

XRD, SEM, FTIR Analizleri ve BET Yöntemiyle Zeolitlerin Karakterizasyonu ve Isıl İşlem Görmüş Zeolitlerin Yüzey Asidik Özelliklerinin Belirlenmesi

Ceyda BİLGİÇ^{1*}, Şafak BİLGİÇ²

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 14.12.2022, Kabul / Accepted: 19.05.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Zeolitler,
Enstrümantal
karakterizasyon,
DRIFT Spektroskopisi,
Bronsted ve Lewis asitliği,
Si/Al oranı

Öz: Zeolitlerin özellikle iyon değiştirici, katalizör ve adsorban olarak etkin kullanımları için yüzey özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada zeolitlerin morfolojik, mineralojik ve yüzey özellikleri, X-ışını kırınım deseni (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemlerinin birlikte kullanıldığı enstrümantal analiz teknikleriyle incelenmiştir. FTIR spektrumlarından, zeolit yüzeylerinde silanol ve hidroksil köprülerinin varlığı kanıtlanmıştır. Zeolitlerin yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek çapı dâhil gözenek özellikleri, BET t-plot ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemleri kullanılarak 77 K'de N₂ adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımı, zeolitlerin hem mikro hem de mezo gözenekler içerdiğini göstermiştir. Farklı SiO₂/Al₂O₃ oranlarına sahip zeolitlerin, Si/Al oranı arttıkça özgül yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Isıl aktivasyona uğratılmış zeolitlerin yüzey asitlikleri farklı iki yöntem kullanılarak belirlenmiştir. n-Bütülamın titrasyon yöntemiyle zeolitler üzerindeki asit bölgelerinin toplam miktarı ve FTIR spektrumlarından, yüzey asitlikleri hakkında bilgi sağlanmıştır.

Characterization of Zeolites by XRD, SEM, FTIR Analysis and BET Method and Determination of Surface Acidic Properties of Thermal Treated Zeolites

Keywords

Zeolites,
Instrumental
characterization,
DRIFT Spectroscopy,
Bronsted and Lewis acidity,
Si/Al ratio

Abstract: The surface characteristics of the zeolites need to be known for their effective use especially, as ion exchanger, catalyst, and adsorbent. In this study, the morphological, mineralogical and surface properties of zeolites were investigated by some instrumental analyses such as X-ray diffraction pattern (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) methods. FTIR spectra proved the presence of silanol and bridged hydroxyls on the zeolite surface. The pore properties including surface area, pore volume, pore size distribution, and average pore diameter of the zeolites were determined by N₂ adsorption at 77 K using the BET t-plot and density functional theory (DFT) methods. The pore size distribution showed that the zeolites include both micro and mesopores. The specific surface area of zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios decreased as the Si/Al ratio increased. XRD Method was used to examine the crystal structures of zeolites and SEM was used to examine the particle structures. Surface acidity of heat activated zeolites was determined using two different methods. Information about the total amount of acid sites on the zeolites was provided by the n-Butylamine titration method. and FTIR spectra provided information about surface acidity.

1. Giriş

Zeolitler, hem doğal hem de yapay (sentetik) olarak bulunan alüminosilikat kristal katılardır. Zeolit

kelimesi kaynayan taşlar anlamına gelmektedir. Yunanca “zeo (kaynamak)” ve “litos (taşlar)” sözcüklerinden türetilmiştir, çünkü zeolitlerin ısıtılması sırasında bol miktarda su açığa çıkar.

*İlgili yazar: cbilgic@ogu.edu.tr

Zeolitleri önemli kılan özelliklerden biri de gözenekliliktir. Gözeneklilikleri sayesinde zeolitler çok yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve bu önemlidir, çünkü zeolit içeren katalitik reaksiyonlar katalizörün yüzeyinde meydana gelmektedir. Tipik olarak zeolitlerin yüzey alanları 300-700 m²/g mertebesindedir. Örneğin, 500 m²/g yüzey alanına sahip bir zeolit numunesi için, katalizör olarak kullanıldığında 10 gramı bir ABD futbol sahasının (5350 m²) boyutuna yakın bir yüzey alanına sahip olacaktır [1]. Gözenekli malzemeler gözenek genişliğine göre sınıflandırılabilir: mikro gözenekli (Mi) malzemeler (gözenek çapı ≤ 2.0 nm), mezo gözenekli (Me) malzemeler (2,0 nm > gözenek çapı ≤ 50 nm) ve makro gözenekli (Ma) malzemeler (gözenek çapı > 50 nm). Zeolitler ve zeotipler mikro gözenekli malzemelerdir [2]. Zeolit yapılarında, TO₄ birimleri (T=Si veya Al), her bir tetrahedral köşede oksijen paylaşarak birbirine bağlanır. Sonsuz uzunluktaki tetrahedral birimler bir araya gelerek zeolitlerin kafes şeklindeki kristal yapılarını ve çeşitli gözenek geometrilerini oluşturmayı mümkün kılarlar.

Zeolitler, büyük bilimsel ve endüstriyel öneme sahip mineral gruplarıdır. İlk zeolit minerali 18. yüzyılın ortalarında İsveçli mineralog A. Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. Zeolitler, üç boyutlu bir [SiO₄]⁴⁻ ve [AlO₄]⁵⁻ tetrahedral ağından oluşan kristalimsi, hidratlı alüminosilikatlardır. Zeolit mineralleri birbirlerine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral yapılardan oluşur. Bugün hem doğal hem de yapay olmak üzere 150'den fazla farklı zeolit ve zeolit benzeri yapı (zeotip) bilinmektedir.

Zeolit yapıları için genel bir formül şu şekilde yazılabilir: M_x/n[(AlO₂)_x(SiO₂)_y]-wH₂O

burada n; M katyonunun değeridir (yüküdür), w; birim hücre başına su molekülü sayısıdır, x ve y birim hücre başına toplam tetrahedral atom sayısıdır (birim hücredeki tetrahedral Al ve Si atomlarının sayısı). y/x oranı (Si/Al oranı) genellikle 1 ila 5 veya yüksek silika zeolitleri için 10 ila 100 arasındadır. Kafes yapısı, katyonlar ve su molekülleri tarafından işgal edilen kanallar veya birbirine bağlı boşluklar içerir. Bu katyonlar hareketlidir ve düzenli biçimde iyon değişimini gerçekleştirirler. Su, genellikle ısı uygulanarak kafes yapıya zarar vermeden yapıdan uzaklaştırılır veya tersinir olarak yapıya alınabilir [3]. Zeolit malzemelerin bu özel gözenekli kafes yapıları, benzersiz özelliklerine ve uygulamalarına katkıda bulunur. Örneğin, moleküler boyutlarda tek tip gözeneklere sahip zeolitlerin mikro gözenekli doğası, belirli hidrokarbon moleküllerinin kristallere girmesine izin verirken, diğer moleküller moleküler boyuta göre reddedilir. Bu, katalitik reaksiyonlarda şekil seçiciliği (moleküler elek) olgusunu mümkün kılmaktadır [4]. Zeolit malzemelerin iyon değiştirme özellikleri değişebilir katyonlardan kaynaklanır ve su yumuşatma gibi birçok farklı uygulamalarda

kullanılmaktadır. Zeolitlerin yüksek yüzey alanı ve yüksek ısıl dayanımları, onları adsorbanlar, deterjanlar ve katalizörler dâhil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için arzu edilen malzemeler haline getirir [5].

Literatürde yaygın olarak kullanılan önemli analizlerden bazıları; Kızılötesi (IR) spektroskopisi ve spesifik yüzey alanı ile gözenek boyut dağılımının belirlenmesini sağlayan BET analizi yöntemleridir. Genellikle, spesifik uygulamalar için zeolitlerin özelliklerini belirlemede birkaç enstrümantal analizin bir kombinasyonu kullanılır. Spektroskopik tekniklerden FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) spektroskopisi, zeolitlerin incelenmesinde en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Zeolit minerallerinin yapısını, bağlarını ve kimyasal özelliklerini bulmada yararlı bir yöntemdir ve analitik olarak başarılı bir geçmişine sahiptir [6-8].

BET gaz adsorpsiyon teorisi, yüksek spesifik yüzey alanına sahip malzemelerde yüzey alanı ölçümünün temelidir ve dikkat çekici bir şekilde, BET yöntemi, ince taneli numune için kaba taneli numuneninkinden daha yüksek bir spesifik yüzey alanı verir [9]. BET yönteminde N₂ gazının iç yüzeylere kadar ulaşamaması nedeniyle, N₂ gazının sadece dış yüzeylerdeki adsorpsiyonu ölçülebilir [10]. Ayrıca malzemelerin tam olarak karakterize edilmesi isteniyorsa, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımları gereklidir. Mezoporların dağılımını belirlemek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılmıştır. Bu yöntem, izoterm N₂ desorpsiyon dalını (kolunu) kullanır ve desorbe edilen adsorbat miktarını bu desorpsiyondan etkilenen ortalama gözenek boyutuyla ilişkilendirir. Yoğunlaştırılmış sıvı adsorbat (kor) buharlaştıktan sonra, kalınlık denkleminde bir tabaka hesaplanır. Bu tabakanın kalınlığı, basınçtaki her ardışık düşüşle azalır. Her adımda desorbe edilen ölçülen gaz miktarı, o adımda buharlaştırılan sıvı kora eşdeğer bir miktardan ve bu adımda ve önceki adımlarda korları buharlaştırılan gözeneklerin duvarlarından absorplanan miktardan oluşur [11].

Katalizör yüzeylerinin asit veya bazik özellikleri, iyon değişimi ve heterojen kataliz alanlarında önemli olan yüzey yapısının ilginç yönlerindedir. Asit/baz katalizli reaksiyonlar, teknolojik olarak en önemli heterojen katalitik dönüşüm sınıflarına aittir [12]. Asit/baz özellikleri birçok organik reaksiyonda önemli görünmektedir. Katı katalizörler üzerindeki asit bölgelerinin tipinin, gücünün ve sayısının karakterizasyonu için çeşitli fizyokimyasal teknikler geliştirilmiştir. Asitliği ölçmeye yönelik en eski tekniklerden biri, Hammett'in amin titrasyonlarına dayalı olarak katı asitlerin güçlerini sıralama önerisine dayanmaktadır. Yüzeysel asitliğini ve bazlığını karakterize etmek için kullanılan diğer fizyokimyasal teknikler, spektroskopik ölçümler (IR), kalorimetrik, gravimetrik veya termal desorpsiyon ölçümleriyle

birleştirilmiş asidik ve bazik gaz fazındaki çözücü moleküllerinin adsorpsiyonunu içerir. Bu farklı tekniklerin kullanımı birbirleriyle yakından ilişkilidir ve kombinasyonları halinde yüzeylerdeki asit/baz bölgelerinin tipi, sayısı ve gücünün bir karakterizasyonunu sağlayabilirler.

Katı bir yüzey üzerindeki asit bölgelerinin miktarı, asit kuvvetinin belirlenmesinden hemen sonra amin titrasyonu ile ölçülebilir. Amin titrasyon yönteminde indikatörler kullanılır ve yüzeye adsorbe edilen uygun indikatörlerin rengi asitlik kuvvetinin ölçüsünü verecektir. Yöntem, bir indikatör kullanılarak n-bütülin ile petrol eteri içinde süspansiyon edilmiş katı bir asidin titre edilmesinden oluşur. Bu yöntem hem Bronsted hem de Lewis asitlerinin toplam miktarlarını verir ve normal renk değişiminin gözlemlenmesinin zor olduğu renkli veya koyu numunelere nadiren uygulanır.

Piridin, katı oksitlerin, zeolitlerin ve zeolit benzeri malzemelerin asitliği için yaygın olarak kullanılan bir çözücüdür. Bronsted asit bölgelerine (asidik hidroksiller), Lewis merkezlerine (örneğin, Al içeren katılar) ve katyonlara (alkali metaller, toprak alkaliler, nadir toprak veya geçiş metali iyonları gibi) bağlı piridin'in IR spektroskopisi, oldukça keskin bantlar vermeleri nedeniyle çok popülerdir. Bantların konumları, ilgili adsorpsiyon-desorpsiyon bölgelerinin tipik spektrumlarıdır. Örneğin, Bronsted asit bölgeleri 1540 cm^{-1} civarında bantlar oluşturur. Zeolitler gibi, kafes yapılarında Al içeren türlerde ise 1450 cm^{-1} civarındaki bantlar, Lewis asit bölgelerinin 'gerçek' bir göstergesidir. [12,13].

Bu çalışmada, ülkemizdeki doğal zeolit kaynaklarının değerlendirilmesinde benzer özellikte üretim yapıla bilinmesi amacıyla yeni bir bakış açısı kazandırılmasıdır. Bu amaçla farklı Si/Al oranına sahip zeolitlerin fizikokimyasal özelliklerini XRD, SEM, BET, FTIR gibi enstrümantal testlerin bir kombinasyonu ile incelemiştir. Bu çalışmada sağlanan ilk özgün anlayış, iyon değiştirici, katalizör ve adsorban olarak endüstride yaygın kullanım alanı bulan zeolitler gibi mikro ve mezogözenekli katıların karakterizasyonunda enstrümantal analiz tekniklerinin kombinasyonu uygulanmıştır. Ayrıca özellikle petrokimya endüstrisinde katalizör olarak kullanılan ZSM-5 (MFI) tip zeolitlerin yüzey asitliği farklı iki yöntemle belirlenmiştir. Bu nedenle farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip yapay zeolitler; ZSM-5 (CBV 28014G, CBV 8014, CBV3024E) Zeolit Y (CBV500) ve Mordenit (CBV21A) Uluslararası bir zeolit firmasından (Zeolyst International Inc.) satın alınmıştır. X-ışını kırınım deseni (XRD), taramalı

elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve azot adsorpsiyon-desorpsiyonu (BET) yöntemleri ile zeolitlerin karakterizasyonu ve yüzey özellikleri araştırılmıştır. Zeolitlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, 77 K'deki otomatik bir adsorpsiyon aleti kullanılarak ölçülmüştür. Isıl aktivasyona uğratılmış zeolitlerin yüzey asitliği FTIR ve n-bütülinin titrasyon yöntemi ile Hammett asitlik fonksiyonları incelenerek ölçülmüştür. Zeolitlerdeki Bronsted ve Lewis asidik bölgelerinin doğası, ısıl olarak aktifleştirilmiş numunelere piridin adsorpsiyon-desorpsiyonu işlemleri uygulanarak FTIR spektrumları kullanılarak araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip ZSM-5 (CBV 28014, CBV8014, CBV 3024), mordenit (CBV21A) ve $\text{NH}_4\text{-Y}$ (CBV 500) zeolitleri uluslararası bir zeolit firmasından (Zeolyst International Inc.) satın alınmıştır. Zeolit örneklerinin üretici firma verileri Tablo 1'de listelenmiştir.

Zeolitlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, 77 K'deki bir valümetrik adsorpsiyon aleti (Quantachrome, Autosorb 1C) kullanılarak ölçüldü. IR ölçümleri, dağınık yansıtımlı infrared spektroskopisi (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT)) tekniği kullanılarak 4000 ila 400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bir Perkin Elmer Spectrum100, FTIR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. İnce toz haline getirilmiş zeolitlerin X-ışını kırınımı (XRD) modelleri ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında, $40\text{kV}/30\text{mA}$ $\text{CuK}\alpha$ ışınmasında ($\lambda=0,15406\text{ nm}$) Rigaku Ultima-IV difraktometresi kullanılarak 2° dk^{-1} tarama hızında ve $2^\circ - 50^\circ$ (2θ) aralığında kaydedilmiştir. Zeolitlerin SEM analizleri ESOĞÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında Hitachi Regulus 8230 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) cihazı ile karakterize edilmiştir.

Zeolitlerin ısıl (termal) aktivasyonu

Zeolit malzemelerin fiziksel modifikasyonu termal aktivasyon ile yapılmıştır. Zeolitler $0,212\text{ mm}$ parçacık boyutuna öğütüldü, boyutlandırılmış numunelerden 20 g tartılarak kül fırınına yerleştirildi. Termal aktivasyon, 90 dakikalık sabit bir süre için 500°C 'ye kadar kademeli olarak artırılarak ($100,200, 300, 400$ ve 500°C) gerçekleştirildi. Aktivasyon süresi sonunda örnekler alınarak desikatörde 4 saat soğutuldu.

Tablo 1. ZSM-5, Y, Mordenit zeolitleri için üretici firma verileri

Zeolit Ticari Adı	Tip	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Mol oranı	Na+K, % wt	S _{BET} , m ² /g
CBV3024E	NH ₄ -ZSM-5	30	0,05	400
CBV8014	NH ₄ -ZSM-5	80	0,05	425
CBV28014G	NH ₄ -ZSM-5	280	0,05	400
CBV500	NH ₄ -Y	5,2	0,2	750
CBV21A	Mordenit	20	0,08	500

2.2. BET ölçümleri

Numunelerin yüzey alanları, Quantachrome Autosorb-1 aparatı ile -196 °C'de azot adsorpsiyonu gerçekleştiren BET yöntemi ile karakterize edildi. Quantachrome Autosorb-1, statik hacimsel yöntemle bazı denge buhar basınçlarında katı yüzey üzerine adsorbe edilen azot miktarını ölçerek çalışır. Veriler, adsorplanan maddenin (adsorbat) kritik sıcaklığının altında sabit bir sıcaklıkta tutulan katı adsorbantı içeren numune hücrelerine, boyutları bilinen bir adsorbat gazı (genelde azot gazı) miktarının alınmasıyla elde edilir. Adsorpsiyon meydana geldikçe, numune hücresi üzerindeki basınç, denge kurulana kadar değişir. Denge basıncında adsorbe edilen gaz miktarı, kabul edilen gaz miktarı ile adsorbanın yüzeyini doldurmak için gereken miktar arasındaki farktır. Veri toplama, azaltma ve hesaplama Quantachrome Autosorb yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

2.3. FTIR ölçümleri

Titreşimsel spektroskopik araştırmalar, zeolitlerdeki hidrasyon özellikleri, ara katman katyonları ve nem içeriği hakkında faydalı bilgiler verir. Ayrıca, su alıp verme (şişme) nedeniyle kristal simetrisindeki değişikliklerden kaynaklanan Si-O titreşimindeki değişiklikleri incelemek için yararlı bir araçtır. Zeolitlerin çalışmasında uygulanan FTIR spektroskopisi, analiz edilen malzemenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi sağlayan çok hassas bir tekniktir. Bandın ayrılması, farklı absorpsiyon frekanslarından dolayı birden fazla tipte hidroksil bağının varlığını gösterir. Spektrumda bulunan absorpsiyon bantları, her bir bağ tipi ile ilgilidir ve zeolit minerallerinin tanımlanması için gereklidir.

Zeolitlerin FTIR spektrumları, DRIFT (dağınmak yansıtımlı infrared spektroskopisi) tekniği kullanılarak 4000 ila 400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında bir Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresiyle kaydedildi. Bu cihaz oda sıcaklığında çalışan bir dedektör olan DTGS (Döteryumlu Tri Glisin Sülfat) dedektörü ile donanımlıdır. Zeolit örneklerinin spektrumları KBr seyreltme kullanılarak elde edildi ve referans olarak (background) ince toz haline getirilmiş KBr kullanıldı. Her numune için, 64 tarama yapılarak, 4 cm⁻¹ çözünürlükte geçirgenlik modunda çalışılmıştır. DRIFT tekniği herhangi bir numune ön hazırlığı gerektirmez. Bu durumda, yüksek duyarlılığa sahip dedektörlü DRIFT tekniği, inorganik katılarda yakın-

kızılötesi (NIR) bölgesindeki tüm spektrumları araştırmak için kullanılan birincil tekniktir [5].

Ağırlıkça yaklaşık %3 öğütülmüş zeolit, 1,559 kırılma indeksine ve 5-20 µm partikül boyutuna sahip, etüvde kurutulmuş spektroskopik dereceli 100 mg KBr içinde dağıtıldı. Yansıyan radyasyon ~%50 verimlilikte toplandı. Referans (background) KBr spektrumları elde edildi ve spektrumlar referansa oranlandı. Kullanılan dağınmak yansıma aksesuarı, özel olarak Perkin Elmer 100 FTIR spektrometresi için tasarlanmıştır. İki adet dört konumlu numune lamı ve sekiz adet numune kabı (hücre) içerir. Numune kabına (3 mm derinlik, 6 mm çap), bir agat havan içerisinde havan tokmağı kullanılarak ezilmiş %1-3 konsantrasyonda toz halinde KBr ile karıştırılmış numuneler yerleştirilmiştir. KBr ve zeolit numuneleri üzerinde adsorbe edilen suyu en aza indirmek için, gece boyunca 110°C'deki etüvde bekletilmiştir.

2.4. Asit miktarı tayini

Asit kuvveti ölçümleri ve asit miktarı tayini, Hammett indikatörleri kullanarak antititrasyon yöntemiyle ultrasonikasyon kullanılarak yapılmıştır [12]. Bu çalışmada H₀ ≤ +7,2'den H₀ ≤ -8,2'ye asit kuvveti değerlerine sahip Hammett indikatörleri kullanıldı. Numunelerin H₀ limitleri, uygun indikatörlerin adsorbe edilmiş formunun rengi gözlenerek belirlendi. Gözlemlenecek renk değişimlerine göre nötr kırmızı (pKa: 6,8), metil kırmızısı (pKa: 4,8), p-dimetilaminazobenzen (pKa: 3,3), timol mavisi (pKa: 2,8) indikatörleri kullanıldı.

Titrasyon işlemleri için (yaklaşık 0,02-0,04 g) numuneler tartıldı ve on şişeye aktarıldı. Şişelerin üzerine 1,5 mL petrol eteri eklendi. Tartımı alınan tüm numunelerin hepsi için 100 ml titrasyon çözeltisinden (0,5M n-bütülin) gerekli miktarlar olarak hesaplandı. Sırasıyla 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 1, 1,2, 1,6, 1,9 mmol/gr'lık çözeltiler hazırlamak için hesaplanan miktarlar 0,5 M n-bütülin çözeltisinden 0,02 derecelendirilmiş mikro pipetle çekilerek deney tüplerinin üzerine ilave edildi. Bu aşamadan sonra numuneler ultrasonik banyoda 60 dk kadar bekletildi. Ultrasonik banyodan alınan her süspansiyon kullanılan indikatör sayısına bağlı olarak dört değişik grup olacak şekilde birbirine yakın miktarlarda santrifüj tüplerine paylaştırıldı. Son olarak daha önceden hazırlanmış %0,1'lik indikatör çözeltilerinden numuneler üzerine damlatıldı. İndikatörün difüzyonu ve reaksiyonu için birkaç dakika sonra bazı grupların santrifüj tüplerindeki

indikatörlerin rengi asit renginden bazık renge döndü, bazıları ise değişmedi. Katı yüzeyin toplam asit miktarı renk değişimi gözlenen santrifüj tüplerinin mmol g⁻¹ değerlerinin toplamına eşittir.

Piridinin gaz fazından zeolit örnekleri üzerindeki adsorpsiyonu-desorpsiyonu DRIFTS tekniğiyle 400-4000 cm⁻¹ bölgesinde elde edildi. Katı yüzeylerin yüzey asitliği önceden adsorplanmış piridinin sıcaklık programlı desorpsiyonu ile de belirlendi. Burada piridinin desorplanma hızı sıcaklığa karşı izlenmektedir. Örneğin adsorpsiyondan önceki spektrumu kaydedildikten sonra oda sıcaklığında buharlaşmış olan piridinin desorpsiyonuna geçildi. Adsorpsiyon spektrumları; başlangıçta, 15., 30., 45. ve 60. dakikalarda alındı. Adsorpsiyondan sonra piridin kapatılarak, gaz fazındaki piridin vakumlanmış ve daha sonra desorpsiyon işlemine geçilmiştir. Desorpsiyon işlemleri, 100, 150, 200, 300 ve 400 °C'lerde vakum altında 10 dakika olarak uygulandı. Bunu izleyen kısa soğumadan sonra tekrar spektrumlar alındı. Her çalışılan süre ve sıcaklık için aynı koşullarda KBr spektrumları referans olarak çekildi ve aradaki fark spektrumları alındı [13].

3. Bulgular

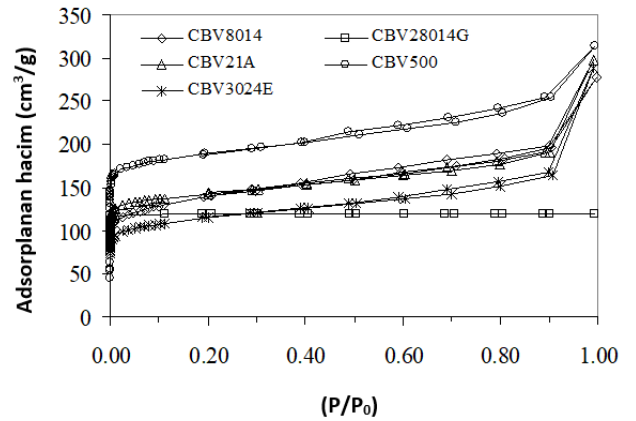
3.1. BET spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analizi

Şekil 1, 77 K'deki N₂'un adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Farklı zeolit türleri için yüzey alanları ve gözeneklerinin yapısı BET tekniği ile belirlenmiştir. BET yöntemi, dış yüzey alanlarını ölçmek için yaygın olarak kullanılabilir. Yüzey alanları, BET denklemi kullanılarak azot izotermelerinden hesaplanır.

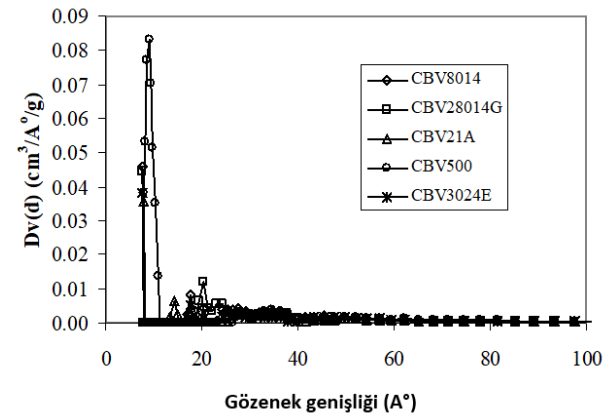
Adsorpsiyon izoterminin şekli, adsorpsiyon süreci ve adsorbat için mevcut yüzey alanının kapsamı hakkında nitel bilgi sağlayabilir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) sınıflandırmasına göre, izotermelerin türü, Tip I ve Tip IV izotermelerinin kombinasyonuna (karışımına) benzemektedir. Düşük bağıl basınçlarda, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde hızlı bir artış gözlenir, bunu daha yüksek bağıl basınçlarda neredeyse yatay bir düzlem (plato) izler, bu da oldukça mikro gözenekli malzemeleri göstermektedir. Grafiğe bakıldığında adsorpsiyon histeresis döngüsünün bulunmaması, yapıda mezo gözenekliliğin olmadığını göstermiştir. Bu durumda zeolitlerin çoğunlukla mikro gözenekler içerdiğini ve sadece küçük bir mezo gözenek katkısı olduğu öne sürülebilir.

Herhangi bir gözenekli katının dokusal karakterizasyonu (ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi) için, yüzey alanı kavramı tam bir

görsel sonuç vermez. Malzemenin tam olarak karakterize edilmesi isteniyorsa, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımları da gereklidir. Gözenekli bir malzemenin yapısal heterojenliği, genellikle gözenek boyut dağılımı açısından karakterize edilir. Bu gözenek boyut dağılımı, sağlam (katı) bir içyapı modelini temsil eder. Gözenek boyut dağılımı, gözenekli malzemenin hem kinetik hem de denge özellikleri ile yakından ilişkilidir ve belki de karakterizasyon için en önemli husustur. Şekil 2, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak elde edilen zeolitlerin gözenek boyut dağılımını (PSD) göstermektedir. Gözeneklerin silindirik bir şekle sahip olduğu varsayılarak hesaplanmıştır [14]. Zeolitler, 0,7–2nm (7-20 Å°) ve 2–6,5nm (20-65 Å°) civarlarında iki pik sergilemektedir. Zeolitlerin mikro gözenekler ve mezo gözenekler içerdiği görülmektedir. Spesifik yüzey alanı, 0,01 ila 0,15 bağıl basınç aralığında Brunauer-Emmett-Teller (BET) denkleminde elde edilmiştir. Mikro ve mezo gözeneklerin birlikte bulunduğu zeolitlerin, mikro gözenek alanları ve mikro gözenek hacimleri t-plot analizinden elde edilmiştir. Tablo 2, incelenen zeolit numuneleri için elde edilen bu değerleri vermektedir.



Şekil 1. Zeolitlerin 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



Şekil 2. Zeolitlerin gözenek boyut dağılımına karşılık gelen eğriler

Tablo 2. Zeolitlerin fiziksel özellikleri (yüzey alanları, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları)

Zeolitin Ticari Adı	S _{BET} (m ² /g)	S _{mikro} (m ² /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{toplam} (cm ³ /g)	D _p (Å)
CBV3024	424	283	0,116	0,255	24,11
CBV8014	507	368	0,157	0,304	23,99
CBV28014	471	379	0,183	0,285	24,15
CBV500	728	561	0,220	0,395	21,69
CBV21A	550	437	0,171	0,295	21,44

3.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

FTIR spektroskopisi, tek tek mineraller, kristal olmayan katkılar hakkında gerekli bilgilerin elde edilmesini ve aynı zamanda organik maddenin varlığının tespit edilmesini sağlar. Kızılötesi radyasyonun katılar tarafından absorpsiyonu, kritik olarak atom kütesine ve bu minerallerin yapılarındaki atomlar arası bağların uzunluk, kuvvet ve kuvvet sabitlerine bağlıdır. Ayrıca, birim hücrenin genel simetrisinin kısıtlamaları ve birim hücre içindeki her atomun yerel site simetrisi (yer simetrisi) tarafından kontrol edilir [6]. Ayrıca kızılötesi radyasyonun absorpsiyonu, mineral parçacıkların boyutu ve şeklinin yanı sıra [15] bir dereceye kadar kristal düzenden de güçlü bir şekilde etkilenir [16].

Zeolitlerin karakterizasyonu için orta-kızılötesi spektrumlar (4000-400 cm⁻¹) dikkate alınmıştır. Kızılötesi spektrumların ön yorumu, zeolit yapı tipi, grubu ve çift halkalar (halka şeklinde birbirini izleyen çift bağlar), büyük gözenek açıklıkları gibi ikincil yapı birimleri hakkında önemli bilgileri sağlar. Zeolitlerde bulunan ana yapısal gruplar, kızılötesi modellerinden tespit edilebilir. Parmak izi bölgesini temsil eden 1500-400 cm⁻¹ aralığındaki kızıl ötesi spektrumları, zeolit kafeslerinin tanımlanmasında kalitatif karakterizasyonu gösterir. 1300-400 cm⁻¹ bölgesindeki zeolitlerin kızılötesi spektrumları, iki titreşim sınıfından (türünden) oluşmaktadır: (i) Kafes yapıdaki değişikliklere duyarlı olanlar; tüm zeolit kafeslerdeki birincil yapı birimleri (taşları) (Primary Building Unit, PBU) olan, TO₄ tetrahedral kafesin iç titreşiminden kaynaklananlar. (ii) Birincil yapı birimlerinin (düzgün dört yüzlü birimler) geometrik dizilimlerinden oluşan ikincil yapı birimleri (Secondary Building Unit, SBU) olan düzlem dışı bağlar ile ilgili titreşimler, halkalar ve gözenekler gibi

çok yüzlü yapı taşlarından kaynaklananlar (Tablo-3) [17]. Zeolit yapıları ise tekrar eden bu SBU birimlerinden oluşmaktadır.

Genellikle zeolitlerde 1100 cm⁻¹ civarında keskin bir pik fark edilir. Bu pik, hidratlı (sulu) üç boyutlu ağ şeklindeki zeolit yapılarına has bir özelliktir. Bu bölgedeki en güçlü titreşim, birincil olarak oksijen atomları ile ilişkili olan veya alternatif olarak asimetrik gerilme modu olarak tanımlanan $\leftarrow O T \rightarrow \leftarrow O$ hareketleri içeren bir T-O gerilmesine atfedilir [18]. Si-O'nun tam konumu, katyonlardan elektron çekme (alma) eğilimi gösteren zeolitteki elektronegatif grupların toplamı ile değişir. Böylece çift oksijenin elektronları çekmesi için bağ zayıflatma eğilimi ile rekabet edecek daha sert Si-O bağı ve dolayısıyla daha yüksek bir frekans ile sonuçlanır. Si-O frekansı yer değiştirmeye duyarlıdır. Si-O grubunun yakınında bir OH veya bir NH grubunun varlığı, hidrojen bağı nedeniyle genellikle gerilme frekansını 500-800 cm⁻¹'e azaltır. 1100 cm⁻¹ civarındaki geniş bant, SiO₄ tetrahedrallerinin asimetrik gerilmesine atfedilmiştir [19]. Daha yüksek bir dalga sayısına geçiş, Si-O bağ mesafesi, Al-O bağ mesafesinden daha kısa olduğu için büyük miktarlarda başka katyonların varlığından kaynaklanmaktadır. 1000 cm⁻¹'de daha zayıf bir omuzun (shoulder) varlığı, katyon boşlukları tarafından oluşturulan $\equiv Al-OH$ yuvalarını (boşluklarını) içeren titreşime atanır. 750 cm⁻¹ ve altındaki bölgede, kafes bileşimindeki değişimi yansıtan absorpsiyonun sayısı ve sıklığında birçok farklılık vardır. 750-700 cm⁻¹'deki absorpsiyon pikleri, SiO₄ gruplarının simetrik gerilme titreşimine karşılık gelir. 649, 544 ve 468 cm⁻¹ civarındaki bandlar, SiO₄ gruplarının bükülme titreşimi veya 4 üyeli silikat zincir halkalarının titreşim modları ile ilgilidir. SiO₄'ün gerilme titreşimi, Si-O...HO-Si iç tetrahedral bağlarının varlığını gösteren daha düşük frekansa kaymaktadır.

Tablo 3. Zeolitlerin karakteristik FTIR bantları [20]

İç tetrahedral birimler	Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)	Dış Bağlantılar (Dış tetrahedraller)	Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)
Asimetrik gerilme	1250-950	Çift halka	650-500
Simetrik gerilme	720-650	Gözenek açıklığı	420-300
T-O bandı	500-420	Simetrik gerilme	820-750
		Asimetrik gerilme	1150-1050 omuzu

Esas olarak T atomları ile ilişkili veya alternatif olarak simetrik modlar $\leftarrow O T O \rightarrow$ olarak tanımlanan hareketleri içeren gerilme modlarına aittir ve 820-650 cm⁻¹ civarında yer alırlar. Simetrik gerilme

modları ayrıca 720-650 cm⁻¹ alt spektral bölgesinde bir tetrahedral gerilmenin dâhil olmasıyla, 820-750 cm⁻¹ daha yüksek bölgeye kayarlar. Bunlar, yapıya duyarlı dış bağlanmaları yansıtan (dış

tetrahedrallerdeki) dış bağlantılara ait simetrik gerilime olarak sınıflandırılır. Yaklaşık 650 cm^{-1} 'deki zayıf absorpsiyon bandı, zeolit yapısının alümina tetrahedrası ile Al^{3+} arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu bölgedeki pikin bölünmesi, yapıdaki daha yüksek O-Si-O açılarından kaynaklanmaktadır [20, 21]. İndüksiyon periyodu sırasında oluşan moleküldeki atomun küçük çekirdeklerinin konsantrasyonu, 558 cm^{-1} civarındaki kafes titreşim yoğunluğu kullanılarak takip edilebilir. Bu titreşim açıkça artar, bu da T atomlarının çift halkalarının sayısındaki artışı gösterir.

541 ve 472 cm^{-1} civarındaki keskin orta bantlar, spektrumdaki simetrik TO_4 gerilme bölgesine aittir. Bu absorpsiyonlar ya TO_4 bükülmesinden ya da AlO_4 ve SiO_4 tetrahedrallerinin dış bağlantısının hareketinden kaynaklanır. $1480\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf bant, gözeneklerde bulunan fazla alüminadan etkilenebilir. $4000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki geniş zayıf bant, su moleküllerinin ve aminlerin hidrojen grubunun gerilme titreşimine atfedilir.

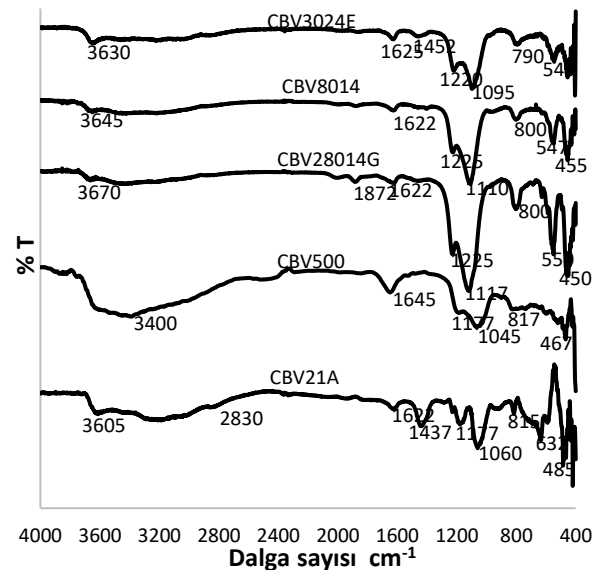
Dış bağlantı frekansları esas olarak spektrumun $600\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ iki bölgesinde meydana gelir. İlkinde orta yoğunlukta bir bant, kafesteki çift halkalı çokyüzlülerin varlığıyla ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, D-4 ve D-6 halkalarına sahip zeolit kafeslerinin tümü, 550 cm^{-1} bölgelerinde bir orta bandına sahiptir. İkinci ana dış bağlantı frekansı, zeolitlerde gözenek açıklığı oluşturan izole edilmiş halkaların nefes alma (breathing motion) hareketine atfedilir. 3600 cm^{-1} 'deki omuz ile 3626 cm^{-1} dalga sayılarındaki OH gerilme modları, iki farklı Brönsted bölgesinin yanı sıra 3678 cm^{-1} (Si-OH) ve 3743 cm^{-1} (Al-OH) nedeniyle. Çeşitli yazarlar [6, 13, 15], 3660 cm^{-1} 'deki band için; kafesteki ekstra Al türleri ile ilişkili OH gruplarına ve 3690 cm^{-1} 'deki band için, Al-OH tipine bağlı olarak değiştiğini bildirmiştir: (i) 3740 cm^{-1} civarındaki OH bandı, zeolit yüzeyindeki tıkanmış OH gruplarından kaynaklanabilir. (ii) 3650 cm^{-1} civarındaki OH bandı, muhtemelen $[\text{AlO}]^+$ türlerine bağlı asidik olmayan OH gruplarından kaynaklanabilir. (iii) 3610 cm^{-1} civarındaki OH bandı, asidik OH gruplarından kaynaklanabilir. [20, 21].

Yoğun faz spektrumlarında, amin, şablonlar (templates) veya yapı yönlendirici ajanlar, 3400 cm^{-1} civarında bir bağlanma gösterir ve seyreltik çözeltide, 3600 cm^{-1} 'e yakın bir bağ, serbest yapı yönlendirici ajanlara veya şablonlara karşılık gelir. Şablonlar oksijence daha az elektronegatif olduğundan, şablonlardaki hidrojen bağları daha zayıftır ve buna bağlı olarak frekans kaymaları da daha azdır.

IR spektrumlarını oluşturmak için zeolitlerin kafes yapısı özelliklerini yorumlarken, bu dış bağlantı bölgelerinin yanı sıra spektrumdaki genel modelin de dikkate alınması önemlidir. Hafif yapısal farklılıklar, genellikle bantların asimetrisi ile tespit edilebilir.

Yaygın zeolit türleri, kafes yapısı değişimine daha az duyarlı olan iç tetrahedral mod gibi benzer spektral özelliklere sahiptir, ancak yine de bazı yapısal farklılıklar gösterirler.

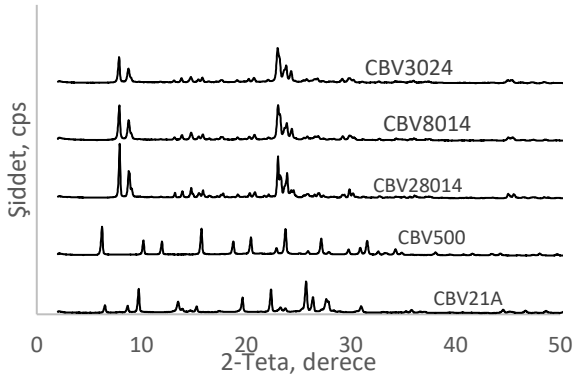
Şekil 3, zeolit örneklerinin FTIR spektrumunu göstermektedir. Hidroksil titreşimleri $4000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki spektral bölgede, $1500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede de kristal yapı gözlemlenebilir. Yakın -IR bölgesi ($4000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$), farklı OH gruplarının doğası veya kökeni hakkında değerli bilgiler verir. Zeolitlerin spektrumları, amonyum iyonları için tipik olan 1600 cm^{-1} civarında bir bant sergiler. 1225 , 1220 , 1177 , 790 , 800 ve 815 cm^{-1} 'lerdeki güçlü ikili görünen bantlar ile $550\text{-}560 \text{ cm}^{-1}$ 'lerdeki karakteristik bantlar, simetrik ve asimetrik Si-O-Si veya Si-O-Al bağlarını doğrularlar. $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki güçlü absorpsiyon bantları, zeolitlere ve ayrıca silika ve kuartz için SiO_4 , AlO_4 tetrahedrallerinin iç titreşimine atfedilmiştir. 1095 , 1110 , 1117 , 1045 ve 1060 cm^{-1} civarındaki bantlar, Si-O-T bağlantısının iç asimetrik gerilme titreşimine atfedilir ve zeolitlerin artan Si/Al oranı ile daha yüksek dalga sayılarına doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Bu kayma, silisyuma kıyasla biraz daha düşük alüminyum kütesinden kaynaklanmaktadır [22]. 800 cm^{-1} 'e yakın bant, dış bağlantıların (tetrahedrallerinin) simetrik gerilmesine ve 550 cm^{-1} 'e yakın güçlü bant, dış bağlantıların çift beş halkalı kafes titreşimine atfedilmiştir. Yaklaşık 450 cm^{-1} 'deki absorpsiyon, SiO_4 ve AlO_4 iç tetrahedralin T-O eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 550 ve 450 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bantları, zeolitlerin kristal yapısının karakteristiğidir. 3670 , 3645 , 3630 , 3605 ve 3400 cm^{-1} 'deki bantlar, farklı kristalografik konumlarda bulunan silanol gruplarına (Si-OH-Al) atfedilmiştir. 3735 cm^{-1} 'deki bantlar, alüminosilikat yapısında bulunan Al-OH ve Si-OH gruplarına atfedilmiştir [23].



Şekil 3. Zeolit numunelerinin FTIR spektrumu

3.3. X-ışını kırınım (XRD) deseni

Zeolitlerin XRD analizinde $2\theta = 10-50^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmış, karakteristik XRD grafikleri Şekil 4'te ve katalizörlerin kristal özellikleri Tablo 4' te verilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden zeolitlerin hekzagonal (altıgen) yapısına ait ana karakteristik piklerin korunduğu gözlemlenirken, yaklaşık $2\theta = 20-30^\circ$ açı aralığında amorf silika yapısına ait pikler gözlenmektedir. Tablo 4'de zeolitlerin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özellikleri verilmiştir. Tablodaki d_{100} değeri kristal düzlemler arasındaki mesafeyi; a_0 değeri ise karakteristik örgü parametresini ifade etmektedir. Tabloda zeolitler için bulunan " d_{100} " ve " a_0 " değerlerinin literatürle benzer olduğu görülmektedir [22, 23]. Kristal örgü parametresi " a_0 "; iki birim kristal hücrenin merkezleri arasındaki uzaklıkları ifade etmekte ve birim kristal hücrenin boyutları hakkında bilgi vermektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde CBV500 için bu değer diğer zeolitlerin kristal hücrelerinden daha geniş olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç, yapıya eklenen alüminyumun kristal yapı içerisine girerek birim hücre boyutlarını arttırdığını göstermektedir.



Şekil 4. Zeolit numunelerinin XRD ölçümleri

Tablo 4. Zeolit katalizörlerinin kristal özellikleri

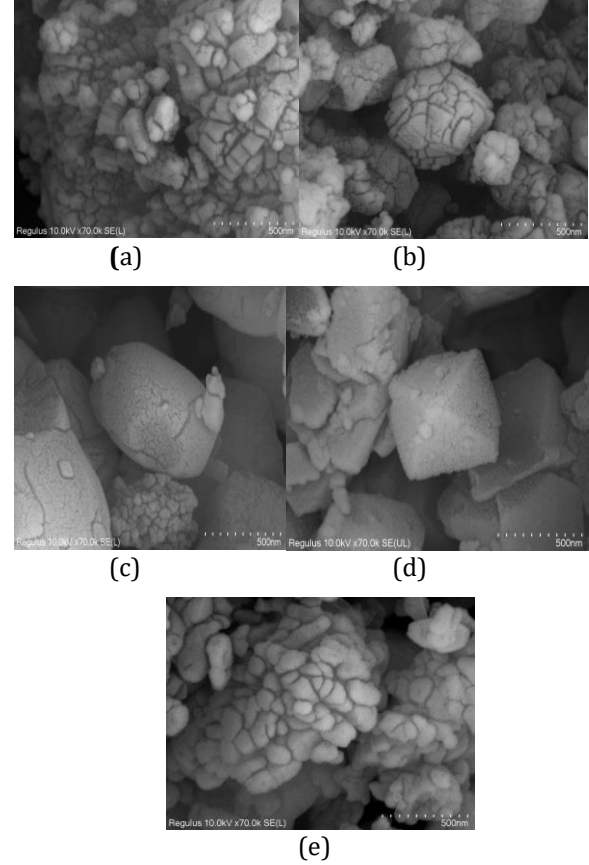
Zeolit	$2\theta(^{\circ})$	$d_{100}(\text{nm})$	$a_0(\text{nm})^*$
CBV3024	7,90	1,12	1,293
CBV8014	7,92	1,11	1,281
CBV28014	8,10	1,09	1,286
CBV500	9,78	0,90	1,628
CBV21A	6,26	1,41	1,039

$$* a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$$

3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Zeolitlerin SEM fotoğrafları incelendiğinde, tüm zeolitlerin kristal yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 5). CBV28014 zeolitinin kübik gözenekli yapıya, CBV500 zeolitinin hekzagonal (altıgen) gözenekli

yapıya ve diğerlerinin tabakalı (lamelar) gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Zeolitlerin parçacık boyutlarının homojen küresel parçacıklardan oluştuğu ve parçacıkların birleşerek kümeleştiği görülmektedir. Bu sonuçlar XRD desenleriyle de kanıtlanmıştır [23].



Şekil 5. Zeolitlerin SEM fotoğrafları (a) CBV3024, (b) CBV8014, (c) CBV28014, (d) CBV500 (e) CBV21A

3.5. Zeolitlerin yüzeysel asidik özelliklerinin belirlenmesi

İndikatörlerin kullanıldığı amin titrasyon yönteminde, yüzeyde adsorbe edilen uygun indikatörün rengi asit gücünün bir ölçüsünü verecektir. Renk, indikatörün asit formunun rengiyse, katının H_0 fonksiyonunun değerleri indikatörün eşlenik asidinin pK_a 'sına eşit veya ondan daha düşüktür. Renk testi, kurutulmuş, toz haline getirilmiş katının bir test tüpüne aktarılması ve benzen içine indikatör çözeltisi eklenmesiyle yapıldı. Asit kuvvetini belirleyebilmek için $H_0 \leq +7,2$ 'den $H_0 \leq -8,2$ 'ye kadar değişen indikatörler kullanıldı. Numunelerin H_0 limitleri, Hammett indikatörlerinin adsorbe edilmiş formunun rengi gözlemlenerek belirlendi. Zeolitlerin asit dayanımları +2,8 ile +6,8 arasında değişmiştir (Tablo 5). Amin titrasyon yönteminde beklendiği gibi Si/Al oranı düşüktüğü toplam asitlik artmıştır [12,13].

Tablo 5. Aktifleştirilmiş zeolitlerin asit gücü dağılımları

Zeolit	Asit miktarı (mmol/g)				Toplam asit miktarı (mmol/g)
	H ₀ ≤ +2.8	H ₀ ≤ +3.3	H ₀ ≤ +4.8	H ₀ ≤ +6.8	
CBV3024 (ZSM-5)	-	0,3	0,3	0,2	0,8
CBV8014 (ZSM-5)	-	0,2	0,2	0,3	0,7
CBV28014 (ZSM-5)	-	-	0,1	0,3	0,4
CBV500 (NH ₄ -Y)	-	0,2	0,3	0,5	1,0
CBV 21A (Mordenit)	-	0,2	0,3	0,3	0,8

FTIR spektroskopisi, zeolitlerin yapısını araştırmak ve zeolit gözeneklerindeki reaksiyonları izlemek için kullanılır. Spesifik olarak, zeolit kafesinin titreşim frekanslarından yapısal bilgi elde edilebilir [13]. Zeolitlerin kafes yapısını tamamlayan silanol grupları esas olarak dış yüzeyde bulunmaktadır. H-formundaki zeolitler için, bir Si ve bir Al atomu arasında köprü oluşturan hidroksil grupları, güçlü Bronsted asit özelliklerine sahiptirler [24]. Yüzeysel asit bölgelerinin türü (Bronsted veya Lewis asitliği), konsantrasyonu ve erişilebilirliği, amonyak adsorpsiyonu veya piridin adsorpsiyonu-desorpsiyonu ile belirlenebilir. Zeolitler iki çeşit asitliğe sahiptir; Bronsted veya Lewis asitliği. Katalitik açıdan en önemlileri, yapısal hidroksil grupları olarak bilinen Bronsted asit bölgeleridir [25].

Isıl olarak aktifleştirilen zeolitlerin; ZSM-5 (CBV 28014G, CBV 8014, CBV3024E) Zeolit Y (CBV500) ve Mordenit (CBV21A), öncelikle piridin adsorpsiyonu spektrumları; başlangıçta, 15., 30., 45. ve 60. dakikalarda alınmıştır. Adsorpsiyondan sonra piridin kapatılarak, gaz fazındaki piridin vakumlanmış ve daha sonra desorpsiyon işlemine, 100, 150, 200, 300 ve 400 °C'lerde tabii tutulmuşlardır. Aktifleştirilmiş zeolitlerin tümünde, güçlü Lewis (1620, 1590 ve 1445 cm⁻¹) ve Bronsted (1530 cm⁻¹) asit bölgelerinde piridin adsorpsiyonuna atfedilen bantlar açıkça gözlenmiştir. [23,24] CBV21A (mordenit) zeoliti için 1645 cm⁻¹'de Bronsted asit bölgesine atfedilebilen ek bir bant daha gözlenmiştir [25]. Lewis asit bölgelerindeki piridin adsorpsiyonuna atfedilen 1445 cm⁻¹ civarındaki bant, desorpsiyon sıcaklığının 400 °C'ye kadar artmasıyla önemli ölçüde değişmemiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gözlemlenen davranış, piridin'in yüzey Lewis asit bölgelerine kuvvetli bir şekilde bağlandığını ve N₂ tarafından uzaklaştırılmadığını gösterir [26]. Tüm çalışmalar boyunca 400 °C'nin altındaki sıcaklıklarda Bronsted asit bölgesi bantlarının yoğunluğu çok az miktarda azalmıştır. Dolayısıyla aktiflenmiş zeolitlerdeki Lewis asit bölgelerindeki piridin molekülleri desorpsiyon bantları, Bronsted asit bölgelerinde desorpsiyona uğrayanlardan çok daha güçlüdür [27]. Bazı araştırmacıların [16, 28] bu pike hem Bronsted hem

de Lewis asit bölgelerinin bir katkısı olduğunu belirttiği gibi, 1490 cm⁻¹ etrafındaki üçüncü güçlü bant, fiziksel olarak adsorplanmış piridinden kaynaklanmaktadır [24]. Bu çalışmadan FTIR ile elde edilen sonuçlar, literatürde bildirilen farklı Si/Al oranlarına sahip zeolitler için elde edilenlerle benzer sonuçlardır [23–30].

4. Tartışma ve Sonuç

Numune hazırlama protokolü sayesinde, adsorbe edilmiş suyun etkisini ortadan kaldıran DRIFT-FTIR spektrumlarına dayalı olarak farklı zeolitlerin objektif karşılaştırmasını mümkün kılar. Farklı zeolit minerallerinin spektrumlarında O–H ve Si–O gerilmelerine ait bant alanlarının boyutları da karakteristiktir. Zeolit minerallerinin ve bileşenlerinin kalitatif olarak belirlenmesi sırasında, karışımlardaki zeolit minerallerinin tanımlanmasına yardımcı olan parmak izi bölgesine ait karakteristik absorpsiyon bantlarının konumu kullanılır. Bu gelişmelere dayanarak, endüstrinin birçok alanında zeolit analizinde kızılötesi spektrometrisinin uygulanmasını geliştirmek ve ayrıca diğer geleneksel analitik tekniklerle hâlihazırda analiz edilmiş örnekleri yeniden gözden geçirmek makul görünmektedir. Metodoloji, gözenekli numunelerin analizi için potansiyel olarak oldukça faydalı olabilir ve onu maliyet ve zaman açısından daha verimli hale getirebilir.

Zeolitlerin geniş endüstriyel uygulamaları nedeniyle, yüzey alanı kavramına ek olarak dokusal karakterizasyonun belirlenmesi gerekir, bu bağlamda gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı dikkate alınmalıdır. Si/Al oranı adsorban olarak kullanılan zeolitlerde yüzey seçiciliğini etkileyen ana etmendir. Zeolit katalitik aktivitesi ve seçiciliğinin, Si/Al oranındaki değişikliklerden güçlü bir şekilde etkilendiği görülmektedir. Si/Al oranı arttığında spesifik yüzey alanında bir azalma gözlenmiştir. Zeolitlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, Tip I ve IV izotermelerinin kombinasyonunu sergilemektedir. Gözenek boyut dağılımı, zeolitlerin hem mikro gözenekler hem de az miktarda mezo gözenekler içerdiğini göstermektedir.

Zeolit yüzeyinin doğasını daha iyi tanımlayabilmek için XRD, SEM, FTIR ve BET gibi analiz teknikleri birlikte uygulanmıştır. Zeolitlerin yüzey özellikleri, endüstrideki kataliz uygulamalarında oldukça önemlidir. Zeolitlerin BET özgül yüzey alanları, Si/Al molar oranlarının yüksek olması (SiO₂/Al₂O₃ mol oranı) nedeniyle yüksektir, ancak Si/Al oranı arttıkça özgül yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Ayrıca numunelerin FTIR spektrumları, aktif zeolit katalizörlerinde mevcut olan normal dört yüzütlü tetrahedral kafes yapısına (iç tetrahedral, PBU) ek olarak bir miktar ekstra kafes yapılarını (dış tetrahedral, SBU) içerdiklerini göstermiştir. Alüminyum ile bağlantılı hidroksil gruplarına

atfedilen FTIR spektrumlarında gözlemlenen 3660 cm^{-1} 'deki geniş band, bu ekstra kafes yapısını destekler niteliktedir. SEM analizlerinden kristal yapıya sahip zeolitlerin parçacık boyutlarının homojen küresel parçacıklardan oluştuğu ve parçacıkların birleşerek kümeleştiği görülmektedir. Aynı zamanda bu durum XRD desenleriyle de uyumludur.

Zeolitler geniş bir endüstriyel uygulama alanı bulabilen, smektit grubunun mikro gözenekli üyeleridir. Zeolitlerin kullanım alanlarındaki katalitik aktivitesi ve seçiciliği, katı yüzey asit-baz özelliği ile sınırlandırılabilir. Yüzeysel asit-baz özelliğinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerin güvenilirliği ve uygulanabilirliği büyük önem kazanmaktadır. Numune hazırlama protokolü, adsorbe edilen suyun etkisini ortadan kaldıran DRIFT-FTIR spektrumlarına dayalı olarak farklı zeolitlerin objektif karşılaştırmasını mümkün kılar. DRIFT yöntemi, dinamik adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecini kaydederek bunların izlenmesini sağlar. DRIFT ve amin titrasyon yöntemlerinin birlikte kullanıldığı bu çalışmada, ısı olarak aktifleştirilmiş zeolitlerin yüzeyi asidik olarak belirlenmiştir. Piridin yönteminin DRIFT adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, zeolitlerin kuvvetli Lewis asit bölgeleri ve zayıf Bronsted asit bölgeleri olduğunu göstermiştir. Amin titrasyon yöntemi, Si/Al oranı düştükçe toplam asitliğin arttığını ortaya koymuştur. Aktifleştirilmiş zeolitler ham zeolitlerle karşılaştırıldığında, aktif numunelerin asitliği bir miktar düşüş göstermiştir. Bu durum, suyun ve organik maddelerin zeolit yapısından tamamen uzaklaştırılmasına bağlanabilir.

Sentetik, yapay zeolitler farklı endüstriyel uygulamalarda en sık kullanılan malzemelerdir. Son yıllarda deterjan sanayisinde fosfat kullanımı çevre kirliliğine sebep olduğu için bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu sebeple sentetik zeolitler, deterjanlarda ve temizleyicilerde katkı maddesi olarak fosfatların yerine ve su yumuşatma uygulamalarında kullanılmaktadır. Genel olarak, yeşil kimya gereklilikleri göz önüne alındığında, zeolitler; petrokimyasal reaksiyonlar için katalizör olarak birçok çevresel kirleticinin uzaklaştırılmasında, absorban ve iyon değiştirici olarak endüstriyel atık suların arıtılmasında ve katkı maddesi olarak deterjan endüstrisinde kullanımları sebebiyle ümit verici malzemelerdir. Dolayısıyla bu makalede farklı zeolitlerin 4 farklı karakterizasyon yöntemi ile (XRD, SEM, FTIR ve BET yöntemleriyle) morfolojilerinin belirlenmesi ve çıkan sonuçların birbiri ile korelasyonu sonraki çalışmalara maliyet ve zaman açısından avantaj sağlayacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenen bir projenin (202015D19) bir parçasıdır.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Rogers, B., Adams, J., Pennathur, S. 2013. Nanotechnology: The Whole Story, CRC Press. Boca Raton, 395s.
- [2] Zecchina, A., Bordiga, S., Groppo, E. 2011. The structure and reactivity of single and multiple sites on heterogeneous and homogeneous catalysts: Analogies, differences, and challenges for characterization methods. ss. 1-27. Zecchina, A., Bordiga, S., Groppo, E., ed. 2011. Selective Nanocatalysts and Nanoscience: Concepts for Heterogeneous and Homogeneous Catalysis, Wiley, 348s.
- [3] Flanigen, E. M. 2001. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. ss 11-37. Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs P.A., Jensen, J.C. ed. 2001. Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier Science B.V., Netherlands, 1062s.
- [4] Kunkeler, P. J., Downing, R. S., Van Bekkum, H. 2001. The use of bulky molecules as probes for investigating the contributions of the external and internal pore-wall activities of zeolite catalysts. ss 987-1001. Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jensen, J.C. ed. 2001. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science B.V., Netherlands, 1062s.
- [5] Maesen, T., Marcus, B. 2001. The zeolite scene: An over-view. ss 1-9. Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jensen, J.C. ed. 2001. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science B.V., Netherlands, 1062s.
- [6] Volkov, D. S., Rogova, O. B., Proskurnin, M. A. 2021. Organic Matter and Mineral Composition of Silicate Soils: FTIR Comparison Study by Photoacoustic, Diffuse Reflectance, and Attenuated Total Reflection Modalities. Agronomy, 11(9),1-30.
- [7] Helfrecht, B. A., Semino, R., Pireddu, G., Auerbach, S. M., Ceriotti, M. 2019. A new kind of atlas of zeolite building blocks. The Journal of Chemical Physics, 151(15), 154112.
- [8] Gates, W. P., Komadel, P., Madejová, J., Bujdák, J., Stucki, J. W., Kirkpatrick, R. J. 2000. Electronic and structural properties of reduced-charge montmorillonites. Applied Clay Science, 16(5-6), 257-271.

- [9] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- [10] Su, L. 2019. Research Progress in Organosilane Modification of Clay Minerals. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 39(1), 124-130.
- [11] Valverde, J. L., Cañizares, P., Sun Kou, M. R., Molina, C. B. 2000. Enhanced thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La. *Clays and Clay Minerals*, 48(4), 424-432.
- [12] Wang, K., Wang, X., Li, G. 2006. Quantitatively study acid strength distribution on nanoscale ZSM-5, Microporous and Mesoporous Materials, 94, 325-329.
- [13] Akçay, M. 2004. FT-IR Spectroscopic Investigation of the Adsorption Pyridine on The Raw Sepiolite and Fe-Pillared Sepiolite from Anatolia, *Journal of Molecular Structure*, 694, 21-26.
- [14] Önal, M., Sarıkaya, Y. 2007. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders. *Powder Technology*, 172(1), 14-18.
- [15] Fan, M., Dai, D., Huang, B. 2012. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. *Fourier transform-materials analysis*, 3, 45-68.
- [16] Bardestani, R., Patience, G. S., Kaliaguine, S. 2019. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.
- [17] Flanigen, E.M., Szymanski, H.A., Khatami, H. 1971. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks, In: *Molecular Sieve Zeolites-I*. American Chemical Society, 16, 201-229.
- [18] Roy, B. N. 1990. Infrared Spectroscopy of Lead and Alkaline-Earth Aluminosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(4), 846-855.
- [19] Alosious Gonsago, C., Albert, H. M., Umamaheswari, R., Joseph Arul Pragasam, A. 2012. Spectral, optical, and thermal studies of pure and Zn (II)-doped L-histidine hydrochloride monohydrate (LHHC) crystals. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 110(2), 839-845.
- [20] Byrappa, K., Kumar, B.S. 2007. Characterization of zeolites by infrared spectroscopy. *Asian Journal of Chemistry*, 19(6), 4933-4935.
- [21] Tabassum, N., Rafique, U., Ashraf, M. A. 2018. Novel Method for Doping of Vanadium into Zeolites Synthesized from Industrial Refused Materials and Application for Environmental Remediation. *Ekoloji*, 27(106), 1519-1532.
- [22] Ali, M.A., Brisdon, B., Thomas, W.J. 2003. Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites having variable silicon-to-aluminum ratios. *Applied Catalysis A: General*, 252(1), 149-162.
- [23] Shirazi, L., Jamshidi, E., Ghasemi, M.R. 2008. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 43(12), 1300-1306.
- [24] Çağlar, B., Afşin, B., Çubuk, O., Tabak, A., Erdal, Eren., Porikli, S. 2010. Asit Aktifleştirilmiş Bentonit (Ünye) Numelerindeki Asidik Merkezlerinin Teşhisi. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 3(1), 73-89.
- [25] Abdul-Moneim, M., Abdelmoneim, A. A., Geies, A. A., Farghaly, S. O. 2018. Synthesis, Characterization and Application of Cancrinite in Ground Water Treatment From Wadi El-Assiuti Area, Assiut-Egypt. *Assiut University of Bulletin Environmental Researches*, 21(1), 23-40.
- [26] Vandegehuchte, B. D., Thybaut, J. W., Detavernier, C., Deduytsche, D., Dendooven, J., Martens, J. A., Marin, G. B. 2014. A Single-Event MicroKinetic assessment of n-alkane hydroconversion on ultrastable Y zeolites after Atomic Layer Deposition of alumina. *Journal of Catalysis*, 311, 433-446.
- [27] Van der Bij, H. E., Weckhuysen, B. M. 2015. Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7406-7428.
- [28] Costa, C., Dzikh, I.P., Lopes, J.M., Lemos, F., Ribeiro, F.R. 2000. Activity-acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Brønsted-type equations, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 154(1-2), 193-201.
- [29] Dai, Q., Zhu, Q., Lou, Y., Wang, X. 2018. Role of Brønsted acid site during catalytic combustion of methane over PdO/ZSM-5: Dominant or negligible? *Journal of Catalysis*, 357, 29-40.
- [30] Kianfar, E., Hajimirzaee, S., Mehr, A. S. 2020. Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: a review. *Microchemical Journal*, 156(104822), 1-9.