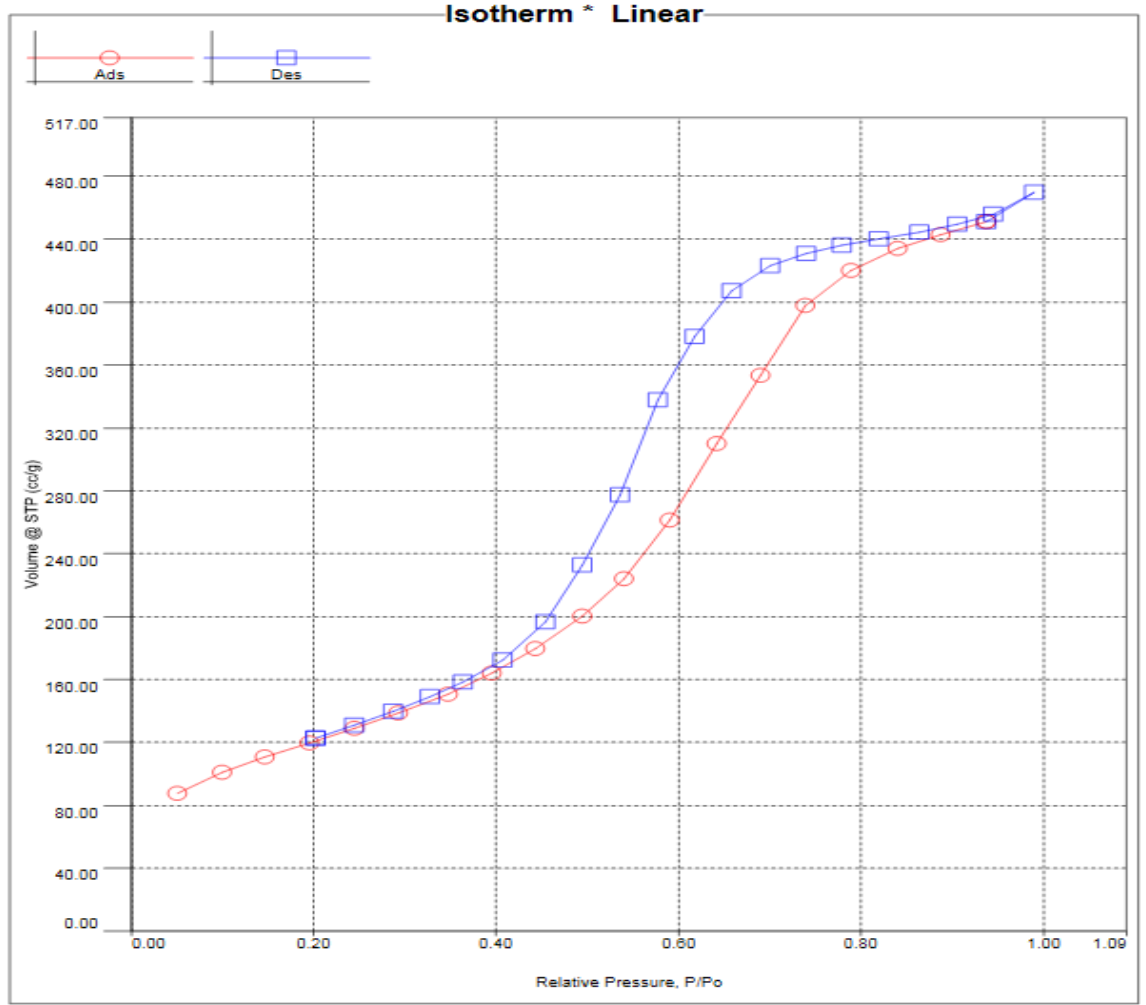
Şekil 4.16 TEOS çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

Silika kaynağı olarak sodyum silikatın kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen A1 numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde yapıda fiziksel kırılmaların başladığı gözlemlenmiştir. Sentezlenen katalizörün yapısını geliştirmek için uygulanan karıştırma işlemi sonucunda sentezlenen A1.1 numunesinin SEM görüntülerinden mezogözenekli yapının oluşmaya başladığı gözlenmiştir. EDS analizi sonuçlarına göre de kırılan yapıların O-Si-O şeklinde olduğu öngörülmektedir.

Silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen A3 numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde MCM-41'e ait hekzagonal yapının oluştuğu gözlenmemiştir. Sentezlenen katalizörün yapısını geliştirmek için uygulanan karıştırma işlemi sonucunda sentezlenen A3.1 numunesinin SEM görüntülerinden homojen olmayan küresel parçacıkların oluştuğu görülmektedir.

4.1.3 Saf MCM-41 katalizörlerinin BET analizi sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin XRD ve SEM analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde; optimum koşulun silika kaynağı olarak sodyum silikatın kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) metodu ile sentezlenen katalizörlerden elde edildiği gözlenmiştir. Bu koşulu sağlayan A1.1 kodlu numune için elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği şekil 4.17'de, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları ise çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.17 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği

Çizelge 4.3 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-41 katalizörünün BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları

Numune	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
A1.1	439,797	0,726	3,302

Elde edilen izoterm, literatürde yer alan çalışmalarla uyumlu bir biçimde, IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip izoterm benzemektedir. Bu izoterm, literatürde daha önce de belirtildiği gibi yapısında mezogözenek içeren mikrogözenekli katılara ait bir izotermdir (Chang vd. 2009).

Tip IV izotermde orta bağıl basınçlarda adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminin izlediği yolun farklılık göstermesi olgusu "histereis" olarak adlandırılmaktadır. Şekilden de görüldüğü üzere bağıl basıncın $0,40 < p/p_0 < 0,95$ olduğu aralıkta histereis oluşumuna rastlanmıştır. Gözeneklere gazın adsorblanması başlangıçta mikrogözeneklerde, daha sonra da mezogözeneklerde gerçekleşirken, adsorblanan gazın desorplanması sırasında gaz ilk olarak mezogözeneklerden daha sonra da mikrogözeneklerden uzaklaşmaktadır (Lowell vd. 1984). Mikro gözeneklerde adsorbsiyon ve desorbsiyon aynı mekanizma ile meydana gelmekte, gözenek duvarlarına yoğunlaşma ile adsorbsiyon ve gözenek duvarlarından buharlaşma ile desorbsiyon gerçekleşmektedir. Mezogözeneklerde ise bu iki fiziksel olay farklı yolları izlemekte, yani gözeneklerin dolumu gözenek duvarları üzerine yoğunlaşma ile tabakaların oluşumu şeklinde olurken, desorbsiyon ile gözeneklerin boşalması gözenek ağzından buharlaşma şeklinde gerçekleşmektedir.

MCM-41 katalizörlerinin çok noktalı BET yüzey alanı değeri, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerindeki $0,30 < p/p_0 < 0,05$ aralığında adsorplanan azot hacmi değerinden hesaplanmıştır. Malzemelerin gözenek boyut dağılımları ve toplam gözenek hacimlerinin belirlenmesinde desorpsiyon izoterm verileri kullanılmıştır. Adsorbsiyon/desorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak $p/p_0 = 0,99$ desorpsiyon basınç değerinde gözenekten desorplanan gaz hacminin sıvı hacmine dönüştürülmesi ile toplam gözenek hacim değeri belirlenmiştir.

4.2 Saf MCM-48 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

Silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), mineralleştirici malzeme olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörleri B1, sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörleri de B2 olarak adlandırılmıştır.

Silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), mineralleştirici malzeme olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörleri sırasıyla B3, sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörleri de B4 olarak adlandırılmıştır.

Elde edilen XRD analizi sonuçlarına göre, sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen ürününün yapısını geliştirmek için sonokimyasal sentez işlemi sonrası ürün bir gece manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra filtrasyon ve kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. Mineralleştirici kaynağı olarak sodyum hidroksit çözeltisi ile etil alkol kullanılarak uygulanan yeni yöntemle sentezlenen MCM-48 katalizörleri sırasıyla B1.1 ve B3.1 olarak adlandırılmıştır.

Sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile yapılan sentez işleminde optimum sentez süresinin elde edilmesi için hidrotermal sentez basamağı iki farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Mineralleştirici kaynağı olarak sodyum hidroksit çözeltisi ile etil alkol kullanılarak yapılan hidrotermal sentez işleminin 4 gün sürdüğü MCM-48 katalizörleri sırasıyla B2 ve B4 olarak adlandırılırken, hidrotermal sentez işleminin 1 gün sürdüğü MCM-48 katalizörleri sırasıyla B2.1 ve B4.1 olarak adlandırılmıştır.

Farklı silika ve mineralleştirici kaynakları kullanılarak farklı yöntemlerle sentezlenen mezogözenekli katalizör numuneleri için yapılan kodlamalara çizelge 4.4'te yer verilmiştir.

Çizelge 4.4 Sentezlenen mezogözenekli katalizörlerin numune kodları

	<i>Sonokimyasal Sentez Yöntemi</i>	<i>Sonokimyasal Sentez Yöntemi + Karıştırma (1 gece)</i>	<i>Sonokimyasal Sentez Destekli Hidrotermal Sentez Yöntemi (4 gün bekleme)</i>	<i>Sonokimyasal Sentez Destekli Hidrotermal Sentez Yöntemi (1 gün bekleme)</i>
--	--	--	--	--

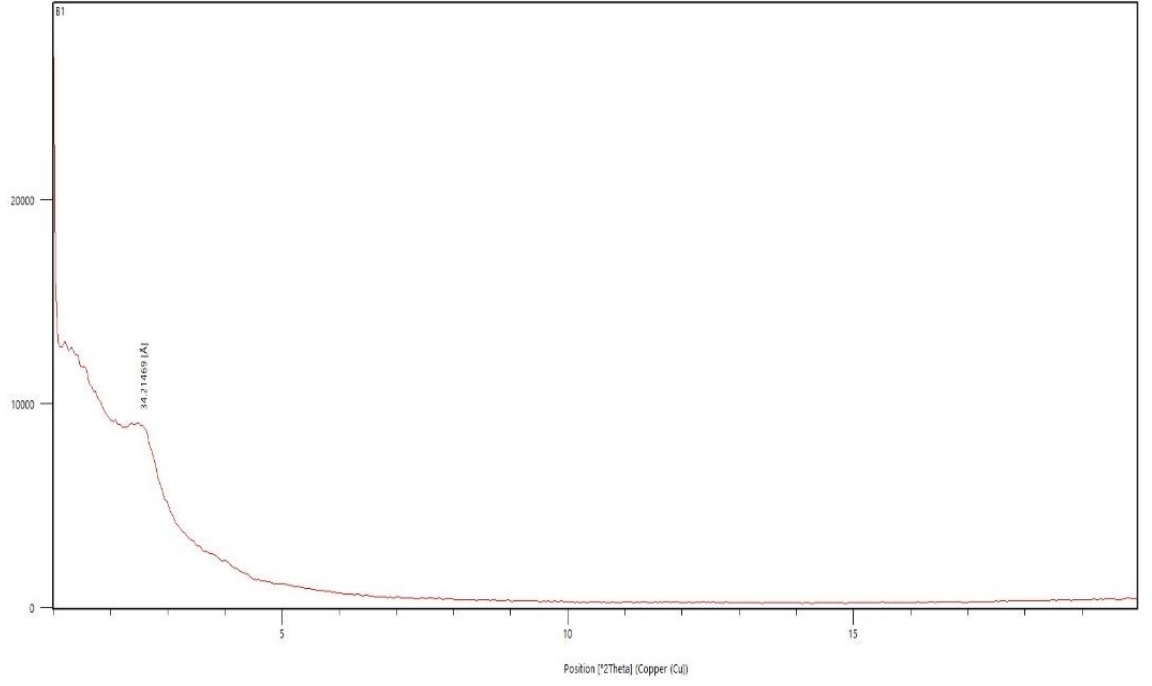
MCM-48

Mineralleştirici	Numune Kodu	Numune Kodu	Numune Kodu	Numune Kodu
NaOH	B1	B1.1	B2	B2.1
Etil alkol	B3	B3.1	B4	B4.1

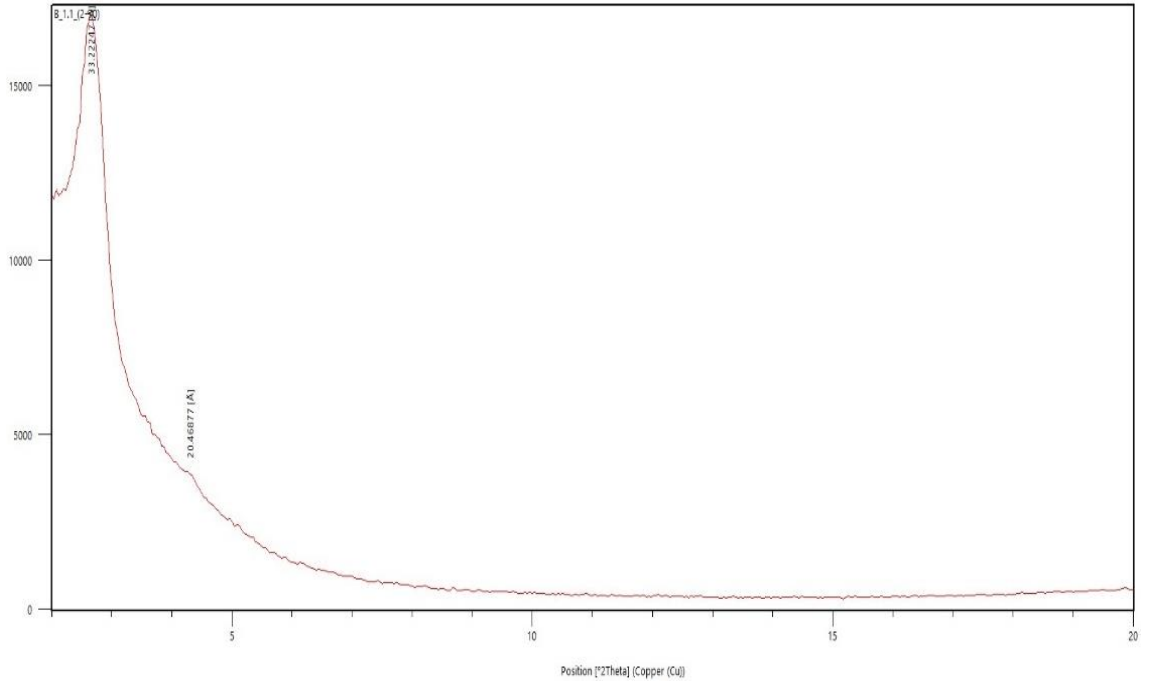
4.2.1 Saf MCM-48 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları

Farklı sentez koşullarında elde edilen MCM-48 mezogözenekli katalizörlerin yapı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analiz sonuçlarına şekil 4.18 ile 4.25 arasında yer verilmiştir.

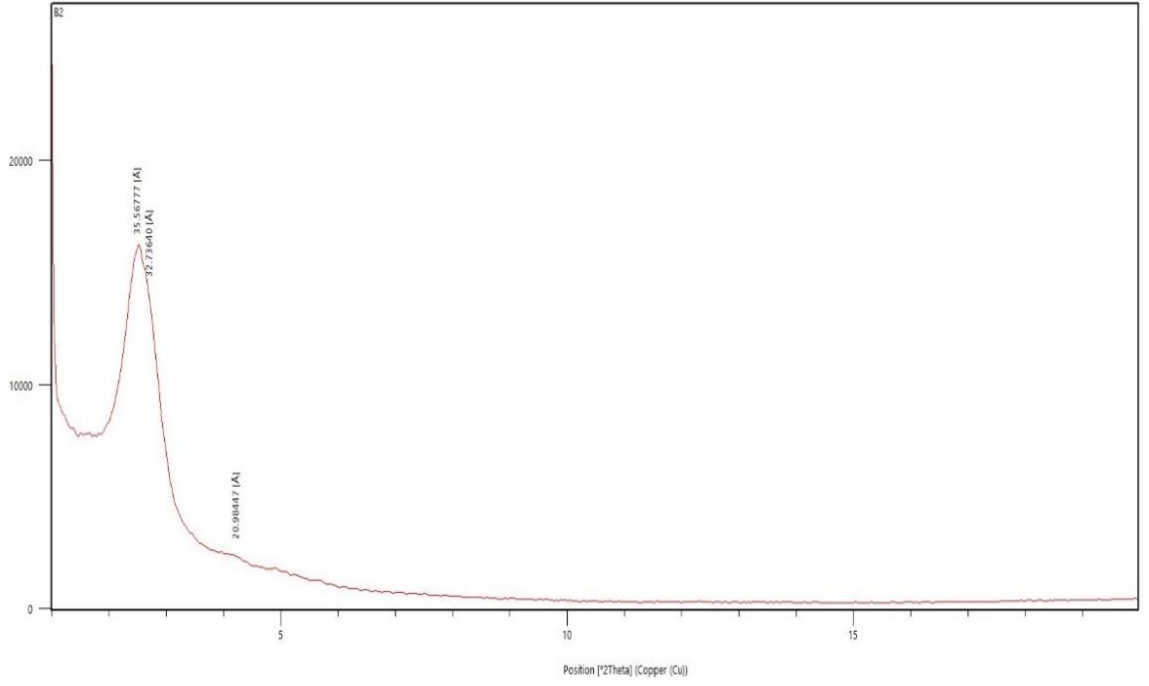
Literatürde MCM-48 katalizörlerinin XRD kırınım desenleri incelendiğinde, $2\theta = 2-10^\circ$ açı aralığında pik verdikleri ve en yüksek şiddete sahip pikin $2,4^\circ$ civarında elde edildiği görülmektedir.



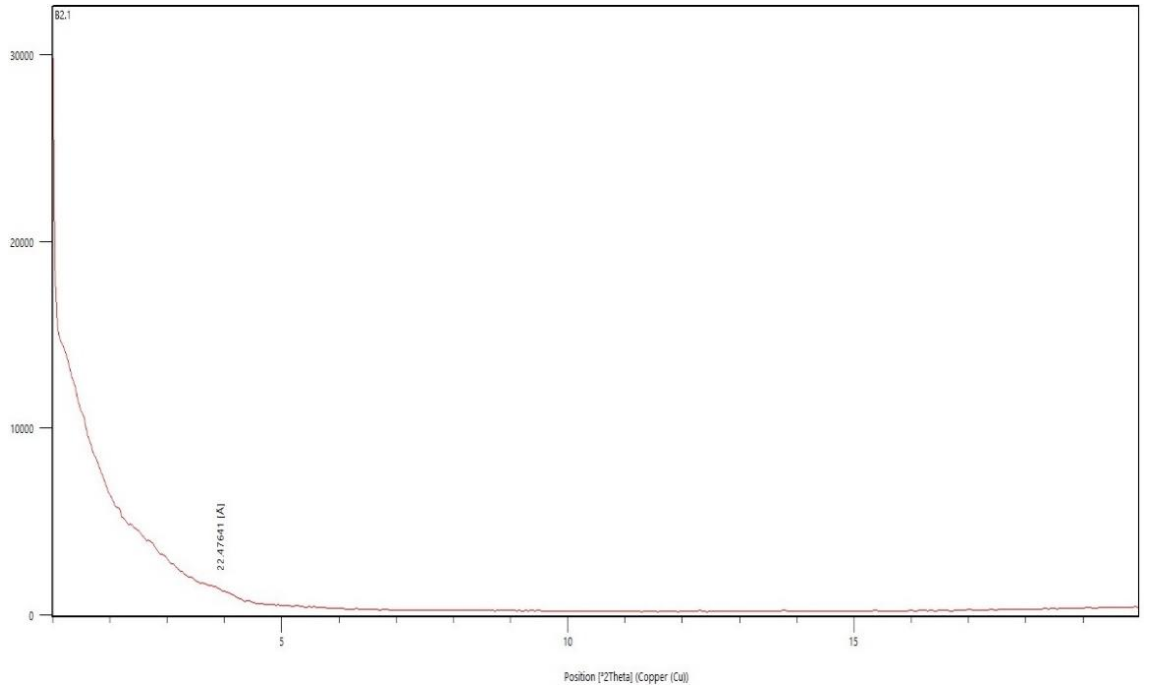
Şekil 4.18 Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği



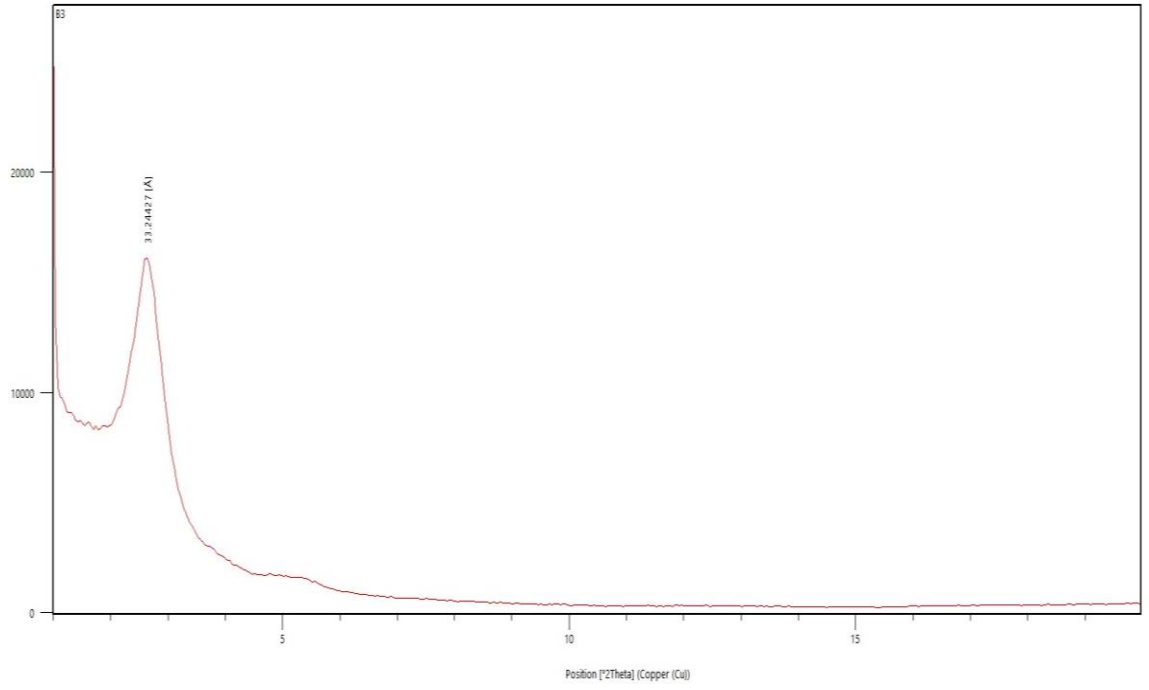
Şekil 4.19 Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği



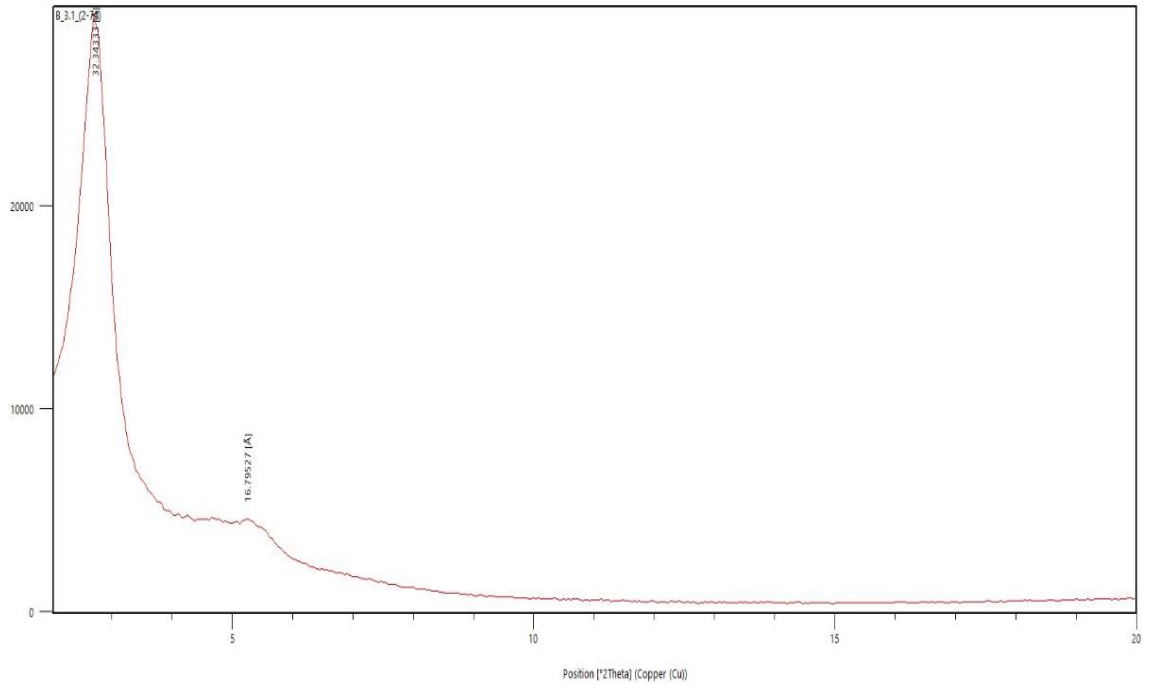
Şekil 4.20 Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (4 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği



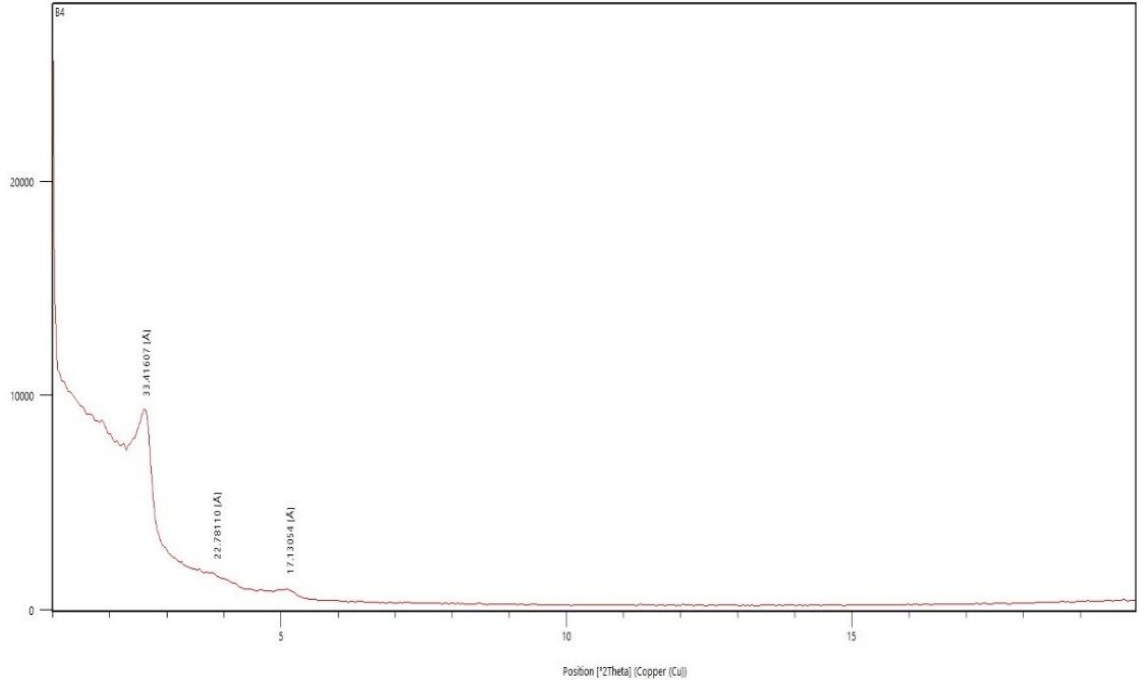
Şekil 4.21 Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (1 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği



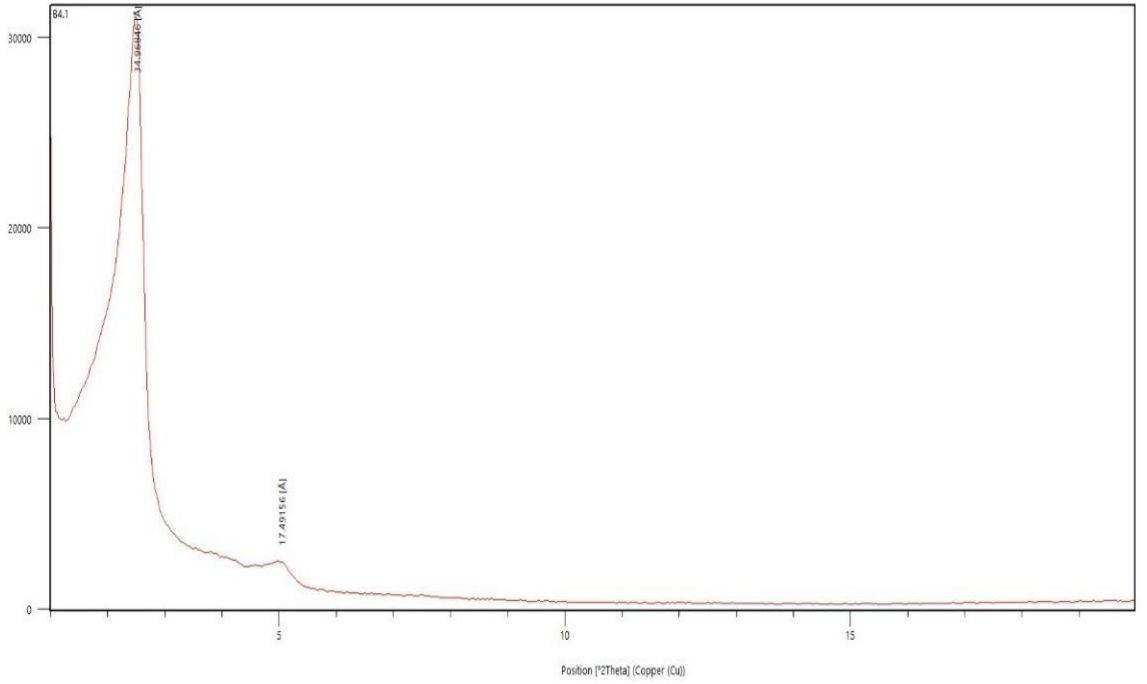
Şekil 4.22 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.23 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.24 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (4 gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.25 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi (1gün bekleme süreli) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün XRD grafiği

Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen B1 numunesi için MCM-48 katalizörüne ait pikler elde edilmekle birlikte, belirgin olarak gözlenememektedir. B1.1 numunesi için keskin bir karakteristik (211) piki ile birlikte daha zayıf şiddette (220) piki görülmektedir.

Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen B2 numunesi için keskin bir karakteristik (211) piki ile birlikte daha zayıf şiddette (220) piki görülmektedir. B2.1 numunesi için MCM-48 katalizörüne ait piklerin oluşmadığı görülmektedir.

XRD analiz sonuçları mineralleştirici olarak sodyum hidroksitin kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemi ve sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile düzgün kristal yapısında MCM-48 katalizörlerinin sentezlenebileceğini göstermektedir.

Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen B3 ve B3.1 numunesi için keskin bir karakteristik (211) piki gözlenirken $2,5^{\circ}$ - $3,5^{\circ}$ aralığında elde edilmesi beklenen ikincil (220) pikinin her iki numunede de bulunmadığı gözlemlenmiştir. Buna rağmen, $4,0^{\circ}$ - 6° aralığında elde edilmesi beklenen ikincil (420) ve (431) pikleri her iki numune için de elde edilmiştir. Bu piklerin oluşması, yapının düzenli olduğunu ve gözeneklerin kübik yapıda olduğunu göstermektedir.

Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen B4 numunesi için keskin bir karakteristik (211) piki ile birlikte daha zayıf şiddette (220) ve (420) pikleri görülmektedir. B4.1 numunesi için keskin bir karakteristik (211) piki ile birlikte belirgin bir (420) piki görülmektedir.

XRD analizi sonuçları mineralleştirici olarak etil alkolün kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemi ve sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile düzgün kristal yapısında MCM-48 katalizörlerinin sentezlenebileceğini göstermektedir.

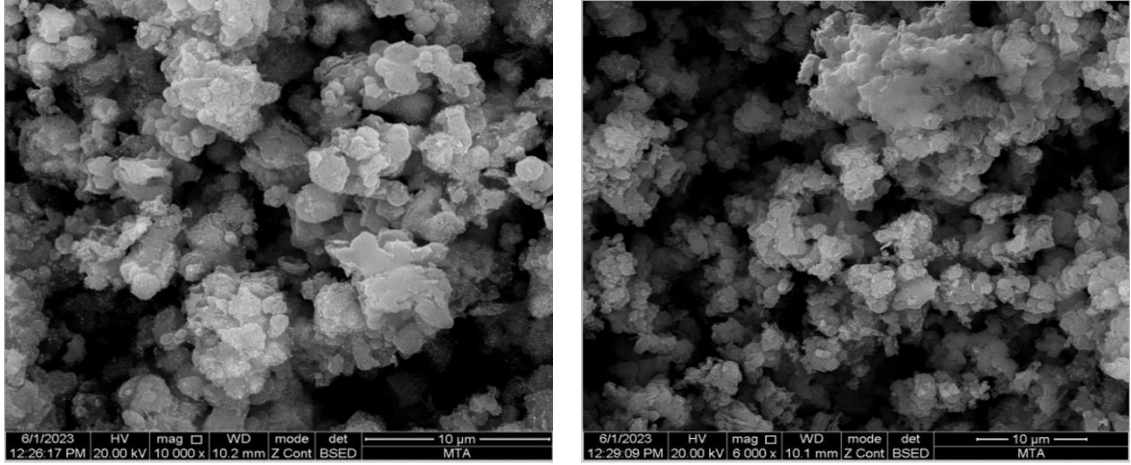
Farklı sentez koşullarında elde edilen MCM-48 mezogözenekli katalizörlerinin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özelliklerine çizelge 4.5'te yer verilmiştir.

Çizelge 4.5 Saf MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler

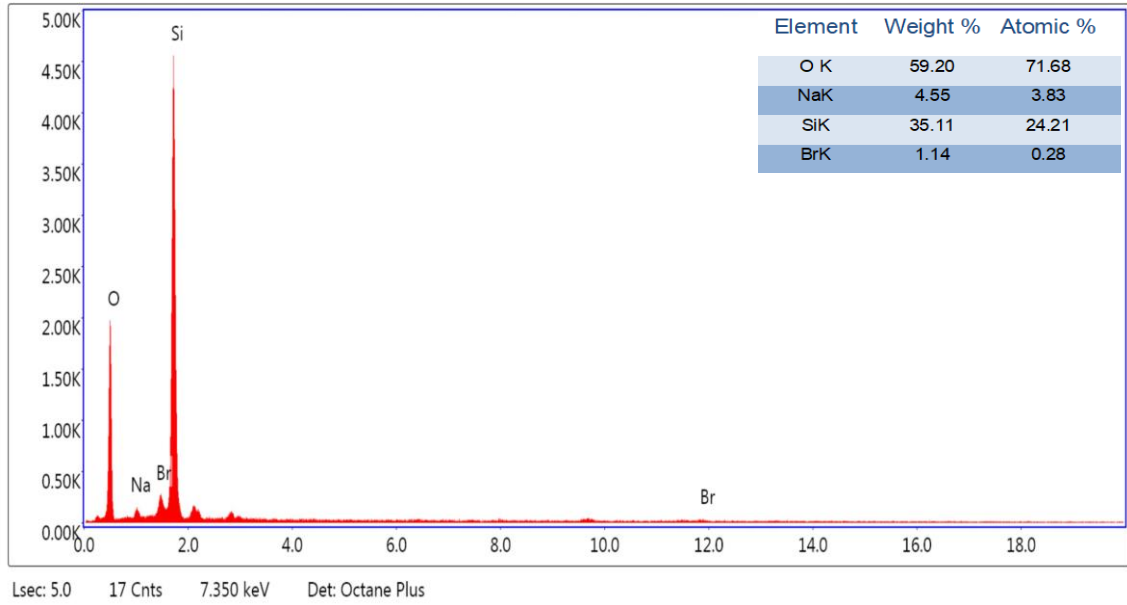
Numune	2θ ($^{\circ}$)	d_{100} değeri (nm)	a_0 (nm)
B1	2,43	3,42	8,38
B1.1	2,45	3,32	8,13
B2	2,35	3,56	8,72
B2.1	3,87	2,25	5,51
B3	2,47	3,32	8,13
B3.1	2,42	3,23	7,91
B4	2,45	3,34	8,18
B4.1	2,43	3,50	8,57

4.2.2 Saf MCM-48 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları

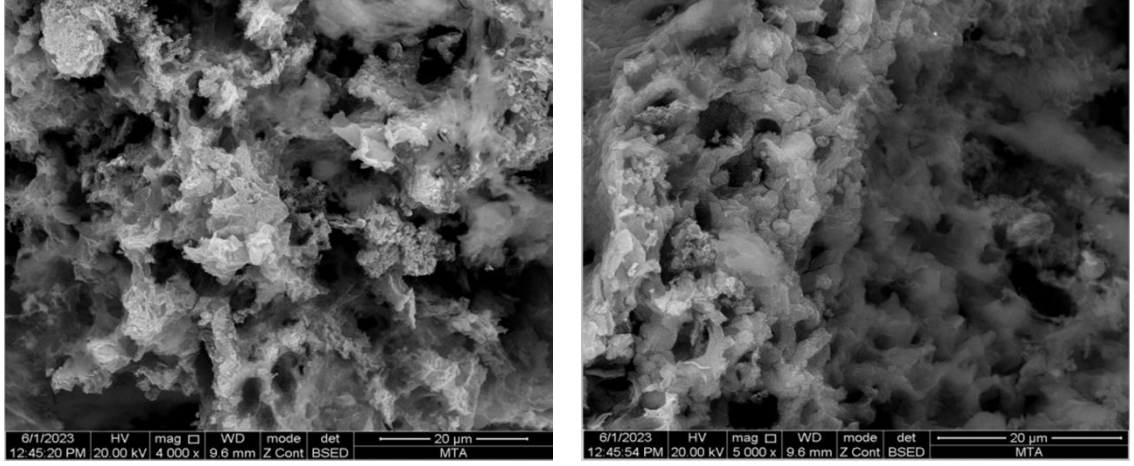
Farklı sentez koşullarında elde edilen MCM-48 mezogözenekli katalizörlerin morfolojisinin ve metal içeriğinin belirlenmesi için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.26 ile 4.33 arasında yer verilmiştir.



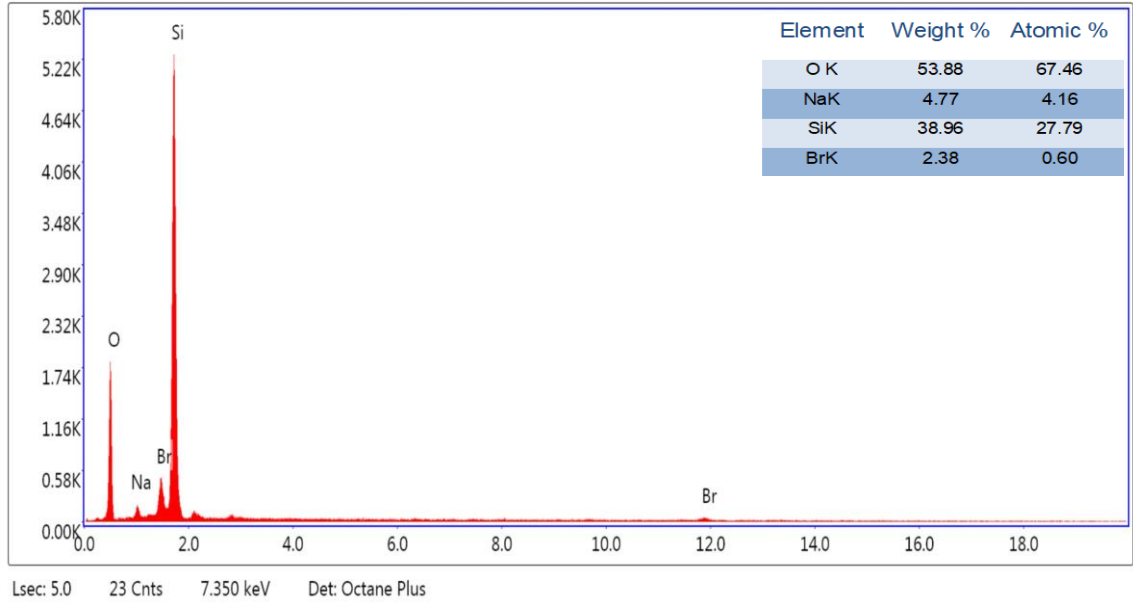
Şekil 4.26 Mineraleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü



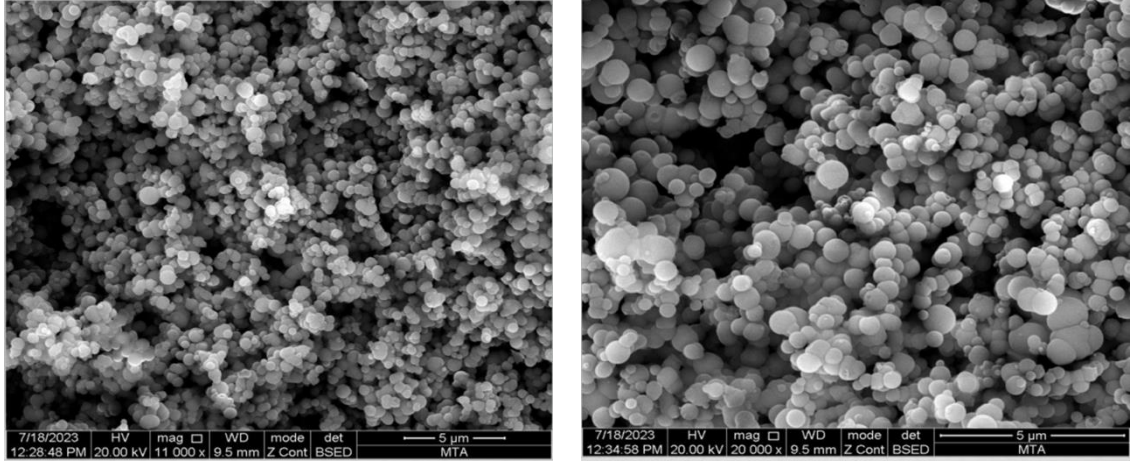
Şekil 4.27 Mineraleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



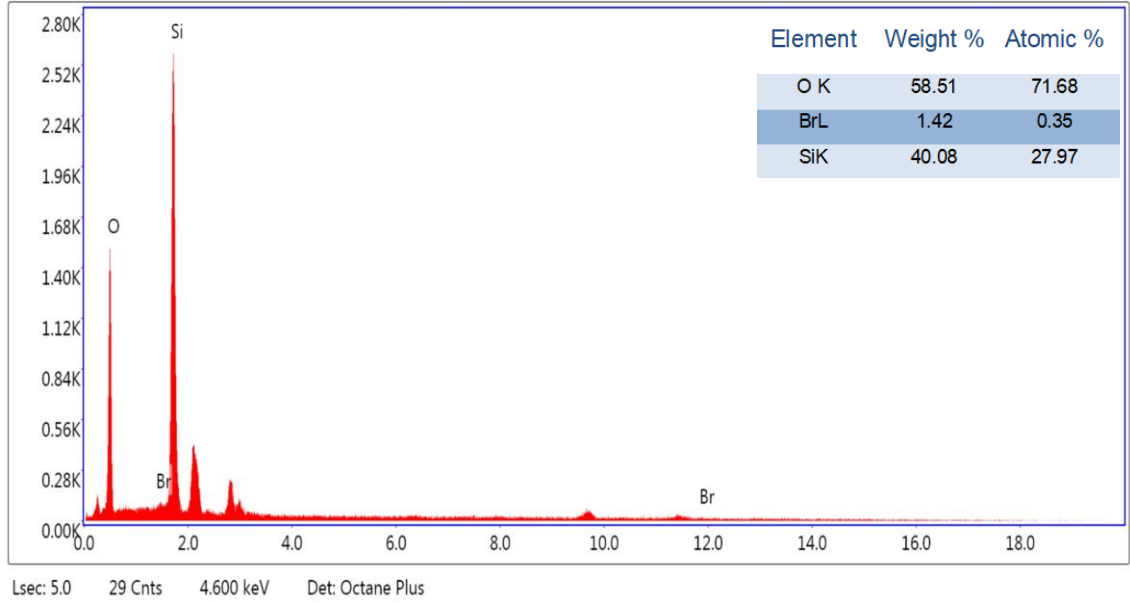
Şekil 4.28 Mineraleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü



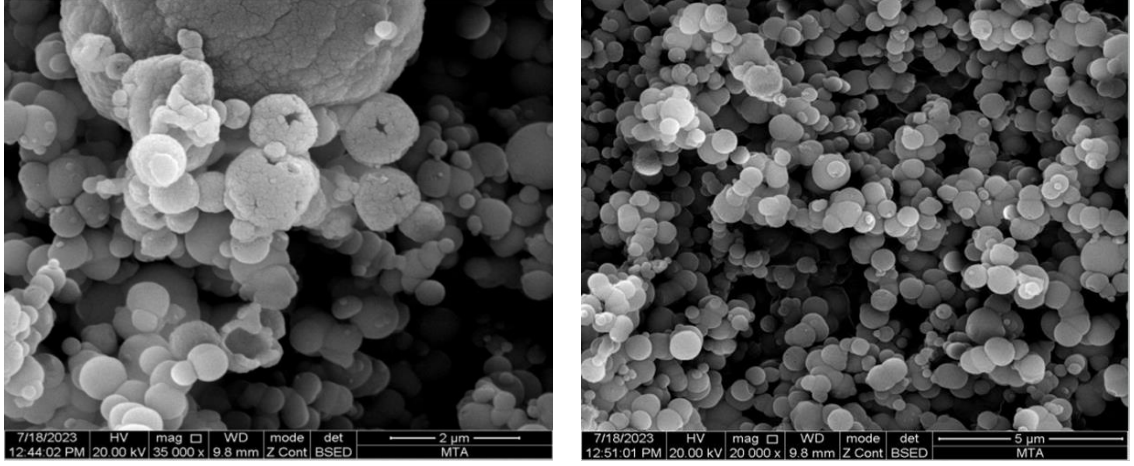
Şekil 4.29 Mineraleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



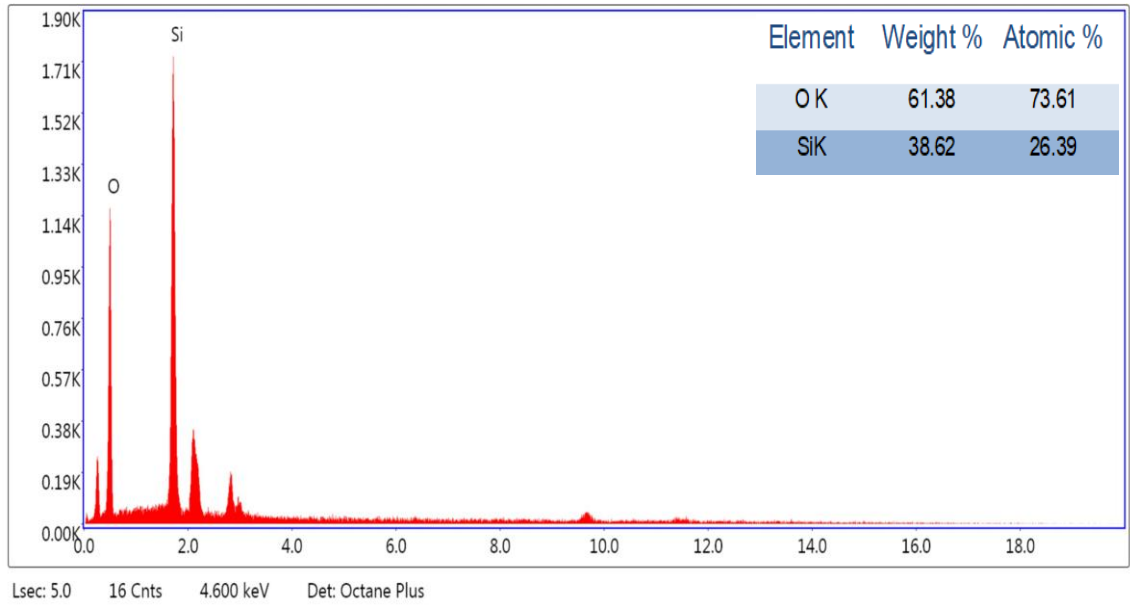
Şekil 4.30 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 4.31 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



Şekil 4.32 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



Şekil 4.33 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

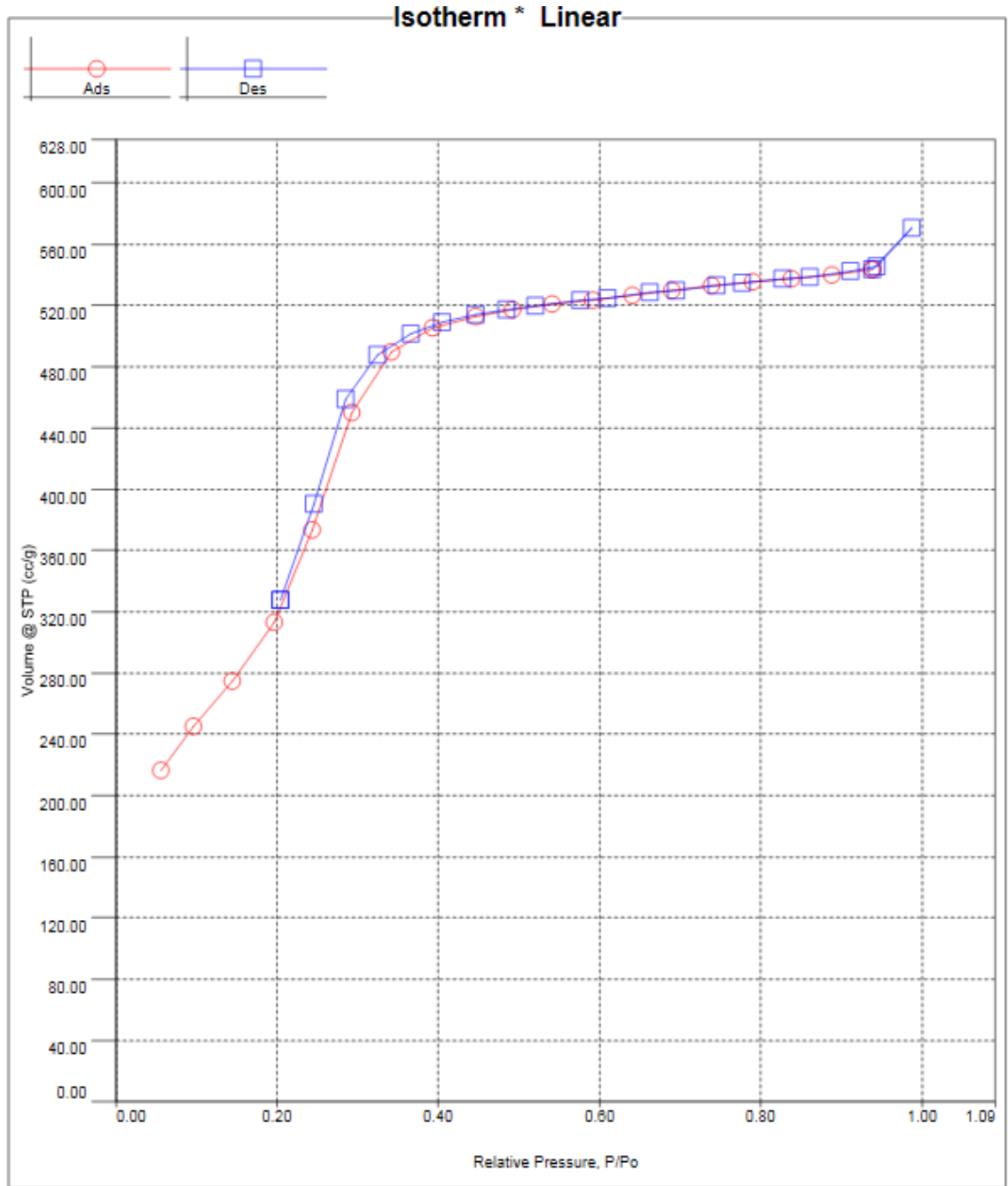
Mineralleştirici olarak NaOH çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen B1 numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde kübik yapıların oluşmaya başladığı gözlenmektedir. Sentezlenen katalizörün yapısını geliştirmek için uygulanan karıştırma işlemi sonucunda sentezlenen B1.1 numunesinin SEM görüntülerinden gözenekli yapıların kısmen oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir.

Mineralleştirici olarak etil alkolün kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen B3 numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde, literatür araştırmalarında yer alan SEM görüntülerinde de belirtildiği üzere (Yargıç 2011) katalizörün çoğunlukla küresel parçacıklardan oluştuğu, ancak parçacık boyutunun homojen olmadığı ve parçacıkların birleşerek kümeleştiği gözlenmektedir.

Sentezlenen katalizörün yapısını geliştirmek için uygulanan karıştırma işlemi sonucunda sentezlenen B3.1 numunesinin SEM görüntülerinden de MCM-48 katalizörünün, literatür araştırmalarında yer alan SEM görüntülerinde de belirtildiği üzere (Yüksel 2019), homojen ve küresel parçacıklardan oluştuğu ve parçacıkların birbirleriyle birleşerek kümeleştiği görülmektedir.

4.2.3 Saf MCM-48 katalizörlerinin BET analizi sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin XRD ve SEM analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde; optimum koşulun mineralleştirici olarak etil alkolün kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) metodu ile sentezlenen katalizörlerden elde edildiği gözlenmiştir. Bu koşulu sağlayan B3.1 kodlu numune için elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği şekil 4.34'te, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları ise çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.34 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği

Şekil 4.34 incelendiğinde, sentezlenen MCM-48 katalizörüne ait izotermin II. tip izoterme sahip olduğu görülmektedir. Bu izoterm, kılcal yoğunlaşmanın tamamlandığı ve doygunluk noktasına gelindiğinde adsorplanan maddenin sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrıldığını göstermektedir.

Adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminden görüldüğü gibi p/p_0 'ın 0,98 olduğu değerde adsorblanan gaz hacmi 570,405 cm³/g ve p/p_0 'ın 0,05 olduğu bölgede adsorblanan gaz hacmi 216,279 cm³/g olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.6 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) ile sentezlenen MCM-48 katalizörünün BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları

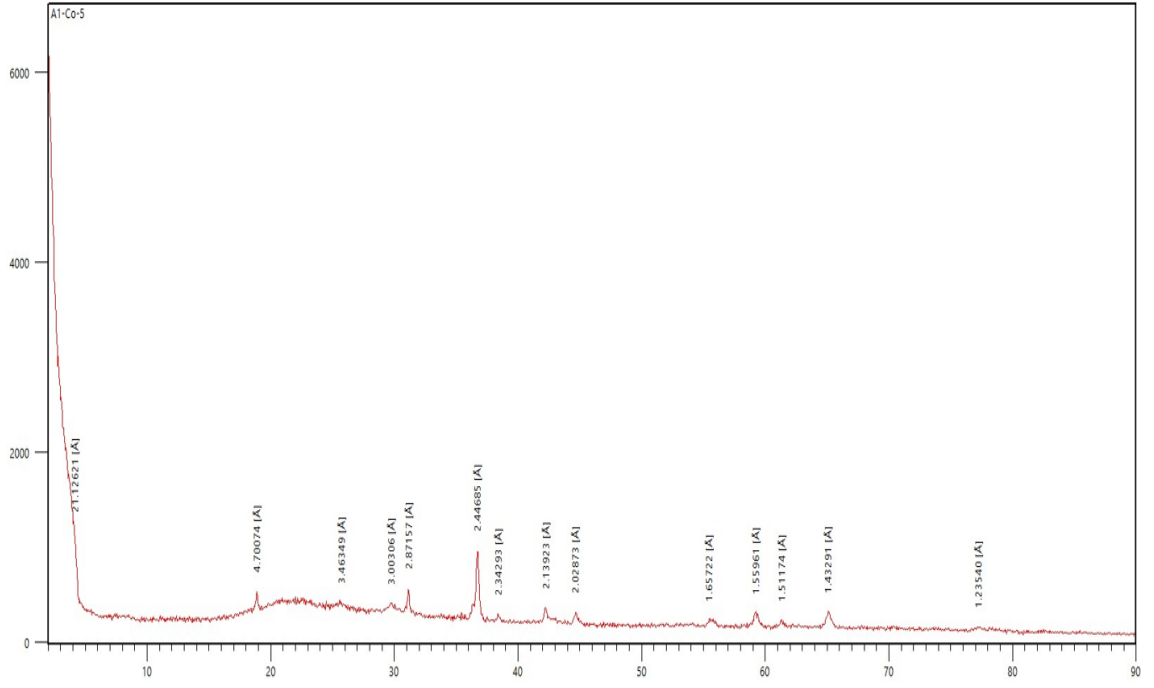
Numune	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
B3.1	1474,775	0,882	1,197

4.3 Metalik MCM-41 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

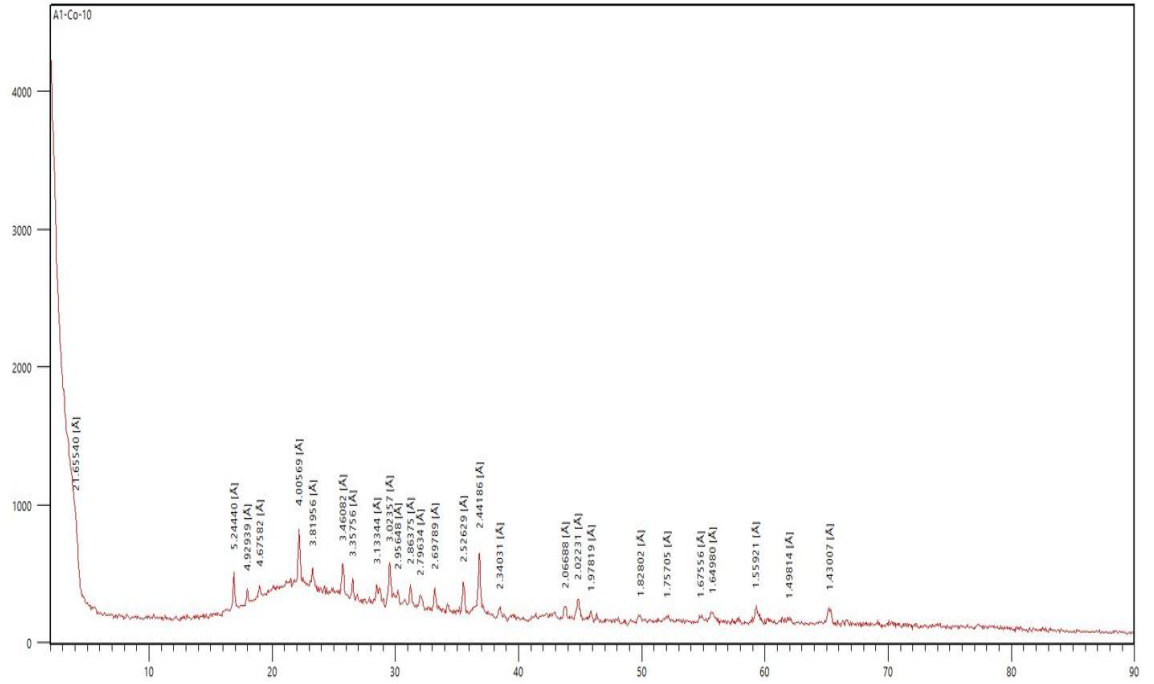
Saf MCM-41 katalizörlerinin sentezlenmesinin ardından karakterizasyon sonuçları değerlendirilerek doğrudan sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) metodu ile silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanılarak sentez çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir.

4.3.1 Metalik MCM-41 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları

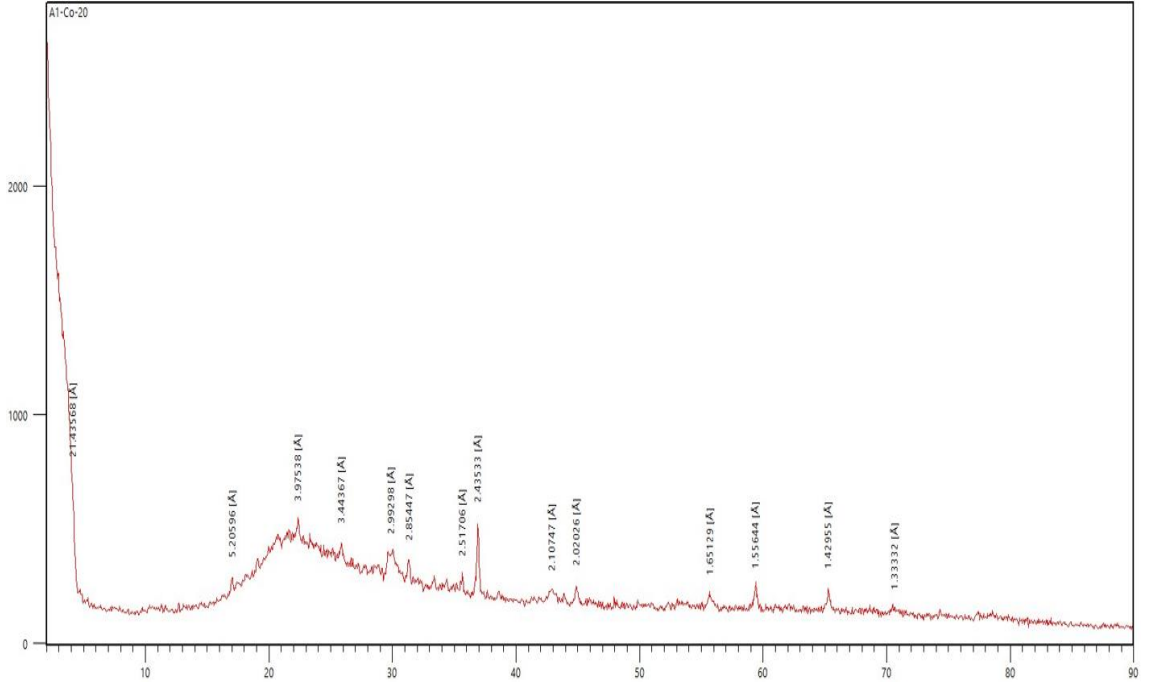
Farklı metal/Si (1/5, 1/10 ve 1/20) oranlarında Co metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-41 mezogözenekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonuçlarına şekil 4.35 ile 4.37 arasında yer verilmiştir. Metal destekli katalizörlerin XRD analizlerinde $2\theta = 2-90^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmıştır.



Şekil 4.35 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.36 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.37 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün XRD grafiği

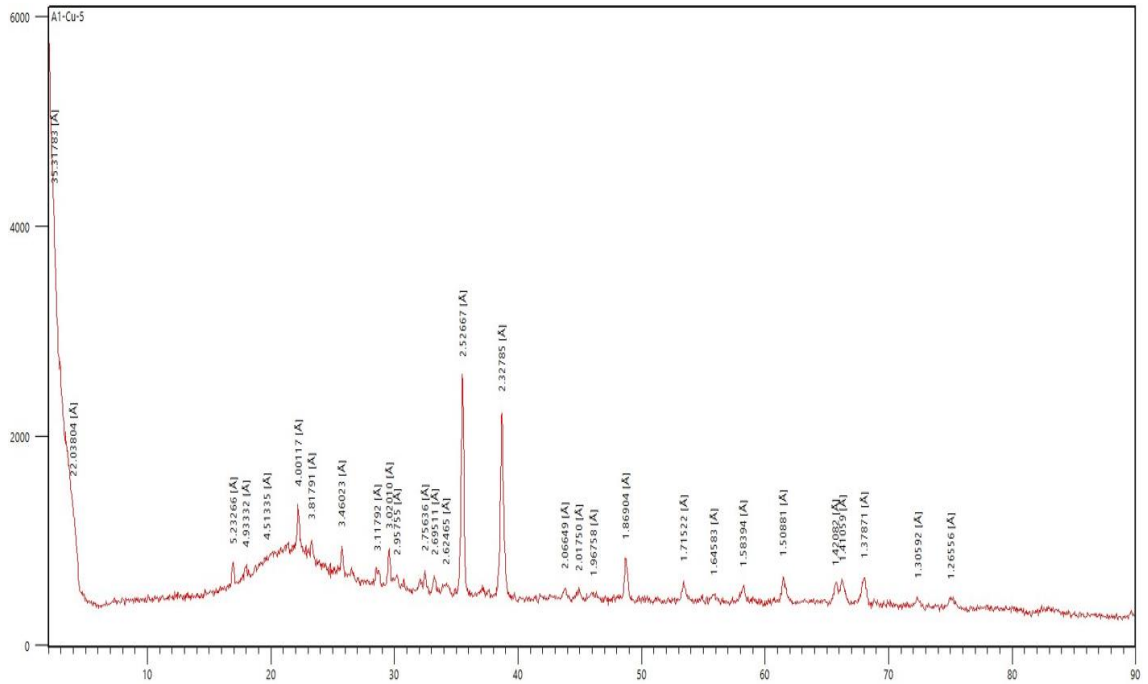
Co metali eklenmiş MCM-41 numunelerinin tümünde MCM-41 katalizörüne ait XRD piklerinin gözlenmesi metal ilavesi ile mezogözenekli yapının korunduğunu ve yapıda çökme olmaksızın 1/20 oranına kadar metal yüklemesinin yapılabildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, XRD desenlerinde (100) kırınım pikinin yoğunluğunun yapıdaki metal miktarının artmasıyla önemli ölçüde azaldığı gözlenmektedir. Kobalt oksit (Co_3O_4) nano parçacıklarının karakteristiği olan pikler ($2\theta = 37,20^\circ, 45,00^\circ, 59,30^\circ$ ve $65,20^\circ$, JCPDS: 42-1467) tüm oranlarda gözlenmektedir. Bu nano-oksitlere ait kırınım piklerinin MCM-41 yapısına karşılık gelen ana piklere kıyasla yoğunluk açısından çok daha zayıf olduğu belirtilmelidir. Nano-oksitlere ait kırınım piklerinin düşük yoğunlukta olması parçacıkların MCM-41 yapısının dış yüzeyinde veya mezogözeneklerin içinde düşük miktarlarda bulunabileceğini göstermektedir.

Farklı metal/Si oranlarında Co metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-41 mezogözenekli katalizörlerinin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özelliklerine çizelge 4.7’de yer verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan yapıya eklenen kobalt metalinin kristal örgü içine yerleşerek birim hücre boyutlarında artışa sebep olduğu belirlenmiştir.

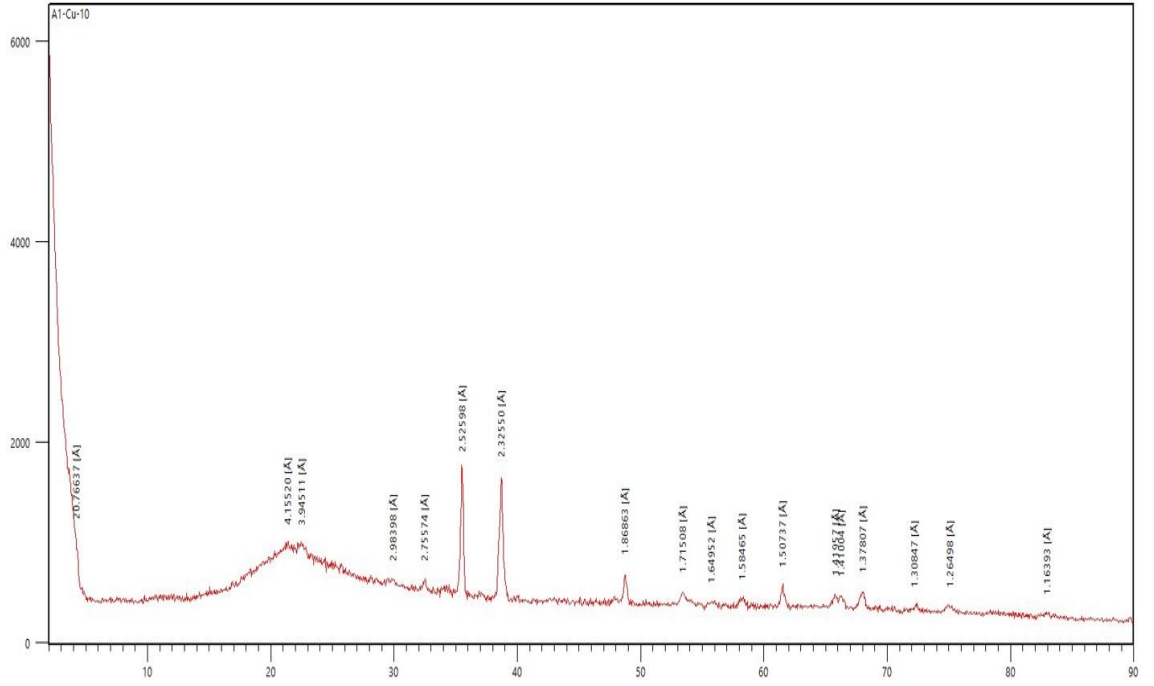
Çizelge 4.7 Farklı metal/Si oranlarında Co-MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler

Numune	2 θ ($^{\circ}$)	d ₁₀₀ değeri (nm)	a ₀ (nm)
A1Co-5	2,25	3,36	3,88
A1Co-10	2,30	3,80	4,39
A1Co-20	2,05	4,01	4,63

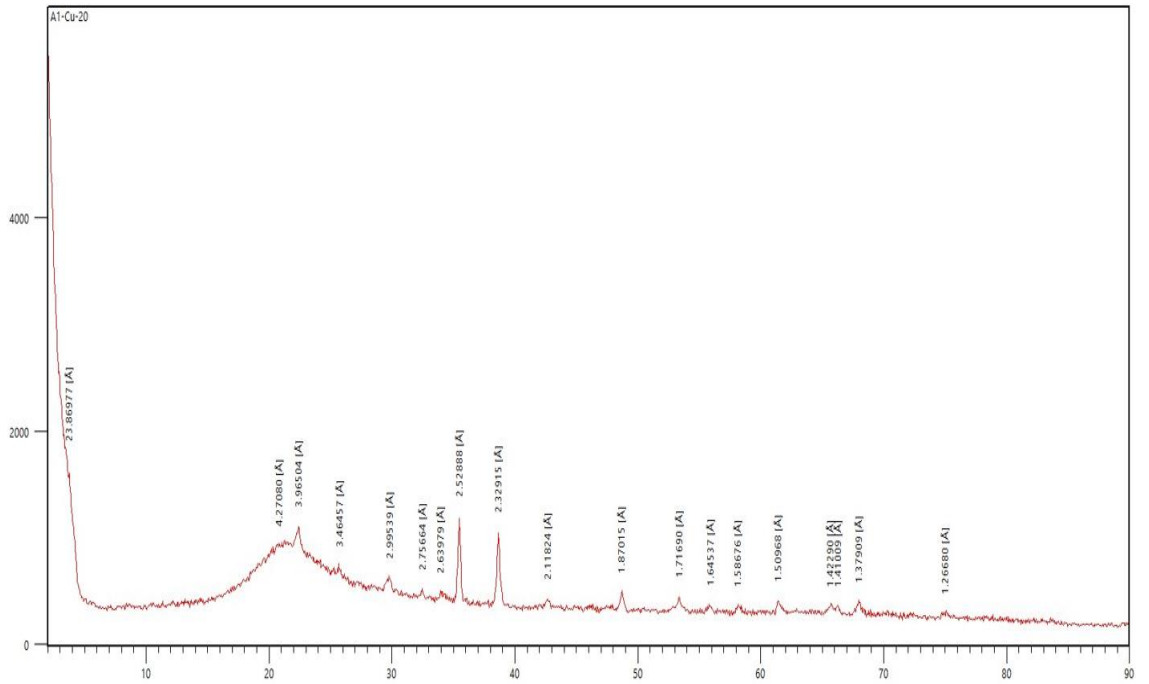
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Cu metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-41 mezogözenekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonuçlarına şekil 4.38 ile 4.40 arasında yer verilmiştir.



Şekil 4.38 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.39 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si: 1/10) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.40 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si: 1/20) katalizörünün XRD grafiği

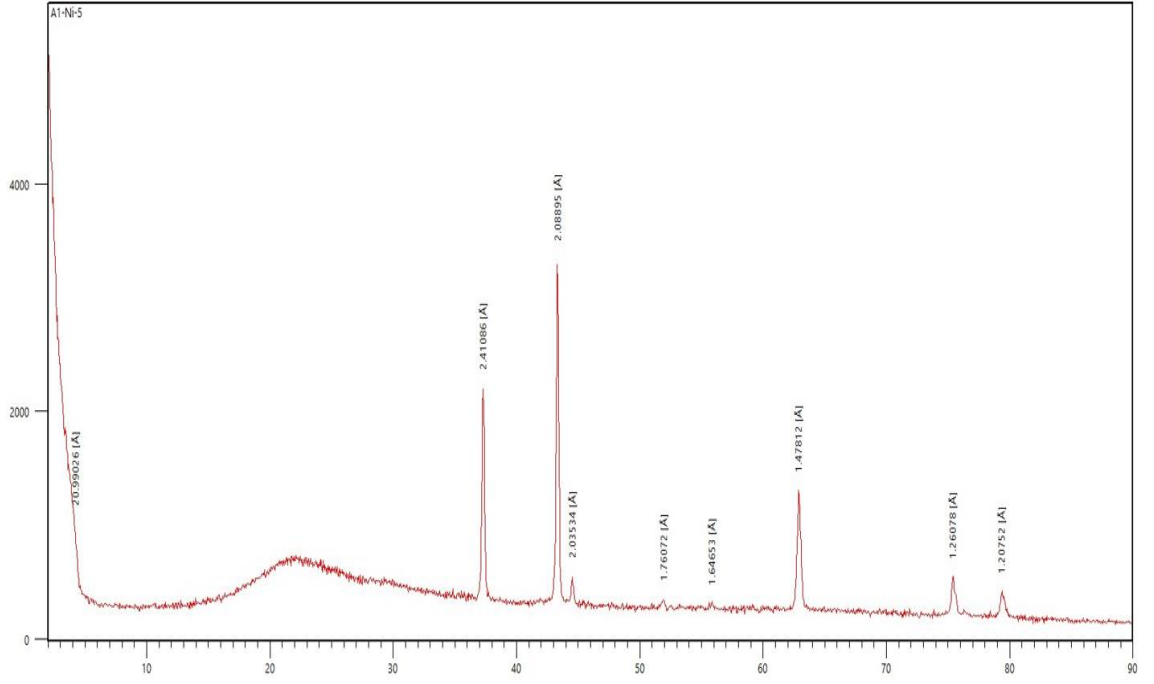
MCM-41 yapısına Cu metali eklendiğinde, mezogözenekli yapının korunduğu ancak metal oranı arttıkça MCM-41'e ait pik yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir. Tüm Cu metali destekli MCM-41 katalizörlerinin XRD spektrumlarında CuO parçacıklarının karakteristiği olan $2\theta=35,50$ ve $39,00^\circ$ (JCPDS: 80-1917) değerlerinde iki pik gözlemlenirken, Cu₂O parçacıklarının karakteristiği olan $2\theta=36,50^\circ$ değerindeki XRD piki (JCPDS: 77-0199) gözlenmemiştir. 1/5 ve 1/10 oranında metal yüklü katalizörlerin CuO nano-oksitlere ait kırınım piklerinin daha yoğun ve düzgün olması bu parçacıkların MCM-41 yapısında düzgün kristal formunda bulunabileceğini göstermektedir.

Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Cu metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-41 mezogözenekli katalizörlerinin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özellikleri çizelge 4.8'de verilmiştir. Yapıya eklenen bakır metalinin kristal örgü içine yerleşerek birim hücre boyutunu arttırdığı gözlenmiştir.

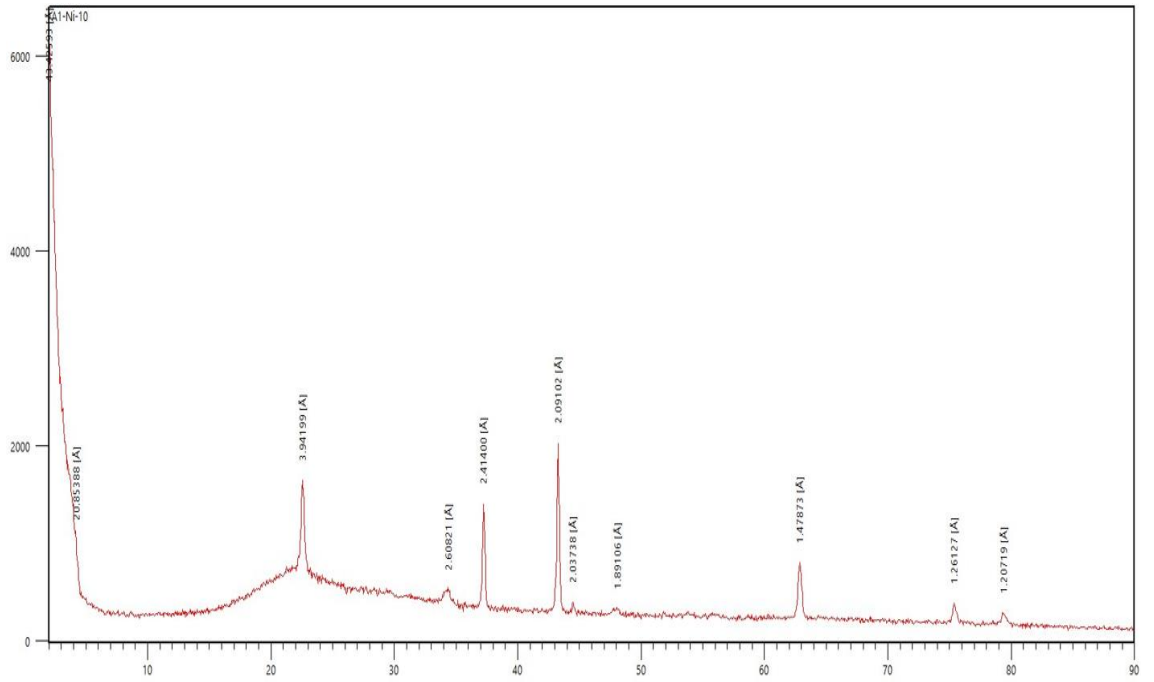
Çizelge 4.8 Farklı metal/Si oranlarında Cu-MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler

Numune	2θ ($^\circ$)	d_{100} değeri (nm)	a_0 (nm)
A1Cu-5	2,60	3,01	3,48
A1Cu-10	2,10	3,36	3,88
A1Cu-20	2,40	3,75	4,33

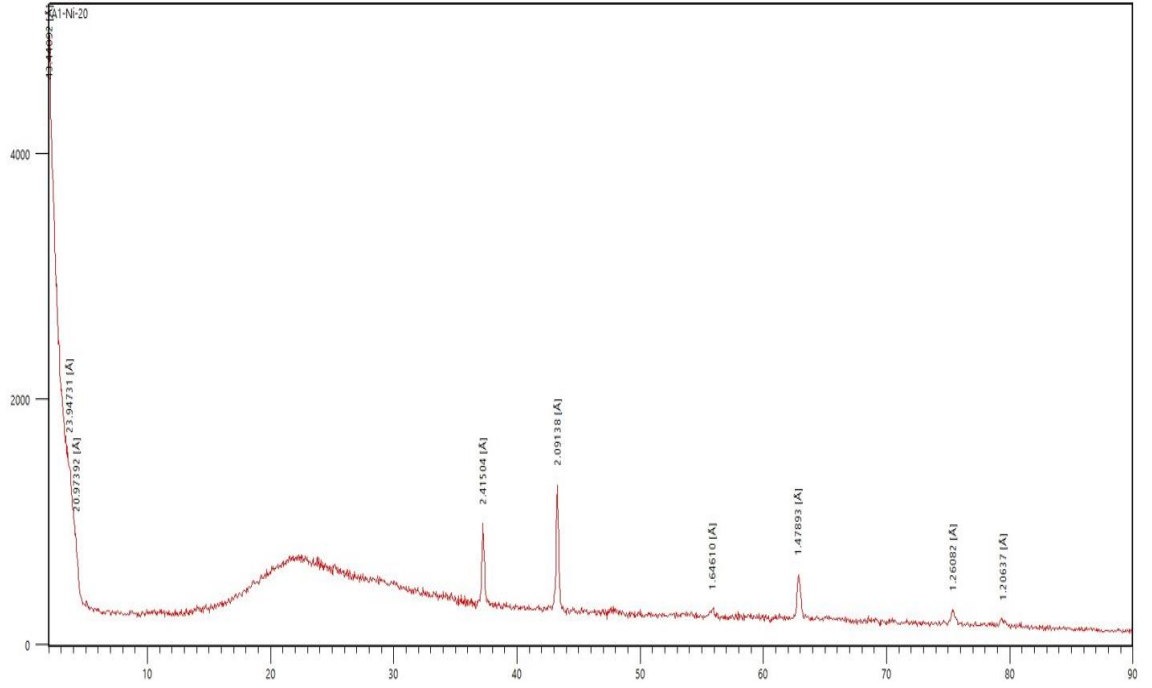
Farklı metal/Si oranlarında Ni metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-41 mezogözenekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonuçlarına şekil 4.41 ile 4.43 arasında yer verilmiştir.



Şekil 4.41 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si: 1/5) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.42 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si: 1/10) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.43 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün XRD grafiği

Ni metali destekli MCM-41 katalizörlerinin XRD spektrumlarında tüm örnekler için 23° civarında MCM-41 yapısının varlığını gösteren geniş bir amorf silika piki gözlenmiştir. 1/5 oranında metal yüklü Ni-MCM-41 katalizörünün XRD deseninde, NiO parçacıklarının karakteristiği olan $2\theta=37,00^\circ$, $43,00^\circ$ ve $63,70^\circ$ 'de üç dar ve güçlü pik (JCPDS 04-835) gözlemlenmiştir. 1/10 ve 1/20 oranında metal yüklü Ni-MCM-41 katalizörünün XRD deseninde ise benzer konumlarda daha zayıf kırınım pikleri gözlenmiştir. Bu da, NiO partiküllerinin 1/10 ve 1/20 oranında metal yüklü Ni-MCM-41 katalizörlerinde 1/5 oranında metal yüklü Ni-MCM-41 katalizörüne kıyasla daha küçük boyutta olduğunu göstermektedir.

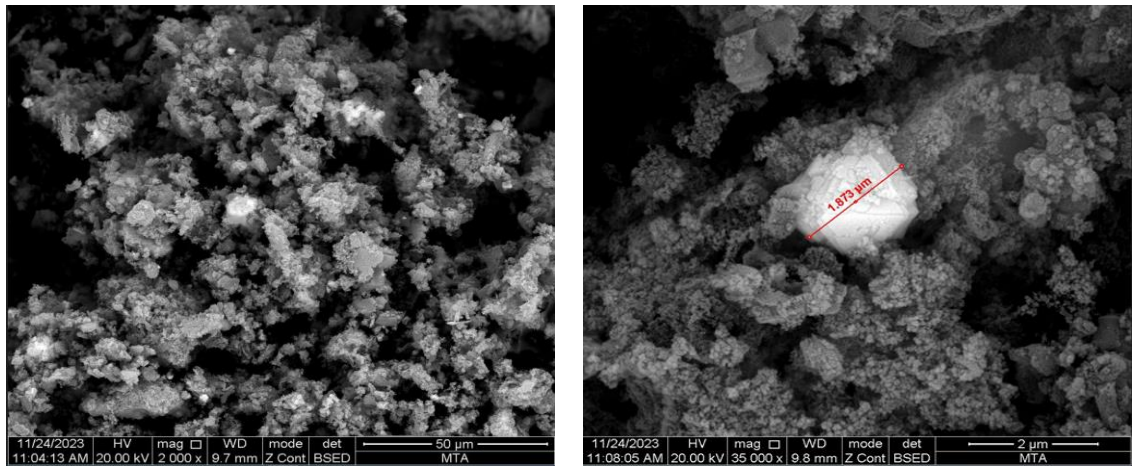
Farklı metal/Si oranlarında Ni metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-41 mezogözenekli katalizörlerinin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özellikleri çizelge 4.9'da verilmiştir. Yapıya eklenen nikel metali miktarının farklı olması, birim hücre boyutunu az miktarda değiştirdiği sonucuna ulaştırmıştır.

Çizelge 4.9 Farklı metal/Si oranlarında Ni-MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler

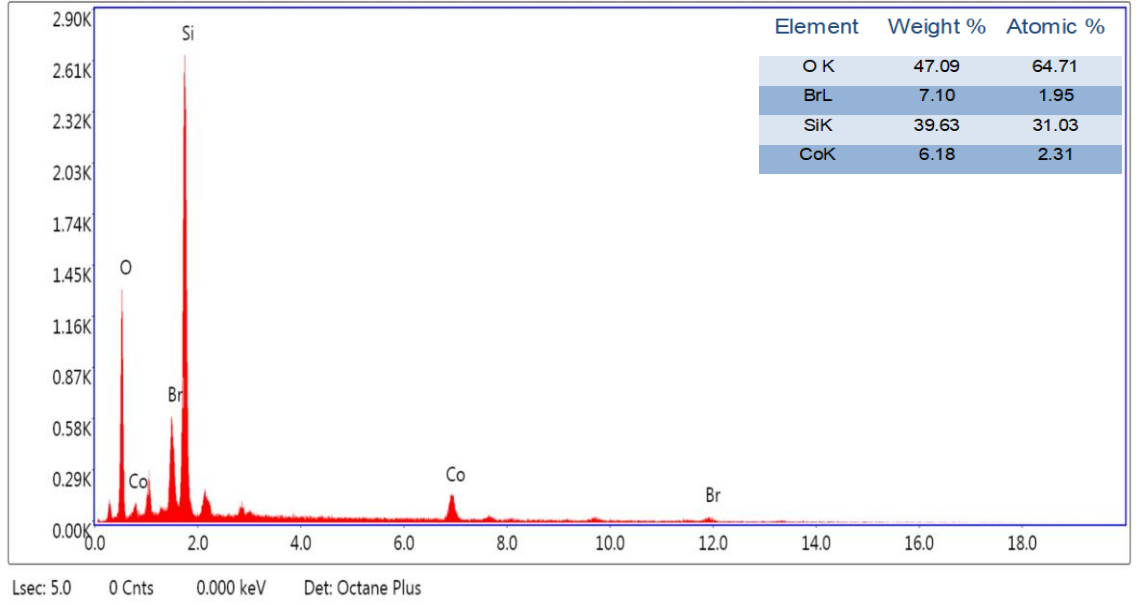
Numune	2θ ($^{\circ}$)	d_{100} değeri (nm)	a_0 (nm)
A1Ni-5	2,65	3,07	3,54
A1Ni-10	2,13	3,66	4,23
A1Ni-20	2,10	3,68	4,25
A1Ni-20	4,90	1,83	2,11

4.3.2 Metalik MCM-41 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları

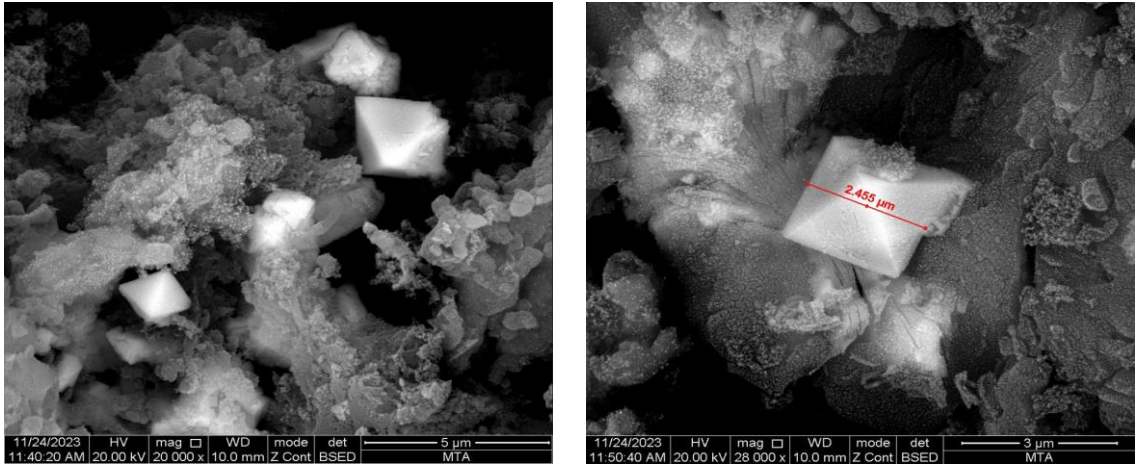
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Co metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-41 mezogözenekli katalizörleri için alınan SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçlarına şekil 4.44 ile 4.49 arasında yer verilmiştir.



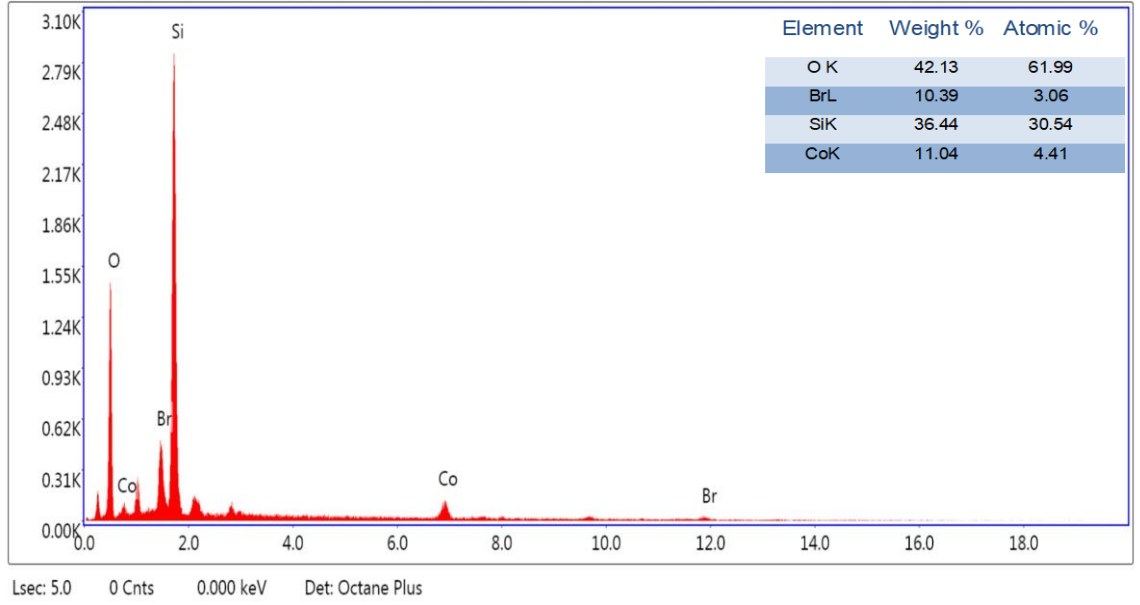
Şekil 4.44 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü



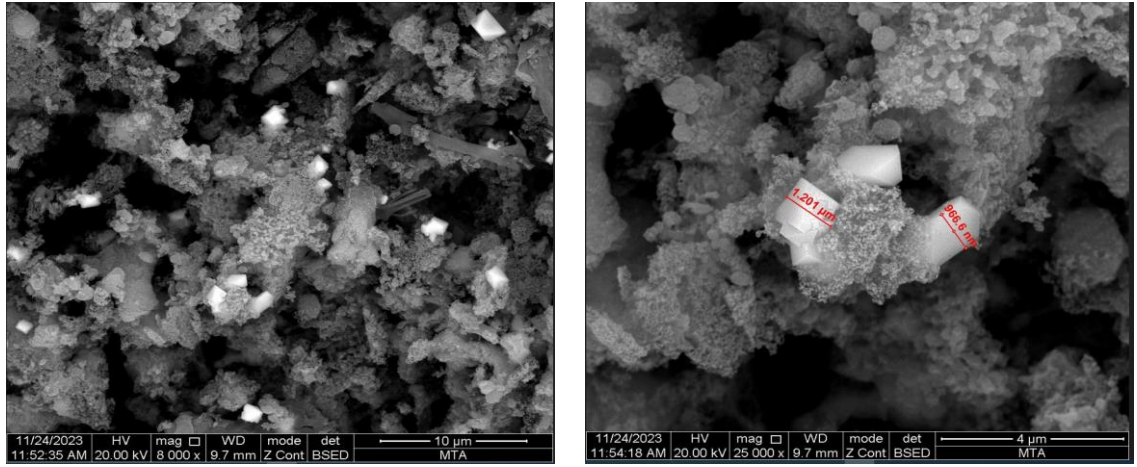
Şekil 4.45 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



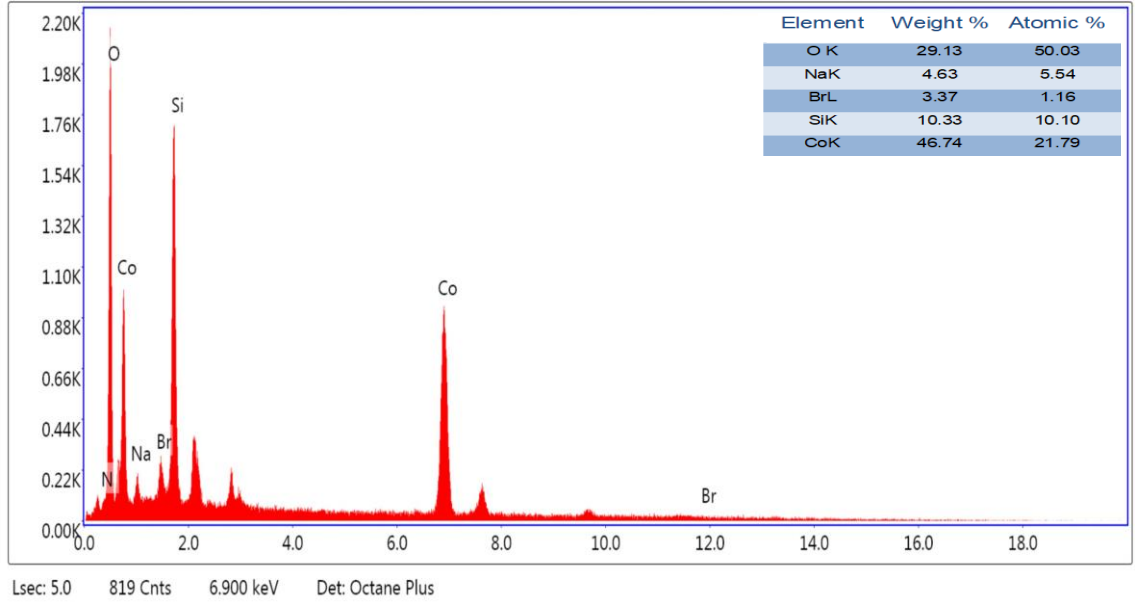
Şekil 4.46 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 4.47 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



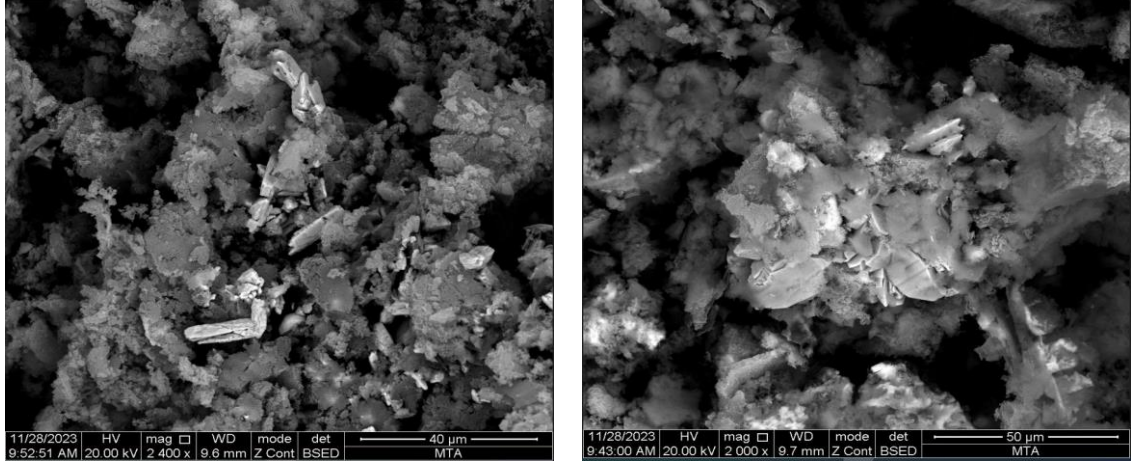
Şekil 4.48 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü



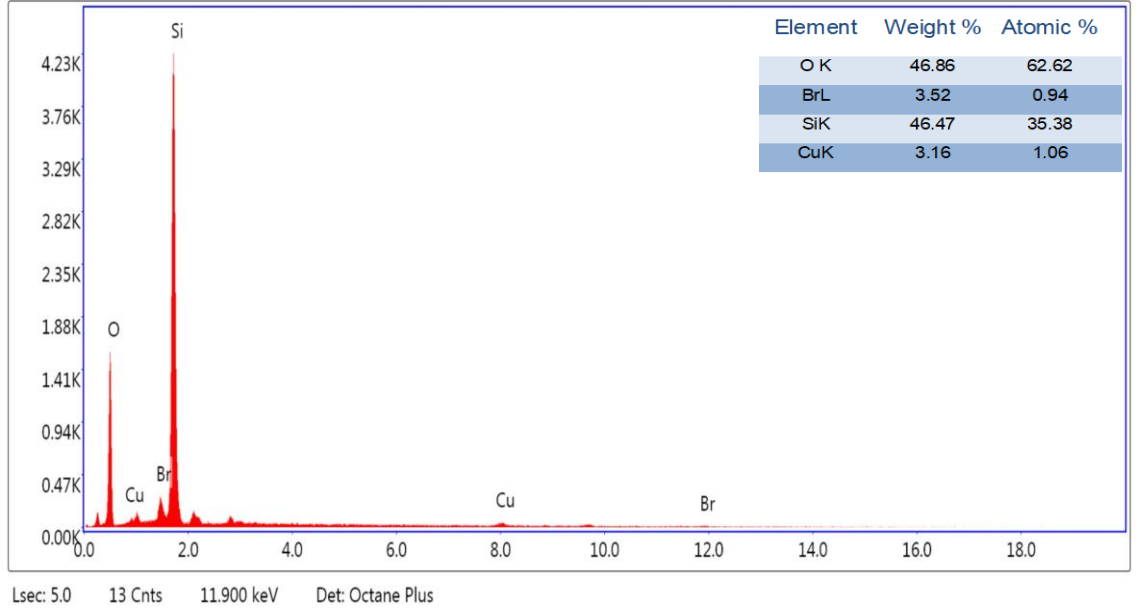
Şekil 4.49 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

SEM görüntülerinden kobalt metalinin mezogözenekli homojen boyutlu MCM-41'in yüzeyinde kristal yapı formunda tutunduğu gözlenmiştir. MCM-41 kobalt yüklemesinden sonra şeklini korumuştur, bu da kobaltın MCM-41 yapısına başarıyla entegre edildiğini göstermektedir.

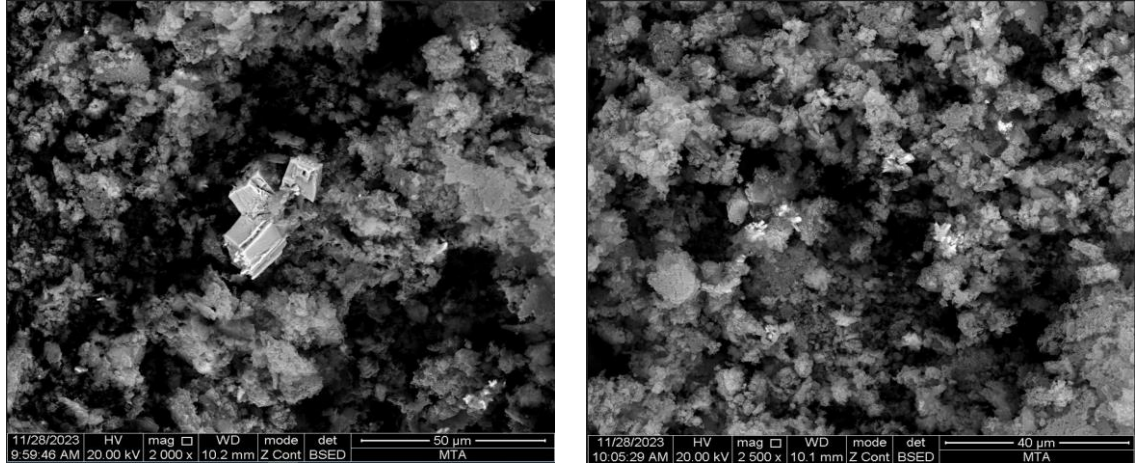
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Cu metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-41 mezogözenekli katalizörleri için alınan SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçlarına şekil 4.50 ile 4.55 arasında yer verilmiştir.



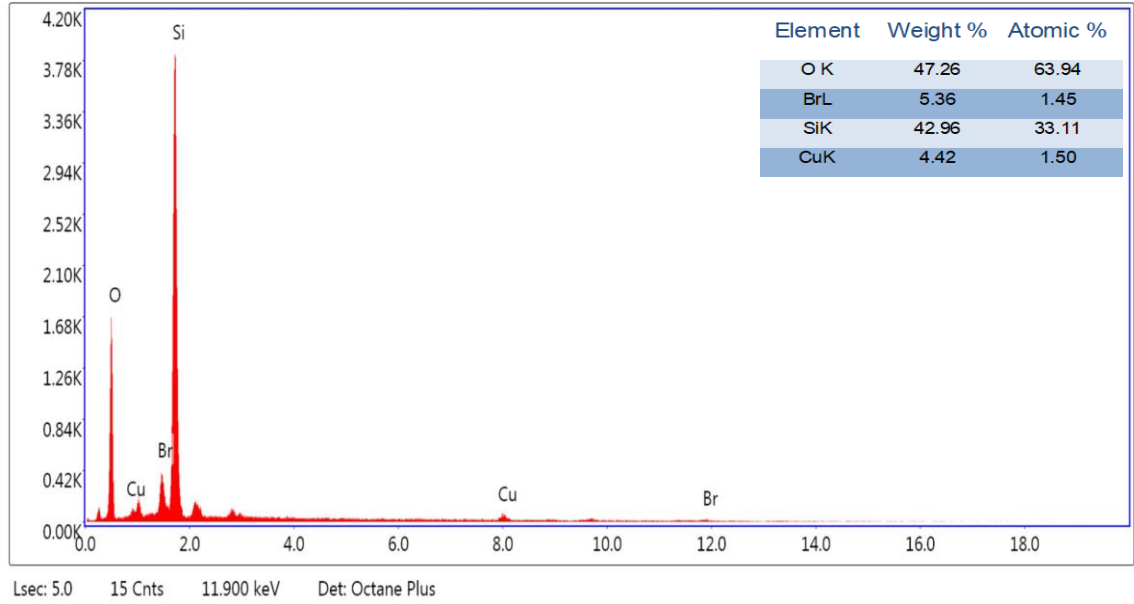
Şekil 4.50 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü



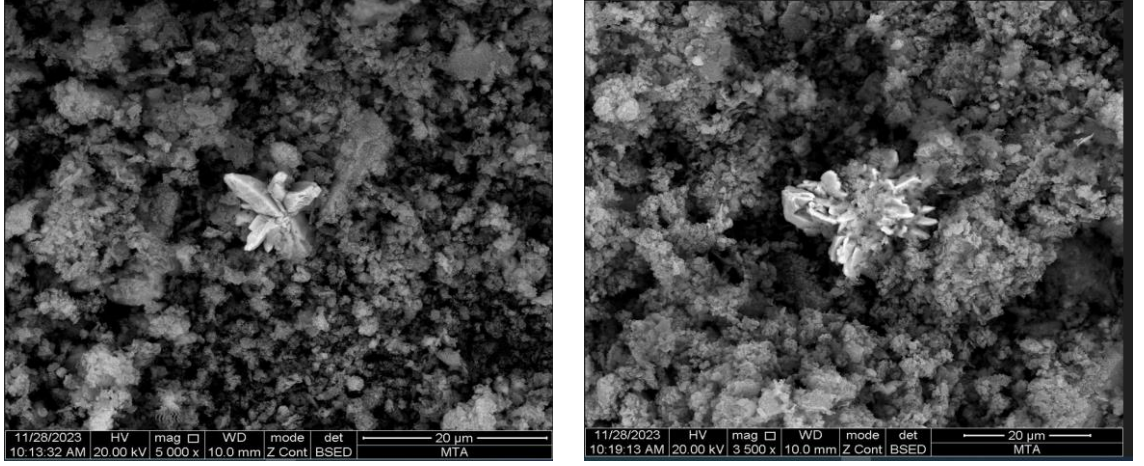
Şekil 4.51 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



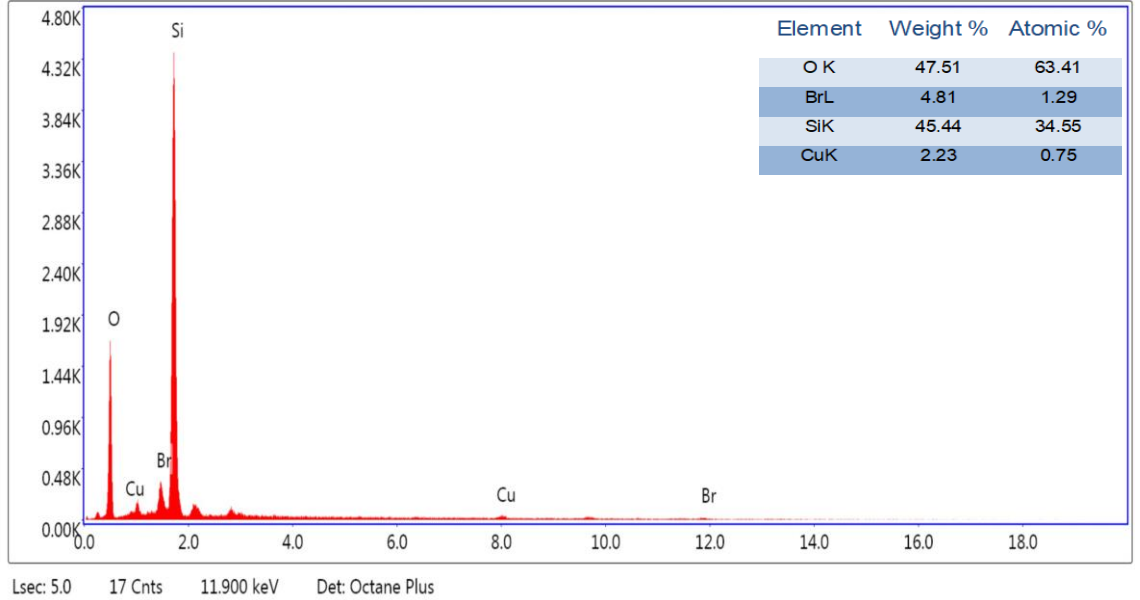
Şekil 4.52 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 4.53 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



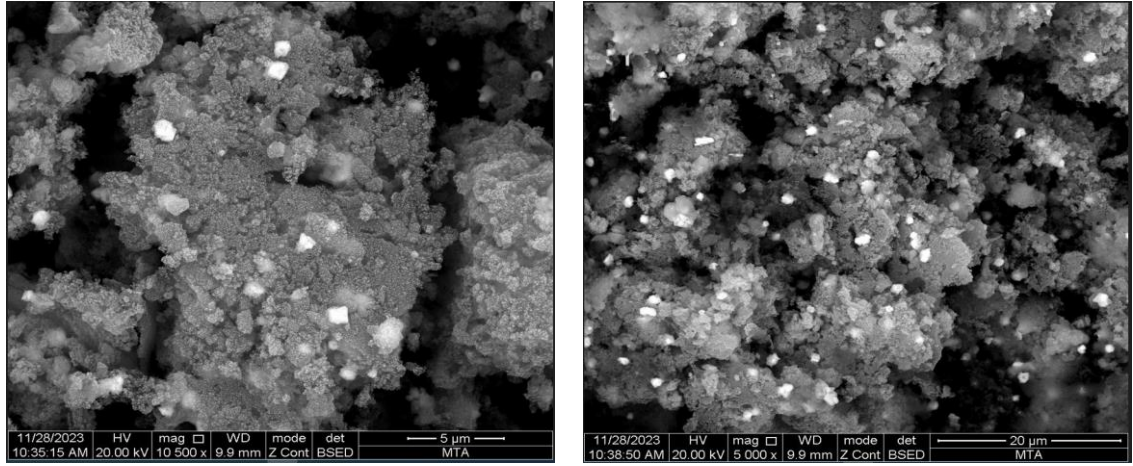
Şekil 4.54 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü



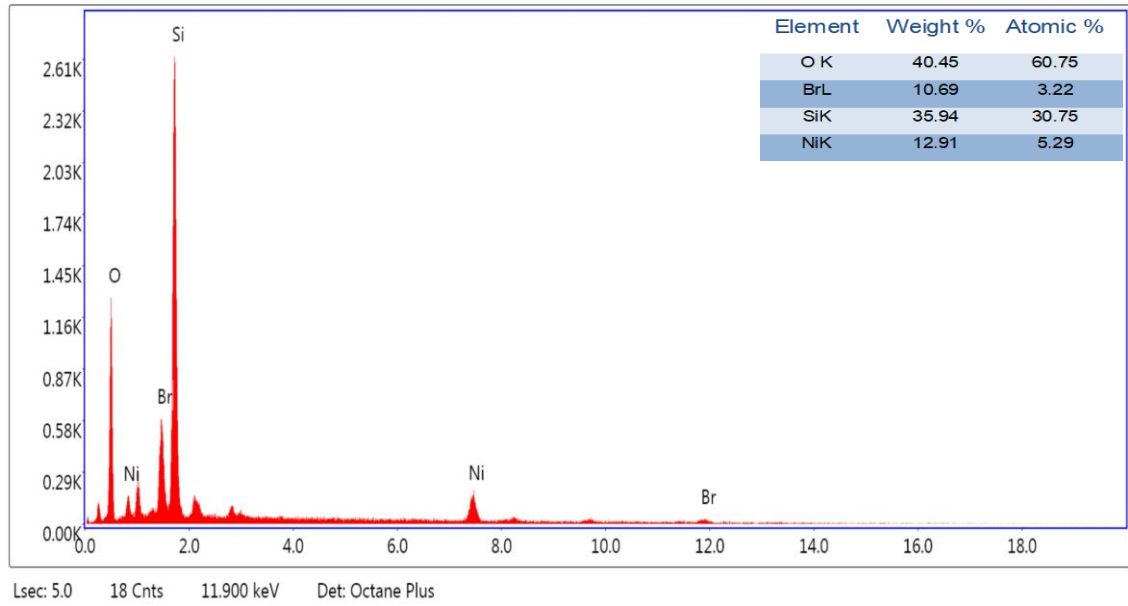
Şekil 4.55 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

SEM görüntüleri incelendiğinde, bakır metal partiküllerinin 1/5 ve 1/10 oranında yüklemeli katalizörler için MCM-41 yapısı boyunca düzgün bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bununla birlikte, 1/20 oranında Cu yüklemesinde belirli bir alanda kristal formdaki bakır partiküllerinin toplandığı gözlenmiştir. Elde edilen görüntüler ile farklı oranlarda Cu-MCM-41 katalizörlerinin XRD analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

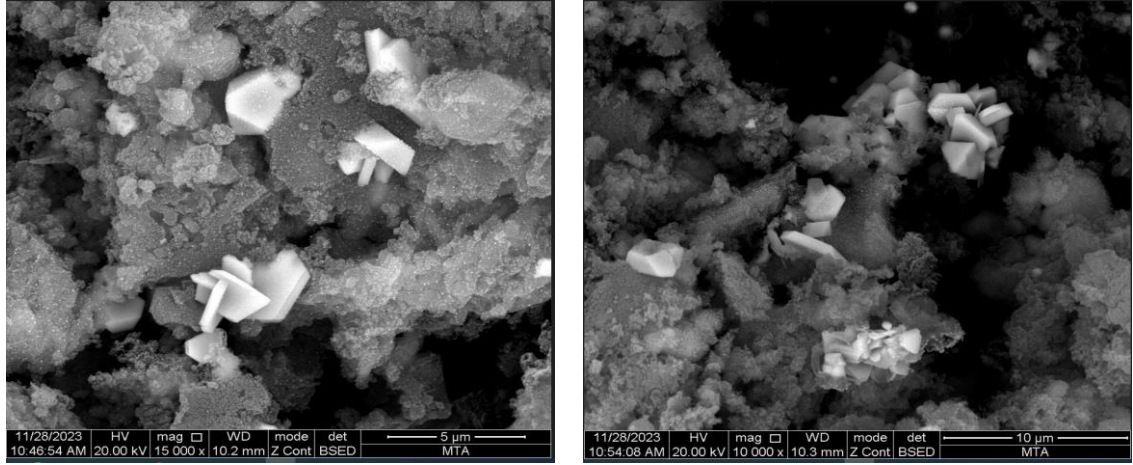
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Ni metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-41 mezogözenekli katalizörler için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.56 ile 4.61 arasında yer verilmiştir.



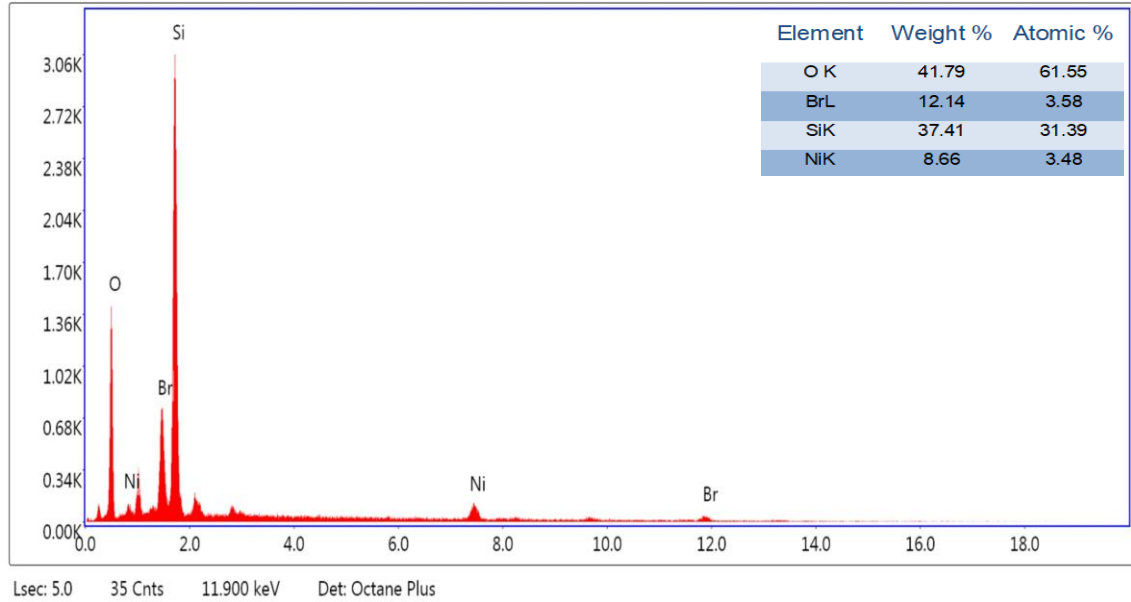
Şekil 4.56 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü



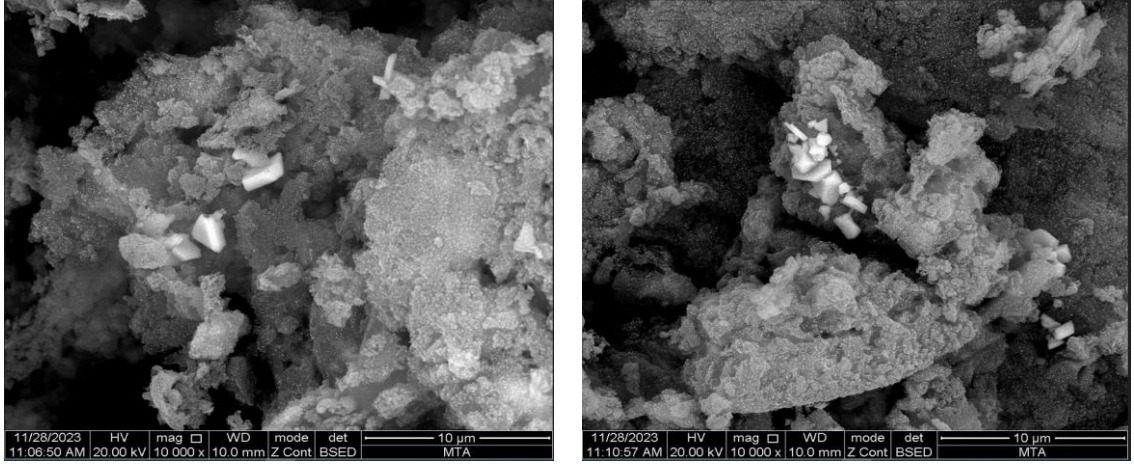
Şekil 4.57 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



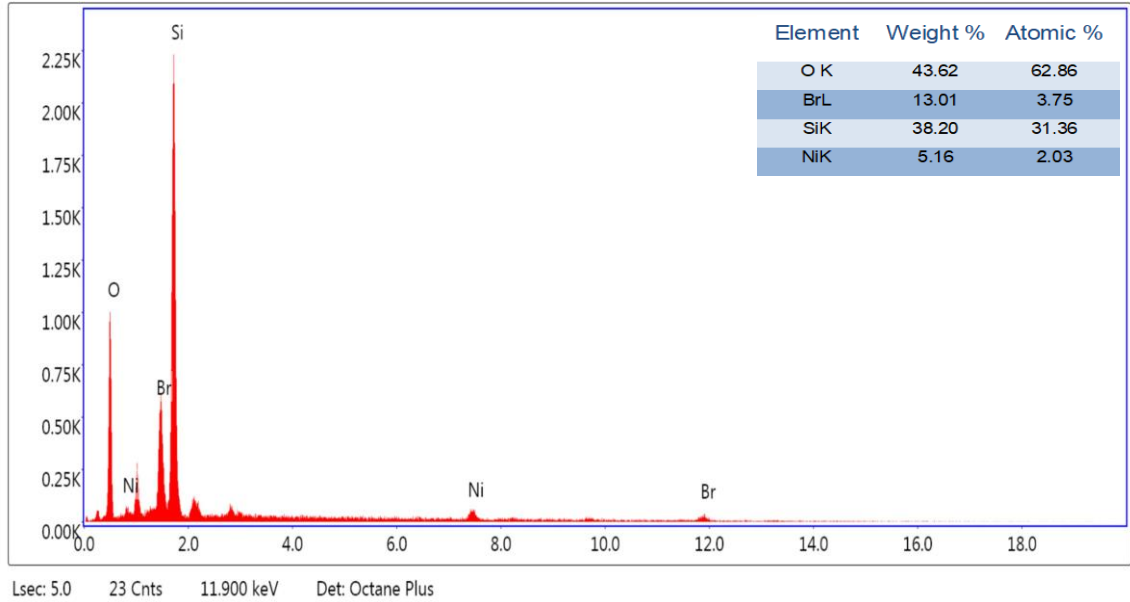
Şekil 4.58 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 4.59 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



Şekil 4.60 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü



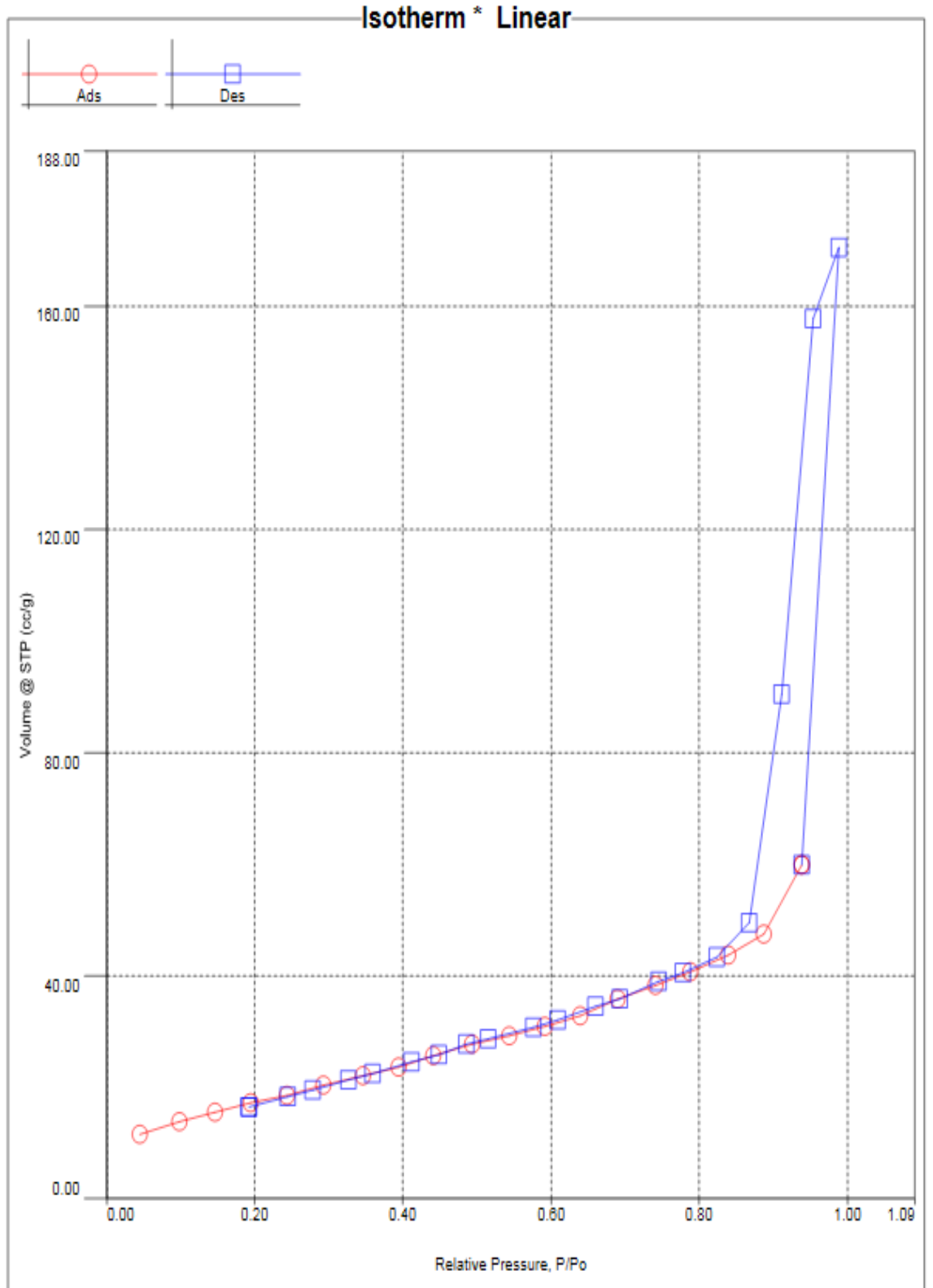
Şekil 4.61 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

SEM analizinden elde edilen sonuçlarda metal yükleme oranının 1/5 olduğu katalizör için nikel metal partiküllerinin MCM-41'in gözenekleri içinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Yüklenen metal miktarındaki artışın MCM-41 yapısı üzerinde NiO partiküllerinin toplanmasına yol açarak daha fazla yığın partikülünün oluşmasına neden olduğunu göstermektedir. Metal yüklemesi arttıkça MCM-41 mezogözenekli

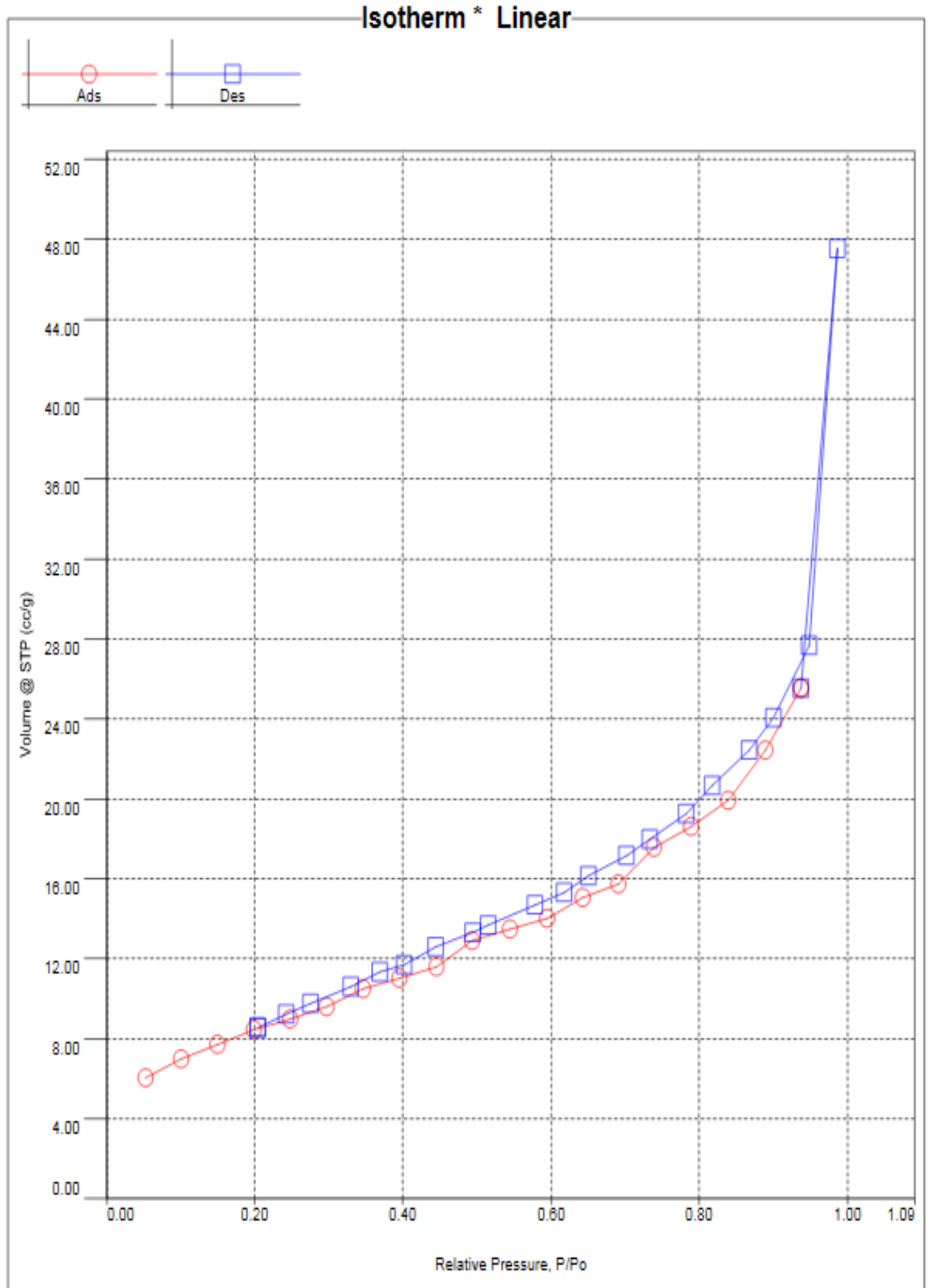
yapısında Ni partiküllerinin dağılımını açıklamak için bir yapısal değişim modeli önermek mümkündür.

4.3.3 Metalik MCM-41 katalizörlerinin BET analizi sonuçları

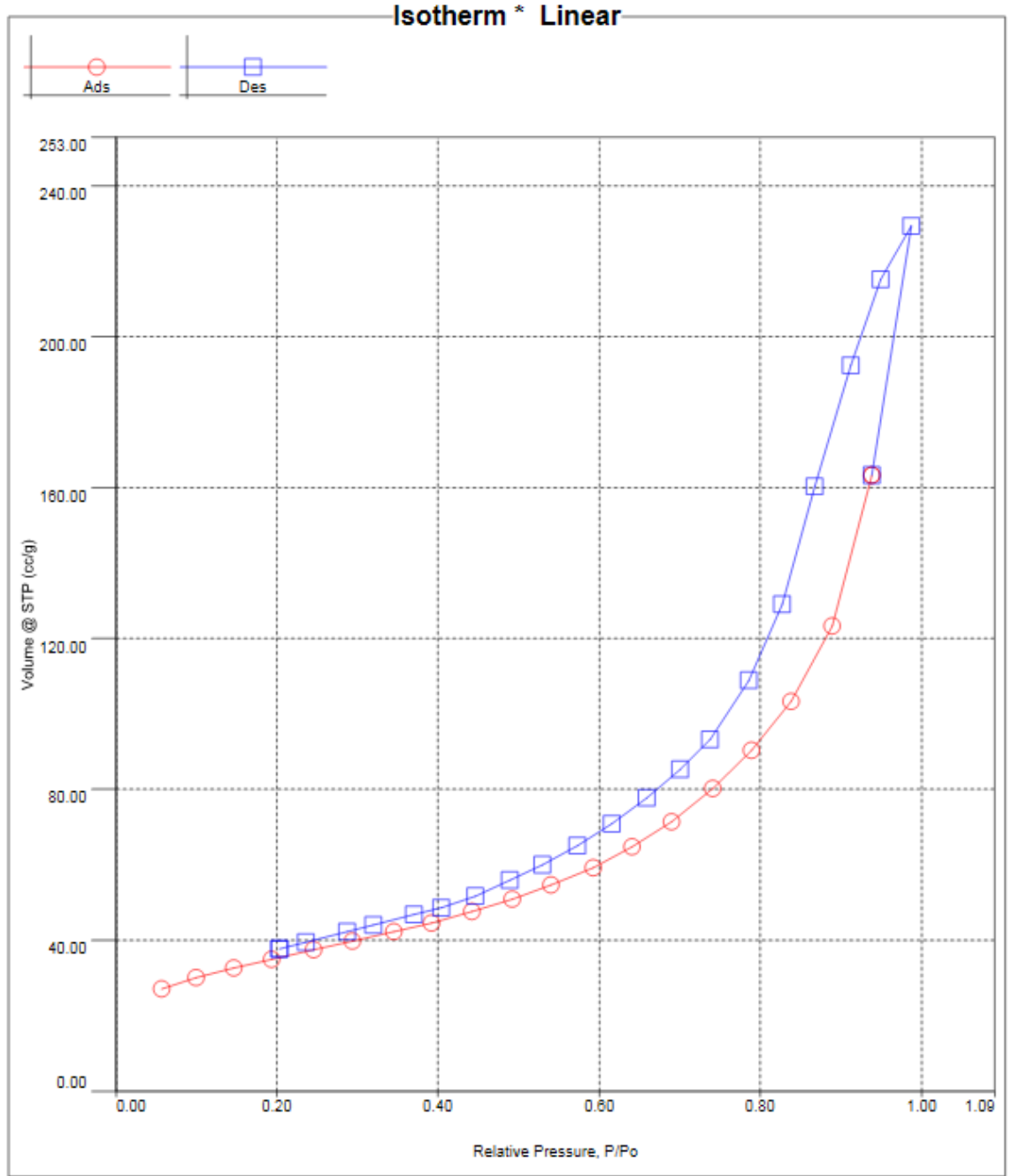
Sentezlenen metalik katalizörlerin XRD ve SEM analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde; MCM-41 yapısına katılan metal/Si oranı 1/5 olduğunda daha düzgün katalizörlerin elde edildiği görülmüştür. Bu koşulu sağlayan AlCo₅, AlCu₅, AlNi kodlu numuneler için elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiklerine şekil 4.62 ile 4.64 arasında, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçlarına ise çizelge 4.10'da yer verilmiştir.



Şekil 4.62 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.63 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.64 Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği

Şekil 4.62’de yer alan Co-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde; adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılarda gözlenen V. tip adsorpsiyon izoterm tipine sahip olduğu görülmektedir.

Metalik MCM-41 numunelerinin izotermelerinde, yapıya metal yerleştirilmesiyle adsorplanan gaz hacminde ciddi bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Metalik MCM-41 numunelerinde histeresis aralığında gözlenen azalma mezogözenek boyut dağılımının daha dar bir bölgede olduğunu göstermektedir. $0,85 < p/p_o < 1,00$ bağıl basınç aralıkları incelendiğinde, adsorplanan hacimlerde ani bir yükseliş olduğu görülmektedir. Bu yükseliş yapıdaki makro gözeneklerden ve parçacıklar arasındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır (Lim vd. 2007).

Şekil 4.63'te yer alan Cu-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde; III. tip adsorpsiyon izoterm tipine sahip olduğu görülmektedir. Sentezlenen Cu-MCM-41 katalizörünün adsorplama gücünün saf MCM-41'e göre çok düşük olduğu, aynı zamanda yüzey alanının da Co ve Ni metallerine kıyasla daha küçük olduğu görülmektedir.

Şekil 4.64'te yer alan Ni-MCM-41 (metal/Si:1/5) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde; V. tip adsorpsiyon izoterm tipine sahip olduğu görülmektedir. Sentezlenen Ni-MCM-41 katalizörünün, Co-MCM-41 katalizöründe olduğu gibi adsorpsiyon gücünün saf MCM-41'e göre düşük, Cu-MCM-41'e göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.10 Metalik MCM-41 katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları

Numune	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
A1Co-5	65,020	0,264	8,116
A1Cu-5	30,363	0,736	4,846
A1Ni-5	125,016	0,355	5,672

Saf MCM-41 numunesinin $p/p_0 = 0,99$ kısmi basıncında desorplanan gaz hacim değeri $0,726 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Metalik MCM-41 numunelerinde yapıya yerleştirilen metal kaynağı ile gözenekteki tıkanmalara bağlı olarak desorplanan gaz hacminde bir azalma gözlenirken bu değerin $0,264 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a kadar düştüğü belirlenmiştir.

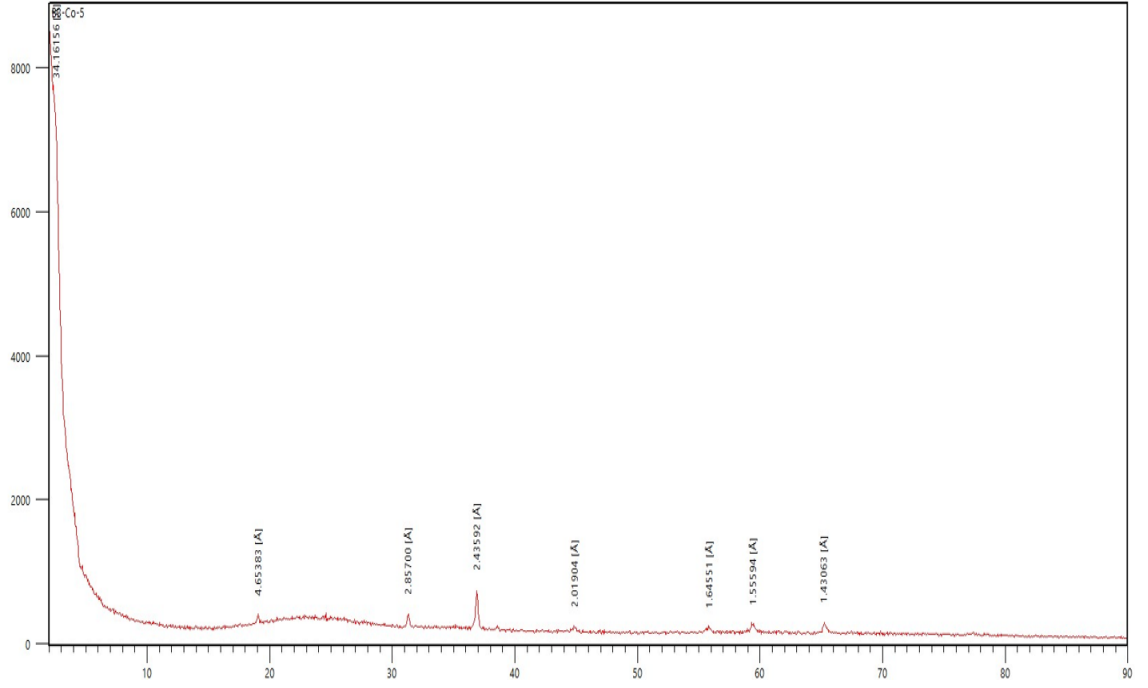
Mezogözenekli katalizör yapısına yerleştirilen metal kaynaklarıyla mevcut gözeneklerin azalması ve buna bağlı olarak adsorplanan gaz hacminin de azalması ve yüzey alan değerlerinin düşmesi beklenen bir davranıştır. MCM-41 yapısına metal eklenmesi sonucunda yüzey alanı ve gözenek hacmindeki azalma gözeneklerin metal partikülleri ile dolması sonucunda azot adsorpsiyonunun tam olarak gerçekleşememesiyle, bununla birlikte, metalik MCM-41 katalizörlerinin gözenek boyutu saf MCM-41'den daha büyük hale gelmiş, bu da aşırı metal yüklemesinin metal partiküllerinin birikmesiyle bazı yeni yığılmış gözeneklere neden olduğunu düşündürmektedir.

4.4 Metalik MCM-48 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

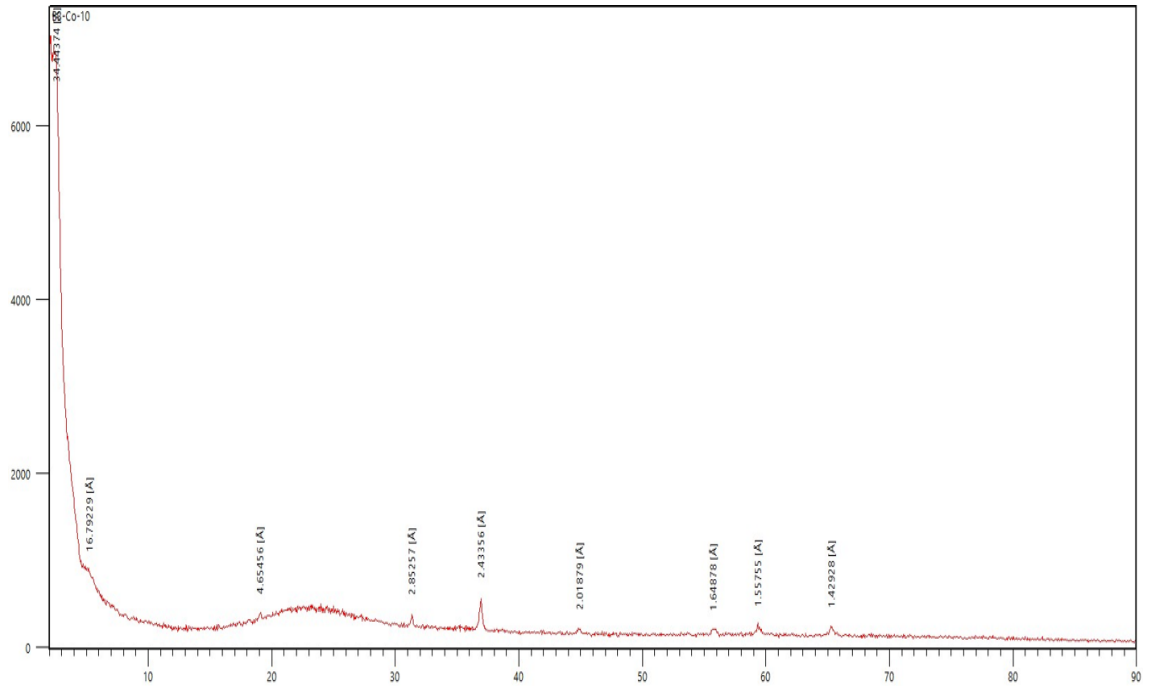
Saf MCM-48 katalizörlerinin sentezlenmesinin ardından karakterizasyon sonuçları değerlendirilerek doğrudan sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) metodu ile mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sentez çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir.

4.4.1 Metalik MCM-48 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları

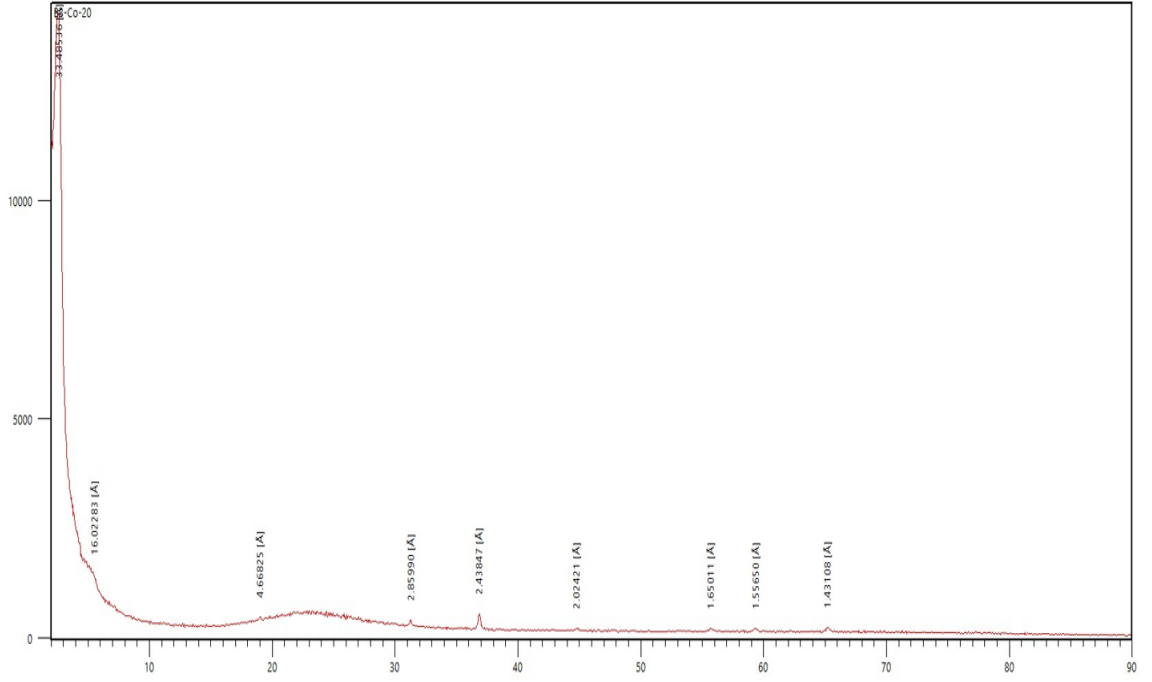
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Co metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-48 mezogözenekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonuçlarına şekil 4.65 ile 4.67 arasında yer verilmiştir. Metal destekli katalizörlerin XRD analizlerinde $2\theta = 2-90^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmıştır.



Şekil 4.65 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si: 1/5) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.66 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si: 1/10) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.67 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si: 1/20) katalizörünün XRD grafiği

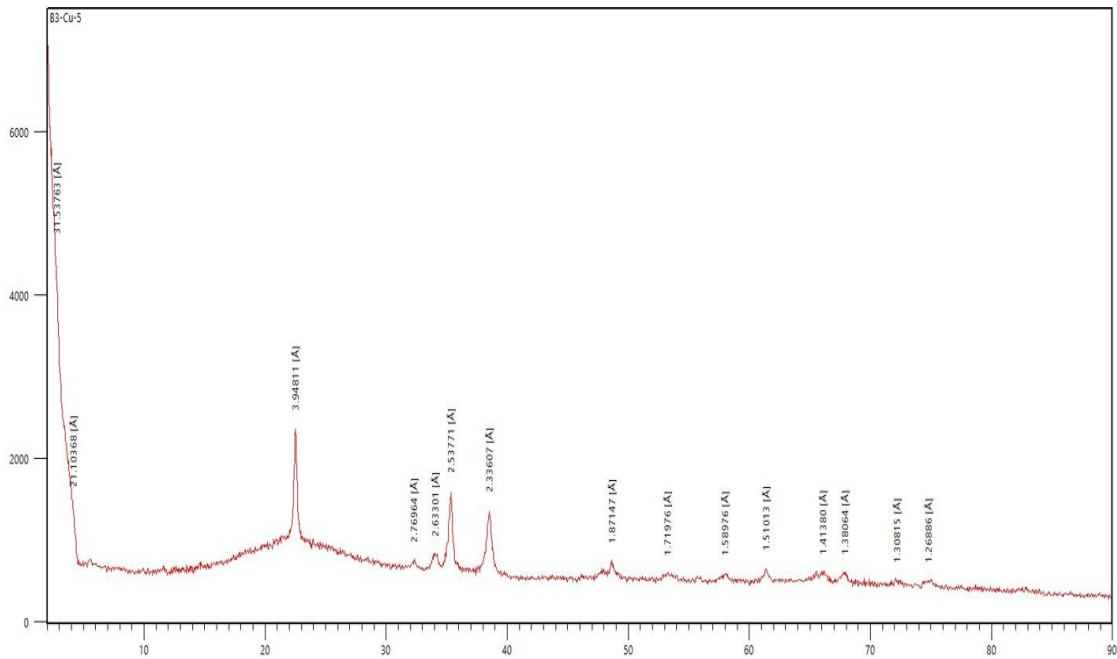
MCM-48 katalizörlerine farklı oranlarda metal Co yüklemesi yapıldığında, MCM-48'in düzenli yapısını yansıtan düşük 2θ açılarında kırınım pikleri gözlenmiş ancak MCM-48 yansıma pikinin yoğunluğunun kademeli olarak azaldığı ve pikin genişlediği görülmüştür. Bu durum, MCM-48'in düzeninin Co yüklemesi sırasında kısmen çökmüş olabileceğini düşündürmüştür. $2\theta = 31,30^\circ$, $37,00^\circ$, $45,10^\circ$ ve $59,40^\circ$ kırınım pikleri kobaltın tüm katalizörlerde esas olarak kobalt oksit (Co_3O_4) formunda olduğunu göstermektedir. Kobalt içeriği arttıkça, Co_3O_4 'e ait pik yoğunluğunun daha güçlü olduğu gözlenmiştir. Bu da, kristal boyutunun arttığını ve daha yüksek Co yüklemesinde çok daha büyük partiküllerin oluştuğunu göstermektedir.

Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Co metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-48 mezogözenekli katalizörlerin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özellikleri çizelge 4.11'de verilmiştir.

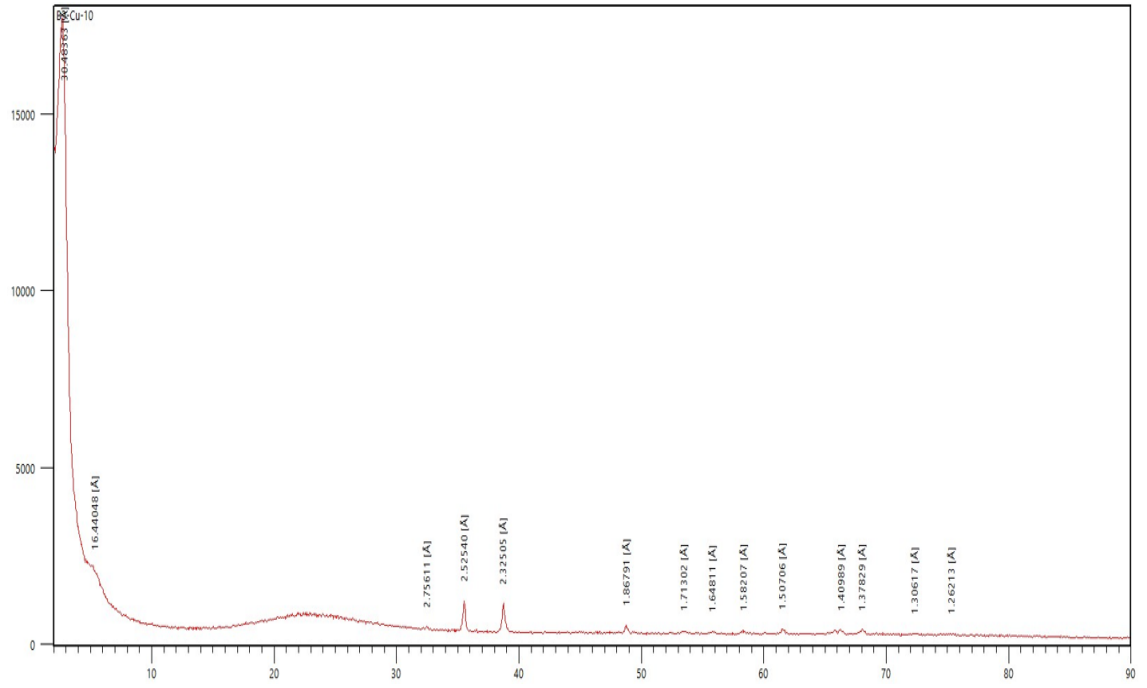
Çizelge 4.11 Farklı metal/Si oranlarında Co-MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler

Numune	2 θ ($^{\circ}$)	d ₁₀₀ değeri (nm)	a ₀ (nm)
B3Co5	2,10	3,86	9,46
B3Co10	3,20	2,70	6,61
B3Co20	2,20	3,45	8,45

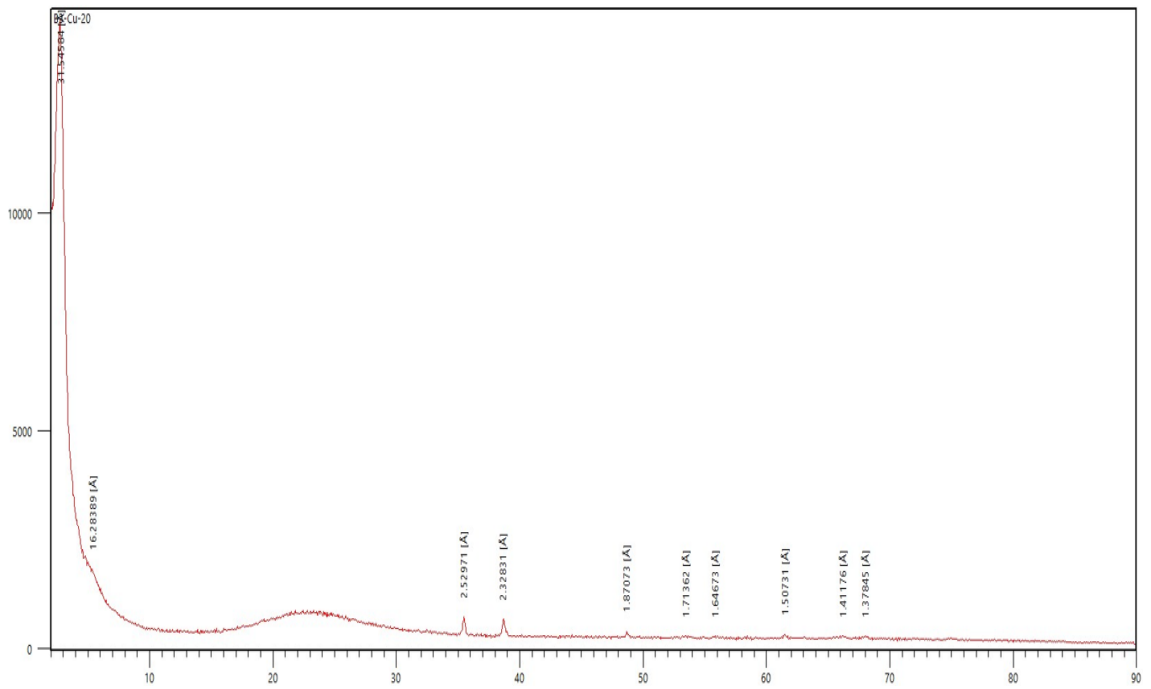
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Cu metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-48 mezogözenekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonuçlarına şekil 4.68 ile 4.70 arasında yer verilmiştir.



Şekil 4.68 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.69 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si: 1/10) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.70 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si: 1/20) katalizörünün XRD grafiği

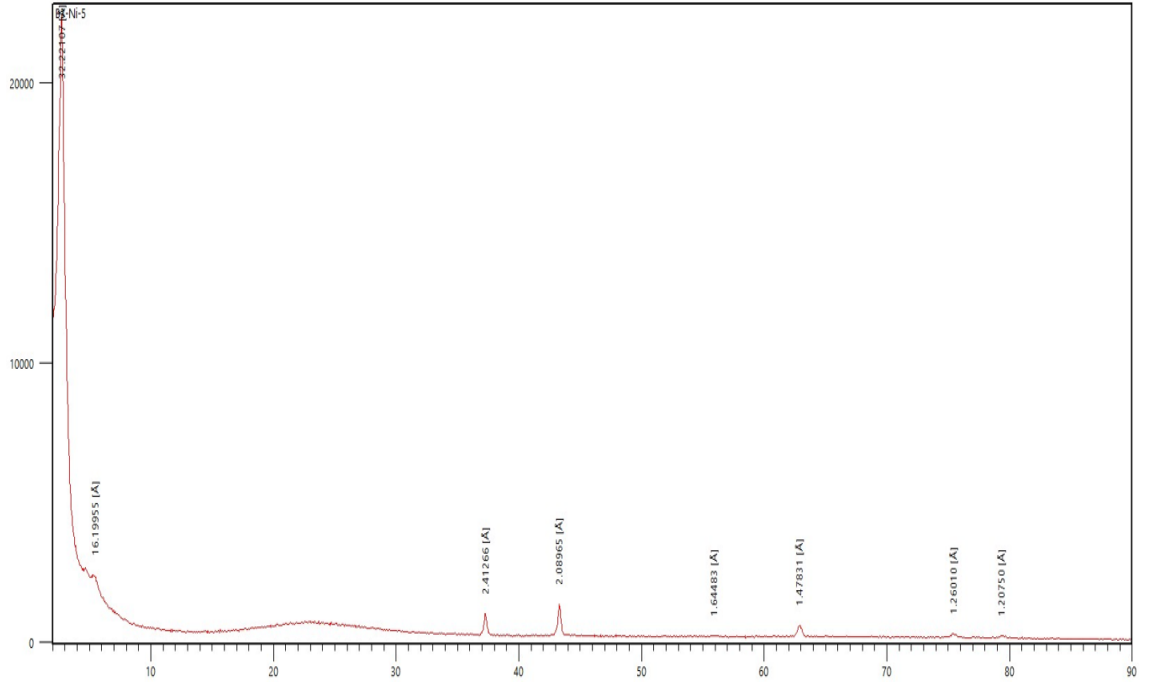
Cu metali eklenmiş numunelerin tümünde MCM-48'e ait XRD piklerinin gözlenmesi metal ilavesi ile düzenli kübik mezogözenekli yapının korunduğunu ve yapıda çökme olmaksızın metal yüklemesinin yapılabildiğini göstermektedir. Ancak, Cu-MCM-48 numunelerinin (211) kırınım piki MCM-48 katalizörüne kıyasla artan Cu katkısı ile kademeli olarak daha düşük 2θ açılara kaymıştır. 1/5 ve 1/10 oranında metal yüklü katalizörlerin XRD spektrumlarında $2\theta = 35,00^\circ$ ve $39,00^\circ$ değerlerine karşılık gelen CuO kırınım pikleri gözlemlenir, bu da kanallardaki Cu türlerinin dış yüzeye göç ederek topaklanmaya ve moleküler elek gözeneklerini tıkayabilecek CuO oluşturmaya eğilimli olduğunu gösterir. 1/20 oranında metal yüklü katalizörün XRD spektrumunda Cu'nun MCM 48 içinde yüksek oranda dağıldığını gösteren kristal CuO kırınımı pikine ait yoğunluğun azalması bakır oksit kristallerinin yapıya hapsedildiğini göstermektedir.

Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Cu metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-48 mezogözenekli katalizörlerinin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özellikleri çizelge 4.12'de verilmiştir.

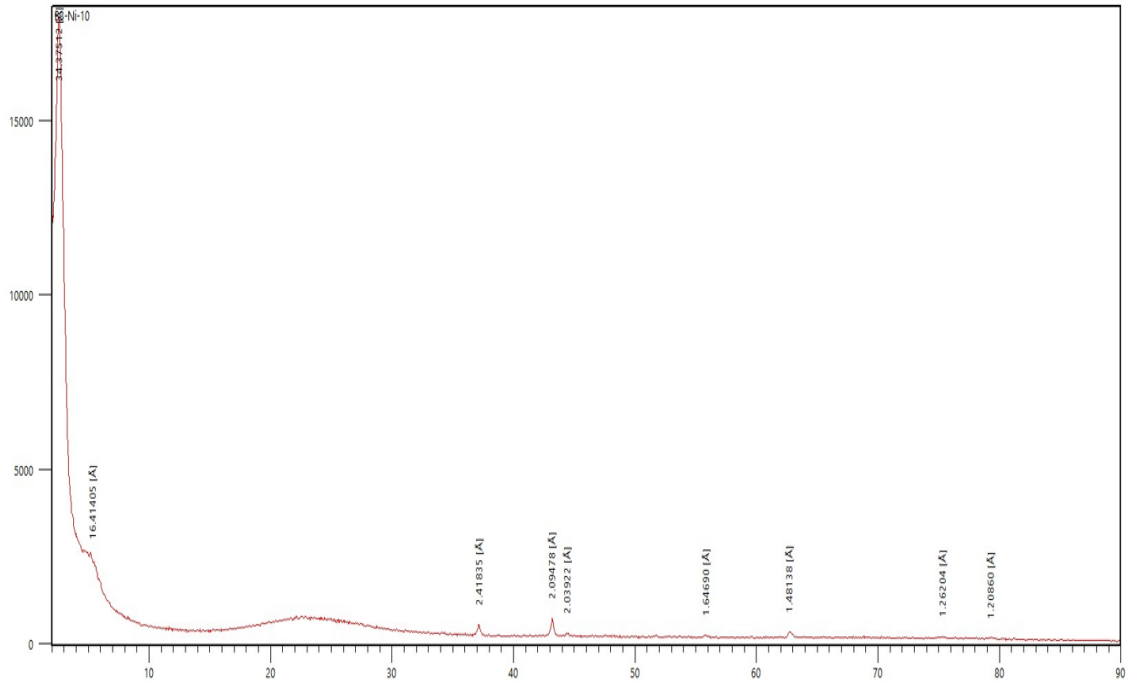
Çizelge 4.12 Farklı metal/Si oranlarında Cu-MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler

Numune	2θ ($^\circ$)	d_{100} değeri (nm)	a_0 (nm)
B3Cu5	2,70	3,21	7,86
B3Cu10	2,87	3,22	7,89
B3Cu20	2,87	3,19	7,81

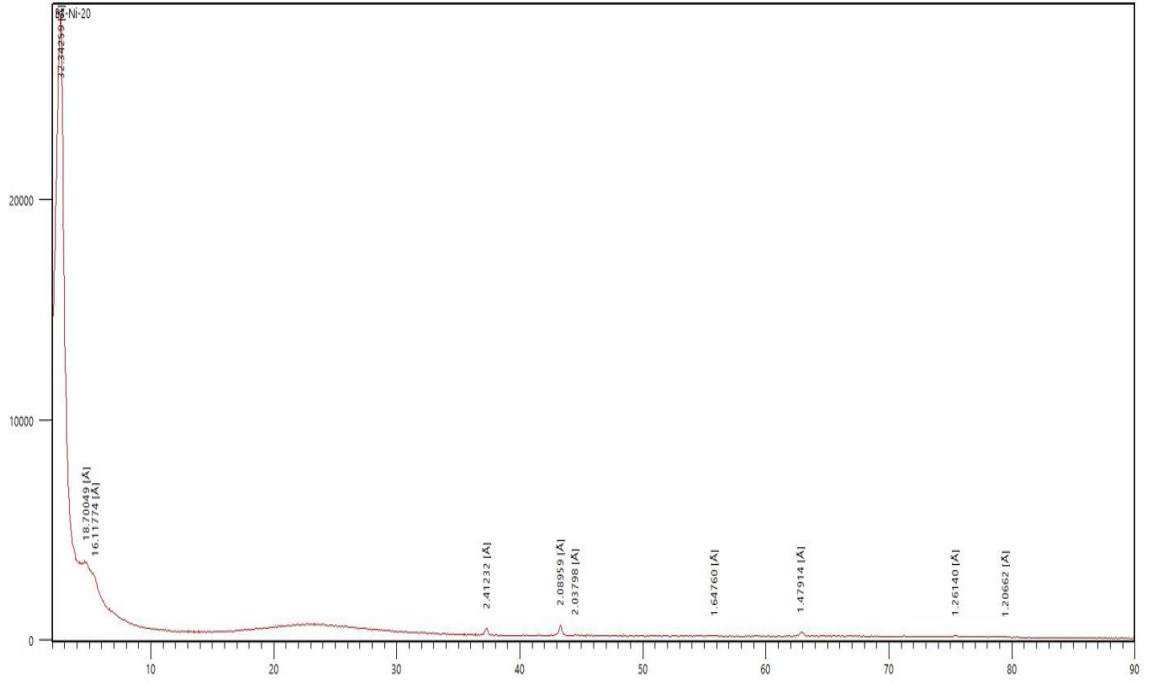
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Ni metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-48 mezogözenekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonuçlarına şekil 4.71 ile 4.73 arasında yer verilmiştir.



Şekil 4.71 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.72 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.73 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün XRD grafiği

Ni metali destekli MCM-48 katalizörlerinin XRD spektrumlarında tüm örnekler için MCM-48 yapısının varlığını gösteren geniş bir kırınım pikinin gözlenmesi kübik mezogözenekli yapının metal ilavesi ile korunduğunu göstermektedir. Ayrıca NiO parçacıklarının karakteristiği olan $2\theta = 37,00^\circ$, $43,00^\circ$ ve $63,50^\circ$ 'de gözlenen üç dar ve zayıf pik metal parçacıklarının nano boyutta olduğunu göstermektedir. MCM-48 yapısına eklenen Ni miktarının artması yapıda önemli bir değişime neden olmamıştır. Bu deneysel sonuçlar, sentez karışımlarındaki nikel içeriğinin, sentezlenen Cu-MCM-48'in morfolojisi ve yapısı üzerinde dikkate değer bir etki oluşturmadığını göstermektedir.

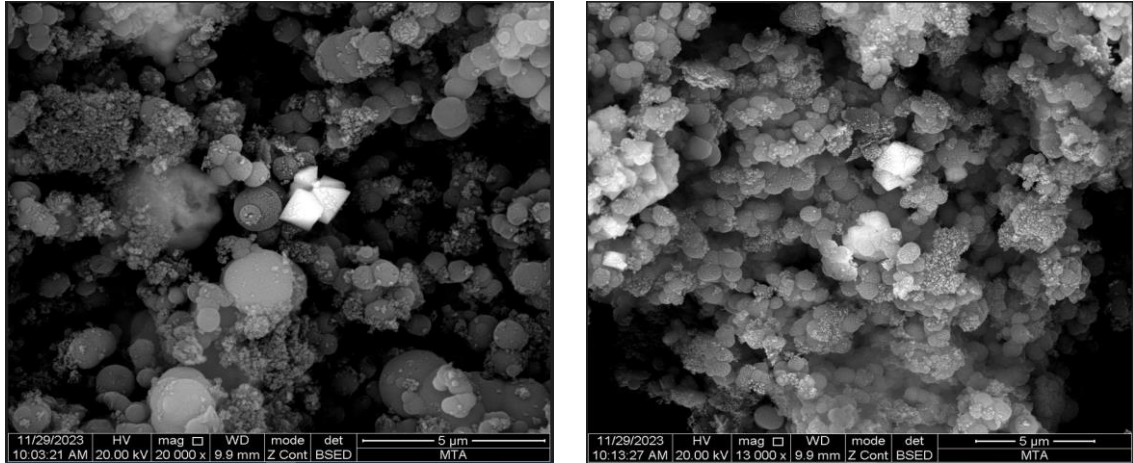
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Ni metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-48 mezogözenekli katalizörlerinin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özellikleri çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13 Farklı metal/Si oranlarında Ni-MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler

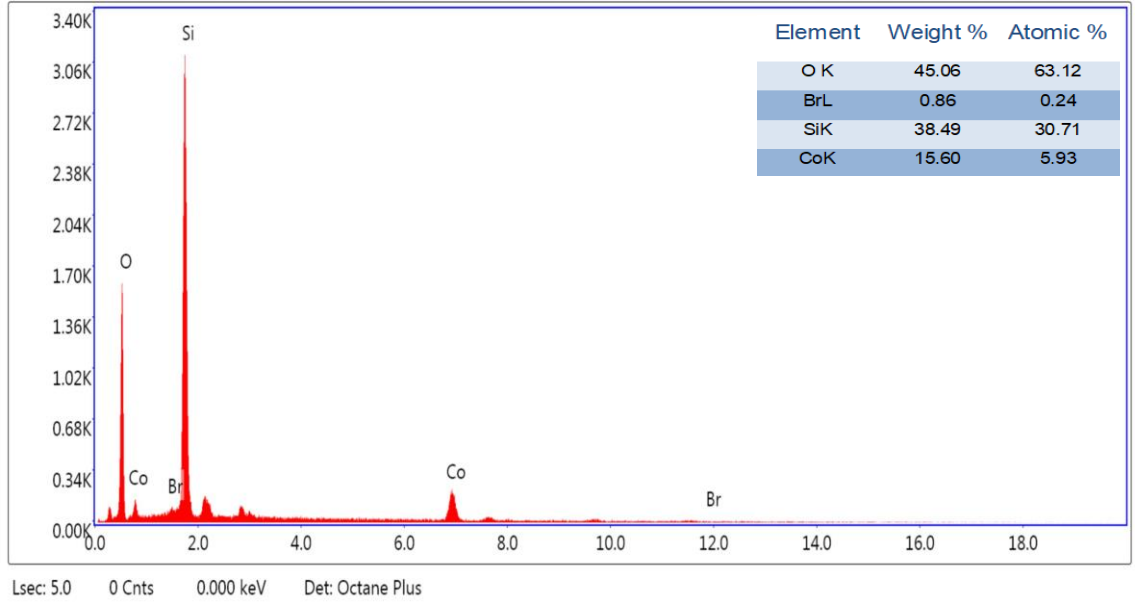
Numune	2θ ($^{\circ}$)	d_{100} değeri (nm)	a_0 (nm)
B3Ni5	2,87	3,23	7,91
B3Ni10	2,89	3,26	7,99
B3Ni20	2,80	3,25	7,96

4.4.2 Metalik MCM-48 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları

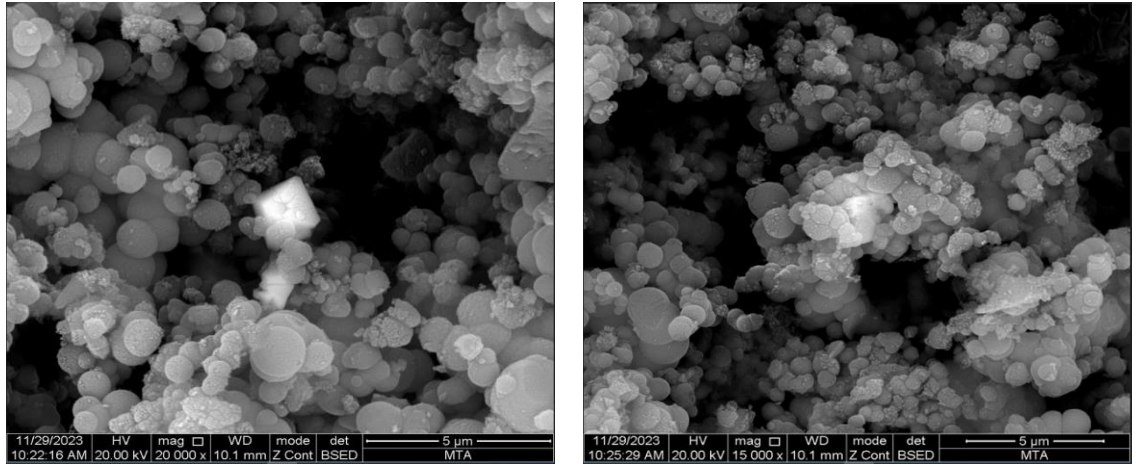
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Co metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-48 mezogözenekli katalizörleri için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.74 ile 4.79 arasında yer verilmiştir.



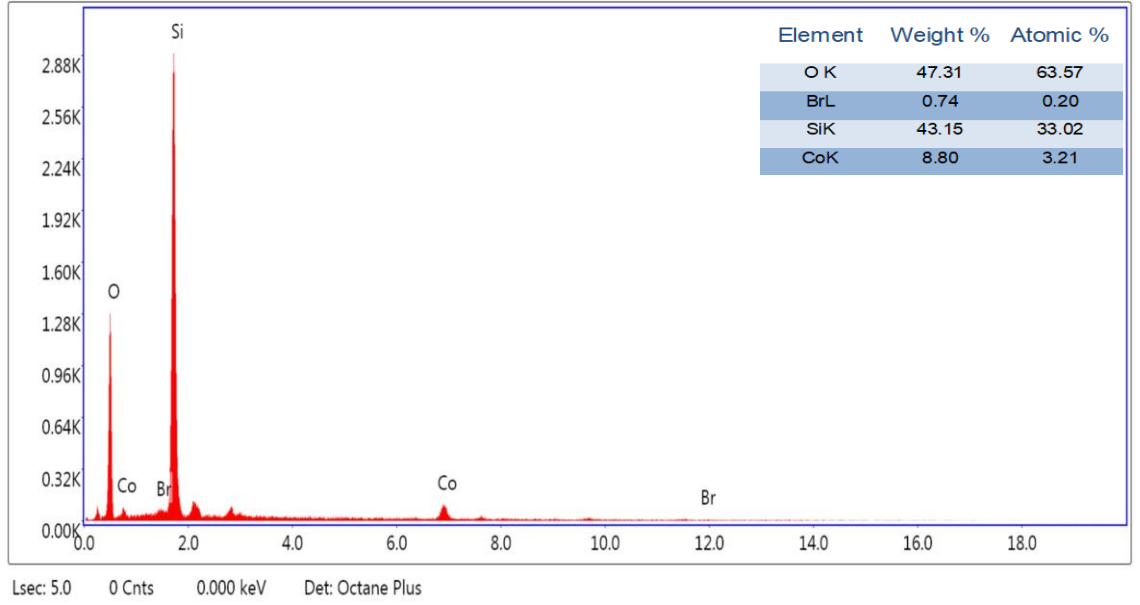
Şekil 4.74 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü



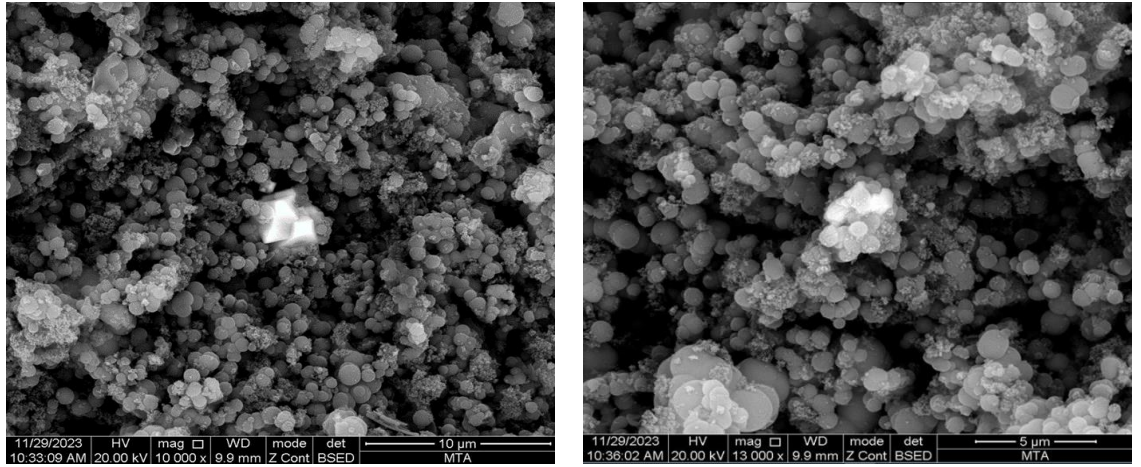
Şekil 4.75 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



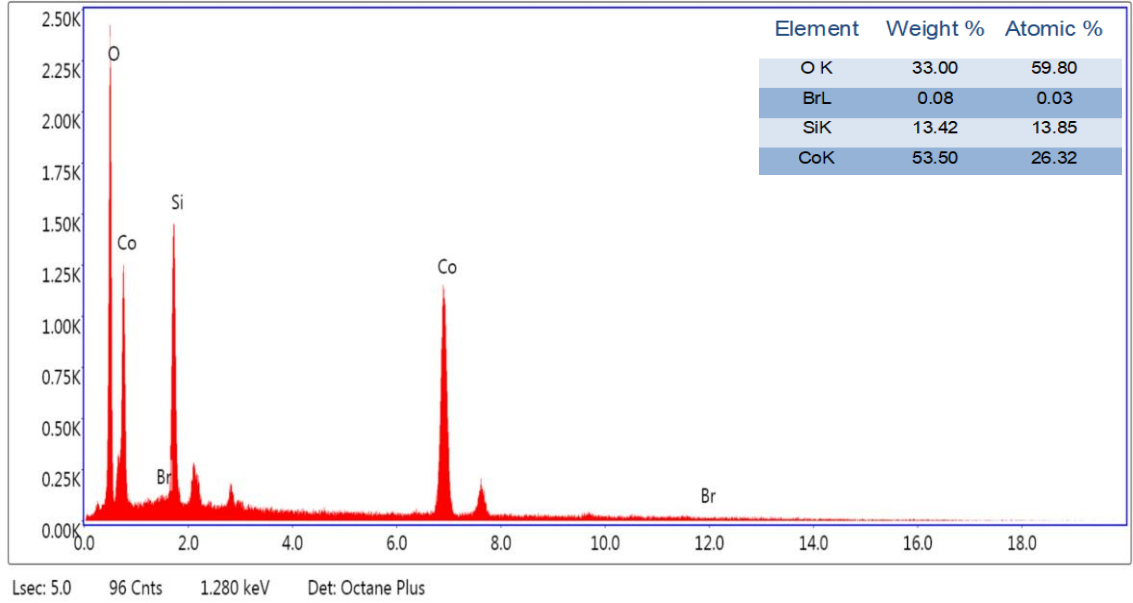
Şekil 4.76 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 4.77 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



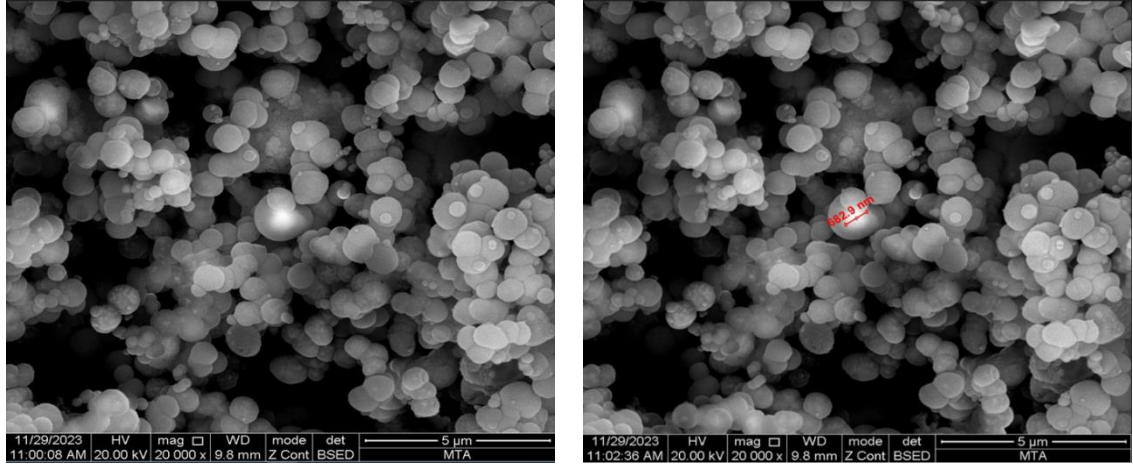
Şekil 4.78 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü



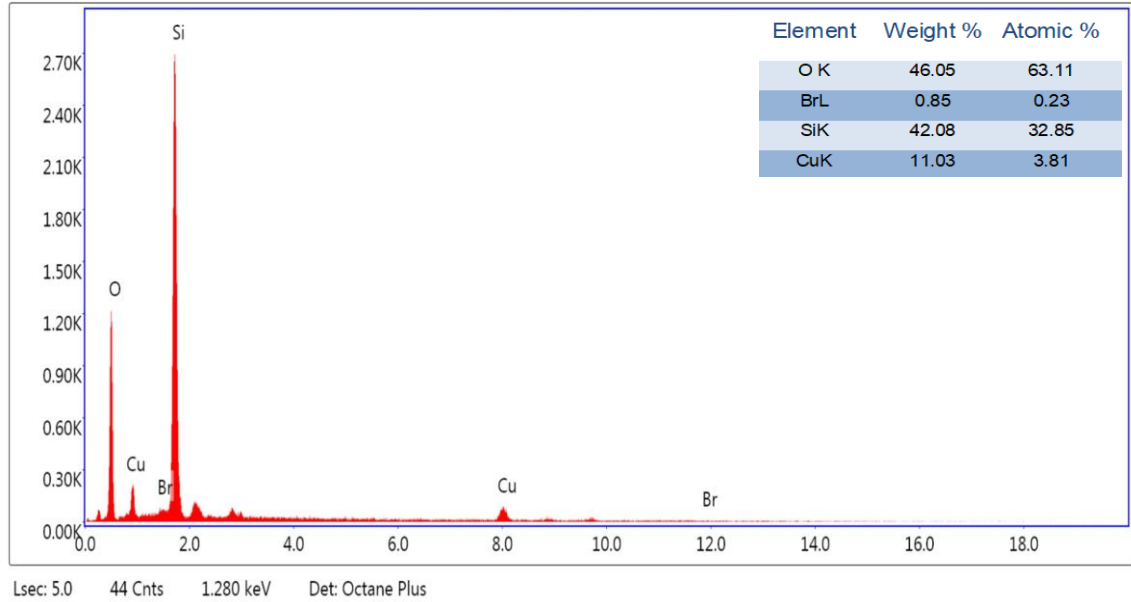
Şekil 4.79 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

SEM görüntülerinde görüldüğü üzere tespit edilen kobalt oksit kristallerinin ortalama boyutları, gözenek çaplarından daha büyüktür, bu da kristal kümelerinin bir kısmının gözeneklerin dışında tutunduğunu göstermektedir. Gözeneklerin dışında bulunan Co partiküllerinin, gözeneklerin içine kıyasla destegin yüzey Si-OH gruplarıyla zayıf etkileşimleri nedeniyle kristalleşmek üzere kolayca topaklanabilmesi muhtemeldir. Kobalt yüklemesi arttığında, gözenek dışındaki kobalt partikülleri aglomerasyon nedeniyle daha büyük hale gelmiştir.

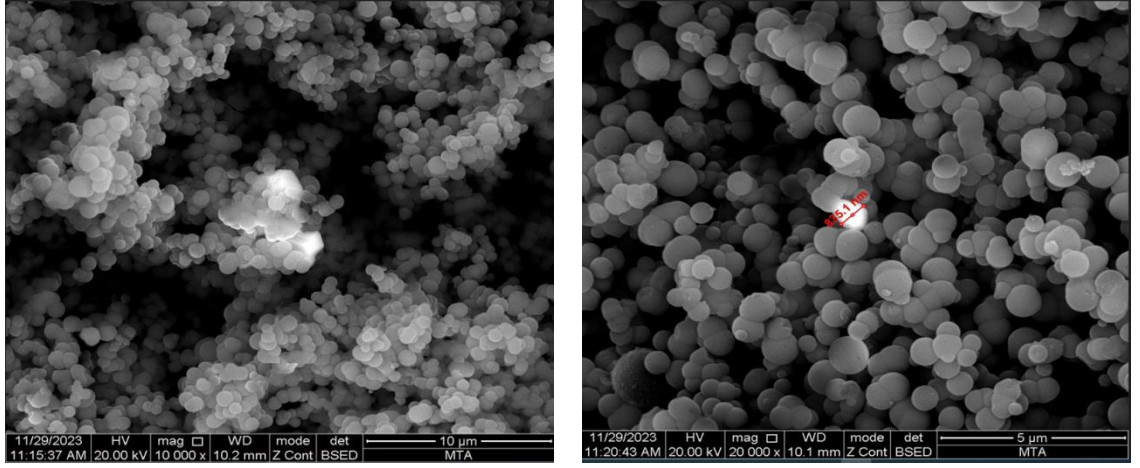
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Cu metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-48 mezogözenekli katalizörleri için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.80 ile 4.85 arasında yer verilmiştir.



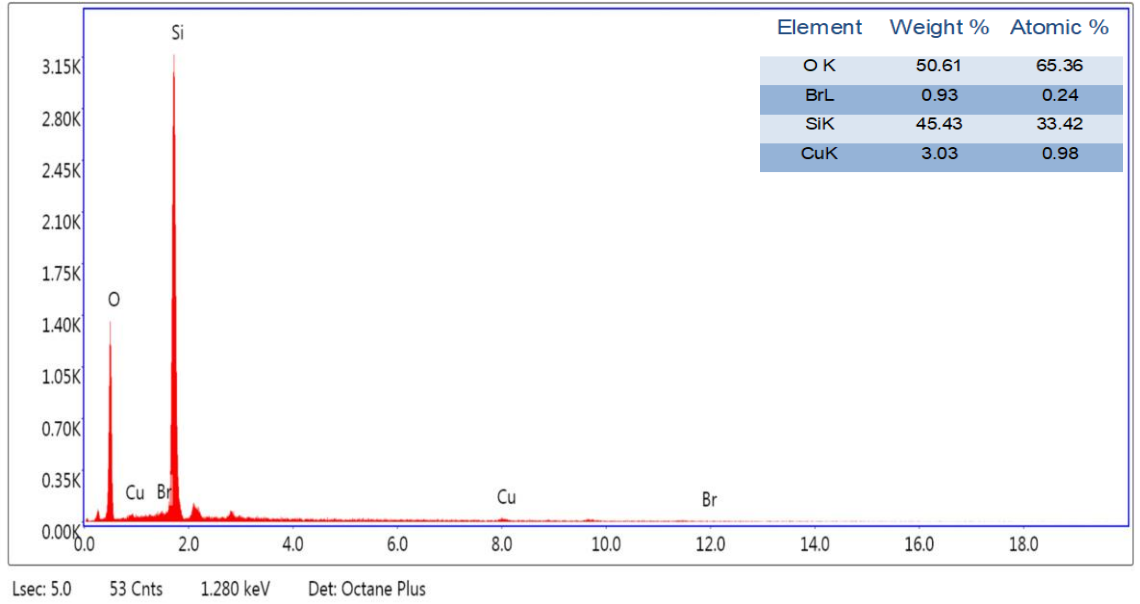
Şekil 4.80 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü



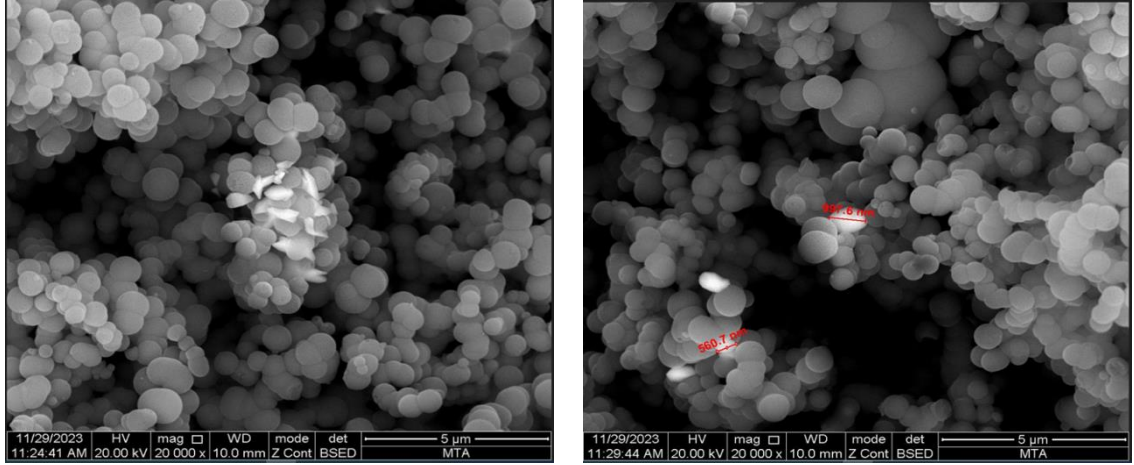
Şekil 4.81 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



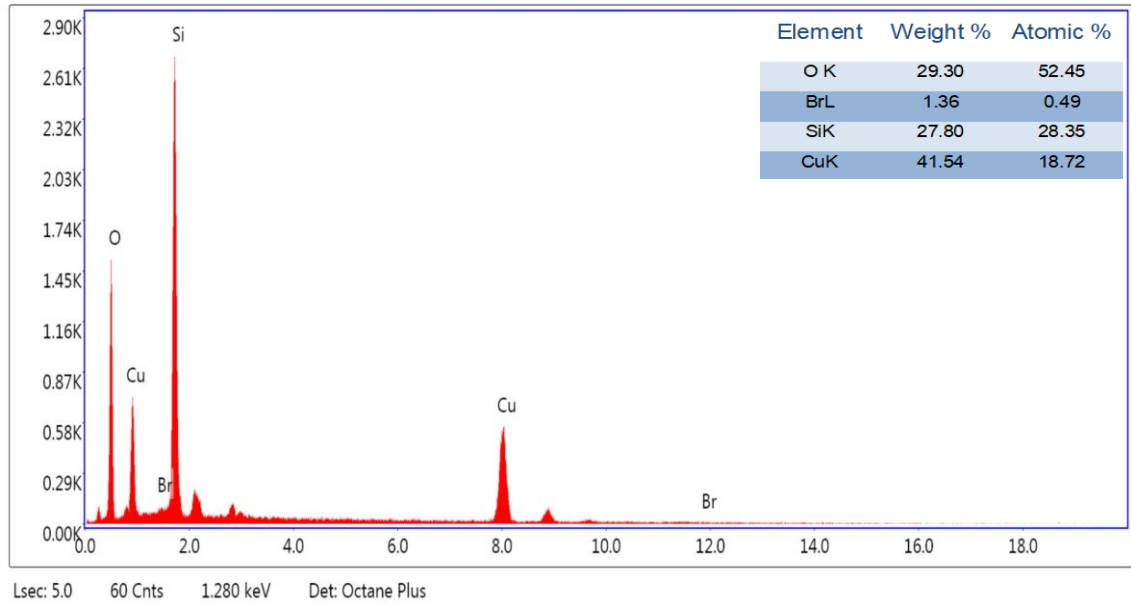
Şekil 4.82 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 4.83 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



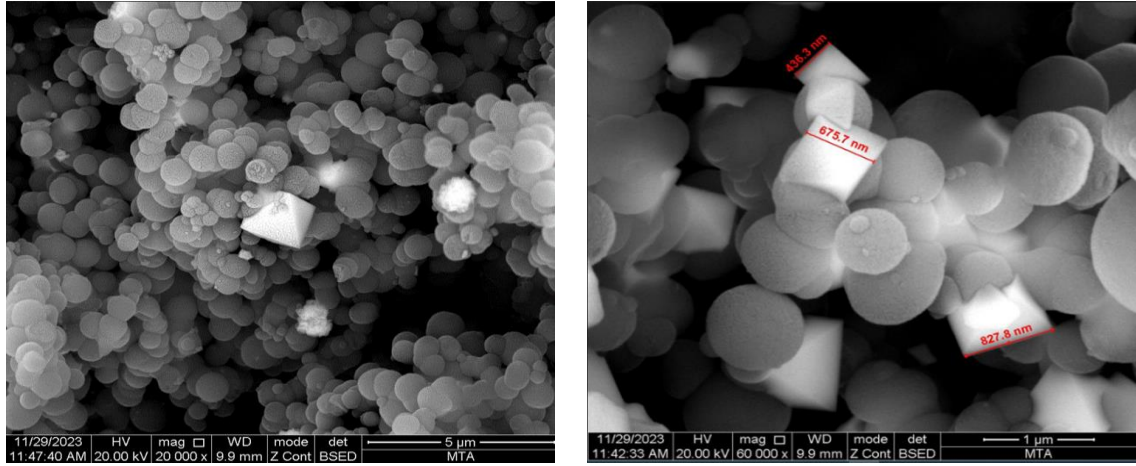
Şekil 4.84 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü



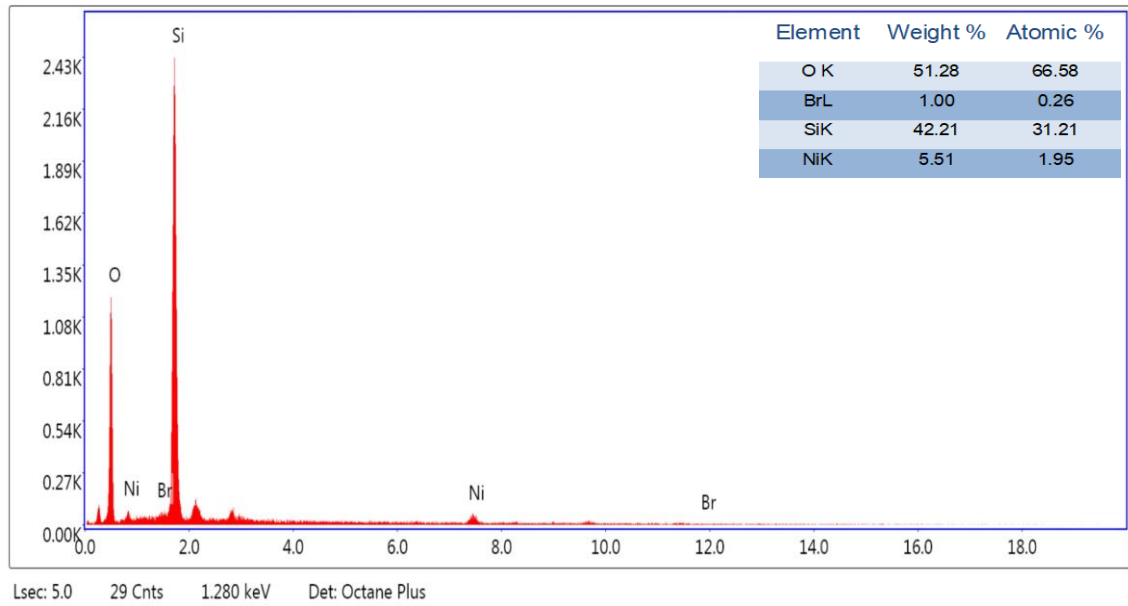
Şekil 4.85 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

SEM görüntüleri incelendiğinde, tüm Cu-MCM-48 örnekleri için mezogözenekli MCM-48 katalizör yapısının gözenekler içindeki Cu varlığından etkilenmediği ve hala kübik yapısını koruduğu gözlenmiştir. 1/5 ve 1/10 oranında metal yüklemeli katalizörler için Cu partikülleri iyi bir dağılım gösterirken 1/20 oranında metal yüklemeli katalizör için Cu partiküllerinin, XRD analizi sonuçlarının da ortaya koyduğu üzere MCM-48 kanallarına hapsoldüğü gözlenmektedir.

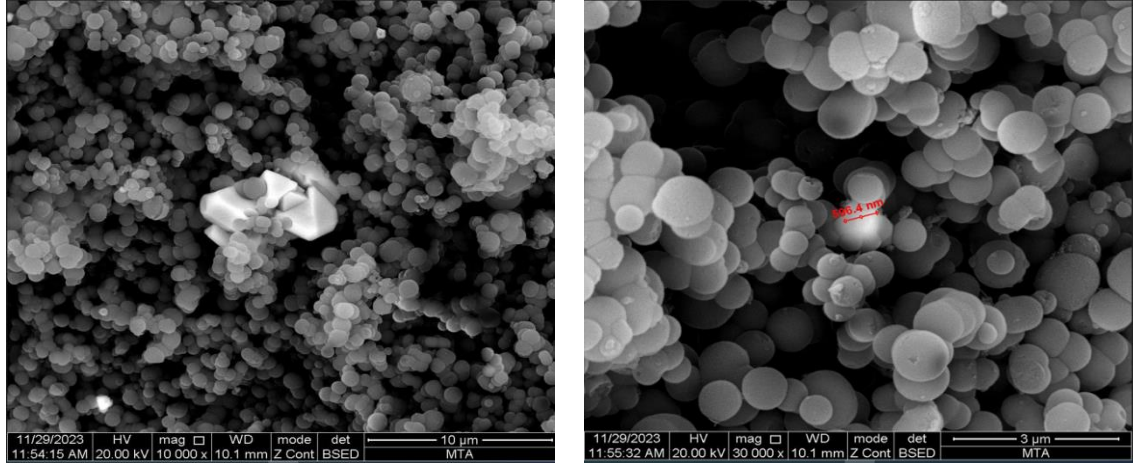
Farklı metal/Si (1/5, 1/10, 1/20) oranlarında Ni metalinin yapıya eklenmesiyle elde edilen metal destekli MCM-48 mezogözenekli katalizörleri için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.86 ile 4.91 arasında yer verilmiştir.



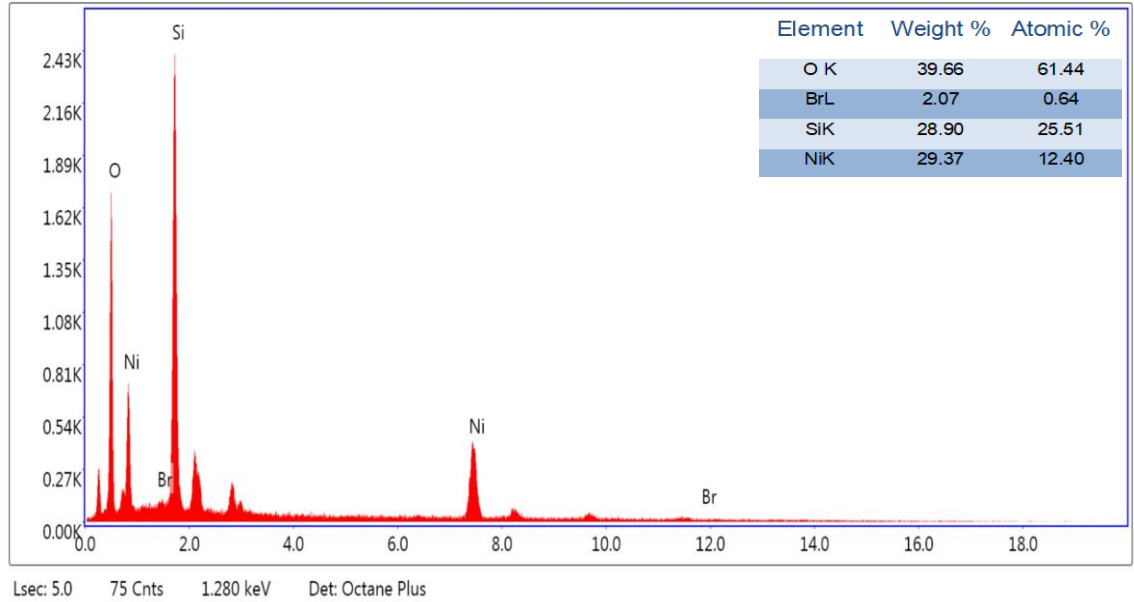
Şekil 4.86 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün SEM görüntüsü



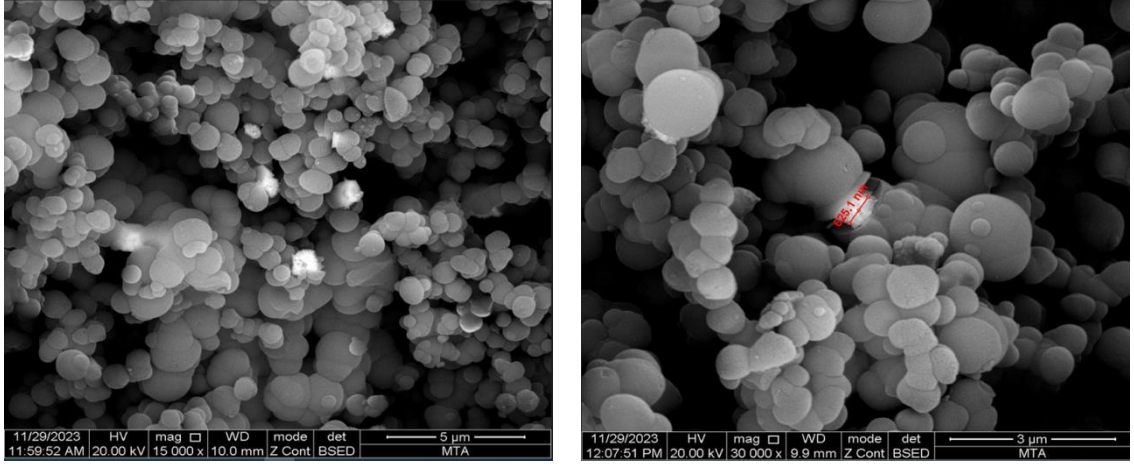
Şekil 4.87 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/5) katalizörünün EDS grafiği ve sonuçları



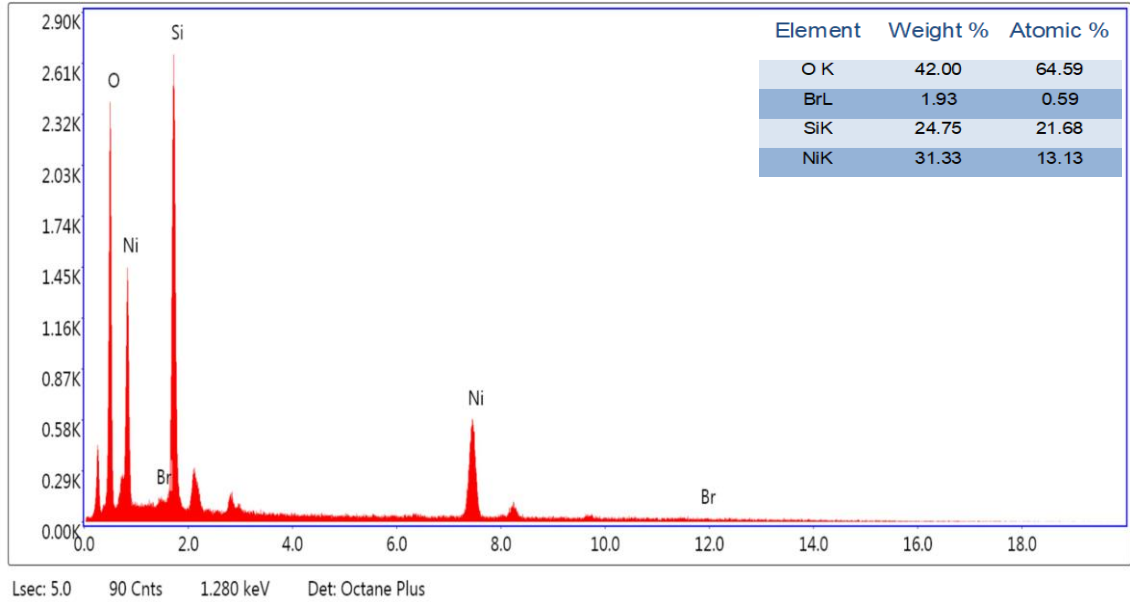
Şekil 4.88 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 4.89 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/10) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları



Şekil 4.90 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün SEM görüntüsü

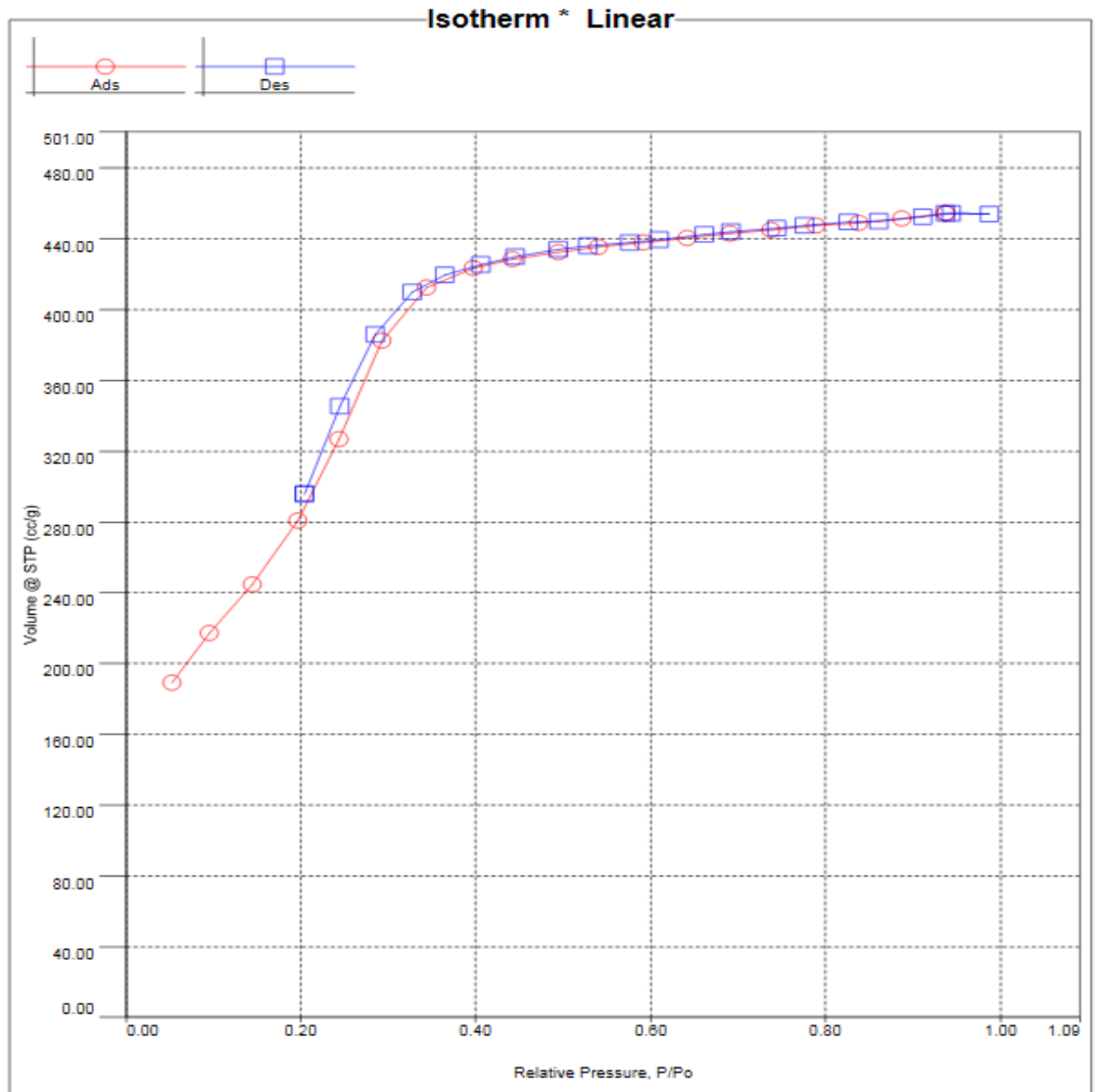


Şekil 4.91 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

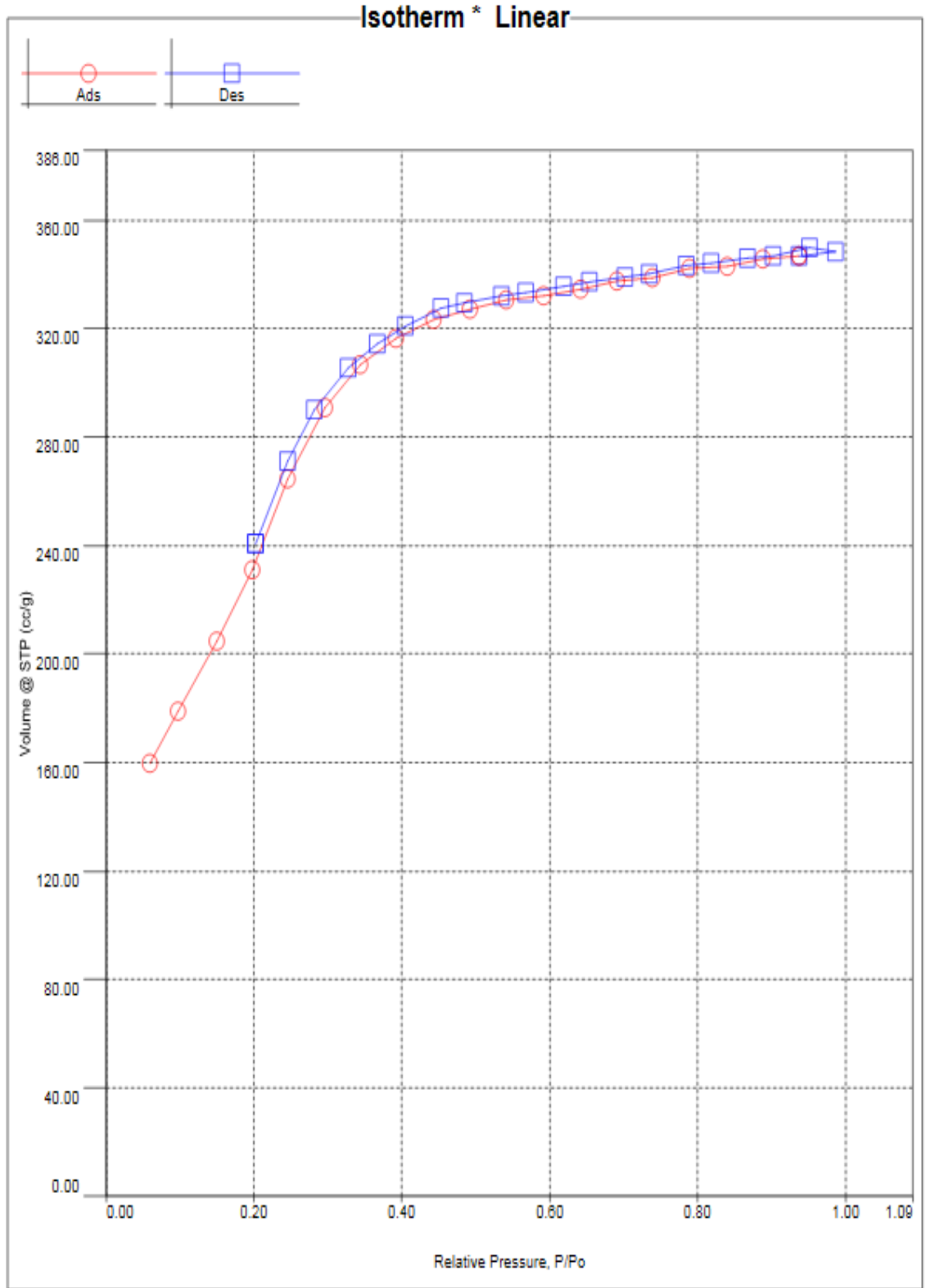
SEM analizinden elde edilen sonuçlarda metal partiküllerinin MCM-48'in küresel yapısı içinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Yüklenen metal miktarındaki artış ile MCM-48 yapısı üzerinde dağılan NiO partikül boyutunun, XRD sonuçlarının da ortaya koyduğu üzere, azaldığı gözlemlenmiştir.

4.4.3 Metalik MCM-48 katalizörlerinin BET analizi sonuçları

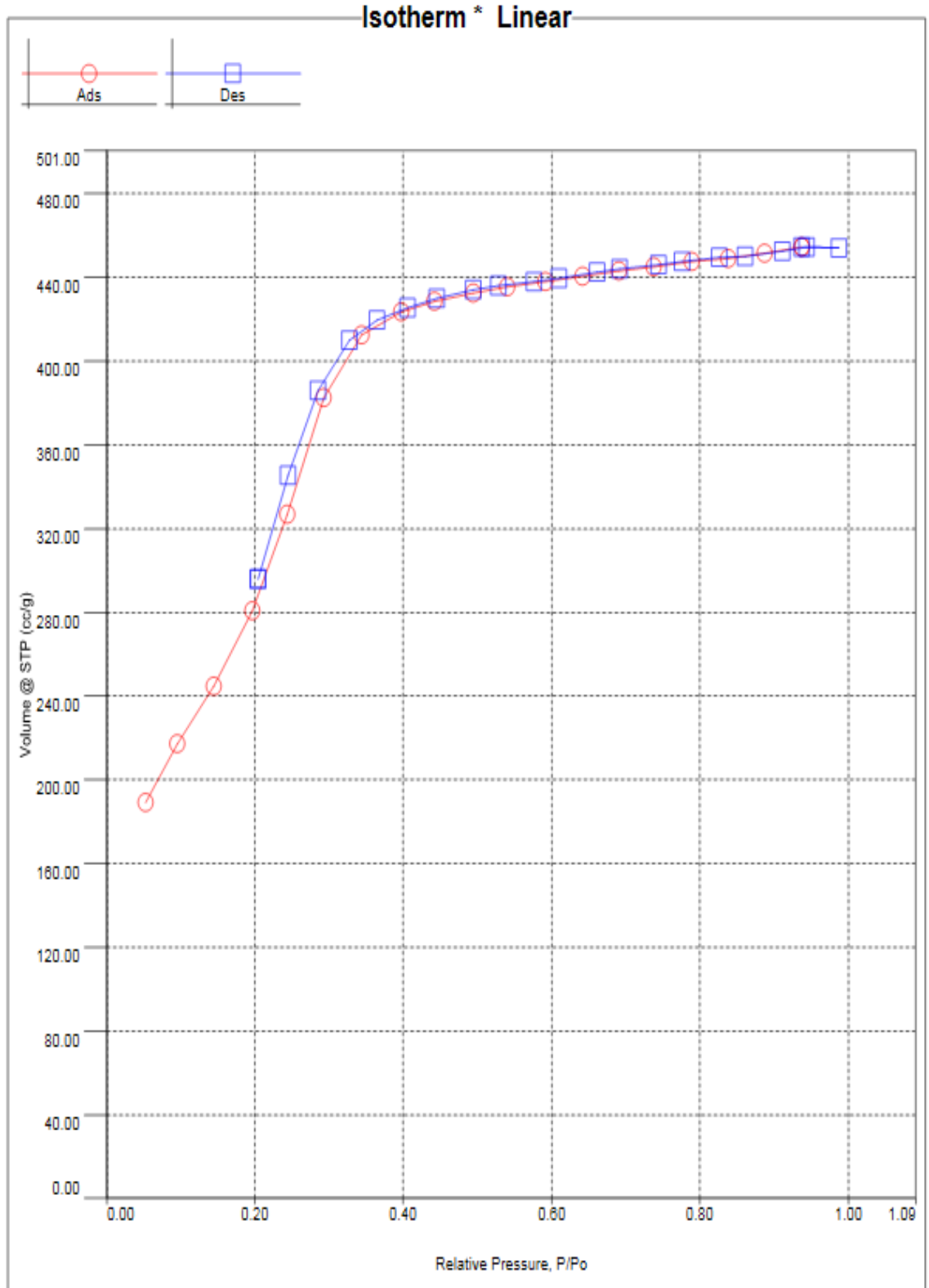
Sentezlenen metalik katalizörlerin XRD ve SEM analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde MCM-48 yapısına katılan metal/Si oranı 1/20 olduğunda daha düzgün katalizörlerin elde edildiği belirlenmiştir. Bu koşulu sağlayan B3Co20, B3Cu20, B3Ni20 kodlu numuneler için elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiklerine şekil 4.92 ile 4.94 arasında, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçlarına ise çizelge 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.92 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Co-MCM-48 (metal/Si: 1/20) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.93 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Cu-MCM-48 (metal/Si:1/20) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.94 Mineralleştirici olarak etil alkol kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen Ni-MCM-48 (metal/Si: 1/20) katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği

Metalik MCM-48 numunelerinin izotermi aynı koşullarda sentezlenen saf MCM-48'in izotermi ile karşılaştırıldığında, metal yüklemesi ile numunelerin adsorbladığı gaz hacminde azalmanın olduğu gözlenmiştir.

Cu, Co ve Ni metalleri eklenerek elde edilen metalik MCM-48 katalizörlerinin izotermi I. tip adsorpsiyon izotermine sahip olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda yapıya eklenen metallerin MCM-48 yüzeyinde tutunmuş olduğu ve gözeneklerin metallerle kaplanmış olduğu SEM görüntülerinde de belirgin şekilde görülmüştür. Bu durum adsorpsiyon gücünün azalmasına neden olmuştur.

Bununla birlikte, yapıya Ni metalinin eklenmesiyle, gözeneklerin kaplandığında; adsorpsiyon gücünün daha yüksek olduğu ve buna bağlı olarak da yüzey alanının Co ve Cu metali eklenmesiyle sentezlenen metalik MCM-48 katalizörlerine göre daha yüksek olduğu da gözlenmiştir.

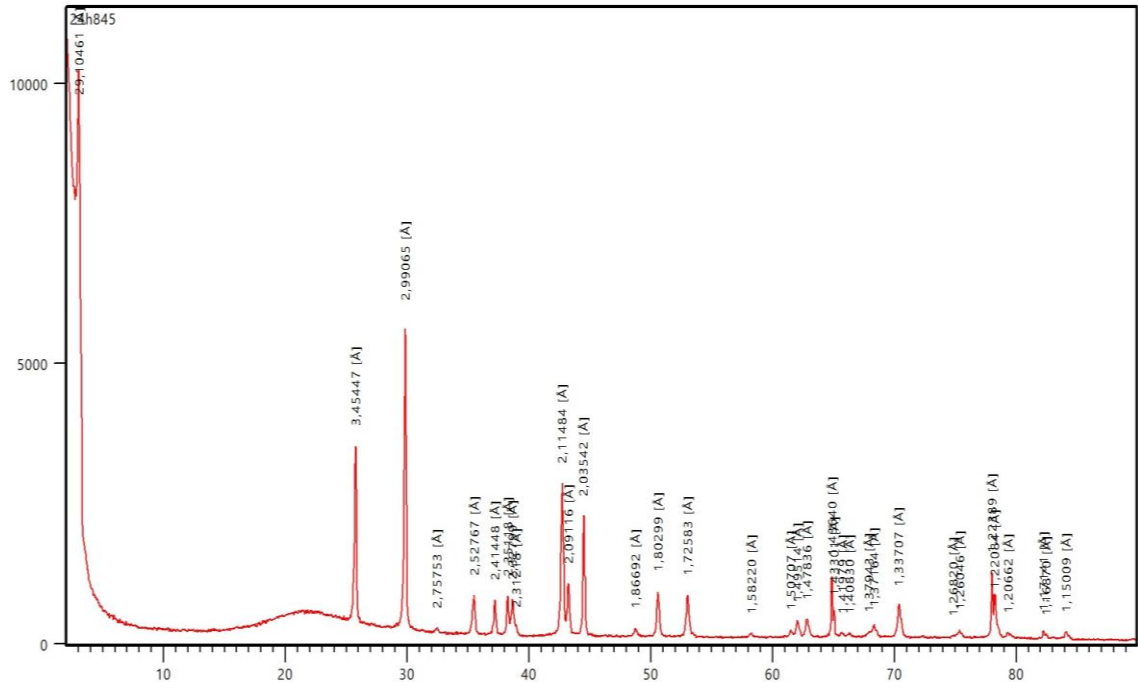
Çizelge 4.14 Metalik MCM-48 katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları

Numune	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
B3Co-20	856,277	0,649	1,515
B3Cu-20	958,106	0,539	1,124
B3Ni-20	1253,975	0,703	1,121

Mezogözenekli yapıda hem kanalların içinde hem de dış yüzeyde oluşan metal oksitlerin miktar ve boyutundaki artışa bağlı olarak yüzey alanında azalma olduğu gözlenmiştir.

işaret eden $2\theta = 23,50^\circ$ 'deki geniş pike ek olarak, MCM-41 üzerine Ni ve Co katılımı nedeniyle $2\theta = 26,50^\circ$, $30,20^\circ$, $45,00^\circ$, $65,30^\circ$, $78,40^\circ$ 'de belirgin pikler gözlenmiştir.

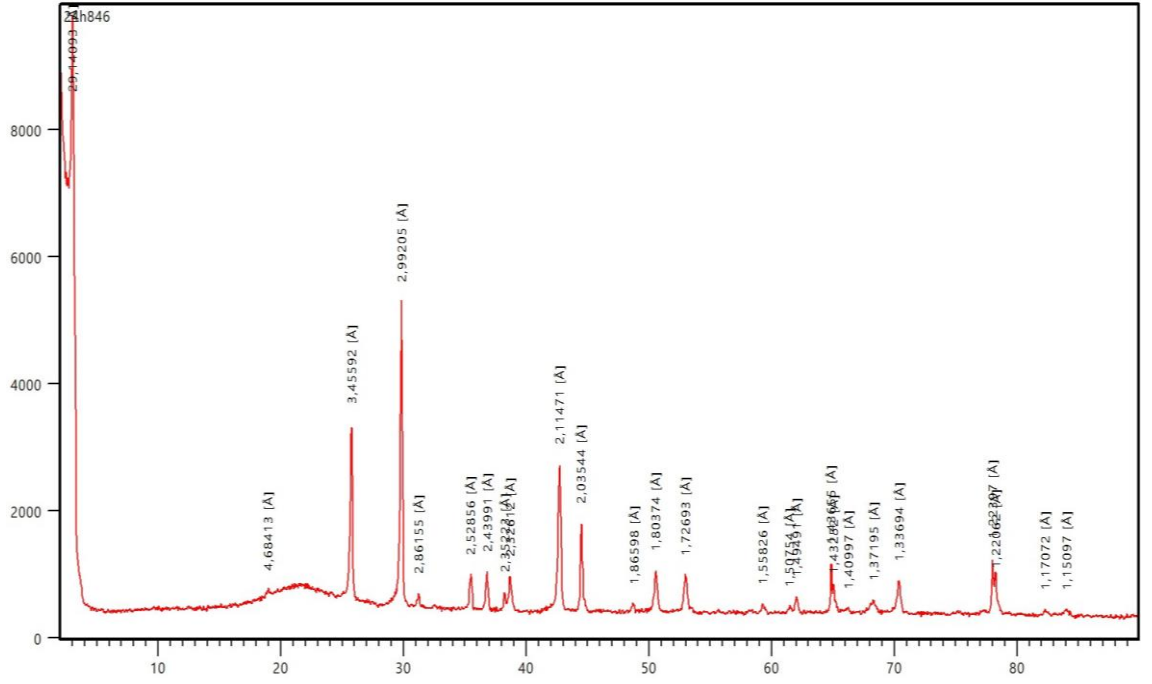
Metal/Si oranı 1/10 olacak şekilde Ni ve Cu metallerinin yapıya eklenmesiyle elde edilen bimetalik MCM-41 mezogözenekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonucuna şekil 4.96'da verilmiştir.



Şekil 4.96 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-41 katalizörünün XRD grafiği

Bimetalik NiCu-MCM-41 katalizörünün XRD spektrumunda $2\theta = 2,5^\circ$ değerinde MCM-41 yapısına ait keskin bir pikin gözlenmesi metal yüklemesi sonucunda yapının bozulmadığını göstermektedir. MCM-41 üzerine Ni ve Cu katılımı ile $2\theta = 26,30^\circ$, $29,80^\circ$, $42,80^\circ$, $45,00^\circ$, $65,00^\circ$ 'de metal oksit yapılara ait belirgin pikler gözlenmiştir.

Metal/Si oranı 1/10 olacak şekilde Co ve Cu metallerinin yapıya eklenmesiyle elde edilen bimetalik MCM-41 mezogözenekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonucuna şekil 4.97'de yer verilmiştir.



Şekil 4.97 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CoCu-MCM-41 katalizörünün XRD grafiği

Bimetalik CoCu-MCM-41 katalizörünün XRD spektrumunda $2\theta = 2,5^\circ$ değerinde MCM-41 yapısına ait keskin bir pik ve $2\theta = 22^\circ$ değerinde katalizörün amorf yapısına ait geniş bir kırınım pikinin gözlenmesi metal yüklemesi sonucunda yapının bozulmadığını göstermektedir. Yapıya eklenen Co ve Cu metalinin standart pik konumlarıyla karşılaştırıldığında, Cu ve Ni arasında CuNi alaşım partiküllerinin oluşumunu gösteren piklerin ara açılara kaydığı gözlenmektedir.

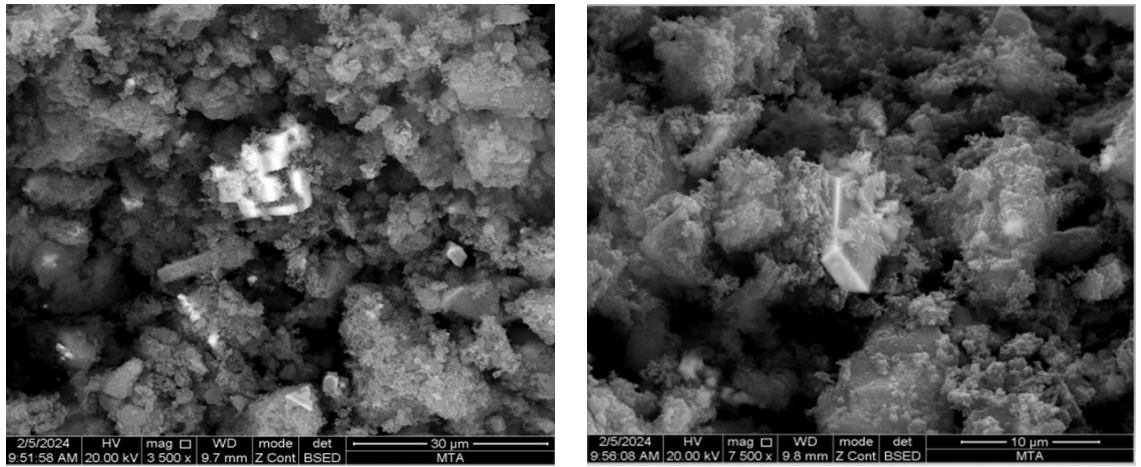
Bimetalik MCM-41 mezogözenekli katalizörlerinin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özelliklerine çizelge 4.15'te yer verilmiştir.

Çizelge 4.15 Bimetalik MCM-41 katalizörlerine ait kristal özellikler

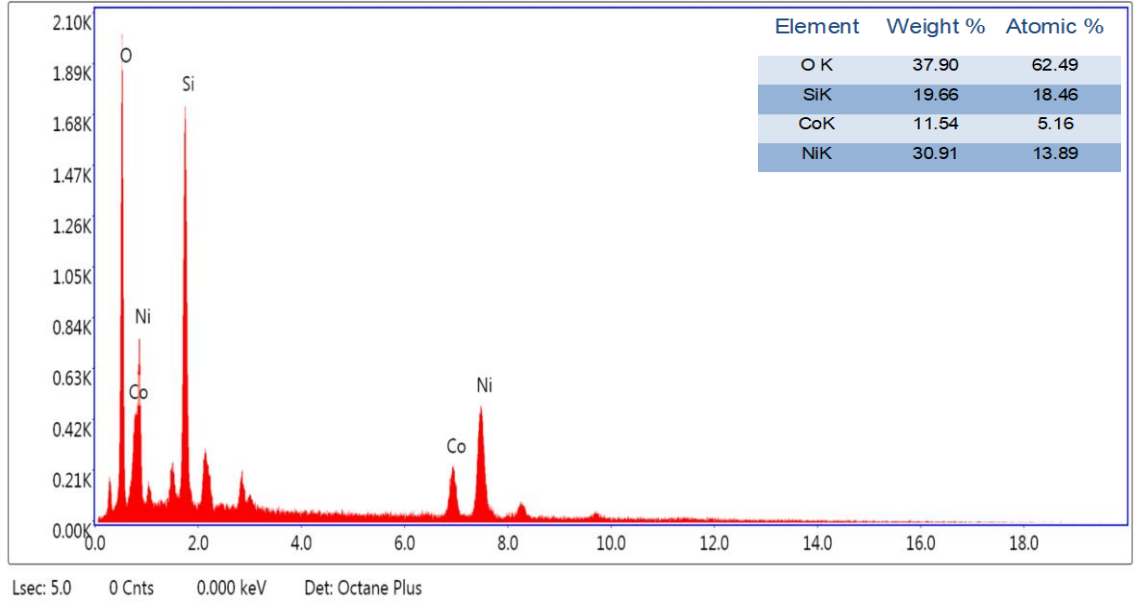
Numune	2θ ($^{\circ}$)	d_{100} değeri (nm)	a_0 (nm)
A1NiCo	2,92	3,120	3,37
A1NiCu	2,91	3,220	3,36
A1CoCu	2,91	3,40	3,36

4.5.2 Bimetalik MCM-41 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları

Bimetalik NiCo-MCM-41 mezogözenekli katalizörü için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.98 ve 4.99’da yer verilmiştir.



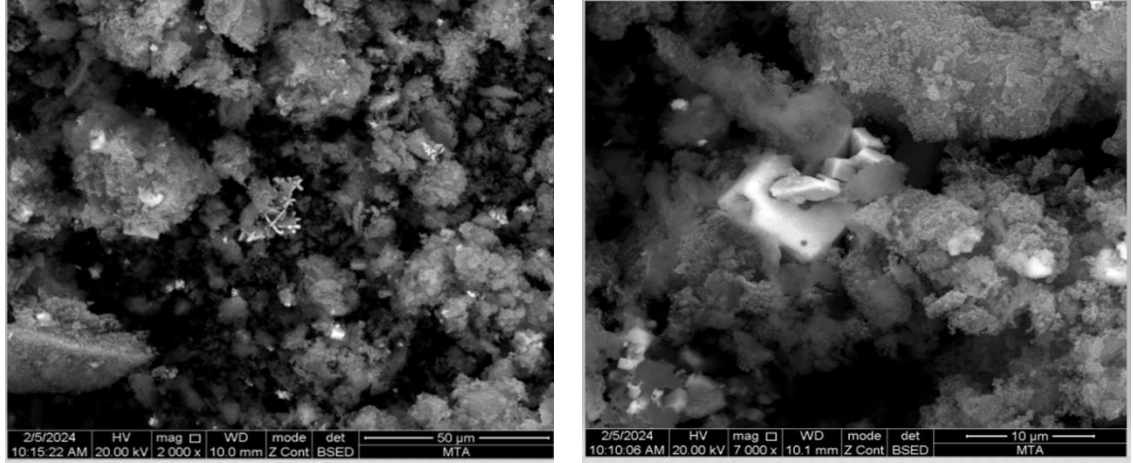
Şekil 4.98 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü



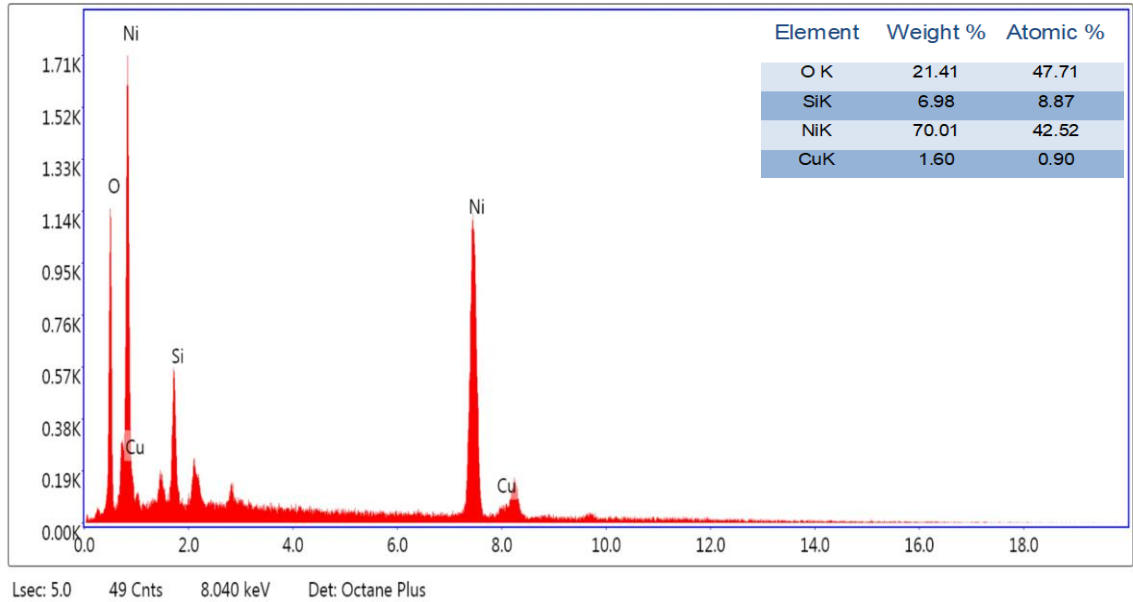
Şekil 4.99 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

SEM görüntülerinden nikel ve kobalt metalinin süngerimsi yapıdaki MCM-41 yüzeyinde kristal yapı formunda tutunduğu ve metal yüklemesi işlemi sonrasında MCM-41 yapısının korunduğu görülmektedir. Katalizörün kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla yapılan EDS analizinde de Ni ve Co için gözlenen belirgin pikler, bu nanoparçacıkların MCM-41 yapısına başarılı bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir. Ayrıca, Si ve O'nun varlığı MCM-41'in silikat yapısına işaret etmektedir.

Bimetalik NiCu-MCM-41 mezogözenekli katalizörü için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.100 ve 4.101'de yer verilmiştir.



Şekil 4.100 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü

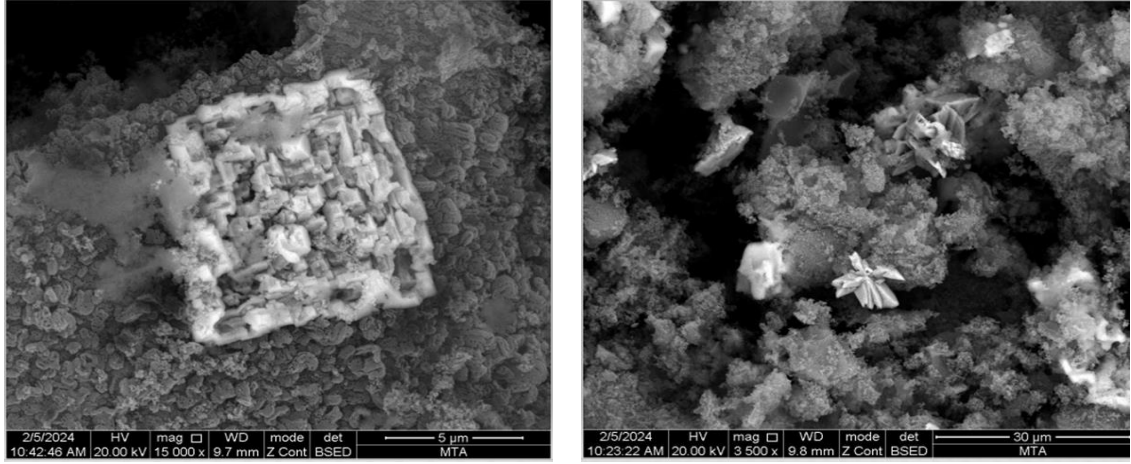


Şekil 4.101 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

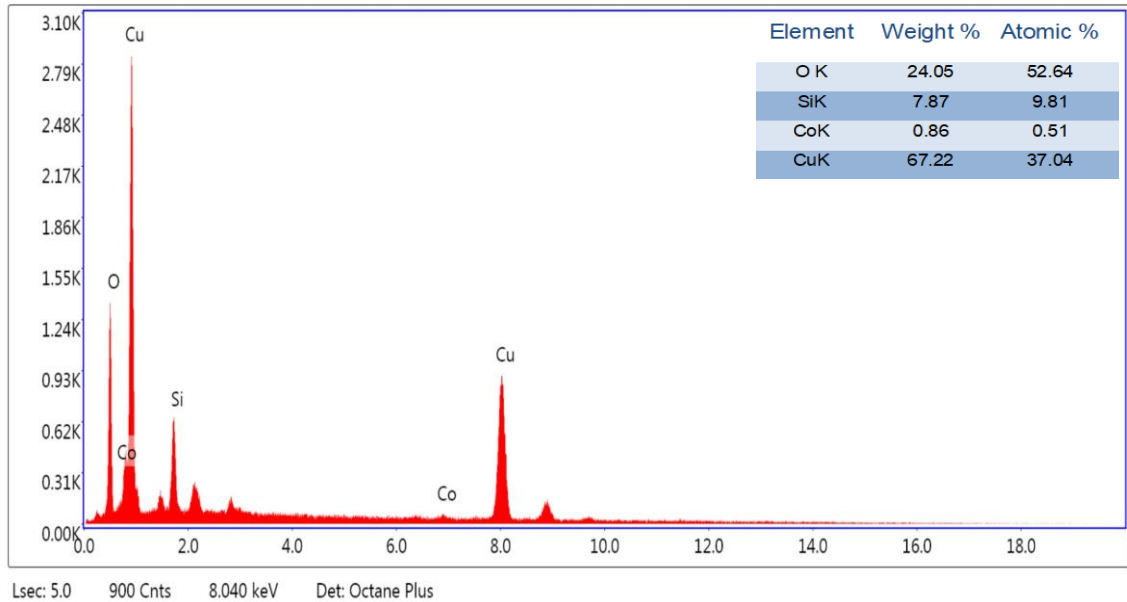
SEM görüntülerinden daha küçük boyutlardaki metal nanopartiküllerin mezogözenekli gözeneklerin içinde parlak nokta benzeri nesneler olarak ortaya çıktığı ve geri kalan nanopartiküllerin ise MCM-41 yüzeyinde kristal forumunda tutunduğu gözlenmiştir.

Yüzeydeki Cu-Ni nanopartiküller MCM-41 gözeneklerinden daha büyük partikül boyutlarına sahip topaklanmış bir yapı sergilemektedir.

Bimetalik CoCu-MCM-41 mezogözenekli katalizörü için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçları Şekil 4.102 ve 4.103'te verilmiştir.



Şekil 4.102 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CoCu-MCM-41 katalizörünün SEM görüntüsü



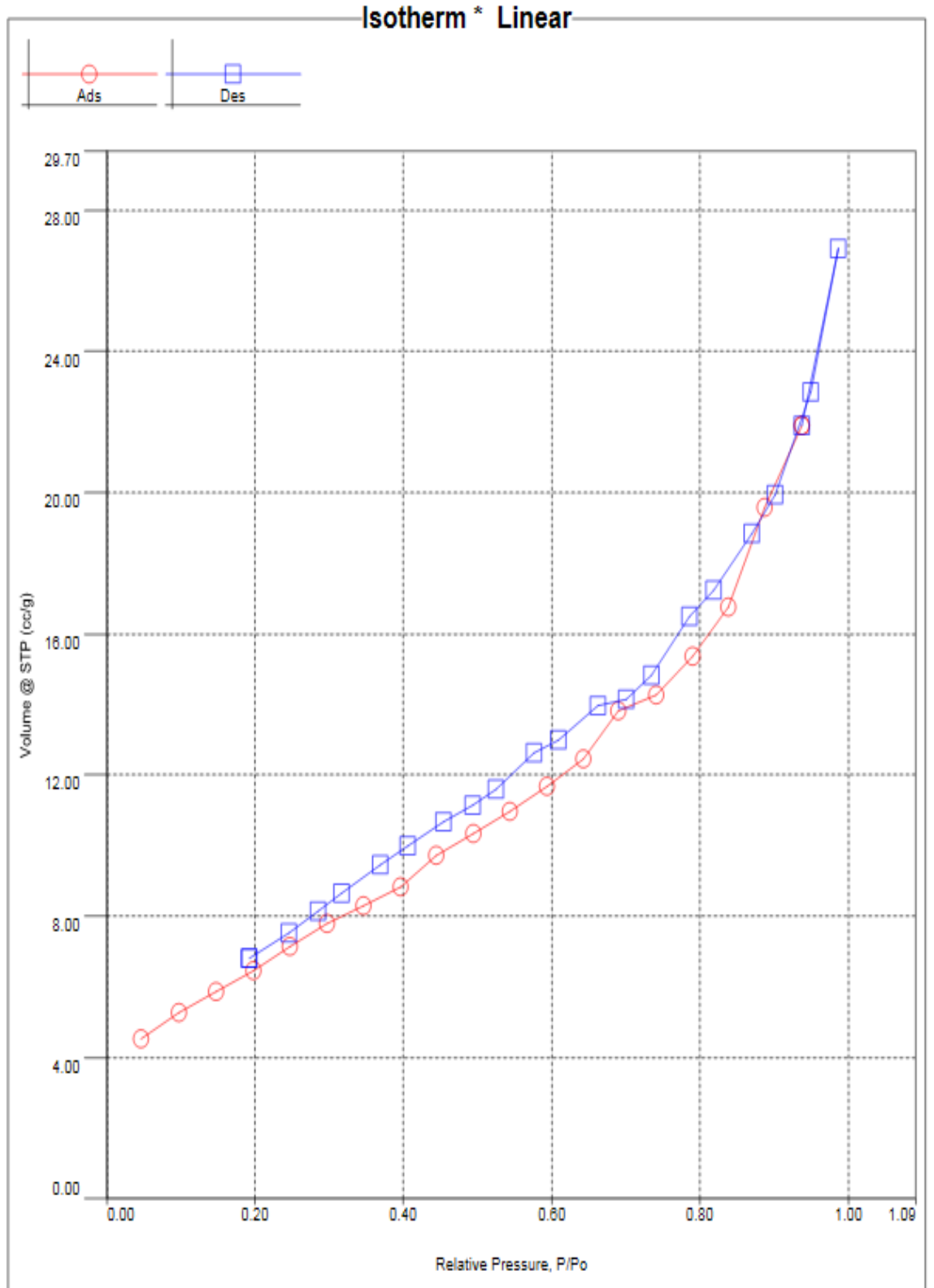
Şekil 4.103 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CoCu-MCM-41 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

SEM görüntülerinden kobalt ve bakır metalinin süngerimsi yapıdaki MCM-41 yüzeyinde içi içe geçmiş kristal yapı formunda tutunduğu ve XRD analiz sonuçlarıyla uyumlu olarak metal yüklemesi işlemi sonrasında MCM-41 yapısının korunduğu görülmektedir. Katalizörün kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla yapılan EDS analizinde bimetalik MCM-41 katalizör yapısında bakır metalinin daha yüksek oranda bulunduğu görülmektedir. Ayrıca, Si ve O'nun varlığı MCM-41'in silikat yapısına işaret etmektedir.

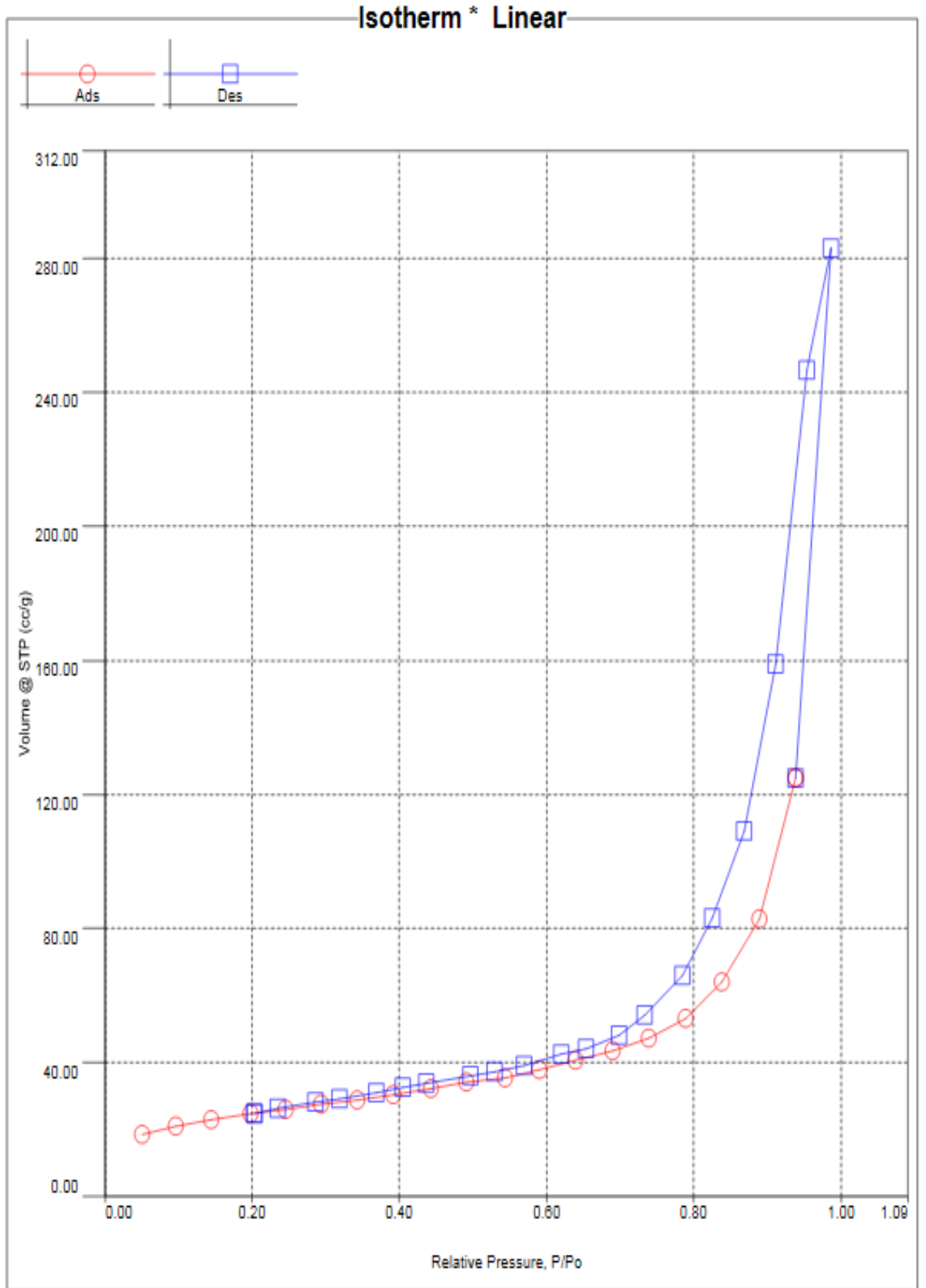
4.5.3 Bimetalik MCM-41 katalizörlerinin BET analizi sonuçları

Bimetalik MCM-41 mezogözenekli katalizörleri için elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiklerine şekil 4.104 ile 4.107 arasında, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçlarına ise çizelge 4.16'da yer verilmiştir.

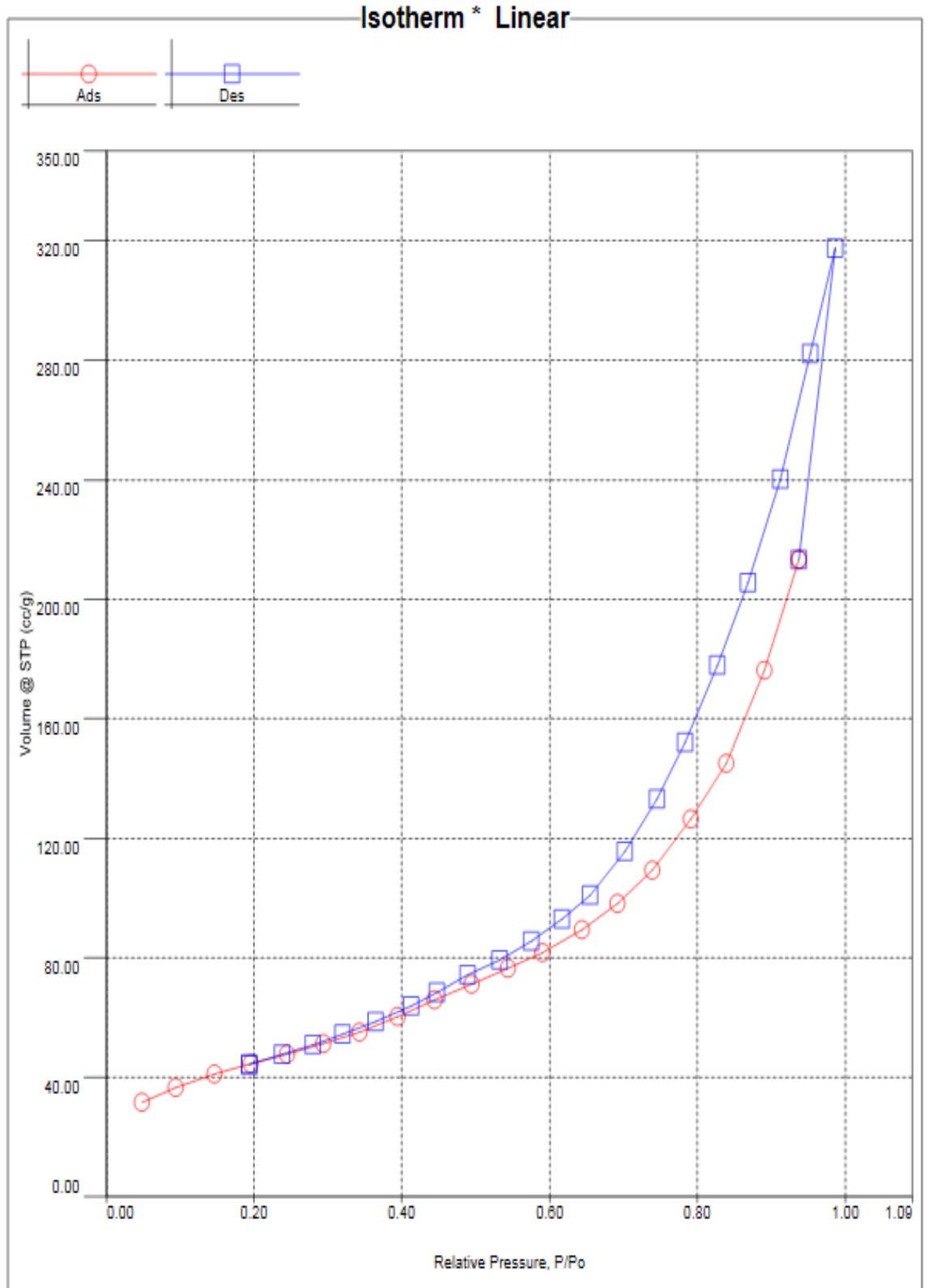
Bimetalik MCM-41 numunelerinin izotermelerinde yapıya iki farklı metalin yüklenmesi ile numunelerin adsorbladığı gaz hacminde ciddi bir azalmanın olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.104 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CoCu-MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.105 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.106 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği

Çizelge 4.16 Bimetalik MCM-41 katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları

Numune	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
A1NiCo	86,523	0,438	1,013
A1NiCu	162,963	0,491	6,031
A1CoCu	24,755	0,416	3,364

Yapısına iki farklı metalin bir arada yüklendiği bimetalik MCM-41 numunelerinde $p/p_0=0,99$ kısmi basıncında desorplanan gaz hacim değerinin saf MCM-41 numunesine kıyasla azaldığı belirlenmiştir.

Şekil 4.104'te yer alan CoCu-MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde; III. tip adsorpsiyon izoterm tipine sahip olduğu görülmektedir. CoCu-MCM-41 katalizörünün adsorplanma gücünün çok düşük olduğu, bu nedenle yüzey alanının diğer bimetalik MCM-41 katalizörlerine kıyasla küçük olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.105'te yer alan NiCo-MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde; V. tip adsorpsiyon izoterm tipine sahip olduğu görülmektedir. NiCo-MCM-41 katalizörünün adsorplanma gücünün saf MCM-41'e göre düşük olup yüzey alanının CoCu-MCM-41'e kıyasla büyük olduğu, NiCu-MCM-41'e kıyasla düşük olduğu görülmüştür.

Şekil 4.106'da yer alan NiCu-MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde; NiCo-MCM-41 katalizöründe olduğu gibi V. tip adsorpsiyon izoterm tipine sahip olduğu görülmektedir. NiCu-MCM-41 katalizörünün adsorplanma

gücünün saf MCM-41'e göre düşük olduğu, bununla birlikte yüzey alanının CoCu-MCM-41 ile NiCo-MCM-41'e kıyasla büyük olduğu görülmüştür.

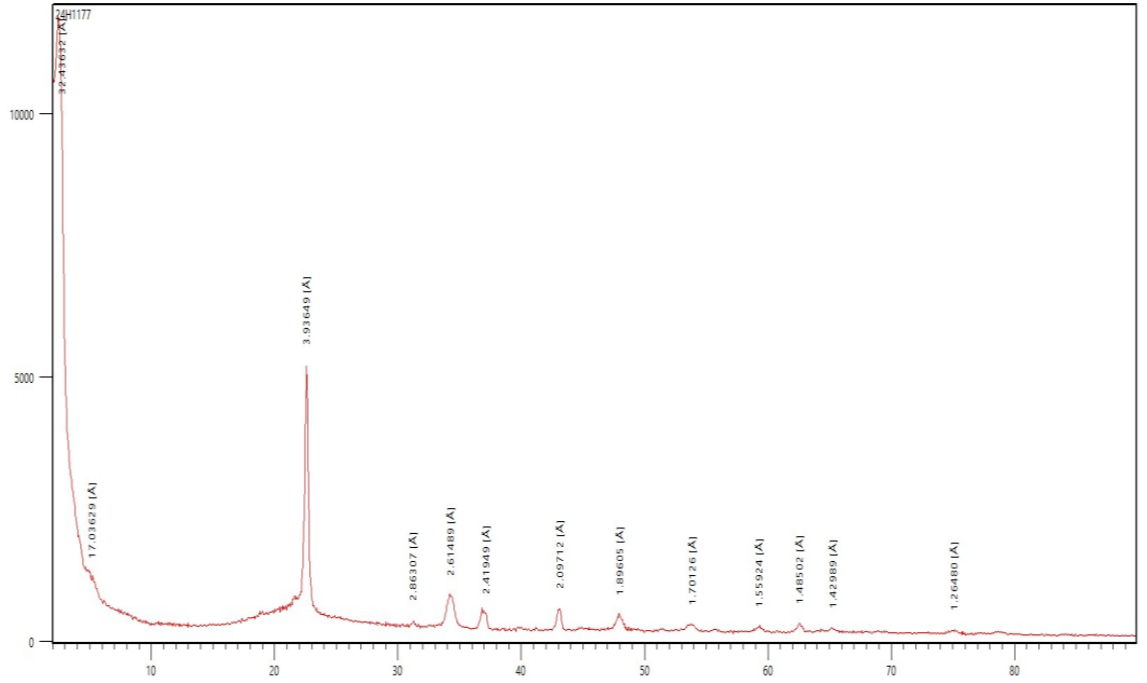
Bimetalik MCM-41 numunelerinin izotermelerinde azot adsorpsiyon hacminin azalması ve histerezis döngüsü konumundaki kayma, MCM-41 kanallarında metal nanopartiküllerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerlerindeki azalma, metallerin MCM-41 yapısına dahil olduğuna işaret eder. Bu sonuç metal nanopartiküllerinin gözeneklerde birikerek gözenek kanalının tıkanmasına neden olduğunu göstermektedir.

4.6 Bimetalik MCM-48 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

Metalik MCM-48 katalizörlerinin sentezlenmesinin ardından karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesiyle; doğrudan sonokimyasal sentez yöntemi ve karıştırma (1 gece) metodu ile mineralleştirici olarak etil alkol seçilerek, metal/Si oranı 1/10 oranı olarak belirlenerek sentez çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir.

4.6.1 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin XRD analizi sonuçları

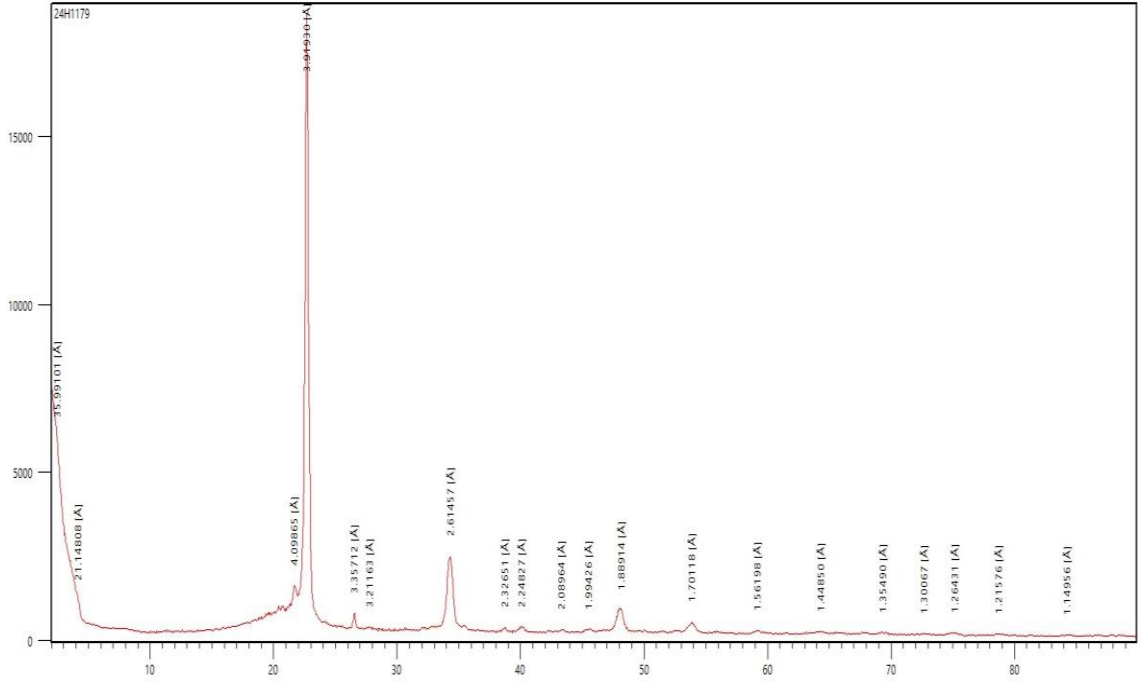
Metal/Si oranı 1/10 olacak şekilde Ni ve Co metallerinin yapıya eklenmesiyle elde edilen bimetalik MCM-48 mezogönekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonucuna şekil 4.107'de yer verilmiştir.



Şekil 4.107 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-48 katalizörünün XRD grafiği

Bimetalik NiCo-MCM-48 katalizörünün XRD spektrumunda MCM-48 yapısının varlığını gösteren düşük 2θ açılarında kırınım pikinin gözlenmesi kübik mezogözenekli yapının Ni ve Co metal ilavesi ile korunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, katalizörün amorf yapısına işaret eden $2\theta = 22,80^\circ$ 'deki geniş pike ek olarak, MCM-48 yapısına Ni ve Co katılımı ile $2\theta = 34,50^\circ$, $37,20^\circ$, $43,00^\circ$, $48,00^\circ$ 'de belirgin pikler gözlenmiştir.

Metal/Si oranı 1/10 olacak şekilde Ni ve Cu metallerinin yapıya eklenmesiyle elde edilen bimetalik MCM-48 mezogözenekli katalizörleri için yapılan XRD analiz sonucuna şekil 4.108'de yer verilmiştir.



Şekil 4.109 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CuCo-MCM-48 katalizörünün XRD grafiği

Bimetalik CoCu-MCM-48 katalizörünün XRD spektrumunda $2\theta = 23,0^\circ$ değerinde katalizörün amorf yapısına ait keskin bir pik gözlenirken MCM-48'in düzenli yapısını yansıtan düşük 2θ açılarındaki kırınım pikinin yoğunluğunun azaldığı gözlenmektedir. Bu durum, yapıya Co ve Cu metalinin ilave edilmesiyle MCM-48'in düzenli yapısının kısmen çökmüş olabileceğini düşündürmüştür. Bunun yanı sıra yapıya Co ve Cu katılımı ile $2\theta = 26,80^\circ$, $34,50^\circ$, $48,00^\circ$ 'de metal oksit yapılara ait belirgin pikler gözlenmiştir.

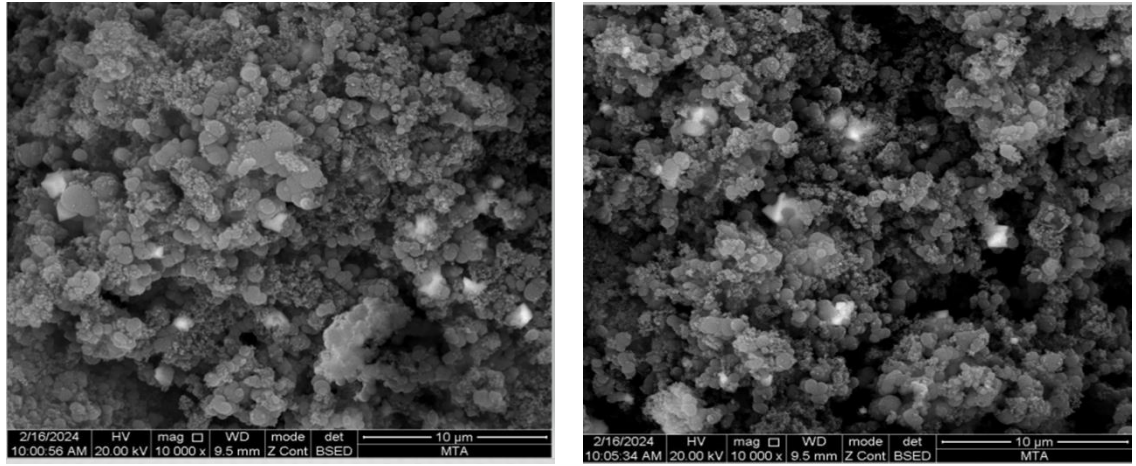
Bimetalik MCM-48 mezogözenekli katalizörlerinin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özellikleri çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 Bimetalik MCM-48 katalizörlerine ait kristal özellikler

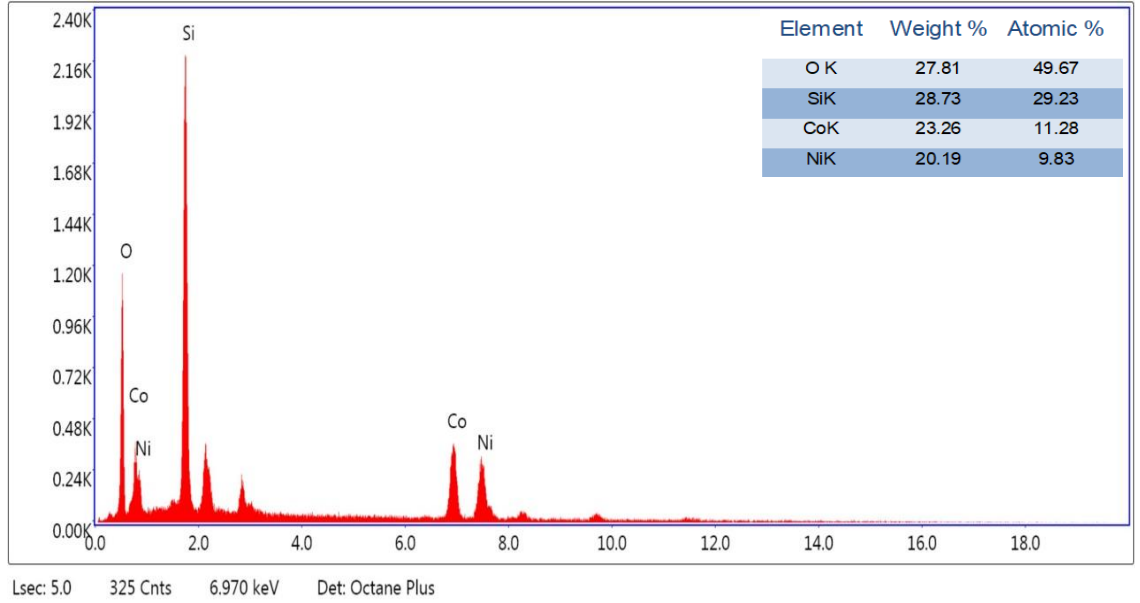
Numune	2θ ($^{\circ}$)	d_{100} değeri (nm)	a_0 (nm)
B1CuCo	2,47	3,60	8,82
B1NiCo	2,26	3,24	7,94
B1NiCu	2,49	3,27	8,01

4.6.2 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları

Bimetalik NiCo-MCM-48 mezogözenekli katalizörü için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.110 ve 4.111’de yer verilmiştir.



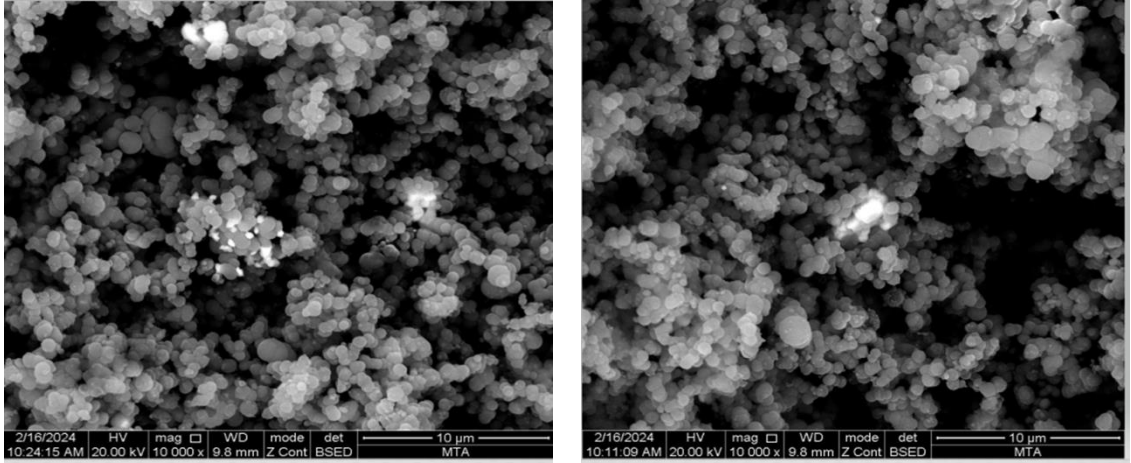
Şekil 4.110 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü



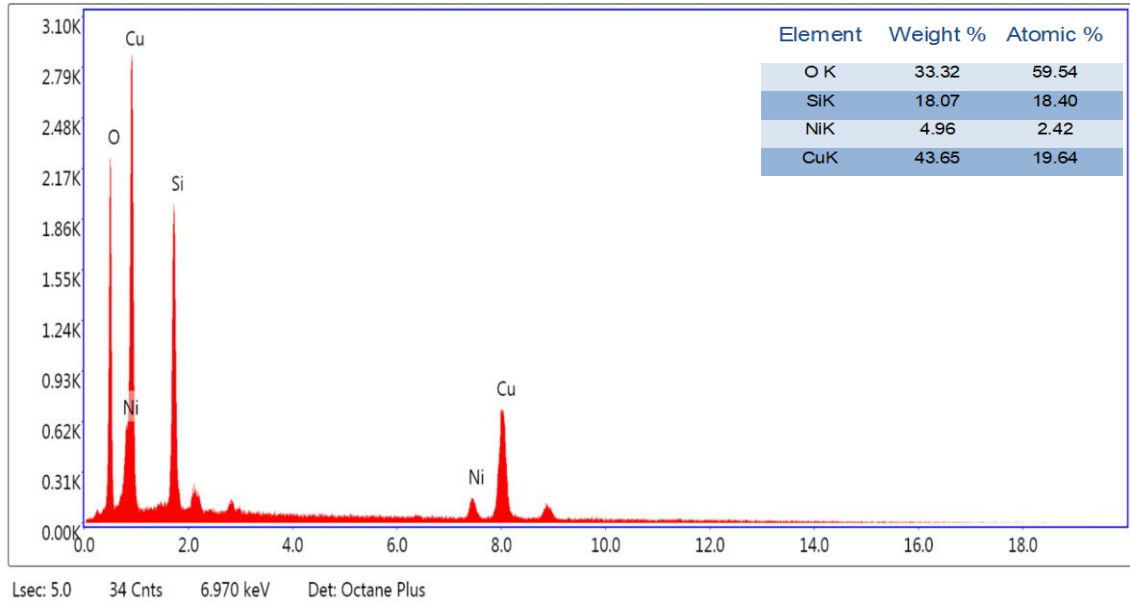
Şekil 4.111 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

SEM görüntülerinden nikel ve kobalt metalinin küresel parçacıklardan MCM-48 yüzeyinde kristal yapı formunda kümelenmiş şekilde tutunduğu ve metal yüklemesi işlemi sonrasında MCM-48 yapısının kısmen korunduğu görülmektedir. Katalizörün kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla yapılan EDS analizi de Ni ve Co nanoparçacıkların MCM-48 yapısına başarılı bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir. Ayrıca, Si ve O'nun varlığı MCM-48'in silikat yapısına işaret etmektedir.

Bimetalik NiCu-MCM-48 mezogözenekli katalizörü için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.112 ve 4.113'te yer verilmiştir.



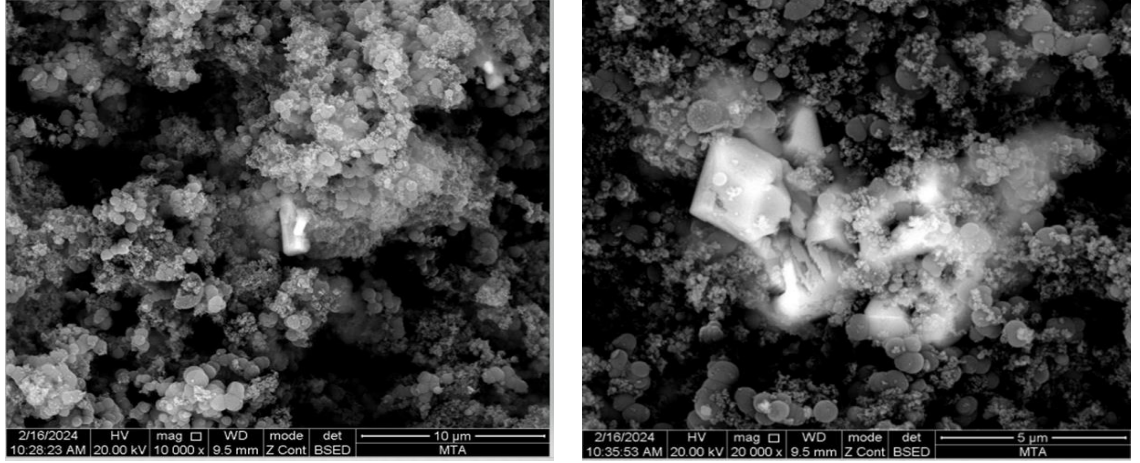
Şekil 4.112 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü



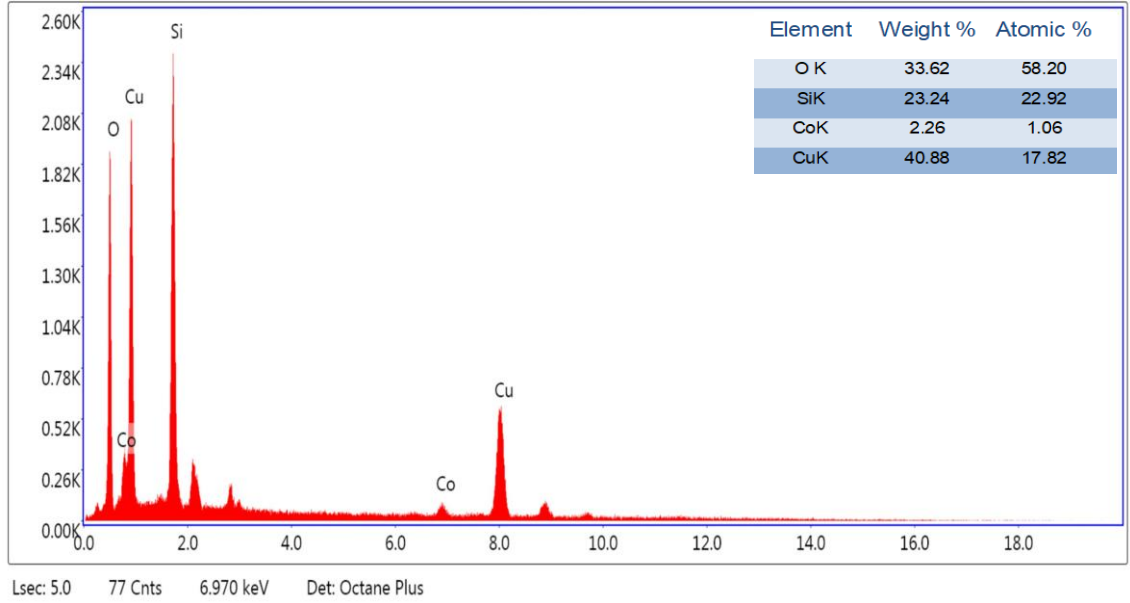
Şekil 4.113 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

SEM görüntülerinden, bimetalik katalizör sentezi sırasında XRD sonuçlarının da ortaya koyduğu gibi MCM-48'in kübik yapısını koruduğu ve topaklanmış formdaki Ni ve Cu nanopartiküllerinin küresel yapıdaki MCM-48 katalizörün içine hapsoldüğü gözlenmektedir.

Bimetalik CuCo-MCM-48 mezogözenekli katalizörü için alınan SEM görüntüleri ile EDS analiz sonuçlarına şekil 4.114 ve 4.115'te yer verilmiştir.



Şekil 4.114 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CuCo-MCM-48 katalizörünün SEM görüntüsü

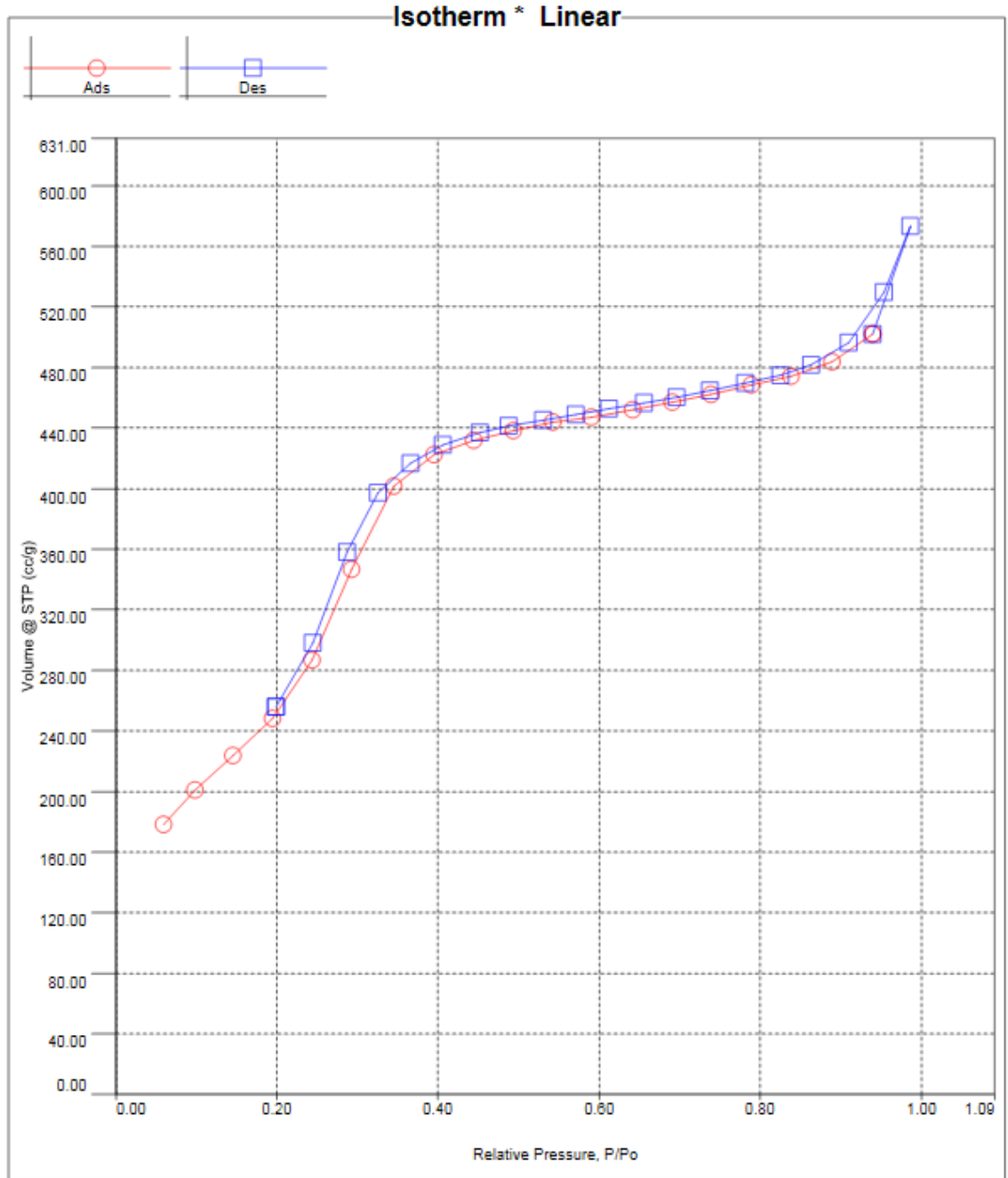


Şekil 4.115 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CuCo-MCM-48 katalizörünün EDS analiz grafiği ve sonuçları

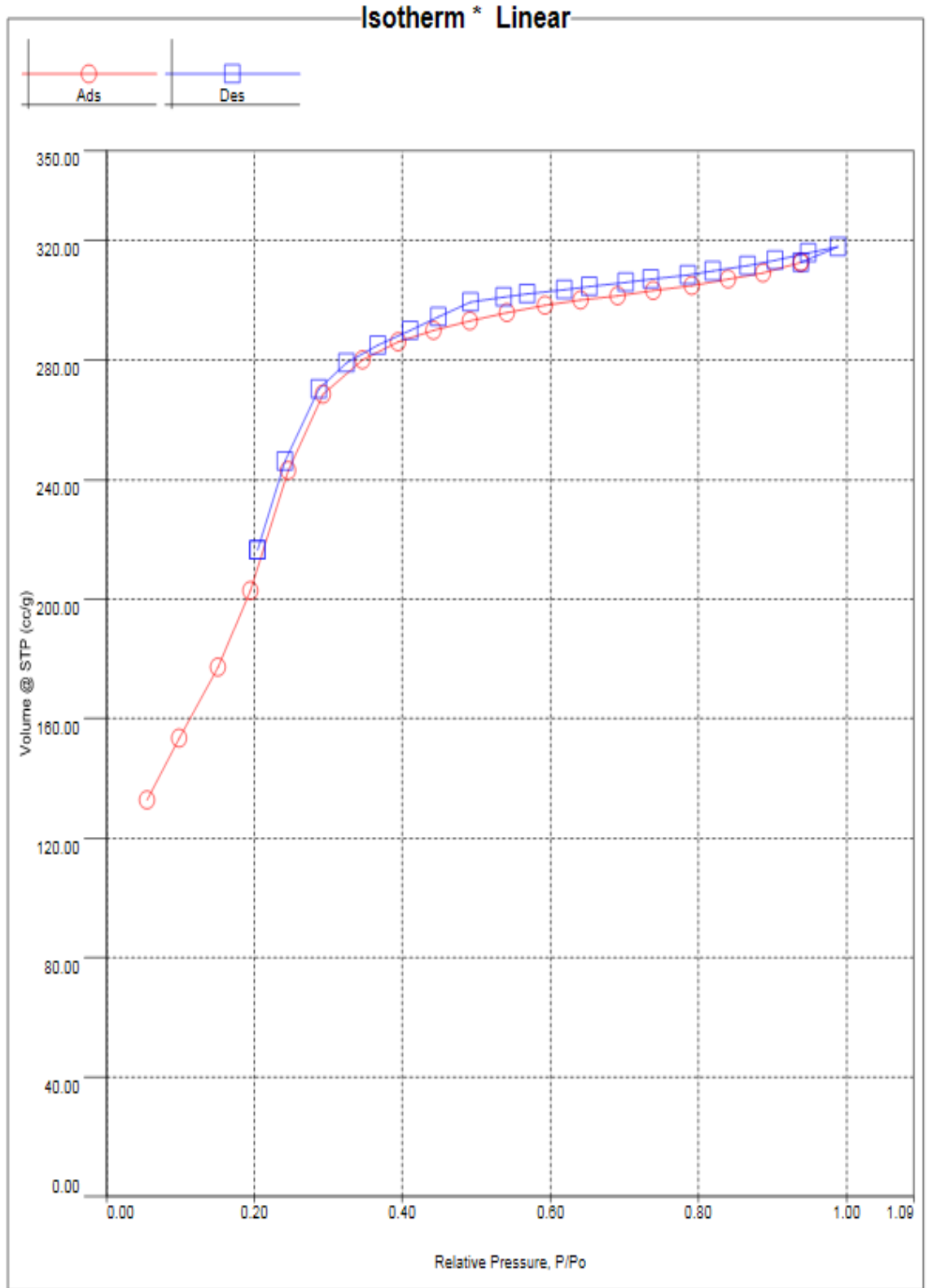
SEM görüntülerinden kristal formundaki kobalt ve bakır nanopartiküllerinin gözeneklerin dışında tutulduğu görülmektedir. Aglomerasyon nedeniyle gözenek dışında daha büyük halde tutunma olması MCM-48 yapısının bozulmasına neden olmuştur. Katalizörün kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla yapılan EDS analizinde bimetalik MCM-48 katalizör yapısında bakır metalinin daha yüksek oranda bulunduğu görülmektedir.

4.6.3 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin BET analizi sonuçları

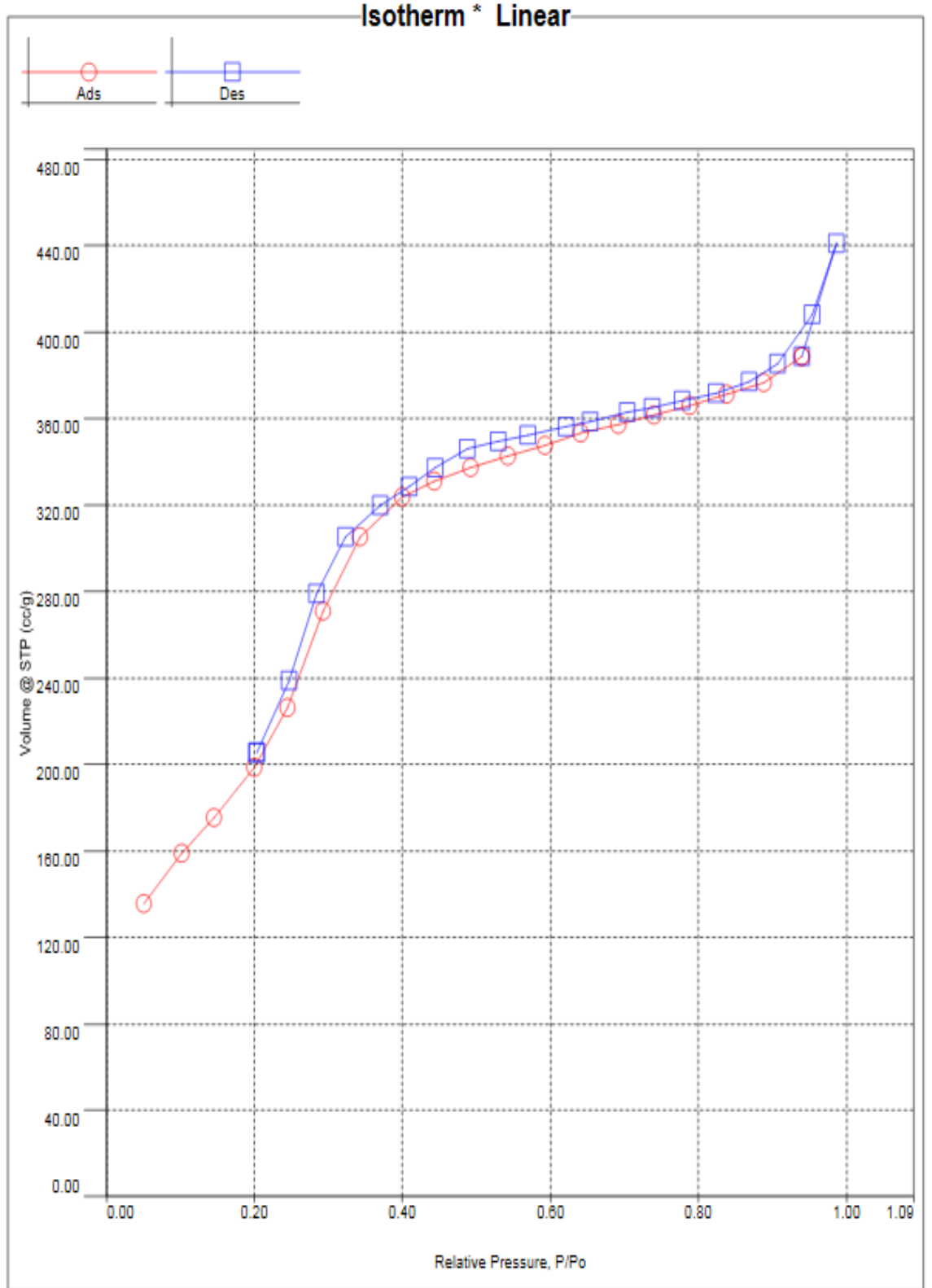
Bimetalik MCM-48 mezogözenekli katalizörleri için elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiklerine şekil 4.116 ile 4.118 arasında, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçlarına ise çizelge 4.18’de yer verilmiştir.



Şekil 4.116 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCo-MCM48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.117 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen NiCu-MCM-48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.118 Sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen CuCo-MCM-48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği

Çizelge 4.18 Bimetalik MCM-48 katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları

Numune	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
B1NiCo	1118,206	0,886	1,586
B1NiCu	910,348	0,492	1,081
B1CuCo	867,223	0,682	1,573

MCM-48 numunesinin $p/p_0 = 0,99$ kısmi basıncında desorplanan gaz hacim değeri 0,882 cm³/g olarak bulunmuştur. Metalik ve bimetalik MCM-48 numunelerinde yapıya yerleştirilen metal kaynaklarının gözenekleri kapamasına bağlı olarak desorplanan gaz hacminde bir azalma gözlenmiştir.

Saf MCM-48 katalizörü ile karşılaştırıldığında, bimetalik katalizörün yüzey alanı, önemli ölçüde azalmıştır. Bu sonuç MCM-48 yapısındaki mezogözeneklerin dağılmış metal nanopartiküller tarafından işgal edildiğini ve/veya yüzeyde bulunan metal nanopartiküller tarafından bloke edildiğini göstermektedir.

Şekil 4.116’da yer alan NiCo-MCM-48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde; II. tip adsorpsiyon izotermine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum da, kılcıl yoğunlaşmanın tamamlandığını ve doygunluk noktasına gelindiğinde adsorplanan maddenin sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrıldığını göstermektedir.

Ayrıca, NiCo-MCM-48 katalizörünün adsorplama gücü yüksek olup gözeneklerinin makrokristaller ile kaplanmış olduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.117’de yer alan NiCu-MCM-48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde; I. tip adsorpsiyon izotermine sahip olduğu görülmüştür. SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere MCM-48 yapısına eklenen metallerin MCM-48 kristallerinin içine yerleştiği gözlenmiştir.

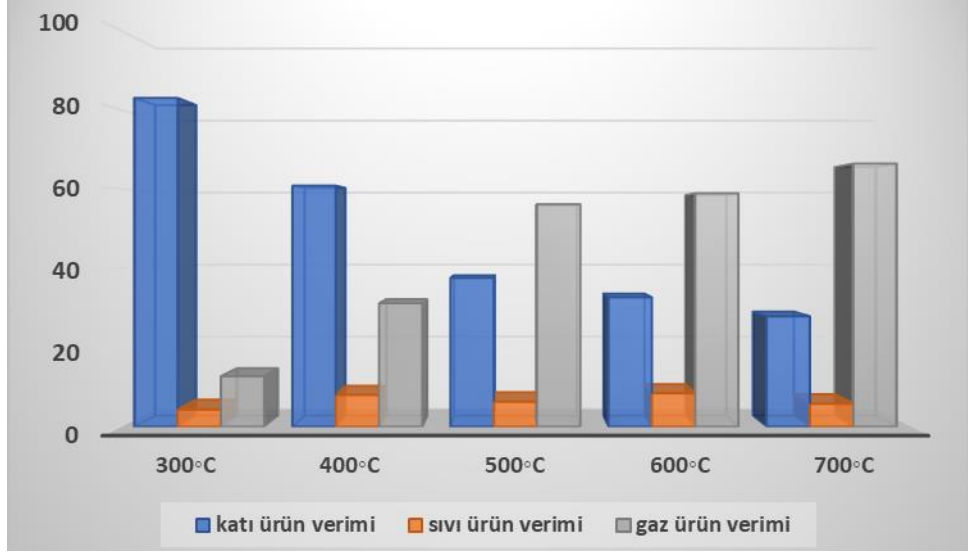
Şekil 4.118’de yer alan CuCo-MCM-48 katalizörünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde; NiCo-MCM-48 katalizöründe olduğu gibi II. tip adsorpsiyon izotermine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum da, kılcal yoğunlaşmanın tamamlandığını ve doygunluk noktasına gelindiğinde adsorplanan maddenin sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrıldığını ve gözeneklerin makrokristaller ile kaplanmış olduğunu göstermektedir.

4.7 Katalitik Etkinin İncelenmesi

Sentezlenen katalizörlerin katalitik etkisi, piroliz deneyleri ile sıcaklık ayarlı bir fırın yardımıyla, sabit yataklı bir reaktörde düzenli azot gazı akışında, reaktör içerisinde bulunan termoçift aracılığı ile ölçülen belirli bir sıcaklık ayarında gerçekleştirilmiştir.

Deneylerin gerçekleşme sürecinde sistemden 20 cm³/dak akış hızında azot gazı geçirilmiştir. Biyokütle kaynağı olarak seçilen keten tohumu küspesinin 300-700°C sıcaklık aralığında yapılan piroliz deneyleri sonucunda en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 600°C sıcaklık değeri optimum koşul olarak belirlenmiştir (Şekil 4.119).

600°C’de keten tohumu küspesinin pirolizinden elde edilen ürünlerin verimlerine, doğrudan sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli MCM-48 katalizörlerinin etkisi incelenmiştir.



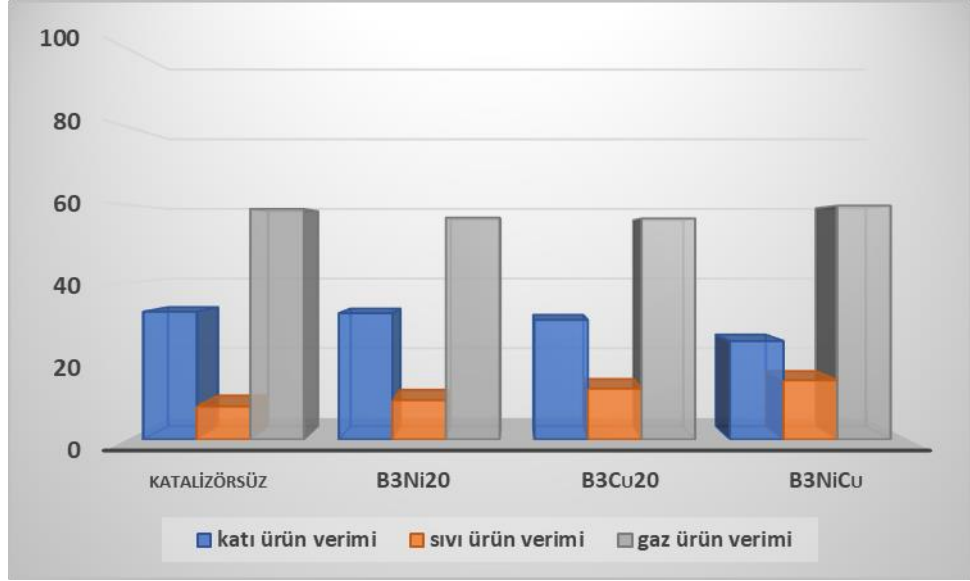
Şekil 4.119 Keten tohumu küspesi pirolizinden elde edilen ürünlere sıcaklığın etkisi

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda en uygun oran olduğu belirlenen, %1'lik oranda sentezlenen mezogözenekli katalizörler keten tohumu küspesine eklendikten sonra piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz sonucunda elde edilen ürünleri sıvı olarak tekrar kazanmak adına reaktör çıkışına geri soğutucu yerleştirilmiş ve toplama kabında birikmesi sağlanmıştır. Elde edilen sıvı ürün sürekli soğutularak kaybın en aza indirilmesi sağlanmıştır.

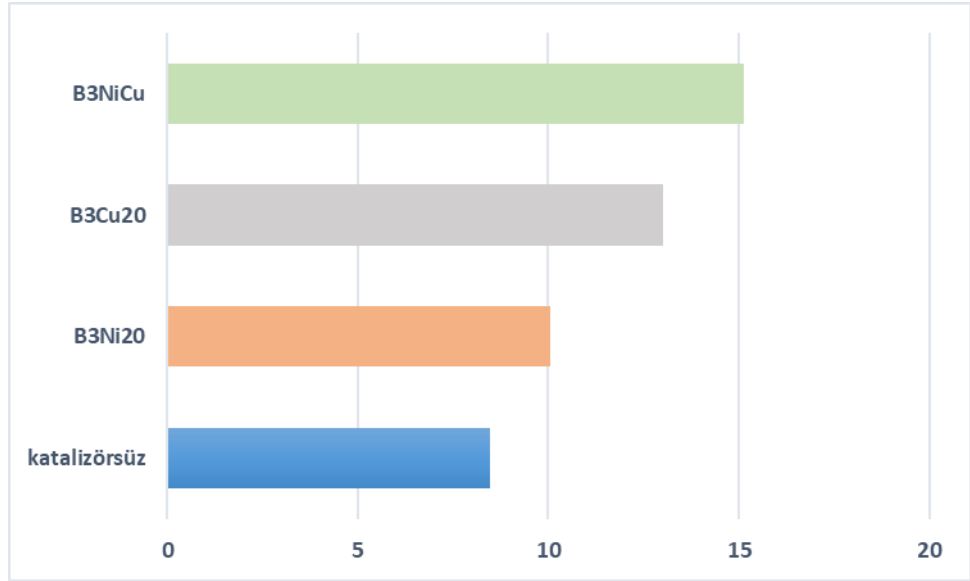
Literatürde mevcut çalışmalarda biyokütle pirolizinde katalizör olarak daha çok metal oksitler ve zeolitlerin kullanıldığı görülmüştür. Bu tür katalizörlerin piroliz işlemi sırasında mikrogözeneklerin içinde sıklıkla difüzyon problemleri yaşanması sebebiyle, metal oksitler ve zeolitlerin yerine mezogözenekli katalizörlerin kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Bu sebeple, çalışmada sentezlenen katalizörler arasında en iyi koşulu sağlayan, sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen metalik ve bimetalik MCM-48 katalizörlerinin keten tohumu küspesinin pirolizinde kullanılmıştır.

Kullanılan katalizörlerin, pirolizden elde edilen ürün verimlerine olan etkisine şekil 4.120 ve 4.121'de yer verilmiştir.



Şekil 4.120 Keten tohumu küspesi pirolizinden elde edilen ürünlere MCM-48 katalizörlerinin etkisi



Şekil 4.121 Metalik ve bimetallik MCM-48 katalizörlerinin keten tohumu küspesi pirolizinde sıvı ürün verimine etkisi

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürün verimleri karşılaştırıldığında katalizör kullanımı ile katı ve gaz ürün veriminde fazla bir değişim gözlenmezken sıvı ürün veriminde ciddi bir artış gözlenmiştir.

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında; yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr), MCM-41 katalizörü sentezinde silika kaynağı olarak sodyum silikat ve tetraetilortosilikat (TEOS), MCM-48 katalizörü sentezinde mineralleştirici olarak etil alkol ve NaOH çözeltisi, çözücü olarak deiyonize su kullanılarak sonokimyasal sentez yöntemi ve sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile mezogözenekli saf MCM-41 ve MCM-48, metalik MCM-41 ve MCM-48, bimetalik MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri sentezlenmiştir.

Söz konusu katalizörlerin gözenekleri içerisinde yer alan ve istenmeyen organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla 550°C’de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır.

Sentezlenen saf, metalik ve bimetalik katalizörlerin karakteristik yapı özelliklerinin tanımlanması adına X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve yüzey alanı ölçümü (BET) metotları ile analizleri yapılmıştır.

Yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda; farklı sentez yöntemleri ile farklı silika kaynakları kullanılarak sentezlenen saf, metalik ve bimetalik MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin en iyi kristal yapısına, doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle ulaşıldığı görülmüştür.

Bu çerçevede, sentezlenen saf MCM-41 katalizörlerinin sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen sonuçları ile doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle elde edilen sonuçları kıyaslandığında; doğrudan sonokimyasal sentez yönteminde, katalizörlerde ana pikin yanı sıra ikincil piklerin de elde edildiği gözlenmiş olup; bu durum da doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin düzenli gözenek yapısına sahip olduğunu göstermiştir.

Saf MCM-41 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları incelendiğinde; sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen ve silika kaynağı olarak sodyum silikatın kullanıldığı MCM-41 katalizörlerinde mezogözenekli yapıların oluşmaya başladığı gözlenirken; silika kaynağı olarak TEOS'un kullanıldığı MCM-41 katalizörlerinde ise homojen olmayan küresel parçacıkların olduğu gözlenmiştir.

Bu kapsamda, saf MCM-41 katalizörlerinin XRD ve SEM analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, silika kaynağı olarak sodyum silikatın kullanıldığı sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen katalizörlerde optimum koşulların sağlandığı görülmüştür. Bu katalizörlerin BET analiz sonuçları incelendiğinde de en yüksek 439,797 m²/g yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Böylelikle, katalizörün gözenekli yapıda ve düzenli gözenek dağılımına sahip olduğu da görülmüştür.

Seçilen saf MCM-41 katalizörüne farklı oranlarda metal (Co, Cu, Ni) eklendiğinde katalizörün yapısında herhangi bir değişiklik olmadan metallerin yapıya dahil olduğu gözlenmiştir.

Metalik MCM-41 katalizörünün XRD analiz sonuçları incelendiğinde; katalizöre ait ana pikin şiddetinin azaldığı ancak yapının korunduğu gözlemlenirken, her bir katalizör için yapıya eklenen metale ait kırınım piklerinin de olduğu gözlenmiştir.

Diğer taraftan, metalik MCM-41 katalizörünün SEM analiz sonuçları incelendiğinde; XRD analiz sonuçları ile uyumlu olarak MCM-41 katalizörünün düzgün gözenekli yüzeyi üzerine eklenen metallerin kristal yapı formunda tutunduğu gözlenmiştir.

XRD ve SEM analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, saf MCM-41 katalizörünün yapısına katılan metal/Si oranının 1/5 olduğunda daha düzgün yapıda katalizörlerin olduğu gözlemlenirken; BET analiz sonuçları incelendiğinde ise saf MCM-41 katalizörünün yapısına metal eklenmesi sonucunda yüzey alanı ve gözenek hacminde azalma olduğu gözlenmiştir.

Seçilen saf MCM-41 katalizörüne metal/Si oranı 1/10 olacak şekilde metallerin (Co, Cu, Ni) eklenmesiyle elde edilen bimetalik MCM-41 katalizörleri için de metalik MCM-41 katalizörlerinin sonuçlarında da benzer şekilde veriler elde edilmiştir.

Farklı sentez yöntemleri ve mineralleştirici kullanılarak sentezlenen saf MCM-48 katalizörleri incelendiğinde de en iyi kristal yapıya, doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle ulaşıldığı görülmüştür.

Saf MCM-48 katalizörlerinin XRD sonuçları incelendiğinde, sonokimyasal sentez destekli hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen katalizörlerde MCM-48 katalizörüne ait pikler daha zayıf şiddette gözlenirken, doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen katalizörlere ilişkin ana pikin yanı sıra ikincil piklerin de net bir şekilde elde edildiği gözlenmiştir. Bu durum da doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin düzenli gözenek yapısına sahip olduğu kanaatine ulaştırmıştır.

Saf MCM-48 katalizörlerinin SEM analizi sonuçları incelendiğinde; sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen ve mineralleştirici olarak NaOH çözeltisinin kullanıldığı MCM-48 katalizörlerinde gözenekli yapıların kısmen oluşmaya başladığı gözlenirken; mineralleştirici olarak etil alkolün kullanıldığı MCM-48 katalizörlerinde ise homojen ve küresel parçacıkların oluştuğu gözlenmiştir.

XRD ve SEM analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, optimum koşulların; mineralleştirici olarak etil alkolün kullanıldığı ve doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MCM-48 katalizörlerinde sağlandığı görülmüştür. Bu katalizörlerin BET analiz sonuçları incelendiğinde de en yüksek 1474,775 m²/g yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Böylelikle, katalizörün mezogözenekli yapıda ve düzenli gözenek dağılımına sahip olduğu da görülmüştür.

Seçilen saf MCM-48 katalizörüne farklı oranlarda metal (Co, Cu, Ni) eklendiğinde katalizörün yapısında herhangi bir değişiklik olmadan metallerin yapıya dahil olduğu gözlenmiştir.

XRD analiz sonuçları incelendiğinde de saf MCM-48 katalizörüne metal Co yüklemesi yapıldığında yapının kısmen çökmüş olabileceği gözlenirken, yapıya Cu ve Ni metallerinin eklenmesiyle MCM-48'e ait düzenli kübik mezogözenekli yapının korunduğu ve yapıda çökme olmaksızın metal yüklemesinin yapıldığı gözlenmiştir.

SEM analiz sonuçları incelendiğinde XRD analiz sonuçları ile uyumlu olarak saf MCM-48 katalizörünün yapısına eklenen Cu ve Ni metalinin MCM-48 katalizörünün küresel yapısı içinde homojen bir şekilde yayıldığı gözlenirken, Co metalinin gözeneklerin dışında da tutunduğu gözlenmiştir.

XRD ve SEM analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, saf MCM-48 katalizörünün yapısına katılan metal/Si oranı 1/20 olduğunda daha düzgün yapıda katalizörlerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu katalizörlerin BET analiz sonuçları incelendiğinde de MCM-48 yapısına metal eklenmesi sonucunda yüzey alanı ve gözenek hacminde azalma olduğu gözlenmiştir.

Seçilen saf MCM-48 katalizörüne metal/Si oranı 1/10 olacak şekilde yapıya metallerin (Co, Cu, Ni) eklenmesiyle elde edilen bimetalik MCM-48 katalizörleri için metalik MCM-48 katalizörlerinin sonuçlarına benzer veriler elde edilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda, sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen metalik ve bimetalik MCM-41 ve MCM-48 türü mezogözenekli katalizörlerin yüksek yüzey alanına, düzenli kristal yapısına ve yüksek gözenek hacmine sahip oldukları belirlenmiş, metal yüklemesinden sonra bile katalizörün mezogözenekli yapısının korunduğu gözlenmiştir.

Bununla birlikte, metalik ve bimetalik mezogözenekli katalizörlerin sentezinde en iyi sonuçların; yüzey aktif madde olarak CTMABr, silika kaynağı olarak TEOS, mineralleştirici olarak etil alkol, sentez metodu olarak da doğrudan sonokimyasal sentez ve karıştırma (1 gece) yöntemi kullanılarak sentezlenen MCM-48 katalizörlerinin sentezinde elde edildiği görülmüştür.

Ayrıca, gözenek yapıları en uygun olarak seçilen metalik ve bimetalik MCM-48 tipi katalizörlerin, keten tohumu küspesinin pirolizinden elde edilen ürün verimi üzerine katalitik etkileri de araştırılmış ve katalizörlerin ürün verimini artırdığı görülmüştür.

Tüm bu bulgular neticesinde, MCM-48 katalizörlerinin potansiyel katalitik uygulamalarda MCM-41 katalizörüne kıyasla daha başarılı olduğu da görülmüştür.

Bu çalışmanın, yüksek oranda katalitik aktiviteye sahip metalik ve bimetalik içerikli mezogözenekli katalizörlerin doğrudan sonokimyasal sentez yöntemiyle sentezlenmesinde bir model teşkil etmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Adam, J., Antonakou, E., Lappas, A., Stöcker, M., Nilsen, M.H., Bouzga, A., Hustad, J.E. ve Øye, G. 2006. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1-3), 93–101.
- Barraut, J., Clacens, J.M., Vanhove, C. ve Bancquart, S. 2002. Catalysis and fine chemistry. *Catal, Today*, 75(1-4), 117-181.
- Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., Chu, C., Olson, D., Sheppard, E., McCullen, S., Higgins, J. and Schlenker, J. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society*, 114, 10834-10843.
- Campbell, I.M. 1988. *Catalysis at Surfaces*. Chapman and Hall, 239, London.
- Centi, G., Cavani, F., Trifiro, F. 2001. *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Springer.
- Chang, S.S., Clair, B., Ruelle, J., Beauchêne, J., Di Renzo, F., Quignard, F., Zhao, G.J., Yamamoto, H., Gril, J. 2009. Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees. *Journal of Experimental Botany*, 60, 3023-3030.
- Chaudhari, K., Bal, R., Srinivas, D., Chandwadkar, A.J. and Sivasanker, S. 2001. Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titanoand zirconsilicate MCM-41 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 209-218.
- Choma, J., Pikus, S., Jaroniec, M. 2005. Adsorption characterization of surfactant-templated ordered mesoporous silicas synthesized with and without hydrothermal treatment. *Applied Surface Science*, 252(3), 562-569.
- Corma, A. 1997. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, 97, 2373-2419
- Decyk, P., Trejda, M., Ziolk, M. 2005. Iron containing mesoporous solids: preparation, characterisation and surface properties. *C.R.Chimie*, 8, 635-654.
- Eroglu, I. ve Dogu, T. 1980. The effect of axial dispersion on mass transfer between gases and liquids in a trickle bed reactor. *Inorganica Chimica Acta*, 40, X170.
- Feuston, B.P., Higgins, J.B. 1994. Model structures for MCM-41 materials: a molecular dynamics simulation. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 4459-4462.

- Gaydhankar, T.R., Taraklar, U.S., Jha, R.K., Joshi, P.N., Kumar, R. 2005. Textural / structural, stability and morphological properties of mesostructured silicas (MCM-41 and MCM-48) prepared using different silica sources. *Catalysis Communications*, 6, 361 – 366.
- Gaydhankar, T.R., Samuel, V., Jha, R.K., Kumar, R., Joshi, P.N. 2007. Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica. *Materials Research Bulletin*, 42(8), 1473-1484.
- Güçbilmez, Y. 2010. MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörlerin üretimi ve karakterizasyonu. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23 (1), 63-81.
- Hornáček, M., Hudec, P., Smiešková, A. 2009. Synthesis and characterization of mesoporous molecular sieves. *Chemical Papers*, 63 (6), 689-697.
- Jibril, B.Y., Ahmed, S. 2006. Oxidative dehydrogenation of propane over Co, Ni and Mo mixed oxides/MCM-41 catalysts: Effects of intra- and extra- framework locations of metals on product distributions. *Catalysis Communications*, 7, 990-996.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., & Beck, J.S. 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710-712.
- Kong, Y., Zhu, H., Yang, G., Guo, X., Hou, W., Yan, Q., Gu, M. and Hu, C. 2004. Investigation of the structure of MCM-41 samples with a high copper content. *Advanced Functional Materials*, 14, 816-820.
- Laha, S.C., Mukherjee, P., Sainkar, S.R. and Kumar, R. 2002. Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties. *Journal of Catalysis*, 207, 213–223.
- Laha, S.C., Glaser, R. 2007. Characterization and catalytic performance of Cr-MCM-41 and Cr-MCM-48 prepared by either classical and microwave heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 159-166.
- Lewandowska, A., Monteverdi, S., Bettahar, M. and Ziolek, M. 2002. MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel-physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188, 85–95.
- Lim, S., Ciuparu, D., Yang, Y., Du, G., Pfefferle, L.D., Haller, G.L. 2007. Improved synthesis of highly ordered Co-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101, 200.
- Lowell, S., Shields, J.E. 1984. *Powder Surface Area and Porosity*, 2nd edition, Chapman and Hall, Great Britain, 11-13, 53-89.

- Makhlid, I. A., Mohamed, R. M., El-Midany, A. A., Ibrahim, I. A. and El-Mossalamy, E.H. 2010. Preparation and characterization of nanosized Al-MCM-41 using different silica sources. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 4 (4), 21-29.
- Meng, Q.G., Boutinaud, P., Franville, A-C., Zhang, H.J., Mahiou, R. 2003. Preparation and characterization of luminescent cubic MCM-48 impregnated with an Eu^{3+} b-diketonate complex. *Microporous and Mesoporous Materials*, 65, 127–136
- Mokhonoana, M.P. and Coville, N.J. 2010. Synthesis of [Si]-MCM-41 from TEOS and water glass: the water glass-enhanced condensation of TEOS under alkaline conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54 (1), 83-92.
- Ocelli, M.L., Biz, S. and Auroux, A. 1999. Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure. *Applied Catalysis A: General*, 183, 231-239
- Pouretedal, H.R., Ahmadi, M. 2012. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of MCM-41 and MCM-48 impregnated with CeO_2 nanoparticles. *International Nano Letters*, 2-10
- Ravikovitch, P.I., Wei D., Chueh W. T., Haller G.L., Neimark A.V. 1997. Evaluation of pore structure parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption. *Journal of Physical Chemistry*, 101, 3671-3679.
- Samanta, S., Mal N.K., Bhaumik A. 2005. Mesoporous Cr-MCM-41: an efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236(7), 7-11
- Schumacher, K., Ravikovitch P.I., Chesne A.D., Neimark A.V., Unger K.K. 2000. Characterization of MCM-48 materials, *Langmuir* 16, 4648-4654.
- Somani, R.S., Ko C.H., Han S.S., Cho S.H. 2005. Textural and structural properties of mesoporous silica synthesized under refluxing conditions. *Journal of Porous Materials*, 12(2), 87-94.
- Sonwane, C.G., Jones C.W., Ludovice P.J. 2005. A model for the structure of MCM-41 incorporating surface roughness. *Journal of Physical Chemistry*, 109, 23395-23404.
- Suslick, K.S. and Price, G.J. 1999. Application of ultrasound to materials chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29, 295-326.
- Takehira, K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y. 2004. Behaviour of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO_2 . *Journal of Catalysis*, 224, 404-416.

- Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. 2001. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in Colloid and Interface Science*, 89-90, 439-466.
- Q. Chai, W. Lin, F. Xiao, W. Pang, X. Chen ve B. Zou. 1999. The Preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Materials Science, Chemistry*, 32 (9), 1-15.
- Vartuli, J.C., Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Chu, A.S., McCullen, S.B., Johnson, I.D. and Sheppard, E.W. 1994. Synthesis of mesoporous materials: liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates. *Chemistry of Materials*, 6, 2070-2077.
- Vartuli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, J.S., Schlenker, J.L., Olson, D.H. and Sheppard, E.W. 1994. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chemistry of Materials*, 6, 2317-2326.
- Wang, X., Bu, X. and Feng, P. 2006. Porous inorganic materials, In: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 4611-4631.
- Wang, J.A., Chen, L.F., Norena, L.E., Navarrete, J. 2009. Spectroscopic study and catalytic evaluation of mesostructured Al-MCM-41 and Pt/H3PW12O40/ Al-MCM-41 catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 357, 223-235.
- Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., Nowak, I., Ziolk, M., Bettahar, M.M. 2004. Nickel containing MCM-41 and Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves characteristics and activity in the hydrogenation of benzene. *Applied Catalysis A, General*, 268, 241-253.
- Yargıç, A.Ş. 2011. Heteropoli asit içerikli MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 141, Eskişehir.
- Yüksel, D. 2019. Mezogözenekli MCM-48 destekli, n,n-dialkil-n'benziltiyöre türevi ligandların metal komplekslerinin sentezi ve hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik etkinliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 99, Mersin.