



**YÜZEY ASİDİTESİ MODİFİYE EDİLMİŞ SAPO-34 KATALİZÖRLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK PERFORMANSI**

Emre DİDİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Emre DİDİN

10/01/2024

YÜZEY ASİDİTESİ MODİFİYE EDİLMİŞ SAPO-34 KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK PERFORMANSI

(Yüksek Lisans Tezi)

Emre DİDİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2024

ÖZET

Günümüzde fosil yakıt kaynaklarının kullanımının azaltılmaya çalışılması bu kaynakların kullanıldığı her alanda alternatif kaynak arayışlarına girilmesini doğurmaktadır. Bu alanlardan birisi de hafif olefin üretimidir. Hafif olefinler, konvansiyonel olarak petrol ürünlerinden sentezlenen önemli endüstriyel hammaddelerdir. Olefinlerin yenilenebilir kaynaklardan üretilmesini sağlayan reaksiyona metanolden olefin (MTO) reaksiyonu adı verilmektedir. Metanolden olefin üretiminde en yaygın katalizörlerden biri SAPO-34 katalizörüdür. SAPO-34 bu reaksiyonda yüksek performanslı bir katalizördür, ancak kok oluşumu sebebiyle düşük olan ömrünün arttırılmaya çalışılması araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu çalışmada SAPO-34 katalizörünün oksalik asit muamelesi ile geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Çalışmanın giriş bölümü sonrasındaki ikinci bölümünde SAPO-34 katalizörünün önemli özellikleri ve geliştirilmesinde önem taşıyan parametreler tanıtılmıştır. Ardından SAPO-34 geliştirilmesinde literatürde yer alan farklı metotlar ayrıntılı ve karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Çalışmanın üçüncü bölümünde zeolit olan ve olmayan katalizörlerin asit muamelesi irdelenmiştir. Dördüncü bölümde bu çalışmada uygulanan sentez prosedürü açıklanmıştır. Son olarak sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları irdelenmiştir. Bu çalışma ile literatürde ilk kez SAPO-34 katalizörü değişken konsantrasyonlarda oksalik asit ile muamele edilmiştir. Katalizörün gözenekliliğinde, yüzey yapısında ve asiditesinde gerçekleşen değişimler analiz metotları ile tespit edilmiştir. SEM ve XRD sonuçlarına göre asit muamelesi katalizöre, 0.01 M konsantrasyonda dahi, önemli etkiler yapmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda yapısını büyük oranda koruyan SAPO-34'ün, 0.1 M üzeri konsantrasyonlarda yapısını kaybettiği görülmektedir. DRIFTS sonuçlarına göre katalizör Lewis asiditesine sahiptir ve 0.01 M ve 0.05 M oksalik asit muamelesi Lewis asiditesini ve toplam asiditeyi düşürmüştür. Bu durum düşük konsantrasyonda dahi yapı içi dealüminasyon olduğu anlamına gelmektedir. Elde edilen yüzey analizi sonuçlarına göre SAPO-34'ün oksalik asit muamelesi BET yüzey alanını yüksek oranda düşürmektedir; ancak bilhassa yüksek konsantrasyonda, mezo gözeneklilik asit muamelesi ile artmaktadır. Bu durum hiyerarşik gözenek yapısı yerine nano partikül elde edilmiş olmasına bağlanabilir. Ayrıca hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri metanolün dehidrojenasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında orta şiddette yüzey asitliğine sahip SAPO-34 katalizörünün %100'e yakın DME seçiciliği ve %50 metanol dönüşümü gösterdiği belirlenmiştir. Oysaki 0.01 M asit ile muamele edilmiş SAPO-34 varlığında %70'in üzerinde metanol dönüşümü ile %47 seçicilikle propilen ve %47 seçicilikle etan elde edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda alternatif yakıt üretimi çalışmaları için literatüre yeni bir malzeme önerilmektedir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : MTO Reaksiyonu, Zeolitler, SAPO-34, Asit Muamelesi

Sayfa Adedi : 99

Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PERFORMANCE OF SURFACE ACIDITY MODIFIED SAPO-34 CATALYSTS

(M. Sc. Thesis)

Emre DİDİN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2024

ABSTRACT

Today, efforts to reduce the use of fossil fuel resources lead to the search for alternative resources in every field where these resources are used. One of these areas is light olefin production. Light olefins are important industrial raw materials conventionally synthesized from petroleum products. The reaction that enables the production of olefins from renewable resources is called the methanol to olefin (MTO) reaction. One of the most common catalysts in the production of olefins from methanol is the SAPO-34 catalyst. SAPO-34 is a high-performance catalyst in this reaction, but trying to increase its short life due to coke formation attracts the attention of researchers. In this study, it is aimed to develop the SAPO-34 catalyst by oxalic acid treatment. In the second part of the study, after the introduction, the important properties of the SAPO-34 catalyst and the parameters that are important in its development are presented. Then, different methods in the literature for the development of SAPO-34 are presented in detail and comparatively. In the third part of the study, acid treatment of zeolite and non-zeolite catalysts was examined. In the fourth section, the synthesis procedure applied in this study is explained. Finally, characterization studies of the synthesized catalysts were examined. With this study, SAPO-34 catalyst was treated with varying concentrations of oxalic acid for the first time in the literature. Changes in the porosity, surface structure and acidity of the catalyst were determined by analysis methods. According to SEM and XRD results, acid treatment has significant effects on the catalyst, even at 0.01 M concentration. It is observed that SAPO-34, which preserves its structure to a great extent at low concentrations, loses its structure at concentrations above 0.1 M. According to DRIFTS results, the catalyst has Lewis acidity and 0.01 M and 0.05 M oxalic acid treatment decreased Lewis acidity and total acidity. This means that even at low concentrations, there is intra-structure dealumination. According to the surface analysis results obtained, oxalic acid treatment of SAPO-34 decreases the BET surface area significantly; however, mesoporosity increases with acid treatment, especially at high concentration. This can be attributed to the fact that nanoparticles were obtained instead of a hierarchical pore structure. In addition, the activities of the prepared catalysts were tested in the dehydrogenation reaction of methanol. The results showed that the SAPO-34 catalyst with moderate surface acidity showed nearly 100% DME selectivity and 50% methanol conversion. On the other hand, in the presence of SAPO-34 treated with 0.01 M acid, propylene with 47% selectivity and ethane with 47% selectivity were obtained with over 70% methanol conversion. In line with the data obtained as a result of the study, a new material for alternative fuel production studies is proposed to the literature

Science Code : 91209

Key Words : MTO Reaction, Zeolites, SAPO-34, Acid Treatment

Page Number : 99

Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Bu zorlu süreçte bana her türlü desteği veren tez danışmanım Prof. Dr Nuray OKTAR'a, Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a, Dr. Öğr Üyesi Birce PEKMEZCİ KARAMAN'a, Arş. Gör. Pınar DEĞİRMENCİOĞLU'na, Sayın Türkan GÜLER'e ve tabii ki her zaman yanımda olan sevgili eşim Dr. Öğr. Üyesi Dilara Buket DİDİN'e şükranla...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. SİLİKO ALUMİNA FOSFAT-34 (SAPO-34) KATALİZÖRÜ	3
2.1. Silika Alümina Fosfat-34 (SAPO-34) Katalizörünün Önemli Özellikleri.....	5
2.1.1. SAPO-34 katalizörünün önemli özellikleri	5
2.1.2. SAPO-34 Sentezinde önem taşıyan parametreler	7
2.2. Silika Alümina Fosfat-34 (SAPO-34) Katalizörünün Sentezi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi.....	10
2.2.1. Sentez metotları.....	11
2.2.2. Hiyerarşik gözenekli malzeme elde edilmesi	20
2.2.3. Nano boyutlu malzeme elde edilmesi	31
3. KATALİZÖRLERİN ASİT MUAMELESİ	37
3.1. Zeolit Olmayan Katalizörlerin Asit Muamelesi.....	37
3.2. Zeolit Malzemelerde Asit Muamelesi.....	42
3.3. Zeolit Malzemelerin Oksalik Asit ile Muamelesi	47
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
4.1. SAPO-34 Katalizörünün Sentezi	51
4.2. SAPO-34 Katalizörünün Oksalik Asit ile Sentez Sonrası Muamelesi.....	52
5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	55

	Sayfa
5.1. X Işını Kırınım Difraktometresi.....	55
5.1.1. SAPO-34 katalizörünün XRD sonuçları	55
5.1.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün XRD sonuçları.....	56
5.2. FT/IR-ATR	59
5.2.1. SAPO-34 katalizörünün FT/IR-ATR sonuçları.....	59
5.2.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün FT/IR-ATR sonuçları.....	60
5.3. DRIFTS	61
5.3.1. SAPO-34 katalizörünün DRIFTS sonuçları	62
5.3.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün DRIFTS sonuçları.....	62
5.4. SEM	64
5.4.1. SAPO-34 katalizörünün SEM sonuçları.....	65
5.4.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün SEM sonuçları.....	66
5.5. BET yüzey analizi.....	68
5.5.1. SAPO-34 katalizörünün BET ve BJH sonuçları	68
5.5.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün BET sonuçları.....	70
6. AKTİVİTE TEST SONUÇLARI.....	75
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	99

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. SAPO-34 sentez metotlarının karşılaştırılması.....	20
Çizelge 2.2. Hiyerarşik gözenek metotlarının karşılaştırılması	31
Çizelge 2.3. Nano boyutta SAPO-34 sentezi metotları.....	36
Çizelge 3.1. Literatürde kullanımı tespit edilen asitlerin pKa değerleri	47
Çizelge 4.1. Katalizörlerin verim oranı.....	53
Çizelge 5.1. XRD sonuçlarından hesaplanan parçacık boyutları.....	58
Çizelge 5.2. DRIFTS verilerinden hesaplanan asit bölgeleri.....	63
Çizelge 5.3. Numunelerin gözenek özelliklerinin karşılaştırılması	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. SAPO-34'ün yapısı.....	4
Şekil 3.1. Zeolitin H-formuna geçmesi.....	42
Şekil 3.2. Zeolitlerin dealüminasyon prosesi.....	43
Şekil 4.1. SAPO-34 sentez prosedürü.....	52
Şekil 4.2. Oksalik asit muamelesi prosedürü	53
Şekil 5.1. SAPO-34 katalizörünün XRD analizi.....	55
Şekil 5.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün XRD sonuçları ...	57
Şekil 5.3. SAPO-34-0M katalizörünün FT/IR-ATR spektrumu	59
Şekil 5.4. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün FT/IR-ATR spektrumları	60
Şekil 5.5. SAPO-34-0M katalizörünün DRIFTS spektrumu	62
Şekil 5.6. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün DRIFTS ölçümleri	63
Şekil 5.7. SAPO-34 katalizörünün SEM görüntüsü.....	65
Şekil 5.8. SAPO-34 katalizörünün SEM görüntüsü.....	66
Şekil 5.9. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün SEM görüntüleri	67
Şekil 5.10. SAPO-34 katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	68
Şekil 5.11. SAPO-34 katalizörünün gözenek boyut dağılımı	69
Şekil 5.12. Katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	70
Şekil 5.13. Katalizörlerin gözenek boyut dağılımı	71
Şekil 6.1. Aktivite test sistemi	75
Şekil 6.2. SAPO-34-0M katalizörünün aktivite test sonuçları.....	76
Şekil 6.3. SAPO-34-0.01M katalizörünün aktivite test sonuçları.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

cm³/g	Santimetreküp Bölü Gram
m²/g	Metrekare Bölü Gram
mL/g	Mililitre bölü Gram

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Analiz Metodu
BJH	Barrett-Joyner-Halenda Gözenek Metodu
CHA	Chabazite
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared F/T Spectroscopy
MTO	Methanol to Olefin (Metanolden Olefin)
SAPO-34	Silika Alümina Fosfat-34
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işını Kırılım Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Hafif olefinler organik kimya endüstrisinin temel yapı taşlarıdır ve üretim kapasiteleri yakın zamanda önemli ölçüde genişlemiştir. Etilen, propilen ve bütülenler gibi hafif olefinler, petrokimya endüstrisi için önemli ara maddelerdir. Genellikle polietilen üretimi için kullanılan etilenin Dünya çapında 2022 yılındaki tüketimi 177 milyon ton (Statista, 2023a m), propilenin 125 milyon tondur (Statista, 2023b). Bu rakamların 2015 yılından beri yıllık %3 ila %5 arasında artış gösterdiği görülmektedir. Küresel olefin pazarının 2021'deki 240 milyar dolar rakamından, 2029 yılına kadar 348 milyar dolara ulaşması beklenmektedir (Data Bridge Market Research, 2023).

Olefinler farklı kaynaklardan birçok yolla üretilebilir. Hafif hidrokarbonlardan (etan, propan ve bütan) petrol sıvılarına (nafta ve damıtılmış akaryakıt) kadar değişebilen hammaddelerin kullanımıyla yapılan buhar kraking (Steam Cracking - SC), olefin üretiminin an itibariyle en yaygın kullanılan metotlarından (Boulamanti ve Moya, 2017). Propan, bütan veya petrol sıvıları hammadde olarak kullanıldığında buhar kraking prosesinde etilen ve propilen verimi sırasıyla %23-%42 ve %14-%21 olmaktadır. Etan parçalama prosesinde ise etilen ve propilen verimleri sırasıyla %80 ve %2,4 olmaktadır (Wittcoff, Reuben ve Plotkin, 2012). Proseslerde olefin verimi kadar, etilen veya propileni hedeflemek de önem kazanmaktadır. Örneğin etan kraking prosesinin hızla yaygınlaşması, küresel propilen kapasitesinde artış getirirken propileni hedefleyen üretim yapılabilmesini kolaylaştırmıştır (Chin, Hisyam ve Prasetiawan, 2016). Propan dehidrojenasyonu (PDH), propeni propandan geri kazanan, amaca yönelik propilen üretim teknolojilerinden biridir. Ek olarak, atmosferik kalıntılar gibi petrolün ağır fraksiyonlarının buhar kraking veya propan dehidrojenasyonu prosesine tabi tutulması yoluyla olefin üretilmesi zordur. Katalitik piroliz işlemi (CPP) ve derin katalitik parçalama (DCC) bu boşluğu doldurmak için geliştirilmiştir. Parafin bazlı atmosferik kalıntı, CPP ve DCC teknolojileri aracılığıyla hafif olefinlere dönüştürülebilir. CPP ve DCC, hafif olefinlerin potansiyel kaynaklarını genişletmektedir, ancak işlemler hala önemli ölçüde petrol fraksiyonuna veya doğal gaz (NG) işleme ürünlerine bağımlıdır (Zhao, Chong, Jiang, Wilson ve Zhang, 2018).

Kömür, doğal gaz veya kaya gazı gibi diğer hammaddeleri olefinlere dönüştürmek için alternatif teknolojiler geliştirilmiştir. Metanolden olefinlere (Methanol to Olefins - MTO) ve metanolden propilene (Methanol to Propylene - MTP), Çin gibi ülkelerde popülerlik

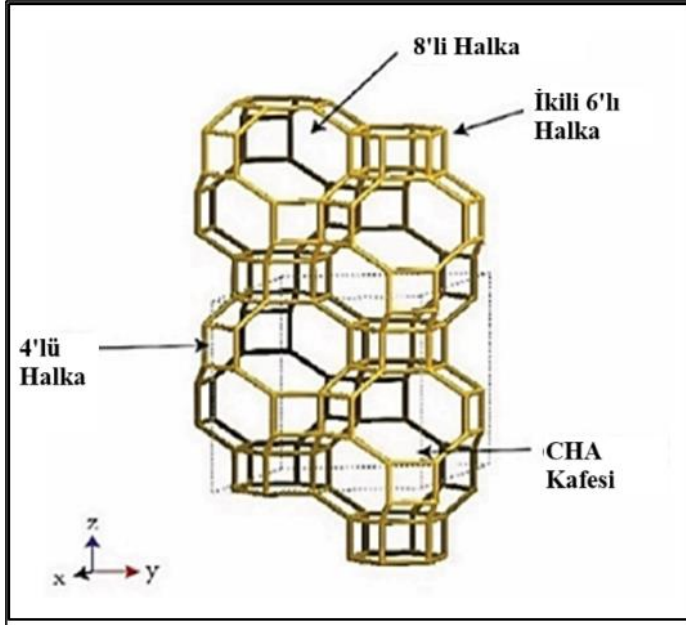
kazanmaktadır; zira metanol kömürden kolayca sentezlenebilmektedir (Zhao ve arkadaşları, 2017). MTO ve MTP'den gelen etilen kapasitesi, 2018 yılında Çin'in etilen üretim kapasitesinin %17'sine ulaşmıştır (Zhao, Jiang ve Wang, 2021). MTO ve MTP doğal gazın veya yenilenebilir kaynakların da olefine dönüşümünü sağlayabilmektedir. Doğal gaz için metanın oksidatif bağlanması (Oxidative Coupling of Metane - OCM) da kullanılabilir. Bu tip bir proses de doğal gazın ucuz olduğu bölgelerde tercih edilebilir (Spallina ve arkadaşları, 2017). Bunlara ek olarak, 1920'lerin ortasında geliştirilen eski bir proses olan Fischer-Tropsch (FTO) ile sentez gazından doğrudan olefin sentezi de halen güncelliğini korumaktadır. Sentez gazının eldesi için gazlaştırma, reformasyon, kısmi oksidasyon opsiyonları mevcuttur.

Yenilenebilir proses yolları fosil yakıtlardan yapılan sentezlere kıyasla daha düşük çevresel yük getirdikleri için yaygınlaştırılmaya çalışılmaktadır. Bu yolların en önemlilerinden olan MTO prosesi, kömür, doğal gaz ve biyokütle gibi bol miktarda bulunan kaynakların yaygın olarak talep edilen hafif olefinlere dönüştürülmesindeki önemi nedeniyle büyük ilgi görmektedir. MTO, akışkan yatak reaksiyonuyla metanol hammaddesi kullanılarak düşük karbonlu olefinler üretmeye yönelik kimyasal teknolojiyi ifade eden çok önemli yeni bir kimyasal işlemdir. Küçük sekiz halkalı pencere (yaklaşık 3,8 Å) büyük kafeslerden oluşan bir CHA (Chabazite) yapısına sahip olan SAPO-34 moleküler elekler, MTO prosesleri için en umut verici katalizör olarak kabul edilmekte ve %80'lerin üzerinde hafif olefin seçiciliği verebilmektedir (Tian, Wei, Ye ve Liu, 2015). Bu olumlu tabloya karşın, katalizörün hızlı deaktivasyonu rutin kullanımdaki etkinliğini düşürmektedir. Bu hızlı deaktivasyon SAPO-34 katalizörünün yüzeyindeki kok oluşumundan dolayı olmaktadır (Ahmad ve arkadaşları, 2021). SAPO-34'ün gözenek boyutu, asiditesi, kristal boyutu gibi etkenlerin kok oluşumunu etkilediği bilinmektedir. SAPO-34 moleküler elekleri dar pencereleri kolayca difüzyon limitasyonlarına sebep olarak katalizör deaktivasyonuna sebep olmaktadır. Bu çalışmada, öncelikle SAPO-34 katalizörü hakkında bilgi verilecek, sonrasında SAPO-34 katalizörünün geliştirilmesi için şu ana kadar kullanılmış olan metotlar irdelenecektir. Çalışmanın deneysel kısmında ise farklı asit konsantrasyonları ile oksalik asit ile sentez sonrası muameleye tabi tutulan SAPO-34 katalizörünün sentez prosedürü ve karakterizasyon sonuçları sunulacaktır. Çalışmanın amacı, sentezlenmiş olan mikro gözenekli "parent" SAPO-34 katalizörünün oksalik asit muamelesi ile daha yüksek mezogözenekliliğe ve gözenek alanına ulaştırılması ve bu işlemdeki optimum asit konsantrasyonunun belirlenmesidir.

2. SİLİKO ALUMİNA FOSFAT-34 (SAPO-34) KATALİZÖRÜ

Dalian Enstitüsü'ne göre, MTO (Methanol to Olefin - metanolden olefin) reaksiyonunda en iyi performans veren katalizör SAPO-34 katalizörüdür. Enstitü tarafından geliştirilen ve yapılan birçok demo çalışmasının ardından ticari haline getirilen geliştirilen MTO metodu ile dünyanın MTO reaksiyonu ile çalışan ilk kömürden olefin üretim tesisi 2010 yılında faaliyete geçmiştir (Tian ve arkadaşları, 2015).

1982'de Wilson ve arkadaşları (1982), Union Carbide Corporation'da, silikon dioksit olmadan sentezlenen ilk iskelet oksijen moleküler eleği olan yeni bir kristalimsi mikro gözenekli alüminyum fosfat çeşidi rapor edilmiştir. Sonraki iki yılda SAPO-34 moleküler elek serisi olarak adlandırılan SAPO-n serisi mikro gözenekli silikon-alüminyum fosfat moleküler eleği ilk kez sentezlenmiştir. SAPO-34 moleküler elekler, sekiz halkalı açık kafeslerin CHA konfigürasyonuna sahiplerdir. SAPO-34'ün iskeleti esas olarak silika-alüminyum fosfattan ve SiO_2 , PO_2 ve AlO_2 tetrahedronlarından oluşan sekiz üyeli halka kafesli kristal kafes yapısından oluşur. Kafesin halka şeklindeki kapısının çapı yaklaşık 0,40–0,45 nm'dir (Prakash ve Unnikrishnan, 1994). SAPO-34 moleküler elek kristali, Şekil 2.1'de görüldüğü üzere moleküler elek D6R (Double Six Ring - İkili 6'lı Halka) ve CHA (Chabazite) kafes kristal yapılarından oluşan kübik bir kristaldir; bu, moleküler eleğin kristal yapısının yalnızca bir kısmını gösterir. Çok yüksek sayıda sayıda D6R (çift altı halka) ve CHA kafeslerinden oluşur, bu nedenle bol miktarda üç boyutlu çapraz kanal yapısına sahiptir. SAPO-34 moleküler eleklerin kristal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. SAPO-34'ün yapısı (Prakash ve Unnikrishnan, 1994)

Negatif iskelet yüküne sahip zeolitin aksine, alüminyum fosfat moleküler elekler nötr bir iskelete sahiptir ve bu nedenle doğrudan asit katalizörü olarak kullanılamaz. Bununla birlikte, AlPO_4 iskeletine silikon eklenmesi iskeletin orijinal nötr yapısını bozar, negatif yüklü bir çerçeve üreterek ve katalitik performansı artırır. Bu şekilde elde edilen Silika Alumina Fosfat, katalitik asit reaksiyonu için kullanılabilir (Zhang, Bates, Chen, Nie ve Huang, 2011). Birçok SAPO moleküler elek arasında en önemlisi olan SAPO-34, benzersiz gözenek yapısı, ayarlanabilir asiditesi ve iyi termal stabilitesi sayesinde birçok reaksiyonda mükemmel katalitik aktivite gösterir. Hidrojen ve biyometan gibi gazları saflaştırmak için de kullanılabilir. Ayrıca şu anda SAPO-18'in AEI (AlPO_4 -18) yapısı da araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Ancak SAPO-18'in AEI moleküler eleğinin aksine, SAPO-34 moleküler eleğin altı elementli ve iki halkalı temel ünitesi, katalitik reaksiyondaki kütle transfer sürecine faydalı olan, kok oluşumunu azaltan ve katalizör ömrünü arttıran dizilime sahiptir. SAPO-18'in umut verici özelliklerine karşın an itibariyle endüstriyel kullanımda SAPO-34 ile boy ölçüşecek seviyede değildir ve SAPO-34'ün dominasyonu devam etmektedir. SAPO-34 moleküler elekler mükemmel gözenek özelliklerine, asiditeye ve stabiliteye sahip olduğu görülmektedir.

SAPO-34 katalizörü ticari olarak kullanımı başlamış bir katalizör olmakla birlikte, kok oluşumundan dolayı çabuk deaktive olması başta olmak üzere bazı önemli dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden, SAPO-34 katalizörünün iyileştirmesi adına literatürde birçok çalışma

yapılmaktadır. Bu bölümde, SAPO-34 katalizörünün performansına etkiyen önemli özellikleri ve daha iyi performans için sentez safhasında değiştirilebilecek parametreler ele alınacak, ardından literatürde şu ana kadar SAPO-34 katalizörünün iyileştirilmesinde kullanılmış olan metotlar sunulacaktır.

2.1. Silika Alümina Fosfat-34 (SAPO-34) Katalizörünün Önemli Özellikleri

Bu bölümde öncelikle SAPO-34 katalizörünün, değiştirildiğinde performansını etkileyen önemli özellikleri ardından SAPO-34 sentezinde dikkat edilmesi gereken parametreler sunulacaktır.

2.1.1. SAPO-34 katalizörünün önemli özellikleri

Bu bölümde MTO katalizörü geliştirmeye yönelik farklı tasarım stratejilerine odaklanılmaktadır. Bir katalizörün tasarımı, dönüşüm ve seçicilik açısından rekabetçi bir proses elde etmek için önemli bir araçtır.

Bir MTO katalizörünün özelliklerini belirlemek için farklı özelliklerin ayarlanması gerekir:

- Asidite gücü, yoğunluğu ve stabilitesi,
- Gözenek topolojisi (kanal tipi, kafesler, gözenek açıklıkları),
- Kimyasal bileşim (metal emdirme, kaplama)
- Gözeneklilik (mikro ve/veya mezogözeneklilikler)
- Morfoloji (kristal boyutu),

Asidite gücü, yoğunluğu ve stabilitesi

Alkalinite, silikon ve alüminyum kaynaklarının çözünürlüğünü artırır, dolayısıyla alkalinite arttığında indüksiyon ve çekirdeklenme süreleri kısalmaya ve zeolitlerin kristalleşmesi hızlanır. Yüksek kristalleşme oranları nedeniyle daha küçük parçacıklar üretilir. Ayrıca alkaliliğin artması alüminyumca zengin zeolitlerin oluşmasına yol açar. SAPO-34'ün MTO reaksiyonunda aktif olması için hafif asiditeye ihtiyacının olduğu bilinmektedir. SAPO-34 nötr veya düşük asiditeye sahip olduğunda bu reaksiyon için aktivite göstermemektedir (Wilson ve Barger, 1999).

Çerçeve atomlarının bir malzemenin asitliğini nasıl değiştirebileceğini bilmek önemlidir. Çerçevenin yanı sıra, tetrahedral olarak koordine edilmiş atomların doğası asitliği etkileyen bir parametredir. Birçok yazar, hem asit yoğunluğu hem de mukavemet yüksek olduğunda katalizörün deaktivasyonunun meydana geldiğini bildirmiştir. Bu nedenlerden dolayı, MTO prosesi orta derecede asitli bir katalizör gerektirir ve katalizör tasarımında asit bölgelerinin hem kuvveti hem de yoğunluğu dikkate alınmalıdır (Boltz, Losch ve Louis, 2013). Asit yoğunluğu ve kristal boyutları benzer iki CHA analogu katalizör ile yapılan bir çalışmada, asit kuvvetinin katalizörün stabilitesi ve ürün seçiciliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Katalizörleri birbirinden ayıran tek şeyin asit kuvveti olduğu bu durumda, yüksek asit kuvvetine sahip olan katalizör daha hızlı deaktive olmuştur (Hereijgers ve arkadaşları, 2009). Asiditenin SAPO-34 katalizörü için oldukça kritik bir parametre olduğu görülmektedir.

Gözenek topolojisinin etkisi

Zeolitlerin gözenek yapısının ve asitliğinin ürün dağılımı ve MTO reaksiyonundaki deaktivasyon oranları üzerindeki etkileri birçok yazar tarafından kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve rapor edilmiştir (Boltz ve arkadaşları, 2013). Farklı gözeneklere sahip zeolitlerin deaktivasyon oranları arasında doğrudan karşılaştırma yapmak çok zordur. Zira topolojiler, katalizörün deaktivasyonunu etkilediği bilinen diğer parametreler ile eşzamanlı etki göstermektedir: Asit kuvveti, asit bölgesi yoğunluğu ve kristal boyutu. Yapılmış olan bir çalışmada, farklı topolojilere (CHA, ERI, LTA, UFI) sahip dört farklı 8 üyeli halka (8-MR) küçük gözenekli moleküler eleği karşılaştırılmıştır (Park, Lee, Kim, Hong ve Seo, 2008). Gözenek boyutları farklı olan bu katalizörlerin Si/Al oranlarının benzer olduğu görülmüştür. Çalışma sonuçlarına göre CHA topolojisi diğerlerine göre daha yüksek stabilite göstermiştir. Büyük kafesli zeolitler, büyük polisiklik aromatiklerin olası oluşumu ve gözenek blokajında kolaylık nedeniyle daha küçük kesişimlere sahip zeolitler ile karşılaştırıldığında daha hızlı bir deaktivasyon sergilerler. CHA katalizörünün katalitik performansı, ara maddeleri aktif tutmak için doğru şekil ve boyuta sahip olan gözenekleri ile açıklanabilir. Gözenek topolojisi katalizör performansına önemli etkileri olan bir parametre olduğu ve SAPO-34 için CHA topolojisinin MTO reaksiyonunda en uygun topoloji olduğu görülmüştür.

Metal emdirme ve kaplama

Zeolitlerin çerçevesine nikel veya magnezyum gibi metaller katılanmasıyla, MTO reaksiyonunda yüksek etilen seçiciliği sağlandığı ifade edilmiştir (Dubois ve arkadaşları, 2003).

Bunun yanında, MTO katalizörlerinin stabilitesini arttırmanın bir başka etkili yolu, çeşitli makro gözenekli destekler üzerinde zeolit kaplamaların geliştirilmesidir. Silikon karbür destek üzerinde zeolit kaplamalardan oluşan yapılandırılmış katalizörlerin farklı hazırlama prosedürleri de raporlanmıştır (Ivanova, Louis, Ledoux ve Pham-Huu, 2007). Ivanova ve arkadaşları (2007), MFI kaplamasının β -SiC üzerine uygun şekilde uygulanmasının, ürün seçiciliklerinde C1-C4 doymuş hidrokarbonlar için %98'lik, C2-C4 için de yaklaşık %70'lik gibi yüksek rakamlara ulaşıldığını göstermiştir.

Genel olarak, bu yapılandırılmış katalizörler ile katalizör ömründe önemli bir artış elde edilmiştir. Ayrıca seçicilik, etilen/propilen oranı gibi faktörlere de etkileri mevcuttur.

Gözeneklilik

Zeolit mikro gözenekli ağına ek mezogözeneklerin eklenmesi, aktif bölgelerde gerçekleşen moleküler taşınımın arttırılmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, katalizör performansında gelişme beklenebilir. SAPO-34 için mezogözenekliliğin arttırılması sayesinde koklaşma azaltılmakta ve katalizör ömrü uzatılmaktadır (Yu ve arkadaşları, 2022). Bunun yapılması için birçok farklı metot geliştirilmiştir. Bu durum çalışmamızın sonraki bölümlerinde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.1.2. SAPO-34 Sentezinde önem taşıyan parametreler

SPO-34'ün sentezini etkileyen birçok değişken vardır. Bunlardan bazıları silikon ve alüminyum kaynakları, Si/Al oranı, asidite/alkalilik, su miktarı, yüzey aktif malzeme, kristalizasyon sıcaklığı ve süresi, yaşlandırma, tohumlama ve karıştırma.

Silikon ve alumina kaynakları

Kolloidal silika, fumed silika, tetrametil ortosilikat (TMOS) ve tetraetil ortosilikat (TEOS) yaygın olarak kullanılan silika kaynaklarıdır. Silika kaynakları zeolitlerin çekirdeklenmesini ve kristalleşmesini etkiler, dolayısıyla zeolit kristallerinin boyutunu ve morfolojisini etkiler. Her silika kaynağının farklı yüzey alanları vardır. Yüzey alanı yüksek olan silika kaynakları kolaylıkla çözünür ve daha hızlı çekirdeklenmeye yol açarak küçük kristaller oluştururlar. Öte yandan büyük kristallerin oluşturulabilmesi için yüzey alanı ve çözünürlüğü düşük silika kaynaklarına ihtiyaç vardır. Bu silika kaynakları daha az reaktif olduğundan daha az çekirdeklenmeye neden olurlar (Liu, Kong ve Guo, 2014).

Sodyum alüminat, alüminyum izopropoksit, alüminyum nitrat ve alüminyum hidroksit, zeolit sentezinde kullanılan alüminyum kaynaklarından bazılarıdır. Farklı alüminyum kaynağı zeolitlerin kristalizasyonunu etkilediği için zeolitin çerçevesini değiştirebilir. Örneğin, Sano ve arkadaşları (1999) farklı alüminyum kaynağı kullanarak MOR tipi zeolitler sentezlemişlerdir. Onların çalışmasında, Al kaynağı olarak alüminyum klorür ($AlCl_3$) ve alüminyum nitrat ($Al(NO_3)_3$) kullanıldığında saf MOR tipi zeolitin elde edildiği görülmüştür. Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$) kullanıldığında ise Beta tipi zeolite elde edilmiştir (Lu ve arkadaşları, 2004).

Si/Al oranı

Si/Al oranı, zeolitlerin uygulama alanını belirlemesi nedeniyle zeolit sentezinde çok önemli bir değişkendir. Örneğin, iyon değiştirme işlemi için Si/Al ~ 1 olan zeolitler gerekliyken, yüksek silica veya alumina içerikli zeolitler katalizör olarak kullanılır. Sentezlenen zeolitin Si/Al oranı, sentez jelindeki Si/Al oranı değiştirilerek kolaylıkla düzenlenemez. Elde edilen üründe istenilen Si/Al oranının elde edilebilmesi için spesifik yüzey aktif malzeme (Structure Directing Agent – SDA) ve florür sentetik ortamı gibi bazı ek koşullar gerekmektedir (Eilertsen, Nilsen, Wendelbo, Olsbye ve Lillerud, 2008).

Su miktarı

Zeolit sentezinde en çok kullanılan çözücü sudur. Su içeriği değiştiğinde reaktan konsantrasyonu da değişir ve bu durum zeolitlerin kristalleşmesini etkiler. Su içeriği artarsa, kristal büyümesi desteklendiğinden daha büyük kristaller üretilebilir (Maesen, 2007).

Yüzey aktif madde

Şablon olarak da bilinen yüzey aktif maddeler (SDA) SAPO-34 ve genel olarak zeolit sentezi için büyük önem taşıyan ajanlardır. Zeolitlerin oluşumunda etkilidirler. Belirli bir SDA belirli bir tipte zeolite tekabül eder. Farklı yapı üniteleri, boşluklar ve kafesler bu şekilde başarılabilir. Yapıyı doğrudan etkileyen bu malzemelerin seçimi sentez için büyük önem taşımaktadır (Jo, Park, Ryu ve Hong, 2019).

Kristalizasyon sıcaklığı

Kristalleşme sıcaklığı zeolit sentezi için önemli bir faktördür zira çekirdeklenmeyi, kristal büyümesini ve morfolojiyi etkiler. Kristalleşme sıcaklığının artmasıyla çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızı artmaktadır. Bu nedenle, yüksek sıcaklık daha büyük zeolit kristallerinin oluşumunu sağlar (Vongvoradit ve Worathanakul, 2012). Bunun yanında, sentez sırasında polisilikat ve alüminat anyonları arasındaki polimerizasyon reaksiyonu, jelin oluşumu, çözünmesi ve dönüşümü, yarı kararlı fazların faz geçişi gibi birçok faktör kristalizasyon sıcaklığıyla birlikte değişir. Bu faktörlerin değişimi, farklı gözenek çapına, hacmine ve çerçeve yoğunluğuna sahip farklı zeolitlerin oluşumuyla sonuçlanır (Xu, Pang, Yu, Huo ve Chen, 2009). Bu nedenle istenilen zeolitin elde edilebilmesi için doğru sıcaklığın kullanılması önem taşımaktadır.

Kristalizasyon süresi

Kristalleşme süresi kristal oluşumunun çokluğu ile doğrudan orantılıdır. Ancak zeolitler termodinamik olarak yarı kararlı fazlardır. İlk önce yarı kararlı bir faz meydana gelir, daha sonra daha kararlı fazlar onun yerini alır. Bu yüzden, zaman geçtikçe bir zeolit başka bir zeolite dönüşebilir. Örneğin, uzun bir kristalizasyon süresi, NaA zeolitten (LTA çerçevesi) sodalite (SOD çerçevesi) faz dönüşümüne yol açar. Bu yüzden, istenilen zeolitin eldesi için doğru kristalleşme süresinin belirlenmesi önemlidir (Liu, Wang, Cui, He ve Mao, 2013).

Yaşlandırma

Sentez jelinin homojen karışımının oluşması ile kristalleşmenin başlaması arasındaki süre olan yaşlandırma, zeolitlerin çekirdeklenmesini ve kristal büyümesini etkileyen diğer bir

değişkendir. İlk çekirdeğin yaşlanma döneminde oluştuğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Yaşlanmanın artmasıyla birlikte çekirdeklenme hızlanırken indüksiyon süresi ve kristalleşme süresi kısalmır. Böylece yaşlanma sayesinde kristal boyutu küçültülebilir ve kristal yoğunluğu artar (Alfaro, Rodriguez, Valenzuela ve Bosch, 2007).

Karıştırma

Karıştırma, kristalleşme kinetiğini ve kristal boyutunu etkileyebilir. Karıştırılan bir sistemde, daha hızlı kütle aktarım hızları nedeniyle hızlı bir doyunluk elde edilir. Bu da zeolit kristallerinin küçülmesine neden olur. Ayrıca karıştırma, farklı zeolit fazlarının oluşmasına neden olabilir. Örnek vermek gerekirse, TON ([DEA] [Si₂₄O₄₈]-TON - Theta-one) zeoliti karıştırılarak sentezlenebilirken, MEL (ZSM-11) zeoliti aynı koşullarda statik tutularak oluşur (Derewinski ve Machowska, 2004). Sonuç olarak karıştırma arttıkça kristal boyutu küçülecektir.

Tohumlama

Tohumlama (seeding) metodu sentez karışımında küçük bir miktar zeolit kullanılmasıdır. Tohumlama metodu ile daha hızlı kristalizasyon ve daha küçük kristaller elde edilmektedir (Javdani, Ahmadpour ve Yaripour, 2019).

2.2. Silika Alümina Fosfat-34 (SAPO-34) Katalizörünün Sentezi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi

Önceki bölümlerde ifade edildiği üzere SAPO-34 katalizörü hem ticari olarak kullanılan bir katalizör olması hem de geliştirilecek bazı kusurlarının olması sebebiyle literatürde birçok çalışmanın konusu olmaktadır. Bu bölümde SAPO-34 katalizörünün performansının geliştirilmesi için şu ana kadar yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilecektir. İlk bölümde katalizörün konvansiyonel sentezinde kullanılan metotlar ve bu konudaki yeni stratejiler sunulacaktır. Ardından, SAPO-34'ün özelliklerinin geliştirilmesi için sentez safhasında ve sonrasında kullanılan farklı stratejiler irdelenecektir.

2.2.1. Sentez metotları

Bu bölümde esas olarak SAPO-34 moleküler eleklerin sentezlenmesine yönelik geleneksel yöntemler üzerinde durulmaktadır. Bu stratejilerin amacı, ön kristalleşme aşamasında hızlı ve bol çekirdeklenmeyi teşvik etmek veya kristalleşme sırasında kristal büyümesini engellemek veya her ikisini birden yapmaktır.

Hidrotermal sentez

SAPO-34 moleküler eleklerin sentezine yönelik ham maddeler arasında bir silikon kaynağı, bir alüminyum kaynağı, bir fosfor kaynağı, yüzey aktif maddeler (diğer adıyla şablonlar veya SDA'lar) ve deiyonize su bulunur. Alüminyumun ana kaynakları pseudo-boehmit ve alüminyum izopropoksittir, fumed silika, koloidal silika ve tetraetil ortosilikat silikadır fosfor kaynağı genellikle ortofosforik asittir; SDA'lar morfolin, tetraetilamonyum hidroksit (TEAOH), trietilamin (TEA), dietilamin (DEA) gibi malzemelerdir (Carreon, Li, Falconer ve Noble, 2008). Hidrotermal sentez şu ana kadar SAPO-34 moleküler elekler için en çok kullanılan yöntemdir. Genellikle takip edilen sentez aşamaları şu şekildedir:

- 1) Kristalizasyon karışımının hazırlanması: Belirli miktarda silikon kaynağı, alüminyum kaynağı, fosfor kaynağı, şablon ajan, deiyonize su bir süre karıştırılır.
- 2) Yaşlandırma: Kristalizasyon karışımı Teflon kaplı kristalizasyon kabına aktarılarak oda sıcaklığında belirli bir süre yaşlandırılır.
- 3) Kristalizasyon: Kristalizasyon kabı 150–250°C'de ototermal basınçta belirli bir süre kristallendirilir. Santrifüjden sonra katı ürün, deiyonize su ile nötr olana kadar kadar yıkanır ve SAPO-34 moleküler elekli ham toz elde etmek üzere 120°C'deki bir fırında kurutulur.
- 4) Şablonun bertarafı: Toz, şablonu yok etmek için kül fırınında 550 °C'de kalsine edilir.

SAPO-34'ün hidrotermal sentezi, en yaygın metot olduğu için konvansiyonel metot olarak da adlandırılır. Bu metodun geliştirilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Hammaddelerin tipi ve miktarı (karıştırma süresi, karıştırma hızı, besleme sırası, kristalizasyon sıcaklığı, kristalizasyon süresi, yaşlandırma sıcaklığı ve süresi, kristalizasyon sıcaklığı programlı yükselme hızı, jel PH'ı, kurutma sıcaklığı ve süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi gibi) moleküler eleğin yapısal özelliklerini, sentez verimini ve MTO reaktif aktivasyonunu kritik derecede etkiler (Zeng, Himmler, Randelzhofer ve Koerner, 2020).

Dumitriu, Azzouz, Hulea, Litic ve Kessler (1997), SAPO-34 moleküler eleklerini şablon olarak piperidin kullanarak hidrotermal yöntemle başarıyla sentezlemişlerdir. Optimum sentez koşulları 1,0 Al₂O₃/0,6 P₂O₅/0,8 SiO₂/1,1:100H₂O (molar oran) jeli ve 4-8 gün boyunca 200 °C kristalizasyondur. Álvaro-Muñoz, Márquez-Álvarez ve Sastre (2016), katalizörün dış yüzeyini arttırmak için ikincil şablon olarak kitosan polimeri kullanmıştır; bu, katalizörün iç difüzyon hızını önemli ölçüde iyileştirmiş ve katalizörün ömrünü uzatmıştır. Palomares-Hernandez, Maldonado ve Espej (2020), SAPO-34 moleküler eleklerin sentezlenmesi için sürdürülebilir bir yol geliştirmiştir. Hidrotermal yöntem, silikon ve alüminyum kaynağı olarak sırasıyla kum ve alüminyum kutu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SDA olarak morfolin ve dipropil amin kullanıldı. Elde edilen SAPO-34 moleküler elek CHA benzeri bir yapıya sahipti. SAPO-34 moleküler elek elde etmenin bu sürdürülebilir yolu, alternatif silikon ve alüminyum kaynakları sunmaktadır ve bu da maliyetleri ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltabilir. Du ve arkadaşları (2020) Hammadde olarak propilamin (PA), trietilamin (TEA) ve morfolin (MOR), şablon olarak Cu-TEPA (tetraetilenpentamin) kullanmışlar ve tek kap (one-pot) hidrotermal yöntemle Cu-SAPO-34'ü hazırlamışlardır. Cu-SAPO-34'ün dizel araçlardan kaynaklanan NOx emisyonlarının azaltılmasında önemli bir katalizör olduğu düşünülmektedir. Katalitik aktiviteye ek olarak, performansı ve hidrotermal stabilitesi de mükemmeldir.

Ebadinezhad ve arkadaşları (2020), esterifikasyon reaksiyonunun gözenek boyutunu arttırmak, böylece dönüşüm miktarını arttırmak ve serbest yağ asitleri makromoleküllerinin difüzyonunun zorluğunun üstesinden gelmek için SAPO-34'ü sentezlemek için ikincil sert şablon kullanmıştır. Böylece esterleşme reaksiyonunun asit kuvveti ve katalizör aktivitesi geliştirilmiştir. Ma ve arkadaşları (2020) iyonik olmayan polimer yüzey aktif madde Pluronic F127'yi büyüme inhibitörü olarak ve trietilamin (TEA)/morfolin (Mor)'u SDA olarak kullanmış ve küçük boyutlu bir SAPO-34'ü başarıyla sentezlemiştir. Elde edilen küçük boyutlu numuneler, MTO reaksiyonunda daha iyi katalitik aktivite göstermiş ve katalitik ömür, geleneksel numunelerin yaklaşık dört katı kadar artmıştır. Ali, Wang, Yuan, Li ve Zhu (2019) çift hidrotermal işlem yöntemiyle, şablon olarak MOR kullanarak küçük boyutlu bir SAPO-34 moleküler elek hazırlamıştır. Metanol ve olefinlerin reaksiyonunda küçük parçacık boyutlu bu numunenin ömrü geleneksel numunelere göre neredeyse üç kat daha uzundur.

Şablon malzemesi, moleküler eleklerin sentezi sırasında yapı oryantasyonu ve iyon dengesini düzenleyerek daha başarılı moleküler eleklerin sentezi için gerekli hammaddedir. En pahalı şablon olan tetraetilamonyum hidroksit ile sentezlenen SAPO-34 moleküler elekler, en küçük kristal tanelerine, en yumuşak asitliğe, en büyük spesifik yüzey alanına ve MTO'da en iyi katalitik performansa sahiptir. Şablon olarak dietilamin, trietilamin ve morfolin kullanılarak sentezlenen moleküler elek daha büyük kristal tanelerine, daha yüksek kristallığe ve daha güçlü asitliğe sahiptir, bu da daha düşük katalitik etki sağlar (Askari ve Halladj, 2012).

Silika kaynağı SAPO-34 moleküler eleklerdeki asitliğin kaynağıdır ve moleküler elek sentezinde en kritik hammaddelerden biridir. Silikon kaynağının seçimi, moleküler elek asitliğinin düzenlenmesinde ve dağıtımında önemli bir rol oynar. SAPO-34 moleküler elekler deaktivasyona eğilimlidir. Bu nedenle, bir başka güncel araştırma yönü, moleküler eleklerin katalitik ömrünü arttırmak için SAPO-34 moleküler elek yapısındaki silikon atomlarının uzaysal dağılımını optimize etmektir. Wang, Lu ve Yan (2013), SAPO-34 moleküler eleklerini hidrotermal olarak sentezlemek için metakaolin'i tek silikon kaynağı ve kısmen alüminyum kaynağı olarak kullanmıştır. Metakaolin içeriğinin ürün üzerindeki etkisi ve ürünlerdeki Si, Al ve P atomlarının çevresel koordinasyonu incelenerek SAPO-34 moleküler eleklerin sentez koşulları altında kristalleşme mekanizması ve metakaolin dönüşüm süreci tartışılmıştır. Deneysel sonuçlar, yüksek saflıkta SAPO-34 moleküler eleklerin farklı metakaolin içeriği aralıklarında sentezlenebileceğini göstermektedir. Izadbakhsh ve arkadaşları (2009), SAPO-34 moleküler eleklerin sentez sürecinde düşük Si içeriğinin, daha yüksek kristallığe sahip SAPO-34 moleküler eleklerin oluşumuna yardımcı olduğunu bulmuştur. Yüksek Si konsantrasyonu, kristallığı etkileyen "silikon adaları" oluşturmaktadır. Wilson ve Barger (1999), Si içeriğini azaltmanın, etilen verimini arttırmak için faydalı olduğunu ve silikon içeriğini molar olarak %5'in altına düşürmenin, düşük karbonlu olefinlerin verimini arttırmak ve katalizörün katalitik ömrünü uzatmak için faydalı olduğunu ifade etmiştir.

Alüminyum kaynağı açısından, pseudo-boehmit maliyetine kıyasla yüksek performansa sahiptir. Alüminyum kaynağının SAPO-34 moleküler eleklerin sentezi üzerinde nispeten az etkisi vardır. Çoğu araştırmacı, alüminyum kaynağı olarak pseudo-boehmit kullanmaktadır. Álvaro-Muñoz ve arkadaşları (2016) hammadde olarak alüminyum klorür kullanarak SAPO-34 katalizörünü sentezlemiştir. Oldukça seyreltilmiş bir öncül çözeltinin

kullanılmasıyla kristal boyutu azaltılabilmektedir. 200-300 nm boyutunda eşkenar dörtgen bir kristal elde edilmiştir. Kristal boyutunun küçültülmesi, MTO prosesinde geliştirilmiş katalitik performansa sahip ve daha uzun reaksiyon süresinde dönüşüm oranını koruyan bir malzeme elde edilmesinde ana faktördür. Bonaccorsi, Calabrese, Freni ve Proverbio (2013), alüminyum kaynağı olarak alüminyum köpük kullanmış ve CHA yapılı SAPO-34 moleküler eleklerini köpük yüzeyinde in-situ sentezlemiştir. SAPO-34 kaplı köpüğün adsorpsiyon davranışını test etmişler adsorpsiyon kapasitesinin saf zeolit ile eşdeğer olduğunu bulmuşlardır. Çoğu araştırmacı daha küçük parçacık boyutuna, daha yüksek spesifik yüzey alanına ve orta asit yoğunluğuna sahip SAPO-34 moleküler elekler elde etmek için alüminyum kaynağı olarak ucuz pseudo-boehmit kullanmaktadır. Alüminyum kaynağı olarak pahalı alüminyum hidroksit ve alüminyum izopropoksit ile sentezlenen SAPO-34 moleküler eleklerin katalitik performansı, ucuz alüminyum kaynağı ile elde edilen SAPO-34 moleküler eleklerin katalitik performansından farklı değildir.

SAPO-34 moleküler eleklerin sentezinde en yaygın kullanılan fosfor kaynağı ise ortofosforik asittir. Hipofosfor asit, fosforik asit ve diğer inorganik fosfor bileşikleri ve organik fosfor bileşikleri gibi diğer fosfor kaynakları, yüksek toksisiteleri nedeniyle kullanılmamaktadır. Li ve arkadaşları (2008) fosfor kaynağı olarak H₃PO₄'ü kullanmış ve SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47 katalizörlerini hidrotermal olarak sentezlemek için SDA olarak çeşitli amin veya kuaterner amonyum tuzu komplekslerini kullanmıştır.

Proses koşulları zeolitlerin sentezini etkileyen önemli faktörlerdir. Kristalizasyon süresi, moleküler eleklerin sentezi için kritik bir işlem parametresidir. Kristalizasyon süresinin uzunluğu doğrudan moleküler eleğin yapısını ve saflığını belirler. Bu nedenle araştırmacılar kristalleşme süresine eğilmişlerdir. Liu ve Kianfar (2021), farklı sıcaklık ve farklı zaman koşulları altında bir dizi farklı SAPO-34 nano-katalizör numunesini sentezlemişlerdir. Sabit yataklı bir reaktörde, metanolün olefinlere (MTO) dönüştürülmesinde SAPO-34 moleküler eleklerin katalitik performansı incelenmiştir. Katalitik sonuçlar, hazırlanan katalizörlerin benzer gelişim eğilimlerine sahip olduğunu ancak olefinlerin seçiciliği ve katalizör ömrünün çok farklı olduğunu göstermektedir. 170°C'de ve 24 saatte sentezlenen katalizör, yüksek kristallığe, küçük kristal boyutuna, geniş spesifik yüzey alanına ve etilen ve propilene karşı yüksek seçiciliğe sahiptir. 210°C'de 36 saat sentezlenmiş olan numuneler, SAPO-5 ve amorf fazın varlığı nedeniyle, hızlı bir şekilde deaktive olmuşlardır. Kristalizasyon süresini araştıran diğer bir çalışmada Rezaei, Halladj, Askari, Tarjomannejad ve Rezaei (2016), 3

saatlik kristalizasyon süresiyle elde edilen örneklerin çoğunlukla amorf olduğunu, 6 saat sonra elde edilen örneklerin ise amorf faz da içeren SAPO-34 moleküler elekler olduğunu bulmuşlardır. 14 saat sonra amorf faz tamamen ortadan kalkmıştır.

Kristalleşme süresinin yanında kristalleşme sıcaklığı da önemli bir faktördür. Çok düşük bir kristalizasyon sıcaklığı kullanıldığında SAPO-34 moleküler elekler oluşmamaktadır. Van Heyden ve arkadaşları (2009), Hidrotermal sentez koşulları altında, 160°C'den daha düşük bir sıcaklıkta yalnızca AEI yapısının (SAPO-18) elde edilebildiğini, SAPO-34 moleküler eleklerin sentezlenemediğini bulmuştur.

Sonuç olarak, hidrotermal sentezde farklı Si, P ve Al kaynakları, kristalleşme süresi ve kristalleşme sıcaklığının hepsi hidrotermal sentez için önemli etkenlerdir ve araştırmacılar bu parametreleri değiştirerek sentezledikleri SAPO-34 moleküllerinin performanslarını karşılaştırarak optimum değerlere ulaşmaya çalışmaktadırlar.

Kuru jel metodu

Kuru jel yöntemi genel anlamda silikon kaynağı, alüminyum kaynağı, fosfor kaynağı ve deiyonize suyun belirli sıcaklık koşullarında belirli bir sıra ve oranda karıştırılmasıdır. Beyaz bir jel oluşturmak için belirli bir süre karıştırılır ve ardından jel kurutulur. Bir sonraki adımda, kuru jel öğütülerek toz haline getirilir ve kristalizasyon kabının ortasına yerleştirilir ve su ve şablondan oluşan karışık sıvı, kristalizasyon kabının tabanına eklenir. Katı-sıvı ayrımı yoluyla bir kristalizasyon periyodundan sonra SAPO-34 moleküler eleklerini içeren ham toz elde edilir. Yüksek sıcaklık koşulları altında, kalıplama malzemesinin ve sıvı fazdaki suyun karışık buharı, için katı faza yayılır ve adsorbe edilir. Bu şekilde kristalizasyon gerçekleşir.

Kuru jel metodu geleneksel hidrotermal sentez prosesindeki numunenin kap duvarlarına yapışma ve topaklanma sorunlarını engeller ve daha başarılı bir karakterizasyon sağlayabilir. Diğer bir büyük avantajı da sentez sonrası kristal malzeme ile sıvı fazın ek işlem gerekmeden kolayca ayrılabilmesidir; bu sayede organik şablon solventi yeniden kullanılabilir. Bu yüzden bu yöntem daha çevre dostu ve düşük maliyetlidir.

Li ve arkadaşları (2016), gözenekli seramik taşıyıcı üzerinde ince bir jel katmanını kaplamak için kısa bir hidrotermal sentez yöntemi kullanmış ve sonraki kserojel dönüşüm işleminde jel katmanını SAPO-34 zeolit membranına dönüştürmüştür. Zhang ve arkadaşları (2011), hidrotermal sentez yöntemi ve gaz fazı transfer yöntemiyle sentezlenen SAPO-34 moleküler eleklerin metanol-olefin katalitik performansını karşılaştırmıştır. Gaz fazı transfer yöntemiyle sentezlenen SAPO-34 moleküler eleklerin daha uzun bir MTO katalitik ömrüne (157 dakika) sahip olduğunu bulmuşlardır. Gaz fazı transfer yönteminin avantajı, moleküler elek ile sıvı fazın kolayca ayrılmasıdır. Endüstriyel üretimde bu yöntem yalnızca katı moleküler eleklerin ayırma işlemini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda büyük miktarda atık su üretimini de engeller. Ayrıca şablon malzemesinin tekrar kullanılması maliyetleri düşürür. Bununla birlikte, bu yöntem daha gelişmiş ekipman, daha karmaşık işlemler ve daha uzun kristalizasyon süresi gerektirir, bu da buhar fazı transferinin gelişimini sınırlamaktadır.

Hirota ve arkadaşları (2010) kserojel dönüşüm yöntemiyle SAPO-34 nanokristallerini hazırlamak için şablon olarak tetraetilamonyum hidroksit kullanmışlardır. Kuru jel dönüşüm koşulları altında sentezlenen SAPO-34 kristallerinin çekirdeklenme yoğunluğu, hidrotermal koşullar altında olduğundan önemli ölçüde daha yüksek olmuştur ve bu sayede daha küçük kristaller oluşmuştur. Liang ve arkadaşları (2021), başarılı kristalizasyon için kuru jelin yüzeyine buhar halinde getirilen yeterli miktarda harici kütle suyunun gerekli olduğunu bulmuşlardır. Bu yüzden, su içeriğinin artırılması, su moleküllerinin kuru jelin üzerinde veya içinde adsorpsiyonunu ve yoğunlaşmasını arttırmakta ve kristal yapıyı daha düzenli hale getirmektedir.

İki basamaklı kristalizasyon

İki basamaklı kristalizasyon ile geleneksel hidrotermal sentez yöntemleri arasındaki fark, yaşlandırılmış çözeltinin politetrafloroetilen astar içerisine konularak düşük sıcaklıkta belirli bir süre kristalleştirilmesi, ardından dışarı çıkarılıp belirli oranda distile su ile seyreltilmesidir. Daha sonra çözelti politetrafloroetilen astarın içine tekrar doldurularak yüksek sıcaklıkta belirli bir süre kristallendirilir, düzgün ve daha küçük parçacık boyutuna sahip SAPO-34 moleküler elekler elde edilir. Buradaki "iki adım", yalnızca kristalizasyonun iki adımda gerçekleştirildiği anlamına gelmez, aynı zamanda kristalizasyonun ikinci adımından önce çözeltinin seyreltilmesi anlamına da gelir. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen kristalizasyon işlemi, daha fazla moleküler elek kristal çekirdeğinin üretilmesine yardımcı

olmaktadır. Su eklenmesi, oluşan kristal çekirdeklerin dağılmasına ve kristal çekirdekler arasında topaklaşmanın önlenmesine yardımcı olmaktadır. İkinci kristalizasyon süreci esas olarak kristal çekirdeklerinin büyümesini içerir. Suyla seyreltilerek çözeltinin iyon konsantrasyonu azaltılır ve bu sayede büyük kristal taneciklerinin oluşumu engellenir, böylece SAPO-34 moleküler eleklerin boyutu küçülür.

Wang ve arkadaşları (2013) iki basamaklı kristalizasyon sentezi yöntemiyle parçacık boyutu 160–550 nm olan SAPO-34'ü elde etmişlerdir. Zhou ve arkadaşları (2021) konsantre jel sisteminde iki basamaklı kristalizasyon kullanarak parçacık boyutunu 0,9–1,2 µm aralığında kontrol etmeyi amaçlamışlardır. MTO reaksiyonunun izlenmesi, sentezlenen SAPO-34'ün gelişmiş katalitik performans sergilediğini göstermektedir.

Çok yoğun sistem

Çok yoğun sistem yönteminde deiyonize su eklenmesine gerek yoktur. SAPO-34 moleküler eleklerde sadece sentez için gerekli olan hammaddeler (alüminyum kaynağı, fosfor kaynağı, silikon kaynağı ve şablon ajanı) belirli bir sıra ve oranda homojen bir şekilde karıştırılarak kristalizasyon kabına koyulur. Katı fazda kristalizasyondan sonra SAPO-34 moleküler elekler elde edilmektedir. Sentez işlemi sırasında atık suyun bulunmaması aşırı yoğun sistem yönteminin en dikkat çekici avantajıdır. Li ve arkadaşları (2017), geleneksel hidrotermal sentez yöntemiyle ve çok yoğun sistem yöntemiyle sentezlenen SAPO-34 moleküler eleklerin katalitik performansını karşılaştırmışlardır. Çok yoğun sistem tarafından sentezlenen SAPO-34 moleküler eleklerin MTO reaksiyon ömrünün 840 dakika olduğunu ve hidrotermal sentez yönteminden dört kat daha uzun olduğunu bulmuşlardır. Dien seçiciliği aynıdır. Bunun, çok sayıda nanokristal taneciğin, moleküler difüzyonun kısıtlamasını azaltmak için çok sayıda mezogözenek üretmek üzere istiflenmesinden ve aynı zamanda daha fazla kok birikintisini barındırabilmesinden ve bunun da katalitik yaşamda keskin bir artışa yol açmasından kaynaklandığına inanmaktadırlar.

İyontermal sentez

İyontermal sentez, iyonik sıvıların veya ötektik karışımların çözücü ve reaktan olarak kullanıldığı yeni bir sentez yöntemidir. Bu yöntemin temel sentez süreci hidrotermal senteze

benzemektedir. İyonik sıvı veya ötektik karışım yapı çeşitliliği sağlamaktadır, bu sayede spesifik gözenek yapıları elde edilebilmektedir.

Bu sentez yöntemi, moleküler elek malzemelerinin sentezinde şablona bir alternatif sağlamaktadır. Ancak bu yöntemle sentezlenen SAPO34 moleküler eleğinin saflığının düşük olması ve ayırmanın zorluğu endüstriyel uygulamasını sınırlamaktadır. Han ve arkadaşları (2021), iyonik termal sentez yoluyla triklinik SAPO-34 moleküler elekleri sentezlemiştir. Kristalizasyon sıcaklığının, iyonik sıvı tipinin ve organik aminlerin SAPO-34 moleküler eleklerin morfolojisini ve kristalliğini etkili bir şekilde değiştirebildiğini bulmuşlardır. Aynı zamanda Meng ve arkadaşları (2021), tetrapropilamonyum hidroksit varlığında 1-etil-3-metil imidazolyum ([emim]+) iyonik sıvı içinde iyonotermal olarak sentezlenen -CLO yapısına (SAPO-CLO) sahip bir silikoalüminofosfat zeotipleri elde etmiştir.

Mikrodalga sentezi

Mikrodalga radyasyonla kristalleştirme yöntemi, moleküler eleklerin kristalizasyonu için gerekli sıcaklığı sağlamak üzere mikrodalgaları kullanmaktadır. Mikrodalga, polar moleküler eleğin çarpışmasını güçlendirmektedir, böylece jel eşit şekilde dağılır ve üretilen kristal çekirdek yoğun olur. Aynı zamanda, moleküler elek jeli eşit ve hızlı bir şekilde ısınır, sadece kristalleşme hızı yüksek ve kristal faz saflığı yüksek değildir, aynı zamanda moleküler eleğin parçacık çapı küçüktür ve tane boyutu dağılımı eşittir. Mikrodalga yardımı, substrat reaktanının hızlı bir şekilde gerekli sıcaklığa ulaşabilmesi için ısıtma hızını artırabilir, böylece nano gözenekli moleküler eleğin kristalleşme süresi önemli ölçüde kısaltılabilir. Mikrodalga destekli yöntem ayrıca daha düzgün bir ısıtma sağlayabilir ve geleneksel hidrotermal sentez yönteminde kristalleşmeye olumsuz etkileyen sıcaklık gradyanını önleyebilir. Ayrıca mikrodalga destekli yöntem öncü jelin çözünme hızını arttırabilmektedir (Jancik ve arkadaşları, 2020).

Bu keşif, yani organik reaksiyonların mikrodalgayla hızlandırılması konusu uzun süredir bilinmektedir. Günümüzde mikrodalga teknolojisi kimyanın çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Chew, Ahmad ve Chatia (2011), mikrodalga senteziyle ortalama parçacık boyutu yalnızca 0,7 µm olan küçük kristalli bir SAPO-34 moleküler eleği başarıyla hazırlamışlardır. Geleneksel hidrotermal yöntemle karşılaştırıldığında, mikrodalga sentez

yönteminin kristalizasyon süresi 24 saatten 2 saate kısalmakta ve sentezlenen moleküler elek daha küçük kristal tane boyutuna ve daha dar parçacık boyutu dağılımına sahip olmaktadır.

Venna ve Carreon (2009) mikrodalga senteziyle ortalama parçacık boyutu yaklaşık 0,5 µm olan SAPO-34 moleküler elekler hazırlamıştır. Mikrodalga ısıtma süresinin uzatılmasıyla ürünün SAPO-5'ten SAPO-34 moleküler eleklerle dönüştürüleceğini tespit etmişlerdir. Van Heyden, Mintova ve Bein (2008), şablon olarak tetraetilamonyum hidroksit ve silikon kaynağı olarak silika sol ile nano ölçekli SAPO-34 moleküler elekler sentezlemişlerdir. Shalmani Halladj ve Askari, (2012) ayrıca nano ölçekli SAPO-34 moleküler elekler hazırlamışlar ve mikrodalga ısıtma süresinin kontrol edilmesiyle tane boyutunun ve kristal morfolojisinin etkili bir şekilde kontrol edilebileceğini bulmuşlardır.

Mikrodalga sentez yönteminin önemli avantajları olmasına rağmen bu yöntemin yüksek maliyeti yaygınlaşmasını engellemektedir.

Ultrasonik sentez

Jel ortamındaki ultrasonik dalgaların iletim süreci, karışık jeldeki heterojen fazlar arasında kütle transferini destekleyen ultrasonik kavitasyon üretmektedir. İşlemden sonra karıştırılan jel, ultrasonik işlem uygulanmayan karışık jelden daha homojendir ve çeşitli hammaddelerin jel içindeki dağılımı daha yüksektir, karıştırma süresi kısalır ve üretim verimliliği artar. Bu yöntemle hazırlanan SAPO-34 moleküler eleklerin kristal boyutu daha küçüktür (Askari, Miar-Alipour, Halladj ve Farahani, 2013).

Ultrasonik sentez yöntemi, ilk koloidal çözeltinin kristalleşmesinden önce orijinal çözeltinin ultrasonik olarak işlenmesini gerektirir. Ultrasonik sentez kavitasyon kullanır. Ultrasonik dalgalar sıvıya etki ettiğinde, ultrasonik tarafından üretilen dalgalar güçlü bir çekme gerilimine sahiptir ve sıvıyı "yırtarak" bir boşluk, yani kavitasyon oluşturur. Boşluk genellikle buhar veya başka bir gaz ya da vakumla doldurulur. Kavitasyon nedeniyle anında oluşan çok sayıda küçük kabarcık, çevredeki sıvının titreşimiyle hareket etmeye devam eder, büyür ve ardından aniden patlar. Küçük kabarcıkların patlaması anında yüksek sıcaklık ve yüksek basınç üretilir, bu da reaksiyon sisteminin aktivasyon enerjisini azaltır. Bu sayede kristal çekirdeklerin oluşumu için büyük enerji sağlanır ve küçük taneciklerin oluşumunu teşvik eder şekilde kristal çekirdek üretim hızı artar. Askari, Halladj ve Nazari (2013),

hidrotermal senteze dayanan ultrasonik ön arıtma teknolojisini kullanarak parçacık boyutu yaklaşık 50 nm olan nano SAPO-34 moleküler elekleri başarıyla sentezlemişlerdir. Askari ve Halladj (2012), 20 nm'lik düz parçacık boyutuna sahip nano SAPO-34 moleküler elekler sentezlemişlerdir. Azarhoosh, Halladj, Askari ve Aghaeinejad-Meybodi (2019), nano ölçekli SAPO-34 katalizörünün ultrasonik destekli sentezini araştırmış ve MTO sürecindeki performansını analiz etmişlerdir. Nano ölçekli SAPO-34'ün ultrasonik destekli sentezinin 9 saat sonrasında %77 hafif olefin seçiciliğine ve %94 metanol dönüşümüne sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.1'de SAPO-34 moleküler eleklerin sentezine yönelik farklı yöntemlerin avantaj ve dezavantajları gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. SAPO-34 sentez metotlarının karşılaştırılması

Metot	Avantajlar	Dezavantajlar
Hidrotermal Sentez	Geniş materyal yelpazesi, basit işlem	Kristalizasyonda topaklaşma, organik kirliliği
Kuru-Jel Sentezi	Kolay solvent ayrımı ve tekrar kullanımı	Uzun işlem, kompleks ekipman
İki Basamaklı Kristalizasyon	Küçük boyutlu partiküller	Zor ve uzun işlem
Çok Yoğun Sistem	Susuz işlem, düşük kirlilik, termal stabilite	Yüksek hammadde sarfiyatı
İyontermal Sentez	İstenen gözenek boyutunun ayarlanması	Düşük saflıkta ürün ve zor ayırma
Mikrodalga Sentez	Hızlı, yüksek saflıkta, küçük boyutlu homojen ürün	Kontrolü zor reaksiyon, yüksek maliyet
Ultrasonik Sentez	Hızlı işlem, yüksek verimlilik	Kontrolü zor reaksiyon, yüksek maliyet

2.2.2. Hiyerarşik gözenekli malzeme elde edilmesi

Son yıllarda, doğal difüzyon sınırlamasının üstesinden gelmek ve kok birikmesini geciktirmek için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bunlar kısaca kristal boyutunun azaltılması ve yapıya ikincil makrogözeneklerin ilave edilerek hiyerarşik gözeneklilik oluşturulması şeklinde ikiye ayrılabilir. Hiyerarşik gözenekli malzeme, mikro gözenekli malzemenin sahip olduğu yüksek yüzey alanı avantajlarını muhafaza etmektedir. Hiyerarşik gözenek oluşturulması literatürde büyük önem atfedilen konulardan birisidir. Bu sayede kütle transfer limitasyonları azaltılarak kütle transferi hızlandırılmaktadır ve mezogözeneklilik spesifik yüzey alanını büyütmektedir. Ürün hızlı bir şekilde salınabilmekle birlikte, reaktan da hiyerarşik gözenekler yoluyla aktif bölgeye hızlı bir şekilde girebilir, bu da difüzyon yolunu kısaltabilir, difüzyon hızını artırabilir ve karbon birikimlerinin oluşma oranını azaltabilir.

Hiyerarşik malzeme sentezlenerek kütle limitasyonunun azaltılması, kok üretiminin geciktirilmesi ve katalizör ömrünün uzatılması için birçok metot geliştirilmiştir. Şu anda hiyerarşik gözenekler oluşturmak için iki ana yöntem vardır. Bunlardan biri şablon yöntemidir. Hiyerarşik gözenekler elde etmek için SAPO-34 moleküler eleklerin sentezi sırasında bazı sert şablonların veya moleküler elek büyüme inhibitörlerinin eklenmesidir. Diğeri ise sentez sonrası yöntemdir (post-treatment). Önce geleneksel SAPO-34 moleküler elekleri sentezlenir ve ardından hiyerarşik gözeneklerin elde edilmesi için bir dizi müteakip işlem gerçekleştirilir. Şu anda sentez yöntemlerinin genel sınıflandırılması ‐aşağıdan yukarıya‐ (‐bottom-up‐) veya ‐yukarıdan aşağıya‐ (top-down) şeklindedir (Li, Valla ve Garcia-Martinez, 2014).

Şablon metodu

Şablon yöntemi, mezo ve makro gözenekler elde etmek için moleküler eleklerin şablonun etrafında büyümesi veya düzenlenmesi anlamına gelir. Şablon yöntemi, sert şablon ve yumuşak şablon şeklinde ikiye ayrılmaktadır.

Sert şablon metodu

In-situ sentez yöntemleri, sert şablon yöntemini ve yumuşak şablon yöntemini içerir. Sert şablon yöntemi, moleküler elek sentez sisteminde çözünmeyen sert malzemeleri şablon olarak kullanarak hiyerarşik moleküler eleklerin hazırlanmasına yönelik yöntemi ifade eder. Mezogözenekli şablon, moleküler elek büyümesini etkilememek için doğrudan moleküler elek sentez sistemine eklenir. Seçilen mezo-gözenekli şablonun moleküler elek sentez sistemi üzerinde az etkisi olmalıdır. Sert şablon yöntemi, moleküler elek jelinin sentezlenmesi işlemine karbon malzemelerinin eklenmesini ifade eder ve bu karbon malzemeleri moleküler kristalizasyon sürecine katılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta kalsinasyon ile bu karbon malzemeler yapıdan uzaklaştırılır. Sonuç mezogözenek yapısına sahip bir mikro gözenekli moleküler elektir. Karbon şablonları, nispeten kararlı kimyasal özelliklerinden dolayı hiyerarşik moleküler eleklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle üretilen mezogözeneklerin boyutu, karbon malzemenin boyutuna bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan karbon malzemeleri arasında üç boyutlu düzenli mezogözenekli karbon, nano karbon parçacıkları, karbon nanotüpler ve karbon nanofiberler bulunmaktadır. Şu anda yaygın olarak kullanılan karbon şablon malzemeleri, karbon siyahı, karbon nanotüpler, karbon fiberler, mezogözenekli karbon, karbon aerogellerdir (Yu ve arkadaşları, 2022).

Karbon siyahı, karbon nanotüpleri ve karbon fiberler ile sentez prosesinde, ürünün mezogözenek hacmi ve gözenek çapı; ilave miktarı, parçacık boyutu veya çapı ayarlanarak ayarlanabilir. Şablon olarak karbon aerogelleri ve mezogözenekli karbon kullanıldığında, hiyerarşik moleküler eleğin mezogözenekli gözenek hacmi ve gözenek çapı, şablonun gözenek yapısı ayarlanarak ayarlanır. Karbon aerogel yöntemiyle sentezlenen NaY'nin mezogözenek hacmi 1,37 mL/g'e kadar ulaşabilmektedir (Yang, Xia ve Mokaya, 2004). Hiyerarşik moleküler eleklerin sentezlenmesi için karbon şablonlarına ek olarak katyonik reçine boncuklarının, böcek kanatlarının, bitki yapraklarının ve ağaç liflerinin ve diğer biyolojik şablonların kullanımı da denenmiştir (Valtchev, Smahi, Faust ve Vidal, 2004).

Sert şablon yöntemi hiyerarşik moleküler eleklerin sentezlenmesi için etkili bir yöntemdir. Hiyerarşik moleküler eleğin mezo-gözenekli gözenek boyutu ve gözenek hacmi, uygun bir şablonun seçilmesi ve şablon ajanın miktarının ayarlanmasıyla etkili bir şekilde kontrol edilebilir. Bununla birlikte, sert şablonun ve inorganik öncüllerin rolü zayıftır ve sentez sürecinde faz ayrımının meydana gelmesi kolaydır, bu da sentezi nispeten karmaşık hale getirir.

Schmidt, Paasch, Brunner ve Kaskel (2012), hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler elekler hazırlamak için sert şablonlar olarak 20 nm parçacık boyutuna sahip karbon nanopartikülleri ve karbon nanotüpleri kullanmıştır. Mikro gözenekli SAPO-34 moleküler eleklerle karşılaştırıldığında, karbon nanopartikül eklenmiş SAPO-34'ün harici spesifik yüzey alanı 98 ve mezogözenek hacmi 0.456 cm³/g-1, karbon nanotüp eklenmiş SAPO-34'ünki ise sırasıyla 184 m²/g ve 0,36 cm³/g artmıştır. Mikro gözenek hacminde ufak bir düşüş olmuştur. Bununla birlikte, karbon nanopartikül eklenmiş numunede oluşturulan mezogözenekler moleküler elek kristalinin içindedir ve kristalin dış yüzeyine bağlanamamaktadır, dolayısıyla katalitik performansı geliştirmemiştir; karbon nanotüp eklenmiş SAPO-34'ün ise mezogözenekleri birbirleriyle iletişim kurmakta, difüzyon yolunu kısaltmakta ve dahili aktif bölgeleri arttırmaktadır. Bu özelliklerinin iyileştirmesi aynı zamanda katalitik ömrünü de arttırmıştır.

Varzaneh, Towfighi, Sahebdehfar ve Bahrami (2016), tarafından da hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler elekler hazırlamak için sert şablonlar olarak karbon nanotüpler kullanılmıştır. MTO reaksiyonundaki katalitik ömür büyük ölçüde iyileşmiştir. Wang ve arkadaşları (2017) sert bir şablon olarak üç boyutlu gözenekli karbon kullanmış ve ayarlanabilir gözenek boyutuna sahip sıralı hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler elekler hazırlamak için sınırlı alan büyüme

yöntemini kullanmıştır. Moleküler eleğin gözenekli gözenek boyutu 5,5 ile 13,0 nm arasında ayarlanabilmiş ve güçlü asit merkezlerinin sayısı azaltılmıştır. Hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler eleklerin katalize ettiği MTO reaksiyonunda metanol dönüşüm oranı %100 olmuş, katalizör ömrü 530 dakikaya çıkarılmış ve C2-C4'ün seçiciliği %2,76 artmıştır. Sert şablon ajanla hazırlanan hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler elekler, moleküler eleklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini korumakta, yayılmalarını geliştirmekte, kütle aktarım hızını arttırmakta, yan ürün oluşumunu azaltmakta ve böylece katalitik ömürlerini uzatmaktadır. Geliştirilmiş performans, moleküler elek kristalinin dış yüzeyini moleküler elek kristalinin iç mikro gözeneklerine bağlayan mezogözeneklerin eklenmesine atfedilmektedir. Bununla birlikte, sert şablon maddesinin oluşturduğu mezogözenekler düzensiz yapılardır; sert şablon malzemesinin hidrofobikliği, sert şablon maddesi ile moleküler elek öncüsü arasındaki etkileşimi zayıflatmaktadır. Yapıdan sert şablonun uzaklaştırılması içinkalsinasyon gereklidir ve bu işlemin getirdiği enerji tüketimi endüstriyel kullanımı sınırlamaktadır.

Yumuşak şablon metodu

Yumuşak şablonlama maddesi sentez yöntemi, moleküler eleklerin kristalizasyon sürecini etkilemek için organik molekülleri kullanır, bu da mezogözenekli veya makro gözenekli moleküler eleklerle sonuçlanır. Sert şablonlu sentez yönteminin aksine, yumuşak şablonlu sentez yöntemi yalnızca hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler eleklerin tek adımlı sentezine izin vermekle kalmaz, aynı zamanda sentezlenen moleküler eleklerin mezogözeneklerinin boyutlandırılmasına ve işlevselleştirilmesine de izin verir. Yumuşak şablon maddeleri genellikle geleneksel yüzey aktif maddeleri, özel olarak tasarlanmış yüzey aktif maddeleri (örneğin, silisit yüzey aktif maddeler, iki işlevli yüzey aktif maddeler vb.) ve polimerleri içerir. Yumuşak şablonlar sentetik sisteme daha iyi dağılıbilir ve aynı zamanda inorganik öncüllerle çalışmasını sağlayacak uygun şablonların seçilmesi şablon rolünü daha iyi yerine getirmektedir (Yu ve arkadaşları, 2022).

Yumuşak şablon yöntemi, jellerin sentezlenmesi işlemine belirli miktarda makromoleküllerin eklenmesini ve böylece bu makromoleküllerin tüm jel sistemi içinde eşit şekilde dağılmasını ifade eder. Bu makromoleküller, kristalizasyon sürecinde mezogözenekli etkiyi elde etmek için mezogözenek boyut aralığındadır ve son olarak, moleküler elek kristali boyunca ikincil gözenek yapısını elde etmek için makromoleküller yüksek sıcaklıkta kalsinasyon ile bertaraf edilir. Bu yöntem, hiyerarşik kanalların boyutunu ve yapısını düzenlemek için makromoleküllerin

moleküler boyutunu ve uzaysal yapısını kontrol etmek ve aynı zamanda moleküler eleğin dış spesifik yüzey alanını ve mezogözenekli hacmini arttırmak için kullanılabilir. Son yıllarda birçok yumuşak şablonlama maddesi, hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler eleklerin sentezine başarıyla uygulanmıştır.

Sun, Wang, Xi, Yang ve Yu (2014), mikro gözenekli bir şablon oluşturma maddesi olarak morfolin (Mor) ve mezogözenekli bir şablon olarak organosilan yüzey aktif madde dimetil oktadesil [3-(trimetoksi (Silil) propil] amonyum klorür (TPOAC) kullanarak hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler eleklerin sentezlenmesi için hidrotermal sentez kullanmışlardır. TPOAC'ın silikon hidroksi grubu, jeldeki alüminyum hidroksi grubu ile kovalent bir bağ oluşturmakta ve siliko-alüminofosfat çerçevesine girmektedir. Aynı zamanda organik kuyruğu, mezogözenekli sentezi yönlendirir ve bloke edici bir uç görevi görerek kristal büyümesini sınırlandırır. Mikro gözenekli SAPO-34 moleküler eleklerle karşılaştırıldığında, hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler elekler, MTO reaksiyonlarının ömründe dört kattan fazla ve dien seçiciliğinde %10'dan fazla bir artış sağlamıştır. Katalitik performanstaki farklılıklar, gözeneklilik, asitlik ve moleküler eleklerin mikrokristal boyutundaki farklılıklarla açıklanabilir. Hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler elekler, yeni mezogözenek gözenek boyutunun 2-5 nm olduğu ve makro gözenekli gözenek boyutunun 30 nm olduğu zengin bir gözenek yapısına sahiptir; bu, ürün difüzyonunu geliştirebilir ve kok oluşumunu azaltabilir. Aynı zamanda, TPOAC ve Mor arasındaki karşılıklı itmenin oluşturduğu sterik engel, içeri giren Si miktarını azaltır, böylece moleküler eleğin asit gücünü ve asit yoğunluğunu azaltır, kok oluşumunu geciktirir ve moleküler eleğin ömrünü uzatır. Ayrıca tane boyutunun küçültülmesi de katalitik ömür artırılmasının önemli bir nedenidir. Daha küçük tane boyutu, reaktanların, ara ürünlerin ve ürünlerin difüzyon yolunu kısaltabilir, reaksiyonun kütle aktarım hızını artırabilir ve katalitik ömrü uzatabilir.

Xiao ve arkadaşları (2006) sırasıyla mezo-gözenekli ve mikro-gözenekli şablonlar olarak katyonik polimerler ve trietanolamin kullanılarak mezo-gözenekli Beta moleküler eleklerin sentezini bildirmiştir. Termogravimetrik analiz, polimerin kristallere girdiğini gösterirken ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) gözenek dağılımı ve SEM (Scanning Electron Microscope – Taaramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları, 5-40 nm mezogözeneklerin varlığını göstermiştir.

Yumuşak şablon yöntemi umut verici bir sentez yöntemidir. Farklı boyutlardaki yumuşak şablonlar seçilerek hiyerarşik gözenekli moleküler eleğin mezogözenek dağılımı etkili bir

şekilde kontrol edilebilir. Bununla birlikte, mevcut literatür raporlarına göre, başarıyla uygulanan yumuşak şablonlarının sayısı çok fazla değildir ve maliyeti de nispeten yüksektir. Bunun nedeni, yumuşak şablonun, moleküler eleğin sentezi sırasında kristal içinde silikon ve alüminyum ile etkileşime girmesi gerekliliğidir; bu da yumuşak şablona daha yüksek gereksinimler getirir. Hiyerarşik gözenekli moleküler eleklerin hazırlanması için yeni tip düşük maliyetli ve çevre dostu yumuşak şablonların geliştirilmesi üzerinde çalışmalar sürmektedir.

Wang ve arkadaşları (2015) hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler elekleri sentezlemek için mezogözenek oluşturuç TPOAC'ı ve mikro gözenekli şablon olarak dietilamini (DEA) ve diğer silikon kaynakları olarak etil ortosilikatı (TEOS) kullanmıştır. Çalışma, eklenen TPOAC miktarı arttıkça uç kapatma etkisinin daha belirgin hale geldiğini ve kristal taneciklerinin gittikçe küçüldüğünü buldu. MTO reaksiyonunda, $n(\text{TPOAC}):n(\text{TEOS})=1:3$ olduğunda, sentezlenen hiyerarşik SAPO-34 moleküler eleklerin katalitik ömrü en uzun olup, mikro gözenekli SAPO-34 moleküler eleklerin iki katı kadardır. Yang, Zhao, Ma ve Li (2016), hiyerarşik SAPO-34 moleküler eleklerini sentezlemek için mikro gözenekli bir şablon olarak TEAOH, bir amfifilik silikon yüzey aktif madde, silikon kaynağının bir parçası olarak fenilaminopropil-trimetoksisilan (PHAPTMS) ve mezogözenekli bir gözenek oluşturuç kullanmıştır. MTO reaksiyonda kullanılan katalizin ederken C2-C4 seçiciliği %86'ya ulaşmıştır. Propilenin seçiciliği %40'ın üzerinde, bütenin seçiciliği ise %10'un üstündedir.

Guo, Sun, Wang, Bai ve Yu (2018), hiyerarşik SAPO-34 moleküler eleklerini sentezlemek için mezogözenekli şablon olarak poli diyalil dimetilamonyum klorür (PDADMAC) ve mikro gözenekli şablon olarak morfolin kullanmıştır. MTO reaksiyonunda metanol dönüşüm oranı %100 olmuştur, katalitik ömür yaklaşık beş kat artmış ve C2-C4'ün seçiciliği %12 artmıştır. Han ve arkadaşları (2021), suda çözünür poliakrilamid (PAM) hidrojel geleneksel SAPO-34 sentez sistemine eklemek için ilk kez tek adımlı hidrotermal sentez yöntemini kullanmış ve mükemmel katalitik performansa sahip hiyerarşik bir SAPO-34 moleküler elek hazırlamıştır. PAM konsantrasyonunun ve PAM tipinin kademeli katalizörün morfolojisi ve gözenek yapısı üzerindeki etkisi ve kademeli moleküler eleklerin oluşum mekanizması incelenmiştir. Geleneksel mikro gözenekli yapıya sahip SAPO-34 ile karşılaştırıldığında, bu yapıya sahip SAPO-34, MTO reaksiyonunda mükemmel performans göstermiş, katalitik ömrü yaklaşık üç kat (740 dakika) uzamış ve hafif olefinlere karşı seçicilik, %87,5'e kadar iyileştirilmiştir. Sun, Wang, Guo, Chen ve Yu (2015), yumuşak bir şablon olarak poli(etin

glikol) 2000 (PEG 2000) kullanmış ve içi boş kübik morfolojiye sahip hiyerarşik gözenekli bir SAPO-34 moleküler elek sentezlemeyi amaçlamıştır. Elde edilen hiyerarşik SAPO-34 3-15 nm arasında yeni oluşturulmuş mezogözeneklere sahip, $0.31 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 'lik gözenek hacmi olan katalizörlerdir.

Özetle, yumuşak şablon yöntemi, MTO reaksiyonunda mükemmel katalitik performans sergileyen, ayarlanabilir gözenek boyutu, morfolojisi ve asitliği olan hiyerarşik gözenekli bir SAPO-34 moleküler eleği doğrudan sentezlemek için kullanılabilir. Ancak seçilen yumuşak şablon ajanların çoğu pahalıdır ve ayrıca çevre kirliliğine neden olur.

Sentez sonrasında muamele metodu

Sentez sonrası muamele metodu, sentezlenmiş olan moleküler elek kristallerinin tekrar modifiye edilmesiyle orta ve büyük gözeneklerin üretilmesini ifade etmektedir. Yöntem nispeten basit ve sentez maliyeti düşüktür ve endüstride yaygın olarak kullanılan hiyerarşik gözenekli moleküler eleklerin hazırlanmasına yönelik bir yöntemdir. Bu bölümde sentez sonrası muamele metodunun farklı türleri sunulmuştur.

Yüksek sıcaklıklı buhar muamelesi metodu

Moleküler elek çerçevesi alüminyumun, mezogözenekler üretmek için yüksek sıcaklıkta buhar işlemiyle yapıdan çıkarılmasıdır. Corma (1997), NaY moleküler elek yüksek sıcaklıkta buhar işlemine tabi tutulduğunda çerçeve alüminyumunun çıkarılacağını ve bunun sonucunda 10-20 nm mezogözeneklerin ortaya çıkacağını keşfetmiştir. Aşırı kısmi delüminasyon, mezogözeneklerin çökmesine neden olacak ve moleküler elek kristalleri üzerinde kanallar oluşturabilir. Y tipi moleküler elek, katalitik kriting katalizörünün ana aktif bileşenidir. Yüksek sıcaklıkta buhar muamelesi yöntemi, Y tipi moleküler eleklerin modifikasyon sürecinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Asit muamelesi metodu

Asit muamelesi ile, asidik koşullar altında alüminyumun uzaklaştırılmasıyla mezogözenekler üretilir. Bu yöntem, moleküler eleğin çerçeve alüminyumunu etkili bir şekilde uzaklaştırabilir ve hatta çerçeve alüminyumun tamamı güçlü asit işlemiyle

çıkarılabilir. Adımlar temel olarak moleküler eleği belirli bir konsantrasyondaki asit çözeltisiyle ıslatmak veya yıkamak ve mezogözenekler üretmek için moleküler elek çerçevesinin dışındaki parçaların bir kısmını çözüp çıkarmaktır. Bu yöntem belirli miktarda mezogözenek hazırlayabilse de moleküler elek çerçevesini tamamen yok etmek de mümkündür. Asit çözeltisinin farklı nüfuz hızı ve konsantrasyonu nedeniyle, sentezlenen gözeneklerin boyutunun kontrol edilmesi kolay değildir.

Bu yöntemin SAPO-34 sentezinde kullanımı mevcuttur. Bu işlem büyük miktarda asit çözeltisi tüketir ve asidik atık su üretir. Sentez ekipmanının konusunda yüksek gereksinimlere sahiptir ve boru hattını ciddi şekilde aşındırır. Bu nedenle hiyerarşik gözenekli SAPO-34 moleküler eleklerin sentezinde asit işleminin uygulanması sınırlıdır. Hem asit hem de yüksek sıcaklıkta buhar işlemi, deluminasyon yoluyla mezogözenekler oluşturur. Deluminasyon işlemi hızlı bir şekilde moleküler eleğin kristalliğinin azalmasına ve asidik bölgelerin azalmasına neden olur ve mezogözeneklerin gözenek boyutu ve gözenek hacminin ayar aralığı küçüktür.

Ren ve arkadaşları (2017), hiyerarşik SAPO-34 moleküler elekler hazırlamak amacıyla SAPO-34 moleküler eleklerini nitrik asit, oksalik asit ve süksinik asitten oluşan asit çözeltileri ile muamele etmiştir. Asit muamelesi kristalliği %20 ila %30'a düşürmüştür. Asit ile muamele edilmemiş katalizör ile karşılaştırıldığında, oksalik asit ile muamele edilmiş katalizörün spesifik alanı %31,7 oranında artarken, toplam gözenek hacmi %33,3 oranında artmış ve gözenek çapı 12,5 olan mezogözenekler ve 434 nm makro gözenekler üretilmiştir. Diğer asitler olumlu etkiler yapmamıştır. Bu çalışma asit muamelesinde kullanılan asidin türünün önemini göstermektedir. Liu ve arkadaşları (2018) ise hiyerarşik SAPO-34 moleküler eleklerini hazırlamak amacıyla mikro gözenekli SAPO-34'ü katı oksalik asit ile muamele etmiştir ve sonrasında katalizörler MTO reaksiyonunda kullanılmıştır. Sonuçlar, metanol dönüşüm oranının %100'e ulaştığını, hafif olefinlerin (C2-C4) seçiciliğinin %91,8 olduğunu ve katalizör ömrünün iki katına çıktığını göstermektedir. Jin ve arkadaşları (2018), hiyerarşik SAPO-34 moleküler eleklerini hazırlamak amacıyla SAPO-34 moleküler eleklerini sitrik asit ile muamele etmiştir. Sitrik asitle muamele edilmiş SAPO-34 moleküler eleklerin zengin bir gözenek yapısına sahip olduğunu ve ayrıca kristal yüzeyinden kristal merkezine doğru uzanan yarık benzeri mezogözeneklerin mevcut olduğu gösterilmiştir. Bu gözenekli yapı, MTO reaksiyonunun kütle transfer sürecini destekleyebilir. Alüminyum moleküler elek çerçevesinden çıkarmak için oksalik asit işleminden farklı olarak, sitrik asit işlemi, moleküler eleğin P Al-Si alanına saldırma ve çerçeve

silikonunu seçici olarak çıkarma eğiliminde olup, moleküler elekteki Brønsted asit miktarını 2,398'den 1,228 mmolgl⁻¹'a düşürmüştür. Aynı zamanda moleküler eleğin dış yüzeyindeki Brønsted asit miktarı 0,007'den 0,019 mmolgl⁻¹'e önemli ölçüde artmıştır. Hiyerarşik gözenekli SAPO-34 tarafından katalize edilen MTO reaksiyonunda metanolün dönüşüm oranı %100'dür; katalitik ömür, mikro gözenekli SAPO-34'ün 300 dakikasından 720 dakikaya çıkarılmış; C2–C4'ün seçiciliği %8 artmıştır.

Alkali muamelesi metodu

Alkali muamelesi yönteminin ana fikri, çerçeve silikonunun bazik koşullar altında çözülmesiyle mezogözenekler oluşturmaktır (Verboekend, Chabaneix, Thomas, Gilson ve Perez-Ramirez, 2011). Alkali koşullar altında desilikasyon miktarı sadece alkalilik ile ilgili değildir, aynı zamanda moleküler eleğin silisyum/alüminyum oranıyla da ilgilidir. Alkali işlemi, moleküler eleğin belirli bir konsantrasyonda alkali çözeltisi içerisine yerleştirilmesi, alkali etkisi altında Al ve Si'nin moleküler elek çerçevesi üzerinde çözünmesi ve sistemdeki kovalent bağların yok edilmesi için bir süre boyunca daldırılması veya ovalanması anlamına gelir. Mikro gözenekler çözüldükten sonra yavaş yavaş mezogözeneklere ve hatta makro gözeneklere dönüşür, böylece hiyerarşik gözenekler elde etme amacına ulaşılır. Bu yöntem hiyerarşik gözenekler oluşturabilse de moleküler eleğin kristal tanecikleri içinde meydana gelen çözünme sürecini kontrol etmek zordur. Mezogözenekler yalnızca kristalin kusur ve kenar konumlarında üretilebilir. Ayrıca alkali muamele yönteminin hiyerarşik gözenekleri kontrol etmesi kolay değildir. Üretilen atık sıvı miktarının işlenmesi zordur ve proses parametrelerinin kontrolü zordur, bu da hiyerarşik SAPO-34 moleküler eleklerin sentezinde alkali işleminin uygulanmasını sınırlar.

Groen, Moulijn ve Perez-Ramirez (2005), farklı silika-alümina oranlarına sahip MFI moleküler eleklerinin alkali muamelesini incelemiş ve silika-alümina oranı 25-50 olduğunda mezogözenek oluşturmanın en uygun olduğunu bulmuştur. Alkali işlemi genellikle orta ve yüksek silikonlu moleküler eleklerin modifikasyonuna uygulanmaktadır. Düşük silikonlu moleküler eleklerin işlenmesinde kullanıldığında yapısal çökmeye neden olması kolaydır. Kasyanov, Maerle, Ivanova ve Zaikovskii (2014), alkali muamele işleminde yüzey aktif madde setiltrimetilamonyum bromür kullanan yeni bir gözenekli moleküler elek hazırlama teknolojisi ortaya koymuşlardır; bu, yalnızca mezogözenekli oranı arttırmakla kalmamış, aynı zamanda Y tipi moleküler eleklerin yüksek kristallik ve verime sahip olduğunu da

göstermiştir. Jadav, Bandyopadhyay ve Bandyopadhyay (2020), SAPO malzemelerinin alkali ile işlenmesinin, triasetinin transesterifikasyonunda artırılmış katalitik aktivite ile mezogözenek oluşumunu sağladığını bulmuştur. Bu teknoloji başarılı bir şekilde sanayileştirilmiştir, ancak yüzey aktif maddelerin kullanılması sebebiyle maliyeti yüksektir. Üstelik çevre sorunları da kaçınılmazdır.

Kusur prefabrikasyon metodu

Asit-baz işlemleri, mezogözenekler oluşturmak için moleküler elekteki bazı bileşenlerin çıkarılmasıyla etkilerini sağlarlar. Sentez işlemi sırasında bazı kararsız alanlar moleküler eleğe dahil edilebilirse, kararsız bölgelerin uzaklaştırılmasıyla mezogözeneklerin oluşturulması daha kolay olur. Guo ve arkadaşları (2014), sentez işlemi sırasında Fe'yi kararsız alanlar olarak dahil ederek, organik şablonlar kullanmadan, mezogözenekli moleküler elekler hazırlamak için yeni bir düşük maliyetli yöntem geliştirmişlerdir. Al-O bağlarıyla karşılaştırıldığında Fe-O bağı daha uzundur ve elektronegatiflik farkı daha küçük ve daha kararsızdır. Her ne kadar eklenen Fe atomlarının miktarı çok fazla olmasa da, sonraki deluminasyon işleminde tercihen uzaklaştırılacak, kusurlar oluşturacak, su moleküllerinin sodalit kafesine geçmesini kolaylaştıracak ve daha fazla mezogözenek üretmesi için deluminasyona neden olacaktır. Geleneksel yöntemle karşılaştırıldığında mezogözenek hacmi %30'dan fazla artırılabilmiştir.

Florür ile aşındırma metodu

Moleküler eleğin yüzeyini aşındırmak için HF seyreltik çözeltinin kullanılması, tercihen kristal kafes üzerindeki kusur alanını aşındırır ve ayrıca moleküler elek kristalinin derinliklerine nüfuz edebilir ve mezogözenekler oluşturabilir (Qin ve arkadaşları, 2013). Ancak HF kolayca hidrolize olur ve bu da reaksiyon etkisine olumsuz etkir. Çalışmalar, HF çözeltisine NH₄F eklemenin çözeltinin kimyasal dengesini değiştirebileceğini, bunun yalnızca HF'nin hidrolizini engellemekle kalmayıp aynı zamanda etkili HF₂ bileşenini de artırabildiği gösterilmiştir (Qin, Gilson ve Valtchev, 2015).

Chen ve arkadaşları (2016), hiyerarşik bir moleküler elek elde etmek için mikro gözenekli SAPO-34 moleküler elekleri ultrasonik koşullar altında aşındırmak adına HF/NH₄F çözeltisini kullanmıştır. Moleküler eleğin mezogözenek hacminin iki katına çıktığı ve B asit

merkezlerinin sayısının %60 azaldığı tespit edilmiştir. MTO reaksiyonunu katalize ederken hiyerarşik SAPO-34'ün ömrü, mikro gözenekli SAPO-34'ünkinden bir kat daha uzundur. Bunun nedeni, oluşan mezogözeneklerin kristalin derinliklerine nüfuz etmesi, böylece moleküler eleğin aktif bölge kullanım oranının artması ve kütle aktarım hızının da büyük ölçüde artmasıdır. Ultrason muamelesi, sentez sürecinde, çekirdeklenme sürecini ve kristal büyümesini artırabilecek önemli bir rol oynamıştır.

Moradiyan, Halladj ve Askari (2018), hiyerarşik gözenekli moleküler elek hazırlamak için üç farklı şablon ajan tarafından sentezlenen SAPO-34 moleküler eleklerin HF/NH₄F çözeltisiyle aşındırılması sürecini ve performansını incelemişlerdir. Sonuçlar, mikro gözenekli SAPO-34 ile karşılaştırıldığında HF/NH₄F çözeltisinin şablon yöntemle hazırlanan hiyerarşik SAPO-34 moleküler elekleri aşındırdığını ve katalitik ömrünün iyileşmediğini göstermektedir. Bunun nedeni, HF/NH₄F'nin SAPO-34 moleküler elekleri aşındırması ve böylece kristalliklerinin çok fazla azalması ve B asit merkezlerinin sayısının çok fazla azalması olabilir. Bu nedenle şablon, florür aşındırma işlemi etkilemekte, SAPO-34 moleküler eleklerin asidik bölge dağılımını değiştirerek katalitik performanslarını düşürmektedir. Florür aşındırma yöntemiyle hazırlanan hiyerarşik SAPO-34'ün performansı aşındırma işleminden büyük ölçüde etkilenir.

Florür ile aşındırma metodunun kullanımıyla katalitik MTO reaksiyonunda dien seçiciliği biraz artmaktadır ancak katalizörün ömrü hazırlama prosesine göre değişir. Ayrıca HF oldukça aşındırıcı ve toksiktir ve aşındırma hızı çok hızlıdır, bu da sürecin kontrol edilmesini zorlaştırır. Özetle, hiyerarşik SAPO-34 moleküler eleğin hazırlanmasına yönelik işlem sonrası yöntem, moleküler eleğin kristallikliğini ve Brønsted asit merkezlerinin sayısını azaltmaktadır, ayrıca bu işlem mezogözeneklerin ve makrogözeneklerin boyutunu ve sayısını etkili bir şekilde kontrol edememektedir.

Çizelge 2.2, SAPO-34 için hiyerarşik gözenek üretiminde kullanılan metotların karşılaştırmasını göstermektedir.

Çizelge 2.2. Hiyerarşik gözenek metotlarının karşılaştırılması

Metot	Avantajlar	Dezavantajlar
Şablon Metodu	Kolay prosedür, yan ürün üretimini azaltır, katalizör ömrünü uzatır	Prosedürde topaklanma fazladır, organik kirlilik mevcuttur.
Yüksek Sıcaklıklı Buhar Muamelesi Metodu	Yüksek verim, mükemmel termal stabilite, gözenekler açısından stabil sonuçlar	Yüksek enerji maliyeti
Asit Muamelesi	Kristallik ve asit alanlarını azaltır, gözenekler açısından stabil sonuçlar	Reaksiyon kontrolü zordur, asidik atık üretir
Alkali Muamelesi	Kolay prosedür, yüksek saflık, endüstride kullanımı mevcuttur	Reaksiyon kontrolü zordur, atık miktarı fazladır
Kusur Prefabrikasyon Metodu	Kristal hacminin artırılması	Reaksiyon kontrolü zordur, verim stabil değildir, büyük ölçekte üzetim zordur
Florür ile Aşındırma Metodu	Katalizör yapısının çok derinlerine kadar mezogözenek oluşturma	Florür hidrolizinden dolayı reaksiyon verimi düşüktür

2.2.3. Nano boyutlu malzeme elde edilmesi

Nano boyutlu SAPO-34 kristalleri, SAPO-34'ün sentez koşullarının kontrol edilmesi ve SAPO-34'ün sentezi sırasında kristal büyümesini inhibe edecek şekilde sentez stratejisinin değiştirilmesiyle elde edilmektedir. Esas olarak petrokimyasal reaksiyonlarda, özellikle MTO proseslerinde katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Geleneksel SAPO-34 ve hiyerarşik gözenekli SAPO-34 ile karşılaştırıldığında nano boyutlu SAPO-34, daha küçük olması nedeniyle kütle transferini geliştirmektedir ve kok birikimini hafifletmektedir. Ayrıca nano boyutlu SAPO-34'ün difüzyon sınırlaması ve difüzyon uzunluğu, kristallerinin daha küçük olması nedeniyle azdır, bu da reaktanların ve ürünlerin kristal yüzeyinde kalma süresini çok daha kısa hale getirmektedir. SAPO-34, katalitik süreçte uzun bir ömre ve yüksek katalitik performansa sahiptir ve son yıllarda kataliz alanında büyük ilgi görmüştür (Yu ve arkadaşları, 2022).

SAPO-34'ün boyutu büyük ölçüde sentez yöntemine bağlıdır ve nano boyutlu SAPO-34'ün en yaygın sentez yöntemleri hidrotermal sentez, ultrasonik destekli, mikrodalga destekli sentez ve kuru jel dönüşüm sentezi olarak sınıflandırılabilir. Bu hazırlama yöntemlerinin her birinin kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunmakta olup, farklı hazırlama süreçleri hazırlanan nano boyutlu SAPO-34'ün yapısı ve özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Hidrotermal sentez

Hidrotermal sentez, SAPO-34'ün basit hazırlama yöntemlerinden biridir ve en yaygın kullanılanıdır. Silikon kaynağı, alüminyum kaynağı ve fosfor kaynağı gibi malzemelerin su ile karıştırılarak Teflon astarlı reaktöre konulması ve daha sonra 100°C'den yüksek sıcaklıkta ve 1 atmosferden yüksek basınçta fırında kristallendirilerek CHA yapısına sahip SAPO-34 elde edilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Li ve arkadaşları (2015), hidrotermal işleme 20 nm kristal boyutunda nano-SAPO-34 zeolit katalizörü elde etmiştir. Yüksek sıcaklıklarda (550°C) buharda bekletildikten sonra, metanolün olefinlere (MTO) reaksiyonu sırasındaki dokusal özellikleri ve yüksek ömrünün, aylarca nemle temastan sonra bile korunduğu tespit edilmiştir. Böylece nano boyutlu SAPO-34'ün termal stabilitesini ve uygulanabilirliğini doğrulamışlardır. Ayrıca kristalizasyon süresi, ham maddelerin türü ve konsantrasyonu ve şablonun türü, hidrotermal sentezde kristallliği ve kristal boyutunu etkilemektedir (Alipour, Halladj ve Askari, 2014). Moleküler eleklerin sentezinde, şablon moleküllerin şekli ve boyutu yapı yönlendirme, alan doldurma ve yük dengeleme gibi önemli roller rol oynamaktadır. Malzemelerin yapısı, morfolojisi, kristallliği, asidik özellikleri ve katalitik performansı farklı farklı şablonlardan etkilenebilmektedir. Bu nedenle, kombine şablonlar nano boyutlu SAPO-34'ün sentezinde hayati bir rol oynamaktadır.

Najafi, Askari ve Halladj (2014), farklı tip, miktar ve şablon kombinasyonlarının nano boyutlu SAPO-34 moleküler eleklerin yapısı ve morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemiştir. SAPO-34 moleküler elekler, yapıyı yönlendiren ajanlar olarak TEAOH, morfolin, DEA ve TEA'nın farklı kombinasyonları kullanılarak hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Tek şablonla yapılan sentez ile karşılaştırıldığında, iki, üç ve dört ajanın kullanılmasının, kristallikte artışa, kristalit boyutunda azalmaya ve birkaç kübik nano boyutlu kristalin küresel agregatlarında morfoloji değişikliğine yol açtığı şeklinde önemli bir sonuca varılmıştır. Sonuçlar, kombine şablonlar yönteminin numunelerin kristalliklerini arttırdığını, kristal boyutunu küçülttüğünü ve morfolojinin birkaç kübik nano boyutlu kristalin küresel birikimi olacak şekilde değiştiğini göstermektedir.

Muamele süresi ve reaksiyon sıcaklığı değiştiğinde elde edilen nano boyutlu SAPO-34'lerin farklı performans gösterdiği görülmüştür. Liu ve Kianfar (2021), nano boyutlu SAPO-34'ü

üç sıcaklıkta (170, 190 ve 210°C) ve üç farklı sürede (12, 24 ve 36 saat) hidrotermal sentez ile sentezlemiştir. Nano boyutlu SAPO-34 hazırlamak için hidrotermal reaksiyonda sıcaklık ve reaksiyon süresinin çok arttırılmasının, hazırlanan numunelerin amorf fazının artmasına neden olduğu bunun sonucunda düşük verim, seçicilik ve kısa katalizör ömrü elde edildiği sonucuna varılmıştır. 170 °C'de ve 12 saatte sentezlenen numuneler diğer numunelerle karşılaştırıldığında yüksek kristallilik, hafif asitlik ve küçük kristal boyutu nedeniyle daha uzun ömürlüdür.

Askari, Halladj ve Sohrabi (2012), nano boyutlu SAPO-34 hazırlanırken hammadde türlerinin de hazırlanan numunelerin tane boyutu üzerinde büyük etkiye sahip olduğunu bulmuştur. Hidrotermal koşullar altında çeşitli örnekleri sentezlemek için silikon kaynağı olarak TEOS ve fumed silika kullanılmıştır. Karakterizasyon sonrasında, silikon kaynağı olarak TEOS kullanılarak hazırlanan nano SAPO-34 numunelerinin fumed silika ile karşılaştırıldığında daha ince parçacıklar ve daha dar boyut dağılımı gerçekleştiği bulunmuştur. Bunun nedeni farklı silikon kaynaklarının alkali ortamda farklı çözünürlüklerinin olmasıdır. TEOS alkali ortamda daha hızlı çözüldüğü için TEOS'un silikon molekülleri çekirdek oluşumunda daha fazla müdahil olmaktadır, bu da onun daha hızlı çekirdek üretmesini, dolayısıyla aynı koşullar altında daha ince taneler üretmesini sağlamaktadır.

Ayrıca tohum kristalleri ve aminler de hidrotermal senteze büyük katkı sağlamaktadır. Wu ve arkadaşları (2018), iki işlevli amin ve tohumların yardımıyla nano boyutlu SAPO-34'ün başarıyla sentezlenmesini göstermişlerdir. Bu çalışmada, ticari silikonsuz bileşikler 1-[2-(2-Hydroxyethoxy) ethyl] piperazine (HEEP) ve 1-(2-hydroxyethyl) piperazine (HEP) kullanılarak mükemmel katalitik performansa sahip SAPO-34 sentezlenmiştir. HEEP/HEP'te bulunan bol hidroksi grupları kristal büyümesini engelleyerek nano parçacık elde edilmesini sağlamaktadır. Ortaya çıkan nanokristaller büyük miktarda Si(4Al) gruplarına sahiptir, kütle transfer özellikleri gelişmiştir ve dolayısıyla gelişmiş MTO katalitik performansı sergilerler.

Sonuç olarak, nano boyutlu SAPO-34 sentezinde hidrotermal yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. SAPO-34'ün sentezinde kullanılan şablonların sayısı ve konformasyonları, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, ham maddelerin türü ve konsantrasyonu; bunların tümü

bağlı kristallik miktarını, kristal boyutunu ve yüzey alanını etkilemektedir. Bu nedenle hidrotermal yöntemin araştırılması devam etmektedir.

Ultrasonik ve mikrodalga destekli sentez

Yeni ortaya çıkan bir ısıtma yöntemi olarak mikrodalga, son yıllarda kimya endüstrisinde geniş ilgi ve uygulama alanı kazanmıştır. Mikrodalga, hızlı ısıtma ve ısının eşit dağılımı gibi avantajlara sahiptir. Reaktanların çekirdeklenme için gerekli sıcaklığa kısa sürede ulaşmasını sağlayabilmekte, böylece kristalleşme süresini kısaltabilmekte ve daha verimli bir üretim sağlayabilmektedir. Ayrıca mikrodalga kullanılarak hazırlanan nano boyutlu SAPO-34'ün boyutu düzenlidir.

Bunun yanında, ultrason destekli sentez, nano boyutlu katalizörlerin sentezlenmesi için basit ve hızlı bir yöntemdir. Ultrason destekli sentez yönteminin prensibi, çözeltideki akustik kaviteasyonda yatmaktadır. Akustik kaviteasyon, bir sıvıda kabarcıkların oluşması, büyümesi ve yırtılmasıdır. Katalizörün ömrü büyük ölçüde katalizör kristalinin kullanım derecesine bağlıdır. SAPO-34'ün ömrü, mezogözenekli SAPO-34 kullanılarak, kristalin boyutu azaltılarak veya katalizör bileşimine metal oksitler dahil edilerek uzatılabilmektedir. Küçük kristalli SAPO-34 yakın zamanda sentez jelinin bir mikrodalga cihazında ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Li, Martinez-Triguero, Concepcion, Yu ve Corma, 2013). SAPO-34'ün mikrodalga ile hazırlanmasını etkileyen mikrodalga gücü, mikrodalga ısıtma süresi, kristalizasyon ve yaşlandırma süresi, şablonun içeriği vb. birçok faktör vardır. Ayrıca ultrasonlama yardımı ile hazırlanan SAPO-34, geleneksel yöntemle hazırlanan numuneye göre daha küçük tane boyutuna sahiptir. Kabarcıkların çökmesi, kristalleşme için büyük bir enerji yoğunluğu sağlayan çok büyük miktarda enerji açığa çıkardığından ve kabarcık çökmesi bir nano saniyeden daha kısa sürede meydana geldiğinden, reaksiyon sisteminde başka bir yüksek düzeyde sıcaklık azalmasının meydana gelmesine izin verir, bu da parçacıkların toplanmasını engellemektedir (Talebi, Halladj ve Askari, 2010).

Sonuç olarak, ultrasonik ışınlanmanın süresi ve yoğunluğuna bağlı olarak SAPO-34'ün ömrünü uzatmakta ve performansını artırmaktadır. Mikrodalga destekli sentezde kristalizasyon süresini kısaltabilir ve hazırlama verimliliğini artırabilir.

Kuru jel sentezi

Nano boyutlu SAPO-34 katalizörlerini sentezlemeye yönelik diğer yöntemlerden biri de kuru jel dönüşümüdür. Kristallerin boyutunu küçültmek basit bir tekniktir. Nano boyutlu SAPO-34'ün kuru jel dönüşümü ile hazırlanmasında, ön sentez aşamasında çok sayıda yüksek yoğunluklu çekirdek üretilir ve bu yöntemle hidrotermal yöntemle göre daha küçük kristal boyutu elde edilebilir. Kütle transferinin engellenmesi nedeniyle kristal büyümesi yavaş olduğundan bu yöntemle daha küçük kristal boyutu elde edilebilir.

Kuru jel dönüşümü, buhar destekli dönüşüm (Steam Assisted Conversion - SAC) ve buhar fazında taşıma (Vapor Phase Transfer - VPT) olmak üzere iki teknikten oluşmaktadır (Song, Feng ve Ma, 2012). SAC yönteminde, yüksek basınçlı reaksiyon kabının alt kısmına belli bir miktar su konur ve daha sonra bir bölme paneli ile üstteki kserojelden ayrılır ve ardından reaksiyon kabı bir fırında belirli bir sıcaklıkta ısıtılır. VPT modu da benzerdir ancak SAC'de şablonların kserojel ile karıştırılmasının hazırlanma sürecinden farklı olarak, VPT'deki şablonlar alt su ile karıştırılırken üst kserojelde şablon yoktur.

Geleneksel hidrotermal yöntemden farklı olarak, bu işlemde gaz fazının jel bileşimine su ve şablon katılır ve başlangıçtaki önceden kurutulmuş jelin kütle transferi, sıvı fazın olmaması nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle kristal büyüme hızı yavaş olacaktır, bu da onu SAPO-34 nanokristallerini sentezlemek için pratik bir teknoloji yapmaktadır (MacIntosh ve Huang, 2013). Araştırmacılar reaksiyon süresinin, su/kuru jel kütle oranının, jel kurutma sıcaklığının ve ham madde türünün proses reaksiyon hızını ve son ürün fazının morfolojisini, boyutunu ve ortaya çıkan ürün fazını kontrol edebildiğini bulmuşlardır. Zheng ve arkadaşları (2016) kserojel hazırlama sürecinde birincil nanokristallerin toplanmasını önlemek için büyüme inhibitörü heksan-1,2,3-triol ekleyerek nanoboyutlu SAPO-34 hazırlamıştır. Geleneksel SAPO-34 ile karşılaştırıldığında, bu yöntemle hazırlanan SAPO-34'ün boyutu <100 nm olan kristallerden oluştuğu ve kütle transferi için çok önemli olan iyi bağlı mezogözeneklere sahip olduğu bulunmuştur. Geleneksel SAPO-34 ile karşılaştırıldığında SAPO-34'ün ömrü 1,5 kat artmıştır. Zheng ve arkadaşları (2018) azeotropik buharlaştırma ve buhar destekli kristalleştirme yoluyla nanoboyutlu SAPO-34 hazırlamıştır. Bu yöntemle hazırlanan SAPO-34, ultra küçük tane boyutuna ve yüksek toplam gözenek hacmine sahiptir. Bu katalizör, metil klorürün olefinlere dönüştürülmesinde katalizör olarak kullanıldığında, geleneksel SAPO-34 ile aynı asiditeyi göstermiştir, ancak katalitik ömrü iki katına çıkmıştır. Diğer taraftan hafif olefinlere karşı seçiciliği biraz daha düşüktür.

Yukarıdakileri özetlemek gerekirse: hidrotermal ve hidrotermal benzeri yöntemler ve kuru jel dönüşümü basit yöntemler olup maliyetleri düşüktür. Hızlı yüksek sıcaklık (mikrodalga destekli sentez), kristalleşme süresini kısaltarak hidrotermal tekniği geliştirmektedir, ancak büyük miktarda enerji tüketilmesi gereken ve ekonomik olmayan bir metottur. Ultrasonik destekli sentez teknikleri, kristalleşme süresini azaltır ve çözeltideki homojen ısıtma nedeniyle dar boyut dağılımına sahip küçük parçacıklar elde edilir. Ultrasonik yardımıyla hazırlanan, daha kısa sürede kristalleşen numuneler en küçük kristal boyutuna, yüksek kristallığe sahiptir ve en iyi katalitik performansı gösterirler. Çizelge 2.3, nano boyutta SAPO-34 sentezinde kullanılan metotların performanslarını özetlemektedir.

Çizelge 2.3. Nano boyutta SAPO-34 sentezi metotları

Metot	Avantajlar	Dezavantajlar
Hidrotermal Sentez	Geniş hammadde uyumluluğu, kolay prosedür, düşük maliyet	Uzun süre, organik kirliliği
Mikrodalga ve Ultrasonik Sentez	Hızlı kristalizasyon, yüksek saflık, küçük ve homojen parçacık boyutu	Kontrolsüz reaksiyon, yüksek maliyet,
Kuru Jel Metodu	Yüksek verim, kolay faz ayrımı, düşük su sarfiyatı, solvent geri kazanımı,	Uzun süre, kompleks ekipman, zor prosedür

3. KATALİZÖRLERİN ASİT MUAMELESİ

Katalizörlerin asit muamelesi metodu, daha önceden sentezi tamamlanmış olan katalizörlerin seçilen bir asit ile muamele edilerek katalizörlere arzu edilen niteliklerin kazandırılmaya çalışılması anlamına gelmektedir. Katalizörlerin asit muamelesi fikri oldukça eski bir fikirdir. İlk zamanlarda killerin asit bölgesi kazandırılarak katalitik aktivite kazanmaları ve ham petrol kraking işleminde kullanılmaları şeklinde görülen bu işlem, 1960'larda zeolit Y-bazlı materyallerin ortaya çıkmasıyla tercih edilmemeye başlamıştır (Adams, 1987). 1980'lerde bu işlemin literatüre tekrar girdiği görülmekle birlikte, geçtiğimiz yıllarda en yüksek popülerliğe ulaşmış ve kil dışındaki katalizörlere de uygulanmasının denenmiş olduğu görülmektedir. Bu bölümde öncelikle kil bazlı katalizörler, metal katalizörler ve yenilenebilir malzemelerden sentezlenen katalizörler gibi zeolit dışı malzemelerin asit muamelesi hakkında bilgi verilecek, ardından SAPO-34'ün de aralarında olduğu zeolit malzemelerin asit muamelesi irdelenecektir.

3.1. Zeolit Olmayan Katalizörlerin Asit Muamelesi

Katalizör asit muamelesi literatürde ilk kez yaygın olarak simektit killere uygulanmıştır. Bu katalizörler doymamış yağ asitlerinin dimerizasyonu, doymamış aldehit sentezi, prebiyotik sentezi gibi birçok reaksiyonda kullanılabilen katalizörlerdir. Bu reaksiyonlarda kullanılan montmorillonit killerin katalitik aktivite kazanmaları için katyon değişimi veya asit muamelesi ile asit bölgeleri kazanmalarının gerektiği ifade edilmektedir. Kullanılan asitler hidroklorik, sülfürik ve fosforik asitleridir. Gregory ve Westlake (1982), çeşitli asitler ile muamele edilmiş killeri propen ve bütlenlerin hidrasyonu için önermişlerdir. Sommer, August, Wilhelm ve Brücker (1981), ise eten ve propenin gaz fazında hidrasyonu için forforik asit ile muamele edilmiş killeri önermişlerdir. Gregory ve Westlake (1982), 5 mol/L sülfürik asit ile soğuk muamele edilen killerin iki kat verimli olduğunu göstermişlerdir. Bunun yanında, o dönemde kullanılan ve asit ile muamele edilmiş kil katalizörler olan K10, KSF, KSF/O ve K-10/SF gibi ticari katalizörler de mevcuttur (Adams, 1987).

Smektit killerinin petrol kraking prosesinde tamamen gözden düşmüş olmakla birlikte, geçiş metallerinin katalizörlerinde etkin katalizörler oldukları görülmüştür. Örneğin Friedel-Crafts alkilasyon reaksiyonunda başarıyla kullanılmışlardır. Bu bağlamda, 1991 yılında Rhodes, Franks, Parkes ve Brown (1991), doğal Ca^{2+} montmorillonit malzemesini sülfürik asit

muamelesine tabi tutmuştur ve Friedel-Crafts alkilasyon reaksiyonundaki etkinliğinin bu şekilde arttırılabileceğini ifade etmiştir. Asit muamelesi killerin en yaygın kimyasal modifikasyonlarından birisidir ve bu amaçla genellikle hidroklorik veya sülfürik asit kullanılmaktadır. Bu işlemin amacı spesifik yüzey alanını, gözenekliliği ve yüzey asitliğini arttırmak olmaktadır. Smektit malzemelerde asit muamelesinde ortamda bulunan protonlar değiştirilebilir katyonların yerini alır ve daha sonra katmanlara saldırır. Metal katyonlarla doyurulmuş simektitlerin aksine, protonla doyurulmuş simektitler kararsızdır. Katmanlar hidratlanmış protonlar tarafından saldırıya uğrar ve yaşlandırma sonrası H⁺-smektitleri kendiliğinden Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ formlarına dönüşür (Komadel ve Madejova, 2006).

Montmorillonit killerinin asit muamelesi güncel literatürde de kendisine yer bulmaya devam etmektedir. Örneğin Bieseki, Treichel, Araujo ve Pergher (2013), montmorillonit kilini hidroklorik asit ile muamele etmiş ve Fe²⁺, Mg³⁺ ve Al³⁺ yapılarının yapıdan uzaklaştırıldığını, asiditede artış görüldüğünü ifade etmiştir. Krupskaya ve arkadaşları (2017), hidroklorik ve nitrik asit kullanmıştır. Bu sayede tabakalar arası modifikasyonlar oluştuğunu raporlamıştır. Ca ve Mg başta olmak üzere katyonların bertarafının mevcut olduğunu gözlemlemişlerdir. Yapıdaki değişimlerin mikro ve mezo gözenekliliği arttırdığı ifade edilmiştir. Sonuç olarak, katalizör olarak kullanılacak killer için asit muamelesi önemli bir aktivasyon metodu olmayı sürdürmektedir. Asit muamelesinin bu bağlamda en önemli etkisi yapıdaki iyonları değiştirerek asiditeyi arttırmasıdır. Bunun yanında yüzey alanını da arttırabildiği gösterilmiştir.

Killer dışındaki katalizör malzemelerin asit muamelesi çalışmaları daha sonradan başlamıştır. Bu alanda literatürde tespit edilen ilk çalışmayı yapan Okazaki, Kurimata, Iizuka ve Tanabe (1987), etilen hidrasyonu gibi uygulamalarda kullanılan niobik asit katalizörünü fosforik, sülfürik ve hidroflorik asit muamelesine tabi tutmuşlardır. Çalışma sonuçlarına göre fosforik asit başta olmak üzere, kullanılan asitler, katalizörün asit bölgelerinde, yüzey alanında, termal stabilitesinde ve aktivitesinde olumlu etkiler yaratmıştır. Daha sonradan niobik asit için fosforik asit de denenmiş ve benzer sonuçlara ulaşılmıştır (Okazaki ve Kurosaki, 1990). Diğer taraftan, De Miguel, Heinen, Castro ve Scelza (1989), katalizör desteği olarak kullanılan aktif karbonu hidroflorik asit, nitrik asit, hidroklorik asit ve kral suyu (aqua regia) muamelesine tabi tutmuş ve Pt(%1)/C katalizörü şeklinde kullanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre en yüksek verim hidroflorik asit ile elde edilmiş olmakla birlikte asit muamelesinin katalitik performansta olumlu etkileri gösterilmiştir. Ancak bu olumlu

etkilerin katalizör yapısındaki ayarlamalardan değil aktif karbonun yapısındaki safsızlıkların temizlenmesinden geldiği belirtilmektedir. Kisfaludi, Schay ve Guzzi (1987), ise metal alaşımı katalizörlerin hidroklorik asit muamelesini denemiş ve asit sayesinde oluşan yüzey yapısındaki değişimlerin sonucunda reaksiyon sırasında daha fazla metal alaşımının ulaşılabilir olmasının katalizör performansını arttırdığı sonucunda varmıştır. Yine bir metal katalizör olan ferrihidriti sitrik asit ile muamele eden başka bir çalışmada katalizör kömür sıvılaştırma reaksiyonunda kullanılmıştır ve kömür dönüşümü ve işlemin reaksiyon verimini arttırdığı görülmüştür. Bu durumun sebebi sitrik asidin katalizörün parçacık topaklanmasını engellemektir (Zhao, Feng, Huggins ve Huffman, 1994).

Sonuç olarak, metalik katalizörlerde erken dönem asit muamelesi çalışmaları zeolit malzemelerde olduğundan farklı amaçlara hizmet etmiştir ve dış yüzeyin düzenlenmesi ile ilgilenmektedir. Katalizör desteklerinde ise desteğin safsızlıklardan temizlenmesi amaçlanmıştır. Yani daha çok fiziksel yapıya yönelik olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, daha güncel çalışmalarda farklı yaklaşımlar da söz konusudur. Asit muamelesinin gözeneklilik ve asiditeye önemli etkilerinin olduğu bilinmekte ve araştırmacılar bu etkileri sağlamaya çalışmaktadırlar. Destekleri konu alan çalışmalara bakıldığında; Mao, Wang, Tan, Nin ve Pan (2011), pentafloroetil iyodür sentezinde kullanılan Rb ve K katalizörlerinin desteği olan görev alan aktif karbonu hidroklorik, nitrik ve hidroflorik asit ile muamele etmiştir. Katalizörün asiditesinin katalizör yüzeyindeki bazik oksijen gruplarına bağlı olduğu ve bu dağılımın asit muamelesi ile değiştiği görülmüştür. Reaksiyonda en yüksek dönüşüm ve verimi gösteren hidroklorik asit, ardından hidroflorik asit ve son olarak nitrik asittir. Asit muamelesi yüzey asiditesini artırırken gözenek hacimlerini anlamlı oranda etkilememiştir. Ancak bütün asit ile muamele edilmiş katalizörler baz katalizörden daha yüksek performans vermektedir. Metalik katalizörlerin karbon nanotüp desteklerini konu alan bir çalışmada ise sülfürik asit kullanmıştır (Li, Yao ve Liang, 2003). Çalışma sonuçlarına göre desteğin asit muamelesi destek yüzeyini aşındırarak metalin yüzeye daha iyi yerleşmesini sağlamaktadır. Sonuç olarak, metalik katalizörlerin desteklerinde, yüzeyi katalizör yerleşimine daha uygun hale getirmek için asit muamelesinin kullanımı mevcuttur.

Metalik katalizörlerin ait muamelesi destek malzemeler ile sınırlı değildir. Jiang ve arkadaşları (2019), MnO₂ katalizörünü sülfürik asit, nitrik asit ve asetik asit ile muamele etmiştir. Katalitik performansın indirgenabilirlik, yüzeydeki oksijen yapıları ve asitlik ile ilgili olduğu belirtilmiştir. Asit muamelesi bu parametrelere olumlu etkimiştir. Asit

muamelesi katalitik aktiviteyi arttırmıştır. Diğer taraftan, BET yüzey alanını arttırmamıştır. Mn_2O_3 katalizörüne farklı molaritelerde (2.5, 5, 10, 15 mol/L) sülfürik asit muamelesi uygulayan başka bir çalışmada (Yang, Yu, Lin, Ma ve Ge, 2019), asit muamelesi ile yapıda kusurlar oluşturulduğu ve bu sayede yüzeysel oksijen mobilitesinin artırılarak katalitik performansın artırıldığı ifade edilmiştir. Diğer taraftan, düşük asit konsantrasyonları daha başarılı bulunmuştur.

Li ve arkadaşları (2018), tolüen oksidasyonu için mezo gözenekli Co_3O_4 katalizörünü asit muamelesi ile hazırlamıştır. 0.0001, 0.01, 0.05, 0.10 ve 1.00 M nitrik asit kullanılmıştır. Katalizörler temel olarak daha yüksek spesifik yüzey alanıyla, daha büyük miktarlarda zayıf asidik bölgelerle ve yüzeydeki Co^{2+} ve O_{ads} yapılarının daha çok miktarda bulunmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, seyreltik HNO_3 çözeltileriyle asit muamelesi, benzersiz fizikokimyasal özelliklere ve üstün katalitik aktivitelere sahip mezogözenekli Co_3O_4 katalizörlerinin üretilmesi için etkili bir yaklaşımdır. Diğer taraftan, en yüksek performans 0.01 M asit muamelesinde bulunmuşken, 1 M asit ile muamele edilen katalizör parent katalizöre göre daha düşük performans vermektedir. Fisher-Tropsch sentezinde kullanılan, karbon nanotüp destekli başka bir kobalt katalizöre nitrik asit muamelesini konu alan çalışmada BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanının arttığı, kobalt parçacık boyutunun azaltıldığı, reaksiyonda dönüşümün iki kata kadar arttığı ve hafif hidrokarbon seçiciliğinin arttığı gösterilmiştir (Trépanier, Tavasoli, Dalai ve Abatzoglou, 2009). Wang ve arkadaşları (2019), Co_3O_4 katalizörünü formik asit ile muameleye tabi tutmuştur. Asit ile muamele edilmiş katalizörün BET alanının arttığı, yüzeyde daha fazla Co^{3+} iyonlarına sahip olduğu, indirgenabilirliğinin arttığı ve oksijen desorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Bütün bunların sonucu olarak daha yüksek katalitik performans raporlanmaktadır. Yoo, Lee ve Kim (2021), metan katalitik oksidasyonunda kullanılan kobalt oksit katalizörlerine nitrik asit muamelesi gerçekleştirmiştir. Yapılan işlemin yapıda kimyasal olarak adsorbe edilmiş oksijen ve Co^{2+} yapılarını arttırdığı görülmüştür. Diğer taraftan, gözenek yapılarına önemli etkisi yoktur. Asit ile muamele edilmiş katalizörler %50 metan dönüşümüne daha düşük sıcaklıkta ulaşabilmektedir.

Yang, Li, Wang, Peng ve Ma (2021), $LaFeO_3$ katalizörünü seyrek nitrik asit ile muamele etmiştir. Katalizörün CO oksidasyonundaki katalitik performansının arttığı görülmüştür. Yapıdaki La iyonlarında bir kayıp görülmekle birlikte katalizörün orijinal yapısını koruduğu tespit edilmiştir. Katalizörün performansındaki artış yüzey alanı, yüzey oksijen boşlukları ve

indirgenabilirlikteki artışlara bağlanmıştır. Li ve arkadaşları (2022), CeO₂ katalizörünün ZrO₂ desteklerine hidroklorik, nitrik, fosforik ve sülfürik asit muameleleri gerçekleştirmiştir. Bu katalizör amonyağın seçici katalitik indirgenmesinde kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre asit muamelesi yüzey asiditelerini arttırmaktadır. Ancak hidroklorik asit böyle bir etki yapmamaktadır. Sülfürik ve fosforik asitlerin katalitik performansa büyük olumlu etkileri bildirilmektedir. Hidroklorik ve nitrik asitlerin ise katalitik aktiviteye olumsuz etkilerinin olduğu belirtilmiştir. Xu ve arkadaşları (2022), diklorometan oksidasyonunda kullanılan CrFeO katalizörüne sülfürik asit muamelesi gerçekleştirilmiştir. Asit muamelesi ile yapıdaki bazı zayıf bağlanmış krom yapılarının bertaraf edildiği görülmüştür. Bu sayede ortama istenmeyen krom salınımının önüne geçilmektedir. Katalizör daha asidik, aktif ve kararlı hale gelmiştir. Artan asidite ve indirgenbilirlik katalitik performansı arttırmaktadır. Ma ve arkadaşları (2021), NO_x indirgenmesi için kullanılan demir-seryum katalizörüne sülfürik asit muamelesi uygulanmıştır. Sülfürik asit muamelesinin yüksek sıcaklıklardaki NO dönüşümüne olumlu etkileri görülmüştür. Asit muamelesi katalizörün çalışabildiği sıcaklık aralığını genişletmiştir. Bunun sebebi artan yüzey asiditesi ve redoks niteliklerine bağlanmaktadır. Yüzey alanı ve ortalama gözenek çapının da arttığı ifade edilmektedir.

Sonuç olarak, metalik katalizörlerde erken dönem asit muamelesi çalışmaları zeolit gibi moleküler malzemelerde olduğundan farklı amaçlara hizmet etmiş ve dış yüzeyin düzenlenmesi ile ilgilenmektedir. Katalizör desteklerinde ise desteğin safsızlıklardan temizlenmesi amaçlanmıştır. Diğer taraftan, daha güncel çalışmalarda farklı yaklaşımlar söz konusudur. Metal bazlı katalizörlerde spesifik yüzey alanını, yüzeydeki kimyasal yapıları ve asiditeyi düzenleyerek katalizör performansı arttırmak güncel yaklaşımdır. Kobalt ve demir başta olmak üzere mangan, zirkonyum, krom, seryum gibi metallerden oluşan katalizörlere yapılan uygulamalarda en yaygın olarak hidroklorik, sülfürik ve nitrik asitlerin kullanıldığı görülmektedir. Yakın zamanda fosforik asit ve asetik asit gibi alternatif asitlerin de denenmiştir.

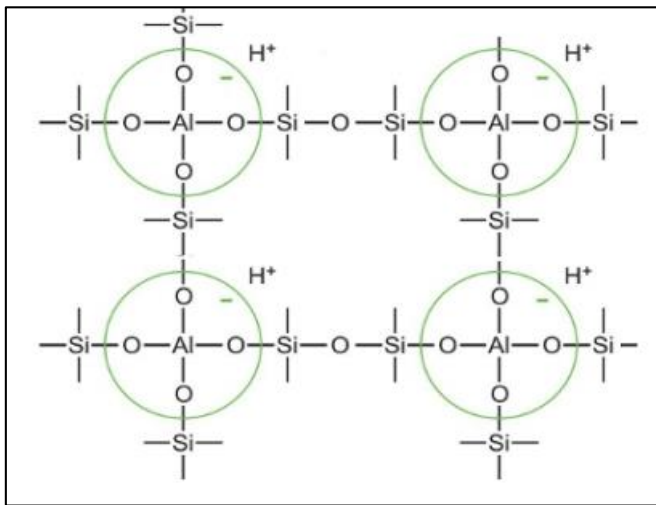
Yapılan literatür taramasında, zeolit dışı katalizörlerde asit muamelesi uygulanan katalizörlerin kil katalizörler, metal katalizörler ve metal katalizörlerin destekleri şeklinde üç grupta incelenebileceği görülmektedir. Ancak nadir olarak bazı farklı malzeme bazlı katalizörlerde de kullanıldığı tespit edilmiştir. Örneğin Bao ve Wu (2021), bir volkanik kayaç olan iyolit bazlı bir katalizör olan ve o-xylene oksidasyonunda kullanılan SmMnO₃/Cordierite katalizörünü nitrik asit ile muamele etmiştir. Asit muamelesinin

ardından katalizörün katalitik stabilitesi, mekanik stabilitesi, gözenek hacmi ve katalitik performansı artmaktadır. Özetle, asit muamelesi katalizörlerin yapı dışı alümina yapılarını bertaraf ederek katalizörlerin daha yüksek asiditeye, daha uygun yüzey kimyasal yapılarına ve daha yüksek gözenek hacmine sahip olmalarını sağlamaktadır ve bu sayede bazı reaksiyonlar için katalitik performans arttırılabilmektedir. Kil malzemelerde asit muamelesinin asidite ayarlama yönü ağır basarken metal katalizörler ve destekleri için yüzeyi fiziksel ve kimyasal olarak modifiye etme fonksiyonu daha baskındır. Özellikle metal katalizörlerde son yıllarda asit muamelesinin popülerlik kazandığı ve yeni asitlerin denenmesini de içeren birçok çalışmanın yayımlandığı görülmektedir.

3.2. Zeolit Malzemelerde Asit Muamelesi

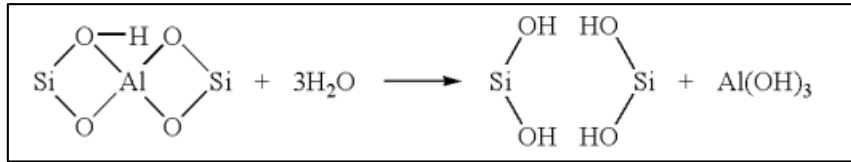
Literatürde asit muamelesine en fazla tabi tutulan malzemelerden biri zeolitlerdir. Bunun sebepleri olarak zeolitlerin gözenek yapısının ve asiditesinin asit muamelesi ile kolayca ayarlanabilmesi ve bu malzemeler için bu iki faktörün çok önemli olması gösterilebilir.

Asit ile muamele edilen zeolit, değiştirilebilir katyonların (Na, K, Ca, Mg) yapıdan uzaklaştırılarak oksijenle değiştirilmelerinden gelen fazladan negatif yüke sahip olur. Bu durumda zeolit içerisindeki pozitif yüklü iyonlar zayıf dipol-dipol etkileşimi ile ortama dahil olmaktadır (Çanlı, 2017). Bu durum Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Zeolitin H-formuna geçmesi (Çanlı, 2017)

Asit muamelesi, asitlerde bulunan protonlar Al-O bağlarının kırılmasına sebep olur ve bu prosese zeolitlerin dealüminasyonu adı verilmektedir. Dealüminasyonun derecesi asidin kuvvetine, molaritesine ve ortam sıcaklığına bağlıdır. Buna ek olarak, özellikle katalizör Si/Al oranı düşükse, dealüminasyon sonucu katalizörün kristalinitesi düşmektedir. Dealüminasyon sonucu zeolit yapısında elde edilen boşluklar yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Bunun yanı sıra, düşük konsantrasyondaki asitler ile yapılan asit muamelesi yapıdaki safsızlıkları uzaklaştırma gibi bir avantaja sahiptir. Asit muamelesi için en çok kullanılan asitlerin hidroklorik asit ve nitrik asit olduğu bildirilmektedir. Ancak son yıllarda farklı asitlerin de denendiği çalışmalar çoğalmaktadır (Çanlı, 2017). Şekil 3.2’de dealüminasyon prosesi gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Zeolitlerin dealüminasyon prosesi (Çanlı, 2017)

Literatürde Zeolitlerin asit muamelesini konu alan ilk çalışma ise Hey ve arkadaşları (1986) tarafından yapılmıştır. Metanolden olefin eldesine yönelik katalizör olan HZSM-5 kullanılmış ve farklı pH'lara sahip nitrik asit muamelesi ile dealümine Y zeolite dönüştürülmüştür. Çalışma sonuçlarına göre asit muamelesi yapı dışı alüminayı ortamdaki uzaklaştırmaktadır ancak yapı Si/Al oranı çok az etkilenmektedir. Yapı dışı dealüminasyon katalizör gözenek alanını arttırmaktadır ve bu esnada katalizör yapısının bozulmaması olumlu bir durumdur. Katalizör propanın katalitik dehidrasyonunda denenmiş ve reaksiyon hızında artışlar görülmüştür. Akolekar (1994) SAPO-5 zeolitini hidroklorik asit ile muamele etmiştir. Muamele sonucunda katalizör kristalliği %7 ve gözenek alanı %13 azalmıştır ancak katalizörün güçlü asit bölgelerinde önemli bir artış gerçekleşmiştir. Aynı zamanda termal stabilitesi de düşmektedir. Diğer taraftan, güçlü asit bölgeleri sayesinde o-xylene izomerizasyonunda yüksek dönüşüm elde edilmektedir.

İlerleyen yıllarda farklı asit etkilerinin karşılaştırıldığı çalışmalar da yapılmaya başlamıştır. Sano ve arkadaşları (1999), HZSM-5 katalizörünü 8 farklı asit ile muamele etmiştir. Çalışmanın amacı diğerlerinden farklı olarak dealüminasyon değil, dealümine olmuş katalizörün realümine edilmesidir. Kullanılan asitler hidroklorik, sülfürik, nitrik, asetik

asitler ile alüminyum klorür, alüminyum nitrat, alüminyum sülfat ve amonyum nitrattır. Bu amaca yönelik olarak, hidroklorik asidin oldukça başarılı olduğu belirtilmektedir. Fan, Lin, Shi, Liu ve Bao (2007) de HZSM-5 katalizörünün dealüminasyonunda sitrik asidi denemişlerdir ve realüminasyon etkisi gözlemlemişlerdir.

Güncel literatürde de HZSM-5'in asit muamelesi önemli bir yer tutmaktadır. Meng, Lian, Wang, Shi ve Liu (2020), susuz dizel kraking prosesinde kullanılan HZSM-5 katalizörünü hidroklorik asit ve fosforik asit muamelesine tabi tutmuştur. Katalizörde hem yapı içerisinde hem de yapı dışında delüminasyon gerçekleşmiş ve mezo gözeneklilikte artış olmuştur. Diğer taraftan, asit muamelesi toplam asit bölgelerini azaltmakla birlikte bu bölgelerin daha optimum dağılmasını sağlamıştır. Bütün numunelerde aktivite artışı görülmekle birlikte en iyi aktiviteyi 1 M HCl ile muamele edilmiş olan numune vermektedir. Tian ve arkadaşları (2022), HZSM-5 katalizörünün olefin hidrasyon reaksiyonundaki hidrofilikliğini ayarlamak adına hidroklorik asit (2-5 M) muamelesi gerçekleştirmiştir. Asit muamelesi sonucu yapıda dealüminasyon gerçekleşip yüzey alanı arttırılmıştır. Ancak yapıdan silanol grupları uzaklaştırılarak hidrofobikliğin arttığı da gözlemlenmiştir. Optimum konsantrasyon olarak bulunan 4 M asit ile muamele edilen katalizörün %7.69 dönüşüme ulaşarak en iyi performansı verdiği belirtilmiştir. Değirmencioğlu ve Arbağ (2023), MTO reaksiyonunda kullanılan HZSM-5 katalizörünü fosforik, sülfürik ve hidroklorik asit muamelesine tabi tutmuştur. Çalışma sonuçlarına göre farklı asitler zeolit yapısındaki farklı bölgelerden dealüminasyon sağlamaktadır. En iyi performansın fosforik asit ile başarılı olduğu ifade edilmektedir. Fosforik asit ile muamele edilmiş HZSM-5 en yüksek katalizör ömrü ve en iyi hafif olefin seçiciliğini vermektedir.

HZSM-5'in yanında, literatürde BEA zeoliti ile yapılan çalışmalar da bulunmaktadır. Jeong ve arkadaşları (2017), amonyak seçici katalitik indirgenmesinde kullanılan Fe-BEA zeolitini (Si/Al=12.5) 0.2M nitrik asit ile muamele etmişlerdir. Asit muamelesi delüminasyona sebep olmanın yanında Brønsted asit bölgelerini de arttırmıştır. Katalizör yapısındaki Fe iyonları zayıf asit bölgelerine tutunduğu için, bu bölgelerin artması katalitik aktiviteyi arttırmıştır. Ren ve arkadaşları (2023), Meerwein-Ponndorf-Verley indirgenme reaksiyonunda kullanılan Hf-B-BEA zeolitini, Hf sitelerini arttırmak adına hidroflorik asit muamelesine tabi tutmuştur. Asit muamelesi yapıdan bor atomlarını uzaklaştırırken silanol yuvalarına Hf migrasyonu olmuştur. Yazarlar, asit muamelesi sonrasında yarı-yapı Hf'nin tetrahedral olarak koordine olmuş Hf'ye dönüştürüldüğünü ve bu sayede Lewis asiditesinin arttığını

ifade etmektedir. Bu sayede, standart Hf-B-BEA'da neredeyse inaktif seviyede olan Meerwein-Ponndorf-Verley indirgenme performansında büyük artışlar sağlanmıştır.

Y zeoliti ile yapılan bir çalışmada ise Gomes, Saguier, Menezes ve Cardoso (1997), sülfürik asit, fosforik asit ve bu ikisinin karışımını kullanmıştır. Sülfürik asit yapı dışı alüminayı yapıyı bozmadan uzaklaştırarak katalizör performansını arttırmaktadır ve daha etkilidir. Diğer taraftan, fosforik asidin zeolit yapısına fosfor pentoksit katarak katalitik aktiviteye fayda sağladığı belirtilmiştir.

Chung (2008), tarafından yapılan çalışmada, kümen alkilasyonu için kullanılan mordenit zeolitinin (Si/Al=5) dealüminasyonu için asetik asit muamelesi yapılmıştır. Yapılan muamele sonrası katalizör seçiciliğini korurken daha uzun katalizör ömrüne sahip olmuştur. Katalizör gözenek yapısını da korumuştur, mezo gözenek oluşumu önemli ölçülerde olmamıştır. Diğer taraftan, asit muamelesi sonucu katalizörlerde asit bölgelerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum, koklaşmayı azaltmış ve katalizör ömrünün uzamasını sağlayan etken olmuştur.

Matias ve arkadaşları (2009), tarafından yapılan çalışmada HMCM-22 zeoliti (Si/Al=14.5) 4M nitrik asit solüsyonu ile muamele edilmiştir. Yüksek molaritedeki bu asit muamelesi sonucu yapının bazı bölgelerinde de dealüminasyon yapılabilmektedir. Supercage yapılarında dealüminasyon mevcut iken sinüzoidal kanallarda etki sağlanmamıştır. Ayrıca, yapıdan uzaklaşan bazı alümina yapıları yapıya geri depolanmıştır ve bu da Lewis asit bölgelerini arttırmıştır. Bu durum metilsikloheksan dönüşüm reaksiyonundaki aktiviteyi düşürmüştür.

Bukhtiyarova ve arkadaşları (2020), heksadekan hidrokraking reaksiyonunda kullanılan β zeolitlerine sülfosalisilik asit muamelesi gerçekleştirmiştir. Bu muamele sonucunda asit bölgelerinin konsantrasyonu düşmüş, hidrokraking aktivitesi azalmıştır. Bunun yanı sıra C5+ hidrokarbon seçiciliği artmaktadır.

Karami, Kazemeini, Soltanali ve Rashidzadeh (2022), dizel hidrosülfürizasyonunda kullanılan X zeolitini tetraasetik asit (EDTA) ile muamele etmişlerdir. Muamele sonrası zeolit kristal yapısı korunurken dealüminasyon ve asidite artışı sağlanmıştır. Ayrıca mezo gözeneklilik dört katına çıkmıştır. Bu sayede katalizörlerin katalitik performansı geliştirilmiş, %87.5 dönüşüme ulaşılmıştır.

Jin ve arkadaşları (2018), hiyerarşik SAPO-34 eldesi için SAPO-34 zeolitlerini sitrik asit ile muamele etmiştir. Sitrik asitle muamele sayesinde SAPO-34 moleküler elekleri zengin gözenek yapısına ulaşmışlardır. Bunun yanı sıra, kristal yüzeyinden kristal merkezine doğru uzanan yarık benzeri mezogözenekler ele edilmiştir. Bu gözenekli yapı, MTO reaksiyonunun kütle transfer sürecini kolaylaştırmaktadır. Sitrik asit işlemi, moleküler eleğin P Al-Si alanına saldırma ve çerçeve silikonunu seçici olarak çıkarma eğiliminde olup, moleküler elektteki Brønsted asit miktarını 2,398'den 1,228 mmol g^{-1} 'a düşürmüştür. Bunun yanı sıra moleküler eleğin dış yüzeyindeki Brønsted asit miktarı 0,007'den 0,019 mmol g^{-1} 'e önemli ölçüde artmıştır. Hiyerarşik gözenekli SAPO-34 tarafından katalize edilen MTO reaksiyonunda metanol dönüşüm oranı %100'dür; katalitik ömür, mikro gözenekli SAPO-34'ün 300 dakikasından 720 dakikaya çıkarılmış; C2-C4'ün seçiciliği %8 artmıştır.

Yukarıda açıklanan, katalitik aktiviteye yönelik asit muamelesi çalışmalarının yanı sıra, yalnızca dealüminasyon prosedürüne yoğunlaşan çalışmalar da vardır. Wang, Wei, Hu, Zhou ve Zhao (2019), doğal zeolitlere farklı molaritelerde nitrik asit muamelesi gerçekleştirmiş ve zeolitlerin Si/Al oranlarında oluşan farklılıkları incelemiştir. Çalışma sonuçlarına göre asit muamelesi yüksek dealüminasyona sebebiyet vermektedir. 8 M nitrik asit muamelesi ile yapıdaki alüminanın %98.4'ü yapıdan uzaklaşabilmektedir. Baran, Millot, Onfroy, Krafft ve Dzwigaj (2012), BEA zeolitine 13 M nitrik asit muamelesini değişen sürelerde (0.08- 5 saat) gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın amacı dealüminasyon prosedürünü gözlemlemektir. Çalışma sonuçlarına göre ilk 0.08 saatte yapıdaki tetrahedral ve oktahedral alüminyum bertaraf edilmekte ve yapıdaki alüminyumun %94'ü hızlı bir şekilde kaybedilmektedir. Yapıdaki Brønsted ve Lewis asiditelerinin doğrudan alüminyum atomlarının bertarafına bağlı olduğu ifade edilmiştir.

Doğal zeolitlerin aktifleştirilmesinde de asit muamelesi kullanılmaktadır. Zhang ve arkadaşları (2007), uçucu küllerden sentezlenen zeolitleri 0.01-1.8 M sülfürik asit ile muamele etmiş ve düşük konsantrasyonlu amonyum ve fosfatın bertarafı için kullanılmıştır. Asit muameleli zeolitlerin bertaraf performansı 10 ppm altı konsantrasyonlarda 3 ila 5 kat artmaktadır. Doğal zeolitler konusundaki diğer bir çalışmada Mara, Wijaya ve Mudasir (2016), doğal zeolitlere sülfürik asit muamelesi uygulanmıştır. Ardından zeolitlerin amonyak ve piridin adsorpsiyon davranışlarına bakılmıştır. 0.5 M, 1M, 1.5 M ve 2.0 M asit konsantrasyonları kullanılmıştır. Piridin adsorpsiyonunun konsantrasyon ile doğru orantılı olarak arttığı ancak amonyak adsorpsiyonunda en iyi performansı 1.0 ve 1.5 M asit kullanılan örneklerin verdiği görülmektedir.

Sonuç olarak, zeolit malzemeler için asit muamelesi önemli bir metottür. Doğal zaolitlerin aktivasyonunun yanı sıra zeolit katalizörlerin gözenek çaplarının artırılması ve asiditelerinin düzenlenmesi için kullanılmaktadır. Asit muamelesi yapının dışındaki alüminyum atomlarını rahatlıkla bertaraf edebilmektedir. Bunun yanında, güçlü ve yüksek konsantrasyonlu asitlerle yapılan muamelelerde yapı içinden de dealüminasyon gerçekleşebilmektedir. Bu durum da asiditeyi etkileyen, gözenek hacimlerini arttıran bir durumdur ancak her zaman arzu edilir bir şey değildir; zira katalizör yapısı bozulabilmektedir. Dealüminasyon ile elde edilen asidite değişiminin kontrolü önemlidir, zira farklı reaksiyonlar farklı tipte ve şiddette asit bölgeleri gerektirmektedir. Bu yüzden, kullanılan asidin tipi ve konsantrasyonu muamele edilen katalizörün yanı sıra bu katalizörün hangi reaksiyonda kullanılmak istendiğine göre değişmektedir.

3.3. Zeolit Malzemelerin Oksalik Asit ile Muamelesi

Yukarıdaki bölümde açıklandığı üzere, zeolitlerin asit muamelesi literatürde yeri olan bir yaklaşımdır. Diğer taraftan, kullanılan asitler incelendiğinde, en yaygın asitlerin hidroklorik, sülfürik ve nitrik asitler olduğu görülmektedir. Bunların yanı sıra, organik asitlerin kullanımı yakın zamanda artmış ve sitrik asit, asetik asit, sülfosalisilik asit ve EDTA'nın da bazı çalışmalarda denenmiş olduğu görülmektedir. Bu asitler arasından sitrik asidin başarılı şekilde kullanıldıkları çalışmalar mevcuttur. Bunlara ek olarak, çalışmamızda kullanılan oksalik asit de zeolitlerin asit muamelesi literatüründe yeri olan ikinci organik asittir. Organik asitler daha yüksek seçicilikleri, sürecin daha kolay kontrol edilebilmesine imkan vermeleri ve daha doğa dostu olmaları gibi etkenlerle tercih edilir olmaktadır (Tan ve arkadaşları, 2023). Bütün bu asitlerin pKa değerleri Çizelge 3.1'te gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Literatürde kullanımı tespit edilen asitlerin pKa değerleri (BYJU'S, 2023)

Asit	pKa Değeri
HCl (hidroklorik asit)	-6.3
H ₂ SO ₄ (sülfürik asit)	-3
HNO ₃ (nitrik asit)	-1.4
C ₂ H ₂ O ₄ (oksalik asit)	1.25
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ (EDTA)	2.0
H ₃ PO ₄ (fosforik asit)	2.15
C ₇ H ₆ O ₃ (salisilik asit)	2.97
C ₆ H ₈ O ₇ (sitrik asit)	3.13
HF (hidroflorik asit)	3.17
C ₂ H ₄ O ₂ (asetik asit)	4.76

Bu işlemde kullanılan asit kuvvetleri önemli bir parametre olmakla birlikte, iki sebepten dolayı çalışmalarda çok önemli bir faktör olarak dikkate alınmamaktadır. Birincisi, katalizörün optimum asiditesinin ve yüzey koşullarının kullanılacak reaksiyona göre değişim göstermesidir. İkincisi, asitlerin yapıya olan etkilerinin önceden tahmin edilememesidir. Örneğin, yapıyı aşındırmak amacıyla kullanılan kuvvetli bir asit, yapıyı aşındırarak mezo gözenek açabilir, fakat bu mezogözenekler esas yapıya bağlı olmayan ve dolayısıyla katalitik aktiviteyi arttırmayan inaktif gözenekler olduğu görülebilir. Diğer taraftan, daha zayıf bir asit istenen şekilde gözenek açarak katalitik aktiviteye fayda sağlayabilir. Diğer taraftan, asit muamelesi bazı katalizörlerin asiditesini artırırken bazı katalizörlerde asiditeyi düşürebilmektedir. Literatürde henüz asit etkilerinin önceden tahmin edilmesini sağlayan bir çalışma yoktur, dolayısıyla araştırmacıların asit muamelelerini deneme-yanılma şeklinde geliştirmeye çalıştıkları görülmektedir. Zeolitlerin oksalik asit ile muamelesini içeren çalışmalar bu bölümde ele alınmıştır.

Literatürde oksalik asidi zeolit asit muamelesinde kullanan ilk çalışma Apelian, Fung, Kennedy ve Degnan (1996), tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar, β zeolitini 1.5 M oksalik asit ile muamele etmiştir. Oksalik asidin katalizör yapısından alüminyumunu söktüğünü ve suda çözünen alüminyum-oksalat yapısına dönüştürerek ortamdan uzaklaştırdığını göstermişlerdir. Katalizör yapısından çıkarılan alüminyumun yerine silanol grupları oluşmaktadır ve bu durum mineral asitler ile yapılan çalışmalarda görülmeyen bir durumdur, oksalik asit için özgündür. Sonuç olarak, oksalik asit muamelesi ile özgün bir β zeolit yapısı sentezlenmiş olmuştur.

Yan ve arkadaşları (2003), USY zeolitini nitrik ve oksalik asitler ile muamele etmiştir. NMR analizleri, iki asidin de yapı dışı alüminyumunu etkili şekilde bertaraf ettiğini göstermektedir. Diğer taraftan, oksalik asit, düşük konsantrasyonlarda dahi, yapı içerisinde delüminasyon yapabilmektedir. Çalışmada, yapıdaki alüminasyonun seviyesinin asit tipi ve konsantrasyonuna bağlı olduğu ve çok yüksek dealüminasyonun yapıyı çökerttiği XRD (X-Ray Diffraction – X-Işını Kırılımı) verileri ile gösterilmiştir. Bu yıkıcı konsantrasyon kullanılan iki asit için de 0.25 M olarak belirlenmiştir.

Zaidi ve Pant (2008), ZnO/CuO/HZSM-5 katalizörünü 1 M oksalik asit ile muamele ettikten sonra metanolden gazolin üretiminde denemiştir. Muamele sonrası BET yüzey alanında ve gözenek hacminde anlamlı bir değişim olmamıştır. Gözenek çapı artmıştır. Oksalik asit

muamelesi bu katalizörün asiditesini düşürmüştür. Aktivite testlerinde ise katalitik performansın arttığı görülmüştür. Yazarlar bu durumu oksalik asidin yaptığı seçici dealüminasyonun metanolün iç yüzeylerdeki aktif bölgelere daha kolay ulaşmasını sağlamasına bağlamıştır.

Bai ve arkadaşları (2010), H β zeolitini 1M oksalik asit ile muamele edip anisolun Friedel–Crafts hidroksialkilasyonunda kullanmıştır. Oksalik asit ile muamele edilmiş olan katalizör, asit ile muamele edilmemiş katalizörde %13.1 olan dönüşümü %25.1 olarak göstermiştir. Seçicilik ise değişmemiştir. Diğer taraftan, BET yüzey alanının %25, gözenek hacminin %17 arttığı görülmektedir. Katalizörün Lewis asiditesi artarken Brønsted asiditesi azalmış, toplam asiditesi ise artmıştır.

Ren ve arkadaşları (2017), SAPO-34 zeolitini oksalik asit ile muamele etmiştir. Asit muamelesi kristalliği düşürmektedir. Asit ile muamele edilmemiş katalizör ile karşılaştırıldığında, oksalik asit ile muamele edilmiş katalizörün spesifik alanı %31,7 oranında artarken, toplam gözenek hacmi %33,3 oranında artmış ve gözenek çapı 12,5 olan mezogözenekler ve 434 nm makro gözenekler üretilmiştir.

Liu, Yin, Guo ve Song (2017), 2-(4'-Ethylbenzoil) Benzoik asidin dehidrasyonunda kullanılacak β zeoliti oksalik asit (0.02-0.14 M) ile muamele etmiştir. Katalizörler BEA topolojilerini ve mikro gözenekliliklerini korumuşlardır. Diğer taraftan, asidite özellikleri büyük oranda etkilenmiştir. Asit konsantrasyonu arttıkça zayıf asit bölgeleri düşmektedir. Diğer taraftan, 0.02 M oksalik asit güçlü asit bölgelerini arttırmakta, daha yüksek konsantrasyonda bu asit bölgeleri de düşmektedir. Bu değişimler katalitik seçiciliği üç katına çıkarmış ve aktiviteyi de büyük oranda arttırmıştır.

Liu ve arkadaşları (2018), SAPO-34 zeolitini katı oksalik asit ile muamele etmiştir ve sonrasında katalizörleri MTO reaksiyonunda kullanmıştır. Metanol dönüşüm oranı %100'e ulaşmakta ve hafif olefinlerin (C2-C4) seçiciliği %91,8 olmaktadır. Katalizör ömrü iki katına çıkmıştır.

Doğal zeolitlere oksalik asit muamelesi gerçekleştiren bir çalışmada Trisunaryanti, Triyono, Widyawati ve Yusniyanti (2022), oksalik asit ve ardından sodyum hidroksit muamelesi ile bir katalizör hazırlamışlardır. Oksalik asidin gerçekleştirdiği dealüminasyon katalizör

asiditesini arttırmış ve yapıda gözenekler açarak gözenek hacmini arttırmıştır. Bunun yanında, katalizör yapısına zarar vermemiştir.

Yukarıda görüldüğü üzere, oksalik asit, zeolitlerin asit muamelesinde en çok tercih edilen organik asittir. Bu durum zayıf asiditesi sayesinde yapıya çok fazla zarar vermeden gözenekliliği arttırmasına ve bertaraf ettiği alüminyum yapılarını suda çözünür hale getirip ortamdaki kolayca uzaklaştırmasına bağlanabilir. Ayrıca katı bir malzeme olması sayesinde çoğu koşulda elleçlenmesi daha kolaydır. Literatürdeki çalışmalarda kullanılan oksalik asit konsantrasyonu zeolit tipine göre değişmektedir. HZSM-5 ve H β zeolitleriyle yapılan çalışmada 1 M gibi yüksek bir konsantrasyon kullanılmıştır. Diğer taraftan USY ve β zeolitleri ile yapılan çalışmalarda bu zeolitler için bu denli yüksek bir konsantrasyonun yıkıcı olduğu gösterilmiştir. USY zeoliti için 0.25 M üstü konsantrasyon yıkıcıdır. β zeoliti ile yapılan çalışmada 0.14 M'in üstüne çıkılmamıştır. Çalışmamızda konu alınan SAPO-34 ile yapılan çalışmalarda ise daha da düşük konsantrasyon kullanılmıştır. Örneğin Ren ve arkadaşları (2017), 0.05 M asit kullanmaktadır. Fakat literatürde farklı oksalik asit konsantrasyonlarının etkilerini irdeleyen bir çalışma mevcut değildir. Çalışmamızda bu eksiği kapatmak amaçlanmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. SAPO-34 Katalizörünün Sentezi

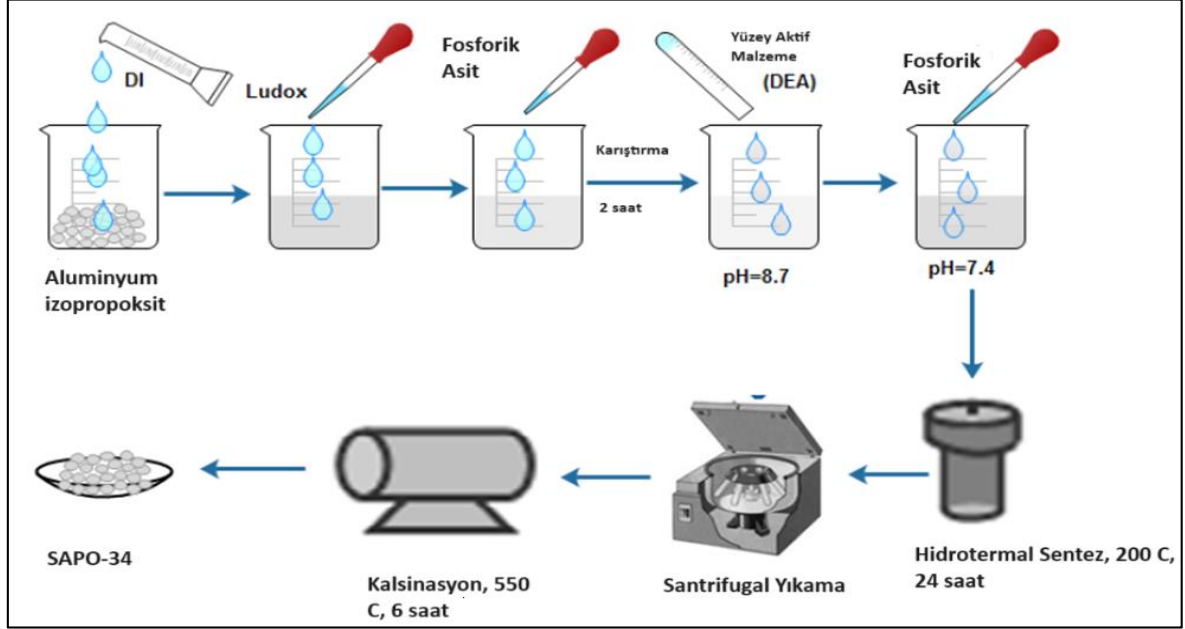
SAPO-34 katalizörü hidrotermal sentez ile sentezlenmiştir. Sentez prosedürü İkizer (2014) tarafından kullanılan prosedür temel alınarak güncellenmiştir. Sentez için aşağıda listelenen kimyasallar kullanılmıştır:

- Yüzey Aktif Malzeme: Dietilamin (DEA), ($C_4H_{11}N$), (Merck)
- Silika Kaynağı: Ludox AS-40 koloidal silika, suda ağırlıkça %40 süspansiyon, SiO_2 , (yüzey alanı: $220 m^2/g$, Sigma Aldrich)
- Alüminyum Kaynağı: Alüminyumtriizopropilat (Alüminyum izopropoksit), $Al[OCH(CH_3)_2]_3$, (Merck)
- Fosfor Kaynağı: Orto-fosforik asit, H_3PO_4 (%85) (Merck)
- Çözücü: Deiyonize su

SAPO-34 katalizörünün sentezi beş adımlıdır:

1. Sentez Çözeltisinin Hazırlanması: 37.2 g alüminyum izopropoksit, 75 ml deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Çözelti oda sıcaklığında 400 rpm'de 45 dakika karıştırılmıştır. Karışıma 6.35 ml Ludox damla damla ilave edilmiştir. 500 rpm'de 15 dakika karıştırıldıktan sonra karışıma 9.82 ml fosforik asit damla damla ilave edilmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Son olarak karışıma yavaş yavaş 18.8 ml yüzey aktif madde (DEA) eklenmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Karışımın pH'ının fosforik asit ilave edilerek 7,4'e gelmesi sağlanmıştır.
2. Hidrotermal Sentez: Hidrotermal sentez $200^\circ C$ 'de otojenik basınç altında 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.
3. Santrifüjle Yıkama: Beyaz sulu karışım, yıkama suyunun pH'ı sabit kalana kadar santrifüjleme yoluyla deiyonize su ile yıkanmıştır.
4. Kurutma: Santrifüj ile elde edilen katı madde fırına konularak $120^\circ C$ 'de 4 saat kurutulmuştur.
5. Kalsinasyon: Katı ürün, membran filtreye donatılmış bir kuvars tüp içerisine yerleştirilmiştir. Kalsinasyon, ortam sıcaklığından $550^\circ C$ 'ye kadar $1^\circ C/dk$ ısıtma hızına sahip boru şeklindeki bir fırında gerçekleştirilmiştir ve kuru hava akışı altında $550^\circ C$ 'de 5 saat tutulmuştur. Kalsinasyonun sonunda kuvars tüpün içindeki katı malzeme kuru hava akışı altında ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. SAPO-34 malzemesi elde edilmiştir.

Asit ile muamele edilmemiş katalizör, asit muamelesinin mevcut olmadığını gösterir şekilde “SAPO-34-0M” şeklinde isimlendirilmiştir. Sentez prosedürü Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



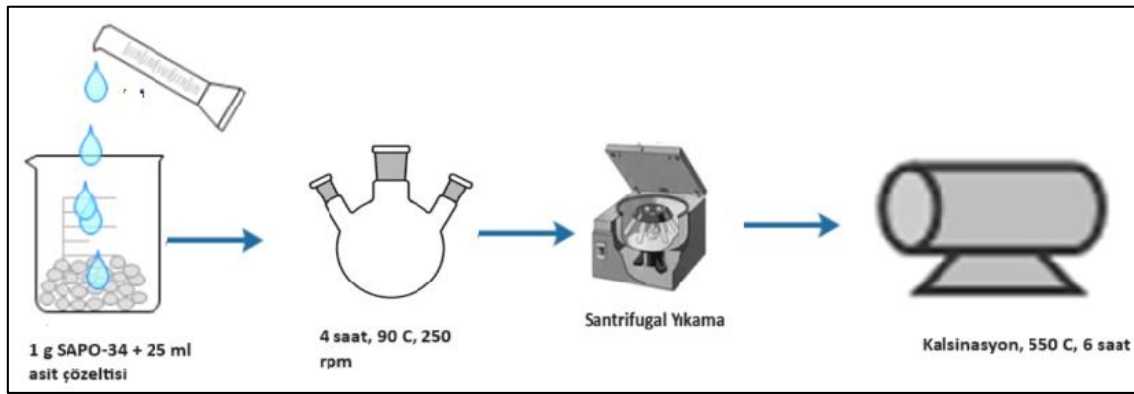
Şekil 4.1. SAPO-34 sentez prosedürü

4.2. SAPO-34 Katalizörünün Oksalik Asit ile Sentez Sonrası Muamelesi

Çalışmamızda 6 farklı oksalik asit konsantrasyonu kullanılmıştır: 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M ve 1M. Asit muamelesi metodunda Ren ve arkadaşları (2017) tarafından açıklanan metot takip edilmiştir. Bir katı olan oksalik asit deiyonize suda çözülerek farklı konsantrasyonlarda asit solüsyonu hazırlanmıştır. Ardından asit muamelesinde aşağıdaki adımlar takip edilmiştir:

1. Karışımın Hazırlanması: 25 ml asit çözeltisi ile 1 gram SAPO-34 karıştırılmıştır.
2. Asit Muamelesi: Karışım reflux tertibatı içeren 3 başlı balon jöjeye alınmış, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıyla yağ banyosuna yerleştirilmiştir. 90 C sıcaklıkta 300 rpm karıştırma ile 4 saat muamele edilmiştir.
3. Santrifüjle Yıkama: Elde edilen çözeltide bulunan katı katalizör, santrifüj cihazında çöktürülmüştür.
4. Çöktürülen katı madde fırına konularak 120°C'de 4 saat kurutulmuştur.

5. Kalsinasyon: Katı ürün, membran filtreyle donatılmış bir kuvars tüp içerisine yerleştirilmiştir. Kalsinasyon, ortam sıcaklığından 550°C'ye kadar 1°C/dk ısıtma hızına sahip boru şeklindeki bir fırında gerçekleştirilmiştir ve kuru hava akışı altında 550°C'de 5 saat tutulmuştur. Kalsinasyonun sonunda kuvars tüpün içindeki katı malzeme kuru hava akışı altında ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. SAPO-34 malzemesi elde edilmiştir. Elde edilen malzemeler, uygulanan asit muamelesindeki asit konsantrasyonuna göre SAPO-34-0.01M, SAPO-34-0.05M, SAPO-34-0.1M, SAPO-34-0.25M, SAPO-34-0.5M ve SAPO-34-1M şeklinde isimlendirilmiştir. Sentez prosedürü Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Oksalik asit muamelesi prosedürü

Asit muamelesinde oluşan dealüminasyon sonucu malzemelerde kayıp beklenmektedir. Yapılan çalışma sonucunda farklı konsantrasyonlarda asit ile muamele edilen katalizörlerde farklı oranlarda kayıplar olmuştur. Elde edilen katalizörlerin, asit muamelesinde gerçekleşen kütle kaybı sonrası kütlece elde kalma oranı (verimi – yield) Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Katalizörlerin verim oranı

Katalizör	Verim (Kütlece)
SAPO-34-0.01M	% 79.6
SAPO-34-0.05M	% 78.5
SAPO-34-0.1M	% 74.2
SAPO-34-0.25M	% 17
SAPO-34-0.5M	% 5.0
SAPO-34-1M	% 4.4

Katalizörlerin verim sonuçlarına göre, 0.01 M, 0.05 M ve 0.1 M konsantrasyonlarda katalizör yapısının büyük oranda korunduğu, 0.25 M konsantrasyonda yapının büyük oranda

değişime uğradığı, 0.5 M ve 1 M konsantrasyonlarda ise yapıdan alüminyumun neredeyse tamamen uzaklaştığı tahmin edilmektedir.

5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

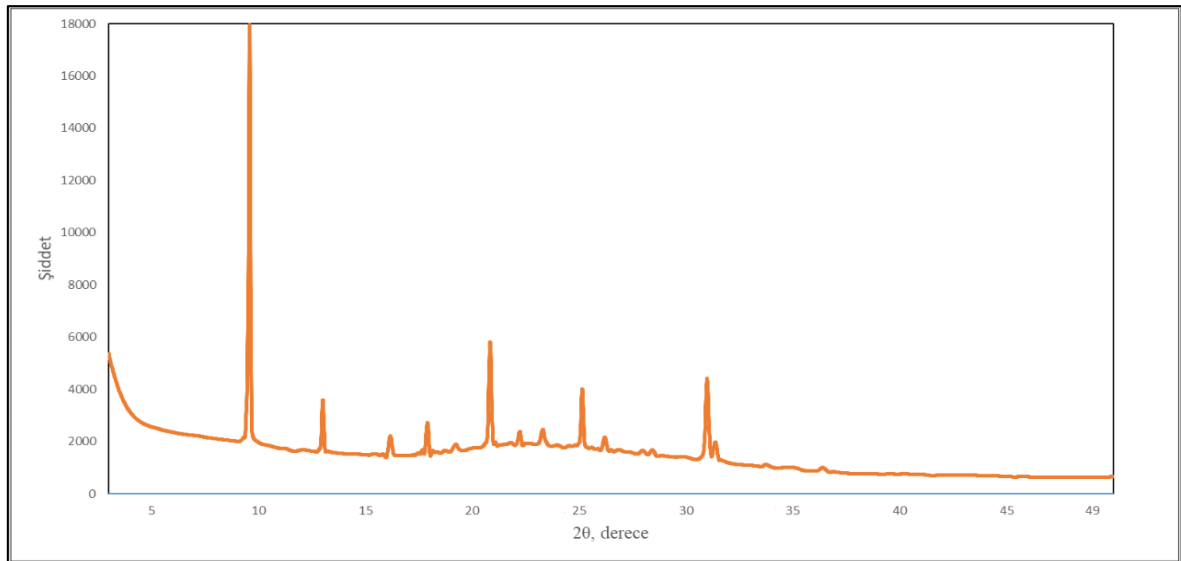
SAPO-34 katalizörü ve 6 farklı molaritede oksalik asit ile muamele edilen katalizör olmak üzere 7 farklı katalizör elde edilmiştir. Bu katalizörler XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), BET (Brunauer-Emmett-Teller), FT/IR-ATR (Fourier Transfer Infrared Spektroskopi-Attenuated Total Reflection) ve DRIFTS (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy) analizlerine tabi tutulmuştur ve sonuçlar bu bölümde yorumlanmıştır.

5.1. X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)

Sentezlenen katalizörlerin XRD ölçümleri Rigaku marka MiniFlex model toz XRD cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm aralığı $2\theta=3-50.0$, ölçüm hızı $2^\circ/\text{dk}$ 'dır.

5.1.1. SAPO-34 katalizörünün XRD sonuçları

SAPO-34-0M katalizöründe XRD ölçümünün yapılma amacı, SAPO-34'ün karakteristik "CHA" (Chabazite) yapısının oluşup oluşmadığının görülmesidir. CHA, üst üste binmiş altı halkalı kafeslerden oluşan bir yapıdır. AlO_4 ve SiO_4 yapılarından oluşan zincir yapılı bir moleküler elektir ve doğru SAPO-34 yapısı için referans malzeme budur. Ölçüm sonuçları Şekil 5.1'te görülmektedir.



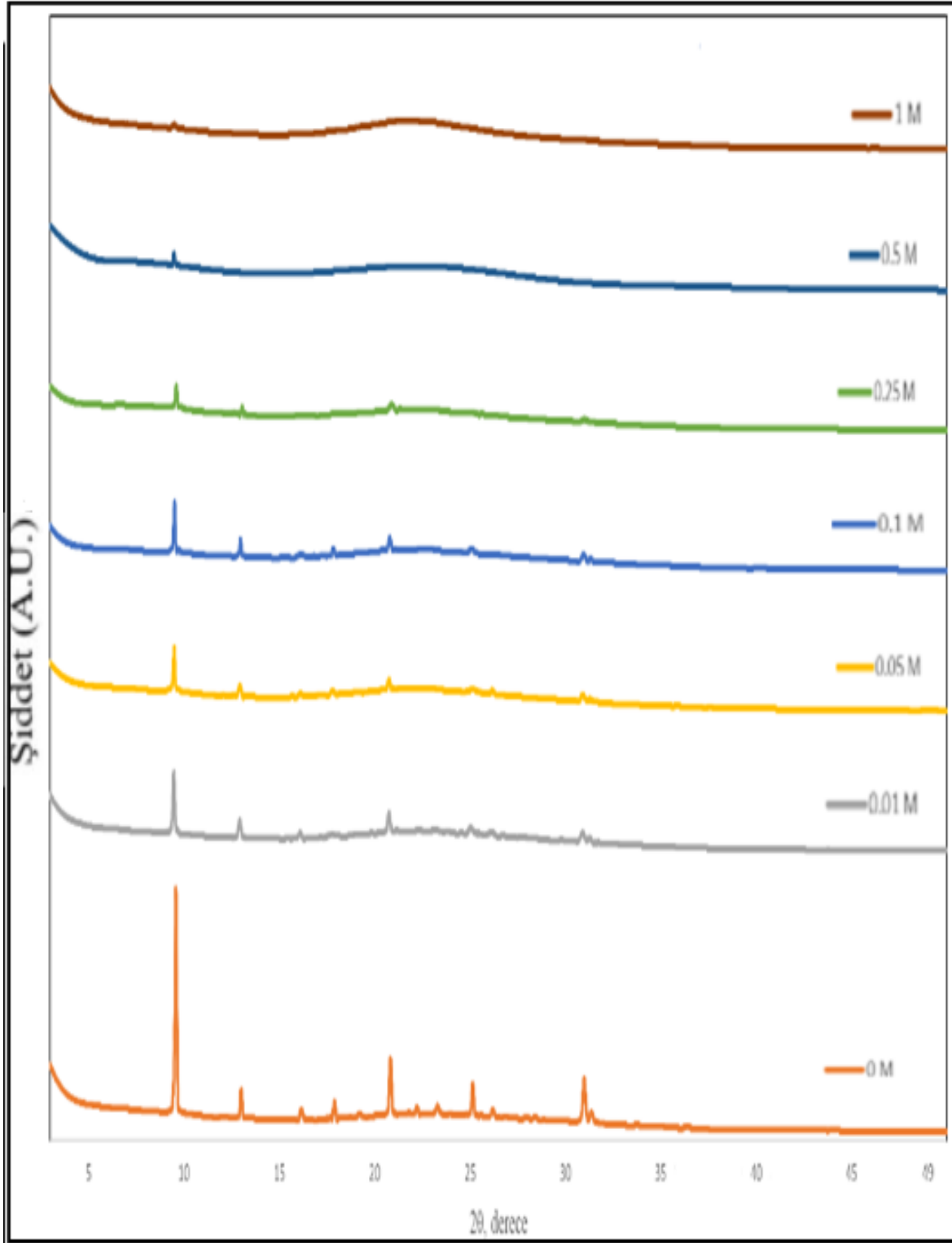
Şekil 5.1. SAPO-34 katalizörünün XRD analizi

Elde edilen sonuçlara göre, SAPO-34-0M katalizörünün CHA yapısı başarıyla oluşturulmuştur. SAPO-34-0M katalizörü, $2\theta=9.61^\circ$ 'de majör, $2\theta=13.06, 16.23, 18.12, 20.87, 22.37, 23.45, 25.15$ ve 26.27 mertebelerinde minör pikler ile $2\theta=28.05^\circ$ 'de zayıf ve $2\theta=31.03^\circ$ 'te güçlü olmak üzere iki adet ikili pik vermektedir.

Ren ve arkadaşları (2017)'na göre SAPO-34'ün tipik CHA (Chabazite) yapısı $9.6^\circ, 20.7^\circ, 26^\circ$ ve 31° pikleri ile karakterize edilmektedir. Sentez prosedürünün referans alındığı İkizer'e (2014) göre SAPO-34'ün CHA yapısı $\text{Al}(\text{PO}_4)$ ve SiO_2 kristallerinden oluşur ve $2\theta=9.58^\circ$ 'de majör, $2\theta=12.94, 16.08, 17.86, 20.76, 25.12, 25.18^\circ$ 'de minör pikler ile $2\theta=27$ ve $2\theta=31$ mertebelerinde ikili pikler ile karakterize edilmiştir. İki çalışmada da sözü edilen piklerin tamamı SAPO-34-0M'de mevcuttur. Dolayısıyla SAPO-34-0M "CHA" yapısı ile karakterize edilen konvansiyonel SAPO-34 katalizör yapısı ile uyumludur.

5.1.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün XRD sonuçları

Önceki bölümlerde görüldüğü üzere, asit ile muamele edilen katalizörlerde yapı dışı ve/veya yapı içi dealüminasyon beklenmektedir. Dealüminasyonun şiddeti muamelede kullanılan asidin türüne ve konsantrasyonuna göre değişmektedir. Dealüminasyon yapıdan alüminyumun uzaklaştırılması anlamına gelmektedir. Oksalik asit ile muamele edilen zeolitlerde yapıdan uzaklaştırılan alümina yapıları alüminyum-oksalat şeklinde, suda çözünen bir bileşiğe dönüşerek ortamdaki uzaklaşmaktadır (Apelian ve arkadaşları, 1996). Dolayısıyla, asit muamelesi sonucu katalizörlerin kütle kaybetmeleri beklenmektedir. Bunun yanında, yapıdan uzaklaşan alüminyum sebebiyle katalizörün kristal yapıları da değişikliğe uğramaktadır. Belirli konsantrasyonlarda bu durum yapıyı tam olarak yıkmayacak veya katalizör aktivitesine zarar vermeyecek ölçülerde olur ve katalizör yapısında açılan yeni gözenekler ve hacmi artan yeni gözeneklerin getirdiği gözenek hacmi artışı ile artan asit bölgeleri kaybedilen yapının getirdiği dezavantajları karşılar. Ancak çok yüksek konsantrasyonda asit muamelesinin katalizörü tamamen parçalayarak amorf yapıya geçirmesi hatta tamamen yıkarak yok etmesi mümkündür. Katalizörün yapısındaki bu değişimler XRD ölçümleri ile gözlemlenmiş ve asit ile muamele edilmiş katalizörlerin XRD paternleri asit ile muamele edilmemiş katalizör ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün XRD sonuçları

Şekil 5.1’de görüldüğü üzere, en düşük konsantrasyondaki asit muamelesi dahi asit ile muamele edilmemiş katalizörün yapısında büyük değişimler meydana getirmiştir. SAPO-34-0.01, SAPO-34-0.05 ve SAPO-34-0.1 katalizörleri SAPO-34-0 katalizörüne göre daha

düşük kristalinite ve daha yüksek amorflik göstermektedir. Ancak katalizörlerde CHA yapısına denk gelen XRD pikleri varlığını korumaktadır. Ayrıca, katalizörlerin XRD pikleri arasında önemli farklılıklar görülmemektedir. Bu sonuç, Çizelge 4.1’de görülen kütle kaybı verileri ile uyumludur. Diğer taraftan, SAPO-34-0.25 katalizörünün, kristal yapısının dealüminasyon sebebiyle büyük oranda değiştiği ve ortamdan uzaklaştığı görülmektedir. SAPO-34-0.5 ve SAPO-34-1 katalizörlerinde ise herhangi bir kristal yapı görülmemektedir. XRD verilerine göre katalizörlerin yapısı kısmen değişikliğe uğramıştır. Katalizörlerden kristallik arzu edildiğinden 0.25 M ve altındaki oksalik asit ile muamele edilmiş katalizörler daha optimal görülmüştür.

Yan ve arkadaşları (2003)’nın USY zeolit katalizörü ile yaptığı çalışmada, USY zeoliti için tahrip edici oksalik asit konsantrasyonu 0.25 M olarak belirlenmiştir. SAPO-34 için ise optimum oksalik asit konsantrasyonu ve yüksek konsantrasyonun tahrip edici etkisini irdeleyen bir çalışma mevcut değildir. Ren ve arkadaşları (2017), SAPO-34’ü oksalik asit ile muamele etmiş ancak yalnızca 0.05 M konsantrasyon ile çalışmıştır ve raporladığı sonuçlar olumludur. Bu çalışmada elde edilen XRD verilerine göre, 0.25 M civarında katalizörün önemli oranda dealüminasyona uğradığı ancak 0.1 M’da önemli bir yıkım görülmediği tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında, SAPO-34’ün oksalik asit muamelesi için 0.1 M konsantrasyonun altında çalışmanın katalizörün yapısı açısından güvenli olduğu söylenebilir.

XRD sonuçlarına göre, Scherrer denkleminde hesaplanan parçacık boyutları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Sonuçlara göre, oksalik asit muamelesi parçacık boyutunu küçültmekte ancak 0.01 ila 0.25 arası konsantrasyonda asit ile muamele edilmiş katalizörlerin parçacık boyutları SAPO-34 katalizörüne yakın kalmaktadır (%7 ila %28 arası düşüş vardır). 0.5 M ve 1 M oksalik asit muamelesinde ise parçacık boyutları oldukça küçüktür yani katalizör amorfür.

Çizelge 5.1. XRD sonuçlarından hesaplanan parçacık boyutları

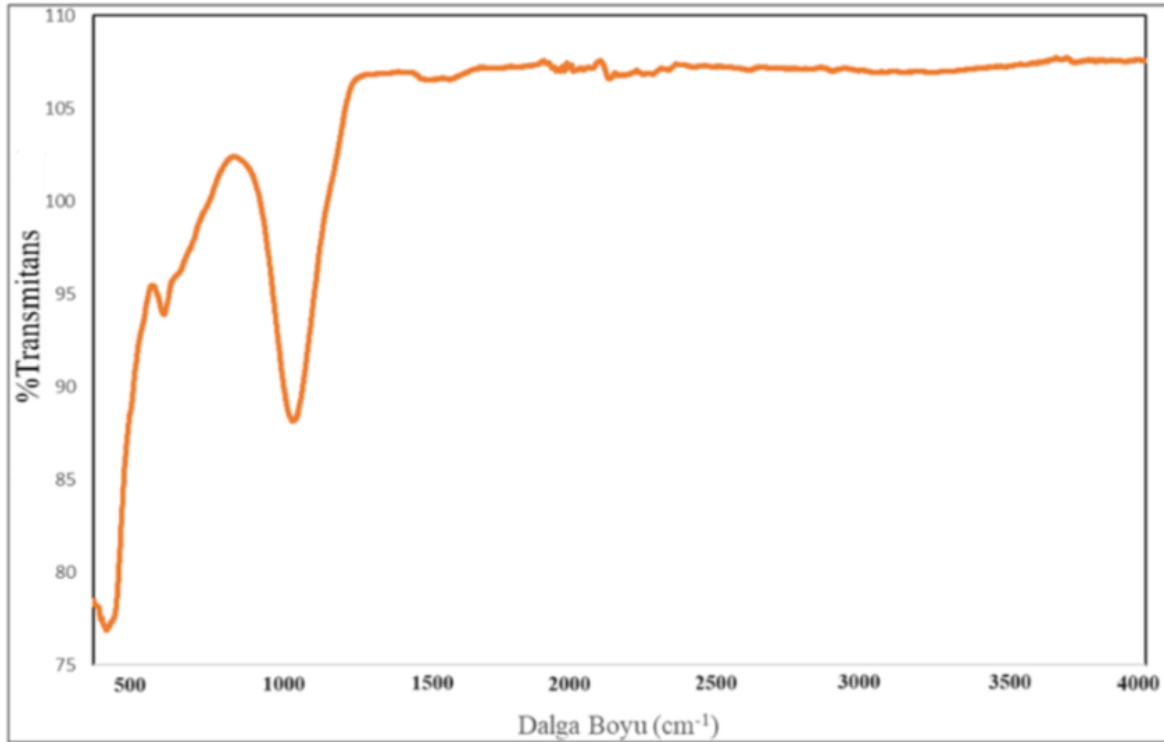
Numune	Parçacık boyutu (nm)
SAPO-34-0M	111.96
SAPO-34-0.01M	80.09
SAPO-34-0.05M	93.59
SAPO-34-0.1M	104.12
SAPO-34-0.25M	85.85
SAPO-34-0.5M	9.50
SAPO-34-1M	1.17

5.2. FT/IR-ATR (“Fourier Transfer Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance”)

Katalizörlerin moleküler yapılarının tayini için FT/IR-ATR analizi yapılmıştır. Ölçümde kullanılan cihaz elmas kristalli ATR ile donatılmış JASCO marka FT/IR-4700 cihazdır. Ölçümler $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında, 8 cm^{-1} çözünürlükle alınmıştır.

5.2.1. SAPO-34 katalizörünün FT/IR-ATR sonuçları

SAPO-34 katalizörünün istenen moleküler yapıya ulaşip ulaşmadığının görülmesi için FT/IR-ATR ölçümleri yapılmıştır. SAPO-34-0M katalizörünün FT/IR-ATR ölçüm sonuçları Şekil 5.2’de verilmektedir.



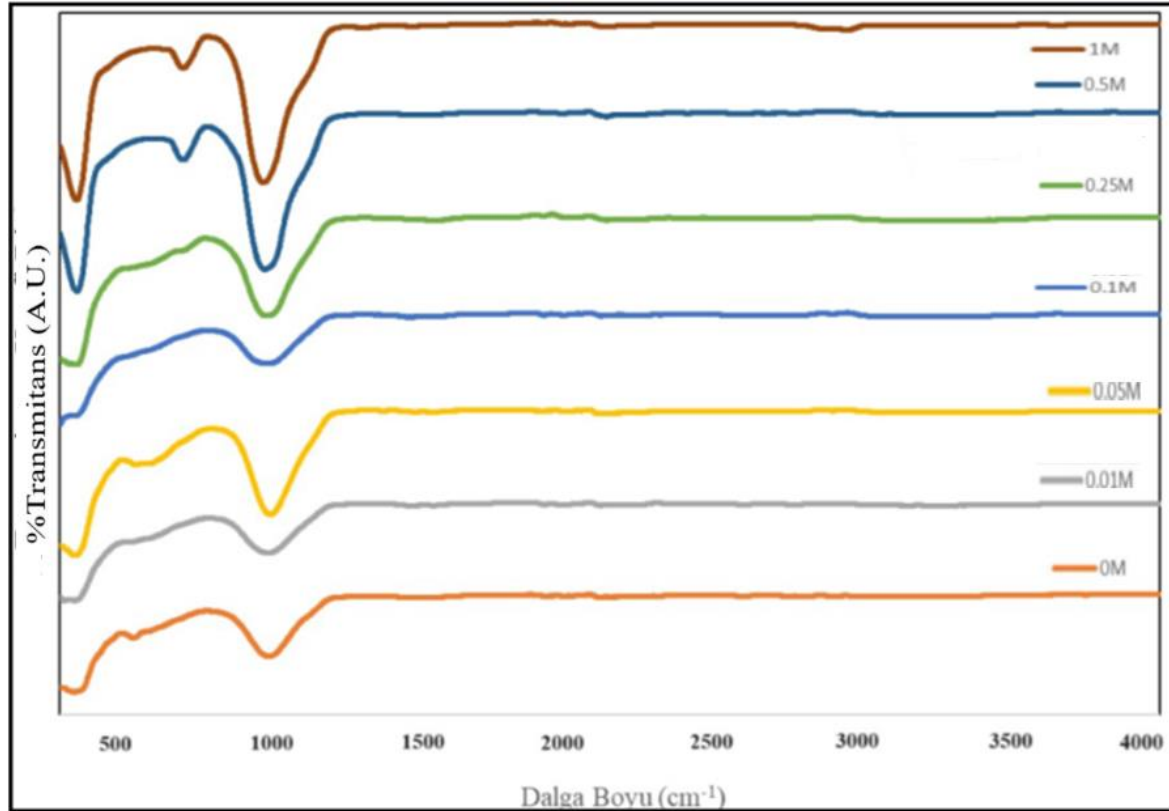
Şekil 5.3. SAPO-34-0M katalizörünün FT/IR-ATR spektrumu

Elde edilen FT/IR spektrumu literatürdeki SAPO-34 FT/IR sonuçlarına oldukça yakındır. Şekil 5.2’deki sonuçlara göre, 1095 cm^{-1} ’de ve 450 cm^{-1} ’de bulunan geniş ve yayvan iki pik görülmektedir. Literatüre göre bunlar SAPO-34 yapısının pikleridir. Örneğin Ren ve arkadaşları (2017), yapının karakteristik piklerinin 1082 cm^{-1} ’de ve 490 cm^{-1} ’de olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca 640 cm^{-1} civarında dar bir pik vardır. Bu da zeolit CHA yapısının oktahedral D-6 halkasından gelmektedir (Raveendra, Li, Cheng, Meng ve Li, 2018). 1095 cm^{-1} ’de görülen pik O-P-O piki olarak tanımlanmaktadır. 450 cm^{-1} ’de görülen pik ise

silikon tetrahedronların T-O bükülmesidir (Nemati, Towfighi ve Kalantar, 2014). (T-O yapıları zeolit kafes yapısının ana yapılarıdır, Burada T, silisyum veya alüminyum atomu anlamına gelmektedir). Bu sonuçlar ışığında SAPO-34-0M katalizörünün moleküler yapısının başarıyla oluşturulduğu söylenebilir.

5.2.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün FT/IR-ATR sonuçları

Önceki bölümlerde görüldüğü üzere, asit ile muamele edilen katalizörler yapılarında değişimlere uğrayabilmektedir. Bu değişimler moleküler yapıda da gözlemlenebilir. Bu amaçla, asit ile muamele edilmiş katalizörlerin FT/IR-ATR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.3’de görülebilir.



Şekil 5.4. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün FT/IR-ATR spektrumları

Şekil 5.3’te görülen FT/IR-ATR verilerine göre asit muamelesi sonrası, katalizörlerin moleküler yapısında önemli moleküler değişimler yaşanmamıştır. Herhangi bir yeni yapı oluşmamış, hiçbir numunede mevcut yapılar kaybolmamıştır. Numunelerde SAPO-34 iskelet yapısının parçalandığı düşünüldüğünde bir miktar değişim normaldir; ancak yine de,

amorf hale dönüşmüş de olsa, ortamda aynı moleküler yapı ($\text{Al}(\text{PO}_4)$ ve SiO_2) bulunmaktadır. Tamamen amorf yapıda olduğundan şüphelenilen SAPO-34-0.5M ve SAPO-34-1M katalizörlerinde pik şiddetlerinde artış vardır, 640 cm^{-1} piki kaybolmuştur ve 800 cm^{-1} civarında yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Bu pikin zeolit yapısının bozulması sonucu ortamda kalan silisyum yapılarının (SiO_2) durumundan ileri gelen Si-O-Si piki olduğu tahmin edilmektedir. Bu iki numunenin spektrumları 1100 cm^{-1} , 798 cm^{-1} ve 459 cm^{-1} ile karakterize edilen saf SiO_2 yapısına oldukça benzerdir (Saravanan ve Bubey, 2020). Yani katalizörler, yoğun delüminasyon sonucu alüminyum içeriklerini büyük ölçüde kaybetmişlerdir ve artık SAPO-34 olarak adlandırılmazlar.

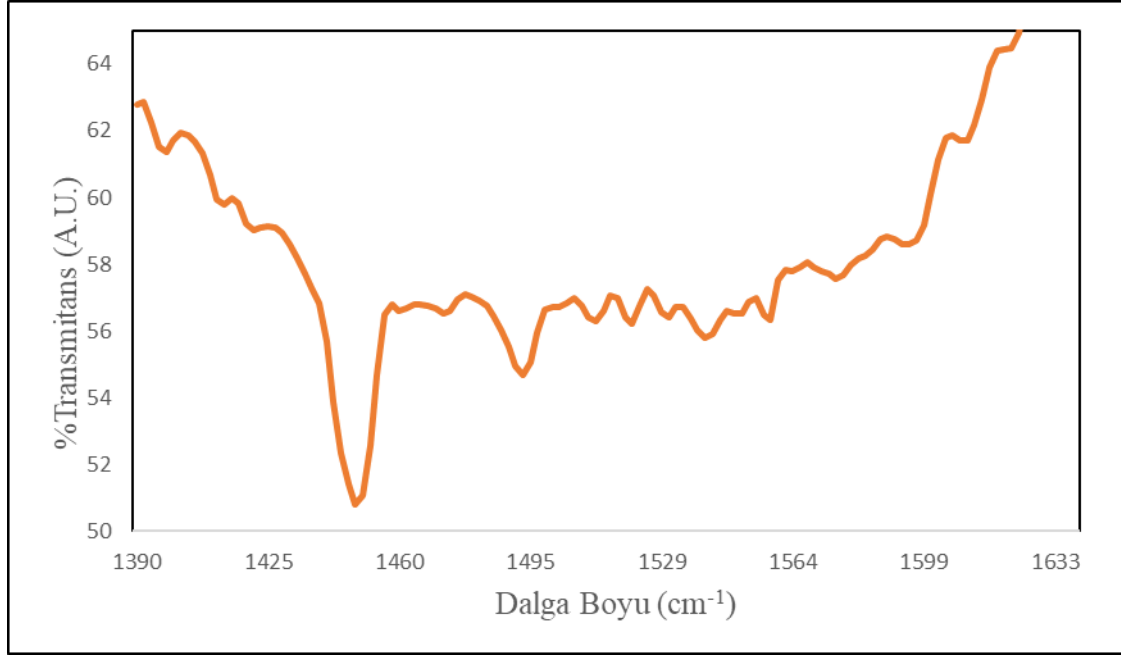
Diğer taraftan, diğer katalizörler kısmen amorf yapıya dönmüş olsalar dahi, FT/IR-ATR, mevcut olan kristal yapılarını tespit edecek, kantitatif bir teknik olmadığı için kısmen mevcut olan amorf yapıların numuneler arasındaki karşılaştırılmasına fırsat vermeyecektir. Sonuç olarak, moleküler yapı dışındaki konularda FT/IR-ATR'ye dayanarak yapılan tahminler ancak XRD ve SEM sonuçları ile desteklendiğinde bir anlam ifade eder. Kristal yapı değişmiş olsa da bu durum FT/IR cihazı ile gözlemlenebilecek bir değişim değildir. Asit muamelesi moleküler değil morfolojik değişimler yaratmıştır. FT/IR-ATR, bu değişimleri tespit edemez. Bu sonuç, Ren ve arkadaşları (2017) tarafından bildirilen sonuçlar ile uyumludur; araştırmacılar SAPO-34'ü oksalik asit ve nitrik asit ile muamele etmişler ancak FT/IR-ATR spektrumlarında kayda değer değişimler olmadığını bildirmişlerdir. Çalışmalarında bu durumu XRF sonuçları ile de desteklemişlerdir.

5.3. DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transfer Spectroscopy)

Literatür taramasında görüldüğü üzere, SAPO-34'ün performansında katalizörün hangi asit bölgelerine sahip olduğu ve bunların hangi şiddette olduğu büyük önem arz etmektedir. Bu durumun tayini DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) tekniği ile yapılmıştır. Analizde JASCO marka FT/IR-4700 model cihaza takılan Pike marka EASIDIFF™ model diffuse reflectance aksesuarı kullanılmıştır. Çalışmada her katalizörden iki set örnek alınmış, bir set örnek piridin ile muamele edilerek, diğer set örnek ise saf halde olmak üzere $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat bekletilmiş, ardından piridinle muamele edilmiş örnek ile edilmemiş örneğin DRIFTS spektrumlarına bakılarak karşılaştırma yapılmıştır.

5.3.1. SAPO-34 katalizörünün DRIFTS sonuçları

Bu ölçümün yapılma amacı asit ile muamele edilmemiş katalizörün hangi asit yapılarına sahip olduğu ve bu yapıların literatür ile uyumlu olup olmadığının görülmesidir. SAPO-34-0M katalizörünün DRIFTS analiz sonuçları Şekil 5.5'te verilmektedir.

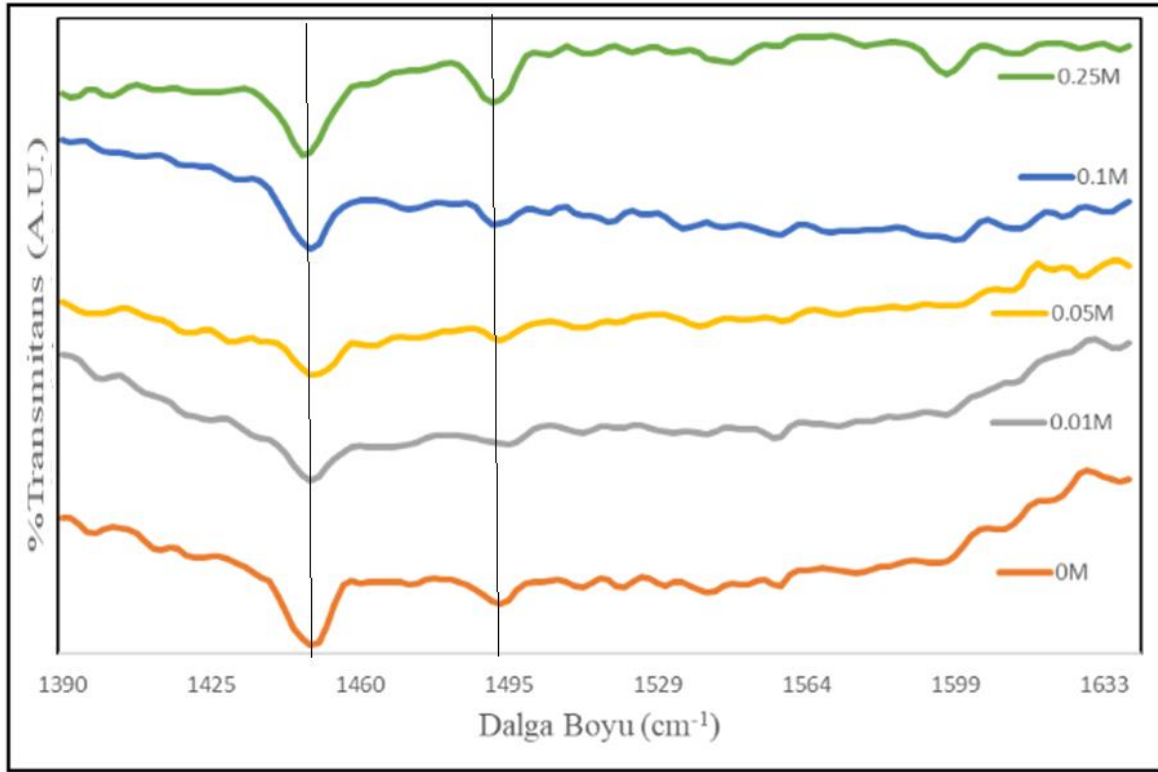


Şekil 5.5. SAPO-34-0M katalizörünün DRIFTS spektrumu

Şekil 5.5'te görüldüğü üzere, SAPO-34-0M katalizörü 1448 cm^{-1} 'de orta şiddette ve 1493 cm^{-1} 'de zayıf pik vermektedir. Literatüre göre, 1448 cm^{-1} 'deki pik Lewis asit bölgesinden kaynaklanmaktadır. 1493 cm^{-1} 'deki pik ise Lewis ve Brønsted asit bölgelerinin kombine pikidir (Değirmencioğlu ve Arbağ, 2023). Sentezlenen SAPO-34 katalizörü orta kuvvette Lewis asiditesine sahiptir, katalizörün Brønsted asiditesi zayıftır.

5.3.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün DRIFTS sonuçları

DRIFTS analizi, SAPO-34-0M, SAPO-34-0.01M, SAPO-34-0.05M, SAPO-34-0.1M ve SAPO-34-0.25M numunelerine uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.6'da gösterilmektedir.



Şekil 5.6. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün DRIFTS ölçümleri

Şekil 5.5'ten görüldüğü üzere, asit muamelesi sonrası katalizörler asit bölgelerini korumuştur. SAPO-34-0.25M katalizöründe 1598 cm^{-1} mertebesinde yeni Lewis bölgesi gözlenmiştir. Bunun dışında yeni asit bölgeleri gözlenmemiştir. Ancak 1448 cm^{-1} 'deki ve 1493 cm^{-1} 'deki piklerin alanları hesaplandığında önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Bunlar Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. DRIFTS verilerinden hesaplanan asit bölgeleri

Katalizör	Lewis asit bölgesi (1448 cm^{-1})	Brønsted ve Lewis asit bölgesi (1493 cm^{-1})	Toplam asit bölgesi
SAPO-34-0M	65.3	15.9	81.2
SAPO-34-0.01M	35	9.6	44.6
SAPO-34-0.05M	31.9	8.2	40.1
SAPO-34-0.1M	58	13.1	71.1
SAPO-34-0.25M	73.4	40	113.4

Çizelge 5.2'de görüldüğü üzere, sentezlenen ve asit ile muamele edilmemiş katalizör baskın olarak Lewis asit bölgelerine sahip bir katalizördür. 0.01 M ve 0.05 M oksalik asit muamelesi katalizörlerin Lewis asiditesini ve toplam asiditesini düşürmüştür. Literatür taramasından görüldüğü üzere asit muamelesinin asiditeyi ve asidite profilini düşürmesi de yükseltmesi de mümkündür. Normal şartlarda, yapıya bağlı olmayan atomların dealüminasyonu asiditeyi

arttırır. Ancak Yan ve arkadaşları (2003), oksalik asidin düşük konsantrasyonda dahi yapı içi dealüminasyon yapabileceğini belirtmiştir. Yapı içi dealüminasyon ise, yapının parçalanmasıyla dealüminasyon ve desilikasyon eş zamanlı olarak gerçekleşebilir. Bu durumda asit muamelesinin asiditeye etkileri tahmin edilebilir olmayacaktır. Farklı zeolitlerde ve farklı Si/Al oranlarına sahip katalizörlerde oksalik asit muamelelerinde asiditenin artması da azalması da mümkündür (bkz. Bölüm 3.3). Örneğin, yapıdan uzaklaştırılan alüminyum ile birlikte, yapıdan silisyum gibi başka atomlar da kopabilir. Çalışmamızda gerçekleşen de budur; desilikasyon dealüminasyon ile birlikte gerçekleşmiştir.

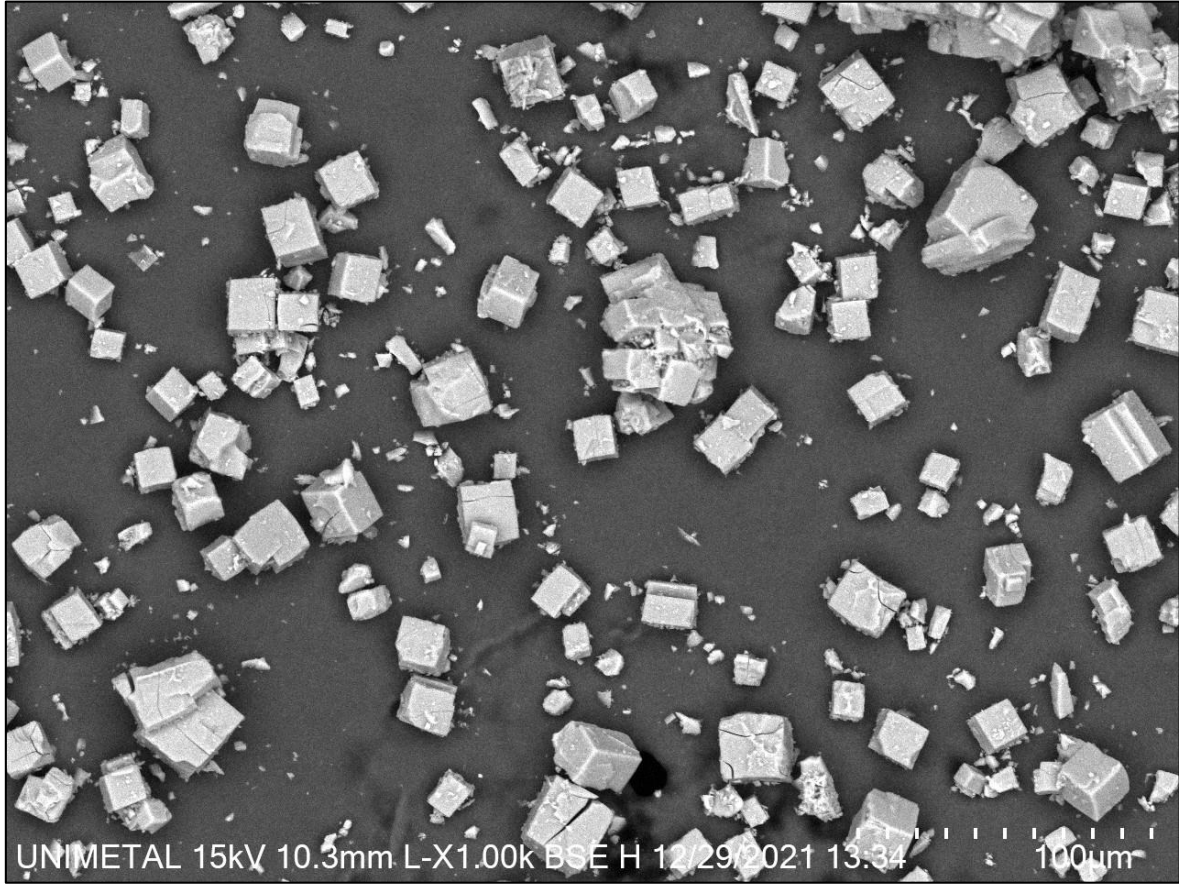
SAPO-34'ün oksalik asit ile muamelesinin asiditeye etkileri konusunda literatürde yeterince veri bulunmamaktadır. Bu konudaki tek çalışmada Ren ve arkadaşları (2017), asiditeyi NH₃-TPD metoduyla ölçmüş ve SAPO-34'ün 0.05 M oksalik asit muamelesi sonucunda güçlü asit bölgelerinde çok yüksek olmamakla birlikte bir düşüş bildirmiştir. Diğer taraftan Brønsted asit bölgelerinde az bir artış görülmüştür. Bu durum bulgularımızla uyumludur. Fakat çalışmamız, SAPO-34 için farklı oksalik asit konsantrasyonlarının denendiği ilk çalışmadır. Farklı asit konsantrasyonları denendiğinde, 0.01 M ve 0.05 M oksalik asit muamelesinde Lewis asit bölgelerinin ve toplam asiditenin düştüğü, 0.1 M oksalik asit muamelesinde yükselmeye başladığı ancak asit ile muamele edilmemiş katalizörden daha düşük olduğu, 0.25 M asit muamelesinde ise asit ile muamele edilmemiş katalizörden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi dealüminasyona eş zamanlı olarak desilikasyonun eşlik etmesidir. Asit muamelesinin yarattığı dealüminasyon yapı dışı olduğu sürece yapıdan yalnızca alüminyum yapıları uzaklaşır. Diğer taraftan, yapı içinden koparılan alüminyum atomları ile birlikte başka atomların da uzaklaşmış olduğu beklenebilir. Bu durumda, katalizör yapısının Si/Al oranında büyük değişimler olabilir. Asiditenin nasıl değişeceği asit muamelesinin yapının hangi bölgesini etkilediğine bağlı olacaktır. SAPO-34-0.1 M ve SAPO-34-0.25 M'da, SEM sonuçları ile de desteklenen yüksek desilikasyon asiditenin tekrar artmaya başlamasının sebebi olarak yorumlanabilir.

5.4. SEM (Scanning Electron Microscopy)

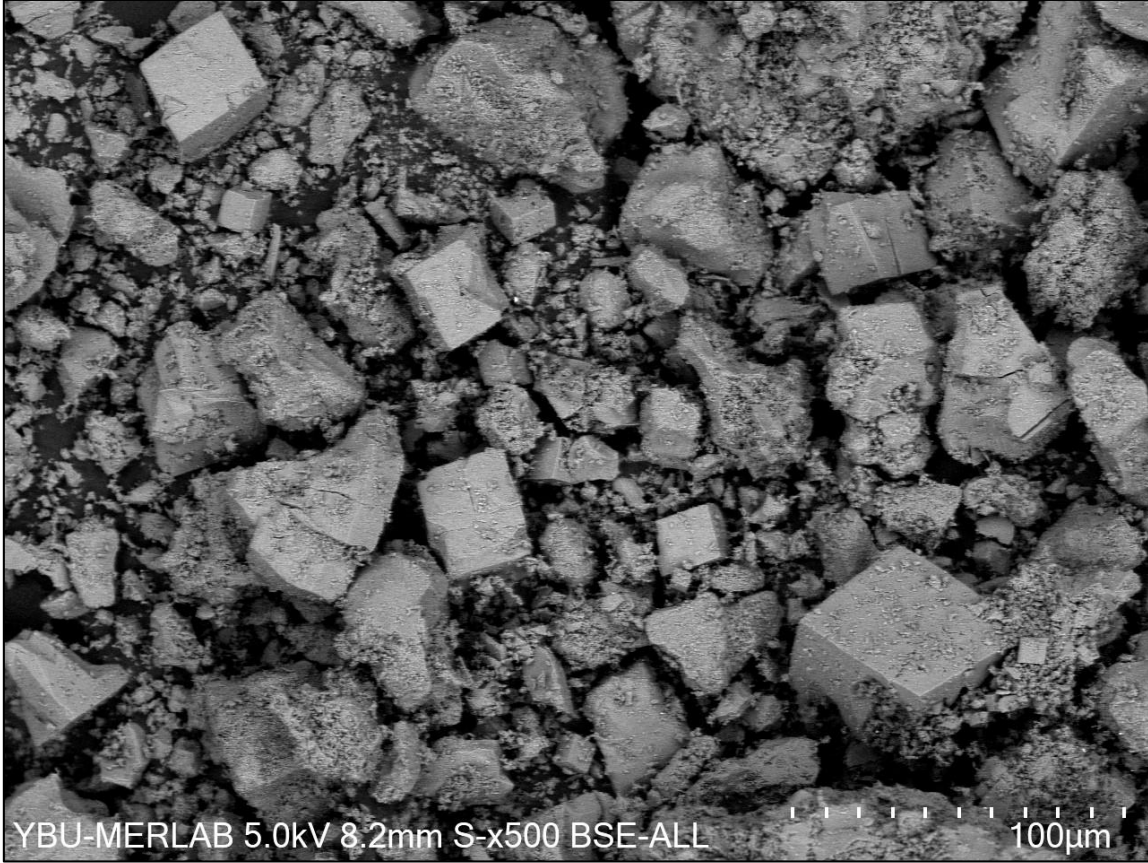
SEM (Scanning Electron Microscopy – Taramalı Elektron Mikroskobu) tekniği, yüksek büyütme oranlarında numunelerin morfolojilerini gözlemlemek için kullanılan bir tekniktir. Numunelerin SEM analizi, HITACHI marka, SU5000 model, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) cihazı ile yapılmıştır.

5.4.1. SAPO-34 katalizörünün SEM sonuçları

Çalışmamızda SAPO-34 katalizörü iki kez sentezlenmiştir. Birinci sentez deneme sentezidir. İkinci sentez çalışmada kullanılan katalizördür. Bu iki sentez için de ayrı ayrı SEM görüntüleri Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de görülebilir.



Şekil 5.7. SAPO-34 katalizörünün SEM görüntüsü (deneme sentezi)

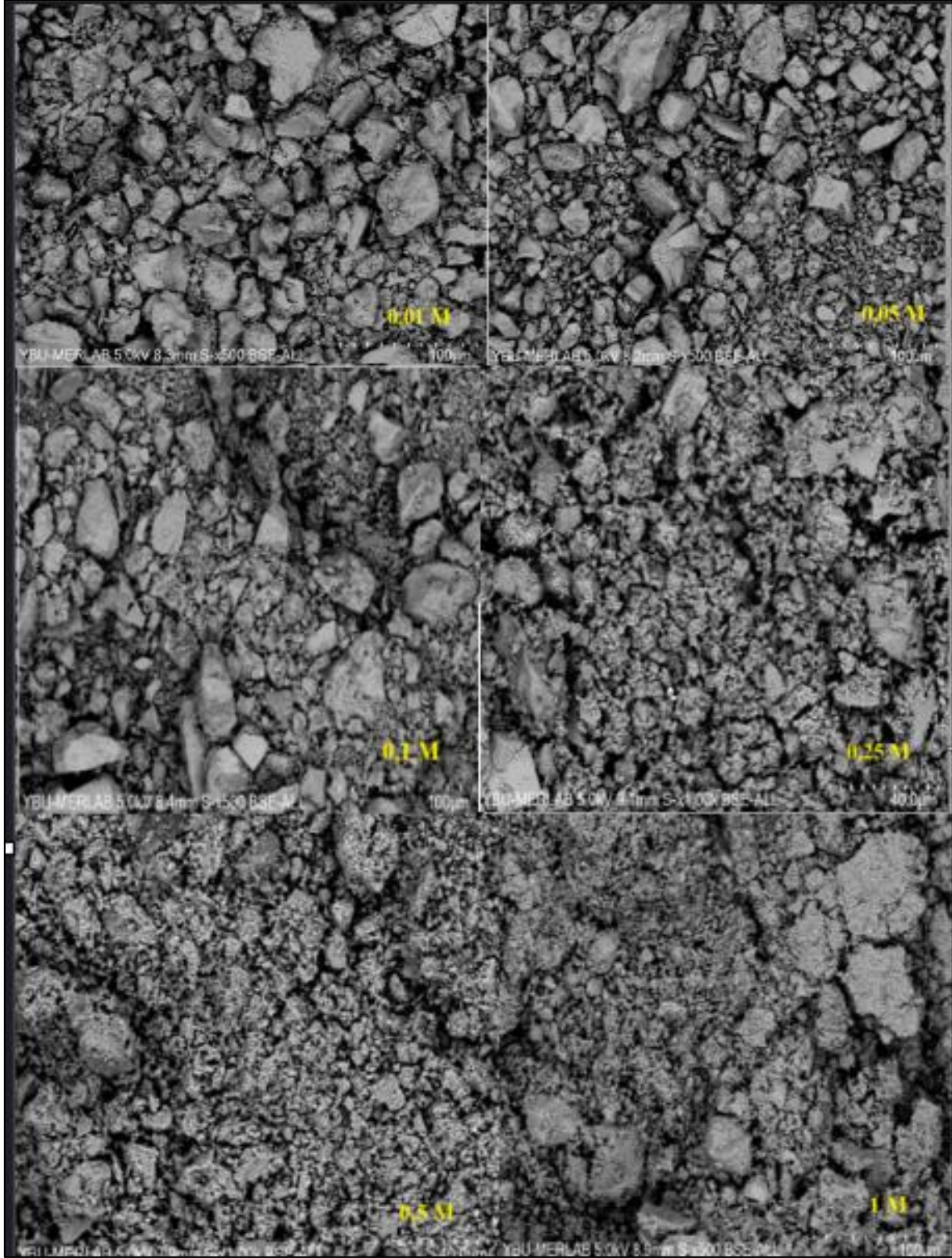


Şekil 5.8. SAPO-34 katalizörünün SEM görüntüsü

Şekil 5.7’de ve Şekil 5.8’de görüldüğü üzere SAPO-34 kübik yapıları başarıyla oluşturulmuştur. Ancak ikinci sentez, büyük miktarda yapılmış ve sentezde kullanılan çelik otoklavların bir tanesinde oluşan arıza sebebiyle numunenin bir kısmının yeterli basınca ulaşamadığı düşünülmektedir. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8 arasındaki farkın sebebinin bu olduğu tahmin edilmektedir. Bu durum sentez safhasında basıncın etkisini göstermektedir. Bu yüzden, Şekil 5.8’de görülen daha geniş dağılım gösteren kübik kristal formlarının ortaya çıktığı söylenebilir. Kristal yapıları 500 mikron ile 100 mikron arasında değişkendir. Görüntüler İkizer (2014) ile benzerdir.

5.4.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün SEM sonuçları

SAPO-34 katalizörünün oksalik asit ile muamelesinin katalizörün kübik yapısını değişikliğe uğratması, yeni gözenekler açması beklenmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda katalizör yapısının büyük oranda amorf yapıya dönüşmesi mümkündür. Oksalik asit ile muamele edilmiş katalizörlerin SEM sonuçları Şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.9. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün SEM görüntüleri

Şekil 5.9’da görüldüğü üzere, SAPO-34-0.01M, SAPO-34-0.05M ve SAPO-34-0.1M katalizörleri, kübik yapıyı kaybetmiş olmakla birlikte, kristallinitelerini muhafaza etmişlerdir. SAPO-34-0.25M katalizörünün fotoğrafında yalnızca birkaç kristal parçası

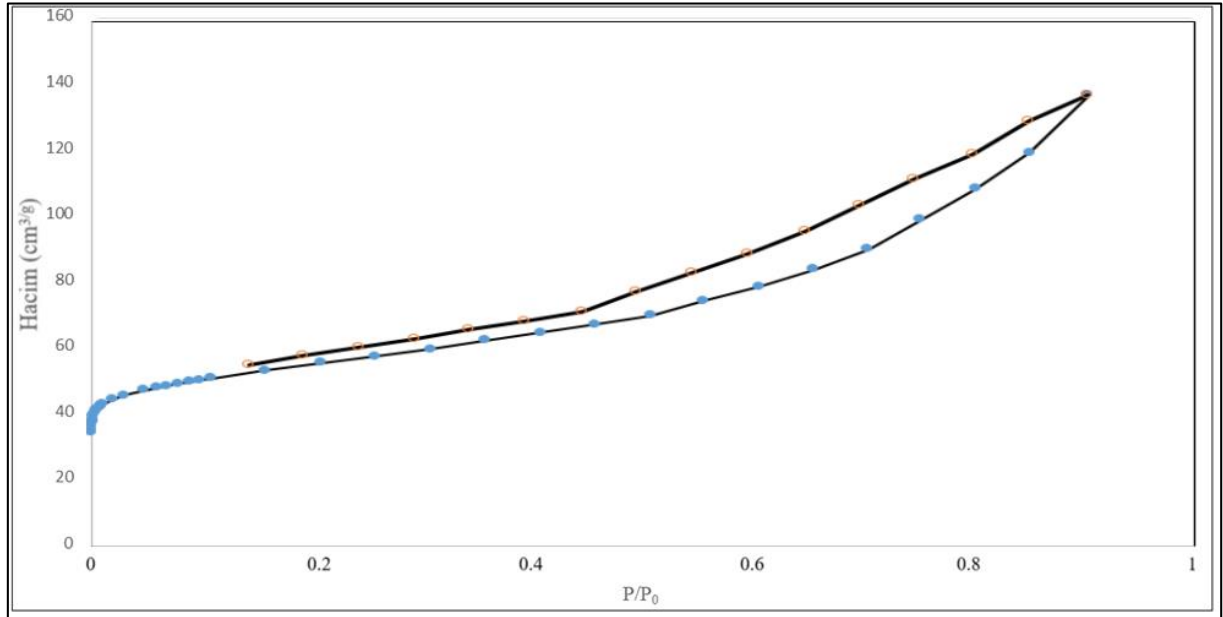
izlenmektedir. SAPO-34-0.5M ve SAPO-34-1M katalizörlerinde ise herhangi bir kristal yapısı görülmemektedir, numune tamamen amorfudur. Bütün bu sonuçlar XRD sonuçları ile uyumludur, yüksek asiditede katalizör yapısı yerini amorf yapıya bırakmıştır. Gözlenen parçacık boyutları da XRD sonuçlarından hesaplanan parçacık boyutlarına yakındır.

5.5. BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey analizi

Katalizör aktivitesini belirleyen en önemli faktörlerden biri yüzey topolojisidir. Numunelerin BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey analizi Quantochrome marka Autosorb-6B model cihaz ile yapılmıştır.

5.5.1. SAPO-34 katalizörünün BET ve BJH sonuçları

SAPO-34 katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon verileri Şekil 5.9'da verilmiştir.

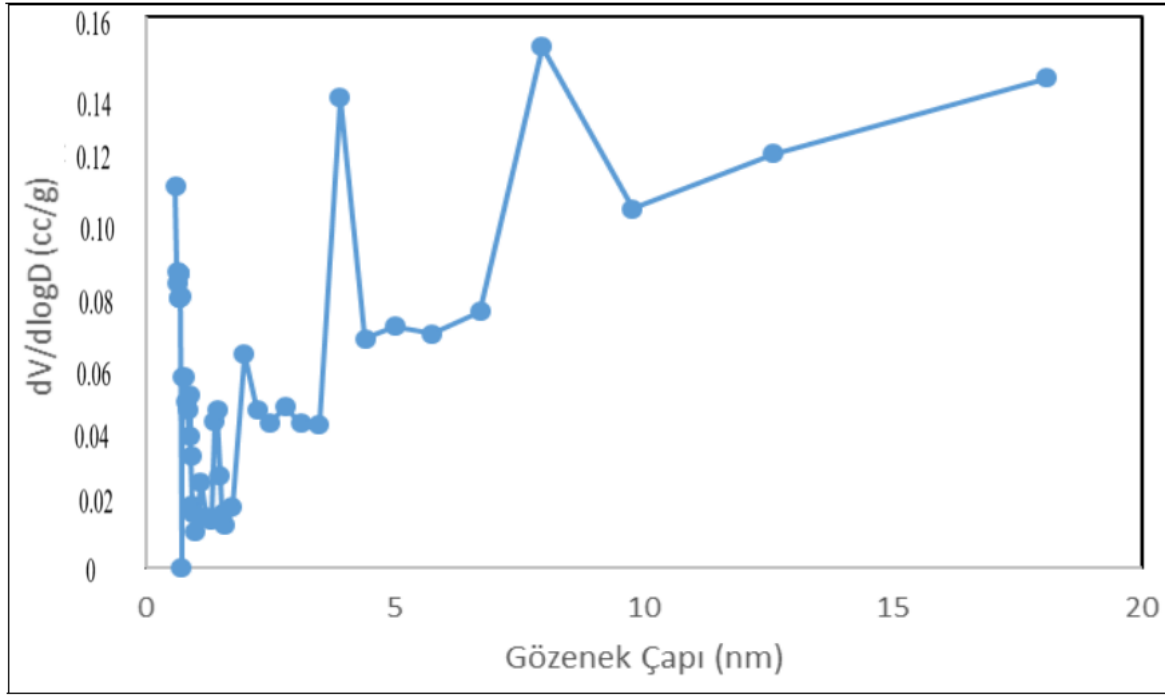


Şekil 5.10. SAPO-34 katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 5.9'daki izotermden görüldüğü üzere, SAPO-34 numunesi Tip IV'e yakın izoterm göstermektedir. Bu durum literatürden farklıdır; zira genellikle Tip I görülmektedir (örneğin Jin ve arkadaşları (2018), Liu ve arkadaşları (2018), Ren ve arkadaşları (2017), Jin ve arkadaşları (2018)). Fakat, izotermelerin Tip IV olması, aynı numune için İkizer (2014) tarafından raporlanan, Tip IV benzeri izotermelere benzer bir karakteri göstermektedir. İkizer,

Tip IV benzeri olan ancak Tip IV'ten sapan izotermilerin bu durumunu düzensiz mikro ve mezo gözeneklerin varlığına bağlamıştır. Şekil 5.9'dan görüldüğü üzere, katalizörümüzde düzensiz mikro ve mezo gözenek varlığı düşünülmektedir. Bu izoterm de Tip IV'e daha yakındır.

Katalizörün gözenek boyutu dağılımı Şekil 5.10'da gösterilmektedir.



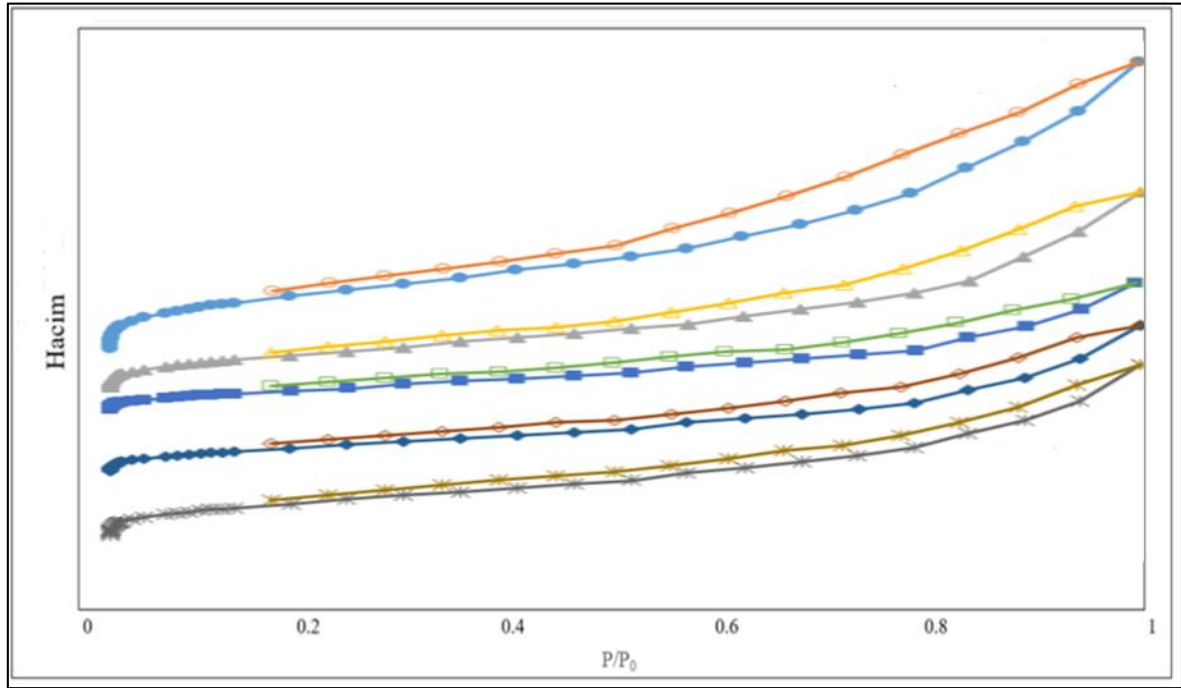
Şekil 5.11. SAPO-34 katalizörünün gözenek boyut dağılımı

Yukarıda da tahmin edildiği üzere, SAPO-34 katalizörü dağınık mikro ve mezo gözeneklere sahiptir. 0.6-7.9 nm boyutlarında gözenekler mevcuttur. İkizer (2014) de 3 ve 5-15 nm boyutlarında gözenekler gözlemlemiştir.

Bu çalışmada sentezlenen SAPO-34 katalizörünün yüzey analizine göre katalizör, 200.4 m²/g çok noktalı BET yüzey alanına, 107.8 m²/g dış yüzey alanına ve 92.6 m²/g mikro gözenek alanına, 0.17 cc/g BJH desorpsiyon gözenek hacmine, 2.4 nm BJH desorpsiyon gözenek çapına sahiptir. Aşağıdaki bölümde bütün bu parametrelerin asit muamelesi sonucu nasıl değiştiği incelenmiştir.

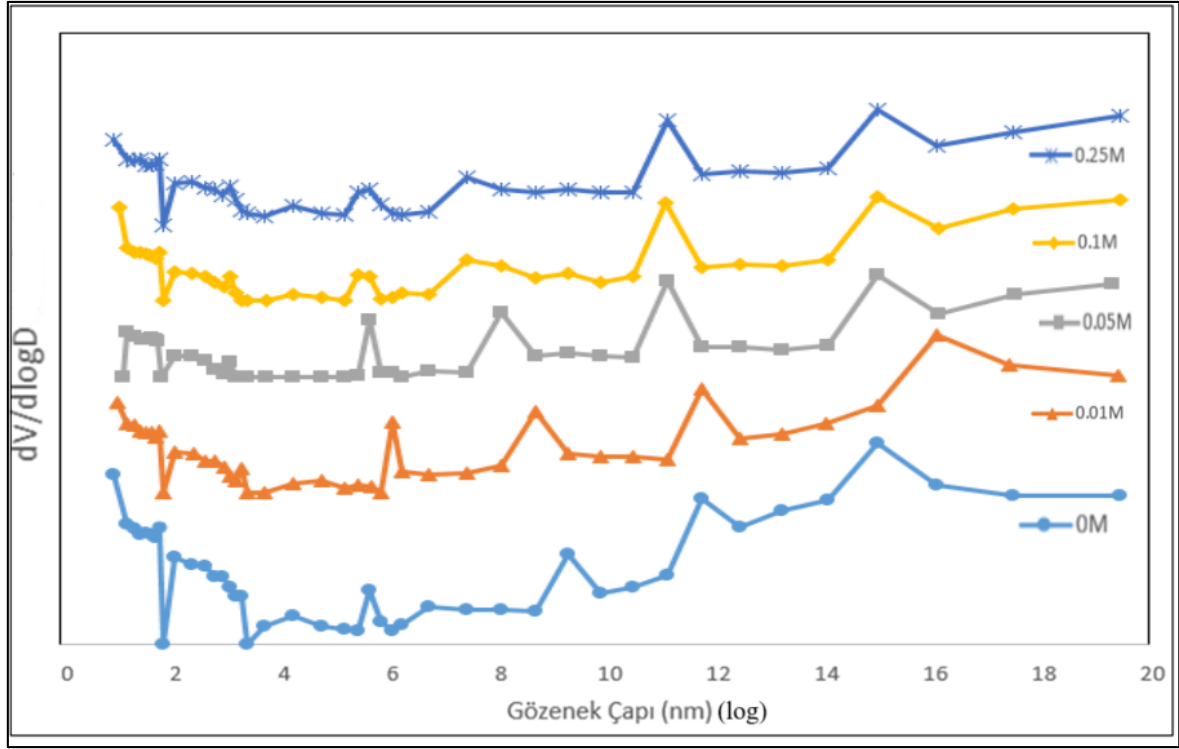
5.5.2. Oksalik asit ile muamele edilmiş SAPO-34 katalizörünün BET sonuçları

Bu bölümde, asit muamelesine tabi tutulmuş katalizörlerin yüzey analiz sonuçları sunulacaktır. BET analizi SAPO-34-0M, SAPO-34-0.01M, SAPO-34-0.05M, SAPO-34-0.1M ve SAPO-34-0.25M katalizörleri için yapılmıştır.



Şekil 5.12. Katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 5.11'dan görüldüğü üzere, asit muamelesi sonrası izoterm tiplerinde değişim olmamıştır. Şekil 5.11'de, katalizörlerin BJH gözenek çapı dağılımları verilmiştir.



Şekil 5.13. Katalizörlerin gözenek boyut dağılımı

Şekil 5.12'den görüldüğü üzere, asit muamelesi sonucu, gözenek boyutu dağılımlarında çok önemli değişiklikler olmamıştır. SAPO-34-0.01M numunesi için 7.9 nm boyutundaki gözeneklerin 9.8 nm'ye büyüdüğü görülmüştür ancak diğer numunelerde böyle bir durum yoktur. Bütün numunelerde 0.6, 1.4, 2.8, 4.4 ve 7.9 nm boyutlarında gözenekler izlenmektedir. Numunelerin önemli gözenek özellikleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Asit muamelesi katalizörün BET yüzey alanında önemli düşüştür. Diğer taraftan, mikro gözeneklilik oksalik asit ile muamele edilmiş olan bütün katalizörlerde düşmüştür. Özellikle SAPO-34-0.05M ve SAPO-34-0.25M katalizörlerinde mezo gözeneklilik yaklaşık iki katına çıkmıştır. Bu durum MTO gibi reaksiyonlarda koklaşmanın azalması için arzu edilen bir durumdur. Diğer taraftan, katalizörlerin hem BET yüzey alanı, hem de BJH gözenek hacmi asit muamelesi sonucu önemli oranda düşmektedir.

Çizelge 5.3. Numunelerin gözenek özelliklerinin karşılaştırılması

	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Dış Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	BJH Desorpsiyon Gözenek Hacmi (cc/g)	BJH Desorpsiyon Gözenek Çapı (nm)
SAPO-34-0M	200.4	107.8	92.6	0.17	2.4
SAPO-34-0.01M	120.1	75.1	45.0	0.12	3.8
SAPO-34-0.05M	73.1	52.9	20.2	0.08	1.9
SAPO-34-0.1M	89.1	56.9	32.2	0.09	3.8
SAPO-34-0.25M	89.2	69.2	19.9	0.10	2.4

Ren ve arkadaşları (2017), 0.05 M oksalik asit muamelesi sonucu SAPO-34 katalizörünün BET yüzey alanının da mikro gözenek alanının da değişmediğini bulmuşlardır. Katalizörleri mezo gözenekli değildir. Liu ve arkadaşları (2018) ise farklı oranlarda katı oksalik asit ile muamele ettikleri SAPO-34'ün BET yüzey alanında %5-14 arasında ufak bir artış izlemişler, katalizörlerde mezo gözeneklilik saptamamışlardır. Zaidi ve Pant (2008), ZnO/CuO/HZSM-5 katalizörünü 1 M oksalik asit ile muamele etmişler ve muamele sonucunda BET yüzey alanında ve gözenek hacminde anlamlı bir değişim olmazken gözenek çapında artış görmüşlerdir. Liu, Yin, Guo ve Song (2017), β zeolitini oksalik asit (0.02-0.14 M) ile muamele etmişler, topolojide ve mikro gözeneklilikte farklılık görmemişlerdir. Farklı organik asitler ile yapılan çalışmalardan birinde Jin ve arkadaşları (2018), sitrik asit muamelesi gerçekleştirmişlerdir. BET yüzey alanı %22 düşerken, neredeyse hiç olmayan mezo gözeneklilikte 16 kat artış olmuştur. Fakat yine de mezo gözeneklilik %10'un altında, oldukça düşüktür. Toplam gözenek hacmi değişmemiştir. Sitrik asit kullanan bir diğer çalışmada farklı konsantrasyonlarda asit ile muamele edilen SAPO-34 katalizörleri BET yüzey alanına önemli bir etki yapmazken, yüksek konsantrasyonlarda (0.1 M ve 0.25 M) asit muamelesi, mezo gözenekliliği önemli oranda arttırmıştır. 0.1 M sitrik asit muamelesi mezo gözenekliliği 5 katına çıkarmıştır. Bu durum yüzey hacmini arttırmaktadır. Bunun yanında, katalizörlerin değişken BJH gözenek çapları ise mevcut olan farklı boyutlarda kristal yapılarına bağlanmaktadır. Bütün katalizörlerde dağınık olan kristal boyutları hepsinin asit muamelesinden farklı şiddetlerde etkiye uğramasını doğurmuştur. Asit konsantrasyonu arttıkça daha yüksek aşınma gerçekleşerek mezo gözeneklilik artabilir; ancak diğer taraftan bazı kristaller de tamamen parçalanarak mevcut gözenekleri kaybedebilir. Bu yüzden konsantrasyon ile gözenek çapı arasında lineer bir ilişki beklenmemelidir.

Literatürdeki çalışmalarda, oksalik asit muamelesinin BET yüzey alanını düşürmediği, çoğu zaman sabit tuttuğu görülmektedir. Fakat çalışmamızda BET yüzey alanında önemli bir düşüş görülmektedir. Diğer taraftan, mezo gözeneklilik asit muamelesi ile artmaktadır. Bu farklı durumun sebebinin bağlanabileceği olası değişkenler, kullanılan yumuşak şablon tipidir. Çalışmamızda referans alınan İkizer'in (2014) çalışmasının aksine, literatürde SAPO-34'ü oksalik asit ile muamele eden iki çalışma olan Ren ve arkadaşları (2017) ile Liu ve arkadaşları (2018), yumuşak şablon olarak dietilamin (DEA) değil trietilamin (TEA) kullanmışlardır. Şablon seçiminin katalizörün asiditesini, morfolojisini ve bilhassa asit muamelesi sonucundaki dealüminasyona karşı dayanıklılığını etkilediği sonucuna varılmıştır.

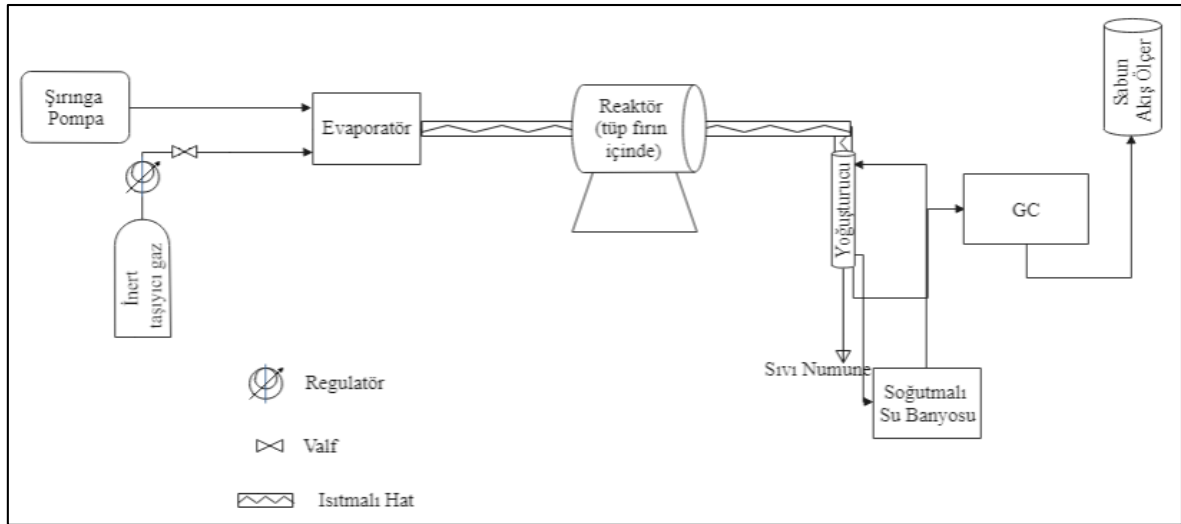
Çalışmamızda, SAPO-34 katalizörünün oksalik asit ile muamelesi sonucunda hiyerarşik gözenek yapısı korunamamıştır, zira SEM sonuçlarından da görüldüğü üzere bu koşullarda dealüminasyon çok kuvvetlidir ve katalizör yapısında değişiklikler izlenmektedir. Oksalik asidin düşük kuvvette bir asit olmasına karşın, SAPO-34 zeolitinde dealüminasyon kuvvetinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Yan ve arkadaşları (2003) da oksalik asidin düşük konsantrasyonda dahi yapı içi dealüminasyon yapma niteliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Fakat, özellikle yüksek asit konsantrasyonlarında mezo gözeneklilikte önemli artışlar görülmektedir.

Sonuçlara bakıldığında, en düşük konsantrasyonda asit muamelesine tabi tutulan SAPO-34-0.01M katalizörü dahi BET yüzey alanında %40 azalma görmektedir. Mezo gözeneklilikte ise ancak %10 civarı artış olmuştur. diğer taraftan, SAPO-34-0.05M katalizörünün BET yüzey alanı %65 azalırken mezo gözenekliliği %35 artmaktadır. Bu katalizörde kristal yapının değişimi olduğu ifade edilebilir. SAPO-34-0.1M ve SAPO-34-0.25M katalizörleri için, daha düşük konsantrasyonda asit ile muamele edilen SAPO-34-0.05M katalizörüne göre BET yüzey alanı kaybı daha düşüktür ve %55'tir. SEM görüntüleri ile birlikte değerlendirildiğinde, bu durumun, dealüminasyon sonucu katalizör partiküllerinin parçacıklar arası (interparticular) boşluklar geliştirmeye başlamaları olarak değerlendirilebilir. Bilhassa SAPO-34-0.1M ile SAPO-34-0.25M katalizörleri arasındaki farklılığa bakıldığında bu teori desteklenmektedir; zira bu iki katalizörün BET yüzey alanları aynı olmakla birlikte, SAPO-34-0.25M %78, SAPO-34-0.1M %65 mezo gözenekliliğe sahiptir. Hem Çizelge 4.1'teki verim sonuçlarına hem de SEM sonuçlarına bakılırsa, SAPO-34-0.25M katalizörünün çok daha yüksek oranda dealüminasyona maruz kalarak yapısının daha yüksek oranda değişime uğradığı bilinmektedir. Bu durumda, bu

çalışmada asit muamelesi ile hiyerarşik gözenek yapısı elde etme amacına ulaşılammış olmakla birlikte, bu çalışmanın 2.2.3 bölümünde tartışılan, “nano boyutlu malzeme elde edilmesi” yaklaşımına benzer bir sonuç alındığı söylenebilir. Diğer taraftan, bu konsantrasyonlarda yüksek dealüminasyon sebebiyle yaşanan yüksek katalizör kaybı bu tarz bir yaklaşımın etkinliğini büyük oranda ortadan kaldırmaktadır. Bütün veriler ışığında, denenen konsantrasyonlar arasında optimum oksalik asit konsantrasyonunun 0.01 M olduğuna karar verilmiştir.

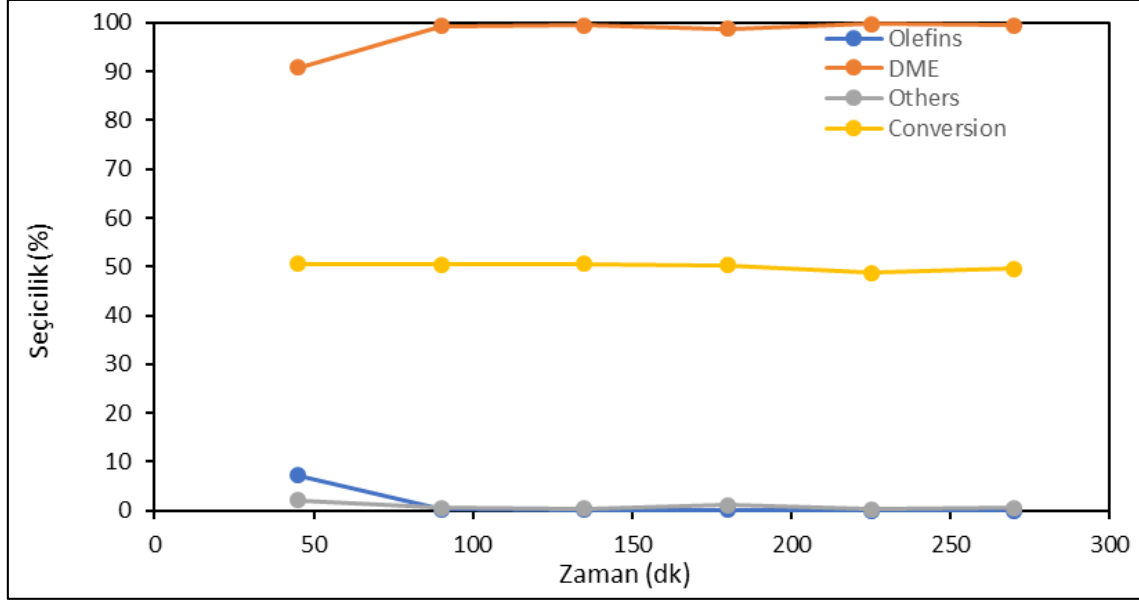
6. AKTİVİTE TEST SONUÇLARI

Oksalik asit ile muamele edilmiş katalizörler arasında, karakterizasyon sonuçlarına göre en optimal görülen SAPO-34-0.01M katalizörü ve asit ile muamele edilmemiş katalizör olan SAPO-34-0M, katalitik aktivite test sisteminde test edilmiştir. Atmosferik basınçta, 400 °C’de, Metanol/N₂ molar oranı ¼ iken, 0.1 gram katalizör ile sabit yataklı reaksiyon sisteminde testler gerçekleştirilmiştir. Çıkış numunesini ölçmek için kullanılan gaz kromatografisi GC (Agilent marka, 6890 N model), FID (Flame Ionization Detector – Alev İyonizasyon Dedektörü) ve TCD (Thermal Conductivity Detector – Termal Geçirgenlik Dedektör,) donanımlıdır, kolon HP-PLOTQ kapiler kolondur. Sistem şeması Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



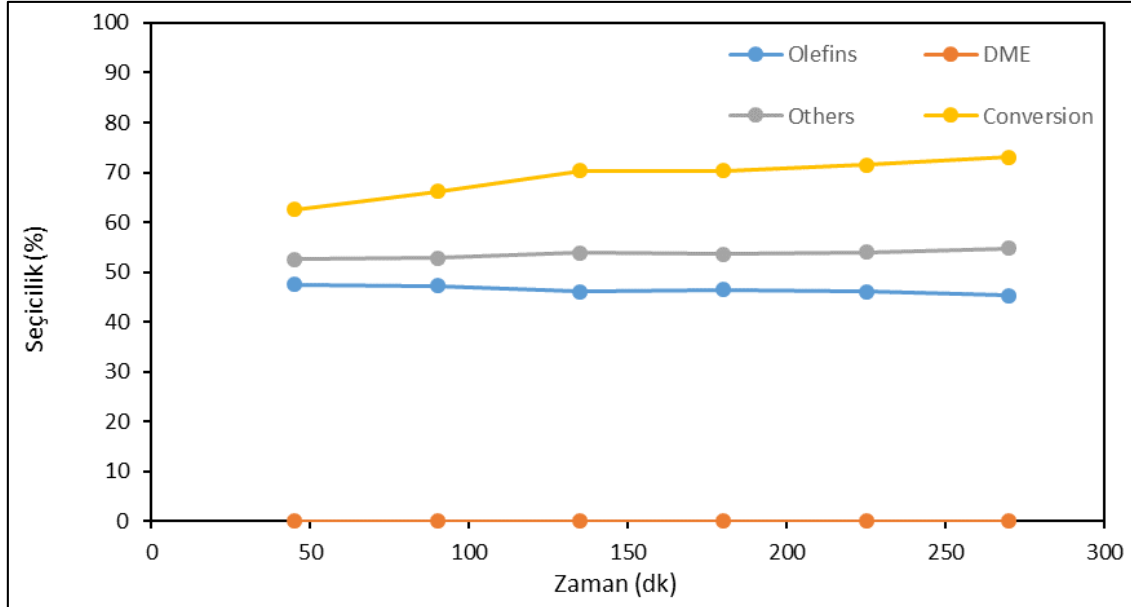
Şekil 6.1. Aktivite test sistemi

SAPO-34-0M katalizörünün aktivite test sonuçları Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2. SAPO-34-0M katalizörünün aktivite test sonuçları

Elde edilen sonuçlara bakıldığında orta şiddette yüzey asitliğine sahip SAPO-34-0M katalizörünün %98 DME (dimetileter) seçiciliği ve %50 metanol dönüşümü gösterdiği belirlenmiştir. Daha düşük asiditeye sahip SAPO-34-0.01M katalizörünün aktivite test sonuçları ise Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3. SAPO-34-0.01M katalizörünün aktivite test sonuçları

0.01 M oksalik asit ile muamele edilmiş olan SAPO-34-0.01M varlığında dönüşüm %69 olarak ölçülmüştür. Ürün profili de tamamen farklıdır. Bu katalizör ile DME yerine propilen

ve etan elde edilmiştir. Propilen seçiciliği %46.4, etan seçiciliği %48'dir. Diğer ürün ise izobütendir; seçiciliği %5.6'dır. Aktivite test sonuçlarına göre asit muamelesi SAPO-34 katalizörünün metanol dehidrojenasyon reaksiyonundaki seçiciliğini büyük oranda arttırmakta ve ürün profilini tamamen değiştirmektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Artan çevresel kaygılar fosil yakıtlara alternatifler aranmasını beraberinde getirmiştir. Fosil yakıtlar enerji üretiminde oldukça yaygın kullanılmakla birlikte birçok sanayi kolunda hammadde üretimi de fosil yakıtlara bağlıdır. Hafif olefinler, petrokimya başta olmak üzere birçok üretim prosesinde çok önemli yeri olan ve üretimi ve tüketimi artan hammaddelerdir. Konvansiyonel olarak petrol ürünlerinden sentezlenen hafif olefinlerin metanolden alternatif üretim prosedürü olan metanolden olefin (MTO) reaksiyonunun ticari kullanımı mevcuttur ve yaygınlık kazanmaktadır. Bu reaksiyonda kullanılan katalizörler arasında en önemlilerinden birisi zeolitler sınıfından SAPO-34 katalizörüdür. MTO'da mükemmel katalitik aktivite gösteren SAPO-34'ün en önemli dezavantajı yüzeyinde kok birikiminden ileri gelen düşük katalizör ömrüdür.

Önemli bir katalizör olan SAPO-34'ün performansının geliştirilmesi literatürde yoğun ilgi gören bir konudur. Tez çalışmasının giriş bölümü sonrasındaki ikinci bölümünde SAPO-34 katalizörünün önemli özellikleri ve geliştirilmesinde önem taşıyan parametreler tanıtılmıştır. Ardından SAPO-34 geliştirilmesinde literatürde yer alan farklı metotlar ayrıntılı ve karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Çalışmanın üçüncü bölümünde zeolit yapısında olan ve olmayan katalizörlerin asit muamelesi irdelenmiştir. Dördüncü bölümde ise bu çalışmada uygulanan sentez prosedürü açıklanmıştır. Son olarak sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları irdelenmiştir. Bu çalışma ile literatürde ilk kez SAPO-34 katalizörü değişken konsantrasyonlarda oksalik asit ile muamele edilmiştir. Katalizörün gözenekliliğine, yüzey yapısına ve asiditesinde gerçekleşen değişimler analiz metotları ile tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre asit muamelesi katalizöre, 0.01 M konsantrasyonda dahi, önemli etkiler yapmaktadır. Katalizörün 0.1 M üzeri konsantrasyonlarda yapısını kaybettiği görülmektedir. Bu çalışmada, hafif olefinlerin metanolden sürdürülebilir sentezi için kullanılan bir katalizör olan SAPO-34'ün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çerçevede, SAPO-34'ün yüzey alanını arttırmak ve asiditesini düzenlemek için, zayıf bir organik asit olan oksalik asit ile muamelesi uygulanmıştır.

Önemli bir katalizör olan SAPO-34'ün performansının geliştirilmesi literatürde yoğun ilgi gören bir konudur. Bu çalışmada öncelikle SAPO-34'ün önemli özellikleri, sentezinde

dikkat edilmesi gereken ve katalizörün geliştirilmesinde hedeflenen parametreler irdelenmiştir. Ardından şu ana kadar SAPO-34'ün geliştirilmesinde kullanılan metotlar hakkında bilgi verilmiş, literatürde bu metotlar hakkındaki güncel durum karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. SAPO-34 katalizörünün geliştirilmesi için sentez safhasında (“bottom-up”) veya sentez sonrasında (“top-down”) yaklaşımlar mevcuttur. Çalışmamızda sentez sonrası geliştirme metodu kullanılmaktadır. Sentez sonrası metotlar sundukları esneklikle öne çıkan metotlardır. Halihazırda sentezlenmiş malzemeye tekrar müdahale edilerek malzemelerin modifiye edilmesi şeklinde uygulanırlar. Bu metotlar; nano gözenekli malzeme elde edilmesi ve hiyerarşik gözenekli malzeme elde edilmesi olarak iki tiptedir. Nano gözenekli malzeme elde edilmesi katalizör yapısının parçalanarak gözenekler arası yüzeyler ile aktivite göstermelerini amaçlayan metotlardır. Hiyerarşik gözenekli malzeme elde edilmesi ise katalizörlerin mevcut gözeneklerinin yeniden düzenlenerek mezo gözenekliliğin artırılması amaçlıdır.

Çalışmamızda hiyerarşik gözenekli malzeme elde edilmesi metodu kullanılmaktadır. Hiyerarşik gözenekli malzeme elde edilmesi için beş farklı yaklaşım bulunmakla birlikte bunlardan iki tanesi öne çıkmaktadır. Bu yaklaşımlar asit muamelesi ve alkali muamelesi şeklindedir. İki metot da prensip olarak benzerdir; halihazırda var olan katalizörün asit veya alkali malzeme ile aşındırılarak gözenek yapısına etki edilmektedir. Asit muamelesi katalizör yapısından alüminayı uzaklaştırırken (dealüminasyon) alkali muamelesi silikayı uzaklaştırır (desilikasyon). Bu şekilde katalizörlerin gözeneklilikleri, gözenek yapıları, Si/Al oranları ve asiditeleri etkilenebilmektedir. Çalışmamızda asit muamelesi metodu tercih edilmiştir. Literatürde hidroklorik, nitrik ve sülfürik asitler hakkında birçok çalışma mevcut olmakla birlikte, organik asitlerin kullanımının ikinci planda kaldığı görülmektedir. Oysaki daha rahat kontrol edilebilmeleri ve mineral asitlere göre daha çevre dostu olmaları ile, SAPO-34 gibi çok yüksek asidite ihtiyacı olmayan katalizörlerin muamelesi için organik asitler uygun olabilir. Çalışmamızda, fosforik asit ve sitrik asit ile birlikte bu alanda en fazla kullanımı bulunan asit olan oksalik asit seçilmiştir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde katalizörlerin asit muamelesi hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir. Asit muamelesi metodu ilk olarak kil katalizörlerde başlamış, daha sonra metal katalizörler ve onların desteklerinde kullanılmaya başlamıştır. Daha sonraları zeolitler için kullanılmaya başlayan bu metot birçok araştırmada başarıyla kullanılmıştır. Literatürde

zeolitlerin oksalik asit muamelesi hakkında da birçok çalışma vardır ve bunlar da üçüncü bölümde irdelenmiştir.

Çalışmada SAPO-34 katalizörü, konvansiyonel yolla sentezlenmiştir. Ardından katalizörler farklı konsantrasyonlarda oksalik asit ile muamele edilmişlerdir. Literatüre bağlı kalınarak, nispeten düşük konsantrasyonlar tercih edilmiştir. Uygulanan asit konsantrasyonları 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M ve 1 M'dir. Tez kapsamında yürütülen çalışma, SAPO-34'ü farklı asit konsantrasyonları ile muamele eden ilk çalışmadır. Literatürde daha önceden yalnızca 0.05 M'lık asit konsantrasyonu denenmiştir. Sentez sonrası ağırlık ölçümü ve XRD sonuçlarına göre 0.5 M ve 1 M'lık oksalik asit ile muamele edilen katalizörler tamamen, 0.25 M'lık katalizörler büyük oranda kristal yapısını kaybederek amorf haline gelmiştir. Diğer taraftan, 0.01 M, 0.05 M ve 0.1 M'lık katalizörler kristalinitelerini bir miktar kaybetmekle birlikte kristal CHA (Chabazite) yapılarını korumuşlardır. Katalizörler kristalinite açısından birbirleriyle aynı seviyelerde kalmışlardır. FT/IR-ATR analizlerine göre katalizörlerin asit muamelesi moleküler yapılarına önemli etkiler yapmamıştır. Kristal yapıları parçalanan 0.25 M, 0.5 M ve 1M asit ile muamele edilmiş katalizörlerin dahi moleküler yapıları büyük oranda değişmemiştir. Çalışmada katalizörlerin asidite durumlarına DRIFTS analizi ile incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre asit muamelesi katalizörlerin asiditesini 0.25 M'ın altında asit muamelesi için düşürmektedir, en düşük asiditeye 0.05 M asit muamelesinde ulaşılmıştır ve sonrasında dealüminasyon ve desilikasyonun birlikte olması kaynaklı asidite tekrar artmaya başlamıştır.

Katalizörlerin SEM görüntüleri ile elde edilen morfolojik analiz sonuçları, XRD sonuçlarını desteklemektedir. SAPO-34-0.01M, SAPO-34-0.05M ve SAPO-34-0.1M katalizörleri kristal yapılarını korumakla birlikte, SAPO-34-0.25M katalizörü kristal yapılarının bir kısmını korumakta, SAPO-34-0.05M ve SAPO-34-1M katalizörleri kristal yapılarını kaybetmektedirler. Bu durum, zayıf bir asit olan oksalik asidin SAPO-34'ün alüminasyonunda düşük konsantrasyonda dahi oldukça etkili olduğunu vurgulamaktadır. BET cihazı ile yapılan analiz sonuçlarına göre ise SAPO-34 katalizörü hem mikro hem mezo gözeneklere sahipken, gözenek dağılımı düzensizdir. Asit muamelesi bu duruma önemli bir etki etmemektedir. Diğer taraftan, katalizörlerin BET yüzey alanları asit muamelesi sonucunda %40 ile %65 azalmaktadır. SAPO-34-0.5M en düşük BET yüzey alanına sahipken daha yüksek konsantrasyonda asit muamelesi BET yüzey alanını daha az düşürmektedir. Bu durum yüksek dealüminasyon ile küçülen parçacıklar sebebiyle

katalizörün parçacıklar arası (interparticular) gözeneklerinin ön plana çıkmasına sebebiyet vermesi olarak yorumlanmıştır. Bu yargı, mezo gözeneklilikteki artış ile de desteklenmektedir. Bütün asit muameleleri mezo gözenekliliği oransal olarak arttırmaktadır. Asit muamelesi sonucu mezo gözeneklilikteki artış katalizör yüzeyinde mevcut olan mikro gözeneklerin asit aşındırması sonucu büyümesi ile olabileceği gibi katalizör parçacıklarının parçalanması sonucu daha fazla yüzey alanı açığa çıkması veya katalizörün nano parçacık haline gelerek bu nano parçacıkların arasındaki boşlukların yapı (bulk) içerisinde gözenek gibi davranması sonucu da olabilir. Mezo gözeneklilik artışı kok oluşumunu azaltacağı için arzu edilen bir durumdur.

En yüksek mezo gözeneklilik artışı SAPO-34-0.25M katalizöründe görülmektedir. Bu katalizörün kristalinitesindeki düşüş SEM analizi ve Çizelge 4.1'deki verim sonuçlarına göre bilinmektedir. Bu katalizörün kristalinitesi düşüktür, dolayısıyla bu katalizörün parçacıklar arası mezo gözeneklere sahip olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, hiyerarşik gözenek yapısı elde edilememiş olsa da farklı şekilde bir mezo gözeneklilik oluşmuştur. Parçacıklar arası mezo gözeneklilik oluşması da sentezlenen SAPO-34'ler için kullanım alanı bulunan bir metottur. Diğer taraftan, bu tip bir metodun etkinliği asit muamelesinin yüksek katalizör kaybı sebebiyle sınırlı olacaktır.

Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri metanolün dehidrojenasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında orta şiddette yüzey asitliğine sahip SAPO-34 katalizörünün %100'e yakın DME seçiciliği ve %50 metanol dönüşümü gösterdiği, bu dönüşümün 0.01 M oksalik asit ile muamele edilmiş katalizörde %69'a çıktığı, ayrıca bu katalizörün varlığında DME değil propilen ve etan ürünlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Bu durum, düşük konsantrasyondaki oksalik asit muamelesinin dahi katalitik aktiviteye önemli etkiler yaptığının bir kanıtıdır. Sonuçlar, karakterizasyon çalışmalarında görülen önemli farklar ile aynı doğrultudadır. Çalışma sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda alternatif yakıt üretimi çalışmaları için literatüre yeni bir malzeme önerilmektedir.

Daha sonraki çalışmalarda sentez safhasında yapılacak değişiklikler ile yüksek oranda katalizör kaybının önüne geçilebileceği düşünülmektedir. Bunun için SAPO-34 sentezinde çeşitli modifikasyonlar önerilmektedir:

- Farklı bir yumuşak şablon veya ek olarak bir sert şablon kullanımı ile asit aşınmasına daha dayanıklı SAPO-34 elde edilmesi,

- Sentez safhasında, daha farklı asiditede SAPO-34 elde edilmesi,
- Asit muamelesinin daha kısa süreli veya farklı sıcaklıkta uygulanması,
- SAPO-34 yapısına oksalik asit kadar etkili bozmayan farklı bir zayıf asit kullanılması,
- Asit muamelesine ek olarak metal emdirme metodunun da uygulanması.

KAYNAKLAR

- Adams, J. M. (1987). Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts – A review. *Applied Clay Science*, 2(4), 309-342.
- Ahmad, M. S., Cheng, C. K., Bhuyar, P., Atabani, A. E., Pugazhendhi, A., Chi, N. T., and Juan, J. C. (2021). Effect of reaction conditions on the lifetime of SAPO-34 catalysts in methanol to olefins process—A review. *Fuel*, 283, 118851.
- Akolekar, D. B. (1994). Thermal stability, acidity, catalytic properties, and deactivation behavior of SAPO-5 catalysts: effect of silicon content, acid treatment, and Na exchange. *Journal of Catalysis*, 149(1), 1-10.
- Alfaro, S., Rodriguez, C., Valenzuela, M. A., and Bosch, P. (2007). Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template. *Materials Letters*, 61(23-24), 4655-4658.
- Ali, S., Wang, X., Yuan, F., Li, Z., and Zhu, Y. (2019). Synthesis of sub-micrometric SAPO-34 by a morpholine assisted two-step hydrothermal route and its excellent MTO catalytic performance. *Dalton Transactions*, 48(8), 2606-2616.
- Alipour, S. M., Halladj, R., and Askari, S. (2014). Effects of the different synthetic parameters on the crystallinity and crystal size of nanosized ZSM-5 zeolite. *Reviews in Chemical Engineering*, 30(3), 289-322.
- Álvaro-Muñoz, T., Márquez-Álvarez, C., and Sastre, E. (2016). Mesopore-modified SAPO-18 with potential use as catalyst for the MTO reaction. *Topics in Catalysis*, 59, 278-291.
- Apelian, M. R., Fung, A. S., Kennedy, G. J., and Degnan, T. F. (1996). Dealumination of zeolite β via dicarboxylic acid treatment. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41), 16577-16583.
- Askari, S., and Halladj, R. (2012). Ultrasonic pretreatment for hydrothermal synthesis of SAPO-34 nanocrystals. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3), 554-559.
- Askari, S., Halladj, R., and Nazari, M. (2013). Statistical analysis of sonochemical synthesis of SAPO-34 nanocrystals using Taguchi experimental design. *Materials Research Bulletin*, 48(5), 1851-1856.
- Askari, S., Halladj, R., and Sohrabi, M. (2012). An overview of the effects of crystallization time, template and silicon sources on hydrothermal synthesis of SAPO-34 molecular sieve with small crystals. *Reviews on Advanced Materials Science*, 32(2), 83-93.
- Askari, S., Miari-Alipour, S., Halladj, R., and Farahani, D. A. (2013). Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. *Journal of Porous Materials*, 20(1), 285-302.
- Azarhoosh, M. J., Halladj, R., Askari, S., and Aghaeinejad-Meybodi, A. (2019). Performance analysis of ultrasound-assisted synthesized nano-hierarchical SAPO-34 catalyst in the methanol-to-lights-olefins process via artificial intelligence methods. *Ultrasonics Sonochemistry*, 58, 104646.

- Bai, G., Dou, H., Qiu, M., Fan, X., He, F., Niu, L., and Ma, Z. (2010). Friedel–Crafts hydroxyalkylation of anisole over oxalic acid modified H β zeolite. *Catalysis Letters*, 138(3), 187-192.
- Bao, L., and Wu, D. (2021). Effect of acid treatment on the catalytic activity and mechanical stability of SmMnO₃/cordierite monolithic catalysts. *Chemistry Select*, 6(31), 7845-7854.
- Baran, R., Millot, Y., Onfroy, T., Krafft, J. M., and Dzwigaj, S. (2012). Influence of the nitric acid treatment on Al removal, framework composition and acidity of BEA zeolite investigated by XRD, FTIR and NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, 122-130.
- Bieseki, L., Treichel, H., Araujo, A. S., and Pergher, S. B. (2013). Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays. *Applied Clay Science*, 85, 46-52.
- Boltz, M., Losch, P., and Louis, B. (2013). A general overview on the methanol to olefins reaction: recent catalyst developments. *Advanced Chemistry Letters*, 1(3), 247-256.
- Bonaccorsi, L., Calabrese, L., Freni, A., and Proverbio, E. (2013). Hydrothermal and microwave synthesis of SAPO (CHA) zeolites on aluminium foams for heat pumping applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 30-37.
- Boulamanti, A., and Moya, A. J. (2017). Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68(2), 1205-1212.
- Bukhtiyarova, M. V., Toktarev, A. V., Kazakov, M. O., Kodenev, E. G., Pereyma, V. Y., Gabrienko, A. A., Bukhtiyarov, A. V., and Echevsky, G. V. (2020). Effect of sulfosalicylic acid treatment on the properties of Beta zeolite and performance of NiW/Beta-based catalysts in hexadecane hydrocracking. *Applied Catalysis A: General*, 598, 117573.
- Carreon, M. A., Li, S., Falconer, J. L., and Noble, R. D. (2008). Alumina-supported SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of the American Chemical Society*, 130(16), 5412-5413.
- Chen, X., Vicente, A., Qin, Z., Ruaux, J. P., Gilson, J. P., and Valtchev, V. (2016). The preparation of hierarchical SAPO-34 crystals via post-synthesis fluoride etching. *Chemical Communications*, 52(17), 3512-3515.
- Chew, T. L., Ahmad, A. L., and Chatia, S. (2011). Rapid synthesis of thin SAPO-34 membranes using microwave heating. *Journal of Porous Materials*, 18, 355-360.
- Chin, S. Y., Hisyam, A., and Prasetyawan, H. (2016). Modeling and simulation study of an industrial radial moving bed reactor for propane dehydrogenation process. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14(1), 33-44.
- Chung, K. H. (2008). Dealumination of mordenites with acetic acid and their catalytic activity in the alkylation of cumene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1-3), 544-550.

- Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, 97(6), 2373-2420.
- Çanlı, M. (2017). Review of processes concerning zeolite activation and modification. *21. Yüzyılda Fen ve Teknik*, 1(7), 15-24.
- De Miguel, S. R., Heinen, J. C., Castro, A. A., and Scelza, O. A. (1989). Effect of acid treatment on the properties of an activated carbon. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 40(2), 331-335.
- Değirmencioğlu, P., and Arbağ, H. (2023). Acid treatment to improve total light olefins selectivity of HZSM-5 catalyst in methanol to olefins (MTO) reaction. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 1-14.
- Derewinski, M., and Machowska, M. (2004). Effect of stirring on the selective synthesis of MEL or TON zeolites in the presence of 1, 8-diaminooctane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 349-354.
- Du, J., Shi, X., Shan, Y., Zhang, W., Yu, Y., Shan, W., and He, H. (2020). Investigation of suitable templates for one-pot-synthesized Cu-SAPO-34 in NO_x abatement from diesel vehicle exhaust. *Environmental Science and Technology*, 54(13), 7870-7878.
- Dubois, D. R., Obrzut, D. L., Liu, J., Thundimadathil, P. M., Adekkanattu, J. A., Guin, J. A., Punnoose, A., and Seehra, M. S. (2003). Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves. *Fuel Processing Technology*, 83(1-3), 203-218.
- Dumitriu, E., Azzouz, A., Hulea, V., Lutic, D., and Kessler, H. (1997). Synthesis, characterization and catalytic activity of SAPO-34 obtained with piperidine as templating agent. *Microporous Materials*, 10(1-3), 1-12.
- Ebadinezhad, B., and Haghghi, M. (2020). Texture evolution of mesoporous SAPO-34 via a hard-templating sono-hydrothermal method for biodiesel production: Influence of carbon materials on nanocatalyst design. *Applied Catalysis A: General*, 595, 117486.
- Eilertsen, E. A., Nilsen, M. H., Wendelbo, R., Olsbye, U., and Lillerud, K. P. (2008). Synthesis of high silica CHA zeolites with controlled Si/Al ratio. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 174, 265-268.
- Fan, Y., Lin, X., Shi, G., Liu, H., and Bao, X. (2007). Realumination of dealuminated HZSM-5 zeolite by citric acid treatment and its application in preparing FCC gasoline hydro-upgrading catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 98(1-3), 174-181.
- Gomes, A. L., Saguiar, E. F., Menezes, S. C., and Cardoso, D. (1997). Influence of combined acid treatment on physico-chemical characteristics of ultrastable zeolite Y and on its catalytic properties in the disproportionation of ethylbenzene. *Applied Catalysis A: General*, 148(2), 373-385.
- Gregory, R., and Westlake, D. J. (1982). Method for promoting the activity of cation-exchangeable layered clay and zeolite catalysts in proton catalyzed reactions. *European Patent Application EP 0.045,618*, European Patent Office.

- Groen, J. C., Moulijn, J. A., and Perez-Ramirez, J. (2005). Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87(2), 153-161.
- Guo, D., Shen, B., Qi, G., Zhao, L., Xu, J., Deng, F., Qin, Y., Guo, Q., Ren, S., Gao, X., Qin, S., Wang, B., Zhao, H., Liu, H., and Pang, X. (2014). Unstable-Fe-site-induced formation of mesopores in microporous zeolite Y without using organic templates. *Chemical Communications*, 50(20), 2660-2663.
- Guo, G., Sun, Q., Wang, N., Bai, R., and Yu, J. (2018). Cost-effective synthesis of hierarchical SAPO-34 zeolites with abundant intracrystalline mesopores and excellent MTO performance. *Chemical Communications*, 54(30), 3697-3700.
- Han, L., Guo, L., Xue, S., Wang, Z., Lu, T., Xu, J., Zhan, Y., and Wang, J. (2021). Polyacrylamide-assisted synthesis of hierarchical porous SAPO-34 zeolites with excellent MTO catalytic performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110676.
- Han, L., Yan, X., Guo, L., Duan, Y., Wang, Z., Lu, T., Xu, J., Zhan, Y., and Wang, J. (2021). Ionothermal Synthesis of Triclinic SAPO-34 . Zeolites. *Catalysts*, 11(5), 616.
- Hereijgers, P. B., Bleken, F., Nilsen, M. H., Svelle, S., Lillerud, K. P., Bjorgen, M., Weckhuysen, B. M., and Olsbye, U. (2009). Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts. *Journal of Catalysis*, 264(1), 77-87.
- Hey, M. J., Nock, A., Rudham, R., Appleyard, I. P., Haines, G. A., and Harris, R. K. (1986). The effect of acid treatment on the properties of dealuminated Y zeolite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(9), 2817-2824.
- Hirota, Y., Murata, K., Tanaka, S., Nishiyama, N., Egashira, Y., and Ueyama, K. (2010). Dry gel conversion synthesis of SAPO-34 nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics*, 123(2-3), 507-509.
- Ivanova, S., Louis, B., Ledoux, M. J., and Pham-Huu, C. (2007). Autoassembly of nanofibrous zeolite crystals via silicon carbide substrate self-transformation. *Journal of the American Chemical Society*, 129(11), 3383-3391.
- Izadbakhsh, A., Farhadi, F., Khorasheh, F., Sahebdehfar, S., Asadi, M., and Feng, Y. Z. (2009). Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process. *Applied Catalysis A: General*, 364(1-2), 48-56.
- İkizer, B. (2014). *Etherification of biodiesel by-product glycerol to produce fuel oxygenates*. Master's Thesis, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara.
- İnternet: BYJU’S. (2023). Pka table. *byjus.com*. URL: <https://byjus.com/chemistry/pka-table/>, Son Erişim Tarihi: 23.11.2023.

- Internet: Data Bridge Market Research. (2023). Global olefins market – Industry trends and forecast to 2029. URL: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-olefins-market>, Son Erişim Tarihi: 26.10.2023.
- Internet: Statista. (2023a). Ethylene demand and production capacity worldwide from 2015 to 2022. URL: <https://www.statista.com/statistics/1246694/ethylene-demand-capacity-forecast-worldwide/>, Son Erişim Tarihi: 26.10.2023.
- Internet: Statista. (2023b). Propylene demand and capacity worldwide from 2015 to 2022. URL: <https://www.statista.com/statistics/1246689/propylene-demand-capacity-forecast-worldwide/>, Son Erişim Tarihi: 26.10.2023.
- Jadav, D., Bandyopadhyay, R., and Bandyopadhyay, M. (2020). Synthesis of hierarchical SAPO-5 & SAPO-34 materials by post-synthetic alkali treatment and their enhanced catalytic activity in transesterification. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020(10), 847-853.
- Jancik, J., Jancik-Prochazkova, A., Scharber, A., Kovalenko, A., Masilko, J., Sariciftci, N. S., Weiter, M., and Krajcovic, J. (2020). Microwave-assisted preparation of organo-lead halide perovskite single crystals. *Crystal Growth and Design*, 20(3), 1388-1393.
- Javdani, A., Ahmadpour, J., and Yaripour, F. (2019). Nano-sized ZSM-5 zeolite synthesized via seeding technique for methanol conversions: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 284, 443-458.
- Jeong, J. M., Park, J. H., Baek, J. H., Hwang, R. H., Jeon, S. G., and Yi, K. B. (2017). Effect of acid treatment of Fe-BEA zeolite on catalytic N₂O conversion. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 81-86.
- Jiang, Y., Cheng, G., Yang, R., Liu, H., Sun, M., Yu, L., and Hao, Z. (2019). Influence of preparation temperature and acid treatment on the catalytic activity of MnO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 272, 173-181.
- Jin, W., Wang, B., Tuo, P., Li, C., Zhao, H., Gao, X., and Shen, B. (2018). Selective desilication, mesopores formation, and MTO reaction enhancement via citric acid treatment of zeolite SAPO-34. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(12), 4231-4236.
- Jo, D., Park, G. T., Ryu, T., and Hong, S. B. (2019). Economical synthesis of high-silica LTA zeolites: A step forward in developing a new commercial NH₃-SCR catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 212-219.
- Karami, H., Kazemeini, M., Soltanali, S., and Rashidzadeh, M. (2022). The effect of acid treatment and calcination on the modification of zeolite X in diesel fuel hydrodesulphurization. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 100(11), 3357-3366.
- Kasyanov, I. A., Maerle, A. A., Ivanova, I. I., and Zaikovskii, V. I. (2014). Towards understanding of the mechanism of stepwise zeolite recrystallization into micro/mesoporous materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(40), 16978-16988.

- Kisfaludi, G., Schay, Z., and Guzzi, L. (1987). Surface structure and catalytic activity of rapidly quenched amorphous iron based alloys: II. Effect of hydrochloric acid treatment. *Applied Surface Science*, 29(3), 367-379.
- Komadel, P., and Madejova, J. (2006). Acid activation of clay minerals. *Developments in Clay Science*, 1, 263-287.
- Krupskaya, V. V., Zakusin, S. V., Tyupina, E. A., Dorzhieva, O. V., Zhukhlistov, A. P., Belousov, P. E., and Timofeeva, M. N. (2017). Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions. *Minerals*, 7(4), 49.
- Li, C., Yao, K. F., and Liang, J. (2003). Influence of acid treatments on the activity of carbon nanotube-supported catalysts. *Carbon*, 41(4), 858-860.
- Li, G., Zhang, C., Wang, Z., Huang, H., Peng, H., and Li, X. (2018). Fabrication of mesoporous Co₃O₄ oxides by acid treatment and their catalytic performances for toluene oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 550, 67-76.
- Li, K., Valla, J., and Garcia-Martinez, J. (2014). Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking. *ChemCatChem*, 6(1), 46-66.
- Li, M., Wang, Y., Bai, L., Chang, N., Nan, G., Hu, D., Zhang, Y., and Wei, W. (2017). Solvent-free synthesis of SAPO-34 nanocrystals with reduced template consumption for methanol-to-olefins process. *Applied Catalysis A: General*, 531, 203-211.
- Li, M., Zhang, J., Liu, X., Wang, Y., Liu, C., Hu, D., Zeng, G., Zhang, Y., Wei, W., and Sun, Y. (2016). Synthesis of high performance SAPO-34 zeolite membrane by a novel two-step hydrothermal synthesis+ dry gel conversion method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 261-271.
- Li, N., Ma, Y., Kong, W., Guan, N., and Xiang, S. (2008). The competition of organic amines and the phosphorus source on directing the formation of aluminophosphate-based molecular sieves with chabazite structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 356-363.
- Li, X., Han, Z., Wang, X., Yang, S., Liu, G., Gao, Y., and Li, C. (2022). Acid treatment of ZrO₂-supported CeO₂ catalysts for NH₃-SCR of NO: Influence on surface acidity and reaction mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 132, 104144.
- Li, Z., Martinez-Triguero, J., Concepcion, P., Yu, J., and Corma, A. (2013). Methanol to olefins: activity and stability of nanosized SAPO-34 molecular sieves and control of selectivity by silicon distribution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(35), 14670-14680.
- Li, Z., Martinez-Triguero, J., Yu, J., and Corma, A. (2015). Conversion of methanol to olefins: Stabilization of nanosized SAPO-34 by hydrothermal treatment. *Journal of Catalysis*, 329, 379-388.

- Liang, Y., Gao, B., Zhou, L., Yang, X., Lu, T., Yao, H., and Su, Y. (2021). Rational construction of hierarchical SAPO-34 with enhanced MTO performance without an additional meso/macropore template. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(3), 1859-1867.
- Liu, C., Kong, D., and Guo, H. (2014). The morphology control of zeolite ZSM-5 by regulating the polymerization degree of silicon and aluminum sources. *Microporous and Mesoporous Materials*, 193, 61-68.
- Liu, H., and Kianfar, E. (2021). Investigation the synthesis of nano-SAPO-34 catalyst prepared by different templates for MTO process. *Catalysis Letters*, 151(1-3), 787-802.
- Liu, M., Yin, Y., Guo, X., and Song, C. (2017). Oxalic acid modification of β zeolite for dehydration of 2-(4'-ethylbenzoyl) benzoic acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(31), 8850-8856.
- Liu, X. D., Wang, Y. P., Cui, X. M., He, Y., and Mao, J. (2013). Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals. *Powder Technology*, 243, 184-193.
- Liu, Z., Ren, S., Yu, X., Chen, X., Wang, G., Wu, X., Yu, G., Qiu, M., Yang, C., and Sun, Y. (2018). Melting-assisted solvent-free synthesis of hierarchical SAPO-34 with enhanced methanol to olefins (MTO) performance. *Catalysis Science and Technology*, 8(2), 423-427.
- Lu, B., Tsuda, T., Sasaki, H., Oumi, Y., Itabashi, K., Teranishi, T., and Sano, T. (2004). Effect of aluminum source on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite in fluoride medium, and it's thermal stability . *Chemistry of Materials*, 16(2), 286-291.
- Ma, M., Zhao, X., Wang, X., Gong, F., Yuan, F., Li, F., and Zhu, Y. (2020). Synthesis of small-sized SAPO-34 assisted by pluronic F127 nonionic surfactant and its catalytic performance for methanol to olefins (MTO). *Catalysis Communications*, 133, 105839.
- Ma, Y., Wang, H., Chen, J., Wen, J., Xu, S., Tian, X., Gao, L., Hou, Z., Zhang, Q., and Yang, H. (2021). Enhanced performance of iron-cerium NO_x reduction catalysts by sulfuric acid treatment: The synergistic effect of surface acidity and redox capacity. *Applied Catalysis A: General*, 621, 118200.
- MacIntosh, A. R., and Huang, Y. (2013). Formation of and silicon incorporation in SAPO-5 synthesized via dry-gel conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 182, 40-49.
- Maesen, T. (2007). Zeolite scene. In J. Cejka, van Bekkum, H., Corma, A., and F. Schueth (Eds.), *Introduction to zeolite science and practice – Vol. 168*. Amsterdam: Elsevier Science.
- Mao, A., Wang, H., Tan, L., Nin, X., and Pan, R. (2011). Effects of acid treatment on activated carbon used as a support for Rb and K catalyst for C₂F₅I synthesis and its mechanism. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132(8), 548-553.
- Mara, A., Wijaya, K., and Mudasir, W. T. (2016). Effect of sulfuric acid treatment and calcination on natural zeolites of Indonesia. *Asian Journal of Chemistry*, 28(1), 11.

- Matias, P., Lopes, J. M., Ayrault, P., Laforge, S., Magnoux, P., Guisnet, M., and Ribeiro, F. R. (2009). Effect of dealumination by acid treatment of a HMCM-22 zeolite on the acidity and activity of the pore systems. *Applied Catalysis A: General*, 365(2), 207-213.
- Meng, X., Guo, K., Lin, Y., Wang, H., Chen, H., Huang, P., Tao, S., Zhang, L., Wei, Y., and Zhang, R. (2021). Ionothermal synthesis, physicochemical characterization and catalytic performance of extra-large-pore silicoaluminophosphate zeotype with-CLO structure. *Journal of Porous Materials*, 28(5), 1585-1594.
- Meng, X., Lian, Z., Wang, X., Shi, L., and Liu, N. (2020). Effect of dealumination of HZSM-5 by acid treatment on catalytic properties in non-hydrocracking of diesel. *Fuel*, 270, 117426.
- Moradiyan, E., Halladj, R., and Askari, S. (2018). Beneficial use of ultrasound in rapid-synthesis of SAPO34/ZSM-5 nanocomposite and its catalytic performances on MTO reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(6), 1871-1882.
- Najafi, N., Askari, S., and Halladj, R. (2014). Hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves by different combinations of multi templates. *Powder Technology*, 254, 324-330.
- Nemati, A., Towfighi, D., and Kalantar, K. (2014). The synthesis of SAPO-34 at different crystallization temperature and its catalytic performance for methanol to olefins reaction. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 11(4), 31-39.
- Okazaki, S., and Kurosaki, A. (1990). Acidic properties and catalytic activities of niobic acid treated with phosphoric acid. *Catalysis Today*, 8(1), 113-122.
- Okazaki, S., Kurimata, M., Iizuka, T., and Tanabe, K. (1987). The effect of phosphoric acid treatment on the catalytic property of niobic acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 60(1), 37-41.
- Palomares-Hernandez, A., Maldonado, A., and Espej, Y. G. (2020). Sustainable route for the synthesis of SAPO-34 zeolites. *Journal of Solid State Chemistry*, 288, 121442.
- Park, J. W., Lee, J. Y., Kim, K. S., Hong, S. B., and Seo, G. (2008). Effects of cage shape and size of 8-membered ring molecular sieves on their deactivation in methanol-to-olefin (MTO) reactions. *Applied Catalysis A: General*, 339(1), 36-44.
- Prakash, A. M., and Unnikrishnan, S. (1994). Synthesis of SAPO-34: high silicon incorporation in the presence of morpholine as template. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(15), 2291-2296.
- Qin, Z., Gilson, J. P., and Valtchev, V. (2015). Mesoporous zeolites by fluoride etching. *Current Opinion in Chemical Engineering*, (8), 1-6.
- Qin, Z., LAKiss, L., Gilson, J. P., Thomas, K., Goupil, J. M., Fernandez, C., and Valtchev, V. (2013). Chemical equilibrium controlled etching of MFI-type zeolite and its influence on zeolite structure, acidity, and catalytic activity. *Chemistry of Materials*, 25(14), 2759-2766.

- Raveendra, G., Li, C., Cheng, Y., Meng, F., and Li, Z. (2018). Direct transformation of syngas to lower olefins synthesis over hybrid Zn–Al₂O₃/SAPO-34 catalysts. *New Journal of Chemistry*, 42(6), 4419-4431.
- Ren, S., Liu, G., Wu, X., Chen, X., Wu, M., Zeng, G., Liu, Z., and Sun, Y. (2017). Enhanced MTO performance over acid treated hierarchical SAPO-34. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(1), 123-130.
- Ren, Z., Fang, L., Cui, M., Lv, T., Wu, H., Feng, Z., Meng, C., and Ren, L. (2023). Acid treatment for regulating hf sites of the hierarchical Hf-B-BEA zeolite, thereby boosting its MPV reaction performance. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 62(26), 10057-10068.
- Rezaei, Y., Halladj, R., Askari, S., Tarjomannejad, A., and Rezaei, T. (2016). High-temperature synthesis of SAPO-34 molecular sieve using a dry gel method. *Particuology*, 27, 61-65.
- Rhodes, C. N., Franks, M., Parkes, G. M., and Brown, D. R. (1991). The effect of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl₂ alkylation catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (12), 804-807.
- Sano, T., Uno, Y., Wang, Z. B., Ahn, C. H., and Soga, K. (1999). Realumination of dealuminated HZSM-5 zeolites by acid treatment and their catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 31(1-2), 89-95.
- Saravanan, S., and Bubey, R. S. (2020). Synthesis of SiO₂ nanoparticles by sol-gel method and their optical and structural properties. *Romanian Journal of Information Science and Technology*, 23(1), 105-112.
- Schmidt, F., Paasch, S., Brunner, E., and Kaskel, S. (2012). Carbon templated SAPO-34 with improved adsorption kinetics and catalytic performance in the MTO-reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 214-221.
- Shalmani, F. M., Halladj, R., and Askari, S. (2012). Effect of contributing factors on microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves. *Powder Technology*, 221, 395-402.
- Sommer, A., August, D., Wilhelm, H., and Brücker, R. (1981). Verfahren zur herstellung eines katalysators aus tonmaterialien für die hydratation von olefinen und nach diesem verfahren hergestellter katalysator. *European Patent Application 80200715A*, f, European Patent Office.
- Song, C. M., Feng, Y., and Ma, L. L. (2012). Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized by dry gel conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1), 205-211.
- Spallina, V., Velarde, I. C., Jimenez, J. A., Godini, H. R., Gallucci, F., and Annaland, M. V. (2017). Techno-economic assessment of different routes for olefins production through the oxidative coupling of methane (OCM): Advances in benchmark technologies. *Energy Conversion and Management*, 154, 244-261.

- Sun, Q., Wang, N., Guo, G., Chen, X., and Yu, J. (2015). Synthesis of tri-level hierarchical SAPO-34 zeolite with intracrystalline micro–meso–macroporosity showing superior MTO performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(39), 19783-19789.
- Sun, Q., Wang, N., Xi, D., Yang, M., and Yu, J. (2014). Organosilane surfactant-directed synthesis of hierarchical porous SAPO-34 catalysts with excellent MTO performance. *Chemical Communications*, 50(49), 6502-6505.
- Talebi, J., Halladj, R., and Askari, S. (2010). Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate. *Journal of Materials Science*, 45, 3318-3324.
- Tan, L., Jiao, N., Bai, X., Wang, H., Wang, J., Wang, H., and Zhang, X. (2023). Methods for preparing hierarchical zeolites by chemical etching and their catalytic applications: A review. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 26(24), e202300314.
- Tian, H., Liu, S., Han, Y., Yang, K., and Xu, W. (2022). Acid treatment to adjust zeolite hydrophobicity for olefin hydration reaction. *Journal of Porous Materials*, 29(3), 713-722.
- Tian, P., Wie, Y., Ye, M., and Liu, Z. (2015). Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. *ACS Catalysis*, 5(3), 1922-1938.
- Trépanier, M., Tavasoli, A., Dalai, A. K., and Abatzoglou, N. (2009). Fischer–Tropsch synthesis over carbon nanotubes supported cobalt catalysts in a fixed bed reactor: Influence of acid treatment. *Fuel Processing Technology*, 90(3), 367-374.
- Trisunaryanti, W., Triyono, F., Widyawati, D., and Yusniyanti, F. (2022). The effect of oxalic acid and NaOH treatments on the character of Wonosari natural zeolite as Ni, Cu, and Zn metal support catalyst for hydrocracking of castor oil. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-13.
- Valtchev, V. P., Smaïhi, M., Faust, A. C., and Vidal, L. (2004). Equisetum a rverse templating of zeolite beta macrostructures with hierarchical porosity. *Chemistry of Materials*, 16(7), 1350-1355.
- Van Heyden, H., Mintova, S., and Bein, T. (2008). Nanosized SAPO-34 synthesized from colloidal solutions. *Chemistry of Materials*, 20(9), 2956-2963.
- Van Heyden, H., Munz, G., Schnabel, L., Schmidt, F., Mintova, S., and Bein, T. (2009). Kinetics of water adsorption in microporous aluminophosphate layers for regenerative heat exchangers. *Applied Thermal Engineering*, 29(8-9), 1514-1522.
- Varzaneh, A. Z., Towfighi, J., Sahebdehfar, S., and Bahrami, H. (2016). Carbon nanotube templated synthesis of hierarchical SAPO-34 catalysts with different structure directing agents for catalytic conversion of methanol to light olefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, 11-23.
- Venna, S. R., and Carreon, M. A. (2009). Microwave assisted phase transformation of silicoaluminophosphate zeolite crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 19(20), 3138-3140.

- Verboekend, D., Chabaneix, A. M., Thomas, K., Gilson, J. P., and Perez-Ramirez, J. (2011). Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. *CrystEngComm*, 13(10), 3408-3416.
- Vongvoradit, P., and Worathanakul, P. (2012). Fast crystallization of SUZ-4 zeolite with hydrothermal synthesis: Part I temperature and time effect. *Procedia Engineering*, 32, 198-204.
- Wang, C., Leng, S., Guo, H., Yu, J., Li, W., Cao, L., and Huang, J. (2019). Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment. *Applied Surface Science*, 498, 143874.
- Wang, C., Yang, M., Tian, P., Xu, S., Yang, Y., Wang, D., Yuan, Y., and Liu, Z. (2015). Dual template-directed synthesis of SAPO-34 nanosheet assemblies with improved stability in the methanol to olefins reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(10), 5608-5616.
- Wang, J., Yang, M., Shang, W., Su, X., Hao, Q., Chen, H., and Ma, X. (2017). Synthesis, characterization, and catalytic application of hierarchical SAPO-34 zeolite with three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 252, 10-16.
- Wang, P., Yang, D., Hu, J., and Lu, G. (2013). Synthesis of SAPO-34 with small and tunable crystallite size by two-step hydrothermal crystallization and its catalytic performance for MTO reaction. *Catalysis Today*, 212, 62-e1.
- Wang, T., Lu, X., and Yan, Y. (2013). Synthesis of SAPO-34 from metakaolin: Crystallization mechanism of SAPO-34 and transformation processes of metakaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 155-163.
- Wang, Y., Wei, X., Hu, X., Zhou, W., and Zhao, Y. (2019). Effect of formic acid treatment on the structure and catalytic activity of Co₃O₄ for N₂O decomposition. *Catalysis Letters*, 149, 1026-1036.
- Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., and Flanigen, E. M. (1982). Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, 104(4), 1146-1147.
- Wilson, S., and Barger, P. (1999). The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29(1-2), 117-126.
- Wittcoff, H. A., Reuben, B. G., and Plotkin, J. S. (2012). *Industrial organic chemicals*. New York: John Wiley & Sons.
- Wu, P., Yang, M., Sun, L., Zeng, S., Xu, S., Tian, P., and Liu, Z. (2018). Synthesis of nanosized SAPO-34 with the assistance of bifunctional amine and seeds. *Chemical Communications*, 54(79), 11160-11163.

- Xiao, F. S., Wang, L., Yin, C., Lin, K., Di, Y., Li, J., Xu, R., Su, D. S., Schlögl, R., Yokoi, T., and Tatsumi, T. (2006). Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers. *Angewandte Chemie*, 118(19), 3162-3165.
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., and Chen, J. (2009). *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*. New York: John Wiley & Sons.
- Xu, S., Zhang, K. F., Ma, Y. K., Jia, A. P., Chen, J., Luo, M. F., Wang, Y., and Lu, J. (2022). Catalytic oxidation of dichloromethane over CrFeO mixed oxides: Improved activity and stability by sulfuric acid treatment. *Applied Catalysis A: General*, 636, 11857.
- Yan, Z., Ma, D., Zhuang, J., Liu, X., Liu, X., Han, X., Bao, X., Chang, F., Xu, L., and Liu, Z. (2003). On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 194(1-2), 153-167.
- Yang, B., Zhao, P., Ma, J., and Li, R. (2016). Synthesis of hierarchical SAPO-34 nanocrystals with improved catalytic performance for methanol to olefins. *Chemical Physics Letters*, 665, 59-63.
- Yang, Q., Li, J., Wang, D., Peng, Y., and Ma, Y. (2021). Activity improvement of acid treatment on LaFeO₃ catalyst for CO oxidation. *Catalysis Today*, 376, 205-210.
- Yang, X., Yu, X., Lin, M., Ma, X., and Ge, M. (2019). Enhancement effect of acid treatment on Mn₂O₃ catalyst for toluene oxidation. *Catalysis Today*, 327, 254-261.
- Yang, Z. X., Xia, Y. D., and Mokaya, R. (2004). Zeolite ZSM-5 with unique supermicropores synthesized using mesoporous carbon as a template. *Advanced Materials*, 16(8), 727-732.
- Yoo, S., Lee, E., and Kim, D. (2021). Methane combustion over mesoporous cobalt oxide catalysts: Effects of acid treatment. *Molecular Catalysis*, 511, 111728.
- Yu, W., Wu, X., Cheng, B., Tao, T., Min, X., Mi, R., Huang, Z., Fang, M., and Liu, Y. (2022). Synthesis and applications of SAPO-34 molecular sieves. *Chemistry–A European Journal*, 28(11), 202102787.
- Zaidi, H. A., and Pant, K. K. (2008). Activity of oxalic acid treated ZnO/CuO/HZSM-5 catalyst for the transformation of methanol to gasoline range hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(9), 2970-2975.
- Zeng, Y., Himmler, D., Randelzhofer, P., and Koerner, C. (2020). Processing of in situ Al₃Ti/Al composites by advanced high shear technology: Influence of mixing speed. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 110, 1589-1599.
- Zhang, B. H., Wu, D. Y., Chong, W., He, S. B., Zhang, Z. J., and Kong, H. N. (2007). Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 19(5), 540-545.

- Zhang, L., Bates, J., Chen, D., Nie, H. Y., and Huang, Y. (2011). Investigations of formation of molecular sieve SAPO-34. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(45), 22309-22319.
- Zhao, J., Feng, Z., Huggins, F. E., and Huffman, G. P. (1994). Organic acid treatment of ferrihydrite catalyst for improved coal liquefaction. *Energy and Fuels*, 8(5), 1152-1153.
- Zhao, Z., Chong, K., Jiang, J., Wilson, K., and Zhang, K. (2018). Low-carbon roadmap of chemical production: A case study of ethylene in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 97, 580-591.
- Zhao, Z., Jiang, J., and Wang, F. (2021). An economic analysis of twenty light olefin production pathways. *Journal of Energy Chemistry*, 56, 193-202.
- Zhao, Z., Liu, Y., Wang, F., Li, X., Deng, S., Xu, J., and Wei, W. (2017). Life cycle assessment of primary energy demand and greenhouse gas (GHG) emissions of four propylene production pathways in China. *Journal of Cleaner Production*, 163, 285-292.
- Zheng, J., Jin, D., Liu, Z., Zhu, K., Zhou, X., and Yuan, W. (2018). Synthesis of nanosized SAPO-34 via an azeotrope evaporation and dry gel conversion route and its catalytic performance in chloromethane conversion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(2), 548-558.
- Zheng, J., Zhang, W., Liu, Z., Huo, Q., Zhu, K., Zhou, X., and Yuan, W. (2016). Unraveling the non-classic crystallization of SAPO-34 in a dry gel system towards controlling meso-structure with the assistance of growth inhibitor: Growth mechanism, hierarchical structure control and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 74-87.
- Zhou, Y., Shi, H., Wang, B., Chen, G., Yi, J., and Li, J. (2021). The synthesis of SAPO-34 zeolite for an improved MTO performance: tuning the particle size and an insight into the formation mechanism. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8(9), 2315-2322.



Gazili olmak ayrıcalıktır