

AKÜ FEMÜBİD 16 (2016) 031201 (521-530)
DOI: 10.5578/fmbd.34214

AKU J. Sci. Eng. 16 (2016) 031201 (521-530)

Araştırma Makalesi / Research Article

Al-MCM-41 Tipi Mezogözenekli Katalizörlerin Hidrotermal ve Sonokimyasal Yöntemle Sentezi ve Katalitik Uygulaması

Pınar Acar Bozkurt¹, Ümran Gedikli¹

¹ Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara.
e-posta: p3acar@hotmail.com

Geliş Tarihi: 26.05.2016 ; Kabul Tarihi: 01.11.2016

Özet

Bu çalışma kapsamında alüminyum metali ile desteklenmiş Al-MCM-41 tipi mezogözenekli katalizörler hidrotermal ve sonokimyasal olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörlerin yapısı X-ışını kırınım deseni (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve Brunauer Emmett Teller (BET) metotları ile karakterize edilmiş ve karakterizasyon sonuçları incelenerek, farklı sentez metotlarının katalizörlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sonokimyasal yöntemle sentezlenen katalizörlerin daha düzenli kristal yapısına, yüksek yüzey alanına ve mezogözenek dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Düzgün gözenek boyut dağılımı ve yüksek yüzey alanına sahip MCM-41 katalizörü yeterli katalitik aktiviteye sahip olmadığı için, alüminyum metali kullanılarak silis yapısının modifikasyonu ile katalitik aktivitenin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla elde edilen Al-MCM-41 atık cep telefonu devre kartlarının pirolizinde katalizör olarak kullanılarak sıvı ürün verimi üzerine katalitik etkisi araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler

Al-MCM-41;
hidrotermal yöntem;
sonokimyasal yöntem;
mezogözenekli
katalizör; sentez;
karakterizasyon

Synthesis of Al-MCM-41 Type Mesoporous Catalyst by Hydrothermal and Sonochemical Methods and Its Catalytic Application

Abstract

In the scope of this study, MCM-41 type mesoporous catalysts supported by aluminum were synthesized using two different methods, namely, hydrothermal and sonochemical methods. All synthesized catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS) and Brunauer Emmett Teller (BET) methods. The effects of the different synthesis methods on the physical properties of catalysts were determined by investigating the characterization results. According to the obtained results, the catalysts synthesized by sonochemical methods were found to have regular crystalline structures, high BET surface areas and pore size distributions in the mesopore range. It was aimed to increase the catalytic activity by modification of the silica structure using aluminum metal since the MCM-41 catalyst with a regular pore size distribution and high surface area did not have sufficient catalytic activity. For this purpose, the catalytic effect of the synthesized Al-MCM-41 on liquid yield was investigated using as a catalyst in the pyrolysis of waste mobile phone circuit boards.

Keywords

Al-MCM-41;
hydrothermal method;
sonochemical method;
mesoporous catalys;
synthesis;
characterization

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Yüksek yüzey alanlarına, uygun boyutlarda düzgün gözenek dağılımlarına ve yüksek ısı, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip oldukları bilinen silikat yapıları M41S ailesi katalizörleri ilk olarak 1992 yılında Mobil araştırma grubu (Mobil Research and

Development Corporation) tarafından sentezlenmiştir [Kresge et al. 1992]. M41S ailesi tek boyutlu hegzagonal (altıgen) gözenekli MCM-41, üç boyutlu kübik gözenekli MCM-48 ve tabakalı (lamelar) yapıdaki MCM-50 katalizörlerinden oluşmaktadır [Beck et al. 1992; Vartuli et al. 1994].

Bu katalizörlerin gözenekleri kristal yapıdadır ancak gözenek duvarları amorfudur. Bu nedenle gözenekleri ve gözenek duvarları kristal yapıda olan, sınırlı gözenek yapısına sahip mikrogözenekli zeolitlerden farklılık gösterdiği için daha geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Ayrıca, moleküler elek özelliği taşımaları, yüksek sıcaklıklarda (~900°C) yapı kararlılıklarını korumaları, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları ve çok sayıda aktif merkez içermelerinden dolayı; karbon içerikli bileşiklerin seçimli katalitik indirgeme ve katalitik piroliz reaksiyonlarında başarıyla kullanılabilirler [Adam et al. 2006].

M41S ailesinden olan mezogözenekli malzemeler göz önüne alındığında kontrol edilebilir gözenek yapısına sahip olması, yüzey özelliklerinin kolaylıkla değiştirilebilmesi, istenilen reaksiyona bağlı olarak katalitik özelliklerinin geliştirilebilmesi, hidrotermal ve kimyasal kararlılığının olması MCM-41 malzemesinin katalizör ya da katalizör için destek malzemesi olarak kullanılmasında tercih edilmesini sağlamıştır [Selvam et al. 2001]. MCM-41 sentezinde, yüzey aktif madde, silika kaynağı ve çözücü olmak üzere üç ana bileşen kullanılmaktadır. En çok kullanılan yüzey aktif madde uzun alkil zincirli kuaterner amonyum iyonlarıdır. Sulu çözeltide yüzey aktif madde iyonları polar su molekülleri ile ters etkileşimi minimize etmek üzere birleşirler. Bu birleşme sonucu oluşan yapı "misel" olarak adlandırılmaktadır. Silika kaynağının bulunduğu çözelti misellerin bulunduğu ortama eklendiğinde elektrostatik çekimden dolayı miseller tek tabaka halinde silika ile kaplanmaya başlar ve bunun sonucunda miseller arasındaki itmeler azalır. Silika kaplanmış miseller kondensasyon ile birleşirler. Kalsinasyon işlemi ile sentezlenen malzemenin içerisindeki organikler yakılarak (CO₂, NO_x ve su buharı çıkışı) uzaklaştırılır ve tamamen mezogözenekli bir malzeme elde edilir [Vartuli et al. 1994].

MCM-41 tipi mezogözenekli malzemeler yüksek BET yüzey alanı değerlerine sahip olmalarına karşı, tek başına kullanıldıklarında istenilen ölçüde aktivite gösterememektedirler. Aktivitenin artırılması için, yapıya heteropoli asitler, sülfonik

asitler, metal veya metal oksit gibi kimyasal olarak aktif maddelerin eklenmesi gerekmektedir. MCM-41'in mezogözenekli molekül yapısına Al, Fe, Cu, Mo, Co, Ni, Mn, V, Ti, Zr ve Ce gibi çeşitli metal iyonları katılarak katalitik performans önemli ölçüde artırılır [Chaudhari et al. 2001; Lewandowska et al. 2002; Corma et al. 1997; Ocelli et al. 1999; Laha et al. 2002; Kong et al. 2004]. Metal destekli MCM-41 malzemelerin tipik özellikleri yüksek oranda mezogözenekliliğe, termal ve hidrotermal kararlılığa, geniş yüzey alanına ve güçlü asiditeye sahip olmalarıdır. Bu sebeple büyük moleküllerin sentezi ve dönüşümü reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır [Corma 1997; Kwak et al. 2006; Ghodke et al. 2015; Han et al. 2001].

MCM-41 yapısına alüminyum eklenmesi mezogözenekli silika moleküler yapıdaki gözeneklerin spesifik katalitik aktivitesini, iyon değişim kapasitesini ve asitliğini artırır [Corma et al. 1994]. Bu nedenle, yüksek oranda Al metalinin MCM-41'in silikalı yapısına eklenmesi ile elde edilen mezogözenekli yapılar farklı uygulama alanlarında kullanılabilir. Katalitik hidrokarbon reaksiyonları için materyallerin mezogözeneklerinde asidik kısımların bulunması gerekli bir koşul olduğundan silika yapı içine alüminyumun eklenmesine yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır [Antonakou et al. 2006; Makhlid et al. 2010; Zanjanchi ve Asgari 2004]. Bu tip mezogözenekli materyallerin gözenek düzeni, gözenek boyut dağılımı, hidrotermal kararlılık, mekanik dayanıklılık ve silanol grup içeriği gibi fizikokimyasal özellikleri sentez yöntemine çok bağlıdır [Hui ve Chao 2006].

Literatürde Al metali ile desteklenmiş MCM-41 yapıları farklı yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir [Sekkiou et al. 2013; Bhattacharyya et al. 2003; Busio et al. 1995; Aguado et al. 2000; Eimer et al. 2002]. Bu yöntemler uzun süreçli ve maliyetlidir. Son zamanlarda, ses dalgalarının kullanıldığı sonokimyasal yöntem farklı materyallerin sentezinde yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. Ultrasonik ses dalgalarının etkisi MCM-41 yapılarının sentezi ve modifikasyonu için de kullanışlıdır. Bu yöntem malzeme sentezi dahil

olmak üzere birçok kimyasal proste kullanılmaktadır. Sonokimyanın etkisi bir sıvı içinde kabarcıkların sürekli oluşumu, büyümesi ve içe doğru çökmesini içeren kavitasyon olgusuyla açıklanır [Suslick, 1990]. Yerel olarak oluşan yüksek sıcaklık ve basınç aşırı hızlı soğutma ile birleşerek farklı koşullar altında kimyasal reaksiyonların devamı için özel bir ortam oluşturur. Farklı materyallerin sentezinde kullanılan sonokimyasal yöntem, metallerin yapı içinde daha iyi dağılmasını ve reaksiyon süresinin kılmasını sağlar [Suslick, 1995].

Bu çalışmada, hidrotermal yöntem ve sonokimyasal yöntem olmak üzere iki farklı metot kullanılarak alüminyum metali ile desteklenen yüksek BET yüzey alanlarına sahip, mezogözenekli Al-MCM-41 katalizörlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Farklı sentez metotlarıyla elde edilen katalizörlerin kristal yapılarının incelenmesi için X-ışını kırınım metodu (XRD); parçacık yapılarının incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM); kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) metodu; yüzey alanları ve gözenek dağılımlarının incelenmesi için ise BET metodu kullanılmıştır. Elde edilen katalizörlerin çevreye zararlı atıkların piroliz işlemiyle değerlendirilmesinde zeolit yerine alternatif olarak kullanılması hedeflenmiştir. Piroliz işlemi sırasında zeolitlerin mikrogözenekleri içinde sıklıkla difüzyon problemleri yaşandığından buna alternatif olarak kontrollü gözenek yapısı ve homojen boyut dağılımına sahip, kararlı yapıda olan Al-MCM-41 tipi mezogözenekli katalizörlerin kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla elde edilen Al-MCM-41 katalizörleri atık cep telefonu devre kartlarının pirolizinde kullanılarak sıvı ürün verimi üzerine katalitik etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, sentez yönteminin katalizör performansı üzerine etkisi de incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Sentez aşamasında silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi (kütlice % 27 SiO₂, % 8 Na₂O, % 65 H₂O, Merck), yüzey aktif madde olarak setil trimetil amonyum bromid (CTMABr) (%99 saflıkta, Merck), çözücü olarak destile su, alüminyum kaynağı olarak

da Al(NO₃)₃.9H₂O (%95 saflıkta, Merck) kullanılmıştır.

2.1. Katalizörlerin sentezi

Çalışma kapsamında yapısında 0,2 mol oranında Al/Si içermesi hedeflenen Al-MCM-41 katalizörleri hidrotermal ve sonokimyasal yöntemle sentezlenmiştir.

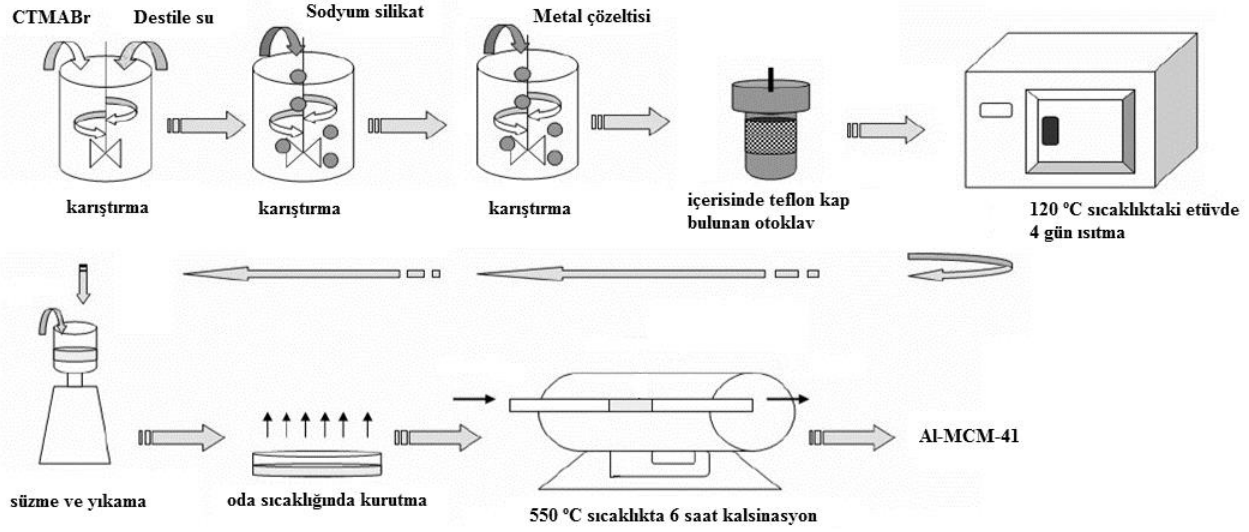
Al-MCM-41-1 katalizörü hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bu metotta öncelikle 13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) ile 70 mL destile su manyetik karıştırıcı yardımıyla bir saat karıştırılarak mümkün olduğunca homojen bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen yüzey aktif madde çözeltisine 11,3 mL sodyum silikat eklenerek yaklaşık iki saat karıştırılarak bir jel elde edilmiştir. Al/Si mol oranı 0,2 olacak şekilde tartılan Al(NO₃)₃.9H₂O destile suda çözülmüş ve yavaş yavaş elde edilen jele eklenmiştir. Homojenleşmesi için bir saat daha manyetik karıştırıcı ile karıştırılan jel kıvamına gelmiş karışım, içerisinde teflon kap bulunan dışı paslanmaz çelikten oluşan bir otoklava konulmuş ve 120°C sıcaklıktaki etüvde dört gün bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan karışım vakumlu filtrasyon sistemi yardımıyla süzölmüş, elde edilen katı ürün üzerinden destile su geçirilerek yıkanmıştır. Saat camına alınan katı ürün oda sıcaklığında bir gün bekletilerek kurutulmuş ve daha sonra 550°C sıcaklıkta 6 saat kalsine edilmiştir.

Al-MCM-41-2 katalizörü ise sonokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Bu yöntemde Sonics VCX 750 model sonikatör kullanılmıştır. Deneyler, sıcaklık ve zaman kontrol edilerek 750 W gücünde ve 20 kHz frekansta ses dalgaları yardımıyla gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 13,2 g yüzey aktif madde 70 mL destile su ile sonikatör yardımıyla 15 dakika karıştırılarak yüzey aktif madde çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltiliye 11,3 mL sodyum silikat eklenerek 15 dakika sonikatör yardımıyla karıştırılarak bir jel elde edilmiştir. 0,2 mol Al/Si oranına göre tartılan Al(NO₃)₃.9H₂O destile suda çözülerek elde edilen jele eklenmiş ve 15 dakika daha sonikatör yardımıyla karıştırılmıştır. Jel, içerisinde teflon kap bulunan dışı paslanmaz

çelikten oluşan bir otoklava konulmuş ve 120°C sıcaklıktaki etüvde dört gün beletilmiştir. Daha sonra karışım vakumlu filtrasyon sistemi yardımıyla süzölmüş, elde edilen katı ürün üzerinden destile su geçirilerek yıkanmıştır. Saat camına alınan bu ürün oda sıcaklığında bir gün beletilerek kurutulmuş ve 550°C sıcaklıkta 6 saat kalsine edilmiştir.

Al metali ile desteklenmiş MCM-41 katalizörlerinin sentez basamaklarının şematik gösterimi Şekil 1'de verilmektedir. Hidrotermal ve sonokimyasal

yöntemle sentez basamakları aynı olmakla birlikte hidrotermal yöntemde jel karışımı elde etmek için karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda yapılırken sonokimyasal yöntemde sonikatör yardımıyla yapılmaktadır.



Şekil 1. Al-MCM-41 katalizörünün sentez basamaklarının şematik gösterimi

2.2. Katalizörlerin karakterizasyonu

Katalizörlerin XRD grafikleri Rigaku Ultima-IV difraktometresinde Cu K α ışınması ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) kullanılarak 0,02 adım aralığı ve 0,15 °/dk tarama hızı ile $2\theta = 10-90^\circ$ aralığında elde edilmiştir. Katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Quantochrome-Nova 2200e cihazı ile elde edilmiştir. Ölçümler başlamadan önce numunelere vakumda 110 °C'da 18 saat boyunca degas işlemi yapılmıştır. Katalizörlerin BET yüzey alanı değerleri 0,05-0,3 bağıl basınç (P/P_0) aralığında N $_2$ adsorpsiyon verileri kullanılarak çoklu nokta yöntemi ile belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin morfolojik yapısını belirlemek amacıyla yapılan SEM analizleri ise QUANTA 400F Field Emission SEM marka cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Numuneler 250 Å kalınlığında altınla kaplanmış, SEM fotoğrafları 20 kV voltaj uygulanarak 5000, 10000, 20000 ve 50000

büyütme oranları ile çekilmiştir. Katalizör içerisindeki metal konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılan EDS analizleri de QUANTA 400F Field Emission SEM Marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

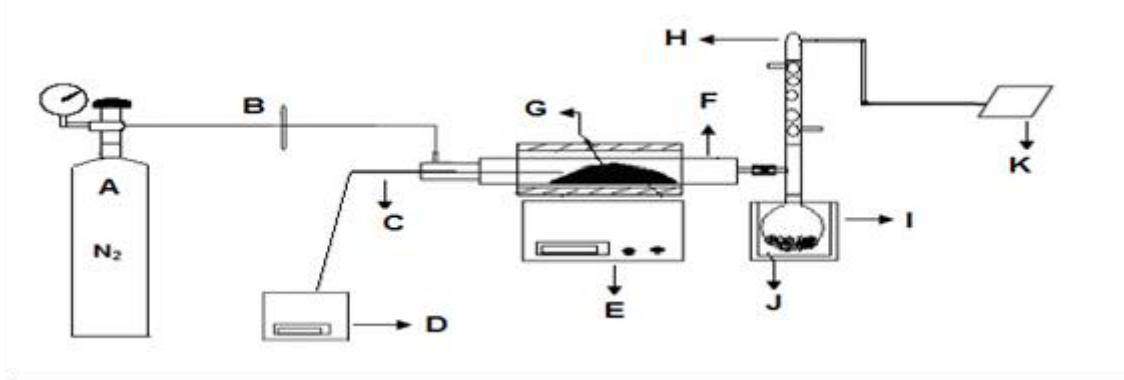
2.3. Katalizörün etkinliğinin araştırılması

Hidrotermal ve sonokimyasal yöntemle sentezlenen Al-MCM-41 katalizörleri atık cep telefonlarının devre kartlarının pirolizinde kullanılarak sıvı ürün verimi üzerine katalitik etkisi araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan atık cep telefonlarının devre kartları Ankara'da bulunan Evciler Kimya Elektronik Atık Fabrikası'ndan toz halinde temin edilmiştir. Piroliz deneylerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 2'de verilmiştir [Bozkurt et al. 2016].

Deneyler, sıcaklık programlı elektrikli bir piroliz fırını yardımıyla ısıtılan sabit yataklı bir reaktörde

gerçekleştirilmiştir. Ortamın sıcaklığı reaktör içine yerleştirilen termocuft ile ölçülmüştür. Deneysel sırasında sistemden 20 cm³/min akış hızında azot gazı geçirilmiştir. Cep telefonu devre kartı için verimin en yüksek olduğu sıcaklık olan 700°C’de katalizörlü ortamda piroliz deneyleri yapılmıştır. Piroliz işleminde en uygun katalizör oranı olan %1 oranında Al-MCM-41-1 ve Al-MCM-41-2 katalizörleri elektronik atık örneği ile birlikte piroliz

edilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen ürünleri sıvı olarak kazanmak için reaktör çıkışına geri soğutucu yerleştirilmiştir. Toplama kabında biriken sıvı ürün sürekli soğutularak elde edilen sıvı ürünün kaybı en aza indirilmeye çalışılmıştır.

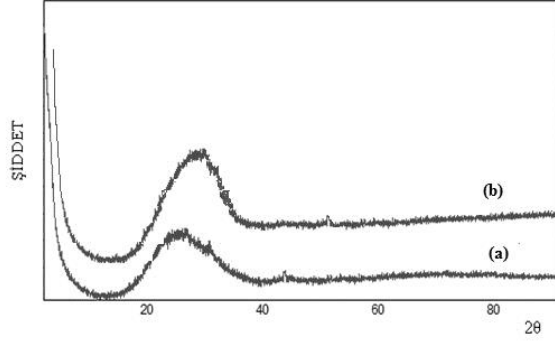


Şekil 2. Piroliz sisteminin şematik gösterimi (A) azot gazı tüpü, (B) rotametre, (C) termocuft, (D) sıcaklık kontrol birimi, (E) borusal fırın, (F) reaktör, (G) numune, (H) kondansatör, (I) soğutma ünitesi, (J) sıvı ürün toplama haznesi, (K) gaz ürün toplama haznesi

3. Bulgular ve Tartışma

Hidrotermal ve sonokimyasal yöntemle sentezlenen 0,2 mol Al/Si oranına sahip Al-MCM-41 katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 3’de verilmiştir. Alüminyum içerikli bu katalizörlerin XRD analizinde $2\theta = 10-90^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. X-ışını kırınım desenlerinde MCM-41 hegzagonal yapısına ait ana karakteristik pikin korunduğu gözlemlenirken Al yapısına ait pik gözlenmemiştir. Ayrıca yaklaşık $2\theta = 20-30^\circ$ açısı aralığında amorf silika yapısına ait pik gözlenmektedir. Literatürden elde edilen veriler göz önüne alınarak, XRD grafiğinden MCM-41 yapısına yerleştirilen alüminyum kaynaklarının MCM-41’in karakteristik yapısını bozmadığı belirlenmiş ve Al-MCM-41 numunelerinde gözlenen bu davranışın alüminyum kaynağının MCM-41’in kristal örgü ağına homojen bir şekilde yerleşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [Bagshaw ve Testa 2000; Lindlar et al. 2000].

Sonokimyasal yöntemle sentezlenen katalizöre ait ana pik şiddetinin hidrotermal yöntemle sentezlenen katalizöre ait pik şiddetine oranla daha şiddetli olduğu görülmektedir. Buradan da katalizör sentezinde sonokimyasal yöntem kullanılarak daha düzgün kristal yapısında katalizörler elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Literatürden de sonokimyasal işlem ile daha düzgün ve kararlı kristal yapıların oluştuğu bilinmektedir [Suslick, 1995].



Şekil 3. Hidrotermal yöntemle sentezlenen (a) Al-MCM-41-1 ve sonokimyasal yöntemle sentezlenen (b) Al-MCM-41-2 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

Tablo 1’de katalizörlerin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özellikleri verilmiştir. Tablodaki d_{100} değeri kristal düzlemler arasındaki mesafeyi; a değeri ise karakteristik örgü parametresini ifade etmektedir. Tablo 1’de Al-MCM-41-1 ve Al-MCM-41-2 için bulunan “ d_{100} ” ve “ a ” değerlerinin literatürle benzer olduğu görülmektedir [Busio et al. 1995; Aguado et al. 2000; Eimer et al. 2002].

Tablo 1. Al-MCM-41 katalizörlerinin kristal özellikleri

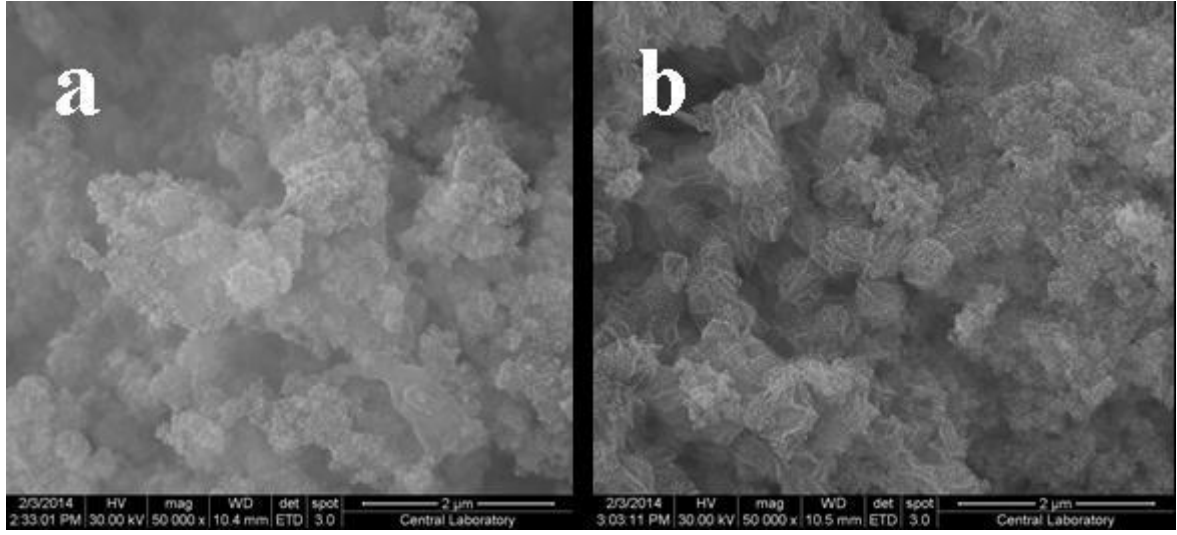
Katalizör	2θ	d_{100} (nm)	a_0 (nm)*
Al-MCM-41-1	2,35	3,47	4,01
Al-MCM-41-2	2,48	3,92	4,53

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

Kristal örgü parametresi (a) iki birim kristal hücrenin merkezleri arasındaki uzaklıkları ifade

etmekte ve birim kristal hücrenin boyutları hakkında bilgi vermektedir. Tablo 1’deki veriler incelendiğinde alüminyum destekli MCM-41 katalizörleri için sonokimyasal metot ile sentezlenen katalizörün kristal hücrelerinin daha geniş olduğu görülmektedir. Sonokimyasal metot ile sentezlenen Al-MCM-41 katalizörü için elde edilen bu sonuç, yapıya eklenen alüminyumun kristal yapı içine girerek birim hücre boyutlarını arttırdığını göstermektedir. XRD grafiklerinden elde edilen tüm bu sonuçlar, MCM-41 katalizörüne sonokimyasal metot ile alüminyum eklemenin hidrotermal metoda oranla daha başarılı olduğunu göstermektedir.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen Al-MCM-41-1 ve sonokimyasal yöntemle sentezlenen Al-MCM-41-2 katalizörleri için SEM fotoğrafları Şekil 4’de verilmiştir. Katalizörlerin SEM fotoğrafları incelendiğinde, her iki katalizörün parçacıklarının kristal yapıda olduğu ve parçacık çaplarının 30 nm’nin altında olduğu görülmektedir. Al-MCM-41-1 katalizörünün genellikle parçacık boyutunun homojen olmadığı küresel parçacıklardan oluştuğu ve parçacıkların birleşerek kümeleştiği görülmektedir. Al-MCM-41-2 katalizörünün daha homojen ve küresel parçacıklardan oluştuğu ve parçacıkların birbirleriyle birleşerek kümeleşmediği görülmektedir. Sonokimyasal yöntemle sentezlenen katalizör için elde edilen bu sonuç XRD sonucuyla da uyumludur.



Şekil 4. Hidrotermal yöntemle sentezlenen (a) Al-MCM-41-1 ve sonokimyasal yöntemle sentezlenen (b) Al-MCM-41-2 katalizörlerinin SEM fotoğrafları

Her iki katalizörde sentez çözeltisindeki Al/Si molar oranı 0,2 olacak şekilde hazırlanmış ve sentezlenen katalizörlerin EDS analizleri ile belirlenen atomik yüzde bileşim değerleri Tablo 2' de verilmiştir. Farklı yöntemlerle sentezlenen iki katalizör için de Al/Si oranı analizde, sentezden daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, yıkama işlemi sırasında Si kaybının olduğunu göstermiştir.

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek hacimleri Tablo 2'de verilmiştir. Al-MCM-41-1 ve Al-MCM-41-2, katalizörlerinin BET yüzey alanları sırasıyla 346 m²/g ve 369 m²/g olarak bulunmuştur. BET bulguları hidrotermal metot ile sentezlenen katalizörün sonokimyasal metot ile sentezlenen katalizöre kıyasla daha düşük BET yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir. Hidrotermal sentez ile yapıya metal eklendiğinde karakteristik MCM-41 yapısı bozulur ve çöken silikat grupları gözenekleri kısmen kapar. Bunun sonucunda, gözenek iç duvarlarının bloke olması yüzey alanın azalmasına neden olur[Wang et al. 2008]. Benzer şekilde hidrotermal metot ile sentezlenen katalizörde çöken silikat grupları gözenekleri kısmen kapatarak gözenek hacminin de düşmesine neden olmuştur. Sentezlenen metal destekli MCM-41 tipi malzemelerde hegzagonal yapıya metal eklenebilmesi için yüzey alanı ve gözenek hacminin yüksek değerlerde olması önemli bir faktördür. Bu değerlerin yüksek olması malzemenin katalizör olarak kullanılabilmesi için

geniş bir alan sağlar. Gözenek yapısı açısından bakıldığında Al-MCM-41'in mezogözenekli yapısı katalizör olarak kullanım için aktif alüminyum malzemelerden daha uygundur.

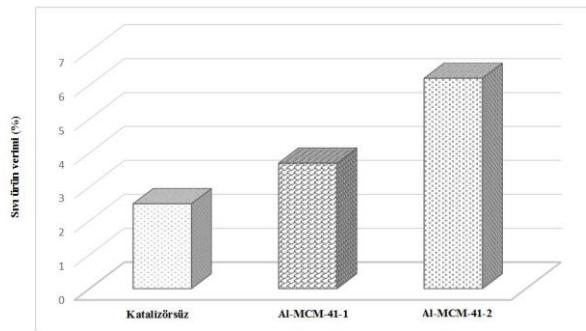
Tablo 2. Al-MCM-41 katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek hacmi dağılımları

Katalizörler	Al/Si mol oranı (çözelti)	Al/Si mol oranı (katı)*	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
Al-MCM-41-1	0,2	0,23	346	0,176
Al-MCM-41-2	0,2	0,26	369	0,898

* EDS analizi ile belirlenmiştir.

Hidrotermal ve sonokimyasal yöntemle sentezlenen Al-MCM-41 tipi mezogözenekli yapılar elektronik atıkların piroliz yöntemiyle geri dönüşümünde katalizör olarak kullanılarak sıvı ürün verimi üzerine katalitik etkisi araştırılmıştır. Elektronik atıkların geri dönüşümü sadece atıkların bertarafı açısından değil aynı zamanda değerli materyallerin geri kazanımı açısından da önemlidir. Saf metaller yerine geri dönüştürülmüş materyallerin kullanılması öncelikle enerji tasarrufu sağlamaktadır. Elektronik atıklar içerdikleri tehlikeli materyaller nedeniyle eğer atık değerlendirilmesi aşamasında doğru olarak işlenmezse çevre sorunlarına sebep olabilirler. Günümüzde hızla gelişen teknolojiyle birlikte cep telefonu atıkları elektronik atıklar içinde önemli bir payı

oluşturmaktadır. Cep telefonunda bulunan devre kartlarına geri dönüşüm yöntemlerinden piroliz işlemi uygulanarak hem birincil kaynaklar korunmakta hem de enerji tasarrufu elde edilebilmektedir. Ön çalışmalarda, cep telefonu devre kartlarına sabit yataklı reaktörde farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanarak optimum koşullar belirlenmiştir [Atasever et al. 2015]. 700°C sıcaklıkta yapılan piroliz işleminde en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Literatürde bu tür atıkların piroliz işleminde katalizör olarak zeolit kullanılmıştır [Hall ve Williams 2008]. Piroliz işlemi sırasında zeolitlerin mikrogözenekleri içinde sıklıkla difüzyon problemleri yaşandığından buna alternatif olarak Al-MCM-41 tipi mezogözenekli katalizörlerin kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla sıvı ürün verimini daha da arttırmak için belirlenen sıcaklıkta ortama %1 oranında sentezlenen Al-MCM-41 katalizörleri eklenerek piroliz işlemi yapılmıştır. Katalizör varlığında yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürün verimlerinin değişimi Şekil 5’de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, Al-MCM-41 tipi mezogözenekli katalizörlerin kullanımı sıvı ürün veriminde artışa neden olmuştur. Ayrıca sentez yönteminin katalizör performansı üzerine etkisi incelendiğinde sonokimyasal yöntemin daha etkili olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5. Cep telefonu devre kartlarının pirolizinde sıvı ürün verimine Al-MCM-41 katalizörlerinin etkisi

4. Sonuç

Çalışma kapsamında alüminyum metali ile desteklenmiş Al-MCM-41 tipi mezogözenekli katalizörler hidrotermal ve sonokimyasal metotlar kullanılarak sentezlenmiş ve metotlar

karakterizasyon sonuçları incelenerek karşılaştırılmıştır. Sonokimyasal metot ile sentezlenen katalizörün (Al-MCM-41-2) düzenli kristal yapısına, yüksek BET yüzey alanına (369 m²/g) ve yüksek gözenek hacmine (0,898 cm³/g) sahip olduğu ve yapıya Al/Si molar oranı 0,26 olacak şekilde alüminyum eklendiği görülmüştür. Hidrotermal metot ile sentezlenen katalizörde ise (Al-MCM-41-1) yüzey alanı 346 m²/g’a, gözenek hacmi ise 0,176 cm³/g’a düşmüştür. SEM görüntülerinde ise sonokimyasal metot ile sentezlenen Al-MCM-41-2 katalizör parçacıklarının daha homojen olduğu ve parçacıkların kümeleşmediği, hidrotermal metotla sentezlenen Al-MCM-41-1 katalizöründe ise parçacıkların kümeleştiği ve homojenliğin azaldığı gözlenmiştir. Tüm bu bulgular, sonokimyasal metotla yapıya alüminyum eklemenin hidrotermal metoda oranla daha başarılı olduğunu göstermektedir.

Son olarak, elde edilen Al-MCM-41 katalizörleri elektronik atıkların pirolizinde kullanılarak katalitik etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bu tip mezogözenekli katalizörlerin kullanımı ile sıvı ürün veriminde artış olmuştur. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar neticesinde sıvı ürün veriminde sonokimyasal yöntemin daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür

Çalışmaya gösterdikleri katkılarından dolayı Prof. Dr. Zarife Mısırlıoğlu ve Prof. Dr. Muammer Canel’e teşekkürü borç biliriz. Bu çalışma Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından “12B4240007” proje numarası ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

Adam, J., Antonakou, E., Lappas, A., Stöcker, M., Nilsen, M. H., Bouzga, A., Hustad, J. E. and Øye, G., 2006. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, **96**, 93–100.

- Aguado, J., Serran, D.P. and Escola, J. M., 2000. A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, **34**, 43-54.
- Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M. H., Bouzga, A. and Stöcker, M., 2006. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. *Fuel*, **85**, 2202-2212.
- Atasever, Ş., Bozkurt, P. A. and Canel, M., 2015. Pyrolysis of waste printed circuit board particles. *International Journal of Energy Optimization and Engineering*, **4**, 73-78.
- Bagshaw, S. A. and Testa, F., 2000. Wairakei geothermal silica, a low cost reagent for the synthesis of mesostructured M41S aluminosilicate molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, **39**, 67-75.
- Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., Chu, C., Olson, D., Sheppard, E., McCullen, S., Higgins, J. and Schlenker, J., 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of American Chemical Society*, **114**, 10834-10843.
- Bhattacharyya, K. G., Talukdar, A. K., Dasa, P. and Sivasanker, S., 2003. Al-MCM-41 catalysed alkylation of phenol with methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **197**, 255-262.
- Bozkurt, P. A., Tosun, O. and Canel, M., 2016. The synergistic effect of co-pyrolysis of oil shale and low density polyethylene mixtures and characterization of pyrolysis liquid. *Journal of the Energy Institute*, In press (DOI: 10.1016/j.joei.2016.04.007)
- Busio, M., Janchen, J. and van Hooff, J. H. C., 1995. Aluminum incorporation in MCM-41 mesoporous molecular sieves. *Microporous Materials*, **5**, 211-218.
- Chaudhari, K., Bal, R., Srinivas, D., Chandwadkar, A. J. and Sivasanker, S., 2001. Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titanioand zirconsilicate MCM-41 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, **50**, 209-218.
- Corma, A., Martinez, A. and Martinez-Soria V., 1997. Hydrogenation of aromatics in diesel fuels on Pt/MCM-41 catalysts. *Journal of Catalysis*, **169**, 480-489.
- Corma, A., 1997. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, **97**, 2373-2419.
- Corma, A., Fornes, V., Navarro, M. T. and Perez-Pariente, J., 1994. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. *Journal of Catalysis*, **148**, 569-574.
- Eimer, G. A., Pierella, L. B., Monti, G. A. and Anunziata, O. A., 2002. Synthesis and characterization of Al-MCM-41 and Al-MCM-48 mesoporous materials. *Catalysis Letters*, **78**, 65-75.
- Ghodke, S., Patel, R. and Chudasama, U., 2015. Mesoporous Zr-MCM-41 and Ti-MCM-41 as solid oxidation catalysts in the synthesis of epichlorohydrin. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, **4**, 18735-18743.
- Hall, W. J. and Williams, P. T., 2008. Removal of organobromine compounds from the pyrolysis oils of flame retarded plastics using zeolite catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **81**, 139-147.
- Han, Y., Xiao, F., Wu, S., Sun, Y., Meng, X., Li, D, Lin, S., Deng, F. and Ai, X., 2001. A novel method for incorporation of heteroatoms into the framework of ordered mesoporous silica materials synthesized in strong acidic media. *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 7963-7966.
- Hui, K. S. and Chao, C. Y. H., 2006. Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH. *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1135-1148.

- Kong, Y., Zhu, H., Yang, G., Guo, X., Hou, W., Yan, Q., Gu, M. and Hu, C., 2004. Investigation of the structure of MCM-41 samples with a high copper content. *Advanced Functional Materials*, **14**, 816-820.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartulli, J. C. and Beck, J. S., 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, **359**, 710-712.
- Kwak, J. H., Herrera, J. E., Hu, Z. J., Wang, Y. and Peden, C. H. F., 2006. A new class of highly dispersed VO_x catalysts on mesoporous silica: Synthesis, characterization, and catalytic activity in the partial oxidation of ethanol. *Applied Catalysis*, **300**, 109-119.
- Laha, S. C., Mukherjee, P., Sainkar, S. R. and Kumar, R., 2002. Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties. *Journal of Catalysis*, **207**, 213-223.
- Lewandowska, A., Monteverdi, S., Bettahar, M. and Ziolek, M., 2002. MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel—physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **188**, 85-95.
- Lindlar, B., Kogelbaue, A. and Prins, R., 2000. Chemical, structural, and catalytic characteristics of Al-MCM-41 prepared by pH-controlled synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, **38**, 167-176.
- Makhlid, I. A., Mohamed, R. M., El-Midany, A. A., Ibrahim, I. A. and El-Mossal, E. H., 2010. Preparation and characterization of nanosized Al-MCM-41 using different silica sources. *Journal of Environmental Science and Engineering*, **4**, 21-28.
- Ocelli, M. L., Biz, S. and Auroux, A., 1999. Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure. *Applied Catalysis A: General*, **183**, 231-239.
- Sekkiou, H., Hamacha, R., Ali-Dahmane, T., Morsli, A. and Bengueddach, A., 2013. The effect of the method of copper incorporation on the structure of Si-MCM-41 and Al-MCM-41. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, **15**, 93-99.
- Selvam, P., Bhatia, S. K. and Sonwane, C. G., 2001. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **40**, 3237-3261.
- Suslick, K. S., 1990. Sonochemistry. *Science*, **247**, 1439-1445.
- Suslick, K. S., 1995. Applications of ultrasound to materials chemistry. *MRS Bulletin*, **20**, 29-34.
- Wang, X., Jia, J., Zhao, L. and Sun, T., 2008. Mesoporous SBA-15 supported iron oxide: A potent catalyst for hydrogen sulfide removal. *Water, Air and Soil Pollution*, **193**, 247-257.
- Vartuli, J. C., Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Chu, A. S., McCullen, S. B., Johnson, I. D. and Sheppard, E. W., 1994. Synthesis of mesoporous materials: liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates. *Chemistry of Materials*, **6**, 2070-2077.
- Vartuli, J. C., Schmitt, K. D., Kresge, C. T., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., McCullen, S. B., Hellring, S. D., Beck, J. S., Schlenker, J. L., Olson, D. H. and Sheppard, E. W., 1994. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chemistry of Materials*, **6**, 2317-2326.
- Zanjanchi, M.A and Asgari, S., 2004. Incorporation of aluminum into the framework of mesoporous MCM-41: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy. *Solid State Ionics*, **171**, 277-282.