Bor İçerikli Mezogözenekli SBA-15 Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tuğba Yarbaş

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2015

Synthesis and Characterization of Boron-Containing Mesoporous SBA-15 Catalysts

Tuğba Yarbaş

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2015

Bor İçerikli Mezogözenekli SBA-15 Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tuğba Yarbaş

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Alime Çıtak

"Bu Tez ESOGÜ BAP Komisyonu Tarafından “2013-15049” no’ lu proje çerçevesinde desteklenmiştir"

Haziran 2015

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Tuğba YARBAŞ' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bor İçerikli Mezogözenekli SBA-15 Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman **:**Yrd. Doç. Dr. Alime Çıtak

İkinci Danışman **: ----**

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Alime Çıtak

Üye : Prof. Dr. Mehmet Rıza Altıokka

Üye : Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

Üye : Prof.Dr. Nezihe Ayas

Üye : Yrd. Doç. Dr. Beyhan Erdem

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Yrd. Doç. Dr. Alime Çıtak danışmanlığında hazırlamış olduğum "Bor İçerikli Mezogözenekli SBA-15 Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı YÜKSEK LİSANStezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.16/06/2015

Tuğba Yarbaş

İmza

ÖZET

Ayarlanabilir gözenek boyut dağılımına sahip mezogözenekli yüksek yüzey alanlı malzemelerin kullanımı oldukça yaygındır. SBA-15, diğer mezogözenekli malzemelere göre daha büyük gözenek boyutlarına, hidrotermal kararlılığa ve daha kalın duvar yapısına sahip olması bakımından öne çıkmaktadır. SBA-15 türü katalizör destek malzemelerinin çeşitli metaller ve kimyasallar ile desteklenmesi, katalizörün yüzey aktifliğini ve tepkime verimini etkilemektedir. Literatür araştırmalarında, mezogözenekli malzemelerin bor (B) ile desteklenmesine rastlanmakta ve yüzey özelliklerini etkilediği görülmektedir. Ülkemizin bor rezervleri düşünülerek, bu çalışmanın ana konusu olan katalizör malzemesinin sentezlenmesi çeşitlendirildi.

Ters gaz kromatografisi (TGK), katı materyallerin yüzey karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemde; geleneksel gaz kromatografisinin tersine kolon içerisindeki uçucu olmayan sabit faz incelenir.

Bu çalışmada, Saf SBA-15 malzemesi hidrotermal, farklı mol oranlarında (n_{Si}/n_B = 50, 16) bor içeren B-SBA-15 malzemeleri direkt hidrotermal sentez metodu ile sentezlendi. Malzemelerin karakterizasyonu için XRD, ICP-OES, FT-IR, BET ve SEM analizleri yaptırıldı. Katalizörlerin yüzey enerjisi dağılım bileşenleri (γ_s^d), adsorpsiyon termodinamik parametreleri (ΔH, ΔG, ΔS) ve asitlik bazlık sabitlerinin (K_A ve K_D) belirlemesi amacıyla ters gaz kromatografisi tekniği kullanıldı. 190ºC deney sıcaklığı için Saf SBA-15, B-SBA-15-50 ve B-SBA-15-16' nın γ_s^d değerleri sırasıyla 30,486, 22,398 ve 27,535 mN/m olarak bulundu.

Tüm katalizörlerin analiz sonuçları literatür ile uyum sağladı. Bu malzemelerin adsorpsiyon ve kataliz başta olmak üzere çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılabileceği öngörülebilir.

Anahtar Kelimeler: Bor içerikli SBA-15, Hidrotermal sentez, Ters gaz kromatografisi (TGK), Yüzey enerjisi, Adsorpsiyon termodinamik parametreleri.

SUMMARY

Usage of mesoporous materials having adjustable pore size distribution with a high surface area is quite common. According to the other mesoporous materials, SBA15 stands out in terms of larger pore sizes, hydrothermal stability and having a thicker wall structure. Supporting with various metals and chemicals of catalysts affects the surface activity of the catalyst and changes the yield of the reaction. In the literature review, it is found that mesoporous materials supported boron (B) affect the surface properties. Considering boron reserves of our country, the synthesis of the catalyst material which is the main subject of study has been diversified.

Inverse gas chromatography (IGC) is a technique used for the surface characterization of the solid material. Contrary to conventional gas chromatography, in this method non-volatile stationary phase in the column is examined.

In this study, pure SBA-15 material was synthesized by hydrothermal and with different molar ratios (n_{Si} / n_B = 50, 16) of boron B-SBA15 materials were synthesized by direct hydrothermal synthesis method. XRD, ICP-OES, FT-IR, BET and SEM analysis were carried out for characterization of materials. The inverse gas cromatography technique was used in order to determine dispersive surface energies (γ_s^d), adsorption thermodynamic parameters (ΔH, ΔG, ΔS) and the acid-base constants (K_A and K_D) of the catalysts. For the test temperature 190ºC, γ_s^d values of pure SBA-15, B-SBA-15-50 and B-SBA-15-16 were found 30,486, 22,398 and 27,535 mN/m, respectively.

Analysis results of all materials were fit with the literature. It can be predictable that usage of these materials is possible in various industrial fields primarily adsorption and catalysis.

Keywords: Boron-containing SBA-15, Hydrothermal synthesis, Inverse gas cromatography (IGC), Surface energy, Adsorption thermodynamic parameters.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarımda, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren, her türlü olanağı sağlayan ve hiçbir konuda desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Alime Çıtak' a en içten saygı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Gerekli tüm konularda kendilerine danıştığım zaman içtenlikle yardımcı olan başta Prof. Dr. Ayşegül Aşkın olmak üzere Doç. Dr. Fatma Tümsek, Doç. Dr. Demet Topaloğlu Yazıcı ve diğer tüm bölüm hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmamı 2013-15049 Proje No' lu "Bor İçerikli Mezogözenekli SBA-15 Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" proje başlığı altında destekleyen "Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu" na teşekkür ederim.

Yardımları ve desteği ile her zaman yanımda olan çok sevgili aileme ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**
SUMMARY ..... **vii**
TEŞEKKÜR ..... **viii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiii**
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA MALZEMELER **2**
2.1. MCM ve SBA Türü Mezogözenekli Malzemeler 2
2.1.1. SBA-15 mezogözenekli malzeme 5
2.2. SBA-15 ve M-SBA-15 Mezogözenekli Malzemelerin Sentezi 8
2.3. SBA-15 Malzemenin Sentez Yöntemleri 8
2.3.1. Hidrotermal sentez 8
2.3.2. Oda sıcaklığında sentez 10
2.3.3. Sol-gel sentez metodu 10
2.4. M-SBA-15 Malzemenin Sentez Yöntemleri 11
2.4.1. Direkt hidrotermal sentez 12
2.4.2. Emdirme (Impregnation) metodu 13
3. BOR ELEMENTİ **14**
3.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 15
3.2. Borik Asit Bileşiği (H_3BO_3) 17
3.3. Bor Oksit Bileşiği (B_2O_3) 19
4. TERS GAZ KROMATOGRAFİSİ **20**
4.1. Elüsyon Kromatografisi 21
4.1.1. Alıkonma zamanı ve alıkonma hacmi 21
4.1.2. Elüsyon pikleri 24
4.2. Adsorpsiyon Termodinamik Parametrelerinin Hesaplanması 25
4.3. Yüzey Enerjisinin Hesaplanması 26
4.3.1. Yüzey enerjisinin dağılım bileşeninin hesaplanması 27

4.3.2. Adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeninin hesaplanması 28
4.4. Asidik ve Bazik Parametrelerin Hesaplanması 29
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 31
6. DENEY SİSTEMİ 37
6.1. Ters Gaz Kromatografisi Düzeneği 37
6.1.1. Gaz kromatografisinin özellikleri 37
6.1.2. Kolonun özellikleri 37
6.1.3. Kolonun hazırlanması 38
6.1.4. Çalışma şartlarının ayarlanması 38
6.2. Kullanılan Materyaller 38
6.2.1. Saf SBA-15 ve B-SBA-15 malzemelerinin hazırlanması 39
6.2.2. Ters gaz kromatografisi deneylerinde kullanılan bileşikler ve özellikleri 40
6.3. Gaz Kromatografisi Cihazının Çalışma Şartları 40
6.4. Karakterizasyon Çalışmaları 41
6.4.1. XRD analizi (X-Ray Diffraction) 41
6.4.2. ICP-OES analizi (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) 41
6.4.3. FT-IR analizi (Fourier Transform Infrared) 42
6.4.4. BET analizi (Brunauer - Emmett and Teller) 42
6.4.5. SEM analizi (Scanning Electron Microscope) 42
6.4.6. TGK analizi (Ters Gaz Kromatografisi) 42
7. DENEYSEL VERİLER VE HESAPLAMALAR 43
7.1. XRD (X-Işını Kırınımı) Analizi 43
7.2. ICP-OES Analizi 45
7.3. FT-IR Analizi 46
7.4. BET Analizi 48
7.5. SEM Analizi 49
7.6. Ters Gaz Kromatografisi Tekniği Verileri ve Hesaplamaları 50
7.6.1. Saf SBA-15 verileri ve hesaplamaları 51
7.6.2. B-SBA-15-50 verileri ve hesaplamaları 58
7.6.3. B-SBA-15-16 verileri ve hesaplamaları 64
8. SONUÇ VE ÖNERİLER 71
KAYNAKLAR DİZİNİ 76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Bazı mezogözenekli malzemelerin özellikleri.... 4
2.2. SBA-15 malzemesinin karakteristik XRD pikleri.... 6
2.3. Hidrotermal sentez metodu ile SBA-15 malzemenin üretim şeması.... 9
2.4. İçsel gözenek yüzeyi üzerinde SBA-15 ve MCM-41 nin silanol gruplarının altıgen düzenlenmiş üniform gözenekli yapısı.... 10
2.5. Mezogözenekli silikaları fonksiyonelleştirme yöntemleri. 11
2.6. M-SBA-15 malzemesinin doğrudan hidrotermal sentez ile üretim şeması.... 12
2.7. Emdirme yöntemi ile metal içerikli SBA-15 sentezinin şematik gösterimi 13
3.1. Düzlemsel üçgen geometrisine sahip olan H_3BO_3.... 17
4.1. Elüsyon kromatografisinde elde edilen tipik bir kromatogram.... 22
4.2. Sonlu derişim (a, b) ve sonsuz seyrelme (c) halleri için temsili elüsyon pikleri ve adsorpsiyon izotermleri. 24
4.3. $RTlnVN$ değerlerine karşı $\alpha.\gamma ld$ grafiğinden $-\Delta Gsp$' nin belirlenmesi.... 29
6.1. Gaz kromatografisinin şematik olarak gösterimi. 37
7.1. Saf SBA-15 için XRD kırınım deseni. 43
7.2. B-SBA-15-50 için XRD kırınım deseni. 44
7.3. B-SBA-15-16 için XRD kırınım deseni. 44
7.4. SBA-15 malzemesinin karakteristik XRD pikleri 45
7.5. Literatürdeki bir çalışma için sentezlenen malzemelerin XRD görüntüleri.. 45
7.6. Saf SBA-15 için FT-IR spektrumu.... 47
7.7. B-SBA-15-50 icin FT-IR spektrumu.... 47
7.8. B-SBA-15-16 icin FT-IR spektrumu.... 47
7.9. SBA-15 malzemelerin 1000 büyütme için SEM fotoğrafları.... 50
7.10. SBA-15 malzemelerin 3000 büyütme için SEM fotoğrafları.... 50
7.11. SBA-15 örneklerinin SEM görüntüleri 50
7.12. n-Alkan-Saf SBA-15 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği.... 53
7.13. Polar bileşenler-Saf SBA-15 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği.... 54
7.14. Saf SBA-15 için n-alkanların a.$(\gamma_L)^{1/2}$' ye karşı $RT\ln V_N$ grafiği.... 54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.15. 190˚C' de Saf SBA-15 için polar bileşiklerin apolar n-alkan seri doğrusuna göre konumları. 55
7.16. Saf SBA-15 için THF bileşeninin 1/T' ye karşılık $-\Delta G^{sp}/T$ değerleri. 56
7.17. Saf SBA-15 için K_A ve K_D sabitlerinin tespit grafiği. 57
7.18. n-Alkan-B-SBA-15-50 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği. 61
7.19. Polar bileşenler-B-SBA-15-50 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği. 61
7.20. B-SBA-15-50 için n- alkanların $a.(\gamma_L)^{1/2}$' ye karşı $RT\ln V_N$ grafiği. 62
7.21. B-SBA-15-50 için K_A ve K_D sabitlerinin tespit grafiği 63
7.22. n-Alkan-B-SBA-15-16 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği. 67
7.23. Polar bileşenler-B-SBA-15-16 sistemi için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği. 67
7.24. B-SBA-15-16 için n-alkanların $a.(\gamma_L)^{1/2}$' ye karşı $RT\ln V_N$ grafiği. 68
7.25. B-SBA-15-16 için K_A ve K_D sabitlerinin tespit grafiği 69
7.26. Örneklerin 190-220˚C sıcaklık aralığında ortalama adsorpsiyon ısısı ile n-alkanların karbon sayısı arasındaki ilişki. 70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Mezogözenekli malzemeler 5
2.2. SBA-15 ve MCM-41' in ortalama yüzey alanı, gözenek boyutu ve duvar kalınlığı değerleri 5
3.1. Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri 16
3.2. Borik asidin özellikleri 18
6.1. Çalışmada kullanılan bileşikler ve özellikleri 40
7.1. Örneklerin çok noktalı BET analizine göre ölçülmüş yüzey alanları ve gözenek büyüklükleri 48
7.2. Saf SBA-15 için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri. 51
7.3. Saf SBA-15 için net alıkonma hacimleri. 52
7.4. Çalışılan sıcaklıklarda Saf SBA-15' in γSd değerleri 55
7.5. Saf SBA-15 için polar bileşenlerin $-\Delta H^{sp}$ değerleri 56
7.6. Saf SBA-15 için TGK tekniği ile elde edilen sonuçlar. 57
7.7. B-SBA-15-50 için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri 58
7.8. B-SBA-15-50 için net alıkonma hacimleri. 59
7.9. Çalışılan sıcaklıklarda B-SBA-15-50' in γSd değerleri 62
7.10. B-SBA-15-50 için polar bileşenlerin $-\Delta H^{sp}$ değerleri 63
7.11. B-SBA-15-50 için TGK tekniği ile elde edilen sonuçlar. 64
7.12. B-SBA-15-16 için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri 64
7.13. B-SBA-15-16 için net alıkonma hacimleri. 66
7.14. Çalışılan sıcaklıklarda B-SBA-15-16' nın γSd değerleri 68
7.15. B-SBA-15-16 için polar bileşenlerin $-\Delta H^{sp}$ değerleri 69
7.16. B-SBA-15-16 için TGK tekniği ile elde edilen sonuçlar. 69
7.17. Tüm örneklerin yüzey enerjisi dağılım bileşeni 71

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklamalar
F_0	Taşıyıcı gazın oda sıcaklığındaki akış hızı, mm^3/s
j	Basınç düzeltme faktörü
P_g	Kolon giriş basıncı, mmHg
$P_ç$	Kolon çıkış basıncı, mmHg
R	İdeal gaz sabiti, J mol^{-1} K^{-1}
T	Sıcaklık, ºC, K
T_k	Kolon sıcaklığı, ºC, K
T_0	Ortam sıcaklığı, ºC, K
t_A	Örneğin alıkonma zamanı, s
t_A'	Örneğin durgun faz üzerinden geçtiği süre, s
t_0	İnert bileşenin alıkonma zamanı, s
V_A	Örneğin kolon tarafından alıkonan hacmi, mL
$V_A^{'}$	Ayarlanmış alıkonma hacmi, mL
V_N	Net alıkonma hacmi, mL
V_g	Özgül alıkonma hacmi, mL
ΔH	Adsorpsiyon ısısı, kJ mol^{-1}
$\Delta H°$	Sıfır yüzey kaplanmasında standart adsorpsiyon ısısı, kJ/mol
ΔG	Adsorpsiyon serbest enerjisi, kJ mol^{-1}
$\Delta G°$	Sıfır yüzey kaplanmasında standart adsorpsiyon serbest enerjisi, kJ mol^{-1}
ΔG^{sp}	Asit-baz etkileşimlerinden kaynaklanan spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, kJ mol^{-1}
ΔG^{d}	Diferansiyel adsorpsiyon serbest enerji, kJ mol^{-1}
ΔS	Adsorpsiyon entropisi, kJ $mol^{-1}K^{-1}$
ΔS^{0}	Sıfır yüzey kaplanmasında standart adsorpsiyon entropisi, kJ$mol^{-1}K^{-1}$
γ_S	Katının yüzey serbest enerjisi, mN m^{-1}

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	**Açıklamalar**
γ_S^d	Katının dağılım yüzey serbest enerjisi, mN m^{-1}
γ_S^{sp}	Katının spesifik yüzey serbest enerjisi, mN m^{-1}
γ_l	Sıvının yüzey serbest enerjisi, mN m^{-1}
γ_l^d	Sıvının dağılım yüzey serbest enerjisi, mN m^{-1}
γ_l^{sp}	Sıvının spesifik yüzey serbest enerjisi, mN m^{-1}
$V_{N.n}$	n sayıda karbon içeren n-alkanın alıkonma hacmi, mL
$V_{N.n+1}$	n+1 karbon içeren n-alkanın alıkonma hacmi, mL
$V_{N.ref}$	n-alkan hattındaki imgesel net alıkonma hacmi, mL
$\alpha_{CH_2}^2$	Bir -CH_2- grubu tarafından kaplanan yüzey, nm^2
γ_{CH_2}	Bir -CH_2- grubunun yüzeyi kaplaması ile oluşan yüzey serbest enerjisi, mN/m
N	Avogadro sayısı
W	Adezyon işi
α	Sıvı molekülün yüzey alanı, $(A^o)^2$
AN	Adsorplananın alıcı sayısı, kJ mol^{-1}
AN*	Adsorplananın düzeltilmiş alıcı sayısı, kJ mol^{-1}
DN	Adsorplananın verici sayısı, kJ mol^{-1}
K_A	İncelenen maddenin elektron alabilme kabiliyeti
K_D	İncelenen maddenin elektron verebilme kabiliyeti
S_C	Yüzey karakterini tanımlayan parametre

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
BET	Brauner Emmet and Teller
DKM	Diklorometan
FT-IR	Fourier Transform Infrared

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklamalar
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
MCM-41	Mobil Composition of Matter No:41
P123	Pluronic 123
SBA-15	Santa Barbara Amorphous No:15
SEM	Scanning Electron Microscope
TKM	Triklorometan
TEOS	Tetraetilortosilikat
TGK	Ters Gaz Kromatografisi
THF	Tetrahidrafuran
XRD	X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Gözenekli malzemeler, çeşitli endüstrilerde geniş kullanım alanları nedeniyle üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir araştırma alanıdır. Bu malzemeler gerek üretim süreci gerekse kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle kapalı veya açık boşluklardan (gözenek) oluşan maddelerdir ve gözenek boyutlarına göre mikrogözenekli (zeolit), mezo gözenekli (aerojel) ve makro gözenekli (opal) malzemeler olarak sınıflandırılırlar (Öteyaka vd., 2009). Gözenekli malzemeler sahip oldukları özelliklere göre adsorban, katalizör ve katalizör desteği olarak uygulama alanlarına sahiptirler ve yeni katalitik süreçler için kapılar açabilirler (Yüksel, 2012). Bu özelliklere sahip düzenli mezogözenekli katalizörlerin hazırlanması için pek çok strateji tarif edilmektedir (Taguchi ve Schüth, 2005).

Katıların termodinamik parametrelerini sağlamak için kullanılan ters gaz kromatografisi (TGK) gözenekli malzemelerin karakterizasyonunda önemli bir tekniktir. Gözenekli cam partiküller, silika jeller ve düzenli mezogözenekli malzemeler (MCM-x, SBA-x gibi) gözenekli malzemelerin yüzey kimyası ve yüzey enerjisi dağılım bileşeni arasındaki korelasyonu çalışmak için model sistem olarak kullanılmaktadır (Rückriem vd., 2010).

Bu çalışmada, mezogözenekli Saf SBA-15, B-SBA-15-50 ve B-SBA-15-16 malzemeleri sırasıyla hidrotermal ve direkt hidrotermal sentez yöntemleri ile elde edildi. Bu katalizörlerin adsorpsiyon termodinamik parametreleri ve yüzey özellikleri TGK tekniği ile belirlendi. Laboratuvar çalışmalarının yanı sıra sentezlenen katalizörler XRD, ICP-OES, FT-IR, BET ve SEM analizleri ile karakterize edildi.

2. MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA MALZEMELER

Gözenekli bir malzemenin ilk sentezi 1969 yılında patent literatüründe tarif edilmiştir. 1992 yılında, silikanın dikkat çekici özelliklerinin keşfedilmesi, bu konuda yeni bir araştırma alanı açmıştır (Akça, 2006).

Gözenekli malzemeler, katalizörler ve katalizör destek malzemesi gibi teknik uygulama alanları ile ilgili olarak yoğun bir biçimde incelenmektedir. IUPAC tanımına göre, gözenekli malzemeler; mikro-gözenekli (gözenek boyutu < 2nm), mezo gözenekli (2-50nm) ve makro-gözenekli (> 50nm) malzemeler olmak üzere üç sınıfa ayrılır (Taguchi ve Schüth, 2005).

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. şeklinde sıralanabilirler. (Yüksel, 2012).

Bu tür malzemeler geniş gözenek boyutları nedeniyle özellikle difüzyon limiti kısıtlamalarını ortadan kaldırmaları, kütle transferini kolaylaştırmaları, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları ve birim katı kütle başına düşen aktif merkez oranının yüksek olmasından dolayı özellikle adsorban, katalizör ve katalizör desteği olarak tercih edilmektedirler (Akça, 2006). Bu tür malzemelerin sentezi yüzey aktif şablonun üzerine silika duvarının oluşturulması ve sentez sonrası yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Kullanılan yüzey aktif madde ve silika kaynağı gözenek ve duvar özelliklerinde farklılıkların oluşmasına yol açmaktadır (Sevimli, 2011).

2.1. MCM ve SBA Türü Mezogözenekli Malzemeler

Silikat yapılı mezo gözenekli malzemeler düzenli gözenek yapıları ile son yıllarda kataliz araştırmacıları için büyük ilgi odağı olmuştur. Bu bağlamda önce M41S mezogözenekli malzemeler ailesinin ve daha sonra SBA tipi mezogözenekli malzemelerin keşfi kataliz araştırmalarında yeni fırsatlar açmıştır. MCM-41, M41S ailesinin en popüler düzenli mezo gözenekli malzemelerinden birisidir. MCM-41 malzemesi 1000 m^2/g' ın

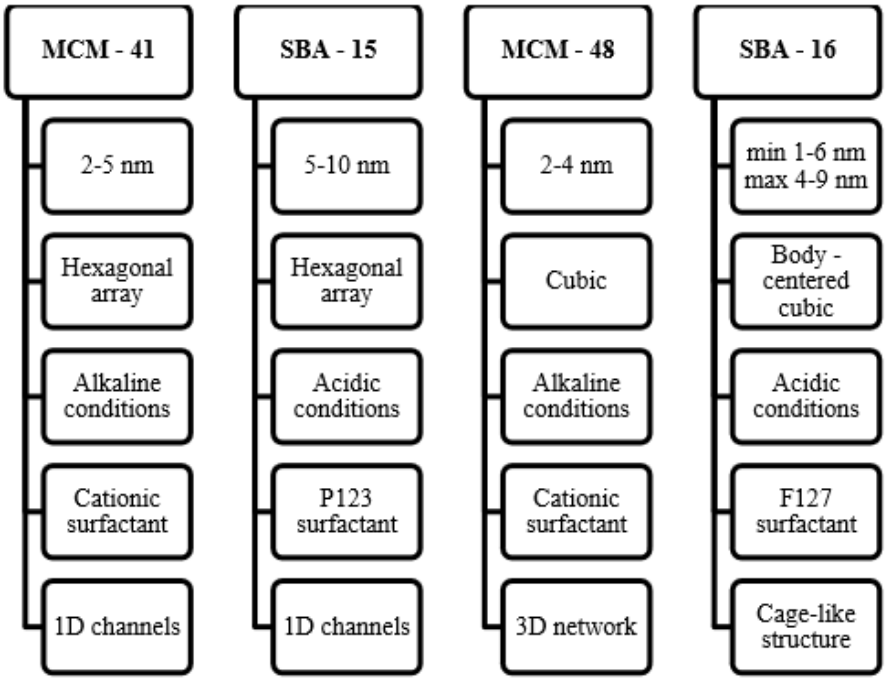
üzerinde yüksek yüzey alanı değerlerine ve 2-4 nm aralığında uniform gözenek boyutlarına sahiptir. 1998 yılında, yüksek düzenli silikat yapılı mezo gözenekli malzemelere SBA ailesi adı verilen yeni bir grup katılmış ve literatüre girmiştir. MCM-41 malzemesinin yapısına benzerliği ile dikkat çeken SBA-15 malzemesi yüzey aktif madde olarak triblok kopolimer kullanılarak sentezlenmiştir (Yüksel, 2012). Geniş bir yelpazede çeşitli SBA malzemelerinin (örneğin SBA-1 (kübik), SBA-11 (kübik), SBA-12 (3D altıgen yapılı), SBA-14 (ince tabakalı), SBA-15 (2D altıgen yapılı) ve SBA-16 (kübik kafes yapılı)) sentezi literatürde mevcuttur ancak kataliz araştırmalarında test edilen SBA-15 bu ailenin en popüler üyesidir (Aktaş vd., 2011).

Mezogözenekli malzemelerin geniş yüzey alanına, ayarlanabilir düzgün gözenek dağılımına ve yüksek hidrotermal karalılığa sahip olmaları, katalizör aktivitesini ve hammadde dönüşümünü arttırmasının yanı sıra çoklu reaksiyon sistemlerinde seçimliliğin geliştirilmesi için de önem arz etmektedir. Mezo gözenekli yapılar büyük moleküllü uygulamalarda gerekli olup, küçük moleküllerin kullanıldığı reaksiyon uygulamalarında da yığın molekülün gözenek içerisindeki katalitik aktif bölgelere kolaylıkla difüzlenmesini ve oluşan ürünün gözenek içerisinden dışarıya kolaylıkla taşınmasını sağlamaktadır. M41S (Mobil Composition Matter - MCM) ailesi ve SBAn (Santa Barbara Amorpous) grubu üyeleri güncel malzemeler arasında önemli bir yer tutmaktadır. Bu tip malzemeleri, literatürde sıklıkla kullanılan mikrogözenekli (IUPAC gözenek sınıflandırmasına göre gözenek çapı 2 nm'nin altında olan) yapıya sahip olan zeolitlerden ayıran temel özellikler, gözenek duvarlarının amorf ve gözenek boyutlarının zeolitlere göre daha büyük olmasıdır. Bu yapılarda, zeolitlerin sahip olduğu mikro gözenek boyutlarındaki düzgün sıralı gözenek yapısı mezo gözenekliliğe taşınmıştır.

Silika esaslı düzenli mezo gözenekli yapılar arasında M41S ve SBAn grubu içerisindeki diğer üyelere göre kararlı yapı sergilemeleri açısından MCM-41 ve SBA-15 öne çıkmaktadırlar. SBA-15 malzemesi MCM-41 ile yapısal özellikleri birbirine benzemekte olup (Şekil 2.1; Çizelge 2.1, Çizelge 2.2) bu malzemeler hekzagonal yapılı, kontrollü gözenek boyutu ve dağılımı, yüksek yüzey alanına sahip mekanik ve termal dayanımı yüksek mezogözenekli yapılardır (Yüksel, 2012). Bu malzemeler yüksek yüzey alanlı amorf gözenek duvarı ve düzgün gözenek dağılımlına sahip katalitik uygulama alanlarına sahip malzemeler olmakla birlikte daha kalın gözenek duvarlarından dolayı

SBA-15 daha yüksek mekanik ve hidrotermal dayanım sergilemektedir ve daha büyük mezo gözenek açıklığına sahiptir (Balcı, 2015). Mezogözeneklilerin kalın duvarlara sahip oluşlarının avantajlarından biri de duvarları içinde yapısal oksit ve dengeli kristal çekirdekleri oluşturma (tepkime sonucu elektron alış verişi sırasında iyonik bağlardan kaynaklı pozitif ve negatif yüklü iyonların yüklenmiş iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvveti, söz konusu iyonları bir kristal içinde tutması) yetenekleridir (Akça, 2006).

Gözenek duvarlarının ve boyutlarının nispeten büyük ve yüksek hidrotermal kararlılığa sahip ve üretim maliyetinin daha düşük olmasıyla SBA-15 malzemesi MCM-41' e göre kullanım alanları açısından ilave üstün özelliklere sahiptir. Ancak birçok farklı alanda kullanım potansiyeli bulunan bu malzemeler, nötr yüzey kombinasyonuna sahip oldukları için düşük katalitik aktivite gösterirler (Yüksel, 2012). Bu tip malzemelerin katalizör olarak kullanılabilmesi, çeşitli kimyasallar veya metallerle fonksiyonelleştirilmiş olmasını gerektirmektedir. Buna bağlı olarak MCM ve SBA türü ayarlanabilir hekzagonal mezogözenekli malzemelerin katalitik aktifliğini artırmak amacı ile destek maddesi olarak kullanılması ve çeşitli metaller ile aktifliğinin artırılması oldukça yaygındır ve literatürde uygulamalarına sıklıkla rastlanmaktadır.



Şekil 2.1. Bazı mezogözenekli malzemelerin özellikleri (Sevimli, 2011).

Çizelge 2.1. Mezogözenekli malzemeler (Zhao vd., 1998 a; Meynen vd., 2009).

Mezogözenekli Malzemeler	Yüzey Aktif Madde	Silika Kaynağı	Ph	Adlandırılma Şekli	Yapısı
SBA-x (Santa Barbara Amorphous)	F68 F127 L121 P123	TMOS TEOS Sodyum Silikat	<1 Asidik	SBA-1 SBA-2 SBA-3 SBA-11 SBA-12 SBA-14 SBA-15 SBA-16	Kübik Hekzagonal Hekzagonal Kübik Hekzagonal Kübik Hekzagonal Kübik
M41S (MCM-Mobil Corporation Matter)	CTMABr TDTMABr	TEOS Ludox Sodyum meta silikat	>8 Bazik	MCM-41 MCM-48 MCM-50	Hekzagonal Kübik Lamelar

Çizelge 2.2. SBA-15 ve MCM-41' in ortalama yüzey alanı, gözenek boyutu ve duvar kalınlığı değerleri (Zhao vd., 1998 a; Meynen vd., 2009).

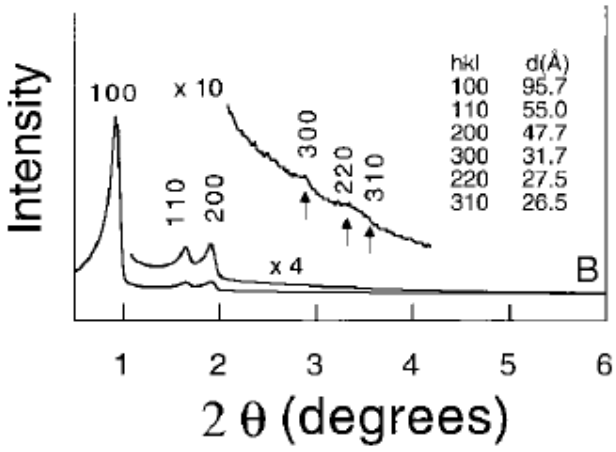
Malzeme	Bet Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Boyutu (nm)	Duvar Kalınlığı (nm)
MCM-41	>800	4-30	1-3
SBA-15	>600	5-100	3,1-6,4

2.1.1. SBA-15 mezogözenekli malzeme

SBA-15, yüksek iç yüzey alanına sahip olmasından dolayı farklı uygulamalar için mezo gözenekli malzemeler arasında en dikkat çekici olanıdır. Temel olarak polimer ve silikanın belli oranlarda birleşmesi ile oluşan SBA-15 katalizör, ayarlanabilir gözenek çaplı (2 nm < gözenek boyutu < 50 nm), uniform altıgen gözeneklerden oluşan bir silikadır (Cassiers vd., 2002).

SBA-15 oldukça düzenli, iki boyutlu hekzagonal silika yapıda ve 50-100 Å arasında homojen gözenek boyut dağılımına sahip bir malzemedir. Yaklaşık %85 gözenek hacmine sahip SBA-15 özellikle 31-64 Å arasında değişen silika duvar kalınlığı ile oldukça yüksek termal kararlılık göstermektedir. Geniş yüzey alanı (600-1000 m^2/g) dolayısıyla aktif metal yüklemesine oldukça müsait olan SBA-15, düşük yüzey asitliği ve büyük moleküllü organik malzemelerin kolay taşınımıyla uygun kütle transfer koşulları sağlayan, yüksek gözenek boyutu ile de seçici oksidasyon reaksiyonları için yoğun ilgi gören bir malzemedir.

Literatürde SBA-15 malzemesinin sentezi konusunda daima ana kaynak olarak gösterilen Zhao vd., (1998 b)' nin çalışmasından alınan saf malzemeye ait XRD (X-Ray Diffraction) kırınım deseni Şekil 2.2' de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. SBA-15 malzemesinin karakteristik XRD pikleri (Zhao vd., 1998 b).

Saf SBA-15' in destek maddesi olarak kullanılması literatürde çok karşılaşılan bir durumdur. Genel olarak destekler yüksek gözenekliliğe sahip yapıda olan maddelerdir ve katalizörlerin homojen olarak dağılmasını sağlarlar. Desteklerin büyük çoğunluğu tek başına katalitik aktiviteye sahip değildirler veya çok az aktiftirler. Katalizörlerin oldukça pahalı olması nedeniyle destek maddelerinin en yaygın kullanımı katalizör seyreltilmesidir. Bu maddeler aktif metal miktarını homojen olarak yüzeye dağıtır, katalizörlere istenen ısıl ve mekanik özellikleri sağlar ve kimyasal olarak katalizörleri desteklerler. Ayrıca

katalizörlerin yüzey alanlarını arttırmak, aktif bileşenin dağılmasını sağlamak, zehirlenmeye karşı duyarlılığını artırmak gibi özelliklere de sahiptirler. En sık kullanılan yüksek yüzey alanlı destekler Al_2O_3, SiO_2, aktif karbon, diatomik killer ve SiO_2-Al_2O_3' dir. Destek olarak kullanılan madde optimum yapı özelliklerini üretecek, kolaylıkla işlenebilecek bir madde olmalıdır ayrıca yan reaksiyonlara yol açacak katalitik aktivitesinin olmaması lazımdır. Alumina ve silika bu açılardan oldukça güvenilir malzemelerdir (Acun, 2011).

SBA-15 mezogözenekli malzemenin, diğer kullanım alanlarından farklı olarak, çeşitli metaller ya da asitler kullanılarak katalitik aktifliğini artırmak amacı ile destek maddesi olarak kullanılması çok yaygındır ve literatürde genellikle bu uygulamalarına rastlanmaktadır.

Metalin yapıya farklı yöntemler ile yerleştirilmesi ve sentez aşamasında veya sentez sonrası yürütülen çeşitli modifikasyonlar ile malzemenin yüzey asitliği, katalitik aktivitesi ve yüzey özellikleri bilinen yöntemlerle ölçülebilmektedir (Balcı, 2015).

Literatür taramalarına göre, özellikle düşük karbon zincirine sahip organiklerin seçici oksidasyon, dehidrasyon vb. reaksiyonlarında aktiflik gösteren alüminyum, bor, krom, demir, vanadyum, molibden, nikel vb. kaynakların, sentez aşamasında veya sentez sonrası yapıya en çok yüklenen metaller olduğu görülmektedir. Bu araştırmaların çoğunda, sentez parametrelerinin ürün kalitesi üzerine etkisini görmek için aşağıda belirtilen karakterizasyon çalışmalarından amaç için uygun olanların kullanıldığı ve yorumlandığı gözlemlenmiştir (Balcı, 2015).

- Kristal yapının korunumu ve metal yükleme başarısnı, XRD (X ışını difraktometresi) desenleri ve TEM (geçirimli elektron mikroskobu) görüntüleri ile,
- Gözenek yapı tayinini, gaz (azot, karbonmonoksit vb.) gaz adsorsiyon/desorbsiyon izotermleri ve TEM görüntüleri ile,
- Hidrotermal kararlılığı, termal analiz yöntemleri (TG/DTA) ile sentezlenen örneklerin kalsinasyon ve/veya su buharı ortamında davranışları ile,
- Yüzey asitliğini, piridin veya lutidin gibi prob molekülleri ile doyurulan yapıların FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi) spektrumlarının elde edilmesi veya sıcaklık kontrollü adsorbsiyon (amononyak vb. gazların kimyasal adsorbsiyonun) yürütülmesi ile,

- Kimyasal yapı tayinini, TEM-EDS (geçirimli elektron mikroskobu-enerji dağılımlı spektrometre), XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi), NMR (nükleer manyetik rezonans) kullanımı ile yığın bileşim, yüzey bileşimin ve yapıdaki formunun belirlenmesi ile incelemişlerdir (Balcı, 2015).

2.2. SBA-15 ve M-SBA-15 Mezogözenekli Malzemelerin Sentezi

Son yıllarda nanoteknoloji alanındaki yoğun çalışmalardan dolayı, ileri katalizörler nanokristal ve nanogözenekli malzemeler formunda tasarlanmaktadırlar. Nanoyapılı katalizörlerin, kristal boyutu, gözenek boyutu ve dağılımı, yüzey alanları, bileşimsel esnekliliği ve bileşik dağılımı gibi özellikleri kontrol edilebilir şekilde üretilmektedir. Katalizör tasarlamanın en önemli unsurlarından biri, yüksek yüzey alanı ve ürün seçiciliğini sağlayan gözenek yapısını içermesidir. Mezogözenekli katalizörlerin seçici oksidasyon reaksiyonları için mükemmel aktivite, seçicilik ve kararlılıkta oldukları literatürde sıklıkla belirtilmektedir. Bu tip katalizörlerin destek malzemesi olarak yaygın bir kullanıma sahip olan SBA-15 mezogözenekli yapının sentezine ilişkin literatürde çeşitli prosedürler olmakla birlikte en yaygın metodlar, hidrotemal sentez, oda sıcaklığında sentez ve sol-gel sentezdir. Saf SBA-15 sentezinde genellikle hidrotermal sentez; M-SBA-15 sentezinde ise çoğunlukla direkt hidrotermal sentez ve metal emdirme yöntemlerinin kullanımı oldukça yaygındır.

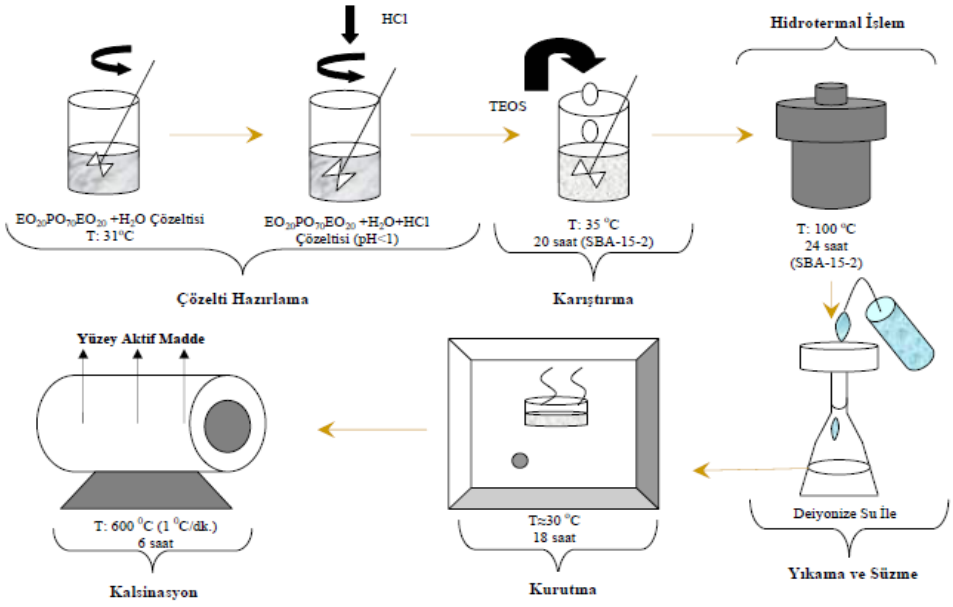
2.3. SBA-15 Malzemenin Sentez Yöntemleri

2.3.1. Hidrotermal sentez

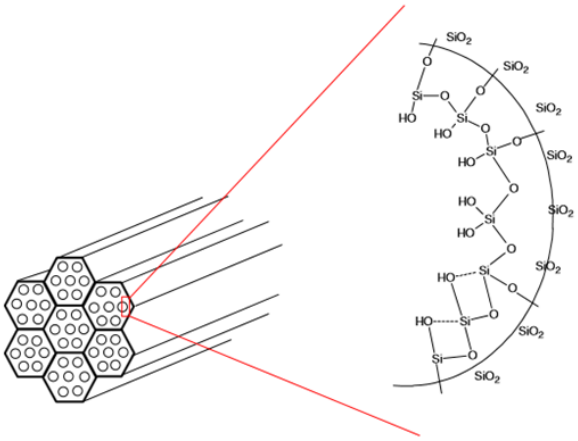
Hidrotermal yöntem son yıllarda büyük bir ilerleme kaydetmesine rağmen, tanımı hakkında net bir görüş birliği yoktur. Hidrotermal terimi genellikle normal şartlar altında nispeten çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristallendirmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır. Genel olarak, hidrotermal teknik adı altında; kristal büyümesi, arıtma, değişim, bozunma, dehidrasyon, ekstraksiyon, reaksiyon sinterleşmesi, çöktürme-

kristallendirme, elektrokimyasal reaksiyon ve buna benzer çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bugün, bilim insanları hidrotermal reaksiyonu kapalı bir sistemde, 1 atmosferden daha büyük bir basınçta ve oda sıcaklığı üzerinde bir çözücü varlığında (sulu veya susuz) gerçekleşen heterojen bir reaksiyon olarak tanımlamaktadırlar (Ay, 2011).

Literatürde SBA-15 malzemesinin en çok kullanılan sentez yöntemi hidrotermal sentezdir. Elde edilen katalizörlerin fizikokimyasal özellikleri yüzey aktif madde derişimi; jel oluşum pH değeri; yıkama pH değeri, yardımcı yüzey aktif maddenin varlığı, çeşidi ve çözünme sıcaklığı; kalsinasyon hızı, sıcaklığı ve süresi gibi parametrelere bağlıdır. Hidrotermal sentez metodu kullanıldığında; silika kaynağı, yüzey aktif madde, mineralleştirici malzeme gibi sentez bileşenleri sulu çözelti içinde belli bir sıra ile reaksiyona girerek bir sentez jeli oluştururlar. Bu jel otoklavlandıktan sonra yaklaşık 100 - 110 ^{o}C sıcaklıkta 1-2 gün süreyle etüvde bekletilir. Isıl sürecin varlığı ve çözelti olarak su kullanılması nedeni ile, bu metod "hidrotermal sentez" ismini almıştır. Hidrotermal sentez ile üretilen katalizörler düzenli kristal yapıya, yüksek yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahiptir. Bununla birlikte, sentez süresinin uzun olması ve ısıl süreç gerekliliği hidrotermal sentez metodunun dezavantajlarıdır (Güçbilmez, 2010). Prosesin SBA-15 malzemesi için şematik gösterimi Şekil 2.3' te, mezogözeneklerdeki Si-O ve Si-OH yapılarının şematik gösterimi Şekil 2.4' te verilmiştir.



Şekil 2.3. Hidrotermal sentez metodu ile SBA-15 malzemenin üretim şeması(Aktaş, 2008).



Şekil 2.4. İçsel gözenek yüzeyi üzerinde SBA-15 ve MCM-41 nin silanol gruplarının altıgen düzenlenmiş üniform gözenekli yapısı (Değirmenci, 2007).

2.3.2. Oda sıcaklığında sentez

Isıl süreç ve uzun bekleme süresini ortadan kaldıran oda sıcaklığında katalizör sentezi metodu esasen hidrotermal sentez ile aynı adımları sahiptir. Ancak bu yöntemde otoklavlanan jel karışımı hidrotermal sentezde olduğu gibi yüksek sıcaklıkta etüvde bekletilmek yerine oda sıcaklığında bekletilir. Bu adımda doğan fark, yönteme ismini vermektedir. Oda sıcaklığında sentez metodu sentez süresini kısaltmakla ve ısıl süreç gerekliliğini ortadan kaldırmakla birlikte elde edilen katalizörlerin kristal yapılarında bozulmalar görülebilmektedir (Güçbilmez, 2010).

2.3.3. Sol-gel sentez metodu

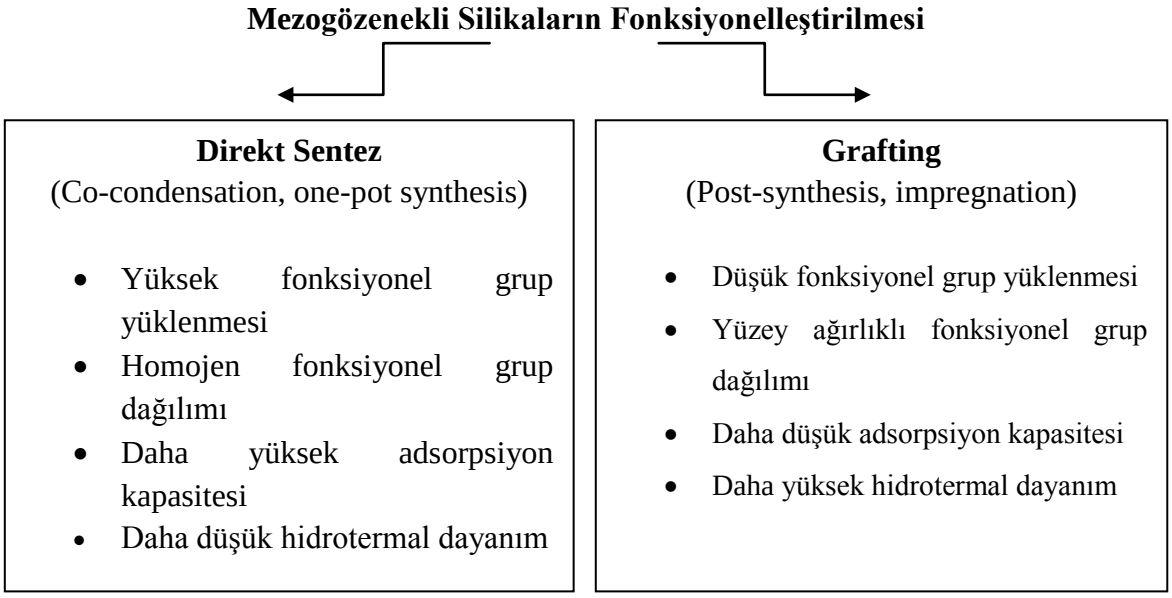
Genel olarak sol-gel sürecinde sistem sıvı fazdan (içinde katı tanecikleri içeren koloidal bir yapı olan sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar ya da aşırı gözenekli aerojel malzemelerdir.

"Sol" için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Tipik bir sol-gel sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan "sol" e dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez çözücüden ayrılmazlar. "Sol" üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. (Hasançebi, 2006). Ancak sol-gel prosesinin zorluğu ve maliyeti araştırmacıları daha kolay ve ekonomik olan hidrotermal sentez metoduna yönlendirmektedir.

2.4. M-SBA-15 Malzemenin Sentez Yöntemleri

Metal içeren SBA-15 malzemesi, yapısında bulunan metalin eklenme biçimine göre direkt hidrotermal sentez metodu (gösterimi M-SBA-15 şeklindedir) ve emdirme metodu (gösterimi M/SBA-15 şeklindedir) olarak adlandırılan yöntemler ile üretilebilmektedir.

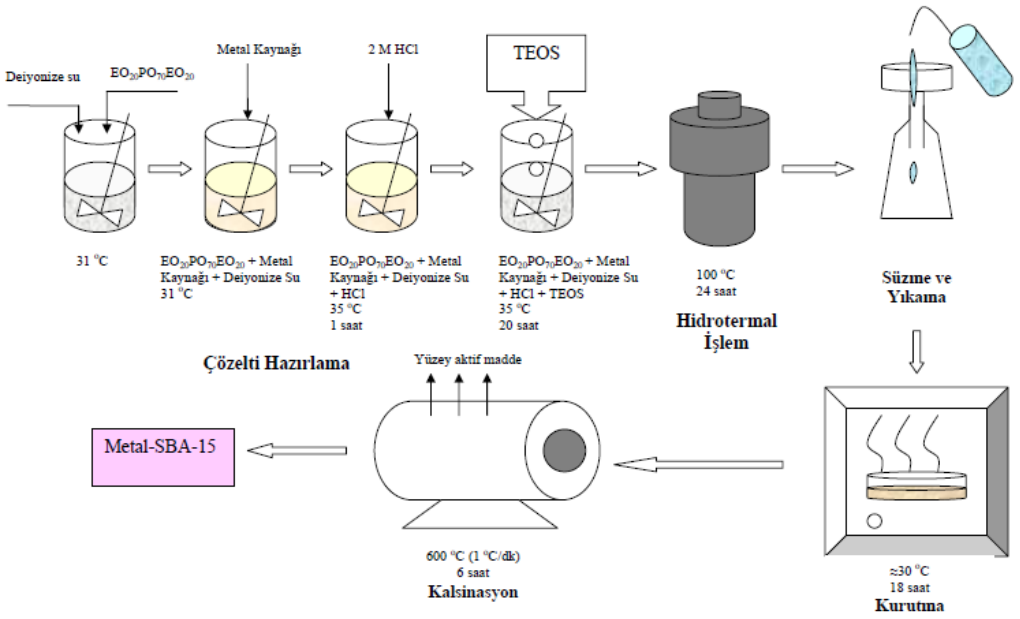
Mezogözenekli malzemelerin fonksiyonelleştirilmesi iki ana başlık altında toplanabilir (Şekil 2.5) (Da'na, 2012).



Şekil 2.5. Mezogözenekli silikaları fonksiyonelleştirme yöntemleri (Da'na, 2012).

2.4.1. Direkt hidrotermal sentez

Bu sentez yöntemine göre metal kaynağı sentez esnasında doğrudan karışıma ilave edilmektedir. Metal eklenmesi haricindeki adımların tümü, hidrotermal sentez ile aynıdır. Prosesin M-SBA-15 malzemesi için şematik gösterimi Şekil 2.6.' da verilmiştir.



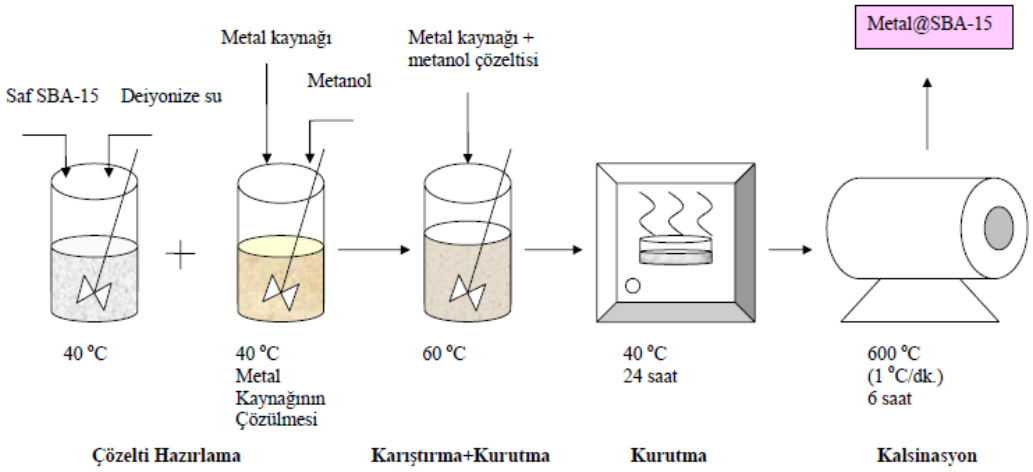
Şekil 2.6. M-SBA-15 malzemesinin doğrudan hidrotermal sentez ile üretim şeması (Aktaş, 2008).

Direkt hidrotermal yöntemde, metal öncüleri yani aktif bileşen (B, V, Fe, Cu, Zr, Co, Pb, B, Cr vb.) sentez sırasında sentez çözeltisinin içerisine direkt olarak eklenir. Bu tek-aşamalı ve oldukça basit bir yöntemdir. Sentez sırasında gözenek boyutu, gözenek yapısı ve metal miktarını kontrol etmek de mümkündür (Akça, 2006).

Bu şekilde yapıya yüklenmek istenen aktif bileşenin homojen bir dağılımı sağlanmış olur. Ayrıca yapıya yüklenmek istenen metal genellikle silika duvar içerisine yerleşir ve özellikle mezogözenekli malzemelerin kullanılmasındaki amaç olan gözeneklerin tıkanmasını önleyerek kütle transferini kolaylaştırır. Bu yöntem metalin yapıda homojen dağılımını sağlarken metal kaynağının çok miktarda kullanılmasını gerektirmektedir (Yüksel, 2012).

2.4.2. Emdirme (Impregnation) metodu

Bu yönteme göre metal kaynağı sentez esnasında karışıma doğrudan değil, belirlenen miktarı metanol içerisinde çözülerek elde edilen çözelti vasıtası ile ilave edilir. Hidrotermal sentezden farklı olarak etüvde bekletilme sıcaklığı daha düşüktür. Prosesin M/SBA-15 (veya M@SBA-15) malzemesi için şematik gösterimi Şekil 2.7' de verilmiştir.



Şekil 2.7. Emdirme yöntemi ile metal içerikli SBA-15 sentezinin şematik gösterimi (Aktaş, 2008).

3. BOR ELEMENTİ

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu' dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlıların ise boru, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandığı bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Boraks koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar' dan Hindistan' a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik asit 1700' lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800' lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir (Anonim, 2015 a).

Endüstriyel önemi her geçen gün artan bor elementi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin üretimi doğadaki bor minerallerinin madencilik, cevher hazırlama ve metalurjik işlemlerden geçirilmesinden sonra gerçekleştirilmektedir. Bor mineralleri doğadaki halleriyle ticari önem taşıyabilirler; ancak farklı tipteki rafine bor bileşiklerinin üretilmesi için bazen saflaştırma veya teknolojik işlemlere tabi tutulurlar. Bor elementi doğada çoğunlukla borik asit ya daborat tuzları halinde bulunur. Boratlar ise B_2O_3 birimi içeren borik asit tuzları veya esterleridir. Bu nedenle bor bileşikleri, genelde içerdikleri B_2O_3 miktarlarına göre tanımlanmakta, taşıdıkları fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre kullanım alanı bulmaktadır. Değişik endüstriyel alanlarında kullanılan bor bileşikleri, bor içeren cevherlerden elde edilebilmektedir (Durğun, 2010).

Bor, elmasa yakın sertlikte ve refrakter özelliğe sahip bir elementtir. Gay Lussac, Thenard ve Davy tarafından 1803 yılında keşfedilen elementin atom numarası 5 olarak saptanmıştır. Bor elementi doğada saf halde bulunmaz ve oksijenle kolayca birleşir. Yerkürede yüzden fazla minerali ve değişik alanlarda değişik amaçlarla kullanılan çok sayıda bileşiği vardır. Amorf yapılı bor, gri renkli bir tozdur ve elektrik akımını çok az iletir. Amorf bor havada ısıtıldığında 700^oC'de tutuşur ve B_2O_3 oluşur. Sıcakta Cl_2, Br_2 ve S_8 ile birleşerek sırasıyla BCl_3, BBr_3 ve B_2S_3 verir. 900^oC' nin üstünde azot gazıyla bor nitrür oluşturur. Günümüzde endüstri ve laboratuar ölçeğinde kullanılan bor bileşiklerinin sayısı hızlı bir şekilde artmaktadır.

Doğal bileşiklerden sayabileceğimiz 100' ü aşkın bor mineraline ilaveten yapay yollardan elde edilen bor bileşiklerinin sayısı da gün geçtikçe artmaktadır. Minerallerinde bora eşlik eden element olarak en çok oksijeni görmekteyiz. Başka bir deyişle, bor mineralleri aslında kompleks oksitlerdir. Türkiye dünya bor mineralleri rezervinin yaklaşık %70' ine sahiptir. Bu anlamda ülkemiz bir bor oksit deposu ve cennetidir. Doğal bor mineralleri, değişik endüstri alanlarında hiçbir kimyasal dönüşüme uğratılmaksızın doğrudan katkı maddesi olarak kullanıldığı gibi kimyasal dönüşüme uğratılarak çeşitli bileşikleri halinde çok değişik endüstriyel üretim sektörlerinde kullanılmaktadır. Ülkemizde en çok bulunan bor mineralleri kolemanit, boraks, tinkal ve üleksittir (Doğan, 2010).

Yapısında bor (B) (örneğin BN, BON, B_2O_3), azot (N), karbon (C), oksijen (O) vb. gibi diğer hafif elementleri içeren malzemeler oldukça ilgi çekicidir. Yüksek sağlamlık, yalıtım ve doğrusal olmayan optik davranış gibi müthiş özelliklere sahiptirler. Bu nedenle elektronik aygıtlar ve optoelektronik cihazlar için ilgi uyandırır. Bunların aralarında bor oksitler seramik ve cam endüstrilerinde belirli camlar için gerekli bir bileşen olarak çok önemlidir. Bor oksitler, düşük ısıda genleşme ve yüksek refraktif içerik avantajlarına sahiptir. Bu yapılarından dolayı, bor oksitlerin cam seramik bileşimlerinde geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Örneğin, bor oksitlerin ilave edildiği seramik sistemlerin iletkenliği ve yapısal stabilitesi artmaktadır (Moon vd., 2004).

3.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, periyodik tablonun 5. ve (III A) grubunun ilk elementidir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,811' dir. İzotoplarının kütle numarası 10 ve 11 olup, elektron düzeni $1s^2$ $2s^2$ $2p^1$ şeklindedir ayrıca elektronegatifliği 2,0' dır. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800,6, 2427,1 ve 3659,7 $kJmol^{-1}$ ve grup III A' nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjisinden büyüktür (Vural, 2006). Böylece B^{+3} iyonları üretebilmek için gerekli olan toplam enerji, iyonik bileşiklerin örgü enerjileri veya çözeltide bu çeşit iyonların hidrasyonu tarafından sağlanabilen enerjiden çok daha fazladır. Sonuç olarak katyon oluşturmak için basit elektron kaybının bor kimyasında yeri yoktur. Bunun yerine kovalent bağ oluşumu bor

bileşiklerinde daha büyük önem taşır; bu haliyle reaksiyonları ve nitelikleri bakımından, diğer ametallere özellikle silisyuma benzemektedir. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Elementel bor, metaller ve ametaller arasındaki sınırda bulunur. Yarı iletken olup, kimyasal olarak yarımetal olarak sınıflandırılır (Durğun, 2010).

Elementel borun karmaşık polimorfizimi ve uzaklaştırılamayan safsızlıklar içermesi, kesin fiziksel özelliklerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bor düşük yoğunluk, çok düşük elektrik iletkenliği ve yüksek erime noktasına sahip bir elementtir. Kristal yapıda bor, geçirgen ışıkta kırmızı, toz formda siyahtır. En kararlı kristal yapısının (β-rombohedral), erime noktası 2092°C ve kaynama noktası ~4000°C, yoğunluğu 2.35 g/cm^3' tür. Amorf bor ise, gri renkli bir toz olup özgül ağırlığı 1,73 g/cm^3, erime noktası 2300°C, kaynama noktası tahmini olarak 2550°C' dir. Elektrik akımını çok az iletir. Amorf bor havada ısıtıldığında 700°C' de tutuşur ve B_20_3 oluşur. Sıcakta $C1_2$, Br_2 ve S ile birleşerek $BC1_3$, BBr_3 ve B_2S_3 verir. 900°C' den sonra azotla bornitrür verir (Vural, 2006). Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

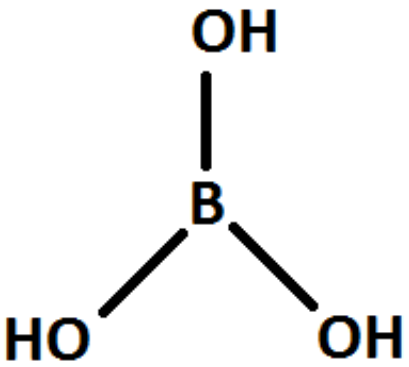
Çizelge 3.1. Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2015 a).

Atom ağırlığı	10,811 ± 0,005 g/mol
Kaynama Noktası	2500˚C
Yoğunluğu	2,34 g/cm^3
Oksidasyon Sayısı	3
Elektronegatifliği	2,0
İyonlaşma Enerjisi	191 k cal/g atom
Sertliği	9,3 Mohs
Atom Yarıçapı	0,98
Fusion Isısı	5,3 k cal/g atom
Buharşama Isısı	128 k cal/ g atom
Kristal Yapısı	Hekzagonal

3.2. Borik Asit Bileşiği (H_3BO_3)

Borik asit genellikle doğada ılıcalarda bulunur. Beyaz ve parlak olan yaprakçıklar seklinde kristallenir. Sıcak suda çözünürlüğü daha fazladır ve su buharıyla sürüklenebilir. Özgül ağırlığı 1,46 g/cm^3' tür (Vural, 2006).

Sahip olduğu özellikler Çizelge 3.2' de verilmiş olan borik asit (H_3BO_3), oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doygun çözeltiyi 80°C' den 40°C' ye soğutmak yeterli olmaktadır. Ortoborik asit olarak bilinen H_3BO_3, zayıf bir monobazik olarak davranır ve geometrisi düzlemsel üçgendir ve Şekil 3.1' de gösterilmektedir. Borik asit, yüksek derişimlerde polimerik metaborat türleri oluşturur. Bor minerallerinden geniş ölçüde üretilen borik asit başlıca; cam, seramik, cam yünü sanayinde ve alev geciktirici malzeme türünde vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Yanmayı önleyici maddeler olarak borik asit ve boratlar selülozik maddelerin, ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Borik asit, bor minerallerinin genel olarak sülfürik asit ile asitlendirilmesi ile elde edilmektedir. Ülkemiz bor minerali bakımından dünyada en zengin kaynaklara sahip oldugundan dolayı yeni kullanım alanlarının araştırılması önemli bir husustur. Özellikle borun polimer endüstrisinde kullanımı ülkemizde çok az olup yaygın hale getirilmelidir (Durğun, 2010).



Şekil 3.1. Düzlemsel üçgen geometrisine sahip olan H_3BO_3 (Durğun, 2010).

Çizelge 3.2. Borik asidin özellikleri (Durğun, 2010).

Yapısal Formül	H_3BO_3
Molekük Kütlesi	61,83 g/mol
Erime Noktası	169˚C
Özgül Ağırlığı	1,44 g/cm^3
Oluşum Isısı	-1089 kJ/mol
Çözünme Isısı	+22,2 kJ/mol
Kimyasal Bileşimi	% 56,3 B_2O_3, % 43,7 H_2O

Isıtıldığında su kaybederek, önce metaborik asit, daha sonra bortrioksit oluşur (Vural, 2006). Borik asidin susuzlaştırma işlemi iki basamaklı reaksiyonla gerçekleşmektedir (Töre ve Ay, 2004).

$$2\,H_3BO_3 \;\rightarrow\; 2HBO_2 + 2\,H_2O \;\rightarrow\; B_20_3 + H_2O$$
$$(Borik\ asit)\quad (Metaborik\ asit)\quad (Bor\ oksit)$$

H_3BO_3 kristal yapısı düzlemsel sıralı BO_3' lerin asimetrik H bağlarıyla bağlanmasından oluşur. Borik asit ısıtılmaya başlayınca su uzaklaşır. Halka şeklinde B- O bağlan oluşur ve bora OH bağlanarak HBO_2 (metaborik asit) yapısı meydana gelir. HBO_2 polimorfik yapıya sahiptir. Isıtmaya devam edilecek olursa bora bağlanan OH' ları uzaklaşır, tamamıyla susuzlaşmış B_20_3 yapısı oluşur (Töre ve Ay, 2004).

Metaborik asidin 3 ayrı kristal modifikasyonu vardır:

- Ortorombik metaborik asit (HBO_2 -III, erime noktası: 176°C)
- Monoklinik metaborik asit (HBO_2-II, erime noktası: 200,9°C)
- Kübik metaborik asit (HBO_2-I, erime noktası: 236°C)

Sıcaklık 150°C' nin üzerine çıkmadığı sürece dehidrasyon HBO_2 formunda kalır. Daha yüksek sıcaklıklarda borik asit bünyesindeki tüm su uzaklaştırılarak susuz borik asit elde edilir. Kristal susuz borik asit 450°C' de erir. Amorf susuz borik asit belli bir erime derecesine sahip değildir. Yaklaşık 325°C' de yumuşamaya başlar ve yaklaşık 500°C' de tamamen akışkan hale gelir. Borik asidin (H_3BO_3) tamamen ayrışması sonucunda bor oksit oluşur.

Bortrioksit ve sudan çeşitli borik asitlerin oluşum reaksiyonları şunlardır:

$$H_2O + B_2O_3 \rightarrow 2\,HBO_2(Metaborik\ asit)$$
$$3\,H_2O + B_2O_3 \rightarrow 2\,H_3BO_3(Ortoborik\ asit)$$
$$H_2O + 2\,B_20_3 \rightarrow H_2B_4O_7(Tetraborik\ asit)$$
$$3\,H_2O + 5\,B_20_3 \rightarrow 2\,H_3B_5O_9(Pentaborik\ asit)$$
$$2\,H_2O + 3\,B_20_3 \rightarrow H_4B_6O_{11} \quad (Hekzaborik\ asit)$$

Isıya dayanıklı camlar (borosilikat camları), cam elyaf, porselen, emaye, bor bileşikleri üretiminde, metalurjide, boya endüstrisinde, ateşe dayanıklı malzemelerde, dıştan kullanılan ilaçlarda, kozmetiklerde vb. kullanılmaktadır (Vural, 2006).

3.3. Bor Oksit Bileşiği (B_2O_3)

Borun temel oksidi bor oksittir (B_20_3, $EN: 450^{\circ}C, KN: 2250^{\circ}C$). Kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir. Genellikle borik asidin dehidrasyonuyla hazırlanır (Vural, 2006). Normal kristal yapısı ($d = 2.56g/cm^3$) oksijen atomlarının içerisine katılmış BO_3 gruplarının üç boyutlu ağını içerir; fakat 525ºC' de 35 kbar basınç altında yoğun bir formu vardır ve düzensiz iç bağlantılı tetrahedral BO_4' ten yapılanır. Borik asit suyunu kaybederek metaborik aside, metaborik asit suyunu kaybederek bor okside dönüşür. Bu dönüşüm esnasında, B_20_3' ün ($d = 1.83g/cm^3$) camsı halindeki sıralı trigonal BO_3 birimli ağ yapısı sıcaklık arttıkça düzensizleşerek bozulmaya başlar ve 450ºC' nin üzerinde polar $-B = O$ grupları oluşur. 1000ºC üzerinde ise buhar tamamen monomerik B_20_3 molekülleri içerir (Durğun, 2010). Cam üretiminde, borik asit yerine bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında ve çeşitli camlarda ergitme katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinin elde edilmesinde başlangıç maddesidir ve çeşitli malzemelerde alev geciktirici bor minerali olarak kullanılmaktadır (Durğun, 2010). Erimiş B_20_3 karakteristik olarak borat camlarına renk vermek üzere metal oksitlerin çoğunu çözer. En önemli uygulamaları, termal genleşme katsayısının küçüklüğü sebebiyle, bor silikat camlarının yaygın olarak kullanıldığı cam endüstrisindedir (Vural, 2006).

4. TERS GAZ KROMATOGRAFİSİ

Kromatografi; ayrılacak olan komponentlerin iki faz arasında dağıldığı fiziksel bir ayırma metodudur. Bu fazlardan bir tanesi geniş yüzeyli sabit bir yatak teşkil eder, diğeri sabit yatak boyunca süzülerek geçen bir gaz veya sıvıdır. Gaz kromatografisi kimya alanında gazların ve uçucu maddelerin analizleri ve ayrılmasında uygun bir metod olarak yaygın bir şekilde kabul edilmiştir (Thielmann, 2004).

Esas itibariyle hareketli fazın gaz (veya buhar) olduğu bütün kromatografik metodlar "gaz kromatografisi" olarak isimlendirilir. Bu metoda "gaz-katı kromatografisi" ve "gaz-sıvı kromatografisi" dahildir (Orhun, 1968).

Gaz kromatografisi temel olarak uçucu bileşiklerin sabit bir faz üzerinden farklı hızda uzaklaşmaları anlamına gelip bileşenlerin birbirinden ayrılması için kullanılır. Kolon içerisindeki uçucu olmayan sabit fazın incelendiği ters gaz kromatografisi yöntemi ise gaz kromatografisinin bir uzantısı ve tersidir. Silindirik kolon içerisine toz, lif veya film tipinde olabilen polimerler, modifiye edilmiş silikatlar, sürfaktantlar gibi çeşitli katı maddeler uniform şeklinde doldurulur. Özellikleri bilinen uçucu bir madde, sabit hız ve sıcaklıktaki taşıyıcı gaz geçen kolona, tercih edilen bir yöntemle verilir ve kolondan çıkış (elue olma) zamanı dedektör ile tespit edilir. Pek çok fiziko-kimyasal özellikler alıkonma zamanından yola çıkılarak dolgu maddesine ait özellikler belirlenebilir (Thielmann, 2004).

Gaz kromatografisinde örneğin kolona veriliş tarzına göre başlıca dört yöntem uygulanır: Elüsyon kromatografisi (elution chromatography), ön sınır analizi (frontal analysis), birleştirilmiş elüsyon ve ön sınır metodu (combined frontal and elution method), yer değiştirme metodu (displacement method). Bu çalışmada elüsyon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır.

Ters gaz kromatografisi (TGK), polimerlerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan kolay, hızlı ve ekonomik bir metottur (Yazıcı vd., 2009). Bu metodun mezogözenekli silikalarda uygulanması henüz yenidir ve bu konuda literatürde çok az çalışma mevcuttur.

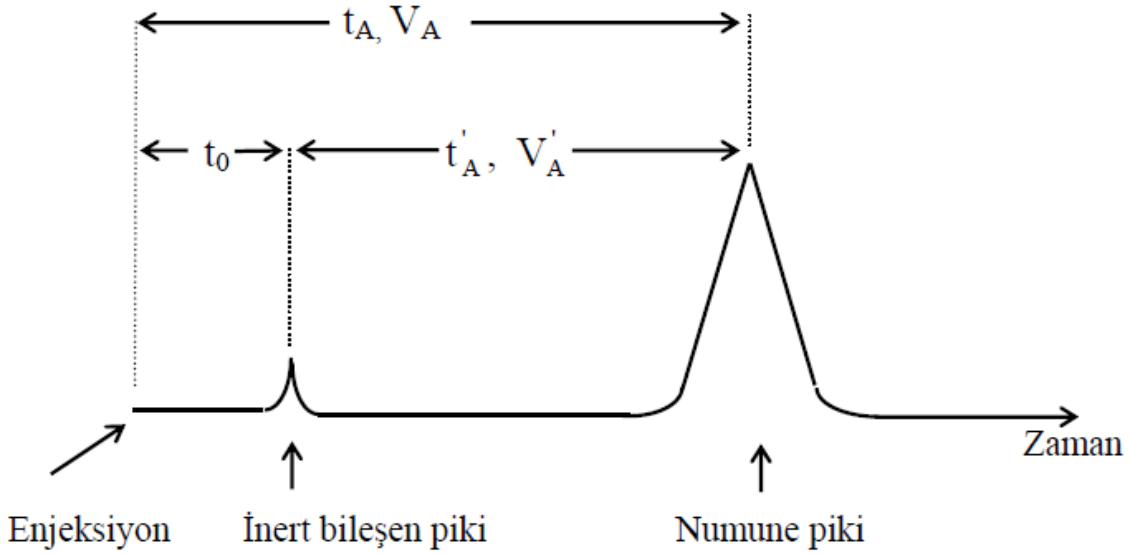
4.1. Elüsyon Kromatografisi

Elüsyon analizi, gaz kromatografisinde sıklıkla tercih edilen bir developman metodudur. Bu metod vasıtası ile ayrılacak olan uçucu karışımın ufak bir örneği kolonun ön ucuna gönderilir. Kolon belirli bir sıcaklıkta tutulur ve taşıyıcı gazın sabit bir akımı kolon içinden geçirilir. Taşıyıcı gaz elüenttir, buhar veya gaz şeklinde olan karışım bileşenlerini kolon boyunca iletir. Burada bileşenler kolon içindeki sabit faz tarafından farklı derecelerde alıkonurlar; böylece aynı zamanda efektif iletilme hızları farkeder. Sabit fazın her örnek bileşenini tutma şiddeti farklıdır. Bu şiddetin bünyesi adsorpsiyon, çözünürlük, kimyasal bağ veya moleküler filtrasyon v.b. olabilir. Faz denge farklarından dolayı, örnek bileşenleri kromatografik kolon boyunca hareket ederken, sabit ve hareketli faz arasında dağılarak birbirinden ayrılırlar. Her bileşen partisyon katsayısı K' ya bağlı olan bir hızda hareket eder.

Bu metod kullanıldığı zaman bileşenin alıkonma zamanı veya alıkonma hacmi onun tanınmasında kullanılır (kalitatif analiz). Alıkonma zamanı analizin başlangıcından bileşenin kolondan çıktığı ve kromatogramda pik maksimumunun gerçekleştiği ana kadar geçen zamandır. Alıkonma hacmi örneğin enjekte edildiği zaman ile pik maksimumunun gerçekleştiği zaman arasında kolondan geçen, kolon sıcaklığında ve kolonun çıkış basıncında ölçülmüş veya buna göre düzeltilmiş taşıyıcı gaz hacmidir. Kaydediciye iletilen detektör sistemindeki bileşenlerin miktarı ile orantılıdır, böylece pik yüksekliği ve pik alanı bileşenin kantitatif ölçüsü olarak kullanılır (Orhun, 1968).

4.1.1. Alıkonma zamanı ve alıkonma hacmi

Alıkonma zamanı (t_A) örneğin enjeksiyonundan dedeksiyonuna (belirlenmesine) kadar geçen süredir. Alıkonma hacmi (V_A) ise örneğin kolon tarafından alıkonulan hacmidir. Şekil 4.1' de görüldüğü üzere, t_A iki niceliğin toplamıdır. t_0 süresi örneğin kolondan geçebilmesi için gerekli süreyi, t'_A süresi ise örneğin sabit faz (adsorban) üzerinde geçirdiği süreyi gösterir.



Şekil 4.1. Elüsyon kromatografisinde elde edilen tipik bir kromatogram (Topaloğlu Yazıcı, 2005).

$$t'_A = t_A - t_0 \tag{4.1}$$

Eşitliğin her iki tarafı taşıyıcı gazın kolon çıkışında ve oda sıcaklığında ölçülen akış hızı (F_0) ile çarpılırsa,

$$t'_A F_0 = t_A F_0 - t_0 F_0 \tag{4.2}$$

$$V'_A = (t_A - t_0) F_0 \tag{4.3}$$

ifadesi yazılabilir.

Burada V'_A , örneğin kolondaki sabit faz tarafından alıkonulan hacmidir ve ayarlanmış alıkonma hacmi (adjusted retention volume) olarak tanımlanır. Akış hızı kolon çıkısında ölçüldüğü için, kolon boyunca basınç düşüşünü hesaba katmak gerekir. Bunun için basınç düzeltme faktörü (j) kullanılır (pressure gradient correction factor).

$$j = \frac{3}{2}\left[\frac{(P_g/P_ç)^2 - 1}{(P_g/P_ç)^3 - 1}\right] \tag{4.4}$$

P_g ve $P_ç$ kolon giriş ve çıkış basınçlarıdır.

Net alıkonma hacmi (V_N) ise aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$V_N = j.V_A'.\frac{T}{T_0} \tag{4.5}$$

Bu eşitlikteki $\frac{T}{T_0}$ oranı, akış hızı oda sıcaklığında (T_0) ölçüldüğünden, kolon sıcaklığındaki (T) akış hızı değerine geçmek için kullanılır. Eşitlik 4.3 ve 4.5' in birleştirilmesiyle de,

$$V_N = F_0.\frac{T}{T_0}.\frac{3}{2}\left[\frac{\left(P_g/P_ç\right)^2-1}{\left(P_g/P_ç\right)^3-1}\right].(t_A - t_0) \tag{4.6}$$

eşitliği elde edilir.

Net alıkonma hacminin adsorban miktarına (m) oranı ise "özgül alıkonma hacmi" (V_g) olarak adlandırılır.

$$V_g = \frac{V_N}{m} \tag{4.7}$$

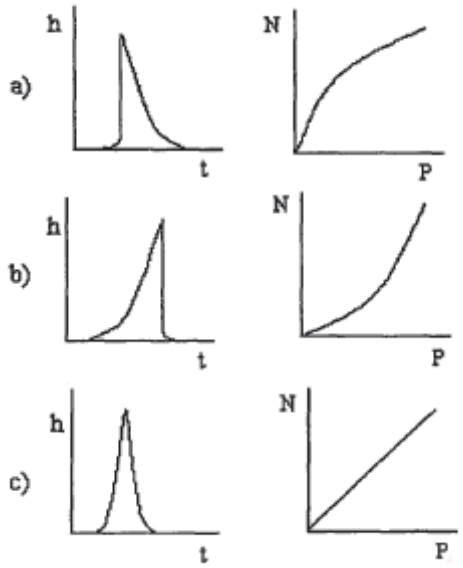
eşitliği elde edilir. Özgül alıkonma hacmi mutlak sıcaklık için düzeltilirse,

$$V_g^0 = V_g \frac{273,2}{T} \tag{4.8}$$

eşitliği elde edilir (Tranchant, 1969; Braun, 1983; Mc Nair and Miller,1998; Topaloğlu Yazıcı, 2005' den).

4.1.2. Elüsyon pikleri

Elüsyon piki bileşenin konsantrasyon profili olarak adlandırılır. Şekil 4.2' de izoterm tipleri ile elüsyon pik şekilleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Taşıyıcı gaz içindeki örnek derişiminin çok küçük olduğu sonsuz seyrelme bölgesinde (infinite dilution region) moleküller arasında herhangi etkileşim yoktur ve dağılım katsayısı K derişimden bağımsızdır. Bu durumda elde edilen elüsyon piki simetrik, dar bir piktir ve bu hal için adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Doğrusal olmayan izoterm ise sonlu derişim bölgesini (finite concentration region) temsil eder. Adsorpsiyon sonlu yüzey kaplanmalarında meydana geldiğinde elüsyon pikleri asimetriktir ve alıkonma hacimleri gaz faz içindeki adsorplanan derişimine bağlıdır. Pikin şekli ve alıkonma zamanı enjeksiyon hacmine bağlı olarak değişir.



Şekil 4.2. Sonlu derişim (a, b) ve sonsuz seyrelme (c) halleri için temsili elüsyon pikleri ve adsorpsiyon izotermleri (Kiselev ve Yashin, 1969).

Elüsyon pikinin tepe noktasına kadar olan ön kısmı (front boundary) prosesin adsorpsiyon aşamasını temsil ederken, elüsyon pikinin tepe noktasından sonraki arka kısmı (rear boundary) ise desorpsiyon aşamasını temsil eder. Gaz-katı kromatografisinden elde edilen izotermler genellikle 1. Tip (Langmuir tipi) izotermlerdir ve elüsyon pikinin difüzlenmiş arka kısmının (diffuse rear boundary) analizinden elde edilir (Dose, 1991).

4.2. Adsorpsiyon Termodinamik Parametrelerinin Hesaplanması

Ters gaz kromatografisi katı malzemelerin yüzeysel olaylarını, camsı geçişlerini ve asit baz özelliklerini belirlemek için uzun zamandır kullanılan iyi bir yüzey tekniğidir. Bu teknik, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, bazı polimerlerin ve üzerine polimer adsorbe edilmiş oksitlerin yüzeysel özelliklerindeki değişiklikleri tespit edebilmek için uygulanmaktadır. Özellikleri bilinen problar, katı bir madde içeren kromatografi kolonuna enjekte edilir. Bu probların sonsuz seyrelme bölgesinde ölçülen alıkonma süreleri, prob moleküllerinin kendi aralarında etkileşmedikleri varsayılarak, bize model organik molekülleri ile katı arasındaki etkileşimleri belirlemek için olanak sağlamaktadır (Hamieh, 2011).

Adsorpsiyon olayı adsorpsiyon sırasındaki değişimler olan entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek termodinamik olarak incelenir. Sonlu derişim bölgesinde, alıkonma hacmi gaz fazdaki adsorplananın derişimine bağlıdır. TGK' deki sonsuz seyrelme koşullarında, sıfır yüzey kaplanmasına yaklaşmak için az miktarda örnek kolona enjekte edilir. Bu koşullar altında adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir. Termodinamik fonksiyonlar sadece adsorban-adsorplanan arasındaki etkileşimlere bağlıdır ve adsorpsiyonun, adsorpsiyon izotermlerinin lineer kısmında yer aldığı düşünülebilir (Henry yasası bölgesi). Adsorpsiyon Henry yasası bölgesinde gerçekleştiğinde, standart adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^0), V_N' nin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir.

$$\Delta G^0 = -RTln\left(\frac{V_N P_0}{m\ S\ \Pi_0}\right) \tag{4.9}$$

Burada; ΔG^0 : Standart adsorpsiyon serbest enerjisi, kJ/mol

R : İdeal gaz sabiti, 8,314 J/mol K

V_N: Net alıkonma hacmi, mL

m : Kolondaki dolgu malzemesinin ağırlığı, g.

S : Dolgu maddesinin özgül yüzey alanı, m^2/g.

P_0: 101,3 kN/m^2 (1 atm) değerinde adsorplananın standart halde buhar basıncı.

Π_0: Standart halde, iki boyutlu referans yüzey basıncı (Π_0 = 0,338 mJ/m^2 olduğu de Boer tarafından önerilmiştir).

Aynı eşitlik;

$$\Delta G^0 = -RTlnV_N + C \quad (4.10)$$

şeklinde de yazılabilir. Burada C sabittir. Sıfır yüzey kaplanmasında adsorplananın diferansiyel adsorpsiyon ısısı, $(\Delta H°), V_N$' nin sıcaklığa bağlı değişiminden hesaplanabilir.

$$\Delta H^0 = -R \frac{d\, lnV_N}{d\,(1/T)} \quad (4.11)$$

ΔH° sıcaklıktan bağımsız olduğunda, Eşitlik 4.11 ΔH^0 ve ΔG^0 arasındaki lineer ilişkiyi verir. Bu eşitlikten sıfır yüzey kaplanmasında standart adsorpsiyon entropisi ΔS^0 hesaplanabilir (Rodriguez, 1997; Milonjic, 1999).

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (4.12)$$

4.3. Yüzey Enerjisinin Hesaplanması

Bir katının iki bileşeni vardır bunlar; yüzey serbest enerjisinin (γ_s) dağılım bileşeni ve spesifik bileşenidir. Dağılım bileşeni (γ_s^d) katının London tipi etkileşim potansiyelini tanımlar. Spesifik bileşen $\left(\gamma_s^{sp}\right)$ hidrojen bağı, polar, asit-baz vb. diğer etkileşimlerin tümünü içerir.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (4.13)$$

Apolar maddelerin (*n*-alkanlar) kolona enjeksiyonu ile γ_s^d, farklı asidik ve bazik özelliklerdeki polar bileşiklerin enjeksiyonu ile γ_s^{sp} belirlenebilir.

Enjekte edilen maddenin yapısına bağlı olarak standart adsorpsiyon serbest entalpisi $(\Delta G°)$, apolar ve polar kuvvetlerin etkisinde olacaktır. Apolar maddeler yalnızca dağılım (dispersiyon) kuvvetleri ile etkileşir.

$$\Delta G^0 = \Delta G^d \quad (4.14)$$

Farklı asidik ve bazik özelliklerdeki polar bileşiklerin katı ile olan asit-baz etkileşimlerinden kaynaklanan spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG^{sp} katkısı nedeniyle daha yüksek adsorpsiyon serbest entalpisine sahip olacaktır.

$$\Delta G^0 = \Delta G^d + \Delta G^{sp} \tag{4.15}$$

4.3.1. Yüzey enerjisinin dağılım bileşeninin hesaplanması

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni iki farklı yöntemle hesaplanabilir.

<u>Dorris ve Gray yöntemi</u>

Deneysel verilerden hesaplanan ΔG_{CH_2} değerleri yardımıyla γ_s^d,

$$\gamma_s^d = \frac{\left(\Delta G_{CH_2}\right)^2}{4\,N^2 \alpha_{CH_2}^2 \gamma_{CH_2}} \tag{4.16}$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Buradan;

$$\Delta G_{CH_2} = -RTln\left(\frac{V_{N.n}}{V_{N.n+1}}\right) \tag{4.17}$$

denkleminden bulunur. Bu eşitliklerde;

$V_{N.n}$: n sayıda karbon içeren *n*-alkanın alıkonma hacmi (mL)

$V_{N.n+1}$: n+1 sayıda karbon içeren *n*-alkanın alıkonma hacmi (mL)

$\alpha_{CH_2}^2$: Bir -CH_2- grubu tarafından kaplanan yüzey (0,06 nm^2)

γ_{CH_2} : Bir -CH_2- grubunun yüzeyi kaplaması ile oluşan yüzey serbest enerjisi (mN/m)

$$\gamma(mJ/m^2) = 35{,}6 + 0{,}058\,(293 - T(K)) \tag{4.18}$$

N: Avogadro sayısıdır.

Schultz ve arkadaşları yöntemi

Apolar sıvılar sadece dağılım etkileşimlerinde bulunduğundan apolar bir sıvının adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^0), adezyon işi ile ilişkilidir.

$$\Delta G^0 = N.a.W \tag{4.19}$$

W, adezyon işi, N, Avogadro sayısı, a, sıvı molekülün yüzey alanıdır. Adezyon işi W,

$$W = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \tag{4.20}$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada;

γ_s^d: Katının dispersif yüzey dağılımı,
γ_l^d: Sıvının dispersif yüzey dağılımıdır.

Eşitlik 4.9, 4.19 ve 4.20' nin birleştirilmesi ile,

$$N = RTlnV_N = 2.N.\sqrt{\gamma_s^d}.\alpha.\sqrt{\gamma_l^d} + C \tag{4.21}$$

eşitliği yazılabilir. C sabittir.

n-alkan serisi için $\alpha.\sqrt{\gamma_l^d}$ değerlerine karşı $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden γ_s^d hesaplanabilir (Schultz, 1987).

4.3.2. Adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeninin hesaplanması

ΔG^{sp} değerinin belirlenmesi için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanan her yönteme göre kolona verilen sıvının farklı karakteristik özellikleri ile alıkonma hacmi arasındaki ilişkiyi gösteren grafiklerin çizilmesi gerekmektedir. Bu metotlardan genellikle en sık kullanılanı, Eşitlik 4.21' e göre $RTlnV_N$' e karşı $\alpha.\sqrt{\gamma_l^d}$ grafiğinin çizilmesi ile belirleme şeklidir (Santos, 2002).

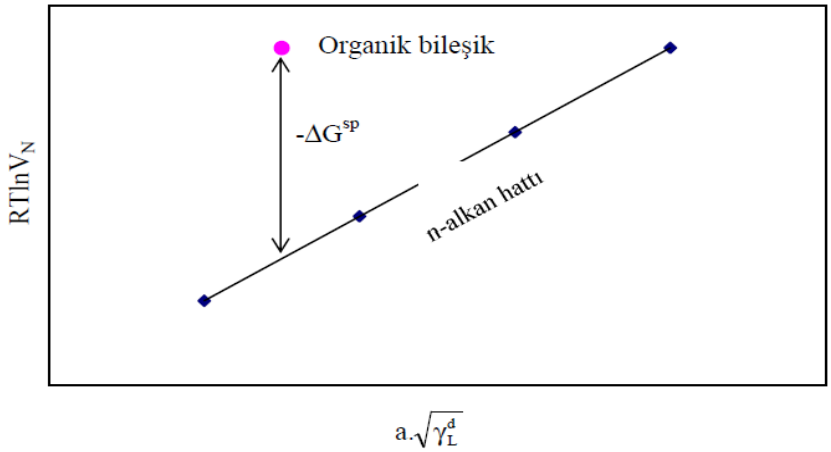
Şekil 4.3' de Schultz denklemi uygulanarak $-\Delta G^{sp\prime}$ nin belirlenmesi gösterilmiştir.

$$-\Delta G^{sp} = -\left(\Delta G^{0} - \Delta G^{d}\right) = RTln\left(\frac{V_N}{V_{N.ref}}\right) \quad (4.22)$$

Burada;

V_N: Asidik ya da bazik özellikteki organik bileşiğin net alıkonma hacmi

$V_{N.ref}$: n-alkan hattındaki imgesel net alıkonma hacmidir.



Şekil 4.3. $RTlnV_N$ değerlerine karşı $\alpha.\sqrt{\gamma_l^d}$ grafiğinden $-\Delta G^{sp\prime}$ nin belirlenmesi.

4.4. Asidik ve Bazik Parametrelerin Hesaplanması

Adsorpsiyon entalpisinin spesifik bileşeni (ΔH^{sp}), $\Delta G^{sp\prime}$ nin sıcaklıkla ilişkisinden belirlenebilir.

$$\Delta H^{sp} = -T^2 . \frac{\delta}{\delta T}\left(\frac{\Delta G^{sp}}{T}\right) \quad (4.23)$$

Burada, T' nin birimi K' dir. Bu eşitliğe göre $\left(-\frac{\Delta G^{sp}}{T}\right)$ değerlerine karşılık $(1/T)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi $-\Delta H^{sp\prime}$ yi verir.

Adsorban–adsorplanan arasındaki spesifik etkileşim entalpileri, asit-baz özellikleri ile ilişkilidir.

$$-\Delta H^{sp} = K_A\, DN + K_D\, AN \tag{4.24}$$

K_A ve K_D, incelenen yüzeyin elektron alabilme (acceptor) ve verebilme (donor) kabiliyetini tanımlar. AN, DN sırasıyla adsorplanan test maddesinin alıcı sayısını (acceptor number) ve verici sayısını (donor number) gösterir.

AN, incelenen alıcıda çözünmüş trietilfosfin oksidin (Et_3PO), ^{31}P NMR' daki bağıl kimyasal kaymasından belirlenir ve boyutsuzdur.

DN, Lewis bazikliğinin bir ölçüsüdür. 10^{-3} M 1,2-dikloroetan çözeltisindeki standart bir Lewis asidi $SbCl_5$ (acceptor) ve incelenen baz (donor) arasındaki reaksiyonun ekzotermik molar reaksiyon entalpisi olarak açıklanır. Birimi kJ/mol' dür.

Riddle ve Fowkes (1990) kimyasal kayma üzerindeki Van der Waals kuvvetlerinin etkisini çıkararak AN değerlerinde düzeltme yapmışlar ve modifiye edilmiş alıcı sayılarını (AN^* (kJ/mol)) türetmişlerdir. Bu uygulama K_A ve K_D değerlerini karşılaştırma olanağı ve yüzey karakterini tanımlayan bir parametre (Sc) öngörülmesini sağlar.

$$Sc = |K_D/K_A| \tag{4.25}$$

Sc' nin 1' den büyük olması yüzeyin bazik karakterde, Sc' nin 1' den küçük olması yüzeyin asidik karakterde olduğunun bir göstergesidir. Eşitlik 4.24' ün tekrar düzenlenmesi ile aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*} = K_A.\frac{DN}{AN^*} + K_D \tag{4.26}$$

Asidik, bazik ve amfoterik olmak üzere farklı özelliklere sahip test maddeleri yardımıyla K_D ve K_A değerleri hesaplanabilir. Eşitlik 4.26' ya göre $-\frac{\Delta H^{sp}}{AN^*}$ ve $\frac{DN}{AN^*}$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi K_A' yı kesim noktası K_D' yi verir (Topaloğlu Yazıcı, 2005).

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatür çalışmalarında özellikle Saf SBA-15 sentezi konusunda en sık alıntı yapılan çalımalardan olan Zhao ve arkadaşları (1998 a)' nın çalışması, noniyonik alkali poli oligometrik yüzey aktif maddelerin ve asidik ortamda poli blok kopolimerlerinin mevcudiyetinde yüksek düzenli mezo gözenekli silika yapılı malzemeleri (20-300 Å) örneğin, Pm3m yapılı kübik mezo gözenekli silika fazlı SBA-11; $C_{18}EO_{10}$ surfaktanlı üç boyutlu hekzagonal $P6_3/mmc$ SBA-12; triblok kopolimerli yüksek düzenli hekzagonal SBA-15, Im3m yeni kübik yapılı SBA-16 sentezinin gerçekleştirilmesini içermektedir. Bu çalışma surfaktanın ve tüm malzemenin iyonik yapısını detaylı biçimde ele almaktadır (Zhao vd., 1998 a). Li ve arkadaşları (2004) ise, mezo gözenekli malzeme Al-SBA-15 malzemelerini direktsentez metodu ile hidroliz kontrollü olarak sentezlemişlerdir. Alüminyum kaynağı olarak hidrolize aluminyum isopropoksit kullanmışlardır. Sonuçta, yüksek kaliteli mezo gözenekli Al-SBA-15 malzemelerinin üretilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca bu malzemenin orta asitliğe sahip ve aşırı asitliği gerektirmeyen birçok katalitik tepkime için potansiyel bir katalizör olduğunu vurgulamışlardır (Li vd., 2004).

Liu vd. (2004), destekleyici olarak SBA-15 mezo gözenekli silikasını kullanarak üzerine 12-tungstofosforik asidi, emdirme yöntemini kullanarak çeşitli asit yükleme oranları ile hazırlamış ve hazırlanan bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, FT-IR, DSC (diffrential scanning calorimetry) ve NH_3-TPD (tempereture programmed desorption of ammonia) teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Bu malzemenin katalitik performansı, kesikli reaktörde izopropanol ile naftalinin izopropilasyon tepkimesinde araştırılmıştır. 12-tungstofosforik asidin, asit yüklemesi %60 kadar yüksek olduğunda SBA-15 üzerinde çok yüksek oranda dağıldığı görülmüştür (Liu vd., 2004).

Reynoso ve arkadaşları (2005), depolama – çöktürme (DP) metoduyla hazırlanmış Ni/SBA-15' in karakterizasyonu ve katalitik aktivasyonunu incelemişlerdir. Silika tabanlı malzemelerin destek maddesi olarakkullanımı ile daha iyi katalizörlerin hazırlanması için yeni metod olarak DP metodunu ileri sürmüşler avantajını göstermek için Ni/SBA-15

katalizörünü sentezlezlemişlerdir. Bu katalizörü aromatik moleküllerin hidrojenasyonunda değerlendirmişler ayrıca katalizörün aktifliğini MCM-41 destekli Ni katalizörü ile karşılaştırmışlardır (Reynoso vd., 2005). Depolama-çöktürme metoduna diğer bir örnek olarak Chytil ve arkadaşları da (2009), bu metotla hazırlanmış Pt/SBA-15' in karakterizasyonu konusunda bir araştırma gerçekleştirmişlerdir. Mezo gözenekli malzeme SBA-15 destek maddesi üzerine depolama – çöktürme metodu kullanılarak Pt yüklemiş ve böylelikle Pt/SBA-15 elde etmişlerdir. Ayrıca bu malzemenin karakterizasyonunu incelemişlerdir (Chytil vd., 2009).

Eswaramoorthi ve Dalai (2006), yaptıkları çalışmada direkt hidrotermal metod kullanarak bor (B) yüklü SBA-15 sentezlemişlerdir. Bu sentezde surfaktan olarak P123, silis kaynağı olarak TEOS ve bor kaynağı olarak borik asit kullanmışlardır. Borun yapıya bağlanmasının, kristal parametreler, çatı vibrasyonu ve SBA-15' in dokusal özellikleri üzerine etkileri; XRD, FT-IR ve N_2 adsorpsiyonu ile araştırılmıştır. Bor bağlanmasına bağlı olan yapı değişimleri SEM analizi ile gözlemlenmiştir. Borun yapıdaki ortam düzeni ise B MAS NMR ve MQMAS NMR teknikleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Sentezlenen B-SBA-15' in yüksek katalitik aktifliğini incelemek için test tepkimesi olarak naftalinin izopropilasyonu kullanılmıştır. Bu tepkime, tepkime sonucu sentezlenen 2,6 di izopropil naftalin aromatik polimerik malzemelerin (naftalin 2,6 dikarboksilat, filmler ve termotropik sıvı kristal polimerler ve özel polimerler gibi) üretimi için yeni ham madde olarak kullanılabilmesi açısından önemlidir. Ayrıca SBA-15' e bor bağlanması nedeniyle artan asit merkezlerinden dolayı naftalin dönüşümünde daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır (Eswaramoorthi ve Dalai, 2006). Benzer şekilde Zhang ve arkadaşları (2008), sırasıyla hidrotermal sentez ve ıslak emdirme metodu ile yüksek yüzey alanı ve yüksek düzenli mezo gözenekli Cr bağlanmış SBA-15 (Cr-SBA-15) ve Cr ile desteklenmiş SBA-15 (CrO_x/SBA-15) örnekleri kullanılarak, AAS (Atomic absorption spectroscopy), XRD, BET, ESEM, TEM, XPS (X-ray photoelectron spectroskopy), laser Raman, UV-Vis, FT-IR (Fourier-transfer infrared spectroscopy) ve H_2-TPR ile karakterize etmişlerdir.Bu çalışmada Cr-SBA-15 ve CrO_x/SBA-15 örneklerinin yüzey yapı bilgileri, uzun zincirliden kısa çubuk zincire değişimi ve yükseltilmiş Cr içeriğindeki düzensiz küresel yapıya değişimi (Cr iyonları veya CrO_x' in SBA-15 ile etkileşimlerinden kaynaklanan) gözlemlenmiştir (Zhang vd., 2008).

Grieken ve arkadaşları (2009), M-SBA-15 malzemeleri (M = Al, B, Cr, Fe) direkt sentez metoduile, farklı pH değerleri (0-5) ve farklı Si/M molar oranlarını kullanarak hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Katalitik aktiflik ve seçicilik kontrollerini ise, 1-hekzenin oligomerizasyon tepkimesinde (125˚C' de) test etmişlerdir. Çalışma sonucunda B-SBA-15 malzemesinin, oligomerizasyon tepkimesinin ürünü olan benzin veya dizelin formülasyonunda kullanılması için umut vadeden bir ürün dağılımı gösterdiğini bulmuşlardır (Grieken vd., 2009). Yine Zheng ve arkadaşları (2012) tarafından yürütülen araştırmada, direkt hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen Al-SBA-15 mezo gözenekli malzemenin katalitik performansı cinnamyl alkollü 2,4-ditert-buthyl-phenol ün Friedel-Crafts alkilasyonu üzerinde test edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları mezo gözenekli Al-SBA-15 örneklerinin beş kullanımdan sonra bile katalitik aktifliklerinin çoğunu koruduğunu göstermiştir (Zhang vd., 2012).

Trejda ve arkadaşları (2009), MCM-41, SBA-3, SBA-15 hekzagonal düzenli mezo gözenekli silikaları krom (Cr) için destekleyici olarak kullanmak üzere ıslak emdirme (Wetness impregnation) yöntemini kullanmışlardır. Araştırmacılar krom yüklü mezo gözenekli silikaları XRD, N_2 adsorpsiyon ölçümü, UV-vis, H_2-TPR (Temperature programmed reduction with hydrogen) ile karakterize etmiş ve asitlik-bazlık özellikleri için asetonilaseton (AcAc) kristalleşme tepkimesinde kullanmış ve ayrıca katalitik performansı, metanol ve hidrojen sülfid arasındaki tepkime (sülfirizasyon tepkimesi) için incelemişlerdir (Trejda vd., 2009).

Mezo gözenekli silika yapılara bor ilave edilmesi bu tip malzemelerin keşfi ile başlamıştır. Literatür araştırması borun bu malzemelere yüklenmesinde en yaygın yöntemin direkt hidrotermal sentez olduğunu açıkça göstermektedir. Örneğin Yuan ve arkadaşları(2001), hidrotermal sentez yöntemini kullanarak farklı oranlarda bor içerikli kübik mezo gözenekli moleküler elek MCM-48 malzemelerini sentezleyerek XRD, N_2 adsorpsiyon, TEM ve NMR sprktroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Tüm B-MCM-48 malzemelerin oldukça yüksek gözenekliliğe, dar gözenek boyut dağılımına ve uniform gözenek yapısına sahip olduğu anlaşılmıştır. Sentez esnasındaki borun tetrahedral koordineli yapıya ulaştığı ileri sürülmüştür (Yuan vd., 2001).Yine benzer bir çalışma ile Sundaramurthy ve Lingappan (2003), yaptıkları çalışmada hidrotermal sentez metodunu kullanarak B-MCM-41 ve B-ZSM-5 örneklerini SiO_2/B_2O_3 oranları 20, 50, 100 ve 200

olacak biçimde sentezlemişlerdir. Örneklerin karakterizayonu için XRD, FTIR, BET, SEM, piridin adsorpsiyon, TPD (temperature programmed desorption of ammonia) analizlerini yaptırarak yapıların özellikleri hakkında bilgi edinmişlerdir. Sonuçlar, borun MCM-41 ve ZSM-5 malzeme yapılarında bulunmasının yalnızca zayıf Lewis ve Brønsted asit siteleri ile mümkün olduğunu göstermiştir. Çalışma ayrıca 1-octanın izomerizasyonunun yapıdaki bordan etkilendiğinin ileri sürerek bu deney içim B-ZSM-5 in B-MCM-41' e göre daha yüksek seçicilik gösterdiğini açıklamaktadır (Sundaramurthy ve Lingappan, 2003).

Emdirme metodu ile karşılaştırmak üzere Wang ve arkadaşlarının (2004) gerçekleştirdiği çalışmada ise, sentez aşamasında pH ayarlaması ve daha iyi bir dağılım için kullanılan çözücüyü kullanmadan(çözücüsüz metod ile) bakır, krom ve demir oksit bileşenlerini SBA-15 malzeme üzerine dağılımı araştırılmıştır. SBA-15'in sentezinde, temel olarak Pluronic 123 ve silika kaynağı olarak TEOS kullanılmış, malzemenin karakterizasyonunda ise XRD, FT-IR, UV metodları uygulanmıştır. Elde edilen verilerden çözücüsüz metod ile hazırlanan örneğin emdirme yöntemi ile hazırlanandan daha yüksek katalitik aktifliğe sahip olduğunu göstermişlerdir (Wang vd., 2004). Aynı şekilde sentez esnasında ve sentez sonrasında yapılan fonksiyonelleştirmenin etkinliğini karşılaştırmak maksadıyla Calvo ve arkadaşları (2009), amin ile fonksiyonelleştirilmiş mezo gözenekli hibrit ince film malzeme sentezini birlikte yoğuşturma ve sentez sonrası grafting yöntemleri ile ayrı ayrı sentezlemişlerdir. Bu malzemelerin amidasyon reaksiyon sürecindeki başarısını karşılaştırmışlardır. Sonuçlara göre birlikte yoğuşturma ile sentezlenen maddenin sentez sonrası grafting metodu ile üretilen maddeye oranla daha düşük oranda amin fonksiyonel grubu içerdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışma sentez esnasında takip edilen yöntemin malzemenin yapısını ne kadar etkilediğini göstermektedir (Calvo vd., 2009).

Mezo gözenekli aktif karbona da bor yüklenmesi durumuna literatürde rastlanmıştır. Burada ki aktif karbonun mezo gözeneklere sahip olması, bu tip silikalar ile yapılan çalışmalara da ışık tutabileceğinden önemlidir. Karthikeyan ve arkadaşları (2015), direkt hidrotermal sentez metodu kullanarak bor yüklü mezo gözenekli aktif karbon (B-MAC) sentezlemişlerdir. Hazırlanan B-MAC, TEM (Transmission electron microscope), geniş açılı XRD, SEM, FT-IR ve N_2 sorpsiyon teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Sonuçlar, B-MAC malzemesinin yapı olarak mezo gözenekli ve amorf karakterde bir madde olduğunu ileri sürmüştür. Ayrıca bu malzeme sentetik anilin çözeltisinin elektrokimyasal oksidasyonu için bir katalizör olarak kullarak test edilmiştir. Bu testler, B-MAC malzemesinin anilin içeren atık sular için elektrokimyasal süreçlerde geçerli bir katalizör olabileceğini önermiştir (Karthikeyan vd., 2015).

Hidrotermal sentezin yanı sıra Ding ve arkadaşları (2011), diğer bir tek-adım sentez türü olan sol-gel metodunu kullanarak bor içeren düzenli mezo gözenekli karbon üretmişlerdir. Malzemeler TEM, dar ve geniş açılı XRD, Raman, N_2 sorpsiyon, SEM, XPS ve B MAS NMR analizleri ile karakterize edilmiştir. Kapsamlı çalışmalar borun mezo gözenekli karbonun yapısında homojen olarak dağıldığını ve malzemede farklı bor türlerinin de mevcut olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar bu yöntemle metal yüklü karbon üretmenin kolaylığını vurgulamışlardır (Ding vd., 2011).

Thielmann ve Baumgarten (2000), ters gaz kromatografisinin mikrogözenekli alüminaların karakterizasyonunda kullanımı detaylı biçimde ele alan bir çalışma yürütmüşlerdir. TGK' nın gözenekli katılar için çok yönlü bir karakterizasyon metodu olduğunu belirtmişlerdir (Thielmann ve Baumgarten, 2000). Yine Thielmann ve arkadaşları (2001), TGK' nın mikro ve mezo gözenekli katı malzemelerin fizikokimyasal özelliklerini belirlemek için kullanılan çok iyi bir yöntem olduğunu iddia etmişlerdir (Thielmann vd., 2001). Diaz ve arkadaşları (2004 a), de TGK metodunu aynı yüzey alanına sahip palladyum emdirilmiş Al_2O_3 ve normal Al_2O_3 malzemelerin karakterizasyonu için kullanmışlardır. Prob molekül olarak 5 adet n-alkanı (C8-C12) kullanmış ve çalışma sıcaklık aralığını 200 – 230˚C olarak belirlemişlerdir. Çözünürlük katsayılarını ve adsorpsiyon serbest enerjilerini rapor ederek bu verileri TPR deneylerinden elde edilen bulgularla karşılaştırmışlardır (Diaz vd. a, 2004). Aynı çalışma grubu, farklı adsorbanlar üzerinde (alümina, zeolit 13X ve 5A, ve aktif karbon) TGK tekniği ile bazı alkanları, siklik hidrokarbonları, aromatik hidrokarbonları ve klorinlenmiş bileşikleri kullanarak adsorpsiyon parametrelerine ulaşmışlardır. Dağılım yüzey enerjisi ve spesifik etkileşim parametreleri her çözelti-katı sistemi için bulunmuştur. Çalışma sonucu mezo gözenekli alüminanın, diğer malzemelere göre daha düşük adsorpsiyon entalpisi sergilediğine işaret etmektedir. Ayrıca daha geniş gözeneklere sahip Zeolit 13X' in Zeolit

5A' dan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir (Diaz vd. b, 2004).

Ters gaz kromatografisi ile karakterize edilen katılar arasında mikro gözenekli sepiyolit de bulunmaktadır. Lazarevic ve arkadaşları (2009), Andrici, Sırbistan' dan getirilen mikro gözenekli sepiyolitin adsorpsiyon özellikleri için TGK tekniğini sıfır ve sonlu yüzey kaplamasında 210 ile 240˚C sıcaklık aralığında kullanmışlardır. Adsorpsiyon termodinamik parametreleri (serbest enerji, entalpi ve entropi), adsorpsiyon serbest enerjisinin dağılım ve spesifik bileşeni ve katının asit/baz etkileşimleri hesaplanmıştır. K_D/K_A oranı ana karakteri göstermiştir. Spesifik yüzey alanı adsorpsiyon izotermlerinden; izosterik adsorpsiyon ısısı ve adsorpsiyon enerjisinin dağılım bileşeni organik moleküller kullanılarak belirlenmiştir (Lazarevic vd., 2009). Aynı çalışma grubu Lazarevic ve arkadaşları (2011), bu kez demir içerikli sepiyolit için benzer bir çalışma yürüterek ters gaz kromatografisi tekniği ile sonlu ve sonsuz yüzey kaplanması durumlarında malzemenin yüzey özelliklerini belirlemişlerdir (Lazarevic vd., 2011).

TGK yönteminin mezo ve makro gözenekli malzemelerde kullanımı konusunda da yapılan bazı çalışmalar mevcuttur. Rueckriem ve arkadaşları (2012), gözenek boyutları 10 ve 20 nm olan mezo gözenekli ve gözenek boyutu 50 nm olan makro gözenekli cam malzemeleri sentezledikten sonra ısıl işleme maruz bırakmış ve hekzametildisilazan (HMDS), etil-, propil-, bütil-,ve oktildimetilklorosilan ile tepkime gerçekleştirmişlerdir. Bu malzemelerin dokusal özelliklerini ve yüzey enerjisinin dağılım bileşenini ters gaz kromatografisi metodu ile elde etmişlerdir. Çalışmacılar TGK ölçümlerinin temelinde yüzey kimyası ve yüzey enerjisi arasındaki ilişkinin bulunduğunu belirtmişlerdir (Rückriem vd.,2012).

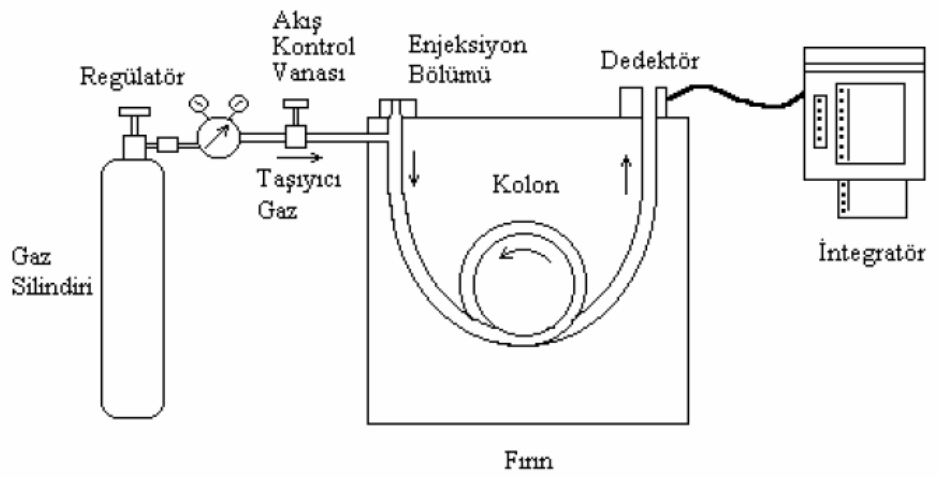
Araştırma sonuçlarından da görülebildiği gibi SBA-15 katalizörü çeşitli aktif metaller ile yüklendiği zaman katalitik aktivitesi değişmektedir. Bu tip mezo gözenekli malzemeler üzerine metal yükleme işlemi sıklıkla uygulanan bir metot olup yalnızca katalizörün katalitik aktifliğini artırmakla kalmaz, aynı zamanda katalizöre mekanik mukavemette kazandırır. Metal yüklü moleküler elekler asit karakterli hale gelmektedirler. Bu bakımdan, hazırlanan katalizörün asiditesinin, kullanılacağı tepkimeye uygun pH' a göre belirlenmesi de önem taşıyan bir adımdır.

Gözenekli katıların karakterizasyonu için yapılan araştırmalar TGK yönteminin sentezlenen örnekler için uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

6. DENEY SİSTEMİ

6.1. Ters Gaz Kromatografisi Düzeneği

Deney sistemi gaz kromatografisi cihazı, integratör, termometre, barometre, akış ölçer ve taşıyıcı gaz tüpünden oluşmaktadır. Gaz kromatografisinin şematik gösterimi Şekil 6.1' de verildi.



Şekil 6.1. Gaz kromatografisinin şematik olarak gösterimi.

6.1.1. Gaz kromatografisinin özellikleri

Elüsyon pikleri Agilent 6890 gaz kromatografisi cihazı kullanılarak elde edildi.

6.1.2. Kolonun özellikleri

50 cm uzunluğunda ve 4,66 mm iç çaplı paslanmaz çelik kolona sırasıyla, hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen Saf SBA-15 ve direkt hidrotermal sentez

metodu ile sentezlenen B-SBA-15-50 ve B-SBA-15-16 örneklerinden 0,55' er gram doldurulduı.

6.1.3. Kolonun hazırlanması

Her örneğin yüklemesinden önce kolon sırasıyla su, etil alkol ve asetonla temizlendikten sonra 2-3 saat etüvde kurutuldu ve sonra 0,55 gram örnek kolona dolgu maddesi olarak yüklendi. Öncelikle belli akış hızında kolonun enjeksiyon ucu cihaza bağlanarak gaz geçişi sağlandı ve bu işleme 24 saat süresince devam edildi. Daha sonra kolonun diğer ucu da cihaza bağlanarak yüksek sıcaklık ve akış hızında bir süre şartlandırıldı. Deneysel çalışmalara başlandı

6.1.4. Çalışma şartlarının ayarlanması

Enjeksiyon, fırın ve dedektör sıcaklıkları ile akış hızı istenilen değerlere yazılım vasıtası ile ayarlanarak çalışmalar yapılmış ve giriş basıncı gaz kromatografi cihazının manometresi (P_g) ile ölçülmüş, çıkış basıncı ($P_ç$) ise barometre ile ölçüldü.

Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı (He) ve dedektör olarak da "Isıl İletkenlik Dedektörü" (TCD) kullanıldı. Sonsuz seyrelme bölgesinde çalışıldı ve enjeksiyon miktarları buna göre ayarlandı. Enjeksiyon manuel yolla gerçekleştirildi. Ayarlanmış alıkonma süreleri hesaplanırken ölü zaman, aynı sıcaklık ve akış hızındaki havanın alıkonma süresi kullanılarak belirlendi.

6.2. Kullanılan Materyaller

Deney sisteminde sırasıyla, hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen Saf SBA-15 ve direkt hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen B-SBA-15-50 ve B-SBA-15-16 örnekleri kullanıldı.

Sentez aşamasında; surfaktan olarak P123 (Pluronic 123, Mn-5800, Aldrich), silika kaynağı olarak TEOS (Tetraetilortosilikat, Mw. 208,33, Aldrich %98), bor kaynağı olarak H_3BO_3 (Borik asit, Sigma ≥%99,5), HCl çözeltisi (2M, Honeywell %37' lik çözeltiden seyreltilerek hazırlandı) ve su kullanıldı.

6.2.1. Saf SBA-15 ve B-SBA-15 malzemelerinin hazırlanması

Saf SBA-15 örneği, hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlendi (Aktaş, 2008). B-SBA-15 örnekleri ise benzer bir yöntem olan direkt hidrotermal sentez yöntemi takip edilerek Aslan' a göre sentezlendi (Aslan, 2012).

Saf SBA-15 elde etmek için öncelikle 2 g P-123'e distile su ve 2 M HCl çözeltisi ilave edildi. Karıştırıcı ile 35 ºC sıcaklıkta sabit tutulmaya çalışılarak homojen bir çözelti elde edilinceye kadar balık yardımıyla karıştırılmaya bırakıldı. Elde edilen homojen çözeltiye 8,5 g TEOS damlalar halinde çözelti içerisine ilave edildi. Çözelti 24 saat boyunca 35 ºC' de bekletildi. 20 saat sonunda hidrotermal sentez için 100ºC' deki etüve konularak 24 saat bekletildi. Süzme işlemi gerçekleştirildi ve süzülerek elde edilen katı madde, kuru hava akışı ile 600ºC sıcaklıktaki tüp fırında kalsinasyon işlemine tabi tutularak P-123 uzaklaştırıldı (Aktaş, 2008).

B-SBA-15 örneklerini hazırlamak için 4 g P-123' e distile su ilave edildi. Karıştırıcı ile 35 ºC sıcaklıkta sabit tutulmaya çalışılarak homojen bir çözelti elde edilinceye kadar balık yardımıyla karıştırılmaya bırakıldı. Elde edilen homojen çözeltiyehesaplanan miktarlarda bor kaynağı ilave edildi. Bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3) kullanılmıştır. Bir süre karıştırılmaya devam edildikten sonra karışıma 2 M HCl çözeltisi ilave edildi. 8,6 g TEOS damlalar halinde çözelti içerisine ilave edildi. Çözelti 20 saat boyunca 35 ºC' de bekletildi. 20 saat sonunda hidrotermal sentez için 100ºC' deki etüve konularak 24 saat bekletildi. Süzme işlemi gerçekleştirildi ve süzülerek elde edilen katı madde, kuru hava akışı ile 600ºC sıcaklıktaki tüp fırında kalsinasyon işlemine tabi tutularak P-123 uzaklaştırıldı (Aslan, 2012).

Sentezlenen örnekler kalsinasyon adımının ardından desikatörde muhafaza edildi. Örneklerin XRD, ICP-OES, FT-IR, BET ve SEM analizleri yaptırıldı. Elde edilen örnekler ters gaz kromatografisinde dolgu maddesi olarak kullanıldı. Taşıyıcı gaz olarak Helyum

kullanıldı. Prob molekülleri olarak n-alkan serisinden n-pentan, n-hekzan, n-heptan ve n-oktan kullanıldı; organik çözücülerden ise aseton, diklorometan (DKM), triklorometan (TKM), benzen ve tetrahidrofuran (THF) kullanılarak bu kimyasalların n-alkanların oluşturduğu çalışma doğrusuna uzaklıklarına bakıldı.

6.2.2. Ters gaz kromatografisi deneylerinde kullanılan bileşikler ve özellikleri

Çizelge 6.1. Çalışmada kullanılan bileşikler ve özellikleri (Schultz vd., 1987, Kamdem vd. 1993, Panzer ve Schreiber, 1992, Santos vd., 2002; Aşkın ve Topaloğlu Yazıcı, 2005' den).

	M ($g\ mol^{-1}$)	**ρ** ($g\ cm^{-3}$)	**a** [(1)] ($(A^o)^2$)	γ_L^d [(1)] ($mJ\ m^{-2}$)	**DN** [(2)] ($kJ\ mol^{-1}$)	**AN*** [(2)] ($kJ\ mol^{-1}$)
n-Pentan	72,17	0,630	45,0	16,10	-	-
n-Hekzan	86,18	0,660	51,5	18,40	-	-
n-Heptan	100,21	0,680	57,0	20,30	-	-
n-Oktan	114,23	0,703	63,0	21,30	-	-
Aseton	58,08	0,791	42,5	16,50	71,4	10,46
Benzen	78,11	0,88	46,00	26,70	0,42	0,71
DKM	84,93	1,325	38,0	26,50	0,00	16,32
TKM	119,38	1,492	44,0	25,90	0,00	22,59
THF	72,11	0,889	45,0	22,50	84,42	2,09

(1) a,γ_L^d değerleri Schultz vd., 1987; Kamdem vd., 1993'ten alınmıştır.
(2) DN, AN^* değerleri Panzer ve Schreiber, 1992; Santos vd., 2002' den alınmıştır.

6.3. Gaz Kromatografisi Cihazının Çalışma Şartları

Kolon, dedektör ve enjektör sıcaklıkları istenilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra, giriş basıncı cihaz üzerindeki manometre ile (P_g), çıkış basıncı ($P_ç$) ise barometre ile ölçüldü.

Sistem için taşıyıcı gaz olarak helyum kullanıldı ve pikler ısıl iletkenlik dedektörü (TCD) kullanılarak belirlendi. Sonsuz seyrelme bölgesinde çalışıldığı için elde edilen piklerin genellikle simetrik olması ve alıkonma zamanlarının enjeksiyon hacmi ile değişmemesi beklendi.

Gaz sızdırmaz şişelerde problar sıvı enjektörler ile farklı hacimlerde alınarak kolona enjekte edildi. Kromatogramdaki örneğin alıkonma zamanından (t_A) hava pikinin alıkonma zamanı (t_0) çıkartılarak ayarlanmış alıkonma zamanı (t_A') elde edildi.

Elüsyon piklerinin elde edilmesi

Elüsyon pikleri aşağıdaki kromatografik çalışma şartlarında elde edildi.

- Kolon sıcaklığı: 190 - 220 ˚C
- Enjektör sıcaklığı: Kolon sıcaklığı ile aynı
- Dedektör sıcaklığı: 300 ºC
- Taşıyıcı gaz akış hızı sıcaklığa göre değişmekle beraber yaklaşık olarak;
  n-pentan, n-hekzan, DKM, TKM ve benzen için 20 - 30 ml/dk,
  n-heptan ve n- oktan için 30 - 40 ml/dk
  aseton ve THF için 50 - 60 ml/dk olarak ayarlandı.

- Dolgu maddesi (Saf SBA15, B-SBA15-50, B-SBA15-16) miktarı: 0,55 g

6.4. Karakterizasyon Çalışmaları

6.4.1. XRD analizi (X-Ray Diffraction)

Bu çalışmada sentezlenen malzemelerin dar açılı X-ışını kırınım desenleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü' nün CuKα ışın kaynaklı "Bruker D8" XRD cihazı kullanılarak elde edildi. SBA-15 örneklerinin karakteristik 3 ana pikinin gözlemlenebilmesi amacıyla dar açılı XRD kırınım desenleri, 2θ değeri 0,5-10˚ arasında, adım aralığı 0,01 ve adım süresi 10 saniye olacak biçimde yaptırıldı. Elde edilen X-ışını kırınım desenleri sonuçları Bölüm 7'de yer almaktadır.

6.4.2. ICP-OES analizi (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)

Yapısına bor ilave edilen B-SBA-15 örneklerinin içerdiği bor miktarının belirlenebilmesi amacıyla yapılan ICP-OES Analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı' na yaptırıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7' de verilmiştir.

6.4.3. FT-IR analizi (Fourier Transform Infrared)

Malzemelerin FT-IR analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nde yaptırıldı. "Perkin Elmer" marka Spectrum 100 FT - IR Spectrometer cihazı kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7' de verilmiştir.

6.4.4. BET analizi (Brunauer - Emmett and Teller)

Sentezi gerçekleştirilen örneklere ait yüzey alanı, gözenek hacim değerleri ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için azot adsorpsiyonundan faydalanıldı. Azot adsorpsiyonunda Quanthrocrome Autosorb 1C fiziksel adsorpsiyon cihazı ile yaptırıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7' de verilmiştir.

6.4.5. SEM analizi (Scanning Electron Microscope)

Malzemelerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı' nda ki ''JEOL'' marka JSM-5600 LV cihazı ile yaptırıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7' de verildi.

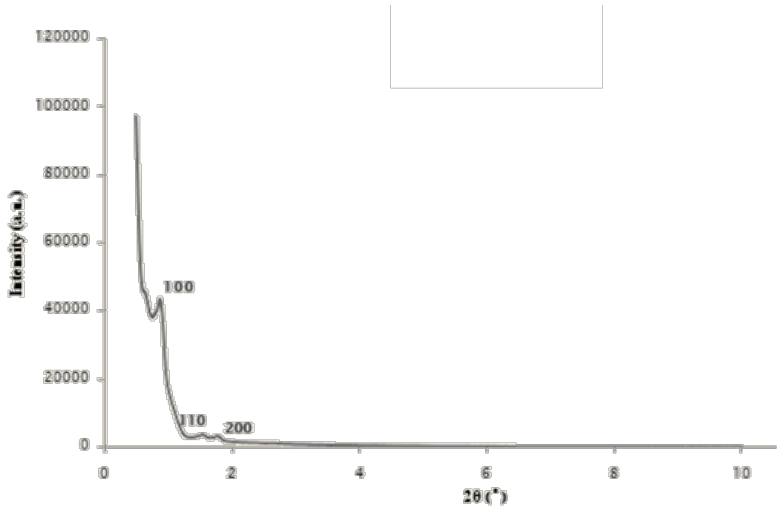
6.4.6. TGK analizi (Ters Gaz Kromatografisi)

Örneklerin ters gaz kromatografisi tekniği ile incelenmesi "Agilent 6890 Gaz Kromatografisi Cihazı" ile yapıldı. Elde edilen sonuç ve hesaplamalar Bölüm 7' de verildi.

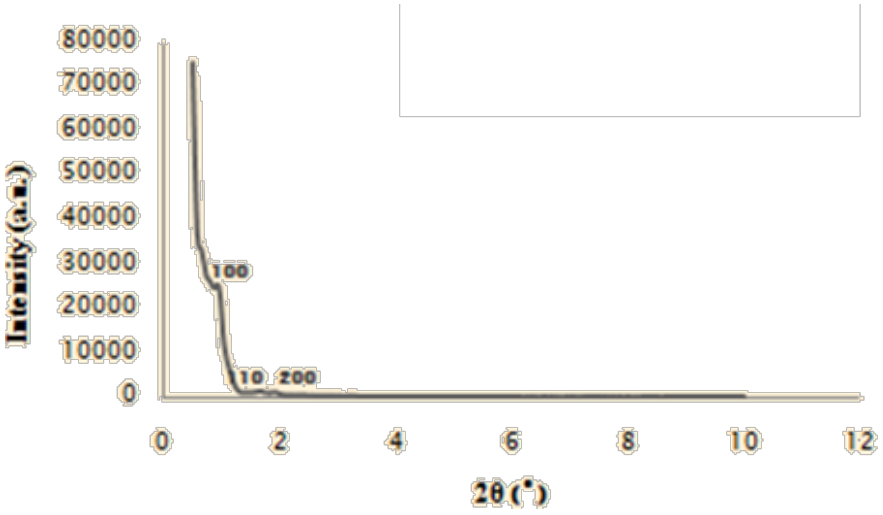
7. DENEYSEL VERİLER VE HESAPLAMALAR

7.1. XRD (X-Işını Kırınımı) Analizi

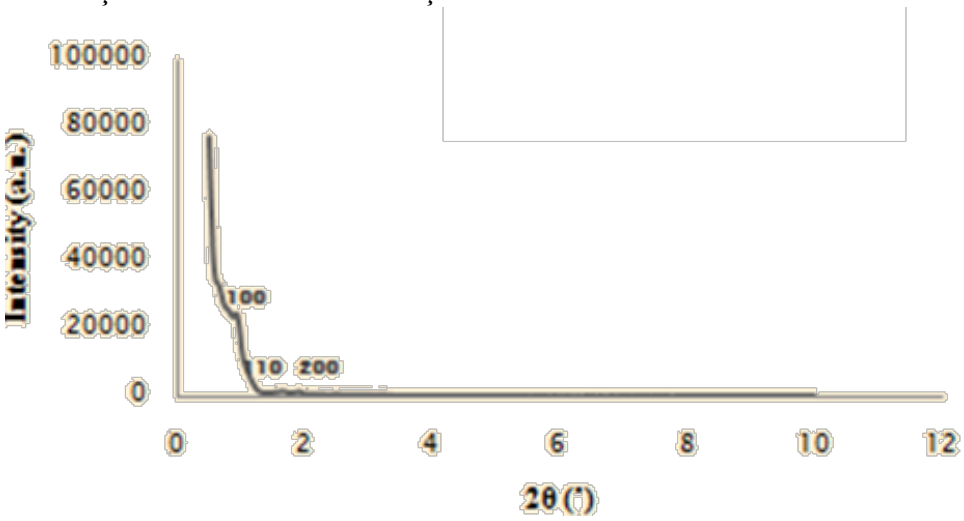
Sentezi gerçekleştirilen örneklerin kristal yapısı, düzlemler arasındaki mesafe, örgü parametresi ve gözenek duvar kalınlığı hakkında bilgiler X-ışını kırınım desenleri yardımıyla elde edilmiştir. Saf SBA-15, B-SBA-15-50 ve B-SBA-15-16 örneklerinin her biri için XRD analiz sonuçları Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3' te verilmiştir.



Şekil 7.1. Saf SBA-15 için XRD kırınım deseni.

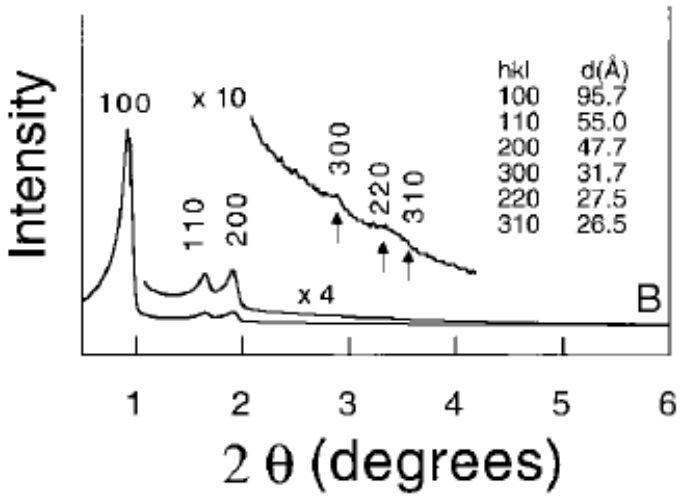


Şekil 7.2. B-SBA-15-50 için XRD kırınım deseni.

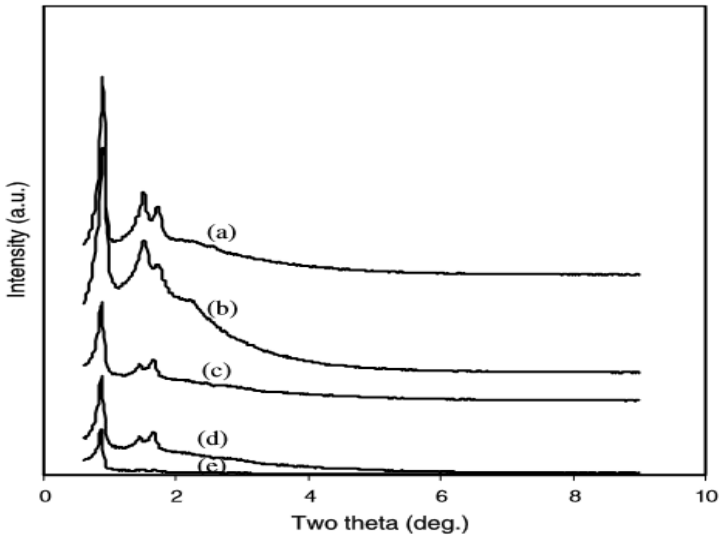


Şekil 7.3. B-SBA-15-16 için XRD kırınım deseni.

Örneklerin XRD kırınım desenleri literatürdeki benzer çalışmalar ile kıyaslandığında tümünde SBA-15 karakteristik (100), (110) ve (200) pikleri açıkça görülmektedir. Yani sentez çalışması sonucu başarılı olmuş ve tüm örneklerde SBA-15 temel yapısı oluşturulmuştur. Zhao ve arkadaşları (1998 b) tarafından yapılan ana çalışmadaki SBA-15 yapısına ait XRD kırınım deseni Şekil 7.4' te görülmektedir. Ayrıca Eswaramoorthi ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışma, bizim çalışmamız ile büyük benzerlik göstermektedir. Yapıya bor ilave ederek gerçekleştirdikleri laboratuar deneylerine ilişkin XRD kırınım desenleri Şekil 7.5' te gösterilmektedir.



Şekil 7.4. SBA-15 malzemesinin karakteristik XRD pikleri (Zhao vd., 1998 b).



Şekil 7.5. Literatürdeki bir çalışma için sentezlenen malzemelerin XRD görüntüleri. a) Saf SBA-15 ; b) B-SBA-15 (50) ; c) B-SBA-15 (27) ; d) B-SBA-15 (20) ; e) B-SBA-15 (10)(Eswaramoorthi ve Dalai., 2006).

7.2. ICP-OES Analizi

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı' na yaptırılan ICP-OES Analizi sonucuna göre sentezlenen örneklerin bor içeriği mevcut ve 4 mg/kg civarındadır ancak beklenin altındadır. Bu duruma literatürde sıklıkla rastlanmaktadır.

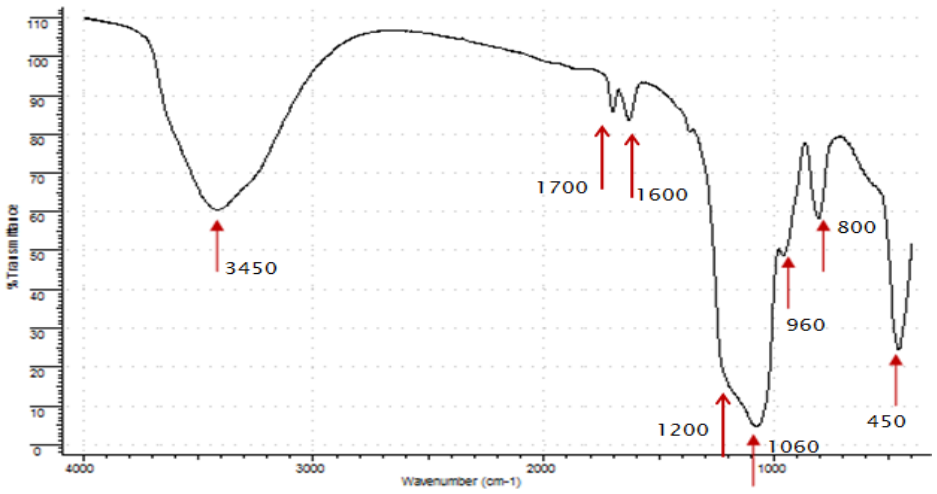
Genellikle Saf SBA-15' in yüzey alanı yüksek iken yapıya farklı bileşenlerin katılması gözenekleri kısmen işgal ettiğinden yüzey alanını bir miktar azalmaktadır (Grieken vd., 2009; Wang vd., 2009).

ICP-OES analizine göre örneklere hesaplanana göre oldukça az bor katılabilmiştir. SBA-15' in sentezi için çok yüksek asit ortamı (pH < 2) gerekmektedir ve bu kadar yüksek asit ortamında elementlerin çoğu katyonik formda bulunduğundan metallerin yapıya bağlanması tek adımlı sentezlerde (direkt hidrotermal sentez gibi) oldukça zorlaşmaktadır (Grieken vd., 2009). Ancak örneklerin az da olsa bor ihtiva ettiği ICP-OES analizinin yüzdece verilerinden görülmektedir. XRD piklerinin keskinliğinin ve şiddetinin azalması ve FT-IR analizi bantlarında bora ait bölgelerin gözlemlenmesi de bu yargıyı destekler niteliktedir.

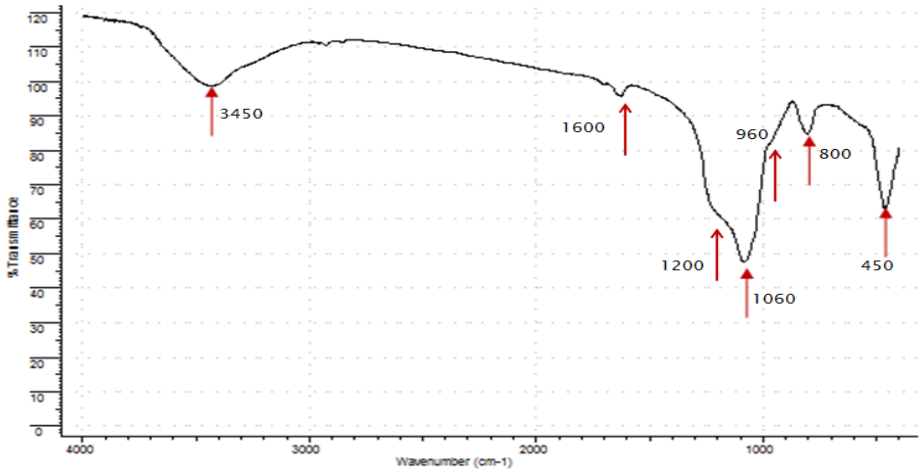
7.3. FT-IR Analizi

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nde ki "Perkin Elmer" marka Spectrum 100 FT - IR Spectrometer cihazı ile yaptırılan FT - IR analizleri Şekil 7.6, Şekil 7.7 ve Şekil 7.8' de gösterilmektedir.

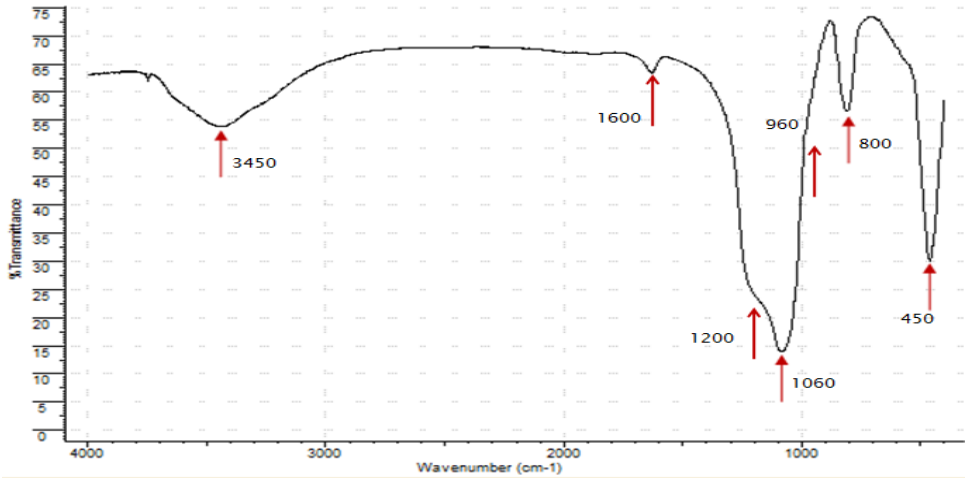
Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT-IR) kullanılarak Saf SBA-15 ve bor içerikli B-SBA-15 örneklerinin yapısı belirlenmiştir. Absorbans spektrumları 400-4000 cm^{-1} bölgesinde alınmıştır. Analizlerde, 2 spatül kadar KBr ve 1 küçük spatül kadar örnek koyularak hazırlanan pelletler kullanılmıştır.



Şekil 7.6. Saf SBA-15 için FT-IR spektrumu.



Şekil 7.7. B-SBA-15-50 icin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.8. B-SBA-15-16 icin FT-IR spektrumu.

SBA-15 malzemelerinin absorbans spektrumunda 2500-3700 cm^{-1} bölgesinde görülen pikin, SBA-15 kanalları içerisinde yerleşmiş olan silanol guplarından ve adsorplanmış sudan kaynaklandığı literatürde belirtilmektedir (Dai vd., 2007). Ayrıca, Radhika vd.(2006), 2600-3760 cm^{-1} bölgesindeki pikin yüzey hidroksil guplarına ait olduğunu belirtmektedir. Brodie-Linder vd. (2008), çalışmada ≈1630 cm^{-1} bandının adsorplanmış sudan kaynaklandığı yer almaktadır. Literatürde ≈465 cm^{-1}, ≈800 cm^{-1}, ≈1090 cm^{-1} bandlarındaki piklerin, SBA-15 malzemesindeki SiO_2' de bulunan oksijen atomlarından kaynaklandığı (inter-tetrahedral oxygenatoms) yer almaktadır (Dai vd., 2007). Liu vd. (2006), 1070 cm^{-1} bandındaki pikin beraberinde ≈1200 cm^{-1} bandındaki piki vermesinin, Si-O-Si gerilmesinden kaynaklandığını ifade etmektedir. Dai vd.(2007),

yaklaşık 960 cm^{-1} bandında görülen pikin, SBA-15' in $Si\text{-}O^{-}\text{-}R^{+}$ ($R^{+}=H^{+}$) guplarında bulunan Si-O gerilme titreşiminin sonucunda oluştuğunu düşünmektedir. Eswaramoorthi ve Dalai (2006), 960 cm^{-1} karakteristik bandını SBA-15' in Si-OH silanol grupları olduğunu belirtmektedir. Tüm örneklerde bu bandın belirgin olarak gözlemlenebildiği dolayısıyla yapının başarıyla oluşturulduğu söylenebilir.

Eswaramoorthi ve Dalai (2006)' ye göre, B içerikli malzemelerin yapıya bağlanma bölgesi 500-1500 cm^{-1} bandıdır. Aynı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmada bor malzemesine ilişkin bant 920 cm^{-1} civarında görülmüştür. Bu çalışmada Saf SBA-15' te görülmeyen bu pik B-SBA-15-50' de çok az kırılma biçiminde gözlemlenmektedir. B içerikli malzemelerin 920 cm^{-1} bandında vermesi gereken pikin ≈ 960 cm^{-1} bandındaki $Si\text{-}O^{-}\text{-}R^{+}$ ($R^{+}=H^{+}$) guplarında bulunan Si-O gerilme titreşiminin sonucunda oluşan pik tarafından kısmen engellendiği görülmektedir. Ancak buna rağman 900-950 cm^{-1} bandındaki ufak kayma B-SBA-15-50' de biraz daha belirgindir. Bu durum B-SBA-15-50' nin B-SBA-15-16' dan daha fazla bor içerdiğinin kanıtı olabilir. Gözlemlenen bu kayma silikatetrahedralarının iskelet yapısına borun yerleştiğinin göstergesi olarak yorumlanmakta, 694-622 cm^{-1} borosilikat yapısından kaynaklanmaktadır (Salama vd., 2005).

7.4. BET Analizi

SBA-15 örneklerinin çok noktalı BET yüzey alanları Çizelge 7.1' de ki gibidir.

Çizelge 7.1. Örneklerin çok noktalı BET analizine göre ölçülmüş yüzey alanları ve gözenek büyüklükleri.

Örnek	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Büyüklüğü (nm)
Saf SBA-15	528,50	< 7,16
B-SBA15-50	359,00	< 10,67
B-SBA15-16	442,40	< 7,09

Literatüre göre Saf SBA-15' in BET yüzey alanı yaklaşık 600 m^2/g civarındadır (Zhao vd., 1998 a; Meynen vd., 2009). Sentezlenen Saf SBA-15' in yüzey alanı 528,5 m^2/g

olarak beklenen değere yakındır. Aradaki farkın ise sentez esnasında gözenekliliğin sağlandığı kalsinasyon adımından kaynaklandığı sanılmaktadır.

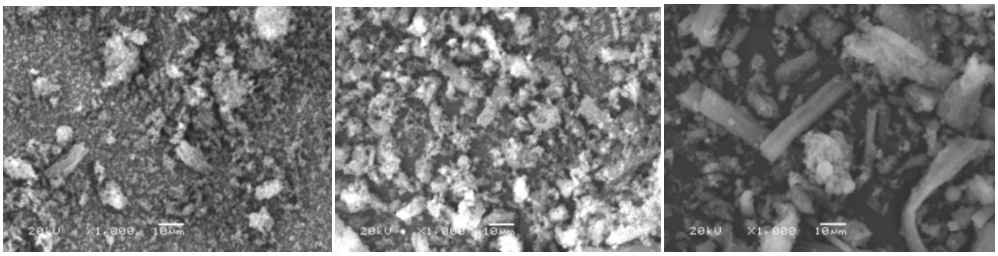
Ölçülen yüzey alanı değerlerine bakıldığında, Saf SBA15' in bor içeren örneklere göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Bor atomlarının, SBA-15'in gözeneklerine yerleşmesi ve bu gözeneklerin kısmen dolarak toplam yüzey alanını azaltması beklenen bir durumdur. Saf SBA-15' in yapısına herhangi bir madde ilave edildiğinde BET yüzey alanının azaldığı litateratürde de görülmektedir (Ewaramoorthi ve Dalai, 2006; Chen vd., 2008; Aktaş vd., 2011). B-SBA-15 örneklerinin yüzey alanındaki düşme kalsinasyon sırasında gerçekleşen ve mezogözenekleri bloke eden bor bağlanmasına bağlı olabilir (Ewaramoorthi ve Dalai, 2006).

B-SBA-15-50' in yüzey alanının B-SBA-15-16' dan daha yüksek olması beklenirken tam tersi durum gerçekleşmiştir. Bunun nedeni yüklenmek istenen bor oranının tam olarak gerçekleşmemesi olabilir. Başlangıçta ki oranlarla sentez sonunda ki oranlar farklılık gösterebilir (Ewaramoorthi ve Dalai, 2006; Grieken vd., 2009). Buna dayanarak B-SBA-15-50' nin yapısına, B-SBA-15-16' dan daha fazla bor yüklendiği ve yüzey alanının düştüğü söylenebilir.

Tüm örneklerin gözenek büyüklüğü birbirine çok yakındır (Çizelge 7.1). Literatürdeki yaklaşık 6 – 13 nm değer aralığına uygundur. Bor yüklenmesinin B-SBA-15-50' nin gözenek büyüklüğünü artırdığı görülmektedir. Bu durumun örneği Saf SBA-15 (8nm) ile Al-SBA-15 (12,7nm) gözenek büyüklüğünü kıyaslayan Grieken ve arkadaşları (2009) tarafından da ortaya koyulmuştur (Grieken vd., 2009; Rückriem vd., 2010).

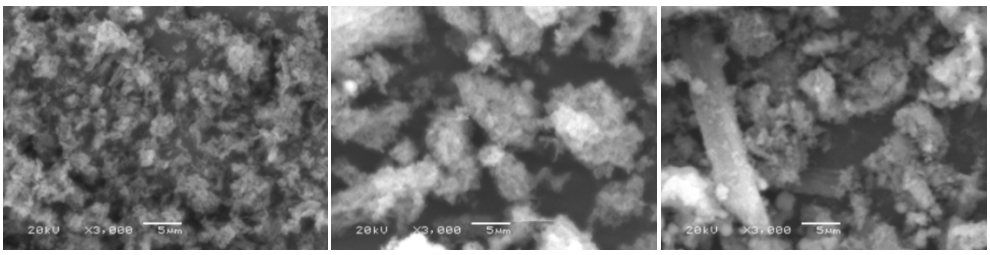
7.5. SEM Analizi

Örneklerin SEM analizlerine ilişkin fotoğraflar Şekil 7.9 ve 7.10' da verildi.



(a) (b) (c)

Şekil 7.9. SBA-15 malzemelerin 1000 büyütme için SEM fotoğrafları. (a) Saf SBA-15, (b) B-SBA-15-16, (c) B-SBA-15-50.

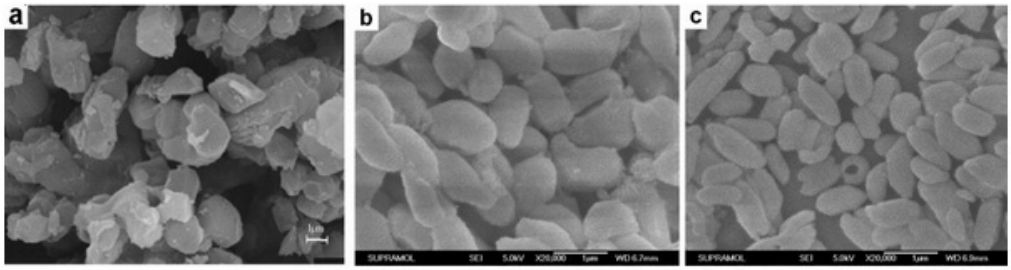


(a) (b) (c)

Şekil 7.10. SBA-15 malzemelerin 3000 büyütme için SEM fotoğrafları. (a) Saf SBA-15, (b) B-SBA-15-16, (c) B-SBA-15-50.

SEM görüntüleri karşılaştırıldığında ise, yüzey alanı en küçük çıkan B-SBA-15-50 örneğinin fotoğrafları daha yoğun, kalın ve çubuksu bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Aynı kalınlık ve yoğunluk B-SBA-15-16' da daha az görülmekte ve Saf SBA-15' te ise yerini homojen bir görüntüye bırakmaktadır. Bu durum en fazla bor içeriğinin bu örnekde olması ve borun malzeme gözeneklerine daha fazla katılarak bu gözenekleri doldurması anlamını taşımaktadır (Şekil 7.9 ve Şekil 7.10).

Yapısına herhangi bir başka madde ilave edilen SBA-15 örneklerinin SEM görüntüleri her zaman için Saf SBA-15' e göre farklılık göstermektedir (Şekil 7.11) (Wang vd., 2012).



Şekil 7.11. SBA-15 örneklerinin SEM görüntüleri. (a) Si-SBA-15, (b) 6-Al-SBA-15-NH_2 (Si/Al = 6 mol%), (c) 10Al-SBA-15-NH_2 (Si/Al = 10 mol %) (Wang vd., 2012).

7.6. Ters Gaz Kromatografisi Tekniği Verileri ve Hesaplamaları

7.6.1. Saf SBA-15 verileri ve hesaplamaları

Elde edilen deneysel veriler Çizelge 7.2 ve Çizelge 7.3' de verildi. Çizelge 7.2' de ki verilerden T_o ve $P_ç$ değerleri deneylerin yapıldığı odanın ortam koşullarıdır. Deney sıcaklığı T_c ve taşıyıcı gaz akış hızı olan F_0 değerleri bizim belirlediğimiz değerlerdir. Cihaz basıncı P_g, dolgu malzemesine, deney sıcaklığına ve taşıyıcı gaz akış hızına göre cihaz üzerindeki manometreden okunan değerlerdir. Alıkonma süresi t_A ve inert bileşenin (hava) alıkonma süresi t_0, kaydedilen değerlerdir.

Çizelge 7.2. Saf SBA-15 için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri.

	T (˚C)	F_0 (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_A (s)	t_0 (s)
T_k = 190˚C						
n-Pentan	24,63	500	1195,24	687,57	40,26	23,90
n-Hekzan	25,17	500	1194,50	687,23	55,96	23,90
n-Heptan	25,20	500	1192,28	687,01	90,41	23,90
n-Oktan	25,70	667	1013,52	687,88	89,64	16,14
DKM	24,87	500	1020,90	688,30	35,70	23,90
TKM	23,23	500	834,00	691,80	38,63	23,90
THF	25,53	1000	1790,64	687,90	287,99	15,82
Aseton	24,80	1000	1723,42	689,69	164,28	15,82
T_k = 200˚C						
n-Pentan	24,20	500	1161,26	688,95	35,22	22,78
n-Hekzan	24,26	500	1156,83	688,68	47,22	22,78
n-Heptan	24,57	500	1153,87	688,23	71,45	22,78
n-Oktan	25,90	667	986,18	688,76	66,73	16,18
DKM	25,00	500	978,06	687,98	32,26	22,78
TKM	23,37	500	808,15	691,69	33,59	22,78
THF	25,80	1000	1734,50	687,67	202,23	10,10
Aseton	25,04	1000	1676,14	689,47	116,91	10,10
T_k = 210˚C						
n-Pentan	23,73	500	1176,03	692,09	32,22	22,02
n-Hekzan	23,87	500	1171,60	691,87	41,12	22,02
n-Heptan	23,94	500	1015,73	691,78	58,95	22,02
n-Oktan	26,31	667	1009,82	687,32	52,28	15,22
DKM	25,10	500	958,11	687,80	29,32	22,02
TKM	23,60	500	788,95	691,40	29,63	22,02
THF	26,13	1000	1670,23	687,55	138,04	8,46

Aseton	24,13	1000	1644,38	690,16	88,15	8,46
			T_k = 220˚C			
n-Pentan	25,53	500	1147,96	687,66	29,80	21,10
n-Hekzan	25,66	500	1148,70	687,29	36,08	21,10
n-Heptan	25,91	500	1136,14	686,60	47,20	21,10
n-Oktan	26,07	667	956,63	689,22	41,92	14,18
DKM	25,30	500	930,78	687,53	26,86	21,10
TKM	23,76	500	775,65	690,89	27,26	21,10
THF	26,24	1000	1636,25	687,84	99,38	8,50
Aseton	24,21	1000	1591,19	690,00	66,41	8,50

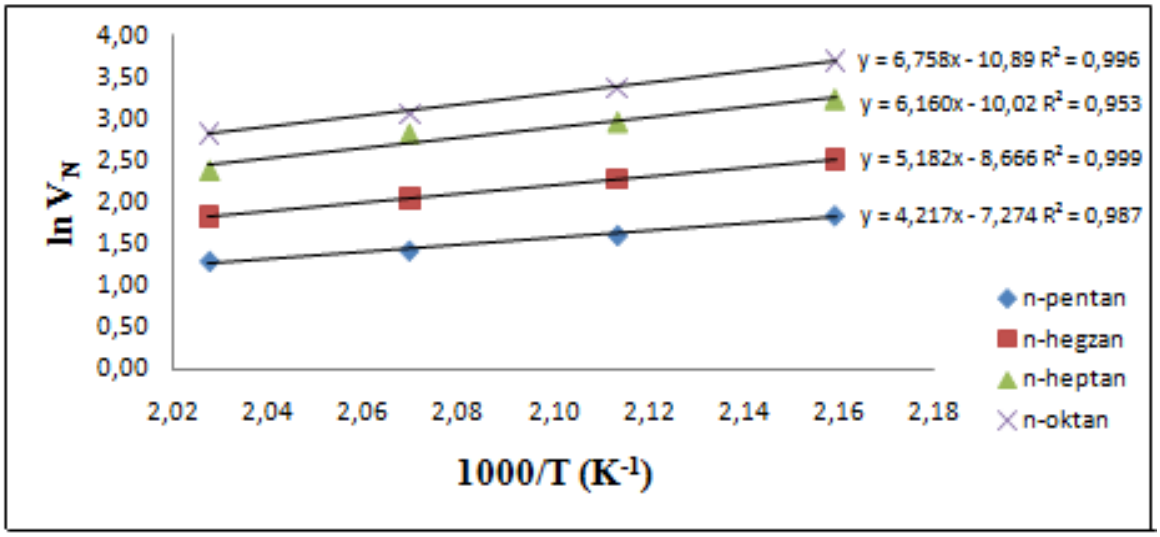
Çizelge 7.2’ deki veriler ve Eşitlik 4.6 kullanılarak hesaplanan V_N değerleri Çizelge 7.3’ de verildi.

Çizelge 7.3. Saf SBA-15 için net alıkonma hacimleri.

		T_k = 190˚C		
	T_k (K)	**1000/T (K^{-1})**	**V_N (mL)**	**ln V_N**
n-Pentan			6,39	1,85
n-Hekzan			12,43	2,52
n-Heptan			25,78	3,25
n-Oktan			41,25	3,72
DKM	463,15	2,16	4,97	1,60
TKM			6,87	1,93
THF			167,1	5,12
Aseton			93,15	4,53
		T_k = 200˚C		
n-Pentan			5,04	1,62
n-Hekzan			9,88	2,30
n-Heptan			19,64	2,97
n-Oktan			29,37	3,38
DKM	473,15	2,11	4,15	1,42
TKM			5,24	1,65
THF			121,68	4,80
Aseton			69,54	4,24
		T_k = 210˚C		
n-Pentan			4,18	1,43
n-Hekzan			7,86	2,06
n-Heptan			17,00	2,83
n-Oktan			21,68	3,07
DKM	483,15	2,07	3,30	1,19
TKM			3,78	1,33
THF			85,95	4,45

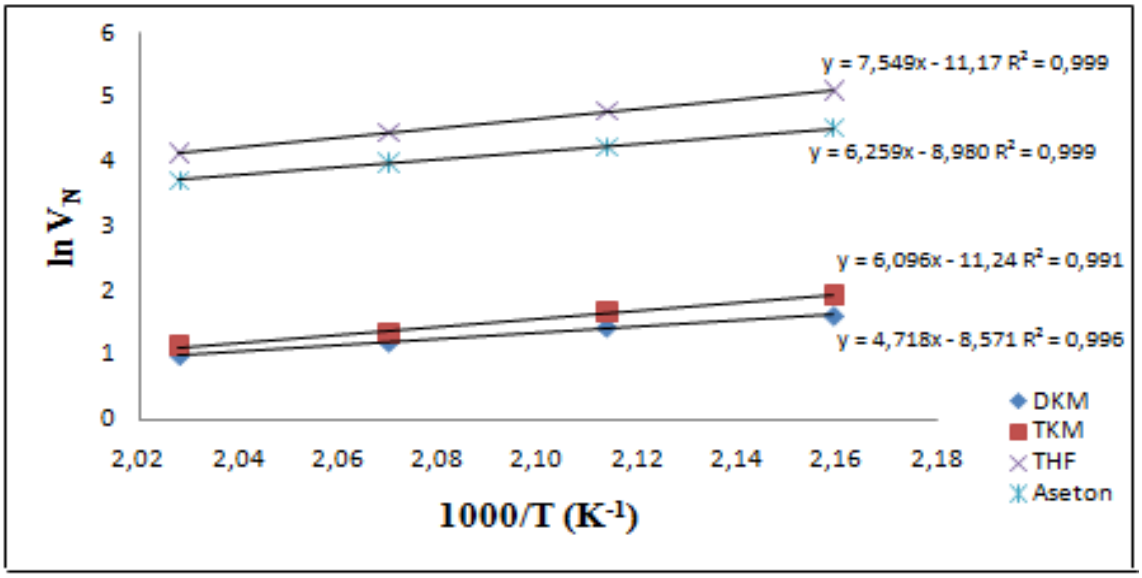
Aseton			53,87	3,98
		T_k = 220˚C		
n-Pentan			3,68	1,30
n-Hekzan			6,30	1,84
n-Heptan			10,98	2,40
n-Oktan			17,04	2,83
DKM	493,15	2,03	2,70	0,99
TKM			3,15	1,15
THF			62,33	4,13
Aseton			40,68	3,70

n-Alkanlar için dört farklı sıcaklıktaki (190, 200, 210, 220˚C) 1/T' ye karşı Çizelge 7.3' te hesaplanan $\ln V_N$ değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 7.12).



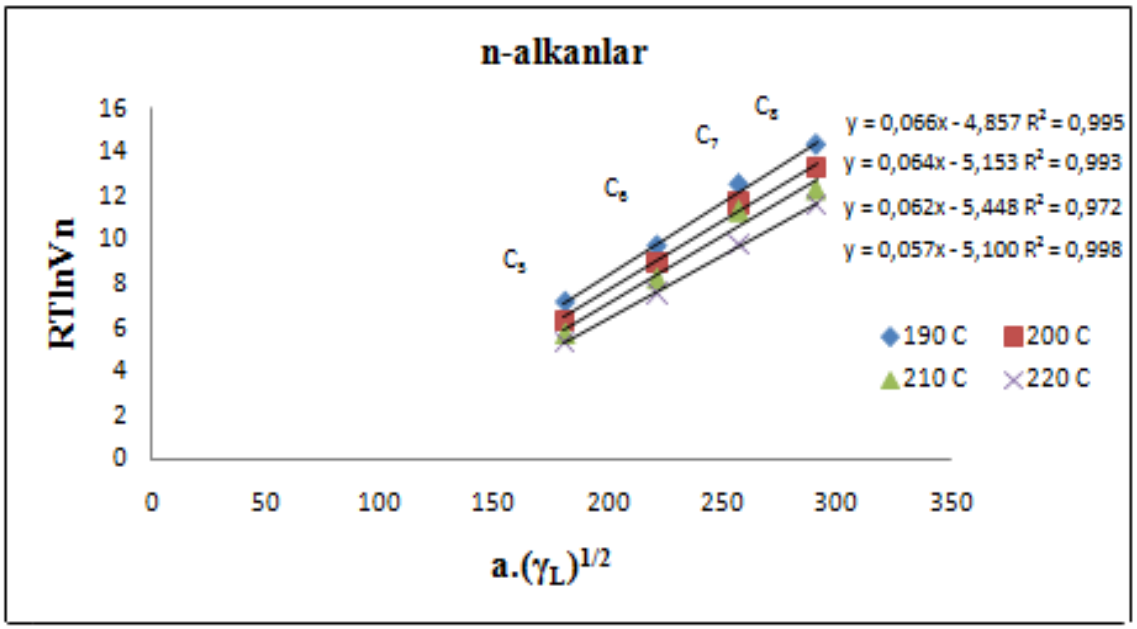
Şekil 7.12. n-Alkan-Saf SBA-15 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği.

Polar bileşenler için dört farklı sıcaklıktaki (190, 200, 210, 220˚C) 1/T' ye karşı Çizelge 7.3' de hesaplanan $\ln V_N$ değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 7.13).



Şekil 7.13. Polar bileşenler-Saf SBA-15 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği.

Deneyde kullanılan n-alkanların yüzey enerjileri ve alıkonma hacimlerinden yola çıkılarak hesaplanan $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiklenmesi Şekil 7.14' te verildi.



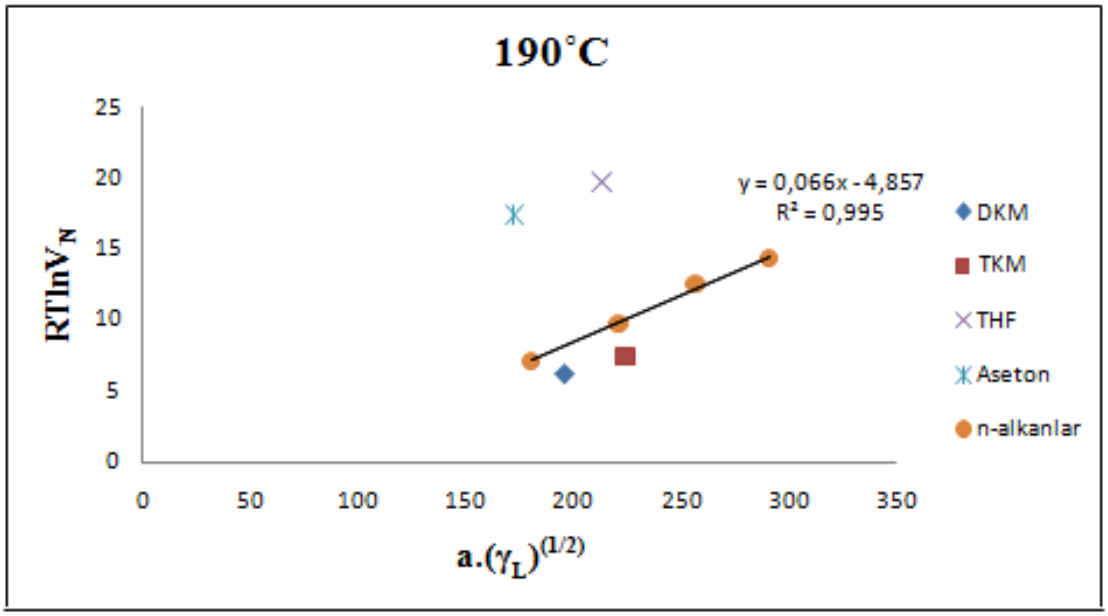
Şekil 7.14. Saf SBA-15 için n-alkanların $a.(\gamma_L)^{1/2}$' ye karşı $RT\ln V_N$ grafiği.

Çalışılan sıcaklıklar için Şekil 7.14' te ki doğruların eğimleri kullanılarak Eşitlik 4.21' e göre γ_S^d değerleri hesaplandı ve Çizelge 7.4' de verildi.

Çizelge 7.4. Çalışılan sıcaklıklarda Saf SBA-15' in γ_S^d değerleri.

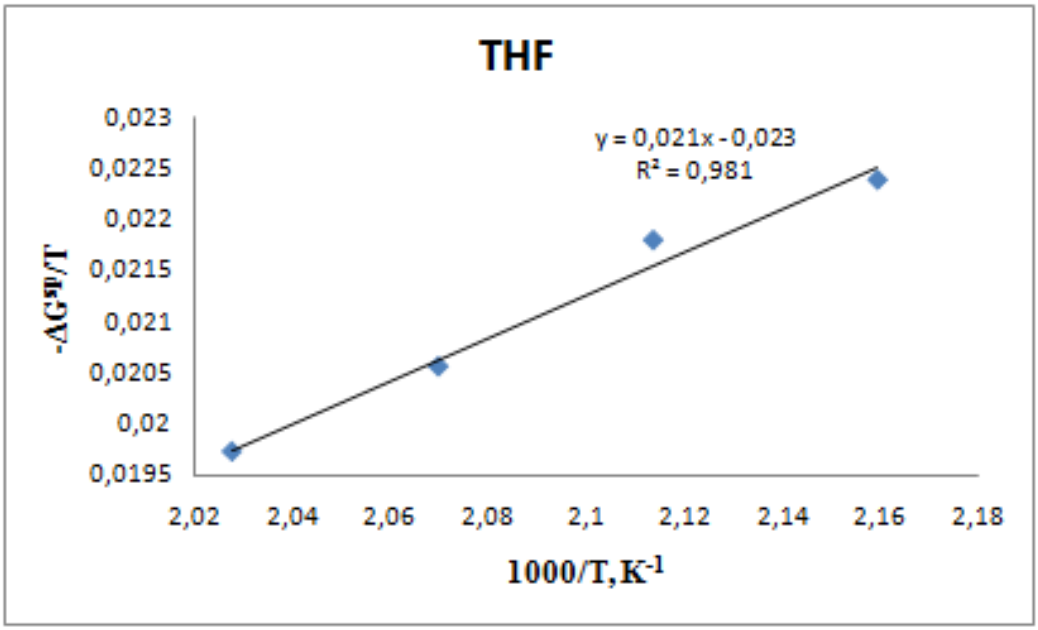
Örnek	T (˚C)	γ_S^D (mN/m)
Saf SBA-15	190	30,48
	200	28,50
	210	27,18
	220	22,95

Şekil 7.15' te 190˚C için yüzey enerjisi değerleri ve alıkonma hacimlerinden yola çıkılarak hesaplanan $RTlnV_N$ değerlerinin grafiklenmesi gösterilmektedir. n-Alkan serisi için çizilen doğruya göre diğer polar bileşiklerin konumları belirlendi ve noktanın doğruya olan uzaklığı hesaplanarak polar bileşenlerin $-\Delta G^{sp}$ değerleri bulundu. Bu hesaplama tüm sıcaklıklar için yapıldı.



Şekil 7.15. 190˚C' de Saf SBA-15 için polar bileşiklerin apolar n-alkan seri doğrusuna göre konumları.

Polar bileşenlerin her sıcaklıkta hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri kullanılarak 1/T' ye karşılık $-\Delta G^{sp}/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğruların eğimlerinden $-\Delta H^{sp}$ değerleri bulundu. Bu grafiğe örnek olarak 190˚C' de THF bileşeninin grafiği Şekil 7.16' da verilmektedir.



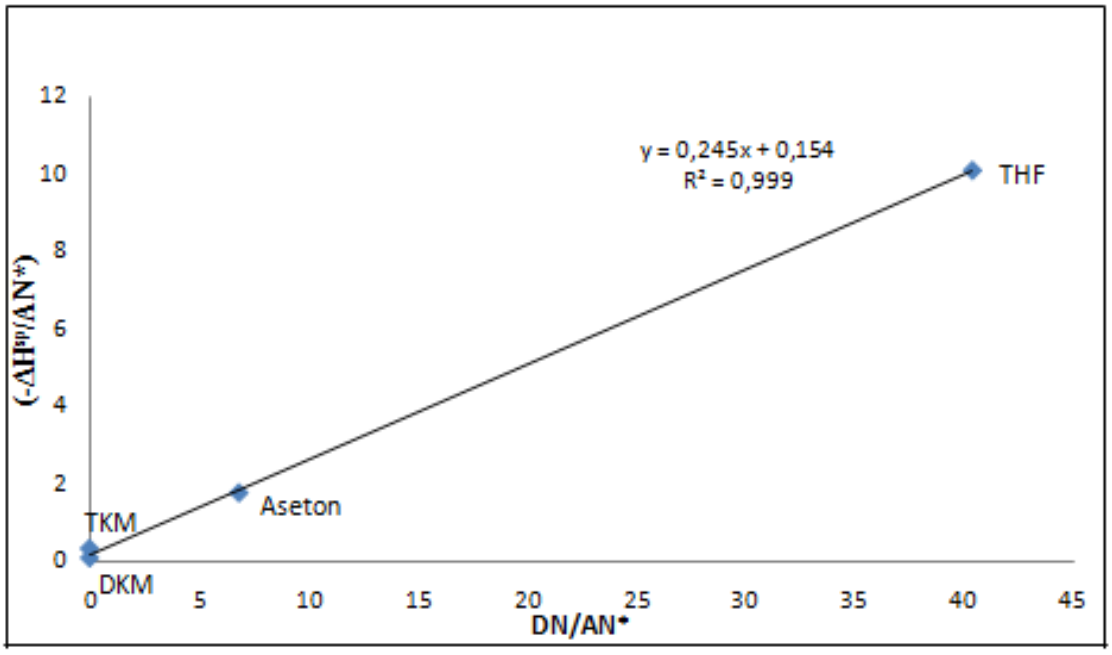
Şekil 7.16. Saf SBA-15 için THF bileşeninin 1/T' ye karşılık $-\Delta G^{sp}/T$ değerleri.

Eşitlik 4.23' e göre tüm polar bileşenler için 1/T' ye karşılık $-\Delta G^{sp}/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde doğruların eğimlerinden hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri Çizelge 7.5' te verilmektedir.

Çizelge 7.5. Saf SBA-15 için polar bileşenlerin $-\Delta H^{sp}$ değerleri.

	$-\Delta H^{sp}$ (kJ mol^{-1})
DKM	1,1
TKM	7,0
THF	21,1
Aseton	18,3

Çizelge 7.5' teki $-\Delta H^{sp}$ değerlerine göre, Şekil 7.17, Eşitlik 4.26 uyarınca DN/AN* değerlerine karşı $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerleri grafiğe geçirilerek çizilmiştir. Bu grafik ile elde edilen doğrunun eğimi K_A ve kesim noktası K_D' yi vermektedir.



Şekil 7.17. Saf SBA-15 için K_A ve K_D sabitlerinin tespit grafiği.

-ΔH değerleri Şekil 7.12 ve Şekil 7.13' ün eğimlerine göre hesaplandı. Şekil 7.15 ve Şekil 7.16' da verilen grafiklerde her bir bileşen için çizilen doğruların eğimlerinden eşitlik 4.9' a göre -ΔG, 4 ve 4.12' ye göre -ΔS verileri hesaplandı. K_A ve K_D değerleri Şekil 7.17 çizilerek belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.6' da verildi.

Çizelge 7.6. Saf SBA-15 için TGK tekniği ile elde edilen sonuçlar.

	$-\Delta H^o$ (kJ mol^{-1})	**$-\Delta S^o.10^3$ (kJ mol^{-1}K^{-1})**	**$-\Delta G^o$ (kJ mol^{-1})**	**K_A**	**K_D**
n-Pentan	39,05	40	19,77		
n-Hekzan	47,05	20	37,37		
n-Heptan	55,21	-40	75,22		
n-Oktan	60,16	-110	112,03		
DKM	43,27	60	15,49	0,25	0,15
TKM	54,63	0,07	19,51		
THF	66,74	-0,80	447,87		
Aseton	56,02	-0,43	263,60		

Eşitlik 4.25' e göre hesaplanan Sc değeri;

$$Sc = |K_D/K_A| \tag{4.25}$$

$Sc = \left|\frac{0,15}{0,25}\right| = 0,6 < 1$ olarak hesaplandı.

Sc' nin 1' den büyük olması yüzeyin bazik karakterde, *Sc'* nin 1' den küçük olması yüzeyin asidik karakterde olduğunun bir göstergesidir. Buna göre sentezlenen Saf SBA-15 örneğinin yüzeyinin asidik özellikte olduğu söylenebilir.

7.6.2. B-SBA-15-50 verileri ve hesaplamaları

Elde edilen deneysel veriler Çizelge 7.7 ve Çizelge 7.8' de verildi. Çizelge 7.7' de ki verilerden T_o ve $P_ç$ değerleri deneylerin yapıldığı odanın ortam koşullarıdır. Deney sıcaklığı T_c ve taşıyıcı gaz akış hızı olan F_0 değerleri bizim belirlediğimiz değerlerdir. Cihaz basıncı P_g, dolgu malzemesine, deney sıcaklığına ve taşıyıcı gaz akış hızına göre cihaz üzerindeki manometreden okunan değerlerdir. Alıkonma süresi t_A ve inert bileşenin (hava) alıkonma süresi t_0, kaydedilen değerlerdir.

Çizelge 7.7. B-SBA-15-50 için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri.

			T_k = 190˚C			
	To (˚C)	**F_0 (mm^3/s)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_A (s)**	**t_0 (s)**
n-Pentan	20,54	334,00	170,64	691,24	23,25	15,26
n-Hekzan	23,31	334,00	175,81	687,88	25,40	15,26
n-Heptan	21,67	500,00	237,87	690,33	26,52	10,58
n-Oktan	21,57	500,00	237,87	690,08	39,60	10,58
DKM	21,07	334,00	170,64	689,97	22,52	15,26
TKM	20,87	334,00	170,64	688,30	26,35	15,26
Benzen	21,51	334,00	167,69	688,41	31,41	15,26
THF	22,60	1.000,00	429,19	688,52	38,96	5,98
Aseton	23,17	834,00	372,31	688,44	32,53	7,06
			T_k = 200˚C			
n-Pentan	23,19	334,00	175,81	687,82	21,26	15,08
n-Hekzan	23,31	334,00	175,81	687,88	25,40	15,08
n-Heptan	20,14	500,00	243,04	699,34	23,24	10,24
n-Oktan	20,60	500,00	243,04	699,46	32,97	10,24
DKM	20,97	334,00	170,64	699,58	21,64	15,08

TKM	21,33	334,00	170,64	699,68	24,66	15,08
Benzen	21,34	334,00	170,64	699,60	28,66	15,08
THF	21,36	1.000,00	434,36	699,55	29,54	6,08
Aseton	21,79	834,00	377,48	699,47	25,38	6,40
			T_k = 210˚C			
n-Pentan	22,30	334,00	180,99	699,32	20,24	14,56
n-Hekzan	22,29	334,00	180,99	699,23	23,73	14,56
n-Heptan	22,20	500,00	253,38	699,21	20,00	9,92
n-Oktan	20,79	500,00	253,38	699,77	27,13	9,92
DKM	21,24	334,00	178,03	699,58	20,33	14,56
TKM	21,67	334,00	175,81	699,46	22,69	14,56
Benzen	22,07	334,00	175,81	699,03	26,27	14,56
THF	22,57	1.000,00	449,88	698,50	23,29	5,94
Aseton	22,53	834,00	387,83	698,25	19,89	6,34
			T_k = 220˚C			
n-Pentan	20,73	334,00	180,99	698,11	19,69	14,28
n-Hekzan	21,46	334,00	180,99	698,03	22,23	14,28
n-Heptan	22,03	500,00	258,55	697,93	17,88	9,72
n-Oktan	22,39	500,00	262,24	697,68	22,85	9,72
DKM	21,69	334,00	186,16	696,90	19,06	14,28
TKM	21,63	334,00	186,16	696,90	20,79	14,28
Benzen	22,21	334,00	186,16	696,73	23,19	14,28
THF	22,67	1.000,00	467,61	696,51	18,51	5,36
Aseton	22,93	834,00	408,51	696,37	15,85	6,20

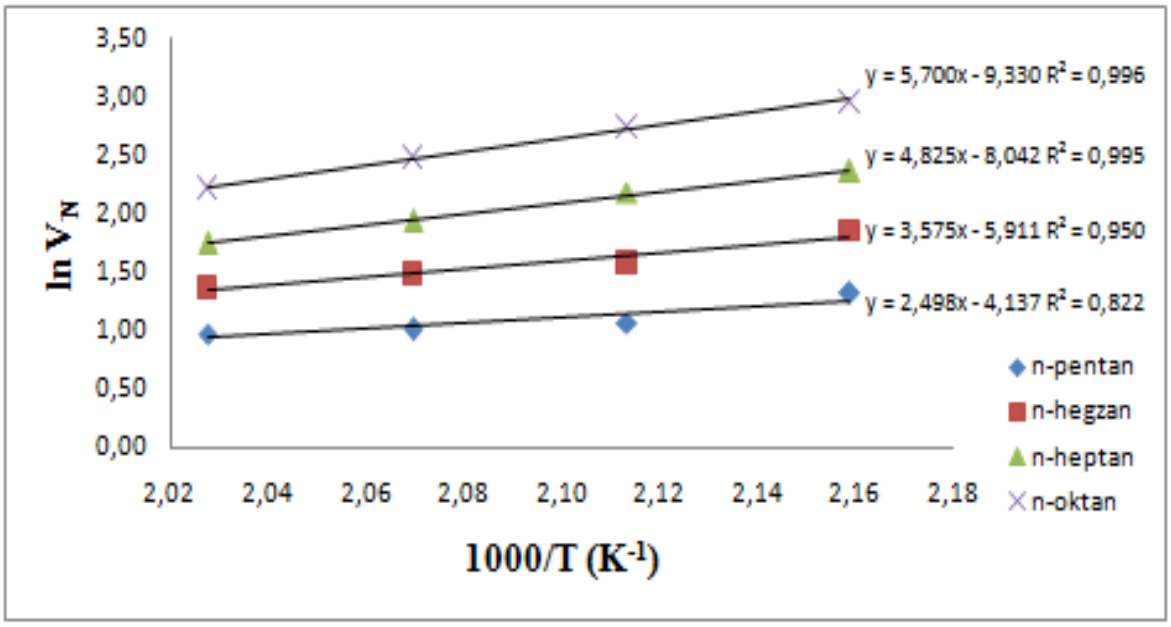
Çizelge 7.7’ deki veriler ve Eşitlik 4.6 kullanılarak hesaplanan V_N değerleri Çizelge 7.8’ de verildi.

Çizelge 7.8. B-SBA-15-50 için net alıkonma hacimleri.

		T_k = 190˚C		
	T_k (K)	**1000/T (K^{-1})**	**V_N (mL)**	**ln V_N**
n-Pentan			3,74	1,32
n-Hekzan			6,36	1,85
n-Heptan			10,61	2,36
n-Oktan			19,29	2,96
DKM	463,15	2,16	3,38	1,22
TKM			5,16	1,64
Benzen			7,52	2,02
THF			38,61	3,65
Aseton			25,72	3,25
		T_k = 200˚C		
n-Pentan			2,90	1,06
n-Hekzan			4,86	1,58

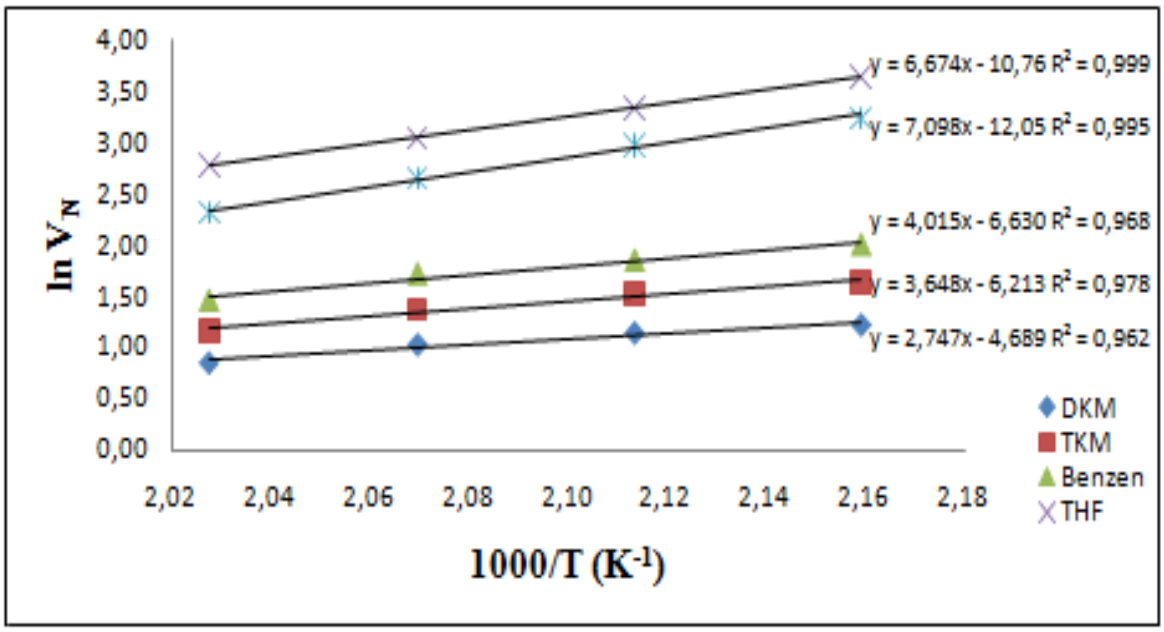
n-Heptan			8,86	2,18
n-Oktan			15,47	2,74
DKM	473,15	2,11	3,12	1,14
TKM			4,58	1,52
Benzen			6,45	1,86
THF			28,25	3,34
Aseton			19,68	2,98
		T_k = 210˚C		
n-Pentan			2,74	1,01
n-Hekzan			4,42	1,49
n-Heptan			6,92	1,93
n-Oktan			11,89	2,48
DKM	483,15	2,07	2,79	1,03
TKM			3,93	1,37
Benzen			5,66	1,73
THF			21,03	3,05
Aseton			14,25	2,66
		T_k = 220˚C		
n-Pentan			2,65	0,98
n-Hekzan			3,90	1,36
n-Heptan			5,69	1,74
n-Oktan			9,16	2,21
DKM	493,15	2,03	2,35	0,85
TKM			3,18	1,16
Benzen			4,36	1,47
THF			16,09	2,78
Aseton			10,15	2,32

n-Alkanlar için dört farklı sıcaklıktaki (190, 200, 210, 220˚C) 1/T' ye karşı Çizelge 7.8' de hesaplanan $\ln V_N$ değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 7.18).



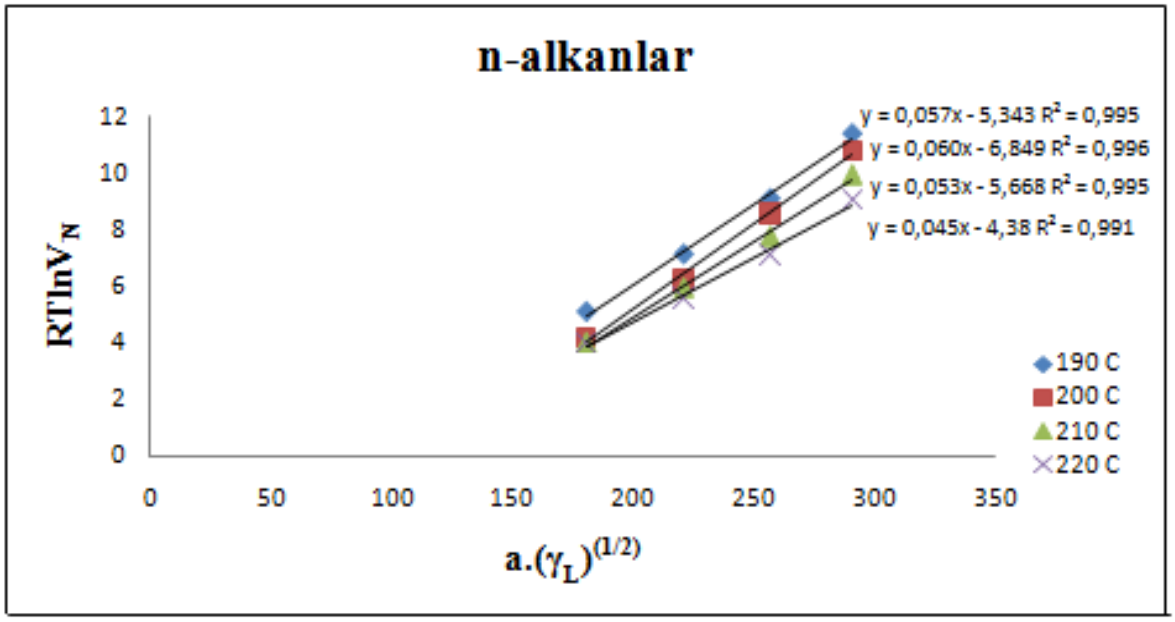
Şekil 7.18. n-Alkan-B-SBA-15-50 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği.

Polar bileşenler için dört farklı sıcaklıktaki (190, 200, 210, 220˚C) 1/T' ye karşı Çizelge 7.8' de hesaplanan $\ln V_N$ değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 7.19).



Şekil 7.19. Polar bileşenler-B-SBA-15-50 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği.

Deneyde kullanılan n-alkanların yüzey enerjisi değerleri ve alıkonma hacimlerinden yola çıkılarak hesaplanan $RT\ln V_N$ değerlerinin dört deney sıcaklığı için grafiklenmesi Şekil 7.20' de verildi.



Şekil 7.20. B-SBA-15-50 için n- alkanların $a.(\gamma_L)^{1/2}$' ye karşı $RTlnV_N$ grafiği.

Çalışma sıcaklıkları için Şekil 7.20' de ki doğruların eğimleri kullanılarak Eşitlik 4.21' e göre γ_S^d değerleri hesaplandı ve Çizelge 7.9' da verildi.

Çizelge 7.9. Çalışılan sıcaklıklarda B-SBA-15-50' in γ_S^d değerleri.

Örnek	T (˚C)	γ_S^D (mN/m)
B-SBA-15-50	190	22,40
	200	24,98
	210	19,44
	220	14,33

Tüm deney sıcaklıkları için prob moleküllerinin yüzey enerjisi değerleri ve alıkonma hacimlerinden yola çıkılarak hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri grafiklendi. N-alkan serisi için çizilen doğruya göre diğer prob moleküllerin konumları belirlendi ve noktanın doğruya olan uzaklığı hesaplanarak polar bileşenlerin $-\Delta G^{sp}$ değerleri bulundu. Bu hesaplama tüm sıcaklıklar için yapıldı.

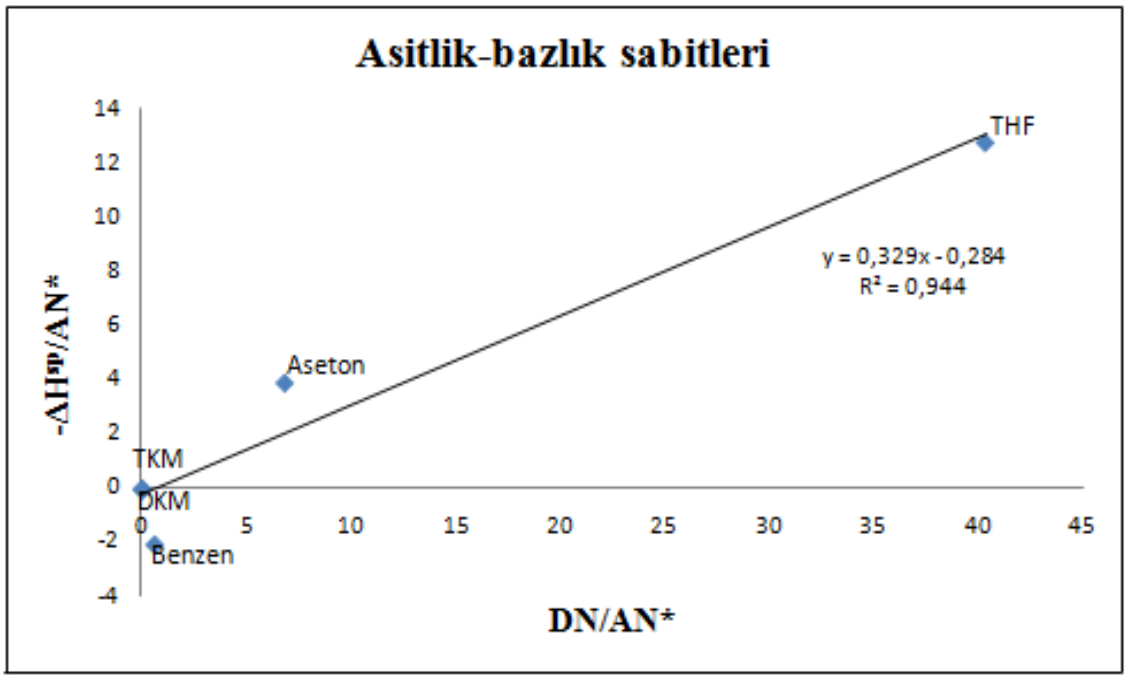
Polar bileşenlerin her sıcaklıkta hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri kullanılarak 1/T' ye karşılık $-\Delta G^{sp}/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğruların eğimlerinden $-\Delta H^{sp}$ değerleri bulundu.

Eşitlik 4.23' e göre polar bileşenler için 1/T' ye karşılık $-\Delta G^{sp}/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğruların eğimleri $-\Delta H^{sp}$ değerlerini vermektedir (Çizelge 7.10).

Çizelge 7.10. B-SBA-15-50 için polar bileşenlerin $-\Delta H^{sp}$ değerleri.

	$-\Delta H^{sp}$ (kJ mol^{-1})
DKM	1,6
TKM	1,1
Benzen	1,5
THF	-26,6
Aseton	-40,3

Çizelge deki $-\Delta H^{sp}$ değerlerine göre, Şekil 7.21, Eşitlik 4.26 uyarınca DN/AN* değerlerine karşı $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerleri grafiğe geçirilerek çizilmiştir. Bu grafik ile elde edilen doğrunun eğimi K_A ve kesim noktası K_D' yi vermektedir.



Şekil 7.21. B-SBA-15-50 için K_A ve K_D sabitlerinin tespit grafiği.

$-\Delta H$ değerleri Şekil 7.18 ve Şekil 7.19' un eğimlerine göre hesaplandı. Eşitlik 4.9' a göre $-\Delta G$, 4 ve 4.12' ye göre $-\Delta S$ verileri hesaplandı. K_A ve K_D değerleri Şekil 7.21 çizilerek belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.11' de verildi.

Çizelge 7.11. B-SBA-15-50 için TGK tekniği ile elde edilen sonuçlar.

	$-\Delta H^o$ (kJ mol^{-1})	**$-\Delta S^o.10^3$ (kJ mol^{-1}K^{-1})**	**$-\Delta G^o$ (kJ mol^{-1})**	**K_A**	**K_D**
n-Pentan	24,75	10	18,14		
n-Hekzan	33,70	10	29,47		
n-Heptan	44,09	-10	48,40		
n-Oktan	51,37	-70	84,20		
DKM	26,82	20	17,56	0,33	-0,28
TKM	34,31	20	25,42		
Benzen	37,36	0	36,19		
THF	59,47	-20	156,87		
Aseton	62,99	-90	105,30		

Eşitlik 4.25' e göre hesaplanan Sc değeri;

$$Sc = |K_D/K_A| \tag{4.25}$$

$Sc = \left|\frac{-0,28}{0,33}\right| = |-0,84| = 0,84 < 1$ olarak hesaplandı.

S_C değeri 1' den küçük olduğu için sentezlenen B-SBA-15-50 örneğinin yüzeyinin asidik özellikte olduğu söylenebilir.

7.6.3. B-SBA-15-16 verileri ve hesaplamaları

Elde edilen deneysel veriler Çizelge 7.12 ve Çizelge 7.13' de verildi. Çizelge 7.12' de ki verilerden T_o ve $P_ç$ değerleri deneylerin yapıldığı odanın ortam koşullarıdır. Deney sıcaklığı T_c ve taşıyıcı gaz akış hızı olan F_0 değerleri bizim belirlediğimiz değerlerdir. Cihaz basıncı P_g, dolgu malzemesine, deney sıcaklığına ve taşıyıcı gaz akış hızına göre cihaz üzerindeki manometreden okunan değerlerdir. Alıkonma süresi t_A ve inert bileşenin (hava) alıkonma süresi t_0, kaydedilen değerlerdir.

Çizelge 7.12. B-SBA-15-16 için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri.

T_k = 190˚C

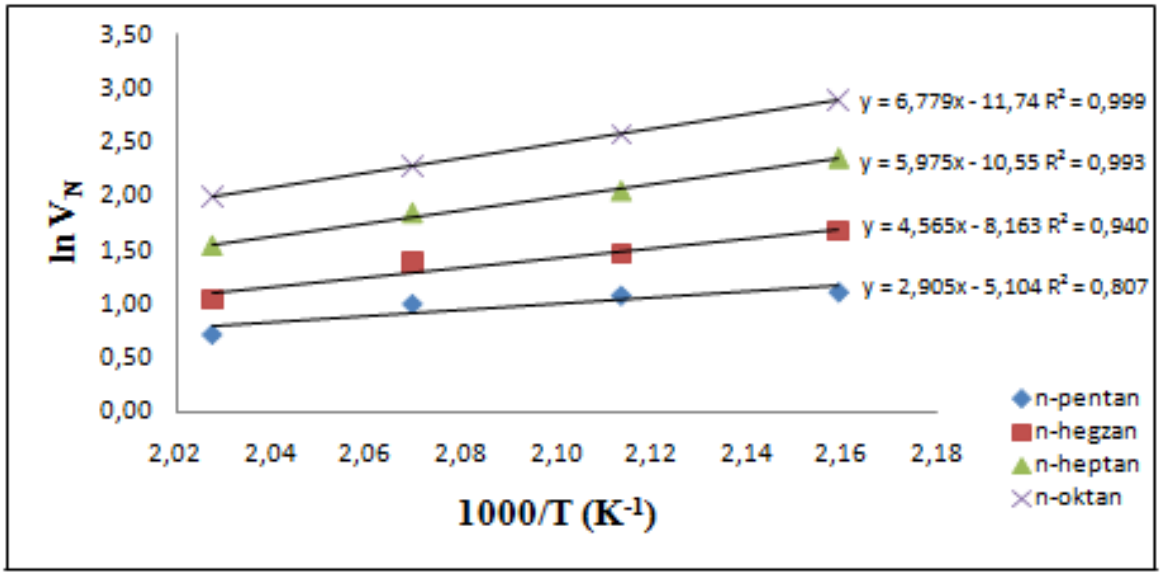
	T_o (˚C)	F_0 (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_A (s)	t_0 (s)
n-Pentan	21,63	333,34	682,57	695,48	31,88	22,92
n-Hekzan	21,31	500,00	941,12	694,40	29,17	17,12
n-Heptan	22,36	500,00	941,12	694,29	40,73	17,12
n-Oktan	22,30	666,70	1189,33	693,60	48,36	14,10
DKM	22,80	333,34	687,74	693,34	31,18	22,92
TKM	22,86	333,34	687,74	693,22	35,97	22,92
THF	21,77	1000,00	1628,87	691,81	64,65	10,86
Aseton	20,60	833,34	1414,64	692,61	46,19	12,22
			T_k = 200˚C			
n-Pentan	22,06	333,34	698,09	694,86	30,68	22,08
n-Hekzan	22,53	500,00	966,98	694,82	26,08	16,32
n-Heptan	22,84	500,00	966,98	694,75	33,63	16,32
n-Oktan	23,11	666,70	1215,19	694,50	38,35	13,54
DKM	21,17	333,34	687,74	694,19	29,82	22,08
TKM	21,93	333,34	682,57	694,29	33,81	22,08
THF	22,64	1000,00	1662,11	694,06	47,36	10,44
Aseton	21,56	833,34	1451,57	693,24	36,40	11,72
			T_k = 210˚C			
n-Pentan	20,79	333,34	701,78	692,53	28,53	20,80
n-Hekzan	21,37	500,00	976,58	692,40	24,38	15,66
n-Heptan	21,70	500,00	977,32	692,65	29,55	15,66
n-Oktan	21,61	666,70	1235,87	692,92	31,42	13,06
DKM	21,83	333,34	713,60	693,12	27,99	20,80
TKM	22,30	333,34	713,60	693,21	31,11	20,80
THF	18,09	1000,00	1682,05	694,88	37,85	10,02
Aseton	19,06	833,34	1473,74	694,65	30,60	11,62
			T_k = 220˚C			
n-Pentan	19,94	333,34	677,40	693,09	26,16	20,56
n-Hekzan	21,01	500,00	941,12	692,62	21,33	15,36
n-Heptan	19,06	500,00	930,78	691,69	25,11	15,36
n-Oktan	19,84	666,70	1173,82	691,55	25,75	12,72
DKM	20,43	333,34	672,23	691,50	26,09	20,56
TKM	21,44	333,34	671,49	690,06	28,64	20,56
THF	20,31	1000,00	1623,69	688,40	28,01	9,86
Aseton	20,93	833,34	1422,03	688,30	24,16	11,18

Çizelge 7.12’ deki veriler ve Eşitlik 4.6 kullanılarak hesaplanan V_N değerleri Çizelge 7.13’ te verildi.

Çizelge 7.13. B-SBA-15-16 için net alıkonma hacimleri.

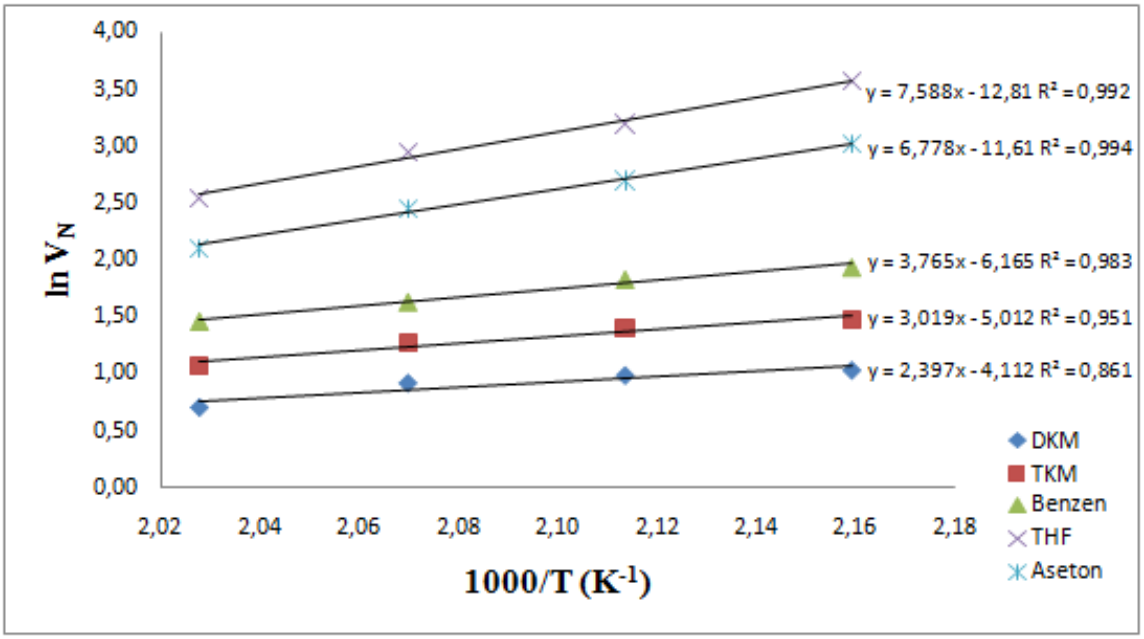
	T_k(K)	1000/T (K^{-1})	V_N (mL)	ln V_N
		T_k = 190˚C		
n-Pentan			3,04	1,11
n-Hekzan			5,35	1,68
n-Heptan			10,46	2,35
n-Oktan			18,07	2,89
DKM	463,15	2,16	2,79	1,03
TKM			4,38	1,48
THF			35,49	3,57
Aseton			20,40	3,02
		T_k = 200˚C		
n-Pentan			2,94	1,08
n-Hekzan			4,34	1,47
n-Heptan			7,73	2,05
n-Oktan			13,14	2,58
DKM	473,15	2,11	2,67	0,98
TKM			4,06	1,40
THF			24,46	3,20
Aseton			14,87	2,70
		T_k = 210˚C		
n-Pentan			2,72	1,00
n-Hekzan			3,97	1,38
n-Heptan			6,33	1,84
n-Oktan			9,87	2,29
DKM	483,15	2,07	2,49	0,91
TKM			3,58	1,27
THF			18,97	2,94
Aseton			11,66	2,46
		T_k = 220˚C		
n-Pentan			2,03	0,71
n-Hekzan			2,82	1,04
n-Heptan			4,68	1,54
n-Oktan			7,39	2,00
DKM	493,15	2,03	2,01	0,70
TKM			2,93	1,08
THF			12,75	2,55
Aseton			8,22	2,11

n-Alkanlar için dört farklı sıcaklıktaki (190, 200, 210, 220˚C) 1/T' ye karşı Çizelge 7.13' de hesaplanan lnV_N değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 7.22).



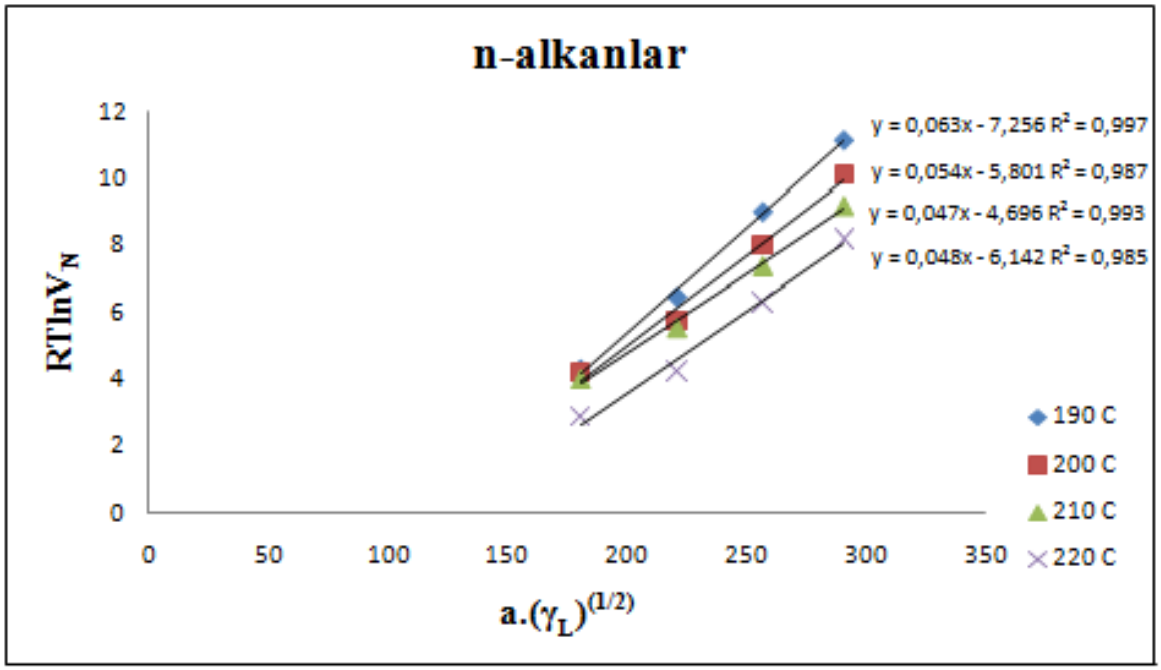
Şekil 7.22. n-Alkan-B-SBA-15-16 sistemi için1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği.

Polar bileşenler için dört farklı sıcaklıktaki (190, 200, 210, 220˚C) 1/T' ye karşı Çizelge 7.13' te hesaplanan $\ln V_N$ değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 7.23).



Şekil 7.23. Polar bileşenler-B-SBA-15-16 sistemi için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği.

Deneyde kullanılan n-alkanların yüzey enerjisi değerleri ve alıkonma hacimlerinden yola çıkılarak hesaplanan $RT\ln V_N$ değerlerinin dört deney sıcaklığı için grafiklenmesi Şekil 7.24' te verildi.



Şekil 7.24. B-SBA-15-16 için n-alkanların $a.(\gamma_L)^{1/2}$' ye karşı $RTlnV_N$ grafiği.

Çalışma sıcaklıkları için Şekil 7.24' te ki doğruların eğimleri kullanılarak Eşitlik 4.21' e göre γ_S^d değerleri hesaplandı ve Çizelge 7.14' de verildi.

Çizelge 7.14. Çalışılan sıcaklıklarda B-SBA-15-16' nın γ_S^d değerleri.

Örnek	**T (˚C)**	γ_S^D **(mN/m)**
B-SBA-15-16	190	27,53
	200	20,25
	210	15,49
	220	16,35

Tüm deney sıcaklıkları için prob moleküllerinin yüzey enerjisi değerleri ve alıkonma hacimlerinden yola çıkılarak hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri grafiklendi. n-Alkan serisi için çizilen doğruya göre diğer prob moleküllerin konumları belirlendi ve noktanın doğruya olan uzaklığı hesaplanarak polar bileşenlerin $-\Delta G^{sp}$ değerleri bulundu. Bu hesaplama tüm sıcaklıklar için yapıldı.

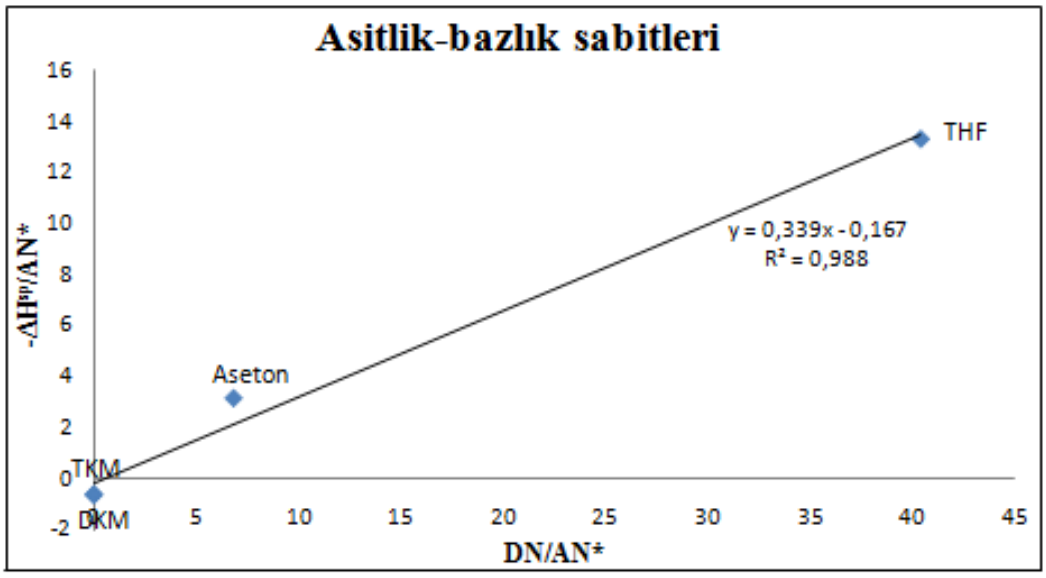
Polar bileşenlerin her sıcaklıkta hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri kullanılarak 1/T' ye karşılık $-\Delta G^{sp}/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğruların eğimlerinden $-\Delta H^{sp}$ değerleri bulundu.

Eşitlik 4.23' e göre polar bileşenler için 1/T' ye karşılık $-\Delta G^{sp}/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğruların eğimleri $-\Delta H^{sp}$ değerlerini vermektedir (Çizelge 7.15).

Çizelge 7.15. B-SBA-15-16 için polar bileşenlerin $-\Delta H^{sp}$ değerleri.

	$-\Delta H^{sp}$ (kJ mol^{-1})
DKM	10,0
TKM	13,2
THF	-27,9
Aseton	-33,3

Çizelge 7.15' te ki $-\Delta H^{sp}$ değerlerine göre, Şekil 7.25, Eşitlik 4.26 uyarınca DN/AN* değerlerine karşı $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerleri grafiğe geçirilerek çizilmiştir. Bu grafik ile elde edilen doğrunun eğimi K_A ve kesim noktası K_D' yi vermektedir.



Şekil 7.25. B-SBA-15-16 için K_A ve K_D sabitlerinin tespit grafiği.

$-\Delta H$ değerleri Şekil 7.22 ve Şekil 7.23' ün eğimlerine göre hesaplandı. Eşitlik 4.9' a göre $-\Delta G$, 4 ve 4.12' ye göre $-\Delta S$ verileri hesaplandı. K_A ve K_D değerleri Şekil 7.25 çizilerek belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.16' da verildi.

Çizelge 7.16. B-SBA-15-16 için TGK tekniği ile elde edilen sonuçlar.

	$-\Delta H^o$ (kJ mol^{-1})	$-\Delta S^o.10^3$ (kJ mol^{-1}K^{-1})	$-\Delta G^o$ (kJ mol^{-1})	K_A	K_D
n-Pentan	28,13	30	13,13		
n-Hekzan	41,94	50	20,19		

n-Heptan	53,65	40	35,75		
n-Oktan	60,34	0	59,34		
DKM	23,91	20	12,20	0,34	-0,17
TKM	29,08	20	18,30		
THF	67,07	-90	112,22		
Aseton	60,33	-20	67,51		

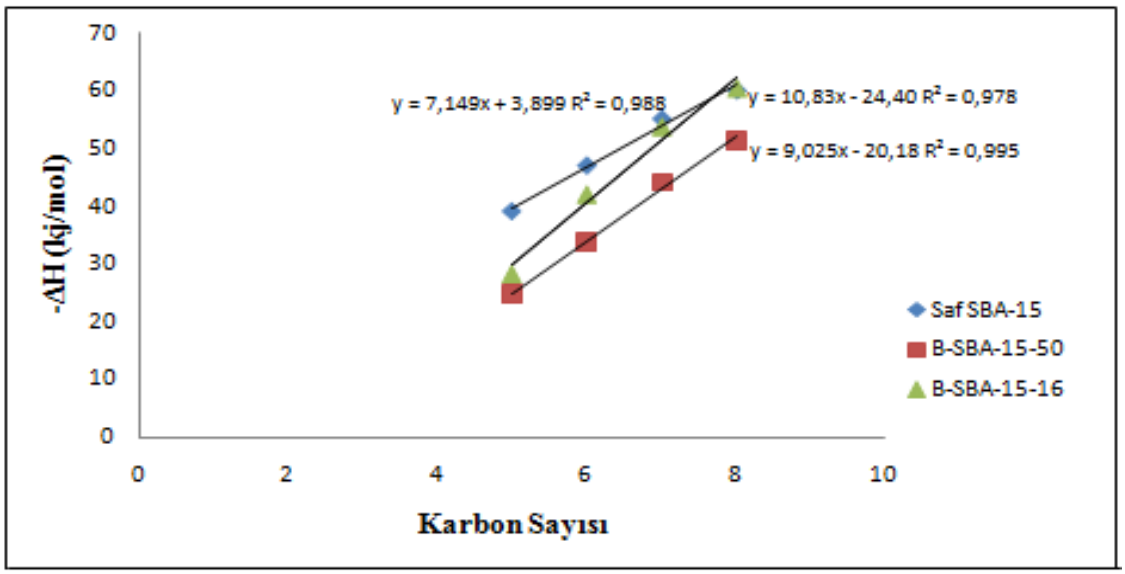
Eşitlik 4.25' e göre hesaplanan Sc değeri;

$$Sc = |K_D/K_A| \tag{4.25}$$

$Sc = \left|\frac{-0,17}{0,34}\right| = |-0,5| = 0,5 < 1$ olarak hesaplandı.

S_C değeri 1' den küçük olduğu için sentezlenen B-SBA-15-16 örneğinin yüzeyinin asidik özellikte olduğu söylenebilir.

Tüm örneklerin deney sıcaklıklarında n-alkanların artan karbon sayısına bağlı olarak -ΔH değerlerinin de arttığı görülmektedir (Şekil 7.26).



Şekil 7.26. Örneklerin 190-220˚C sıcaklık aralığında ortalama adsorpsiyon ısısı ile n-alkanların karbon sayısı arasındaki ilişki.

Schultz yaklaşımı uyarınca Eşitlik 4.21' e göre n-alkanlar için $a.\sqrt{\gamma_L^D}$' ye karşı $RTlnV_N$ grafiğe geçirilerek elde edilen eğim değerlerinden hesaplanan tüm örneklerin γ_S^D değerleri Çizelge 7.17' de toplu olarak verildi.

Çizelge 7.17. Tüm örneklerin yüzey enerjisi dağılım bileşeni.

Örnek	**T (˚C)**	γ_S^D **(mN/m)**
Saf SBA-15	190	30,48
	200	28,50
	210	27,18
	220	22,95
B-SBA-15-50	190	22,39
	200	24,98
	210	19,43
	220	14,33
B-SBA-15-16	190	27,53
	200	20,25
	210	15,48
	220	16,35

Ters gaz kromatografi tekniği kullanılarak farklı sıcaklıklar için yapılan deneylerin sonuçlarına bakıldığında, en yüksek yüzey enerjisi dağılım bileşenine sahip örneğin Saf SBA-15 olduğu, daha sonra bu sırayı B-SBA-15-16 ve B-SBA-15-50' nin aldığı görülmektedir. Her bir örnek için hesaplanan S_C değerlerine bakıldığında tüm örneklerin yüzeylerinin asidik özellik gösterdiğini ve sıralamanın B-SBA-15-16 < Saf-SBA-15 < B-SBA-15-50 olduğu görülmektedir. Hiçbir katkı içermeyen Saf SBA-15' in de nötr veya zayıf asidik yüzey özelliği göstermesi literatürde karşılaşılan bir durumdur (Acuna vd., 2013; Rückriem vd., 2015).

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak Saf SBA-15 ve direkt hidrotermal sentez metodu kullanılarak n_{Si}/n_B = 50 ve 16 molar oranlarına sahip olmak üzere bor içerikli iki

farklı malzeme laboratuvar ortamında sentezlendi. Örneklerin yapısal özellikleri için XRD ve FT-IR, bor içeriği analizi için ICP-OES, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla BET ve yapı görünümü için SEM analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen örneklerin yüzey enerjileri ve adsorpsiyon termodinamik parametreleri ters gaz kromatografi tekniği kullanılarak belirlendi.

SBA-15 ana yapısının oluştuğunun kesin kanıtını veren XRD analizleri özellikle literatür ile tam uyuşma göstermektedir (Şekil 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5). Bu durum sentezlenen örneklerdeki yapının SBA-15' in karakteristik yapısı olduğunun ispatıdır. Ayrıca XRD kırınım desenlerine dikkat edildiği zaman, Saf SBA-15' te keskin ayrımları olan üç ana pikin B-SBA-15-16 ve B-SBA-15-50' de keskinliklerini az da olsa yitirdikleri gözlemlenmektedir. Bu da borun örnek yapısına ana yapıyı bozmadan katıldığının kanıtı olarak sunulabilir.

ICP-OES analizi sonuçları malzemelerin beklenenden az bor içerdiğini göstermektedir. Bu duruma literatürde sıklıkla rastlanmaktadır (Grieken vd., 2009; Wang vd., 2009). Ancak örneklerin az da olsa bor ihtiva ettiği ICP-OES analizinin verilerinden görülmektedir. XRD piklerinin keskinliğinin ve şiddetinin azalması ve FT-IR analizi bantlarında bora ait bölgelerin gözlemlenmesi de bu yargıyı destekler niteliktedir.

FT-IR analizide literatür ile uyumluluk içindedir ve bu da yapının doğruluğu konusundaki yargıyı kuvvetlendirmektedir (Şekil 7.6, 7.7, 7.8).

BET analizine göre malzemeler literatür ile uyumluluk içinde yüzey alanı, gözenek boyutu ve çapı ve hegzagonal yapı sergilemektedir. Bu durum örneklerin katalizör olarak kullanılabilirliğini teyit etmektedir. Genellikle 600 m^2/g yüzey alanına sahip olması beklenen Saf SBA-15' in bu deneylerde 528,5 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Deney düzeneğindeki farklılıklar ve kalsinasyon aşaması bu küçük farkın nedeni olarak sunulabilir. İçeriğinde bor bulunan malzemelerin yüzey alanının Saf SBA-15' e göre daha düşük olması ise zaten beklenen bir durumdur ve yine literatür örnekleriyle uyuşmaktadır (Eswaramoorthi ve Dalai, 2006). Bunun yanı sıra BET verilerine göre malzemelerin gözenek genişliği 10 nm den küçük bulundu. Bu değer literatürde bulunan 6-13 nm aralığına denk gelmektedir (Rückriem vd., 2010).

SEM görüntüleri karşılaştırıldığında ise, yüzey alanı en küçük çıkan B-SBA-15-50 örneğinin fotoğrafları daha yoğun, kalın ve çubuksu bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Aynı kalınlık ve yoğunluk B-SBA-15-16' da daha az görülmekte ve Saf SBA-15' te ise yerini homojen bir görüntüye bırakmaktadır. Bu durum en fazla bor içeriğinin bu örnekte olması ve borun malzeme gözeneklerine daha fazla katılarak bu gözenekleri doldurması anlamını taşımaktadır. Dolayısıyla yüzey alanı azalmakta ve yapının yoğunluğu artmaktadır. Zaten ters gaz kromatografisinde bileşenlerin alıkonma süresi aynı zamanda dolgu malzemesinin yüzey alanı ve gözenekliliğinin bir göstergesi olduğundan, B-SBA-15-50 örneğinin TGK sonuçları bu duruma kanıt olarak sunulabilir.

Gaz kromotografisi cihazında, TGK yöntemiyle sentezlenen malzemelerin dolgulu kolonda dolgu maddesi olarak kullanılması ile ve farklı sıcaklıklarda apolar *n*-alkanların (C_5-C_8) ve özellikleri bilinen farklı polar organik sıvıların adsorpsiyonu ile adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon serbest enerjisi hesaplandı. Apolar n-alkan prob bileşenleri kullanılarak dolgu malzemesinin yüzey enerjisi dağılım bileşeni (γ_S^d) ve polar prob bileşenleri ile de dolgu malzemesinin yüzey asitliği bulundu.

Çalışılan SBA-15 malzemelerinin tümü için *n*-alkanlarda adsorpsiyon entalpisi ile adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri artan karbon atomu sayısıyla artmaktadır. Bu homolog serilerde beklenen bir durumdur (Çizelge 7.6, 7.11, 7.16; Şekil 7.26).

Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde gerçekleşir ($\Delta G < 0$) (Anonim, 2015 b).

Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz ve sıvı molekülleri adsorplandığı zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar ya da yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle adsorpsiyon sonucunda gaz ya da sıvı moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli bir konuma geçilir ($\Delta S < 0$) . Buna göre;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Bağıntısı gereği $\Delta H°<0$ olup, adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. ΔH değerinin -200 kj/mol' den küçük olması adsorpsiyon olayının fiziksel, büyük olması ise kimyasal olduğunu gösterir (Tosun, 2005). Üç örnek için de ΔH^0 değerleri -20 ile -70 kj/mol aralığında değişmektedir. Buna göre deney esnasında fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiği söylenebilir. Yani Van der Waals etkileşimleri oluşmuştur (Anonim, 2015 b).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta adsorpsiyon serbest enerji değişimi "kendiliğinden" gerçekleştiği için eksi işaretli olması beklenir. Bütün örneklerin adsorpsiyon serbest enerjileri ($\Delta G°$) negatif bulundu.

Çözelti ortamında adsorpsiyon entropi değişimi bazen pozitif olabilmektedir (Erdik ve Sarıkaya, 1984: Alkan vd.' den (2014)) . ΔS' nin pozitif değer olması entropi değişimlerinin adsorbanla adsorplanan madde arasındaki bazı yapısal değişikliklere bağlı olabilir. Entropinin pozitif değerleri adsorpsiyon esnasında katı gaz arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir (Alkan vd., 2014). Entropi değişimi pozitif olan birkaç prob molekül ile dolgu malzemesi katı örnek arasında farklı bazı yapısal etkileşimler gerçekleşmiş olabilir.

Saf SBA-15 için asitlik bazlık parametrelerinden hesaplanan S_C= 0,62 (< 1, yani asidik yüzey) değeri, Rückriem ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışma ile karşılaştırıldığında büyük benzerlik göstermektedir. Bu araştırma grubu SBA-15 için S_C değerini benzer polar bileşenler kullanarak 0,74 olarak buldular. Benzer biçimde B-SBA-15-50 ve B-SBA-15-16 örneklerininde S_C değerleri sırasıyla 0,84 ve 0,5 olarak bulundu. Bu tüm malzemelerinlerin yüzeyinin asidik olduğunu gösterir. Literatürde de bor yüklenen SBA-15 malzemelerin yüzey alanının düşmesi ile birlikte asit özelliğinin artması durumuyla karşılaşılmaktadır (Eswaramoorthi ve Dalai, 2006).

Rückriem ve arkadaşları (2010, 2015), SBA-15 için yüzey enerjisi (γ_S^d) değerini 93˚C deney sıcaklığında 56 mN/m olarak buldular (Rückriem vd., 2010, 2015). Tez çalışmasında ise Saf SBA-15 için bu değer 190˚C deney sıcaklığında 30 mN/m bulundu. Değerler arasındaki küçük fark, sıcaklık ve malzeme sentezi sırasındaki farklılıklardan meydana gelmiş olabilir.

Yukarıda sözü geçen TGK bulgularına göre örneklerin düşük sayılabilecek yüzey enerjisi ve yalnızca fiziksel adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi, katalizör olarak kullanılacak malzemelerde istenilen özelliklerle örtüşmektedir. Bu özellikler SBA-15' in endüstride ayırma, adsorpsiyon, kataliz, sensör, çözelti ve gaz tepkimeleri için kullanımını uygun hale getirmektedir. Aynı zamanda SBA-15 heterojen kataliz süreçlerinde yeni bir kapı açmaktadır. Yüzey alanı ve hidroksil gruplarının yoğunluğu nedeniyle özellikle metallerin bağlanması için uygun bir destek malzemesi görevindedir (Du vd., 2008).

Sentezlenen malzemeler literatüre göre farklı uygulama alanlarına sahiptir. SBA-15' in tek başına düşük yüzey asitliğine dolayısıyla düşük yüzey aktifliğine sahip olduğu için genellikle farklı metal ve asitlerle kullanımı yaygındır. SBA-15 hidrodesülfürizasyon katalizörlerinde, destek malzemesi olarak kullanılabilir (Acuna vd., 2013). B-SBA-15 malzemesinin endüstriyel açıdan önem taşıyan gazolin veya dizelin oluşumunda ya da başka bir deyişle 1-hekzenin oligomerizasyon tepkimesinde katalizör olarak aktifliği incelendi ve bor içeriğinin artırılmasıyla bu tepkime için daha yüksek verim elde edilinebileceği açıklanmaktadır. Aynı zamanda ağır oligomerlerin yüksek seçicilik tepkimelerinde, n-alkanların seçici oksidasyonunda kullanılabileceği bilgileri de bulunmaktadır (Grieken vd., 2009).

Sonuç olarak, sentezlenen B-SBA-15 malzemelerin benzer tepkimelerde kullanımının uygun olduğu düşünülebilir. Aynı zamanda borun katalizör olarak kullanıldığı tüm alanlarda B-SBA-15 malzemelerin kullanımı uygundur. Örneğin malzeme yapısında bulunan B_2O_3, bor hidrürler, bor nitrürler, metal borürler gibi inorganik bor bileşiklerinin ve borik asit esterleri, alkil aril boranlar, boronik ve borinik asitler gibi organik bor bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır (Anonim, 2015 c).

SBA-15 yapısına tek bir bileşen yerine birden fazla bileşen yüklenmesi de araştırmalar arasında bulunmaktadır. Borun farklı bileşenlerle birlikte malzeme yapısına katılması da B-SBA-15 malzemenin kullanım alanlarını çeşitlendirecektir. Endüstride borun yalnız kullanımının yanı sıra metaller ile birlikte kullanımı da yaygındır. Örneğin $NaBH_4$ (Sodyum bor hidrür) gibi değerli metal-bor bileşikleri füze yakıtlarında, seramik, porselen, cam, kağıt, deri, kozmetik, ilaç sanayilerinde ve yüksek saflıkta organik bileşiklerin üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. B-SBA-15' in kullanım alanı buna

bağlı olarak artırılabilir. SBA-15' e bu gibi farklı bor bileşiklerinin yüklenmesi de tüm bu alanlarda kullanımını artıracaktır.

Tez çalışması kapsamında, TGK tekniğinin mezogözenekli SBA-15 gibi malzemelerde kullanılabilirliği, uygulama kolaylığı ve doğru sonuçlar verdiği görülmektedir. Verilerin literatür ile uyumlu olması bu yargıyı desteklemektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Acun T., 2011, "Metanın Seçici Oksidasyonu İçin Katalizör Geliştirilmesi", Bitirme Ödevi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Ankara.

Acuna R. H., Nava R., Ledesma C. L. P., Romero J. L., Nunez G. A., Pawelec B., Munoz E. M. R., 2013, SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review, Materials, Sayı 6, Sayfa 4139-4167.

Akça B., 2006, Synthesis and characterization of Co-Pb/SBA-15 mesoporous catalysts, M.S. thesis, Middle East Technical University, Sayfa 1-4.

Aktaş Ö.,2008, Propanın Seçici Oksidasyonu İle Propilene Dönüşümü Reaksiyonu için SBA-15 ve MCF Destekli Katalizör Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Aktas O., Yasyerli S., Dogu G., Dogu T., 2011, Structural variations of MCF and SBA-15-like mesoporous materials as a result of differences in synthesis solution pH, Materials Chemistry and Physics, Sayı 131, Sayfa 151–159, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411006766#, Erişim tarihi: 09.10.2014

Alkan S., Kul A. R., Alacabey İ., Erol N., 2014, Polifenol Oksidaz Enzimin Aktif Karbonla Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Sayı 3, Sayfa 69-78.

Anonim a, 2015, Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html#2, Erişim tarihi: 15.09.2014.

Anonim b, 2015, http://acikerisim.dicle.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/dicle/180/20140805123156.pdf?sequence=2&isAllowed=y, Erişim tarihi: 27.05.2015.

Anonim c, 2015, http://www.etimaden.gov.tr/d/file/bor-oksit.pdf, Erişim tarihi: 28.05.2015.

Aslan M. Y., 2012, Supported Ru Based Ammonıa Synthesıs Catalysts, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ODTÜ, Ankara.

Aşkın A., Topaloğlu Yazıcı D., 2005, Surface Characterization of Sepiolite by Inverse Gas Chromatography, Chromatographia, Sayı 61, Sayfa 625-631.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

Ay B., 2011, Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, Uv Etkileşimlerinin Ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.

Balcı F. S., 2015, "Tez Konuları Dökümanı", Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Böümü, Gazi Üniversitesi, http://websitem.gazi.edu.tr/site/sunabalci/posts/view/id/71239, Erişim tarihi: 16.11.2014.

Braun, R.D., 1983, Introduction to chemical analysis, McGraw-Hill Book Company, Sayfa 462.

Brodie-Linder N., Dosseh G., Alba-Simonesco C., Audonnet F., Imperor-Clerc M., 2008, SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature changewithin the first 10 min of TEOS polymerization, Materials Chemistry andPhysics, Sayı 108, Sayfa 73-81.

Calvo A., Joselevich M., Soler-Illia G. J.A.A., Williams F. J., 2009, Chemical reactivity of amino-functionalized mesoporous silica thin films obtained by co-condensation and post-grafting routes, Microporous and Mesoporous Materials, Sayı 121, Sayfa 67–72.

Cassiers K., Linssen, T., Mathieu, M., Benjelloun, M., Schrijnemakers, K., Van Der Voort, P., Cool, P., Vansant, E. F., 2002, Chem. Mater.,14, Sayfa 2317–2324.

Chen Y., Han J., Zhang H., 2008, Facile synthesis and characterization of acid–base bifunctionalized mesoporous silica, Applied Surface Science, Sayı 254, Sayfa 5967–5974.

Chytil S., Glomm W. R., Blekkan E. A., 2009, Characterization of Pt/SBA-15 prepared by the deposition–precipitation method, Catalysis Today Sayı 147, Sayfa 217–223.

Dai Q., Wang X., Chen G., Zheng Y., Lu G., 2007, Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesismethod, Microporous and Mesoporous Materials, Sayı 100, Sayfa 268-275.

Da'na E., 2012, Amine-modified SBA-15 (prepared by co-condensation) for adsorption of copper from aqueous solutions, Department of Chemical and Biological Engineering, Faculty of Engineering, University of Ottawa, Canada.

Değirmenci V., 2007, Methane activation via bromination over sulfated zirconia/SBA-15 catalysts, M.S. thesis, Middle East Technical University, Ankara, Sayfa 5-7.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

Diaz E., Ordonez S., Vega A., Coca J., a, 2004, Adsorption properties of a Pd/c-Al2O3 catalyst using inverse gas chromatography, Microporous and Mesoporous Materials, Sayı 70, Sayfa 109–118.

Diaz E., Ordonez S., Vega A., Coca J., b, 2004, Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, Sayı 1049, Sayfa 139–146

Doğan İ., 2010, Alüminyum, Demir Ve Kurşun İçeren Bazı Boratlı Bileşiklerin Katı-Hal Kimyasal Sentezleri Ve Karakterizasyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.

Dose E.V., 1991, Determination of isotherms from choromatographic peak shapes, Anal. Chem., Sayı 63, Sayfa 833-839.

Du G., Lim S., Pinault M., Wang C., Fang F., Pfefferle L., Haller G. L., 2008, Synthesis, characterization, and catalytic performance of highly dispersed vanadium grafted SBA-15 catalyst, Journal of Catalysis, Sayı 253, Sayfa 74–90.

Durğun Z. G., 2010, Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu Ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Erdik E., Sarıkaya Y., 1984, Temel Üniversite Kimyası, Hacettepe-Taş Kitapçılık LTD. ŞTİ., Ankara.

Eswaramoorthi I.,Dalai A. K., 2006, Synthesis, characterisation and catalytic performance of boron substituted SBA-15 molecular sieves, Microporous and Mesoporous Materials, Sayı93, Konu 1–3, Sayfa 1–11.

Grieken R. V., Escola J.M., Moreno J., Rodríguez R., 2009, Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M = Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization, Chemical Engineering Journal, Sayfa 155, Sayfa 442–450.

Güçbilmez, Y., 2010, MCM-41 Ve MCM-48 Türü Katalizörlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt: XXIII, Sayı:1, Sayfa 64-65.

Hamieh T., 2011, Determination of Lewis Acid Base Properties of Poly(a-n-alkyl) Methacrylates Adsorbed on Silica by Inverse GC, Chromatographia, Sayı 73, Sayfa 709–719.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

Hasançebi Ö., 2006, Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Kamdem, D.P., Bose, S.K., Luner, P., 1993, Inverse gas chromatography characterization of birch wood meal, Langmuir, 9, 3039-3044.

Karthikeyan S., Viswanathan K., Boopathy R., Maharaja P., Sekaran G., 2015, Three dimensional electro catalytic oxidation of aniline by boron doped mesoporous activated carbon, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Sayı 21, Sayfa 942–950.

Kirdponpattara S., Phisalaphong M., Zhang Newby B., 2013, Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials, Journal of Colloid and Interface Science, Sayı 397, Sayfa 169–176.

Kiselev A.V., Yashin Y.I., 1969, Gas Adsorption Chromatography, Plenum Pres, Sayfa 254.

Lazarevic S., Radovanovic Z., Veljovic Dj., Onjia A., Janaćkovic Dj., Petrovic R., 2009, Characterization of sepiolite by inverse gas chromatography at infinite and finite surface coverage, Applied Clay Science, Sayı 43, Sayfa 41–48.

Lazarevic S., Radovanovic Z., Veljovic Dj., Onjia A., Janaćkovic Dj., Petrovic R., 2011, Surface Characterization of Iron-Modified Sepiolite by Inverse Gas Chromatography, Ind. Eng. Chem. Res., Sayı 50, Sayfa 11467–11475.

Li Y., Zhang W., Zhang L., Yang Q., Wei Z., Feng Z., Li C., 2004, "Direct Synthesis of Al-SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-Controlled Approach", J. Phys. Chem. B, 108, Sayfa 9739-9744.

Liu Q. Y., Wu W. L., Wang J., Ren X. Q., Wang Y. R., 2004, "Characterization of 12-tungstophosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol", Microporous and Mesoporous Materials 76, Sayfa 51–60.

Liu Y-M., Feng W-L., Wang L-C., Cao Y., Dai W-L., He H-Y., Fan K.N., 2006, Chromium supported on mesocellular silica foam (MCF) for oxidative dehydrogenation of propane, Catalysis Letters, Sayı 106, Sayfa 145-152.

Mc Nair, H.M., Miller, J.M., 1998, Basic Gas Chromatography, John Wiley & Sons, Sayfa 200.

Meynen, V., Cool, P., & Vansant, E. F., 2009, "Verified synthesis of mesoporous materials. Microporous and Mesoporous Materials", 125, Sayfa 170 – 22.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

Milonjic, S.K., 1999, Surface properties of metal ions modified silicas, Colloid Surface A., Sayı 149, Sayfa 461-466.

Moon O.M., Kang B.C., Lee S.B., Boo J.H., 2004, Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method, Thin Solid Films Sayı 464–465, Sayfa 164– 169.

Nowak E., Combes G., Stitt E. H., Pacek A. W., 2013, A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports, Powder Technology, Sayı 233, Sayfa 52–64.

Orhun F., 1968, Gaz Kromatografisi, Taşıyıcı Gazın Akış Hızının Tesirleri Üzerinde Tecrübi Araştırmalar Ve Metodun Türkiye' deki Bazı Tabiî Gazların Hidrokarbon Analizlerine Tatbiki, Maden Tetkik Ve Arama Enstitüsü, Ankara.

Öteyaka B., Yılmaz B., Uçar A., Işık İ., Aydın A., 2009, Mikro Silika Monolitik Malzeme Üretimi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Sayı 18, Sayfa 71-82, Nisan, http://birimler.dpu.edu.tr/app/views/panel/ckfinder/userfiles/16/files/Dergiler/18/sayi8.pdf, erişim tarihi: 10.11.2014.

Panzer, U., and Schreiber, H.P., 1992, On the evaluation of surface interactions by inverse gas chromatography, Macromolecules, 25, 3633-3637.

Radhika T., Sugunan S., 2006, Structural and catalytic investigation of vanadiasupported on ceria promoted with high surface rice husk silica, Journal ofMolecular Catalysts A: Chemical Sayı 250, Sayfa 169-176.

Redon R., Vazquez-Olmos A., Mata-Zamora M.E., Ordonez-Medrano A., Rivera-Torres F., Saniger J.M., 2005, Contact angle studies on anodic porous alumina, Journal of Colloid and Interface Science, Sayı 287, Sayfa 664–670.

Reynoso R., Ramı´rez R., Nares R., Luna R., Murrieta F., 2005, "Characterization and catalytic activity of Ni/SBA-15, synthesized by deposition–precipitation", Catalysis Today 107–108, Sayfa 926–932.

Rodriguez, M.A., 1997, Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of slates, Clays and Clay Minerals, Sayı 45, Konu 5, Sayfa 670-680.

Rückriem M., Inayat A., Enke D., Gläser R., Einicke W.-D., Rockmann R., 2010, Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 357, Sayfa 21–26.

Rückriem M., Hahn T., Enke D., 2012, Inverse gas chromatographic studies on porous glass, Optica Applicata, Sayı XLII, No 2, Sayfa 295-306.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

Rückriem M., Enke D., Hahn T., 2015, Inverse gas chromatography (IGC) as a tool for an energetic characterisation of porous materials, Microporous and Mesoporous Materials, Sayı 209, Sayfa 99-104.

Salama T.M., Mohamed M.M, Othman A.I., El-Shobaky G.A., 2005, Structural andtextural characteristics of Ce-containing mordenite and ZSM-5 solids and FT-IRspectroscopic investigation of the reactivity of NO gas adsorbed on them, Applied Catalysis A: General, Sayı 286, Sayfa 85-95.

Santos, J.M.R.C.A., 2002, Characterisation of the surface Lewis acid-base properties of poly(butylene terephthalate) by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, Sayı 969, Sayfa 111-118.

Schultz, J., 1987, Surface properties of carbon fibers determined by inverse gas chromatography, J. Adhesion, Sayı 23, Sayfa 45-60.

SethuramanK., Lakshmikandhan T., AlagarM., 2015, Surface free energy and dielectric properties of vinyltriethoxysilane functionalized SBA-15 reinforced unsaturated polyester nanocomposites, Polym Compos. doi: 10.1002/pc.23543.

Sevimli, F.,2011, Surface Functıonalızatıon Of SBA-15 Partıcles For Amoxıcıllın Delıvery, M.S. thesis, Middle East Technical University.

Shilei Ding, Sujuan Zheng, Mingjiang Xie, Luming Peng, Xuefeng Guo, Weiping Ding, 2011, One-pot synthesis of boron-doped mesoporous carbon with boric acid as a multifunction reagent, Microporous and Mesoporous Materials, Sayı 142, Sayfa 609–613.

Sundaramurthy V., Lingappan N., 2003, The catalytic effect of boron substituted ZSM-5 and MCM-41 molecular sieves on 1-octene isomerization, Microporous and Mesoporous Materials, Sayı 65, Sayfa 243–255.

Taguchi A., Schüth F., 2005, Ordered mesoporous materials in catalysis, Microporous and Mesoporous Materials, Sayı 77, Sayfa 1–45.

Thielmann F., Baumgarten E., 2000, Characterization of Microporous Aluminas by Inverse Gas Chromatography, Journal of Colloid and Interface Science, Sayı 229, Sayfa 418–422.

Thielmann F., Butler D.A., Williams D.R., 2001, Characterization of porous materials by finite concentration inverse gas chromatography, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Sayı 187–188, Sayfa 267–272.

Thielmann, F., 2004, Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, Sayı 1037, Sayfa 115-123.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

Tranchant, J., 1969, Pratical Manual of Gas Chromatography, Elsevier Publishing Company, Sayfa 387.

Topaloğlu Yazıcı, D., 2005, Tersiyer amin metakrilatlara dayalı suda çözünebilir diblokkopolimerlerin termodinamik etkileşimleri ve yüzey karakterizasyonu, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Sayfa 12-19.

Tosun N., 2005, Mezogözenekli Katıların Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Töre İ., Ay N., 2004, Amorf Bor Oksit Eldesi ve Karakterizasyonu, Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye.

Trejda M., Wojtaszek A., Ziolek M., Kujawa J., 2009, Various hexagonally ordered mesoporous silicas as supports for chromium species—The effect of support on surface properties, Applied Catalysis A: Sayı 365, Sayfa 135–140.

Vural A., 2006, Bazı Çinko Boratlı Bileşiklerin Sentezi Ve Karakteizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.

Wang Y. M., Wu Z. Y., Zhu J. H., 2004, Surface functionalization of SBA-15 by the solvent-free method, Journal of Solid State Chemistry, Sayı 177, Sayfa 3815–382.

Wang H., Guan J., Song K., Xu C., Kan Q., 2009, Highly Luminescent *N*-Benzylcarbazole Compound Immobilized in Amino functionalized Mesoporous SBA-15, Chem. Res., Sayı 25(4), Sayfa 518-521.

Wang C., Shang F., Yu X., Guan J. , Kan Q., 2012, Synthesis of bifunctional catalysts Al-SBA-15-NH_2 with high aluminum content and the catalytic application for different one-pot reactions, Applied Surface Science, Sayı 258, Sayfa 6846–6852.

Yazıcı Ö., Çakar F., Cankurtaran Ö. , Bilgin Eran B., Karaman F., 2009, Thermodynamıc Interactıons Of 5-Decyloxy-2-[[[4-Hexyloxyphenyl]Imıno]Methyl]Phenol Wıth Varıous Solvents, Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma, Sayı 27, Sayfa 39-48.

Yuan Z.Y., Luo Q., Liu J.Q., Chen T.H., Wang J.Z., Li H.X., 2001, Synthesis and characterization of boron-containing MCM-48 cubic mesoporous molecular sieves, Microporous and Mesoporous Materials, Sayı 42, Sayfa 289-297.

Yüksel, S.,2012, Vanadyum ve demir içerikli SBA-15 sentezi ve yüzey sülfatlamasının yapısal özellikler üzerine etkisi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2-16, Sayfa 18-19.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

Zandavi S.H., Ward C.A., 2013, Contact angles and surface properties of nanoporous materials, Journal of Colloid and Interface Science, Sayı 407, Sayfa 255–264.

Zhang L.,Zhao Y., Dai H., He H., Au C.T., 2008, A comparative investigation on the properties of Cr-SBA-15 and CrOx/SBA-15, Catalysis Today, Sayı 131, Sayfa 42–54.

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

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

Zheng X., Dong B., Yuan C., Zhang K., Wang X., 2012, Direct synthesis, characterization and catalytic performance of Al-SBA-15 mesoporous catalysts with varying Si/Al molar ratios, J Porous Mater, Sayı 20(3), Sayfa 539-546.