BOR KATKILI MEZOGÖZENEKLİ FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ SBA-15 SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Çağla AZKO TÜFEKÇİ

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR KATKILI MEZOGÖZENEKLİ FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ SBA-15 SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Çağla AZKO TÜFEKÇİ

Doç. Dr. Beyhan ERDEM
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2017

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Çağla AZKO TÜFEKÇİ tarafından hazırlanan "BOR KATKILI MEZOGÖZENEKLİ FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ SBA-15 SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

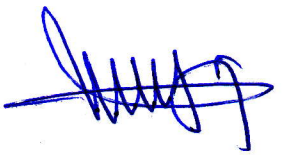
Danışman: Doç. Dr. Beyhan ERDEM

İmza

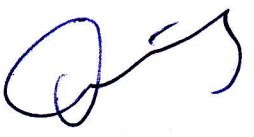
Başkan: Doç. Dr. Beyhan ERDEM
Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı



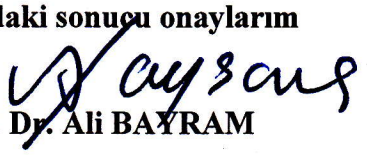
Üye: Prof. Dr. Asım OLGUN
Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı



Üye: Prof. Dr. Nalan TEKİN
Kocaeli Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Ali BAYRAM
Enstitü Müdürü
13/07/2017

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

13/07/2017

Çağla AZKO TÜFEKÇİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BOR KATKILI MEZOGÖZENEKLİ FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ SBA-15 SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Çağla AZKO TÜFEKÇİ
Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Beyhan ERDEM

Artan sıkı çevre şartları ve ekonomik faktörler nedeniyle ayrıca etkin ayrılma, atıkların azalması ve ürünlerin basitçe saflaştırılması gibi özelliklerinden dolayı katı asit katalizörlerinin kullanımına büyük ilgi gösterilmektedir. Katı asit katalizörleri santrifüj ve filtrasyon gibi geleneksel ayırma teknikleriyle kolayca reaksiyon ortamından ayrılabilirler ve tekrar kullanımları mümkün olduğundan ekonomik ve çevre açısından bir avantaj daha sağlamaktadırlar. Bu çalışmada bor katarak hazırlanan SBA-15' lere sülfonik asit fonksiyonel gruplarına sahip katı asit katalizörlerini elde etmek üzere uygun organoalkoksisilanlar eklenerek yeni bir katı asit katalizörünün hazırlanması amaçlanmıştır. Böylelikle katı asit katalizörün, yüksek kararlılık ve çok sayıda kuvvetli proton asit bölgelerine sahip olacağı beklendiğinden katalitik uygulamalarda seçimlilik ve aktiviteyi arttıracağı öngörülmüştür. Numunelerin mezogözenekliliği, amorf karakteri ve borun yapıdaki varlığı XRD, N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon, FT-IR, SEM ve ICP/OES gibi karakterizasyon yöntemleriyle ispatlanmıştır. Katalizörlerin model reaksiyon olarak seçilen propiyonik asit-metanol esterleşmesinde katalitik aktivite ve tekrar kullanılabilirlik açısından etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca büyük gözenek çapları nedeniyle palmitik asit-metanol ve oleik asit-metanol gibi uzun zincirli yağ asitlerinin esterleşmesinde daha fazla seçimlik sergilemiştir. Böylece literatüre yeni ve çok yönlü katalizörler kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: SBA-15-SO_3H, bor, esterleşme reaksiyonu, heterojen katalizör, fonksiyonelleştirme
2017, x + 74 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC APPLICATIONS OF BORON INCORPORATED MESOPOROUS FUNCTIONALIZED SBA-15

Çağla AZKO TÜFEKÇİ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Beyhan ERDEM

Due to the increasingly stringent environmental conditions and economic factors, great interest has also been shown in the use of solid acid catalysts due to their efficient separation, reduction of waste and simple purification of the products. Solid acid catalysts can be easily separated from the reaction medium by conventional separation techniques such as centrifugation and filtration, and provide an economic and environmental advantage as far as they are reusable. In this work, it was aimed to prepare a new solid acid catalyst by adding suitable organoalkoxysilanes to obtain solid acid catalysts with SBA-15 sulfonic acid functional groups prepared by boron addition. Thus, it is envisaged that the solid acid catalyst will increase selectivity and activity in catalytic applications as it is expected to have high stability and a large number of strong protonic acid sites. Mesoporosity and the amorphous character of the samples and the presence of boron have been proven by means of characterization techniques such as XRD, N_2-adsorpstion/desorption, FT-IR, SEM ve ICP/OES. The catalysts were observed to be effective in terms of catalytic activity and reusability in the esterification of propionic acid-methanol selected as a model reaction. Furthermore, they also exhibit greater selectivity in the esterification of long chain fatty acids with methanol such as palmitic acid-methanol and oleic acid-methanol due to their large pore diameters. Thus, new and versatile catalysts have been gained to the literature.

Keywords: SBA-15-SO_3H, boron, esterification reaction, heterogeneous catalyst, functionalization

2017, x + 74 pages.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yaptığı değerli katkılarıyla beni yönlendiren, bana her konuda yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Beyhan Erdem'e teşekkür ederim.

XRD ölçümlerinin yapılmasında ve karakterizasyonunun yorumlanmasındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Ramis Mustafa Öksüzoğlu'na teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda verdiği bilimsel desteklerinden dolayı Doç. Dr. Sezer Erdem'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında, danışman hocam Doç.Dr. Beyhan Erdem'in yürütücüsü olduğu OUAP(F) – 2015/21 nolu 'Metal katkılı mezogözenekli nanopartiküllerin sentezi, yapısal ve manyetik karakterizasyonu' isimli proje imkanlarından da yararlanılmıştır. Bu nedenle Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine de teşekkür ederim.

Hayatımda her zaman arkamda durduklarını hissettiğim, bugünlere gelmemde çok büyük emeği olan, maddi ve manevi her türlü desteklerini esirgemeyen değerli ailem Nurten-Levent Azko'ya, kardeşlerim Nurseli-Furkan Azko'ya ve tezim sırasında yardımları ile hep yanımda olan eşim Mustafa Tüfekçi'ye de çok teşekkür ederim.

Çağla AZKO TÜFEKÇİ

13/07/2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 3
2.1. Mezogözenekli Malzemeler 3
2.1.1. M41S Ailesi 4
2.1.2. Mezogözenekli Malzemelerin Sentez Mekanizmaları 5
2.1.3. SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) 8
2.1.3.1. SBA-15'in Sentez Mekanizması 9
2.1.3.2. SBA-15'in Sentezindeki Sol-Jel Reaksiyonları 11
2.1.4. SBA-15'in Yüzey Modifikasyonu 14
2.1.5. SBA-15'e Fonksiyonel Grupların Takılması 15
2.1.5.1. Post (Grafting) Metodu 16
2.1.5.2. One-poth (Co-condensation) Metodu 16
2.1.6. SBA-15'in Karakterizasyon Yöntemleri 17
2.1.6.1. X-Işını Kırınımı 18
2.1.6.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) 21
2.1.6.3. N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon ile Gözenek Yapısı Tayini 23
2.1.6.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi 27
2.2. Bor Elementi 29
2.2.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 30
2.2.2. Başlıca Bor Elementleri 32
2.2.3. Kimyasal Bor Bileşikleri 32
2.2.3.1. Boranlar 33
2.2.3.2. Borik Asit (H_3BO_3) 33
2.2.3.3. Çinko Borat 33
2.2.3.4. Sodyum Bor Hidrür 34
2.2.3.5. Potasyum Bor Hidrür 34
2.2.3.6. Bor Nitrür 34
2.2.4. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları 35
3. MATERYAL VE YÖNTEM 36
3.1. Sentez Çalışmaları 36
3.1.1. Saf SBA-15 ve B-SBA-15 Malzemesinin Sentezlenmesi 36
3.1.2. Saf SBA-15 ve B-SBA-15 Malzemesinin Post Sentez ile $-SO_3H$ Fonksiyonelleştirilmesi 39
3.1.3. Fonksiyonelleştirilen Örneklerin Asit Kapasitelerinin Tayini 41
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları 41
3.2.1. XRD Analizi (X-Işını Kırınımı) 41
3.2.2. BET/BJH Analizi 41
3.2.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi 42

3.2.4. SEM Analizi 42
3.2.5. ICP/OES Analizi 42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 43
4.1. Post Sentez ile Fonksiyonelleştirilmiş Maddelerin Sonuçları 43
4.1.1. XRD Analizi (X-Işını Kırınımı) 43
4.1.2. SEM Analizi 46
4.1.3. FTIR Analizi 47
4.1.4. N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon 51
4.1.5. ICP/OES Analizi 53
4.2. Katalizör Denemeleri 54
4.2.1. SBA-15-SO_3H ve B- SBA-15-SO_3H ile Katalizör Denemesi 54
4.2.2. SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$'ün Diğer Ticari Heterojen Katalizörler ile Karşılaştırılması 58
4.2.2.1. Propiyonik Asit-Metanol Esterleşmesi 58
4.2.2.2. Palmitik Asit-Metanol Esterleşmesi 59
4.2.2.3. Oleik Asit-Metanol Esterleşmesi 60
5. SONUÇ 61
KAYNAKLAR 70
ÖZGEÇMİŞ 74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
θ	Geliş açısı
λ	Dalga boyu
K	Kelvin
L	Avogadro sabiti
k_1	Reaksiyon hız sabiti
ΔG	Gibss serbest enerji değişimi
ΔGi_{nter}	İnorganik-organik etkileşimlerin Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG_{org}	Organik düzen içindeki etkileşimlerin Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG_{inorg}	İnorganik türlerden gelen etkileşimlerin Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG_{sol}	Çözgenden gelen etkileşimlerin Gibbs serbest enerji değişimi
I	İnorganik türler
S	Yüzey aktif madde
X^-	Bir halojenür
M^+	Metal iyonu

Kısaltmalar	Açıklama
g	Gram
kg	Kilogram
nm	Nanometre
a.u.	Arbitrary Unit
H_2SO_4	Sülfürik asit
B_2O_3	Bor oksit
BN	Bor nitrit
Mg_3B_2	Magnezyum borit
TiB_2	Titanyum diborit
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
SBA-15	Santa Barbara Amorphous
MCM-41	Mobil Composition of Matter No 41
MCM-48	M41S Type Mesoporous Silica (Cubic)
MCM-50	M41S Type Mesoporous Silica (Lamellar)
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
P123	Triblock co-polymer, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$

NaCl	Sodyum klorür
TEOS	Tetraetoksisilan
EO	Etilen oksit
TMOS	Tetrametoksisilan
MPTMS	3-merkaptopropiltrimetoksisilan
H_2O_2	Hidrojen peroksit
Si-OH	Silanol grubu
S_{N_2}	Katılma reaksiyonları
XRD	X-Işını Kırınım Difraktometresi
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
ICP-OES	Indüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
p/p^o	Bağıl basınç
n^a_m	Tek tabaka kapasitesi
V_p	Gözenek hacmi
r_k	Yarım küresel menisküs yarıçapı
r_p	Gözenek yarıçapı
σ^{lg}	Sıvı-gaz ara yüzey gerilimi
V_m^l	Molar hacim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.1.1. Kısa ve uzun alkil zincirli kuaterner amonyum tuzlarını kullanarak mikro ve mezogözenekli malzemelerin oluşumu (Barton ve ark. 1999). 4
Şekil 2.1.1.2. Mezogözenekli silikanın yapıları (a) hekzagonal MCM-41, (b) kübik MCM-48, (c) tabakalı MCM-50 (Hoffmann ve ark. 2006) 5
Şekil 2.1.2.1. İki olası yol aracılığıyla sıvı kristal kalıplama mekanizmasının şeması (ALOthman 2012) 6
Şekil 2.1.2.2. Yüzey aktif madde-su ikili sisteminin faz sıralaması (ALOthman 2012) .. 7
Şekil 2.1.2.3. Yüzey aktif madde baş grupları ve silika türleri arasındaki farklı pH lar altında değişik etkileşimleri (Huo ve ark. 1994a, b) 8
Şekil 2.1.3.1. Mezogözenekli silika SBA-15'in oluşum şeması (Xi ve Tang 2005) 9
Şekil 2.1.5.1.1. Post (grafting) metodu (Hoffmann ve ark. 2006) 16
Şekil 2.1.5.2.1. One-poth (co-condensation metodu) şematik gösterimi (Hoffmann ve ark. 2006) 17
Şekil 2.1.6.1.1. Bremsstrahlung Işıması (Atkins 1998) 19
Şekil 2.1.6.1.2. X-ışınlarının oluşumuna katkıda bulunan süreçler (Atkins 1998) 19
Şekil 2.1.6.1.3. Bragg Yasası'nın şematik gösterimi (Atkins 1998) 20
Şekil 2.1.6.1.4. SBA-15'in kalsinasyon sonrası X-ışını kırınımı deseni (Zhao ve ark. 1998b) 21
Şekil 2.1.6.3.1. IUPAC'ın adsorpsiyon ve desorpsiyon yollarını gösteren izoterm sınıflandırması (ALOthman 2012) 24
Şekil 2.1.6.3.2. Gözenek şekli ile adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki (ALOthman 2012) 25
Şekil 2.1.6.3.3. Mezogözenekli SBA-15 için tipik N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi (Zhao ve ark. 1998a) 27
Şekil 2.1.6.4.1. Elektromanyetik spektrum (http://samanyolueskpresi.blogspot.com 28
Şekil 3.1.1.1. Saf SBA-15 sentezinin şematik gösterimi 37
Şekil 3.1.1.2. B-SBA-15 sentezinin şematik gösterimi 38
Şekil 3.1.2.1. Fonksiyonelleştirme sırasında kullanılan reflüks düzeneği 39
Şekil 3.1.2.2. Kullanılan soxhlet düzeneği 40
Şekil 3.1.2.3. SBA-15 ve B-SBA-15'in Malzemesinin Post sentez ile $–SO_3H$ Fonksiyonelleştirilmesi 40
Şekil 4.1.1.1. Saf SBA-15-SO_3H için XRD spektrumu 43
Şekil 4.1.1.2. SBA-15–SO_3H–$B(OH)_3$ için XRD spektrumu 43
Şekil 4.1.1.3. SBA-15–SO_3H–TIB için XRD spektrumu 44
Şekil 4.1.1.4. SBA-15–SO_3H–KBH_4 için XRD spektrumu 44
Şekil 4.1.1.5. Saf SBA-15-SO_3H ve bor içeren SBA-15-SO_3H örnekleri için düşük açılı XRD spektrumu 45
Şekil 4.1.1.6. Saf SBA-15-SO_3H ve B-SBA-15-SO_3H örnekleri için yüksek açılı XRD spektrumu 46
Şekil 4.1.2.1. SBA-15-SO_3H ve B-SBA-15-SO_3H örneklerinin SEM fotoğrafları; a) SBA-15-SO_3H b) SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$ c) SBA-15-SO_3H-TIB d) SBA-15-SO_3H-KBH_4 47
Şekil 4.1.3.1. Saf SBA-15 ve B-SBA-15 örneklerinin FT-IR spektrumu 48
Şekil 4.1.3.2. 600 ile 1000 cm^{-1} arasındaki saf SBA-15 ve B-SBA-15 örneklerinin FT-IR spektrumu 48

Şekil 4.1.3.3. 1100 ile 1500 cm^{-1} arasındaki saf SBA-15 ve B-SBA-15 örneklerinin FT-IR spektrumu 49
Şekil 4.1.3.4. Sülfonik asit ile fonksiyonelleştirilmiş örneklerin (SBA-15-SO_3H ve B-SBA-15-SO_3H) FT-IR spektrumu 49
Şekil 4.1.3.5. Kalsine olmuş ve kalsine olmamış B-SBA-15 örneklerinin FT-IR spektrumu 51
Şekil 4.1.4.1. Saf ve B-SBA-15-SO_3H örneklerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri 52
Şekil 4.1.4.2. Saf ve B-SBA-15-SO_3H örneklerinin BJH grafiği 53
Şekil 4.1.6.1.1. Propiyonik asit-metanol esterleşmesine ilişkin reaksiyon dönüşümleri 54
Şekil 4.1.6.1.2. Propiyonik asit ile metanol arasındaki esterleşme reaksiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği varsayılarak uygulanan homojen modelin uygunluğu 56
Şekil 4.1.6.1.3. Metanolün propiyonik asit ile esterifikasyon reaksiyonunda SBA-15-SO_3H-B $(OH)_3$'ün (kırmızı sütun ile temsil edilmektedir) ve SBA-15-SO_3H-TIB'nin (mavi sütun ile temsil edilen) tekrar kullanılabilirlik testleri 57
Şekil 4.1.6.2.1.1. Propiyonik asit-metanol esterleşmesine ilişkin reaksiyon dönüşümleri 58
Şekil 4.1.6.3.1. Palmitik asit-metanol esterleşmesine ilişkin reaksiyon dönüşümleri 59
Şekil 4.1.6.4.1. Oleik asit-metanol esterleşmesine ilişkin reaksiyon dönüşümleri 60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.2.1.1. Bor elementi atomik yapısı (http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 2017)....30
Çizelge 2.2.1.2. Bor elementi kimyasal özellikleri (http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 2017)....31
Çizelge 2.2.1.3. Bor elementi fiziksel özellikleri (http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 2017)....31
Çizelge 2.2.2.1. Başlıca bor mineralleri....32
Çizelge 2.2.4.1. Bor bileşiklerinin kullanım alanları (http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/bor-urunleri-hakkinda-bilgi, 2017) 35
Çizelge 4.1.4.1. Katalizör örneklerinin XRD, ICP/OES, BET/BJH ve titrasyon yöntemleri ile belirlenen fiziko-kimyasal ve yapısal özellikleri....53
Çizelge 4.1.6.2.1.1. Propiyonik asit-metanol esterleşmesinin üç farklı katalizör için zamana karşı % dönüşüm değerleri....58
Çizelge 4.1.6.3.1. Palmitik asit-metanol esterleşmesinin üç farklı katalizör için zamana karşı % dönüşüm değerleri....59
Çizelge 4.1.6.4.1. Oleik asit-metanol esterleşmesinin üç farklı katalizör için zamana karşı % dönüşüm değerleri....60

1. GİRİŞ

Kimya endüstrisinde esterler, alkoller, eterler gibi önemli kimyasalların üretimi için katalizör olarak büyük miktarda sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmaktadır. Bu katalizör kritik kimyasal süreçlerde kullanılmasına rağmen atık ürünün nötralizasyonu, sülfatların zor ayrılması, ürünün saflaştırılması gibi pek çok dezavantaja maruz kalınmaktadır ki bunlar ilave enerji ve malzeme kullanımına neden olmaktadır. Bu katalizöre alternatif olabilecek sülfürik asit gibi kararlı, aktif ve ucuz katı asit katalizörünün eksikliğini gidermek için kolay ve etkin bir yaklaşım sülfürik asidi katı bir destek üzerine immobilize etmektir. Bu anlamda mezogözenekli silika, amorf silika, mezogözenekli karbon, amorf karbon ve polimerler gibi pek çok destek malzemesi kullanılmaktadır. Üstelik bu katı asit katalizörleri santrifrüj ve filtrasyon gibi geleneksel ayırma teknikleriyle kolayca reaksiyon ortamından ayrılabildiği gibi tekrar kullanımları da mümkün olduğundan ekonomik ve çevre açısından da avantajlıdırlar. İyi bir katı asit katalizörü için iki temel kriter; yüksek kararlılık ve çok sayıda kuvvetli protonik asit bölgelerine sahip olmasıdır.

Silika bazlı ve metal sübstitüe olmuş mezogözenekli malzemelerin keşfinden beri yüksek yüzey alanları, büyük ve tek tip gözenek boyut dağılımı nedeniyle düzenli mezo gözenekli malzemelerin sentezi ve karakterizasyonunda kapsamlı araştırmalar ilerletilmektedir. Ayrıca bu malzemeler kataliz, ayırma ve adsorbiyon alanlarında potansiyel uygulamalara sahiptirler. Bu malzemeler arasında SBA-15, hekzagonal düzenli mezogözenekli polimer kalıplı silika olup, büyük gözenek boyutu, kalın gözenek duvarları nedeniyle yüksek hidrotermal kararlılığa sahiptir. Ayrıca hekzagonal düzenlenmiş mezogözenekleri bağlayan mikro gözeneklerin varlığı kataliz açısından avantaj sağlamaktadır. Çünkü bağlanmalar tüm gözenekli yapı içindeki difüzyonu kolaylaştırır. Ancak saf silika iskeletine sahip malzemelerin çeşitli katalitik uygulamaları için kullanımı sınırlıdır. Çünkü asit bölgelerinin ve iyon değişim kapasitesinin eksikliği söz konusudur. Genelde Al ve B gibi hetero atomlar silika iskeletine sokularak katalitik aktif bölgeler, iyon değişim kapasitesi dolayısıyla katalitik aktivite oluşturulmaktadır. Sentez sırasında eklenen hetero atom, Si atomuyla yer değiştirerek iskeletin içine girebilmekte ve tetrahedral olarak bağlandığında oluşan

negatif yük yoğunluğunu dengelemek amacıyla ortamdaki hidronyum iyonlarını bağlayarak Bronsted asidi davranışı gösterebilmektedir. Borun iskelet yapısına girmesi silika ağındaki serbest silanol uçlarının belirli aralıklarla açılmasına dolayısıyla bu uçlara bağlanabilecek fonksiyonel grupların da birbirinden izole olmalarına neden olacaktır.

Bu çalışmada, iyonik olmayan yüzey aktif madde (poli(etilenoksit)-poli(propilenoksit)-poli(etilenoksit) triblok kopolimeri) kuvvetli asidik ortamda çözülerek hekzagonal yapıda düzenlenmiş misellerden oluşan bir kalıp yapı elde edilmiştir. Bor kaynağı olarak borik asit, tri-izopropilborat ve potasyum borhidrür kullanılmıştır. Silika kaynağı olarak da tetraetoksisilan kullanılarak misellerin etrafında güçlü bir tetrahedral silika ağının oluşması gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif madde, kalsinasyon adı verilen yüksek sıcaklıkla muamele edilerek çıkarılmış, böylece moleküler elek olarak da adlandırılan mezogözenekli silika malzeme elde edilmiştir. Ağ üzerinde yer alan serbest silanol grupları grafting adı verilen metotla bir organoalkoksisilan (3-merkaptopropil trimetoksisilan) ile modifiye edilmiştir. Tiyol uçları H_2O_2 ile sülfonik asit gruplarına dönüştürülerek bor katkılı, düzenli mezogözenekli, asit fonksiyonel uçlarına sahip, yüksek yüzey alanlı heterojen katalizörler elde edilmiştir. Elde edilen katalizörlerin aktifliği esterleşme reaksiyonlarında test edilerek bor katılmadan hazırlanan katalizörlerin aktifliği ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen katı asit katalizörleri XRD, N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon, FTIR, BET/BJH, ICP-OES ve SEM teknikleriyle karakterize edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

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

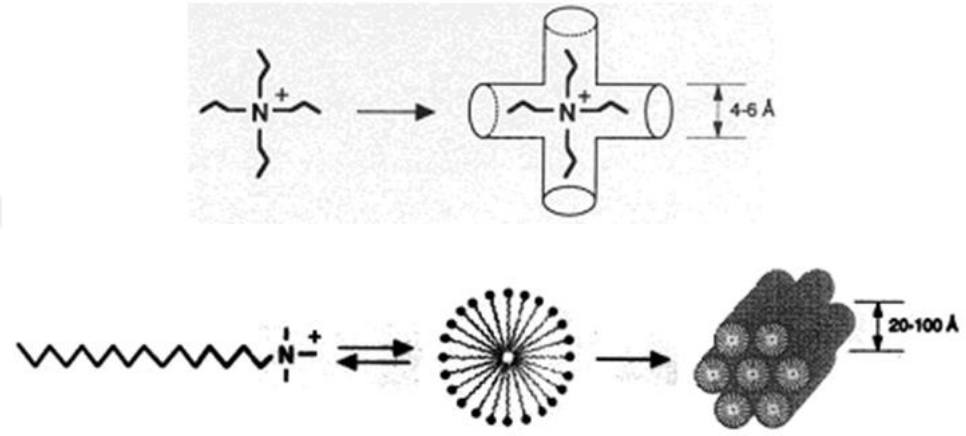
Doğal mikrogözenekli malzemeler sınıfının en bilinen üyesi olan zeolitler, kristal alümina silikat ağ yapıları nedeniyle mükemmel katalitik özellik sergilerler. Ancak oldukça küçük gözenek boyutları nedeniyle uygulamaları sınırlıdır. Böylece gözeneklerin büyütülmesi zeolit kimyasındaki hedeflerden biri olmuştur. Daha büyük gözenekler makrogözenekli malzemeler olarak bilinen cam ve jellerde mevcuttur, ancak bu tip malzemeler düzensiz gözenek sistemlerine sahiptir. Yani geniş gözenek boyut dağılımı sergilerler (Ciesla ve Schüth 1999).

2.1. Mezogözenekli Malzemeler

Zeolit yapının sahip olduğu düzgün sıralı gözenek dizilimi özelliğini mezo boyutlara taşıyan SBA-15, MCM-41 vb. malzemeler; hekzagonal düzenlenmiş mezogözenek yapıları, ayarlanabilir gözenek boyutu ve dağılımları, yüksek yüzey alanları ve yüksek mekanik ve termal dayanımları ile birbirlerine benzer özellikler sergileyen yapılardır (Jens 2006). Literatürde birçok mezogözenekli malzeme tanımlanmış olmasına karşın en çok bilinen mezogözenekli malzemeler; M41S ailesi, SBA-n, HMS, MSU-n, MCF, FSM, KIT, TUD, CMK-n, FDU vb. (n=1, 2.., şeklinde numaralandırılır) şeklinde sıralanabilirler. Malzemelerin kısaltmalarında genellikle sentezi yapan kişilerin isimlerinin baş harfleri, sentezin gerçekleştirildiği üniversite veya şehir gibi tanımlamalar kullanılmıştır (Meynen ve ark. 2009).

2.1.1. M41S Ailesi

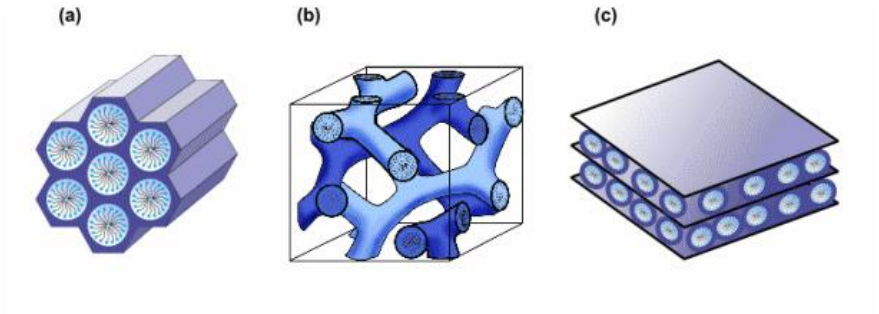
Mezogözenekli moleküler eleklerin yeni bir sınıfı olan M41S ailesi, küçük organik moleküllerle kalıplama kavramını uzun zincirli yüzey aktif madde moleküllerine genişletmiştir. Gözenekli malzemeyi oluşturmak için tek bir moleküler yönlendirici ajandan ziyade molekül toplulukları işlev göstermektedir.



Şekil 2.1.1.1. Kısa ve uzun alkil zincirli kuaterner amonyum tuzlarını kullanarak mikro ve mezogözenekli malzemelerin oluşumu (Barton ve ark. 1999).

Bu çok moleküllü yönlendirmede, sentez sırasında reaktan stokiyometrisinin, yüzey aktif madde molekülünün doğasının ya da fonksiyonelleştirme tekniklerinin değiştirilmesiyle yapısı, kompozisyon ve gözenek boyutu ayarlanabilen malzemelerin oluşumu sağlanmaktadır.

M41S ailesinin ilk icadı bazik ortamda alkiltrimetilamonyum katyonik yüzey aktif maddeleri kullanılarak silikatların oluşumunu içermektedir. İlk üyeler MCM-41 (hekzagonal faz), MCM-48 (kübik faz) ve MCM-50 (lameller faz)'dir. Daha ileriki çalışmalar göstermiştir ki bu yapılar asidik ortamda ve nötral aminler, non-iyonik yüzey aktif maddeler kullanılarak da oluşturulabilmektedir (Barton ve ark. 1999).

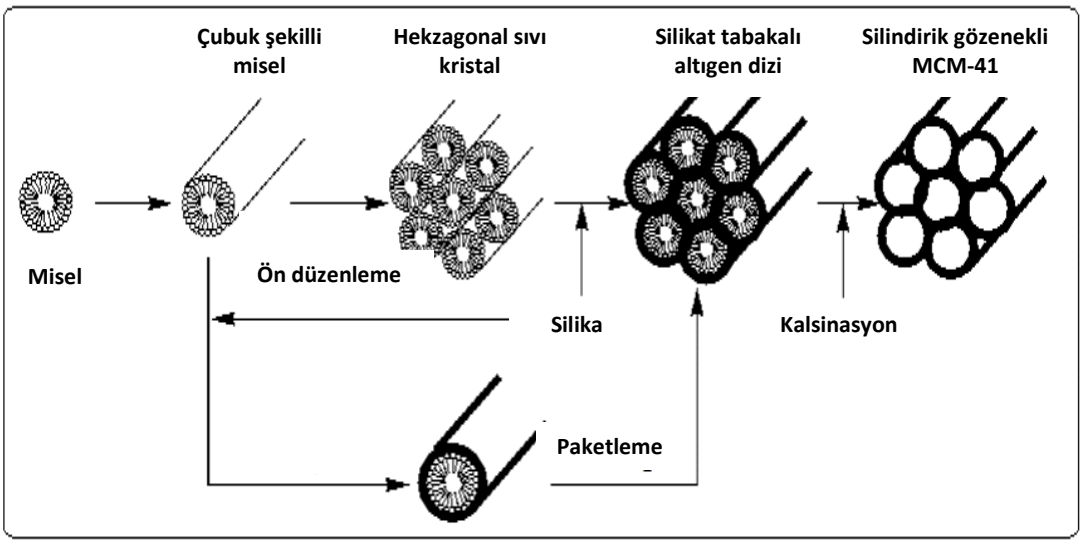


Şekil 2.1.1.2. Mezogözenekli silikanın yapıları (a) hekzagonal MCM-41, (b) kübik MCM-48, (c) tabakalı MCM-50 (Hoffmann ve ark. 2006)

2.1.2. Mezogözenekli Malzemelerin Sentez Mekanizmaları

Bilim adamları, mezogözenekli malzemelerin (M41S) oluşumunun bir yapı yönlendirici ajan ya da bir kalıp kavramına dayandığını varsayar. Kalıp, genelde organik bir yapı olup etrafında da inorganik bir malzeme sıkı bir biçimde bağlanır. Kalıp malzemesinin çıkarılmasıyla geometrik ve elektronik özellikleri inorganik malzemelerce kopyalanır.

M41S malzemeleri için Mobil bilim adamları tarafından önerilen sıvı kristal kalıplama (Liquid Crystal Templating) mekanizmasında, yüzey aktif madde miselleri (örneğin alkiltrimetilamonyum yüzey aktif maddeleri gibi) mezo fazın oluşumunda yapı yönlendirici olarak davranmaktadır. Kompozit mezo faz oluşumunun ardındaki bu mekanizma yüksek pH koşulları için çok iyi anlaşılmaktadır. Bu koşullar altında anyonik silika türleri katyonik ya da nötral yüzey aktif madde molekülleriyle hekzagonal, tabakalı ve kübik yapılara birlikte organize olurlar. Kompozit hekzagonal fazın, silika türlerinin önceden oluşan hekzagonal yüzey aktif madde düzeni etrafında kondenzasyonu aracılığıyla ya da silika türlerinin rastgele düzenlenmiş şerit benzeri misellerin üzerine elektrostatik ya da diğer etkileşim türleri ile adsorpsiyonu sonucu oluştuğu önerilir. Bu rastgele düzendeki kompozit türler silika kondenzasyonu eşliğinde oldukça düzenli enerjik olarak hekzagonal düzende mezogözenekli faza kendiliğinden toplanmaktadır.



Şekil 2.1.2.1. İki olası yol aracılığıyla sıvı kristal kalıplama mekanizmasının şeması (ALOthman 2012)

Oluşum sürecinin serbest enerjisine katkıda bulunan terimler:

- İnorganik - organik ara yüzey oluşumu,
- Organik düzenin organizasyonu,
- İnorganik türler arasındaki etkileşimler,
- Sentez ortamındaki çözgenin kimyasal potansiyelidir.

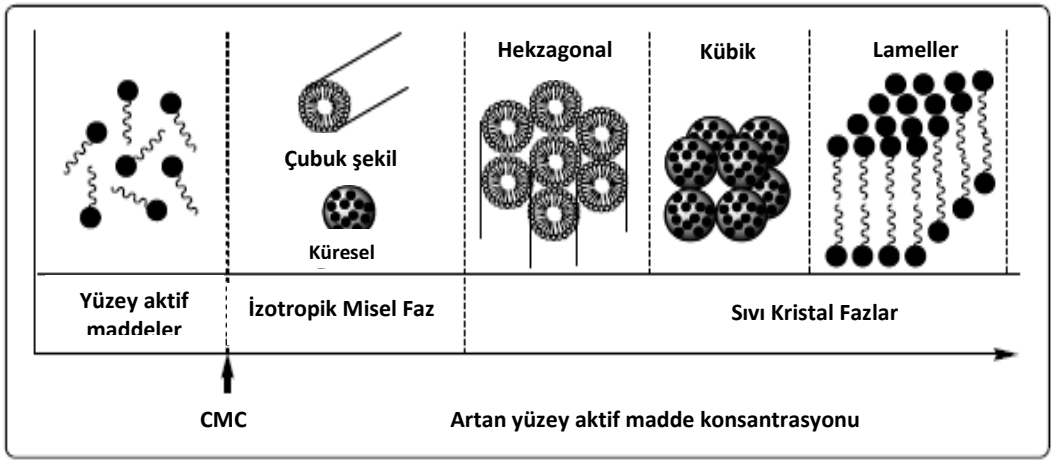
Oluşum serbest enerjisi ise şöyle özetlenebilir:

$$\Delta G = \Delta G_{inter} + \Delta G_{org} + \Delta G_{inorg} + \Delta G_{sol} \quad (2.1)$$

ΔG_{inter}; inorganik-organik etkileşimlerle ilgili van der Waal's ve elektrostatik etkileşimleri içine alır. ΔG_{org}; miselleşme ile ilgilidir ve hidrokarbon zincirlerinin konformasyonel enerjisi ve van der Waal's kuvvetleri ile organik düzen içindeki van der Waal's ve elektrostatik etkileşimleri içerir. ΔG_{inorg}; inorganik türlerden gelen katkıları (polimerizasyon ve hidrojen bağları) içerir. ΔG_{sol}; çözgenden gelen katkıları içerir (Huo ve ark. 1994a, Øye ve ark. 2001).

Mezogözenekli malzemelerin farklı fazlarda olmalarının temel nedeni yüzey aktif madde moleküllerinin konsantrasyona bağlı olarak değişken yapılarda ayrı ayrı aktif olarak bulunmalarına dayanır. Örneğin düşük konsantrasyonlarda mono moleküler

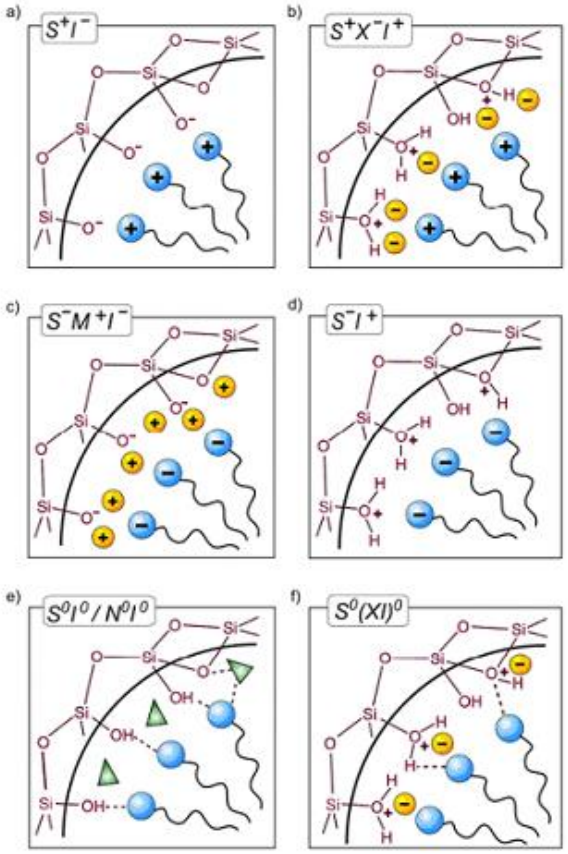
halde bulunurlar. Konsantrasyon arttıkça yüzey aktif madde molekülleri miselleri oluşturmak üzere bir araya gelirler. Kritik misel konsantrasyonu (CMC) olarak adlandırılan eşik değerinin başlangıcında mono atomik moleküller eş yönlü miselleri oluşturmak için toplanırlar. Yüzey aktif maddelerin yüzey ya da ara yüzey gerilimini düşürme yeteneği CMC ile direkt alakalıdır. Konsantrasyon arttıkça hekzagonal düzenler ortaya çıkar ki bu da hekzagonal fazı oluşturur. Bir sonraki aşama, birbirine komşu paralel silindirlerin tabakalı fazı oluşturmak üzere toplanmalarıdır. Bazı durumlarda tabakalı fazdan önce kübik faz da ortaya çıkabilir (ALOthman 2012).



Şekil 2.1.2.2. Yüzey aktif madde-su ikili sisteminin faz sıralaması (ALOthman 2012)

Mezo fazlar organik kısımlarla inorganik türler arasındaki etkileşimlerle oluştuğundan her iki bileşen sentez mekanizmasında önemli rol oynar. Aşağıdaki Şekil 2.1.2.3'te inorganik bileşenlerin ve yüzey aktiflerin baş grupları arasında yer alabilen farklı etkileşimler gösterilmektedir. Huo ve arkadaşlarının (Huo ve ark. 1994a, b) önerisine göre bu mekanizma inorganik türlerle (I) yüzey aktif maddenin baş grupları (S) arasındaki elektrostatik etkileşime dayalıdır ve aşağıdaki gibi sınıflandırılır. Eğer yapı yönlendirici ajan olarak katyonik yüzey aktif madde kullanılır ve reaksiyon bazik koşullar altında gerçekleşirse (silika türleri anyon olarak bulunmaktadır), bu sentetik yol S^+I^- (a) olarak gösterilir. Bunun tersi de mümkündür, S^-I^+ (d). Yani reaksiyon silika türlerinin pozitif yüklere sahip olduğu asidik koşullar altında anyonik yüzey aktif madde ile de gerçekleştirilebilir. Hem katyonik yüzey aktif madde ile hem de asidik ortamda bir etkileşim olabilmesi için aracı bir X^- iyonu eklemek gereklidir (genellikle bir halojenür) ($S^+X^-I^+$ (b)). Negatif yüklü yüzey aktif madde yapı yönlendirici ajan olarak

kullanıldığında bazik ortamda çalışmak da mümkündür. Böylece tekrar bir aracı iyonun M^+ (genellikle bir metal iyonu) eklenmesi gerekir ($S^-M^+I^-$ (c)). Böylece (a-d) yolu arasında elektrostatik etkileşimler baskındır. Bununla birlikte hidrojen bağlarının doğrudan araya girmesi çekici etkileşimler için hala mümkündür. Bu durumda non-iyonik yüzey aktif maddeler kullanıldığında yüksüz silika türleri (S^0I^0 (e)) veya iyon çifti ($S^0(XI)^0$ (f)) mevcut olabilir.

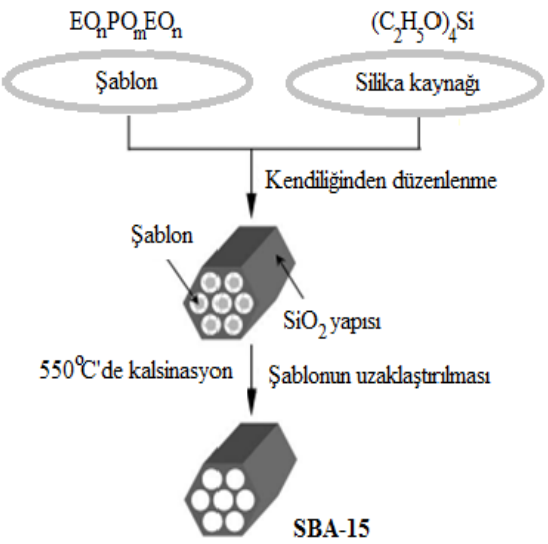


Şekil 2.1.2.3. Yüzey aktif madde baş grupları ve silika türleri arasındaki farklı pH lar altında değişik etkileşimleri (Huo ve ark. 1994a, b)

2.1.3. SBA-15 (Santa Barbara Amorphous)

SBA-15 mezogözenekli yapı, ilk olarak 1998 yılında Kaliforniya Üniversitesi (Santa Barbara eyaletinde) araştırmacıları tarafından sentezlenmiştir. Düzenli hekzagonal mezogözenek yapısına sahip olan SBA-15 organik yapılı amfifilik blok kopolimer kullanılarak oluşturulmaktadır. Yüzey aktif madde olarak kullanılan bu organik malzeme poli(etilen oksit)-poli(propilen oksit)-poli(etilen oksit) (PEO-PPO-PEO)

yapısında olup amfifilik karakterli, ucuz ve biyolojik olarak parçalanabilir özellikleri ile iyi bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. SBA-15 iki boyutlu (2D) hekzagonal (*p6mm*) mezo yapıda olup kalın silika duvarlarına (>31Å) sahiptir (Zhao ve ark. 1998a).



Şekil 2.1.3.1. Mezogözenekli silika SBA-15'in oluşum şeması (Xi ve Tang 2005)

Aşağıdaki özellikleri SBA-15'i umut vadeden bir katalizör desteği yapmaktadır:

- Geniş bir sıcaklık aralığında kolayca ve tekrar edilebilir biçimde silika kaynağı (tetraetoksisilan, TEOS) kullanarak sentezlenebilir.
- Hekzagonal düzenli bir silika malzeme olup ayarlanabilir tek tip mezogözeneklere (4-15 nm) ve mezogözenek duvarlarında mikro gözeneklere sahiptir.
- Kalın gözenek duvarları (2-6 nm) sayesinde termal ve hidrotermal dayanıklılık gösterir.
- Sentez koşullarına bağlı olarak farklı morfolojilerde olabilir (Sayari ve Yang 2005).

2.1.3.1. SBA-15'in Sentez Mekanizması

Yüzey aktif maddenin kendiliğinden toplanma mekanizması SBA-15'i sentezlemek için en uygun yollardan biridir. Hidrojen bağı, van der Waal's kuvvetleri ile yüzey aktif madde ya da onun toplanmış yapılarıyla inorganik yapı arasındaki elektrostatik

etkileşmeler kendiliğinden toplanmaya neden olan etkileşmelerdir. Amfifilik moleküller küresel miselleri, hekzagonal şeritleri ve tabakalı sıvı kristalleri içeren çeşitli toplanmış yapılara kendiliğinden organize olabilirler. Bu yapılar da gözenek yapısı ve büyüklüğünü ayarlamada kalıp olarak kullanılabilmektedirler (Yang ve ark. 2009).

Yüzey aktif madde ve inorganik türler arasındaki kovalent olmayan etkileşimler, yüzey aktif maddelerin etrafında inorganik türlerin organizasyonunu sağlayarak mezo kompozitlere neden olur. Kalsinasyon ya da çözgen ekstraksiyonuyla yüzey aktif madde kaldırıldıktan sonra mezogözenekli malzemeler oluşturulabilir (Lu 2006, Yang ve ark. 2009).

Noniyonik poli(alkilenoksit) blok kopolimerlerin sulu ortamda çözünebilmeleri su moleküllerinin alkilen oksit kısımlarıyla hidrojen bağlarıyla birleşmeleri şeklinde gerçekleşir. Bu birleşme asidik ortamda su molekülleri yerine hidronyum iyonları ile daha da hızlanır. Böylece elektrostatik etkileşimler de birlikte toplanma sürecine katkı sağlar. Eğer bu işlem silikanın (TEOS) izoelektrik noktasının altında yapılırsa, katyonik silika türleri söz konusu olur ve toplanmanın $(S^oH^+)(X^-I^+)$ formunda ara yüzey boyunca ilerlediği öngörülür. X^- anyonu (Cl^-, Br^-, … vb.) Si atomunun koordinasyon küresini genişleterek direkt olarak Si atomuna koordine olabilir (Zhao ve ark. 1998b).

SBA-15 mezogözenekli silika sentezinde, noniyonik poli(alkilenoksit) triblok kopolimeri ile asidik ortamdaki alkoksisilan (TEOS) arasındaki reaksiyon mekanizması ilk kez Zhao tarafından önerilmiştir (Zhao ve ark 1998a).

İlk olarak alkoksisilan türleri hidroliz olur:

$$Si(OEt)_4 + nH_3O^+ \xrightarrow{Hidroliz\ (pH<2)} Si(OEt)_{4-n}(OH_2^+)_n + nEtOH \qquad (2.2)$$

Hidrolizi, silikanın kısmi oligomerleşmesi takip eder. Yüzey aktif maddenin etilen oksit (EO) kısımları kuvvetli asidik ortamda hidronyum iyonlarıyla etkileşir:

$$REO_m + yHX \rightarrow REO_{m-y}((EO)H_3O^+)_y \ldots yX^- \qquad (2.3)$$

R = poli (propilenoksit), X^- = Cl^-'dür)

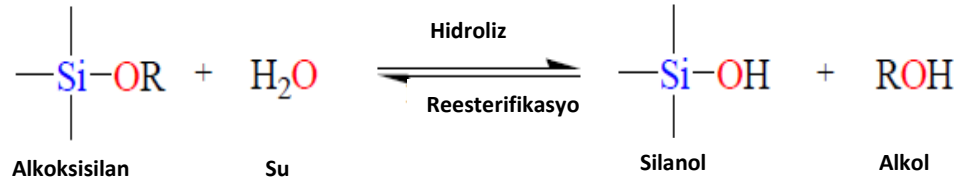
Yüklü EO birimleriyle katyonik silika türleri arasında elektrostatik, hidrojen bağı ve van der Waal's etkileşimlerinin kombinasyonu aracılığıyla REO_{m-y} $((EO)H_3O^+)_y$……yX^- ….I^+ etkileşimi söz konusudur ve bu etkileşim $(S^oH^+)(X^-I^+)$ şeklinde sembolize edilmiştir. Burada Si atomunun etrafındaki bir anyon (Cl^-) nedeniyle koordinasyon küresinin genişlemesi ($Cl^-Si\text{-}OH_2^+$ şeklinde) önemli rol oynar. Silika türlerinin hidrolizi ve kondenzasyonu boyunca hekzagonal, kübik ve tabakalı gibi ara mezo fazlar gözlenebilir. Ancak silika türlerinin ileri kondenzasyonu ve yüzey aktif madde-inorganik tür organizasyonu en düşük enerjili sertleşen inorganik ağ tarafından izin verilen silika-yüzey aktif madde mono fazlı yapının oluşumuna neden olur (Zhao ve ark. 1998b).

SBA-15, etilen oksit-silika arasındaki etkileşimler nedeniyle daha yüksek duvar kalınlıklarına sahiptir. Bu nedenle termal ve hidrotermal kararlılığı oldukça yüksektir. Sentez sırasında uygulanan sıcaklık EO kısımlarının hidrofobikliğinde artışa neden olur ve böylece silika duvarlarıyla ilgili EO segmentlerinin ortalama uzunluğu azalır. Bu eğilim yüzey aktif madde agregatlarının hidrofobik hacminde artışa neden olur. Böylece yüksek sıcaklıklarda hazırlanan SBA-15 malzemelerinde gözenek boyutları artar.

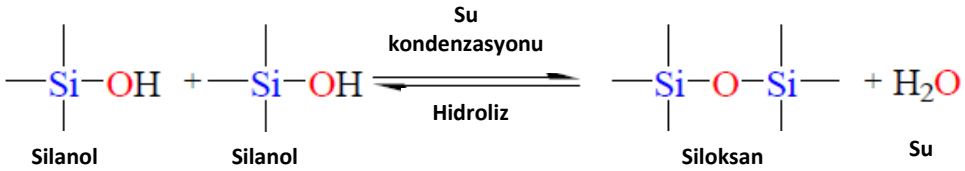
2.1.3.2. SBA-15'in Sentezindeki Sol-Jel Reaksiyonları

Sol-jel prosesi bir solün jele dönüşümünü içerir. Sol, bir sıvı içinde dağılmış küçük partiküllerin bir kolloidi olarak tanımlanır. Diğer taraftan jel; sert, sıvı olmayan bir kütledir ve genellikle sürekli bir sıvı faz içeren sürekli bir ağdan yapılmış bir maddedir. Böylece sol jel reaksiyonları kolloidal partikülleri (sol) geliştirmek ve sonunda onları bir ağa (jele) dönüştürmek için inorganik alkoksit monomerlerinin hidrolizini ve kondenzasyon reaksiyonlarını içerir. Çeşitli reaktif ligantlara bağlanmış metal ya da metal benzeri bir element, kolloidleri sentezlemek için kullanılan öncülerdir. Metal alkoksitler, suyun varlığında kolay hidrolizleri nedeniyle bu amaç için en çok kullanılan belirteçlerdir. Tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) gibi alkoksisilanlar silikajellerin üretimi için yaygın olarak kullanılır. (2.4), (2.5) ve (2.6) basamakları,

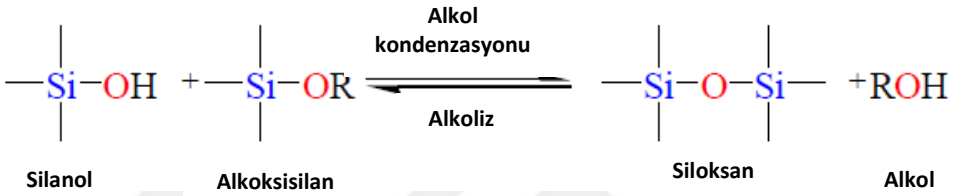
TEOS'un hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını göstermektedir. Hidroliz basamağı, suyun TEOS çözeltisine asidik, bazik ve nötral koşullarda ilavesiyle gerçekleşir.



(2.4)



(2.5)



(2.6)

Hidroliz basamağı (2.4), silanol gruplarının (Si-OH) oluşmasına yol açar. Hidroliz basamağı katalizöre bağlı olup hızı pH'a, su/alkoksit oranına ve kullanılan çözgene bağlıdır. İkinci basamakta, silanol grubu ya diğer bir silanol grubuyla ya da bir alkoksitle ((2.5) ve (2.6)) güçlü bir siloksan bağı kurmak üzere (Si-O-Si) ya bir su ya da bir alkol molekülünün ayrılmasıyla kondenze olur. Siloksan hidrolizi ve alkolün reaksiyonları ((2.5) ve (2.6)'nın tersi) siloksan bağını kırar ancak ileri reaksiyonlar boyunca ortaya çıkan ağın basamak basamak inşasına izin verilir. Si-O-Si köprülerinin sayısı arttıkça, siloksan partikülleri bir sole agrege olup küçük silikat salkımları şeklinde çözelti içinde dağılırlar. Bu silika salkımlarının kondenzasyonu ürün olarak açığa çıkan su ve alkolü de hapsederek bir ağ oluşumuna (jel) yol açar. Bu hapsedilmiş moleküllerin jel ağından vakum altında ısı uygulanarak uzaklaştırılması camlaşmış yoğun yapıyı oluşturur. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları eş zamanlı yürüdüğünden, kondenzasyon reaksiyonlarından önce tetraalkoksisilanın $Si(OH)_4$'e tamamen hidrolizi gerekmeyebilir.

Örneğin asit katalizörlü hidroliz ((2.7) bağıntısı), protonun bir alkoksit oksijen atomu üzerine elektrofilik atağıdır ki bu üzerinde pozitif bir yüke neden olur. Bu elektrofilik atak, merkez Si ile atakta bulunulan O arasındaki bağı (Si-O) daha polar yapar ve bir alkol grubunun ayrılmasıyla bağın kırılmasını kolaylaştırır. Asit katalizörlü hidrolizde hız kontrol basamağı Si üzerine arka yönden su oksijeninin S_{N_2} nükleofilik atağıdır. Bu nükleofilik atak 5 koordinasyonlu Si atomunun kısmen hem -OH_2'ye hem de –OHR'ye bağlı olduğu geçiş durumuna neden olur.

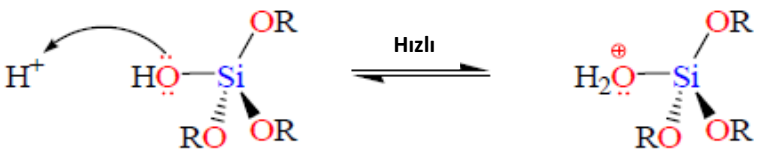


(2.7)

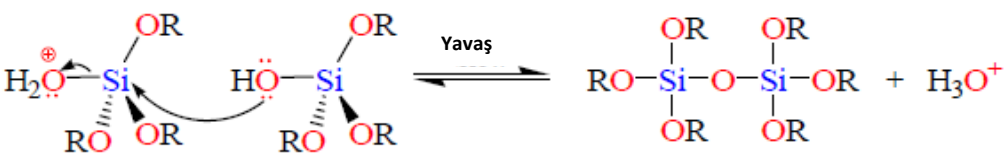


(2.8)

Asidik koşullar altında kondenzasyon mekanizması da bağıntı (2.9) ve (2.10)'da gösterilmektedir. İlk basamak hızlı basamaktır ve protonun silanol grubu oksijeni üzerinde elektrofilik atağıdır. Bu atak silanol oksijeninin + yüklü olmasına neden olur. İkinci basamak protonlanmış silanol gruplarıyla protonlanmamış olanlar arasındaki kondenzasyon sonucu hidronyumun (katalizör) kaybıyla siloksan köprüsünün oluşumudur.



(2.9)



(2.10)

2.1.4. SBA-15'in Yüzey Modifikasyonu

Mezogözenekli silika malzemelerin organik ve inorganik fonksiyonel gruplarla yüzey modifikasyonu geniş çapta çalışılmaktadır. Çünkü yüzey modifikasyonu kataliz, ayırma teknolojisi, kimyasal sensörler, elektronik cihazlar ve ilaç salınımı gibi alanlardaki potansiyel uygulamalar için yüzey özelliklerinin ayarlanmasını sağlar. Kontrol edilebilir yapıları, ayarlanabilir gözenek boyutları ve yüksek yüzey alanları gibi özellikleri nedeniyle mezogözenekli malzemeler yüzey modifikasyonu için iyi bir adaydırlar (Srinivas ve Saikia 2008). Bu malzemeleri kataliz uygulamalarında elverişli hale getirmek için asit bölgelerinin oluşturulması ve iyon değişim kapasitesinin arttırılması gerekmektedir. Genelde Al, Ti, Cu, V ve B gibi hetero atomlar, mezogözenekli malzemelerin silika iskeletine sokularak katalitik aktif bölgeler, iyon değişim kapasitesi böylece katalitik aktiviteye sahip malzemeler elde edilmektedir. (Eswaramoorthi ve Dalai 2006). Bu da çeşitli yollarla yapılabilir. Bir yöntem, hetero atomların sentez çözeltisine direkt eklenmesidir. Diğer bir olasılık da istenen yapı sentezlendikten sonra malzemeyi modifiye etmektir. Si atomuna bağlı hidroksil grupları çeşitli hetero atomların tutturulması için adeta demirleme noktalarıdır ve bu aktif bölgelerin tekli tabakasına neden olur (Øye ve ark. 2001). Örneğin Al katılmış SBA-15 mezogözenekli malzemeler direkt sentez yöntemiyle ilk kez Yue ve ark. (1999) tarafından elde edilmiştir. Bu malzeme saf silika SBA-15'in hekzagonal düzenini ve fiziksel özelliklerini sürdürürken kümen parçalanma reaksiyonunda da yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Wu ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, Al katıldıktan sonra pH'ı ayarlamak suretiyle bağlanmanın gerçekleşebileceği belirtilmiştir. Şöyle ki; SBA-15 gibi pek çok silika malzemeye güçlü asidik koşullar altında hetero atom katmak zordur. Çünkü böyle koşullarda metaller, karşılık gelen okso türlerinden ziyade katyonik formda olurlar. Örneğin Al kaynağı başlangıç reaksiyon ortamına katıldığından sentez ortamında Al^{3+} katyonları şeklinde homojen dağılır ve muhtemelen silika-blok kopolimerleri arasındaki boşluklara girerler. Metal iyonları silika-blok kopolimer mezo fazıyla kaplanır ancak kuvvetli asidik ortamda Si-O-Al bağının kolay dissosiyasyonu nedeniyle silikatlarla bağ kurmaz. Fakat pH 7,5'a ayarlandığında boşluklardaki metal iyonları okso formlarına dönüşür ve bitişik silanol gruplarıyla kondenze olur. Bu da mezogözenek duvarlarına metalin girmesini sağlar. Si ile yer değiştirerek tetra koordinasyonlu Al'un Bronsted asit davranışı gösteren penta koordinasyonlu Bronsted

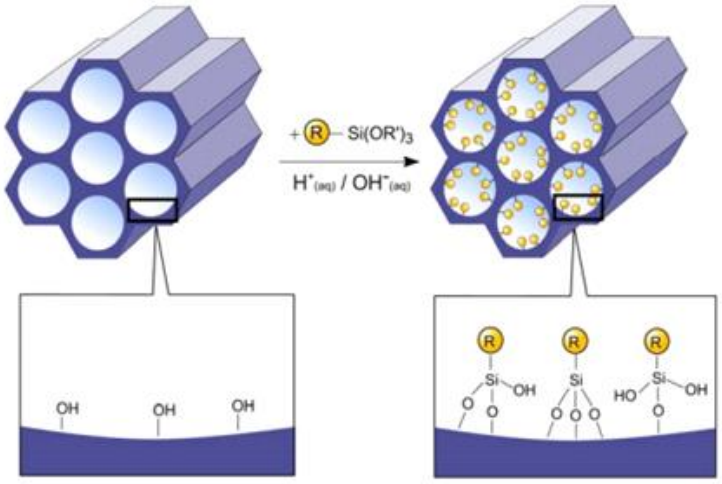
asitliği ile yer değiştirerek değil de ilaveten olması bu popüler katı asitlerinin asitliğini güçlü bir şekilde arttıran yeni alanlar açmaktadır (Wang ve ark. 2016).

2.1.5. SBA-15'e Fonksiyonel Grupların Takılması

SBA-15, gözenek büyüklüklerine, duvar yapılarına (amorf ya da kristal), kimyasal kompozisyonuna ve sentez koşullarına göre çok çeşitli olmalarına rağmen onlara multifonksiyonellik kazandırılarak uygulama alanında da çeşitlilik arttırılır. Yani gözeneklerin içine, duvarların üzerine ya da gözenek duvarlarının tamamlayıcı bir kısmı olarak misafir türler katılmaktadır. Örneğin iskeletteki Si atomlarının yerini alan metal iyonları asit ya da redoks aktif bölgeleri olarak davranabilir ve farklı katalitik reaksiyonlar için kullanılabilir. Modifikasyon basamaklarının çoğunda düzenli mezogözenekli silikanın yüzeyindeki silanol grupları kullanılır. Gözenek duvarlarının içindeki metal varlığı negatif bir iskelet yükü üretir. Bu yük protonlarla denkleştirildiğinde sonuç malzeme zayıf Bronsted asididir ve heterojen katalizde katı yüzey asidi olarak kullanılabilmektedir. Tercih edilir gözenek boyutlarına rağmen metal sübstitüe olmuş mezogözenekli malzemelerin asitliği, mikro gözenekli zeolitlerinkinden çok daha zayıftır. Ancak bu eksiklik organik fonksiyonel merkezlerin güçlü inorganik matrikse silanol grupları aracılığıyla tutturulmasıyla giderilebilir ve böylece organik-inorganik hibrit malzemeler elde edilebilir (Hoffmann ve Fröba 2011). Yüzeyi modifiye edilmiş hibrit mezogözenekli malzemelerin inorganik kısmı (polimerik silika iskeleti) yapısal, termal ve mekanik kararlılık sağlarken uç organik türler ara yüzey ve esas kısım özelliklerinin esnek kontrolüne izin verir. Mezogözenekli malzemeler yüzey hidroksit grupları nedeniyle genellikle hidrofiliktir. Organo fonksiyonelleştirme yüzeyin değişmesiyle daha hidrofobik bir yapıya neden olur. Aktif bölgelerin hidrofobik doğası nedeniyle diğer inorganik katı asit katalizörlerinin ulaşamadığı reaksiyonları gerçekleştirmede oldukça faydalanılır (Darbha ve Saikia 2008). Gözenekli hibrit malzemeler Post (grafting) metodu ve One-poth (co-condensation) metodu olmak üzere iki farklı şekilde sentezlenebilir.

2.1.5.1. Post (Grafting) Metodu

Bu metot, önceden üretilmiş inorganik mezogözenekli malzemelerin gözenek duvar yüzeyinin yüzey aktif madde kaldırıldıktan sonra organoalkoksisilan bileşiğiyle modifiye edildiği post modifikasyon metodudur (ALOthman 2012). Ara yüzeyde miseller etrafında silika kondanzasyonu ister istemez tam değildir. Yani ara yüzeyde yaklaşık her nm^2 de 2-3 Si-OH grubu kadar serbest silanol grupları mevcuttur. Ayrılabilir protonlu bu serbest Si-OH grupları arzu edilen organo-metalik fonksiyonellik taşıyan çok sayıda malzemeyle kondenze olmasına izin verir. Bu yolla, önceden oluşmuş saf inorganik silika malzemenin gözenek duvarları kaplanır ya da organik bir bileşenle gözeneklerin içine doğru çıkıntı yaparak graft edilir. Grafting için Şekil 2.1.5.1.1'de görüldüğü gibi genelde organoalkoksisilanlar kullanılır (Hoffmann ve ark. 2006).

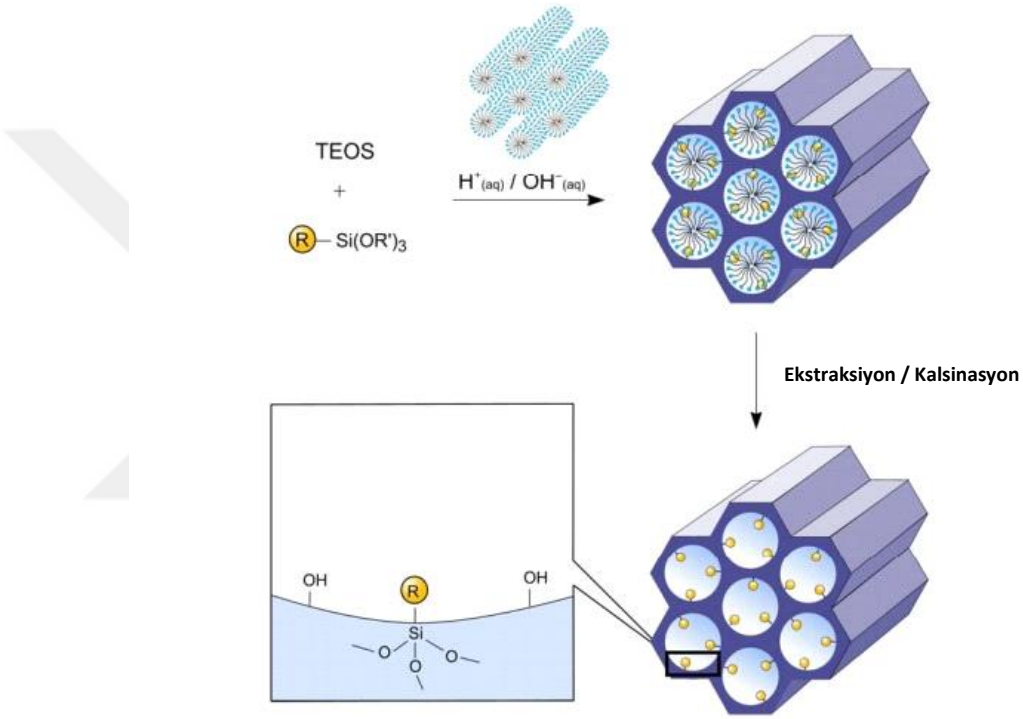


Şekil 2.1.5.1.1. Post (grafting) metodu (Hoffmann ve ark. 2006)

2.1.5.2. One-poth (Co-condensation) Metodu

Co-condenzasyon yönteminde ise aktif bileşen, elde edilecek destek malzemesi (SBA-15) için gerekli olan sentez çözeltisinin içerisine direkt olarak eklenir. Bu şekilde yapıya yüklenmek istenen aktif bileşenin homojen bir dağılımı sağlanmış olur. Tetrahedral türlerin poli-kondenzasyon süreciyle 3 boyutlu ağ oluşturmak için her bir tek kurucu

bağın diğer 4 valans ile bağlanması çok şart değildir. İskeleti inşa eden yapı taşlarının belirli miktarı sadece 2 ya da 3 koluyla bağlanır ve 1 ya da 2 ilave organik fonksiyonlar taşırsa, çapraz bağlayıcı olarak iştirak etmezler, bu sağlam bağlı bir ağa ulaşmak için yeterlidir. Bu yöntemde hidroliz ve tetraalkoksisilanın bir ya da iki organoalkoksilanla kondenzasyonu bir kalıbın varlığında eş zamanlı olarak gerçekleşir. Bu yöntem ‘‘One-poth’’ olarak da adlandırılır. İnorganik iskeletin fonksiyonelleşmesine direkt ulaşılır ve aynı anda da ağ oluşur (Hoffmann ve ark. 2006).



Şekil 2.1.5.2.1. One-poth (co-condensation metodu) şematik gösterimi (Hoffmann ve ark. 2006)

2.1.6. SBA-15’in Karakterizasyon Yöntemleri

Sentez sonrası elde edilen malzemelerin yapılarını tanımlayabilmek için X-Işını Kırınımı (XRD), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Elektron Dağılım X-Işını Spektroskopisi (EDS), Geçirmeli Elektron Mikroskopu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Indüktif

Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) gibi karakterizasyon teknikleri kullanılabilir. Özellikle gözenekli malzemelerin (SBA-15, MCM-41 ve diğer mezogözenekli/gözenekli) yapılarının tanımlanmasında; kristal yapısı hakkında bilgi almak için XRD, yüzey alanı ve mikro, mezo ve makro gözenek dağılımları hakkında bilgi almak için gaz adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinden yararlanılmıştır. Metallerin yapıdaki miktarı ve dağılımında ICP tekniğinden, katının yüzey morfolojisi hakkında bilgi almak için SEM analiz yönteminden, yapıdaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi almak için FTIR analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır. Bu karakterizasyon tekniklerinden bu çalışma kapsamında kullanılan analiz yöntemlerine ayrıntılı bir şekilde aşağıdaki bölümlerde yer verilmiştir.

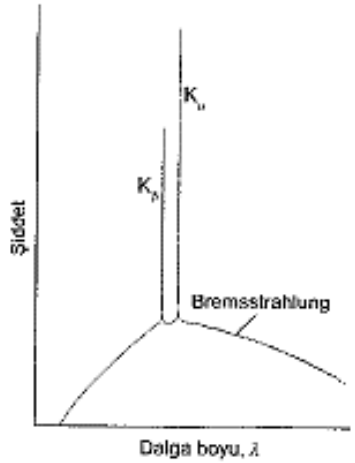
2.1.6.1. X-Işını Kırınımı

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), gözenek ve parçacık yapısının tam olarak belirlenmesinde kullanılan bir metottur. Bu yöntem, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. X-ışınlarının katı yüzeyine belli bir açı ile (θ) çarpması sonucu yüzeyden saçılan ve saçılmadan kalan ışınların bir alt katmana geçerek burada saçılmalar yapması ile gerçekleşmektedir.

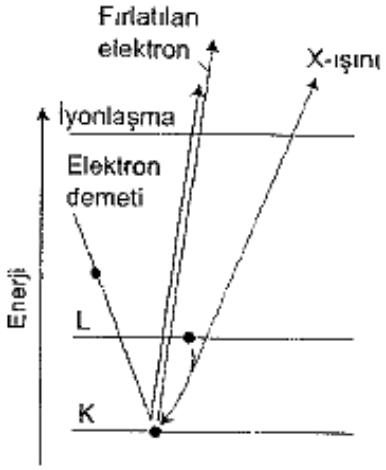
Cihazın bileşenleri sırasıyla kaynak, X-ışını için filtre, X-ışını monokromatörü ve sinyal işleyicisidir. Cihazda kırınım açısı 2θ olup x eksenine, ışının kırınım şiddeti y eksenine geçirilerek piklerden oluşan çıktı elde edilir. Pik genişlikleri ve belirli açılarda yaptığı yansımalara bakılarak malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilmektedir (Skoog ve ark. 2007).

X-ışınları moleküllerdeki bağ uzunlukları ve kristallerdeki atomlar arasındaki uzaklık ile karşılaştırılabilir dalga boylarına sahiptir (~100 pm). Elektronlar ~4 kV ile hızlandırıldıktan sonra yaklaşık olarak 20000 kms^{-1} hızla hareket eder ve 40 pm'lik dalga boylarına sahiptir. Bu elektronlar; moleküller, yüzeyler ve ince katı dilimleri ile kırınıma uğratılabilir.

10^{-10} mertebesinde dalga boylu elektromanyetik ışın olan X-ışınları genellikle yüksek enerjili elektronlarla bir metalin bombardımanından elde edilir. Elektronlar metale çarptığında yavaşlar ve Bremsstrahlung denilen sürekli bir dalga boyu aralığına sahip ışın üretir. Sürekli bant üzerinde yüksek şiddetli birkaç keskin pik yer alır (Şekil 2.1.6.1.1). Bu pikler, atomun iç tabakalarındaki elektronlar ile gelen elektronların çarpışmalarından ileri gelir. Çarpışma, iç tabakadaki bir elektronu uzaklaştırır. Oluşan boşluğa X-ışını fotonu olarak enerji yayımlayarak daha yüksek enerjili bir elektron düşer (Şekil 2.1.6.1.2). Elektron K tabakasına düşerse (yani, n=1 olan tabaka), X-ışınları K ışıması olarak sınıflandırılır. Benzer şekilde, L (n=2) ve M (n=3) tabakalarına geçişler için aynı sınıflandırma uygulanır. Şiddet bakımından farklı çizgiler K_α, K_β şeklinde isimlendirilir.



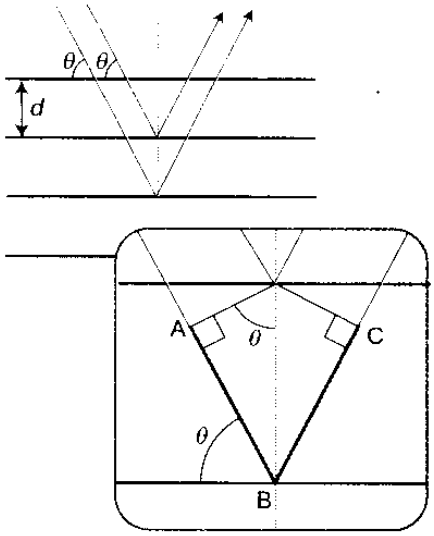
Şekil 2.1.6.1.1. Bremsstrahlung ışıması (Atkins 1998)



Şekil 2.1.6.1.2. X-ışınlarının oluşumuna katkıda bulunan süreçler (Atkins 1998)

1895'de Wilhem Röntgen X-ışınlarını keşfetmiştir. On yedi yıl sonra, Max Von Laue bir kristal içerisinden geçtiği zaman bu ışınların kırılabileceğini ileri sürmüştür. Çünkü Max Von Laue'ya göre X-ışınlarının dalga boyları, örgü düzlemleri arasındaki uzaklıkla karşılaştırılabilmektedir.

Kristaller tarafından verilen kırınım desenlerinin analizi için eski bir yaklaşım, örgü düzlemine ayna olarak bakmak ve bir kristali aralarındaki uzaklık d olan yansıtıcı örgü düzlemlerinin yığınları olarak modellendirmektir (Şekil 2.1.6.1.3.). Bu model meydana gelecek olumlu girişim için, gelen X-ışını ile kristalin yaptığı açıları hesaplamayı kolaylaştırır. Olumlu girişimden kaynaklanan yansımış şiddetli bir ışın demetini göstermek için yansıma terimi de sık sık kullanılır.



Şekil 2.1.6.1.3. Bragg Yasası'nın şematik gösterimi (Atkins 1998)

Şekil 2.1.6.1.3'de görülen iki ışının optik yol farkı (2.11) numaralı bağıntıda verilmiştir.

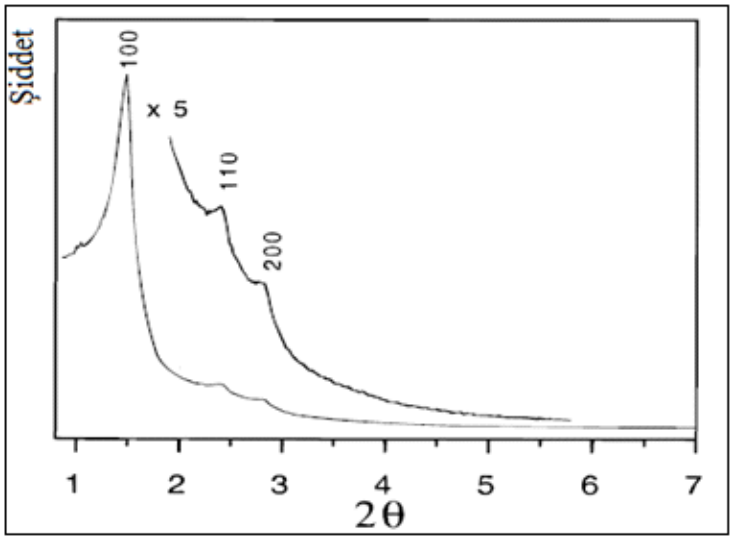
$$AB + BC = 2d \sin\theta \tag{2.11}$$

θ geliş açısıdır. Optik yol farkı, dalga boyunun tam katına eşit olduğu zaman (AB + BC= nλ) yansıyan dalgalar aynı fazda olur ve olumlu girişim verirler.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{2.12}$$

(2.12) numaralı bağıntıda Bragg yasası verilmiştir. Bragg yasası örgüdeki tabakalar arasındaki uzaklığın belirlenmesinde kullanılır (Atkins 1998).

Amorf duvarlara sahip hekzagonal düzenli gözenek dizilimi olan SBA-15 mezogözenekli destek malzemesinin X-ışını kırınım deseni Şekil 2.1.6.1.4'de görülmektedir.



Şekil 2.1.6.1.4. SBA-15'in kalsinasyon sonrası X-ışını kırınımı deseni (Zhao ve ark. 1998b)

2.1.6.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

SEM tekniği, odaklanmış yüksek enerjili bir elektron demeti ile katı numune yüzeyinde meydana gelen sinyal değişimini esas alan bir tekniktir. Numune yüzeyi ile elektron demeti arasındaki etkileşmelerle ortaya çıkan sinyal değişimleri yüzeyin kimyasal bileşimi, yüzeyin haritası, kristal yapı ve malzemedeki yönelimler gibi önemli bilgiler verir. Çoğu uygulamalarda numune yüzeyi üzerinde geniş bir alan taraması yapılarak veriler toplanır, bu veriler yardımıyla iki boyutlu görüntü oluşturulur. Geleneksel SEM ile ebatları yaklaşık olarak 5mm-1cm arasında değişen malzemeler görüntülenebilir. Işık mikroskopları ile karşılaştırıldığında SEM ışıktan 100.000 kattan daha büyük büyütme ve ışıktan 100 kata kadar daha fazla derinlik bilgisi sağlar.10^{-5}-10^{-7} Torr değerindeki yüksek vakum değerlerinde kaliteli görüntüler elde edilebilir. SEM ile siyah-beyaz ve üç boyutlu görüntüler elde edilebilir.

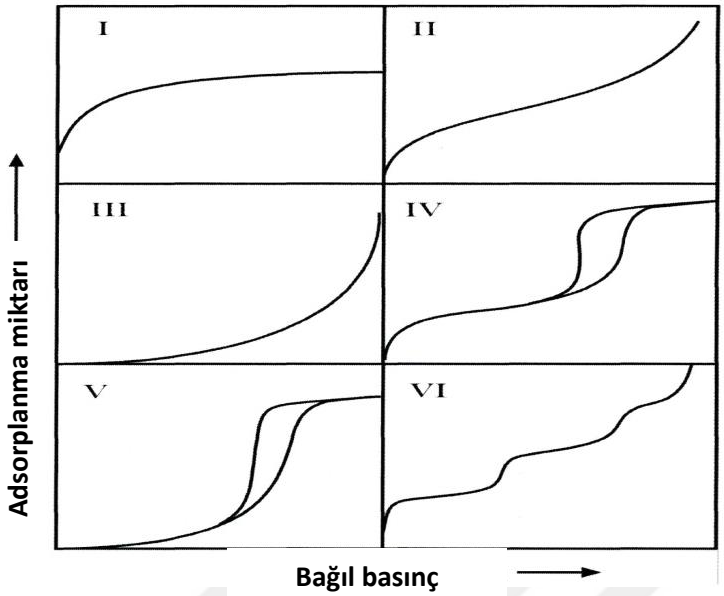
SEM sisteminde yüksek uygulama geriliminden dolayı elektronlar hızlanırlar, böylece yüksek kinetik enerji kazanmış olurlar. Elektron tabancası tarafından üretilen yüksek enerjili elektron demeti bir takım elektromanyetik lenslere (odaklayıcı, sarım şeklindeki solenoidler) doğru hızlanırlar. Bu solenoidler yüklü parçacıkların manyetik alandaki hareketi esas alınarak gelen elektron demetini numune üzerine odaklayacak şekilde ayarlanmışlardır. Gelen elektronlar ile numune arasındaki etkileşme, gelen elektronların ivmelenme oranı ile belirlenir. Numune ile etkileştiğinde numune yüzeyinden yüksek enerjili elektronlar saçılır. Bu elektron demeti numuneye ulaştıktan sonra esnek ve esnek olmayan çarpışmalar yaparak (esnek çarpışma yapanlar geri saçılan elektronları oluşturur) numune tarafından yavaşlatılırlar ve bu kaybedilen enerji farklı sinyaller şeklinde dağılır. Saçılmayı, gelen elektron demetinin enerjisi, hedef malzemenin kütle yoğunluğu, numuneyi oluşturan elementlerin atom numarası etkiler.

Bu sinyaller; ikincil elektronlar (ki bunlar ilk gelen yüksek enerjili elektronların numune atomlarının dış yörüngelerinden kopan elektronlardır ve SEM görüntüsünü oluştururlar), geri saçılan elektronlar, kırınıma uğrayan elektronlar, fotonlar görünür ışık ve ısı gibi formlarda olabilirler. Mesela kırınıma uğrayan elektronlar kristal yapı hakkında, fotonlar (karakteristik X-ışınları) elementel analiz hakkında bilgi verir. Bunun yanı sıra ikincil elektronlar numune yüzeyindeki morfoloji hakkında bilgi verirken, geri saçılan elektronlar çoklu fazlardaki bileşimin kontrastını gösterme açısından faydalı bilgiler verir. Elektronların numune ile etkileşmesinde gelen elektronlar ile numuneyi oluşturan atomların ayrık seviyelerindeki elektronlar arasındaki esnek olmayan çarpışmalar X-ışınlarının oluşmasına sebep olabilir. Şöyle ki; uyarılan atom elektronları daha düşük enerji hallerine döndüklerinde elementin özelliğine göre farklı dalga boylarında X-ışınları yayarlar. Bu şekilde karakteristik X-ışınları oluşur. Genel anlamda etkileşmenin neticesinde saçılan bu elektronlara ait saçılma desenleri numunenin ebadı, şekli, desenli yapısı ve bileşimi hakkında bilgi verir. Elektronların girme derinliği, ortalama serbest yol ve farklı saçılma şiddetleri numune hakkında bilgi elde etmede önemli rol oynarlar.

2.1.6.3. N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon ile Gözenek Yapısı Tayini

Gözenek boyutu genelde gözeneğin iki karşıt duvarı arasındaki mesafe olarak tanımlanan gözenek genişliği olarak tanımlanır. Ancak gözenek boyutunun kesinlik kazanması gözenek şeklinin iyi tanımlanmasıyla mümkündür. Gözeneklilik ise, gözeneklerin ve boşlukların hacminin katı tarafından işgal edilen hacme oranı olarak tanımlanır. Ayrıca gözenekli malzemeler adsorpsiyon özellikleriyle de tanımlanırlar. Bir gazın gözenekli bir malzeme tarafından adsorpsiyonu kantitatif olarak basıncın fonksiyonu olarak sabit bir sıcaklıkta malzeme tarafından adsorplanan gaz miktarı anlamına gelen adsorpsiyon izotermi ile tanımlanır (ALOthman 2012). İzoterm, bilinen miktardaki gazın giriş ve çıkışıyla, her bir noktada dengeye ulaşması için yeterli zaman verilerek, nokta nokta oluşturulur. Katalizörlerin, endüstriyel adsorbentlerin, pigmentlerin vb. malzemelerin yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi için fiziksel adsorpsiyonun uygulanması oldukça önemlidir. Yüzey alanı ve mezogözenek boyut dağılımını belirlemek için 77 K'de azotun adsorptif olduğu önerilir (Rouquerol ve ark. 1994).

Gözenek tipleri için IUPAC tarafından yapılmış sınıflandırma Şekil 2.1.6.3.1'de verilmektedir. Mikrogözenekli (Tip I), gözeneksiz ya da makrogözenekli (Tip II, III, VI) ya da mezogözenekli (Tip IV) ve V) adsorbentler için 6 tip izoterm söz konusudur (ALOthman 2012).



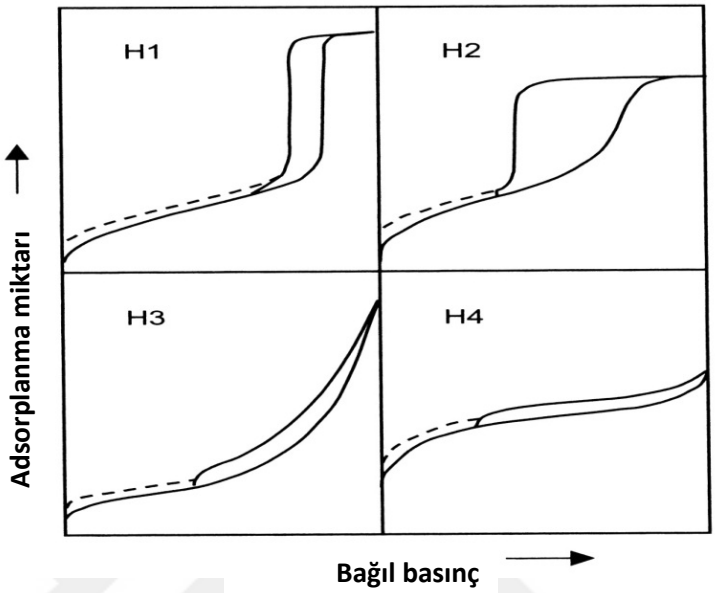
Şekil 2.1.6.3.1. IUPAC'ın adsorpsiyon ve desorpsiyon yollarını gösteren izoterm sınıflandırması (ALOthman 2012)

Mezogözenekli malzemeler için histerisis döngüsünün şekliyle gözenek boyut dağılımı, gözenek geometrisi ve bağlanabilirlik gibi yapısal özellikler arasında bir korelasyon olduğu kabul edilmiştir.

Histerisis oluşumu gözeneklere gazın adsorplanmasının başlangıçta mikrogözeneklerde daha sonrada mezogözeneklerde gerçekleşmesi, adsorplanan gazın desorplanması sırasında ise gazın ilk olarak mezogözeneklerden daha sonrada mikro gözeneklerden uzaklaşması sonucu oluşmaktadır. Mikro gözeneklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı mekanizma ile meydana gelirken (gözenek duvarlarına yoğuşma ile adsorpsiyon ve gözenek duvarlarından buharlaşma ile desorpsiyon) mezogözeneklerde bu iki fiziksel olay farklı yolların takip edilmesi ile yer almaktadır. Mezogözeneklerin dolumu gözenek duvarları üzerine adsorpsiyon ile tabakaların oluşumu şeklinde olurken desorpsiyon ile gözeneklerin boşalması gözenek ağzından uzaklaşma/buharlaşma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu yüzden de mezogözenek bölgesinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri arasında bir histeresis oluşumu gözlenir.

Gözenek şekilleriyle ilişikli olarak de Boer, 4 tip histerisis tanımlamıştır (Şekil 2.1.6.3.2). Tip 1 histerisisi her iki ucuda açık silindirik gözenek şeklini, Tip 2 histerisisi dar ve uzun gözenekleri veya paralel tabakalar arasındaki boşluğu, Tip 3 histerisisi

konik şeklinde sivrilen gözenekleri, Tip 4 histerisisi de konik şeklindeki gözenekleri tanımlar. Fakat bir veya daha fazla açık uçta dar boğazları içerir (Lowell ve ark. 2004).



Şekil 2.1.6.3.2. Gözenek şekli ile adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki (ALOthman 2012)

Fizorpsiyon (adsorpsiyon/desorpsiyon) izoterm verilerinden yüzey alanını belirlemede standart bir metot olarak Bruanuer-Emmet-Teller (BET) kullanılır. BET eşitliği bu amaç için kullanılır;

$$\frac{p}{(p^o\text{-}p)n^a} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^o} \qquad (2.13)$$

n^a; bağıl p/p^o basıncında adsorbe edilen miktardır. n_m^a; tek tabaka kapasitesi, C; sabit olup izoterm şeklinden bağımsızdır. BET eşitliğine göre, p/p^o'a karşı p/n^a (p/p^o) doğrusal grafiğinden n_m^a'yı elde etmek mümkündür. Fakat BET grafiğinin doğrusallık aralığı daima izotermin bir kısmıyla sınırlıdır ve bu gereklilikle p/p^o ~0,3' ün üzerinde alınmamalıdır. Yüzey alanı, n_m^a'dan hesaplanır. Ancak, komple bir tek tabakada her bir adsorbe olmuş molekül tarafından işgal edilen moleküler kesit alanı, a_m (77 K' de N_2 için 0,162 nm^2) gerekir.

$$A(BET) = n_m^a \cdot L \cdot a_m \qquad (2.14)$$

L, Avogadro sabiti (2.14) numaralı bağıntıda gösterilmiştir. Mezogözenekli katı tarafından fizorpsiyon iki aşamada olmaktadır: adsorpsiyon izoterminin ilk basamağı mezogözenek duvarlarında tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyonu izler. İkinci basamağı yüksek p/p^o değerlerinde belirgin bir sapma ile kapiler kondenzasyon prosesiyle mezogözeneklerin dolmasıdır. Eğer adsorbent makro gözenek içermiyorsa izoterm yüksek p/p^o değerinde bir düzlüğe ulaşır ki burada mezogözenek dolumu biter. Toplam mezogözenek hacmi V_p, bu düzlükte ($p/p^o \rightarrow 1$) adsorbe edilen buhar miktarıdır. Gözeneklerin normal sıvı haldeki yoğunlaşmış adsorptifle doldurulduğu varsayılmaktadır.

Mezogözenek boyut hesaplamaları genelde Kelvin eşitliği yardımıyla yapılır ve en basit formu (2.15) numaralı bağıntıda gösterilmiştir.

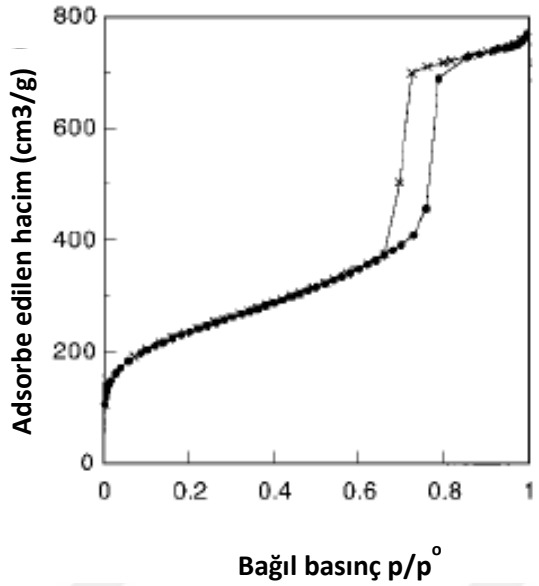
$$r_k = \frac{2\sigma^{lg} V_m^l}{RTln(\frac{p}{p^o})} \tag{2.15}$$

Eşitliğe göre kondenzasyonun gerçekleştiği bağıl basınç p/p^o, r_k'ya bağlıdır. r_k, yarım küresel menisküs yarıçapıdır. σ^{lg} ve V_m^l sıvı-gaz arayüzey gerilimi ve molar hacimdir. Silindirik gözenek yarıçapı r_p ise, gözenek duvarları üzerine adsorbe olmuş bir tabaka kalınlığı için bir düzeltme yapılarak (2.16) numaralı bağıntıdaki gibi elde edilebilir.

$$r_p = r_k + t \tag{2.16}$$

t değerleri uygun bir gözeneksiz katı üzerinde belirlenen adsorpsiyon verilerinden elde edilir.

Pek çok bilgisayar metodu kullanılarak N_2 adsorpsiyon verilerinden mezogözenek boyut dağılımı belirlenmekle birlikte hepsi az ya da çok BJH (Barrett, Joyner ve Halenda) ile ilişkilidir. Bu prosedür, p/p^o'ı basamak basamak düşürerek gözeneklerin boşaltılmasına dayanır. SBA-15 için tipik bir N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrsi Şekil 2.1.6.3.3'te verilmektedir.



Şekil 2.1.6.3.3. Mezogözenekli SBA-15 için tipik N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi (Zhao ve ark. 1998a)

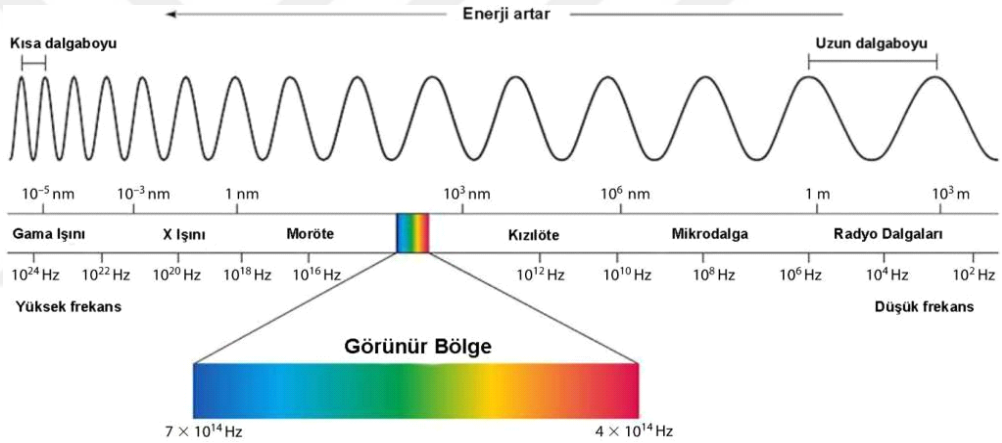
2.1.6.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisi, moleküllerin elektromanyetik spektrumunun görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga sayılarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır. Cihazın bileşenleri ise; ışık kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. Çalışma prensibi; kaynaktan çıkan ışınların küresel aynalar yardımıyla ikiye ayrılarak yarısının numuneden, öteki yarısının ise referanstan (genellikle hava) geçirilerek elde edilen referans ışınının ve numuneden çıkan ışının monokromatörden dalga boylarına ayrılarak dedektörde ayrıştırılması ve ölçümün elde edilmesidir (Gauglitz ve Dinh 2003).

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışımasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini arttırır. Kırmızı ötesi soğurma bantları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir.

Molekül titreşmesini açıklamak için iki atomlu basit bir sistem için iki tür titreşme hareketi vardır; gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesidir. Birincisi bağ ekseni doğrultusunda yaptığı ritmik hareket iken; ikincisi aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketidir.

Organik bileşiklerde fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşmeleri vardır. Kırmızı ötesi spektrumunda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bantlarının görüldüğü 4000-1500 cm^{-1} bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. 1500-400 cm^{-1} bölgesindeki soğurma bantları ise parmak izi bölgesine aittir. Tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine aittir. İki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir.



Şekil 2.1.6.4.1. Elektromanyetik spektrum (http://samanyolueksprесi.blogspot.com)

2.2. Bor Elementi

Borun tarihçesine bakılınca, bor tuzları 4000 yıl önce ilk kez Tibet'te kullanılmıştır. Babiller tarafından altın gibi değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da temizlik malzemesi olarak kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar tarafından ilk kez bor tuzlarından ilaç yapılmıştır.

13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya bor getirilmesiyle Modern Bor Endüstrisi başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır (http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi, 2016).

Kökeni Baurach (Arapça) ve Burah (Farsça) kelimelerinden meydana gelen metalimsi davranış gösteren Bor (B), Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksit'in potasyum ile ısıtılmasıyla ilk defa 1808 yılında elde edilmiştir. Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda azot ile bor nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit (Mg_3B_2) ve titanyum diborit (TiB_2) gibi endüstriyel bileşikler oluşabilmektedir. Amorf yapılı bor elementi gri renkli bir tozdur, sert yapılı kristal halinin rengi ise sarımsı bir kahverengidir. Kristal haldeki borun elde edilmesi için yüksek basınç ve sıcaklık gereklidir. Kristal bor, sertlik ve kırılganlık gibi fiziksel özellikleri bakımından amorf bora göre daha çok tercih edilmektedir. Bor yüksek sağlamlık, yalıtım gibi özelliklere sahipken bor oksitler, iletkenlik, düşük ısıda genleşme gibi özelliklere sahiptir.

Borun, karbon ve silisyum elementlerine benzerliği çok yüksektir ve oksijen ile kolayca reaksiyona girebilir. Yer kürede yüzden fazla bor minerali ve bileşiği mevcuttur. Doğada, kütle numaraları 10 (%19,8) ve 11 (%80,2) olan iki kararlı izotopun karışımı şeklinde bulunmaktadır (Anonim 2015).

2.2.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, periyodik tabloda atom numarası 5, atom kütlesi 10,81 g/mol, erime noktası 2300ºC, kaynama noktası yaklaşık 4000°C ve buharlaşma sıcaklığı 3927°C olan elementtir. Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer almaktadır. Kristal sistemi monokliniktir. Yoğunluğu 2,3 g/cm$^{3'}$tür ve bor oksit (B_2O_3) içeriği %36,6'dır. Bor elementi doğada saf halde bulunmamakta, ancak diğer elementlerle yaptığı bileşikler halinde rastlanmaktadır (Anonim 2015).

Bor elementinin kimyasal özellikleri, tane büyüklüğüne ve morfolojisine bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla reaksiyona girerken kristal bor kolay kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitler ile reaksiyonunda ise konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak ana ürün olarak borik asit oluşur. Bu reaksiyon yavaş veya patlayıcı olabilir (http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 2017).

Çizelge 2.2.1.1. Bor elementi atomik yapısı (http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 2017)

Atomik Çapı	1,17 A
Atomik Hacmi	4,6 cm^3/mol
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2 2s^2 p^1$
İyonik Çapı	0,23 A
Elektron Sayısı (Yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5
Valans Elektronları	$2s^2 p^1$

Çizelge 2.2.1.2. Bor elementi kimyasal özellikleri (http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 2017)

Elektrokimyasal Eşdeğer	0,1344 g/amp-hr		
Elektronegativite (pauling)	2,04		
Füzyon Isısı	50,2 kJ/mol		
İyonizasyon Potansiyeli	Birinci: 8,298	İkinci: 25,154	Üçüncü: 37,93
Valans Elektron Potansiyeli (-eV)	190		

Çizelge 2.2.1.3. Bor elementi fiziksel özellikleri (http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 2017)

Atomik Kütlesi	10,811 g/mol	
Kaynama Noktası	4275K – 4002^{o}C – 7236^{o}F	
Termal Genleşme Katsayısı	0,0000083 cm/cm/^{o}C (0^{o}C)	
Kondüktivite	Elektriksel: 1.0E-12 106/cm	Termal: 0,274 W/cmK
Yoğunluk	2,34 g/cc (300K)	
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal	
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa	
Atomizasyon Entalpisi	573,2 kJ/mol (25^{o}C)	
Füzyon Entalpisi	22,18 kJ/mol	
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol	
Sertlik	Mohs: 9,3	Vickers: 49000 MNm^{-2}
Buharlaşma Isısı	489,7 kJ/mol	
Ergime Noktası	2573 K – 2300^{o}C – 4172^{o}C	
Molar Hacmi	4,68 cm^3/mol	
Fiziksel Durumu	(20^{o}C ve 1 atm) Katı	
Spesifik Isısı	1,02 J/gK	
Buhar Basıncı	0,348 Pa (2300^{o}C)	

2.2.2. Başlıca Bor Elementleri

Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Bor mineralleri; bünyelerinde farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup; ülkemizde en çok bulunan bor mineralleri; kolemanit tinkal, ve üleksit'dir. Dünya kolemanit rezervinin tamamına yakını ülkemizde bulunmaktadır (http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/bor-urunleri-hakkinda-bilgi, 2017).

Yaygın olarak bulunan bor minerallerinden bir tanesi bir tür aluminoborosilikat minerali olan ve yapısında %10'a kadar bor içerebilen Turmalin'dir. Ancak, sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olan tinkal ($Na_4B_4O_2$. $10H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7$. $4H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}$. $5H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_9$. $8H_2O$) kullanılmaktadır. Ticari maden yatakları sınırlı olup en çok Türkiye ve ABD'de bulunmaktadır (http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 2017).

Çizelge 2.2.2.1. Başlıca bor mineralleri

Tinkal	$Na_2\,B_4\,O_7$. $10H_2O$
Kernit	$Na_2\,B_4\,O_7$. $4H_2O$
Kolemanit	$Ca_2\,B_6\,O_{11}$. $5H_2O$
Üleksit	$Na\;Ca\;B_5\,O_9$.$8H_2O$
Datolit	$Ca_2\,B_2\,O_5$.$Si_2\,O_5$. H_2O
Hidroborasit	$Ca\;Mg\;B_6\,O_{11}$. $6H_2O$

2.2.3. Kimyasal Bor Bileşikleri

Dünyada yapay yollardan elde edilen ve değişik kullanım alanları olan bor sektöründe 180 civarında özel bor bileşikleri mevcuttur. Bu özel bor bileşiklerinin her biri farklı sektörlerde kullanılmaktadır. Bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanları; Boranlar, Borik Asit, Bor Triklorür, Sodyum Bor Hidrür, Potasyum Bor

Hidrür, Disodyum Oktaborat Tetrahidrat, Çinko Borat, Bor Karbür ve Bor Nitrür olarak sıralanır.

2.2.3.1. Boranlar

Boranlar, hidrojence zengin olduklarından enerji hammaddesi olarak kullanılan ve gelişmiş teknolojilere dayanan bor bileşiklerindendir. Boranlar, B_nH_{n+4} yapısındaki bor hidrürlerin genel adıdır. En önemlileri; B_2H_6 diboran, B_5H_9 pentaboran ve $B_{10}H_{14}$ dekaboran'dır. Termal stabilitesi yüksek olan boranlar, diboranların 120-240^oC sıcaklıkları arasında hidrojen vermesi ile üretilirler.

2.2.3.2. Borik Asit (H_3BO_3)

Borik asit, suda çözündüğünde zayıf asit özelliği gösteren beyaz bir tozdur ve genellikle kaplıca sularında bulunur. Beyaz yapraklar şeklinde kristallenen maddedir. Erime noktası 169^oC ve molekül ağırlığı 61,83 g/mol'dür. Borik asit kolemanit veya boraks gibi bor minerallerinin hidroklorik asit gibi asitler ile reaksiyona girmesi ile elde edilmektedir. Borik asit yaygın olarak; boron ve boraks bileşikleri gibi tuzların eldesinde, cam, seramik, deterjan, tarım, nükleer enerji ve tıp gibi alanlarda kullanılmaktadır.

2.2.3.3. Çinko Borat

Plastiklerde yanmayı geciktirici malzeme olarak kullanılan çinko boratlar alüminyum trihidrat ile birlikte kullanılmaktadır. Alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, kalay oksit ve melaminler performans geliştirici olarak kullanılmaktadır. Çinko borat bileşiği $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ yapısı ile kimyasal olarak ifade edilmektedir.

2.2.3.4. Sodyum Bor Hidrür

Sodyum bor hidrür ($NaBH_4$), trimetoksi boranın sodyum hidrür ile reaksiyonu sonucu meydana gelmektedir. Sodyum bor hidrür, genel olarak geri kazanılan kağıtların mürekkeplerinden arındırılmasına yönelik yüksek kaliteli kağıtların beyazlaştırılmasında ve parlaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Öte yandan, endüstrideki atık suların arındırılması ve ağır metallerin bu sulardan uzaklaştırılmasında, ilaç sanayisinde, cilt bakımı ve ev ürünlerinde istenmeyen kokuların giderilmesinde ve oto endüstrisinde kullanılmaktadır. Sodyum bor hidrürün iyi bir hidrojen kaynağı olması nedeniyle katı füze yakıtlarında, jet motorları ve roketlerde saf hidrojen kaynağı olarak kullanılmaktadır.

2.2.3.5. Potasyum Bor Hidrür

Potasyum bor hidrür, birçok alanda sodyum bor hidrürün yerine kullanılmaktadır. Özel olarak, tekstil boyalarının, antibiyotiklerin ve vitaminlerin üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, trialkil boran, diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak kullanılır. Organik bileşiklerdeki hidroksit gruplarının korunmasında, alkoller, fenoller, dioller, şekerler ve diğer bileşiklerdeki hidroksit gruplarının hızlı bir şekilde tepkimeye girmesini sağlar.

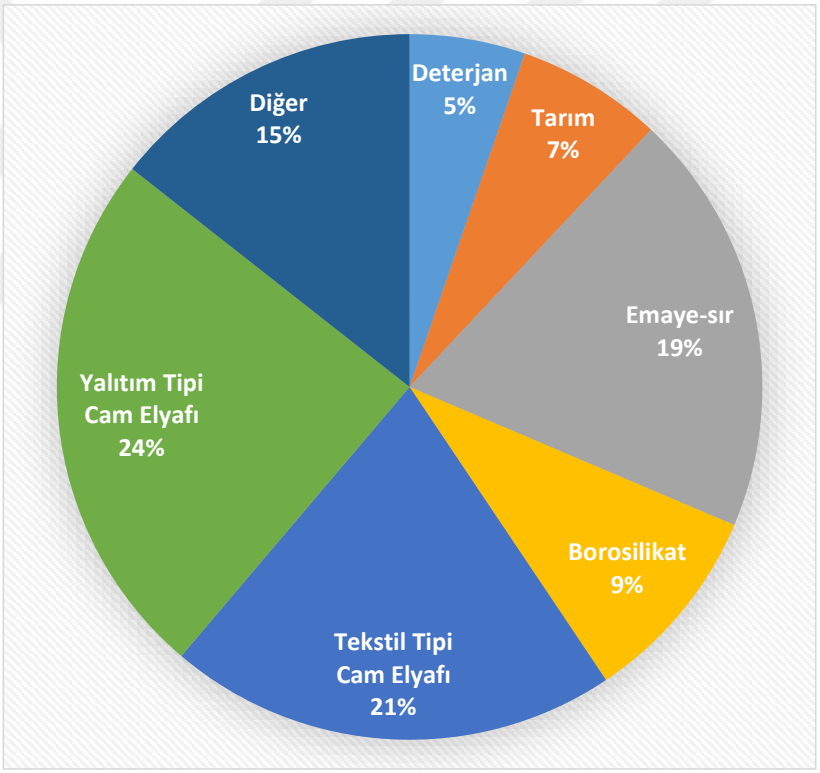
2.2.3.6. Bor Nitrür

Bor nitrür yoğunluğu 2,27 g/cm^3, ergime sıcaklığı 3000°C olan beyaz renkte bir bileşiktir. Başlıca kullanım yerleri; yüksek termal iletkenlik istenen alanlarda, aşınmaya dayanıklı malzeme üretiminde, düşük termal genleşmesi ve yüksek elektrik direncinin gerektiği yerlerde, yüksek mikrodalga geçirgenliği beklenen alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Anonim 2015).

2.2.4. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Bor ürünleri uzay ve hava araçları, hava yastıklarında ateşleyici, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, zırh ve kurşun geçirmez yelekler, termik izolasyon, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, ısıya dayanıklı camlar, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi beş yüze yakın alanda kullanılmaktadır. Ancak tüketilen bor ürünlerinin %80'e yakını cam, seramik, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır.

Çizelge 2.2.4.1. Bor bileşiklerinin kullanım alanları (http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/bor-urunleri-hakkinda-bilgi, 2017)



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, yapılması hedeflenen malzemeler için sentez şartlarının ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi, fonksiyonelleştirilmesi ile katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda literatür araştırması yapılarak ilk olarak bor içermeyen SBA-15 ve bor içeren (bor kaynakları olarak borik asit, potasyum bor hidrür ve tri-izopropil borat kullanılarak) SBA-15-$B(OH)_3$, SBA-15-KBH_4 ve SBA-15-TİB' in sentezleri hidrotermal sentez yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu malzemeler post (grafting) metotla sülfonik asit ile fonksiyonelleştirilip katalizör olarak test edilmiştir. Tez kapsamında yapılan sentez ve karakterizasyon işlemleri ile ilgili ayrıntılar aşağıdaki başlıklarda verilmiştir.

3.1. Sentez Çalışmaları

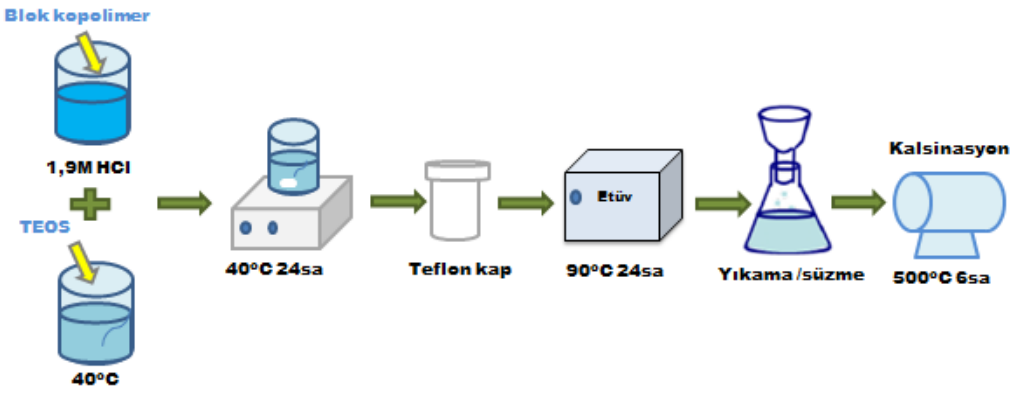
Çalışmanın ilk aşamasında, SBA-15 ve farklı bor kaynakları kullanarak bor katkılı B-SBA-15 malzemeleri sentezlenmiştir. İkinci aşamada ele geçen malzemelere bir organoalkoksisilan olan 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTMS) kullanarak post modifikasyon yöntemiyle tiyol (-SH) uç gruplarının takılması sağlanmıştır. Sonuç malzemeler H_2O_2 ile muamele edilerek tiyol gruplarının sülfonik asit gruplarına yükseltgenmesi sağlanmıştır. Ele geçen bor katkılı ve katkısız heterojen asit katalizörleri çeşitli esterleşme reaksiyonlarında test edilmiştir. Bu katalizörlere ait bilgiler bu bölümde anlatılmıştır.

3.1.1. Saf SBA-15 ve B-SBA-15 Malzemesinin Sentezlenmesi

SBA-15 malzemesinin sentezi, hidrotermal metod kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif malzeme olarak triblok kopolimer PEO_{20}-PPO_{70}-PEO_{20} [Pluronik123, Aldrich], silika kaynağı olarak tetraetoksisilan [TEOS, Merck, %99,9], çözücü olarak deiyonize su ve asit kaynağı olarak 1,9 M'lık hidroklorik asit [HCl, Merck, %37] çözeltisi kullanılmıştır.

Saf SBA-15 sentezine ait detaylı bilgi aşağıda sırası ile verilmiştir:

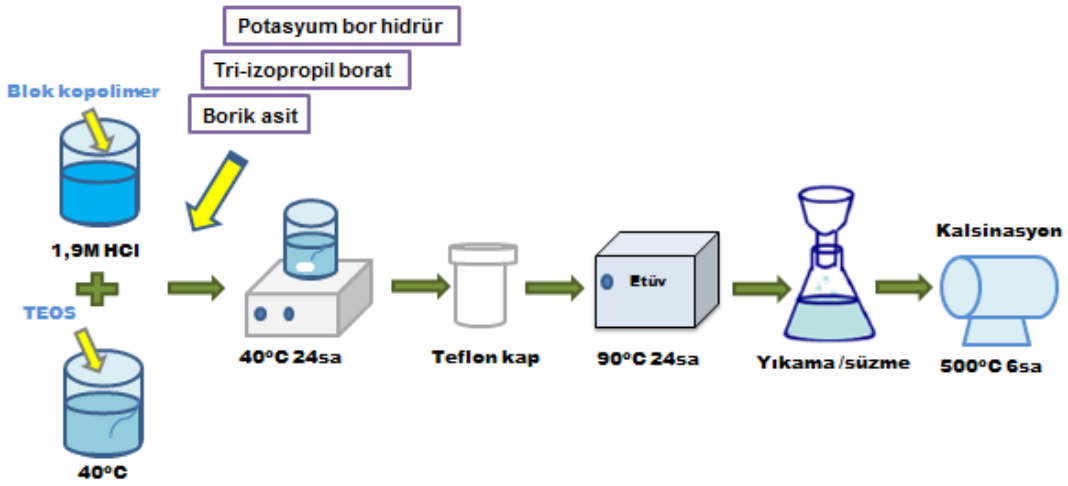
- 4 g yüzey aktif madde (P123), 125 mL 1,9 M HCl çözeltisinde çözülmüştür ve karışımın sıcaklığı 40ºC'ye arttırılmıştır.
- Sıcaklık sabit tutularak 8,5 g (9,11 mL) silika kaynağı (TEOS) damla damla sentez çözeltisi üzerine eklenmiştir.
- Çözeltinin sıcaklığı 40ºC'ye sabitlenerek ve 24 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda sabit sıcaklık ve karıştırma hızında karıştırılmıştır.
- Jelleşmenin gerçekleşmesi için, 24 saatin sonunda sentez çözeltisi teflon şişe içerisine alınarak 90ºC'de 24 saat boyunca etüvde bekletilmiştir.
- Etüvden çıkarılan karışım deiyonize su ile yıkanarak süzülmüştür ve gece boyunca 60 ºC' de kurutulmuştur.
- Kurutulan numune kalsinasyon fırınında 500ºC'de 6 saat kalsine edilerek P123 uzaklaştırılmış böylece destek yapı elde edilmiştir.



Şekil 3.1.1.1. Saf SBA-15 sentezinin şematik gösterimi

B-SBA-15 malzemesinin sentezi için SBA-15'in yapısına mol oranları (SiO_2/B_2O_3=30 olacak şekilde) farklı bor kaynakları eklenmiştir. Bu işlem için;

- 4 g yüzey aktif madde (P123), 125 mL 1,9 M HCl çözeltisinde çözülmüştür ve karışımın sıcaklığı 40°C'ye arttırılmıştır.
- Sıcaklık sabit tutularak 9,11 mL silika kaynağı (TEOS) damlalar halinde sentez çözeltisi üzerine eklenmiş; aynı zamanda bor kaynağı olarak borik asit, tri-izopropil borat ve potasyum bor hidrür hesaplanan miktarlarda konulmuştur.
- 24 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 40°C'de karıştırılmıştır.
- 24 saat sonunda çözelti, teflon şişelere alınıp 90°C'de 24 saat boyunca etüvde bekletilmiştir.
- Süzme işlemi yapılarak bir gece 60°C'de kurutulmuş ve daha sonra numune 500°C'deki fırında 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutularak istenen numuneler elde edilmiştir.



Şekil 3.1.1.2. B-SBA-15 sentezinin şematik gösterimi

3.1.2. Saf SBA-15 ve B-SBA-15 Malzemesinin Post Sentez ile –SO_3H Fonksiyonelleştirilmesi

Bu metot grafting metodu olarak da bilinir. Yukarıdaki sentez basamakları izlenerek saf SiO_2 (SBA-15) ve SiO_2/B_2O_3 mol oranı 30 olacak şekilde bor kaynakları ilave edilerek maddeler hazırlanmıştır. Elde edilen SBA-15 ve B-SBA-15 maddelerinin asit ile fonksiyonelleştirilmesi için bunlardan ikişer gram tartılıp 100^oC'de vakum etüvünde 1 saat bekletilmiştir. Etüvden alınan maddelerin üzerine 100 mL toluen ilave edilip 2,1 mL MPTMS ise yaklaşık 10 dakikalık bir sürede yavaş yavaş eklenmiştir. Bu işlemden sonra Şekil 3.1.2.1'deki düzenekte 20 saat reflüks yapılmış daha sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1.2.1. Fonksiyonelleştirme sırasında kullanılan reflüks düzeneği

Süzülen maddeler ile 200 mL diklorometanda 40^oC'de soxhlet başlatılmıştır. Bu soxhlet düzeneği ise Şekil 3.1.2.2'deki gibi kurulmuştur.



Şekil 3.1.2.2. Kullanılan soxhlet düzeneği

Maddelerin birkaç kez devir yapması sağlanarak deney sonlandırılmıştır. Elde edilen maddeler 40ºC'de iki gün bekletildikten sonra üzerine 21,5 mL %35' lik H_2O_2 eklenerek oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp etüvde kurumaya bırakılmıştır. Bu işlem sonucunda sülfonik asit fonksiyonelleşmesi sağlanan SBA-15-SO_3H ve B-SBA-15-SO_3H malzemeleri elde edilmiştir.



Şekil 3.1.2.3. SBA-15 ve B-SBA-15'in malzemesinin post sentez ile –SO_3H fonksiyonelleştirilmesi

3.1.3. Fonksiyonelleştirilen Örneklerin Asit Kapasitelerinin Tayini

Sentezlenen SBA-15-SO_3H, SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$, SBA-15-SO_3H-TİB ve SBA-15-SO_3H-KBH_4 örneklerinden 3'er adet olmak üzere 0,05'er gram tartılıp 12 erlene konulmuştur. Erlenlerin üzerlerine 2 M NaCl çözeltisinden 10 mL konarak içerisine magnet atılarak ağızları parafin ile kapatılmıştır. Çoklu karıştırıcı üzerinde 24 saat karıştırıldıktan sonra örneklere ikişer damla fenolftalein damlatılarak ayarlı 0,01 N NaOH ile titre edilmiştir. Bulunan titrant hacimleri, 0,01 N NaOH'ın molaritesi ile çarpılarak tartılan kütlelere bölünüp üç tanesinin ortalaması alınmış ve asit kapasiteleri hesaplanmıştır. Asit kapasitelerinin hesaplandığı formül (3.1) numaralı bağıntıda paylaşılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1.4.1'de verilmiştir.

$$\text{Asit Kapasitesi } (mmol\ H^+/g) = \frac{M_{NaOH} \times V_{titrant}}{g_{katalizör}} \quad (3.1)$$

3.2.Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1. XRD Analizi (X-Işını Kırınımı)

Deneysel çalışmada sentezlenen maddelerin düzenli gözenek diziliminde meydana gelecek değişikliklerin belirlenebilmesi için Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde CuK_α ışın kaynaklı 'Bruker' marka XRD cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır. SBA-15 örneklerinin karakteristik 3 ana pikinin belirlenebilmesi için Bragg açısı (2θ) 0,5º ile 3º arasında (düşük açılı XRD kırınımı) kırınım desenleri 10º ile 55º arasında (yüksek açılı XRD kırınımı) amorf yapının spektrumu alınmış, yapıya yerleştirilen bor kaynağının SBA-15 destek malzemesi içerisinde yarattığı farklılık Bölüm 4'te yorumlanmıştır.

3.2.2. BET/BJH Analizi

Elde edilen borlu ve borsuz SBA-15-SO_3H katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmi gibi değerlerini belirlemek için azot

adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinden yararlanılmıştır. Örneklerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri 77 K'de "Quantochrome Autosorb 1C sorpsiyon Cihazı" ile Bilecik Şeyh Edebali Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (MARAL) yapılmıştır. Yüzey alanları Brunauer-Emmet-Teller (BET) metodu ile gözenek boyut dağılımları ise Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir.

3.2.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Sentezlenen numunelerin yapılarında bulundurdukları fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizleri Uludağ Üniversitesi, Kimya Bölümündeki Therma Nicolet 6700 marka FTIR cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir.

3.2.4. SEM Analizi

Sentezlenen malzemelerin yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, Uludağ Üniversitesi Mikroskopi Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss Supra 50VP model SEM cihazı ile alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir.

3.2.5. ICP/OES Analizi

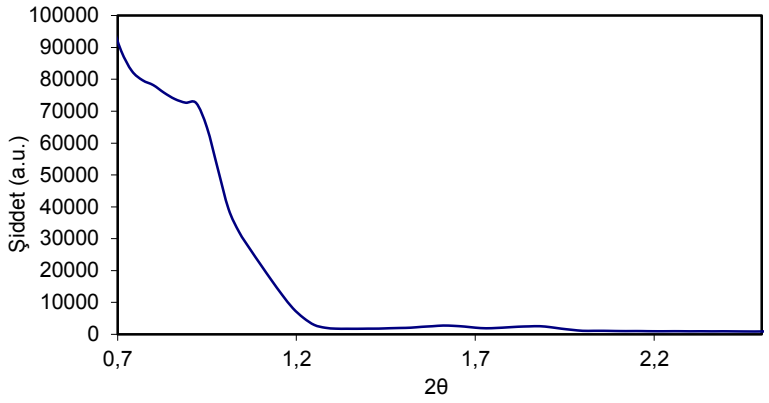
Deneyler sonucunda elde edilen numunelerin yapısındaki bor miktarları ve dağılımları hakkında bilgi almak amacıyla ICP/OES analizi, ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

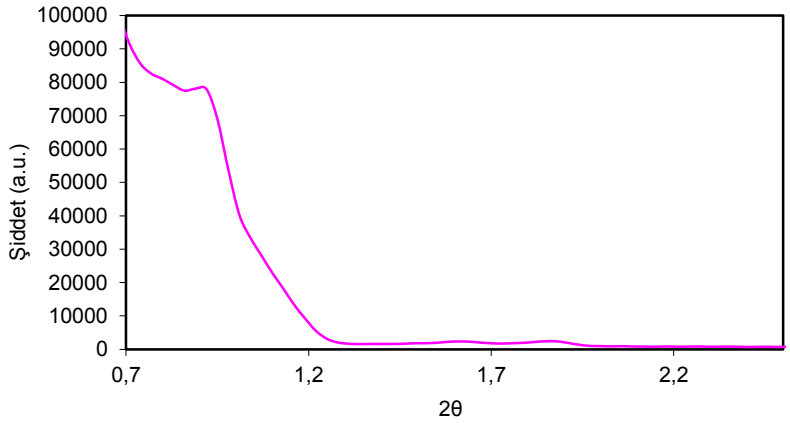
4.1. Post Sentez ile Fonksiyonelleştirilmiş Maddelerin Sonuçları

4.1.1. XRD Analizi (X-Işını Kırınımı)

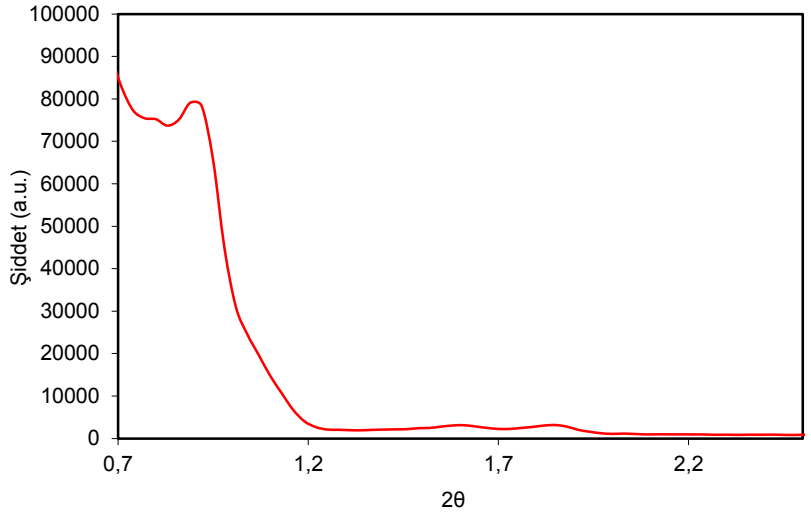
Bor içermeyen saf silika katalizörü SBA-15-SO_3H ve üç farklı bor kaynağı $B(OH)_3$, $((CH_3)_2CHO)_3B$ ve KBH_4 kullanılarak hazırlanmış SBA-15–SO_3H–$B(OH)_3$, SBA-15–SO_3H–TIB, SBA-15–SO_3H–KBH_4 katalizörlerinin XRD kırınım desenleri Şekil 4.1.1.1, Şekil 4.1.1.2, Şekil 4.1.1.3, ve Şekil 4.1.1.4'te gösterilmiştir.



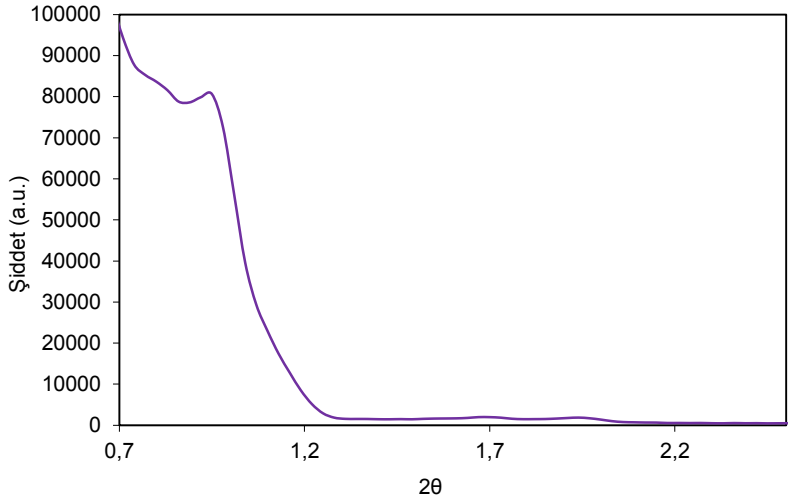
Şekil 4.1.1.1. Saf SBA-15-SO_3H için XRD spektrumu



Şekil 4.1.1.2. SBA-15–SO_3H–$B(OH)_3$ için XRD spektrumu

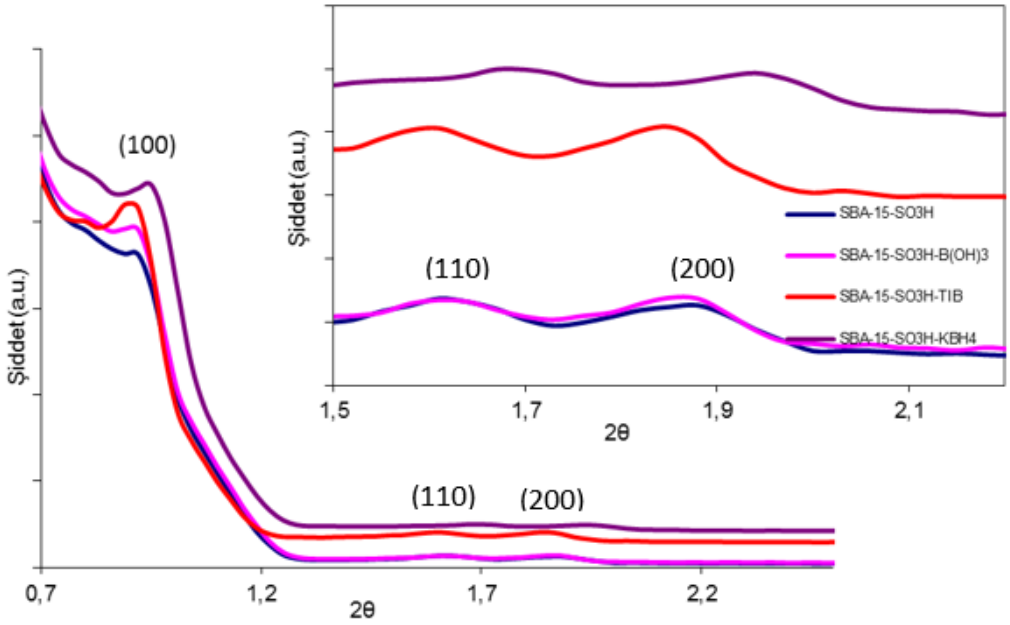


Şekil 4.1.1.3. SBA-15–SO_3H–TIB için XRD spektrumu



Şekil 4.1.1.4. SBA-15–SO_3H–KBH_4 için XRD spektrumu

Örneklerin XRD spektrumları Şekil 4.1.1.5'de bir arada gösterilmiştir. Tüm katalizörler, mezogözenekli malzemeler için karakteristik desenlerle uyuşan, 0,9º'de keskin bir pik ve yaklaşık 1,6º ve 1,8º'de iki küçük pik ile mezo yapı ile uyumlu bir model sergilemiştir.

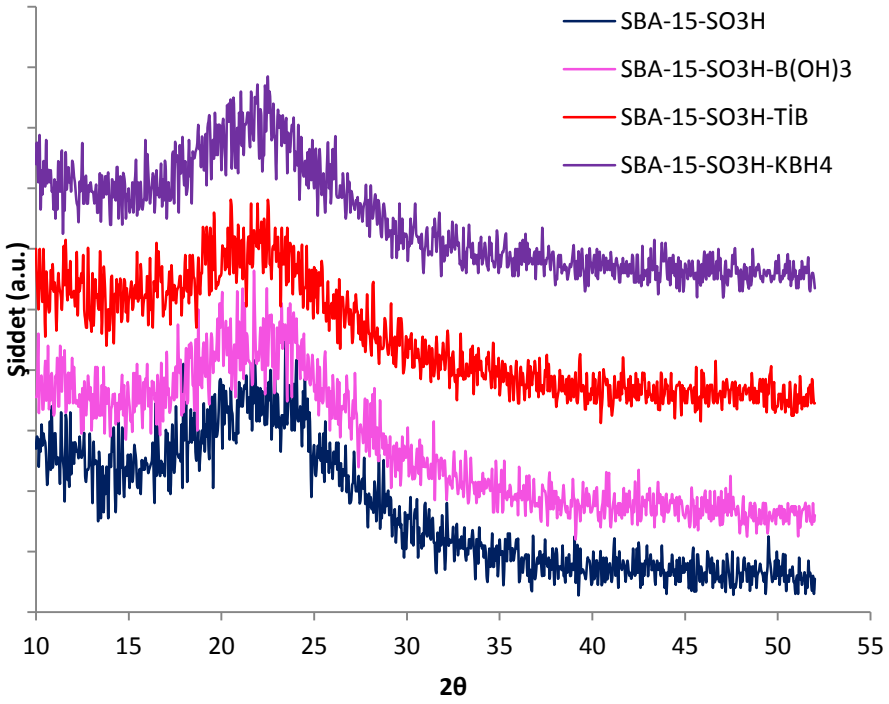


Şekil 4.1.1.5. Saf SBA-15-SO_3H ve bor içeren SBA-15-SO_3H örnekleri için düşük açılı XRD spektrumları

Yukarıdaki pikler *p6mm* uzay grubu ile 2D hekzagonal mezo yapının (100), (110) ve (200) yansımalarına endekslenir (Wu ve ark. 2004). Katalizörler için yukarıdaki piklerin hepsinin bulunması ile hekzagonal yapının bor katılmasından sonra da korunduğu gösterilmiştir. SBA-15-SO_3H-KBH_4 örneği diğer numunelere kıyasla daha yüksek kalitede bir XRD deseni vermiştir. (100) piki daha keskin ve daha yoğundur. Kolloidal parçacıklarla zıt yüke sahip olan iyonlar yüzeye adsorbe edildiğinde, parçacıkların yükleri ve dolayısıyla aralarındaki itme kuvveti azaltılır. Yüklerin denkliğinin daha büyük olması nedeniyle artan elektrostatik çekim sonunda Si-O-B bağının stabilitesi artmıştır. Bu nedenle, KBH_4'ü bor kaynağı olarak kullanmak, daha düzenli bir yapıya neden olmuştur.

Örneklerin önemli kristal parametreleri Çizelge 4.1.4.1'de verilmiştir. d_{100} büyüklükleri hekzagonal *p6mm* uzay grubuna ait değerler ile uyumludur. Saf SBA-15-SO_3H ile karşılaştırıldığında B-SBA-15-SO_3H örneklerinin d_{100} değerleri biraz daha düşüktür. Örneklerin d_{100} değerlerinin azalması borun SBA-15-SO_3H'ın silika iskeletine başarılı sübsitüsyonu nedeniyledir. d_{100} değerinin küçülmesi, bor katılması ile M-O bağ uzunluğunun kısalmasından dolayıdır (Borun atom yarıçapı silisyumunkinden

küçüktür). Bu düşüş birim hücre parametresinin azalmasına da sebep olur ve bor katılan örneklerdeki (100) düzlemi için hesaplanan birim hücre parametresi a_o'ın azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek açılı XRD spektrumu amorf SiO_2 nedeniyle (Şekil 4.1.1.6) 22^o 'de (2θ) geniş bir yansıma göstermektedir. Bor kaynaklarının düşük yüklenmesi nedeniyle bor ile ilgili pikler görülmemektedir.



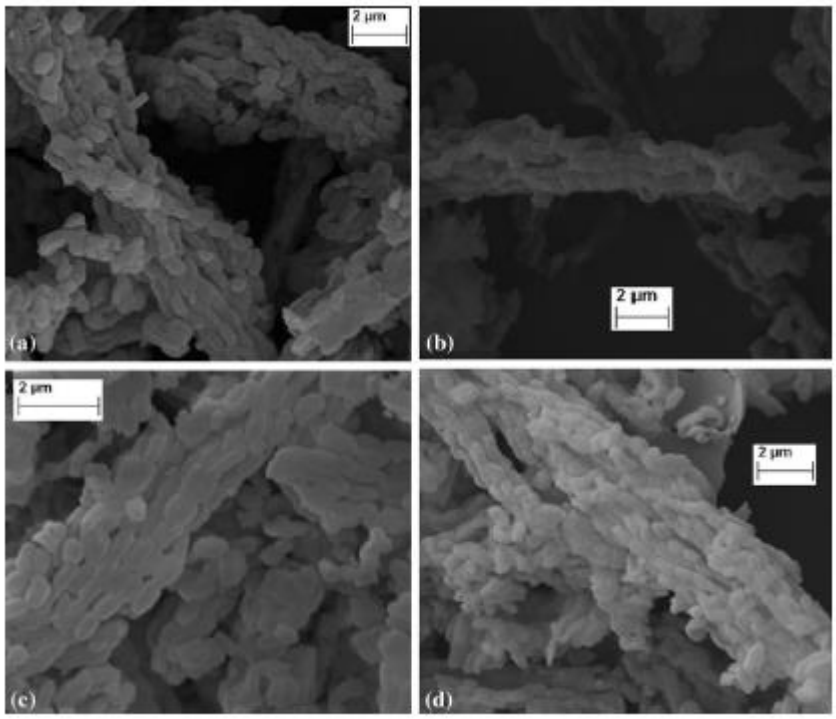
Şekil 4.1.1.6. Saf SBA-15-SO_3H ve B-SBA-15-SO_3H örnekleri için yüksek açılı XRD spektrumu

4.1.2. SEM Analizi

SBA-15-SO_3H ve SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$, SBA-15-SO_3H-TIB ve SBA-15-SO_3H-KBH_4 örneklerinin yapısı ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile analiz edildi. Şekil 4.1.2.1 (a-d)'de tipik SEM görüntüleri sırasıyla SBA-15-SO_3H ve B-SBA-15-SO_3H örnekleri için sunulmuştur.

SBA-15-SO_3H durumunda (Şekil 4.1.2.1(a)), oldukça üniform boyuta sahip bir mikro yapıyla sonuçlanan şerite benzer agregatlar görülmüştür. Her bir şerit benzeri yapı pek

çok lif dilimlerinin paketlenmiş hallerini temsil etmektedir. B-SBA-15-SO_3H durumunda, bor içeriği düşük olduğu için önemli bir morfolojik değişim yoktur. Şerit benzeri yapıların ortalama büyüklüğü değişmese de, B-SBA-15-SO_3H örnekleri için uzamış hekzagonal prizmaya dönüşüm gibi morfolojide çok az değişiklikler vardır.

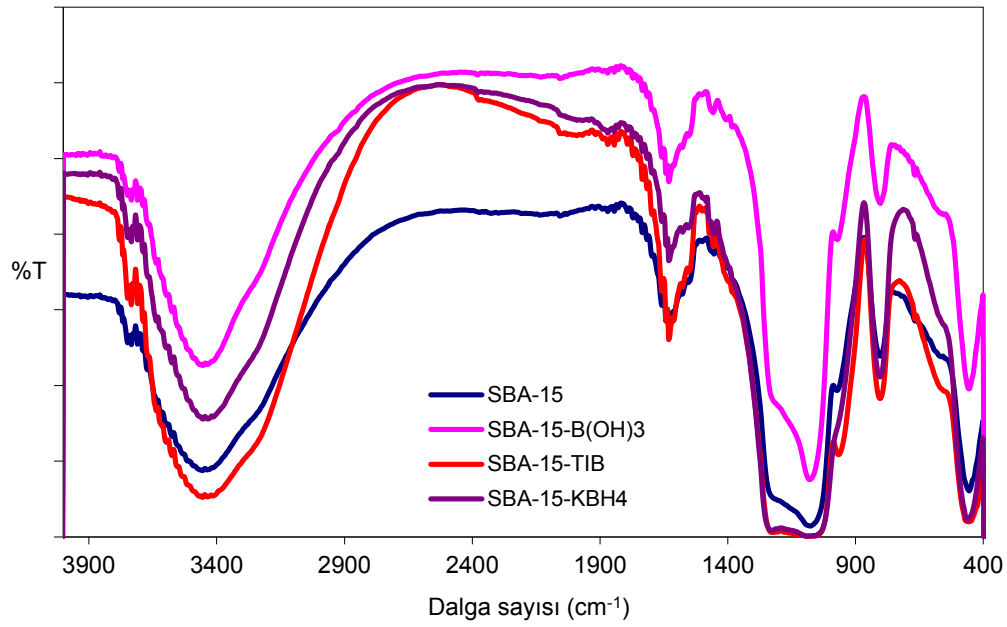


Şekil 4.1.2.1. SBA-15-SO_3H ve B-SBA-15-SO_3H örneklerinin SEM fotoğrafları; a) SBA-15-SO_3H b) SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$ c) SBA-15-SO_3H-TIB d) SBA-15-SO_3H-KBH_4

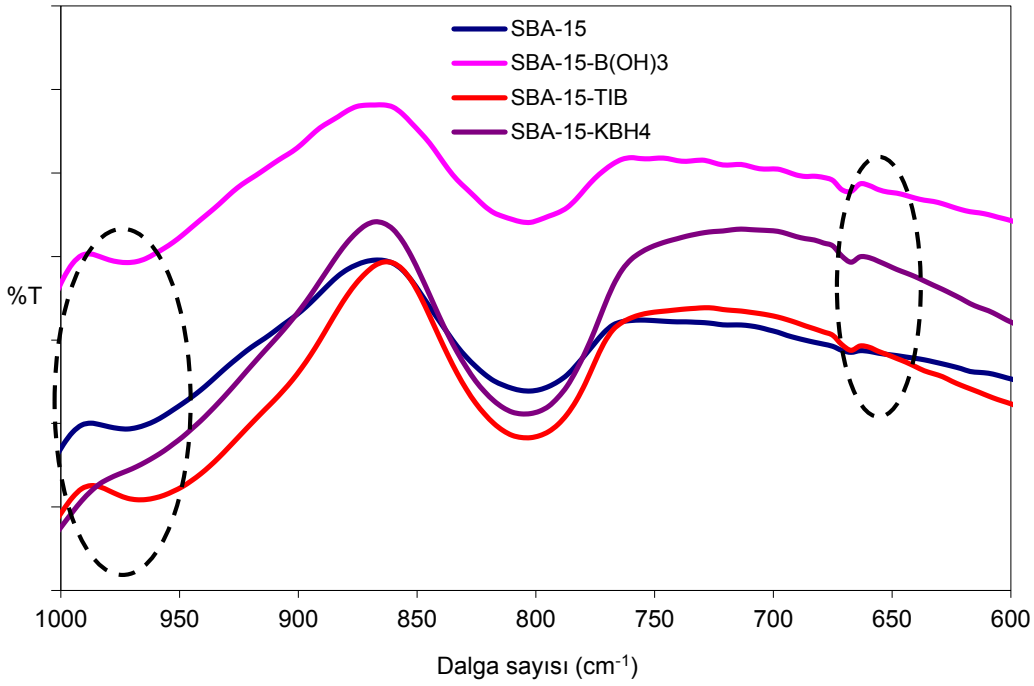
4.1.3. FTIR Analizi

Şekil 4.1.3.1 ve Şekil 4.1.3.4'teki 400-4000 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumları tetrahedral SiO_4'ün karakteristik bantları ile sırasıyla bor ve sülfonik asit gruplarının katılmasıyla bu bantlardaki değişmeleri içermektedir. Bütün spektrumlar, 1120-1020 cm^{-1} arasındaki Si-O bağları ile, 840-790 cm^{-1} ve 460-400 cm^{-1} aralığındaki Si-O-Si bağlarıyla karakterize edilmektedir. 920-950 cm^{-1}'deki Si-OH ve 1620 cm^{-1}'deki H-O-H bantları, uç hidroksil gruplarının ve adsorbe edilmiş suyun varlığını göstermektedir. Şekil 4.1.3.4'te SBA-15 ve B-SBA-15 (Şekil 4.1.3.1) spektrumlarından farklı olarak, 1000 ile 1200 cm^{-1} arasındaki bandın genişlemesi gözlenmektedir, çünkü SO_3H

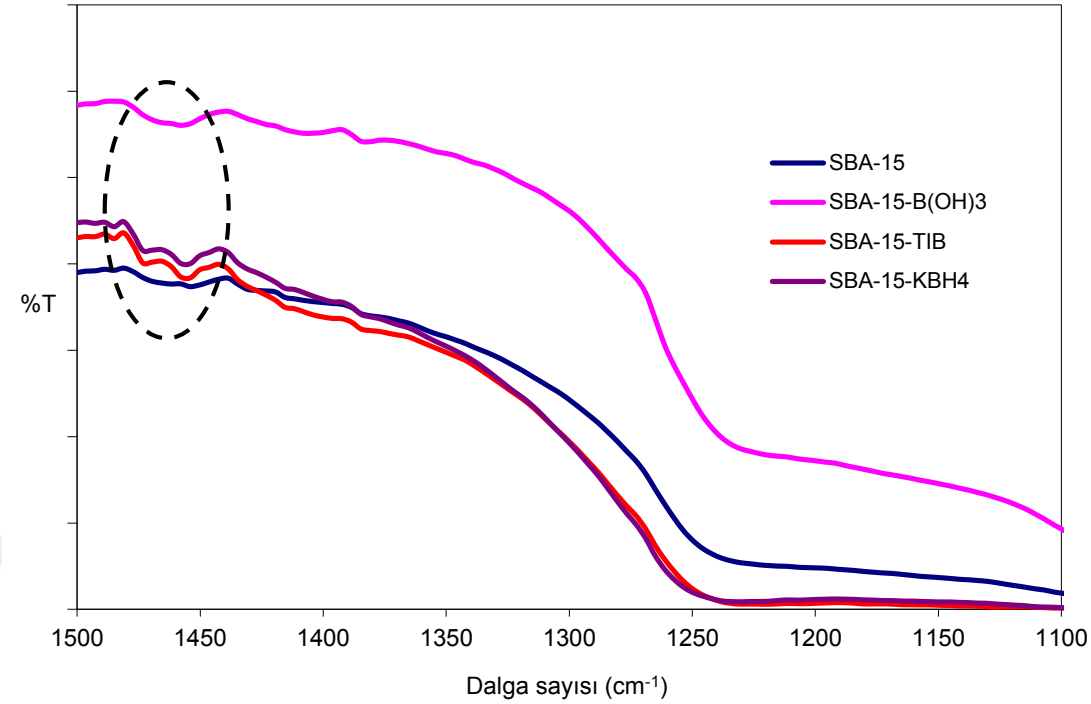
gruplarına ait 1190 ve 1036 cm^{-1}'deki pikler ile silika yapıya ait pikler üst üste çakışmaktadır.



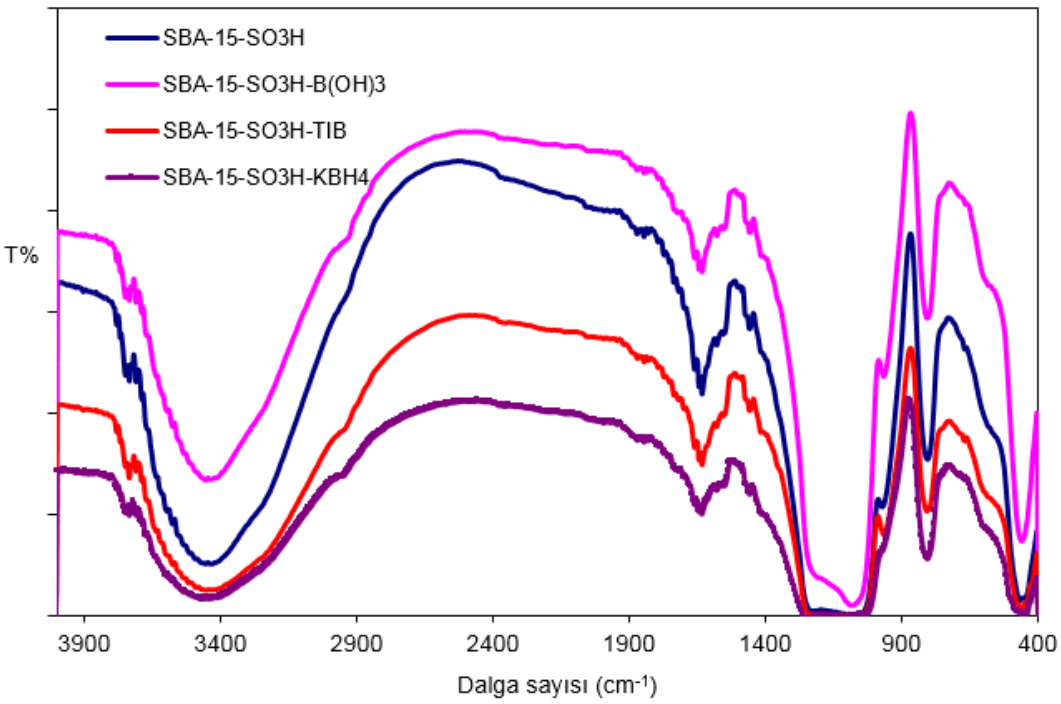
Şekil 4.1.3.1. Saf SBA-15 ve B-SBA-15 örneklerinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.1.3.2. 600 ile 1000 cm^{-1} arasındaki saf SBA-15 ve B-SBA-15 örneklerinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.1.3.3. 1100 ile 1500 cm^{-1} arasındaki saf SBA-15 ve B-SBA-15 örneklerinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.1.3.4. Sülfonik asit ile fonksiyonelleştirilmiş örneklerin (SBA-15-SO_3H ve B-SBA-15-SO_3H) FT-IR spektrumu

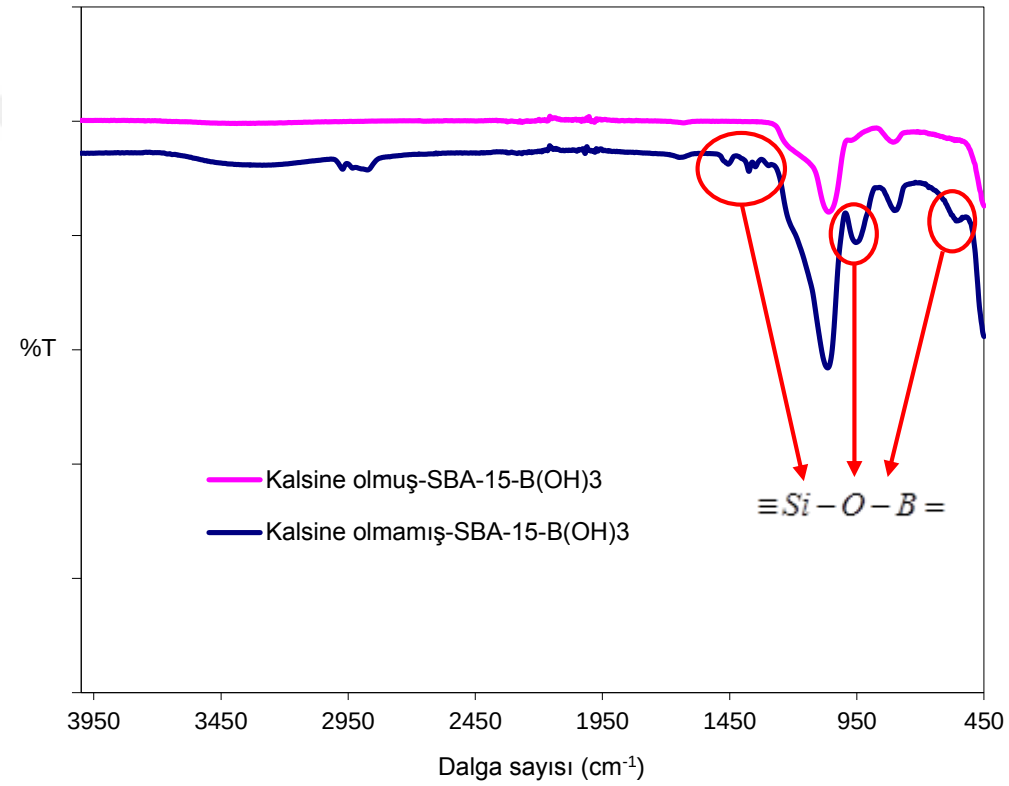
Bor, 1500-1300 cm^{-1}'deki B-O ve 1195 cm^{-1}'deki B-OH pikleri ile kendini gösterir (Soraru ve ark. 1999). Literatürde 930-915 cm^{-1} ve 675 cm^{-1}'deki B-O-Si bantlarının borosiloksan köprülerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca, 920 cm^{-1}' deki bant, dört kordinasyonlu bora atfedilirken, 1380 cm^{-1}'deki bant, üçlü kordinasyonlu bora atfedilmektedir. Borosiloksan köprülerine ait pikleri ayırt etmek zor olduğundan, bor içeren numunelerin yapısal değişimini netleştirmek için numunelerin FT-IR spektrumları parça parça incelenmiştir (Şekil 4.1.3.2 ve Şekil 4.1.3.3). Birinci bölümde, saf-silika yapı (SBA-15) için 675 cm^{-1}'deki bant esasen mevcut değildir; ancak, ~980 cm^{-1}'deki bant zayıf olarak görülmektedir (Şekil 4.1.3.2). ~980 cm^{-1}'deki bu bant, kalsine edilmiş saf SBA-15-SO_3H'de bulunan silanol grubundan da kaynaklanmaktadır. FT-IR spektrumunun ikinci bölümünde, saf silika SBA-15'den farklı olarak 1450 ve 1500 cm^{-1} arasında da borun varlığına ilişkin başka B-O bantları da görülmektedir.

Üç koordineli bor elektron eksikliği nedeniyle, su gibi nükleofilik moleküller tarafından kolayca saldırıya uğrar. Bu nedenle, malzemenin borlu kısımları, borosiloksanı oluşturmak üzere yoğunlaşmadan ziyade hızlı bir şekilde hidroliz olurlar. Isıtma işlemi süresince borun bir kısmı silika ağı ile yoğunlaşan borosiloksan oluşturmak üzere toplanırken bir kısmı yüksek kalsinasyon sıcaklığında (500°C) buharlaştırma ile kaybolmuştur (Xiu ve ark. 2007). Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş SBA-15-$B(OH)_3$ için bu değişiklik Şekil 4.1.3.5'te kanıtlanmıştır. Şekil 4.1.3.5'te, 980 cm^{-1} ve 675 cm^{-1}'de ve 1300 cm^{-1} ile 1500 cm^{-1} arasındaki tüm bantların kalsinasyondan sonra kaybolduğu sonucuna varılmıştır. Soraru ve arkadaşlarının çalışmasına göre $Si(OR)_4$'den SiO_2-B_2O_3 elde etmek için sol-jel işlemi sırasında, (R≡Me, Et) borosiloksan köprüleri aşağıda belirtilen (4.1) numaralı reaksiyon aracılığıyla çözelti ortamında ilk basamakta oluşmaktadır:

$$\equiv Si - OH + HO - B = \rightarrow \equiv Si - O - B = + H_2O \qquad (4.1)$$

Ardından kondenzasyon reaksiyonları borosiloksan bağlarını hidroliz edebilen su konsantrasyonunun artmasına yol açar, böylece son jelde B-O-Si bağları bulunmaz. Bu modele göre, bor katılmış numunelerde gözlenen 675 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} küçük piklerin varlığı aşağıdakilere atfedilir: i; Sol-jel işleminin son aşamaları sırasında tamamen

hidroliz olmamış çözelti ortamında oluşmuş borosiloksan köprüleri veya ii; hidrolize karşı kararlılık gösteren B-O-Si köprüleridir. TIB durumunda (Şekil 4.1.3.3) 1450 ve 1500 cm^{-1} arasındaki bantlar $B(OH)_3$'e kıyasla daha belirgindir. Borosiloksan köprülerine yakın -OH gruplarının yerine organik grupların varlığı, borosiloksan bağlarını suyun saldırısına karşı koruyucu etki göstermiştir. Yüksek sterik engellerinden ötürü, izopropil kısımlarından gelen koruma, hidroksil gruplarına kıyasla daha yüksek olmalıdır (Soraru ve ark. 1999).



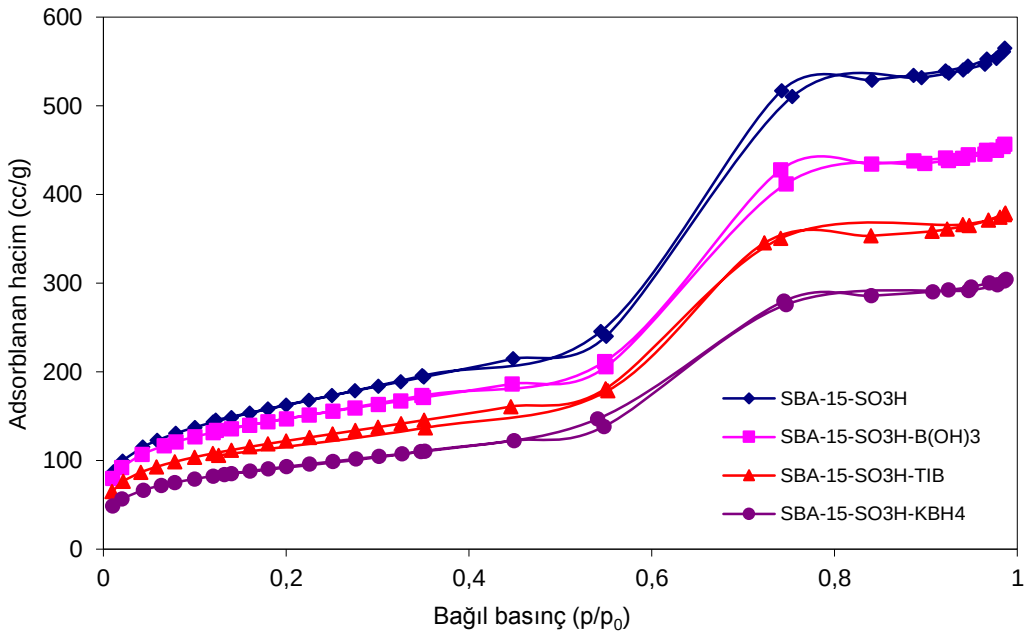
Şekil 4.1.3.5. Kalsine olmuş ve kalsine olmamış B-SBA-15 örneklerinin FT-IR spektrumu

4.1.4. N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon

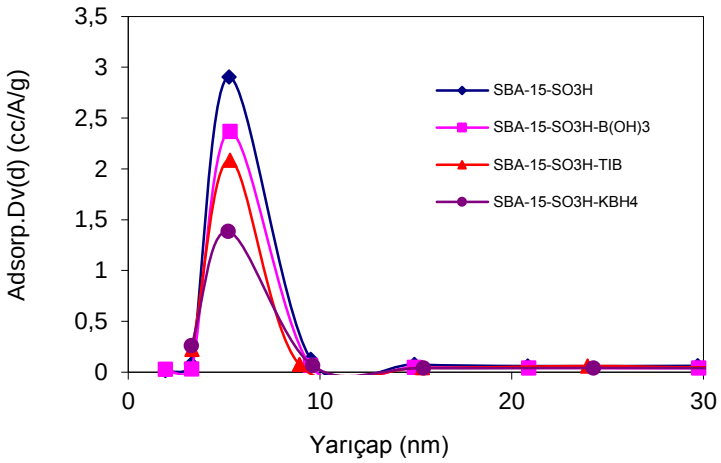
Şekil 4.1.4.1'de SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$, SBA-15-SO_3H-TIB ve SBA-15-SO_3H-KBH_4 ve SBA-15-SO_3H örneklerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri verilmiştir. Bu dört izoterm, mezogözenekli malzemelerin tipik tip IV izoterm şeklini ortaya koymaktadır. İzotermlerin tümü, p/p^o = 0,6-0,7'de keskin bir sıçrama ile birbirine

benzerdir ve bu mezogözenekler içerisinde kapiler kondenzasyonun bir göstergesidir (Grieken ve ark. 2009).

SBA-15-SO_3H-KBH_4'e karşılık gelen sıçrama, düşük gözenek hacimleri nedeniyle biraz farklılık gösterir. Bu durum, silika yapı ile bor arasındaki daha fazla etkileşimden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1.4.2, BJH modelinin desorpsiyon kolundan hesaplanan gözenek boyutu dağılım eğrilerini göstermektedir. Görünüşe göre, farklı bor kaynaklarıyla hazırlanan tüm numunelerin ortalama gözenek boyutları 5,2-5,6 nm aralığındadır. Tüm numuneler oldukça yüksek BET yüzey alanına ve mezogözeneklere sahiptirler (Çizelge 4.1.4.1). Bununla birlikte, gözenek boyutu dağılımlarının bor katılmış örneklerde biraz daha genişlemiş olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.1.4.1. Saf ve B-SBA-15-SO_3H örneklerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri



Şekil 4.1.4.2. Saf ve B-SBA-15-SO_3H örneklerinin BJH grafiği

Çizelge 4.1.4.1. Katalizör örneklerinin XRD, ICP/OES, BET/BJH ve titrasyon yöntemleri ile belirlenen fiziko-kimyasal ve yapısal özellikleri

Örnekler	d_{100} (nm)	a_{100} (nm)	B% (ICP)[a]	S_{BET} (m^2g^{-1})	d_{pore} (nm)	V_{pore} (cm^3/g)	Asit Kapasitesi ($mmolH^+/g$)[b]
SBA-15-SO_3H	9,97	11,51	-	623,3	5,57	0,872	0,907
SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$	9,91	11,44	0,021	494,2	5,50	0,679	1,218
SBA-15-SO_3H-TIB	9,91	11,44	0,023	419,1	5,48	0,574	1,183
SBA-15-SO_3H-KBH_4	9,29	10,73	0,079	357,9	5,26	0,471	1,005

[a] standart hata: ± 0,001, [b] standart hata: ± 0,023

4.1.5. ICP/OES Analizi

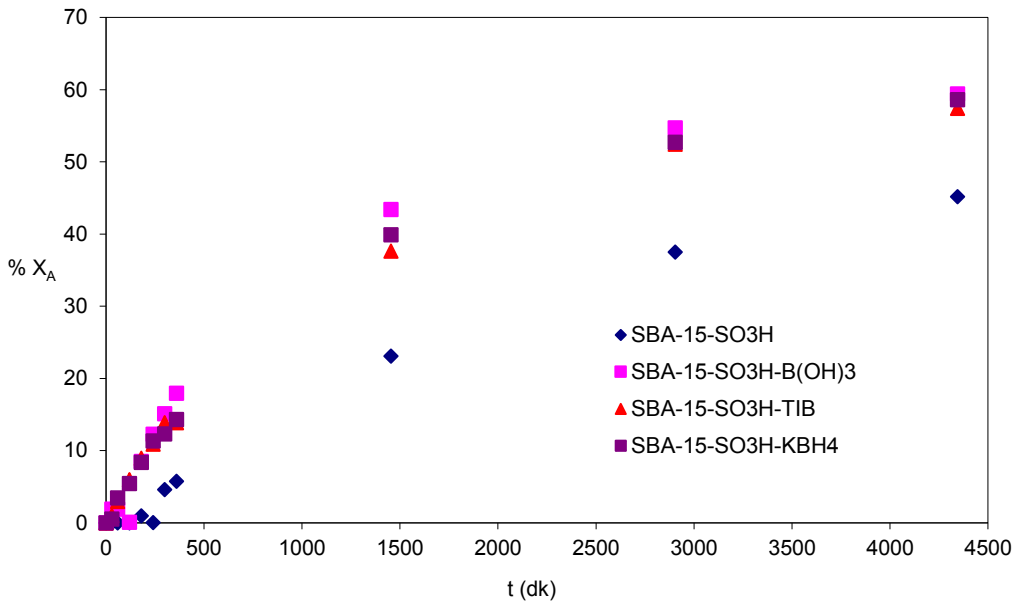
Bor, örneklere sentez sırasında (hidrotermal sentezdeki gibi) katıldığında, SBA-15'in sentezi yüksek asitlik gerektirdiğinden ve yüksek asidik ortamda elementler katyonik formda bulunduğundan borun silisyum ile birlikte kondenzasyona uğraması zorlaşmaktadır. Ayrıca yüksek kalsinasyon sıcaklığı, mevcut bağlanmış bor türlerinin buharlaşmasına neden olmaktadır. Fakat örneklerin az da olsa bor içerip içermediğini test etmek için ICP/OES analizi (İndüktif Eşleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektrometresi) yaptırılmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.1.4.1'de verilmiştir. KBH_4'lü örneğin bor içeriğinin $B(OH)_3$ ve TIB'e göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç

XRD, FT-IR ve BET/BJH analizleriyle de desteklenmiştir. Tüm bu analiz sonuçları birleştirildiğinde Si-O-B (borasiloksan) bağının stabilitesinin KBH_4 katılmış örnekte en fazla olduğu (bor içeriği de en yüksek), bunun da yük dengeleyici katyonun (K^+) elektrostatik karakteriyle sağlandığı kanısına varılmıştır.

4.2.Katalizör Denemeleri

4.2.1. SBA-15-SO_3H ve B- SBA-15-SO_3H ile Katalizör Denemesi

Sentezlenen borlu ve borsuz katalizörlerden 0,5 g alarak, propiyonik asit ve metanol molar oranı (1:1) olacak şekilde 60ºC'de 500 rpm karıştırma hızında 1,4 dioksan çözücü ortamında ve toplam hacim 100 mL olacak şekilde esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında belirli sürelerde ölçümler alınmış ve reaksiyon % dönüşümleri Şekil 4.1.6.1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.1.1. Propiyonik asit-metanol esterleşmesine ilişkin reaksiyon dönüşümleri

Şekil 4.1.6.1.1'de görüldüğü gibi, tüm B-SBA-15-SO_3H katalizörleri SBA-15-SO_3H'ye kıyasla belirgin bir aktivite gösterirler; bu da bor katılmasının yarattığı asit bölgelerinin katalitik aktivitesinden kaynaklandığını göstermektedir. Bu sonuç, Çizelge 4.1.4.1'de gösterilen asit kapasite değerleriyle ispatlanabilir. Bununla birlikte, B-SBA-15-SO_3H

katalizörleri arasında, SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$, incelenen diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında maksimum etkinliği göstermektedir ancak bor içeren örnekler arasında minimum bor içeriğine sahiptir. Dahası, katalizörlerin asit kapasitesi değerleri arasındaki fark, reaksiyon dönüşümleri arasındaki fark kadar yüksek değildir. Görüşümüze göre, sentez sırasında eklenen bor kaynakları, iyonik olmayan yüzey aktif madde (P123) haricinde ikinci bir kalıp malzemesi olarak görev yapmaktadır. Kalsinasyondan sonra, kalıp molekülleri tek katmanlı kaplamada gözenekler ve boşluklar bırakmak üzere substratlardan çıkarılır. Boşlukların boyutu ve şekli ikinci kalıp, yani bor kaynağı ile değiştirilebilmektedir. Yani asidik aktif merkezler sayıca büyük bir artış göstermese de bu boşluklar aracılığıyla birbirinden izole olmaktadır. Böylece reaktanla çarpışma olasılığı dolayısıyla reaksiyon hızı artmaktadır.

$$CH_3CH_2COOH + CH_3OH \rightleftarrows CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O \tag{4.2}$$

Propiyonik asit-metanol esterleşmesi tersinir bir tepkime olup reaksiyon hızı homojen model kullanarak şu şekilde yazılmaktadır:

$$\frac{dC_{PA}}{dt} = k_1 C_{PA} C_{MeOH} - k_2 C_{MeP} C_W \tag{4.3}$$

M = $C_{PA,0}/C_{MeOH,0}$ = 1 molar oranında ve başlangıçtaki metilpropionat ve su konsantrasyonları, $C_{MeP} = C_W = 0$ kabul edilerek, Eşitlik (4.3) aşağıdaki propiyonik asidin kesirsel dönüşümü cinsinden düzenlenmektedir.

$$\frac{dX_{PA}}{dt} = k_1(1 - X_{PA})^2 - k_2(X_{PA})^2 \tag{4.4}$$

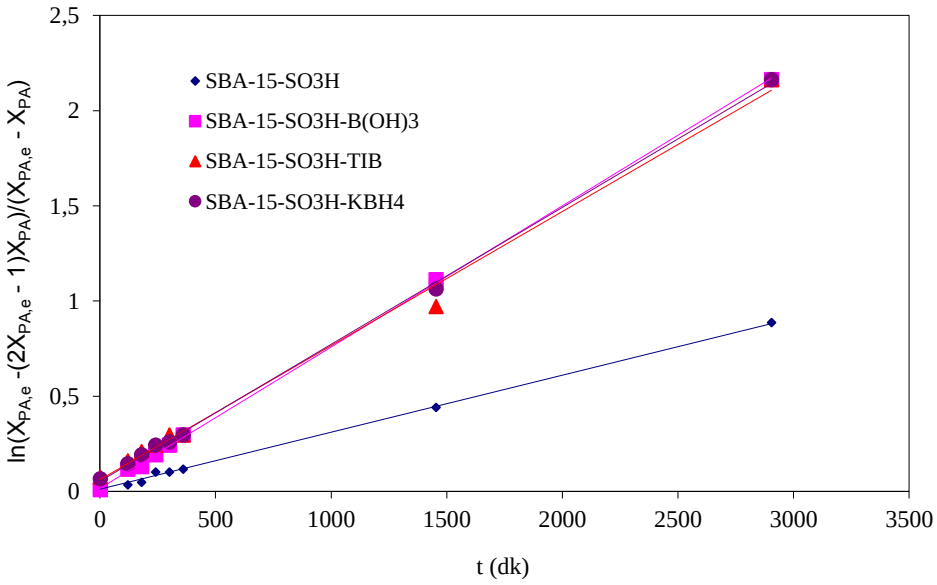
(4.4) denklemi M = $C_{PA,\,0} / C_{MeOH,\,0}$ = 1 molar oranı için, aşağıdaki denklemi vermek üzere integrali alınır.

$$\ln\left(\frac{X_{PA,e} - (2X_{PA,e} - 1)X_{PA}}{X_{PA,e} - X_{PA}}\right) = 2k_1\left(\frac{1}{X_{PA.e}} - 1\right)C_{PA,0}t \tag{4.5}$$

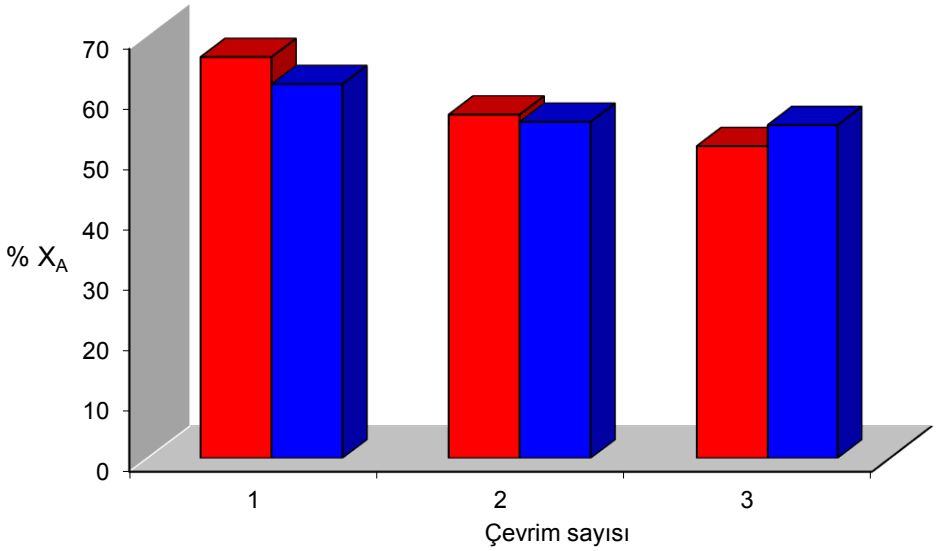
Propiyonik asidin kesirsel dönüşümü;

$$X_{PA} = \frac{C_{PA,O} - C_{PA,O}}{C_{PA,O}} \tag{4.6}$$

(4.6) eşitliği ile verilir. Eşitlik (4.5)'deki denklemin sol tarafının zamana karşı grafiği çizilerek denklemin eğiminden k_1 hız sabitleri hesaplanmaktadır. Metil alkol ve propiyonik asit arasındaki reaksiyon için kinetik grafikler; Şekil 4.2.1.2'de gösterilmektedir. SBA-15-SO_3H, SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$, SBA-15-SO_3H-TIB ve SBA-15-SO_3H-KBH_4 katalizörleri için k_1 değerleri sırasıyla $2{,}31\times10^{-4}$, $5{,}88\times10^{-4}$, $5{,}74\times10^{-4}$ ve $5{,}83\times10^{-4}$ $dm^3mol^{-1}dk^{-1}$'dir. Şekil 4.2.1.2, deneysel verilerin bu modele (Eşitlik (4.5)) uygunluğunu göstermektedir. Hem SBA-15-SO_3H hem de B-SBA-15-SO_3H katalizörleriyle elde edilen deneysel verilerin modele karşılık gelen doğrular üzerinde olması modelin (Eşitlik (4.5)) uygunluğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.2.1.2. Propiyonik asit ile metanol arasındaki esterleşme reaksiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği varsayılarak uygulanan homojen modelin uygunluğu



Şekil 4.2.1.3. Metanolün propiyonik asit ile esterifikasyon reaksiyonunda SBA-15-SO_3H-B $(OH)_3$'ün (kırmızı sütun ile temsil edilmektedir) ve SBA-15-SO_3H-TIB'nin (mavi sütun ile temsil edilen) tekrar kullanılabilirlik testleri

SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$ ve SBA-15-SO_3H-TIB'nin yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için aynı katalizörler ile esterifikasyon reaksiyonları, ardışık olarak üç kez tekrar edilmiştir. Katalitik aktivite ve her döngü için dönüşüm Şekil 4.1.6.1.3'te verilmiştir. Katalizör aktivitesi, katalizör kütlesi eksikliği nedeniyle her döngüden sonra yaklaşık %10 azalmıştır. Böylece, mezogözenekli B-SBA-15-SO_3H katalizörleri, kararlı ve yüksek derecede aktif, tekrar kullanılabilen katı asit katalizörleri olma potansiyeline sahiptir.

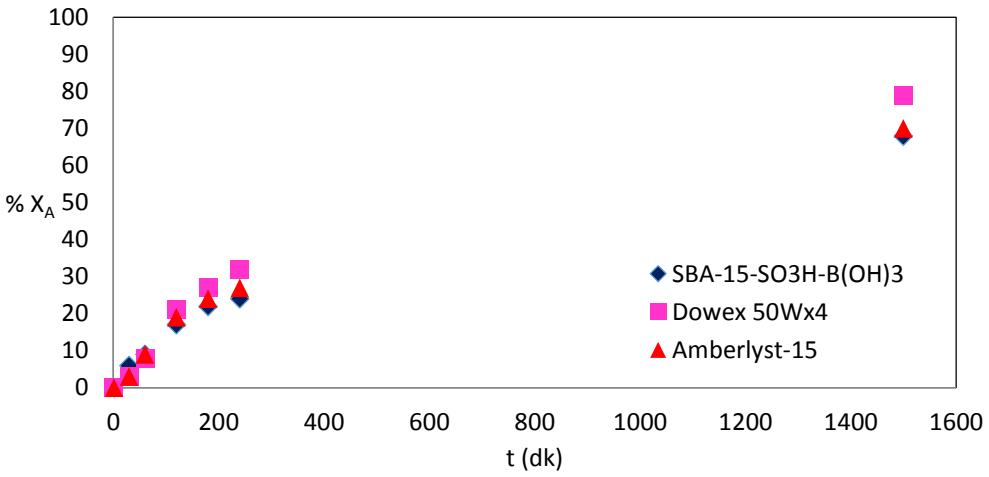
4.2.2. SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$'ün Diğer Ticari Heterojen Katalizörler ile Karşılaştırılması

4.2.2.1.Propiyonik Asit-Metanol Esterleşmesi

Propiyonik-metanol esterleşmesi, (asit:alkol)=(1:4) molar oranında, 60ºC'de, 500 rpm karıştırma hızında, 0,25 g katalizör kullanılarak 1,4-Dioksan çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki çizelgede belli sürelerdeki % dönüşümler gösterilmektedir.

Çizelge 4.2.2.1.1. Propiyonik asit-metanol esterleşmesinin üç farklı katalizör için zamana karşı % dönüşüm değerleri.

t(dk)	% X_A SBA-15-SO_3H-$B(OH)_3$	% X_A Dowex-50Wx4	% X_A Amberlyst-15
1	0	0	0
30	6	3	3
60	9	8	9
120	17	21	19
180	22	27	24
240	24	32	27
1500	68	79	70



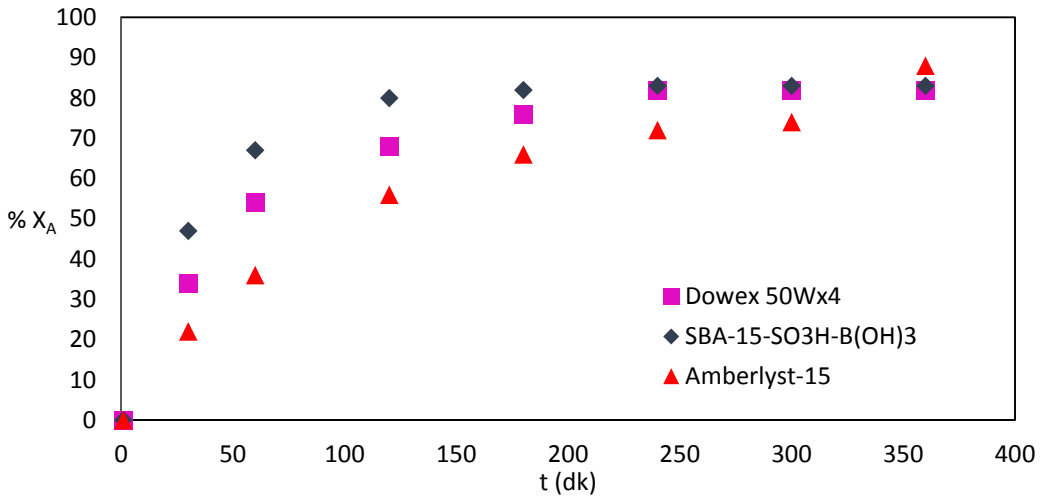
Şekil 4.2.2.1.1. Propiyonik asit-metanol esterleşmesine ilişkin reaksiyon dönüşümleri

4.2.2.2. Palmitik Asit-Metanol Esterleşmesi

Palmitik asit-metanol esterleşmesi; 0,7503 g palmitik asit, 31,8 mL metanol ile 0,25 g katalizör kullanarak 60ºC'de 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir ve zamana karşı %'de dönüşüm değerleri Çizelge 4.1.6.3.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.2.2.2.1. Palmitik asit-metanol esterleşmesinin üç farklı katalizör için zamana karşı % dönüşüm değerleri

t(dk)	% X_A Dowex-50Wx4	% X_A SBA-15-SO_3H-B$(OH)_3$	% X_A Amberlyst-15
1	0	0	0
30	34	47	22
60	54	67	36
120	68	80	56
180	76	82	66
240	82	83	72
300	82	83	74
360	82	83	88



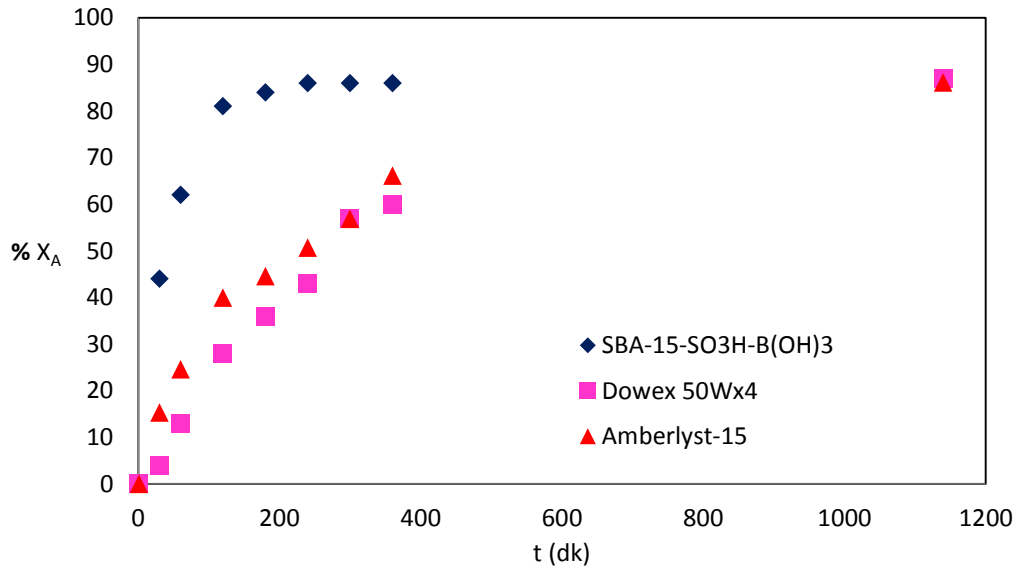
Şekil 4.2.2.2.1. Palmitik asit-metanol esterleşmesine ilişkin reaksiyon dönüşümleri

4.2.2.3. Oleik Asit-Metanol Esterleşmesi

Oleik asit-metanol esterleşmesi; 1mL oleik asit, 31,8 mL metanol ile 0,25 g katalizör kullanarak 60ºC'de 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir ve zamana karşı %'de dönüşüm değerleri Çizelge 4.1.6.4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.2.2.3.1. Oleik asit-metanol esterleşmesinin üç farklı katalizör için zamana karşı % dönüşüm değerleri

t(dk)	% X_A SBA-15-SO_3H-B$(OH)_3$	% X_A Dowex-50Wx4	% X_A Amberlyst-15
1	**0**	**0**	**0**
30	**44**	**04**	**15,3**
60	**62**	**13**	**24,6**
120	**81**	**28**	**40**
180	**84**	**36**	**44,6**
240	**86**	**43**	**50,7**
300	**86**	**57**	**56,9**
360	**86**	**60**	**66,1**
1140	**87**	**87**	**86,1**



Şekil 4.2.2.3.1. Oleik asit-metanol esterleşmesine ilişkin reaksiyon dönüşümleri

5. SONUÇ

Son zamanlarda ester türü kimyasalların üretimi için çevreye zararsız, kolayca geri dönüştürülebilir katalizörler artan bir ilgiye sahiptir. Bu bağlamda katı asit katalizörleri heterojen reaksiyon koşulları altındaki organik sentezlerde önemli rol oynamaktadır. Zeolitler, heteropoli asitler, Amberlyst-15, Dowex 50W, Nafion-H, silika sülfonik asit, silika fosforik asit gibi düşük toksiteli, yüksek kararlılıklı ve geri dönüştürülebilir çeşitli katı asit katalizörleri daha fazla ilgi çekmektedir. MCM-41, SBA-15 gibi mezogözenekli silikalar kontrol edilebilir gözenek boyutları (2-50 nm) ve yüksek yüzey alanına (>1000 m^2g^{-1}) sahip tek katı destek maddeleridir. Özellikle MCM-41 ve SBA-15 gibi düzenli mezogözenekli yapılar çeşitli katalizörlerin immobilizasyonu için potansiyel malzemelerdir. Çünkü oldukça yüksek termal ve hidrotermal kararlılıkları söz konusudur ve kontrollü gözenek büyüklüğü substratların seçimli difüzyonuna izin verir. Üstelik silika bazlı katalizörler ucuzdur, kolay hazırlanır ve onları geri dönüşebilir yapan organik çözücülerin çoğunda çözünmezler (Zhu ve ark. 2008). MCM-41 ile karşılaştırıldığında, asidik koşullar altında kalıp malzeme olarak non-iyonik triblok kopolimer (P123) yüzey aktif maddesi kullanarak sentezlenen mezogözenekli malzeme SBA-15, daha büyük gözenek boyutuna ve daha fazla stabiliteye sahiptir (Li ve ark. 2009). Daha büyük gözenek boyutu büyük aktif moleküllerin tutturulmasına izin verir, reaksiyonların difüzyonal sınırlamalarını azaltır ve büyük molekülleri içeren reaksiyonların gerçekleşmesine imkan tanır. Daha kalın gözenek duvarları SBA-15'i termal olarak daha kararlı ve hidrotermal olarak daha stabil kılar (Sow ve ark. 2005).

Bu ayırt edici özelliklerinden dolayı SBA-15 destek malzemesi olarak sentezlenmiştir. Sentez iki aşamayı esas almıştır: birincisi non-iyonik yüzey aktif madde olan polietilenoksit-polipropilenoksit-polietilenoksit triblok kopolimerinin uygun pH, sıcaklık ve kritik misel konsantrasyonunu dikkate alarak misel yapının oluşumunu ve kendiliğinden hekzagonal dizilimi alması sağlanmıştır. İkinci aşamada bu şablonun üzerine inorganik silika kaynağını yani tetraetoksisilanı göndererek önce asidik ortamda hidrolizini daha sonra da kondenzasyonunu sağlayarak, hekzagonal düzenli şablon üzerinde silika ağının oluşumu gerçekleştirilmiştir. Son olarak da gözenekleri oluşturmak amacıyla kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Böylece duvarları amorf silikadan ibaret olan hekzagonal düzenli mezo boyutta gözeneklere sahip, gözenek

boyut dağılımı oldukça dar olan, üstelik üzerinde fonksiyonelleşmeye elverişli silanol gruplarına (Si-OH) sahip SBA-15 malzemesi elde edilmiştir.

Tüm bu özellikleri SBA-15'i en çok umut vadeden katalitik malzemelerden biri yapmıştır. Ancak, saf silika iskeletini içeren malzemenin çeşitli katalitik uygulamalar için kullanımı asit bölgelerinin ve iyon değişim kapasitesindeki eksiklik nedeniyle sınırlıdır. Genelde Al, Ti, Cu ve V gibi heteroatomların mezogözenekli malzemelerin silika iskeletinin içine sokulmaları katalitik aktif bölgeleri, iyon değişim kapasitesi ve böylece katalitik aktivite yaratmak için uygulanmaktadır. Bununla birlikte, SBA-15'in silika iskeletinin içine metal iyonlarını yerleştirmek metal-O-Si bağlarının güçlü asidik hidrotermal koşullarda kolay dissosiyasyonu nedeniyle oldukça zordur. Ancak mezogözenekli silika SBA-15 içinde heteroatomun eş şekilli sübstitüsyonu iri molekülleri içeren reaksiyonlar için kullanışlı bir katalizöre yol açar (Eswaramoorthi ve Dalai 2006).

Bor, mezogözenekli malzemelere aktiflik kazandıran, umut vadeden, ucuz ve çevre dostu bir elementtir. SBA-15 destek malzemesinin avantajlı özelliklerini ve borik asidin (H_3BO_3) kataliz verimliliğini birleştirerek çok yönlü katalitik özellikler sergileyecek bir malzemenin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bunun yanında sadece borik asit değil tri-izopropil borat ve potasyum bor hidrür gibi iki ayrı bor kaynağı da kullanarak SBA-15-$B(OH)_3$, SBA-15-TİB ve SBA-15-KBH_4 malzemeleri de sentezlenmiştir. Bor katkılı mezogözenekli silika malzemelerin katalizör olarak kullanıldığı tepkimelerden biri 1-hekzenin oligomerizasyonu diğeri de 5-hidroksimetil-furfuralın sentezidir (Grieken ve ark. 2009, Ranoux ve ark. 2013). Ancak esterleşme gibi tersinir tepkimeler için güçlü asidik özelliklere sahip aktif merkezlerin katalizörde yer alması kaçınılmazdır. B-SBA-15 malzemesi arzu edilir gözenek boyutlarına sahip olmakla birlikte asitliği zayıftır ve alkil sülfonik asit fonksiyonelleştirme bu eksikliğin üstesinden gelir. Bunun için bir organoalkoksisilan olan 3-merkaptopropil-trimetoksisilan kullanıldı. Yüzeyi modifiye olmuş hibrid mezogözenekli malzemelerin inorganik kısmı (polimerik silika iskeleti) yapısal, termal ve mekanik stabilite sağlarken asılı organik türler ara yüzey ve yığın kısmın esnek kontrolüne izin verir. Mezogözenekli malzemeler yüzey hidroksil grupları nedeniyle (Si-OH) genelde hidrofiliktir. Organo fonksiyonelleştirme onları daha

hidrofobik yapar. Aktif bölgelerin çevresinin hidrofobik doğasından dolayı diğer inorganik katı asit katalizörlerinin ulaşamadığı reaksiyonları gerçekleştirmek için yararlanılmaktadır (Darbha ve Saikia 2008).

Temelde, organik grupları mezogözenekli silika yüzeyine kovalent bağlarla tutturmak için 2 strateji tanımlanır: grafting (post sentez) metodu ve co-condenzasyon metodu (direkt sentez). Grafting metodu silika yüzeyinin organik gruplarla izole ≡Si-OH ve geminal $=Si-(OH)_2$ silanol grupları üzerinde trialkoksiorganosilanlar kullanarak meydana gelen silasyon reaksiyonları aracılığıyla gerçekleşir. Tersine direkt sentez, siloksan ve organoalkoksisilanın yapı yönlendirici ajan varlığında co-condenzasyonunu içerir. Her bir fonksiyonelleştirme yolu belirli avantajlara sahiptir. Direkt metot, genellikle üniform bir yüzey kaplama sağlar ve aynı zamanda yapıya bağlanmış organik grupların miktarını kontrol eder. Bununla birlikte, post sentez ile elde edilen ürünler genelde yapısal olarak daha iyi tanımlıdır ve hidrofilik olarak daha stabildir (Melero ve ark. 2006). Bu özellikleri dikkate aldığımızda elde ettiğimiz SBA-15 ve B-SBA-15 örneklerini post sentezle fonksiyonelleştirildi. Bu amaçla kalsine edilmiş örneklerin ilk olarak propan-tiyol gruplarıyla yüzey silanol gruplarının reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Grafting prosedüründe organik grupların yüzey konsantrasyonu, difüzyon sınırlamaları olduğu kadar reaktif silanol gruplarının sayısıyla da sınırlıdır. Böylece organik silanların büyük miktarda kullanımı ve sussuz koşullarda çalışmak homokondenzasyon reaksiyonlarından kaçınmak için gereklidir. Bu amaçla 3-MPTMS ile SBA-15 ve B-SBA-15 numunelerinin reaksiyonu susuz toluende reflüks edilerek gerçekleştirilmiştir. Bu fonksiyonelleştirme metodunda 3-MPTMS molekülünün merkaptopropil kısmının yüzey aktif maddenin apolar kuyruk kısmı boyunca yöneldiği düşünülür ki bu da ileri modifikasyonlar için tiyol gruplarına yüksek ulaşabilirliğe yol açar.

Elde edilen katalizörlerin öncelikle XRD (düşük ve yüksek açı) karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin tümü 0,5^o-2,5 ^{o} (2θ) aralığındaki düşük açılarda geniş ve yoğun bir (100) piki ile düşük şiddetlerdeki (110) ve (200) iki küçük pik sergilemiştir (bkz. Şekil 4.1.1.5). Piklerin konumları ve sayıları literatürdeki mezogözenekli malzemelerinkiyle iyi bir şekilde eşleşmektedir (Eswaramoorthi ve Dalai 2006). Bu pikler iki boyutlu hekzagonal mezoyapıların yansımalarına aittir. Bor katılarak

hazırlanmış katalizörler için tüm piklerin varlığı hekzagonal yapının bor katıldıktan sonra da korunduğunu doğrular. Saf SBA-15-SO_3H ile karşılaştırıldığında, B-SBA-15-SO_3H malzemelerinin d_{100} düzlemine ait piklerin SBA-15-SO_3H için gözlenen Bragg açısından biraz daha yüksek açılara kaydığı ve pik şiddetlerinde artışa neden olduğu görülmüştür, dolayısıyla d_{100} değerleri hafifçe düşmüştür. d_{100} değerlerinin düşmesi borun SBA-15'in iskeletine başarılı sübstitüsyonunun göstergesidir. d_{100} değerlerinin düşmesi iskelette atomik boyutu küçük olan borun yerleşmesiyle M-O bağının uzunluğunun kısalması nedeniyledir ki bu aynı zamanda birim hücre parametresinde de düşüşe neden olmuştur.

Bragg açılarındaki kayma, mezogözenek çaplarında veya duvar kalınlıklarındaki azalmayla ilgilidir. Bu değişim en çok KBH_4 eklenerek hazırlanan örnekte gözlenmiştir. Non-iyonik yüzey aktif maddenin hidrofilik ucu, asidik ortamda H^+ iyonlarının etkisiyle pozitif yüklü davranış gösterir. Yine asidik ortamda katyonik davranışa sahip silika kaynağı miselin pozitif ucu ile elektrostatik çekimle $(S^oH^+)(X^-I^+)$ misel etrafına dizilerek kondenzasyon sonrasında silika iskeleti oluşarak yapı oluşur (Zhao ve ark. 1998b). Ortama eklenen K^+ iyonları ile beraber gelen BH_4^- grupları, silikadan gelen pozitif gruplarla yaptığı etkileşimi arttırmıştır ve artan çekim kuvvetleri neticesinde gözenek çapında azalma gerçekleşmiştir ve bu etki en çok KBH_4 eklenen numunede görülmüştür.

Bor kaynağı eklenmemiş ve eklenmiş tüm katalizörlerin 10^o -55^o (2θ) aralığındaki yüksek açılı XRD difraktogramlarındaki ~ 22^o'deki geniş pik, amorf yapıyı temsil etmektedir (bkz. Şekil 4.1.1.6). Yüksek açılı aralıkta eklenen bor kaynaklarına ait karakteristik pikler belirlenememiştir. Düşük molar oranlarda aktif bileşenlerin kullanıldığı pek çok çalışmada da bu karakteristik piklere rastlanmamıştır. Ayrıca düşük molar oranlardaki aktif bileşenlerin amorf yapı içerisinde bulunması beklenen bir sonuçtur.

XRD analizinden edindiğimiz bilgiye göre, XRD difraktogramlarının kalitesi ve temel pikin pozisyonu kullanılan bor kaynağına göre değişim gösterebilmektedir. Kullanılan bor kaynağı yapısal özellikleri yöneten bir faktör durumundadır. Ayrıca bor yüklemesi

ile pik şiddetlerinde gözlenen artıştan hekzagonal gözenek diziliminin homojenliğini arttırdığı söylenebilir. Bor kaynaklarında en çok etkileşim KBH_4 ile gerçekleşmiş, hatta bu etkileşim KBH_4 eklenmiş katalizörün mezogözenek boyutunu diğerlerine göre daha çok düşürmüş (N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile ispatlanmış) ve yapıya en çok borun girdiği (ICP/OES analizi ile ispatlanmış) katalizör olduğu tespit edilmiştir.

FT-IR Spektroskopisi, SBA-15 yapısının oluşumunu doğrulamak, bor katıldıktan ve sülfonik asitle modifiye edildikten sonraki yapısal değişimlerin aslını öğrenmek için kullanılmıştır. SBA-15, 1120-1020 cm^{-1} (Si-O), 840-790 cm^{-1} (Si-O-Si) ve 460-400 cm^{-1} (Si-O-Si) bandlarıyla karakterize edilir ve bu bandların hepsi tüm örneklerde mevcuttur. Ayrıca 950-920 cm^{-1} (Si-OH) ve 1620 cm^{-1}'deki (H-O-H) bantları absorplanmış su olduğu kadar uç hidroksil gruplarının da varlığını gösterir. Borun varlığı 1500-1300 cm^{-1}'deki (B-O) ve 1195 cm^{-1}'deki (B-OH) piklerine neden olur. Borasiloksan (Si-O-B) bağlarının oluşumu da 930-915 cm^{-1} ve 675 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandlarının oluşumuyla doğrulanır (Soraru ve ark. 1999). Borasiloksan köprülerinin varlığına delil teşkil eden 675 cm^{-1}'deki bandı dikkate aldığımızda bu bandın SBA-15'te olmayıp borlu diğer tüm örneklerde olduğu anlaşılmıştır. Ancak 980 cm^{-1}'deki borasiloksan bandı mevcut silanol (Si-OH) gruplarına ait bandla çakıştığı için ayırt etmek mümkün değildir. Ayrıca 1450 ve 1500 cm^{-1} arasında da B-O bantları da tespit edilmiştir. Bor elektron eksik doğası nedeniyle su moleküllerince kolayca atakta bulunulabilir ve numunelerin borlu kısımları borasiloksan oluşumuna katılmaktan ziyade çabucak hidroliz olurlar. Kalsinasyon sırasında uygulanan yüksek ısı nedeniyle borun bir kısmı borosiloksan oluşturmak üzere silika ağa kondenze olurken bir kısmı da buharlaşır (Xiu ve ark. 2007). Bu değişim kalsine olmamış ve kalsine olmuş örnekler için alınan FT-IR spektrumuyla (bkz. Şekil 4.1.3.5) ispatlanmıştır. 980 cm^{-1} ve 675 cm^{-1} civarındaki, 1300-1500 cm^{-1} arasındaki tüm bandlar numuneler kalsine olduktan sonra gözlenememektedir. Borosiloksan köprüleri ilk önce oluşmakta, daha sonra da kondenzasyon sırasında artan su konsantrasyonu (=B-O-Si≡) bağlarını geriye hidroliz etmektedir. Bu nedenle sonuç üründe borasiloksan bandlarını görmek oldukça zordur. Bu sonuç XRD analizinde borlu yapılara ait piklerin gözlenmeyip amorf yapı içerisinde dağıldığı sonucuyla oldukça örtüşmektedir.

Literatürle uyumlu olarak, tüm katalizörler BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm davranışı sergilemektedir. Tüm katalizörlere ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinden p/p^o'ın 0.6-0.8 aralığında meydana gelen histeresisin dar bir davranışa sahip Tip 1 histeresisi (silindirik gözenek şekilli) olduğu anlaşılmıştır (bkz. Şekil 4.1.4.1). Bu izoterm şekli duvarlarında mikro gözeneklere sahip mezo gözenekli silika SBA-15 için geçerli olan izoterm şeklidir. İzotermin düşük basınç bölgesinde ($p/p^o < 0.02$) mikro gözeneklerin, basınç arttıkça ($p/p^o > 0.3$) mezo gözeneklerin ve daha da yüksek basınçlarda ($p/p^o > 0.96$) makro gözeneklerin varlığı söz konusudur. Numunelerin izoterm grafiklerine göre $\approx p/p^o < 0.3$ olduğu aralıkta adsorpsiyon ve desorpsiyon noktalarının birleşik olması mikro gözenekliliğin belirtisidir, çünkü mikro gözeneklerde gözenek duvarlarına yoğuşma ile adsorpsiyon ve buharlaşma ile desorpsiyon aynı mekanizma ile meydana gelir. İzotermler $\approx p/p^o >$ 0.3'te histeresis oluşumuna maruz kalır, çünkü mezo gözenekler dolmaya başlar ve mezo gözeneklerde gözeneklerin dolumu gözenek duvarları üzerinde yoğuşma ile tabakaların oluşumu gözeneklerin ağzından buharlaşma ile gözeneklerin boşalması şeklinde olur. Her bir izotermin ≈ 0.6 (p/p^o) bağıl basınç değerinde adsorpsiyon dalı keskin bir sıçrama göstermiştir ki bu uniform gözeneklerdeki kapiler kondenzasyonun göstergesidir. p/p^o'ın sıçrama noktasının pozisyonu mezo gözeneğin yarıçapıyla ilişkilendirilirken keskinliği ve yüksekliği de gözenek boyut uniformluğunun göstergesidir. $p/p^o > 0{,}96$'dan sonraki düzlük de büyük mezo ya da makro gözeneklerin olmadığını gösterir.

İzoterm grafiklerine göre borlu numunelerin histeresis açıklığı hafif düşük p/p^o değerlerine kaymıştır. Bu da mezogözenek boyutlarının dolayısıyla miktarında azalmaya neden olmuştur. Bu sonuç bor atomlarının silika yapısıyla etkileşimine bağlı olarak yapıdaki bor miktarının en yüksek olduğu (ICP/OES sonuçlarına istinaden) SBA-15-SO_3H-KBH_4 numunesinde en belirgin şekilde ortaya çıkmıştır.

Numunelerin toplam gözenek hacmi değerleri desorpsiyon izotermlerinden p/p^o ın 0.96 değerinde gözlenen gaz hacim değerlerinin sıvı hacmine dönüştürülmesi ile belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımları ise BJH desorpsiyon metodu ile oluşturulmuştur (bkz. Şekil 4.1.4.2, bkz. Çizelge 4.1.4.1). Numunelerin mezogözenek

boyutu 2 nm'den büyük bölgedeki pikin en yüksek noktasına karşılık gelen yerden belirlenmiştir ve 5,2-5,6 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Mezogözenek boyutunun borlu örneklerde çok az azaldığı bu nedenle borun daha çok silika duvarlarında yer alan mikro gözeneklere yöneldiği olasılığını güçlendirmektedir. Çünkü borlu numunelerin XRD piklerinin dar ve keskin olması mezo yapının korunduğunun açık göstergesidir. Ancak kalsinasyon sırasında borun yapıdan ayrılarak mikrogözenek hacminde büyük düşüşe dolayısıyla toplam gözenek hacminde azalmaya neden olduğu düşünülmüştür. Literatürde bunu destekleyen pek çok çalışma söz konusudur (Oberhagemann ve ark. 1996, Sundaramurthy ve ark. 2004).

Numunelerin yüzey alanları çok tabakalı adsorpsiyon için olan BET eşitliği yardımıyla (Eşitlik (2.13)) $0,05 < p/p^o < 0.30$ kısmi basınç aralığında adsorplanan gaz hacim değerlerinden belirlenmiştir (bkz. Çizelge 4.1.4.1). Yapıya borun girmesiyle ve kalsinasyondan sonra da büyük oranda ayrılmasıyla ulaşılabilir yüzey alanı azalmıştır ancak yine de katalitik reaksiyonlarda kullanılmaya elverişli yüzey alanı değerlerine sahiptir.

ICP/OES analiz sonuçlarına göre katalizörler az miktarda da olsa bor içermektedir ve bor içeriği en yüksek olan katalizör KBH_4 ilavesinin yapıldığı katalizördür. Literatüre göre hidratasyon işlemi esnasında oldukça kutuplanabilir $H(H_2O)^+_n$ katyonu yük dengeleyicidir ve tetrahedral BO_4 oluşur. Dehidratize durumda ise (kalsinasyondan sonra) Si-OH kovalent bağındaki oksijen daha az nükleofiliktir ve bor başlıca yatay trigonal BO_3 türleri şeklinde var olur. BO_3/BO_4 dinamik dengesi hidratlaşma derecesine bağlıdır (Trong ve ark. 1996). Dolayısıyla kalsinasyondan önceki ve sonraki bor miktarları arasında belirgin bir fark olmaktadır. Bir numunemizin kalsinasyondan önce ve sonra alınan FTIR'larında öncesinde bora ait pikler varken kalsinasyondan sonra bu piklerin yok olduğu ispatlanmıştır.

Katalizörlerin katalitik aktivitelerini test etmek amacıyla model bir esterleşme reaksiyonu olarak propiyonik asit-metanol esterleşmesi seçilmiştir. Bor ilave ederek hazırladığımız katalizörlerin saf SBA-15-SO_3H katalizörüne göre reaksiyon dönüşümünü arttırdığı gözlenmiştir. Ayrıca mezogözenekli silika bazlı katalizörlerdeki

sülfonik asit gruplarının sayısı asit-baz titrasyonu kullanılarak kantitatif olarak belirlenmiştir ve yine bor içeren örneklerin asit kapasitelerinin saf SBA-15-SO_3H'a göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. Büyük gözenek yarıçapları nedeniyle, katalizörler palmitik asit-metanol ve oleik asit-metanol gibi uzun zincirli yağ asitlerinin esterleşmesinde de test edilmiştir. Bu testler ayrıca ticari asidik katalizörlerle de (Amberlyst-15, H^+ kapasitesi= 4,90 mmol/g; Dowex 50Wx4, H^+ kapasitesi= 4,55 mmol/g) yapılmıştır.

Bulunan ilk önemli sonuç şu olmuştur: Aynı organoalkoksisilan konsantrasyonunda ve oksitleyici miktarında sentez gerçekleştirilmesine ve asit kapasite değerlerinin birbirinden çok da farklı olmamasına rağmen bor katarak hazırladığımız katalizörün aktivitesi saf SBA-15-SO_3H'inkine göre fazlaca yüksek olmuştur. Literatüre göre nedeni organoalkoksisilandaki (MPTMS) tiyol gruplarının sülfonik asit gruplarına dönüştürülürken bitişik tiyol gruplarının bazılarının disülfitlere oksitlenmesi dolayısıyla reaktivitesinin düşük olması olabilir (Mbaraka ve ark. 2003). Bor ilavesi gözenek yüzeyinde adeta tanımlı boşlukların yaratılmasına neden olmuştur. Daha sonra işgal edilmemiş yüzey organoalkoksisilanlarla post modifiye edilerek ve H_2O_2 ile sülfonik asit gruplarına yükseltgenerek, aktif gruplar birbirinden izole edilmiştir. Graft edilen aktif gruplar benzer çevreye sahiplerse ve birbirinden izole edilmişlerse reaktan moleküllerinin çarpışması dolayısıyla reaksiyon hızı artacaktır (Brühwiler 2010). Buradan şu sonuç çıkarılmıştır: Grafting metodundan bağımsız olarak bölge izolasyonun sağlanması katalitik etkinliğini arttıran önemli bir konudur.

İkinci önemli sonuç, borik asit eklenerek hazırlanmış katalizörlerin ticari katalizörlerle 3 farklı esterleşme reaksiyonundaki testleri sonucunda ortaya çıkmıştır. Sentezlediğimiz katalizör propiyonik asit-metanol esterleşmesinde diğer katalizörlerle yarışır bir aktivite sergilerken, palmitik asit-metanol esterleşmesinde ise diğer katalizörlere göre çok büyük fark göstermiştir. Gözeneklerinin mezo boyutta olması (5,50 nm), yüzey alanının çok yüksek olması (494,2 m^2g^{-1}) katalizörün reaktanlara olan seçimliliğini çok açık bir şekilde etkilemiştir. Katalizör yüzeyinin hidrofilik/hidrofobik karakteri reaktanların ve ürünlerin mezogözenek içine adsorpsiyonu ve difüzyonu üzerinde dolayısıyla bu asit malzemelerinin yüzey reaktivitesini kontrol etmede önemli etkilere sahiptir. Üstelik pek

çok katı asit, reaktan, ürün ya da çözücü olarak içerilen yüksek polaritedeki su molekülü tarafından zehirlenir. Böylece asit bölgelerinin mikro çevresinin hidrofobizasyonu su molekülleri tarafından zehirlenmeyi azaltan önemli bir karşı koymadır (Melero ve ark. 2006). Reaktanların polarlığı, propiyonik asit > palmitik asit > oleik asit sırasında azaldıkça hidrofobik yüzeye yaklaşması kolaylaşmış, ayrıca suyun yaklaşması zorlaşmıştır.

Bu çalışmada hidrotermal sentez yöntemiyle bor katılarak hazırlanan SBA-15 numuneleri post fonksiyonelleştirme metoduyla sülfonik asitle modifiye edilerek yeni ve çok yönlü bir katalizör elde edilmiştir. Numunelerin mezogözenekliliği, amorf karakteri ve borun yapıdaki varlığı karakterizasyon yöntemleriyle ispatlanmıştır. Model reaksiyon olarak seçtiğimiz propiyonik asit metanol esterleşmesinde katalitik aktivite ve tekrar kullanılabilirlik açısından etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca büyük gözenek çapları nedeniyle palmitik asit-metanol ve oleik asit-metanol gibi uzun zincirli yağ asitlerinin esterleşmesinde daha fazla seçimlik sergilemiştir. Böylece literatüre yeni ve etkin katalizörler kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

ALOthman, Z.A. 2012. A Review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials, 5*: 2874-2902.

Anonim, 2004. http://samanyolueksprесi.blogspot.com/2016_12_01_archive.html (Erişim tarihi: 23.01.2017).

Anonim, 2015. Iwcea, I. International Workshop on Construction and Electricity Applications on Vocational Education. T.C. Anadolu Üniversitesi, yayın no: 3236, Eskişehir.

Anonim, 2016. Boren, http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi (Erişim tarihi: 08.02.2017).

Anonim, 2017. http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi (Erişim tarihi: 08.02.2017).

Anonim, 2017. http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/bor-urunleri-hakkinda-bilgi (Erişim tarihi: 19.02.2017).

Atkins, P.W. 1998. Physical chemistry sixth edition. Oxford University Press, Oxford Melbourne, Tokyo. 1014pp.

Barton, T.J., Bull, L.M., Klemperer, W.G., Loy, D.A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P.A., Pez, G., Scherer, G.W., Vartuli, J.C., Yaghi, O.M. 1999. Tailored porous materials. *Chem. Mater.*, 11: 2633-2656.

Brühwiler, D. 2010. Postsynthetic functionalization of mesoporous silica. *Nanoscale*, 2: 887-892.

Ciesla, U., Schüth, F. 1999. Ordered mesoporous material. *Micro. Meso. Mater.*, 27: 131-149.

Eswaramoorthi, I., Dalai, A.K. 2006. Synthesis characterisation and catalytic performance of boron substituted SBA-15 moleculer sieves. *Micro. Meso. Mater.*, 93: 1-11.

Gauglitz, G., Vo Dinh, T. 2003. Handbook of Spectroscopy First Edition. Wiley – VCH, Weinheim, Germany. pp:42-54.

Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Fröba, M. 2006. Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45: 3216 – 3251

Hoffmann, F., Fröba, M. 2011. Vitalising porous inorganiz silica networks with organizc functions-PMOs and related hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.*, 40: 608-620.

Huo, Q., Margolese, D.I., Ciesla, U., Demuth, D.G., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka, B.F., Schüth, F., Stucky, G.D. 1994. Organization of organiz molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphase arrays. *Chem. Mater.*, 6: 1176-1191b.

Huo, Q., Margolese, D.I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P.M., Schüth, F., Stucky, G.D. 1994. Genaralized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 368: 317-321a.

Jens, H. 2006. Industrial Catalysis. Wiley VCH, Second, Completely Revised and Extended Edition, Germany, pp:6-12.

Li, C., Yang, J., Wang, P., Liu, J., Yang, Q. 2009. An efficient solid acid catalyst: Poly-p-styrenesulfonic acid supported on SBA-15 via surface-initiated ATRP. *Micro. Meso. Mater.*, 123: 228-233.

Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. 2004. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Kluwer Academic Publishers, Boston, London pp:43-45.

Lu, Y. 2006. Surfactant-templated mesoporous materials: from inorganic to hybrid to organic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45: 7664-7667.

Mbaraka, I.K., Radu, D.R., Lin, V.S.Y., Shanks, B.H. 2003. Organosulfonic asid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. *J. Catal.*, 219: 329-336.

Melero, J.A., van Griken, R., Morales, G. 2006. Advances in the syntehesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials. *Chem. Rev.*, 106: 3790-3812.

Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F. 2009. Verified syntheses of mesoporous materials. *Micro. Meso. Mater.*, 125:170–223.

Oberhagemann, U., Kinski, I., Dierdorf, I., Marler, B., Gies, H. 1996. Synthesis and properties of boron containing MCM-41. *J. Non-Cryst. Solids*., 197: 145-153.

Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. 2001. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 89-90: 439-466.

Ranoux, A., Djanashvili, K., Arends, I.W.C.E., Hanefeld, U. 2013. B-TUD-1: a versatile mesoporous catalyst. *R.S.C. Advances*, 3: 21524-21534.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. 1994. International union of pure and applied chemistry: physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, Great Britain, 66: 1739-1758.

Sayari, A., Yang, Y. 2005. SBA-15 templated mesoporous carbon: New insights into the SBA-15 pore structure. *Chem. Mater*., 17: 6108-6113.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. 2007. Principles of instrumental analysis, Sixth Edition. Thomson Brooks/Cole, USA, pp:142-310.

Soraru, G.D., Dallabona, N., Gervais, C., Babonneau, F. 1999. Organically modified SiO_2-B_2O_3 gels displaying a high content of borosiloxane (=B-O-Si≡) bonds. *Chem. Mater.*, 11: 910–919.

Sow, B., Hamoudi, S., Zahedi-Niaki, M.H., Kaliaguine, S. 2005. 1-Butanol etherification over sulfonated mesostructured silica and organo-silica. *Micro. Meso. Mater.*, 79: 129-136.

Srinivas, D., Saikia, L. 2008. Functionalized SBA-15 and its catalytic application in selective organic transformations. *Catal. Surv. Asia*, 12: 114-130.

Sundaramurthy, V., Eswaramoorthi, I., Lingappan, N. 2004. The catalytic effect of boron substitution in MCM41-type molecular sieves. *Can. J. Chem.*, 82: 631-640.

Trong On, D., Joshi, P.N., Kaliaguine, S. 1996. Synthesis, stability and state of boron in boron-substituted MCM-41 mesoporous moleculer sieves. *J. Phys. Chem.*, 100: 6743-6748.

Van Grieken, R., Escola, J.M., Moreno, J., Rodriguez, R. 2009. Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M= Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization. *Chem. Eng. J.*, 155: 442–450.

Wang, Z., Jiang, Y., Lafon, O. Trebosc, J., Kim, K.D., Stampfl, C., Baiker, A., Amoureux, J.P., Huang, J. 2016. Bronsted acid sites based on penta-coordinated aliminum spacies. *Nature Commun.*, 7: 1-5.

Wu, S., Han, Y., Zou, Y.C., Song, J.W., Zhao, L., Di, Y., Liu, S.Z., Xiao, F.S. 2004. Synthesis of heteroatom substituted SBA-15 by the ‘‘pH-adjusting’’ method. *Chem. Mater.*, 16: 486–492.

Xi, J., Tang, X. 2005. Novel composite polymer electrolyte comprising poly(ethylene oxide) and triblock copolymer/mesostructured silica hybrid used for lithium polymer battery. *Electrochimica Acta*, 50: 5293–5304.

Xiu, T., Liu, Q., Wang, J. 2007. Fabrication and characterization of mesoporous borosilicate glasses with different boron contents. *J. Mater. Res.,* 22: 1834–1838.

Yang, Z., Lu, Y., Yang, Z. 2009. Mesoporous materials: tunable structure, morphology and composition, *Chem. Commun*., 2270–2277.

Yue, Y., Gedeon, A., Bonardet, J.L., Melosh, N., Despinose, J.B., Fraissard, J. 1999. Direct synthesis of AlSBA mesoporous moleculer sieves: characterization and catalytic activities. *Chem. Commun.*, 1967-1968.

Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G. D. 1998. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 279: 548-552a.

Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. 1998. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 6024-6036b.

Zhu, H., Shanks, B.H., Heindel, T.J. 2008. Enhancing CO-water mass transfer by functionalized MCM41 nanopartices. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47: 7881-7887.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Çağla Azko Tüfekçi
Doğum Yeri ve Tarihi : Şişli, 02.08.1990
Yabancı Dili : İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Ahmet Rüştü Lisesi, 2004-2008
Lisans : Uludağ Üni., Kimya Bölümü, 2009-2014
Yüksek Lisans : Uludağ Üni., Fen Bil. Ens., Kimya A.B.D., 2014-2017
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl
:BPLAS A.Ş., 2015-Halen
İletişim :caglaazko@gmail.com
Yayınları :

Beyhan Erdem, Çağla Azko Tüfeki, 2017. B-SBA-15-SO_3H: a versatile mesoporous catalyst, J. Porous Mater., DOI 10.1007/s10934-017-0364-7.