

DEMİR İÇERİKLİ DESTEKLİ VE DESTEKSİZ KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yeşim GÜÇBİLMEZ

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, 26470, Eskişehir
ygucbilmez@anadolu.edu.tr

(Geliş/Received:02.12.2008 ; Kabul/Accepted:26.03.2009)

ÖZET

Çalışma kapsamında silika bazlı Fe-MCM-48 katalizörleri doğrudan hidrotermal sentez (Fe-MCM-48-1) ve yaş emdirme (Fe-MCM-48-2) metotlarıyla, desteksiz Fe-Mo-O katalizörü ise birlikte çöktürme metodu ile üretilmiştir. AAS, XRD ve BET sonuçları hidrotermal sentez metodu ile katalizöre yüksek oranda (Fe/Si(katı) = 0,56) demir eklenebildiğini ancak MCM-48 yapısının bozulduğunu, yapıda önemli ölçüde Fe₂O₃ fazı oluştuğunu ve BET yüzey alanının düşük olduğunu (214 m²/g) göstermiştir. Yaş emdirme metodu ile MCM-48 yapısına demir eklendiğinde ise AAS, XRD ve BET sonuçları hidrotermal senteze oranla daha düşük miktarda demir eklendiğini (Fe/Si(katı) = 0,12) ancak MCM-48'in kübik gözenekli yapısının korunduğunu ve BET yüzey alanının çok yüksek olduğunu (982 m²/g) göstermiştir. Fe-Mo-O katalizörü için karakterizasyon sonuçları ise katalizörün düzenli kristal yapıda olduğunu, Fe₂(Mo₄O)₃ ve MoO₃ fazlarını içerdiğini ancak silika destekli katalizörlere oranla çok düşük yüzey alanına (12 m²/g) sahip olduğunu göstermiştir. Fe-MCM-48-1 ve Fe-Mo-O katalizörlerinin gözenek dağılımlarının homojen olmadığı, Fe-MCM-48-2 katalizörünün ise 2,8 nm civarında homojen mezo gözenek dağılımına sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: MCM-48, Fe-MCM-48, Fe-Mo-O, hidrotermal sentez, yaş emdirme, birlikte çöktürme.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPPORTED AND NON-SUPPORTED IRON-INCORPORATED CATALYSTS

ABSTRACT

In the content of this study, silica supported Fe-MCM-48 catalysts were produced using direct hydrothermal synthesis (Fe-MCM-48-1) and wet-impregnation (Fe-MCM-48-2) methods and an unsupported Fe-Mo-O catalyst was produced using a co-precipitation method. AAS, XRD and BET results showed that with the hydrothermal synthesis method, high amounts of iron (Fe/Si(in solid) = 0.56) could be incorporated into the catalyst, however, the MCM-48 structure was deteriorated, formation of significant amounts of Fe₂O₃ phase was observed and BET surface area (214 m²/g) was low. When iron was incorporated into the MCM-48 structure by the wet-impregnation method, AAS, XRD and BET results showed that less iron could be incorporated (Fe/Si(in solid) = 0.12) with respect to hydrothermal synthesis, however, cubic porous structure of MCM-48 was preserved and BET surface area (982 m²/g) was very high. Characterization results for the Fe-Mo-O catalyst showed that the catalyst had regular crystalline structure and possessed the Fe₂(Mo₄O)₃ and MoO₃ phases, however, its BET surface area was very low (12 m²/g) compared to the silica based catalysts. It was also seen that the Fe-MCM-48-1 and Fe-Mo-O catalysts had non-homogeneous pore size distributions and the Fe-MCM-48-2 catalyst had homogeneous mesoporous size distribution centered around 2.8 nm.

Keywords: MCM-48, Fe-MCM-48, Fe-Mo-O, hydrothermal synthesis, wet-impregnation, co-precipitation.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Demir içerikli destekli ve desteksiz katalizörlerin oksidasyon, seçimli oksidasyon ve hidroksilleme gibi

farklı reaksiyonlarda kullanıldığı, destekli katalizörlerin yüksek yüzey alanı ve düşük üretim maliyetine, desteksiz katalizörlerin ise yoğun miktarda aktif merkeze, düşük yüzey alanına ve yüksek üretim

maliyetine sahip olduğu bilinmektedir [1-8]. Katalitik uygulamalarda sıklıkla destek malzemesi olarak kullanılan MCM-48 katalizörleri, ilk olarak 1992 yılında Mobil Grubu araştırmacıları tarafından sentezlenen [9], yüksek gözenek hacmi ($\sim 1 \text{ g/cm}^3$) ve BET yüzey alanı ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) değerlerine ve üç boyutlu kübik gözenek geometrisine sahip, silikat bazlı, mezo-gözenekli katalizörlerdir [10-13]. Özel gözenek yapısı ile MCM-48 katalizörünün kullanımı reaksiyonlarda difüzyon kısıtlamalarını azaltarak reaksiyon verimini artırmaktadır [10,13]. Literatürde, demir içerikli, silika bazlı Fe-MCM-48 türü katalizörlerin incelendiği sentez, karakterizasyon ve katalitik uygulamalara yönelik kimi çalışmalar bulunmaktadır [14-20]. Örneğin, Fröba vd. [14] ve Köhn ve Fröba [15] yaş emdirme metodu ile demir eklemenin MCM-48 kristal yapısını bozmadığını ve bu metot ile yüksek yüzey alanına ($509-1093 \text{ m}^2/\text{g}$) ve homojen gözenek dağılımına sahip katalizörlerin üretilbildiğini göstermiştir. Zhao vd. [16], doğrudan hidrotermal sentez metodu ile üretilen Fe-MCM-48 katalizörleri için silika kaynağı, demir tuzu, metal miktarı, kristalleşme sıcaklığı, kristalleşme süresi gibi parametrelerin katalizör özelliklerine etkilerini incelemiştir. Echchahed vd. [17], doğrudan hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen Fe-MCM-48 katalizörlerinde Fe^{3+} iyonlarının silika duvarları içine gömüldüğünü ve MCM-48 kristal yapısının bozulmadığını, Shao vd. [18] aynı metot ile üretilen Fe-MCM-48 ve Ce-MCM-48 katalizörlerinin sentezinde kullanılan NaF tuzunun katalizörlerin duvar kalınlıklarını ve hidrotermal kararlılıklarını artırdığını göstermiştir. Kosslick vd. [19] doğrudan hidrotermal sentez metodu ile üretilen Fe, Ga ve Al içerikli MCM-48 katalizörlerinin özelliklerini ve katalitik aktivitelerini karşılaştırmıştır. Subramanian ve Koodali [20] Stöber metodu (etanol içerikli doğrudan sentez metodu) ve Subrahmanyam vd. [21] doğrudan hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen Fe-MCM-48 katalizörlerinin karakterizasyon bulgularını ve katalitik aktivitelerini incelemiştir. Kısacası, literatürdeki mevcut çalışmalarda, belirli bir sentez metodu ile üretilen Fe-MCM-48 türü katalizörlerin karakterizasyon bulguları, fiziko-kimyasal özellikleri ve katalitik aktiviteleri incelenmiştir; farklı sentez metotları ile üretilen katalizörlerin özelliklerinin incelendiği karşılaştırmalı bir çalışma ise bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında, doğrudan hidrotermal sentez ve yaş emdirme metotları ile demir içerikli iki farklı katalizör üretilmiş ve XRD, AAS, BET ve SEM bulguları incelenerek katalizörlerin özellikleri ve sentez metotları karşılaştırılmıştır.

Literatürde, Fe-MCM-41 ve silika jel destekli demir katalizörleri gibi, silika destekli, demir içerikli katalizörlerin, kimi çalışmalarda, metanolün seçimli oksidasyonu ile formaldehit üretimi için katalizör olarak kullanıldığı görülmektedir [22-25], Fe-MCM-48 içerikli bir çalışma ise bulunmamaktadır. Endüstride ise bu reaksiyon için Fe-Mo-O ve gümüş içerikli katalizörlerin kullanıldığı [4-8], katalizör ömrünün

daha uzun olması, daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi ve işletme maliyetinin daha düşük olması nedeniyle Fe-Mo-O kullanımının tercih edildiği bilinmektedir [5,6,8]. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında, birlikte çöktürme metoduyla endüstriyel kullanıma uygun desteksiz Fe-Mo-O katalizörü de üretilmiş ve XRD, BET ve SEM metotları ile karakterize edilmiştir. Literatürde silika destekli Fe-MCM-48 katalizörleri ile desteksiz Fe-Mo-O katalizörlerinin özelliklerini karşılaştıran bir çalışma bulunmamaktadır, bu çalışma kapsamında karakterizasyon bulguları incelenerek bu katalizörlerin özellikleri karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Sentezlerde silika kaynağı olarak TEOS (98%, Merck), yüzey aktif malzeme olarak CTMABr (Sigma), mineralleştirici malzeme olarak NaOH (1 M, Merck), Amonyum Hidroksit (32%, Merck) ve Nitrik Asit (65%, Merck), demir kaynağı olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), molibden kaynağı olarak Amonyum Molibdat Tetrahidrat (Merck) ve çözücü olarak distile su kullanılmıştır.

2.1. Katalizörlerin Hazırlanması (Catalyst Preparation)

Fe-MCM-48-1 katalizörü doğrudan hidrotermal sentez metodu ile yaklaşık 10 mL TEOS çözeltisi ile başlanılarak sentezlenmiştir. Sentez sırasında, 1,0TEOS: 0,5NaOH: 0,7CTMABr: 62H₂O molar kompozisyonunda bir jel elde edilmiştir. Bu jelin elde edilmesi için TEOS 50 ml distile su içinde 30°C'de 45 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve sonrasında karışıma NaOH ve çözeltideki Fe/Si molar oranı 0,07 olacak şekilde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Oluşan yeni karışım bir saat daha karıştırıldıktan sonra CTMABr eklenerek kıvamlı bir jel elde edilmiştir. Homojenleşmesi için bir saat daha karıştırılan jel teflon kaplı bir otoklav ile 120°C'deki etüve konulmuş ve bir gün bekletilmiştir. Bu süre sonunda bir çökelti-çözelti karışımı elde edilmiş, bu karışım süzülmüş ve distile su ile vakum altında katı üründen geçen suyun pH'sı yaklaşık 7 olana kadar yıkanmıştır. Yıkama sonrasında kurutma işlemi için, 100°C'de bir gün beklenilmiştir. Son olarak, katı ürün, tüp fırında, 1 L/min sürekli kuru hava akışı altında, 1 °C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 550 °C'ye ısıtılmış ve 550°C'de 6 saat bekletilerek kalsine edilmiştir [18].

Fe-MCM-48-2 katalizörünün sentezi için öncelikle destek malzemesi olarak kullanılan MCM-48 katalizörü Wang [12] tarafından önerilen doğrudan hidrotermal sentez metodu ile üretilmiştir. Elde edilen katalizöre, Tsoncheva vd. [25] tarafından Fe-SBA-15 (silika bazlı, mezo-gözenekli katalizör) sentezinde kullanılan yaş emdirme metodu baz alınarak demir yüklenmiştir. 0,2 Gram MCM-48 katalizörünün, 0,3 M'lık 8 mL demir nitrat çözeltisi içinde, 30 °C civarında, 2 saat süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılması ile çözeltideki Fe/Si molar oranı 0,07

olacak şekilde demir yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Oluşan çözelti-çökelti karışımı vakumlu etüvde 40°C’de 2,5 saat kurutulmuş ve Fe-MCM-48-1 ile aynı şartlarda kalsine edilmiştir. Tsoncheva vd.’nin kullandığı orijinal reçetede [25] katalizör bir saat boyunca dönen buharlaştırıcıda kurutulmuş ve 500°C’de iki saat süresince kalsine edilmiştir. Bu çalışmada, BET yüzey alanı değerlerinin artırılması için kurutma ve kalsinasyon süreleri ve kalsinasyon sıcaklığı artırılmıştır.

Fe-Mo-O katalizörünün sentezi için House vd. [4] tarafından kullanılan ortak çöktürme metodu baz alınmıştır. 0,05 M’lık amonyum heptamolibdat ve 0,13 M’lık demir nitrat çözeltileri hazırlanarak, amonyum heptamolibdat çözeltisine 60°C’de, manyetik karıştırıcıda, pH’sı 2 olana kadar, nitrik asit eklenmiştir. Daha sonra bu karışıma çözeltideki Mo/Fe molar oranı 2,2 olacak şekilde demir nitrat çözeltisi eklenmiş ve bir çökelti oluşumu gözlenmiştir. Oluşan çözelti-çökelti karışımı 90°C’de suyun buharlaşması için bekletildikten sonra, etüv sıcaklığı 120°C’ye çıkarılarak kristal yapının oluşması için 5 saat daha ısıtılmış ve elde edilen katalizör diğer katalizörlerle aynı şartlarda kalsine edilmiştir. House tarafından kullanılan orijinal reçetede [4] katalizör 500°C’de 48 saat süresince kalsine edilmiştir ancak bu çalışmada Fe-Mo-O katalizörünün Fe-MCM-48 katalizörleriyle karşılaştırılabilmesi için kalsinasyon metodu Fe-MCM-48 katalizörlerinde kullanılan metot ile aynı tutulmuştur.

2.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Katalizörlerin XRD grafikleri Rigaku Rint 2000 difraktometresinde CuK_α ışınması ($\lambda=0,15406$ nm) kullanılarak 0,02 basamak değişimi ve 0,025 (2 θ /s) tarama hızı ile elde edilmiştir. MCM-48 destek katalizörü ve demir içerikli katalizörlerin kristal düzlemleri arasındaki “ d_{211} ” mesafeleri Bragg Kanunu, örgü parametresi “ a ” değerleri Eşitlik 1, gözenek duvar kalınlığı “ δ ” değerleri ise Eşitlik 2 kullanılarak bulunmuş ve Tablo 1’de verilmiştir. Eşitlik 2’de “ ρ ” gözenek duvar yoğunluğunu göstermektedir ve MCM-48 türü katalizörler için ortalama 2,2 g/cm³ olarak alınabilir, “ x_0 ” sabit bir sayıdır ve değeri 3,02’dir [26,27], V_t ise toplam gözenek hacmini göstermektedir ve BET bulgularından hesaplanmaktadır.

$$a = d_{211} \sqrt{6} \quad (1)$$

$$\delta = a/x_0 [1 - (V_t \rho / (1 + V_t \rho))] \quad (2)$$

Katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri Quantochrome Autosorb 1C cihazı ile ölçümlere P/P_0 oranının yaklaşık 10⁻⁶ olduğu noktada başlanarak elde edilmiştir. BET yüzey alanı değerleri P/P_0 ’ın 0,05 ile 0,30 aralığındaki adsorpsiyon verilerinden belirlenmiştir. Gözenek dağılımları Monte

Carlo/DFT metodu kullanılarak bulunmuştur. Metal/Si molar oranlarının belirlenmesi için Shimadzu AA-6300 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. SEM fotoğrafları Zeiss Supra 50 VP cihazında 20 kV hızlandırma voltajı ve 8-13 mm çalışma uzaklığı ile elde edilmiştir.

3. BULGULAR VE YORUMLAR (RESULTS AND DISCUSSION)

MCM-48 türü katalizörlerin karakteristik piklerini 2-10° aralığında verdikleri ve birincil pik olan (211) pikinin 2,5° civarında elde edildiği bilinmektedir [11-13]. Demir eklenmesi ile oluşan Fe₂O₃ fazına ait (220), (104) ve (311) pikleri ise 30-40° aralığında gözlenmektedir [1,22,28].

Literatürde hidrotermal sentez metodu ile üretilen Fe-MCM-48 katalizörleri için elde edilen XRD grafikleri, düşük metal yükleme oranlarında (Fe/Si(katı) <0,04) MCM-48 yapısının korunduğunu ve metal iyonlarının kristal örgü içine yerleştirildiğini göstermektedir [16-21]. Yüksek metal yükleme oranlarında (Fe/Si ~0,5) ise silika bazlı demir içerikli katalizörler için eklenen demirin kristal örgü içine yerleşmediği ve katalizörün dış yüzeyinde Fe₂O₃ fazı oluştuğu gözlemlenmiştir [28]. Bu çalışma kapsamında, MCM-48 katalizörüne, doğrudan hidrotermal sentez metodu ile yüksek oranda demir eklenmesi amaçlanmış ve çözeltideki Fe/Si molar oranı 0,07 olan bir jel hazırlanmıştır. AAS bulguları sentezlenen katalizördeki Fe/Si molar oranının 0,56 olduğunu göstermiştir. Yüksek Fe/Si molar oranı nedeniyle katalizörde önemli ölçüde Fe₂O₃ fazı oluşmuş ve MCM-48’in kristal yapısı bozulmuştur. Şekil 1.a.’da görüldüğü gibi, MCM-48’in karakteristik piklerinden sadece (211) piki 2,56° civarında çok düşük şiddetle oluşmuş, Fe₂O₃ fazına ait (220), (104) ve (311) pikleri 30,38°, 33,14° ve 35,78° Bragg açılarında elde edilmiş ve 26° civarında amorf (biçimsiz) silikaya ait bir pik gözlemiştir [28]. Şekil 1.b. incelendiğinde ise yaş emdirme metodu ile üretilen Fe-MCM-48-2 katalizörü için, literatür sonuçlarından beklenildiği gibi [14,15], MCM-48 yapısının korunduğu ve kübik gözeneklerin varlığını gösteren (211), (220) ve (420) piklerinin elde edildiği görülmektedir, 30-40° aralığında ise Fe₂O₃ fazına ait herhangi bir pik elde edilmemiştir. Yaş emdirme metodu için benzer sonuçlar Fröba vd. [14] ve Köhn ve Fröba [15] tarafından elde edilmiş, 2-10° aralığında MCM-48 piklerinin oluşumu gözlenmiş, yüksek açılarda ise demir fazına ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Şekil 2’de Fe-Mo-O katalizörü için elde edilen XRD grafiği incelendiğinde, katalizörün, literatür bulgularından beklenildiği gibi, düzenli kristal yapıda olduğu ve ortogonal kristal geometrisine sahip [29] MoO₃ ve Fe₂(Mo₄O)₃ fazlarını içerdiği görülmektedir [4-6].

Tablo 1’de “ d_{211} ” değerleri kristal düzlemler arasındaki uzaklıkları, örgü parametresi, “ a ” değerleri ise kristal yapıyı oluşturan ardışık iki birim hücrenin merkezleri arasındaki uzaklıkları göstermekte ve

Tablo 1. MCM-48 Bazlı Katalizörlerinin Kristal Özellikleri (Crystal Properties of the MCM-48 Based Catalysts)

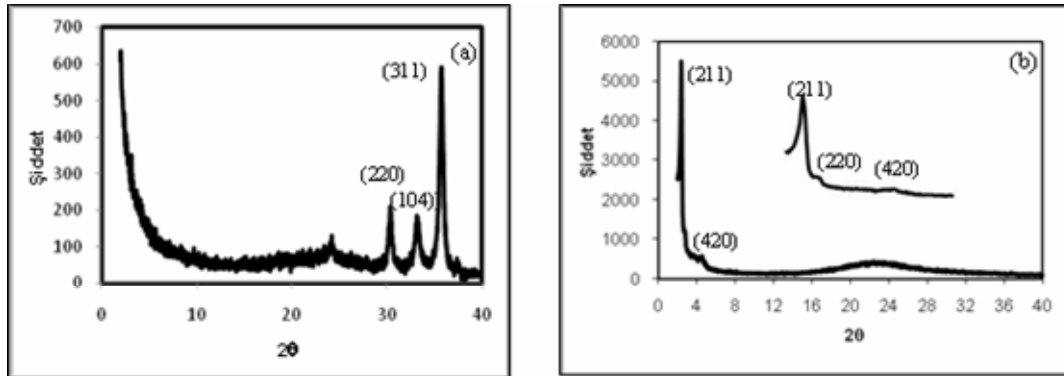
Katalizör	Metal/Si (çözelti)	Metal/Si* (katı)	2θ (°)			d ₂₁₁ (nm)	a (nm)	δ (nm)
			(211)	(220)	(420)			
MCM-48**	-	-	2,40	2,64	4,56	3,68	9,01	0,75
Fe-MCM-48-1	0,07	0,56	2,56	-	-	3,45	8,45	1,07
Fe-MCM-48-2	0,07	0,12	2,40	2,60	4,56	3,68	9,01	0,91

*AAS metoduyla bulunmuştur.

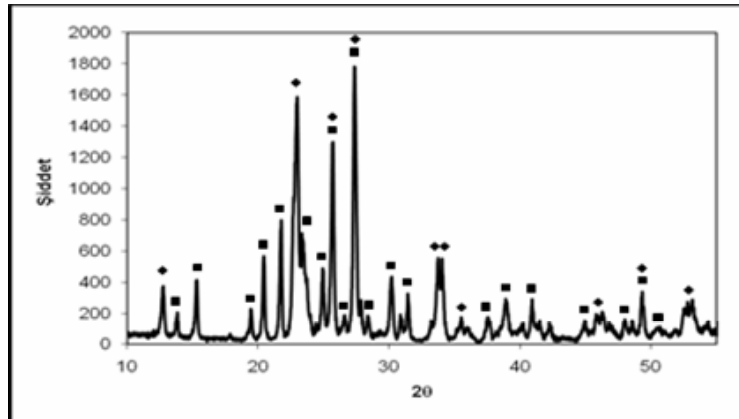
**Fe-MCM-48-1 katalizörü için destek malzemesi olarak kullanılan MCM-48 katalizörü

birim hücre büyüklükleri hakkında bilgi vermektedir. Literatür bulgularından, Fe-MCM-48 katalizörleri için “d₂₁₁” değerlerinin 3,30-4,21 nm aralığında, “a” değerlerinin ise 8,1-10,3 nm aralığında değiştiği bilinmektedir [14,16,18-20]. Tablo 1 incelendiğinde, Fe-MCM-48-1 ve Fe-MCM-48-2 için bulunan “d₂₁₁” ve “a” değerlerinin literatürle uyum içinde olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, MCM-48 ve Fe-MCM-48-2 için elde edilen “d₂₁₁” ve “a” değerlerinin birbiriyle aynı olduğu görülmektedir, bu da demir eklenmesi sonucunda MCM-48 kristal yapısının bozulmadığını göstermektedir. Tsoncheva vd.’nin [25] Fe-MCM-48-2 katalizörünün üretimi için baz alınan çalışmada da yaş emdirme metodu ile demir eklenmenin “d₂₁₁” değerlerini değiştirmediği ve kristal yapının bozulmadığı görülmüştür. Hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen Fe-MCM-48 katalizörleri için literatür bulguları, düşük miktarlarda eklenen demirin (Fe/Si(katı) <0.04) çoğunlukla kristal örgü içine yerleşerek birim hücre boyutlarında (“a”, örgü parametresi değerlerinde) artışa sebep olduğunu göster-

mektedir [16,18-20]. Literatür bulgularının aksine, Fe-MCM-48-1 için “a” değerinin MCM-48’in “a” değerine oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, literatürdeki çalışmalara [16,18-20] oranla, Fe-MCM-48-1 katalizörüne çok daha yüksek miktarda demir eklenmiş olmasıdır (Fe/Si(katı)=0,56). Yüksek Fe/Si oranı nedeniyle, MCM-48 yapısındaki silikat gruplarının bir kısmı yoğunlaşarak gözeneklerin içine çökmüş ve gözenekleri kısmen kapayarak birim hücre boyutunu (“a” değerini) düşürmüştür [28]. Benzer sonuçlar Wang vd. [28] tarafından gözlenmiş, yüksek miktarda demir eklenmesi (~Fe/Si(katı)=0,5) sonucunda, silikat gruplarının bir kısmı yoğunlaşarak gözeneklerin içine çökmüş ve “a” değerleri düşmüştür. Tablo 1’deki duvar kalınlığı ile ilgili karakterizasyon bulguları, her iki katalizör için “δ” değerlerinin MCM-48’e oranla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, eklenen demirin bir kısmının gözenek duvarlarına gömülerek duvar kalınlığını artırmasıdır [17]. XRD bulguları, MCM-48 katalizörüne yaş emdirme metodu ile demir ekleme-



Şekil 1. XRD grafikleri (a) Fe-MCM-48-1, (b) Fe-MCM-48-2 (XRD graphs)

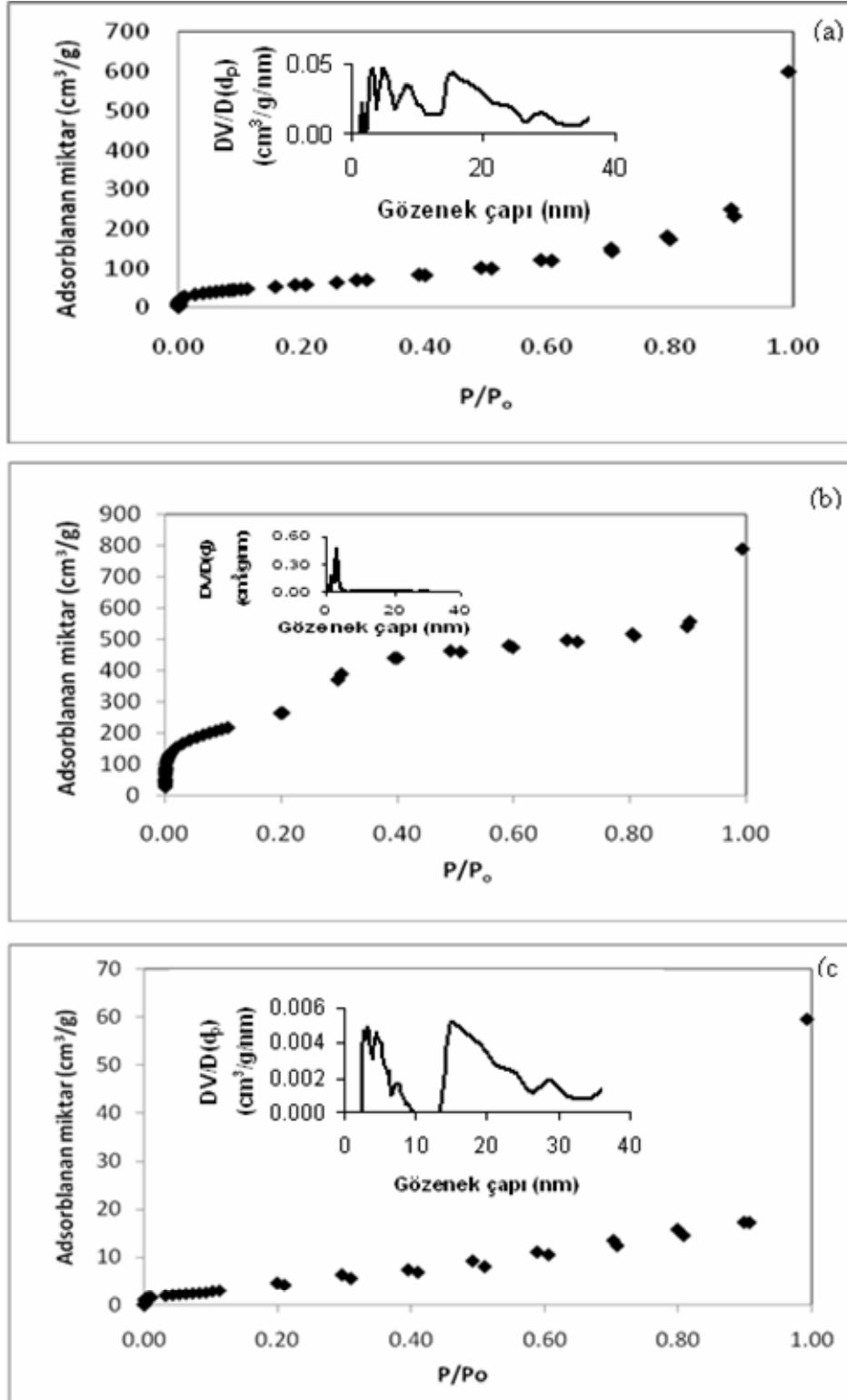


Şekil 2. Fe-Mo katalizörünün XRD grafiği: MoO₃, Fe₂(Mo₄O)₃ (XRD graph of the Fe-Mo-O catalyst)

nin hidrotermal senteze oranla daha başarılı olduğunu göstermektedir. Her iki katalizör de sentez çözeltisindeki Fe/Si molar oranı 0,07 olacak şekilde hazırlanmış ancak hidrotermal sentez metodu ile Fe-MCM-48-1'e daha fazla metal yüklendiği için, MCM-48 kristal yapısı bozulmuştur.

Katalizörlerin adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri ve Monte Carlo/DFT metodu kullanılarak bulunan gözenek dağılım grafikleri Şekil 3'de verilmiş, çok noktalı BET metodu ile belirlenen yüzey alanı ve DFT metodu ile hesaplanan gözenek hacmi değerleri Tablo 2'de özetlenmiştir. DFT metodu mikro-, mezo- ve makro-, gözeneklerin dağılımının incelenmesinde kullanılan gelişmiş bir modelleme programıdır. Metodun temel prensibi gözenekler için spesifik bir şekil belirlenerek (örneğin silindirik gözenekler) bu şekle uygun parametrelerin ve tutucu malzeme ile tutunan madde arasındaki etkileşimlerin hassas olarak hesaplanmasıyla örnek izoterm oluşturulmasıdır. Örnek izoterm verileri birer birer deneysel izoterm verileriyle karşılaştırılarak deneysel sonuçlarla en iyi uyumu sağlayan izoterm seçilmekte ve bu izoterm kullanılarak gözenek dağılımı hesaplanmaktadır. MCM-48 türü katalizörler, yapısında mezo-gözeneklerle birlikte mikro-gözenekler de içeren katılara ait olan ve BDDT sınıflandırmasına göre IV. tip izoterm olarak isimlendirilen izoterm ve 2-3 nm aralığında değişen homojen mezo-gözenek dağılımına sahiptir [11-13]. Literatür bulguları bu tür katalizörler için IV. tip izoterm ve 2,2-2,8 nm civarında ortalama gözenek çaplarının düşük metal yükleme oranlarında her iki sentez metodu ile elde edilebildiğini göstermiştir [14-15,17-18,20-21]. Fe-MCM-48-2 için Şekil 3.b'de verilen grafik incelendiğinde, katalizörün, IV. Tip izoterm ve 2,8 nm civarında homojen mezo-gözenek dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3.a incelendiğinde ise Fe-MCM-48-1'in mezo-gözenek de içeren makro-gözenekli malzemelerde adsorpsiyonu ifade eden ve BDDT sınıflandırmasına göre II. Tip izoterm olarak isimlendirilen izoterm [30] ve homojen olmayan gözenek dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Fe-MCM-48-1 için beklenen izoterm şeklinin ve homojen mezo-gözenek dağılımının elde edilememesinin nedeni katalizöre yüksek miktarda demir eklenmesi ile birlikte MCM-48'in karakteristik yapısının bozulmasıdır. Son olarak Şekil 3c.'de Fe-Mo-O katalizörü için verilen izoterm makro gözenek veya gözeneksiz malzeme davranışı gösteren III. Tip izoterm olduğu görülmektedir [30]. BET bulguları hidrotermal sentez metodu ile üretilen katalizörün yaş emdirme metodu ile üretilen katalizöre oranla daha düşük BET yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, hidrotermal sentez ile yapıya yüksek miktarda metal eklenmesi ile birlikte karakteristik MCM-48 yapısının bozulması, gözeneklerin çöken silikat grupları ile kısmen kapanması ve yüzey alanına katkıda bulunduğu bilinen gözenek iç duvarlarının bloke olmasıdır [28]. Literatür bulguları incelendiğinde, hidrotermal sentez metodu ile üretilen

Fe-MCM-48 katalizörleri için düşük metal yükleme oranlarında (Fe/Si(katı) <0,04) BET yüzey alanlarının 500-1979 m²/g aralığında değiştiği görülmüştür, eklenen metal miktarı arttıkça yüzey alanı düşmektedir [17-20]. Wang vd. [28] tarafından yürütülen çalışmada, Fe/Si oranı 0,5 olan katalizör için yüzey alanı 420 m²/g olarak bulunmuştur. Bu çalışma kapsamında üretilen Fe-MCM-48-1 katalizörünün (Fe/Si = 0,56) yüzey alanının (214 m²/g) bu değere yakın olduğu görülmektedir. Fröba vd. [14] tarafından yaş emdirme metodu ile üretilen katalizörler incelendiğinde, Fe/Si molar oranı 0,19-0,56 aralığında değişen katalizörler için yüzey alanlarının 509-866 m²/g aralığında değiştiği görülmektedir. Köhn ve Fröba [15] ise BET sonuçlarının 836-1093 m²/g aralığında değiştiğini göstermiştir ancak metal yükleme oranları hakkında bilgi vermemiştir. Literatürdeki bu bulgular, Fe-MCM-48-2 (Fe/Si = 0,12) için elde edilen BET yüzey alanının (982 m²/g) başarılı bir sonuç olduğunu göstermektedir. Tsoncheva vd. [25], tarafından yaş emdirme metodu ile sentezlenen Fe-SBA-15 katalizörleri için BET yüzey alanlarının 308-403 m²/g aralığında değiştiği görülmüştür (çalışmada katalizörlerdeki metal yükleme oranları belirtilmemiştir). Bu çalışma kapsamında, Tsoncheva vd.'nin sentez metodu [25] kullanılmış ancak kurutma ve kalsinasyon süreleri daha uzun tutulmuş ve kalsinasyon sıcaklığı 50°C artırılmıştır. Bu değişikliklerin, beklendiği gibi, BET yüzey alanını artırdığı görülmüştür çünkü kurutma ve kalsinasyon işlemlerinin verimi arttıkça yüzey alanı da artmaktadır. Literatür bulguları incelendiğinde, Fe-Mo-O katalizörlerinin sıklıkla birlikte çöktürme metodu ile üretildiği görülmektedir [4,7-8]. Katalitik aktiviteyi artırmak için stokiometrik Mo/Fe oranının (1,5) üzerinde çalışılmakta ve sıklıkla yüksek dönüşüm ve yüksek formaldehit seçiciliği verdiği bilinen 2,2 oranında çalışılmaktadır [4,6]. Birlikte çöktürme metodu ile üretilen Fe-Mo-O katalizörleri için BET yüzey alanı değerlerinin 2,8-16,2 m²/g aralığında değiştiği görülmektedir [4,7-8], bu nedenle, bu çalışma kapsamında elde edilen BET yüzey alanı (12 m²/g) başarılı bir sonuçtur. Literatür bulguları, Fe-MCM-48 türü katalizörler için gözenek hacminin 0,91-1,20 cm³/g aralığında değiştiğini göstermektedir [20-21]. Fe-MCM-48-1 için elde edilen gözenek hacmi (1,05 cm³/g) literatür bulgularıyla uyum içindedir, Fe-MCM-48-2 için ise bulunan değer (0,736 cm³/g) literatür bulgularından biraz düşüktür. Bunun nedeni çöken silikat gruplarının gözenekleri kısmen kapatarak gözenek hacmini düşürmesidir [28]. Fe-MCM-48-2 üretiminde baz alınan metodu ile Tsoncheva vd.'nin çalışmasında gözenek hacimlerinin 0,36-0,73 cm³/g aralığında değiştiği görülmüştür [25]. Bu bulgu, kalsinasyon ve kurutma işlemlerinin modifiye edilmesinin gözenek hacmini de artırdığını göstermektedir. Fe-Mo-O desteksiz bir katalizör olduğu için Şekil 3.c.'deki izoterminden ve Tablo 2'deki bulgulardan görüldüğü gibi çok düşük gözenek hacmine sahiptir (0,0694 cm³/g). Tablo 2'de DR metodu ile elde edilen mikro-



Şekil 3. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafikleri (a) Fe-MCM-48-1 (b) Fe-MCM-48-2 (c) Fe-Mo-O (Adsorption/desorption isotherms and pore size distribution graphs)

gözenek hacmi değerleri incelendiğinde, DFT metodu ile hesaplanan mikro-gözenek hacmi değerlerinden daha yüksek oldukları görülmektedir. Bunun nedeni, DFT metodunun mikro-, mezo- ve makro-, gözenek dağılımının incelenmesinde kullanılabilen genel bir metod olması, DR metodunun ise özellikle mikro-gözeneklerin incelenmesinde kullanılmasıdır, dolayısıyla

bu metod ile bulunan mikro-gözenek hacimleri daha hassastır.

Fe-MCM-48-1 ve Fe-MCM-48-2 katalizörleri için SEM fotoğrafları Şekil 4'de, Fe-Mo-O katalizörü için SEM fotoğrafları Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde, iki katalizörün de küre şeklinde parçacık-

Tablo 2. Katalizörlerin Yüze Alanları ve Gözenek Hacmi Dağılımları (Catalyst Surface Areas and Pore Volume Distributions)

Katalizör	Metal/Si (çözelti)	Metal/Si* (katı)	BET Yüze Alanı (m ² /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)		V _{mezo} (cm ³ /g)	V _{makro} (cm ³ /g)	V _t (cm ³ /g)
				DR	DFT			
MCM-48**	-	-	1218	0,353	0,168 (12%)	0,655 (49%)	0,524 (39%)	1,350
Fe-MCM-48-1	0,07	0,563	214	0,062	0,008 (1%)	0,093 (13%)	0,635 (86%)	0,736
Fe-MCM-48-2	0,07	0,122	982	0,285	0,146 (14%)	0,509 (49%)	0,385 (37%)	1,040
Fe-Mo-O	-	-	12	0,004	0,000 (0%)	0,009 (14%)	0,0594 (86%)	0,0694

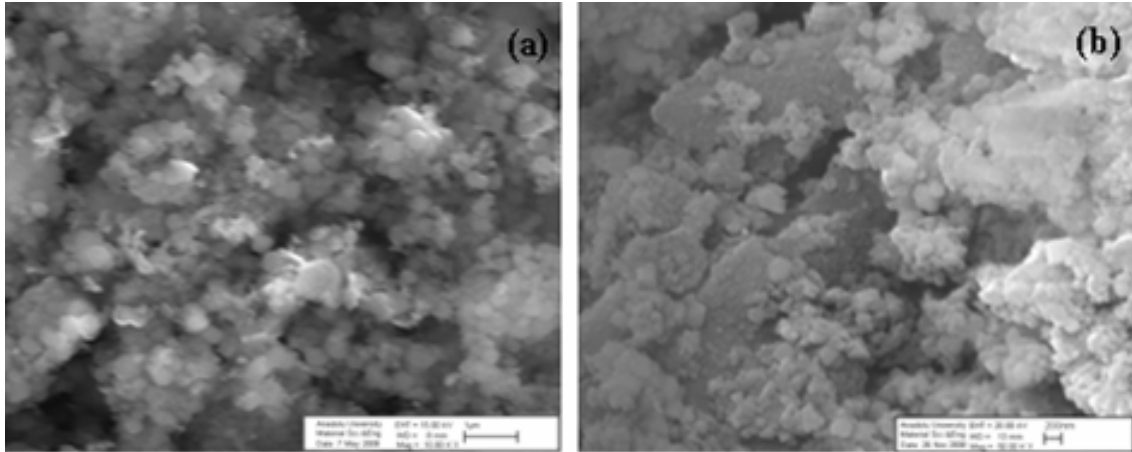
*AAS metoduyla bulunmuştur.

**Fe-MCM-48-1 katalizörü için destek malzemesi olarak kullanılan MCM-48 katalizörü

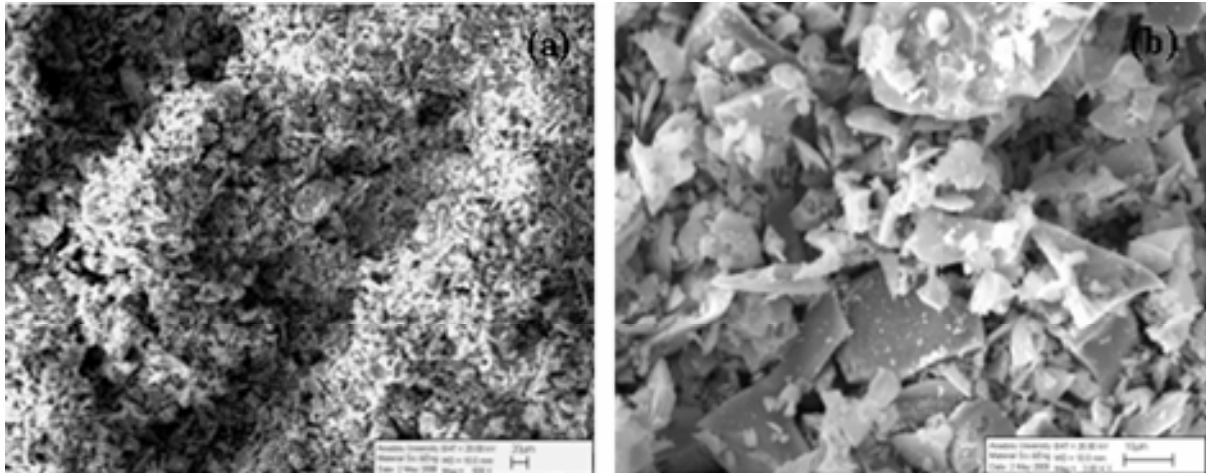
lara sahip olduğu ve parçacık boyutlarının sırasıyla 0,10 µm ve 0,25 µm olduğu görülmektedir. Fe-Mo-O katalizörü için ise parçacıklarının beklenildiği gibi [29] disk şeklinde olduğu ve parçacık boyutunun homojen olmadığı görülmektedir.

Fe-Mo-O türü katalizörlerin metanolün seçimli oksidasyonu ile formaldehit üretiminde düşük sıcaklıklarda (<375°C) 100%'e yaklaşan yüksek dönüşüm ve

90%'e yaklaşan yüksek formaldehit seçicilik değerleri verdikleri bilinmektedir [4,6-8]. Trejda et al [25], Fe/Si molar oranı yaklaşık 0,03 olan Fe-MCM-41 katalizörünün (BET yüze alanı =1160 m²/g, toplam gözenek hacmi =0,78 cm³/g) metanolün seçimli oksidasyonunda, 300°C'de, 98% dönüşüm ve 99.7% formaldehit seçimliliği (97.7% verim) verdiğini göstermiştir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen Fe-MCM-48-2 katalizörünün (BET yüze alanı = 982



Şekil 4. SEM fotoğrafları (a) Fe-MCM-48-1 (b) Fe-MCM-48-2 (SEM photographs)



Şekil 5. Fe-Mo-O için SEM fotoğrafları (a) 20 µm (b) 1 µm (SEM photographs for Fe-Mo-O)

m^2/g , toplam gözenek hacmi = $1,04 \text{ cm}^3/g$) özel kübik gözenek yapısı ve yüksek yüzey alanı ile benzer veya daha yüksek dönüşüm ve seçicilik değerleri vermesi beklenmektedir. Fe-MCM-48-1 için ise BET yüzey alanının ($214 \text{ m}^2/g$) düşük olması, kristal yapının bozulmuş olması ve eklenen demirin büyük bölümünün katalizörün dış yüzeyinde öbeklenmesi nedeniyle katalitik aktivitenin düşük olması beklenmektedir. Son olarak, Fe-Mo-O katalizörü için elde edilen XRD ve BET bulguları literatür ile uyumlu olduğu için katalizörün yüksek katalitik aktivite göstermesi beklenmektedir. İlerdeki çalışmalarda, yüksek yüzey alanı ve kübik gözenek geometrisine sahip Fe-MCM-48-2 katalizörünün aktivitesinin yoğun aktif merkez içeren Fe-Mo-O katalizörü ile karşılaştırılması literatüre önemli bir katkıda bulunacaktır.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Çalışma kapsamında, iki farklı sentez metodu ile (hidrotermal sentez ve yaş emdirme metodları) demir içerikli MCM-48 katalizörleri (Fe-MCM-48) üretilmiştir. Yaş emdirme metodu ile üretilen katalizörün (Fe-MCM-48-2) düzenli MCM-48 kristal yapısına, yüksek BET yüzey alanına ($982 \text{ m}^2/g$), $2,8 \text{ nm}$ civarında homojen mezo-gözenek dağılımına ve yüksek gözenek hacmine ($1,05 \text{ cm}^3/g$) sahip olduğu ve yapıya Fe/Si molar oranı $0,12$ olacak şekilde demir eklendiği görülmüştür. Hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen katalizöre (Fe-MCM-48-1) yüksek miktarda (Fe/Si(katı)= $0,56$) demir eklenmiş ancak MCM-48 yapısı korunamamış ve yüzey alanı $214 \text{ m}^2/g$ 'a, gözenek hacmi ise $0,736 \text{ cm}^3/g$ 'a düşmüştür. Bu bulgular, yaş emdirme metoduyla yapıya demir eklemenin hidrotermal sentez metoduna oranla daha başarılı olduğunu göstermektedir. Fe-MCM-48-1 katalizörüne yüksek miktarda demir eklenmesine rağmen, karakteristik MCM-48 yapısı korunamamış, homojen mezo-gözenek dağılımı elde edilememiş ve yüzey alanı istenilen değerlere ulaşamamıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen desteksiz Fe-Mo-O (demir molibden oksit) katalizörü için ise karakterizasyon sonuçları katalizörün MoO_3 ve $\text{Fe}_2(\text{Mo}_4\text{O})_3$ fazlarından oluşan düzenli kristal yapısına sahip olduğunu, destek malzemesi kullanılmadığı için yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinin çok düşük olduğunu göstermiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Deneysel çalışmalarda katkıları bulunan bitirme ödevi öğrencilerim Selime Varlı, Sibel Aslan, Elif Eroğlu, Gülenay Uyar, Fulya Ulu, Uğur Fidan ve Elif Demirkaya'ya, SEM, XRD, BET ve AAS analizleri için Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği, Osman Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümlerine teşekkürü borç bilirim.

SEMBOLLER LİSTESİ (NOMENCLATURE)

a: örgü parametresi, nm
 AAS: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
 BDDT: Brunauer-Demming, Demming-Teller
 BET: Brunauer-Emmett-Teller
 DFT: Density Functional Theory
 DR: Dubinin-Radushkevich
 d_{211} : kristal düzlemler arasındaki uzaklık, nm
 d_p : gözenek çapı, nm
 SEM: Taramalı Elektron Mikroskopisi
 V: adsorplanan molar hacim (cm^3/g)
 V_{makro} : makro gözenek hacmi, cm^3/g
 V_{mezo} : mezo gözenek hacmi, cm^3/g
 V_{mikro} : mikro gözenek hacmi, cm^3/g
 V_t : toplam gözenek hacmi, cm^3/g
 V: adsorplanan gaz hacmi (cm^3/g)
 XRD: X-Işınlı Kırınımı

Yunan Harfleri (Greek Letters) ρ : duvar yoğunluğu, g/cm^3 δ : duvar kalınlığı, nm

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Wingen A., Anastasievic N., Hollnagel A., Werner D. ve Schuth F., "Fe-MCM-41 as a Catalyst for Sulfur Dioxide Oxidation in Highly Concentrated Gases", **J. Catal.**, Cilt 193, No 2, 248-254, 2000.
2. Arena, A., Gatti, G., Stievano, L., Martra, G., Coluccia, S., Frusteri, F., Spadaro, L. ve Parmaliana, A., "Activity pattern of low-loaded FeOx/SiO₂ catalysts in the selective oxidation of C₁ and C₃ alkanes with oxygen", **Catal. Today**, Cilt 117, No 1-3, 75-79, 2006.
3. Zhao, W., Luo, Y., Deng, P. ve Li, Q., "Synthesis of Fe-MCM-48 and its catalytic performance in phenol hydroxylation", **Catal. Lett.**, Cilt 73, No 2-4, 199-202, 2001.
4. House, M.P., Carley, A.F. ve Bowker, M., "Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts effects of surface reduction", **J. Catal.**, Cilt 252, No 1, 88-96, 2007.
5. Dias, A.P.S., Rozanov, V.V., Waerenborgh, J.C.B. ve Portela, M.F., "New Mo-Fe-O silica supported catalysts for methanol to formaldehyde oxidation", **App. Catal. A: Gen.**, Cilt 345, No 2, 185-194, 2008.
6. Soares, A.P.V., Portela, M.F. ve Kiennemann, A., "Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron molybdate catalysts", **Catal. Rev.**, Cilt 47, No 1, 2005.
7. Soares, A.P.V., Portela, M.F., Kiennemann, A. ve Hilaire, L., "Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalysts prepared by coprecipitation and sol-gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation", **Chem. Eng. Sci.**, Cilt 158, No 7, 1315-1322, 2003.
8. Soares, A.P.V., Portela, M.F., Kiennemann, A., Hilaire, L. ve Millet, J.M.M., "Iron molybdate

- catalysts for methanol to formaldehyde oxidation: Effects of Mo excess on catalytic behaviour”, **App. Catal. A: Gen.**, Cilt 206, No 2, 221-229, 2001.
9. Beck, J.S, Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C. T. W., Olson, D.H. ve Sheppard, E. W., “A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates”, **J. Am. Chem. Soc.**, Cilt 114, No 27, 10834–10843, 1992.
 10. Oye G., Sjöblom J. ve Stöcker M., “Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range”, **Adv. Coll. Int. Sci.**, Cilt 89-90, 439-466, 2001.
 11. Zhao, W., Hao, Z. ve Hu, C., “Synthesis of MCM-48 with a high thermal and hydro-thermal stability”, **Mater.Res. Bull.**, Cilt 40, No 10, 1775-1780, 2005.
 12. Wang, L., Shao, Y., Zhang, J. ve Masakazu A., “Synthesis of MCM-48 mesoporous molecular sieve with thermal and hydrothermal stability with the aid of promoter anions”, **Micropor. Mesopor. Mater.**, Cilt 95, No 1-3, 17-25, 2006.
 13. Kong, L., Liu, S., Yan, X., Li, Q. ve He H., “Synthesis of hollow-shell MCM-48 using the ternary surfactant templating method”, **Micropor. and Mesopor. Mater.**, Cilt 81, No 1-3, 251-257, 2005.
 14. Fröba, M., Köhn, R. ve Bouffaud, G., “Fe₂O₃ nanoparticles within mesoporous MCM-48 silica: In situ formation and characterization”, **Chem. Mater.**, Cilt 11, No 10, 2858-286, 1999.
 15. Köhn, R. ve Fröba, M., “Nanoparticles of 3d transition metal oxides in mesoporous MCM-48 silica host structures: Synthesis and characterization”, **Catal. Today**, Cilt 68, 227–236, 2001.
 16. Zhao, W., Kong, L., Luo, Y. ve Li, Q., “Study of the influence factors on the synthesis of Fe-MCM-48 with binary mixed cationic and anionic surfactants”, **Micropor. Mesopor. Mater.**, Cilt 100, No1-3, 111-117, 2007.
 17. Echchahed, B., Moen, A., Nicholson, D. ve Bonneviot, L., “Iron-Modified MCM-48 mesoporous molecular sieves”, **Chem. Mater.**, Cilt 9, No 8, 1716–1719, 1997.
 18. Shao, Y., Wang, L., Zhang, J. ve Anpo, M., “Synthesis of hydrothermally stable and long-range ordered Ce-MCM-48 and Fe-MCM-48 materials”, **J. Phys. Chem. B**, Cilt 109, No 44, 20835-20841, 2005.
 19. Kosslick, H., Lischke, G., Landmesser, H., Parlitz, B., Storek, W. and Fricke, R., “Acidity and catalytic behavior of substituted MCM-48”, **J. Catal.**, Cilt 176, No 1, 102-114, 1998.
 20. Subramanian, H. ve Koodali, R.T., “Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones over iron-containing mesoporous MCM-48 silica materials”, **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, Cilt 95, No 2, 239 -245, 2008.
 21. Subrahmanyam, H., Viswanathan, B. ve aradarajan, T.K., “Synthesis, characterization and catalytic activity of mesoporous trivalent iron substituted aluminophosphates”, **J. Mol. Catal. A Chem.**, Cilt 223, No 1-2, 149–153, 2004.
 22. Trejda, M., Kujawa, J. ve Ziolek, M., “Iron modified MCM-41 materials characterised by methanol oxidation and sulphurisation reactions”, **Catal. Lett.**, Cilt 108, No 3–4, 141-146, 2006.
 23. Wang, C.T. ve Ro, S-H, “Nanocluster iron oxide-silica aerogel catalysts for methanol partial oxidation”, **App. Cat. A: Gen.**, Cilt 285, No 1-2, 196-204, 2005.
 24. Wang, C.T. ve Willey, R.J., “Mechanistic aspects of methanol partial oxidation over supported iron oxide aerogels”, **J.Catal.**, Cilt 202, No 2, 211-219, 2001.
 25. Tsoncheva, T., Rosenholm, J., Linden, M., Kleitz, F., Tiemann, M., Ivanova, L., Dimitrova, M., Paneva, D., Mitov, I. ve Mincheva, C., “Critical evaluation of the state of iron oxide nanoparticles on different mesoporous silicas prepared by an impregnation method”, **Micropor. Mesopor. Mater.**, Cilt 112, No 1-3, 327-337, 2008.
 26. Michal Kruk, Mietek Jaroniec, Ryoo, R. ve Joo, S.H., “Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates”, **J. Phys. Chem. B**, Cilt 104, 7960-7968, 2000.
 27. Ravikovitch, P. I. ve Neimark, A. V., **Langmuir**, Cilt 16, No 6, 2419-2423, 2000.
 28. Wang X., Jia, J., Zhao, L. ve Sun, T., “Mesoporous SBA-15 supported iron oxide: A potent catalyst for Hydrogen Sulfide Removal”, **Water, Air and Soil Pollution**, Cilt 193, No 1, 247-257, 2008.
 29. Sun-Kou, M.R., Mendioroz, S., Fierro, J.L.G., Palacios, J.M. ve Guerrero-Ruiz, R.A., “Influence of the preparation method on the behaviour of Fe-Mo catalysts for the oxidation of methanol”, **J. Mater. Sci.**, Cilt 30, No 2, 496-503, 1995.
 30. Lowell, S. ve Shields J.E., *Powder Surface Area and Porosity*, Second Edition, Chapman and Hall, London, Great Britain, 1984.