

**VANADYUM-ALÜMİNYUM SÜTÜNLU KİL KATALİZÖRLERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Aylin TECİMER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2008  
ANKARA**

Aylin TECİMER tarafından hazırlanan “VANADYUM-ALÜMİNYUM SÜTÜNLÜ KİL KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Suna BALCI

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ayla ÇALIMLI

.....

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Prof.Dr. Suna BALCI

.....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR

.....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

.....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

.....

Kimya Bölümü, Ankara Üniversitesi

Tarih: 08/10/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Aylin TECİMER

# **VANADYUM-ALÜMİNYUM SÜTUNLU KİL KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Aylin TECİMER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ekim 2008**

## **ÖZET**

Sütunlu killer yüksek yüzey alanı ve kontrollü gözenek yapılarından dolayı katalizör desteği olarak kullanım alanlarına sahiptir. Alüminyum ile sütunlandırılmış killer (Al-sütunlu kil) termal dayanıklı yapıya sahip olmakla birlikte katalitik uygulamalarda yeterince aktiflik göstermemektedir. Al-sütunlu kilin katalitik aktivitesi uygun metal bileşiğinin yapıya yerleştirilmesiyle arttırılabilir. Bu çalışmada bentonit kil minerali kullanarak “Baz(OH)/Metal(Al)” oranı 2,0 olarak tutulan alüminyum sütunlu kil, katalizör desteği olarak üretilmiştir. Vanadil sülfat hidrat ( $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) veya sodyum metavanadat ( $\text{NaVO}_3$ ) ile ıslak emdirme, ıslak emdirme sonrasında yıkama ve emdirme yöntemleri kullanılarak iki farklı miktarda vanadyum, aktif bileşen olarak  $300^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu yapılmış Al-sütunlu kile yüklenmiştir. Vanadyumun yüklenmesi Al-sütunlu kile ait XRD pik şiddeti ve bazal aralık değerinde azalmaya yol açmıştır. Azot adsorpsiyon desorpsiyon çalışması, en yüksek yüzey alanının Al-sütunlu kilden sonra, emdirme yöntemi ile  $\text{NaVO}_3$  yüklenmiş ve  $300^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş ve en düşük yüzey alanının ıslak emdirme ile  $\text{NaVO}_3$  yüklenmiş ve  $500^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş örneklerde gözlemlendiğini göstermiştir. EDS analizi sütunlandırma ile ham kile göre  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  oranında artış olduğunu göstermiştir.  $\text{NaVO}_3$  yüklemesi diğer vanadyum kaynağına göre daha yüksek  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  oranı vermiştir. TEM analizinde Al-sütunlu kilin katmanlı yapısı ve bu katmanların arasına ve kil

tanecikleri üzerine vanadyum parçacıklarının yerleştiği gözlenmiştir. Örneklerin TGA/DTA analizlerinde oda sıcaklığı ile 300°C aralığında hızlı bir su kaybı, sonra kütle kaybında azalma ve 900°C’de dehidroksilasyon ile katı-katı faz reaksiyonu gözlenmiştir. XPS sonucu ile vanadyum yapıya 2p<sub>3/2</sub> orbitali ile bağlandığı bulunmuştur. FTIR sonuçlarında V-O-Al ve V-O-Si bantlarının ve tüm örneklerde Bronsted ve Lewis asit merkezlerinin varlığı gözlenmiştir.

**Bilim Kodu** : 912.1.092

**Anahtar Kelimeler** : Sütunlu kil, vanadyum-alüminyum sütunlu kil,  
gözenek yapısı, kimyasal analiz, termal analiz, asitlik

**Sayfa Adedi** : 126

**Tez Yöneticisi** : Prof. Dr. Suna BALCI

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM ALUMINUM PILLARED CLAY**

**(M.Sc. Thesis)**

**Aylin TECİMER**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**October 2008**

## **ABSTRACT**

Pillared clays have area of usage as catalyst support due to high surface area and controlled pore structure. Although pillared clays that pillared with aluminium (Al-pillared clay) have thermal stability, they aren't show enough activity in the catalytic applications. Catalytic activity of the Al-pillared clays can be improved by the incorporation of appropriate metal compound to the structure. In this study, by using bentonite clay mineral and keeping the "base(OH)/metal(Al)" ratio as 2,0 aluminium pillared clay was produced as support. By use of vanadyl sulphate hydrate ( $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) or sodium metavanadate ( $\text{NaVO}_3$ ), and wet impregnation, washing after wet impregnation and impregnation methods, vanadium in two different amount of was loaded as active compound to the Al-pillared clay that calcined at  $300^\circ\text{C}$ . Loading of vanadium caused decreases in the XRD peak intensity and the basal spacing belonging Al-pillared clay. The nitrogen adsorption/desorption study showed that, the highest surface area after Al-pillared clay, was observed for  $\text{NaVO}_3$  loaded by impregnation and calcined at  $300^\circ\text{C}$  and the lowest surface area was observed for  $\text{NaVO}_3$  loaded by wet impregnation and calcined at  $500^\circ\text{C}$ . The EDS analysis showed the rise in,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio relative to raw clay. The  $\text{NaVO}_3$  loading resulted higher  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  ratio than the other vanadium source did. The layered structure of Al-PILC and the placement of vanadium particles between these layers and onto the clay particles' surface were observed in the

**TEM analyses. Fast dehydration and mass loss within the room temperature and 300<sup>0</sup>C temperature range, then decreases in mass loss and solid-solid reaction with hydroxylation at 900° C was observed in TGA/DTA analyses of samples. With XPS that vanadium is binding with 2p<sub>3/2</sub> orbital were observed. The consistence of V-O-Al and V-O-Si bonds and Bronsted and Lewis acid centers were observed in FTIR results.**

**Science Code : 912.1.092**

**Key Words : Pillared clay, vanadium alüminium pillared clay, porous structre, chemical analysis, thermal analysis, acidity**

**Page Number : 126**

**Adviser : Prof. Dr. Suna BALCI**

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yüksek lisans tez konusu olarak seçilmesinde, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında benden desteğini, bilgisini ve zamanını esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Suna BALCI'ya,

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan sevgili Uzman Dr. Funda TURGUT BAŞOĞLU'na, ve sevgili arkadaşım Ar. Gör. Arzu Solmaz'a, XRD analizlerinin yapıldığı ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne, TGA/DTA, XPS ve EDAX analizlerinin yapıldığı ODTÜ merkez laboratuvarına, EDS analizi ile SEM ve MAP görüntülerinin alındığı Gazi Üniversitesi Metal Eğitimi Bölümü'nden Sayın Süleyman Tekeli'ye, Alüminyum sütunlu kil örneği için TEM görüntülerinin alındığı Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümüne ve vanadyum yüklenmiş alüminyum sütunlu kil örneği için Babes-Bolyai Üniversitesi Elektron Mikroskobu Merkezinde Lucian Barbu-Tudoran'a,

Bütün hayatım boyunca benim yanımda olan, aldığım kararlarda beni destekleyen, beni seven ve koruyan sevgili annem Züleyha TECİMER'e babam Dağıstan TECİMER'e ve ağabeyim Ersin TECİMER'e, tez sürecinde her zaman bana anlayış gösteren Ankara Patent Bürosu yöneticileri ve çalışma arkadaşlarıma, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve adını yazamadığım tüm dostlarıma ,

Bu çalışmayı 106M029 nolu projeyi maddi olarak destekleyen TÜBİTAK Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve 18/2007-01 ve 06/2007-34 nolu projeleri destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                     |      |
|---------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                           | iv   |
| ABSTRACT.....                                                       | vi   |
| TEŞEKKÜR.....                                                       | viii |
| İÇİNDEKİLER.....                                                    | ix   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                           | xii  |
| ŞEKİLERİN LİSTESİ.....                                              | xiii |
| RESİMLERİN LİSTESİ.....                                             | xv   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                        | xvi  |
| 1.GİRİŞ.....                                                        | 1    |
| 2. KURAMSAL TEMELLER.....                                           | 3    |
| 2.1. Gözeneklilik ve Gözenekli Malzemeler.....                      | 3    |
| 2.1.1. Gözeneklerin sınıflandırılması.....                          | 4    |
| 2.1.2. Moleküler elek yapılı silika bazlı gözenekli malzemeler..... | 5    |
| 2.1.3. Sütunlu kil üretim mekanizması.....                          | 10   |
| 2.2. Katalizör Hazırlama Teknikleri.....                            | 14   |
| 2.2.1. Çöktürme yöntemi.....                                        | 14   |
| 2.2.2. Sol-Jel yöntemi.....                                         | 15   |
| 2.2.3. Emdirme yöntemi ve destekli katalizörler.....                | 16   |
| 2.3. Literatür Araştırması.....                                     | 19   |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                          | 30   |
| 3.1. Sentez Çalışmaları.....                                        | 31   |

## Sayfa

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.1. Kil mineralinin ön doyurma işlemi.....                            | 32 |
| 3.1.2. Alüminyum sütunlu kil sentezi.....                                | 32 |
| 3.1.3. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil sentezi.....                       | 34 |
| 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....                                    | 36 |
| 3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD).....                              | 36 |
| 3.2.2. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....                        | 37 |
| 3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....                           | 37 |
| 3.2.4. İletimli elektron mikroskobu (TEM).....                           | 37 |
| 3.2.5. Enerji saçılım spektrometresi (EDS/EDAX).....                     | 38 |
| 3.2.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisi/ (XPS/ESCA).....              | 38 |
| 3.2.7. Fourier dönüşüm infrared spektrumları (FTIR).....                 | 39 |
| 3.2.8. Termal gravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA/DTA).....   | 39 |
| 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                    | 40 |
| 4.1. X-Işını Kırınım Desenleri.....                                      | 41 |
| 4.2. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi.....                          | 47 |
| 4.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri.....                 | 67 |
| 4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....                  | 70 |
| 4.5. Elementel Dağılım Haritaları (MAP) Analizleri.....                  | 72 |
| 4.6. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) Analizleri.....       | 75 |
| 4.7. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS/ESCA) Analizleri.....      | 77 |
| 4.8. Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizleri.....      | 81 |
| 4.9. Diferansiyel Termal ve Termal Gravimetrik Analizleri (DTA/TGA)..... | 87 |

|                                                                                                         | <b>Sayfa</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....                                                                               | 92           |
| KAYNAKLAR.....                                                                                          | 97           |
| EKLER.....                                                                                              | 102          |
| EK-1 Alüminyum ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil sentezi ve sentez<br>çözeltilerinin hazırlanması ..... | 103          |
| EK-2 X-ışını kırınım desenleri ve $d_{001}$ değerlerinin belirlenmesi.....                              | 106          |
| EK-3 Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması.....                      | 107          |
| EK-4 TEM görüntüleri.....                                                                               | 118          |
| EK-5 EDS analizi ve hesaplamaları.....                                                                  | 120          |
| EK-6 XPS analizi sonuçları.....                                                                         | 122          |
| EK-7 Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerinin<br>TGA/DTA grafikleri.....    | 123          |
| EK-8 Katalitik Test (CO Oksidasyon).....                                                                | 124          |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                           | 126          |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                                         | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Sütunlu killerin katalitik uygulamaları.....                                                                                                                       | 28    |
| Çizelge 3.1. HB kil örneğinin kimyasal özellikleri.....                                                                                                                         | 30    |
| Çizelge 3.2. Ürün kodlama sistemi.....                                                                                                                                          | 31    |
| Çizelge 3.3. Alüminyum sütunlu kil için üretim şartları.....                                                                                                                    | 33    |
| Çizelge 4.2. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum<br>sütunlu kil (1 ve 2mmolvanadum/gr kil) örneklerine<br>ait Bragg yasası ile hesaplanan $d_{001}$ değerleri.....    | 46    |
| Çizelge 4.3. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum<br>sütunlu kil örneklerinin farklı metotlarla hesaplanmış<br>olan yüzey alan değerleri.....                            | 56    |
| Çizelge 4.4. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum<br>sütunlu kil örneklerine ait gözenek hacim değerleri.....                                                            | 58    |
| Çizelge 4.5. Alüminyum sütunlu kil, vanadyum-alüminyum<br>sütunlu kil numunelerinin 77 K'de azot adsorbsiyon/desorbsiyon<br>verileri ile elde edilen gözenek çap değerleri..... | 65    |
| Çizelge 4.6. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum<br>sütunlu kil örneklerine ait EDS analizi ile belirlenen<br>atom yüzdeleri.....                                     | 76    |
| Çizelge 4.7. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum<br>sütunlu kil örneklerine ait EDS analizi ile belirlenen<br>metal oksit yüzdeleri.....                              | 77    |
| Çizelge 4.8. Farklı vanadyum-alüminyum sütunlu kil<br>örneklerinin orbitallere bağlanma enerjileri<br>ve % atom miktarları.....                                                 | 79    |
| Çizelge 4.9. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin<br>oksijensiz ve karbonsuz orbitallere bağlanma enerjileri<br>ve % atom miktarları .....                               | 79    |
| Çizelge 4.10. Vanadyum elementinin bulunduğu orbital.....                                                                                                                       | 80    |
| Çizelge 4.11. Kil numuneleri için farklı dalga sayılarında<br>gözlenen gruplar ve bantlar.....                                                                                  | 81    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                                                                        | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Katının içinde yer alan gözenek tipleri.....                                                                                                                                                      | 3     |
| Şekil 2.2. Çeşitli gözenek genişliklerine sahip olan<br>gözenekli bir katıdan görünüm.....                                                                                                                   | 4     |
| Şekil 2.3. Zeolitin kristal yapısı.....                                                                                                                                                                      | 5     |
| Şekil 2.4. M41S ailesi için önerilen molekül yapıları.....                                                                                                                                                   | 6     |
| Şekil 2.5. Kil minerallerinin kristal yapı elemanları.....                                                                                                                                                   | 8     |
| Şekil 2.6. Smektit tipi kil mineralinin kristal yapısı.....                                                                                                                                                  | 9     |
| Şekil 2.7. Sütunlu killerin üretim mekanizması.....                                                                                                                                                          | 11    |
| Şekil 2.8. Al-sütunlu kilin yapısı.....                                                                                                                                                                      | 13    |
| Şekil 3.1. Al-sütunlu kil üretim mekanizması.....                                                                                                                                                            | 33    |
| Şekil 3.2. Alüminyum sütunlu kile vanadyum metalinin yüklenmesi.....                                                                                                                                         | 36    |
| Şekil 4.1. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum<br>sütunlu kil (1 mmol vanadum/gr kil) örneklerine<br>ait 2-70° arasında elde edilen X-ışını kırınım desenleri.....                                 | 42    |
| Şekil 4.2. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum<br>sütunlu kil (2 mmol vanadum/gr kil) örneklerine<br>ait 2-70° arasında elde edilen X-ışını kırınım desenleri.....                                 | 43    |
| Şekil 4.3. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum<br>sütunlu kil a) 1 mmol vanadum/gr kil ve<br>b) 2 mmol vanadum/gr kil örneklerine ait 2-10°<br>arasında elde edilen X-ışını kırınım desenleri..... | 45    |
| Şekil 4.4. 300°C’de kalsine edilmiş alüminyum ve vanadyum- alüminyum<br>sütunlu kil örneklerinin 77 K’de azot ads/des. izotermi.....                                                                         | 48    |
| Şekil 4. 5. 500°C’de kalsine edilmiş alüminyum ve vanadyum- alüminyum<br>sütunlu kil örneklerinin 77 K’de azot ads/des. izotermi.....                                                                        | 49    |
| Şekil 4.6. Al-sütunlu kil a) 300°C’de ve b) 500°C’de kalsine<br>edilmiş vanadyum- alüminyum sütunlu<br>kil örneklerinin V-t grafikleri.....                                                                  | 52    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                          | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.7. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımı ( $\text{NaVO}_3$ ile $300^\circ\text{C}$ ).....       | 61    |
| Şekil 4.8. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımı ( $\text{NaVO}_3$ ile $500^\circ\text{C}$ ).....       | 62    |
| Şekil 4.9. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımı ( $\text{VOSO}_4$ kaynağı ile).....                    | 63    |
| Şekil 4.10. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımının toplam görünümüdür ( $\text{NaVO}_3$ kaynağı ile) .....                     | 64    |
| Şekil 4.11. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımının toplam görünümüdür ( $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kaynağı)..... | 64    |
| Şekil 4.12. Alüminyum sütunlu kil ve a) $300^\circ\text{C}$ 'de b) $500^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş vanadyum- alüminyum sütunlu kil örneklerinin DA-metodu ile belirlenen mikrogözenek dağılımı.....                                                                    | 66    |
| Şekil 4.13. Vanadyum – alüminyum sütunlu kil örneklerinin XPS grafikleri.....                                                                                                                                                                                                  | 78    |
| Şekil 4.14. Ham kil, alüminyum sütunlu kil, vanadyum-alüminyum sütunlu kil için a) piridinsiz b) oda sıcaklığında piridin adsorplanmış ( $500^\circ\text{C}$ kalsine) örneklerin FTIR grafikleri .....                                                                         | 84    |
| Şekil 4.15. Piridin absorplanmış kil örneklerinin oda sıcaklığından $450^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan FTIR grafikleri .....                                                                                                                                                   | 85    |
| Şekil 4.16. Ham kil ve alüminyum sütunlu kil örnekleri için a) TGA ve b) DTA grafikleri.....                                                                                                                                                                                   | 89    |

## RESİMLERİN LİSTESİ

| <b>Resim</b>                                                                                                                                                                               | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Resim 4.1. Al-sütunlu kil numunesine ait 20 nm görüntülenmiş TEM fotoğrafı<br>a) karşılıklı tabaka yapısı b) karışık tabakalı yapı.....                                                    | 67           |
| Resim 4.2. IE.NaV_1@Al-SK numunesine ait 100 nm ve 50 nm<br>görüntülenmiş TEM fotoğraflarının farklı bölgelerdeki<br>görünümü.....                                                         | 69           |
| Resim 4.3. IE.NaV_1@Al-SK numunesine ait 50 nm ve 100 nm<br>görüntülenmiş TEM fotoğrafları.....                                                                                            | 70           |
| Resim 4.4. a) Haçılı beyaz kil b) Al-sütunlu kil c) IE.NaV_2@Al-SK<br>d) IEY.NaV_2@Al-SK e) E.NaV_2@Al-SK<br>f) IEY.VSO4_2@Al-SK numunelerine ait SEM görüntüleri.....                     | 71           |
| Resim 4.5 a) Haçılı beyaz kil b) Al-sütunlu kil c) IE.NaV_1@Al-SK<br>d) IEY.NaV_1@Al-SK e) E.NaV_1@Al-SK<br>f) IEY.VSO4_1@Al-SK g) E.VSO4_1@Al-SK<br>numunelerine ait MAP görüntüleri..... | 73           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

| Simgeler                        | Açıklama                                               |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>a</b>                        | Örgü parametresi                                       |
| <b><math>\delta</math></b>      | Gözenek duvar kalınlığı, nm                            |
| <b>Al</b>                       | Alüminyum                                              |
| <b>B/M</b>                      | Baz/Metal oranı                                        |
| <b><math>d_{100}</math></b>     | Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe, nm          |
| <b><math>d_{ort}</math></b>     | Ortalama gözenek çapı, nm                              |
| <b>E</b>                        | Emdirme                                                |
| <b>HB</b>                       | Hançılı Beyaz Bentonit                                 |
| <b>IE</b>                       | Islak emdirme                                          |
| <b>IEY</b>                      | Islak emdirme sonrasında yıkama                        |
| <b><math>P/P_0</math></b>       | Kısmi basınç                                           |
| <b>S</b>                        | Yüzey alan $m^2/g$                                     |
| <b>Si</b>                       | Silisyum                                               |
| <b>V</b>                        | Vanadyum                                               |
| <b><math>V_{gaz}</math></b>     | Adsorplanan gaz hacmi, $cm^3/g$                        |
| <b><math>V_{mezo}</math></b>    | Mikrogözenekleri de içeren mezogözenek hacmi, $cm^3/g$ |
| <b><math>V_{mikro}</math></b>   | Mikrogözenek hacmi, $cm^3/g$                           |
| <b><math>V_{sıvı}</math></b>    | Adsorplanan sıvı azot hacmi, $cm^3/g$                  |
| <b><math>V_{toplaml}</math></b> | Toplam gözenek hacmi, $cm^3/g$                         |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                                                |
|--------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>BDDT</b>        | Brunauer, Deming, Deming, Teller                               |
| <b>BET</b>         | Brunauer, Emmett ve Teller                                     |
| <b>BJH</b>         | Barrett-Joyner-Halenda                                         |
| <b>DA</b>          | Dubinin-Astachov                                               |
| <b>DR</b>          | Dubinin-Radushkevich                                           |
| <b>EDS</b>         | Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi) |
| <b>FTIR</b>        | Fourier Transform Infrared Spectroscopy                        |
| <b>HK</b>          | Horvath-Kawazoe                                                |
| <b>KYK</b>         | Kasyon yer değişim kapasitesi                                  |
| <b>PILC</b>        | Pillared Intercalated Layered Clay (Sütunlu Kil)               |
| <b>SEÇ</b>         | Sütun elemanı çözeltisi                                        |
| <b>SF</b>          | Saito-Foley                                                    |
| <b>SK</b>          | Sütunlu kil                                                    |
| <b>TEM</b>         | Transition Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu) |
| <b>XRD</b>         | X-Ray Diffraction (X-ışını Kırınım Desenleri)                  |

## 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile katı katalizörlere duyulan ihtiyaç ile doğal malzemelerin gözeneklerinin iyileştirilmesi yönünde çalışmalara gidilmiştir. Eski çağlardan bu yana homojenlik, plastiklik, sızdırmazlık, yüksek su emme, sertleşme gibi özelliklerinden dolayı killeri; yağların ağartılması, atık suların temizlenmesi, katkı maddesi ve dolgu maddesi olarak birçok alanda kullanılmıştır. Kil mineralleri kullanılarak kontrol altına alınabilen gözenek yapısına sahip malzeme üretimi, gözenek yapısının iyileştirilmesi ve bu sentezlenen malzemelerin katalitik uygulama alanlarının araştırılması önem kazanmıştır.

Killer 0,02 mm den küçük tane boyutlarına sahip, su ile şişebilen, alümina ve silis içeriği yüksek katmanlı yapıda malzemelerdir. Kil mineralinin seçiminde şişme özelliği ve yüksek katyon yer değişim kapasitesi önemli bir yere sahiptir. Bu özellikleri taşıyan smektit türü kil minerallerinin katmanlarının arası sütunlandırma yöntemi ile açılarak istenilen gözenek boyutuna sahip doğal malzemeler sentezlenebilmektedir. Sütunlandırma işleminin temeli yapıya hacimli elemanların alınması ile kil minerallerinin doğal katmanlarının birbirinden uzak tutulması ve ısı etkisiyle yapıya bağlanmasına dayanmaktadır. Uygun sütun elemanının seçimi gözenek yapısının belirlenmesinde etkili olacağı gibi yapının katalitik özelliğinin artırılmasına da yol açmaktadır. Sütunlu killeri katalizör olarak yeterince aktif malzemeler değildir. Sütunlu killerin katalizör desteği olarak kullanımında karışık metal kaynaklarının bir arada kullanılması ile katalitik aktiviteleri arttırılabilmektedir.

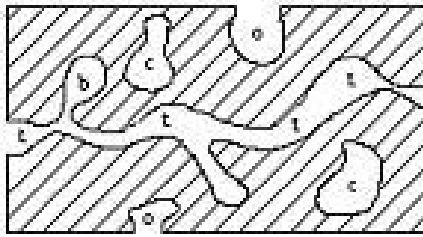
Killerin sütunlandırılmasında alüminyum sütun elemanı olarak yaygın kullanıma sahiptir. Alüminyum sütunlu kil destek malzemesine aktif bileşen olarak metal yüklemesinin yapılması ile katalitik uygulamalarda aktiflik gösteren malzemeler elde edilmektedir. Sütunlu killerde aktif bileşen olarak Cr, Ag, V, Fe, Mn, Ti gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır.

Vanadyum metal kaynağı oksidasyon reaksiyonlarında seçilen bir metal kaynağıdır. Vanadyum metalinin sütunlu killere yüklenmesiyle elde edilen malzemelerin yapısal, katalitik özelliklerinin incelenmesi son yıllarda önem kazanmıştır. Sentezlenen malzemelerin uygulama alanlarının belirlenmesinde yapısal özelliklerin bilinmesi önemlidir. Diğer taraftan belirlenmiş amaca yönelik malzeme sentezinde örneklerin kapsamlı karakterizasyon çalışmalarının yürütülmesi ve bir arada değerlendirilmesi gerekmektedir. Sütunlu killerin yapısal özellikleri belirlenmesinde X-ışını kırınım desenleri, adsorpsiyon desorpsiyon izotermi en önemli karakterizasyon çalışmaları olmakla birlikte SEM, TEM görüntüleri, katalitik uygulamalar için asitlik ölçümleri termal davranışlarının tespiti elde edilen numuneyi tanımlayan en önemli karakterizasyon çalışmalarıdır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Gözeneklilik ve Gözenekli Malzemeler

Yunancada geçiş anlamına gelen gözenek; katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunana boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak verilen bir addır. Gözenek, bir katının dış yüzeyi ile iç yüzeyi arasındaki gaz ya da buharın katının içi, arası ya da üstünden geçmesini sağlamaktadır. Katılarda gözeneklilik, yapıda bulunan boşluğun kapladığı hacmin katının kapladığı toplam hacme oranı olarak tanımlanabilmektedir. Genel olarak gözenek çeşitlerinin anlatılmasında dört genel terim kullanılmakta olup, genel olarak bir katıda yer alan gözenek tipleri Şekil 2.1’de verilmektedir. Açık gözenekler; bir katının dış yüzeyi ile bağlantılı olan gözenektir ve katının ortasında taşınım gerçekleştirirler. Kapalı gözenekler; dış yüzey ile bağlantısı olmayan tamamen izole edilmiş bir gözenektir. Taşınım gözenekleri; katıda bulunan mikrogözenekler ile dış yüzey arasında taşınımı sağlayan gözenek tipidir. Kör gözenekler; geçişli gözenek ile bağlantılı olup diğer hiçbir gözenek ile bağlantısı olmayan gözenek tipidir [Cheremisinoff, 1993].



- o - açık gözenekler
- c - kapalı gözenekler
- t - taşınım gözenekleri
- d - kör gözenekler

Şekil 2.1. Katının içinde yer alan gözenek tipleri [Cheremisinoff, 1993]

Gözenekli katılarda açık gözenek olarak tanımlanan ve yüzeyle bağlantısı olan gözenek yapıları çoğunlukta olmasına rağmen, dış yüzeyden bağımsız olan yani kapalı gözenekler de yer almaktadır. Bir katının yapısında gözeneklerin bulunması adsorpsiyon ve katalitik reaksiyonlar için aktif yüzey alan sağlamaktadır. Bu özelliği sayesinde katalizör/katalizör desteği olarak kullanılmaktadır.

### 2.1.1. Gözeneklerin sınıflandırılması

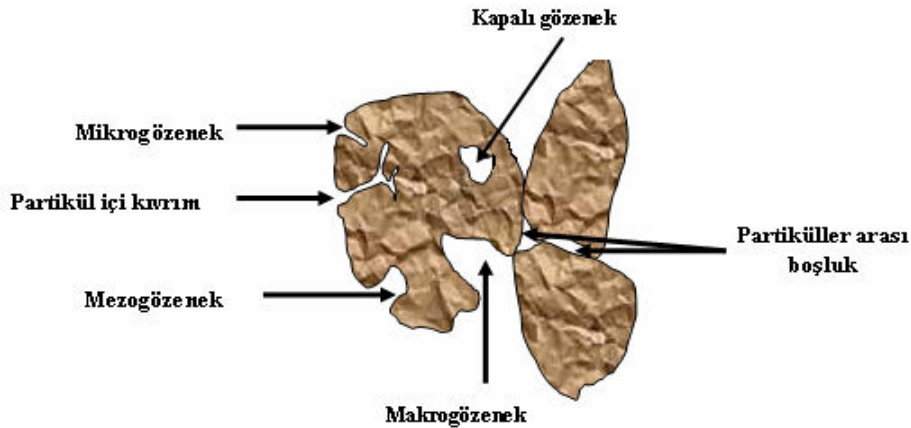
Gözenekli katılar IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından gözenek genişliklerine göre sınıflandırılmışlardır. Bu sınıflandırma aşağıdaki gibidir [Öye ve ark., 2001]

- Mikrogözenek: 2 nm'den küçük
- Mezogözenek: 2 ile 50 nm arasında
- Makrogözenek: 50 nm'den büyük, gözenek genişliği

Mikro gözenek ise kendi içinde üçe ayrılmaktadır.

- Ultramikrogözenekler: 0,5 nm'den az
- Mikrogözenekler: 0,5 ile 1,4 nm arasında
- Süpermikrogözenekler: 1,4 ile 2,0 nm arasında, gözenek genişliği

Gözenekli katıların bir çoğunda makro, mezo ve mikrogözenekler bir arada bulunmaktadır. Şekil 2.2'de çeşitli gözenek genişliklerine sahip olan gözenekli bir katı görülmektedir. Mikro ve mezogözenekler genellikle kimyasal işlem ve yüksek sıcaklıktan, makro gözenekler yüksek basınçtan etkilenmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamalarında sinterleşmeden dolayı önce mikrogözenekler sonra da mezogözenekler ortadan kalkmaktadır.



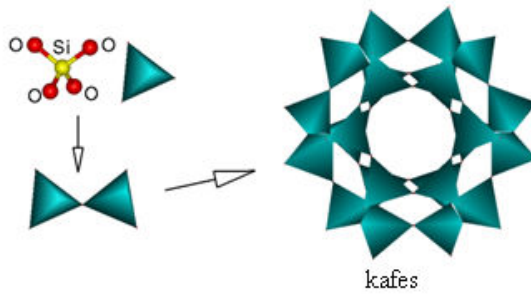
Şekil 2.2. Çeşitli gözenek genişliklerine sahip olan gözenekli bir katıdan görünüm

### 2.1.2. Moleküler elek yapıli silika bazli gözenekli malzemeler

Gözenekli malzemeler doğal olarak bulunmalarının yanında sentez yoluyla da elde edilebilmektedir. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Bazı katıların adsorplama gücü yüksek olup; doğal katılar kömürler, killer, doğal zeolitler yapay katılar ise aktif kömürler, aerogeller, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitler, katalizörler, MCM-tipi malzemeler bu katıların başlıcalarıdır.

#### Zeolitler

Zeolitler doğal ya da yapay olan kristal yapıli alkali ya da toprak alkali sulu alümino silikat bileşenleri olup mikrogözenekli malzemelerdir. Şekil 2.3’de zeolitin kristal yapısı görülmekte olup, zeolitlerin kimyasal yapı formülü  $M_x/n[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$  şeklindedir [Bekkum ve ark., 1991]



Şekil 2.3. Zeolitin kristal yapısı [Bekkum ve ark., 1991]

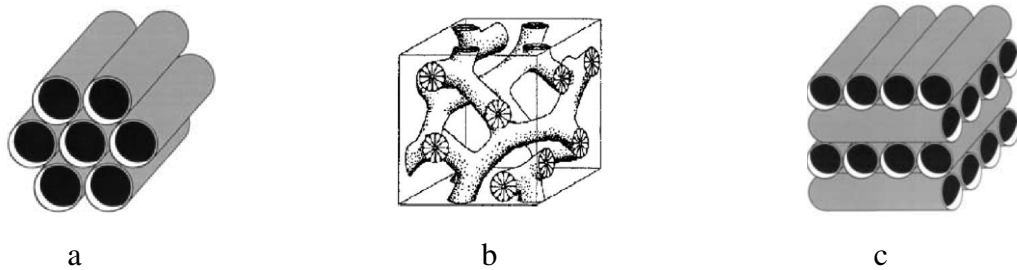
$SiO_2/AlO_2$  mol oranı ( $y/x$ ) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir. Zeolitin kristal yapısı, köşelerindeki oksijen atomları iki dörtyüzlü tarafından paylaşılan  $[SiO_4]^{-4}$  ve  $[AlO_4]^{-5}$  dörtyüzlülerinin üç boyutta dizilmesiyle pencere denilen gözenekleri meydana getirdiği gibi kanallar sisteminin de oluşmasına sebep olmaktadır. Zeolitlerin gözenek çapları birçok sıvı ve gaz moleküllerinin büyüklükleri ile aynı düzeydedir. Zeolitler kristal yapının belirlediği homojen bir

pencereye sahip olduklarından, bir karışım içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki molekülleri adsorplar. Daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalır. Bu zeolitlerin moleküler elek özelliğinden dolayıdır [Bekkum ve ark., 1991].

Zeolitlerin gözenek boyutları 4 ile 13Å° arasında değişmektedir. En yaygın kullanılan doğal zeolitler; klinoptilolit, şabazit, mordenit, analstitir. Zeolitleri sentezlemek için su, silisyum kaynağı, alüminyum kaynağı, mineralleştirici madde ve yüzey aktif madde kullanılmaktadır. Bu malzemeler katalizör amaçlı kullanılacaksa, akışa, kimyasal etkilere ve ısıya karşı dayanıklı olmalıdır. Bu gereksinimleri karşılayacak oldukça kararlı zeolitlerin sentezi mümkün olmasına rağmen bu malzemelerin kullanımında gözenek boyutlarının sınırlılığı ve mikro gözenekli bir yapı sergilemesi sonucunda kısıtlı uygulamalar söz konusudur.

#### MCM (Mobil Composition of Matter)-tipi malzemeler

1992 yılında Mobil araştırmacılar, 15 ile 100 Å arasında değişen kontrollü gözenek boyut dağılımına, yüksek yüzey alanına sahip M41S olarak adlandırılan mezogözenekli malzeme grubunu sentezlemiştir. M41S malzemelerinin sentezinde dört ana madde kullanılmaktadır. Bunlar yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör olarak kullanılan asit veya bazlardır. Şekil 2.4'te görüldüğü üzere tek boyutlu hekzagonal yapıya sahip MCM-41, üç boyutlu düzenli kübik yapıya sahip MCM-48, ve kararsız lamelar yapıya sahip MCM-50 bu ailenin başlıca üyeleridir.



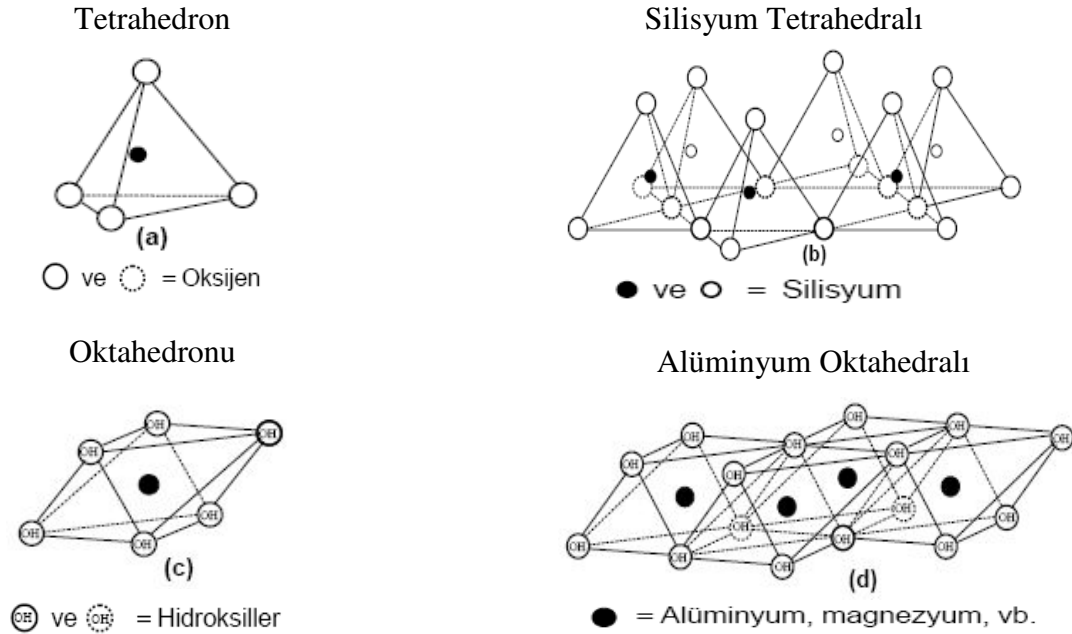
Şekil 2.4. M41S ailesi için önerilen molekül yapıları a- MCM-41, b- MCM-48, c-MCM-50 [Karge ve Weitkamp, 1998]

MCM–tipi malzemelerin gözenek duvarları amorf özellik göstermektedir. Gözenek boyutları doğal zeolitlere göre daha büyüktür ve katalitik aktiviteleri yeterli asitlik yapıda olmamalarından dolayı düşüktür. Bu malzemelerin aktiviteleri farklı metaller kullanılarak arttırılabilmektedir [Lu ve Zhao., 1996, Karge ve Weitzkamp, 1998, Solmaz, 2007].

### Kil Mineralleri

Kil mineralleri silisyum, alüminyum, demir, magnezyum ve çok az miktarlarda başka metalik elementleri içeren kristalize olmuş alümina silikatlardan meydana gelmiş, tane boyutu 0,02 mm’den küçük malzemelerdir. Kil mineralleri tarım seramik, inşaat ve diğer kullanım alanlarında büyük öneme sahiptir. Killer ilk olarak eski çağlarda çömlek, seramik malzeme yapımında kullanılmıştır. Gelişen teknoloji ile killerin farklı özellikleri keşfedilip diğer kullanım alanlarına geçilmiştir. Seramik teknolojisi, boya, ilaç sanayisinde kullanımının yanında, ayrıca killer adsorbent, renk giderici özellikle son zamanlarda destek malzemesi ve katalizör olarak da etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

Kil minerallerinin kristal kafesi sıkı bir şekilde paketlenmiş O ve OH iyonları tabakalarından ve bu tabakaların aralarına yerleşmiş oksijene oranla küçük Si, Al, Fe ve Mg gibi merkezi katyonlardan oluşmaktadır. Yapıda yer alan merkezi katyonlar O ve OH iyonlarının negatif yüklerini nötrleştirir. Si gibi küçük iyonlara 4 oksijen iyonu, daha büyük olan Al, Fe ve Mg iyonlarına ise 6 oksijen ya da OH iyonu bağlanmıştır. Şekil 2.5 ‘te görüldüğü gibi oksijen ve hidroksil iyonlarının birbirine bağlanması ile  $(SiAl)O_4$  formülünde bir tetraeder ve  $(Al, Mg, Fe)(O,OH)_6$  formülünde bir oktaeder kristal yapı elemanı oluşmaktadır [Newman ve Brown, 1987, Plummer ve ark., 1999, Bergaya, 2005]

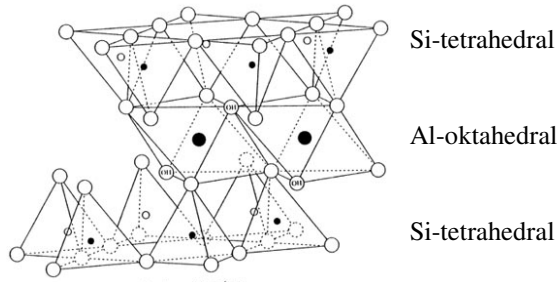


Şekil 2.5. Kil minerallerinin kristal yapı elemanları [Plummer ve ark., 1999]

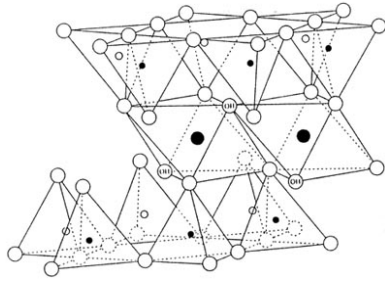
Kil mineralleri yapı ve bileşimlerine göre sınıflandırılabilir. Sıkça kullanılan ilk sınıflandırma amorf ve kristalin kil minerali olmak üzere iki gruba ayrılarak yapılır. Kristalin kil mineralleri, hemen hemen bütün kil materyalinin esas öğeleri olduklarından daha önemlidir. Kristalin kil mineralleri tetraeder ve oktaeder kristal ünitelerinin düzenlenme sırasına göre dört gruba ayrılmaktadır. Bunlar; iki katlı üniteye sahip olan kil mineralleri, düzenli karışık katlı olanlar, zincir yapılı olanlar, ve üç katlı üniteye sahip olanlar şeklindedir. Üç katlı olan kil mineralleri de kendi içinde genişlemeyen ve genişleyen yapıda olup smektit grubu kil minerallerinden montmorillonit genişleyen kafes yapısına sahiptir.

#### Smektit grubu kil mineralleri

Smektit grubu kil minerali üç katlı kristal üniteye sahip kil minerallerindendir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi bu kil minerali sandviç şeklinde iki tane silikat tabakasının arasında bir alümina tabakası şeklinde bir yapı sergilemektedir.



*Yer değiştiren katyonlar  $nH_2O$*



*Yer değiştiren katyonlar. $nH_2O$*

şekil 2.6. Smektit tipi kil mineralinin kristal yapısı [Plummer ve ark., 1999]

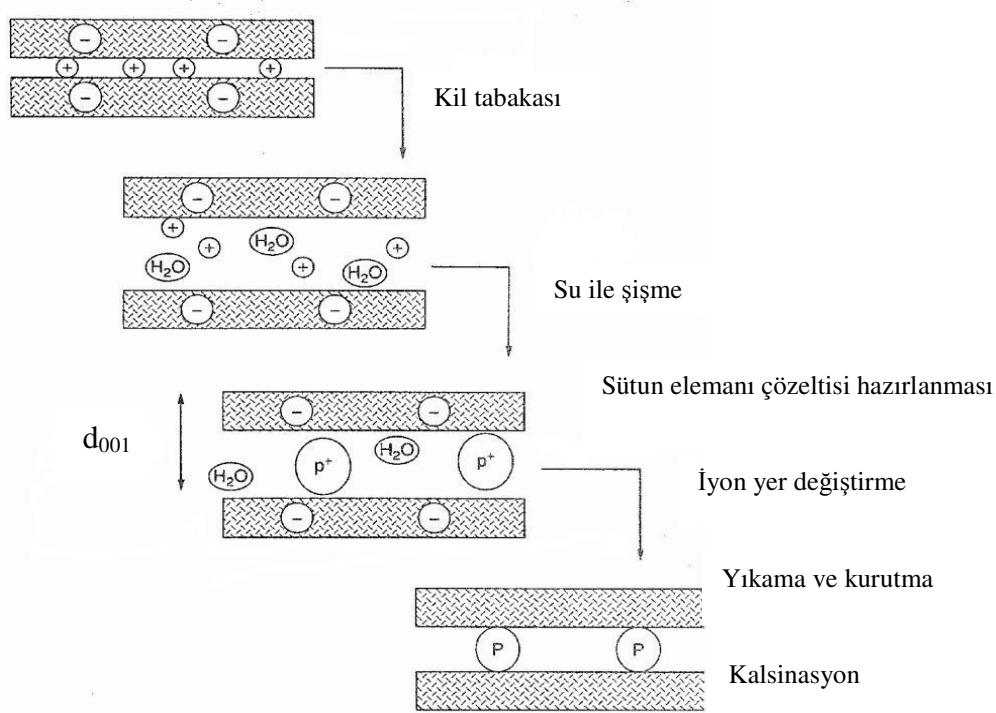
Kristal yapıda olan montmorillonit kil minerali iki tetraeder tabakası arasında bir merkezi oktaeder alüminyum tabakası (2:1) yerleşerek oluşmaktadır. Bu kristal üniteleri birbirine zayıf oksijen köprüleri (O-O) ile bağlanmaktadır. Kristal ünitelerin arasına giren moleküller sonrasında zayıf oksijen bağları koparak birbirinden uzaklaşmaktadır. Kil mineralinin yapısında yer değiştiren katyonlar yer almaktadır. Suyun kristal yapı arasına girmesi ve sonrasında katyonların yerdeğiştirmesi ile katmanların arası açılmakta veya daralmaktadır.  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  ve  $K^+$  katyonları değişebilir katyonlardır. Tabakalar arasındaki değişebilir katyon  $Na^+$  olduğunda katmanlar arasında yaklaşık  $2,5 \text{ Å}$  kalınlığında bir su tabakası bulunur ve katmanlar arası uzaklık değeri  $12,5 \text{ Å}$  civarındadır. Değişebilir katyon  $Ca^{+2}$  olduğunda montmorillonit iki tabaka su tutar ve katmanlar arası uzaklık  $14,5-15,5 \text{ Å}$  aralığında bir değere sahiptir. Üniteler arasına suyun girmesi ile montmorillonitler şişer, su kili terk edince büzülür. Isı etkisi ile katmanlar arasındaki bulunan su uzaklaştırılınca mesafe  $2-4 \text{ Å}$  kadar düşmektedir [Plummer ve ark., 1999, Yang, 2003].

Suyun üniteler arasında dağılması montmorillonite yüksek bir plastiklik özelliği kazandırır. Diğer taraftan montmorillonit tipi killeri yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir. Bu avantajlarının yanında kil minerallerinin sürekli gözenekliliğinin olmayışı, küçük gözenek boyutlarına sahip olması, yapıya giren katyonlar sabit olmaması, termal kararlılığının ve katalitik özelliklerinin düşük olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Bu olumsuzlukların giderilmesi için katmanlı killerin uygun sütun elemanlarla sütunlandırılması yoluna gidilmiştir.

### **2.1.3. Sütunlu kil üretim mekanizması**

Sütunlu killeri yüksek yüzey alanına sahip, katalizör uygulamalarında, gaz ayırma işlemlerinde sorbent olarak kullanabilen gözenekli malzemelerdir. Killerin sütunlandırılması ile elde edilen mikro-mezo gözenekli malzemede gözenekler kontrol edilebilir olduğu için moleküler elek özelliği göstermektedirler. Sütunlu killeri zeolitler, silika jel ve aktif alümina ile kıyaslandığında nispeten daha hidrofobik özellikte malzemelerdir [Malla ve Komarneni, 1990, Bergaya, 2005].

Şişme özelliğine sahip kil minerallerinin arasına su moleküllerinin girmesiyle kafes yapısı 001 yönünde genişlemekte ve su moleküllerinin katmanlar arasından sıcaklığın etkisi ile uzaklaşması sonucunda daralmaktadır. Sütunlu killerde katmanların arasına büyük molekülü ve termal olarak kararlı yapıda sütun elemanları yerleştirilebilmektedir. Bu sütun elemanların yapıya ısı etkisi ile sabitlenmesi ile katmanların arasında sütunlar halinde katyonlar yerleşmekte ve böylece sürekli gözeneklilik sağlanmış olmaktadır. Sürekli gözenekliliğin yanında malzeme ısı olarak dayanıklı bir forma sahip olmaktadır. Sütunlu killerin üretim mekanizması temel haliyle aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır [Butruille ve Pinnavaia, 1992, Bergaya, 2005]. Üretim mekanizması Şekil 2.7’de adım adım gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Sütunlu killerin üretim mekanizması (Butruille ve Pinnavaia, 1992)

**Killerin su ile şişirilmesi:** Kilin su ile şişirilmesi katmanlar arasında mesafenin açılmasına ve bir sonraki basamak olan sütun elemanların yapıya yerleşebilmesini kolaylaştırmaktadır. Su molekülleri katmanların arasına yerleşerek kil katmanlarını birbirinden uzaklaştırmaktadır.

**Sütun çözeltinin hazırlanması:** Çözeltideki anyonlar ile sütun elemanı kompleks oluşturarak, polimerizasyon ve hidroliz olayını gerçekleştirmektedir. Kilin katmanları arasına girebilecek her türden molekül veya iyon sütun elemanı olarak kullanılabilse de üründe istenilen gözenek boyutu ve sütun elemanının ısıl dayanıklılığı sütun elemanı seçimini etkileyen başlıca parametrelerdir. Sütunlu killer zeolitlere tamamlayıcı oldukları için 8Å’den büyük boyutlar tercih edilmektedir. Sütun elemanı olarak; metal oksitler, metal bulutu katyonlar, organo metalik sütun elemanların kullanılabilir. Metal katyonları ile üretilen sütunlu killerde de ısıl dayanıklılık düşüktür. Organik sütun elemanlar ile elde edilen organo killerin en büyük dezavantajı ısıl dayanıklılıklarının bulunmayışıdır. Kil katmanlarının arasını

açmak için montmorillonit kil mineralleri üzerine ilk çalışmalarda  $N(CH_3)_4$  ve  $N(C_2H_5)_4^+$  organo katyonları kullanılmıştır [Barrer, 1978]. Ancak bu malzemelerin katalizör olarak kullanıldığında düşük termal ve hidrotermal kararlılığa sahip oldukları bulunmuştur. Bu nedenlerden farklı hidroksi katyonlarla sütunlandırma işlemine yönelme olmuştur. Polioksi katyonlar katyon tipini kontrol etme kolaylığı sağladığı için tercih edilmekte olup Al, Zr, Cr, Fe, Ti, Fe-Al, Si bu hidroksi katyonların arasından bazılarıdır [Bekkum ve ark., 1991]. Sütunlandırma işleminde kullanılan sütun elemanı olan metal iyonunun konsantrasyonu, bazlık ya da hidroliz derecesi ( $r=OH/M$  olarak verilir), hazırlanma sıcaklığı, olgunlaştırma sıcaklığı, yer değiştirme iyonunun tipi, hazırlama metodu gibi birkaç deneysel parametreler sulu çözeltide katyonların polimerizasyon derecesini ve sütunlu killerin polimerizasyon derecesini etkilemektedir.

Alüminyum, sütunlandırma işleminde ve sütunlu killerde yaygın olarak kullanılması, ekonomik olması ve tercih edilen gözenek boyutlarında malzeme elde edilmesi nedeni ile sütunlu kil üretiminde kullanılan bir sütun elemanı katyondur. Alüminyum sütun elemanı çözeltinin hazırlanması  $OH/Al$  oranını sağlayacak şekilde  $Al^{+3}$  çözeltisinin baz hidrolizi gerçekleştirilir. Alüminyum tuzunun (genellikle  $AlCl_3$ ) kontrollü hidrolizi ile elde edilen çözeltide polioksikasyonların oluşması gerekir.  $AlCl_3$  tuzunun sulu çözeltisi asidik çözeltidir ve  $Al^{+3}$  katyonunun yüksek polarizasyon gücünden dolayı su molekülleri;

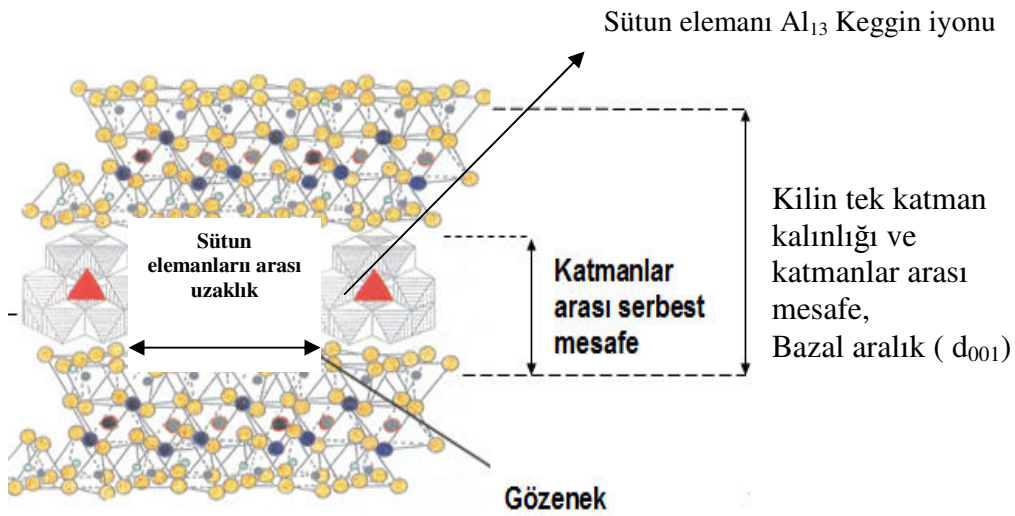


tepkimesine göre ayrışmaktadır. Çözeltinin  $NaOH$  ile kontrollü nötralizasyonu ile elde edilen çözelti, Keggin iyonu alüminyum polinükleer katyonlarını içermektedir.

*Sütun çözeltisi ile kilin işlemi ve iyon değişim reaksiyonları:* İyon değişim reaksiyonları değişebilir katyonlarla ( $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ) polioksikasyonların yer değiştirmesi prensibine dayanmaktadır. Su ile şişirilmiş veya kuru haldeki kil, sütun elemanı çözeltisine eklenmekte ve iyon değişimi bunlar arasında gerçekleşmektedir. Kilin kütlesine bağlı olarak eklenecek sütun elemanlarının toplam miktarı

değişebilmektedir. Sütun elemanının yükü çözelti içindeki farklı yüklü iyonlar da araya girerek stokiometrik değişikliğe sebebiyet vereceği için önemlidir.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -sütunlu killerin gözenekleri  $5,5^\circ\text{A}$  etrafında, en küçük gözenekler ise  $4^\circ\text{A}$  etrafında toplanmıştır [Gil ve Montes, 1998]. Şekil 2.8’de alüminyum sütunlu kilin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.8. Al-sütunlu kilin yapısı [Bergaya, 2005 ]

**Yıkama ve kurutma işlemi:** İyon değiştirme reaksiyonlarından sonra tabakalı kil çözeltiden ayrılır ve suyla yıkanır. Yıkama ile sütun elemanı çözeltinin fazlası ve kirlilikler uzaklaştırılır. Böylece, tabakalar arasına sütun elemanlarının homojen dağılması ve istenilen gözenek boyutunda malzeme eldesi sağlanır. Kurutma işlemi sütunlu kilin hazırlanma prosesinde önemli bir parametredir. Havayla yavaş kurutma, kil tabakalarının paralel olarak düzenli bir şekilde yerleşmesini sağlar. Kurutma işleminde dondurucu kurutma gibi hızlı teknikler de mevcuttur. Bu yolla kurutulan killer büyük mezo gözeneklilik gösterir ancak kristallikleri daha düşüktür.

**Kalsinasyon:** Isı etkileri ile metal hidroksikasyonlar, dehidrasyon ve dehidrokilasyon sonucunda kararlı metal oksit bulutları oluşturmaktadır. Kalsinasyon süresince, pozitif yüklü sütun elemanlarından, dehidrasyon işlemi ile nötr metal oksit moleküller oluşmaktadır. Polioksi katyonlar, kalsinasyon işlemi kararlı bir yapı sergilemektedir. Sütun elemanlarının yapıya sabitlenmesi ile katmanlar arasında önemli iç mikro ve

mezo gözenek hacmine sahip malzemeler elde edilmiş olur [Cool ve Vansat, 1998, Bergaya, 2005].

Alüminyum sütunlu kilde katmanların arasına yerleşen sütun elemanı sayesinde katmanlar arası mesafe açılırken, kalsinasyon işlemi sonrasında katyonlar yapıya sabitlenmekte ancak katmanlar arası mesafede ilk hale göre azalma gözlenmektedir.

## **2.2. Katalizör Hazırlama Teknikleri**

Katalizör hazırlamada kullanılacak olan yöntem malzemenin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine bağlıdır. Katı katalizörler aktif alümina gibi tek bileşen içerebilirler ya da birçok bileşenden oluşabilirler. Destek çeşidi, yüzey alanı, gözenek boyutu gibi özellikler üretilen katalizörün katalitik aktivitesine etki etmektedir. Ayrıca katalizör hazırlamada sıcaklık, basınç, pH, zaman ve konsantrasyon önemli işlem basamaklarıdır [Perego ve Villa., 1997].

Katalizör hazırlamak için farklı yöntemler olmasına rağmen her yöntem temelde benzer basamaklar içermektedir. Katalizör hazırlamada kullanılan temel işlemler; çökeltme, kurutma, jelleşme ve pıhtılaşma, aktivasyon, hidrotermal dönüşüm, emdirme, filtrasyon, santrifüj, ezme, öğütme, şekillendirme, yıkama, olabilmektedir. En çok kullanılan katalizör hazırlama teknikleri emdirme, çöktürme ve sol-gel metodudur. Her metodun kendine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Katalizör hazırlamak için birçok hazırlama işlemi ve metodu geliştirilmiştir.

### **2.2.1. Çöktürme yöntemi**

Çöktürme, özellikle birden fazla komponent içeren katalizör hazırlamak için sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Çökelmede aşağıdaki reaksiyonun gerçekleşmektedir;

Metal(ler) tuz çözeltisi + Destek → Destek üzerinde metal hidroksit veya karbonat

Yöntemde tozlar veya parçacıklar gerekli yüklemeyi yapmak için yeterli miktarda tuz ile çamur haline getirilmekte ve çökelek oluşturmak için yeterli miktarda alkali çözeltisi eklenmektedir. Desteğin OH grupları, metalle etkileştiğinde en iyi sonuçlar gözlenmektedir. Düzgün bir çökeltme için yaygın olarak kullanılan alkalileri kullanmaktansa üre kullanmak daha iyi bir yoldur. Üre suda çözülür fakat 90<sup>0</sup> C de yavaşça bozunur ve gözeneklerde düzgün OH<sup>-</sup> konsantrasyonu verir. Böylece destek yüzeyinde çökeltme homojen bir şekilde gerçekleşmiş olur. Çökeltme % 10-20 den fazla yüklemeler için tercih edilen bir yoldur. Bu değerin altındaki yüklemeler için ise emdirme daha pratiktir bir yöntemdir [Perego ve Villa., 1997]

### 2.2.2. Sol-Jel Yöntemi

Yüksek yüzey alanlı ve gözenekli tek aktif oksit komponentler özellikle de destekler bu yöntemle elde edilmektedir. Sol-jel yönteminde ilk basamak  $M_xO_y$  oksidini elde etmek için metal tuz çözeltisinin hazırlanmaktadır. Sonraki basamakta kontrollü çökeltme gerçekleşmektedir. Bu basamağın amacı solü çöktirmek ve  $10^{-10}$  nm çapında koloidal parçacıklar meydana getirmektedir. Sol parçacıkları dibe çökmez, çok zor filtre edilir. Katalizör olarak gözenekli yapı oluşmaya başlamaktadır. Bir sonraki basamak aglomerasyon ve jelleşme basamaklarıdır. Hidrojeller, floklar ve ağır-iri çökelekler şeklinde üç çeşit aglomerasyon vardır. Üç boyutlu ve gevşek bağlanmış yapıda olan hidrojeller katalizörler içinde en önemli olanlardır. Hidrojeller 2 cm<sup>3</sup>/g gözenek hacmine ve % 60-70 arasında H<sub>2</sub>O içeriğine sahiptirler. Bu basamaktan sonra yıkama ve filtre edilme basamağı gelmektedir. Yıkama ve filtrasyon basamakları bazen ters çevrilerek de olabilmektedir. Yıkama tamamlandığı zaman hidrojel filtre edilir. Kurutma basamağı hidrojel içindeki fazla miktardaki suyu uzaklaştırmak için çok önemlidir. Eğer yüksek gözeneklilik isteniyorsa kurutma basamağının kontrol altında yapılmasına dikkat edilmelidir aksi halde yapıda bazı bozulmalar meydana gelebilir. Gözenekler içinde kapsüllenmiş ya da oksitlerle kimyasal olarak bağlanmış halde kurutulmuş %25-30 su içeren xerogeller vardır. Kurutmanın yanı sıra kalsinasyon daha gelişmiş bir ısı muamelesidir. Kalsinasyon sırasında kimyasal olarak bağlı suyun kaybedilmesi, gözenek boyutu dağılımında

değişme, aktif faz üretimi, yüzey koşulları ve mekanik özelliklerin kararlılığı gibi birçok proses meydana gelebilmektedir.

### 2.2.3. Emdirme yöntemi ve destekli katalizörler

Emdirme yöntemi destek üzerine uygulanan aktif bileşenleri kapsayan çok yaygın bir metottur. Destekli katalizörler; aktif yüzeylerin homojen dağılımını sağladığı ve termal kararlılığı yüksek bir katalizör bileşeni olduğu için sıklıkla kullanılmaktadır. Malzemelerde aktif bölgelerin dağılımını artırmanın bir yolu da onları bir destek üzerine yüklemektir.

Destekler üzerine emdirme yöntemindeki amaç gözenekleri yeterli konsantrasyonda metal tuz çözeltisiyle doldurmaktır. Emdirme yöntemi üç basamak içermektedir;

- Desteğin belirli bir süre emdirme çözeltisiyle muamele edilmesi,
- Emilen sıvıyı destekten uzaklaştırmak için kurutma,
- Kalsinasyonla katalizörün aktifleştirilmesi ve diğer uygun işlemler.

Emdirme işleminde etkin bir etkileşim uygulamak için çözeltideki metal iyonları ile desteğin yüzeyi arasında doğru iyon değişimi sağlanmalıdır. Bu reaksiyonlar kinetik ve denge sabitleri ile karakterize edilmektedir. Termodinamik açıdan tercih edilen reaksiyonlar için iyon değişimi kinetiği oldukça hızlı olabilmekte ve partikül içerisindeki metal tuzunun düzgün olmayan şekilde dağılımına sebep olabilmektedir. Çünkü emdirme sırasında gözenekler içerisindeki metal tuzlarının dağılımı, yüzey ile iyon değişimine kıyasla yavaş bir işlemdir. Değişim hızını ve uzunluğunu düşürmek için farklı iyonların kullanımı denenebilir. Desteğin seçimi istenilen karakteristik özelliklere bağlıdır. Desteklerin başlıca özellikleri; inert dirençli, sert ve sıkıştırmaya karşı güçlü ve ucuz maddelerdir. Reaksiyonlarda ve rejenerasyon koşullarında kararlı bir yapı gösterirler. Yüksek yüzey alanlı olup, bunlar genellikle düzgün gözenekleri ifade etmektedir. Küçük gözenekler (örneğin; <5nm) emdirme sırasında tıkanabilmektedir. Birçok destek olarak kullanılabilecek malzeme olmasına rağmen yukarıda belirtilen bu özellikleri sadece alumina, silika ve aktif karbon sağlar. Düşük yüzey alanlı maddeler aktif katalitik bileşenleri aktivite ve seçilicilik açısından

desteklemek için kullanılır. Yüksek yüzey alanlı metal katkılı katalizörler daha fazla tercih edilmektedir. Desteğin termal kararlılığı da önemli bir parametredir. Sıcaklık artışıyla yapının deformasyona uğramaması gerekmektedir. Özellikle katmanlı yapıya sahip desteklerde katman deformasyonu ve yapı çökmesine bağlı olarak istenen gözenek boyutunda destek malzeme elde edilmesi ve destek malzemeye metal kaynağının yüklenmesinde sıkıntılar yaşanmaktadır.

Sütunlu killerin termal kararlılık, yapıya yerleştirilen sütun elemanlarla kontrol altına alınabilen gözenek boyutları, moleküler elek özelliği, katyonların yapıya sabitlenmesi ile yüksek adsorpsiyon ve yüksek aktif katalizör merkezlerine sahip olma gibi üstünlükler vardır. Sütunlu killerin geliştirilmesi Barrer ve arkadaşları tarafından 1950'li yılların ortasında başlamıştır [Barrer, 1978].

Sütunlu killerin kontrol altına alınabilen gözeneklere sahip olması ve yüzey asitliği gibi özelliklerinden dolayı modifikasyonları ve dikkatli seçimi katalizör desteği olarak kullanılmasında önem kazandırmaktadır. Sütunlu killer karalı bir yapı göstermesi ve termal davranışının iyi olmasına karşın katalitik uygulamalarda yeterince aktif değildir. Sütunlu killerde yapıya yüklenebilen metal kaynakları sayesinde istenilen reaksiyon için kullanılabilecek seçici katalitik indirgeme reaksiyonlarında aktif malzemeler sentezlenebilmektedir [Gil ve ark., 2003].

Al-sütunlu killerin destek malzeme olarak kullanıldığı katalizör sentezlerinde çözeltiden emdirme yöntemi ile yapıya metal yüklenmesi, katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen malzeme sentezine göre daha kararlı ve aktif malzemeler elde edilmektedir. Sütunlu killer gözenekli yapısına bağlı olarak emdirme yöntemi ile istenilen metaller gözeneklere kolayca emdirilebilir. Aktif bölgeler gözenekli desteğe bir öncü içeren çözelti ile emdirilir. Emdirme sırasında bir etkileşimden söz edilemez çünkü emdirme çözeltisi ile destek arasında belirgin bir etkileşim yoktur. Bu durumda aktif bölgelerin daha fazla dağılması; kurutma sırasında oluşan öncü katalizörün çökmesindeki farklılıklara bağlanabilir. Desteğin eklenmesinden sonra uygulanan termal uygulamalar oluşan küçük kristalleri ayrı tutar ve kristal oluşum prosesini yavaşlatır. Son dağılım; destek oluşumu, metal tuzu çözünürlüğü, kurutma hızı ve başlangıç tuzlarının yapısı gibi birçok parametreye bağlıdır.

Destekli katalizörlerde yaygın olarak uygulanan emdirme yöntemi genel olarak ikiye ayrılmaktadır. Bunlar emdirme yöntemi ile ıslak emdirme yöntemleridir.

*Emdirme yönteminde;* destek tamamen emme işleminin gerçekleşmesi için gereken süre boyunca miktarca fazla çözeltinin içine daldırılır. Daha sonra katı süzülür ve kurutulur. Bu gibi çalışmalarda çözeltinin kompozisyonu değişir ve çamur halinde yığınlar oluşabilir böylece çözeltiden tamamen faydalanılamaz.

*Islak emdirme yönteminde;* destek üzerine belirli konsantrasyonda çözelti damlatılıp, sonrasında kurutularak gerçekleştirilmekte ve yıkama yapılmamaktadır. Bu yöntemde çözeltideki metalin tamamının yüklenmesi sağlanmakta olup, dezavantajı homojen olmayan yapıda bir katalizör elde edilmektedir [Perego ve Villa., 1997].

Islak emdirme yönteminde destek malzemeye tüm çözelti yüklendiğinden dolayı malzemenin alması gerekenden daha fazla metal kaynağını yapıya alabilmektedir. Dolayısıyla özellikle mikrogözenek olmak üzere gözeneklerde tıkanmaya yol açmaktadır. Islak emdirme ile fazla metal yüklemesi ile gözenek ağızları tıkanabilir. Ayrıca ıslak emdirme yönteminde destek üzerinde metal, homojen bir dağılım göstermemektedir. Islak emdirme sonrasında yıkama yapılarak tıkanan gözeneklerde boşalma ve gözenek ağızlarının açılması yapılabilmektedir. Ancak yıkamanın çok iyi olmaması ve sonuç olarak ta yine alabileceğinden fazla miktarda metalin yapıya alınması gibi dezavantajlar ortaya çıkabilmektedir.

Yukarıda belirtildiği gibi katalizör hazırlamada en çok; emdirme, çöktürme, ve sol-gel tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin farklı avantaj ve dezavantajları vardır. Çöktürme yöntemi desteksiz katalizör hazırlamada kullanılan bir yöntemdir (Örneğin, CuO eldesi). Seçimli olması yani metal oksitlerle kullanılması yöntemin dezavantajıdır. Sol-gel metodu ise son yıllarda bulunmuş bir metottur ve uygulandığında düzenli gözenek boyutu, homojen yapı sağladığı için sıkça tercih edilmektedir. Fakat diğer yöntemlere göre zor maliyetli ve uzun süren bir yöntemdir [Perego ve Villa., 1997].

### 2.3. Literatür Araştırması

Sütunlu killere yüksek yüzey alanına sahip, katalizör uygulamalarında, gaz ayırma işlemlerinde sorbent olarak kullanabilen gözenekli malzemelerdir. Diğer silika bazlı malzemelerden zeolitle katalitik uygulamalarda çok aktif değildirler. MCM–tipi malzemelerin ise gözenek duvarları amorf özellik göstermekte olup gözenek boyutları doğal zeolitlere göre daha büyüktür ve katalitik aktiviteleri yeterli asitlik yapıda değildir. Killerin sütunlandırılması ile elde edilen mikro-mezo gözenekli malzemelerin, yapıya yerleştirilen sütun elemanlarıyla kontrol altına alınabilen gözenek boyutları, moleküler elek özelliği, katyonların yapıya sabitlenmesi ile yüksek adsorpsiyon ve yüksek aktif katalizör merkezlerine sahip olma gibi üstünlükler vardır.

Alüminyum, killerdeki sütunlandırma prosesinde yaygın olarak kullanılan bir sütun elemanıdır. Al-sütunlu killerin destek malzeme olarak kullanıldığı katalizör sentezlerinde çözeltiden emdirme yöntemi ile yapıya metal yüklenmesi, katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen malzeme sentezine göre daha kararlı ve aktif malzemeler elde edilmektedir. Sütunlu killerin gözenekli yapısına bağlı olarak emdirme yöntemi ile istenilen metaller gözeneklere kolayca yerleştirilebilir.

Sütunlu killerin katalitik uygulamalarda aktivitesini yükseltmek karışık metal kaynaklarının bir arada kullanılması ile de gerçekleştirilebilmektedir. Aktif bileşen olarak Cr, Ag, V, Fe, Mn, Ti gibi geçiş metalleri sütunlu killerde kullanılabilir. Bunlardan vanadyumun kullanıldığı sütunlu killere başta oksidasyon olmak üzere bazı reaksiyonlarda yüksek aktiflik göstermektedir.

Sütunlu killere üzerine yapılan literatür araştırmaları sonuçlarının özetleri aşağıda verilmiştir.

- Bahranowski ve Serwicka tarafından yapılan çalışmada vanadyum yüklenmiş titanyum sütunlu kil katalizörleri üretilmiştir. Üretilen bu numuneler için ICP-AES kimyasal analizi, X-ışını kırınım desenleri, BET yüzey alan ölçümleri gerçekleştirilmiştir. V-(Al-PILC) örneğinin katmanları arası mesafe 18,4 Å olarak bulunurken, yüzey alanı  $280,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  içeriği % 1,4 ve (V-Al)-PILC karışık kilin katmanları arası mesafe 21,1 Å yüzey alanı  $13,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  oranı % 2,2 olarak bulunmuştur. Örnekler NO'nin  $\text{NH}_3$  ile seçici katalitik indirgenmesi reaksiyonunda test edilmiştir. Ürünlerin katalitik performansının hazırlama yöntemlerine ve vanadyum içeriklerine bağlı olduğu bulunmuştur. En iyi katalizörün 523-623K sıcaklığında % 90-100 NO dönüşümü sağlayan vanadyum iyonlarıyla doyurulmuş sütunlu montmorillonitin olduğu bulunmuştur [Bahranowski ve Serwicka., 1993].

- Mrad ve arkadaşları tarafında yapılan çalışmada, sütun elemanı olarak alüminyum kullanılarak montmorillonitin katmanlarının arası açılmıştır. 773 K'deki kalsinasyon sıcaklığında ısı dayanımını iyi olan yüksek yüzey alana sahip malzemeler elde edilmiştir. Yüzey gruplarının asitliğinin çalışılması sonucunda  $\text{Al}_{13}$  polikasyonunun amfoterik özellikler ile alüminyum oksihidroksitlerinin spesifik bir formuna dönüştüğünü gözlenmiştir. Alüminyum-katmanlı montmorillonitlerin 773 K ya da 873 K üzerindeki sıcaklıkta kalsinasyonu ile farklı yüzey özelliklerine sahip sütunlu malzemeler üretilmiştir. Al-sütunlu montmorillonitin asit – baz özellikleri Al-sütunlu saponite büyük ölçüde benzediği gözlenmiştir. Kalsinasyon işlemi boyunca alüminyumun sütunlar halinde bir oluşum göstermediği gözlenmiştir Al/OH oran 2, pH ı 5,6 ve Al/kil oranı 5 mmol/g şartları ile üretilen numunelerin iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir [Mrad ve ark., 1997].

- Moreno ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüzeysel ve yapısal karakteristikleri ile asidik ve katalitik özelliklerini incelemek için laboratuvar miktarlarda Al-sütunlu saponitler hazırlanmıştır. Elde edilen numunelerin yüzey alanı  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'in üzerinde ve mikrogözenek hacmi  $0,5 \text{ ccg}^{-1}$  civarında bulunmuştur. Katalitik özelliklerde laboratuvar ve pilot örneklerin yüzeysel özelliklerinin

karakteristiği büyük farklılıklar göstermemiştir. Al-sütunlu saponitlerin Al-sütunlu montmorillonitlerden hidroisomerizasyon katalizörü olarak çok daha az etkin bir özellik gösterdiği bulunmuştur [Moreno ve ark., 1997].

- Bahranowski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çeşitli hazırlama teknikleri kullanılarak vanadyum yüklenmiş alüminyum ve/veya titanyum sütunlu montmorillonitler elde edilmiştir. Nemli bir ortamda bekletildikten sonra havada kurutulmuş örneklerin, ESR pikleri ile  $VO^{2+}$  iyonlarının yapıya sabitlendiği gözlenmiştir. Örnek spektralarla kıyaslandığında bu parçacıkların sütunlar halinde yapıya sabitlendiği gözlenmiştir. ESR çalışması ile  $V=O$  sonucunda titanyum sütunlu montmorillonitin alüminyum sütunlu montmorillonite göre daha güçlü bağlarla bağlandığını göstermiştir. Tüm bunlar karşısında vanadyum merkezi etrafında güçlü bir şekilde eşlenmemiş elektron olduğu bulunmuştur. Çalışmada titanyum ve alüminyum sütun elemanı katyonları ile vanadyum yüklemesi üç farklı prosedür kullanılarak yapılmıştır. Vanadyum kaynağı olarak kullanılan  $VOSO_4$  çözeltisi birisi, Al ya da Ti-sütunlu kil üretimi esnasında, diğeri Al yada Ti-sütunlu kil üretimi sonrasında çözeltiden emdirilerek ve Al, Ti-montmorillonite emdirme yapılarak yüklenmiştir. Elde edilen ürünlerin, X-ışını kırınım desenleri, BET yüzey ölçümleri, atomik absorpsiyon ile kimyasal analizleri ve ESR çalışmaları ile karakterizasyonları yürütülmüştür. Al-montmorillonitin  $361,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , Al-sütunlu kilden  $320,7 \text{ m}^2/\text{g}$  ile daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu ve  $d_{001}$   $21 \text{ Å}$  katmanlar arası mesafeye sahip olduğu ve emdirme ile (V-(Al-PILC)) vanadyum yüklenmesinin üretim aşamasında vanadyum yüklemesine (V(Al)-PILC)'e göre  $280,8 \text{ m}^2/\text{g}$  ile  $160,5 \text{ m}^2/\text{g}$  göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan kimyasal analiz ile V-(Al-PILC) örneğinde, V(Al)-PILC örneğine göre sırasıyla %  $V_2O_5$  içeriğinin 1,4 ve 0,7 olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, (V-Ti)-PILC karışık sütunlu killerin m-ksilenin oksidasyonunda katalitik uygulamasında iyi bir performansa sahip olacağı düşünülmektedir [Bahranowski ve ark., 1997]

- Lu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, metal oksitli sütunlu montmorillonitin yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi ve kontrol edilebilir gözenek boyutu (mikrogözenek, mezogözenek), yüksek termal kararlılık ve yüzey asitliğine

sahip olduğu gözlenmiştir. Bu özgün karakteristikler sütunlu killeri katalitik reaksiyonlarda ilgi çekici malzeme yapmaktadır. Bu malzemeler direkt olarak katalizör ya da katalizör desteği olarak kullanılabilir. Bu çalışmada smektit tipi kil minerallerinin farklı tipte metal oksitlerle sentezlenerek sütunlandırılması ile özelliklerinin değişimi ve heterojen katalizör alanlarında ve adsorpsiyon alanında uygulamalarından bahsedilmiştir sütunlu killere farklı metal oksitler yüklendiğindeki davranışları gözlenmiştir. Buna göre Al-PILC 1,73-1,89 nm katmanlar arası mesafe ve 190 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı, 425-442 µv asitliğe sahip olduğu, Zr-PILC, Ti-PILC, Fe-PILC, Ni-PILC sütunlu kil örneklerinin daha düşük değerlere sahip olduğu en düşük ise Na-montmorillonitin 1,28 nm, 51 m<sup>2</sup>/g, 86 µv asitliğe sahip olduğu gözlenmiştir [Lu ve Zhu, 2001].

- Manju ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, demir ve karışık demir oda sıcaklığında yer değiştiren iyonlarla yer değiştirme prensibine dayanarak kısmi hidroliz metodu ile alüminyum sütunlu montmorillonitler hazırlanmıştır. Nihai malzemeler farklı spektroskopik yöntemler ve yüzey alanı ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yüzey alanı ve gözenek hacminde sütunlandırma ile artış gözlenmiştir. Toplam yüzey alanının % 60-70'nin mikrogözeneklerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Sütunlandırma işlemi boyunca kil katmanlarının arasının genişlemesi ile X-ışını kırınım piklerinde 2θ açısında artış olduğu gözlenmiştir. Montmorillonitin katmanlar arası mesafesi Fe-sütunlu kilde 9,8 Å'dan 17,8Å'a çıkmıştır. Çeşitli örneklerin IR spektraları incelendiğinde sütunlandırma işlemi ile temel salınımlarda bir değişiklik gözlenmemiştir. Kumen kraking reaksiyonu ile yüzey asitliği hesaplanarak yer değiştirme işlemi ile Lewis asit sitelerinin yüzdesinde artış olduğunu gözlenmiştir. Dehidrasyon ve dehidroksilasyon işlemi sonrasında sütunlu killerin termal stabilitesinde demir-alüminyum sütunlu kilin demir sütunlu kile göre termal stabilitesinin daha fazla olduğu gözlenmiştir. 720°C sonrasında Fe<sup>+3</sup> iyonlarında dehidroksilasyon olduğu gözlenmiştir. Sikloheksanol dekompozisyon reaksiyonu ile sütunlu killer üzerinde bazik bölgelerin varlığına ulaşılmıştır. Ortalama olarak dehidrojenasyon aktiviteleri ve seçicilikler demir içerikli sistemler için daha fazla olduğu belirtilmiştir [Manju ve ark., 2002].

- Gil ve Gandia tarafından yapılan çalışmada, alüminyum sütunlu kilin azot ve karbondioksit adsorpsiyonu ile mikrogözenek yapısını karakterize etmek için farklı yöntemler arasında karşılaştırma yapılmıştır. Langmuir yüzey alanı 773 K'de kalsine edilmiş sapanoit örnekte  $27 \text{ m}^2/\text{g}$  ve kalsine edilmemiş Al-sapanoitte  $391 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Dubinin-Astakhov (DA) eşitliği, Horvath-Kawazoe (HK) ve Jaroniec-Gadkaree-choma (JGC) metodları ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) silindirik ve düz gözenek geometresine sahip her iki yapının adsorpsiyon verisine uygulanmıştır. HK ve DA metod ile yapılan mikrogözeneklilik analizlerinde örneklerin birbirine yakın değerler verdiği gözlenmiş ve Al-sapanoit 773K'de HK metotla  $0,017 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve DA metotla  $0,016 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Adsorbent ve adsorbatın fizikokimyasal özelliklerine karşın eşitliklerin birkaç parametreleri içermesi gerektiği için bazı gaz/katı sistemleri hakkında fikir sahibi olmanın çok zor olduğu belirtilmiştir. Sıcaklığın mikroyapıdaki sütunlandırılmış killerin termal davranışı üzerine etkisi 473-873 K de kalsine edilmiş örneklerin mikrogözenek- boyut dağılımı MPSDS analizi ile incelenmiştir. 77 K deki azot adsorpsiyonundan ve 273 K deki karbon dioksit adsorpsiyonu ile kıyaslanarak bu malzemeler karakterize edilmiştir. Sütunlandırma prosesi ile ultra mikro gözeneklerin meydana geldiği bulunmuştur. Her iki kalsine edilmiş sütunlu örnekler üzerine HK metodu uygulanarak tek gözenek modeli ile ilgili olan tek model mikro gözenek boyut dağılımı bulunmuştur. Bu dağılımın quantatif analizi yapıldığında kalsinasyon sıcaklığı artışı ile sütunlu örneklerde en küçük gözenek boyutuna sahip olanların en uygun olduğu bulunmuştur. HK metodunda adsorbat olarak azot kullanıldığında deneysel sonuçlara göre sütunlu killerin mikrogözenek geometrisini düz ve silindirik gözenek geometrilerinin eşit olarak temsil ettiği açıklanmıştır. Azotun 77K de ve karbondioksitin 273K de adsorpsiyonları kıyaslandığında aynı tipte mikrogözenekler için bunların adsorpsiyon davranışlarının seçici olmadığı bulunmuştur. Ultramikrogözenek olarak adlandırılan çok dar mikrogözeneklerde bu yöntemin ayırt edici olduğu belirtilmiştir [Gil ve Gandia, 2003].

- Vicente ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada,  $\text{NaVO}_3$ 'ün sulu çözeltisi ile Al-sütunlu kile emdirme yapılarak vanadyum içerikli destekler hazırlanmıştır. Destek olarak kullanmak için montmorillonit ve saponit killeri  $\text{Al}_{13}$ -Keggin iyonu ile ıslak

emdirme yöntemi ile metal tuzu çözeltisinden emdirilerek sütunlandırılmıştır. Emdirme işleminden sonra tabakalı yapının korunduğu gözlenmiştir. Emdirme yapılmış katıların 500°C'deki kalsinasyon işleminden sonra, katıların yüzey özelliklerinin kötüleştiği, özellikle spesifik yüzey alan kaybının gerçekleştiği gözlenmiştir. Emdirme yapılmış katılarda vanadyum içerikli,  $\text{NaV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{AlVO}_4$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  olarak tanımlanan üç farklı faz tanımlanmıştır. 450-750°C geniş proses sıcaklığında bu fazların  $\text{V}^{+3}$  parçacıkları fazlarına indirgendiği gözlenmiştir. 77K'de yapılan azot adsorpsiyon desorpsiyon çalışmalarında vanadyum içerikli Al-destekli saponitin (V/BAsap-Al(500)) ve vanadyum içerikli Al-destekli montmorillonitin (V/GAmont-Al(500)) yüzey alanı sırasıyla 31 m<sup>2</sup>/g ve 65 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Yapılan kimyasal analizde  $\text{V}_2\text{O}_5$  içeriği % ağırlık olarak (V/BAsap-Al(500)) ve (V/GAmont-Al(500)) için sırasıyla 8,41 ve 7,57 olarak bulunmuştur [Vicente ve ark., 2003].

- Turgut Başoğlu tarafından yapılan çalışmada, montmorillonit içeriği yüksek hançılı bentonit kullanılarak baz/metal oranı 2,0 ve 2,5 Al/kil oranı 5 mmol/g üretim parametreleri ile Alüminyum sütunlu kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Bakır veya gümüş emdirme işlemi ile yapıda katalitik bölgelerin oluşumu sağlanarak Cu-Al- ve Ag-Al- sütunlandırılmış kil örnekleri elde edilmiştir. Bu üretimlerin yanında katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil üretimi gerçekleştirilmiştir. 300°C ve 500°C kalsinasyon sıcaklıkları sonrasında bazı karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Buna göre baz/metal oranı 2,5 olduğunda baz/metal oranı 2,0'a göre mikrogözeneklilikte azalma olduğu ve X-ışını kırınım desenlerinde katmanlar arası mesafenin arttığı gözlenmiştir. Yapıya bakır veya gümüşün emdirilmesi ile yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Reaksiyon çalışması ile de CO dönüşümünün %22 olduğu, yüksek sıcaklık ve hidrojenle indirgeme ile dönüşümün %100'e ulaştığı bulunmuştur [Başoğlu, 2004].

- Boudali ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, vanadyumun farklı miktarları ile  $\text{V}_2\text{O}_5$  ile titanyum sütunlu kil katalizörleri hazırlanmış ve  $\text{NH}_3$  ile NO in seçici katalitik indirgenmesi çalışılmıştır. Herhangi bir sıcaklıkta  $\text{NH}_3$  ile NO'in seçici katalitik indirgenmesinde vanadyum destekli sülfatlı titanyum sütunlu killer,

sülfatlı titanyum sütunlu killere göre daha aktif olduğu bulunmuştur.  $V_2O_5$ /Ti-sütunlu kil için  $500^\circ\text{C}$ 'de % 15 vanadyum içerdiği gözlenmiştir. En yüksek yüzey alanına % 1,5'lik ve en düşük % 0 vanadyum titanyum sütunlu kilin sahip olduğu bulunmuştur. En düşük mikrogözenekliliğe % 5'lik  $0,001 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve en yüksek % 5'lik  $0,018 \text{ cm}^3/\text{g}$  vanadyum titanyum sütunlu kilin sahip olduğu bulunmuştur. Vanadyum içeriğinin artışıyla  $V_2O_5$  destekli sülfatlı Ti-sütunlu kil katalizörleri üzerinde NO dönüştürümünün gerçekleştiği bulunmuştur. Sülfatlı titanyum sütunlu killerin asit sitelerinin üzerine  $\text{NH}_3$  adsorpsiyonundan sonra  $V_2O_5$ , NO reaksiyonuna katkıda bulunmuştur. Yüksek asitlik ile ilgili olarak vanadyumlu sülfatlı titanyum sütunlu killerin, sülfatlanmamış örneklerle göre azota karşı daha az seçicilik gösterdiği bulunmuştur. Bu malzemelerin gerekli olduğu hallerde de aktif fazları katalizör ve adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir. Alüminyum oligokatyonların iki çeşidi ile doğal İspanya kili tarafından gözenekli malzeme olan sütunlu killer üretilmektedir. Bu oligokatyonlardan bir tanesi yaygın ürünün bir süspansiyonu tarafından locron (alüminyum klor hidrat) ve diğeri laboratuarda sentezlenen alüminyum klorid ve sodyum hidroksit çözeltisidir. Bu oligokatyonlarla iki Al-sütunlu kil hazırlanmıştır: birincisi (lacron ile) hızlı metotla, ikincisi geleneksel yöntemle. İki Al-sütunlu kil asitliklerinde ve gözenek dağılımları farklı yapıda Al-sütunlara bağlı olarak farklılıklar göstermiştir. Mikrogözeneklerin birleşmesi ile bazal mesafelerinde ve yüzey alanlarında büyük artışlar gözlenmiştir. Her iki kil de Co, Fe, ya da Rh çözeltisi ile yüklenmiş ve sonra farklı teknikler ile karakterize edilmiştir. AAS, XRD,  $\text{N}_2$ -sorpsiyon ve TGA ile asitlik çalışmaları oksit formunda metallerin dağılışı ve onların gözenekliliği hakkında bilgi edinilmiştir. Emdirme işleminden sonra, spesifik yüzey alanı azalmış fakat sütunlu killere kıyaslandığında bazılarının gözenek yapısının korunduğu gözlenmiştir. Katalitik ve adsorpsiyon proseslerinde kullanmak için doğal kilden dayanıklı gözenekli malzemeler elde edilmiştir [Boudali ve ark., 2005].

- Colin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 0,6, 1,4 ve  $2,8 \text{ Mo}/\text{nm}^2$  molibden atomu içeren alüminyum sütunlu kile ve zirkonyum sütunlu kile molibden yüklenmiş ve naftalinin hidrojenasyonunda test edilmiştir. Zirkonyum sütunlu killere yüklenen molibden sülfat katalizörü, alüminyum sütunlu kil üzerine desteklenmiş

örneklere göre daha aktif olduğu bulunmuştur. Katalizörler X-ışını kırınım deseni sonucunda bazal mesafe Zr-sütunlu kil için 1,8 nm ve Al-sütunlu kil için 1,7 nm olarak bulunmuştur. DTA analizinde 400°C civarında dehidrasyon olduğu gözlenmiştir. Sütunlu killerde  $ZrO_2$  ile  $MoS_2$ 'ın karşılıklı etkileşiminin yüksek olduğu belirlenmiştir. Destek ile aktif fazın farklı elektronik karşılıklı etkileşiminden dolayı, en yüksek hidrojenasyon aktiviteleri  $ZrO_2$ 'un  $MoS_2$  ile karşılıklı etkileşiminin varlığına bağlı olduğundan bulunmuştur [Colin ve ark., 2005].

- Molina ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Al, Al-Fe ve Al-Ce-Fe çözeltileri kullanılarak, Kolombiya bentoniti sütunlandırılmıştır. %10'luk Al-Fe, % 1, 5, 10'luk Al-Ce-Fe ve sadece Al içeren polioksi katyonik çözeltiler hazırlanmıştır. 673 K'de gerçekleştirilen kalsinasyon işleminin ardından mol yüzdesine göre Al-sütunlu kil, AlFe(%10)-sütunlu kil, AlCe- sütunlu kil, AlCeFe(%1)-sütunlu kil, AlCeFe(%5)-sütunlu kil, AlCeFe(%10)- sütunlu kil üretilmiştir. Sütun elemanı çözeltide, Al içeriğinin azalması ile Fe içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Bu sırada Ce hemen hemen aynı kalmıştır. Bu demir ile alüminyum arasındaki rekabetin bir sonucu olduğu belirtilmiştir. Yapıya Ce'nin eklenmesiyle katmanlar arası uzaklığın arttığı gözlenmiştir. Al-Ce-Fe sütunlu kili 18A°'da pik vermiştir. Yüzey alanında ise % 100'ün üzerinde artış sağlanmıştır. TEM ile demir türlerinin oluşumu gözlenmiştir ve partikül boyutları 15-25 nm arasında ölçülmüştür [Molina ve ark., 2005].

- Mahboub ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, tabakalı kalsiyumlu montmorillonitin sodyumlu formunun ve alüminyum sütunlu malzemeler hazırlanmış ve farklı prob moleküller kullanılarak (azot, toluen, metil etil keton, ve 1,1,1-trikloreten) yüzeysel ve yapısal özelliklerinin karakterizasyonuna bakılmıştır. Sodyum ve alüminyum sütunlu killer karşılaştırıldığında sodyumlu numunenin tek nokta BET yüzey alanının  $237 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ve alüminyumlu numunenin  $217 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  olduğu bulunmuştur. Mikrogözeneklilik alüminyumlu numunede  $0,02 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  olarak iki katı fazla çıkmış olmasına rağmen mezogözenekliliği  $0,25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  olarak üçte biri kadar çıkmıştır [Mahboub ve ark., 2006].

- Gil ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, manganez oksit katalizörü ile desteklenmiş sütunlandırılmamış ve montmorillonit, saponit olan iki doğal kilin Al- ve Zr-sütunlu formlarının asetona karşı oksidasyonu çalışılmıştır. Kil desteklerinin karakteristiğinin katalitik performansın üzerine büyük etlileri bulunmuştur. Bu bilgiler ışığında Zr-sütunlu killerin en yüksek katalitik performansa sahip olduğu onu sütunlandırılmamış kilin izlediği ve en düşük katalitik performansı Al-sütunlu kilin verdiği sonucuna varılmıştır [Gil ve ark., 2006].

- Noyan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Türkiye’den temin edilmiş Hançılı bentonitin 100°C’den 900°C’ye 2 saat ısıtma ile yüzey alanında, mikro ve mezo gözenekliliğinde, asit dayanımı ve yüzey asitliğinde büyük değişiklikler gözlenmiştir. Orijinal ve ısıyla muamele edilmiş örneklerin spesifik yüzey alanı (S) ve spesifik mikro-mezo hacmi (V) standart metodlarla N<sub>2</sub> adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri elde edilmiş ve değerlendirilmiştir. Numuneler üzerinde sikloheksan çözeltisinden n-bütül aminin adsorpsiyonu, toplam yüzey asitliği (n<sub>m</sub>) ve adsorpsiyon denge sabitini (K) hesaplamak için asit dayanımının bir ölçüsü olarak kullanılmıştır. S, V ve n<sub>m</sub> sırayla 98 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 0,080 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> ve 4.8 x 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Sıcaklık arttığında ve buna paralel olarak her bir örnekte sıcaklık azaldığında 900°C de minumuma ya da sıfıra ulaşır. Toplam yüzey alanı, genelde, sıcaklığın artması ile azalmaktadır. En fazla asit siteleri ısıtma, özellikle dehidratasyon ve dehidroksilasyon ile oluşmaktadır. 600°C de dehidroksilasyon fazı boyunca asit dayanımı maksimum değerine ulaşmaktadır. Asit sitelerinin çokluğu toplam yüzey asitliği ile paralel değildir. Smektitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon ile Brönsted ve Lewis asit dayanımları maksimuma ulaşmaktadır. Smektitler 150°C ve 600°C de ısıtılarak Brönsted ve Lewis asit katalizörleri olarak kullanılabilirler [Noyan ve ark., 2006].

- Tomul ve Balcı tarafından yürütülen çalışmada, Hançılı Esmer (HE), Hançılı Yeşil (HY) ve Hançılı Beyaz (HB) ile sütun elemanı olarak alüminyum ve kromalüminyum metal kompleksleri kullanılarak tabakalı kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Kilin üretime uygunluğunu ölçmek için, Texas Ca-montmorillonit ve Wyoming Na-montmorillonit standart kil mineralleri ile de üretim

gerçekleştirilmiştir. Kil çeşidi, ön doyurma şekli ve süresi, sütun elemanı hazırlama yöntemi ve kalsinasyon sıcaklığının ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak, katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinde azalma gözlenmiştir. Kalsiyum ön doyurma işlemi ürünlerin ısı dayanıklılığında, sodyum ve doyumatsız kil minerali ürünlerine göre artışa yol açmıştır. Sütun elemanı çözelti baz/metal oranının artması ile katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinin artmasına yol açtığı gibi ısı etkilerine karşı yapı kararlılığının da korunmasını sağladığı gözlenmiştir [Tomul ve Balcı 2008].

Sütunlu killer katalitik uygulamalarda oldukça yaygın kullanıma sahip olan malzemelerdir. Killerin yapısına yerleştirilen metal kaynakları ile katalitik uygulamalarda aktif olan katalizör üretimi gerçekleştirilmektedir. Çizelge 2.1’de farklı metal kaynakları ile elde edilen kil örnekleri ve kullanıldığı reaksiyonlar görülmektedir.

Literatür çalışmalarında sütunlu killer için çeşitli karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş olup; yapısal, kimyasal, termal, katalitik, karakterizasyon yöntemlerinin birada kullanıldığı kapsamlı çalışmaya rastlanmamıştır. Literatürdeki çalışmalarda adsorbsiyon/desorbsiyon analizleri sonucunda kapsamlı çalışmalar yapılmamıştır. Bu analiz sonucunda değişik yöntemlerin birbiriyle tutarlılığını gözlemek farklı karakterizasyon ile tespit edilen sonuçların kıyası yapılması amaçlanmıştır. Ayrıca, literatürde mikrogözenek analizi içeren fazla çalışma bulunmamaktadır. TEM görüntüleri ile katmanlı yapının varlığı ve metal oksit yüklemesi sonrasında yapıdaki değişimlerin gözlenmesi ve azot adsorbsiyon/desorbsiyon verileri ile birlikte yorum yapılması amaçlanmıştır.

Çizelge 2.1. Sütunlu killerin katalitik uygulamaları [Lu ve Zhu, 2001]

| Reaksiyon                      | Substrat                                                                      | Sütunlu katalizör           |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| <b>Dehidrasyon</b>             | Glukoz/formik asit,                                                           | Al-SK                       |
|                                | 4-oxopentanoik asit                                                           | Al-(ya da Cr- ya da Fe-) SK |
|                                | 1-feniletanol/3-oksa-2, 4- difenilpentan                                      | Ti-SK                       |
|                                | 2-propanol/propen, metanol/ hidrokarbonlar                                    | Cr-SK                       |
|                                | Pentan-1 -ol/pentenler                                                        | Al/Al-SK                    |
|                                | Metanol/hidrokarbonlar                                                        | Fe/ Cr-SK                   |
|                                | 1 -butanol/buten isomerler                                                    | Ti-SK                       |
| <b>Hidroksilasyon</b>          | Fenol/dihidroksibenzenler                                                     | Ti-SK                       |
| <b>Kimyasal tepkime</b>        | Propen/eten, 2-buten, 1 -buten                                                | Mo/Al-SK                    |
|                                | Toluen/ksilen, benzen                                                         | Cr-(orAl-,Zr-)SK            |
| <b>Aromatik nitrasyon</b>      | Klorobenzen                                                                   | Fe-(yada Cr,Mn-)SK          |
| <b>Esterifikasyon</b>          | Paranitroklorobenzen, asetik asit,<br>2-metoksietanol, 2-metoksietanol asetat | Al-SK                       |
| <b>Alkilasyon</b>              | Bifenil, propen/mono-, di-, tri-, tetraalkil isomers                          | Al-SK                       |
|                                | Toluen, metanol/ksilen, trimetilbenzenler                                     | Al-SK, Ga/Al-SK             |
|                                | Benzen, propen/kümen                                                          | Al ( ya da La)/Al-SK        |
| <b>İzomerasyon</b>             | 1 -buten/iso-butan, iso-buten                                                 | Al-SK                       |
|                                | Heptan/mono-branched and                                                      | Pt/Al( ya da Zr)-SK,Pt/Zr,  |
|                                | Dibranched isomerler                                                          | Al-SK                       |
|                                | Hexanlar/2,2-(or 2,3-) dimetil-                                               | Al (ya da Zr)-asit          |
|                                | butan, 2-metilpentan                                                          | Aktifleştirilmiş-SK         |
| <b>Fischer-Tropsch sentezi</b> | CO, H <sub>2</sub> /yüksek isomerize edilmiş hidrokarbonlar                   | Ru/Al-SK                    |
| <b>Faz transfer katalizörü</b> | $\alpha$ -tosyloksiketon, NaN <sub>3</sub>                                    | Tetra metil amonyum amin    |
|                                | $\alpha$ -azidoketon alkil bromid, NaN <sub>3</sub> / alkil azid              | Br-SK                       |
| <b>Metan kazanımı</b>          | CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /sentez gazı                                | Ni/La/Al-SK                 |
| <b>Hidrojenasyon</b>           | Benzen, ksilen, mesitilen/ sikloheksan, C <sub>8</sub><br>sikloalkan          | Pt( ya da Pd)/Al-SK         |
|                                | Benzen/sikloheksan                                                            | La/Ni/Al-SK, Ni/Al-SK       |
| <b>Dehidrojenasyon</b>         | Sikloheksan/benzen                                                            | Cr-SK                       |
|                                | Kümen/ $\alpha$ -metil 1 stiren                                               | Cr-SK                       |
| <b>Aromatikleştirme</b>        | C <sub>3</sub> /benzen, C <sub>4</sub> /ksilen                                | Zn/Al-SK                    |

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Katalizör ve katalizör desteği olarak kullanıma sahip sütunlu kil üretiminde, katmanlı yapı, genişleyen kafes yapısı, yüksek katyon yer değişim kapasitesinden dolayı montmorillonit içeriği yüksek kil minerali kullanılmıştır. Çalışmada Hançılı (Çankırı) yöresinden sağlanan montmorillonit içeriği yüksek olan beyaz görümlü Hançılı Beyaz (HB) bentonit kil örneği kullanılmıştır. Kullanılan kil örneğinin Turgut Başoğlu tarafından yürütülen kimyasal analiz, katı yoğunluk, BET yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi (K.Y.K), bazal mesafe  $d_{(001)}$  ölçümleri ve analiz sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir [Turgut Başoğlu., 2004].

Çizelge 3.1. HB (Hançılı Beyaz Bentonit) kil örneğinin kimyasal özellikleri [Turgut Başoğlu., 2004]

| <b>Metal Oksitler, % Ağırlık</b> | <b>SiO<sub>2</sub></b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>MgO</b> | <b>CaO</b> | <b>Na<sub>2</sub>O</b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>d<sub>(001)</sub> değeri (oda sıcaklığı), nm</b> | <b>d<sub>(001)</sub> değeri (300°C), nm</b> | <b>Katı yoğunluk (300°C), g/cm<sup>3</sup></b> | <b>K.Y.K, meq/100 g</b> | <b>Tek nokta BET yüzey alanı (300°C), m<sup>2</sup>/g</b> |
|----------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>HB</b>                        | 74,08                  | 17,46                              | 2,64                               | 3,08       | 0,36       | 2,09                   | 0,29                  | 1,25                                                | 0,98                                        | 2,29                                           | 66                      | 56,8                                                      |

Kontrollü gözenek yapısına sahip endüstride katalizör ve adsorbent olarak kullanılabilecek, reaksiyon sıcaklığında kararlı yapıya sahip Al-sütunlu kil (Al-SK) ve bu sütunlu kil destek malzemesine, aktifliğinin artırılması için farklı vanadyum kaynaklarının farklı yöntemlerle yüklenmesi sonucu vanadyum-alüminyum sütunlu kil (V@Al-SK) numuneleri elde edilmiştir. Sentez çalışmaları ile elde edilen vanadyum-alüminyum sütunlu killer için karakterizasyon çalışmaları yürütülerek bu malzemelerin özellikleri hakkında bilgi alınmıştır.

### 3.1. Sentez Çalışmaları

Alüminyum (Al-SK), vanadyum-alüminyum sütunlu kil (V@Al-SK) katalizörlerinin sentezinde üç farklı üretim yöntemi ve iki farklı metal kaynağından yararlanılmıştır. Alüminyum sütunlu kil üretim şartlarında yalnızca pH değeri değiştirilerek Tomul, 2008 ve Turgut Başoğlu, 2004 tarafından öngörülen üretim koşullarından yararlanılmıştır. Bu katalizörlerin sentezlenmesinde (vanadyumun yapıya yerleştirilmesi) ıslak emdirme yöntemi (IE), ıslak emdirme sonrasında yıkama yöntemi (IEY), emdirme yönteminden (E) faydalanılmıştır. Vanadyum kaynağı olarak sodyum metavanadat (%99,9 NaVO<sub>3</sub> Sigma-Aldrich) ile vanadil sülfat trihidrat (%99,9 VOSO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O Merck) kaynakları kullanılmıştır. Sentez çalışmalarında elde edilen ürünler için kodlama Çizelge 3.2’de verildiği şekilde yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Ürün kodlama sistemi

| Ürün Kodlama            | Açıklaması                                                                                                   |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>HB</b>               | Hançılı Beyaz bentonit                                                                                       |
| <b>Al-SK</b>            | Al-Sütunlu Kil                                                                                               |
| <b>IE.NaV_1@Al-SK</b>   | NaVO <sub>3</sub> ile ıslak emdirme, 5ml çözeltide 1mmol V (ya da 2mmol V)/g Al-SK                           |
| <b>IEY.NaV_1@Al-SK</b>  | NaVO <sub>3</sub> ile ıslak emdirme sonrası yıkama, 5 ml çözeltide 1mmol V (ya da 2mmol V)/g Al-SK           |
| <b>E.NaV_1@Al-SK</b>    | Emdirme NaVO <sub>3</sub> ile, 200 ml çözeltide 1mmol V (ya da 2mmolV)/g Al-SK                               |
| <b>IE.VSO4_1@Al-SK</b>  | VOSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O ile ıslak emdirme, 5 ml çöz.1mmol V(ya da 2mmol V)/g Al-SK               |
| <b>IEY.VSO4_1@Al-SK</b> | VOSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O ile ıslak emdirme sonrası yıkama, 5ml çöz.1mmol V(ya da 2mmol V)/g Al-SK |
| <b>E.VSO4_1@Al-SK</b>   | VOSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O ile emdirme, 200 ml çözeltide 1mmol V(ya da 2mmol V)/g Al-SK             |

### 3.1.1. Kil mineralinin ön doyurma işlemi

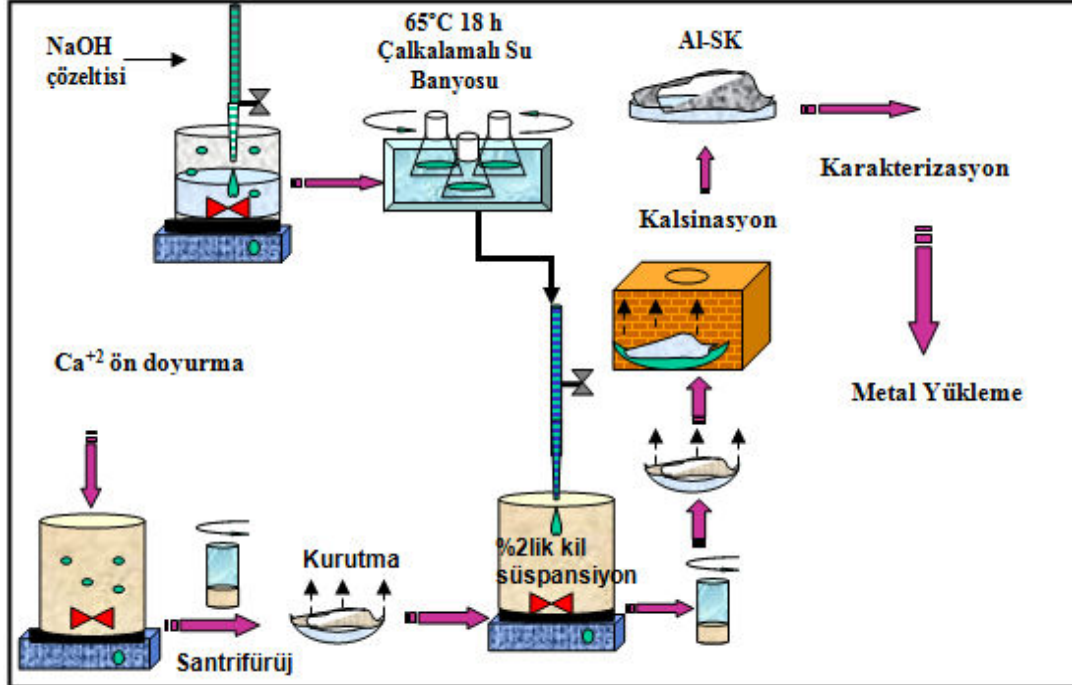
Ham kildeki sütun elemanı ile yer değiştirebilecek katyonların arttırılması ve bu katyonların tek tipte olması için, sütunlandırma işleminden önce kil numuneleri  $\text{Ca}^{+2}$  katyonuna doyurulma Turgut Başoğlu ve Tomul tarafından kullanılan yöntemden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Doyurma işlemi 1 M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi ile kil/çözelti oranı 1/11 gram kil/mL çözelti olacak şekilde alınarak, 24 saat manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu karışım yıkanarak tuz çözeltisinden uzaklaştırılmaya çalışılmıştır ve gümüş nitrat ile test edilerek klorür iyon fazlalıkları giderilinceye kadar "Sanyo Mistral 2000 R" cihazı ile yıkama yapılmış sonrasında ortam sıcaklığında kurutma gerçekleştirilmiştir. Gümüş nitrat testi ile ayrıntılı bilgi Ek-1'de verilmiştir [Tomul, 2000 ve Turgut Başoğlu, 2004].

### 3.1.2. Alüminyum sütunlu kil sentezi

Destek malzemesi olarak kil malzemesinden Al-sütunlu kil üretimi ve işlem basamakları aşağıda anlatılmıştır. Üretim Turgut Başoğlu tarafından kullanılan reçete ile yürütülmüş olup, bu çalışmada üretim şartlarında asidik katalizör özelliklerinin elde edilmesi amacıyla yönelik olarak çalışmalar pH için asidik bölgede yürütülmüştür. Kullanılan yöntemin üretim şartları Çizelge 3.3'de ve deneysel akım şeması Şekil 3.1'de verilmiştir. Sentez çalışmalarında deiyonize su kullanılmıştır. Çalışmada pH 3,8 olarak ayarlanması bir kaç damla derişik HCl çözelti ilavesi ile yapılmıştır [Vicente ve ark., 2003]. Destek malzemesi olarak Al-sütunlandırılmış kil üretiminde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasına ilişkin işlem basamakları Ek-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Alüminyum sütunlu kil için üretim şartları [Turgut Başoğlu, 2004].

|                               |                                             |
|-------------------------------|---------------------------------------------|
| Ön doyurma                    | Ca <sup>+2</sup> iyonu                      |
| SEÇ ve derişimi               | 0,4 M AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O  |
| Titrasyon hızı                | 30 ml/saat                                  |
| Olgunlaştırma Sıcaklığı       | 65 °C                                       |
| Olgunlaştırma Zamanı          | 18 saat                                     |
| Sütun elemanı çözeltisi (SEÇ) | 10 mmol/gkil                                |
| SEÇ-kil titrasyon hızı        | 125 ml/saat                                 |
| SEÇ-kil iyon değişim süresi   | 4 saat                                      |
| Kurutma sıcaklığı ve süresi   | 5 gün oda sıcaklığı                         |
| Kalsinasyon                   | 300 °C 3 saat                               |
| OH/Al                         | 2                                           |
| pH                            | Bir kaç damla derişik HCl ile 3,8 ayarlanır |



Şekil 3.1 Al-sütunlu kil üretim mekanizması

### 3.1.3. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil sentezi

Alüminyum sütunlu kil sentezi sonrasında yapıya vanadyum emdirme şartları, Vicente ve ark., ve Bahranowski ve ark., tarafından öngörülen üretim reçetesinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. 300°C sıcaklıkta kalsine edilen Al-SK örneğinin yapısına vanadyum metali; emdirme (E), ıslak emdirme (IE), ıslak emdirme sonrası yıkama (IEY) yöntemleri kullanılarak gösterilmektedir. Bu işlem basamakları Şekil 3.2.'de anlatılmaktadır. Vanadyum kaynağı olarak sodyum metavanadat ( $\text{NaVO}_3$ ) ve vanadil sülfat trihidrat ( $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır [Vicente ve ark., 2003 ve Bahranowski ve ark., 1996]. Vanadyum kaynağı yüklemesi ıslak emdirme ile üretimde 5 ml çözeltide 1 mmol vanadyum ( $\text{NaVO}_3$ )/gAl-SK veya 5 ml çözeltide 2 mmol vanadyum/gAl-SK olarak kullanılmıştır. Emdirme yönteminde içerisinde 1 mmol veya 2 mmol metal içeren 200 ml çözelti 1 gram sütunlu kil ile işleme tabi tutulmuştur. Metal emdirme ve kurutma işleminden sonra kalsinasyon işlemi 300°C ve 500°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi sonrasında üretilen malzemelerin yapısal ve katalitik özelliklerinin incelenmesi için karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Sütunlu kile metal yükleme işlem basamakları Şekil 3.2'de verilmektedir.

#### Islak emdirme yöntemi (IE)

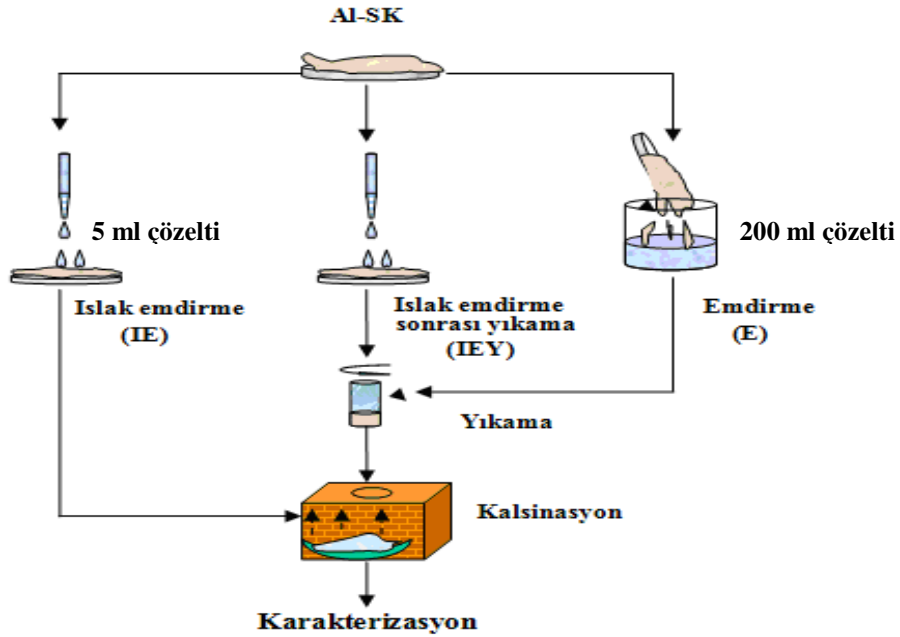
5 mL 1 mmol  $\text{NaVO}_3$  veya 5 mL 1 mmol  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi (bir diğer uygulamada 5ml çözeltide mol oranı 2mmol olacak şekilde ayarlanmıştır) 300°C de kalsine edilmiş 1g Al sütunlu kil üzerine damla damla örneğin tamamı ıslanıncaya kadar damlatıldıktan sonra 100°C sıcaklıkta etüvde 15 dakika kurutulmuştur. Bu işlem üç kez tekrarlanarak 5 mL metal çözeltisinin tamamı Al-SK ya emdirilmiştir (Şekil 3.2). Metal emdirme adımından sonra etüvde 100°C sıcaklıkta 30 dakika kurutulmuş ve örneklerin 300°C ya da 500°C de 3 saat kalsine işlemi gerçekleştirilmiştir [Vicente ve ark., 2003]

### Islak emdirme sonrasında yıkama yöntemi (IEY)

5 mL 1 mmol  $\text{NaVO}_3$  veya 5 mL 1 mmol  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinden (bir diğer uygulamada 5ml çözeltide mol oranı 2mmol olacak şekilde ayarlanmıştır)  $300^\circ\text{C}$  de kalsine edilmiş 1g Al sütunlu kil üzerine damla damla örneğin tamamı ıslanincaya kadar damlatıldıktan sonra  $100^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde 15 dakika kurutulmuştur. Bu işlem üç kez tekrarlanarak 5 mL metal çözeltisinin tamamı Al-SK ya emdirilmiştir (Şekil 3.2). Metal emdirme adımından sonra etüvde  $100^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 30 dakika kurutulmuş örnekler daha sonra deiyonize su ile sodyumlarından veya sülfatlarından uzaklaştırılincaya kadar santrifürij yapılarak yıkanmıştır. Sülfat uzaklaştırması  $\text{BaCl}_2$  çözeltisi ile test ve sodyum uzaklaştırılması  $\text{AgNO}_3$  ile test ile kontrol edilmiştir. Bu testlerin yöntemi Ek-1’de verilmektedir. Dört gün oda sıcaklığında kurutulan malzemeler  $300^\circ\text{C}$  ve  $500^\circ\text{C}$  de 3 saat süre ile hava ortamında kalsine edilmiştir [Vicente ve ark., 2003, Bahranowski ve Serwicka, 1993].

### Emdirme yöntemi (E)

200 mL 1 mmol  $\text{NaVO}_3$  veya 200 mL 1 mmol  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltisine (bir diğer uygulamada 200 ml çözeltide mol oranı 2mmol olacak şekilde ayarlanmıştır) kalsine edilmiş 1 g Al-SK üzerine ilave edilerek süspansiyon  $50^\circ\text{C}$  de 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır [Yang ve ark., 1998]. Elde edilen ürün deiyonize su ile sodyumlarından veya sülfatlarından uzaklaştırılincaya kadar santrifürijle yıkandıktan sonra dört gün oda sıcaklığında kurutulup  $300^\circ\text{C}$  ve  $500^\circ\text{C}$  de sıcaklıklarda 3 saat kalsine edilmiştir. Uzaklaştırma işlemi  $\text{BaCl}_2$  ve  $\text{AgNO}_3$  testleri ile kontrol edilmiştir. [Vicente ve ark., 2003, Turgut Başoğlu, 2004]. Sentezlenen ürünlerin kodlamaları için Çizelge 3.2’ye bakınız.



Şekil 3.2. Alüminyum sütunlu kile vanadyum metalinin yüklenmesi

### 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Ham kilden alüminyum sütunlu kil olarak sentezlenen ve sonrasında yapısına vanadyum metali yüklenen sütunlu kil numunelerinin yüzey ve yapısal özellikleri, termal özellikleri, kimyasal ve katalitik özelliklerinin belirlenmesi için yürütülen karakterizasyon çalışmaları aşağıdaki bölümlerde anlatılmıştır.

#### 3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

Sentezlenen numunelerin kristal yapısı ve katmanlar arası mesafenin belirlenmesinde X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılmıştır. X-ışını kırınım desenleri, 0,02 adım aralığında ve 0,25 (2 $\theta$ /s) tarama hızında dalga boyu 0,15406 nm olan “CuK $\alpha$  ışın kaynaklı Philips PW 3040 Difraktometre” ile elde edilmiştir. Alüminyum sütunlu kilin karakteristik piklerinin belirlenmesi ve yapıya yerleştirilen metal kaynaklarının Al-sütunlu kil içerisindeki oluşumlarını gözlemek için numunelerin 2 $\theta$ ’da 2° ile 70° arasında kırınım desenleri alınmıştır. X-ışını kırınım desenlerinden karakteristik özelliklerin belirlenme yöntemi Ek 2’de verilmiştir.

### 3.2.2. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

Sentezler sonrasında elde edilen numunelerin yüzey alan, gözenek boyut dağılımı hakkında bilgi azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak elde edilmiştir. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon çalışması “Quantochrome Autosorp 1C Fiziksel Adsorpsiyon Cihazı” ile yürütülmüştür. Etüvde 100°C’de 5 saat bekletilen numuneler, cihazda analiz öncesi  $10^{-7}$  basıncında ve 300°C’de bekletilerek degaz işlemi yapılmıştır. Daha sonra analiz kısmına alınarak sıvı azot sıcaklığında  $10^{-7} < P/P_0 < 0,99$  kısmı basınç aralığında analiz gerçekleştirilir. Elde edilen verilerle malzemelere ait izoterm grafikleri, yüzey alan hesaplamaları, gözenek hacim hesaplamaları, gözenek boyutu dağılımları gibi bilgiler elde edilmiştir. Verilerle farklı yöntemlerin uygulandığı hesaplama yöntemleri Ek-3’de verilmiştir.

### 3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin yüzeylerine yüksek çözünürlüklü elektron ışınları gönderilerek partikül yapısı, metallerin yüzeyde dağılımı, yüzey yapısı “JSM Jeol 6060 Taramalı Elektron Mikroskobu” ile taranarak yüzey görüntüleri çekilmiştir. Toz numuneler etüvde 100°C’de bir süre bekletildikten sonra, görüntüler 1500 ve 2000 büyütmelerinde 25 kV gücünde alınmıştır.

### 3.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Alüminyum sütunlu kilin katmanlı yapısı, vanadyum metalinin alüminyum sütunlu kil örneklerindeki dağılımı ve metal kaynaklarının yapıya yerleşiminin gözlenmesi TEM analizi gerçekleştirilmiştir. TEM analizi Al sütunlu kil için, “JEOL-3010 300kVA Cihazı” ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örnekleri için, “TESLA BS 500kVA and Jeol JEM 1010 with Mega View III CCD Camera Cihazı” ile gerçekleştirilmiştir. Görüntüler 10, 20, 50 nm olarak farklı büyütmelerde çekilmiştir. Bir vial içerisine konulan isopropil alkol çözeltisine az miktarda toz numune konularak ultrasonik banyoda 20 dk. dispersiyon yapılmıştır. Alkol içinde dağılmış

heterojen karışımdan mikropipet yardımı ile çok az miktarda örnek alınarak karbon kaplı gride damlatılarak alkol uzaklaşınca kadar oda koşullarında kurutma gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminden sonra TEM cihazının analiz kabına konularak örneklerin görüntüsü alınmıştır.

### **3.2.5. Enerji saçılım spektrometresi (EDS/EDAX)**

Kalitatif olarak X-ışını elementel analizi “JSM Jeol 6060 Taramalı Elektron mikroskopuyla bir arada çalışan Enerji Saçılım Spektrometre Cihazı” kullanılarak yapılmıştır. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil örnekleri için yapıda bulunan metal oksitlerinin kütlece yüzde olarak miktarları belirlenmiştir. Bir örnek için (vandil sülfat kaynağı ile emdirme yapılmış (E.VSO4\_1@Al-SK) numune için) deneylerin tekrarlanabilirliğini adına EDAX analizi Ametek marka “EDAX 30,00 KV 136,27 resolution, SUTW-SAPPHIRE detector” cihazı ile yapılmıştır. EDS analizleri ile birlikte örneklerin elementel dağılım MAP haritaları da alınmıştır. MAP haritaları ile elementel olarak metallerin kilin içinde dağılımları hakkında bilgi edinilmiştir.

### **3.2.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisi/Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (XPS/ESCA)**

X-ışını fotoelektron spektroskopisi malzemelerin kantitatif olarak atomik kompozisyonu ve kimyası hakkında bilgi vermektedir. Bu teknikte numunenin yüzeyinden 50-70 Å derinliklerine kadar ulaşılarak ölçümler yapılabilmektedir. Çalışmada XPS analizleri “SPECS ESCA sistem Mg/Al Çifte Anod ve EA 200 Çok Kanallı Detektör (MCD)” ile gerçekleştirilmiştir. Bağlanma enerjisi olarak 284,5 eV olan karbon karbon bağları referans olarak alınmıştır. Vanadil sülfat kaynağı ile emdirme yapılmış (E.VSO4\_1@Al-SK) numune argon ile süpürme yapılarak analizi gerçekleştirilmiştir. Diğer numuneler ise, hava ortamında analiz edilmiştir.

### 3.2.7. Fourier dönüşüm infrared spektrumları (FTIR)

Sentezlenen numunelerin yüzey asitliği hakkında bilgi edinmek için “Bruker Vertex 70/70v FT-IR Spektrofotometre Cihazı” ile 16 tarama sayısı ve  $4\text{cm}^{-1}$  çözünürlük şartlarında ölçümler alınmıştır. Katalitik aktif merkezlerin yapı içerisindeki dağılımı hakkında bilgi almak için, orijinal kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum yüklenmiş Al-sütunlu kil numunelerinden toz halinde KBr oranı, 1mg numune/100mg KBr olacak şekilde spektrumları alınmıştır. Ayrıca vakumlu desikatör içine konulan toz numunelerine yedi gün boyunca oda sıcaklığında piridin adsorplanması sağlandıktan sonra oda sıcaklığı ve sonrasında 150-450°C arasında 50°C’lik sıcaklık artışıyla FTIR spektrumları aynı örnek için ardışık olarak alınmıştır. Numunelerin 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları aralığında verdikleri geçirgenlik pikleri izlenmiştir.

### 3.2.8. Termal gravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA/DTA)

Sentezlenmiş numunelerdeki ısı davranışları “Setaram Simultaneous TG/DTA Cihazı” ile hava ortamında, 30-1000°C sıcaklık aralığında 5°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir. Üretim sonrası kalsinasyon işlemi yapılmamış yalnızca oda sıcaklığında iki gün kurutulmuş Al bentonit için ayrıca 100°C de 2 saat bekletme ve 300°C’de 2 saat bekletme işlemleri de yapılarak ölçümler yapılmıştır. Bu ölçümlerle numunede sıcaklık artışıyla meydana gelen ağırlık kaybı ve enerji değişimleri belirlenmiştir.

Örneklerin katalitik aktivitesinin testi için basit olması nedeniyle CO-oksidasyonu yürütülmüştür. Katalitik uygulama testi yöntemi ve sonuçları Ek-8’de verilmiştir.

#### 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Endüstride özellikle adsorpsiyon çalışmalarında killer aktif olarak uygulama alanına sahip olan malzemelerdir. Bu malzemelerin sahip olduğu avantajların yanında şişme ve tersinir olarak büzülme gibi dezavantajları da vardır. Bu dezavantajın ortadan kaldırılması için gözenekleri kontrol altına alınabilen, katalizör veya katalizör desteği olarak kullanılabilen sütunlu kil üretimine doğru bir eğilim olmuştur. Sütunlu killer yüksek yüzey alanına, homojen gözenek boyut dağılımına, termal kararlılığa sahip olmasının yanı sıra yapısına homojen ve yeterli miktarda katalitik aktif merkezlerin yerleştirilebilmesi gibi avantajlara da sahiptir.

Çalışmalarda kararlı bir yapı göstermesi, kontrol altına alınabilen gözenek boyutlarına sahip olan Al-sütunlu kilin katalizör desteği olarak üretilmiştir. Al-sütunlu kil üretimi Turgut Başoğlu ve Tomul üretim reçetesi kullanılarak pH farklı kullanılarak [Vicente, 2003] gerçekleştirmiştir. Al-sütunlu killer termal davranışı bakımından iyi bir malzeme türü olmasına rağmen katalitik uygulamalarda yeteri kadar aktif olmayan bir yapı göstermektedir. Al-sütunlu killerin katalitik uygulamalarda aktivitesini yükseltmek için yapıya metal kaynaklarının yüklenmesi yoluna gidilmiştir. Vanadyum, oksidasyon reaksiyonlarında aktiflik gösteren bir geçiş metal olması ve sütunlu killere uygulanmasında yeterince üzerine araştırma yapılmamış bir metal olmasından dolayı metal kaynağı olarak seçilmiş ve çalışmalar bu yönde sürdürülmüştür.

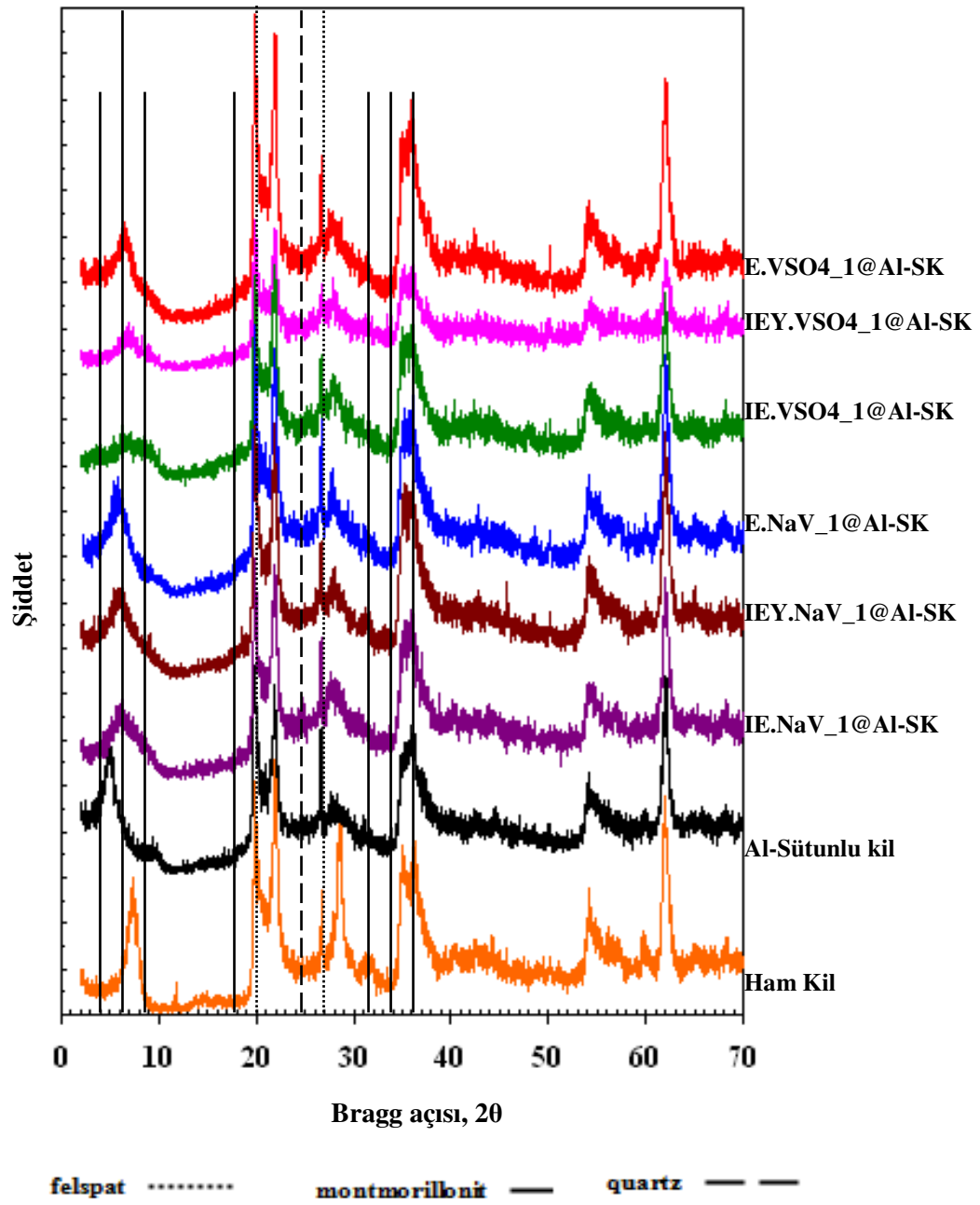
Yapılan çalışmada üç farklı yöntem (ıslak emdirme, ıslak emdirme sonrasında yıkama, emdirme) uygulanarak ve iki farklı vanadyum kaynağı ( $\text{NaVO}_3$  ve  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) kullanılarak sentez çalışmaları yürütülmüştür. Sentez sırasında farklı vanadyum oranları (çözeltide 1mmol V/g Al-sütunlu kil veya çözeltide 2mmol V/g Al-sütunlu kil) ve farklı kalsinasyon sıcaklıkları ( $300^\circ\text{C}$  ve  $500^\circ\text{C}$ ) da denenerek sentezler gerçekleştirilmiştir. Alüminyum sütunlu kilin yapısına vanadyum metalinin yüklenmesi için katmanları arasının açık kalması gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bu katmanlarda çökme, deformasyon meydana gelebileceği için Al-sütunlu kilin sentezi sonrası  $300^\circ\text{C}$  kalsinasyon sonrası yapıya vanadyum metali

yüklendikten sonra 300°C ve 500°C’de kalsinasyon işlemi yürütülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte diğer parametrelerin sentezlenen malzemelerin, yapısal, kimyasal ve termal özelliklerine etkisinin belirlenebilmesi için ise kapsamlı karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Numunelere ait fiziksel (yapısal) özelliklerin belirlenmesi için X-ışını kırınım deseni, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, SEM ve TEM analizleri, kimyasal ve katalitik özelliklerinin belirlenmesi için EDS analizi, MAP haritası, FTIR analizleri termal özelliklerin belirlenmesi için de TGA/DTA analizleri yapılmıştır.

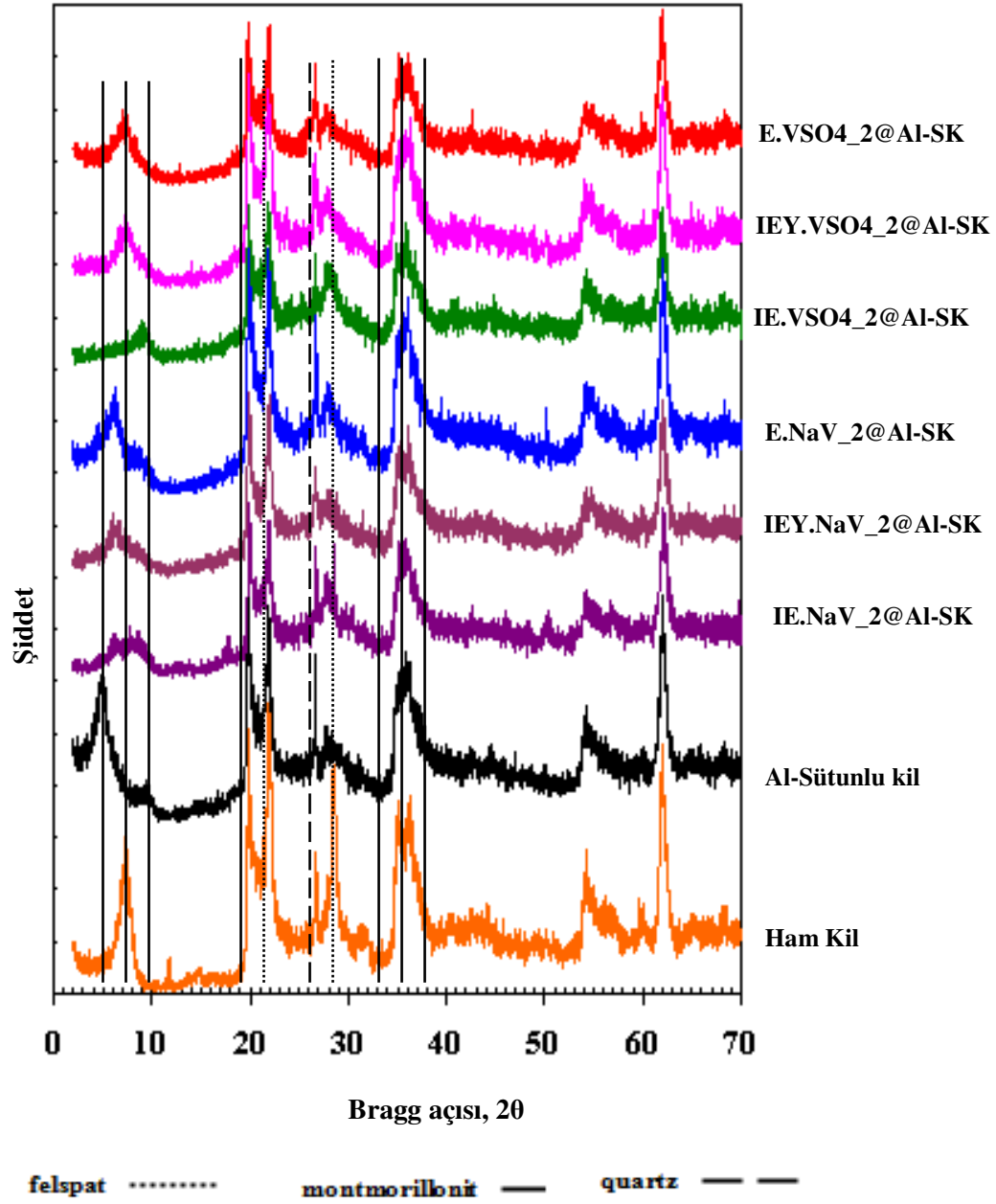
#### 4.1. X-Işını Kırınım Desenleri

Orijinal kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum ile aktifleştirilmiş vanadyum-alüminyum-sütunlu kile ait X-ışını kırınım desenleri, 2-70° arasındaki yansıma açısında (2 $\theta$ ) alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1-Şekil 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de kil numunelerinin katmanlar arası mesafesi ve yansıma açıları. Şekil 4.3’de ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerine ait yansıma açısı (2 $\theta$ ) 2-10° arasındaki X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. Kil örneklerine ait piklerin karşındaki yansıma açılarından yararlanarak Bragg yasası ile hesaplanmış olan katmalar arası mesafesi  $d_{001}$  Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Kil örneklerinde (2 $\theta$ ) 6,5°, 19,8°, 26,7°, 27,5°, 30,6° açılarında montmorillonitin karakteristik pikleri görülmektedir. Bunların yanında yansıma açısının 20° ve 27° olduğu yerlerde feldspat 25°’de ise quartz için karakteristik pikleri gözlenmektedir. Kil numunelerine vanadyum yüklenmesi sonrasında vanadyumun literatüre göre yapıda V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AlVO<sub>4</sub>, VO<sub>2</sub> formlarında bulunduğu belirlenmiştir [Vicente, 2003 ve Bahranowski ve Serwicka, 1993]. Vanadyumlu bileşenlerin yansıma açıları ile montmorillonitin karakteristik yansıma açılarının verdiği pikler Çizelge 4.1’de görüldüğü şekilde birbirine ile çakışmaktadır. Bu nedenle, vanadyumlu bileşenlerin pikleri çok belirgin olarak ayırt edilememiştir.



Şekil 4.1. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil (1 mmol vanadum/gr kil) örneklerine ait 2-70° arasında elde edilen X-ışını kırınım desenleri



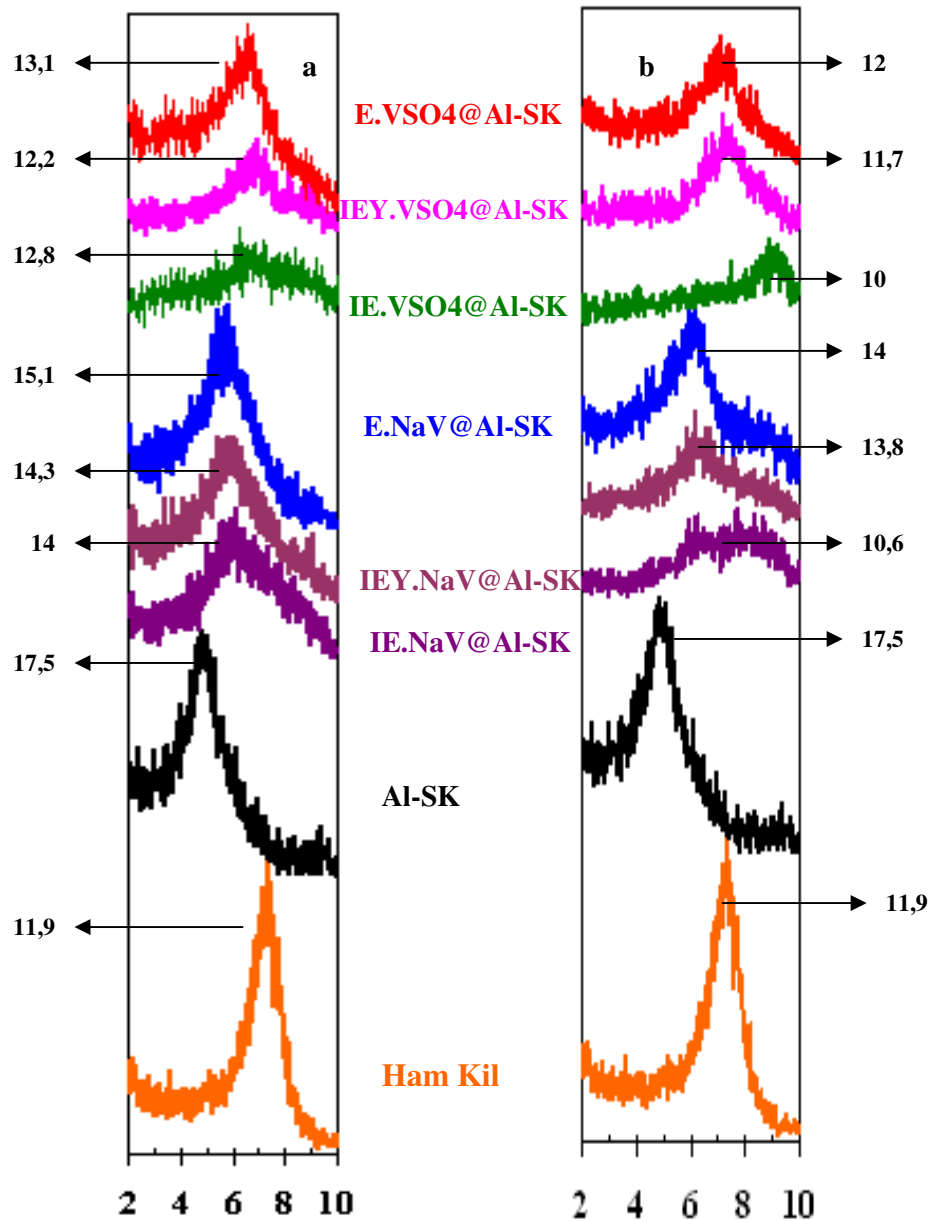
Şekil 4.2. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil (2 mmol vanadum/gr kil) örneklerine ait 2-70° arasında elde edilen X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.1’de Kil numunelerinin katmanlar arası mesafesi ve yansıma açıları

| Katmanlar arası mesafe<br>(Å) -Yansıma açısı (2 $\theta$ ) | Bileşenler     |                               |                 |                   |
|------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|
|                                                            | Montmorillonit | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | VO <sub>2</sub> | AlVO <sub>4</sub> |
| D <sub>1</sub> - 2 $\theta_1$                              | 13,6 - 6,5°    | 4,33 - 20,5°                  | 3,39 - 26,2°    | 2,93 - 30,5°      |
| D <sub>2</sub> - 2 $\theta_2$                              | 4,47 - 19,8°   | 2,88 - 30,9°                  | 2,65 - 33,8°    | 2,18 - 41,34°     |
| D <sub>3</sub> - 2 $\theta_3$                              | 3,34 - 26,7°   | –                             | 4,35 - 20,4°    | 12,52 - 7,10°     |
| D <sub>4</sub> - 2 $\theta_4$                              | 3,23 - 27,5°   | –                             | –               | –                 |
| D <sub>5</sub> -2 $\theta_5$                               | 2,92 - 30,6°   | –                             | –               | –                 |

Ham kil örneğinin XRD grafiğinden (Şekil 4.3) 001 düzlemi için yansıma açısı 7,5° olarak belirlenmiş ve Bragg yasası ile yapılan hesaplama sonucunda (Ek-2) bazal aralık ( $d_{001}$ ) 11,9 Å olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Ham kil örneğinin katmanları arasının açılmasıyla elde edilen Al- sütunlu kil örneğinin yansıma açısında azalma gözlenmiş ve bu değer 5,32° olarak belirlenmiştir, bazal aralık ise 17,5 Å olarak hesaplanmıştır. Al-sütunlu kil örneği için elde edilen bu sonucun literatürde yapılan çalışmalarla (Başoğlu, 2003 ve Vicente ve ark., 2003) tutarlı olduğu gözlenmiştir. Yang’ın çalışmasında 300 °C’de kalsine edilmiş B/M oranı 2,0 olan Al-SK için  $d_{001}$  değeri 17,8 Å olarak bulunmuştur [Yang., 1998]. Alüminyum sütunlu kile vanadyum metal yüklemesi yapılan numunelerde üretim şartlarına bağlı olarak pik şiddetlerinde ve kristal yapıda bazı değişimler gözlenmiştir. Çizelge 4.2’de yer alan sonuçları XRD pik şiddetlerinin Al-sütunlu kilden, emdirme, ıslak emdirme sonrasında yıkama ve ıslak emdirme yapılmış numunelere doğru sırasıyla azalma ve kristal yapıda bozulmalar meydana geldiğini göstermektedir. Sodyum metavanadat kaynağı kullanılarak 1mmolV/gkil oranında emdirme yapılmış örnekte (E.NaV\_1@Al-SK), aynı metal kaynağı ve oranı ile ıslak emdirme sonrası yıkama yöntemi ile sentezlenmiş örnekte (IEY.NaV\_1@Al-SK) ve yine diğer parametreler (vanadyum miktarı, vanadyum kaynağı, kalsinasyon sıcaklığı,) sabit kalmak üzere ıslak emdirme ile sentezlenmiş örnekte (IE.NaV\_1@Al-SK) Al-sütunlu kile göre pik şiddetinde bir azalma olduğu ve sırasıyla yansıma açılarının 5,94; 6,18; 6,26° olarak düşük değerlere kaydığı ve buna bağlı olarak  $d_{001}$  değerinin de azaldığı gözlenmiştir.

Metal kaynağı olarak vanadil sülfat trihidrat kullanıldığında ise, aynı şekilde 1mmolV/g.kil oranında emdirme yapılmış örnekte (E.VSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK), diğer parametreler sabit kalmak üzere ıslak emdirme yapılmış örnekte (IE.VSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK) Al-sütunlu kile göre pik şiddetinde azalma olduğu kristal yapıda bozulmalar meydana geldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil a) 1 mmol vanadyum/gr kil ve b) 2 mmol vanadum/gr kil örneklerine ait 2-10° arasında elde edilen X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.2. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil (1 ve 2 mmolvanadum/gr kil) örneklerine ait Bragg yasası ile hesaplanan  $d_{001}$  değerleri

| Numune          | $d_{001}(\text{\AA})$  |                        |
|-----------------|------------------------|------------------------|
|                 | (1 mmol vanadyum/gkil) | (2 mmol vanadyum/gkil) |
| Ham Kil         | 11,9                   |                        |
| Al-SK           | 17,5                   |                        |
| IE.NaV_@Al-SK   | 14,0                   | 10,6                   |
| IEY.NaV_@Al-SK  | 14,3                   | 13,8                   |
| E.NaV_@Al-SK    | 15,1                   | 14,0                   |
| IE.VSO4_@Al-SK  | 12,8                   | 10,0                   |
| IEY.VSO4_@Al-SK | 12,2                   | 11,7                   |
| E.VSO4_@Al-SK   | 13,1                   | 12,0                   |

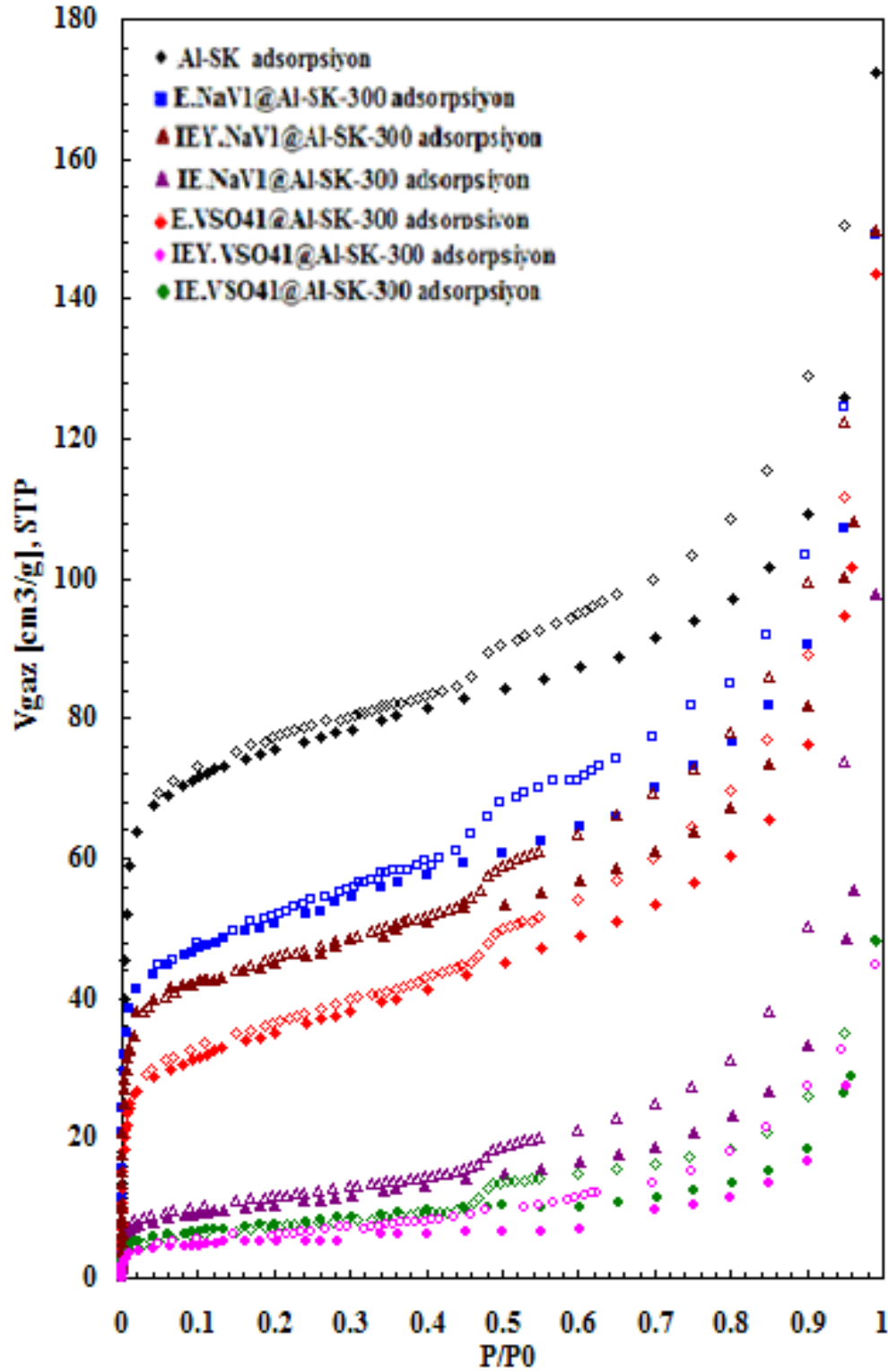
Vanadil sülfat trihidrat metal kaynağının kilin yapısına daha çok yerleşmesi sonucunda pik şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Vanadil sülfat trihidrat metal kaynağının sodyum meta vanadat kaynağına göre Al-sütunlu kil pik şiddetinde daha çok azalmaya ve kristal yapıda daha çok bozulmaya neden olduğu gözlenmiştir. Al-sütunlu kile metal yüklemesinde genel olarak katmanların arasına vanadyumun yerleşmesi boşlukların kapanmasına bağlı olarak katmanlar arası mesafede ve pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Kile yüklenen vanadyum metalinin miktarının artmasıyla pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Özellikle IE.VSO<sub>4</sub>\_2@Al-SK numunesinde vanadil sülfat trihidrat kullanılması, ıslak emdirme yöntemi uygulanması, 2 mmol vanadyum/gkil yüksek oranda yapıya metal yüklenmesinden dolayı katmanlar arasındaki mesafe 10 Å kadar düşerek ve kristal yapı bozulmasına yol açmıştır. Bu durumun yıkama yapılarak IEY.VSO<sub>4</sub>\_2@Al-SK numunesinde iyileştirildiğini ve emdirme ile E.VSO<sub>4</sub>\_2@Al-SK katmanlar arası mesafenin numunelerde sırasıyla 11,7 Å ve 12,0 Å kadar çıktığı gözlenmiştir. Sodyum metavanadat kullanılan numunelerde ise yansıma açısının yaşı emdirilmiş numuneden emdirme yapılmış numuneye göre sırasıyla 6,26 ve 5,96° olarak azaldığı bununla ters orantılı olarak bazal mesafenin 10,6 Å'dan 14,0 Å'a arttığı gözlenmiştir.

## 4.2. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

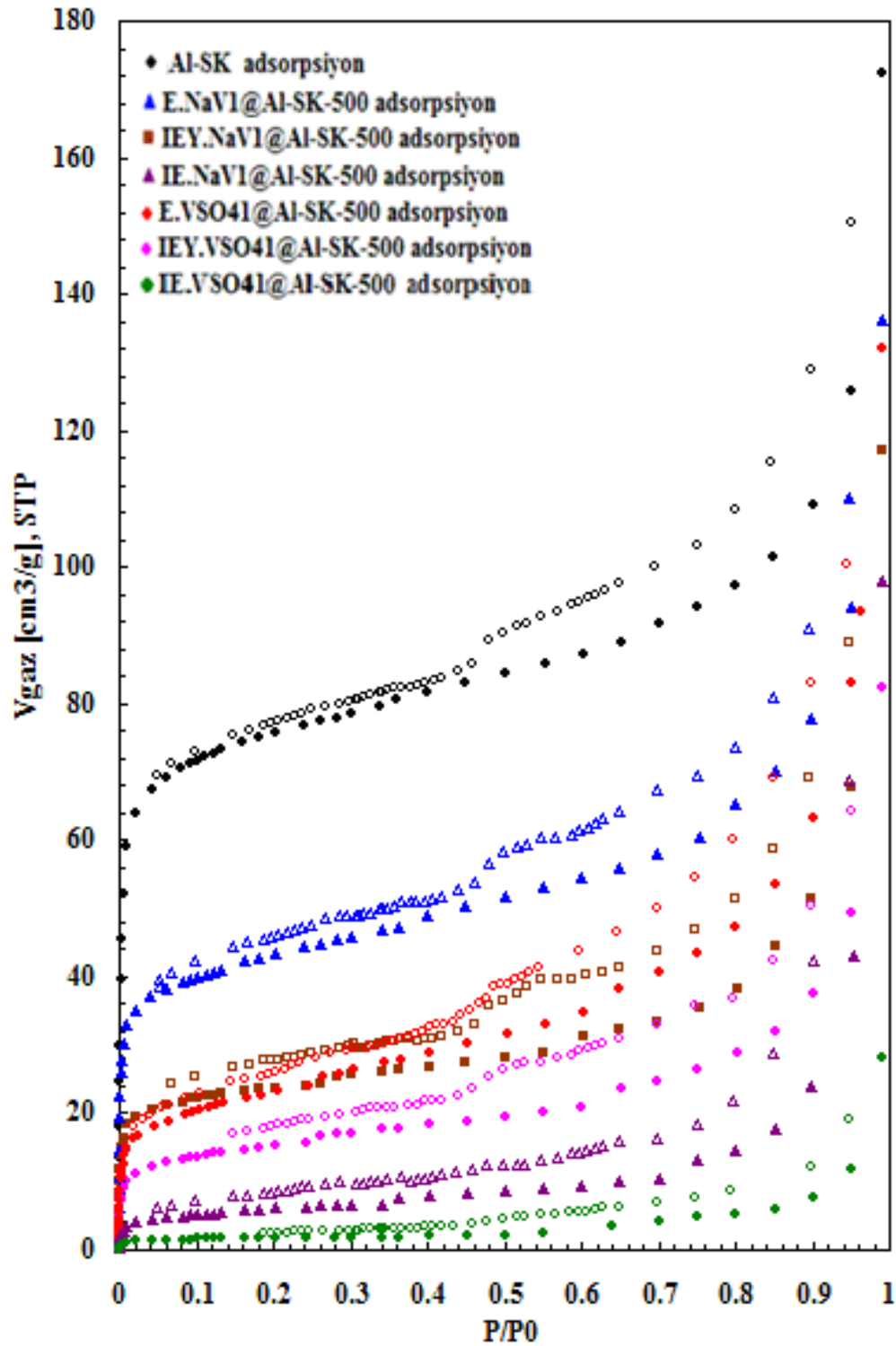
Sentez sonrası elde edilen alüminyum sütunlu kil (Al-SK) ve alüminyum sütunlu kile farklı metal kaynakları ( $\text{NaVO}_3$  ve  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ve farklı şekilde katalizör elde etme yöntemleri uygulanarak (ıslak emdirme, ıslak emdirme sonrası yıkama, emdirme yöntemleri) elde edilen vanadyum-alüminyum sütunlu kil ( $\text{V@Al-SK}$ ) örnekleri  $300^\circ\text{C}$  ve  $500^\circ\text{C}$  olmak üzere iki farklı kalsinasyon sıcaklığında kalsine edildikten sonra 77 K sıvı azot sıcaklığında azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi deneyleri gerçekleştirilmiş ve bu izoterm grafikleri Şekil 4.4’de ve Şekil 4.5’te verilmiştir. Bu izotermi yorumlanması ile elde edilen yapısal özellikler, adsorpsiyon desorpsiyon verilerinden yararlanarak numunelerin yüzey alanları, gözenek hacim değerleri, gözenek boyut dağılımları başlıklar halinde anlatılmış ve hesaplamalar çizelgelerde verilmiştir.

### İzoterm davranışları ve hacim-kalınlık (V-t) grafikleri

$300^\circ\text{C}$  ve  $500^\circ\text{C}$ ’de kalsine edilmiş Al-SK ve  $\text{V@Al-SK}$  örneklerinin 77 K’de adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.4’te ve Şekil 4.5’te sırasıyla yer almaktadır. Bu grafiklerden yola çıkarak izotermi BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasına göre IV. tip izoterm sınıfına girdiğini ve mezo gözenekler içeren mikro gözenekli malzeme özelliğinde olduğu literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir [Gil ve Gandia, 2003]. İzotermi bakıldığında düşük kısmı basınç bölgesi olan mikrogözenek bölgesinde ( $P/P_0 < 0,01$ ) mikrogözeneklerin varlığı ve artan basınç bölgelerinde ise ( $P/P_0 > 0,3$ ) mezo gözeneklerin yapıdaki varlıkları görülmüştür.  $P/P_0$ ’ın 0,96 olduğu değerde adsorblanan gaz hacmi Al-sütunlu kil için adsorplanan gaz hacmi  $126 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $P/P_0$ ’ın 0,01 olduğu bölge de adsorblanan gaz hacmi  $59 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. 300°C’de kalsine edilmiş alüminyum ve vanadyum- alüminyum sütunlu kil örneklerinin 77 K’de azot ads/des. izotermeleri (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon)



Şekil 4. 5. 300°C’de alüminyum sütunlu kil ve 500°C’de kalsine edilmiş vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin 77 K’de azot ads/des. izotermi (dolu semboller: adsorpsiyon; boş semboller: desorpsiyon)

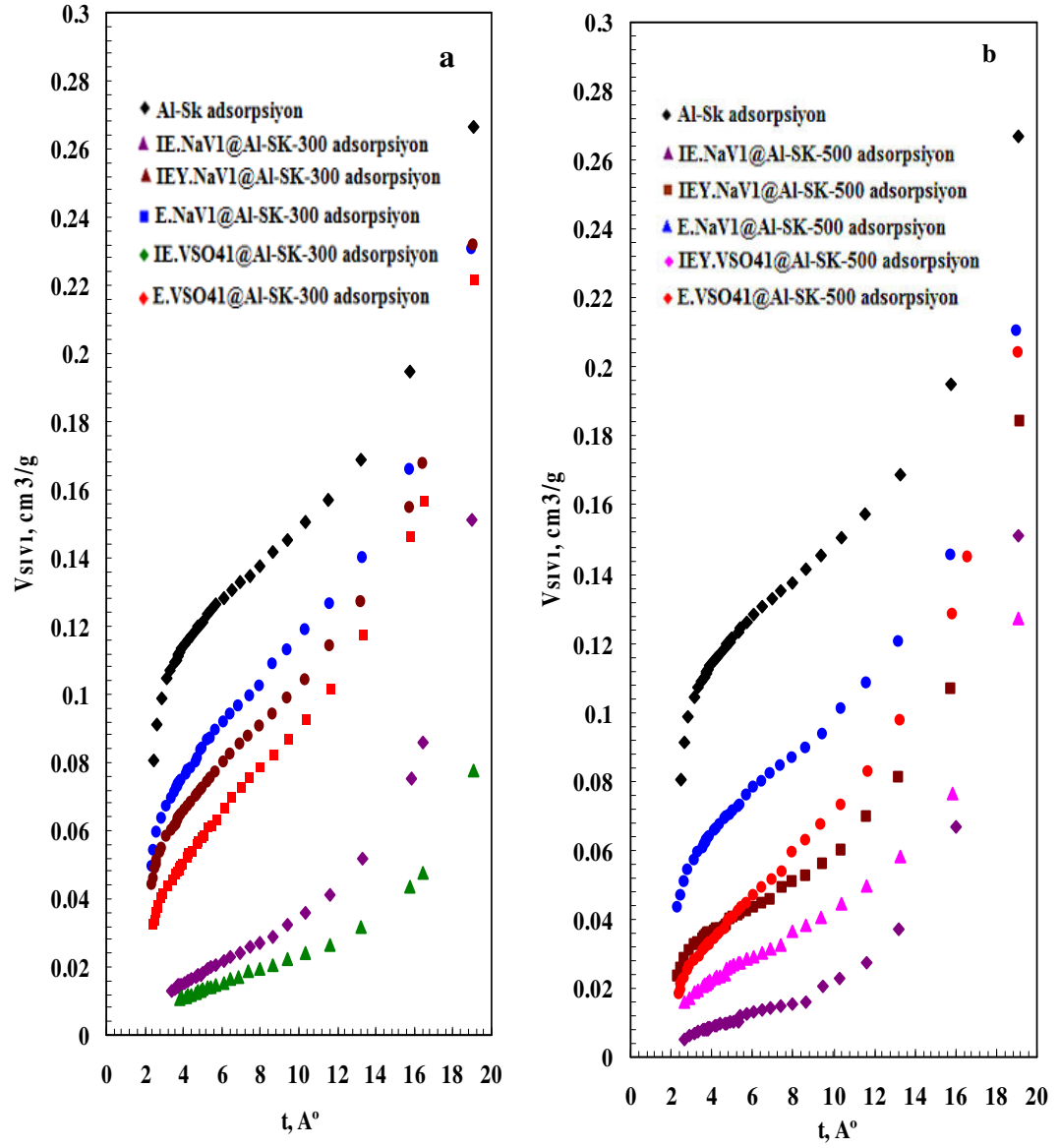
Mikro gözeneklerde gözenek duvarlarına yoğunlaşma ile adsorbsiyon ve gözenek duvarlarından buharlaşma ile desorbsiyon aynı mekanizma ile meydana gelirken mezo gözeneklerde bu iki fiziksel olay farklı yolların takip edilmesi ile yer almaktadır. Bu yüzden de mezo gözenek bölgesinde ( $P/P_0 > 0,3$ ) adsorbsiyon ve desorpsiyon izotermeleri arasında bir histeresis oluşumu gözlenir [Lowell ve Shields., 1984]. İzotermelerin  $P/P_0 \sim 0,4$  bölgesinden itibaren histeresis oluşumu gözlenmiştir. Yapıya metal yüklenmesiyle Al-sütunlu kile göre diğer numunelerde histeresis aralığında daralma gözlenmiştir (Şekil 4.4, Şekil 4.5). Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla ( $300^\circ\text{C}$ 'den  $500^\circ\text{C}$ 'ye) gözenek boyutları da arttığı ve mezo gözenekliliğe doğru bir eğilim olduğu yani mikrogözeneklerin sıcaklık artışıyla parçalanarak diğer mikrogözenekler ile birleşip mezo gözenekli yapının arttığı gözlenmiştir.

Alüminyum sütunlu kilin mikro gözenekli bir yapı sergilediği ve metal yüklenmesi ile mikro gözenekliliğin azaldığı gözlenmektedir (Şekil 4.4, Şekil 4.5). Islak emdirme yapılmış örneklerin gözenekleri metal iyonları ile dolduğu için mikro gözenek ve mezo gözenek hacimleri emdirme yapılmış örneklerle göre oldukça azalmıştır. Islak emdirme sonrasında yıkama yapılması ile gözeneklerdeki fazla metalin uzaklaştırılması ile ıslak emdirme yöntemine göre mikro gözeneklilikte artış gözlenmiş ve emdirme yapılmış örnekte ise daha yüksek değerler vermiştir.  $P/P_0 < 0,01$  değeri için kullanılan metal kaynaklarından vanadil sülfat trihidrat ( $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) yapıya sodyum meta vanadattan ( $\text{NaVO}_3$ ) daha çok yerleştiği için mikro gözeneklilikte azalma meydana getirmiştir. Vanadil sülfat ile ıslak emdirme yapılmış örneğin (IE.VSO<sub>4</sub>1\_Al-SK) mikro gözenekliliği ve toplam gözenek hacmi en düşük değerde olmasına karşın, sodyum metavanadatla emdirme yapılmış örnekte Al-sütunlu kil desteğinden sonra en yüksek mikro gözeneklilik ve toplam gözenek hacim değerlerinde olduğu gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı mikrogözeneklerin kaybolmasına neden olduğu için  $300^\circ\text{C}$ 'den  $500^\circ\text{C}$ 'ye numunelerde mikro gözeneklilikte azalma gözlenmiştir.

$300^\circ\text{C}$ 'de Al-sütunlu kil  $300^\circ\text{C}$ 'de ve  $500^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin V-t grafikleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Hesaplamalar  $0,35 < P/P_0 < 0,96$  kısmi basınç aralığındaki azot adsorbsiyon

verilerinden yararlanarak oluşturulmuş. V-t grafiğinden (sıvı tabaka kalınlığına karşı adsorblanan sıvı azot hacim grafiği) hesaplanmasında kullanılan metotlara ait ayrıntılı bilgi Ek-3'de verilmiştir. V-t grafikleri azot adsorbsiyon izotermelerinin şekilleri ile benzerlik gösterdiği için “de Boer” denklemi ile hesaplanan tabaka kalınlıkları kullanılarak oluşturulmuştur. Örneklerin çoğunluğu için, grafik üç doğrusal bölgenin (üç bölgeli doğrusal davranış) yer aldığını göstermektedir. Sentezlenen numunelerin mikro gözeneklilikleri hakkında bilgi yanında mikro gözenek yüzey ve dış yüzey alanları hesabında V-t grafiklerinden (t-metot) faydalanılmıştır.

Şekil 4.6'da görülen üçlü doğrusal bölgenin ilk bölgesinin (tabaka kalınlığının 5 Å'dan küçük olduğu bölge) eğiminden spesifik yüzey alan (toplam yüzey alanı) değeri, ~~son~~ ikinci doğrusal bölgesinin ( $0,35 < P/P_0 < 0,96$  ve  $5\text{Å} < t < 17\text{Å}$ ) eğiminden dış yüzey alan değeri, ve bu bölgenin kayma noktasından da mikrogözenek hacmi belirlenmiştir. Mikrogözenek yüzey alan değeri ise spesifik yüzey alan değeri ile dış yüzey alan değerinin farkından elde edilmiştir. V-t yaklaşımı ile belirlenen yüzey özellikleri Çizelge 4.3'te verilmiş ve aşağıdaki bölümlerde tartışılmıştır.



Şekil 4.6. 300°C’de Al-sütunlu kil a) 300°C’de ve b) 500°C’de kalsine edilmiş vanadyum- alüminyum sütunlu kil örneklerinin V-t grafikleri

### Yüzey alan değerleri

Sentezlenen alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil numunelerine ait yüzey alan değerleri tek nokta ve çok nokta BET, BJH-adsorbsiyon, BJH-desorpsiyon, V-t grafiği (t-metot), Dubinin-Radushkevich (DR-metot) metotları kullanılarak azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden faydalanılarak belirlenmiş ve kullanılan bu metotlara ait ayrıntılı bilgi ve örnek hesaplamalar Ek-3’de verilmiştir. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerinin farklı metotlarla hesaplanmış olan yüzey alan değerleri Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Sütunlu kil numuneleri mikrogözenekli bir yapıya da sahip oldukları için BET denkleminde kayma değerinin sıfır olduğu varsayımı yapılarak  $P/P_0=0,30$  kısmi basınç değerinde adsorblanan gaz hacim değerini kullanarak tek nokta BET yüzey alanları hesaplanmıştır. Çok nokta BET yüzey alanı ise  $0,05 < P/P_0 < 0,30$  kısmi basınç aralığında elde edilen adsorbsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır. BJH (adsorbsiyon) yüzey alanı kısmi basınç değerinin  $P/P_0 > 0,35$  olduğu durumda adsorbsiyon izotermindeki veriler kullanılarak belirlenmiştir.

Al-sütunlu kil için tek nokta BET yüzey alanı  $238,6 \text{ m}^2/\text{g}$ , çok nokta BET yüzey alanı (BET yüzey alanı)  $280,1 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır. Alüminyum sütunlu kilin yüzey alan değeri Turgut Başoğlu’nun 2004 çalışmasıyla benzerlik gösterdiği bulunmuştur. Al-SK desteğinin yapısına yerleştirilen metal kaynaklarıyla mevcut gözeneklerin azalması ve buna bağlı olarak adsorplanan gaz hacminin azalması ve yüzey alan değerlerinin düşmesi beklenen bir davranıştır. Bu doğrultuda numunelere ait Çizelge 4.3’de verilen yüzey alan değerlerine bakıldığında, vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerinde  $300^\circ\text{C}$ ’de kalsine edilmiş örneklerde sodyum metavanadat metal kaynağı ile ıslak emdirmeden (IE.NaV\_1@Al-SK- $300^\circ\text{C}$ ), ıslak emdirme sonrası yıkama (IEY.NaV\_1@Al-SK- $300^\circ\text{C}$ ) ve emdirme yapılmış (E.Na\_1@Al-SK- $300^\circ\text{C}$ ) numuneye doğru sırasıyla yüzey alanlarının arttığı ve Al-sütunlu kil yüzey alanına doğru yaklaştığı görülmüştür. Aynı numuneler için kalsinasyon sıcaklığının  $500^\circ\text{C}$ ’ye arttırılması ile yüzey alan değerlerinde düşme

gözlenmiştir. Metal kaynağı olarak vanadil sülfat hidrat kullanılan örneklerde ise, sodyum metavanadata göre yapıya daha çok yerleştiği için yüzey alanları daha düşük çıkmıştır. Alüminyum sütunlu kile vanadyum yüklenerek elde edilen IE.NaV\_1@Al-SK-300°C örneğinde, E.Na\_1@Al-SK-300°C örneğine göre yüzey alanı yaklaşık yarıya düşmektedir. 500°C de kalsine edilmiş aynı örneklerin yüzey alanlarında kalsine ile 300°C'deki örneklerle göre yaklaşık olarak % 30'luk bir düşme olmuş ve elde edilen bu değerler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Vanadil sülfat hidrat metal kaynağı ile vanadyum yüklemesi yapılan örneklerden E.VSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK-300°C (emdirme) örneğinde IE.VSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK-300°C (ıslak emdirme) örneğine göre yüzey alanında üç kat kadar bir artış gözlenmiştir. Vanadil sülfathidrat metal kaynaklı örneklerde sodyum metavanadata göre ıslak emdirme yapılmış örneklerde yaklaşık % 25 yüzey alanlarda azalma gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla EVSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK-500°C olan numunede yüzey alan değerlerinde 300°C'deki aynı örneğe göre yaklaşık %25 lik bir düşüş gözlenmiştir.

Mezo gözenek yüzey alanı hesaplamalarında BJH ve V-t yöntemlerinden faydalanılmıştır.  $P/P_0$  kısmi basınç değerinin 0,35'in üzerinde olduğu adsorbsiyon ve desorpsiyon izoterm verilerinden yararlanılarak numunelere ait BJH adsorbsiyon-desorpsiyon yüzey alan değerleri bulunmuştur. V-t yöntemi ile yüzey alan belirleme yöntemi Ek-3'te verilmiştir. BJH yüzey alan değeri mezogözenek yüzey alan değerini ifade etmektedir ve desorpsiyon verisinden elde edilen yüzey alan sonuçları t-metottan bulunan dış yüzey alan sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi spesifik yüzey alan değeri BET denklemi ile bulunan yüzey alanına çok yakın çıkmıştır. Bununla birlikte numunelere ait spesifik yüzey alan, dış yüzey alan ve mikrogözenek yüzey alan değerlerinde de yapıdaki metal kaynağı miktarının artışıyla bir azalma gözlenmiştir.

BJH- desorpsiyon yüzey alanı Al-sütunlu kil için 60,5 m<sup>2</sup>/g iken yapıya ıslak emdirme ile metal kaynağı emdirilmiş numunelerden IE.VSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK(300°C) numunesinde bu değer oldukça düşmekte ve 26,3 m<sup>2</sup>/g olmaktadır.

Mikrogözenekli malzemelerin adsorbsiyon izotermi Dubinin- Radushkevich (DR-metot) denklemi ile de karakterize edilmektedir. Bu yüzden mikro gözenek yüzey alan değerleri belirlenmesinde V-t yöntemine ilave olarak düşük kısmı basınçta  $P/P_0 < 0,01$ 'in olduğu bölgede DR yöntemi de kullanılmıştır. Bu bölgedeki veriler kullanılarak oluşturulan  $\log V - \log(P_0/P)^2$  mikrogözenek yüzey alanı ve mikrogözenek hacmini belirlemek için kullanılır. Dubinin–Radushkevich metodunda kullanılan denklemde n değerinin 2 olduğu varsayımı yapılmaktadır.  $P/P_0$ 'ın 0,01'den küçük olan değerlerinde  $(\log P_0/P)^2$  değerlerine karşı adsorblanan hacim değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile bir doğrunun elde edilmektedir. Yapıdaki mikro gözeneklilik dar bir bölgede dağılım gösterdiğinde denklemde n değerinin 2 olduğu durumda elde edilen grafiğin bir doğru vermediği görülmektedir. n değerinin 1 ile 3 arasında değiştirilerek en uygun n değerinin bulunması ile mikrogözeneklilik analizi gerçekleştirilebilmektedir. Bu metotlar kullanılarak belirlenen yüzey alan değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Al-SK örneğinin ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneğinin DR-metot ile yapılan hesaplamada çok nokta BET yüzey alanından elde edilen değerlerden daha yüksek mikro gözenek yüzey alan değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.3). Alüminyum sütunlu kilin DR yüzey alan değeri  $314,8 \text{ m}^2/\text{g}$  olup yapıya metal yüklenmesiyle bu değer düşüğü yapıya en çok bağlanan vanadil sülfat hidrat olduğu ve ıslak emdirme yapıldığı için mikro gözenekleri doldurmasından dolayı  $27,5 \text{ m}^2/\text{g}$  değerine düşmüştür.

Çizelge 4.3 Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerinin farklı metotlarla hesaplanmış olan yüzey alan değerleri

| Numuneler               | Yüzey alan değerleri, (m <sup>2</sup> /g) |                   |                         |                          |                          |                     |                               |                               |
|-------------------------|-------------------------------------------|-------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                         | Tek nokta BET (1)                         | Çok nokta BET (2) | Spesifik yüzey alan (3) | BJH(ads) yüzey alanı (4) | BJH(des) yüzey alanı (5) | Dış yüzey alanı (6) | Mikro gözenek yüzey alanı (7) | Mikro gözenek yüzey alanı (8) |
| Al-SK                   | 238,6                                     | 280,1             | 250                     | 35,4                     | 60,5                     | 60                  | 190                           | 314,8                         |
| IE.NaV_1@Al-SK(300°C)   | 35,7                                      | 36,7              | 38                      | 22,7                     | 39,2                     | 32                  | 6                             | 37,4                          |
| IEY.NaV_1@Al-SK(300°C)  | 142,6                                     | 158,5             | 174                     | 41,9                     | 61,2                     | 65                  | 109                           | 183                           |
| E.NaV_1@Al-SK(300°C)    | 168,4                                     | 183,3             | 185                     | 41,8                     | 60,3                     | 70                  | 115                           | 217                           |
| IE.NaV_1@Al-SK(500°C)   | 20,2                                      | 20,7              | 22                      | 15,4                     | 33,7                     | 18                  | 4                             | 17,7                          |
| IEY.NaV_1@Al-SK(500°C)  | 77,7                                      | 86,5              | 78                      | 30                       | 51,5                     | 37                  | 41                            | 104                           |
| E.NaV_1@Al-SK(500°C)    | 142                                       | 156,1             | 151                     | 38,4                     | 55,9                     | 60                  | 91                            | 188                           |
| IE.VSO4_1@Al-SK(300°C)  | 26,5                                      | 27                | 27                      | 13,7                     | 26,3                     | 21                  | 6                             | 27,5                          |
| IEY.VSO4_1@Al-SK(300°C) | 109                                       | 115               | 114                     | 40,2                     | 56,2                     | 58                  | 45                            | 135                           |
| E.VSO4_1@Al-SK(300°C)   | 116,1                                     | 123,3             | 119                     | 45,1                     | 61,8                     | 70                  | 49                            | 139                           |
| IE.VSO4_1@Al-SK(500°C)  | 19                                        | 19,5              | 21                      | 14                       | 30                       | 15                  | 2                             | 15,3                          |
| IEY.VSO4_1@Al-SK(500°C) | 52,1                                      | 54,5              | 52                      | 21,2                     | 42,8                     | 35                  | 17                            | 62,8                          |
| E.VSO4_1@Al-SK(500°C)   | 79,6                                      | 80,5              | 85                      | 40,4                     | 70                       | 64                  | 21                            | 97,8                          |

(1) Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ( $P/P_0=0,30$ )

(2) BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ( $0,05 < P/P_0 < 0,30$ )

(3) t-metotla belirlenen spesifik yüzey alanı

(4) BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı ( $P/P_0 > 0,35$ )

(5) BJH (desorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı ( $P/P_0 > 0,35$ )

(6) t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı, ( $0,35 < P/P_0 < 0,96$ )

(7) t-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, ( $0,35 < P/P_0 < 0,96$ )

(8) DR-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, ( $P/P_0 < 0,01$ )

### Gözenek hacim değerleri

Alüminyum sütunlu kilin ve vanadyum–alüminyum sütunlu kil örneklerinin farklı metotlarda hesaplanan gözenek hacim değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Numunelerin azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminden yararlanılarak gözenek hacim değerleri  $P/P_0=0,99$  ve  $P/P_0=0,96$  desorpsiyon basınç değerlerinde gözenekten desorplanan gaz hacminin sıvı hacmine dönüştürülmesi ile sırasıyla toplam gözenek

hacim değeri ve mezogözenek hacim değeri (mezogözenek hacmi, gözenek boyutu  $500\text{\AA}$ 'ın altındaki tüm gözenekleri, dolayısıyla mikrogözenekleri de içeren hacim değeridir.) belirlenmiştir. Mikro gözenek hacim değerleri V-t grafiklerinden ve DR metodundan faydalanarak belirlenmiştir. İzotermlden de görüldüğü gibi (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5) Al-SK desteğinin üzerine metal yüklenmesi ile mevcut gözenek boyutları azalmış ve adsorplanan azot gazı hacmi azalmıştır. Adsorplanan gaz hacmine karşılık numunlerin tabaka kalınlığına karşı elde edilen V-t grafiklerinden (Şekil 4.6)  $0,35 < P/P_0 < 0,96$  kısmı basınç bölgesindeki elde edilen mikrogözenek hacim değerlerine göre Al-SK için mikro gözenek hacim değeri  $0,090 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Islak emdirmede mikrogözeneklerde dolum olduğu için mikrogözenek adsorplanan gaz hacminde düşüşler meydana gelmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının  $500^\circ\text{C}$ 'ye artışıyla aynı numunelerde gözenek hacim değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Metal kaynağı olarak vanadil sülfat kullanıldığında ise gözenek hacim değerlerinde genel olarak bir düşüş gözlenmiştir. IE.VSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK-300°C E.VSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK-300°C sırasıyla  $0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0,024 \text{ cm}^3/\text{g}$ , olurken kalsinasyon sıcaklığının artışı ile E.VSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK-500°C  $0,008 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak düşüş göstermiştir.

DR-metot ile yapılan hesaplamalar  $P/P_0 < 0,01$  olduğu bölge için geçerlidir. Bu bölgedeki veriler kullanılarak oluşturulan  $\log V - \log(P/P_0)^2$  mikrogözenek hacmini belirlemek için kullanılmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun kesim noktası yüzeye tek tabaka adsorblanan gaz miktarını ( $V_m$ ) vermektedir ki bu değer de mikrogözenek hacmi olarak tanımlanmaktadır.

Al-SK numunesinin ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil numunelerinin DR-metot ile hesaplanan mikro gözenek hacim değerleri t-metot ile hesaplanan mikro gözenek hacim değerinden daha yüksek çıkmıştır. Al-SK için  $0,233 \text{ cm}^3/\text{g}$  olan mezo gözenek hacim değeri vanadyum metalinin yüklenmesi ile IE.VSO<sub>4</sub>\_1@Al-SK-300°C numunesindeki gibi  $0,057 \text{ cm}^3/\text{g}$ , değerlerine kadar düşmüştür. Yalnız mezo gözeneklerin hacmi ise, mikrogözenekler içeren mezo gözenek hacimlerinden mikrogözenek hacimlerini çıkartarak bulunmuştur (Çizelge 4.4). Buna göre en yüksek mezo gözenek hacmi içeren vanadyum alüminyum sütunlu kil örneğinin ıslak emdirme sonrası yıkama ile IEY.NaV\_1@Al-SK-300°C örneğinin olduğu en az ise

ıslak emdirme ile IE.VSO4\_1@Al-SK-300°C örneğinin olduğu gözlenmiştir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon grafiklerinde  $P/P_0=0,99$ 'da desorpladığı gaz hacminden (desorplanan gaz hacmi sıvı hacmine dönüştürülmektedir) yararlanarak numunelerin toplam gözenek hacmi hakkında bilgi edinilmektedir. Çizelge 4.4'de verilenlere göre o bölgede  $0,267 \text{ cm}^3/\text{g}$ , hacim değeri ile Al-sütunlu kilden sonra en yüksek gözenek hacmine IEY.NaV\_1@Al-SK (300°C) örneğinin sahip olduğu gözlenmiştir. En düşük toplam gözenek hacim değerine IEY.VSO4\_1@Al-SK (500°C) örneğinin sahip olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerine ait gözenek hacim değerleri

| Numuneler                | V mikro<br>(1)<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) t-<br>metot | Vmikro<br>(2)<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ )<br>DR-metot | Vmezo<br>(3)<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Vmezo<br>(4)<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | V<br>toplam<br>(5)<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | %<br>mikro<br>gözenek<br>hacmi<br>(6) | % mezo<br>gözenek<br>hacmi (7) |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Al-SK                    | 0,090                                                    | 0,107                                                   | 0,233                                      | 0,143                                      | 0,267                                            | 33,745                                | 53,552                         |
| IE.NaV_1@Al-SK (300°C)   | 0,002                                                    | 0,013                                                   | 0,114                                      | 0,112                                      | 0,151                                            | 1,522                                 | 74,086                         |
| IEY.NaV_1@Al-SK (300°C)  | 0,040                                                    | 0,065                                                   | 0,190                                      | 0,150                                      | 0,232                                            | 17,261                                | 64,515                         |
| E.NaV_1@Al-SK (300°C)    | 0,050                                                    | 0,074                                                   | 0,192                                      | 0,142                                      | 0,231                                            | 21,683                                | 61,796                         |
| IE.NaV_1@Al-SK (500°C)   | 0,001                                                    | 0,006                                                   | 0,107                                      | 0,105                                      | 0,151                                            | 0,859                                 | 69,560                         |
| IEY.NaV_1@Al-SK (500°C)  | 0,021                                                    | 0,004                                                   | 0,138                                      | 0,117                                      | 0,181                                            | 11,612                                | 64,562                         |
| E.NaV_1@Al-SK (500°C)    | 0,040                                                    | 0,067                                                   | 0,171                                      | 0,131                                      | 0,210                                            | 19,012                                | 62,045                         |
| IE.VSO4_1@Al-SK (300°C)  | 0,003                                                    | 0,010                                                   | 0,057                                      | 0,055                                      | 0,078                                            | 3,472                                 | 70,184                         |
| IEY.VSO4_1@Al-SK(300°C)  | 0,021                                                    | 0,045                                                   | 0,165                                      | 0,135                                      | 0,214                                            | 10,65                                 | 65,8                           |
| E.VSO4_1@Al-SK (300°C)   | 0,024                                                    | 0,050                                                   | 0,173                                      | 0,149                                      | 0,222                                            | 10,811                                | 66,959                         |
| IE.VSO4_1@Al-SK(500°C)   | 0,001                                                    | 0,0055                                                  | 0,102                                      | 0,1                                        | 0,145                                            | 0,75                                  | 66,87                          |
| IEY.VSO4_1@Al-SK (500°C) | 0,009                                                    | 0,022                                                   | 0,099                                      | 0,090                                      | 0,127                                            | 6,843                                 | 71,178                         |
| E.VSO4_1@Al-SK (500°C)   | 0,008                                                    | 0,036                                                   | 0,155                                      | 0,147                                      | 0,204                                            | 3,915                                 | 72,013                         |

(1) Hacim-tabaka kalınlığı (V-t) grafiğinden elde edilen mikrogözenek hacmi ( $0,35 < P/P_0 < 0,96$ )

(2) DR-metot ile elde edilen mikrogözenek hacmi ( $P/P_0 < 0,01$ )

(3) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izotermine  $P/P_0=0,96$ 'daki sıvı hacmi (mikro gözenekleri de içeren)

(4) Toplam mezogözenek hacmi=  $V_{mezo(3)} - V_{mikro(1)}$

(5) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izotermine  $P/P_0=0,99$ 'daki sıvı hacmi

(6) % mikrogözenek hacmi =  $(V_{mikro(1)}/V_{toplam}) \times 100$

(7) % mezogözenek hacmi =  $(V_{mezo(4)}/V_{toplam}) \times 100$

Yapılan hesaplamalar sonucunda en çok mikro gözenek hacmine % 21,68 ile E.NaV\_1@Al-SK (300°C) örneğinin sahip olduğu en az ise % 0,859 ile IE.NaV\_1@Al-SK (500°C) örneğinin sahip olduğu gözlenmiştir. Mezogözenek hacmine ise % 74 ile IE.NaV\_1@Al-SK (300°C) örneğinin sahip olduğu, en az mezogözenekliliğe % alüminyum sütunlu kilden sonra (% 53,55) E.NaV\_1@Al-SK (300°C) örneğinin sahip olduğu gözlenmiştir.

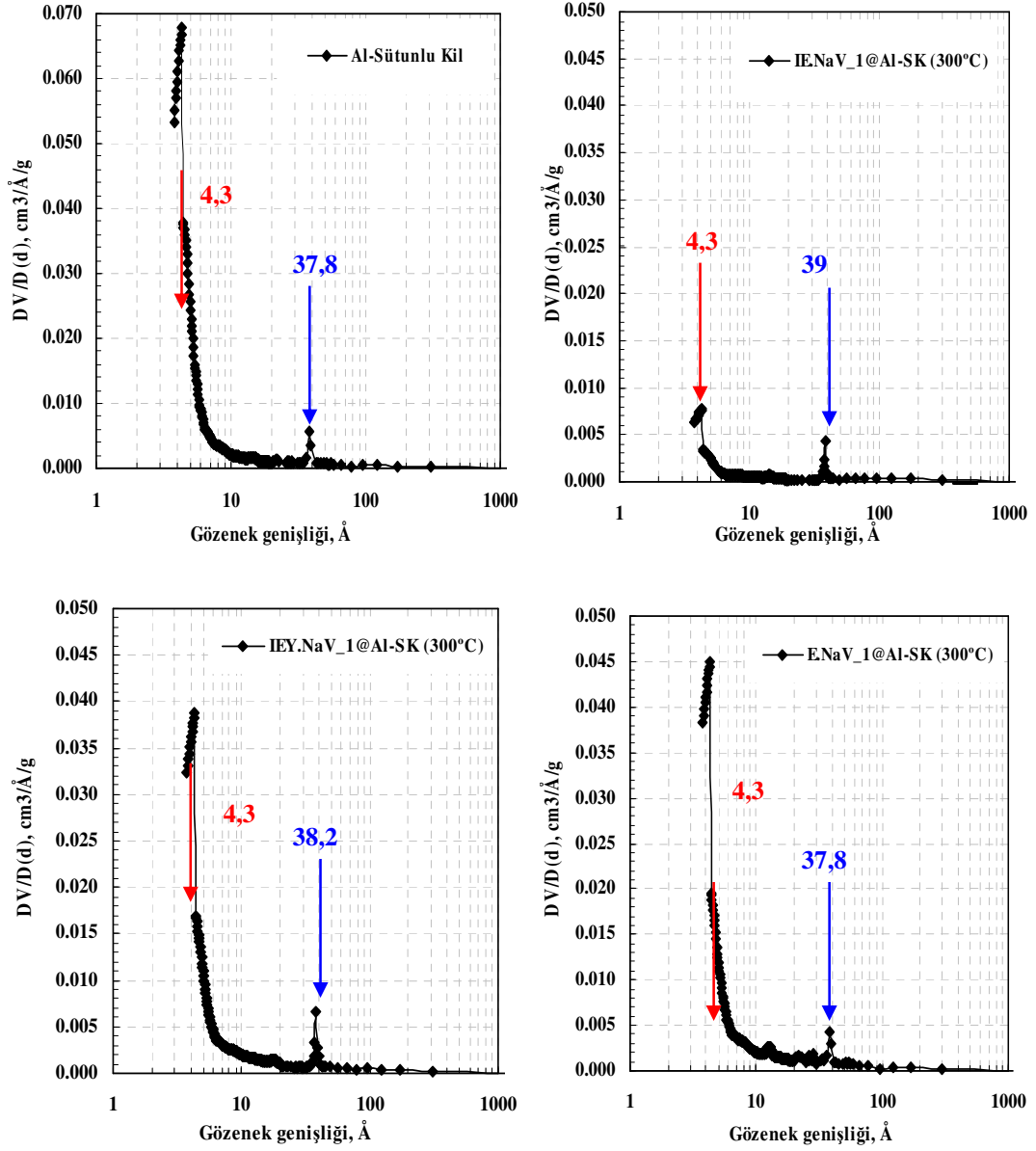
#### Gözenek boyut dağılımı

Sentezlenen alüminyum sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil numunelerine ait BJH (desorpsiyon)-metodu ve HK (adsorpsiyon)-metodu ile belirlenen mezogözeneklerin ve mikrogözeneklerin ortalama gözenek çapını veren gözenek boyut dağılımları Şekil 4.7-Şekil 4.9’da verilmiştir. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin BJH (desorpsiyon)-metodu ve HK (adsorpsiyon)-metodu ile belirlenen mezogözeneklerin ve mikrogözeneklerin ortalama gözenek çapını veren gözenek boyut dağılımlarının toplam görünüşleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir.

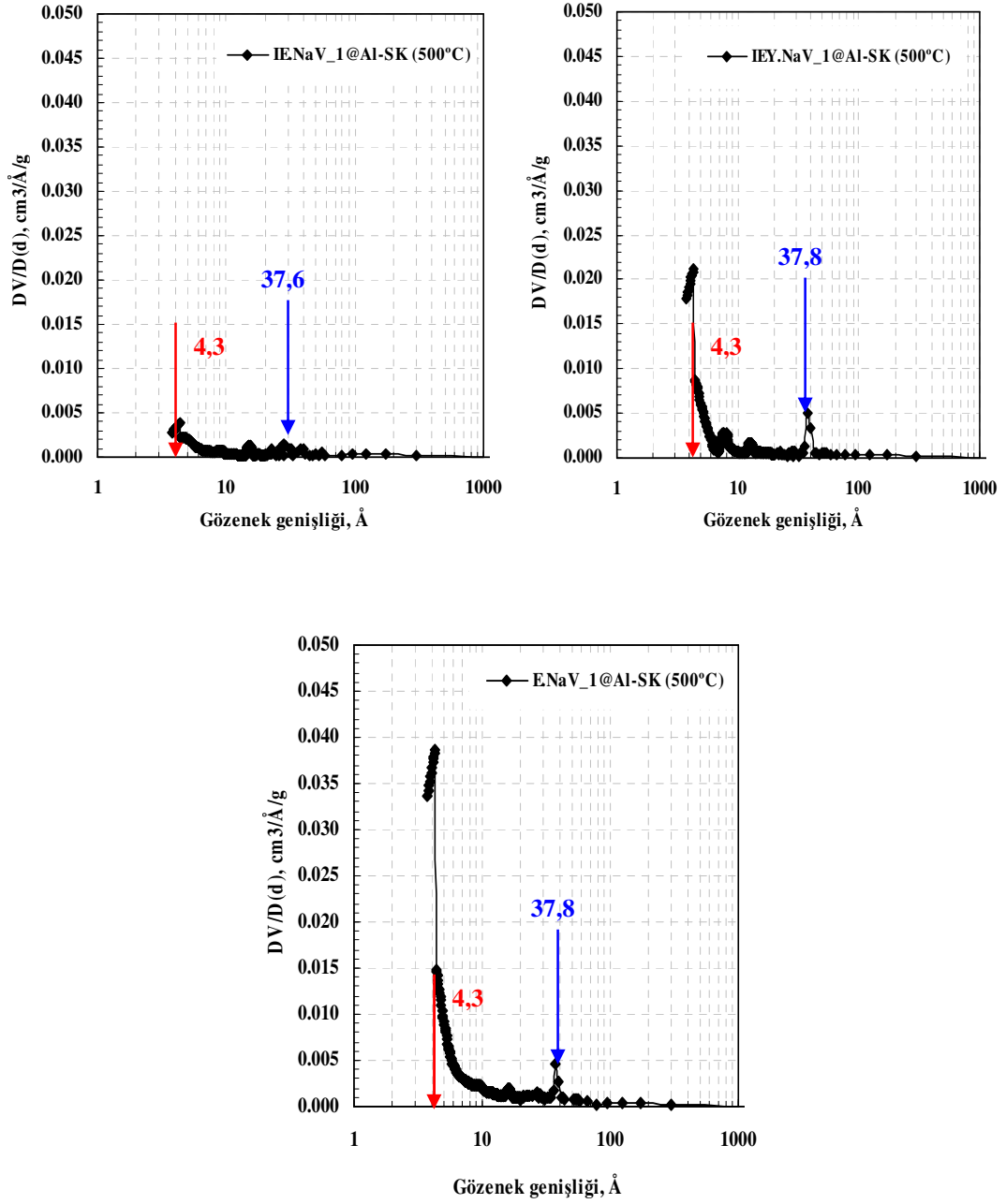
Grafikler  $0,35 < P/P_0 < 0,99$  kısmi basınç bölgesindeki desorbsiyon verisi (gözenek çapının yaklaşık 20 Å’dan büyük olduğu değerler-mezogözenek bölgesi) kullanılarak BJH (desorpsiyon)-metodu ile ve  $10^{-7} < P/P_0 < 0,30$  kısmi basınç bölgesindeki adsorbsiyon verisi (gözenek boyutunun yaklaşık 20 Å’dan küçük olduğu değerler-mikrogözenek bölgesi) kullanılarak HK metodu (HK-metot) ile elde edilmiştir. Numunelerin gözenek çap değerleri Kelvin denkleminden yararlanılarak hesaplanmaktadır (Ek-3). BJH (desorpsiyon)-metotla belirlenen gözenek boyut dağılımı mezogözenek bölgesini tanımlarken, düzlemsel gözenek yapısı varsayımı ile gözenek boyut dağılımını veren HK (adsorpsiyon)-metot ise mikrogözenek bölgesini tanımlamaktadır. Numunelere ait ortalama mikrogözenek boyutu 20 Å’dan küçük bölgede var olan pikin en yüksek noktasına karşılık gelen gözenek genişliği ile ortalama mezogözenek boyutu ise 20 Å’dan büyük bölgedeki pikin en yüksek noktasına karşılık gelen gözenek genişliği ile belirtilmektedir.

Numunelere ait gözenek boyut dağılımları incelendiğinde mikrogözenek bölgesinde Al-sütunlu kil numunesi ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin mikrogözenek genişlikleri tüm numuneler için 4,3 Å olarak bulunmuştur. Numuneler için gözenek çap değerler aynı olmasına rağmen adsorplanan gaz hacim değeri alüminyum sütunlu kil için en yüksek değerini almıştır (Şekil 4.7). Yapıya vanadyum metalinin gerek yöntemle gerekse vanadyum kaynağı ile yüklenmesinden dolayı artışıyla ortalama mikrogözenek çap değeri değişmezken adsorplanan gaz hacim değeri azalmaktadır. Islak emdirme yapılmış örneklerde adsorplanan gaz hacmi oldukça düşük çıkarken emdirme yapılan örneklerde gözeneklerin tıkanmamış olmasına bağlı olarak adsorplanan gaz hacim değerleri yüksek olmaktadır. BJH metot ile mezogözenek (gözenek çapı > 20 Å) bölgesinde ortalama gözenek çap değerleri 39 Å ile 37,6 Å arasında değişmektedir. Islak emdirme yapılmış örneklerde ortalama mezogözenek çap değeri diğer numunelere göre yüksek çıkmaktadır. IE.NaV\_1@Al-SK-300°C numunesi için 39 Å olarak, hesaplanan mezogözenek çap değeri IE.NaV\_1@Al-SK-500°C numunesinde 37,6 Å olarak bulunmuştur.

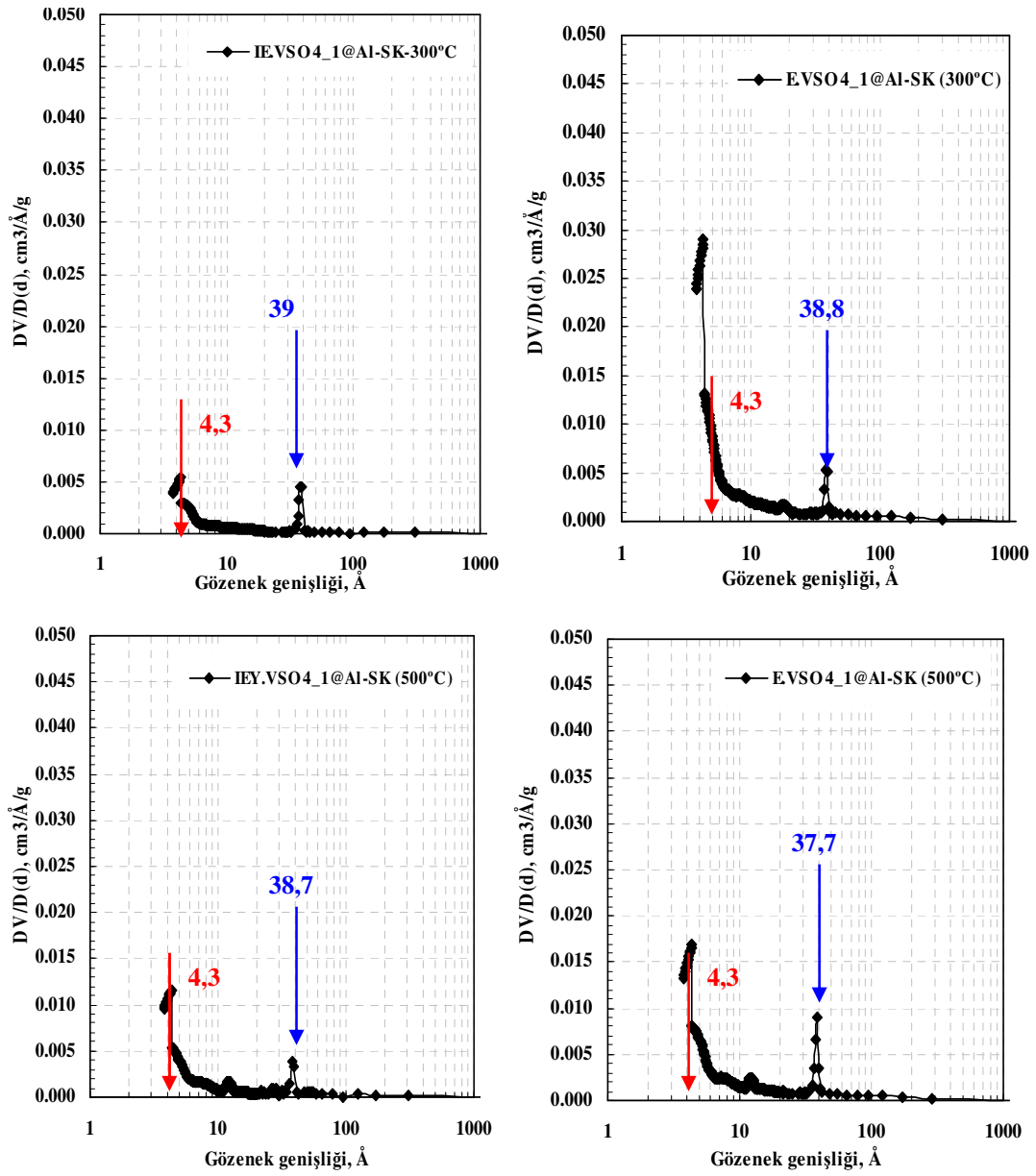
Kalsinasyon sıcaklığının artışı ile mezogözenek çaplarında artış gözlenmiştir. Mikro gözenekler kalsinasyonla birbirleri ile birleştiklerinden ve mezo gözenekliliğe kaydığından dolayı kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla aynı numunenin mezogözenek ortalama çap değeri düşmüştür. Numunelerde makrogözenek bölgesine kayan daha geniş gözeneklerin yapıya yerleştirilen vanadyum metal kaynaklarıyla gözeneklerin bir kısmında tıknma göstermesiyle mezogözenek çap değerleri yoğun metal yüklenmesi ile daha büyük değerlere kayma göstermiştir. Buna göre, ıslak emdirme yapılmış IE.NaV\_1@Al-SK-300°C numunesinin BJH desorpsiyon metot ile ortalama mezogözenek çap değeri 39 Å iken, ıslak emdirme sonrası yıkama yapılmış IEY.NaV\_1@Al-SK-300°C numunesinde bu değer 38,2 Å ve emdirme yapılmış örnekte ise E.NaV\_1@Al-SK-300°C 37,8 Å değerine düşmüştür.



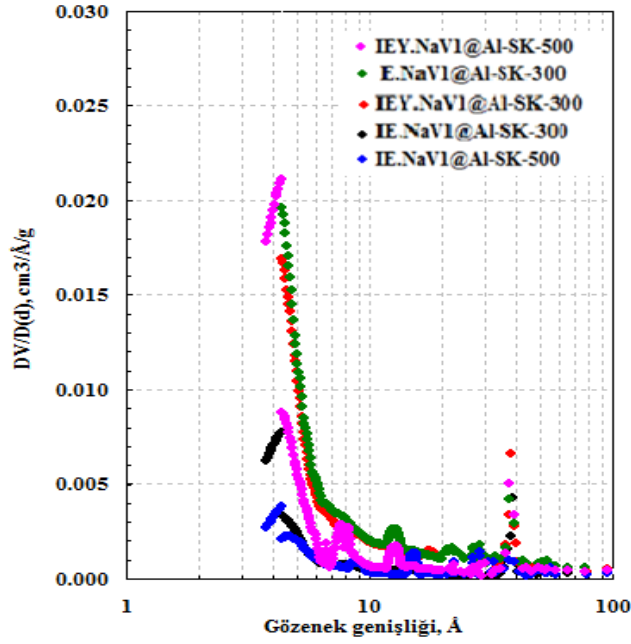
Şekil 4.7. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımı ( $\text{NaVO}_3$  kaynağı ile 300°C kalsine)



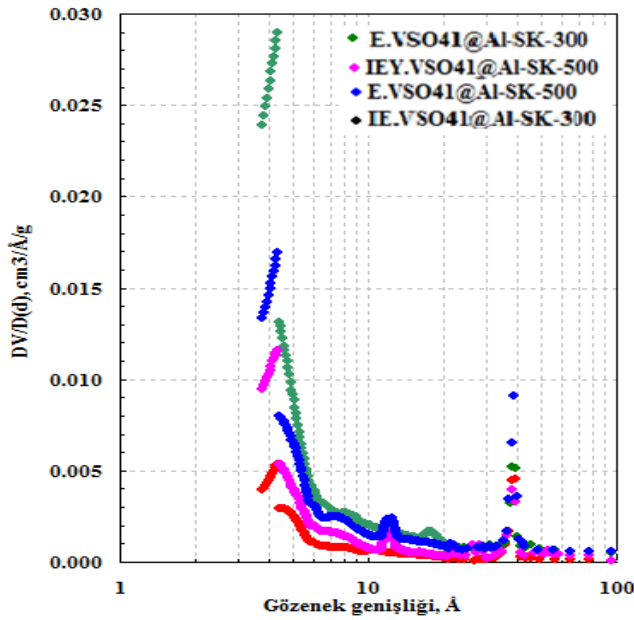
Şekil 4.8. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımı ( $\text{NaVO}_3$  kaynağı ile 500°C kalsine)



Şekil 4.9. Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımı ( $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kaynağı) ( $\text{NaVO}_3$  kaynağı ile  $500^\circ\text{C}$  kalsine)



Şekil 4.10. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımının toplam görünümüdür ( $\text{NaVO}_3$  kaynağı ile)



Şekil 4.11. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerine ait HK (adsorpsiyon)-metot ( $P/P_0 < 0,30$ ) ve BJH (desorpsiyon)-metot ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ ) ile belirlenen gözenek boyut dağılımının toplam görünümüdür ( $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kaynağı)

Dubinin-Astakhov metodu (DA-metot) kullanılarak sentezlenen numunelerin mikrogözeneklilik analizi da belirlenmiştir. DA-metot ile elde edilen ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 4.5’de ve mikrogözenek dağılım grafikleri Şekil 4.12’de verilmektedir.

Çizelge 4.5 Alüminyum sütunlu kil, vanadyum-alüminyum sütunlu kil numunelerinin 77 K’de azot adsorbsiyon/desorbsiyon verileri ile elde edilen gözenek çap değerleri

| Numune                   | Ortalama gözenek çap değerleri, Å |                 |                 |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
|                          | BJH (des)<br>metot<br>(1)         | HK metot<br>(2) | DA metot<br>(3) |
| Al-SK                    | 37,8                              | 4,3             | 17              |
| IE.NaV_1@Al-SK (300°C)   | 39                                | 4,3             | 16              |
| IEY.NaV_1@Al-SK(300°C)   | 38,2                              | 4,3             | 16              |
| E.NaV_1@Al-SK (300°C)    | 37,8                              | 4,3             | 17              |
| IE.NaV_1@Al-SK (500°C)   | 37,6                              | 4,3             | 16              |
| IEY.NaV_1@Al-SK(500°C)   | 37,8                              | 4,3             | 16              |
| E.NaV_1@Al-SK (500°C)    | 37,8                              | 4,3             | 16,5            |
| IE.VSO4_1@Al-SK (300°C)  | 39                                | 4,3             | 16              |
| IEY.VSO4_1@Al-SK (300°C) | 39,4                              | 4,3             | 16,5            |
| E.VSO4_1@Al-SK (300°C)   | 38,8                              | 4,3             | 17              |
| IE.VSO4_1@Al-SK (500°C)  | 39                                | 4,3             | 16              |
| E.VSO4_1@Al-SK (500°C)   | 38,7                              | 4,3             | 16              |
| IEY.VSO4_1@Al-SK (500°C) | 37,7                              | 4,3             | 16              |

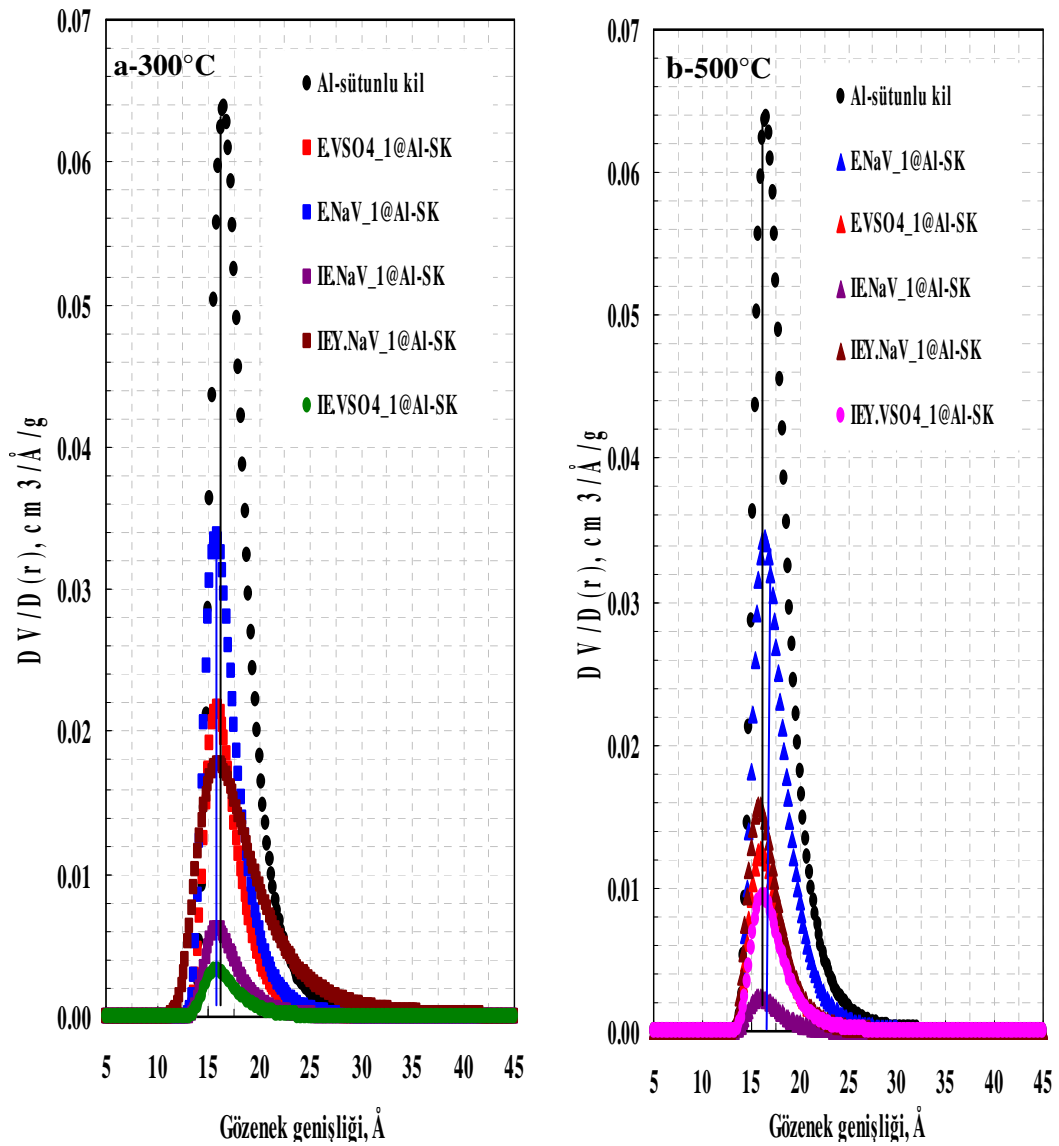
(1) BJH (desorpsiyon)-metot ortalama gözenek çap değeri ( $0,30 < P/P_0 < 0,99$ )

(2) HK (adsorpsiyon)-metot ortalama gözenek çap değeri ( $P/P_0 < 0,30$ )

(3) DA- metot ortalama gözenek çap değeri ( $P/P_0 < 0,01$ )

Buna göre DA- metot ile belirlenen ortalama gözenek çap değerleri 17 ila 16 Å arasında değişmektedir. Al-sütunlu kil örneğinin ve emdirme yapılmış örneklerin ortalama gözenek çap değerleri mikrogözeneklerin vanadyum kaynağı ile

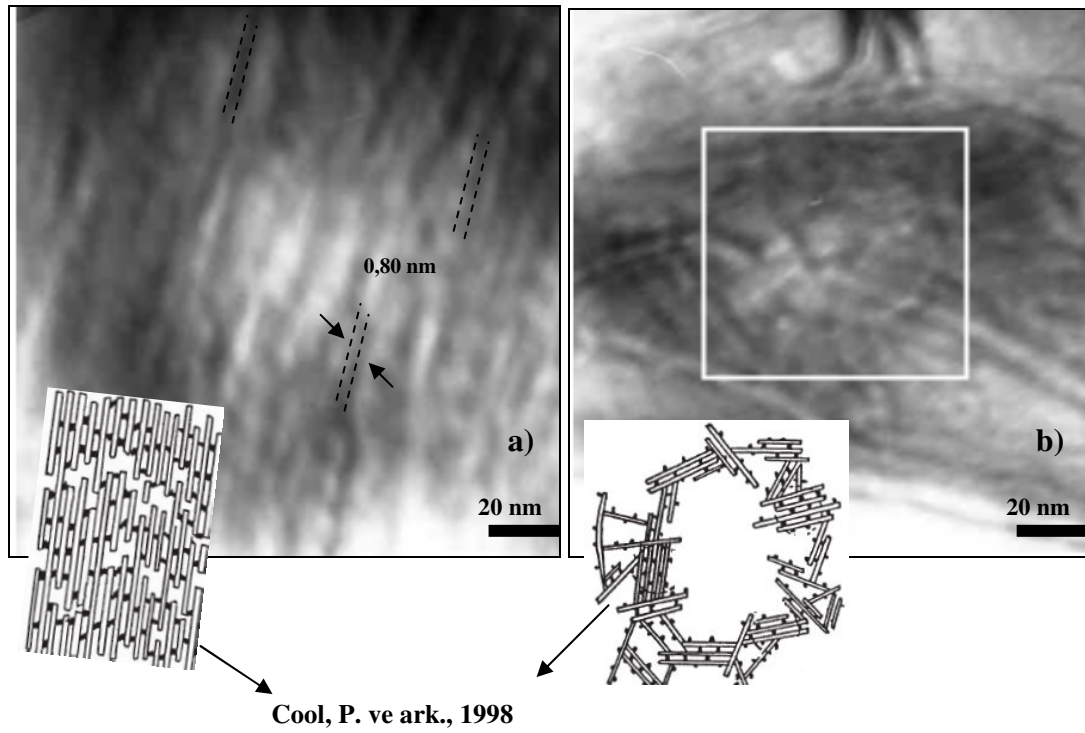
dolmamasından dolayı numuneler arasında en yüksek değerleri almıştır. Diğer vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin ise ortalama gözenek çap değerleri birbirleriyle aynı olup 16 Å olarak hesaplanmıştır. HK metot ile belirlenen gözenek çap değerleri ile DA-metot ile belirlenen gözenek çap değerleri farklı metotlar kullanılarak hesaplandığından dolayı birbirinden farklı çıkmaktadır.



Şekil 4.12. Alüminyum sütunlu kil ve a) 300°C’de b) 500°C’de kalsine edilmiş vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin DA-metodu ile belirlenen mikrogözenek dağılımı

### 4.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Montmorillonit orijinal kil mineralinin katmanları arası alüminyum polioksi katyonu ile açılıp, kalsinasyon işlemi ile bu katmanlar yapıya sabitlenerek Al-sütunlu kil elde edilmektedir. Sütunlandırılmış örneklerin katmanları arasındaki mesafeyi incelemek için X-ışını kırınım desenlerinin yanında TEM görüntülerinden de yararlanılmıştır. Resim 4.1’de Al-sütunlu kilin katmanlı bir yapıya sahip olduğu ve düzlemsel (slit-like) bir gözenek şekli gösterdiği gözlenmiştir. Resim 4.1’de örneğin değişik yerlerinden 20 nm’de alınan görüntüde katmanların karşılıklı (face to face) ve karışık sütunlar halinde (delaminated ) dizildiği görünmektedir [Cool, P. ve ark., 1998].



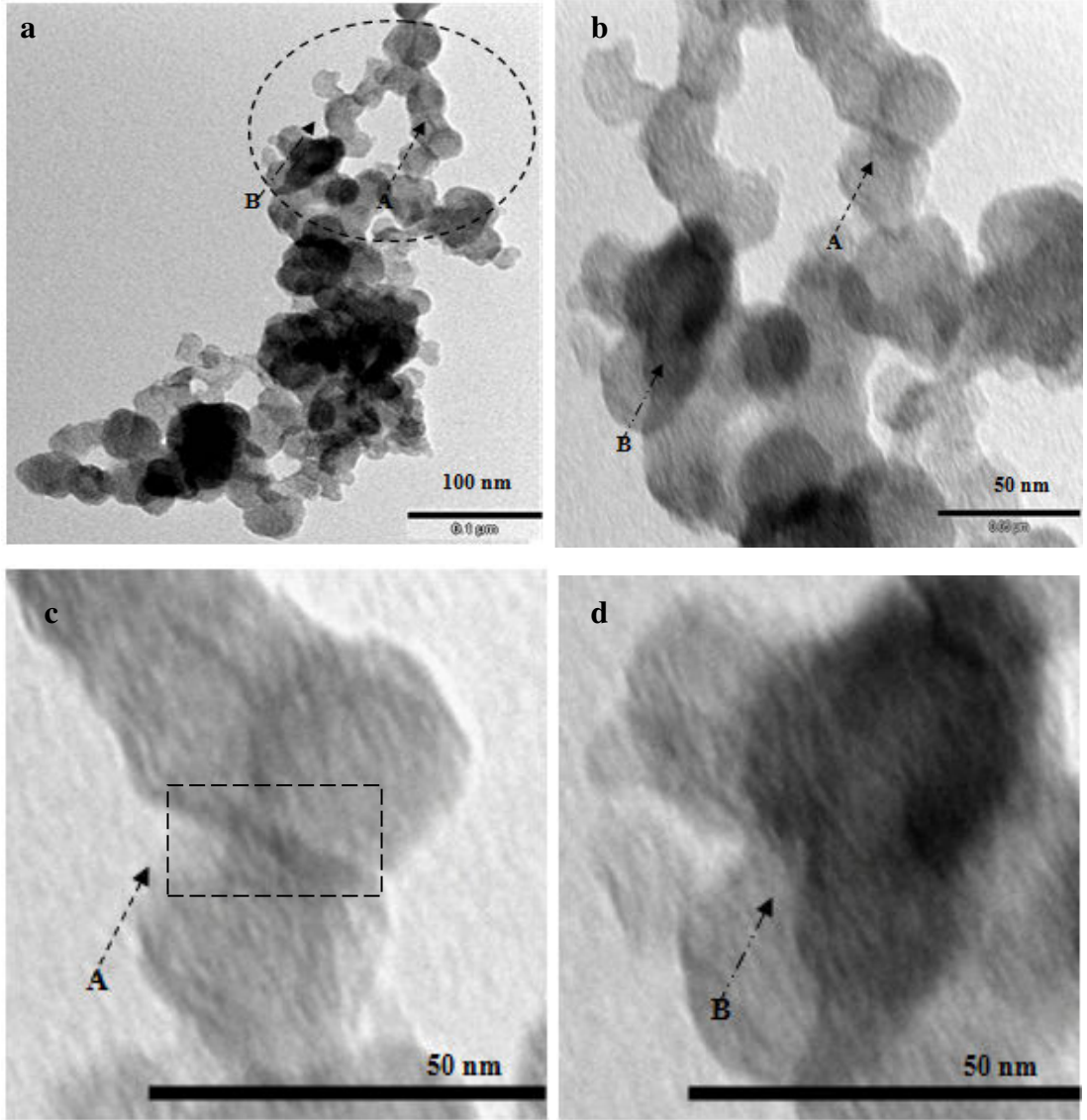
Resim 4.1. Al-sütunlu kil numunesine ait 20 nm görüntülenmiş TEM fotoğrafı a) karşılıklı tabaka yapısı b) karışık tabakalı yapı

Resim 4.1’de yer alan TEM görüntüsünden yapılan hesaplamalarda kil katmanlarının arasındaki mesafe yaklaşık 0,80 nm olarak ölçülmüştür. Kilin bir Si-O-Si katman kalınlığı 0,96 gibi olduğu için toplamda katmanlar arası mesafe ve bir katman kalınlığı 1,76 nm olarak hesaplanmıştır. Bölüm 4.1’de yer alan XRD sonucunda

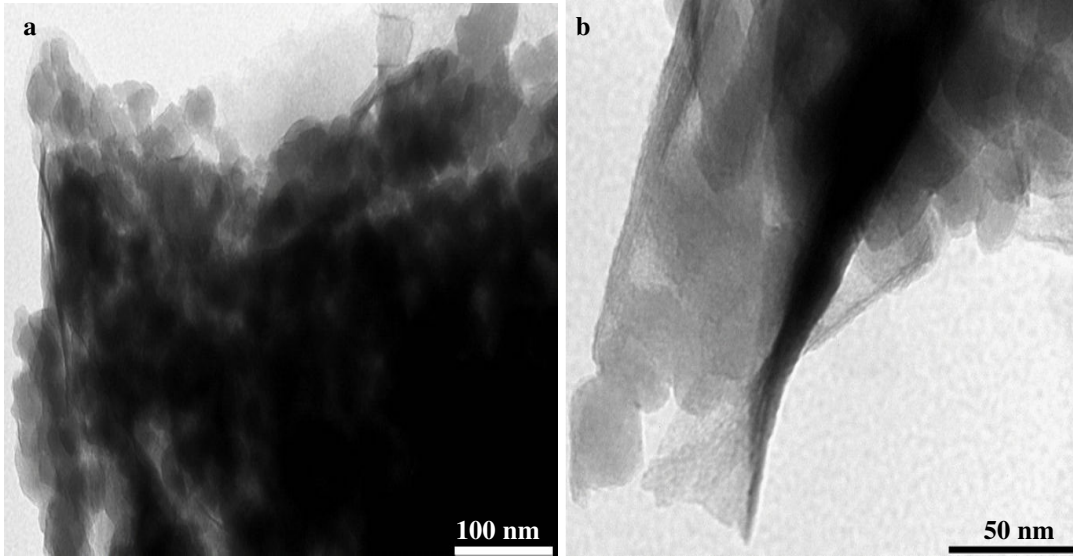
verildiği gibi ham kilden Al-sütunlu kil sentezlendiğinde katmanlar arasındaki mesafenin ( $d_{001}$ ) 1,19 nm'den 1,75 nm'ye açıldığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarla Al-sütunlu kilin katmanlar arası mesafesinin literatürle yakın değerde olduğu bulunmuştur [Duong ve ark., 2005]. Sentezlenen sütunlu kilin, katmanları arası mesafesinin dışında kanal uzunlukları da homojen dağılımın ve düzgün sütunlandırmanın bir göstergesidir. Buna göre Şekil 4.1(b)'de 120 nm-10 nm arasında değişen kanal uzunluklarına rastlanmıştır. Kilin delimitate yapısında olması katmanlarda çökemelerin deformasyonların olması kanal uzunluğunda azalmaya neden olmuştur.

Alüminyum sütunlu kile ıslak emdirme yöntemiyle (1mmolV/g Al-sütunlu kil oranında) sodyum metavanadat yüklenerek elde edilen örneğin (IE.NaV\_1@Al-SK) TEM görüntüleri Resim 4.2'de ve Resim 4.3'de verilmiştir. Vanadyum yüklenmiş kilin bazı bölgelerinde siyah görünüm yer almaktadır. Sütunlu kilde yer alan bu siyaha yakın görünüm sütun elemanı olan alüminyum kompleksi varlığının yanında, yapıya vanadyumun partiküllerinin yerleşmesini göstermektedir. Sütunlu kilin katmanları arasına girebilecek kadar küçük olanlar vanadyum partikülleri kilin katmanları arasına yerleşirken (Şekil 4.2-c) büyük vanadyum partikülleri kilin yüzeyine tutunmuştur (Şekil 4.12-d). Resim 4.2'de B bölgesi katmanların üzerine yerleşmiş olan vanadyumlu sütunlu kilin büyütülmüş hali (c)'de görülmektedir. Resim 4.2'de A bölgesi katmanların arasına yerleşmiş olan vanadyumlu sütunlu kilin büyütülmüş hali (d)'de görülmektedir.

Resim 4.3'de ise IE.NaV\_1@Al-SK numunesine ait 50 nm ve 100 nm görüntülenmiş TEM fotoğrafları görünmektedir. Kil minerallerinin yüzeylerine tutunan vanadyum partikül yarı çapları 10 nm ila 50 nm arasında değiştiği gözlenmektedir. Resim 4.3 (a)'de ıslak emdirme yöntemi sonucunda kil yüzeyinin büyük kısmının vanadyum metali ile kaplandığı gözlenmiştir.



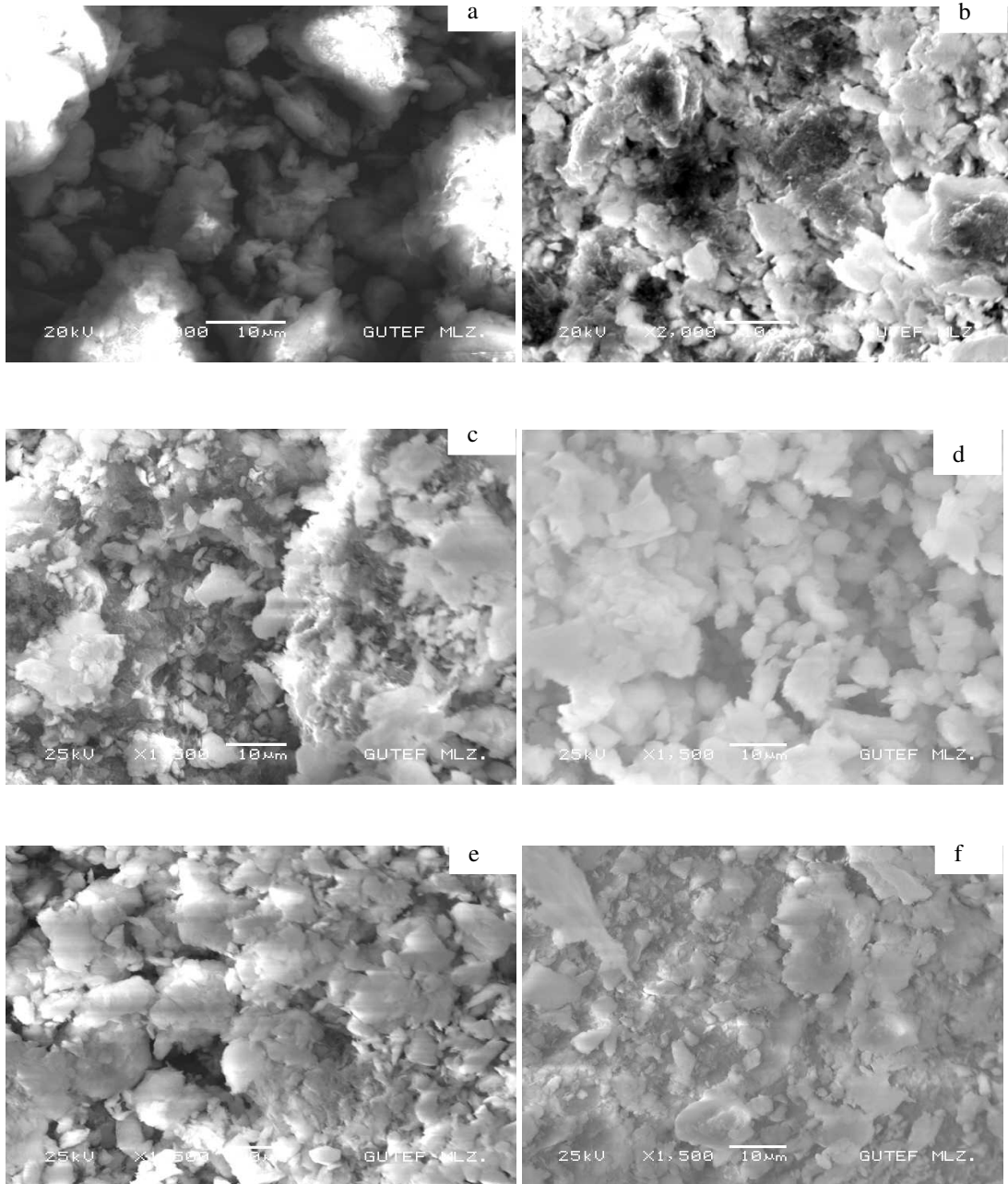
Resim 4.2. IE.NaV\_1@Al-SK numunesine ait 100 nm ve 50 nm görüntülenmiş TEM fotoğraflarının farklı bölgelerinin büyütülmüş görüntüleri



Resim 4.3. IE.NaV\_1@Al-SK numunesine ait 50 nm ve 100 nm görüntülenmiş TEM Fotoğrafları

#### 4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Ham kil, alüminyum sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum-sütunlu kil örneklerinin şekli ve yüzey yapısı hakkında bilgi almak için taramalı elektron mikroskobu ile görüntüler alınmıştır. Yapı malzemesi olarak kullanılan Hançılı bentonit kilinin SEM görüntüsü Resim 4.4(a)'da verilmektedir. Buna göre kil partiküllerinin boyutlarının homojenlik göstermediği bir kısmının büyük halde diğer kısmının ise küçük parçacıklar halinde olduğu görülmektedir. Ham kilin Al-sütunlu kil haline getirilmesi ile kilin şekil ve yüzey yapısında da bazı değişimler olduğu Resim 4.4(b)'de gösterilmektedir. Yüzeyde yer alan metal oksit formlar SEM görüntülerinde parlamalar sonucunda beyaz görüntü yapmaktadır. Al-sütunlu kil örneğinde ham kile göre partiküllerde daha çok kümeleşme ve birleşme gerçekleşerek partiküller arası boşlukların kapandığı gözlenmiştir. Al-sütunlu kile vanadyum metalinin yüklenmesiyle yüzey yapısının değiştiği gözlenmiştir. Vanadil sülfat hidrat kaynağının sodyum metavanadat kaynağına göre kil partiküllerinde daha çok birbirine yapışarak kümeleşmeye neden olduğu görülmüştür.

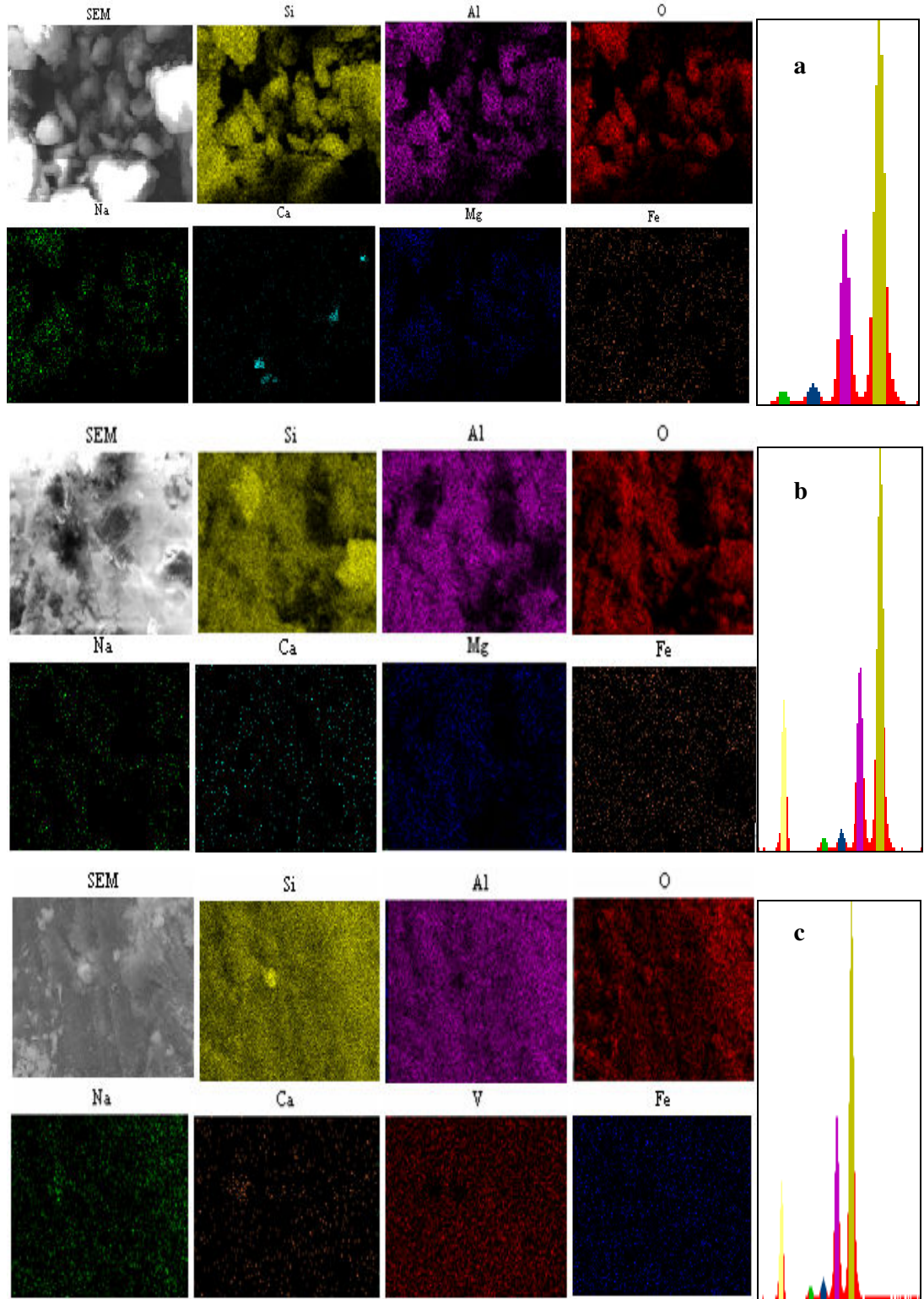


Resim 4.4. a) Hançılı beyaz kil b) Al-sütunlu kil c) IE.NaV\_2@Al-SK  
d) IEY.NaV\_2@Al-SK e) E.NaV\_2@Al-SK f) IEY.VSO4\_2@Al-SK  
numunelerine ait SEM görüntüleri

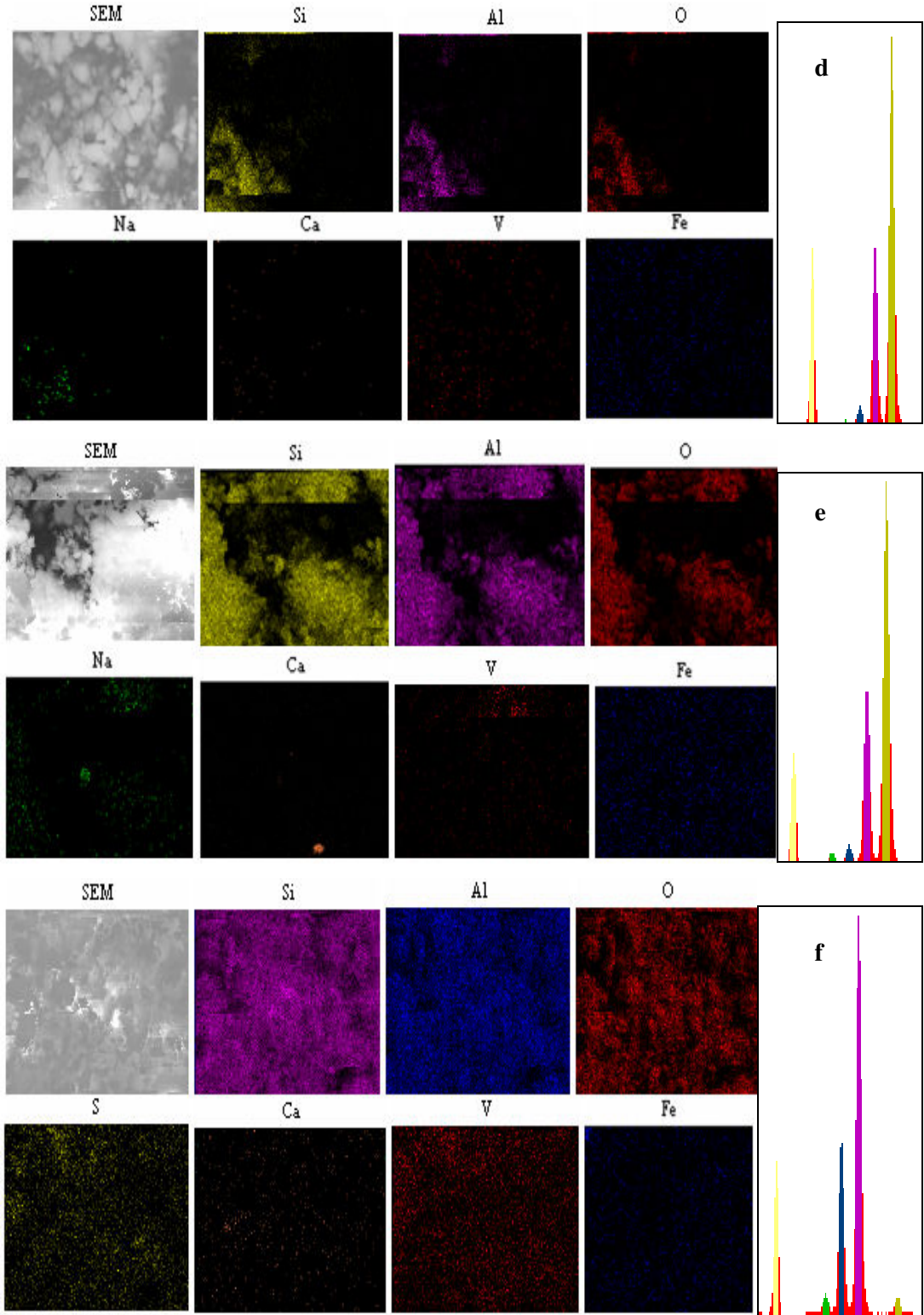
#### 4.5. Elementel Dağılım Haritaları (MAP)

Kil mineralleri içinde bir çok elementi ihtiva etmektedir. Bu elementlerin başlıcaları Si, Al, Na, Ca, Mg, Ag, Fe olarak sıralanabilmektedir. Kilin alüminyum kompleksi ile sütunlandırılması sonrasında yapıya vanadyum metalinin yüklenmesi ile yapıda bulunan elementlerin miktarı ve dağılımı değişmektedir. Yapıda yığın fazda bulunan elementel dağılımın gözlenmesi için elementel dağılım haritalarından (MAP) yararlanılmıştır. Bu haritalar Şekil 4.5’de verilmektedir.

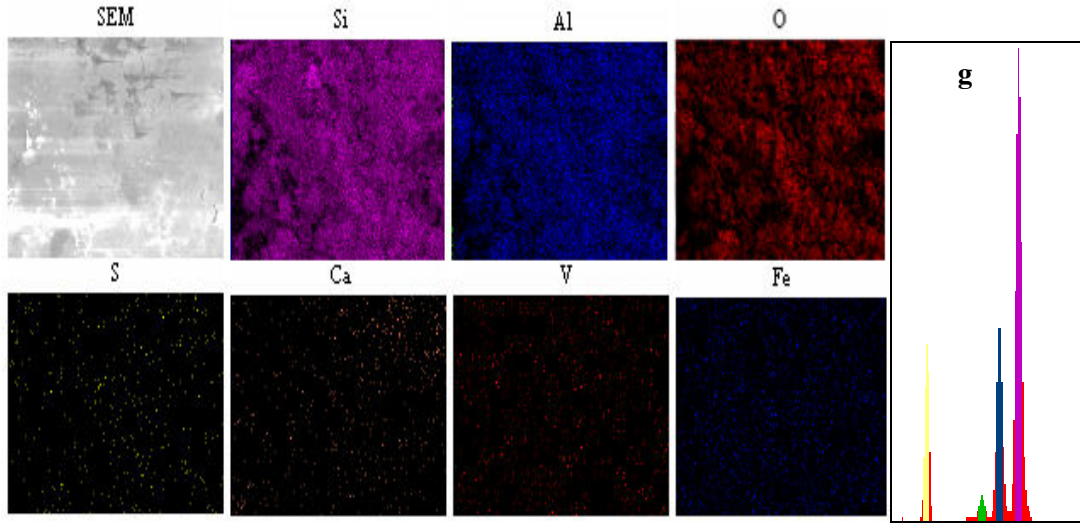
Resim 4.5 (a)’da ham kil numunesine ait MAP görüntüsünde alüminyum, silisyum ve oksijen elementlerinin bir arada aynı bölgelerde var olduğu gözlenmektedir.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{MgO}$  metal oksiti halinde yapıda bulunduğu ve görüntü alınan kesitte her bölgede dağılımın homojen olmadığı görülmektedir. Al-sütunlu kil sentezlenmeden önce kalsiyum ön doyurma işleminin yapılması ve alüminyumun kil katmanlarının arasına yerleşmesi ile yapıda bulunan metal oksitler homojen bir şekilde dağılım göstermiştir. Kalsiyum ön doyurulma işlemi yapıldığı için ham kile göre sütunlu kilde  $\text{Ca}^{+2}$  elementi artarken  $\text{Na}^+$  elementi azalmıştır. Şekil 4.5 (b)’de alüminyum miktarı ham kile göre Al-sütunlu kilde artmıştır. Islak emdirme yöntemi ile elde edilmiş numunelerin vanadyum miktarının fazla olduğu ve her bölgeye homojen dağıldığı gözlenmiştir. Islak emdirme sonrası yıkama yapılan numunelerde ise bu dağılımın azaldığı ve homojen görünümünden uzaklaştığı görülmektedir. Emdirme yönteminde ise yapıda bulunan vanadyum miktarının çok daha azaldığı görülmektedir. Metal kaynakları ile kıyaslandığında vanadil sülfat trihidrat kaynağının sodyum meta vanadata göre yapıya daha fazla yerleştiğini Resim 4.5 (e) ve (g)’de görülmektedir. Bu sonuçların Bölüm 4.1’de X-ışını kırınım desenlerinde ve Bölüm 4.2’de azot adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçlarıyla da tutarlı olduğu, vanadil sülfat trihidrat kaynağı ile ıslak emdirme yapılmış örneklerin sodyum meta vanadata kaynağına göre kil minerallerinin yapısına daha çok yerleştiği gözlenmektedir.



Resim 4.5 a) Hançılı beyaz kil b) Al-sütunlu kil c) IE.NaV\_1@Al-SK  
d) IEY.NaV\_1@Al-SK e) E.NaV\_1@Al-SK f) IEY.VSO4\_1@Al-SK  
g) E.VSO4\_1@Al-SK numunelerine ait MAP görüntüleri



Resim 4.5 a) Haçılı beyaz kil b) Al-sütunlu kil c) IE.NaV\_1@Al-SK  
d) IEY.NaV\_1@Al-SK e) E.NaV\_1@Al-SK f) IEY.VSO4\_1@Al-SK  
g) E.VSO4\_1@Al-SK numunelerine ait MAP görüntüleri



Resim 4.5 a) Hançılı beyaz kil b) Al-sütunlu kil c) IE.NaV\_1@Al-SK  
 d) IEY.NaV\_1@Al-SK e) E.NaV\_1@Al-SK f) IEY.VSO4\_1@Al-SK  
 g) E.VSO4\_1@Al-SK numunelerine ait MAP görüntüleri

#### 4.6. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS)

Ham kil örneğinin hacimli sütun açıcılarla katmanlarının arasının açılması ve gözenek yapısının iyileştirilmesi yanında katalitik aktivitesinin artırılması için geçiş elementlerinin arasından seçilen metal kaynakları kilin yapısına yüklenebilmektedir. Bu çalışmada doğası gereği yapısında oldukça çok element barındıran ham kilin alüminyum kompleksi ile sütunlandırılması ve yapıya vanadyum metal kaynağının yüklenmesi sonucunda elde edilen vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin yığın fazdaki kimyasal analizi gerçekleştirilmiştir. Yapıda bulunan metal oksit miktarları ve değişimleri Çizelge 4.6'da yer alan % kütlece EDS sonuçları ile verilmektedir. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerine ait EDS analizi ile belirlenen atom yüzdeleri ise Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Ham kilde başlangıçta,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{CaO}$  ve  $\text{SiO}_2$  oksitlerinin miktarı fazla iken alüminyum ile sütunlandırılması sonucunda yapıda bulunan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları ile alüminyum kompleksleri yer değiştirmektedir. Kalsiyum ile ön doyurulma yapılmış

kile bu hacimli sütun elemanının yerleştirilmesi sonrasında kildeki 0,47 olan  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  oranı yaklaşık iki katı olacak şekilde 0,81'e çıkmıştır. Al-sütunlu kile iki farklı vanadyum kaynaklarının yüklenmesi sonucunda vanadyumun en fazla IE.VSO4\_1@Al-SK numunesine en az ise E.NaV\_1@Al-SK numunesine yüklendiği gözlenmiştir. Buradan da, Al-sütunlu kile vanadil sülfatın, sodyum metavanadat kaynağından daha fazla yerleştiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. Ham kil ve 300<sup>0</sup>C de kalsine edilmiş Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerine ait EDS analizi ile belirlenen % kütlece metal oksit yüzdeleri

| Numune          | % Metal Oksit         |              |                |                         |                        |                         |               | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$<br>(Vanadyumsuz) | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$<br>(Vanadyumsuz ve sülfatlı) | $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ |
|-----------------|-----------------------|--------------|----------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                 | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{CaO}$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SO}_4$ |                                                       |                                                                   |                                     |
| Ham Kil         | 3,92                  | 0,50         | 63,30          | 28,30                   | —                      | 3,95                    | —             | 0,47                                                  | 0,47                                                              | —                                   |
| Al-SK           | 0,33                  | 0,09         | 53,3           | 43,44                   | —                      | 2,83                    | —             | 0,81                                                  | 0,81                                                              | —                                   |
| IE.NaV_1@Al-SK  | 3,23                  | 0,17         | 49,3           | 36,4                    | 7,33                   | 3,59                    | —             | 0,74                                                  | 0,74                                                              | 0,15                                |
| IEY.NaV_1@Al-SK | 1,49                  | 0,17         | 53,2           | 39,28                   | 1,88                   | 3,96                    | —             | 0,74                                                  | 0,74                                                              | 0,04                                |
| E.NaV_1@Al-SK   | 1,11                  | 0,21         | 54,1           | 38,8                    | 0,93                   | 4,87                    | —             | 0,72                                                  | 0,72                                                              | 0,02                                |
| IE.VSO4_1@Al-SK | 0,07                  | 0,11         | 42,8           | 37,88                   | 8,9                    | 1,70                    | 8,51          | 0,88                                                  | 0,89                                                              | 0,21                                |
| E.VSO4_1@Al-SK  | 0,07                  | 0,08         | 55,3           | 37,06                   | 3,43                   | 3,93                    | 0,18          | 0,67                                                  | 0,68                                                              | 0,06                                |

Sodyum metavanadat kaynağının sırayla ıslak emdirme (IE.NaV\_1@Al-SK), ıslak emdirme sonrası yıkama (IEY.NaV\_1@Al-SK) ve emdirme yöntemleriyle (E.NaV\_1@Al-SK) yapıya yüklenmesi  $\text{Na}_2\text{O}$  yüzdesinde sırasıyla azalma göstermektedir.  $\text{V}_2\text{O}_5$  en fazla (% 8,9) ile vanadil sülfat ile ıslak emdirme yapılmış örnekte IE.VSO4\_1@Al-SK ve en az (% 0,93) emdirme yapılmış E.NaV\_1@Al-SK örneğinde olduğu gözlenmiştir.  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  oranının sodyum metavanadat için emdirmeden, ıslak emdirme sonrası iki katına ve ıslak emdirme sonrası yıkamadan ıslak emdirmeye yaklaşık dört katına çıktığı gözlenmiştir. IE.VSO4\_1@Al-SK numunesinde  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  oranı E.VSO4\_1@Al-SK numunesine göre yaklaşık dört kat kadardır.

Çizelge 4.7. Ham kil ve 300<sup>0</sup>C de kalsine edilmiş Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerine ait EDS analizi ile % atomca belirlenen metal yüzdeleri

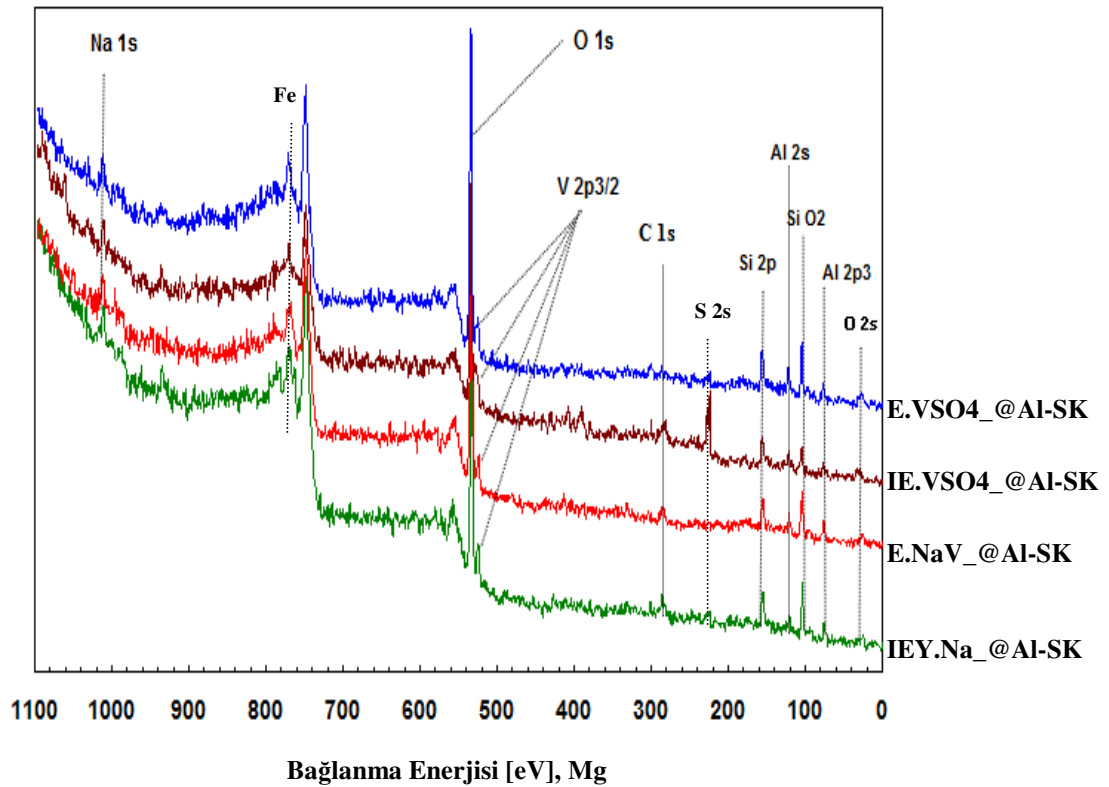
| Numune                | % metal |      |       |       |      |       |      |      |
|-----------------------|---------|------|-------|-------|------|-------|------|------|
|                       | Na      | Ca   | Si    | Al    | Fe   | O     | S    | V    |
| Ham Kil               | 1,64    | 0,40 | 33,36 | 8,46  | 1,56 | 54,57 | -    | -    |
| Al-SK                 | 0,14    | 0,07 | 28,56 | 13,20 | 1,14 | 56,82 | -    | -    |
| IE.NaV_1@Al-SK        | 1,48    | 0,15 | 28,31 | 11,86 | 1,55 | 54,13 | -    | 2,53 |
| IEY.NaV_1@Al-SK       | 0,63    | 0,14 | 28,27 | 11,86 | 1,58 | 56,93 | -    | 0,60 |
| E.NaV_1@Al-SK         | 0,47    | 0,17 | 29,02 | 11,81 | 1,96 | 56,26 | -    | 0,30 |
| IE.VSO4_1@Al-SK       | 0,03    | 0,09 | 23,12 | 11,60 | 0,69 | 61,58 | 3,28 | 2,89 |
| E.VSO4_1@Al-SK        | 0,03    | 0,07 | 30,33 | 11,54 | 1,62 | 55,28 | 0,07 | 1,13 |
| (EDAX) E.VSO4_1@Al-SK | 1,24    | 0,09 | 35,48 | 13,45 | 0,92 | 46,21 | 1,20 | 1,41 |

Vanadil sülfat ile emdirme yapılmış örnekte deneyin tekrarlanabilirliği için EDAX ile de yapıdaki atom yüzdeleri belirlenmiştir. Buna göre vanadyum atomunun yapıdaki varlığı birbirine yakın çıkmıştır. Bu sonuçların Bölüm 4.5'te MAP haritalarıyla Bölüm 4.1'de X-ışını kırınım desenleri ve bazal mesafe ile ve azot ads/des. sonuçları ile tutarlı bir şekilde EDS sonuçları da vanadil sülfat trihidrat kaynağıyla yapıya vanadyumun daha çok yerleştiği bulunmuştur.

#### 4.7. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi/Kimyasal Analiz İçin Elektron Spektroskopisi (XPS/ESCA)

Vanadyum-alüminyum sütunlu kil katalizörlerin kimyasal analizi için X-ışını fotoelektron spektroskopileri alınmıştır. XPS yaklaşık olarak 50-70°A kadar derinliğe girebilen bir yüzey analiz tekniğidir ve elementlerin kimyasal formları hakkında bilgi alınabilmektedir. XPS analizinde yüzey konsantrasyonlarının yanında katalitik aktivite için geçerli olan oksidasyon halleri hakkında da bilgi alınabilmektedir. Vanadyum alüminyum sütunlu kil örnekleri için gerçekleştirilen XPS analiz

grafikleri Şekil 4.13’de verilmiştir. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin orbitallere bağlanma enerjileri ve % atom miktarları Çizelge 4.8’de ve oksijensiz ve karbonsuz hesaplama sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir. Elementlerin bağlanma enerjilerinin yer aldığı tablolar Ek-6’da yer almaktadır. Ek-6’daki vanadyum elementine ait olan orbitaller ve bağlanma enerjileri Çizelge 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.13. Vanadyum– alüminyum sütunlu kil örneklerinin XPS grafikleri

Numunelerde silisyumun en çok sodyum metavanadatla emdirme yapılmış örnekte en az ise yine emdirme yöntemi uygulanmış ve vanadil sülfat trihidrat kullanılmış numunede olduğu ve gözlenmiştir. Oksijen atomunda bu mevcudiyeti destekler bir oranda olmasından dolayı yapıda metallerin oksit formunda olduğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak, XPS yüzey analiz tekniğinde derinlerde ölçümler alınmadığı için vanadyum atomunun tüm örneklerde değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca vanadyumun katmanlar arasında yer alan sütun elemanlarının duvarlarına da tutunmuş olabileceği düşünülmektedir. Vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerinde, alüminyum, oksijen,

silisyum ve vanadyum farklı bağlanma enerjileri ile yapıda bulunabilmektedirler. Ancak yapıda en fazla bulundukları form Şekil 4.13'deki grafiklerde verilmektedir. Alüminyum 2s orbitali ile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formunda ve Al 2p orbitalinde bulunurken, oksijen ise (1s) ve (2s) orbitalleri ile yapıda bulunmaktadır. Silisyum 2p orbitalinde  $\text{SiO}_2$  olarak yapıda bulunmaktadır. IE.VSO4\_@Al-SK örneğinde vanadil sülfattan kaynağından dolayı elementel kükürt yüksek bir pik göstermiştir ve 2s orbitali ile yapıda bulunduğu gözlenmiştir. Kil mineralinin yapısında bulunan demir ise 775 eV bağlanma enerjisinde bulunduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.8. Farklı vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin orbitallere bağlanma enerjileri ve % atom miktarları

| Numune          | Si (2p) |                        | Al (2s) |                 | O (1s) |                 | C (1s) |                 | V (2p3/2) |                 |
|-----------------|---------|------------------------|---------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|-----------|-----------------|
|                 | atom %  | Bağlanma Enerjisi (eV) | atom %  | Bağ. Ener. (eV) | atom % | Bağ. Ener. (eV) | atom % | Bağ. Ener. (eV) | atom %    | Bağ. Ener. (eV) |
| IE.VSO4_1@Al-SK | 14,7    | 103                    | 9,9     | 117,0           | 59,0   | 532             | 16,3   | 285             | 0,1       | 512,4           |
| E.VSO4_1@Al-SK  | 10,4    | 103                    | 8,3     | 117,0           | 48,4   | 532             | 32,9   | 285             | 0,1       | 512,6           |
| IEY.NaV_1@Al-SK | 12,2    | 103                    | 13,6    | 117,6           | 56,4   | 532             | 17,7   | 285             | 0,1       | 512,2           |
| E.NaV_1@Al-SK   | 18,3    | 103                    | 12,4    | 117,6           | 64,3   | 532             | 4,8    | 285             | 0,1       | 512,3           |

Çizelge 4.9. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin oksijensiz ve karbonsuz orbitallere bağlanma enerjileri ve % atom miktarları

| Numune          | Si (2p) |                        | Al (2s) |                 | V (2p3/2) |                 |
|-----------------|---------|------------------------|---------|-----------------|-----------|-----------------|
|                 | atom %  | Bağlanma Enerjisi (eV) | atom %  | Bağ. Ener. (eV) | atom %    | Bağ. Ener. (eV) |
| IE.VSO4_1@Al-SK | 59,5    | 103,0                  | 40,1    | 117,0           | 0,4       | 512,4           |
| E.VSO4_1@Al-SK  | 55,3    | 103,0                  | 44,1    | 117,0           | 0,5       | 512,6           |
| IEY.NaV_1@Al-SK | 47,1    | 103,0                  | 52,5    | 117,6           | 0,4       | 512,2           |
| E.NaV_1@Al-SK   | 59,4    | 103,0                  | 40,3    | 117,6           | 0,3       | 512,3           |

Vanadyum ise yapıda  $\text{V}^{+5}$  değerlikli olarak  $\text{V}_2\text{O}_5$  formunda bulunmaktadır. Vanadyumun yapıya bağlanma enerjisi ortalama 512 (eV) olup V2p3/2 orbitalinde yer almaktadır [Boudali ve ark., 2001]. Kil örneklerinde yapıda XPS analizi

sonucunda yüksek karbon varlığı gözlenmektedir. Karbon mevcudiyetinin kalsinasyon sonrasındaki koklaşmadan ve ortamda bulunan ve/veya yüzeye tutunan karbondioksitin yüzeye tutunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karbon ve oksijen atomları ihmal edilerek yapılan hesaplamalarda vanadyumun yapıda en çok 0,5 ile E.VSO4\_1@Al-SK örneğinde en az ise 0,3 olan E.NaV\_1@Al-SK örnekte olduğu gözlenmiştir. Bu davranış EDS sonuçları ile de uyumlu gözükmektedir. Vanadyum Çizelge 4.10'da yer alan farklı orbitallerde bulunabilmektedir. Literatürde yer alan çalışmada vanadyumun ~ 516 eV bağlanma enerjisinde VOSO<sub>4</sub>, VOCl ve VO<sub>2</sub> formlarında yapıda bulunmasından bahsedilmektedir [Long ve Yang, 2000]. Bu bağlanma enerjisinde örneklerin oksijenin bağlanma enerji pikinde çakışma gözlenmektedir. Bölüm 4.6'da açıklanan EDS sonuçlarına göre XPS analizi ile örneklerin atom yüzdelерinin üç kat ve daha az olduğu gözlenmiştir. EDS analizinde numunelerin yığındaki atom yüzdeleri ölçüldüğünden ve derinlere inen bir kimyasal analiz tekniğı olduğundan değerler yüksek çıkmıştır. Özellikle EDS analizinde XPS analizine göre vanadyum diğer atomlardan çok daha fazla gözlenmiştir.

Çizelge 4.10. Vanadyum elementinin bulunduğu orbital ve bağlanma enerjileri

| Vanadyum               |                   |                        |                 |
|------------------------|-------------------|------------------------|-----------------|
| Bağlanma enerjisi (eV) | Orbital           | Bağlanma enerjisi (eV) | Orbital         |
| 10,0                   | 4s                | 517,1                  | 2O <sub>5</sub> |
| 36,7                   | 3p                | 517,3                  | O <sub>2</sub>  |
| 65,7                   | 3s                | 519,7                  | 2p1             |
| 512,1                  | 2p <sub>3/2</sub> | 626,4                  | 2s              |
| 515,6                  | 2p                | 976,8                  | Auger           |
| 515,9                  | 2O <sub>3</sub>   | 1014,7                 | Auger           |

#### 4.8. Fourier Dönüşüm Infraded Spektroskopisi (FTIR)

Ham kilin sütnlendirilmesi ile elde edilen alüminyum sütnlu kil ve vanadyumun yüklenmesi ile aktifliğı artırılan numunelerin yapısındaki su molekülleri, OH grupları ve karakteristik bağlarda sentezlerden dolayı değışimler olmaktadır. Farklı dalga boylarında gözlenen bantlar gerginlik bölgeleri ve titreşimler Çizelge 4.11’de verilmiştir. Ham kil, alüminyum sütnlu kil, vanadyum-alüminyum sütnlu kil için FTIR grafikleri Şekil 4.14’de verilmektedir.

Çizelge 4.11. Kil numuneleri için farklı dalga sayılarında gözlenen gruplar ve bantlar

| Dalga Sayısı<br>cm <sup>-1</sup> | Gözlenen Pikler                                |                                                |
|----------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 4000-3000                        | OH grupları ve su molekülleri                  | [Solerno 2001,<br>Kumar 1995,<br>Bodordo 1994] |
| 1200-400                         | Silikat bantları                               |                                                |
| 3438-3625                        | OH gerginlik bölgesi                           |                                                |
| 3250                             | Al <sub>2</sub> OH'deki OH gerginlik bölgesi   |                                                |
| 1063                             | Si-O-Si bantları                               |                                                |
| 910                              | Al <sub>2</sub> OH                             |                                                |
| 840                              | MgAlOH                                         |                                                |
| 792, 525, 475                    | Si-O                                           |                                                |
| 468, 804                         | Serbest silika                                 |                                                |
| 604                              | AlO <sub>6</sub> oktahedralindeki Al-O bandı   |                                                |
| 1024-1030                        | V=O gerilmesi                                  | [Gao ve Xu,<br>2006]                           |
| 812                              | V-O-V köprülerindeki V-O bağlarındaki titreşim |                                                |
| 591                              | V-O-Al bandı                                   |                                                |
| 424                              | V-O-Si bandı                                   |                                                |
| 1546                             | Bronsted asit bölgesi                          | [Flego 1998,<br>Brown 1997,<br>Auer 1993]      |
| 1446                             | Lewis asit bölgesi                             |                                                |
| 1492                             | Bronsted-Lewis asit bölgeleri                  |                                                |

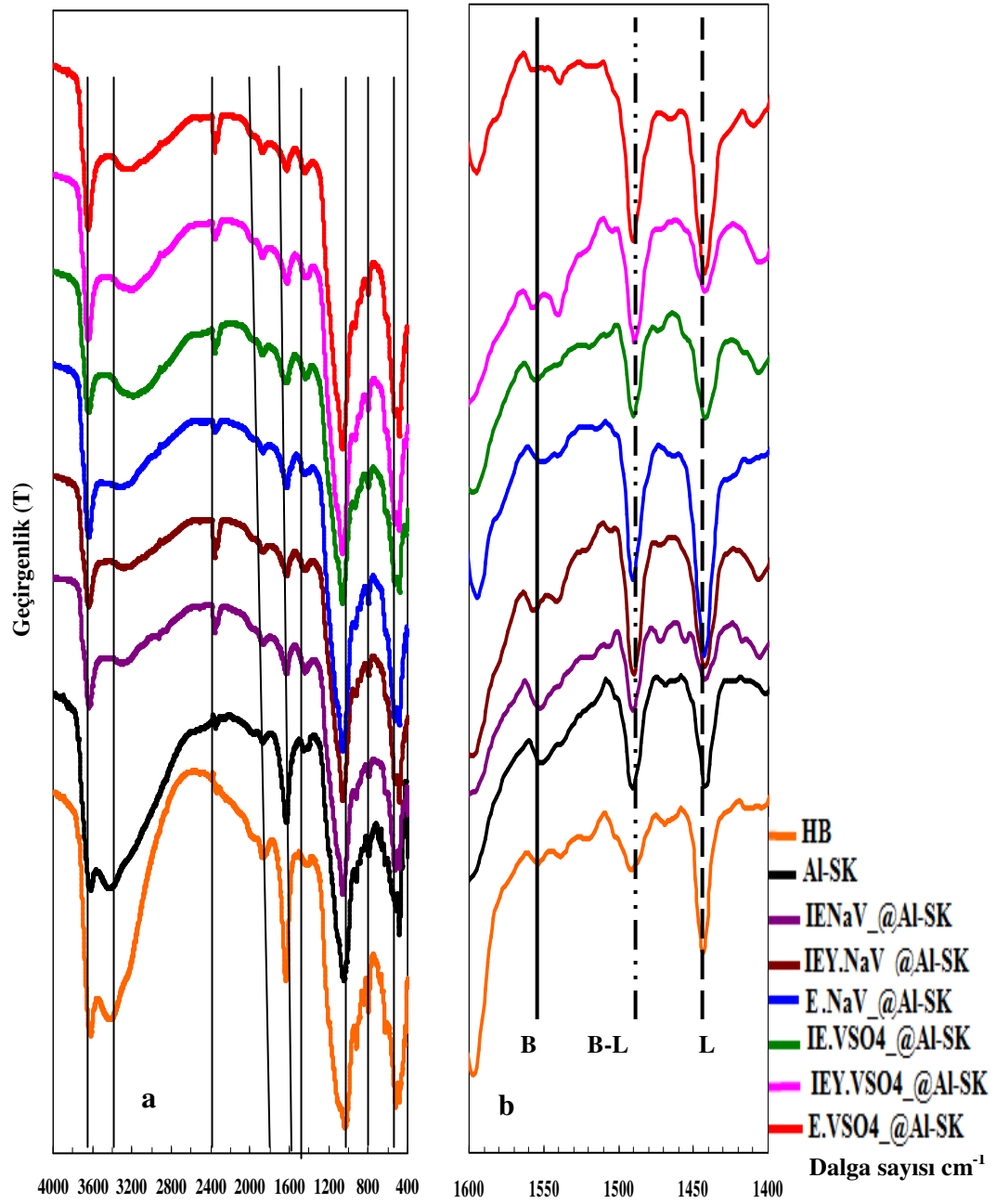
FTIR spektrum ölçümlerinde orijinal kil numunesinin –OH gerginlik bölgesine düşen 3438 ve 3625  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında iki tane pik gözlenmektedir. 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında su moleküllerinin varlığı ve OH gruplarına uygun bantların varlığı, 1200-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ise karakteristik silikat bantları tespit edilmiştir. 1063  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki geniş pik, Si-O-Si yüzeyinin silisyumun yerini alüminyum alması durumunda oluşmaktadır. Sütunlandırma işlemi sonrasında kilde OH gerginlik bölgesinde dış tabakanın silanol gruplarından dolayı 3740  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir bant ve 3650  $\text{cm}^{-1}$ 'de oktahedral tabakadan  $\text{Al}_2\text{OH}$  grubundan kaynaklanan daha geniş bir bant gözlenmektedir [Manju ve Sugunan, 2005]. Yapıda  $\text{V}_2\text{O}_5$ 'ten gelen gerginlik ölçümüne bağlı olarak 1026  $\text{cm}^{-1}$ 'de V=O bağları görünmektedir. Kile vanadyum metalinin yüklenmesi sonrası 1024-1030  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında V=O gerginlik bantları görülmektedir. 591  $\text{cm}^{-1}$  V-O-Al ve 424  $\text{cm}^{-1}$ 'de V-O-Si bağlarının varlığı söz konusudur (Şekil 4.20-a) [Gao ve Xu, 2006].

Sütunlandırma işleminde killerdeki tabakalar Lewis asitliğini, kil katmanlarının içindeki hidroksil grupları Bronsted asitliğini ortaya çıkarmaktadır. Sütunlandırma sonucunda fiziksel adsorpsiyon merkezi olan Lewis ve kimyasal adsorpsiyon merkezi olan Bronsted asit bölgeleri etkilenmektedir. Kalsinasyon işlemi sonucunda katyonlar ve kil arasında –OH yoğunlaşması ile su oluşumu sonucu protonlar bırakılarak Bronsted asitliği kuvvetlendirilmektedir. Lewis bölgeleri, kil katmanları arasına yerleştirilen sütunlar üzerinde etkili olmaktadır. Lewis asit merkezlerinin sayısındaki ve gücündeki artış, numunenin Al içeriği ile ilgilidir. Gözenekli katıların toplam asitliği piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile belirlenebilmektedir. Piridin zayıf bazik moleküldür ve asit-baz etkileşimi ile kil yüzeyine adsorbe olur. Piridin, kil katmanları arasındaki katyonlarla protonların yer değiştirmesi ile oluşan Bronsted asit bölgeleri üzerinde adsorbe olmaktadır [Bodardo ve ark., 1994].

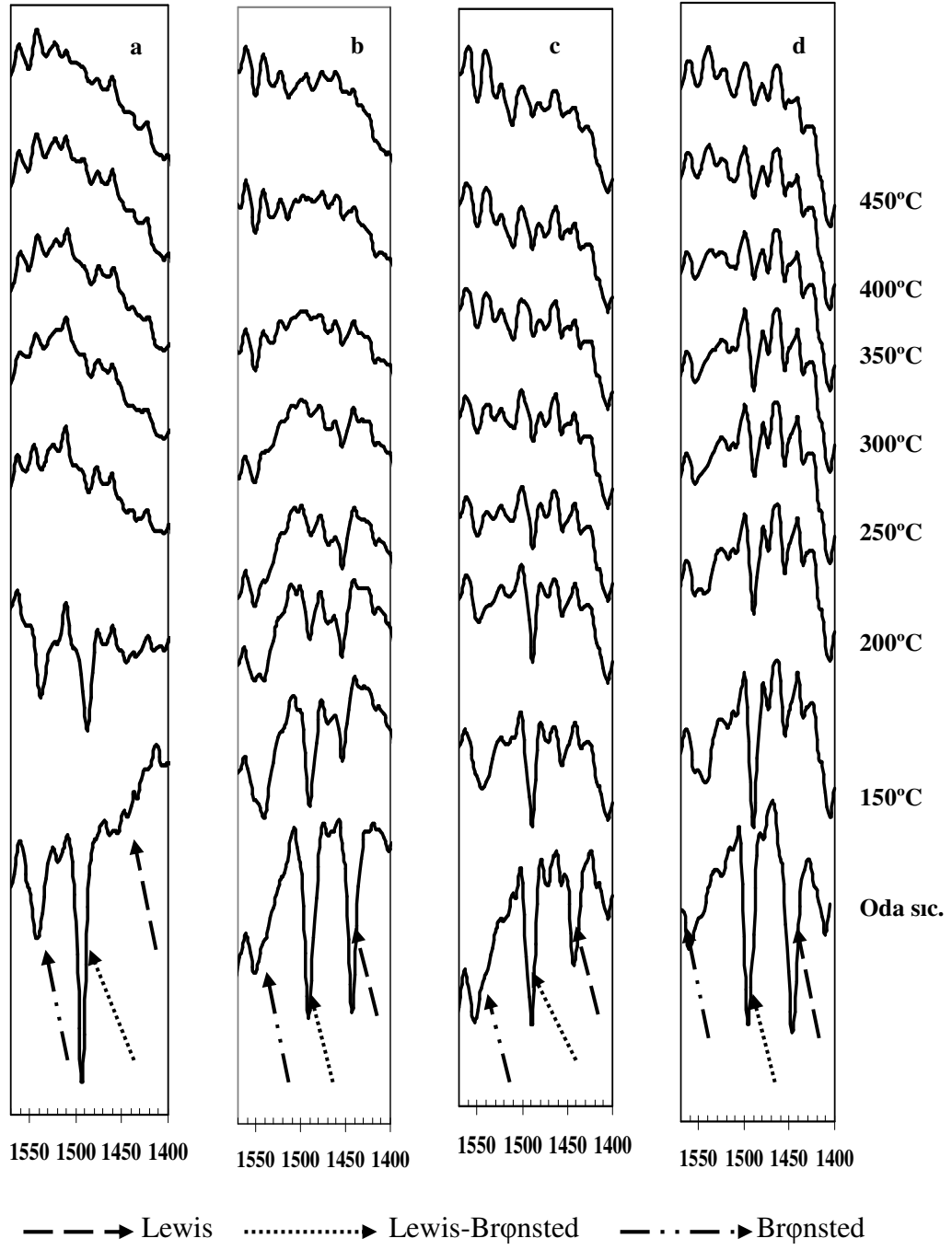
Sütunlu kilin yapısına metal yüklenmesi sonrasında OH gerginlik bölgesinde ham kil ve sütunlu kile göre pik şiddetinde artma gözlenmiştir. Oda koşullarında piridin adsorplanmış örneklerde kilin sütunlandırma işleminden sonra Lewis asitliğinde azalma gözlenirken emdirme yapılmış örneklerde Lewis asitliğinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.14).

Katalitik aktif merkezlerin yapı içerisindeki dağılımı Lewis asit bölgeleri olmak üzere hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerinin varlığını tespit etmek için, numunelerin 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları aralığında verdikleri geçirgenlik pikleri izlenmiştir. Ham kil, alüminyum sütunlu kil, vanadyum-alüminyum sütunlu kil için oda sıcaklığında piridin adsorplanmış (500°C kalsine) örneklerin FTIR grafikleri Şekil 4.20’de verilmektedir. Ham kil ve sütunlu kil numunelerinde, Bronsted ve Lewis asit bölgelerine adsorplanan piridin sırasıyla 1546  $\text{cm}^{-1}$  ve 1446  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında pikler vermiştir. 1492  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen pik ortak Bronsted-Lewis asitlik piki olarak adlandırılmıştır. Hidrojen bağlı piridin genellikle 1440 ve 1490  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında adsorplama gerçekleştirmektedir. 1546  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki bant piridinyum iyonunun yani piridin, Bronsted asit bölgelerine yerleştiğini göstermektedir. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin Lewis ve Bronsted asit bölgelerinde pik vermesi numunelerde kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon merkezlerinin var olduğu konusunda bilgi vermektedir. FTIR grafikleri incelendiğinde asit piklerinde oda sıcaklığından 150°C’ye geçişte daha düşük dalga sayısı değerlerine doğru kaymalar gözlenmiştir. Yapıda bulunan su moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklanan bu kaymanın artan sıcaklıklarda olmadığı gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile Lewis pik şiddetlerinde azalma gözlenirken, Bronsted pik şiddetlerinde ilk 250°C’ye kadar büyük bir azalma sonrasında artan sıcaklıklarda pik şiddetinde değişim gözlenmemektedir.

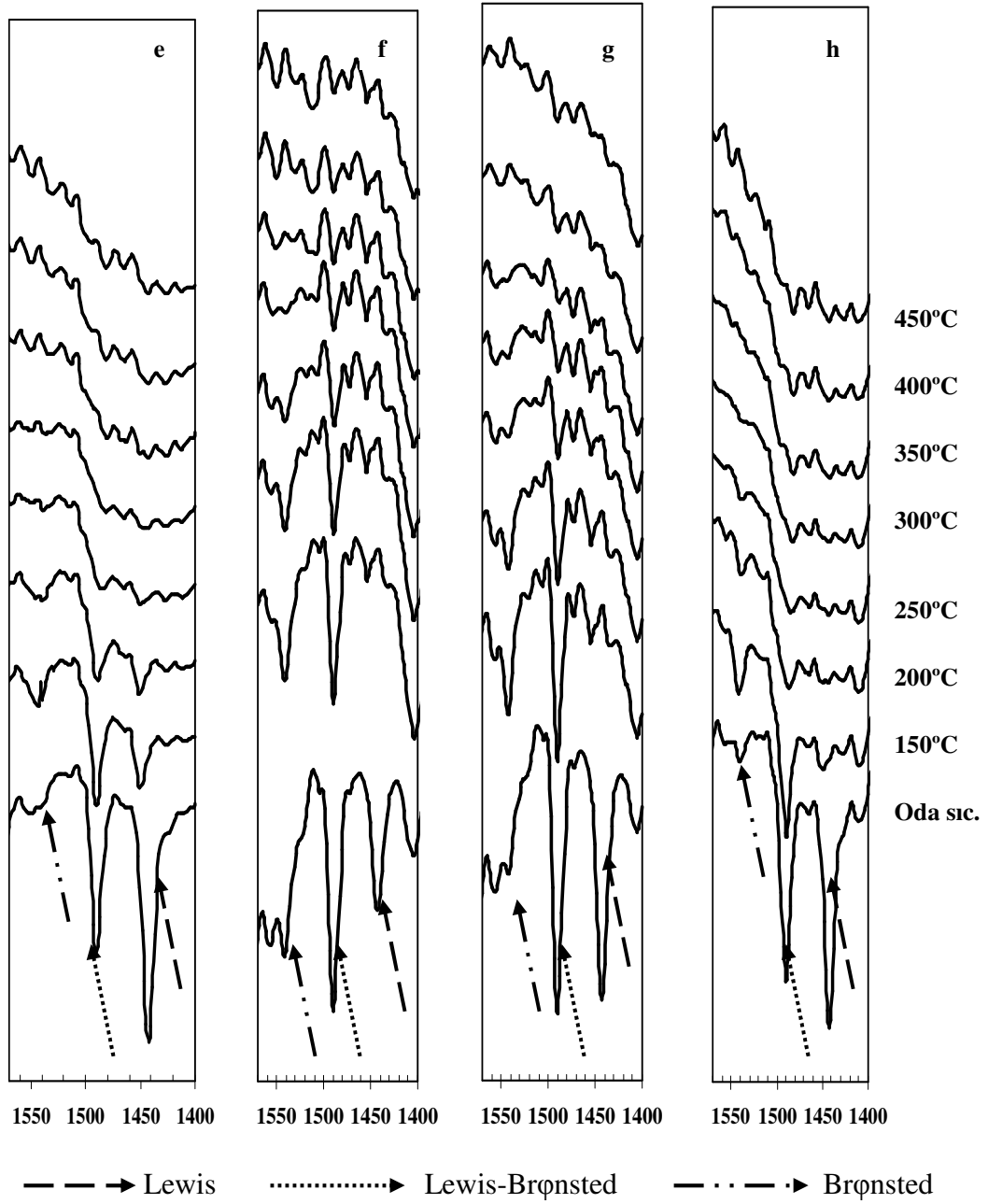
Piridin adsorplandıktan sonra farklı sıcaklıklarda desorplama yapılan örneklerde ise 300°C’de Lewis ve Bronsted asitliklerde halen belirgin pikler gözlenirken daha yüksek sıcaklıklarda Lewis asitliğinin kısmen yokolduğu ve Bronsted asitliğin azaldığı ancak tamamının kaybolmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.14. Ham kil, alüminyum sütunlu kil, vanadyum-alüminyum sütunlu kil için  
a) piridinsiz b) oda sıcaklığında piridin adsorplanmış (500°C kalsine)  
örneklerin FTIR grafikleri



Şekil 4.15. Piridin absorplanmış a) Ham kil b) Al-SK c) IE.NaV\_1@Al-SK d) IEY.NaV\_1@Al-SK e) EY.NaV\_1@Al-SK f) IE.VSO4\_1@Al-SK g) IEY.VSO4\_1@Al-SK h) E.VSO4\_1@Al-SK kil örneklerinin oda sıcaklığından 450°C'ye kadar olan FTIR grafikleri



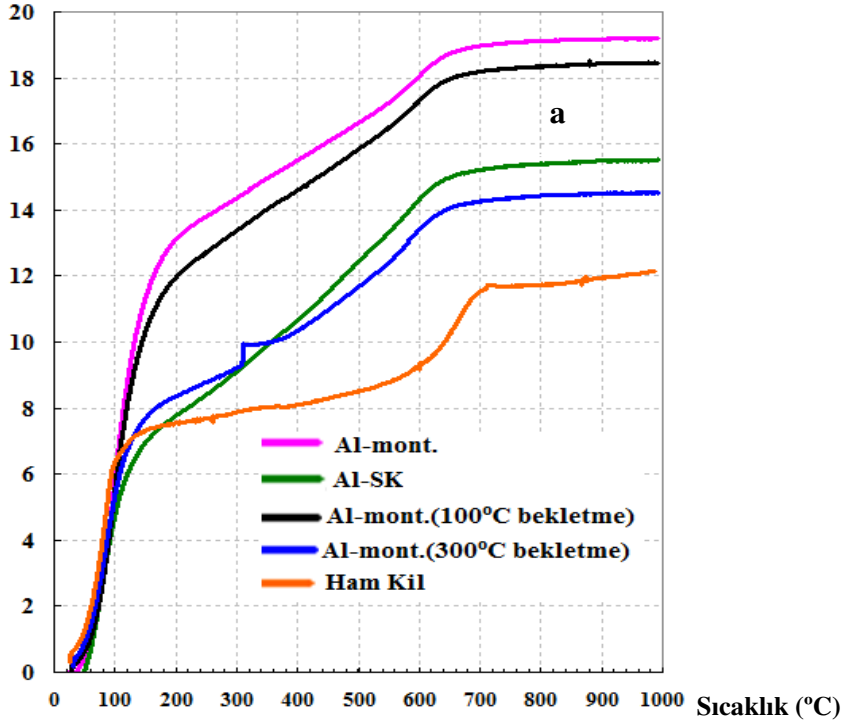
Şekil 4.15. Piridin absorplanmış a) Ham kil b) Al-SK c) IE.NaV\_1@Al-SK d) IEY.NaV\_1@Al-SK e) EY.NaV\_1@Al-SK f) IE.VSO4\_1@Al-SK g) IEY.VSO4\_1@Al-SK h) E.VSO4\_1@Al-SK kil örneklerinin oda sıcaklığından 450°C'ye kadar olan FTIR grafikleri

#### 4.9. Diferansiyal Termal ve Termal Gravimetrik Analizler (DTA/TGA)

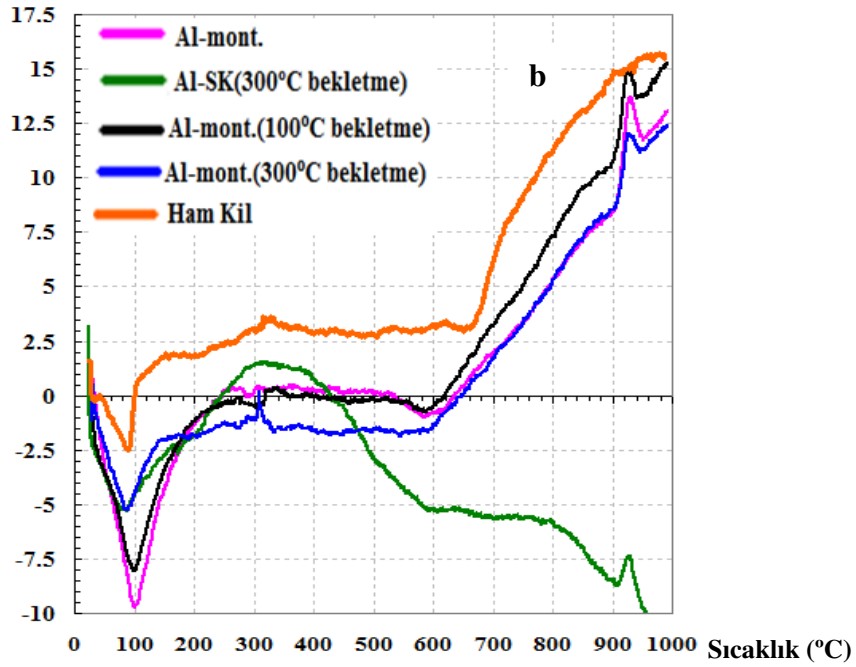
Ham kil, ve destek malzemesi olarak kullanılan alüminyum montmorillonit ve alüminyum sütunlu kil örneklerinin termal davranışlarını, sıcaklık artışıyla yapılarında meydana gelen değişiklikleri gözlemek için TGA/DTA analiz yöntemleri ile termal analizler gerçekleştirilmiştir ve analizler sonucunda elde edilen grafikler Şekil 4.16’da verilmiştir. Alüminyum-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin TGA/DTA grafikleri Şekil 4.17.a ve Şekil 4.17.b’ de verilmiştir. Şekil 4.16-a’de yer alan TGA eğrilerinde tüm örneklerin 100°C sıcaklığına kadar yapıdaki nemin yüksek kütle kaybı ile çok hızlı bir şekilde uzaklaştığı görülmüştür. Sıcaklığın 300-700°C arasında artırılmasıyla kil yapısında bulunan su molekülleri ve hidroksil gruplarının daha düşük kütle kaybı hızı ile uzaklaşması gözlenmiştir. Sıcaklığın 700-900°C olduğu aralığında yapıda dehidrasyon bitip dehidroksilasyon gerçekleştiği için hiç kütle kaybı görünmemektedir. 0-900°C aralığında kalsine edilmemiş Al-montmorillonitin %19 ile en fazla kütle kaybına sahip olduğu 300°C de kalsine yapılmış ve 300°C de iki saat süre bekletilmiş örneğin kütle kaybının % 14 civarına düştüğü bulunmuştur. Kütle kaybının yüzde olarak bulunması için yapılan hesaplamalar Ek-7’de verilmiştir. Ham kilde ise kütle kaybı %12 ile en az olarak gözlenmiştir. Sütunlama ile yapıya Keggin iyonunun yerleştirilmesi yapıdaki -OH ve H<sub>2</sub>O miktarının artışına yol açmaktadır. Dolayısıyla sütunlu kil numunelerinin ham kile göre ısıtma ile daha fazla kütle kaybına uğradığı gözlenmiştir. Bu nedenle ham kilin toplam kütle kaybının %12 ile en düşük değerde olduğu gözlenmiştir. 300°C’de kalsine yapılmış Al-SK örneğinin kütle kaybı ise % 15 olarak bulunmuştur. 100°C’de iki saat bekletilmiş Al-montmorillonit numunesi yaklaşık % 18’lik bir kütle kaybı ile Al-montmorillonit örneğinden sonra en fazla kütle kaybına sahip numunedir. Şekil 4.16-b’de numunelerin sıcaklığa karşı ısı akışları ile elde edilen DTA eğrilerine bakıldığında ise, genel olarak iki tane endotermik ve iki tane ekzotermik pikin varlığı gözlenmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde dehidrasyonla yapıdaki (-H<sub>2</sub>O) grupları ve yüksek sıcaklık bölgesinde dehidroksilasyonla ise yapıda bulunan (-OH) gruplarının uzaklaşması gözlenmiştir [Vicente ve ark., 2001]. Yapıdan nemin ve kristal suyun uzaklaşması 100°C ve 300°C sıcaklıklarında numuneler için endotermik piklerin görünmesine neden olmuştur. Bunun yanında

300°C’de ise yapıda –OH gruplarının uzaklaşmasına bağlı olarak küçük ekzotermik yükselmeler gözlenmiştir. 600°C’de ise yapıda bulunan uçucu bileşenlerin uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik yükselmelerin olduğu gözlenmiştir. 935°C gibi yüksek sıcaklık bölgesinde dehidrokilasyon olayı gerçekleştiği ve kristal yapı bozulduğu, alüminyum- montmorillonitte ve alüminyum sütunlu kil örneklerinde yer alan Keggin iyonu ( $Al_{13}$ ),  $Al_2O_3$  formuna dönüştüğü için katı-katı faz değişimine bağlı olarak ekzotermik çıkış görülmektedir [Lenoble ve ark., 2002 ]. Ayrıca vanadyum yüklenmiş örneklerde sıcaklığın artması ile yaklaşık 300°C civarında ekzotermik çıkış gözlenmiştir. Destek malzemesi olarak kullanılacak alüminyum-sütunlu kilin en uygun çalışma sıcaklığı 300-700°C arasında olmaktadır. 0-300°C arasında yüksek bir kütle kaybı olmaktadır. 700°C sonrasında yüksek sıcaklıklarda yapı deformasyonu ile katmanlarda çökmeler meydana gelmektedir. Bu katman deformasyonu sütunlu kile metal yüklemesini zorlaştırabilmektedir. Alüminyum sütunlu kil için TGA ve DTA davranışlarından elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olarak benzer davranışları gösterdiği gözlenmiştir [Ayari ve ark., 2005]. Literatürde 837°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapıda bulunan silisyum ve magnezyum atomlarından kaynaklanan faz değişiminin olduğundan bahsedilmektedir ( $MgSiO_3$ ), [Vicente ve ark., 2001].

% Kütle kaybı



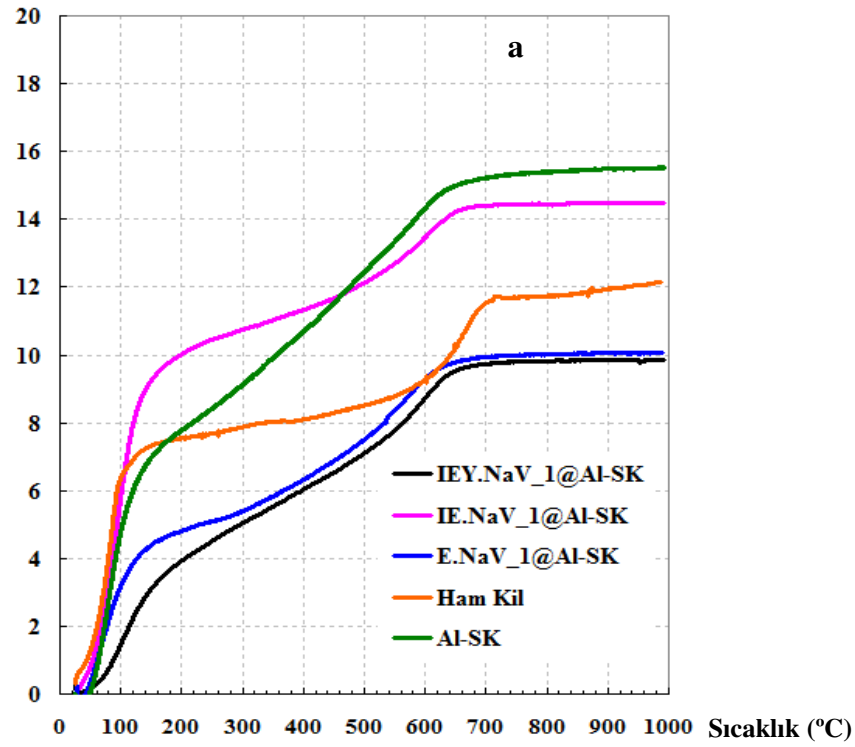
Isı akışı (mW)



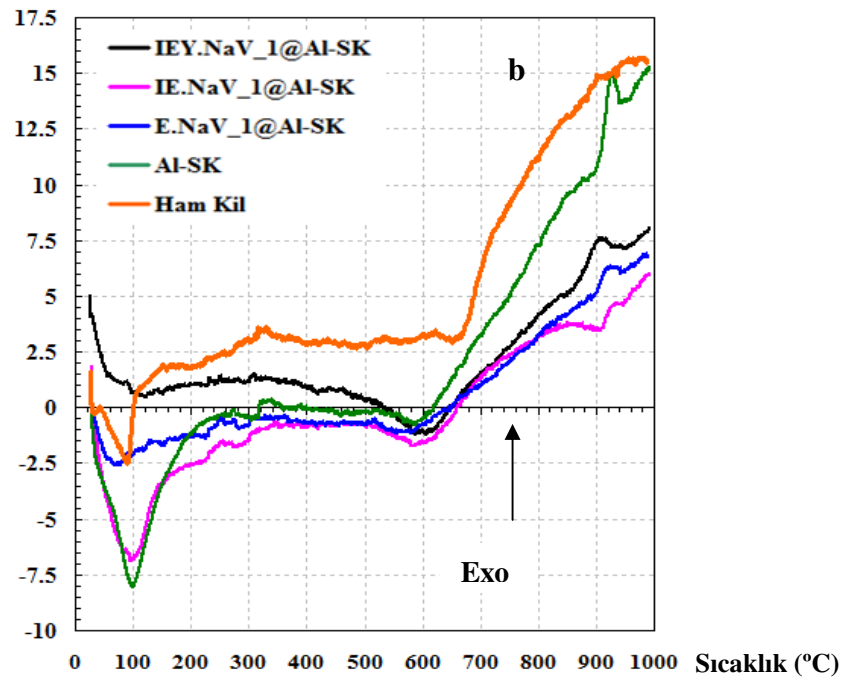
Şekil 4.16. Ham kil ve alüminyum sütunlu kil örnekleri için a) TGA ve b) DTA grafikleri

Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinde yapıya vanadyum kaynağı yüklenme miktarı arttıkça sıcaklığa karşı kütle kaybında da artış olduğu gözlenmiştir. Al-sütunlu kil numunesinde toplamda % 15,5 kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. Kütle kaybının % 14 olduğu IE.NaV\_1@Al-SK numunesinde Al-sütunlu kildeki kütle kaybı ile paralel olduğu gözlenmiştir. Aynı bölgelerde meydana gelen bu farkın Keggin iyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Islak emdirme sonrasında yıkama yapılmış (IEY.NaV\_1@Al-SK) ve emdirme yapılmış (E.NaV\_1@Al-SK) örneklerin kütle kayıplarının sıcaklığın artışı ile %10 olarak hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir. Bu numunelerin termal olarak kararlılığının en fazla olduğu gözlenmiştir. Tüm numunelerde 900°C'den sonraki sıcaklıkta yapı bozulduğu ve H<sub>2</sub>O ve -OH uzaklaşmasına bağlı olarak kütle kaybı olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.17.b'de ise, ıslak emdirme sonrası ve emdirme yapılmış örneklerin yapısında çok fazla nem bulunmasından dolayı 100°C'de endotermik inişlerin çok olmadığı en çok belirgin olarak ise, Al-sütunlu kil ve ıslak emdirme yapılmış olan örneklerde olduğu gözlenmiştir. 600°C'de ham kilin dışındaki örneklerde yapıda bulunana uçucu bileşenlerin uzaklaşmasına bağlı olarak bir endotermik davranış gözlenmektedir. 900°C'de ise yapının bozulması ile dehidrokilasyon olayı gerçekleşmiştir. Vanadyum lu örneklerde sütunlu killere göre daha düşük sıcaklıklarda yapı bozularak vanadyum +5 değerlikli V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formundan +4 değerlikli VO<sup>+2</sup> haline dönüşmektedir. [Yang ve Long., 2000]

## % Kütle kaybı



## Isı akışı (mW)



Şekil 4.17. Ham kil ve alüminyum sütunlu kil ve vanadyum- alüminyum sütunlu kil örnekleri için a) TGA ve b) DTA grafikleri

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada kontrollü gözenek yapısına, yüksek fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon merkezlerine, istenilen reaksiyon sıcaklığında kararlı yapıya sahip Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil malzemeleri üretilmiştir. Vanadyum alüminyum sütunlu kil örnekleri sodyum meta vanadat ve vanadil sülfat hidrat metal kaynakları kullanılarak ıslak emdirme, ıslak emdirme sonrası yıkama ve emdirme yöntemi uygulanarak üretilmiştir. Farklı kalsinasyon sıcaklıkları (300°C ve 500°C) ve farklı oranlarda vanadyum metalinin yüklenmesiyle (çözeltide 1mmol vanadyum/g SK ve 2 mmol vanadyum/g SK) yapıdaki değişiklikler gözlenmiştir.

Orijinal ham kilin sütunlandırılması ile elde edilen alüminyum sütunlu kil üretimi ile X-ışını kırınım desenlerinden elde edilmiş olan orijinal pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Alüminyum sütunlu kilin yapısına vanadyum metalinin yüklenmesi ile elde edilen X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde  $d_{001}$  değerlerinde azalma gözlenmiştir. Yapıya yüklenen metal gözenek duvarlarına yerleşerek gözeneklerin daralması bazal aralığın  $d_{001}$  azalmasına yol açmaktadır. Vanadil sülfat metal kaynağı sodyum metavanadat kaynağından daha çok yapıya yerleştiği ve gözenekleri tıkadığı için  $d_{001}$  değeri daha düşük çıkmıştır ve pik şiddetlerinde azalma meydana getirmiştir. Islak emdirme yöntemi ile yapıya alınan vanadyum miktarı fazla, yıkama ile gözeneklerde boşalma ve emdirme ile en az miktarda yapıya metal alındığı için bazal aralık vanadyum miktarının azalmasıyla artmıştır. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığının arttırılması katmanlar arasında deformasyona katman açıcıların bozulmasına ve mikro gözenekliliğin azalmasına bağlı olarak katmanlar arası mesafeyi ölçen  $d_{001}$  bazal mesafeyi azaltmaktadır.

Elde edilen ürünlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, şekil olarak BDDT sınıflandırması içinde IV. tipe giren izoterme benzetmektedir. Bu da yapısında mezo gözenekler içeren mikro gözenekli katıların verdiği azot adsorpsiyon izotermidir. Kısmi basıncın yüksek olduğu bölgelerde histeresis gözlenmektedir.

Sentezlenen Al-sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil numunelerinin tek nokta BET yüzey alan, çok nokta BET yüzey alan, spesifik yüzey alan, BJH (adsorpsiyon) yüzey alan, dış yüzey alan ve mikrogözenek yüzey alan değerlerinde yapıya vanadyum metalinin yerleştirilmesi ve yapıya alınan bu metalin miktarının artışıyla bir azalma göstermiştir. Emdirme yapılmış örneklerde, ıslak emdirme sonrası yıkama ve ıslak emdirme yapılmış örneklerinin sırasıyla nispeten yüzey alan değerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Yapıya yerleşen vanadyum kaynaklarından, vanadil sülfat hidratın sodyum metavanadata göre yapıya daha çok yerleştiği yüzey alanlarının düşük çıkması ile gözlenmiştir. Metal kaynağının yapıya çok yerleşmesi ile mikrogözeneklerin azaldığı yüzey alanının düştüğü gözenek hacim değerlerinin azaldığı gözenek boyutlarının düştüğü gözlenmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla mikrogözeneklerin birbiriyle birleşmesine bağlı olarak mikrogözenekler de mezogözeneklere doğru bir kayma gözlenmiştir ve buda yüzey alanlarının düşmesine neden olmuştur. Emdirme yapılmış örneklerin ve sodyum metavanadat kullanılmış örneklerin yüzey alan değerleri, mikro gözenekliliği yüksek olarak bulunmuştur.

Al-sütunlu kilin TEM görüntüsünde katmanlı bir yapıya sahip olduğu ve düzlemsel (slit-like) bir gözenek şekli gösterdiği gözlenmiştir. Alüminyum sütunlu kile ıslak emdirme yöntemiyle sodyum metavanadat yüklenerek elde edilen örneğin TEM görüntülerinde vanadyumun küçük partikülleri katmanlar arasına yerleşirken büyük vanadyum partikülleri kilin yüzeyine tutunduğu görülmüştür.

Elektron mikroskopi (SEM) görüntülerine göre kil partiküllerinin boyutlarının homojenlik göstermediği bir kısmının büyük halde diğer kısmının ise küçük parçacıklar halinde olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde Al-sütunlu kil örneğinde, ham kile göre daha çok kümeleşme ve birleşme gerçekleşerek partiküller arası boşlukların kapandığı ve daha büyük agregalar oluştuğu gözlenmiştir.

Elementel dağılım haritaları (MAP) kalsiyum ön doyurma işleminin yapılması ve alüminyum polioksi katyonu ile katmanlarının arasına yerleştirilmesi ile yapıda

bulunan metal oksitler homojen bir şekilde her bölgeye dağılmıştır. Alüminyum miktarı ham kile göre Al-sütunlu kilde artmıştır. Islak emdirme yönteminde yapıya vanadyum çok yerleşmişken bu davranışın sırasıyla ıslak emdirme sonrası yıkama ve emdirmede azaldığı gözlenmiştir. Metal kaynakları ile kıyaslandığında vanadil sülfat hidrat kaynağının sodyum meta vanadata göre yapıya çok daha fazla yerleştiğini ve gözenekleri doldurduğu gözlenmiştir.

EDS analizleri başlangıçta,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{CaO}$  ve  $\text{SiO}_2$  zengin olan ham kilin alüminyum ile sütunlandırılmasıyla yapıda bulunan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  yer değiştiren iyonların alüminyum metali ile yer değiştirmesi ve yapıya bu hacimli katman açıcının alınmasıyla kilin yapısındaki  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı azalmıştır. Vanadil sülfat trihidrat kaynağıyla yapıya vanadyum elementinin daha çok yerleştiği ve ıslak emdirme yönteminde en fazla vanadyum var olduğu gözlenmiştir.

X-ışını foto elektron spektroskopileri (XPS) silisyumun en çok sodyum meta vanadatla emdirme yapılmış örnekte en az ise yine emdirme yöntemi uygulanmış ve vanadil sülfat trihidrat kullanılmış numunede olduğu ve gözlenmiştir. Oksijen atomunda bu mevcudiyeti destekler bir oran içermesinden dolayı yapıda metallerin oksit formunda olduğu gözlenmiştir. XPS tekniğinde vanadyum miktarının tüm örneklerde değişmediği gözlenmiştir. Vanadyum yapıda  $\text{V}^{+5}$  olarak  $\text{V}_2\text{O}_5$  formunda, alüminyumun 2s orbitali ile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formunda silisyumun ise  $\text{SiO}_2$  2p orbitalinde  $\text{SiO}_2$  formunda bulunduğu tespit edilmiştir.

FTIR grafiklerinde kilin karakteristik bağlarının yanında yapıda Al-O-Al, Si-O bantları ve V=O, V-O-Si ve V-O-Al bantlarının varlığı gözlenmiştir. Ham kil, Al-sütunlu kil ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin piridin adsorpsiyonu sonucunda Bronsted, Lewis ve Bronsted-Lewis asit bölgelerinde şiddetli pikler verdiği gözlenmiştir. Vanadyum-alüminyum sütunlu kil örneklerinin genel davranış olarak 250 °C'ye kadar yüksek pikler verdiği tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda pik şiddeti azalmış olup Bronsted asitliğinin varlığının tamamen kaybolmadığı gözlenmiştir.

TGA-DTA analizleri örneklerde genel davranış olarak 100°C sıcaklığa kadar dehidrasyon olduğu kütle kaybının 700°C sıcaklığa kadar devam ettiği 900°C’de ise kütle kaybının olmadığı göstermiştir. Örneklerde iki tane endotermik iki tane ekzotermik bölge bulunmaktadır. Düşük sıcaklık bölgesinde dehidrasyonla yapıdaki (-H<sub>2</sub>O) grupları ve yüksek sıcaklık bölgesinde dehidroksilasyonla ise yapıda bulunan (-OH) gruplarının uzaklaştığı gözlenmiştir. 935°C’de Keggin iyonu, (Al<sub>13</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formuna dönüşerek faz değişimi gerçekleştirmiştir. Alüminyum-sütunlu kilin yapısına vanadyum kaynağı yüklendikçe gözeneklere metal oksitlerin yerleşmesine bağlı olarak kütle kaybı azalmaktadır. Islak emdirme sonrasında yıkama yapılmış ve emdirme yapılmış örneklerin kütle kayıplarının sıcaklığın artışı ile aynı olduğu gözlenmiştir. 900°C’de ise vanadyumun V<sup>+5</sup>’den V<sup>+4</sup>’e indirgediği tespit edilmiştir.

Sütunlandırma ile elde edilen alüminyum-sütunlu kil desteği üzerine emdirme yöntemleri ile vanadyum metalinin yüklenmesi sonrasında yapısal özelliklerin belirlenmesi için çeşitli karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Tüm bu çalışmaların sonucunda; katmanlar arası mesafenin en yüksek ve kristal yapının en çok korunduğu numunenin sodyum metavanadatla emdirme yapılmış numunenin (ENa.V\_Al@SK) olduğu gözlenmiştir. Yüzey alanı ve gözeneklilik analizlerinde ise genel olarak sodyum metavanadatla emdirme yapılmış örneğin ve ıslak emdirme sonrasında yıkama yapılmış örneklerin en yüksek değerleri verdiği gözlenmiştir. Kimyasal analizlerde ise vanadyumun vanadil sülfat kaynağı ile ıslak emdirme yapılmış örnekte (IEVSO<sub>4</sub>\_Al@SK) en fazla yerleştiği gözlenmiştir. IEYNa.V\_Al@SK ve E.Na.V\_Al@SK numunelerinin en yüksek termal davranışa sahip olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen numunelerden aistliğinin en fazla vanadil sülfat ile ıslak emdirme yapılmış örneğin (IEVSO<sub>4</sub>\_Al@SK) olduğu gözlenmiştir.

TEM görüntülerinde ıslak emdirme yoğun vanadyum yüklemesine neden olduğu için gözenekler kapanmıştır. Emdirme yöntemiyle elde edilmiş bir örneğin TEM görüntüsü alınarak yapıdaki değişimler ve ıslak emdirme yöntemiyle arasında kıyaslamalar yapılabilir incelenebilir.

FTIR analizlerinin dışında sentezlenen numunelerin asitliği hakkında bilgi almak için TPR/TPD çalışması yapılabilir.

Katalizörlerin katalitik özelliklerinin belirlenmesi için literatürde yer alan çalışmalarda vanadyum yüklü katalizörlerin kullanıldığı bir reaksiyon çalışmasında test edilebilir. Reaksiyon parametreleri belirlenerek, bu parametrelerin ürünlerin verim ve seçimliliğine etkisi incelenebilir ve istenilen ürün doğrultusunda en uygun reaksiyon koşulları belirlenebilir.

## KAYNAKLAR

- Ayari F., Srasra E., Trabelsi M., “Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent”, *Desalination*, 185: 391-397 (2005).
- Bahranowski, K., Janas, J., Machej, T., Serwicka, E., Vartkian, L.A., “Vanadium-doped titania-pillared montmorillonite clay as a catalyst for selective catalytic reduction of NO by ammonia”, *Clay Minerals*, 32: 665-672 (1997).
- Bahranowski, K., Serwicka, E., “ESR study of vanadium-doped alumina and titania-pillared montmorillonites”, *Colloids and Surfaces*, 72: 153-160 (1993).
- Barrer, R. M., “Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieve”, *Academic Press, London* (1978).
- Başoğlu, F., T., Balcı, S., ‘Al-Tabakalı Kil ve Cu Emdirilmiş Al Tabakalı Killerin FTIR Yardımı ile Karakterizasyonu’, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara(2003).
- Bekkum, H., V., Flanigen, E., M., Jansen, J., C., “Introduction to Zeolite, Science and Practice”, *Catalysis Communication*, 4: 222-225 (1991).
- Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., “Handbook of Clay Science” 1: 1246 (2005).
- Bodardo S., Figueras F., Garrone E., “IR study of Bronsted acidity of Al-pillared montmorillonite” *Journ. of Cataly.*, 147: 223-230 (1994).
- Boudali L , Arfaoui J., Khalfallah., Ghorbel A., “Vanadia-doped titanium-pillared clay: Preparation, characterization and reactivity in the epoxidation of allylic alcohol (E)-2-hexen-1-ol” *Catalysis Communication*,s 7: 86–90 (2006).
- Boudali L. K., Ghorbel A., Grange P. and Jung S. M. “Vanadia-doped titanium pillared clay: preparation, characterization and SCR activity of NO by ammonia”, *Applied Catalysis*, 217: 191–204 (2001).
- Boudali, L., K., Ghorbel, A., Grange, P., Figueras, F., “ Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported sulfated titanium-pillared clay catalysts: influence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content ”, *Applied Catalysis*, 59: 105-111 (2005).
- Butruille J.R. & Pinnavaia T.J. “Propene alkylation of biphenyl catalyzed by alumina pillared clays and related acidic oxides” *Catal. Letters*, 12:187-192. (1992).
- Callister W.D., “Materials Science and Engineering, An Introduction”, 3<sup>rd</sup> Ed., *John Wiley&Sons, Inc.*, 42,53,54 (1994).
- Cheremisinoff N. P., “Water Treatment and Waste Recovery” *Advanced Technology and Applications*, (1993).

Colin L, J.A., de los Reyes, J.A., Vazquez, A., Montoya, A., “ Pillar effects im MoS<sub>2</sub> catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment reaction a preliminary study” , *Applied Surface Science*, 240: 48-62 (2005)

Cool, P., Vansant, E. F., “ Preperation, Charecterization and Applications of Pillared Clays ”, *Molecular Sieves*, 1:14-17 (1998).

Duong, D.Do., “Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics”, Vol.2 , *Imperial College Press*, USA, 112, 130, 143-147, 156-159, (1998).

Figueras, F., “Pillared clays as catalysts”, *Catal. Rey. Sci. Eng.*, 30: 457-499, (1988).

Fletcher J. and Thomas K.M. “Compensation Effect for the Kinetics of Adsorption/Desorption of Gases/Vapors on Microporous Carbon Materials” ,*Langmuir*, 16: 6253 (2000).

Gao X., Xu J., “A new application of clay-supported vanadium oxide catalyst to selective hydroxylation of benzene to phenol” ,*Applied clay science*, vol: 33, 116 (2006).

Gil A., Montes.B., “Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77 K” ,*Chemistry and Materials Science*, 4: 197-206 (1998).

Gil, A., Gandia, L.M., “ Microstructure and quantitative estimation of the micropore-size distribution of an alumina-pillared clay from nitrogen adsorption at 77 K and carbon dioxide adsorption at 273 K” , *Chemical Engineering Science*, 58: 3059-3075 (2003).

Gil, A., Vicente, M.A., Korili, S.A., “Effect of nature and structure of pillared cala in the Catalytic behaviour of supported manganese oxide”, *Catalysis Today*, 112: 117-120 (2006).

Gökçay, E., “ Kontrollü Gözenek Yapısına Sahip Tabakalı Kil Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (1999)

Greg, J. and Sing K. S. W., “ Adsorption surface area and porosity”, *Academic Press*, 38-65, London (1982).

Grim, E.R., “Clay Minerology”,*Mc Graw-Hill Book Comp.*, Newyork (1953).

Guchilmez, Y., Dogu, T., Balci, S., “Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using V-MCM-41 catalysts” , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45: 3496-3502 (2006).

Güldür Ç., Balıkcı F., “Selective carbon monoxide oxidation over Ag-based composite oxides”, *Intern. Journ. of Hyd. En.*, 27: 219-224 (2002).

Jenkins R., Anderson R., McCarthy G.J. “Selected Powder Diffraction Data for Education&Training”, *JCPDS International Centre for Diffraction Data*, 138, 197, 199, U.S.A., (1988).

Karge, H. G., Weitkamp, J., “Molecular sieves synthesis”, 1<sup>st</sup> edition, *Springer-Verlag, Newyork*, 97-118 (1998).

Kumar, P., Raksh, J., Thirumaleshwara, B., “Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 1440-1448 (1995)

Kurian M. and Sugunan S., “Pillared Clays As Efficient Catalysts For Cyclohexanol Oxidation” *React.Kinet.Catal.Lett.*, 85:1,37 (2005)

Kurian, M., Sugunan, S., “ Characterisation of the acid-base properties of pillared montmorillonites” ,*Microporous and Mesoporous Materials*, 83: 25-34 (2005).

Long R. Q. and Yang R. T. “Catalytic performance and characterization of VO<sub>2</sub>-exchanged Titania-pillared clays for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia”, *Journal of Catalysis*, 196: 73–85 (2000).

Lowell, S., Shields J.E., “ Powder Surface Area and Porosity”, 2<sup>nd</sup> edition, *Chapman and Hall*, 11-13, 53-89 Great Britian, (1984).

Lu, G.Q., Zhu, H.Y., “ Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications ”, *Journal of Porous Materials*, 8: 273-293 (2001).

Mahboub, R., Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Carvalho, A., Pinto, Pires, J., “Characterization of a delaminated clay and pillared clays by adsorption of probe molecules” , *Colloids and Surfaces*, 280: 81-87 (2006).

Malla PB, Komarneni S. “Synthesis of Highly Microporous and Hydrophilic Alumina-Pillared Montmorillonite: Water-Sorption Properties.”,*Clays and Clay Minerals*, 38:363-372. (1990).

Malla, P.B. and Komarneni, S., “Properties and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> pillared saponite, “ *Clays and clay minerals* ”, 41: 47 2-483 (1993).

Molina R., Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J.M., Moreno S., “Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity”, *Catalysis Today Volumes* 107-108: 126-132 (2005).

Moreno, S., Gutierrez, E., Alvarez, A., Papayannakos, N.G., Poncelet, G., “Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties”, *Applied Catalysis*, 165: 103-114 (1997)

Morfis, S., Philippopoulos, N. Papayannakos, “Application of Al-pillared clay minerals as catalytic carriers for the reaction of NO with CO” , *Applied Clay Science* **13**, 203-212 (1998)

Mrad, I., Ghorbel, A., Tichit, D., Lambert, J. F., “Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: thermal stability and surface acidity” , *Applied Clay Science*, 12: 349-364 (1997)

Newman, A. C. D. and Brown, G., “ The chemical constitution of clays. Chemistry of Clays and Clay Minerals ”, *Monograph-Mineralogical Society*, 6: 1–128, Mineralogical Society, London, U.K. (1987).

Noyan, H., Önal, M., Sarıkaya, Y., “The effect of heating on the surface area, porosity and surface acidity of a bentonite”, *Clays and Clay Minerals*, vol. 54, no. 3, 375-381 (2006)

Occelli, M.L. and tindwa, R.M., “Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars”, *Clays and Clay Minerals*, 31: 22-28 (1983).

Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. “Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range”, *Advances in colloid and interface science*, 89-90: 439-466 (2001).

Perego C., Villa P., “Catalyst Preparation Methods” *Catalysis Today* Chapter 3 34 281-305 (1997)

Pinnavaia, J. T., Landau, S. D., Tzou, M. S. and Johnson, D., “ Layer cross-linking in pillared clays”, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 7222-7224 (1985).

Plummer C.J.G., Rodlert M., Grünbauer, H.J.M., Månson, J.-A.E. “Hyperbranched Polymer/Clay Nanocomposites” *Advanced Engineering Materials* Volume 6 Issue 9, Pages 715 – 719 (1999)

Rutger A. van Santen; “Porous solids get organized”; *Nature* **444**, 46 - 47 (2006)

Sapag, K., Mendioroz, S., “Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: pillared clays” , *Colloids and Surfaces*, 87-188: 141-149 (2001)

Solmaz, A., “Vanadyum, molibden ve niobyum ile aktifleştirilmiş MCM-41 katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2007)

Tomul F., Balci S. "Synthesis and characterization of Al-pillared interlayered bentonites" *Journal of Science* 20(3) 1-7 (2008)

Tomul, F., " Alüminyum-kromalüminyum-tabakalı kil üretimi ve karakterizasyonu" , Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2000).

Vartuli, J., C., Roth, W., J., Beck, J., S., McCullen, S., B., Kresge, C., T., "The synthesis and properties of M41S and related mesoporous materials", *Mobil Technology Company*, 100-116 (1998).

Vercauteren, S., Luyten, J., Leysen, R., Vansat E.F., " Synthesis and characterization pillared clay membrane", *Journal of membrane, Journal of membrane Science*, 119: 161-168 (1996).

Vicente M.A., Bañares-Muñoz M.A., Gandía L.M., Gil A. "On the structural changes of a saponite intercalated with various polycations upon thermal treatments" *Catalysis Communications* Volume 7, Issue 2, Pages 86-90 (2005)

Vicente, M. A., Belver, C., Trujillano, R., Rives, V., Korili, S.A., Gil, A., Gandia, L.M., Lambert, J.-F., " Preparation and characterisation of vanadium catalysts supported over alumina-pillared clays", *Catalysis Today*, 78: 181-190 (2003)

Yang R.T., Tharappiwattananon N., Long R.Q., "Ion-exchanged pillared clays for selective catalytic reduction of NO by ethylene in the presence of oxygen", *Appl. Catal. B: Env.*, 19: 289-304 (1998).

Yang, R.T., Chen, J.P., Kikkinides, E.S. and Cheng, L.S., "Pillared clays as superior catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> ", *Ind. Eng.Chem. Res.*, 31: 1440-1445.

**EKLER**

EK-1 Alüminyum ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil sentezi ve sentez çözeltilerin hazırlanması

Alüminyum sütunlu kil üretimi için gerçekleştirilen çalışmalar Turgut Başoğlu, 2004 tarafından uygulanan üretim reçetesinden faydalanılmıştır. Ham kil sütunlandırma işlemi öncesinde kalsiyum ile ön doyurma yapılmıştır.

#### Kalsiyum ön-doyurma işlemi

1M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi kullanılmıştır. Kil numuneleri, kil/çözelti(gram kil/mL çözelti)=1/11 oranında tutularak 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak doyurma işlemi gerçekleştirilmiştir.  $\text{Ca}^{2+}$  katyonlarına doyurulan numuneler santrifüjlenerek tuz çözeltisinden ayrıştırılmış, gümüş nitrat ile test edilerek klor iyon fazlalıkları giderilinceye kadar yıkanmış ve sulu çözeltiden ayrılarak ortam sıcaklığında kurutulmuştur.

220 ml 1 M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi

$$0,220 \text{ L} \times 1 \text{ mol/L} = 0,22 \text{ mol } \text{CaCl}_2$$

$$0,22 \text{ mol} = m/M_{\text{ağr}}$$

$$M_{\text{ağr}}\text{-CaCl}_2 = 147,2 \text{ g/gmol}$$

$$m\text{-CaCl}_2 = 32,38 \text{ g}$$

32,38 g  $\text{CaCl}_2$  220 ml deiyonize su içinde çözülerek bir çözelti elde edilmiştir.

220 ml 1 M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi 20 gr kil için hazırlanmaktadır.

#### Al-sütunlandırılmış kil üretiminde sütun elemanı çözeltisinin hazırlanması

125 ml 0,4 M  $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi;

$$M_{\text{ağr}}\text{-AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O} = 241,43 \text{ g/gmol}$$

$$0,250 \text{ L} \times 0,4 \text{ mol/L} = 0,1 \text{ mol } \text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$$

$$0,1 \text{ mol} = m/M_{\text{ağr}}$$

$$m\text{-AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O} = 12,07 \text{ g}$$

12,07g  $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$  125 ml deiyonize su içinde çözülerek bir çözelti elde edilmiştir.

EK-1 (Devam) Alüminyum ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil sentesi ve sentez çözeltilerin hazırlanması

250 ml 0,4 M NaOH çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

$$M_{\text{ağr}}\text{-NaOH} = 40 \text{ g/gmol}$$

$$0,50 \text{ L} \times 0,4 \text{ mol/L} = 0,2 \text{ mol NaOH}$$

$$0,2 \text{ mol} = m/M_{\text{ağr}}\text{-NaOH}$$

$$m\text{-NaOH} = 4\text{g}$$

4g NaOH 250 ml deiyonize su içinde çözülerek bir çözelti elde edilmiştir.

Baz/metal oranı (OH/Al) = 2,0 olan çözelti hazırlanır.

$$150 \text{ ml NaOH} \times 0,4 \text{ M NaOH} / 75 \text{ ml AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times 0,4 \text{ M AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2,0$$

Baz/metal oranı 2,0 olan katman ayırıcı çözelti hazırlamak için manyetik karıştırıcı ile karışan 75 ml  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  üzerine saat de 30 ml büret içindeki NaOH verilerek toplam 5 saat süresince 150 ml baz ilave edilir.

Sütun elemanı çözeltisi  $65^\circ\text{C}$  ye ayarlanan su banyosunda 18 saat çalkalanıp bekletilir.

#### Al-sütunlandırılmış kil üretiminde sütun elemanı çözeltisi ile kilin muamelesi

8 g kil 400 ml su (%2 lik kil süspansiyonu) içinde bir gece bekletilip HCl ile pH'ı 4,8'e ayarlanır. 8 g kil süspansiyonu 200 ml katman ayırıcı ile muamele edilir. (1 g kil için 25 ml katman ayırıcı çözelti =10 mmol Al)

Manyetik karıştırıcı ile karışan 400 ml kil süspansiyonu üzerine saat de 125 ml büret içindeki katman ayırıcı verilerek yaklaşık 2 saat süresince 200 ml katman ayırıcı ilave edilir. 4 saat daha manyetik karıştırıcı ile katman ayırıcılı kil çözeltisi karıştırılır. Çözelti, 1 gece bekletilip yıkama, vakumlu filtrasyon yada santrifüjle klorlarından uzaklaştırılır.  $\text{AgNO}_3$  testi ile çözeltiden klorların uzaklaşıp uzaklaşmadığı kontrol edilir. Kurutulup  $300^\circ\text{C}$  de 3 saat kalsine edilir.

EK-1 (Devam) Alüminyum ve vanadyum-alüminyum sütunlu kil sentezi ve sentez çözeltilerin hazırlanması

Gümüş nitrat testi

Çözelti içinde klor olup olmadığını anlamak için gümüş nitrat testine başvurulmuştur. Kil çözeltisi üzerine bir kaç damla 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi (karanlık ortamda saklanmalı) damlatılır. Çözeltinin rengi kireç beyazına dönüşmediyse klorlarından uzaklaştırılmış olduğu sonucuna varılır [Turgut Başoğlu, 2004].

Vanadyum-Al-sütunlandırılmış kil üretiminde vanadyum içerikli çözeltilerin hazırlanması

Alüminyum sütunlu kile vanadyum metalinin ( $\text{NaVO}_3$  ve  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) yüklenmesi (emdirme, ıslak emdirme sonrası yıkama, ıslak emdirme) Bölüm 3.13’de anlatılmıştır.

$\text{NaVO}_3$  çözeltisinin hazırlanması;

200 ml 1 mmol  $\text{NaVO}_3$  çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

$$M_{\text{ağr}} - \text{NaVO}_3 = 121,93 \text{ g/gmol}$$

$$m - \text{NaVO}_3 = 0,135 \text{ g}$$

$$= 0,135/121,93$$

$$= 0,0011 \text{ mol vanadyum}$$

0,135 g  $\text{NaVO}_3$  200ml ( veya 5ml) deiyonize suda çözülmetedir.

$\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin hazırlanması;

200 ml 1 mmol  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

$$M_{\text{ağr}} - \text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 163,0 \text{ g/gmol}$$

$$m - \text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,165 \text{ g} = 0,165 / 163,0$$

$$= 0,0011 \text{ mol vanadyum}$$

0,165 g  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  200 ml (veya 5ml) deiyonize suda çözülmetedir.

## EK-2 X-ışını kırınım desenleri ve $d_{001}$ değerlerinin belirlenmesi

Bu metotta sentezlenen toz örnekler bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansıması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile  $\theta$  açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. (Şekil 1.1). Yansıma açısı ( $\theta$ ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında

$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta \text{ (Bragg eşitliği)} \dots\dots\dots(2.1)$$

şeklinde ifade edilen bir bağıntı vardır.

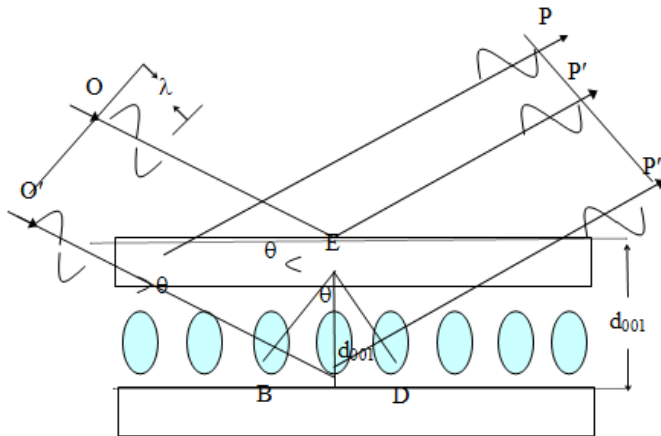
$\lambda$  = kullanılan x ışınının dalga boyu ( $\text{\AA}$ )

$d_{001}$  = katmanlar arası uzaklık + tek katman kalınlığı ( $\text{\AA}$ )

$\theta$  = yansıma açısı,

olarak ifade edilmektedir.

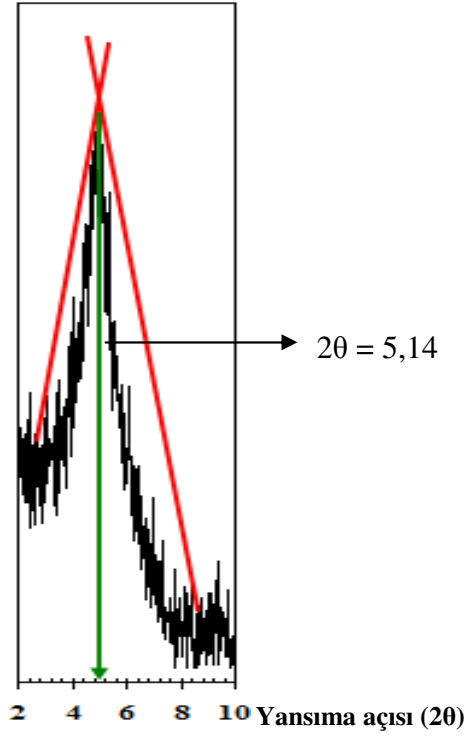
Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve  $d$  değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur.



Şekil 2.1. Sütunlandırılmış kil kristal örgü düzlemlerine Bragg eşitliğinin uygulanması [Callister, 1994]

## EK-2 (Devam) X-ışını kırınım desenleri ve $d_{001}$ değerlerinin belirlenmesi

Al-sütunlu kil numunesine ait örnek bir hesaplama için; XRD grafiğinden (Şekil 2.2) ilk yansımanın gerçekleştiği  $2\theta$  açısı 5,14 olarak gözlenmiştir. Buna göre hesaplama,



Şekil 2.2. Al-sütunlu kilin X-ışını kırınım deseni

$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta \text{ (Bragg eşitliği)} \dots\dots\dots(2.2)$$

$$d_{100} = (1 \cdot 0,15406) / (2 \cdot \sin 2,57) = 1,75 \text{ nm olarak bulunmuştur.}$$

EK-2 (Devam) X-ışını kırınım desenleri ve  $d_{001}$  değerlerinin belirlenmesi

Çizelge 2.1. Montmorillonit kil mineralinin ASTM kartı **13259** [Jenkins ve ark.,1998]

|                                                                                                        |                            |                           |             |    |      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------|----|------|-----|
| <b>Na<sub>0,3</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O</b> |                            |                           |             |    | d Å  | Int |
|                                                                                                        |                            |                           |             |    | 13,6 | 100 |
| Sodium Magnesium Aluminum Silicate                                                                     |                            |                           |             |    | 4,47 | 18  |
| Montmorillonite 14-A                                                                                   |                            |                           |             |    | 3,34 | 10  |
| Hydroxide                                                                                              |                            |                           |             |    | 3,23 | 10  |
| <b>Rad. CuKα</b>                                                                                       | <b>λ</b> 1,5418            | <b>Filter</b> Ni          | <b>d-sp</b> |    | 2,92 | 8   |
| <b>Cut off</b>                                                                                         | <b>Int.</b> Diffractometer | <b>I/I<sub>cor.</sub></b> |             |    | 2,59 | 5   |
| <b>Ref.</b> Molloy. Kerr. <i>Am. Mineral.</i> , <b>46</b> 583 (1961)                                   |                            |                           |             |    | 2,49 | 5   |
| <b>Sys.</b>                                                                                            |                            |                           |             |    |      |     |
| <b>S.G.</b>                                                                                            |                            |                           |             |    |      |     |
| a                                                                                                      | b                          | c                         | A           | C  |      |     |
| α                                                                                                      | β                          | γ                         | Z           | mp |      |     |
| <b>Ref.</b>                                                                                            |                            |                           |             |    |      |     |
| D <sub>x</sub>                                                                                         |                            |                           |             |    |      |     |
| D <sub>m</sub> 2,50 SS/FOM                                                                             |                            |                           |             |    |      |     |
| <b>εα</b> 1,545(6) <b>n to β</b> 1,57(7) <b>εγ</b> 1,57(7)                                             |                            |                           |             |    |      |     |
| <b>Sign</b> - <b>2V</b> Small <b>Ref.</b> Ibid.                                                        |                            |                           |             |    |      |     |
| <b>Color</b> White, yellow or green                                                                    |                            |                           |             |    |      |     |
| O assigned because unindexed. Specimen from                                                            |                            |                           |             |    |      |     |
| Polkville mine. Polkville, Mississippi, USA.                                                           |                            |                           |             |    |      |     |
| Chemical analysis (wt%): Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60,95                                          |                            |                           |             |    |      |     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16,54, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,36, FeO 0,26, MgO 4,65,         |                            |                           |             |    |      |     |
| CaO 2,26, Na <sub>2</sub> O 0,17                                                                       |                            |                           |             |    |      |     |
| K <sub>2</sub> O 0,47, H <sub>2</sub> O 23,29. Smectite group,                                         |                            |                           |             |    |      |     |
| dioctahedral subgroup.                                                                                 |                            |                           |             |    |      |     |

### EK-3 Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması

Örneklerin yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımı, ortalama gözenek çapları azot adsorpsiyon/ desorpsiyon verilerinden ile belirlenmiştir.

#### BET-metodu

Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Kısaca BET standart yöntemi olarak bilinen bu yöntemin fiziksel temeli, katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonudur. Modifiye edilmiş BET eşitliğinden faydalanılarak yüzey alan belirlenir. Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilen izoterm çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir.

Çok nokta BET yüzey alanını belirleyebilmek için, numunenin ağırlığının, kısmi basıncın ve  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  aralığındaki çeşitli kısmi basınçlardaki numune üzerinde adsorbe olmuş gazın ağırlığının, bilinmesi gerekmektedir [Lowell ve Shields., 1984, Rouquerol ve ark., 1999, Duong, 1998].

BET denklemi aşağıdakişekilde ifade edilir;

$$\frac{1}{(m(P_o / P) - 1)} = \frac{(C - 1)}{(m_m C)} \frac{P}{P_o} + \frac{1}{m_m C} \dots\dots\dots(3.1)$$

C= tutulan gaz-tutan katı arasındaki etkileşim enerjisinin fonksiyonu olan bir sabit

m=  $P/P_0$  kısmi basıncında tutulan gazın ağırlığı

$m_m$ = tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

P= gaz karışımında bulunan tutulan gazın kısmi basıncı

$P_0$ = soğutma banyosu (sıvı azot) sıcaklığında tutulan gazın doygun buhar denge basıncı

EK-3 (Devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması

$1/(m(P_o/P)-1)$ 'a karşı  $P/P_o$  grafiğe geçirildiğinde eğimi,  $(C-1)/(m_m C)$  ve kayması  $1/(m_m C)$  olan düz bir doğru elde edilir.

$$m_m = 1/(s+i) ; (s=\text{eğim}, i=\text{kayma}) \dots \dots \dots (3.2)$$

$P/P_o$ 'ın 0,05 ile 0,35 olduğu aralıkta BET denkleminde göre çizilen grafik, deneysel veriler ile uyumlu ise, doğrusal olmalıdır. Doğru yüzey alanı ölçümleri için bu aralıkta doğrusallığın dışında kalan noktalar ihmal edilmelidir.

Numunenin toplam yüzey alanı,  $S_t$ ;

$$S_t = \frac{m_m N A_{cs}}{M_a} \dots \dots \dots (3.3)$$

$A_{cs}$ = tutulan gaz molakülünün kesit alanı (azot için  $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ )

$M_a$ = tutulan gazın molekül ağırlığı

$m_m$ = tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

$N$ = Avagadro sayısı,  $6,023 \times 10^{23}$

$$S_t = m_m \times (3,483 \times 10^3), \text{ azot için} \dots \dots \dots (3.4)$$

$S = S_t / \text{numune ağırlığı}$

#### Ortalama Gözenek Çapının Belirlenmesi

Gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde desorpsiyon izoterminden yararlanılır. Kelvin denklemi adsorplanan gazın buhar basıncı azalması ile adsorplanan gaz ile doldurulmuş olan kanal yarıçapı arasındaki bağıntı ile ilgilidir [Lowell ve Shields., 1984]

$$\ln \frac{P}{P_o} = \frac{(-2 \mathcal{W}_m \cos \theta)}{RT r_k} \dots \dots \dots (3.5)$$

### EK-3 (Devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması

$P$ = gözenek içinde adsorblanan gaz ile denge halindeki doymuş buhar basıncı

$P_o$ = adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

$R$ = gaz sabiti,  $8,314 \times 10^7$  erg/(°C mol)

$r_k$ = kanal yada gözeneğin Kelvin yarıçapı

$T$ = sıvı azot sıcaklığı, (77 K)

$V_m$ = sıvı azotun molar hacmi,  $34,7 \text{ cm}^3$

$\gamma$ = kaynama noktasındaki yüzey gerilimi;  $8,85 \text{ erg/cm}^2$ ,  $-195,8^\circ\text{C}$

$\theta$  = azotun değme açısı, genellikle  $0^\circ$  olarak alınır,  $\cos 0^\circ = 1$

Kelvin denklemi Kelvin yarıçapını verecek şekilde düzenlenirse.

$$r_k = 4,146(\text{\AA}) / (\log(P_o/P)) \dots \dots \dots (3.6)$$

$r_k$  kısmi basınçtaki  $P/P_o$  yoğunlaşmanın olduğu kanal yarıçapını göstermektedir. Bu yarıçap gerçek gözenek yarıçapı değildir çünkü gözenekte yoğunlaşma olmadan önce gözenek duvarlarında adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Baka bir deyişle, desorpsiyon süresince, buharlaşma başladığında gözenek duvarı üzerinde adsorplanmış tabaka bulunur. Gözenek yarıçapı  $r_p$ ;

$$r_p = r_k + t \dots \dots \dots (3.7)$$

$r_p$ = gerçek gözenek yarı çapı,  $\text{\AA}$

$r_k$  = Kelvin yarıçapı,  $\text{\AA}$

$t$ = adsorplanmış tabaka kalınlığı

Adsorplanmış tabaka kalınlığı ( $t$  değerleri) “de Boer” denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

$$t = \left[ \frac{13,99}{\log(P_o / P) + 0,034} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (3.8)$$

### EK-3 (Devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması

#### t-Metod ile Mikrogözenek Hacim Hesaplamaları

Elde edilen numunelerin toplam yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri, "Autosorp 1C" cihazı yardımıyla elde edilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden hesaplanmıştır. Tutulan azot hacmini, gözeneklerde bulunan sıvı azot hacmine dönüştürmek için,

$$V_{liq} = \text{gözenek hacmi} = nV_m = ((P_a V_{ads}) / RT) * V_m \dots \dots \dots (3.9)$$

$P_a$  = ortam basıncı

$R$  = gaz sabiti; 82,1 ml atm mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>

$T$  = ortam sıcaklığı, K

$V_m$  = sıvı adsorbatın molar hacmi; azot için 34,7cm<sup>3</sup>

$V_{liq}$  = numunenin bütün yüzey alanı içindeki gözeneklerin içindeki hacimdir.

Adsorpsiyon düz bir yüzeyde olursa, adsorblanmış, tabakanın kalınlığı kısmi basıncın fonksiyonudur. Statik ortalama kalınlık aşağıdaki de Boer eşitiği (Eş 3.8) kullanılarak hesaplanabilir [Lowell ve Shields., 1984, Rouquerol ve ark., 1999]

Düz yüzeye sahip gözenekli katılarda, adsorblanan miktara karşılık kalınlık (t) grafiği çizilirse, doğrusal çizgi elde edilir. Çünkü adsorpsiyon sütunlandırma prosesidir ve tabakaların sayısı arttıkça, adsorpsiyonun gerçekleştiği alan değişmez. Fakat gözenekli katılarda, adsorblanan miktarın büyüklüğünde artma yada azalma olabilir. Artış olması durumunda, katı içinde silindirik gözenekler, mürekkep şişesi şeklindeki gözenekler yada sıkı paketlenmiş küresel parçacıklar arasındaki boşlukların varlığı söz konusu olur. Diğer taraftan azalma varsa, katının sahip olduğu gözenek şekli bıçak sırtı şeklindeki gözeneklerdir.

### EK-3 (Devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması

Orjinden geçen lineer bölgenin eğimiyle diğer eğimler karşılaştırıldığında, gözenek şekline bağlı olarak artma yada azalma olur. İlk lineer bölgeye çizilen doğrunun eğimi, gözenek yapısına bağlı olmayan çoklu tabaka oluşumunun sonucudur ve toplam yüzey alan hesaplamada kullanılır.  $V_m$  tek tabakanın adsorblandığı hacim olsun.  $V$  verilen  $P$  basıncındaki adsorblanan hacim olsun. Eğer adsorblanan hacim birden fazla sayıda tabaka oluşturabiliyorsa, tabaka sayısı  $V/V_m$  dir. Tabaka sayısı aynı zamanda  $t/\sigma$ 'ya eşittir,  $t$  adsorblanan miktara karşılık gelen düzgün yüzeyin kalınlığı, ve  $\sigma$  bir tabakanın kalınlığıdır.

$$V/V_m = t/\sigma \text{ ya da } V_m = \sigma (V/t) \dots \dots \dots (3.10)$$

$V/t$  basit olarak,  $V$  ye karşılık çizilen  $t$  grafiğinin ilk eğimidir. Tek tabaka oluşumu için gerekli adsorblanan hacimden yüzey alan hesaplanır.

$$A = V_m a_m N_A \dots \dots \dots (3.11)$$

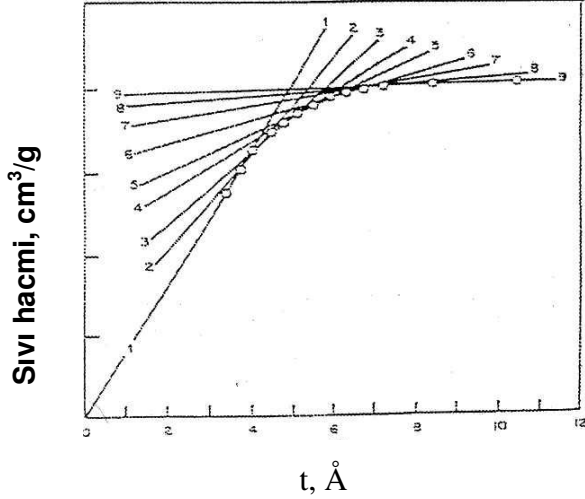
$a_m$ : tek bir molekül için izdüşüm alanı,  $N_A$  : Avagadro sayısı

Adsorblanan gaz olarak azot kullanıldığında,  $\sigma = 0,354 \text{ nm}$ ,  $a_m = 0,162 \text{ nm}^2/\text{molekül}$ .  
 $t$ -grafiğinin kullanımıyla ilgili işlem şu şekilde verilmiştir.

1. Adsorblanan miktara karşılık indirgenmiş basıncın denge verisi kullanılarak statik kalınlık oluşturulur. Çizilen  $V$ - $t$  grafiğinden mikrogözenek hacim hesaplamaları için de Boer denkleminin (azot adsorbsiyon izotermine şekil olarak benzediği için) uygun olduğuna karar verilmiştir.

2. İkinci basamaktaki grafikte genellikle iki farklı lineer bölge vardır. İki doğrusal çizgi bu iki bölgeye çizilebilir. Orjinden geçen ilk doğrusal çizginin eğimi, toplam yüzey alan (spesifik yüzey alan) hesaplamak için kullanılır. İkinci doğrusal çizginin eğimiyle de dış yüzey alanı hesaplanır. İkinci doğrunun  $y$  eksenini kestiği nokta mikrogözenek hacmini verir.

EK-3 (Devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması



Şekil 3.1. V-t eğrisi [Lowell ve Shields., 1984]

#### HK metot ile mikrogözeneklik hesabı

HK yöntemi yardımıyla azot adsorbsiyon izoterminin düşük kısmı basınç bölgesini kullanarak mikrogözeneklerin gözenek boyutu dağılımı ile ilgili bilgi elde edilebilir. Çoğu gözenek boyut dağılımında kullanılan metodlar Kelvin denkleminin türetilmiştir. Kelvin denkleminin başvurduğu kılcal kanallardaki yoğunlaşma (capillary condensation) olayı yaklaşımının güvenilirliği mikrogözenekler için sorgulanabilir. HK metod, bıçak sırtı mikrogözenekler içinde adsorbsiyon potansiyel fonksiyonunu etkili gözenek genişliğinin fonksiyonu olarak tanımlar.

$$RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = K \frac{N_s A_s + N_A A_A}{\sigma^4 (\ell - d)} \times \left[ \frac{\sigma^4}{3 \left( \ell - \frac{d}{2} \right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9 \left( \ell - \frac{d}{2} \right)^9} - \frac{\sigma^4}{3 \left( \frac{d}{2} \right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9 \left( \frac{d}{2} \right)^9} \right] \dots (3.12)$$

K = Avagadro sayısı

$N_s$  = adsorbentin birim alanına düşen atom sayısı

EK-3 (Devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması

$$A_s = \frac{6mc^2 \alpha_s \alpha_A}{\frac{\alpha_s}{x_s} + \frac{\alpha_A}{x_A}} \dots\dots\dots(3.13)$$

$A_s$  ve  $A_A$  Kirkwood-Muller denklemleri ile verilmiş dağılım sabitleridir.

$N_s A_s + N_A A_A$  etkileşim parametresi olarak adlandırılmıştır. Adsorblanan gaz ile adsorblayan katı arasındaki fizikokimyasal özellikler ile ilgilidir.

$N_A$  = adsorbanın birim alanına düşen molekül sayısı

$m$  = elektron kütlesi

$c$  = ışık hızı

$\alpha_s$  = adsorbentın polarizitesi

$\alpha_A$  = adsorbanın polarizitesi

$x_s$  = adsorbentın manyetik etkilenebilirliği

$x_A$  = adsorbanın manyetik etkilenebilirliği

$A_A =$

$$\frac{3mc^2 \alpha_A x_A}{2} \dots\dots\dots(3.14)$$

$(\ell - d_s)$  = etkili gözenek genişliği

$$d = d_s + d_A \dots\dots\dots(3.15)$$

$d_s$  = adsorbent molekülün çapı

$d_A$  = adsorban molekülünün çapı

$\ell$  = adsorbent sütunları arasındaki mesafe

$$\sigma = 0.858d/2 \dots\dots\dots(3.16)$$

Mikrogözenek aralığında etkili gözenek genişlikleri denklemde yerine yerleştirildiğinde kısmi basınç değerleri hesaplanır. Azot adsorbsiyon izoterminden, kısmi basınç değerine karşılık gelen adsorbsiyon miktarları belirlenir. Adsorblanan gaz ağırlığı (yada hacmi)nin etkili gözenek genişliği ile difransiyeli mikrogözenek aralıktaki gözenek boyut dağılımını vermektedir.

EK-3 (Devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması

Dubinin-Radushkevich (DR) Method

Dubinin-Radushkevich Polonyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu öne sürmüşler ve bu eğrinin denklemini aşağıdaki gibi tanımlamışlardır;

$$V = V_o e^{-K(E/\beta)^2} \dots\dots\dots(3.17)$$

$$\beta = \frac{E}{E_{ref}} \dots\dots\dots(3.18)$$

K= gözenek boyut dağılım şekline bağlı katsayı

V= sıvı adsorbentin adsorpsiyon hacmi

V<sub>o</sub>= referans sıvı adsorbentin adsorpsiyon hacmi

$$E = RT \left( \ln \frac{P_o}{P} \right) \dots\dots\dots(3.19)$$

$$\log m = \log(V\rho) - k \left( \ln \frac{P_o}{P} \right)^2 \dots\dots\dots(3.20)$$

$$k = 2,303 \left( \frac{RT}{\beta} \right)^2 \dots\dots\dots(3.21)$$

$\log m - \left( \log \frac{P_o}{P} \right)^2$  grafiği doğrusal bir davranış göstermekte olup bu doğrunun kesim noktası  $\log(V\rho)$  değerini verirken V, mikrogözenek hacmi ve  $\rho$  adsorbentin yoğunluğudur.

Dubinin-Astakhov (DA) Method

Birçok mikrogözenekli malzemenin adsorpsiyon izotermi Dubinin-Radushkevich denklemi ile çok iyi karakterize edilebilmektedir. Bunun yanı sıra homojen

### EK-3 (Devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri ile yapısal özelliklerin bulunması

mikrogözeneklilik dağılımına sahip malzemeler için Dubinin-Radushkevich denklemi ile lineer adsorpsiyon verisi elde edilemez. Bunun için de Dubinin-Astakhov denklemi kullanılır [Lowell ve Shields., 1984, Duong, 1998]

Dubinin-Astakhov denklemi;

$$V = V_o \exp \left[ - \left( \frac{-RT \ln P / P_o}{E} \right)^n \right] \dots\dots\dots(3.22)$$

E=karakteristik enerji

n= 1 ile 3 arasında değişen sabit

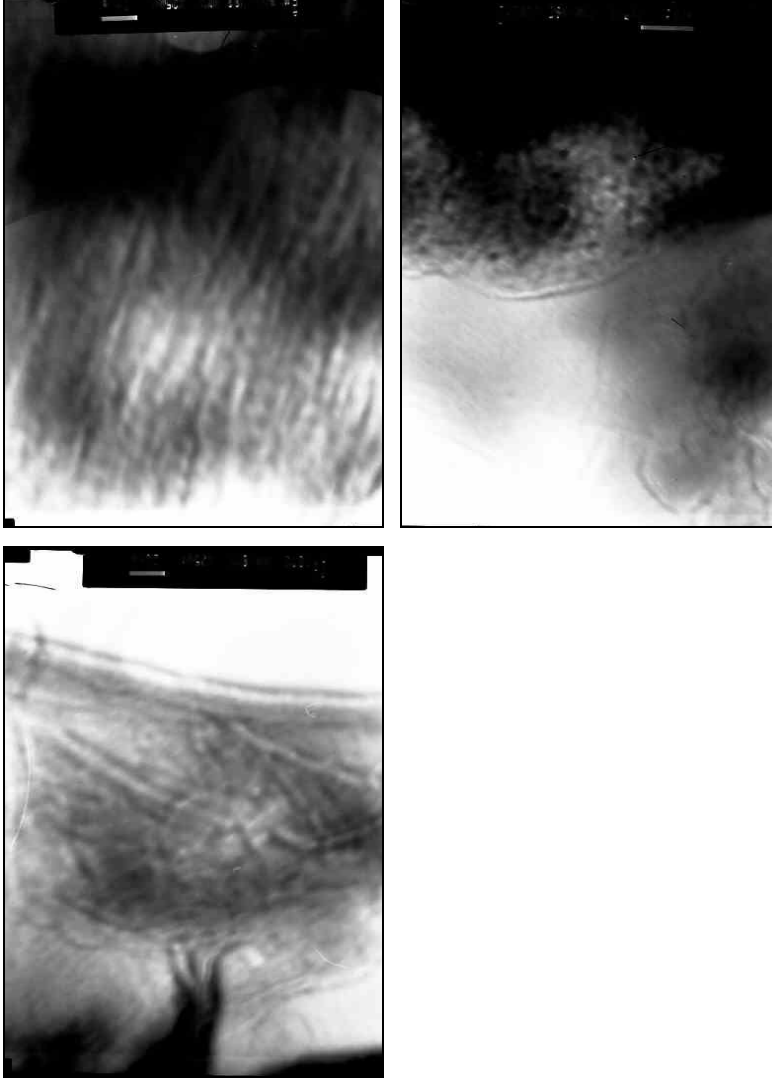
R=gaz sabiti

T= sıcaklık, K

V= P/P<sub>o</sub> ve T sıcaklığında adsorplanan hacim

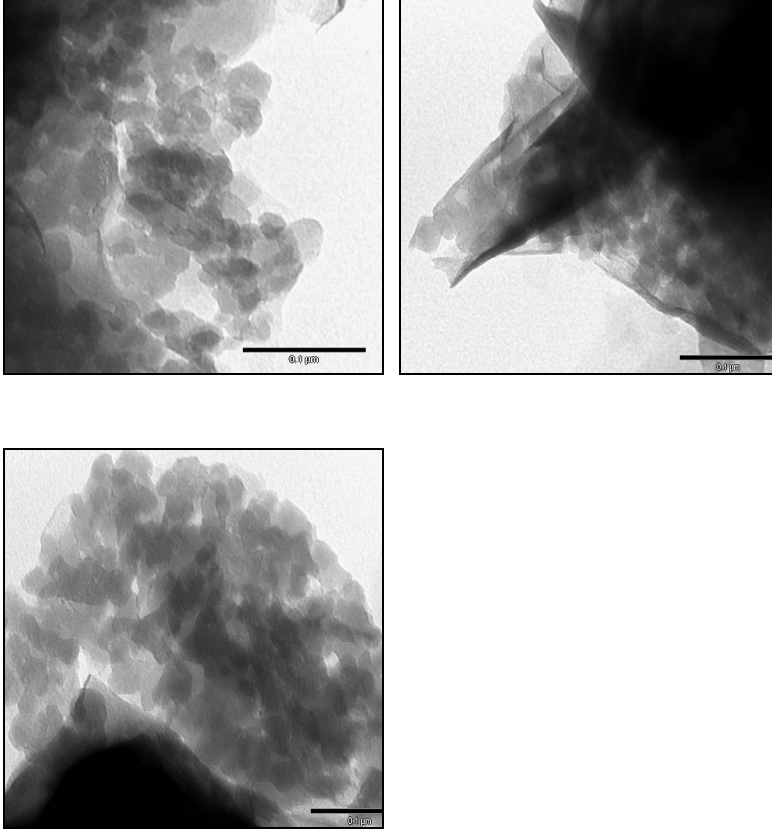
V<sub>o</sub>= toplam adsorplanan hacim

#### EK-4 TEM görüntüleri



Resim 4.1. Al-sütunlu kil numunesine ait TEM görüntüleri

#### EK-4 (Devam) TEM görüntüleri



Resim 4.2. IE.NaV\_1@Al-SK numunesine ait TEM görüntüleri

## EK-5 EDS analizi ve hesaplamaları

| El. | Line | Intensity<br>(cts) | Error<br>2-sig | Conc         |          |
|-----|------|--------------------|----------------|--------------|----------|
| O   | Ka   | 155.22             | 7.879          | 53.691 wt.%  | <b>a</b> |
| Na  | Ka   | 13.00              | 2.280          | 1.622 wt.%   |          |
| Mg  | Ka   | 18.68              | 2.733          | 1.592 wt.%   |          |
| Al  | Ka   | 114.82             | 6.777          | 8.326 wt.%   |          |
| Si  | Ka   | 463.36             | 13.614         | 32.835 wt.%  |          |
| Ca  | Ka   | 4.92               | 1.403          | 0.398 wt.%   |          |
| Fe  | Ka   | 10.82              | 2.081          | 1.536 wt.%   |          |
|     |      |                    |                | 100.000 wt.% | Total    |

| El. | Line | Intensity<br>(cts) | Error<br>2-sig | Conc         |          |
|-----|------|--------------------|----------------|--------------|----------|
| O   | Ka   | 310.90             | 11.151         | 55.992 wt.%  | <b>b</b> |
| Na  | Ka   | 1.96               | 0.885          | 0.135 wt.%   |          |
| Mg  | Ka   | 33.72              | 3.672          | 1.541 wt.%   |          |
| Al  | Ka   | 332.00             | 11.524         | 12.999 wt.%  |          |
| Si  | Ka   | 689.56             | 16.607         | 28.140 wt.%  |          |
| Ca  | Ka   | 1.55               | 0.786          | 0.068 wt.%   |          |
| Fe  | Ka   | 14.53              | 2.411          | 1.125 wt.%   |          |
|     |      |                    |                | 100.000 wt.% | Total    |

| El. | Line | Intensity<br>(cts) | Error<br>2-sig | Conc         |          |
|-----|------|--------------------|----------------|--------------|----------|
| O   | Ka   | 148.57             | 7.708          | 41.410 wt.%  | <b>c</b> |
| Na  | Ka   | 52.99              | 4.603          | 4.254 wt.%   |          |
| Mg  | Ka   | 14.20              | 2.383          | 0.888 wt.%   |          |
| Al  | Ka   | 166.30             | 8.155          | 9.447 wt.%   |          |
| Si  | Ka   | 361.81             | 12.029         | 20.618 wt.%  |          |
| Ca  | Ka   | 1.04               | 0.646          | 0.084 wt.%   |          |
| V   | Ka   | 87.68              | 5.921          | 10.363 wt.%  |          |
| Fe  | Ka   | 5.25               | 1.449          | 0.993 wt.%   |          |
| Au  | La   | 1.95               | 0.883          | 11.943 wt.%  |          |
|     |      |                    |                | 100.000 wt.% | Total    |

| El. | Line | Intensity<br>(cts) | Error<br>2-sig | Conc         |          |
|-----|------|--------------------|----------------|--------------|----------|
| C   | Ka   | 70.22              | 5.298          | 29.920 wt.%  | <b>d</b> |
| O   | Ka   | 171.25             | 8.273          | 40.923 wt.%  |          |
| Na  | Ka   | 0.96               | 0.620          | 0.060 wt.%   |          |
| Mg  | Ka   | 15.62              | 2.499          | 0.730 wt.%   |          |
| Al  | Ka   | 118.74             | 6.889          | 5.109 wt.%   |          |
| Si  | Ka   | 296.67             | 10.889         | 12.534 wt.%  |          |
| S   | Ka   | 25.05              | 3.165          | 1.304 wt.%   |          |
| Ca  | Ka   | 1.43               | 0.756          | 0.091 wt.%   |          |
| V   | Ka   | 20.00              | 2.827          | 1.896 wt.%   |          |
| Fe  | Ka   | 3.97               | 1.259          | 0.605 wt.%   |          |
| Au  | La   | 1.35               | 0.734          | 6.826 wt.%   |          |
|     |      |                    |                | 100.000 wt.% | Total    |

| El. | Line | Intensity<br>(cts) | Error<br>2-sig | Conc         |          |
|-----|------|--------------------|----------------|--------------|----------|
| C   | Ka   | 35.75              | 3.781          | 19.220 wt.%  | <b>e</b> |
| O   | Ka   | 203.62             | 9.022          | 47.795 wt.%  |          |
| Na  | Ka   | 2.26               | 0.950          | 0.167 wt.%   |          |
| Mg  | Ka   | 14.84              | 2.435          | 0.818 wt.%   |          |
| Al  | Ka   | 118.43             | 6.881          | 6.003 wt.%   |          |
| Si  | Ka   | 313.87             | 11.202         | 15.699 wt.%  |          |
| Ca  | Ka   | 2.05               | 0.906          | 0.154 wt.%   |          |
| V   | Ka   | 8.91               | 1.888          | 0.988 wt.%   |          |
| Fe  | Ka   | 1.74               | 0.833          | 0.308 wt.%   |          |
| Au  | La   | 1.51               | 0.777          | 8.848 wt.%   |          |
|     |      |                    |                | 100.000 wt.% | Total    |

| El. | Line | Intensity<br>(cts) | Error<br>2-sig | Conc         |          |
|-----|------|--------------------|----------------|--------------|----------|
| O   | Ka   | 102.99             | 6.418          | 48.707 wt.%  | <b>f</b> |
| Na  | Ka   | 1.92               | 0.877          | 0.329 wt.%   |          |
| Mg  | Ka   | 9.34               | 1.933          | 1.203 wt.%   |          |
| Al  | Ka   | 94.13              | 6.135          | 11.273 wt.%  |          |
| Si  | Ka   | 193.68             | 8.801          | 24.019 wt.%  |          |
| Ca  | Ka   | 1.63               | 0.808          | 0.301 wt.%   |          |
| V   | Ka   | 1.93               | 0.878          | 0.512 wt.%   |          |
| Au  | La   | 1.00               | 0.632          | 13.657 wt.%  |          |
|     |      |                    |                | 100.000 wt.% | Total    |

| El. | Line | Intensity<br>(cts) | Error<br>2-sig | Conc         |          |
|-----|------|--------------------|----------------|--------------|----------|
| O   | Ka   | 272.59             | 10.440         | 51.588 wt.%  | <b>g</b> |
| Na  | Ka   | 3.06               | 1.106          | 0.217 wt.%   |          |
| Mg  | Ka   | 19.57              | 2.797          | 1.038 wt.%   |          |
| Al  | Ka   | 177.11             | 8.416          | 8.676 wt.%   |          |
| Si  | Ka   | 483.98             | 13.912         | 23.948 wt.%  |          |
| S   | Ka   | 0.14               | 0.239          | 0.009 wt.%   |          |
| Ca  | Ka   | 1.70               | 0.825          | 0.127 wt.%   |          |
| V   | Ka   | 8.76               | 1.871          | 0.942 wt.%   |          |
| Au  | La   | 2.42               | 0.984          | 13.455 wt.%  |          |
|     |      |                    |                | 100.000 wt.% | Total    |

Şekil 5.1. (a) Ham kil (b) Al-sütunlu kil (c) IE.NaV\_1@Al-SK  
 (d) IE.VSO4\_1@Al-SK (e) IEY.VSO4\_1@Al-SK (f) IE.NaV\_1@Al-SK  
 (g) E.VSO4\_1@Al-SK örneklerine ait EDS verileri

## EK-5 (Devam) EDS analizi ve hesaplamaları

Ham kil örneğinin verilerinden EDS verisinden örnek bir hesaplama;

| El. | Line | Intensity<br>(cts) | Error<br>2-sig | Conc                |
|-----|------|--------------------|----------------|---------------------|
| O   | Ka   | 155.22             | 7.879          | 53.691 wt. %        |
| Na  | Ka   | 13.00              | 2.280          | 1.622 wt. %         |
| Mg  | Ka   | 18.68              | 2.733          | 1.592 wt. %         |
| Al  | Ka   | 114.82             | 6.777          | 8.326 wt. %         |
| Si  | Ka   | 463.36             | 13.614         | 32.835 wt. %        |
| Ca  | Ka   | 4.92               | 1.403          | 0.398 wt. %         |
| Fe  | Ka   | 10.82              | 2.081          | 1.536 wt. %         |
|     |      |                    |                | 100.000 wt. % Total |

Kütlece % 100 atom olan Mg atomu ihmal edilerek yapılan hesaplama Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kütlece % atom miktarları

| Na   | Ca   | Si    | Al   | O     | Fe   |
|------|------|-------|------|-------|------|
| 1,64 | 0,40 | 33,36 | 8,46 | 54,57 | 1,56 |

$$M_{\text{ağır-Na}} = 23 \text{ g/gmol}$$

$$M_{\text{ağır-Na}_2\text{O}} = 2 \cdot 23 + 16 = 62 \text{ g/gmol}$$

$$= [(M_{\text{ağır-Na}_2\text{O}} \cdot \% \text{ atom miktarı}) / M_{\text{ağır-Na}}]$$

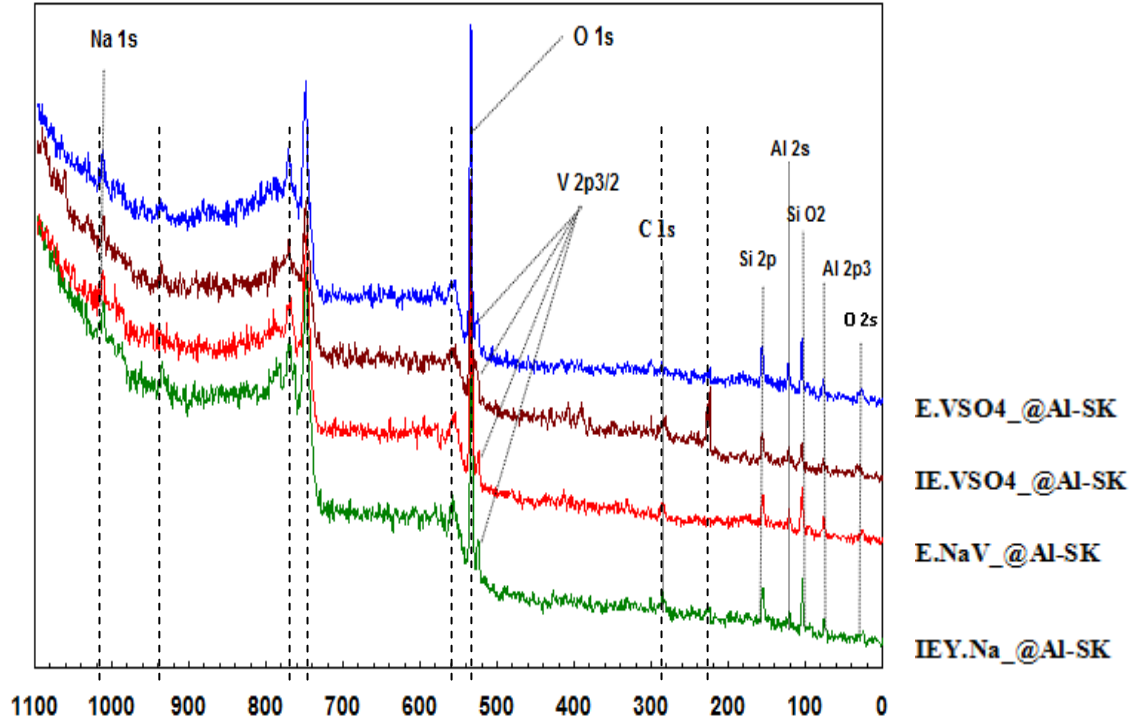
$$= [(62 \text{ g/gmol} \cdot 1,64) / 23 \text{ g/gmol}]$$

= 4,42 %  $\text{Na}_2\text{O}$  şeklinde diğer atomlara da aynı hesaplama uygulanarak metal oksitler kütlece yüze tamamlanarak tablo oluşturulmaktadır. Bu tablo Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Kütlece % 100 metal oksit miktarları

| $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{CaO}$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
|-----------------------|--------------|----------------|-------------------------|-------------------------|
| 3,92                  | 0,50         | 63,30          | 28,30                   | 3,95                    |

## EK-6 XPS analizi sonuçları

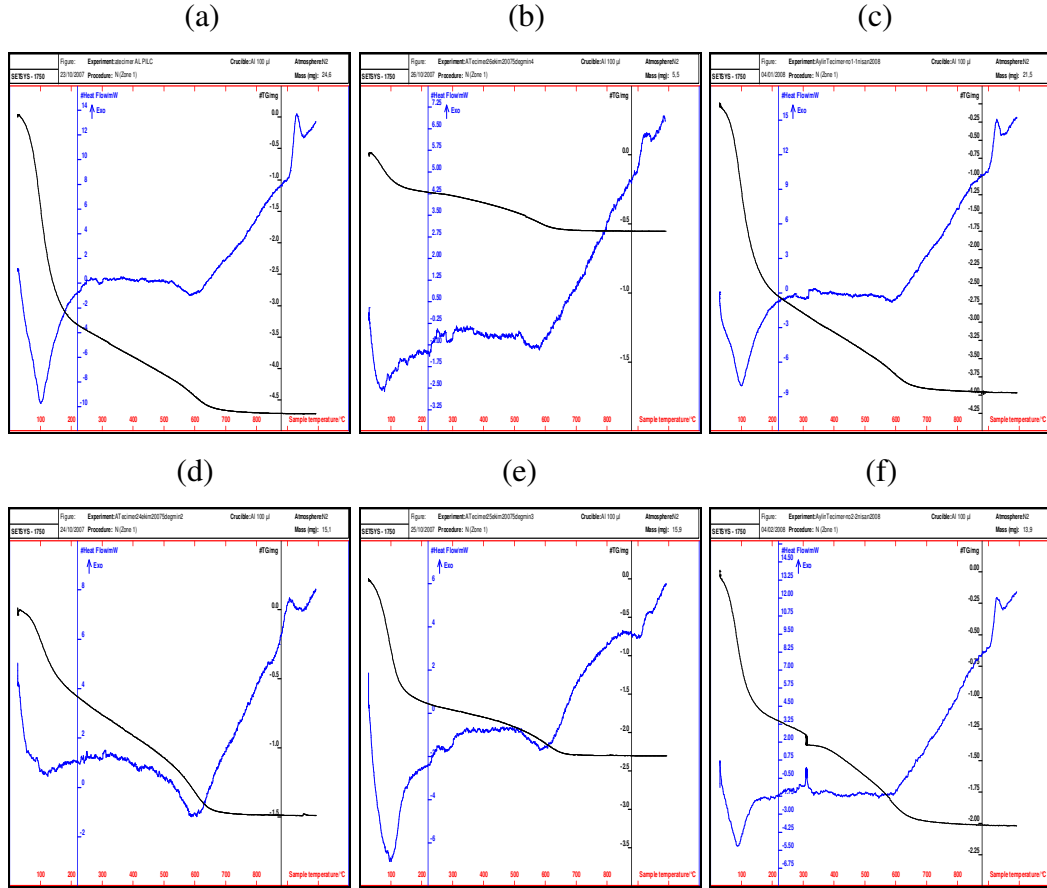


Şekil 6.1. Vanadyum – alüminyum sütunlu kil örneklerinin XPS grafikleri

Çizelge 6.1. Elementlerin bulunduğu orbital ve bağlanma enerjileri

| Element | Bağlanma enerjisi (eV) | Bulunma halleri |
|---------|------------------------|-----------------|
| V       | 1020                   | Auger           |
| Mn      | 940                    | Auger           |
| Fe      | 775                    | Auger           |
| Fe      | 719                    | 2p <sub>1</sub> |
| Na      | 560                    | Auger           |
| N       | 420                    | loss            |
| S       | 230                    | 2s              |

EK-7 Alüminyum sütunlu kil ve vanadyum alüminyum sütunlu kil örneklerinin  
TGA/DTA grafikleri



Şekil 7.1. (a) Al-SK (b) E.NaV\_1@Al-SK (c) IEY.NaV\_1@Al-SK  
(d) IE.NaV\_1@Al-SK (e) Al-mont (100°C bekletme) (f) Al-mont (300°C bekletme)

Kütle kaybını yüzde olarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

$$\begin{aligned}
 &\text{E.NaV}_1\text{@Al-SK numunesinin ilk kütlesi 5,5 mg ve } 29,04^\circ\text{C'de uzaklaşan kütle -} \\
 &0,0001 \text{ mg} \\
 &= [100 * (\text{uzaklaşan kütle (mg)}) / (\text{numune kütlesi (mg)})] * (-1) \\
 &= [100 * (-0,0001 \text{ mg}) / (5,5 \text{ mg})] * (-1) \\
 &= \% 0,001818 \text{ kütle kaybı.}
 \end{aligned}$$

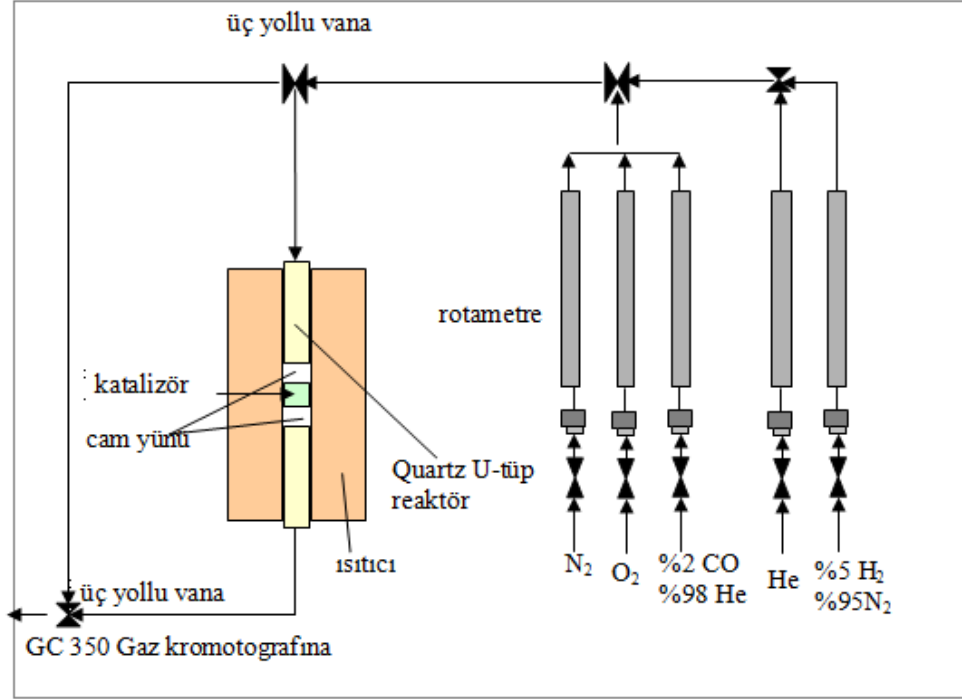
#### EK-8 Katalitik Test (CO Oksidasyonu)

Alüminyum sütunlu kil desteği üzerine aktif bileşen olarak vanadyum metali emdirilerek vanadyum alüminyum sütunlu kil örnekleri (V@Al-SK) elde edilmiştir. Çalışmada sentezlenen numunelerden E.NaV\_1@Al-Sütunlu kil katalizörü için katalitik aktivite deneyi yapılmıştır. Çalışma, Güldür ve Balıkçı tarafından “Gümüş bazlı kompozit oksitler üzerinde seçici CO oksidasyonu” çalışmasının yapıldığı deney sisteminde gerçekleştirilmiştir [Güldür ve Balıkçı, 2002].

Şekil 8.1’de oksidasyon reaksiyonu deney sisteminin şematik diyagramı görülmektedir. Aktivite deneylerinde CO oksidasyon reaksiyonu için %2 CO içeren He, %100 N<sub>2</sub> ve %100 O<sub>2</sub> gazlarını içeren tüpler kullanılmıştır. Karbonmonoksit, azot, hidrojen ve helyum gazlarının hızlarını ayarlamak için kütle akış hızı ölçer, oksijen gazı için rotametre kullanılmıştır. Giriş akımı 0,01 CO; 0,21 O<sub>2</sub>; 0,49 He ve 0,29 N<sub>2</sub> bileşiminde hazırlanarak 25 mL/dak akış hızında diferansiyel reaktöre beslenmiştir.

Karbonmonoksit oksidasyonu için numuneler, 1 gece etüvde 110<sup>0</sup>C de bekletildikten sonra hidrojenle indirgenmeden CO oksidasyon reaksiyonu yürütülmüştür. Hidrojenle indirgenmemiş numuneler kullanılarak yukarıda akış hızı ve kompozisyonu belirtilen besleme akımı ile CO oksidasyon reaksiyonu yürütülmüştür. Gaz kromatografı (GC) ölçüm için hazır hale gelince (detektör sıcaklığı 125<sup>0</sup>C’ye kolon sıcaklığı 60<sup>0</sup>C’ye geldiğinde), katalizör yatağı oda sıcaklığından vanadyum yüklenmiş alüminyum sütunlu kil örneği 650<sup>0</sup>C’ye kadar 2<sup>0</sup>/dak ısıtma hızında yükseltilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. CO dönüşüm değerleri reaktör çıkışından GC’ye gaz akışı gönderilerek elde edilmiştir. CO oksidasyonu için katalizör olarak kullanılan örneğin hidrojenle indirgeme işlemi yapılmadan 650<sup>0</sup>C’ye kadar 2<sup>0</sup>/dak ısıtma hızı sonunda reaksiyonda aktif katalizör olmadığı ve reaksiyonda dönüşüm vermediği gözlenmiştir.

## EK-8 (Devam) Katalitik Test (CO Oksidasyonu)



Şekil 8.1. CO oksidasyon reaksiyonu deney sisteminin şematik diyagramı  
[Güldür ve Balıkcı, 2002].

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TECİMER, Aylin  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 03.11.1982 Ankara  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0(312) 359 21 06  
e-mail : [aylintcmr@gmail.com](mailto:aylintcmr@gmail.com)

### Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi                                                      | Mezuniyet tarihi |
|--------|--------------------------------------------------------------------|------------------|
| Lisans | Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi<br>Kimya Müh. Bölümü | 2005             |
| Lise   | Bahçelievler Deneme Lisesi                                         | 2000             |

### İş Deneyimi

| Yıl       | Yer                  | Görev                    |
|-----------|----------------------|--------------------------|
| 2005-2006 | M3 Dış Ticaret       | Kalite Kontrol Mühendisi |
| 2007-     | Ankara Patent Bürosu | Patent Mühendisi         |

### Yabancı Dil

İngilizce