ANKARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SÜTUNLANMIŞ KİLLERİN HAZIRLANMASI VE BAZI FİZİKOKİMYASAL ÖZELİKLERİNİN BELİRLENMESİ

HÜLYA NOYAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Ankara

2007

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA danışmanlığında, Hülya NOYAN tarafından hazırlanan bu çalışma 26 / 01 / 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalı' nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tezin Adı: **Sütunlanmış Killerin Hazırlanması ve Bazı Fizikokimyasal Özeliklerinin Belirlenmesi**

Başkan: Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA, Ankara Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Ali GÜNER, Hacettepe Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Tülay ALEMDAROĞLU, Ankara Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Mehlika PULAT, Gazi Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Müşerref ÖNAL, Ankara Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SÜTUNLANMIŞ KİLLERİN HAZIRLANMASI VE
BAZI FİZİKOKİMYASAL ÖZELİKLERİNİN BELİRLENMESİ

HÜLYA NOYAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA

Sütunlaştırıcı olarak alüminyum polioksikatyonları (Keggin katyonları), $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, kullanarak bir seri alüminyum sütunlanmış killerin (Al-SK) hazırlanması ve maksimum gözenekliliğe ve termal kararlılığa sahip SK' ler için optimum hazırlama koşullarının belirlenmesi bu çalışmanın amacıdır. Reşadiye/Tokat yöresinden sağlanan bentonit dekantasyonla saflaştırılmış ve sodyumca zengin simektit (NaS) elde edilmiştir. Bu NaS temel materyal olarak kullanılmıştır. Orijinal bentonit ve NaS' in karakterizasyonu kimyasal analiz (KA), partikül boyut dağılımı (PBD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA), X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve katyon değiştirme kapasitesi (KDK) teknikleri ile yapılmıştır. SK' lerin bazı fizikokimyasal özeliklerini belirlemek için, sırasıyla OH^-/Al^{3+} molar oranı (2,0; 2,2; 2,5), simektitin KDK' nin katlarına (0,5; 1; 2; 5; 10) eşdeğer miktarda eklenen keggin katyonu miktarı, kalsinasyon sıcaklığı (100, 200, …, 900^{O}C) ve süspansiyondaki simektit içeriği (kütlece %1, %5) parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu parametrelere göre hazırlanan örnekler havada kurutulmuş ve sonra 500^{O}C' da kalsine edilmiştir. Orijinal bentonit, NaS ve SK' ler XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve bütilaminin siklohekzandaki çözeltisinden adsorpsiyonu teknikleri ile incelenmiştir. Örneklerin tabaka kalınlığı, d(001), spesifik yüzey alanı (S), spesifik mikro-mezogözenek hacmi (V), mezogözenek boyut dağılımı (MGBD), yüzey asitliği (n_m) ve asitlik gücü (K) belirlenmiştir. Bu çalışmanın ayrıntılı sonuçları göstermiştir ki Al(2,2)2 olarak kodlanmış optimum Al-SK %1' lik kil süspansiyonu, OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,2, KDK' nin 2 katı keggin katyonu ilavesiyle ve havada kurutma şartlarında hazırlanmıştır. Al(2,2)2 örneğinin 400-500^{O}C' a kadar termal kararlı olduğu bulunmuştur. Bu Al(2,2)2-500 olarak kodlanmıştır. Bu optimum örnek DTA-TGA ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. NaS' in Al(2,2)2-500' e dönüştürülmesi ile fizikokimyasal özeliklerin değişimi aşağıdaki gibi; d(001)/nm =1.186' den 1.852' ye, S/m^2g^{-1}=27.4' den 191' e, V/cm^3g^{-1}=0.070' den 0.156' ya, $n_m/molg^{-1}=5.5x10^{-4}$' den $10.26x10^{-4}$'a ve K=592' den 2785' e verilmiştir. Sonuç olarak, sütunlaşma ile S, V, n_m ve K değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 7, 2,2; 1,9 ve 4,7 kat artmıştır. Al(2,2)2-500 örneğinin katalizör ve katalizör desteği olarak kimya endüstrisinde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

2007, 154 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bentonit, simektit, alüminyum polioksikatyon, sütunlanmış kil, yüzey alanı, gözenek hacmi, adsorplama özelikleri, gözenek boyut dağılımı, yüzey asitliği, termal kararlılık

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PREPARATION OF PILLARED CLAYS AND DETERMINATION OF SOME OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

HÜLYA NOYAN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA

The purpose of this study is to prepare a series of aluminum pillared clays (Al-PILCs) by using aluminum polyoxocations (Keggin Cations) as a pillaring agent, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, and to determine optimum preparing conditions for PILCs possessing the maximum porosity and thermal stability. The bentonite supplied from Reşadiye/Tokat region was purified by decantation and a sodium rich smectite (NaS) was obtained. This NaS was used as a primary material. The characterizations of original bentonite and NaS were performed by chemical analysis (KA), particle size distribution (PSD), scanning electron microscopy (SEM), differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and cation exchange capacity (CEC) techniques. To determine some of the physicochemical properties of the PILCs, the effect of OH^-/Al^{3+} molar ratio (2.0, 2.2, 2.5), the amount of added keggin cation equivalent to CEC-fold (0.5, 1, 2, 5, 10) of smectite, calcination temperature (100, 200, …, 900^{O}C), and smectite content in suspension (1%, 5% by mass) parameters were investigated. The samples prepared with respect to these parameters were air-dried and than calcinated at 500^{O}C. The original bentonite, NaS and PILCs were examined by XRD, N_2 adsorption-desorption, and butylamine adsorption from the solution in cyclohexane techniques. The basal spacing, d(001), specific surface area (S), specific micro-mesopore volume (V), mesopore size distribution (PSD), surface acidity (n_m), and acidity strength (K) of the samples were determined. The overall results of this study demonstrate that optimum Al-PILC, coded Al(2,2)2, was prepared with 1% clay suspension, OH^-/Al^{3+} molar ratio 2,2, added keggin cation 2-fold of CEC and air-dried conditions. It was found that Al(2,2)2 sample was thermal stable up to 400-500^{O}C. It was coded as Al(2,2)2-500. This optimum sample was examined by DTA-TGA and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The change of physicochemical properties by converting of the NaS to the Al(2,2)2-500 were given as below; from d(001)/nm =1.186 to 1.852, from S/m^2g^{-1}=27.4 to 191, from V/cm^3g^{-1}=0.070 to 0.156, from $n_m/molg^{-1}$=5.5x10^{-4} to 10.26x10^{-4}, and from K=592 to 2785. In conclusion, by pillaring, the S, V, n_m and K values increased approximately 7, 2.2, 1.9, and 4.7-fold, respectively. It was seen that A(2,2)2-500 sample would be used as a catalyst and catalyst support in chemical industry.

2007, 154 pages

Key Words: Bentonite, smectite, aluminum polyoxocation, pillared clay, surface area, pore volume, adsorptive properties, pore size distribution, surface acidity, thermal stability

TEŞEKKÜR

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya bilim dalında hazırlanan ‘‘Sütunlanmış killerin hazırlanması ve bazı fizikokimyasal özeliklerinin belirlenmesi’’ isimli bu doktora tezi (2003-07.05.082) kodlu ve ‘‘Gözenekli Materyallerin Hazırlanması ve Karekterizasyonu’’ adlı proje ile Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü yanında TBAG-2363(103T138) kodlu ve ‘‘Organokil ve Sütunlanmış Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Bazı Fizikokimyasal Özeliklerin Belirlenmesi’’ adlı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Bu konuyu doktora tezi olarak öneren, araştırma olanağı sağlayan, çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendirdiği kadar insancıl davranışları ve engin fikirleriyle de yetişme ve gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA’ ya, maddi manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen hocam sayın Doç. Dr. Müşerref ÖNAL’ a ve her zaman desteğini hissettiğim Kimya Bölümünden sayın hocam Prof. Dr. Orhan ATAKOL’ a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora süresince sağladıkları Yurt İçi Doktora Bursu ile çalışmamı destekleyen TÜBİTAK- Bilim Adamı Yetiştirme Grubu’ na teşekkür ederim.

Çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen ve manevi destekleriyle her zaman yanımda hissettiğim araştırma grubundaki ve kimya bölümündeki arkadaşlarım; Araş. Gör. Sibel ATBAŞ, Araş. Gör. Sibel UZUN ve doktora öğrencisi Bil. Uzm. EBRU DEMİR yanında hayatımın her anında beni hep destekleyen yanımda olan annem, babam ve kardeşim Hakan NOYAN’ a; tüm kimya bölümü ve tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hülya NOYAN
Ankara, Ocak 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET…….... i
ABSTRACT…… ii
TEŞEKKÜR……. iii
SİMGELER DİZİNİ……... vi
ŞEKİLLER DİZİNİ……..... viii
ÇİZELGELER DİZİNİ…….. xi
1. GİRİŞ…… 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ…… 4
2.1 Killer ve Kil Mineralleri……... 4
2.2 İçkelatlaşma ve Sütunlaşma…… 11
2.3 Organokiller…… 12
2.4 Sütunlanmış Killer……..... 13
2.5 Sütunlanmış Killerin Hazırlanması……..... 14
2.5.1 Kullanılan sütunlaştırıcılar…… 15
2.5.1.1 Alüminyum polioksi katyonun (Keggin katyonu-KK) hazırlanması……. 16
2.5.1.2 Keggin katyonu oluşumu ve yapısı……..... 18
2.5.1.3 Keggin katyonunun oluşumuna hazırlama koşullarının etkisi ……..... 21
2.5.2 Sütunlaştırma işlemi ve mekanizması…….. 25
2.6 Hazırlama Koşullarının Sütunlanmış Kil Üzerine Etkisi…….. 31
2.7 Farklı Şekillerde Sütunlanmış Kil Hazırlanması ve Ürün Üzerine Etkisi…… 34
2.7.1 Polihidroksi metal katyonlarınının etkisi……..... 34
2.7.2 Derişik ortamın etkisi……..... 41
2.7.3 Yardımcı içkelatlaştırıcıların etkisi…….. 43
2.7.4 Diğer bazı yöntemler ile SK hazırlanması…… 43
2.8 Sütunlanmış Killerin Karakterizasyonu…… 44
2.9 Sütunlanmış Killerin Yüzey Asitliği……..... 52
2.10 Kullanım Alanları……..... 58
3. MATERYAL VE YÖNTEM…….. 65
3.1 Kil Mineralinin Seçimi ve Sütunlanmış Kil Hazırlanması……..... 65
3.2 Sütunlanmış Kil Hazırlanması Sırasında Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar…….…… 66
3.3 Al-Sütunlanmış Kilinin Hazırlanması……..... 67
3.3.1 Keggin katyonun hazırlanması…… 67
3.3.2 Sütunlanmış kil hazırlanması..……..... 67
3.3.3 OH^-/Al^{3+} molar oranın sütunlaşmaya etkisinin incelenmesi…..…… 68
3.3.4 KDK' nin katlarına eşdeğer miktarda eklenen keggin katyonunun sütunlaşmaya etkisinin incelenmesi.…… 68
3.3.5 Kalsinasyon sıcaklığının sütunlaşmaya etkisinin incelenmesi …….. 69
3.3.6 Kil süspansiyonunun derişiminin sütunlaşmaya etkisinin incelemesi..... 69
3.4 Kullanılan Yöntemler…… 69
3.4.1 Kimyasal analiz (KA)……..... 69
3.4.2 Partikül boyut dağılımı (PBD) …… 70
3.4.3 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) …….. 70
3.4.4 Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA)…….. 70
3.4.5 Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR) …… 71

3.4.6 X-ışınları difraksiyonu (XRD) ……. 71
3.4.7 Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) …… 71
3.4.8 Azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu……. 72
3.4.9 n-Bütilamin adsorpsiyonu ……..…….. 79
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA…… 82
4.1 Orijinal Bentonit ve Yüksek Saflıktaki Simektitin (NaS) Karakterizasyonu……...……..…… 82
4.1.1 Kimyasal analiz (KA) …… 82
4.1.2 X-ışınları difraksiyonu (XRD) ……. 85
4.1.3 Partikül boyut dağılımı (PBD) ……. 86
4.1.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM ve EDS) …….. 88
4.1.5 Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA)…….. 91
4.1.6 Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) …… 92
4.1.7 Adsorplama özelikleri…… 92
4.1.7.1 Yüzey alanı belirlenmesi……. 94
4.1.7.2 Gözenek hacminin belirlenmesi……. 95
4.1.8 Yüzey asitliğinin belirlenmesi…… 98
4.2 Al-Sütunlanmış Killerin Karakterizasyonu (Al-SK) …… 102
4.2.1 OH^-/Al^{3+} molar oranının sütunlaşma üzerine etkisi……... 102
4.2.2 KDK' nin katlarına eşdeğer miktarda eklenen keggin katyonunun sütunlaşma üzerine etkisi…….. 108
4.2.3 Kalsinasyon sıcaklığının sütunlaşma üzerine etkisi…… 114
4.2.4 Kil süspansiyonunun derişiminin sütunlaşma üzerine etkisi.…… 120
4.3. Optimum Koşul…… 122
5. SONUÇLAR……. 132
KAYNAKLAR…… 135
EK1. DENEYSEL VERİLERİN HESAPLANMASI……..…… 148
ÖZGEÇMİŞ…… 152

SİMGELER DİZİNİ

A	Özgül yüzey alanı
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
ACH	Ticari alüminyum klorhidrat/alüminyum klorhidrol
AFM	Atomik kuvvet mikroskop
Al	Alüminyum
BACH	Bazla hidrolize olmuş alüminyum klorhidrat/alüminyum klorhidrol
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	BET denkleminde bir sabit
c	n-bütilamin çözeltisinin denge derişimi
c_0	Çözeltinin başlangıç derişimi
d(001)	Tabaka kalınlığı
D/μm	Partikül boyutu
dO	Dioktahedral (ikili düzgün sekizyüzlü)
DTA	Diferansiyel termal analiz
E	Net adsorpsiyon ısısı
E_1	Azotun yüzey üzerindeki adsorpsiyon ısısı
E_L	Azotun yoğunlaşma ısısı
EDS	Element dağılım analizi
FTIR	Fourier transfom infrared spektroskopisi
HREM	Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskop
K	Adsorpsiyon kinetik denge sabiti
KA	Kimyasal analiz
KDK	Katyon değiştirme kapasitesi
KK	Keggin Katyonu (hidratlaşmış hidroksi alüminyum polikatyonu)
NaS	Saflaştırılmış Na-simektit
n	Adsorpsiyon kapasitesi
n_m	Monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi
n_m	Toplam yüzey asitliği

NTE	Nadir toprak elementleri
MASNMR	Küçük açılı dönen nükleer magnetik rezonans
NMR	Nükleer magnetik rezonans
OH^-/Al^{3+}	Baz/alüminyum molar oranı (r)
OH/M	Baz/metal molar oranı
p	Denge basıncı
p^0	Doygun buhar basıncı
p / p^0	Değeri sıfır ile bir arasında değişen bağıl denge basıncı
PBD	Partikül boyut dağılımı
< r >	Ortamla mezogözenek yarıçapı
SK	Sütunlanmış kil
SEM	Taramalı elektron mikroskop
TGA	Termogravimetrik analiz
tO	Trioktahedral (üçlü düzgün sekizyüzlü)
V	Özgül mikro-mezogözenek hacmi
V_s	Azotun Molar Hacmi
V_{mik}	Özgül mikrogözenek hacmi
V_{mez}	Özgül mezogözenek hacmi
XRD	X-ışınları difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Killerin oluşumu.....	1
Şekil 2.1	Silikatların sınıflandırılması……..	4
Şekil 2.2	Düzgün dörtyüzlü (T) ve oktahedral (O) katmanın grafiksel resmi	5
Şekil 2.3	Montmorillonit mineralinin yapısı ve z eksenine dik görünümü…..….....	8
Şekil 2.4	Trioktahedrallerinde Al atomu bulunan montmorillonit mineralinin farklı açılardan görünümü…..……..	9
Şekil 2.5	Alüminyum polioksi katyonun oluşumu……...	19
Şekil 2.6	Keggin Katyonunun Yapısı a) kapalı b) 3 katmana ayrılmış…….....	20
Şekil 2.7	Alüminyum klorhidrat (ACH) içeriğinin r (OH^-/Al^{3+} molar oranı) ile değişimi……	22
Şekil 2.8	Yeni hidrolizle olmuş $AlCl_3$ çözeltisinin (BACH) ^{27}Al-NMR spektrumu ……...…	23
Şekil 2.9	Aluminyum klorhidrat (ACH) bileşiminin hazırlama sıcaklığına bağlılığı …….	23
Şekil 2.10	ACH üzerine yaşlandırmanın etkisinin ^{27}Al-NMR spektrumu ile incelenmesi.....	24
Şekil 2.11	Klorhidrol ile kilin sütunlanmasının şematik gösterimi……..…….……	25
Şekil 2.12	Al_{13}^{+7}-içkelatlaşmış montmorillonitin paketlenmesinin A ve B aksisi boyunca görünümü……	26
Şekil 2.13	Keggin katyonunun silikat tabakalarına hidrojen bağlarıyla bağlanma geometrisi ve antiparalel yerleşiminin şematik gösterimi…….....	26
Şekil 2.14	(i) sütunlanmış Al-montmorillonitin (ii) kalsine olmuş Al-montmorillonitin ^{29}Si MAS NMR spektrumu ……	28
Şekil 2.15	Bir sütunun iki tetrahedral katmanın üzerindeki üç çevrilmiş Al tetrahedronuna bağlanmasının şematik gösterimi ……..…	29
Şekil 2.16	Sütunlanmış killerde lamellar ve delamine agregatların şematik gösterimi ……..….	32
Şekil 2.17	Kalsine edilmiş Al-SK' in katyon değişim kapasitesinin geri kazanılmasının şematik bir gösterimi…….....	40
Şekil 2.18	Sütunlanmış bir kilin mikroyapısının bazı karakteristik parametreler işaret edilerek şematik gösterimi……..	44
Şekil 2.19	Oktahedral katmandaki ulaşılabilir yapısal bir OH grubunun şematik gösterimi……	52
Şekil 2.20	Keggin katyonundan kaynaklanan Lewis asitliği…….……	55
Şekil 3.1	Azot için yarıçapın bağıl denge basıncı ile değişimini gösteren r eğrisi..	78
Şekil 3.2	Azotun desorpsiyon izoterminden bulunan mezogözenek boyut dağılımı eğrileri; a) Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) V-r gözenek boyut dağılımı eğrisi, c) (dV/dr)-r gözenek boyut dağılımı eğrisi…….....	79
Şekil 3.3	0,002M ile 0,05M aralığındaki n-bütilamin çözeltilerinin UV-VIS Spektrofotometrede dalga boyu ile absorbanslarının değişimi……..…	80
Şekil 3.4	n-bütilaminin siklohekzandaki $1,0x10^{-4}$M ile $3x10^{-2}$M konsantrasyonu aralığında λ_{max}=230nm de çizilen çalışma grafiği……..……	80
Şekil 4.1	Orijinal Reşadiye/Tokat bentonit ve saflaştırılmış bentonitin X-ışınları difraksiyonu (XRD) izleri…….....	86

Şekil 4.2 Orijinal Reşadiye/Tokat bentoniti ve saflaştırılması ile elde edilen NaS' in hacimsel partikül boyut dağılımı eğrileri (PBD)..... 87
Şekil 4.3 Orijinal Reşadiye bentonitinin mikroyapısının görünümü..... 88
Şekil 4.4 Orijinal Reşadiye bentonitinde kıvrılmış levha şekilli yapılar..... 88
Şekil 4.5 CaS' in morfolojisi..... 89
Şekil 4.6 Altta CaS bulunan NaS' in mikroyapısının görünümü..... 89
Şekil 4.7 Orijinal bentonitin element dağılım analizi (EDS)..... 90
Şekil 4.8 NaS'in DTA ve TGA eğrileri (a: Dehidratasyon, b: Dehidroksilasyon, c: Rekristalizasyon)..... 91
Şekil 4.9 Orijinal ve saflaştırılmış Reşadiye/Tokat bentoniti (NaS) üzerinde azotun 77K' deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi 93
Şekil 4.10 Orijinal ve saflaştırılmış Reşadiye/Tokat bentoniti üzerinde çizilen azotun 77K'deki adsorpsiyon izoterminden çizilen BET doğrusu..... 94
Şekil 4.11 Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentoniti için mezogözenek boyut dağılımı eğrisi..... 96
Şekil 4.12 Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentoniti için ortalama gözenek boyut dağılımı..... 97
Şekil 4.13 Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentonitinin amin adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermleri..... 99
Şekil 4.14 Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentonitinin amin adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen Langmuir doğruları..... 100
Şekil 4.15 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500 örneklerinin XRD desenleri..... 104
Şekil 4.16 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500 örneklerinin özgül yüzey alanları (A) ve özgül mikro-mezogözenek hacimlerinin (V) değişimi (sabit 5mmol Al^{3+}/1g kil oranında)..... 105
Şekil 4.17 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; örneklerinin özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimlerinin (V), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacimleri (V_{mez}) değişimi (sabit 5mmol Al^{3+}/1g kil oranında)..... 105
Şekil 4.18 Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500; örneklerinin özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimlerinin (V), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacimleri (V_{mez}) değişimi (sabit 5mmol Al^{3+}/1g kil oranında)..... 106
Şekil 4.19 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500 örneklerinin yüzey asitlikleri (n_m)..... 107
Şekil 4.20 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500 örneklerinin asitlik güçleri (K)..... 107
Şekil 4.21 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10; Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin XRD desenleri..... 110
Şekil 4.22 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10; Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin özgül yüzey alanı (A), özgül mikro-mezogözenek hacmi(V) değişimi..... 111

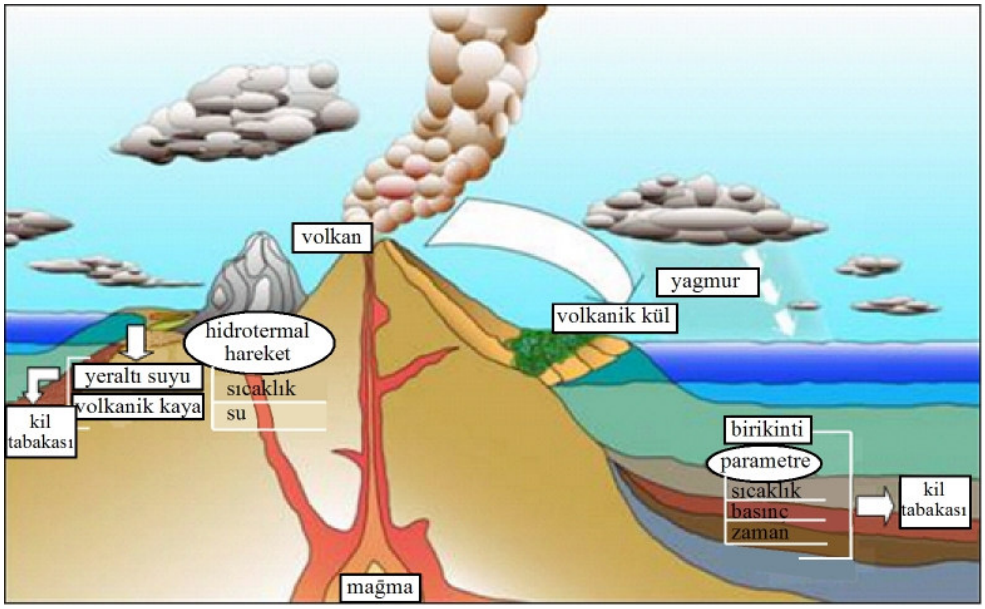
Şekil 4.23 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10 örneklerinin özgül yüzey alanı (A), özgül mikro-mezogözenek hacmi(V), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacimlerinin (V_{mez}) değişimi…… 111
Şekil 4.24 Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin özgül yüzey alanı (A), özgül mikro-mezogözenek hacmi(V), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacimlerinin (V_{mez}) değişimi…… 112
Şekil 4.25 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10; Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin yüzey asitlikleri (n_m)…… 113
Şekil 4.26 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10; Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin asitlik güçleri (K)…… 114
Şekil 4.27 Al(2,2)2 sütunlaşmış kil örneklerin farklı sıcaklıklarda 24 saat kalsinasyonlarına ilişkin XRD desenleri [Al(2,2)2; Al(2,2)2-100… Al(2,2)2-900]…… 116
Şekil 4.28 Al(2,2)2 sütunlanmış kilinin DAT ve TGA eğrileri (a: Dehidratasyon, b: Dehidroksilasyon, c: Rekristalizasyon)…… 117
Şekil 4.29 Al(2,2)2 kilinin özgül yüzey alanı (A), özgül mikro-mezogözenek hacmi (V), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mik}), özgül mezogözenek hacimlerinin (V_{mez}) kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi [Al(2,2)2; Al(2,2)2-100… Al(2,2)2-900]…… 118
Şekil 4.30 Al(2,2)2 kilinin yüzey asitliğinin (n_m) ve asitlik gücünün (K) kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi [Al(2,2)2; Al(2,2)2-100… Al(2,2)2-900]…… 119
Şekil 4.31 Al(2,2)2 ve D-Al(2,2)2 örneklerinin XRD desenleri…… 121
Şekil 4.32 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin FTIR spektrumlarının saf NaS ile karşılaştırılması…… 124
Şekil 4.33 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin XRD desenlerinin saf NaS ile karşılaştırılması…… 125
Şekil 4.34 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin azotun 77K' deki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin saf NaS ile karşılaştırılması…… 126
Şekil 4.35 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin azotun 77K' deki adsorpsiyon izoterminden çizilen BET doğrularının saf NaS ile karşılaştırılması…… 127
Şekil 4.36 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin mezogözenek boyut dağılımı eğrilerinin saf NaS ile karşılaştırılması…… 128
Şekil 4.37 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin ortalama gözenek boyut dağılımı eğrilerinin saf NaS ile karşılaştırılması…… 129
Şekil 4.38 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin Langmuir adsorpsiyon izotermlerinin saf NaS ile karşılaştırılması…… 130
Şekil 4.39 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin Langmuir doğrularının saf NaS ile karşılaştırılması…… 131

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	1:1 ve 2:1 fillosilikatların sınıflandırılması……..……..	7
Çizelge 2.2	%50'lik *Klorhidrol* çözeltisinin yapısı……	21
Çizelge 2.3	Karışık metal/Al sütunlanmış killerin tabaka kalınlığı ve yüzey alanları.....	37
Çizelge 2.4	Farklı şekillerde hazırlanan sütunlanmış killerin bazı özelikleri……	48
Çizelge 2.5	Al içermeyen sütunlanmış kilerin yüzey alanı ve d(001) değerleri…	50
Çizelge 2.6	Farklı metal oksitlerle sütunlanmış montmorillonitlerin asitliği…..…	56
Çizelge 2.7	Sütunlanmış kilerin asit katalizörleri olarak kullanıldığı bazı reaksiyonlar……	59
Çizelge 2.8	SK' lerin kimyasal sentezlerdeki katalitik uygulamaları……..…...	62
Çizelge 3.1	Azotun yarıçapının bağıl denge basıncı ile değişimi için denel yoldan belirlenen değerler…….……..	77
Çizelge 4.1	Orijinal bentonitin ve saf NaS' in kimyasal analizi…….……..	82
Çizelge 4.2	Saf NaS' in kimyasal formülünün bulunması…….……	84
Çizelge 4.3	Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentonitlerinin toplam özgül mikro-mezogözenek hacmi (V), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacmi (V_{mez})…….....	96
Çizelge 4.4	OH^-/Al^{3+} molar oranının sütunlaşma üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezlenen örnekler ve kodları……....	103
Çizelge 4.5	KDK'nin katlarına eşdeğer miktarda eklenen keggin katyonunun sütunlaşma üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezlenen örnekle ve kodları……..…	109
Çizelge 4.6	Kalsinasyon sıcaklığının sütunlaşma üzerine üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezlenen örnekler ve kodları…….	115
Çizelge 4.7	Kil süspansiyonunun derişiminin sütunlaşma üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezlenen örnekler ve kodları……..…	120
Çizelge 4.8	Al(2,2)2; Al(2,2)2-500; D-Al(2,2)2; D-Al(2,2)2-500; örneklerinin özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimleri (V)..	122
Çizelge 4.9	Al(2,2)2; Al(2,2)2-500; D-Al(2,2)2; D-Al(2,2)2-500; örneklerinin yüzey asitlikleri (n_m) ve asitlik güçleri (K)……..	122
Çizelge 4.10	Al(2,2)2; Al(2,2)2-500 ve saf NaS örneklerinin d(001), A,V, V_{mik}, V_{mez}, n_m ve K değerleri……	131

1. GİRİŞ

Volkanik kayaçların güçlü hava akımlarının etkisiyle aşınması ve doğal hidrotermal olaylar sırasında killer oluşmaktadır (Şekil 1.1). Killer, görüntüde sert fakat kesilebilecek kadar yumuşak, su ile ıslatıldıklarında kolayca şekillendirilebilen, yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında ise kalıcı olarak sertleşebilen hidratlaşmış alüminyum ya da magnezyum silikatlardır. Mineralojik ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killer donuk griden kırmızıya kadar çeşitli renklerde oluşabilmektedir. Tarih öncesinde bile killerin değişik özeliklerini gören insanlar, onları kil figürleri, çanak, çömlek, seramik ve tuğla yapımında kullanmışlardır (Adams 1987). Günümüzde ise seramik başta olmak üzere petrolün çıkarılması ve rafinasyonu, kâğıt, ilaç, boya, kozmetik ve döküm endüstrileri yanında adsorplayıcı, ağartıcı, iyon değiştirici, moleküler elek bağlayıcısı gibi 100' ü aşkın alanda ham madde olarak kullanılmaktadır (Grim 1968, Grim and Güven 1978, Barrer 1989, Srasra *et al.* 1989, Gamiz *et al.* 1992, Murray 1991, 2000, Varma 2002). Killer katalitik etkinlikleri yüksek ve adsorplama kapasiteleri büyük olan mikro- ve mezogözenekli katılardır.



Şekil 1.1 Killerin oluşumu (http://www.kunimine.co.jp/english/bent/bent_01.htm, 2006)

Killer günlük yaşamdaki işlevleri nedeniyle de değişik araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Killerin ana bileşeni olan kaolin ve simektit gruplarındaki kil minerallerinden çoğu tabakalı yapıdadır. Kil minerallerinin tabakaları arasına organik veya inorganik moleküller ya da iyonların sokulmasıyla yeni özeliklere sahip inorganik/inorganik veya inorganik/organik nanokompozitler elde edilmektedir. Doğadaki benzer oluşumlar canlı ve cansız varlıklar arasındaki dönüşümü katalizlemektedir. Killerin tabakaları arasına sokulan büyük inorganik katyonlar ile sütunlaştırılmaları (pileleştirilmesi) sonucu mikro-mezogözenekli yapıları istenilen yönde değiştirilerek difüzyon, reolojik ve katalitik özelikleri geliştirilebilmektedir (Kloprogge 1998). Özellikle mikrogözeneklerin adsorpsiyon ve kataliz sırasındaki etkinlikleri çok yüksektir (Gil *et al*. 1995).

Simektit grubu killerin tabakaları arasında doğal olarak bulunan Na^+, Ca^+, … gibi değişebilen katyonların yerine 6 ile 8 karbon atomu içeren alkil amonyum, alkil diamonyum veya kuartener amonyum gibi organik katyonlar yerleştirilerek organokiller; büyük inorganik polikatyonlar yerleştirerek ise sütunlanmış killer (SK) (pillared interlayered clays-PILC) elde edilmektedir (Barrer 1989, Breen *et al.* 1997). Sütunlanmış killer, tabakalar arasına sokulan moleküler destek ya da sütunlaştırıcının kilin yüzey oksijenleri ile kimyasal bağlar oluşturdukları için ‘‘çapraz bağlı simektitler (cross linked smectite-CLS)’’ ya da ‘‘tabakalar arası sütunlanmış kil’’ olarak da bilinirler. Kullanılan sütunlaştırıcının türüne bağlı olarak oldukça yüksek sıcaklılıklara kadar dayanıklı ve sağlam yapılı gözeneklere sahiptirler (Kloprogge 1998). SK’ ler toz halinde bulunabildikleri gibi tablet olarak ya da film haline getirilebilirler. Katı halde ya da süspansiyon içinde katalizör olarak kullanılabilirler (Vaccari 1998).

Jeolojik araştırmalar Türkiye’nin yaklaşık olarak 290 milyon ton gibi çok zengin bir bentonit rezervlerine sahip olduğunu göstermektedir. Türkiye’de yılık bentonit üretiminin ise yaklaşık 500 bin ton civarında olduğu belirtilmektedir. 1982 yıllık verilerine göre Türkiye’de en çok Reşadiye/Tokat bentonit yatağından üretim yapılmaktadır. Bu sodyum bentonit rezervi 200 milyon ton dolayındadır (Anonim 2000). Daha ekonomik değerlendirme için bu bentonit yatağının ayrıntılı olarak incelenerek mineralojik ve fizikokimyasal özeliklerinin belirlenmesi yanında inorganik

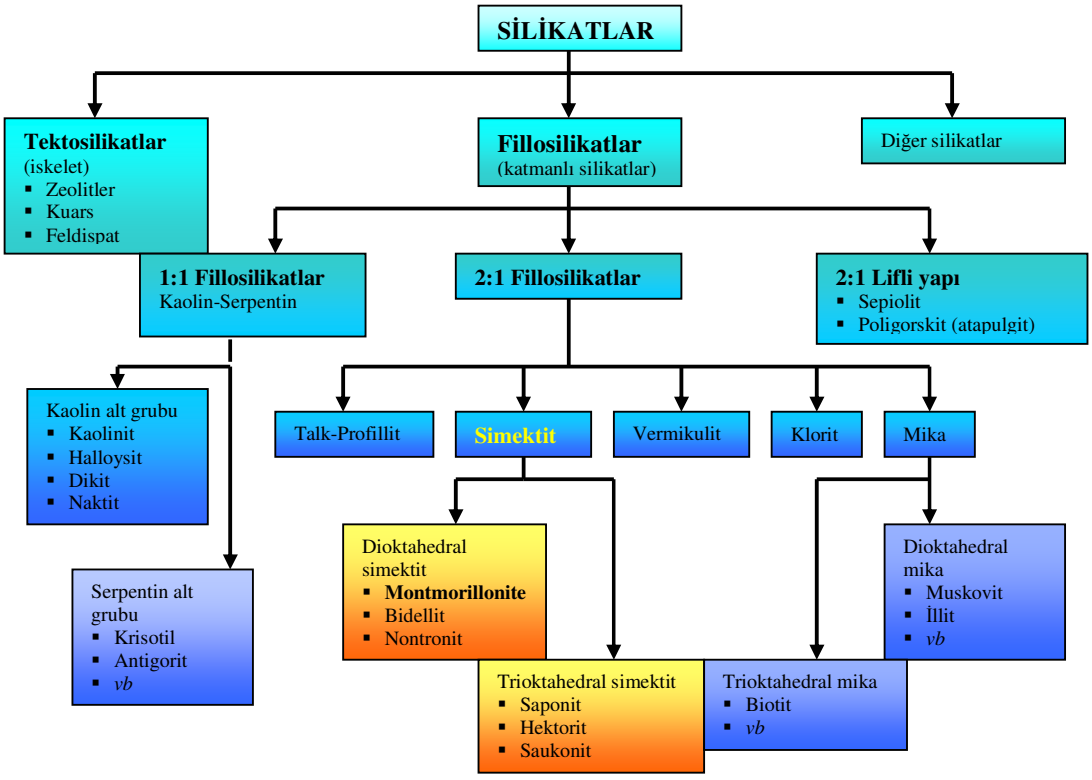
ve organik nanokompozitlerin sentezlerinde kullanılması büyük önem taşımaktadır. Daha önceki bir çalışmada bu bentonitin zenginleştirilmesiyle elde edilen yüksek saflıktaki bir sodyum simektit kullanılarak çeşitli organokil nanokompozitleri hazırlanmış ve bazı fizikokimyasal özelikleri belirlenmiştir (Önal 1997).

Bu çalışma ile öncelikle aynı sodyum simektit kullanılarak sütunlanmış kil (pillared clay) nanokompozitlerinin hazırlanması ve bunların bazı fizikokimyasal özeliklerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Çeşitli inorganik polioksikatyonlar arasında en kolay hazırlanabilen ve özelikleri en çok araştırılan olması nedeni ile hidroksi polialüminyum (Keggin katyonu) seçilmiştir. Bu katyonun simektit mineralinin tabakaları arasında doğal olarak bulunan Na^+ katyonları ile yer değiştirmesiyle ham sütunlanmış killer sentezlenmiştir. Bunların kalsinasyonu ile mekanik sağlamlığı yükselmiş sütunlanmış killere geçilmiştir. Bu sırada optimum iyon değiştirme koşulları yanında hazırlanan sütunlanmış killerin gözeneklilik, yüzey alanı ve yüzey asitliği gibi bazı fizikokimyasal özelikleri üzerine deney parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

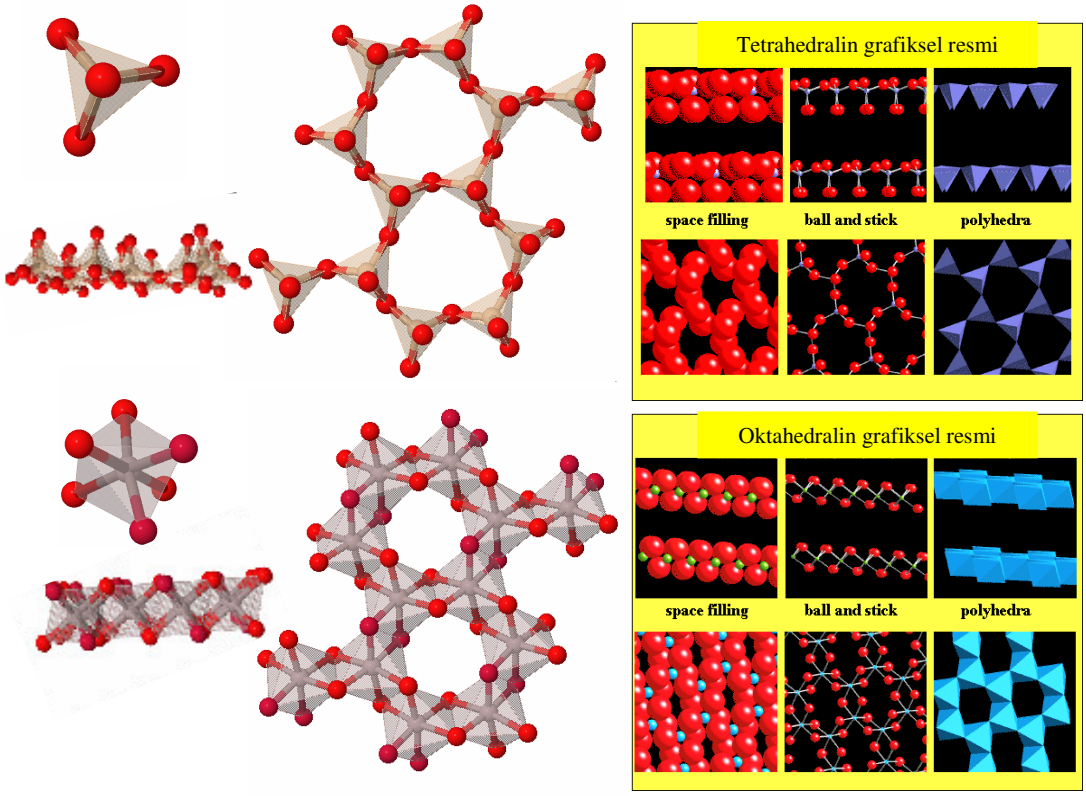
2.1 Killer ve Kil Mineralleri

Silikatlar, silisyum ve oksijenin bir bileşiği olan Si_xO_y, bir ya da birden çok metal ve hidroksilden meydana gelirler. Silikat minerallerinin ana yapı taşı Si- tetrahedronlarıdır (T) (düzgün dörtyüzlü). Bu tetrahedronların polimerizasyon derecesine (tek, çift, halka, tek zincir, çift zincir, katman ve iskelet=üç boyutlu) göre silikat mineralleri sınıflandırılırlar. **Fillosilikatlar** koordine olmuş Si(O,OH) tetrahedralleri ile koordine olmuş metal $M(O,OH)_6$ oktahedral (O) (düzgün sekizyüzlü) katmanlarından oluşan tabakalı silikatlardır (M= Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} ya da Fe^{2+}). Şekil 2.1'de görüldüğü gibi kil mineralleri fillosilikat ailesinin yani hidratlaşmış tabakalı silikatların en büyük grubudur (Vaccari 1998).



Şekil 2.1 Silikatların sınıflandırılması (Bailey 1980, Rieder *et al.* 1998)

Su tutma ve iyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan ve partikülleri suda kendiliğinden 2 mikrometrenin altına dağılabilen tabakalı ya da lifli yapıdaki hidratlaşmış alüminyum veya magnezyum silikatlara **kil mineralleri** denir. Kil minerallerinin ağırlıkta olduğu kayaçlara ise **kil** adı verilmiştir. Killer, içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve atapulgit (poligorskit) gibi bir ya da birkaç tane ana kil minerali yanında kuars, amfibol, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit, korendum, opal-C ve opal-CT gibi kil dışı mineraller ve eser miktarda da organik maddeler bulunduran mineral karışımlarıdır. Bir Si-tetrahedral katman (birim hücre SiO_4^{4-}) ile bir Al-oktahedral katmanın (birim hücre $AlO_3(OH)_3^{6-}$) birleşmesi ile kalınlığı 0,72 nm olan (TO tabakası) 1:1 kil mineralleri, iki tane Si- tetrahedral katmanının arasına bir tane oktahedral katmanın girmesiyle kalınlığı 1,0 nm olan (TOT tabakası) 2:1 kil mineralleri oluşur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Düzgün dörtyüzlü (T) ve düzgün sekiz yüzlü (O) katmanın grafiksel resmi (http://www.mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/thums/montmorillonite, 2006; www.gly.uga.edu/schroeder/geol6550/CM06.html, 2006)

Bu tetrahedral katmanlar ile oktahedral katmanlar birbirlerine oksijen köprüsü yaparak bağlanırlar. Bütün tetrahedral merkezler Si^{4+} ile dolu iken elektronötralliğin korunabilmesi için oktahedronlardan yalnızca 2/3' sinin merkezinde alüminyum (Al^{3+}) atomu bulunur. Geri kalanı 1/3'i ise boştur. Böyle düzenlenmeye dioktahedral (dO) (ikili düzgün sekizyüzlü) yapı denir (Şekil 2.2). Eğer oktahedronların 3/3' ünün merkezi mağnezyum (Mg^{2+}) atomları ile doluysa buna brusit katmanı denir ve böyle düzenlenmeye ise trioktahedral (tO) (üçlü düzgün sekizyüzlü) yapı denir.

Eğer 1:1 ya da 2:1 tabakaları elektriksel olarak nötral ise, tabakalar arası ya boştur ya da yalnızca su bulunur. Böyle tabakalar birbirlerine oldukça zayıf dipoller ve van der Waals bağlarıyla bağlanırlar. Örneğin, 1:1 minerallerinden **kaolinit** (dO) mineralinin tabaka yükü sıfıra çok yakındır. Bu nedenle tabakalar arası boştur. Eğer kaolinit mineralinin tabakalar arasında su bulunuyorsa bu minerale **halloysit** denir. **Krisotil**' in de (tO) tabaka yükü sıfıra yakındır. 2:1 minerallerinden **talk** (tO) ve **profillit** (dO) de sıfır tabaka yüküne sahiptirler (Kloprogge 1998). Talk ve profillit' in ideal kimyasal formülleri aşağıdaki gibidir.

Talk : $Mg_3\,Si_4\,O_{10}\,(OH)_2.\,nH_2O$
Profillit : $Al_2\,Si_4\,O_{10}\,(OH)_2.\,nH_2O$

Eğer 1:1 ve 2:1 tabakaları elektrostatik olarak negatif yüklü ise elektronötralliğin sağlanması için değişik katyonlar, hidratlaşmış katyonlar, hidroksi polikatyonlar, organik katyonlar ve pozitif yüklü oktahedral katmanlar tabakalar arasına girer. Tabakanın tipine ek olarak, tabakalar arası materyallere göre de fillosilikatlar sınıflandırılır. Örneğin, 2:1 tabakları arasına oktahedral bir katmanın girmesiyle **klorit** minerali oluşur. Eğer, hidratlaşmış katyonlar tabakalar arasına girmiş ise bir **simektit** minerali oluşur. Simektit ve klorit arasında kalan bir yapıya da **vermikulit** denir. Vermikulit 2:1 tabakları arasına tamamlanmamış bir oktahedral katman konfigurasyonunu oluşturan $2H_2O$ katmanı içindeki genellikle hidratlaşmış Mg^{2+} katyonları içerir. **Mika**, simektit gibi 2:1 yapısında olup beli bir tabaka yükü olmasına

rağmen tabakalar arasında K^+ bulunmasından dolayı şişmeyen bir mineraldir (Bailey 1980). (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 1:1 ve 2:1 fillosilikatların sınıflandırılması (Kloprogge 1998, Mott 1988, Vaccari 1998)

Tabaka tipi	**Tabakalar arası**	**Birim hücrenin tabaka yükü**	**Grup adı**	**Oktahedral durum**	**Türler**
1:1	Boş ya da yalnızca su	≅0,0	Kaolin	dO	Kaolinit, dikit, halloysit
			Serpentin	tO	Krisotil, lizardit, amesit
1:2	Boş	≅0,0	Profillit	dO	Profillit
			Talk	tO	Talk
	Hidratlaşmış değişebilen katyonlar	0,5-1,2	Simektit	dO	Montmorillonit, bidellit, nontronit
				tO	Hektorit, saponit
	Genellikle Mg	1,2-1,8	Vermikulit	dO	dO vermikulit
				tO	tO vermikulit
	Hidratlaşmamış katyonlar	≅2,0	Mika	dO	Muskovit, illit
	Genellikle K			tO	Filogopit, biotit
	Hidroksi-oktahedral	Değişir	Klorit	dO	Donbassit
	katman			tO	Klinoklor
	Herhangi	Değişir	Sepiolit-	dO	Poligorskit
	(lifli yapı)		Poligorskit	tO	Sepiolit

Simektit grubu elemanları montmorillonit ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türeyen **bidellit**, **nontronit**, **saponit** ve **hektorit** mineralleridir. Killerde kristal yapı bozulmadan gerçekleşen iyon değişimine izomorfik iyon değişimi denir. Bu minerallerin ideal kimyasal formülleri aşağıdaki gibidir.

Na-Montmorillonit : $Na_{0,330}\ (Al_{1,67}Mg_{0,33})\ Si_4\ O_{10}\ (OH)_2.\ nH_2O$

Ca-Montmorillonit : $Ca_{0,165}\ (Al_{1,67}Mg_{0,33})\ Si_4\ O_{10}\ (OH)_2.\ nH_2O$

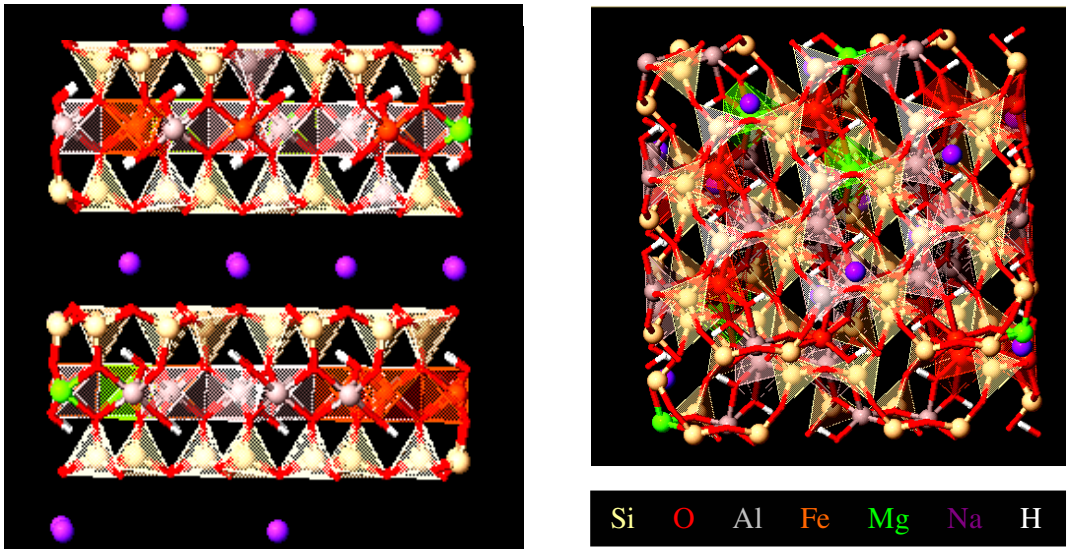
Bidellit : $Na_{0,33}\ Al_2\ (Si_{3,67}Al_{0,33})\ O_{10}\ (OH)_2.\ nH_2O$

Nontronit : $Na_{0,33}\ Fe_2\ (Si_{3,67}Al_{0,33})\ O_{10}\ (OH)_2.\ nH_2O$

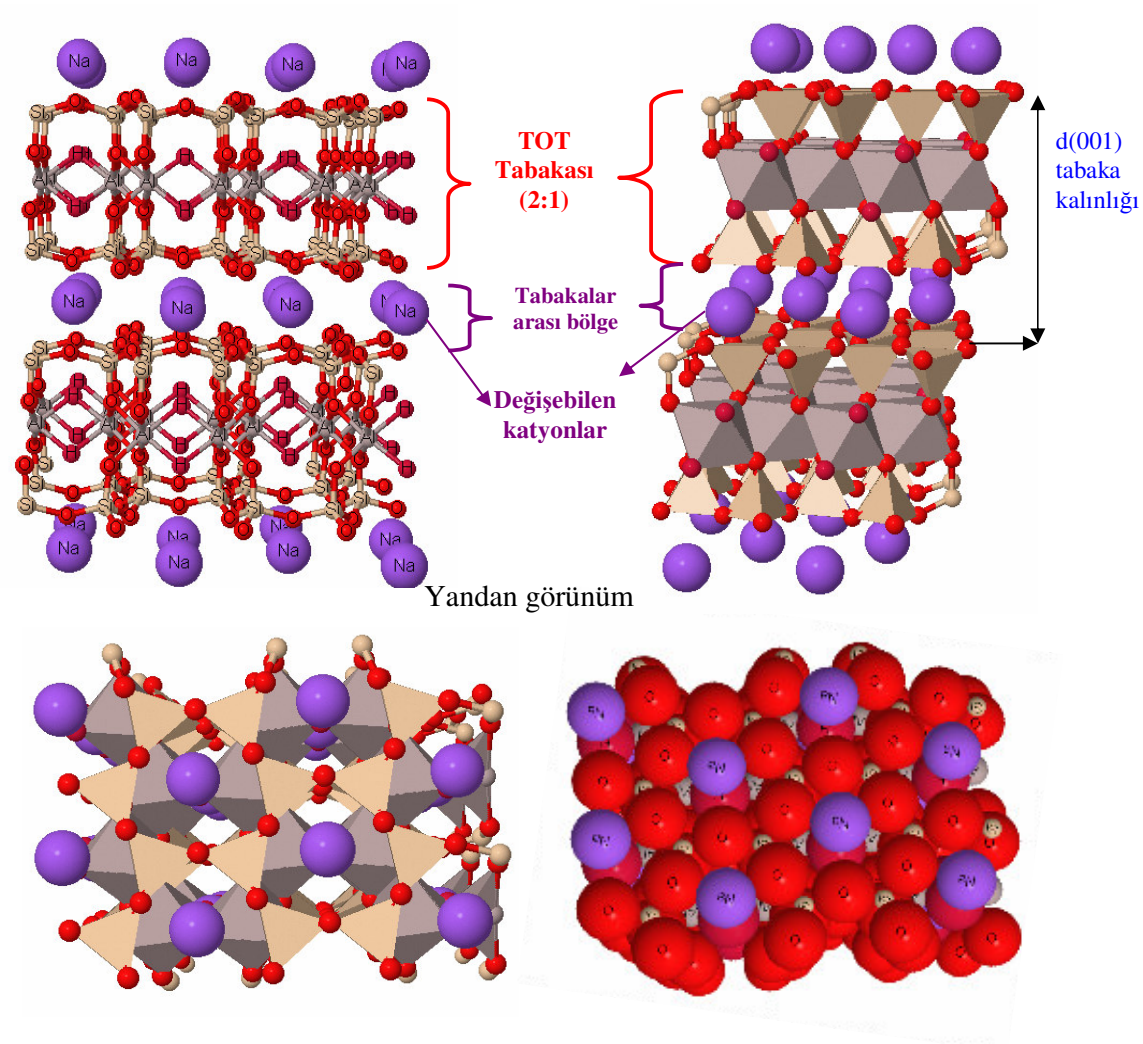
Saponit : $Na_{0,33}\ (Mg_{2,67}R^{3+}_{0,33})\ (Si_{3,34}Al_{0,66})\ O_{10}\ (OH)_2.\ nH_2O$

Hektorit : $Na_{0,330}\ (Mg_{2,67}Li_{0,33})\ Si_4\ O_{10}\ (OH)_2.\ nH_2O$

Montmorillonit minerali birim hücresi dO ve (2:1) TOT yapısındadır. Çok sayıda TOT birim tabakasının paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri oluşur. Partiküllerin gelişigüzel bir araya gelmesiyle **montmorillonit** minerali meydana gelir. Tetrehedronların merkezinde bulunan Si^{4+} iyonlarının yerine yükseltgenme basamağı daha düşük olan Al^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarını girmesiyle; oktahedronların merkezinde bulunan Al^{3+} iyonlarını yerine ise yine yükseltgenme basamağı düşük olan Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Li^{2+} iyonlarının girmesiyle tabakada negatif yük fazlalığı ya da pozitif yük eksikliği meydana gelir. Bu negatif yük fazlalığını dengelemek için iki TOT tabakası arasına Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} gibi katyonlar girerler. Bu katyonlara **değişebilen katyonlar** denir ve tabakalar arasında suyun içinde bulunurlar (Şekil 2.3-2.4).



Şekil 2.3 Montmorillonit mineralinin yapısı ve z eksenine dik görünümü (http://www.soils.wisc.edu/virtual_museum/soil_smectite/index.html, 2006)



Şekil 2.4 Trioktahedrallerinde Al atomu bulunan montmorillonit mineralinin farklı açılardan görünümü
(http://www.mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/thums/montmorillonite, 2006)

Tabakaları arasında değişebilen katyon olarak Ca^{2+} iyonu bulunduran montmorillonit Ca^{2+}-montmorilonit (CaM), Na^{+} bulunduranlara ise Na^{+}-montmorillonit (NaM) denir. Suya atıldığında NaM, CaM' den daha fazla şişer. Çünkü NaM, tabakalar arasına daha fazla su girmesine neden olur. Bu yüzden uzun ömürlü süspansiyonlar verir. Buna rağmen, havada kurutulmuş haldeki CaM' in TOT kalınlığı d(001)=1,5 nm iken NaM'in ki d(001)=1,2 nm'dir. Bu fark XRD deseninden ve sulu süspansiyonlarının değerlendirilmesinden kolaylıkla anlaşılabilir. NaM ile CaM arasındaki dönüşüm iyon değişimi yolu ile tersinir olarak gerçekleştirilebilir. Simektit minerallerinden bir ya da birkaçını büyük oranda bulunduran killere **bentonit** adı verilir. Bentonitlerin içinde kil dışı mineraller de bulunmaktadır.

Diğer minerallere göre simektit minerallerindeki tabaka yükünün farklılığı ve tabakalar arası değişebilen katyonların varlığı, onlarda şişme davranışı ve ısıl kararlılık gibi farklı fiziksel ve kimyasal özeliklere neden olur. Düzgün sekizyüzlüde yer değiştirme olan bir simektitin (montmorillonit) tabaka yükü tamamen oksijen çatısına dağılırken; aksine düzgün dörtyüzlüde yer değiştirme olan bir simektitte (bidellitte) daha lokalize olmuş bir yük dağılımı meydana gelir (Kloprogge 1998). Bu nedenledir ki simektit mineralinin TOT tabakaları arasına sokulan organik ya da inorganik moleküller yardımıyla endüstriyel açıdan önemli organokiller ve sütunlanmış killer üretilebilir.

Kil minerallerinin tabakaları arasına sokulan molekül veya iyonların büyüklük ve özeliklerine bağlı olarak tabakalar arası uzaklığın ayarlanabilmesine ilişkin çok sayıda araştırma yürütülmüştür. Tabakalar arasına giren su moleküllerinin miktarı arttıkça şişmenin artması tabakalar arası uzaklığın ayarlanabileceğini göstermektedir. Tabakaların birbirinden ayrılma uzaklığı araya sokulan maddelerin uzaysal konumuna ve bağlanma geometrisine bağlı olarak değişmektedir.

2.2 İçkelatlaşma ve Sütunlaşma

Çok dişli ligantların oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomlarından herhangi biri üzerinden bir metal atomuna bağlanarak daha çok beş ya da altı üyeli halka yapısında oluşan kararlı komplekslere **kelat** adı verilir. Bir metal atomuna karbon atomu üzerinden bir bileşiğin bağlanmasına ise **organometalik bileşikler** denir. Kil bilimlerinde ise; bir kil mineralinin tabakaları arasına uygun işlem ile yabancı moleküllerin ya da iyonik materyallerin kilin tabakalı yapısı korunmak şartıyla girişine **içkelatlaşma**, kullanılan bileşiğe **içkelatlaştırıcı** denir (Theng 1974, MacEwan and Wilson 1980, Schoonheydt *et al.* 1999). Elde edilen materyale ise **içkelatlaşmış bileşik (çapraz bağlı bileşik)** denir. Bu giriş mekanizması çeşitli olup, iyon değişimini, değişebilen katyonlar ile misafir molekülün koordinasyonunu ve kil yüzeyi ile misafir molekül arasındaki hidrojen bağını içerir. İçkelatlaşma ile tabakalar arası uzaklıkta bir artış olabilir ya da olmayabilir. Eğer bir artış var ise bu XRD deseni ile belirlenmelidir. İçkelatlaşma uzun zamandır bilinmektedir ve killer için içkelatlaştırıcı materyaller üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır (Theng 1974, MacEwan and Wilson 1980). İçkelatlaşmanın geri dönüşümü ya da kararlılığı giren molekülün kararlılığı, etkileşmenin doğası ve gücü ile kontrol edilir (Giese 1990).

Eğer bu içkelatlaşma olayında çözücü uzaklaştıktan sonra elde edilen tabakalı bileşik gözeneklilik ve kararlılık gösteriyorsa **sütunlanmış bileşik** ya da **sütunlanmış kil (SK) (ısıl kararlı çapraz bağlı killer)** denir. Oysaki zeolitler ya da moleküler elekler doğrudan sentezlenerek hazırlanan mikrogözenekli materyallerdir. Başlangıçta tabakalı olmayıp da organik moleküllerin bağlanması ile sonradan tabakalandırılmış yapılar da moleküler elektirler. Hiçbir içkelatlaşma olmadığı için bunlara içkelatlaşmış ya da sütunlanmış materyaller denemez. Organik moleküller ya da koordinasyon bileşikleri kullanılarak hazırlanan geniş tabakalar arası uzaklığa sahip tabakalı killer de içkelatlaşmış bileşiklerdir. Ancak çözücünün uzaklaşmasından sonra ısıl kararlılığa ve gözenekliliğe sahip oluyorlarsa bunlar da sütunlanmış kil olurlar. Kısaca, yabancı moleküllerin tabakalar arasında yalnızca yönlenmesi sütunlaşma için yetersiz bir kanıttır (Schoonheydt *et al*. 1999). Sütunlaştırma işleminde içkelatlaştırıcı olarak kullanılan bileşiklere **sütunlaştırıcı** denir.

2.3 Organokiller

Barrer and Mc Leod (1955) tarafından simektitlerin tabakaları arasına sütun ya da destek görevi yapması için tetraalkilamonyum iyonları yerleştirilerek bu konudaki ilk çalışma yapılmıştır. Elde edilen organik killer çeşitli organik moleküllerin adsorpsiyonunda tabakalar arası katyonun bozunma sıcaklığına kadar moleküler elek olarak kullanıldı (Barrer 1978). Barrer and Jones (1971) tetrametilamonyum ve etilendiamonyum katyonları ile iyon değişimi yaparak montmorillonit, hektorit ve florhektoridin gözenekli yapılarını hazırladılar. Bu ürünler 0,3-0,4 nm gibi çok küçük bir tabakalar arası boşluğa sahipti ve şişmeye karşı dayanımları da oldukça küçüktü. Sonradan sağlam ve kafes yapılı aminlerden türetilen di- ya da polikatyonlar kullanılarak daha geniş tabakalar arası boşluğa (d(001)>0,5 nm) ve şişmeye karşı daha yüksek dayanıma sahip olan organokiller hazırlandı. Buna ilk olarak 1,4-diazobisiklo(2,2,2)oktan'ın diamonyum iyonu ile Na-montmorillonitten hazırlanan organokil örnek olarak verilebilir. Bu organokilin moleküler elek özelliğinde (d(001)=1,51 nm, yanal gözenek boyutu~0,6 nm) ve karboksilik asitlerin esterleşmesi için yüksek bir katalitik aktiviteye sahip olduğu bulundu (Mortland and Berkheiser 1976, Shabtai *et al*. 1976). Daha geniş d(001) değerli ürünler 1,4-diaminoadamentin, *tetrakis* (p-aminofenil)metan ve 2,2$^{\prime}$,6,6$^{\prime}$-sübstitüe benzidinlerden türetilen hacimli di- ya da tetrakatyonik türler kullanılarak hazırlanmışlardır (Shabtai 1979). Elde edilen organokillerin ancak 300 ^{O}C'dan daha düşük sıcaklıklarda ısıl kararlılığa sahip olduğu ve yüksek sıcaklıklarda bozundukları için katalitik uygulamalarının da sınırlı olduğu görülmüştür. Günümüzde bu organokiller endüstride jelleştirici, yoğunlaştırıcı ve dolgu malzemesi olarak kullanılırlar (Kloprogge 1998).

2.4 Sütunlanmış Killer

Petrol fiyatının 1973'de birdenbire aşırı yükselmesi ham petrolün daha ekonomik işlenmesini ve ağır petrol fraksiyonlarından daha kolay ve ucuz benzin üretimini gündeme getirmiştir (Kloprogge 1998). Uygun bir kraking katalizörü bulunamadığından bu fraksiyonlar asfalt ve düşük kalitede yakıt olarak kullanılmaktaydı (Anonymous 1982). Bu nedenle, yüksek karbonlu fraksiyonları parçalayarak petrokimyasallar üretmek için simektitlerden yeni kraking katalizörlerinin üretimi gündeme gelmiştir. Daha önce kullanılan ve yapay zeolitler olan moleküler eleklerin yerini daha büyük gözeneklere sahip termal ve hidrotermal kararlılıkları daha yüksek olan sütunlanmış killer almaya başlamıştır. Kısaca petrol krizi sütunlanmış killere olan ilgiyi artırmıştır (Kloprogge 1998).

Metal oksitleri ile sütunlanmış killerin sentezi ilk olarak 1970'lerin sonlarında yapılmıştır. İlk olarak Brindley and Sempels (1977) alüminyum polioksikatyonları ile bir simektit minerali olan bidellitten sütunlanmış kil sentezlediler. Bu amaçla (hidroksil iyonu/alüminyum katyonu) OH^-/Al^{3+} molar oranı 2'den daha büyük olan kısmen nötralize olmuş alüminyum klorür çözeltisini kullandılar. Lahav *et al*. (1978), Vaughan *et al*. (1979, 1981a, b), Vaughan and Lussier (1980) ve Shabtai and Lahav (1980) birbirlerinden bağımsız olarak bu çözeltileri kullanılarak simektitlerden tümüyle sütunlanmış killerin yapılabileceğini gördüler. Böylece orijinal simektitlerde 1,2-1,5 nm arasında olan tabaka kalınlığını Al-sütunlanmış killerde 1,7-1,8 nm arasına çıkarmayı ilk kez başarmışlardır. Bu mekanizmanın iyon değişimi olduğu önerilmiştir. Sentezleme sonrası tabakalı yapının mekanik sağlamlığını yükseltmek için kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Al-sütunlanmış killerde 500^OC'a dek ısıl kararlılığın ve mikrogözenekliliğin arttığı belirlenmiştir. Aynı yıllarda, Yamanaka and Brindley'in (1979) tetramerik hidroksi zirkonyum katyonları kullanarak montmorillonitten yüksek yüzey alanlı Zr-SK hazırlaması, Brindley and Kao' nun (1980) ise hidroksi mağnezyum katyonları kullanarak Mg-SK hazırlaması bu alanda önemli gelişmelerdir. Occelli (1983) tarafından Al ya da Zr türleri kullanılarak hazırlanan materyallerin 200-500 m^2g^{-1} aralığında en kararlı yüzey alanına, 500^OC'ı aşan sıcaklıklarda bile ısıl

kararlılığa ve 0,6-1,0 nm arası tabakalar arası boşluğa sahip olduklarını belirtilmiştir (Jones, S.L. 1988). Bu çalışmalar günümüzde de hızla sürdürülmektedir.

2.5 Sütunlanmış Killerin Hazırlanması

Simektitlerin Na^{+} ve Ca^{2+} gibi değişebilen katyonlarının yerine hidroksimetal polikatyonları sokularak 2:1 (TOT) tabakaları arasındaki uzaklık belli ölçüde artırılabilmektedir. Hidroksimetal polikatyonları oluşturmak için genellikle Al (Occelli and Tindwa 1983, Moreno *et al*. 1997b, Storaro *et al*. 1996), Fe (Storaro *et al*. 1996, Maes *et al*. 1997, Canizares *et al*. 1999), Zr (Maes *et al*. 1997, Sun Kou *et al*.1998, Canizares *et al*. 1999), Cr (Maes *et al*. 1997, Canizares *et al*. 1999), Ti (Sychev *et al*. 2000), ve Ga (Bradley and Kydd 1993, Brandt and Kydd 1997) iyonları kullanılır. Sulu çözeltideki iyon değişiminden elde edilen çökelek kurutulduktan sonra $500^{O}C$ civarında ısıtılarak **kalsinasyon** adı verilen ısıl işlem yapılır. Kalsinasyon işlemi sırasında hidroksimetal polikatyonları, dehidratasyon ve dehidroksilasyon ile metal oksihidroksit kümelerine dönüşerek tabakalı yapının çökmesini önleyen sağlam **sütunlar** haline gelir. Bu yoldan elde edilen yeni malzemeler adsorplayıcı, katalizör desteği ya da doğrudan katalizör olarak kullanılabilmektedir. Örneğin, sütunlanmış killer (SK) olarak adlandırılan bu malzemeler kraking (Brandt and Kydd 1997, Gonzalez *et al*. 1999), alkilasyon (Vaugan *et al*. 1981), metanol dönüşümü (Occelli *et al*. 1985a, Sun Kou *et al*. 2002), hidrojenleme (Shabtai and Fijal, 1986) gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadırlar (Figueras 1988, Gil *et al*. 2000). Bu konuda en çok Al-sütunlanmış simektitler üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Sulu çözeltideki metal derişimi, alınan polikatyonların geometrik yapısı, simektitlerin katyon değiştirme kapasitesi ve ortamın pH'sına bağlı olarak sütunlanmış killerin özeliklerinin nasıl değiştiği araştırılmaktadır.

Sütunlanmış killerin ya da bileşiklerin şu özeliklere sahip olmaları gerekir (Schoonheydt *et al*. 1999).

i) Tabakaların dikey olarak desteklenmesi ve çözücünün uzaklaşmasından sonra bile yapının çökmemesi.

ii) Tabakalar arasındaki uzaklık artışının en az bir azot molekülünün çapında (0,315-0,353 nm) olması.

iii) Sütunların aralığının en az bir molekül sığabilecek kadar olması.

iv) Gözenek boyutu istenilen büyüklükte olabilir. Kilin tipi, sütunlaştırıcının tipi ve sütunlaşma mekanizması üzerine de sınırlama yoktur.

Vaccari'e (1998) göre ise sütunlaştırma işlemi oldukça düşük negatif yük yoğunluklu bir kil ile büyük pozitif yüklü bir kimyasal madde ile gerçekleştirilir. Mikrogözeneklilik yaratmak için tabakalar arasının en az 0,7 nm açılması gerekir. İdeal bir sütunlaştırma için aşağıdakilerin sağlanması gerekir.

(i) Sütunların homojen dağılması,

(ii) Kil katmanlarının bükülmeyecek kadar sağlam olması,

(iii) Bütün tabakaların sütunlaştırılması,

(iv) Dış yüzeylerdeki sütunlaştırıcı adsorpsiyonunun ihmal edilecek ölçüde olması.

2.5.1 Kullanılan sütunlaştırıcılar

Sütunlaştırıcı olarak çok çeşitli pozitif yüklü katyonlar kullanılmıştır. Bunlar organik bileşikler (alkilamonyum ve bisiklik amin katyonları) (Mortland and Berkheiser 1976, Shabtai *et al.* 1976), tri-metal kelatlar (Knudson and McAtee 1973, Traynor *et al*. 1978), polioksi metal katyonları (Brindley and Semples 1977, Lahav *et al.* 1978, Yamanaka and Brindley 1978, Brindley and Yamanaka 1979, Occelli and Tindwa 1983), organometalik kompleksler (Vaccari 1998) ve küçük oksit agregatlarıdır (Endo *et al*. 1981). Polioksikatyonlar (Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti ve son zamanlarda Cu ve Ga) en çok kullanılan sütunlaştırıcılardır. Bunlardan bazıları 500 ^{O}C'ı aşan bazı durumlarda bile ısıl kararlıdırlar. Örneğin, alüminyum ve zirkonyum polioksi katyonları kullanılarak hazırlanmış sütunlanmış montmorillonitler sahip

oldukları yüksek yüzey alanı, yüzey asitliği ve gözeneklilikliklerinden dolayı kraking katalizörü olarak kullanılırlar. Bunlar ağır petrol fraksiyonlarının yüksek oktanlı benzinlere ve dizel yakıtlara dönüştürülmesinde ticari zeolitlere göre daha etkin kraking katalizörleridir (Pinnavaia *et al*. 1984).

Çok çekirdekli katyon ilk kez 1907 yılında Bjerrum tarafından Cr^{3+} nın hidrolizi ile elde edilmiştir. Daha sonra Al^{3+}, Be^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ti^{4+}, Ce^{4+} ve Th^{4+} gibi metal iyonlarının hidrolizi ile çok çekirdekli katyonlar elde edilmiş fakat yalnızca bazıları sütunlaştırıcı olarak kullanılmışlardır (Sterte 1988).

Çok çekirdekli katyonların oluşumunu ve özeliklerini etkileyen en önemli faktörler; metal iyonu konsantrasyonu, r=OH/M molar oranı olarak verilen hidrolizin derecesi ya da bazikliği, hazırlama sıcaklığı, yaşlandırma sıcaklığı ve zamanı yanında hazırlama yöntemidir (Sterte 1988). Rich (1968) sütunlanmış kil hazırlanmasında kil yüzeyi yanında iyonların hidrolizi ve polimerizasyonunun çok karmaşık bir durum olduğunu belirlemiştir. Basit monomerler ve küçük polimerlerin tabakalar arası boşluğa difüzlenirken hidrolizin bir kısmının bu sırada olmasının verimi artırdığını gözlemlemiştir (Brindley and Kao 1980). Hidroliz, tuzların su ile kimyasal tepkimeye girerek yeni ürünler vermesine denir (Jones, S.L. 1988).

2.5.1.1 Alüminyum polioksi katyonun (Keggin katyonu-KK) hazırlanması

Çok çekirdekli sütunlaştırıcılar içinde hem hazırlama kolaylığı ve hem de ilk olması nedeniyle en çok araştırılmış ve özelikleri en iyi belirlenmiş katyon çok çekirdekli alüminyum katyonudur. Çok çekirdekli alüminyum katyonunun oluştuğu Keggin (Al_{13}) çözeltisi aşağıdaki yöntemlerden birisiyle hazırlanır (Jones, S.L. 1988).

a) Na_2CO_3' ın $AlCl_3$ çözeltisine eklenmesi,
b) NaOH' in $AlCl_3$' çözeltisine eklenmesi,
c) Al metalinin HCl ya da $AlCl_3$'de çözülmesi,
d) $AlCl_3$ çözeltisinin elektrolizi,

Sodyum karbonat ile alüminyum klorür çözeltisinin hidrolizi ilk kez Akitt and Farthing (1981a) tarafından yapılmıştır. Bu yazarlar, çözeltinin davranışı üzerine Na_2CO_3 (katı ya da çözelti halindeki), zaman, anyonlar, sıcaklık, r-değeri (r=OH^-/Al^{3+} molar oranı 1 ya da 2,5) gibi faktörlerin etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmalar için başlıca ^{27}Al NMR kullanılmıştır ve çözelti derişimi 1M alınmıştır. Örneğin, katı Na_2CO_3' ın 1M $AlCl_3$ çözeltisine 100 ^{O}C'da (r=2,5) hızla eklenmesi (30 dakika) ile %75 Al_{13} ve %25 belirlenemeyen katyonları içeren bir karışım elde edildiği ^{27}Al NMR kullanılarak karar verilmiştir. Jel dağılma (permeation) kromatografisi kullanılarak çabuk saflaştırma yapılmış ve oldukça kararlı saf Al_{13} elde edilmiştir (Akitt and Farthing 1981b).

Bottero *et al*. (1980) ve Bertsch *et al*. (1986) $AlCl_3$ çözeltisine NaOH çözeltisinin eklenmesiyle elde edilen alüminyum(III) çözeltisini incelemişlerdir. Bottero *et al*. (1980) r=0,5-2,5 aralığında ve 0,1 M alüminyum(III) çözeltisi ile çalışmışlardır. Diğer taraftan, Bertsch *et al*. (1986) 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 ve 2,50 r-değerleri için $3,4.10^{-3}$ M ile 1M arasında yer alan Al^{3+} derişimlerinde araştırmalarını sürdürmüşlerdir. Yüksek r-değerlerinin, örneğin 2,5, baz ekleme hızı için kritik bir faktör olduğu görülmüştür. Bu çalışma yüksek Al^{3+} derişimleri için bazın yavaş yavaş eklenmesinin maksimum Al_{13} oluşumu için gerekli olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda sistemin hazırlama koşullarına olan bağlılığını da vurgulamıştır.

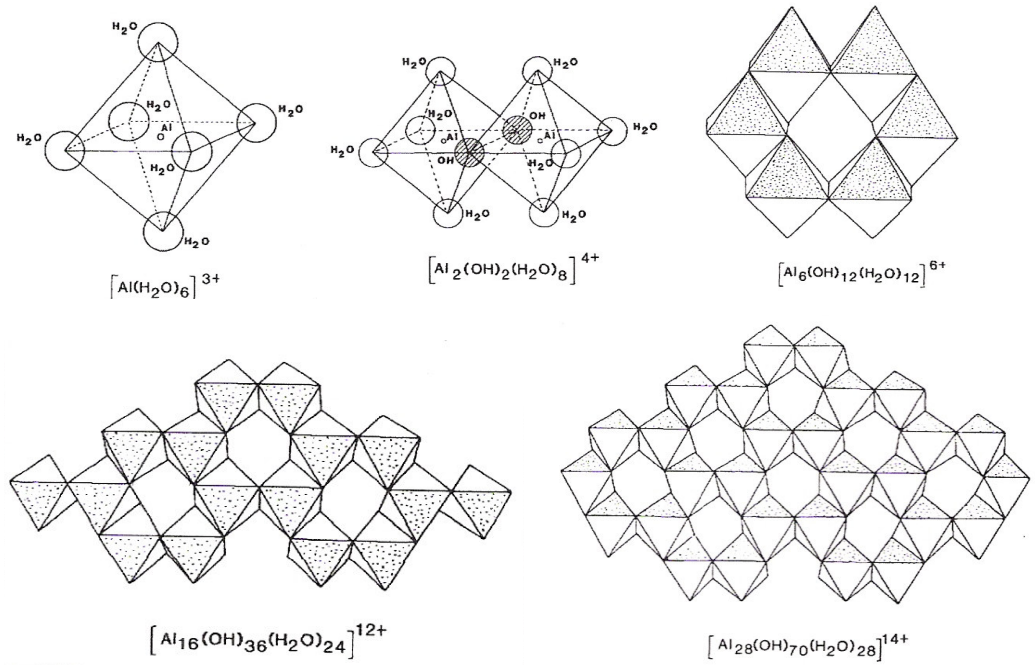
Al metalinin HCl'de çözünmesi ter önleyici bileşimlerinde kullanılan temel alüminyum klorür türlerinin sentezi için ticari işlemin bir temelidir. $AlCl_3$ çözeltisi ile Al metalinin reaksiyonu Akitt and Farthing (1981a) tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu yöntemde sodyum katyonlarının engelleyici bir etkisinin olmaması ve hidrolizin yöntem (a)'ya göre daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmesi bir avantajdır. Bu yöntemde metalin şekli (tel, folyo, toz), başlatıcı, konsantrasyon, zaman ve sıcaklık gibi faktörler göz önüne alınmıştır. Çözelti konsantrasyonu r=2,5 da 1-5 M aralığında tutulmuştur. Ölçümler 27 ^{O}C'da ya da 80 ^{O}C'da ^{27}Al NMR ile yapılmıştır. Çözeltinin çapraz bağlı ve/ya da esnek zincirler olarak yerleşen oktahedral birimlerden oluşan Al_{13} türleri içerdiğini önermişlerdir.

1M'lık $AlCl_3$ çözeltisinin elektrolitik hidrolizi Akitt and Farthing (1981a) tarafından yapılmıştır. Bu şekilde r=2,4 olan bir çözelti hazırlanmıştır ve ^{27}Al NMR ile yalnızca Al_{13} türü içerdiği gözlenmiştir. Keggin katyonun hazırlanmasında çıkış maddesi olarak $Al(NO_3)_3$'ın da kullanılabileceği belirlenmiştir.

2.5.1.2 Keggin katyonu oluşumu ve yapısı

Alüminyum polioksi katyonu ya Al^{3+}'nın bazik ortamda hidroliziyle ya da Al metalinin Al-tuzu çözeltisinde çözünmesi ile oluşur. Bu oluşumlar ilk olarak Silen *et al.* (1954, 1959) tarafından incelenmiştir. Daha sonra, diğer araştırmacılar da çözeltide farklı çok çekirdekli katyonların bulunduğunu göstermişlerdir. Bu polinükleer katyonları incelemek için kriyoskopi, difüzyon ölçümü, elektroforez ve ışık saçılma teknikleri gibi çok sayıda yöntem kullanılmıştır (Sterte 1988).

Suda çözünen Al^{3+} iyonları kolayca $Al(H_2O)_6^{3+}$ şeklinde hidrolize olur. Al^{3+} iyonundaki yükün büyüklüğü etkisi ile koordine suyun O-H bağları zayıflar ve protonun uzaklaşması kolaylaşır. H^+ iyonunun uzaklaşmasıyla, 1/3'ü dimerleşmiş $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ katyonları elde edilir. pH arttıkça, dimerler yoğunlaşarak 2/3' ü kararlı $[Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$ zincirleri oluşur. Çözeltinin bazikliği daha da artarken bu altı üyeli halka oligomerlerinin 5/6' sı birleşerek kararlı $[Al_{28}(OH)_{70}(H_2O)_{28}]^{14+}$ katyonuna dönüşür (Occelli and Tindwa 1983) (Şekil 2.5).

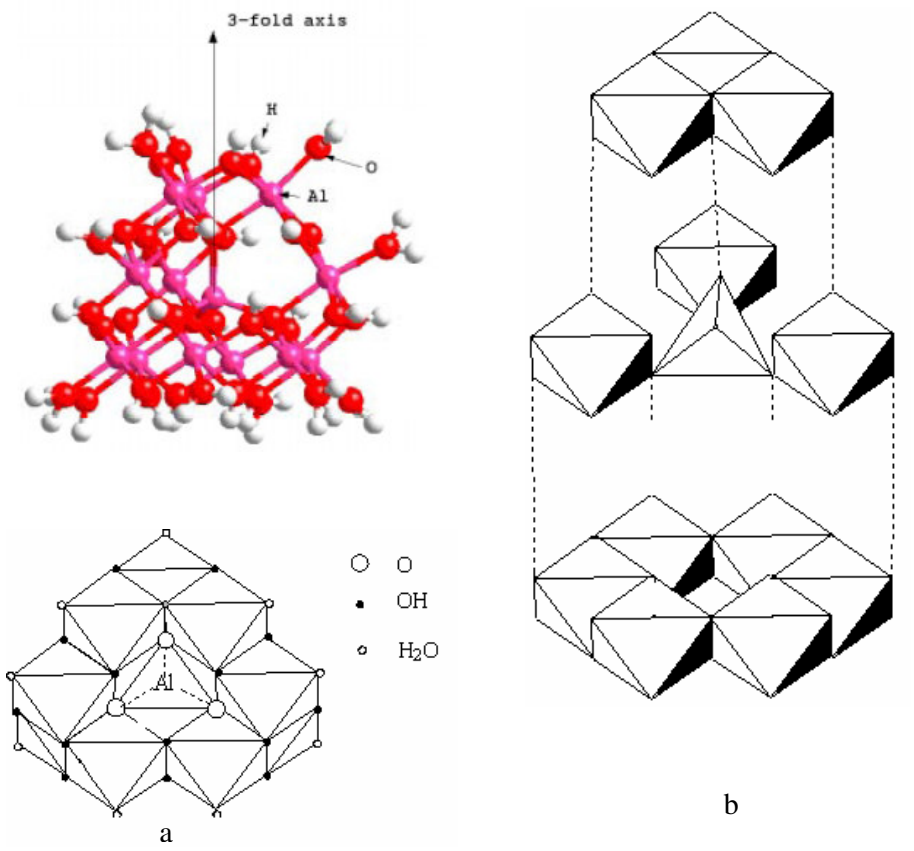


Şekil 2.5 Alüminyum polioksi katyonun oluşumu (Occelli *et al*. 1985b)

Johansson (1960) tarafından Al-sülfat ya da Al-klorür tuzlarının baz ile hidrolizinden hazırlanan bu keggin katyonunun yapısının $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ şeklinde olduğu ileri sürülmüştür. Bu katyonun varlığı Akitt *et al.* (1969, 1972a, b) tarafından da belirlenmiştir. Onların sonuçları da Rausch and Bale (1964) tarafından küçük açılı X-ışınları saçılması, Ruff and Tyree (1958) tarafından ışık saçılması, Aveston (1965) tarafından ultrasantrifüj, Mesmer and Baes (1971) tarafından asitlik ölçümleri, Akitt and Farthing (1981a, b, c) ve Akitt and Elders (1985) tarafından da NMR ve kinetik yöntemleri kullanılarak desteklenmiştir (Sterte 1988).

Buna göre, kapalı formülü $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ olan **Keggin yapısı** olarak da bilinen bu polikatyonun merkezinde Al^{3+} ve ona bağlı 4 tane oksijenden oluşan 1 adet tetrahedron yapı ve bu tetrahedronun çevresinde de toplam 12 tane Al-oktahedronu bulunmaktadır. Oktahedron yapıların merkezinde yine Al atomu, bunlara bağlı 24 adet OH iyonu ve 12 adet H_2O molekülünden oluşmaktadır (Şekil 2.6.a) (Occelli and Tindwa 1983). Bu 12 adet oktahedronun 3 tanesi en üstte, 3 tanesi ortadaki 1 tetrahedrona bağlı, 6 tanesi de en altta bulunmaktadır (Şekil 2.6.b).

Bu polikatyon sütunlaştırıcı olarak kullanıldığında simektitlerin 2:1 (TOT) tabakaları arasına girerek 1,8 nm kadar yükseltebilir. Başka bir deyişle, bu polikatyonun yüksekliği 0,85-0,9 nm' dir. Bu katyonun boyutu, Occelli *et al*. (2000) tarafından atomik kuvvet mikroskobu (AFM), azot ve argon porozimetresi, yüksek çözünürlük elektron mikroskobu (HREM) ve XRD teknikleri kullanılarak 0,97 nm X (0,89 nm X 1,09 nm)=1,039 nm^3 olarak verilmiştir.



Şekil 2.6 Keggin Katyonunun Yapısı a. kapalı b. 3 katmana ayrılmış (Johansson 1960, Capkova *et al*. 1997).

Al tozlarının $AlCl_3$' de çözünmesi ve OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,5 olacak şekilde hidrolizi ile ticari olarak hazırlanan keggin katyonuna **alüminyum klorhidrat** ya da **alüminyum klorhidrol** (ticari ismi; **ACH** (Reheis Chemical Company)'den ulaşılabilir) denir (Occelli and Tindwa 1983). *Klorhidrol*'ün yapısı ve özelikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

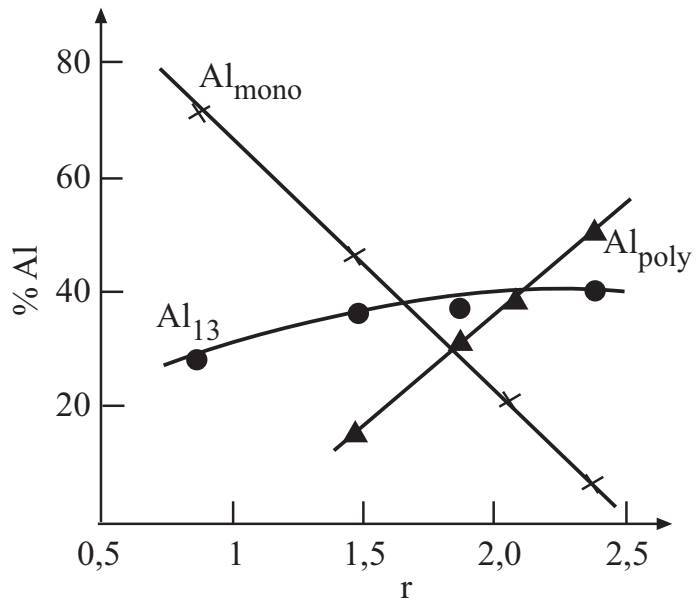
Çizelge 2.2 %50'lik *Klorhidrol* çözeltisinin yapısı (Occelli and Tindwa 1983)

	Örnek sonucu
Al_2O_3	%23,4
Cl	%8,19
Al:Cl atomik oran	1,98:1,0
Sülfat (SO_4)	<0,25
Ağır metaller (Pb gibi)	<10 ppm
Fe	40 ppm
As_2O_3	<1 ppm
pH	4,25
25 ^{O}C' daki özgül ağırlığı	1,337
Çözeltinin görüntüsü	Renksiz

2.5.1.3 Keggin katyonunun oluşumuna hazırlama koşullarının etkisi

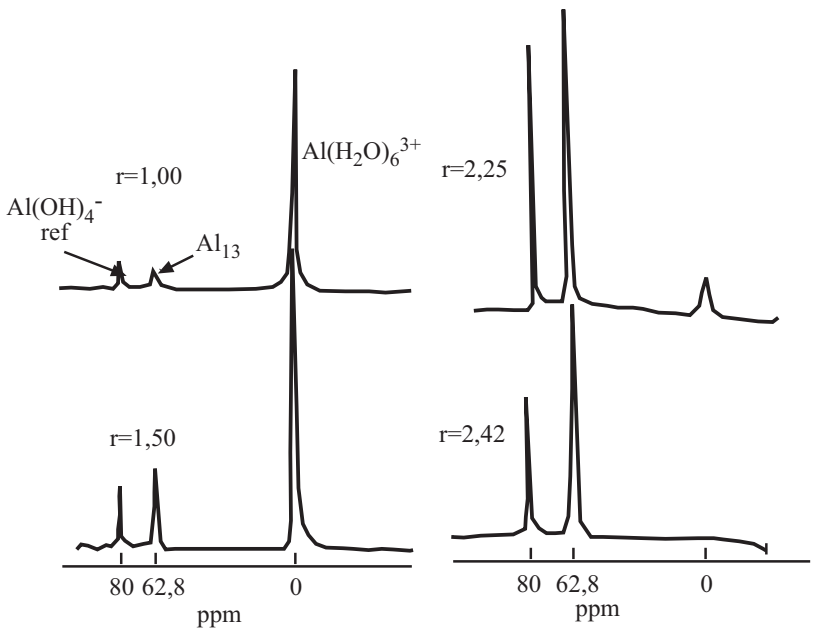
Çözeltide keggin katyonunun (Al_{13} türlerinin) oluşumu yalnızca başlangıçta oluşum için seçilen yönteme bağlı değildir. Aynı zamanda reaksiyona girenlerin doğası ve başlangıç konsantrasyonuna, hidroliz derecesine (OH^-/Al^{3+} molar oranına), reaksiyon sıcaklığına, ekleme hızına ve hazırlama zamanına (yaşlandırma) bağlıdır (Vaccari 1998).

- **OH^-/Al^{3+} molar oranını etkisi:** Schönherr *et al.* (1983) Al metalinin 0,01M $AlCl_3$ çözeltisine (ACH) (r= OH^-/Al^{3+}) r=1,5 ve altında olacak şekilde eklenmesiyle keggin katyonu hazırlandığında, monomerik katyonların çoğunlukta olduğunu ve baz eklendikçe bunların kademeli olarak azaldığını ve polioksikatyonların çoğaldığını Şekil 2.7'de göstermişlerdir (Sterte 1988).



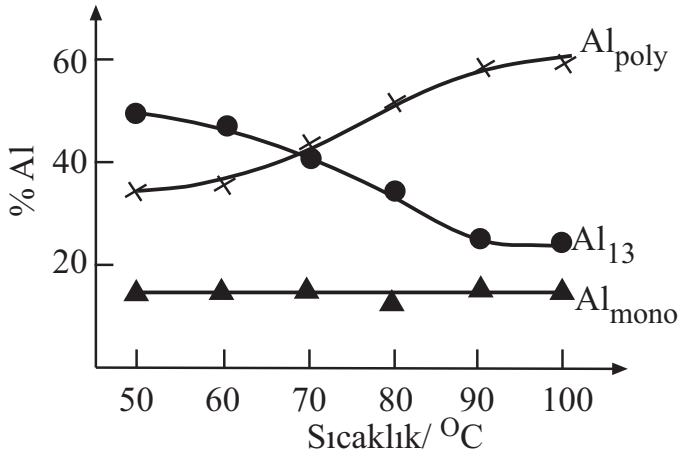
Şekil 2.7 Alüminyum klorhidrat (ACH) içeriğinin r (OH^-/Al^{3+} molar oranı) ile değişimi

Farklı OH^-/Al^{3+} molar oranında $AlCl_3$'e NaOH eklenmesi ile 25 ^OC' da hazırlanan çözeltilerin ^{27}Al-NMR spektrumları Şekil 2.8' de verilmiştir. Baz eklenmediği zaman 0,0 ppm de tek ve keskin bir çizgi verir. Ancak bu durum burada verilmemiştir. Şekil 2.8'de görülen 0.0 ppm de ki keskin rezonans monomerik $Al(H_2O)_6^{3+}$'e aittir. NaOH eklenmesi ile 62,8 ppm de yeni bir çizgi gözlenir. Bu keggin iyonu olarak belirtilen Al_{13} oligomeridir. Bu yapıda merkezde bir Al atomu bir AlO_4 tetrahedralinde bulunur ve kalan 12 adet Al atomu oksijen, hidroksil ve su ligantları tarafından sarılan oktahedralde bulunur. Yalnızca, simetrik AlO_4 merkezindeki alüminyum 62.8 ppm de ^{27}Al rezonansına yola açar (Bottero *et al*. 1980). r=2,42 de NMR de gözlenen alüminyumun hemen hemen hepsi 62,8 ppm de oluşur. r>2,5 değeri aşıldığında alüminyum hidroksit çöker. 80 ppm sodyum alüminatın bir dış referans çözeltisinin rezonansıdır (Pinnavaia *et al*. 1984).



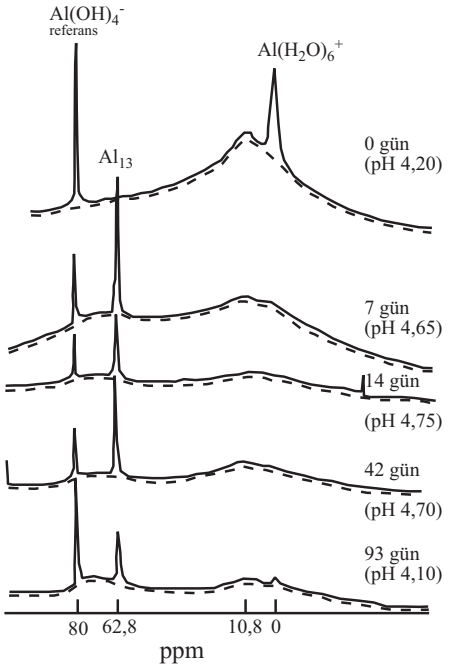
Şekil 2.8 Yeni hidrolizle olmuş $AlCl_3$ çözeltisinin (BACH) ^{27}Al-NMR spektrumu

- **Sıcaklığın etkisi:** r= 2,15 olan bir alüminyum klorhidrol (ACH) çözeltisi için hazırlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Al katyon türlerinin dağılımı Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Al_{13} türlerinin oluşumunun düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğu bulunmuştur (Schönherr *et al*. 1983). Akitt and Farthing (1981a, b, c) ^{27}Al-NMR kullanarak bir ACH çözeltisinde oluşan türlerin sıcaklığa bağlılığını araştırmışlardır (Sterte 1988).



Şekil 2.9 Aluminyum klorhidrat (ACH) bileşiminin hazırlama sıcaklığına bağlılığı

- **Yaşlandırma etkisi:** Başlangıç konsantrasyonu 6,2 M'dan seyreltilme ile hazırlanan 0,23 M alüminyum klorhidratın (ACH) (r=2,5) oda sıcaklığında yaşlandırılması ile oluşan Al_{13} türlerinin oluşumu ^{27}Al-NMR spektrumu ile incelenmiştir. Taze hazırlanmış ACH çözeltisinde 10,8 ppm de geniş rezonans görülmektedir (Şekil 2.10). Ancak bu, baz ile hidrolize olmuş $AlCl_3$ de (BACH) (Şekil 2.8) görülmez. ACH yaşlandırıldıkça pH'ı ve dik rezonansların bağıl yoğunluğu değişmektedir (Pinnavaia *et al.* 1984). Akitt and Farthing (1981a, 1981c) ve Bottero *et al*. (1980) tarafından BACH ve ACH çözeltileri için benzer ^{27}Al-NMR spektrumları gözlenmiştir.



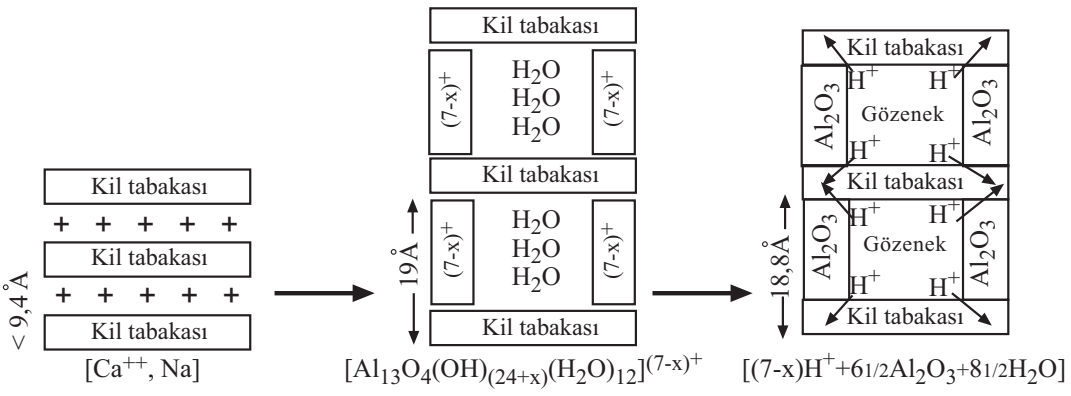
Şekil 2.10 ACH üzerine yaşlandırmanın etkisinin ^{27}Al-NMR spektrumu ile incelenmesi

Kloprogge *et al.* (1992) tarafından yapılan son yayınlarda sütunlaştırma çözeltisinde bulunan Al_{13} polimerinin sıcaklık, besleme hızı, karıştırma şekli ve diğer faktörlerle olan değişimi belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Al_{13} polimerinin, OH^-/Al^{3+} molar oranının 1,2-2,6 arasında, örneğin 2,2 olduğunda en yüksek oranda oluştuğunu göstermiştir. Bu katmanlar arasındaki orijinal katyonlarla değişebilen Al_{13}'lerin miktarının sütunlaştırma çözeltisinin pH'na bağlı olduğu belirlenmiştir. Çözeltinin pH'na bağlı olarak

$(Al_{13})^{7+}$'nın mono ya da polinükleer türleri bulunabileceği anlaşılmıştır (Kloprogge *et al*. 1999).

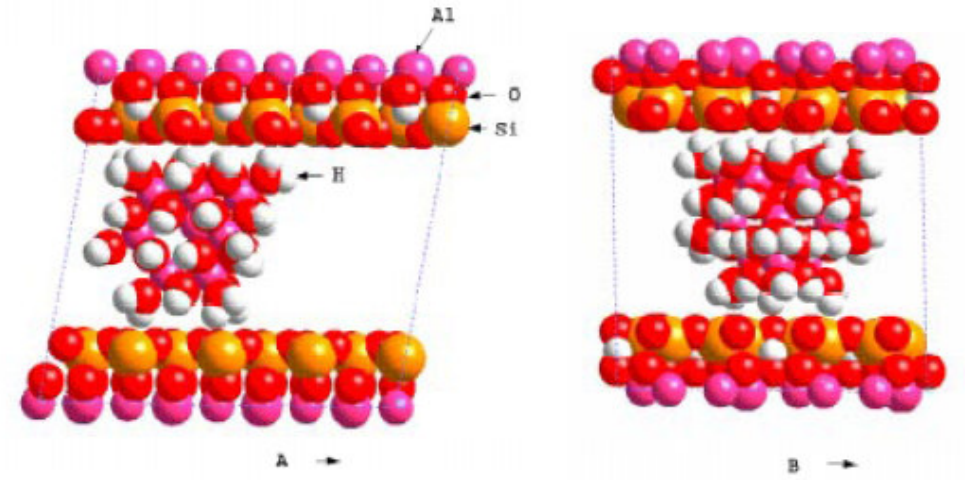
2.5.2 Sütunlaştırma işlemi ve mekanizması

Sütunlanmış simektitler olarak en çok montmorillonit ve saponit yanında daha az sıklıkla da hektorit ve beidellit kullanılmaktadır. Sütunlaştırma işlemi prensipte simektit minerali ile polioksimetal katyonlarının karıştırılmasına dayanır. Bu amaçla metal-SK elde etmek için çeşitli yollar kullanılmıştır. (1) Daha önceden NaOH gibi bir bazın istenilen OH/M oranını verecek şekilde bir metal tuz çözeltisine eklenerek hazırlanan polioksimetal katyon çözeltisinin suda dağılmış olan montmorillonite eklenebilir. (2) Baz ve tuz çözeltisi eş zamanlı olarak kuvvetli karıştırıcı eşliğinde damla damla dağılmış olan montmorillonite eklenebilir. (3) Önce tuz çözeltisi dağılmış montmorillonite eklenebilir ve daha sonra da sistem baz ile titre edilebilir (Brindley and Kao 1980). Elde edilen ürün yabancı iyon içermeyene kadar damıtık su ile yıkanıp, polioksimetal katyonlardan sağlam sütunlar oluşturmak için kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Şekil 2.11'da sütunlaşmanın şematik gösterimi verilmiştir.

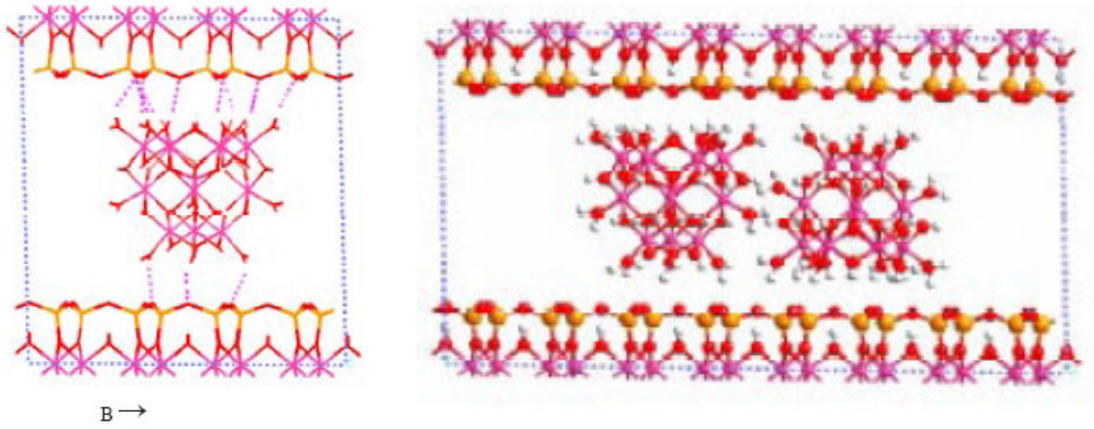


Şekil 2.11 Klorhidrol ile kilin sütunlanmasının şematik gösterimi (Vaughan 1988)

Capkova *et al.* (1997) keggin katyonu ile içkelatlaşmış montmorillonitin tabakalar arası gözenekliliğini, keggin katyonunun yönlenmesini ve dağılmasını moleküler mekanik simülasyon ile araştırmışlardır. Keggin katyonunun 3 boyutlu eksende en kararlı halinin tabakalar arasına dikey yerleşmiş hal olduğu bulunmuştur. Böyle yönlenme ile d(001)= 1,951 nm olmuştur (Şekil 2.12). Aynı zamanda keggin katyonlarının tabakalar arasına antiparalel olarak yerleştiğini de göstermişlerdir (Şekil 2.13).



Şekil 2.12 Al_{13}^{+7}-içkelatlaşmış montmorillonitin paketlenmesinin A ve B aksisi boyunca görünümü (Capkova *et al.* 1997)



Şekil 2.13 Keggin katyonunun silikat tabakalarına hidrojen bağlarıyla bağlanma geometrisi ve antiparalel yerleşiminin şematik gösterimi (Capkova *et al.* 1997)

Yüksek sıcaklıktaki kalsinasyonun sütunlaşmış katının özeliklerini büyük ölçüde etkilediği (başlıca gözenekliliği) Hutson *et al*. (1999) ve Gil *et al*. (2000) tarafından incelenmiştir. Metalik polihidroksikatyonların dehidratasyon ve dehidroksilasyon ile metal oksitlerine yani sütunlara dönüştüğü, 500 ^{O}C'ın ise en uygun kalsinasyon sıcaklığı olduğu kabul edilmiştir. Bu dönüşümün toplam reaksiyonu

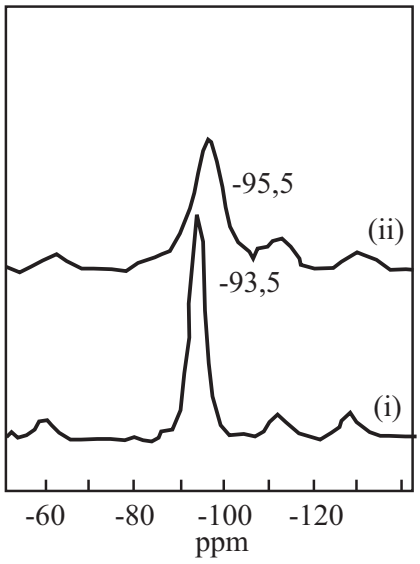
$$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+} \longrightarrow 6{,}5\ Al_2O_3 + 20{,}5\ H_2O + 7H^+$$

şeklinde olduğu önerilmiştir (Occelli and Tindwa 1983). Benzer reaksiyonlar $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, $[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$ ya da $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ gibi polimerik türlerin dönüşümü içinde yazılabilmektedir. Diğer sütunlaştırıcı polikatyonların formülleri ve geometrileri henüz iyi bilinmemektedir. Çapraz bağlanmanın sütunlaştırıcıların dehidroksilasyon olduğu sıcaklık ile kil kafesinin dehidroksilasyon olduğu sıcaklık arasında meydana geldiği birçok deneysel gözlemlerle desteklenmiştir (Fripiat 1988)

Sütunlaştırma işlemi genellikle seyreltik sistemlerde yapılmaktadır. Bu sistemlerde süspansiyondaki kil kütlece %2'den ve sütunlaştırma çözeltisinin derişimi 0,5M' dan daha küçüktür (Figueras 1988). Endüstriyel üretimlerde çok büyük hacme sahip bu türden seyreltik çözeltilerin kullanılması uygun olmamaktadır. Büyük miktarlarda kil hazırlanmasına ilişkin iki yöntem (içkelatlaşmadan önce ve sonra) Vaughan (1988) tarafından öne sürülmüştür. Bu nedenle, son yıllarda düşük derişimli çözeltiler yerine yüksek derişimli çözeltiler ve kil süspansiyonları kullanılmaktadır (Storaro *et al*. 1996). Günümüzde endüstriyel üretim bu şekilde yapılmaktadır. Bu yoldan elde edilen malzemelerin fizikokimyasal özeliklerinin belirlenmesine ilişkin yeterli sayıda araştırmaya rastlanmamıştır.

Sütunlaştırıcıların ısıl dönüşümünü ve kil katmanları arasındaki bağlantının nasıl olduğunu anlamak için ^{27}Al ve ^{29}Si katı hal nükleer manyetik rezonans (MAS NMR) tekniğini kullanılmaktadır (Plee *et al*. 1985). Şekil 2.14' de Al-sütunlanmış montmorillonit ve bunun kalsine olmuş haline ait ^{29}Si MAS NMR'ı verilmiştir. Başlangıçta -93,5 ppm de olan sinyal kalsinasyon ile -95,5 ppm' de görülmektedir. Bu

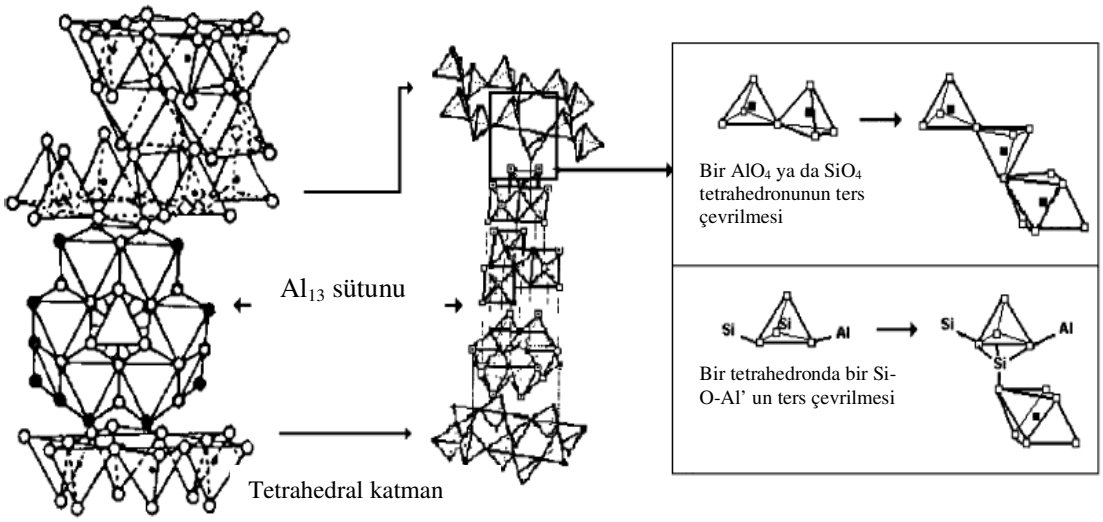
kalsinasyon ile ortaya çıkan hidrojen iyonlarının oktahedral katmana göçerek katmanı nötralize ettiğini işaret etmektedir (Jones, W. 1988).



Şekil 2.14 (i) sütunlanmış Al-montmorillonitin (ii) kalsine olmuş Al-montmorillonitin ^{29}Si MAS NMR spektrumu (Jones, W. 1988)

Plee *et al.* (1985) tarafından tetrahedral katmanında Al/Si yer değiştirmesi olan bidellitin ^{27}Al MAS NMR spektroskopisi iki ayrı Al^{IV} rezonansı olduğunu göstermiştir. Bunlar sırayla Al_{13} katyonunun merkezindeki ve kil yapısında bulunan tetrahedral alüminyumun rezonansıdır. Sütunlaşırıcılar ile tetrahedral katman arasındaki bağlantı, tetrahedral katmandaki bir Al tetrahedronunun çevrilmesine neden olan bir model ile açıklanmıştır. Bu yeni bir Si-O-Al^{IV} bağına yol açar. Burada negatif yük tabakalar arası bölgede açıkta kalır. Böyle bir bağlantı çok sayıda güçlü Brönsted asit merkezlerine neden olur. Bergaoui *et al*. (1995) tarafından da Al-saponitler içinde 573K'de bazı (AlO_4) tetrahedralerinde de benzer bir sütunlaşma yolu ^{27}Al ve ^{29}Si MAS NMR ile gösterilmiştir. Ancak keggin katyonun dışındaki H_2O molekülünün kile tutunmadan önce mi yoksa sonra mı protonlarını kaybettiği belli değildir. Pinnavaia *et al*. (1985) tarafından da izomorfik yer değiştirmesi oktahedralinde olan florhektorit için de bağlanmanın tetrahedron çevrilmesi üzerinden olduğu önerilmiştir. Sütunlaştırıcı ile tetrahedral katman arasındaki bir diğer alternatif bağlanma tetrahedral katmanın bir Si-tetrahedronuna dönüşümüyle ya da bir tetrahedronda Si-O-Al çevrilmesiyle oluşur

(Şekil 2.15) (Kloprogge 1998). Simektitler (hektorit, montmorillonit) için tetrahedral yer değiştirme olmaksızın sütunlaştırıcılar ile tetrahedral katman arasında bir reaksiyon gözlenmemiştir.



Şekil 2.15 Bir sütunun iki tetrahedral katmanın üzerindeki üç çevrilmiş Al tetrahedronuna bağlanmasının şematik gösterimi (Pinnavaia *et al.* 1985, Kloprogge 1998)

Bu bağlantının doğasını destekleyen bir diğer teknik ise IR dir. IR oktahedral OH gruplarının bağlanmasından olan yer değişiklikleri kadar kilin yapısı (yapısal OH grupları) hakkında da bilgi sağlar (Jones, W. 1988). Çapraz bağlanma ile yeni oluşan Si-O-Al köprüleri 3400 cm^{-1} de görülen OH gerilme bandı ile açıkça kanıtlanır. Bu oktahedral OH gerilmelerinden 200 cm^{-1} daha düşüktür (Fripiat 1988). Geleneksel NMR' ın da avantajları vardır. Örneğin ^{27}Al NMR oktahedral alüminyumdaki değişimleri gösterirken, ^{29}Si NMR' ı tetrahedral katman ile birleşmiş bağlantıları destekler (Jones, W. 1988).

Sütunların dönüşümü 300-400 ^{O}C arasındaki dehidratasyon ve dehidroksilasyon ile meydana gelirken, NMR çalışmaları ^{IV}Al koordinasyonunun ısıl işlem ile değişmeye karşı dayanıklı olduğunu göstermiştir (Fripiat 1988). Kodama ve Singh (1989) yapıda değişiklik olmaksızın Al_{13} sütunlaştırıcılarının dehidrate ve dehidroksile olacağını XRD ve TGA çalışmalarıyla desteklemişlerdir.

Chevalier *et al*. (1994) tarafından Al-sütunlanmış saponitler NMR ve IR teknikleri ile incelenmiştir. Çapraz bağlanma mekanizması aşağıdaki gibi verilmektedir. i) Al_{13} polikatyonları muhtemelen bazı uç H_2O ligantlarından bazı protonlarını kaybeder. ii) Bu protonlar tetrahedral tabakadaki Si-O-Al grupları ile reaksiyona girerek Si-OH-Al haline dönüşür. iii) Si-O-Al bağları zayıflar, Al içeren tetrahedronlar ile sütunlar (Al_{13}) arasında kimyasal bağlar oluşur. iv) Sütunlardaki koordine olmuş 6 Al atomu, uçlardaki H_2O ligantlarını kaybederek 5'li koordine olmuş Al atomlarına dönüşür.

Acemana *et al*. (1999) Al-SK'in termo-FTIR spektroskopi analizini detaylı bir şekilde incelemişlerdir. Al-SK'i hazırladıktan sonra KBr disklerine dönüştürüp sonra da kalsinasyon işlemi uygulamışlardır. Isıl işlem sırasında keggin katyonunun dehidratasyon, dehidroksilasyon ve yeniden düzenlenmeye uğradığını gözlemlemişlerdir. Yeniden düzenlenme Al^4-O ve Al^6-O titreşimlerindeki değişimlerden görülmektedir. 500 ^{O}C civarında killer dehidroksilasyona uğrar ve tetrahedral katmanın yüzeyindeki silanol gruplarından bazıları ile yeni fazlara dönüşür. 550 ^{O}C' da dehidroksile olmuş keggin katyonu ile tetrahedral katmandaki Si-O-grupları arasında bir kondenzasyon reaksiyonu olduğunu belirlenmiştir.

Sütunlaşma işleminde nispeten düşük yük yoğunluklu kil ile geniş pozitif yüklü katyonlar kullanılabilir (Vaccari 1998). Kilin doğası da sütunlaşma reaksiyonunu etkileyebilir. Örneğin tabakalarda belirgin yük değişimi olan killer için düzenli sütunlaşma gözlemlenirken, tabaka yükü fazla olan vermikulitler kullanıldığı zaman polioksikatyonlar kararlı değildirler (Vaccari 1998).

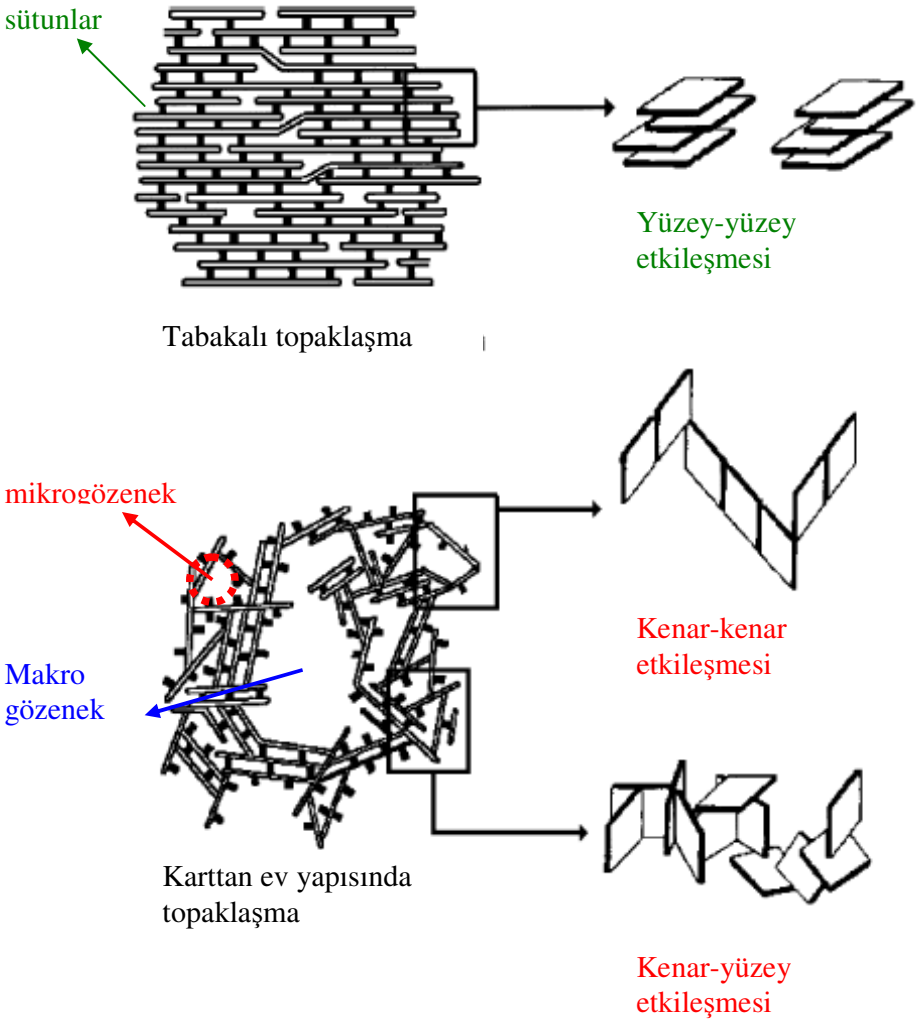
2.6 Hazırlama Koşullarının Sütunlanmış Kil Üzerine Etkisi

Seçilen kilin ve hazırlama koşullarının sütunlanmış kilin tabakalar arası boşluk, mikrogözeneklilik, asitlik ve ısıl kararlılığı üzerine çok büyük etkisi vardır. Hazırlama koşullarından bazıları; sütunlaştırıcının moleküler boyutu, hidrolizin derecesine bağlı olan katyon yükü (pH yani OH^-/Al^{3+}), ACH/kil oranı, katyonların tabakalar arasında yönlenmesi, yıkama, sütun yoğunluğu, kurutma ve kalsinasyon sıcaklığıdır (Balcı and Gökçay 2002). Seçilen kilin tabaka yüküne bağlı olan yük yoğunluğu ve katyon değiştirme kapasitesi ve kilin dağılması da önemli parametreler arasındadır (Jones SL 1988, Occelli 1988, Vaccari 1998, Thomas and Occelli 2000, Salerno *et al*. 2001). Huston *et al*. (1999) KDK' nin Al-SK' in mikrogözenekliliğine etkisini araştırmıştır. KDK' si yüksek olan kilin daha yüksek olan sütun yoğunluğuna ve gözenek hacimleri diğer killerle aynı olmasına karşın daha geniş ultramikro gözenekliliğe sahip olduğu bulunmuştur. Thomas and Occelli (2000) yıkama miktarı ve ACH/kil oranı arttıkça XRD pikinin şiddetinin arttığını ve sütun yoğunluğundaki küçük farklılıkların kararlılığı büyük ölçüde etkilediğini bulmuşlardır.

Pinnavaia *et al.* (1984) ilk kez foleküle olan sütunlanmış kilin kurutulma işleminin ürünün gözenek boyutunu etkileyeceğini göstermiştir. Foleküllenmiş killerde hem yüzey-yüzey (lamellar) hem de kenar-yüzey ve kenar-kenar (delamine) tabakaları oluşur. Delamine olmuş yapılar iskambil kâğıtlarından yapılan eve benzerler ve 3 boyutlu agregatlar oluştururlar (Şekil 2.16).

Folekülasyondan sonra oluşan yapı donduruculu kurutma (freeze-dried) sırasında az ya da çok korunur. Bu da makrogözeneklere yol açar (Occelli 1988) ve 1 nm'den daha büyük boyuttaki molekülleri adsorplayabilir (Pinnavaia *et al*. 1984). Aksine havada kurutma (air-dried) delamine olmuş agregatların yeniden düzenlenerek yüzey-yüzey etkileşimine yol açar (Kloprogge 1998) ve daha kalın partiküller oluşur. Delamine olmuş killer, zeolitlerde bulunan mikrogözeneklere, silikatlarda, alüminada ve karışık oksitlerde olan mezogözenek ve makrogözeneklere sahip 100 nm' den daha büyük gözenekli kil partikül agregatlarıdır (Occelli 1988). Havada kurutma üründe zeolitik bir

gözenek açıklığına (0,92-0,62 nm) yol açar (Pinnavaia *et al*. 1984). Kısaca havada kurutma (air-dried) ile elde edilen gözenekler, dondurucuda kurutma (freeze-dried) ile elde edilenden daha düzenlidir (Hutson *et al*. 1999, Vansant and Cool 2001).



Şekil 2.16 Sütunlanmış killerde lamellar ve delamine agregatların şematik gösterimi (Kloprogge 1998)

Bunlar elektron mikroskobu sonuçları ile de desteklenmiştir. Delamine olmuş killerde uzun mesafe yüzey-yüzey etkileşmeleri olmadığından 001 X-ışını yansımaları vermediği gözlenmiştir (Occelli 1988). Occelli *et al.* (1984) ilk kez delamine olmuş killerin kraking aktivitesini araştırmıştır. Al-Sütunlanmış delamine killer havada 600^{O}C'a kadar kararlıdır. Fakat buharın bulunduğu ortamlarda hidrotermal kararlılıkları

yoktur. Seçici adsorpsiyon çalışmaları ürünün gözenek boyutunun belirlenmesinde kullanılan kurutma yönteminin sütunlaştırıcının seçiminden ya da kilin tabaka yükünden daha önemli olduğunu göstermiştir (Pinnavaia *et al*. 1984). Singh and Kodama (1988) ve Kodama and Singh (1989) kurutma koşullarına bağlı olarak içerisinde tabaka kalınlığı d(001) 1,88 nm ve 2,8 nm fazlar bulunan 3 çeşit Al-sütunlanmış montmorillonit elde etmişlerdir. Aşırı kurutma sonucu 1,88 nm olan fazın 700 ^{O}C üzerinde ısıtıldığında 2,8 nm olan faza çevrildiğini görmüşlerdir. 2,8 nm olan bu fazın varlığını 0,96 nm olan genişlemeyen tabaka ile 1,88 nm olan genişleyen tabakanın (0.46:0.54 oranında) nispeten iç düzenlenmesi ile ilişkilendirilmiştir. Ancak bu iki çalışmadan başka tabaka kalınlığı 2,8 nm olan Al-SK' lere rastlanmamıştır. Tabaka delaminasyonu β-izopropilnaftelen dealkilizasyonunda kok oluşumu için havada kurutulmuş ve dondurucuda kurutulmuş sütunlanmış killerin duyarlılığındaki farklılıkları gösterilen katalitik açıdan önemli bir sonuçtur (Pinnavaia *et al*. 1984). Salerno *et al.* (2001) Al/kil oranı ve kurutma koşullarını değiştirmişlerdir. Bu koşullar altında mikro- ve mezogözenekliliğin fazla değişmediğini aksine makrogözenekliliğin kil süspansiyonunun konsantrasyonuna ve en çok da kurutma koşullarına bağlı olduğu; sütunlaşma ile asitlik artarken, asit merkezlerinin gücü ve sayısının da başlıca Al/kil oranına bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Kalsinasyon işlemi de oluşan ürünün kalitesi üzerinde önemli rol oynar. Burada üç genel durum gözlenebilir. (1) polioksikatyonlar kilden çıkabilir ve sütunlaşma olmaz. (2) polioksikatyonlar alüminyum oksit tabakalarına (d=1,4 nm) dönüşebilirler. (3) doğru yerleşme durumunda oksikatyonlar 573K'e kadar dehidratasyon ve 573-673K arasında dehidroksilasyon, daha yüksek sıcaklıklarda da sütunlara dönüşüm artar ve sıcaklık 1073-1173K'e kadar kil dehidroksilasyondaki tabakalar arası mesafesini korur (Vaccari 1998). Kalsinasyon işlemine bağlı olarak mikro- ve mezogözeneklerin oranı değişebilir. Kalsine olmuş sütunlaşmış killer suda ya da tuz çözeltisinde dağıldığı zaman d(001) mesafesi değişmez. Diğer bir değişle, simektitin şişme özeliği kaybolur. Bu bütün sütunlanmış killer için doğrudur (Fripiat 1988).

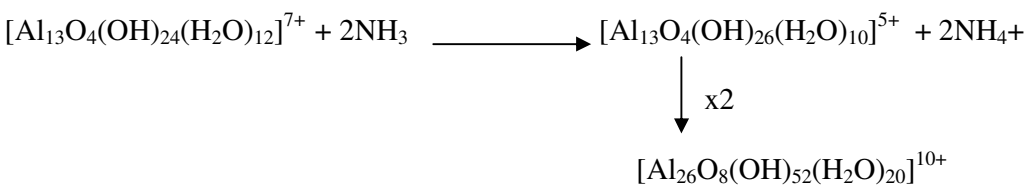
ACH içinde bazla hidrolize olmuş $AlCl_3$'den (BACH) daha büyük polioksikatyon çekirdekleri bulunduğunu ^{27}Al NMR'nın göstermesine rağmen, her iki sütunlaştırıcı da benzer alüminyum içeriği, gözenek boyutu, ısıl karalılık ve katalitik özeliklere sahip sütunlanmış ürünler verir. Bu benzerlilik kristal içi yüzeylerde aynı tip oksokatyonun muhtemelen Al_{13} keggin katyonunun oluştuğuna işaret etmektedir. Hatta, sütunlanmış kilin birim hücresi başına tabakalar arasındaki Al bağlarının miktarı 2,78-3,07 gibi küçük bir aralıkta değişir ki bu da yaklaşık olarak 4,2-4,6 birim hücre başına bir Al_{13}' e eşdeğerdir. Dolayısıyla tabaka yüküyle bir ilişki olmadığını gösterir. Bu ilişkinin olmaması, hidratlaşmış Al-polikatyonlarının az ya da çok tek tabaka halinde tabakalar arasında bulunduğunu önerir (Kloprogge 1998). Bergaoui *et al*. (1995) katı-sıvı ara yüzeyindeki sterik engeller yüzünden, Al miktarı her 6 birim hücre başına bir Al_{13} durumunu asla aşamayacağını göstermiştir. Aynı zamanda tabaka yükünün folekülasyon ve içkelatlaşma arasındaki yarışta rol oynamayacağını gözlemlemişlerdir. Jones and Purnell (1993) Al sütunlaştırıcının, Al_{13} için varsayılan 7 yerine 3'den biraz daha yüksek bir iyon yüküne sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu da, bir +7 yüklü Al_{13} ün izin verebileceğinden niçin daha çok Al'un kilin tabakaları arasına girişine izin vereceğini açıklar (Kloprogge 1998). Bütün bu sentezlenme koşulları değiştirilerek mikro- ve mezogözenekler ayarlanabilir.

2.7 Farklı Şekillerde Sütunlanmış Kil Hazırlanması ve Ürün Üzerine Etkisi

2.7.1 Polihidroksi metal katyonlarınının etkisi

Al-Polioksi katyonlarda yapılan değişiklik ile SK hazırlanması

Sütunların kararlılığı doğal olarak sütunlaşmış kilin kararlılığını da etkiler. Sütunların kararlılığını artırmak için ilk başarılı girişim sütunlaştırıcının mol kütlesi artırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla keggin katyonunun amonyaklı ortamda kendi kendine polimerizasyonu aşağıdaki şekilde yapılmıştır (Vaughan 1988).



Kullanılan sütunlaştırıcıların tipleri sütunlanmış kildeki sütunların miktarını, dağılımını, gözeneklilik özeliklerini ve adsorpsiyon gücünü büyük oranda etkiler. Sütunların bileşimi değiştirilerek örneğin karışık metal polioksikatyonlar kullanılarak ya da diğer elementlerin küçük miktarları sütunlaşma işleminden önce veya sonra katılarak da gerçekleştirilebilir. Böylece yüksek katalitik aktiviteye, adsorpsiyon gücüne sahip sütunlanmış killer üretilir. 1980'lerin başından beri birçok araştırmacı Al-SK'in (hidro)termal kararlılığını ve katalitik özeliklerini geliştirmeyi başarmışlardır. Bu amaçla Fe, Ga, Mg, Si, B, Ti ya da Zr gibi tuzlarla Al_{13} türleri birlikte makrokatyon oluşturularak daha büyük kararlı polikatyonlar oluşturmuşlardır (Kloprogge 1998).

Aynı anda karışık metal polioksikatyonlardan SK hazırlanması

Sterte (1991)'de alüminyum klorhidrat ve lantanyum klorür karışımları ile montmorilloniti kullanarak tabaka kalınlığı 2,6 nm, yüzey alanı 300-500 m^2g^{-1} ve gözenek hacmi 0,2-0,3 cm^3g^{-1} olan Al-La-SK hazırlamıştır. Bu yüksek gözenekli SK'i ağır petrol franksiyonlarının kraking katalizörü olarak kullanılabileceğini ifade etmiştir. Zhu *et al*. (1997) tarafından da aynı yöntemle LaAlCa-SK üretilmiştir. Biri 0,8 nm diğeri ise 1,45 nm da olan iki gözenek gözlemiştir. 0,8 nm olan Al-SK'lere, 1,45 nm ise La-Al-SK'lere benzemektedir. Al-SK' lerin aksine, LaAl-SK'ler 700-800 ^OC'da kalsine edildikten sonra çok yüksek S ve V_{mikro} göstermişlerdir. Yüksek sıcaklıkta ısıtma sırasında La iyonlarının kil katmanlarıyla reaksiyon verdiği gözlemiş ve termal kararlı fakat düşük kristalliğe sahip yeni gözenekli bir katıyla sonuçlanmıştır. Sütunlaşma süresi boyunca kile kalsiyum iyonları katılmıştır. Ürünün mikrogözenekliliği üzerine katkısı olan kalsiyumu, ürünün (LaAlCa-PILC) ısıl dayanımını artırmıştır. 800 ^OC'dan sonra LaAlCa-SK'nin S=138 m^2g^{-1} ve V_{mikro}=0.05 cc/g dır. Mikrogözenek bölgesinde keskin bir gözenek boyut dağılımı verir. Booij *et al*. (1996)' da (Ce and La)-tuzları (NTE-tuzları) ve ACH karışımı kullanılarak geniş gözenekli Ce/Al ve La/Al sütunlanmış bentonitler hazırlanmıştır. 500 ^OC'da kalsinasyondan sonra d(001)=2,48-

2,57 nm ve S=430 m^2g^{-1} olarak ölçülmüştür. En az 500 ^OC'a kadar hidrotermal kararlı olan bu materyallerin n-heptanın hidrodönüşümünde geleneksel Pt yüklü amorf silika alümina (ASA) referans katalizöründen daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğu buluınmuştur. Valverde *et al*. (2000) Ce ve La ile modifiye edilmiş Al-SK' in termal kararlılığını araştırmışlardır. Ce- ve La-Al-SK'ler Al-SK'ler ile karşılaştırıldığında yapısal bir değişim görülmemiş ve benzer asidik özellikler gözlenmiştir. Ancak termal ve hidrotermal kararlılıkları daha yüksektir. Bununla birlikte, Ce-AlSK'in artan sıcaklık ile SK'in dehidroksilasyonunu ertelemede La-AlSK'den daha etkili olduğu bulunmuştur. Al-SK'lerin içine Ce ve La sokulması termal kararlılığı geliştirmiş ve materyallerin katalizör olarak kullanılmalarını artırmıştır.

Maes *et al*. (1997) tarafından Al, Ti, Zr ve Fe gibi farklı sütunlaştırıcılar kullanarak gözenek hacmi, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı tartışılmıştır. Zr ve Cr'un Fe-sütunları ile birleştirilerek yeni özeliklere sahip karışık oksitli sütunlanmış killer elde edilmiştir. Aminlerin ön-adsorpsiyonu, sütun yoğunluğunu azaltmak ve dağılımının homojenliğini artırmak için çok etkili bir tekniktir. Bunun sonucunda, yüksek mikrogözenek hacmi ve artmış adsorpsiyon gücü elde edildi. Canizares *et al*. (1999)' da Fe, Cr, Zr tek oksit sütunlanmış killeri ve bunların Al ile olan karışık oksit SK' i yapılmıştır. SK' in termal kararlılığı, kimyasal ve fiziksel özelikleri üzerine etkisini araştırmak için çeşitli Al/metal, OH/metal ve metal/kil oranları kullanılmıştır. Han *et al*. (1999)' da SiO_2-MO-SK (MO= Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, ZrO_2) hazırlanmıştır. Bunlar çok yüksek yüzey alanı BET= 320-720 m^2g^{-1}, gözenek hacmi (0,24-0,50 ml/g), d(001)=4,0-6,0 nm ve 700 ^OC a kadar ısıl kararlılık göstermiştir. Vicente *et al*. (2001) Al-Cr-sütunlanmış saponiti hazırlayarak bazı fizikokimyasal özeliklerini belirlemişlerdir. Karışık metal/Al sütunlanmış killerin tabaka kalınlığı ve yüzey alanları Çizelge 2.3'de verilmiştir (Kloprogge 1998).

Çizelge 2.3 Karışık metal/Al sütunlanmış killerin tabaka kalınlığı ve yüzey alanları (Kloprogge 1998)

Sütun tipi	*d(001) (nm)* RT	*d(001) (nm)* kalsine	S (m^2/g)	Notlar
Fe/Al	1,58	0,96 (500)[1]		Fe/Al oranı 1/9
	1,84		240	Fe/Al oranı 3/1
	1,96	1,88 (400)	255	
	1,90	1,61 (400)	280	Fe/Al oranı 1/1
	1,84	1,48 (400)	240	Fe/Al oranı 3/1
	1,56	1,37 (400)	190	Alaşım $Al_{12:5}Fe_{0:5}O_4(OH)_{24}$
	1,3–0,53–1,92	1,02–1,82 (500)	170–237	Hazırlama ve orana bağlı
	±1,8	±1,6 (400)		Fe/Al oranları 1/9, 1/8, 1/7
Ga/Al	1,878	±1,6 (700)	245	Al_{13} 'e benzer sütunlar $GaO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$
	1,92–2,01	1,64–1,73 (600)	200–235	Ga/Al orana bağlı
	1,87–1,99	1,77 (500)	136–288	S güçlü şekilde Ga/Al orana bağlı
Si/Al			125	Aglomerasyon yüzünden S' da güçlü bir azalma
		1,88 (400)	212	Langmuir S
	1,9–1,95		278–458	Al Si'a eklenmiş
	1,7–1,77		343–499	Si Al' a eklenmiş
	2,35–2,65 +1,86–1,9	1,75–1,83 (500)	267	Sıcaklıkta 2 temel yansıma 400^OC' dan aşağıda
Zr/Al		1,73 (400)	315	400^OC' da sütunlanmış montmorillonitin Langmuir S
		1,6 (400)	260–300	Yukardaki ile özdeş fakat sütunlanmış hectorite
B/Zr/Al	1,92-1,96[2]	1,8 (700)		
B/Si/Al	1,74-1,76[3]	1,7 (700)		

[1] Paratezin içi kalsinasyon sıcaklığını veriyor.
[2] 120^OC' da ısıtıldı.
[3] 300^OC' da ısıtıldı.

İyon değişimi yapıldıktan sonra SK hazırlanması

Al_{13} oligomerleri ile sütunlaştırma işleminden önce iyon değişimi ile kile katyon yerleştirilebilir. Mikrogözeneklere yerleşen nadir toprak katyonları reaktant molekülleri tarafından ulaşılabilir hale gelir. Böylece hazırlanan ürünün katalitik aktivitesi artırılabilir. Shabtai *et al*. (1984) asidik (H^+, La^{3+}, Ce^{3+}) SK' lerin normal SK' lere göre daha yüksek asitlik, gözenek hacmi ve katalitik aktivite gösterdiği için, La^{3+}- ve Ce^{3+}-değiştirilmiş hektoriti ve florhektoriti Al-polioksikatyonlar ile sütunlaştırmıştır. Böyle sütunlanmış hektoritten (S= 220-280 m^2g^{-1}, d(001)=1,7-1,8 nm) ve florhektoriten (S=

300-380 m^2g^{-1}, d(001)=1,82- 2,0 nm) yüksek yüzey alanlı ve yüksek termal kararlılığa sahip malzemeler üretilmiştir. Tokarz and Shabtai (1985) La^{3+} ve Ce^{3+} iyon değişimi yapılmış montmorillonitler oligomerik hidroksi Al katyonları ile çapraz bağlı montmorillonitler yapılmıştır. Bu ürünlerin 250 ^{O}C da ısıl işlemden sonra S=340-500 m^2g^{-1} olan yüksek yüzey alanlı ve d(001)=1,8-1,86 nm'ye sahiptiler ve 400-700 ^{O}C kalsinasyondan sonra düşük yüzey alanı (S= 200-450 m^2g^{-1}) ve d(001)=1,6-1,83 nm ile sonuçlanmıştır. Isıl işlem sıcaklığındaki artış ve/ya da kütlece Al/simektit oranında bir azalma ile değerler kademeli bir azalma göstermiştir. Falaras *et al*. (2000a) önce asitle aktive olmuş sonrada Al-SK yapılan montmorilloniti pamuk tohumunun ağartılmasında kullanmış ve bu ürünün SK'e göre ağartma özeliklerinin daha fazla olduğunu bulmuştur. Reis and Ardisson (2003) (Cs-, Ca-, Ba-, Fe-, Cu- ve Ce-) iyonlarıyla iyon değişimi yaptıktan sonra da bunlardan Al-SK yapmışlardır. Kalsinasyon sıcaklığı ile tabaka kalınlığı arasındaki ilişki araştırılmıştır.

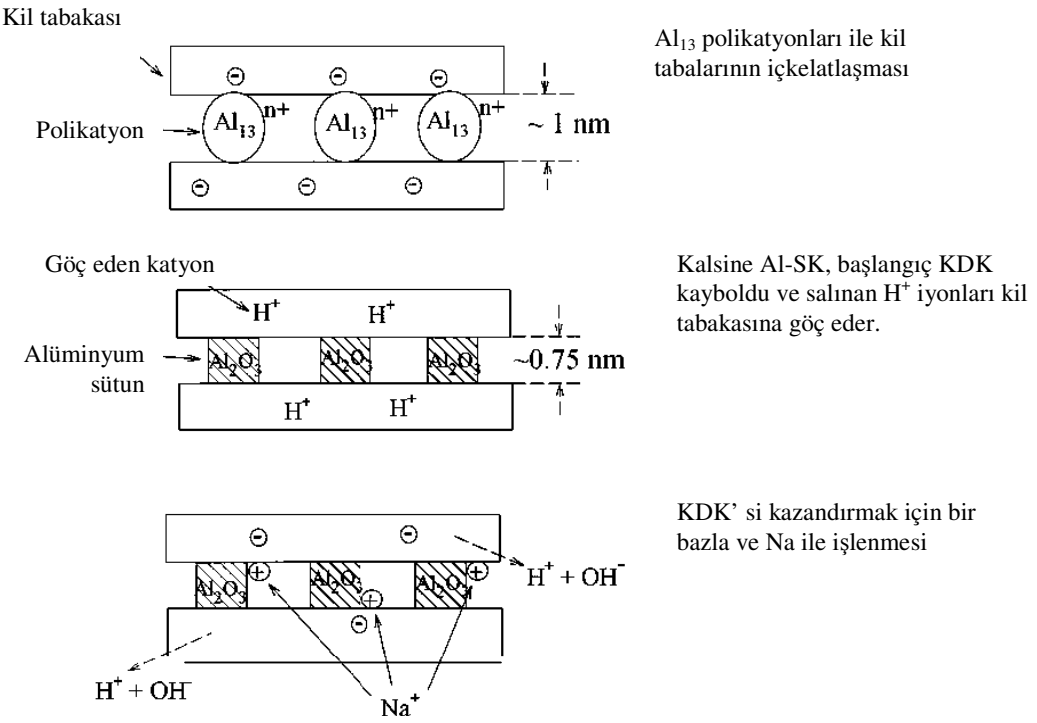
Yarışmalı iyon değişimi ile SK hazırlanması

Figueras *et al*. (1990) ve Tichit and Figueras (1990) tarafından yayınlanan bir diğer yöntem ise; Al polikatyonları ile NH_4^+ arasındaki yarışmalı iyon değişimidir. Amonyum çözeltinin iyonik gücünü artırmış ve sonuç olarak kil partikülleri etrafındaki elektriksel çift tabakanın kalınlığını azaltmıştır. Sütunlaşmadan sonra amonyum çok kolay uzaklaşmış ve Al-polioksikatyonunun polimerizasyon derecesini değiştirmemiştir. Geleneksel SK'e göre, yarışmalı iyon değişimi sütunlanmış montmorillonitte sütunların daha homojen dağılmasına, kilin partikül boyutundan ve kil çözeltisinin konsantrasyonundan bağımsız olarak yapının iyi sıralanmasına ve asitliğinin de yükselmesine neden olmuştur. Benzer şekilde, polivinil alkol bulunduğunda Al-polioksikatyonlarının iyon değişimi ile artan homojenite ve keskin gözenek boyutu dağılımı (2,5 den 3,0 nm) da başarılmıştır ki bu iyon değişiminin kendisini etkilememiştir (Suzuki *et al*. 1988a, Kloprogge, 1998). Fetter *et al.* (1995) Al ve Si-polikatyonlarının (alüminyum hidroksi polikatyonu ve oligosilsesquioxanes) yarışmalı iyon değişimini kullanarak montmorillonitin içkelatlaşmasını yapmışlardır. Montmorillonitin yalnızca triklorosiletilpridin hidrolizinin ürünü olan oligosilsesquioxanes ile içkelatlaşması büyük oranda içkelatlaşmamış kısımları olan heterojen katılar üretmesine karşın; yarışmalı içkelatlaşmanın materyalin neredeyse

tamamının içkelatlaşmasına izin verdiği X-ışını difraksiyon desenleri göstermiştir. Büyük oligosilsesquioxanes katyonu ile kafes boşluğu 2,14 nm olmuştur. 873K'de kalsinasyondan sonra 1,74 nm'ye düşmüştür. ^{29}Si ve ^{27}Al NMR iki tip (siloxane ve Al_{13}) sütun bulunduğunu göstermiştir. 973K' de kalsinasyondan sonra mikrogözenek hacmi 0,13 mLg^{-1} ve çok iyi termal kararlılık göstermiştir.

Sütunlanmış kile katyon yerleştirilmesi ile SK hazırlanması

Başlangıç kili tabakalar arasında bulunan değişebilen katyonlar yüzünden oldukça yüksek hidrofilik karakterdedir. Bu özelik onların içkelatlaştırma işlemine yardımcı olur. Ancak kalsine edilmiş sütunlanmış killerin katyon değiştirme kapasitesi kaybolur. Kalsinasyonla oluşan protonlar silikat katmanlarına göç ederler ve sonradan ilerleyen katyon değişim işlemi için ulaşılamaz hale gelirler (Vaughan *et al*. 1981b). Kalsinasyon işleminden sonra iyon yerleştirilmesi SK' de hidrofobik özelikler yaratır. Kalsine edilmiş SK'in K_2CO_3, NaOH, KOH ve amonyak gibi bir baz ile işlenmesi onların katyon değişiminin yeniden canlanmasına yardımcı olur (Vaughan *et al*. 1981b, Tichit and Figueras 1990, Atkins 1990). Tichit and Figueras (1990) K_2CO_3 çözeltisi ile işlenmesi ile başlangıç kilinin başlangıç KDK'nin yaklaşık %80'inin yeniden kazanılabileceğini rapor etmiştir. Göç eden protonların bazın hidroksil grupları ile su ya da amonyak ile de amonyum katyonları oluşturmak üzere kil tabakasından geri çekildiğine inanılır. Buna dayanarak metal katyonları ya da NH_4^+ iyonları SK' in tabakaları arasında yük dengeleyici katyonlar olarak kalırlar. Bu katyonlar değişebilirler. Şekil 2.17'da katyon yerleştirilmiş bir Al-SK' in hazırlanmasının şematik bir gösterimi verilmiştir (Zhu and Lu 1998). Molinard and Vansant (1995)'de Sr^{2+} yüklenmiş Al-SK' i benzer bir çalışma ile hazırlamışlardır. Bu çalışma iki aşamalı olup önce kalsine edilmiş Al-SK' leri belli bir süre amonyak buharına tutmuştur. Kilde adsorplanan bu moleküller NH_4^+ iyonlarına dönüşmüştür. Sonrada NH_4^+ yüklü katı katyon değişimi için $SrCl_2$ çözeltisinde dağılmıştır (Zhu and Lu 1998).



Şekil 2.17 Kalsine edilmiş Al-SK' in katyon değişim kapasitesinin geri kazanılmasının şematik bir gösterimi (Zhu and Lu 1998)

Diğer taraftan bu işlemde kullanılan baz eğer çok seyreltik değil ise sütunlarla da reaksiyon verebilir. NaOH ile Al-SK' den uzaklaştırılan Al^{3+} miktarının 0,05N ya da daha fazla olduğu Molinard *et al*. (1994) tarafından belirlenmiştir.

Özet olarak SK'in tabakalı yapısı bozulmadan ya da bir çökeltiye sebep olmadan katalizde önemli olan çeşitli geçiş metalleri iyonik halde 2 aşamalı bir işlemle SK'in gözeneklerine yerleştirilebilir. Bir anlamda SK'ler geçiş metalleri için katalizör yatağı olurlar. Böylece yüzey doğası ve mikrogözenek yapısı değişen SK'in adsorplama özeliklerinde de önemli gelişmeler olur. Zhu and Lu (1998) tarafından katyon yerleştirilmiş SK'lerde suyun, organik buharların ve hava bileşenlerinin adsorpsiyonu çalışılmıştır. SK' e Ca^{2+} yerleştirilmesinin büyük gözenek açıklığına yardımcı olduğu gözlenmiştir. Kontrollü katyon yerleştirilmesi SK'in adsorpsiyon özeliklerinin iyileştirilmesi için basit ve güçlü bir araçtır. Geatti *et al.* (1997) Al-SK'in basit iyon değişimini (K^+, La^{3+} ve Al^{3+}) yapmış ve elde edilen ürünü propen ile benzen

alkilizasyonunda yani Friedel-Crafts reaksiyonunda kümen sentezi yapmak için katı asit katalizörü olarak kullanmışlardır. La ve Al iyonu değiştirilmiş sütunlanmış killer Al-SK' lerden daha aktiftirler. Beklendiği gibi tamamen bir etkisizleştirme K^+ değiştirilmiş SK için gözlenmiştir. Katyon değişimi kilin asit merkezlerinin doğası ve miktarında güçlü değişiklikler yaratmıştır. Sapag and Mendioroz (2001) tarafından hazırlanan Al-SK'e Fe, Co ve Rh çözeltileri emdirilmiş ve sonra AAS, XRD, N_2-sorption, TGA ile asitlik çalışmaları yapılarak karakterize edilmiştir. Bu emdirmeden sonra, SK' lerle karşılaştırıldığında yüzey alanı azalmış fakat gözenekli yapısı korunmuştur. Sonuç olarak, katalitik ve adsorpsiyon işleminde kullanılabilecek kararlı gözenek yapısına sahip materyaller elde edilmiştir. Bunlar Fe, Co ve Rh katalizde çok sayıda reaksiyonu katalizlemek için aktif faz olarak kullanılırlar.

2.7.2 Derişik ortamın etkisi

SK'ler mikrogözenekli doğası ve katalitik özelliğinden dolayı 1970'lerden beri endüstrinin dikkatini çekmiştir. Ancak, sütunlaştırma süreci laboratuarda geliştirildiği için endüstriyel boyuta uygulanması oldukça zordur. Laboratuar metodu seyreltik sütunlaştırıcı ile seyreltik kil süspansiyonunu içerir. Bu geleneksel metodun hacmi ve zaman kaybı çok fazladır. Schoonheydt and Leeman (1992) kısmi hidrolizlenmiş konsantre Al çözeltisi ile saponiti sütunlaştırmayı başarmışlardır. Burada Al_{13} polikatyonlarında farklı türler de bulunmaktaydı. Bu takip edilen yol normal sütunlaştırma işlemindeki boyut büyüklüğünün getirdiği 2 ana dezavantajı ortadan kaldırmaktadır. 1- kil süspansiyonunun ve çözeltinin hazırlama zamanı 2- çok miktarda su ele edilmesi (Klopprogge 1998). Schoonheydt *et al*. (1993) seyreltik ve değişik Al çözeltileri ile Al-SK hazırlamışlar. Konsantre hazırlanan SK'lerin daha zayıf termal kararlılık gösterdiği bulunmuştur. Sanchez and Montes (1998) tarafından büyük ölçekte çalışabilmek için, partikül boyutu ve alüminyum konsantrasyonlarının yani hazırlama koşullarının Al-SK'lerin yapısal özelikleri (yüzey alanı ve gözenek hacmi) üzerine etkisi araştırılmıştır. Artan Al ve kil konsantrasyonları ile yapısal özeliklerde küçük bir azalma olmuştur. Fakat killerin partikül boyutunda hiçbir değişiklik gözlenmemiştir. Konsantre ortamlar bu materyallerin endüstriyel uygulamalarını mümkün kılmaktadır. Fetter *et al.* (1997) yüksek konsantrasyonlu (%50) kil süspansiyonundan ve yüksek

konsantrasyonlu (%50) alüminyum çözeltisi ile mikrodalga ışınları kullanalarak Al-SK sentezlemişlerdir. Mikro dalga ışınları kullanılarak sentez yapılmasının avantajı geleneksel metoda göre hazırlananlara göre hem zamanı kısaltır hem de daha yüksek yüzey alanına sahip ürünler verir. Böyle hazırlanan SK'lerde sütunların dağılması da oldukça homojendir. Böylece fazla miktarda SK üretimi sağlanabilir. Fetter *et al.* (2003) mikrodalga ışınları kullanarak bu kez Zr-SK ürettiler.

Riego *et al*. (1994) Al-SK'leri diyaliz çantası vasıtasıyla hazırlamışlardır. Burada diyaliz çantası içerisine yalnızca %10'luk kil çamuru konulmuş ve keggin katyonuyla dışardan iyon değişimi yapılmıştır. Bu metodun geleneksel üretime göre şu avantajı vardır. Başlangıç işleminde hacim büyük oranda azalır, SK' in santrifüjü ya da filitrasyonu gerekmez. Böylece zaman kazanılmış olur. Bu yolla hazırlanan kilin daha az homojen, tabaka kalınlığı ve yüzey alanı %10-15 daha düşüktür. Aouad *et al*. (2005) endüstriyel büyüklükte Al-SK hazırlamak için yeni bir yöntem geliştirdiler. Bu yöntem de, çok az miktarda sıvı kullanılır ve bu yöntemin yapılması geleneksel yöntemden daha kolaydır. Katı Al_{13} nitrat sütunlaştırıcı ya da ticari katı klorhidrol toz montmorillonit ile birlikte diyalize membran içine yerleştirilmiştir. Sınırlı su ile diyalize edilmiştir. Yıkama da diyaliz ile yapılmıştır. Bu ana kadar literatürlerde verilen en derişik yoldur. Geleneksel yöntemden (S=254 m^2g^{-1}) daha yüksek (Katı Al_{13} nitrat ile S=283 m^2g^{-1}, ticari katı klorhidrol ile S=289 m^2g^{-1}) mikrogözenekli ve kristalin ürünler üretilmesinin yanında, bu yeni yöntem endüstriyel büyüklükteki işlemler için kullanılabilirlik sunar. Storaro *et al*. (1998) dioktahedral ve trioktahedral simektitlerin asetonda konsantre (%50 w/w) süspansiyonuna katı ACH ekleyerek SK hazırlamışlardır. Kimyasal analiz, XRD, N_2-adsorpsiyon, ^{29}Si ve ^{27}Al MAS NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Böylece iyi sıralanmış kil tabakaları ve yüksek mikrogözeneklilik elde edilmiştir. Benzer şekilde Salerno and Mendioroz (2002) da kilin asetondaki %50'lik süspansiyonuna %50 ACH'nin yavaş yavaş eklenmesiyle Al-SK hazırlanmıştır. Böyle elde edilen SK' in fizikokimyasal özeliklerinin geleneksel yönteme göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Farklı Al/kil oranlarında çalışılmış ve alüminyum sütun formunun yanında Al/kil oranına bağlı olarak kil yüzeyinde de alüminyum fraksiyonlarının kaldığını bulmuşlardır. Sütun yoğunluğu ile asitlik arasındaki ilişki vurgulanmıştır.

Katdare *et al.* (2000) ultrasonik çalkalayıcı kullanarak Al-SK'in içkelatlaşma adımını birkaç dakikaya indirmeyi başarmışlardır. Böylece hızlı ve etkili bir hazırlama ile yapısal özelikleri artmış, gelişmiş bir termal kararlılığa sahip ürünler elde edilmiştir. Bu yöntemin konsantre SK hazırlanmasında da kullanılabileceğini söylemişlerdir.

2.7.3 Yardımcı içkelatlaştırıcıların etkisi

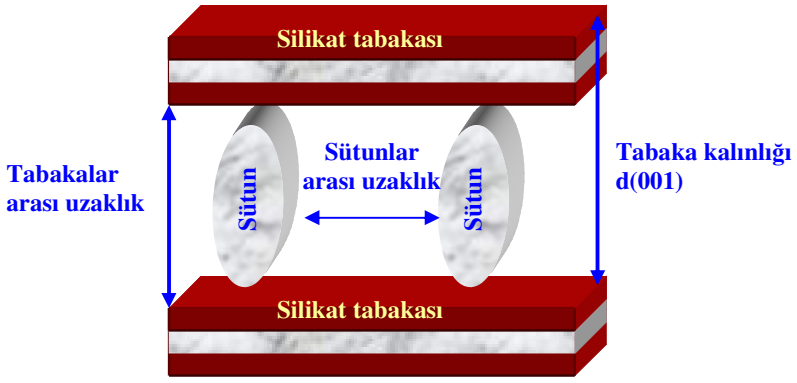
Suzuki *et al*. (1988b) polivinil alkol ve Al_{13}'ün birlikte içkelatlaşmasını (koiçkelatlaşma= yardımcı içkelatlaştırıcılar) kapsayan bir yöntem kullanmışlardır. Bu amaçla alkil polieterleri ve etilen glikol gibi bazı yardımcı içkelatlaştırıcılar kullanmıştır. Na-montmorillonittin polivinil alkolün sulu çözeltisinde hidroksialüminyum katyonları ile sütunlaştırılması ile elde edilen ürünün çok yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip (25Å) olduğu bulunmuştur. Poivinil alkol, Al_{13} ve kil süspansiyonunun birbirine eklenme sıraları değiştirilmiştir. Kilin ya da alüminyum katyonunun önce alkolde dağılması ve daha sonra diğerinin eklenmesiyle hazırlanan ürünün çok yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olduğu gözlenmiştir. Böylece artan kararlılıkla birlikte kilin tabakalar içine daha homojen dağılması sağlanmıştır.

2.7.4 Diğer bazı yöntemler ile SK hazırlanması

SK üretmek için başka birçok yöntemler de kullanılmıştır. Malla *et al*. (1989) Al_2O_3, ZrO_2 ve TiO_2 gibi bazı seramik oksitlerini kullanarak SK hazırlamıştır. Böyle elde edilen ürünlerin gözenek boyutu sırasıyla 7-9; 8-10; 14-17Å olarak bulunmuştur. X-ışınları toz difraksiyonu, azot ve su adsorpsiyon ölçümleri bu sütunların en az 600 ^{O}C'a kadar kararlı olduğuna işaret etmiştir. Ahenach *et al*. (1998) önceden hazırlanan Al-SK' in elektrolit çözeltileri (KCl/HCl; KCl/KOH; KCl/NaOH) kullanarak, iyon değişimini incelemiştir. Yani KCl çözeltisinde asitle ve bazla işlemişlerdir. Elde edilen malzemenin iyi bir iyon değiştirici olduğu sonucuna varılmıştır.

2.8 Sütunlanmış Killerin Karakterizasyonu

Son birkaç yıl içinde sütunlanmış killerin hazırlanması, karakterizasyonu ve katalitik uygulamaları çok geniş olarak araştırılmıştır (Pinnavaia 1983, Figueras 1988, Vaughan 1988, Vaccari 1998, Gil *et al*. 2000b, Chae *et al.* 2001). Sütunlanmış killer kil tabakaları arasındaki d(001) ve sütunlar arasındaki uzaklıklar, yüzey alanı (S) ve mikrogözenekli yapısı ile karakterize edilir (Gil *et al*. 2000b, Schoonheydt *et al*. 1999, Gil 1998, Gil *et al.* 2005). Tabakalar arası boşluk araya sokulan maddenin kimyasal doğasına ve yüksekliğine bağlıdır. Diğer bir değişle; sütunlar arasındaki boşluk; kil tabakalarının yük yoğunluğunun miktarına, dağılımına ve sütunların boyutuna büyük oranda bağlıdır (Şekil 2.18). Sütun yoğunluğu da termal kararlılığı büyük ölçüde etkiler (Selvaraj *et al.* 1996). Yang ve Baksh'a (1991) göre sütunlar arası boşluk tabakalar arası boşluktan ziyade sütunlanmış kilin gözenek boyut dağılımını belirler. Hem tabakalar arası hem de sütunlar arası boşluk kalsinasyon işlemi süresinde değiştirilebilir (Vicente *et al*. 2001).



Şekil 2.18. Sütunlanmış bir kilin mikroyapısının bazı karakteristik parametreler işaret edilerek şematik gösterimi (Gil and Gandia 2003)

Sütunlanmış killerin mikrogözeneklerinin karakterizasyonunda, tabakalar arası boşluğun yani yüksekliğin belirlenmesinde genellikle XRD kullanılır. Örneğin, Kloprogge *et al*. (2002) Al-SK' in 60^{O}C'da 1,742'ye ve havada kurutma ile de 1,944 nm olan d(001) mesafesinin 600^{O}C'da ki kalsinasyon ile 1,65 nm'ye azaldığını görmüştür. Bu da kürenin dışındaki suyun hidratasyon ile uzaklaşmasına bağlanmıştır.

Ancak X-ışınları difraksiyonu kilin partikül boyutundan ve kristallerin tercih edilen yönlenmesinden etkilenir. Tabakaların düzensiz yığılması ve tabakalar arasında katyon dağılımının homojen olmaması durumunda da difraksiyon desenlerinin doğru yorumlanması mümkün olmayabilir. Böyle bir durumda moleküler modelleştirme yapı analizi için çok güçlü bir araçtır. Yapıya daha derin ve detaylı bir bakış sağlar. Bu amaçla Capkova *et al.* (1997) tarafından moleküler simulasyon tekniği kullanılmıştır. Bu çalışma aynı zamanda tabakalar arası mesafe, keggin katyonunun tabakalar arasında yönlenmesi ve dağılması ve tabakaların yığılması üzerine de bilgi vermiştir.

XRD bize yalnızca tek boyutlu bilgi verirken mikrogözeneklere girilebilirlik, sütunların nasıl dağıldığı ve ne uzunlukta olduğu hakkında bilgi vermez. Ancak adsorpsiyon ile tabakalar ve sütunlar arasındaki boşluklara girerek inceleme yapılabilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden yararlanılarak, yüzey alanı (S), mikrogözenek hacmi (V_{mik}), mezogözenek hacmi (V_{mez}) ve gözenek boyut dağılımı belirlenebilmektedir. Mikrogözeneklerin karakterizasyonu için en çok kullanılan teknik azot, argon ya da karbondioksit adsorpsiyon izotermlerinin analizidir (Maes *et al*. 1997, Occelli *et al*. 2000, Sychev *et al*. 1997, 2000, Gil and Gandia 2003). Figueras (1988) SK'lerin adsorpsiyon özeliklerini detaylıca araştırmıştır. Yüzey alanı belirlemek için BET (Brunauer Emmett Teller) yöntemi başta olmak üzere diğer yüzey alanı belirleme yöntemleri de kullanılır. Sütunlaşmış killerde sıcaklığın mikrogözeneklilik üzerine etkisi mikrogözenek boyut dağılımı yapılarak incelenmiştir. Kalsinasyon işlemi ile mikrogözeneklerin sıcaklıktan büyük oranda etkilenmesine rağmen mezogözeneklerin çok etkilenmediği sonucuna varılmıştır (Gil and Gandia 2003).

SK' in mikrogözeneklerinin karekterizasyonu (sütun dokusu) için molekül olarak küçük ve yüksek dipol momente sahip su gibi ya da büyük ve polar olmayan benzen gibi moleküllerin çözeltiden adsorpsiyonu yöntemleri de kullanılmıştır. Sütunlanmış killerin mikrogözeneklerinin karakterizasyonu için benzen ve su adsorpsiyonu yöntemleri de kullanılmıştır. Bu amaçla, Yamanaka *et al.* (1990) SK' lerin kurutucu materyaller olarak kullanılacaklarsa, su adsorplama davranışlarının belirlenmesinin önemli olduğunu düşünerek Al-SK' lerin su adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Mikrogözeneklere sterik engellemeden dolayı giremeyen azot moleküllerinin yerine su molekülleri girebilir. Al-

SK' in hidrofobik karakterde olduğu bu nedenle de kurutucu materyal olarak kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Fakat bu özeliklerinden dolayı da bazı reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. Aynı ekibin Al-sütunlanmış montmorillonitler ile su adsorpsiyonu üzerine bir diğer çalışması da Malla and Komarneni (1990) tarafından yapılmıştır. Su adsorpsiyon izoterminin şeklinin ne BET ve Langmuir denklemine uymadığı görülmüştür. Bunun nedeni SK'in benzersiz gözenek boyutuna ve hidrofobik özeliğine bağlanmıştır. Bu hidrofobiklik sütunlardan serbest kalan protonların tabakalar arası boşluktan oktahedral katmana göçmesi nedeniyle kalsinasyonla gelişir. Kil NH_3 ile işlendiğinde protonlar tekrar tabakalar arası boşluğa hareket eder ve NH_4^+ formu oluşur. NH_4^+ iyonunun Ca^{2+} ile değişimi kili hidrofilik yapar ki bu da su adsorpsiyon izoterminin şeklinde suyun adsorpsiyon ısısı ve toplam adsorpsiyon kapasitesinde yansıtılır. Al-sütunlanmış montmorillonitler üzerine tersinir hidratasyon deneyleri, SK'lerin 500^OC' da kalsinasyonundan sonra çok az su adsorpladığını göstermiştir (Krajcovic *et al*. 1992). Sonuçlar Malla and Komarneni' nin (1990) sonuçlarıyla uyuşmaktadır. Üstelik rehidratasyonun tersinirliğinde bir azalma gözlenmiştir. Bu dört çalışma ile kalsinasyondan sonra sütunların hidrofobik (su sevmeyen) karakterine atıf yapılabilir (Kloprogge 1998).

Farklı boyut ve şekillerdeki hidrokarbonların (n-heptan, toluen, 1,3,5-trimetilbenzen) sütunlanmış killer üzerindeki adsorpsiyonu mikrokalorimetrik olarak incelenerek de sütunlanmış killerin mikrogözenekliliği hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bu adsorpsiyon sonuçlarından mikrogözenek kapasitesi, sütunların ayrılması ve bulunan boşluklar hakkında da bilgi edinilmiştir (Guil *et al*. 2002).

Kloprogge *et al*. (1999) Al_{13} oligomerleri ile sütunlanmış montmorillonit ve saponit arasındaki mekanizmaları kalsinasyon sırasında infrared emisyon spekturumundaki değişmelere bağlı olarak incelemiştir. Spektrumlar sütunlar içindeki yapısal düzenlenmeler hakkında bilgi vermektedir. Buna rağmen, montmorillonit tabakalar ile sütunlar arasındaki reaksiyonlar kesin olarak aydınlatılamamıştır. Ancak bazı sütun türlerine göre, kimyasal analizlerden sütunların yoğunluğunun (sütunların sayısı/nm^2) tahmini mümkündür.

Sütunlanmış killerin karakterizasyonunda XRD ve azot adsorpsiyonunun yanında elektron mikroskobu da kullanılır (Gil *et al*. 1994). Fenelonov *et al*. (2001) sütunlanmış killerin yapısal ve yüzeysel karakterizasyonu için geometrik bir sütunlanmış kil modeli çerçevesi içinde XRD ve adsorpsiyon verilerinin analizinin bileşimine dayanan bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemle sütunlar arası mesafe, sütunlaşma derecesi, ulaşılabilir mikrogözenek yüzey alanı ve hacmi gibi parametreler elde edilebilmiştir.

Occelli *et al*. (2000) tarafından da Al-SK' in fizikokimyasal karakterizasyonunu yapmak için atomik kuvvet mikrokobu (AFM), azot ve argon porozimetresi, toz XRD' li yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu (HREM) kullanmıştır. Moleküler boyutta AFM görüntüleri adsorplanmış yüzey Al türlerinin bulunmadığını, bu nedenle kullanılan sentezleme koşullarında Keggin katyonunun tabakalar arası bölgede yer aldığını göstermiştir. Model hesaplamaları daha önceki bölümde belirtildiği gibi keggin katyonunun 3 boyutunun uzunluğunu belirtmekte de kullanılmıştır. 500 ^{O}C da kalsinasyondan sonra Al_{13} sütunları 0,97 nm' den 0,84 nm'ye inmiştir. Azot ve argon porozimetresi deneylerinden gözenek boyut dağılımı SK' in mikrogözenekli bir materyal olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda AFM ve HREM ile 760 ^{O}C'da 5 saat %100 buhar uygulanmasının kilin alüminyum silikat tabakalarını bozduğu tespit edilmiştir. Böylece Al_{13} sütunlarının kararlılığına bakılmaksızın uygulanan bu hidrotermal işlem ile Al-SK'in yapısının çöktüğü sonucuna varılmıştır.

Kaynak araştırmalarının bir özeti olarak Çizelge 2.4-2.5 de çeşitli şekillerde hazırlanmış olan SK' lerin kalsinasyon öncesi ve sonrası d(001) değerleri ve yüzey alanı değerleri sınıflandırma yapılarak verilmiştir.

Çizelge 2.4 Farklı şekillerde hazırlanan sütunlanmış killerin bazı özelikleri

Sütun tipi	Kil tipi/Metal kaynağı	Havada-d(001) nm	Kalsinasyon sıcaklığı/ d(001) nm	Kalsinasyon sonrası S(m^2g^{-1})	Kaynak
Al	NaM/($AlCl_3.6H_2O$+NaOH)		350^{O}C/1,88	219	Sun Kou *et al*. 2000
	M/$AlCl_3$		300^{O}C/1,972	204	Mrad *et al*. 1997
	M/($AlCl_3.6H_2O$+NaOH)	1,93	500^{O}C/1,81		Rao and Mishra, 2005
	M/($AlCl_3.6H_2O$+NaOH)	1,80	500^{O}C/1,84	180	Vicente *et al*. 2001
	KM/$AlCl_3.6H_2O$	1,906	500^{O}C/1,607		Valverde *et al*. 2000
	M/($AlCl_3$+NaOH)	1,96	200^{O}C/1,796	239	Canizares *et al*. 1999
	B/ ($AlCl_3.6H_2O$+NaOH)		600^{O}C/1,69	202	Hutson *et al*. 1999
	M/($AlCl_3.6H_2O$+NaOH)		500^{O}C/1,808	336	Sapag and Mendioroz, 2001
	M/($AlCl_3$+NaOH)		300^{O}C/1,803	270	Guil *et al*. 2002
	M/($AlCl_3.6H_2O$+NaOH)		500^{O}C/1,84	310	Salerno *et al*. 2001
	M/(ACH)		500^{O}C/1,821	298	Salerno *et al*. 2001
,	CsM/($AlCl_3$+NaOH)		500^{O}C/1,77		Reis and Ardisson, 2003
	CaM/($AlCl_3$+NaOH)		500^{O}C/1,75		Reis and Ardisson, 2003
	BaM/($AlCl_3$+NaOH)		500^{O}C/1,67		Reis and Ardisson, 2003
	FeM/($AlCl_3$+NaOH)		500^{O}C/1,65		Reis and Ardisson, 2003
	M/($AlCl_3.6H_2O$+NaOH)+Fe		500^{O}C/1,75	225	Sapag and Mendioroz, 2001
	CuM/($AlCl_3$+NaOH)		500^{O}C/1,38		Reis and Ardisson, 2003
	CeM/($AlCl_3$+NaOH)		500^{O}C/1,69		Reis and Ardisson, 2003
	M/($AlCl_3.6H_2O$+NaOH)+ Co		500^{O}C/1,709	238	Sapag and Mendioroz, 2001
Al/Fe	M/($AlCl_3$+NaOH)+ ($FeCl_3$+NaOH)	1,906	200^{O}C/1,796	232	Canizares *et al*. 1999
Al/Ce	M/($CeCl_3.7H_2O$+ $AlCl_3.6H_2O$)	2,33	500^{O}C/1,93		Rao and Mishra, 2005
	KM/($Ce(NO_3)_3$+ $AlCl_3.6H_2O$)	1,899	500^{O}C/1,752	295,6	Valverde *et al*. 2000
Al/La	KM/($La(NO_3)_3$+ $AlCl_3.6H_2O$)	2,025	500^{O}C/1,667	273	Valverde *et al*. 2000
Al/Zr	M/($AlCl_3$+NaOH)+ $ZrOCl_2$	1,906	200^{O}C/1,852	214	Canizares *et al*. 1999
Al/Cr	M/($AlCl_3$+NaOH)+ ($Cr(NO_3)_3.9H_2O$+Na_2CO_3)	1,945	200^{O}C/1,584	249	Canizares *et al*. 1999
Si	NaM/($Si(OC_2H_5)_4$+HCl)		400^{O}C/4,0		Han *et al*. 1999
Si/Al	NaM/($Si(OC_2H_5)_4$+HCl)+ ($Al(NO_3)_3.9H_2O$+NaOH)		400^{O}C/5,73	654	Han *et al*. 1999
Si/Fe	NaM/($Si(OC_2H_5)_4$+HCl)+ ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$+NaOH)		400^{O}C/5,82	722	Han *et al*. 1999
Si/Cr	NaM/($Si(OC_2H_5)_4$+HCl)+ ($Cr(NO_3)_3.6H_2O$+NaOH)		400^{O}C/4,69	412	Han *et al*. 1999
Si/Zr	NaM/($Si(OC_2H_5)_4$+HCl)+ ($ZrOCl_2.8H_2O$+NaOH)		400^{O}C/3,98	317	Han *et al*.1999
Zr	NaM/$ZrOCl_2.8H_2O$		350^{O}C/1,68	183	Sun Kou *et al*. 2000
	M/$ZrOCl_2.8H_2O$	2,1	500^{O}C/1,96		Rao and Mishra, 2005
	Zirkonyum klorür/ zirkonyum asetat	1,6/2,1		409/378	Vicente *et al*. 2001
	M/$ZrOCl_2$	2,053	200^{O}C/1,88	332	Canizares *et al*. 1999

Çizelge 2.4 Farklı şekillerde hazırlanan sütunlanmış killerin bazı özelikleri (devam)

Ce	M/ $CeCl_3.7H_2O$	1,43	500^OC/0,81		Rao and Mishra, 2005
Ce/Zr	M/($CeCl_3.7H_2O$+$ZrOCl_2.8H_2O$)	1,98	500^OC/1,92		Rao and Mishra, 2005
Cr	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	1,89			Vicente *et al*. 2001
	M/($Cr(NO_3)_3.9H_2O$+Na_2CO_3)	2,344	200^OC/2,09	243	Canizares *et al*. 1999
Cr/Al	M/($Cr(NO_3)_3.9H_2O$+$AlCl_3.6H_2O$)	1,80		160	Vicente *et al*. 2001
Mg					
Ti	Titanyum tetraklorür/ titanyum tetraetoksit	-/1,26		365/370	Vicente *et al*. 2001
Fe	M/($FeCl_3$+NaOH)	2,561	200^OC/2,279	245	Canizares *et al*. 1999

NOT: Kaynaklarda bahsedilmeyen değerler çizelgede boş bırakılmıştır. Konu anlatımı içinde ayrıntılı olarak geçen kaynaklardan bu çizelgede yer verilmemiştir.
M: Montmorillonit, B: Bentonit
NaM: Sodyum montmorillonit
XM: X iyonu ile iyon değişimi yapılmış montmorillonit

Çizelge 2.5 Al içermeyen sütunlanmış kilerin yüzey alanı ve d (001) değerleri (Kloprogge 1998)

Sütun tipi	Kaynak	d(001) (nm) RT	d(001) (nm) 300^{O}C	S (m^2/g)	Notlar
Zr	ZCH[1]		1,7	305	400^{O}C' da kalsinasyondan sonra S
	ZCH	Amorf		220–250	500^{O}C'a kadar S kararlı
	ZCH		1,51		400^{O}C' da kalsinasyondan sonra
	ZCH	1,88	±1,74	±400	400^{O}C' da maksimum S
	ZCH	±1,5-1,6		250–280	
	ZCH	±2,0	±1,7	200–250	
	ZCH	±1,9		200–300	Geri soğutucudan sonra
	ZCH	1,93[2]		300–360	500^{O}C'da d(001)=1,84 nm
Ti	$TiCl_4$	2,83		258	
		Difüzyon		263	Sütunlanmış rektorit
				475	Sütunlanmış montmorillonite
	Ti $(isoprop)_4$	±2,3-2,5		±250	
	$TiCl_4$	3,33	2,74	220–250	
	TiCl4	±2,4		200–300	Hazırlama sıcaklığına bağlı
	Ti alkoxides	2,5–2,7	2,4–2,5	250–300	
	Ti alkoxides	2,25–2,6	2,15–2,4	300–350	
	$TiCl_4$	2,35–2,4	2,35–2,4	300–350	
Fe	$Fe(NO_3)_3$	2,1	1,25–1,8		
	$Fe_3(OH)_4Cl_5$	1,38		144	400^{O}C da 9.8 °A' a kapanmış
	$FeCl_3$	±2,2	1,6–1,8		
	$Fe(NO_3)_3$	2,64		217	
	$FeCl_3$	1,8–2,5		130–210	
	Fe salts	1,8–2,5	1,8–2,5	250–350	
	Fe salts	±2,4		245–345	
	$FeCl_3$		1,47	204	
	$[Fe_3(OCOCH_3)_7$ OH. $2H_2O]NO_3$	2,15	1,67	± 300	350^{O}C da maksimum S
	$[Fe_3(OCOCH_3)$ OH. $2H_2O]NO_3$	2,33	1,92	±215	
Cr	$Cr(NO_3)_3$	1,68	Çökmüş	280	Maksimum S değeri
	$Cr(NO_3)_3$	±2,7	±2,2	350–430	95^{O}C da Cr hidrolizlenmiş, 500^{O}C^ye kadar kararlı
	$CrCl_3$	1,67			300^{O}C da çökmüş
	$Cr(NO_3)_3$	±2,5	2,2–2,3		
	$Cr(NO_3)_3$	2,07	±1,8	170	
	Cr(III) salt	2,76	2,35	350	
		1,68	1,42	280	Yukardaki Cr miktarının yarısı
	$Cr(OAc)_3$ [3]	1,63–2,04	1,28–1,53	275–350	
Ga	$GaCl_3$	1,77	0,95		
	$Ga(NO_3)_3$	±1,9	1,78	240–290	Kalsinasyon ile S artar
	$GaCl_3$	1,94	±1,75	231–86	700^{O}C'dan sonar S azalır
	$Ga(NO3)_3$	1,99–2,04	±1,7	204–217	
	$GaCl_3$	1,92	1,77	107–45	700^{O}C'dan sonar S azalır

Çizelge 2.5 Al içermeyen sütunlanmış kilerin yüzey alanı ve d (001) değerleri (devam)

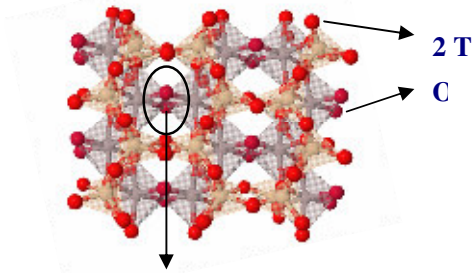
V	NH_4VO_3		1,54	128,7	480^{O}C' a kadar termal kararlı
	$VOCl_3$		2,29	47,6	450^{O}C da ısıl işlemden sonra
Si	$Si(acac)^{+}{}_3$	1,44–1,47	0,96–1,26[4]		
	$Si(acac)^{+}{}_3$	1,47	0,96–1,26[4]		
	5;6	1,7–1,9	1,7–1,9	250-350	
	6	±2,6	±1,6–1,9	±120	
	7	2,0 ± 2,5	±1,6	200-300	
	8		±1,5–2,34[9]	470-750	Kullanılan amine bağlı olarak d(001) ve S
Bi	$Bi_2O_3 \pm HClO_4$	1,6		<80	500^{O}C da tümden çökme
Ni	$Ni(NO_3)_2$	1,48	1,48		500^{O}C da çökme
Mg	$Mg(NO_3)_2$	±1,45	±1,43		ayrışmak >400^{O}C
La	$La(NO_3)_3$		2,56	35	
LaNiOx	$La + Ni(NO_3)_2$		±1,34[10]	19	
Pb	$Pb(NO_3)_2$	1,41	1,23		sütunlanmış vermiculite
SiO_2	Sol	±3,3		250-460	Düzenli bir içkelatlaşam yok
SiO_2/TiO_2	Sol	±3,8	±3,8	350-400	500^{O}C' a kadar boşluk kalır
	Sol	±3,9	±3,2[11]		Tamamiyle tek tip değil
Boehmite	AlOOH	±1,9		126	geri soğutucudan sonra S= 213 m^2/g ye artar

[1]ZCH=Zirkonyum klorür.
[2] 200^{O}C da kalsinasyondan sonra *d*(001).
[3]$Cr(OAc)_3 = Cr(CH_3CO_2)_3$.
[4] 300^{O}C yerine 500^{O}C da kalsinasyondan sonra.
[5]4-(2-triklorosililetil) pridin.
[6]2-(2- triklorosililetil) pridin.
[7]3-aminopropiltrimetoksisilan.
[8]$[C_{16}H_{13}N(CH_3)_3]^{+}$ + nötral amin + TEOS.
[9] 600^{O}C da kalsine.
[10] 500^{O}C da kalsine.
[11] 500^{O}C da kalsinasyondan sonra.

2.9 Sütunlanmış Killerin Yüzey Asitliği

Genel olarak killerin yüzey asitliği

Killerin tetrahedral katmanındaki taban düzlem oksijenleri (oktahedral katmana bağlanmayan) bazik özeliğe sahiptir. Tetrahedral katmana yukarıdan bakıldığında kesiti altıgene benzeyen boşluklar gözlenir. Bu boşluklardan oktahedralin yapısal OH'lerine ulaşılabilir (Şekil 2.19) Çoğu kil minerallerinde bu OH grupları çok zayıf Brönsted asitliği gösterirler (Lambert and Poncelet 1997).



Şekil 2.19 Oktahedral katmandaki ulaşılabilir bir yapısal OH grubunun şematik gösterimi

Kil mineralleri hem Brönsted asit merkezi (proton verici) hem de Lewis asit merkezi (elektron çifti kabul eden) olmak üzere 2 tip asitlik içerirler (Barrer 1984). Brönsted asitliği 2 nedene dayanır.

i) Tabakalar arasında değişebilen katyonları koordine etmiş H_2O moleküllerinin iyonlaşmasından kaynaklanır. Bu iyonlaşmaya değişebilen katyonların uyguladığı elektrik alanı neden olur. Başka bir deyişle değişebilen katyonların etrafındaki hidroksonyum (H_3O^+) iyonlarının salınmasıdır (Jones, W. 1988, Lambert and Poncelet 1997).

ii) Kil minerallerinin sulu ortamda asitle işlenmesi durumunda tetrahedral katmanın kenarlarındaki ≡Si-O-Si≡ bağlarının kırılması sonucu oluşan yüzey silanol (≡Si-OH) grupları ve harcanmadan kalan protonlar Brönsted asitliği gösterirler (Barrer 1984, Adams 1987, Sun Kou *et al.* 2000). Kenarlarda alüminol (≡Al-OH) ve magnezol

(≡Mg-OH) grupları da oluşabilir. Ancak bunların Brönsted asitliğine katkısının az olduğu ileri sürülmektedir (Lambert and Poncelet 1997). Tabakalar arasında Al^{3+}, Fe^{3+} ya da Cr^{3+} gibi yükü büyük, yarıçapı küçük katyonların kullanılmasıyla asitlik artar (Adams 1987).

$$[M(OH_2)_n]^{m+} \longrightarrow [M(OH_2)_{n-1}(OH)]^{(m-1)+} + H^+$$

Bu salınan protonlar tabakalar arası boşlukta bulunan su ya da organik molekülere kolaylıkla bağlanır ve kataliz sırasında kolaylıkla geri verilebilir (Adams 1987).

Barrer' e (1984) göre, Lewis asitliği yalnızca kristal kenarlardaki koordinasyon sayısı düşük Al^{3+} ve/ veya Mg^{2+}' dan değil aynı zamanda önemli oranda Al^{3+} ile Si^{4+}' ün ve Mg^{2+} ile Al^{3+}' nın izomorfik yer değiştirmesinden kaynaklanır (Sun Kou *et al.* 2000).

Asitle aktiflenmiş kil minerallerinde oktahedral katmanından çözünmüş olan Al^{3+} ya da Fe^{3+} atomları tabakalar arası boşlukta yerleşir ve Lewis asit merkezleri olarak davranırlar (Adams 1987).

Kil minerallerindeki asit merkezleri ya ayrı ayrı ya da toplam yüzey asitliği olarak farklı yöntemlerle belirlenmektedir. Asit merkezlerinin sayısı ve yüzeyin asitlik gücü bir baz ile nötralize edilerek karakterize edilebilmektedir. Yüzey asitliği Hammett indikatörleri ile titrasyon yanında pridin, n-bütilamin ve amonyak gibi zayıf bazların adsorpsiyonunun gravimetrik, volumetrik, mikrokalorimetrik yollardan izlenmesiyle bulunur. Ayrıca; IR, Raman, NMR ve UV-VIS spektroskopileri de yüzey asitliğini araştırmak için uygulanır (Walling 1950, Benesi 1956, 1957, Parry 1963, Basila *et al.* 1964, Mortland and Raman 1968, Frenkel 1974, Breen *et al.* 1987, Blumenfeld and Fripiat 1997, Brown and Rhodes 1997, Gorte 1999, Sun Kou *et al.* 2000, Alemdaroğlu 2001, Flessner *et al.* 2001, Ruiz *et al.* 2002, Noyan *et al.* 2006).

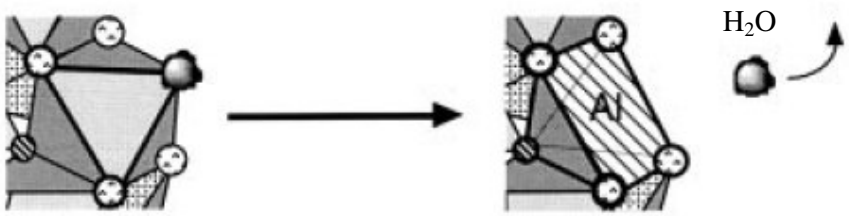
Sütunlanmış killerin yüzey asitliği

Sütunlanmış killer de hem Brönsted hem de Lewis asit merkezleri içerir. Bunlardaki asit merkezlerinin doğası, sayısı ve gücü onların asit katalizörü olarak kullanılmalarında önemlidir. Normalde Keggin katyonunun koordine ettiği 12 H_2O molekülü sulu çözeltilerde proton salarak Brönsted asitliği gösterir. Bu deprotonasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir. Çözeltinin pH'ı 6-7 ye kadar x değeri sıfır olarak kalır.

$$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+} \longrightarrow [Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{7-x} + xH^+$$

Fakat içkelatlaşmadan sonra bu H_2O molekülleri tabakalar arasında uygun bir Brönsted bazının varlığında protonlarını salar ve bu x değeri 3'e kadar çıkabilir. Plee *et al.* (1985) ve Pinnavaia *et al.* (1984) tarafından da Al-SK' in ^{27}Al MAS NMR analizi sonucu KDK ile katıda sabitlenen Al miktarı karşılaştırıldığında makrokatyon yükünün beklenenden daha düşük (Al_{13}^{4+}) olduğunu bularak bu sonucu desteklemişlerdir (Figueras 1988). Kilin kendisi de bazik rol oynadığından bu proton salma reaksiyonu gerçekleşebilir. İçkelatlaşmış killerin düşük sıcaklıklarda işlenmesiyle de bu protonlar salınır. Ancak kilin yapısına göre salınan bu protonlar farklı yollar izler. Montmorillonit gibi dioktahedral killerde bu protonların daha kararlı olacakları, düşünülen boş oktahedral merkezlere $O_4(OH)_2$ göç ettikleri varsayılmıştır (Lambert and Poncelet 1997). Jones,W.' a (1988) göre bu protonlar göç ederek böylece izomorfik iyon değişiminden kaynaklanan negatif yük fazlalığını nötralize ederler. 250 ^OC' a kadar bu protonlar kolay verilebildiğinden Brönsted asitliği artar. Vaughan *et al.* (1981b)'e göre, NH_3 gibi zayıf bazlarla işlenmesi ile oktahedronlara göçen protonlar geri çekilebilir. Kil kafesi H^+ ve Li^+ gibi küçük katyonları depolama özelliğine sahiptir (Lambert and Poncelet 1997). Yükselen sıcaklıklarda dehidroksilasyon sırasında oktahedron tabakanın bozulmasıyla protonlar ortadan kalkar. Bu nedenle, reaksiyona girme ve katalitik etkinlikleri zayıflar (Vaughan *et al*. 1981a, Occelli and Tindwa, 1983, Fripiat 1988, Kloprogge 1998). Böylece, Brönsted asitliği yükselen ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak belirgin bir şekilde azalır.

Killerde Lewis asit merkezlerinin katmanın kırık kenarlarından kaynaklandığını söylemiştik. Ancak bu durum sütunlanmış simektitlerdeki Lewis asitliğini açıklamak için yeterli değildir. SK' in ısıl işlenmesi sonucu Keggin katyonunun etrafında bulunan 6'lı koordine olmuş Al-oktahedrondan bir H_2O molekülünün uzaklaşması ile 5'li koordine Al^5 atomu oluşur ve bu merkez güçlü Lewis asitliği gösterir (Şekil 2.20). Oda sıcaklığında sütunlanmış saponitler için bu reaksiyonun tersinir olduğu gözlenmiştir. Isıl işlem ile KK'ndaki dış H_2O molekülleri, bir protonunu geride OH bırakarak kil tabakasına verebilir, bir kısmı KK' nunun simektitin tetradedronuna bağlanmasında kullanılır ya da geride kalan su molekülleri 500^OC'da yok olacaktır (Lambert and Poncelet 1997).



Şekil 2.20 Keggin katyonundan kaynaklanan Lewis asitliği (Lambert and Poncelet 1997)

Plee *et al.* (1985) tarafından montmorillonitde değil, fakat bidellitte alüminyum tetrahedronun dönmesiyle Al_{13} türlerinin tetrahedron katman ile reaksiyon verebildiğini göstermiştir. Bu dönme zeolitlere benzer olan $Si\text{-}O\text{-}Al^{IV}$ bağını yaratır. Bu merkez güçlü asitliğin kaynağı olabilir (Figureas 1988). Sütunlanmış killerin Lewis asitliği Y-zeolitlerinkine ya benzer ya da daha güçlüdür (Kloprogge 1998). 400 ^OC'da kalsine olmuş sütunlanmış killerde Lewis asit merkezlerinin oranın çoğunlukta olmasına rağmen her iki Lewis ve Brönsted asit merkezlerinin olduğuna dair genel bir kanı vardır (Plee *et al*. 1985). Sütunlanmış montmorillonitlerin ısıl işlenmesi ile Brönsted ve Lewis asit merkezleri azalır (Kloprogge 1998).

Sütunlanmış killerin yüzey asitliği amonyak ya da pridin adsorpsiyonunun infrared (IR) spektroskopisi ve adsorplanan amonyağın sıcaklık programlı desorpsiyonu kullanılarak

belirlenmektedir (Zubkov *et al*. 1994). Farklı baziklikte maddeler seçilerek asit merkezlerinin sayısı ve gücü belirlenebilir. Örneğin 2,6-dimetilpridin Brönsted asit merkezleri üzeride seçici olarak adsorplanır (Benito *et al*. 1999, Liu *et al*. 1999). Occelli and Lester (1985) piridinin adsorpsiyonunun Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopik ölçümlerini kullanarak Al-SK' lerin hem Lewis hem de Brönsted asit merkezleri içerdiklerini göstermişlerdir. 400^{O}C'da asitlik daha çok Lewis asitliği tipinde ve gücünün ise HY zeolitlerinkine benzediğini gözlemlemişlerdir. 1-hekzenden ve toluenden kok kömürü oluşumu zeolitlerde ölçülenden daha yavaşken, bir gaz yağı dönüşüm testinde oluşum iki kat daha yüksektir. Bu killerin iki boyutlu açık yapısına ve yüksek Lewis asitliğine bağlanmaktadır. Ming-Yuan *et al*. (1988) hidroksikatyonların (Ti>Zr>Al>Fe) tipi ile asitliğin değişeceğini, sütunların sayısı ile asitliğin artacağını ve kalsinasyon sıcaklığı ile de azalacağını ileri sürmüştür. Aynı montmorilloniti kullanarak farklı metal oksitlerle hazırladığı SK' lerin yüzey asitliklerini belirlemiştir (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6 Farklı metal oksitlerle sütunlanmış montmorillonitlerin asitliği (Ming-Yuan *et al*. 1988)

Örnek	*d(001)* (nm)	Yüzey alanı (m^2/g)	Asitlik (μv)
Al-SK	1,73–1,89	190	425–442
Zr- SK	1,82	191	570
Ti- SK	1,5	–	620
Fe- SK	1,55	109	340
Ni- SK	1,48	58	228
Al /Zr- SK	1,56	–	390
Al /Fe- SK	1,58	–	340
Na-Montmorillonit	1,28	51	86

Carrado *et al*. (1990) ve Tichit *et al*. (1991) tarafından yapılan çalışmalarla da sütunlanmış killerdeki Lewis asitliğinin katmanlar arası katyonlar ile ilişkili olduğunu belirleyerek Ming-Yuan *et al*. (1988)'i desteklemişlerdir. Pesquera *et al*. (1992) piridin adsorpsiyonu kullanarak IR ile alüminyum ile sütunlaştırılmış montmorillonitin asitliğini incelemiştir. 200 ^{O}C'da gazları uzaklaştırılmış Na-montmorillonitin yalnızca Lewis asit merkezleri içerdiği gözlenmiştir. Sütunlaştırma işleminin asitlik üzerinde önemli bir rol oynadığı ileri sürülmüştür. Kimyasal adsorplanan piridinin spektroskopik

incelenmesi sütunlaşma işleminin Lewis asit merkezlerini artırdığı ve yeni Brönsted asit merkezlerini ortaya çıkardığını göstermiştir. Sıcaklık 300 ^{O}C'a yükselirken Brönsted asit merkezleri kademeli olarak azalmakta, Lewis asit merkezleri ise artmaktadır. Sıcaklık 300 ^{O}C'ın üzerinde iken piridin baskın bir şekilde Lewis asit merkezlerinde adsorplanmıştır. Yükselen sıcaklıkla bu azalmıştır. SK'lerde asitliğin başlıca sütunlaştırıcılardan kaynaklandığı varsayılmıştır. Lambert and Poncelet (1997) Al_{13} ile hazırlanmış SK'in asitlikleri ve yapısal özellikleri arasında bir ilişki olabileceğini belirtmişlerdir. Sütunlanmış saponitlerin ve bidellitlerin birçok durumda montmorillonitlerden daha iyi asitlik gösterdiğini işaret etmişlerdir. Bunun nedenlerinden biri kil tabakalarının ısıl kararlılığıdır. Sütunlanmış montmorillonitler 773K' e, sütunlanmış saponitler 1073K'e, diğer işlenmiş bazı minerallerle hazırlanmış killer ve [$GaAl_{12}$] SK'ler daha yüksek sıcaklıklara dek ısıl kararlıdır. Saponitin ve bidellitin tetrahedronlarında Al^{3+}/Si^{4+} yer değiştirmelerinin etkisi ile sütunların tabakaya daha kolay tutunup zeolitlerdekine benzer davranan Si-OH-Al gruplarının etkisi ile Brönsted asitliğinin arttığı gözlenmiştir. Hutson *et al*. (1999), Gil *et al*. (2000a), Occelli *et al*. (2000) tarafından, yapısal özellikler üzerine hazırlama koşullarının etkisi araştırılmıştır. Sun Kou *et al*. (2000) piridin adsorpsiyonu ile Al- ve Zr-sütunlanmış montmorillonitlerin asitliğini belirlemiştir. Sütunlaşma ile asitlik büyük ölçüde artmıştır. Asitlik gücü tuz çözeltisinin konsantrasyonuna, yaşlandırma zamanı ve sıcaklığına bağlıdır.

Seçilen başlangıç kili ve metal oksitlerden başka sütunlaşmadan önce kile asit aktivasyonu yapılması normal SK'e göre daha yüksek yüzey asitliğine (özellikle Brönsted asitliğine) ve gözenek hacmine neden olacağı Mokaya and Jones (1995) tarafından bulunmuştur. Mokaya *et al.* (1993) asitle aktive olmuş sütunlanmış montmorillonitlerin klorofilin adsorpsiyonunda artış gösterdiğini bulmuşlardır.

2.10 Kullanım Alanları

20. yüzyılın başlarında (1915) doğal killer, asitle işlenmiş ya da katyon değiştirilmiş killer yüksek adsorplama kapasiteleri ve asitlik özeliklerinden dolayı çok sayıda reaksiyonda heterojen katalizör olarak kullanılmışlardır. Örneğin Newton (1984) tarafından endüstriyel boyutta doymamış yağ asitlerinin dimerizasyonunda ve Fisman *et al*. (1981) tarafından laboratuar ortamında α,β-doymamış aldehitlerin sentezlenmesinde katalizör olarak kullanılmışlardır. Ek olarak, Bernal (1967) tarafından da killer prebiyotik sentezinde kullanılmışlardır. Geçmişte asitle işlenmiş killer genellikle yağların parçalanmasında kraking katalizörü olarak kullanılmışlardır. Fakat 1964'de aktifliği ve seçiciliği daha yüksek olan Y-zeolitler killerin yerini almışlardır (Adams 1987).

Çeşitli yapay zeolitler üretildikçe killerin katalizör olarak kullanılmaları sınırlanmıştır. 1970'lerde zeolitlerdeki gözeneklerden daha genişlerine sahip kraking katalizörlerine gereksinim duyulmuştur. Bu nedenle, killerden bu tür gözeneklere sahip yeni materyaller sentezlenmiştir. Bunlar, yukarıda açıklamaya çalıştığımız sütunlanmış killer ve organokillerdir. Killerin sütunlaştırılması reaktif moleküllerin tabakalar arası katalitik merkezlere ulaşılabilirliğini artırır. Bu da kilin katalitik etkisinin artmasını sağlar. Sütunlanmış killerde tabakalar arası ve sütunlar arası uzaklıkların sabit olması ile kil yapısı şekil seçici özelik kazanır. Bu etki reaktifin difüzyon oranını, reaksiyon ortamını ve ürünleri kontrol eder. Sütunlanmış killerin katalizör olarak kullanıldığı birçok katalitik reaksiyonda bu malzemelerin asidik özeliklerinden faydalanılır (Kloprogge 1998).

Özellikle petrol endüstrisinde, daha geniş gözenekli yapıya sahip, daha iyi termal ve hidrotermal kararlılığa sahip materyallerin katalizör olarak üretilmesine gerek duyulmuştur. Bu durum sütunlaştırıcı olarak inorganik polikatyonlar kullanılarak yüksek yüzey alanına sahip (200-500 m^2g^{-1}) ve termal kararlılığı yüksek malzemelerin üretilmesine yol açmıştır. Gözenekli yapılarında güçlü asit merkezleri bulunan ve termal kararlılıkları yüksek olan sütunlanmış killerin **asit katalizörleri** olarak kullanılabileceği

belirlenmiştir (Çizelge 2.7-2.8) (Gil *et al*. 2000a). Bunlar yanında aynı malzemelerin **adsorplayıcı** olarak kullanılabilecek nitelikte olduğu belirtilmektedir (Pinnavaia 1983, Burch 1988, Figueras 1988, Gil *et al*. 2000a). **Şekil seçici katalizörler** olarak kullanılan sütunlanmış killerin asitliği, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı gibi özelikleri zeolitlere benzemektedir. Aynı zamanda ucuz olmaları ve çevre kirliliğine neden olmadan tekrar kullanılabilmeleri nedeniyle klasik katalizörlere alternatif olarak kullanılmaktadırlar.

Çizelge 2.7 Sütunlanmış kilerin asit katalizörleri olarak kullanıldığı bazı reaksiyonlar (Lambert and Poncelet 1997, Kloprogge 1998)

Kraking-hidrokraking	Hidrokarbonkraking
Parafinlerin hidroizomerizasyonu	
Alkilasyon-dealkilasyon	Propen ile bifenil alkilasyon, Kümen ve izopropilnaftalin dealkilasyonları
Disproporsinasyon-transalkilasyon	1,2,4-trimetilbenzen, toluen, β-metilnaftalin disproporsinasyonu
Alkollerin dealkilasyonu, olefinlerin hidrasyonu	2-propanol, 1-bütanol, 1-pentanol, glikoz dealkilasyonları
Eter oluşumu	
Olefin izomerizasyonu	
Etilen oligomerizasyonu	
Fenollerin hidroksilasyonu	
Etilen hidroformillenmesi	
Metanolün hidrokarbonlara dönüşümü	

Petrokimya endüstrisinde uzun zincirli hidrokarbonların parçalanmasında **kraking katalizörü** olarak sütunlanmış killerin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Sütunlanmış killer üzerindeki bu kraking reaksiyonlarında daha çok bu killerin Brönsted asitliği rol oynar (Vaughan *et al*. 1979, 1981a, 1981b). Tennakoon *et al*. (1987) ve Gil *et al*. (2000a) 250 ^{O}C'a kadar düşük sıcaklıklarda işlenmiş SK'lerin çeşitli reaksiyonlarda özellikle de büyük moleküllü reaksiyonlarda etkili katalizörler olabileceğini göstermişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucu 500 ^{O}C'a kadar gerçekleştirilen hidrokarbon kraking reaksiyonlarında, SK zeolitlerden çok daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Jones, W. 1988). Ancak SK' lerin 500^{O}C'ın üzerinde termal kararlılıkları zeolitlerle karşılaştırıldığında daha düşüktür (Gil *et al*. 2000a). Bu sıcaklıklarda

Brönsted asit merkezlerinin kaybolması ve dehidroksilasyondan dolayı reaktifin dönüşümü hızlıca azalmaktadır (Vaughan *et al*. 1979, 1981a, 1981b). Bu nedenle $500^{O}C$'dan yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda SK' in katalitik etkinlikleri azaldığından kullanım alanları sınırlanmıştır. Petrol ya da kömür endüstrisinde genellikle 700 ^{O}C sıcaklık civarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda SK'ler tabakalar arası boşluk, yüzey alanı ve aktiviteleri kaybolduğu için yetersiz kararlılıktadırlar (Jones, W. 1988).

Şekil seçiciliğine dayanan en önemli katalitik işlemlerden biri toluenin metanol ile alkilasyonu ile *p*-ksilen üretimidir. Urabe *et al*. (1986) bu reaksiyonda Al-SK' in seçiciliğinin ZSM-*t* zeolitinden daha fazla olduğunu bulmuştur (Kloprogge 1998). Occelli *et al*. (1985b) sütunlanmış Na-montmorillonitin metanolün olefinlere dönüşümü için yüksek aktiviteye sahip olduğunu ve kraking katalizörü olarak kullanıldıkları zaman ise gaz yağı dönüşümü için kullanışlı olduklarını bulunmuştur. Bunun nedenini sütunlardan kaynaklanan asitlik ve mikrogözenekler olarak açıklamıştır.

Trimetilbenzeninin ayrışması (disproporsinasyonu) reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan SK' in Lewis/Brönsted asitlik oranının artması ile seçiciliğin arttığı gözlemlenmiştir. Brönsted asitliğinin artması ise izomerleşme reaksiyonlarının verimini arttırmaktadır (Kikuchi and Matsuda 1988). Ayrışma reaksiyonlarında SK' in katalizör etkinliğinin arttırılması kil üzerine az miktarlarda Pt ya da Pd yüklenmesi ve taşıyıcı gaz olarak hidrojen kullanılması ile sağlanabilir (Kloprogge 1998).

Alkilleme reaksiyonlarında özellikle metanol ile metilleme sonucu hidrokarbon eldesinde Zr ve Al sütunlanmış killer etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır. C_2-C_4 olefinlerin oluşumu için Zr-SK'in seçiciliği Al-SK' lerden daha yüksektir. Bunun nedeni Zr-SK'in daha dar tabakalar arası mesafeye sahip olmasıdır. Bu da olefinlerin aromatik hidrokarbonlara dönüşümünü engeller. Burch and Warburton (1986a, b) düşük yüzey alanlı Zr-SK'in yüksek yüzey alanlılara göre daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Bunun nedeni muhtemelen artan sütunların sayısıdır ki bu sütunlar asit merkezlerini bloke etmektedir (Kloprogge 1998).

Çeşitli kimyasal reaksiyonlarda SK'lerin **katalizör ve katalizör desteği** olarak kullanılması günümüzde de önemini korumaktadır. Birçok geçiş metalinin (Cr, Fe, Ti, Zr) polikatyonları ya da karışık Al-M sistemleri (M= Cr, Cu, Fe, Mo, Ru) ile sütunlaştırılan killerin katalitik etkinlikleri gittikçe daha da geliştirilmektedir. Böylece katalitik etkinlikleri arttırılan SK' ler hidrojenasyon-dehidrojenasyon, Fischer-Tropsch izomerleşmesi, hidrosülfürizasyon, seçimli katalitik indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmışlardır (Gil *et al*. 2000a). Bunların yanı sıra, Cu, Co, Mn, Mo, Rh, Pt ve V gibi metallerin katalizör desteği olarak SK' ler kullanılmış ve bu aktif fazın destek üzerine homojen dağılımı araştırılmıştır (Pines 1981). Modern sütunlanmış killer dolgu maddesi, jelleştirici, ve yoğunlaştırıcı olarak da kullanılırlar.

Purnell (1990) SK'in heterojen katalizör olarak kullanıldıkları temel reaksiyonları incelemiştir. Ding *et al*. (2001) Kloprogge'nin (1998) çalışmasının devamı olarak, farklı tipte metal oksit içeren SK'in adsorpsiyonu ve çeşitli reaksiyonlarında heterojen katalizör kullanılmaları üzerine çalışmışlardır. SK' lerin kimyasal sentezlerdeki katalitik uygulamaları Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Sütunlanmış killer Parkinson hastalığının tedavisinde kullanılan L-DOPA'nın sentezinde asimetrik katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu katalizör kil yüzeylerine rodyum kompleksinin homojen olarak bağlanması ile üretiliyor.

Çizelge 2.8 SK'lerin kimyasal sentezlerdeki katalitik uygulamaları (Dıng *et al*. 2001)

Reaksiyon	**Substrat/ ürün**	**SK katalizörü**	**Önemli parametreler**
Dehidrasyon	glikoz/formik asit, 4-oxopentanoik asit	Al-SK	Brönsted asitliği, gözenek boyutu 1–3 nm.
		Al-(ya da Cr- ya da Fe-) SK	
	1-feniletanol/3-oxo-2, 4-difenilpentan	Ti- SK	Güçlü asit merkezleri,geniş mikrogözenek yapısı (d(001) = 2,22 nm)
	2-propanol/propene, methanol/ hidrokarbonlar	Cr- SK	Brönsted asitliği
	Pentan-1-ol/pentenes	Al/ Al- SK	Proton içeriği
	methanol/hidrokarbonlar	Fe/ Cr- SK	Brönsted asitliği
	1-butanol/butene izomerleri	Ti- SK	Yüzey asitliği
Hidroksilasyon	fenol/dihydroksibenzenler	Ti- SK	Brönsted asitliği, çözücü tipi (metanol ya da aseton)
Ayrışma	propen/eten, 2-büten, 1-büten	Mo/Al- SK	Brönsted asitliği, Lewis asitliği, Mo aktif merkezler
	Toluene/ksilen, benzen	Cr-(ya da Al-, Zr-) SK	Güçlü Lewis asitliği, geniş makrogözeneklilik
Aromatik nitrasyon	Klorobenzen/ Paranitroklorobenzen	Fe-(ya da Cr- ya da Mn-) SK	Brönsted asitliği, geçiş metal oksit sütunları
Esterleşme	Asetik asit, 2-methoxyethanol/ 2-metoksietanol asetat	Al- SK	Lewis asitliği
Alkilasyon	bifenil, propen/mono-, di-, tri-, tetraalkil izomerler	Al- SK	Brönsted asitliği, partikül boyutu, Gözenek yapısı
	toluen, metanol/ksilen, Trimetilbenzenler	Al- SK, Ga/Al- SK	Brönsted asitliği
	benzen, propen/kümen	Al (ya da La)/Al- SK	Brönsted asitliği ve Lewis asitliği
İzomerizasyon	1-büten/izo-butan, izo-büten	Al-PILC	Brönsted asitliği
	Heptan/mono-dallanmış ve iki dallanmış izomerler	Pt/Al (ya da Zr)- SK, Pt/Zr, Al- SK	Brönsted asitliğinin güç ve miktarı, Başlangıç kilinin tipi
	Hekzanlar/2,2-(or 2,3-) dimetil-bütan, 2-metilpentan, *vb.*	Al (ya da Zr)-acid aktive- SK	Metalik ve asit merkezlerinin birleşmiş etkisi
Fischer–Tropsch sentezi	CO, H_2/yüksek izomerize hidrokarbonlar (dallanmış alkanlar ve iç alkenler)	Ru/Al- SK	Brönsted asitliği, içkelatlaşmış Al sütunları üzerine Ru yerleşmesi
Faz tranfer kataliz	*α-tosyloxyketon, NaN_3/ α-azidoketon* alkil bromür, NaN_3/ alkil azit	tetrametilamonyum bromür- SK	Reaktantlar tarafından kolay ulaşılabilen surfaktantların bulunması
Metan reform	CH_4,CO_2/gaz sentezi	Ni/La/Al- SK	Baziklik, mezogözeneklilik, Ni Partikül boyutu
Hidrojenasyon	benzen, ksilen, mesitilen/ siklohekzan, C8 sikloalkan	Pt (ya da Pd)/Al- SK	Geniş partikül boyutu, bimetallik (Pt-Pd) Kükürt zehirlenmesine karşı Yüksek kararlılık için yüklendi
	benzen/ siklohekzan	La/Ni/Al- SK, Ni/Al- SK	Ni yüklü, kalsinasyon sıcaklığı, Gözenek boyutu 0,58 nm' dan yüksek
Dehidrojenasyon	siklohekzan/benzen	Cr- SK	Geniş galeri yüksekliği
	kümen/α-metilstiren	Cr- SK	Lewis asitliği
		Fe/Cr- SK	Lewis asitliği, Fe/Cr oranı
Aromatizasyon	C3/benzen, C4/ksilen	Zn/Al- SK	Zayıf asitlik

SK'in bir diğer potansiyel uygulamaları da tarım kimyasalları için adsorplayıcı olarak kullanılmalarıdır. Pestisitlerin SK üzerine tutunmasıyla kontrollü salınımları mümkün olabilmektedir (Anonymous 1982). Bunlara ek uygulamalar Kloprogge (1998) ve Vaccari (1998) tarafından çevresel uygulamalar, termal yalıtkan, pigmentler, elektrotlar ve membran üretimi gibi alanlar olarak özetlenmiştir. Bir Al_2O_3-sütunlanmış montmorillonitin en üst tabakasının α-Al_2O_3 ile desteklenmesi ile mikrogözenekli membranlar üretilmiş, gaz ayırmalarında ve membran reaktörlerinde kullanılmışlardır (Vercauteren *et al*. 1996, Membrane technology 1996.). Petridis *et al*. (1996) grafit elektrotları üzerinde metal oksit SK filmi hazırlamak için basit bir yol bulmuş ve modifiye edilmiş alümina-SK elektrotların elektrokimyasını çalışmışlardır. Falaras *et al*. (2000b) asitle aktive olmuş Al-SK'lerden yapılan elektrotları incelemişlerdir.

Killer çevresel dost teknolojilerin kurulmasında sahip oldukları önemli özeliklerinden dolayı (düşük fiyat, çok geniş aralıkta çeşitli olarak hazırlanabilmeleri, katalitik miktarda kullanılmaları, çalışma ve kurulumundaki kolaylıklar, seçicilikleri gibi…) çok kullanışlı materyallerdir. SK'in sahip olduğu şekil seçici etkileri yüzünden yeni ve ilginç bir bakış açısı açması göz önüne alınarak Vaccari (1998) tarafından sütunlanmış katyonik ya da anyonik killerin hazırlanmaları ve özelikleri incelenmiştir. Adams (1987) sütunlanmış, katyon değiştirilmiş ve asitle aktiflenmiş montmorillonitlerin katalizör olarak laboratuar ya da endüstriyel boyutta sentetik organik kimyada kullanımını inceleyerek reaksiyon türleri, koşulları ve oluşan ürünleri ayrıntılarıyla özetlemiştir. Özet olarak doğal ve işlenmiş killer başlıca Brönsted ve Lewis asit katalizörü olarak kullanılırlarken, Diels-Alder reaksiyonları için de etkili bir katalizör olduğu belirtilmiştir. Adams (1987) killerin kullanıldığı reaksiyonları aşağıdaki ana başlıklar altında şöyle özetlemiştir.

1. Alkenlerin polimerleşme reaksiyonları
2. Alken epoksitleşmesi ve tetrahidrofuran (THF) türevlerinin sentezi
3. Eliminasyon reaksiyonları
4. Karbonil bileşiklerinin reaksiyonları
5. Alkollerin reaksiyonları
6. Aromatik bileşiklerin alkilasyon, açilasyon ve nitrolama reaksiyonları

7. Diels-Alder reaksiyonları

Pinnavaia (1983) tarafından da içkelatlaşmış killerin katalizör olarak kullanımı incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, endüstride katalizör ve adsorplayıcı olarak kullanılabilecek, gözenek yapısı kontrol edilebilen ve oldukça yüksek sıcaklıklara dek kararlı olan Al-sütunlanmış kil hazırlanması ve optimum hazırlama koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Literatüre dayanılarak, genişleyebilen tabakalı yapısına ve yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip olması nedeniyle montmorillonit minerallerinin sütunlanmış kil hazırlanması için uygun olduğu belirlenmiştir.

3.1 Kil Mineralinin Seçimi ve Sütunlanmış Kil Hazırlanması

Bu çalışmada, sütunlanmış kil hazırlanmasında kullanılacak montmorilloniti olabildiğince saf olarak elde edebilmek için ülkemizin Reşadiye/Tokat, Enez/Edirne, Çankırı, Kütahya, Ordu, Giresun ve diğer benzeri yörelerinden sağlanan değişik bentonitlere saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Bu bentonitlerle hazırlanan sulu süspansiyonlar uzun süre bekletilerek içerdikleri simektitlerin izolasyonu yapılmıştır. En saf ve miktar olarak en fazla simektit mineralinin Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. (ESAN)'dan sağlanan Reşadiye/Tokat bentonitinden elde edileceği sonucuna varılmıştır (Bozdoğan 1990). Bu nedenle Reşadiye bentonit yatağından alınan sarı-yeşil renkli bentonit materyal olarak seçilmiştir. Reşadiye bentonit yatağı Türkiye'nin en geniş sodyum bentonit yataklarından biridir. Bu bentonit su ile karıştırıldığında yüksek plastiklik göstermektedir. Şimdilerde, sondaj çamuru hazırlanmasında ve demir cevherini pelletleştirmek için kullanılmaktadır (Önal *et al.* 2003).

Al geçiş metalinin polikatyonları kullanılarak sütunlanmış kil hazırlanması ön görüldüğü için bu orijinal bentonitten alınan küçük miktarlarla çok sayıda saflaştırma işlemi yürütülmüştür. Bunun için yaklaşık 90g Reşadiye bentoniti, 90 L saf su ile mekanik olarak 5 saat karıştırıldıktan sonra bir hafta kendi haline bırakılmıştır. Bu süre sonunda hiç çökmeyerek süspansiyonda kalan sodyum simektit (NaS), diğer fazlardan

dekantasyonla dikkatli bir şekilde ayrılarak 5 gün daha bekletilmiştir. Böylece süspansiyonda kalan az ölçüdeki Ca-simektitlerin çökmesi sağlanmıştır. Saflaştırılmış NaS 35^{O}C'da kurutularak daha sonraki deneyler için polietilen torbalarda saklanmıştır. Bütün bu işlemlerden sonra başlangıç kiline göre % 42 (38 g) verimle saf NaS elde edilebileceği anlaşılmıştır. Böylece Reşadiye/Tokat bentonitin saflaştırılmasıyla elde edilen NaS materyal olarak seçilmiştir.

3.2 Sütunlanmış Kil Hazırlanması Sırasında Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Sütunlanmış killerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar; Sodyum hidroksit NaOH (Merck, Kod: 1.06462.1000) ve Alüminyum klorür hekzahidrat ekstra saf $AlCl_3.6H_2O$ (Merck, Kod: 1.01084.1000)

Katyon değiştirme kapasitesinin belirlenmesinde metilen mavisi (Merck, Kat. No: 6040) ve sülfürik asit H_2SO_4 (Merck, Kat. No: 713)

Yüzey asitliğinin ölçümünde kullanılan kimyasallar; Siklohekzan (ekstra saf) (Riedel-de Haen, Kod: 15329) ve n-bütilamin (analitik saflıkta) (Merck, Kod: 801539)

PH ölçümü için ORION 720A pH/ISE meter

Al-sütunlaşmış killerinin kalsinasyonu için PROTHERM PLF 120/7 (Honeywell DC1040 sıcaklık kontrol sistemli; Maksimum $1200\pm1\ ^{O}$C) Alser Teknik, Ankara, fırını kullanılmıştır.

DIJITAL WTB-BINDER ED115 (maksimum 300^{O}C) ve MMM Medcenter Einrichtungen GmbH ECOCELL 55 (maksimum 250^{O}C) etüvleri kullanılmıştır.

3.3 Al-Sütunlanmış Kilinin Hazırlanması

Sütunlanmış killerin gözenek boyut dağılımı; kilin doğasına, araya giren kimyasal maddenin tipine ve sentezleme koşulları olmak üzere 3 faktöre bağlıdır (Brindley and Sempels 1977). Bu koşullar değiştirilerek elde edilen sütunlanmış kilin adsorplama ve katalitik özelikleri değiştirilebilmektedir. Al- sütunlanmış kilinin oluşumuna tepkime koşullarının etkisini incelemek ve istenilen gözenekliliği elde etmek için aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

3.3.1 Keggin katyonun hazırlanması

Saflaştırılmış Reşadiye/Tokat bentonitinden Al-sütunlanmış killerin (Al-SK) yapılması için öncelikle 0,2M $AlCl_3.6H_2O$ çözeltisi üzerine kuvvetli karıştırıcı eşliğinde damla damla (1mL/dk) belli miktar 0,2M NaOH çözeltisi eklenmiş ve oda sıcaklığında 24 saat kuvvetli karıştırılarak yaşlandırılmıştır. OH^-/Al^{3+} molar oranının sütunlaşma üzerine etkisini incelemek için OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,0; 2,2 ve 2,5 olan 3 farklı keggin katyonu (KK) (hidratlaşmış hidroksi Al-polikatyonları, $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu şekilde yaşlandırılarak hazırlanan çözeltiler daima berrak görünümlü ve pH değerleri 4,2-4,4 arasındadır. Ancak bu pH aralığında Al^{3+} iyonları polihidroksimetal katyonu vermektedir. Literatürde oda sıcaklığında OH^-/Al^{3+}= 2,2 olan karışımda maksimum ölçüde KK oluştuğu ^{27}Al NMR ve küçük açılı X-ışını saçılması ile kanıtlanmıştır (Rausch and Bale 1964, Akitt 1989, Kloprogge *et al*. 1992). Keggin katyonun hazırlanması sırasında kullanılan hesaplamalar Ek de verilmiştir.

3.3.2 Sütunlanmış kil hazırlanması

Kütlece %1 NaM içerecek şekilde 5g saflaştırılmış kilden sulu süspansiyon hazırlanmış ve partiküllerin 2 μm'nin altına dağılabilmesi için arasıra karıştırılarak 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu kil süspansiyonunun pH değeri 9,6 olarak ölçülmüştür. Sürekli karıştırılan bu süspansiyon üzerine OH^-/Al^{3+} molar oranı belli olan keggin katyonu çözeltisinden NaM'in katyon değiştirme kapasitesinin (KDK= 1,30 mol kg^{-1})

belli bir katı (KDK'nin X katı ya da Y mmol Al^{3+}/1gkil) olacak şekilde damla damla (1mL/dk) eklenmiş ve oda sıcaklığında 24 saat sürekli karıştırılarak geleneksel metot (Occelli *et al*. 1983, Gil *et al*. 2000a) (kütlece %0,1-1,0 seyreltik kil süspansiyonu; 24 saat sütunlaştırma) uyarınca farklı sütunlaştırma koşullarında Al-sütunlanmış killeri (Al-SK) hazırlanmıştır (Figueras 1988, Lambert and Poncelet 1997, Salerno *et al*. 2001). Çökelti halindeki Al-sütunlanmış killer (Al-SK) süzülerek ayrıldıktan sonra damıtık su ile klorür iyonu içermeyene dek yıkanmıştır. Havada kurutulduktan sonra deneyler için plastik bir şişede saklanmıştır.

3.3.3 OH^-/Al^{3+} molar oranın sütunlaşmaya etkisinin incelemesi

Bölüm 3.3.1' de bahsedilen OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,0; 2,2 ve 2,5 olan 3 farklı keggin katyonu (KK) çözeltisi geleneksel metot uyarınca KDK' nin 2 katına eşdeğer miktarda (5mmol Al^{3+}/1gkil) kil süspansiyonu ile karıştırılarak 3 farklı sütunlanmış kil üretilmiştir. Bunlar havada kurutulmuş ve sırayla Al(2,0)2; Al(2,2)2 ve Al(2,5)2 olarak simgelenmiştir. Bu örnekler 24 saat 500 ^{O}C' da bekletilerek kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve sırayla Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500 ve Al(2,5)2-500 olarak simgelenmiştir. Literatürde OH^-/Al^{3+}= 2,2 olan karışımda maksimum ölçüde KK oluştuğu verildiğinden sütunlaşma koşullarının etkisi bu molar oran sabit tutularak hazırlanan örnekler üzerinde araştırılmıştır.

3.3.4 KDK' nin katlarına eşdeğer miktarda eklenen keggin katyonunun sütunlaşmaya etkisinin incelemesi

OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,2 iken yalnızca KDK' nin sırayla 0,5; 1; 2; 5 ve 10 katları (yani sırasıyla 1,2; 2,4; 5; 12; 24 mmol Al^{3+}/1gkil) geleneksel metot uyarınca kil süspansiyonu ile karıştırılarak 5 farklı sütunlanmış kil üretilmiştir. Bunlar havada kurutulmuş ve sırayla Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5 ve Al(2,2)10 olarak simgelenmiştir. Bu örnekler 24 saat 500 ^{O}C'da bekletilerek kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve sırayla Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500 ve Al(2,2)10-500 olarak simgelenmiştir.

3.3.5 Kalsinasyon sıcaklığının sütunlaşmaya etkisinin incelemesi

Geleneksel metot uyarınca OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,2, KDK' nin de 2 katı (5mmol Al^{3+}/1gkil) Al(2,2)2 olarak hazırlanan sütunlaşmış kil kalsinasyon işleminin sütunlaşma olayına etkisini incelemek için 100 ile 900 ^{O}C arasında farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutuldu. Bu örneklerde sırasıyla Al(2,2)2-100; Al(2,2)2-200;…; Al(2,2)2-900 olarak simgelenmiştir.

3.3.6 Kil süspansiyonunun derişiminin sütunlaşmaya etkisinin incelemesi

Buraya kadar hazırlanan tüm örnekler %1'lik seyreltik kil süspansiyonu oluşturularak hazırlanmıştır (Occelli *et al*. 1983, Gil *et al*. 2000a). Derişik kil süspansiyonunun pileleştirme koşullarına etkisini incelemek amacıyla kütlece %5'lik sulu kil süspansiyonundan D-Al(2,2)2 hazırlanmıştır. Bu örnekte yine 24 saat 500 ^{O}C'da kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur [D-Al(2,2)2-500].

Buraya kadar farklı sentezlenme koşullarında örneklerin kalsinasyonları da dahil toplam 25 adet Al-sütunlanmış kil hazırlanmıştır.

3.4 Kullanılan Yöntemler

3.4.1 Kimyasal analiz (KA)

Orijinal bentonit ve bunun saflaştırılması ile elde edilen NaS örnekleri silikatlara uygulanmakta olan standart yöntem uyarınca bir Hitachi Z-8200 atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) ile analiz edilmiştir (Ewing 1975). Göz açıklığı 0,149 mm olan elekten tümü geçecek şekilde öğütülen bentonitten alınan bir örnek sıcaklığı 105 ^{O}C'a ayarlanmış bir etüvde sabit tartıma getirilmiştir. Belli kütledeki örnek 1000 ^{0}C'da 2 saat tutulduktan sonra tartımla belirlenen azalma kütle kaybı olarak (KK) olarak alınmıştır.

Geriye kalan örnekler içindeki SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, Na_2O ve K_2O'in kütle yüzdeleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

3.4.2 Partikül boyut dağılımı (PBD)

Orijinal bentonit ve saflaştırılmış NaS örneklerinin hacimsel partikül boyut dağılım eğrileri bir mastersizer (Malvern Instruments Model Micron, UK) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Örnekler 24 saat suda bekletilerek suda iyice dağılmaları sağlanmıştır (Yariv and Lapides 2003).

3.4.3 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Orijinal bentonit ve saflaştırılmış NaS örnekleri altın kaplı bir enerji ayıran X-ışınları analizi EDS (Energy Dispersive X-Ray Analysis) yapabilen değişken basınçlı taramalı elektron mikroskobuyla SEM-LEO 435 VP (Variable Pressure Scanning Electron Microscope) incelenmiştir.

3.4.4 Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA)

DTG-60H SHIMADZU (Simultaneous DTA-TG Apparatus) cihazı kullanılarak 10 ^{O}C dk^{-1} ısıtma hızıyla 30^{O}C ile 1000^{O}C sıcaklık aralığında, 100 ml/dk akış hızındaki azot atmosferinde, platin hücrede NaS ve Al(2,2)2 örneğinin DTA ve TGA eğrileri belirlenmiştir. DTA sırasında inert madde olarak 1050 ^{O}C' da kalsine edilmiş kuars içermeyen α-Al_2O_3 kullanılmıştır.

3.4.5 Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR)

Mattson 1000 FTIR spektroskopisi kullanılarak dalga sayısı 400 – 4000 cm^{-1} aralığında örneklerin spektrumları alınmıştır. Tüm örnekler KBr ile homojen olacak şekilde karıştırılmış ve karışımdan 50 – 100 mg alınarak 10 ton cm^{-2} basınç altında disk hazırlanarak FTIR spektrumları çekilmiştir.

3.4.6 X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Örneklerin XRD izleri dalga boyu λ=0,15418 nm olan CuK_α ışınlarının birinci mertebeden (n=1) parıldama açıları ve 0,02 step aralığında Rikagu marka R_{max} 2200 model X-ışınları difraktometresi ile belirlenmiştir. Bentonit içinde bulunan kil mineralleri ya da kil dışı minerallerin yüzeylerinden parıldayan ışınların şiddetini, parıldama açısının 2 katına eşit olarak verilen bağıl parıldama şiddetlerine ait piklerin yer ve yükseklikleri standartlarla kıyaslanarak mineralojik analiz yapılmıştır. Piklerin maksimumlarına karşılık gelen 2θ açıları grafikten okunarak, $2dSin\theta=n\lambda$ şeklindeki Bragg denklemi yardımıyla düzlemler arasındaki d uzaklıkları hesaplanmıştır (Brindley and Brown 1980). Her mineral için karakteristik olan Miller indisleri hkl, örneğin 001 yüzeyleri arasındaki d uzaklıkları yardımıyla kil mineralleri birbirinden ayırt edilebilmektedir.

3.4.7 Katyon değiştirme kapasitesi (KDK)

Sütunlanmış kil hazırlanması sırasında kil tabakalarının arasında bulunan Na^+ ve Ca^{2+} gibi küçük iyonlar iyon değişimi ile daha büyük hacimli tabaka açıcı iyonlarla yer değiştirirler. Bu nedenle, kil mineralinin katyon değiştirme kapasitesinin, istenilen gözenek yapısına sahip SK hazırlanabilmesi için yeterince yüksek olması gerekmektedir. Orijinal Reşadiye bentoniti ve onun zenginleştirilmesiyle elde edilen yüksek saflıktaki NaS' in katyon değiştirme kapasitesi Metilen Mavisi yöntemi ile yapılmıştır (Hang and Brindley 1970, Rytwo *et al.* 1991, Yu *et al.* 2000). Orijinal

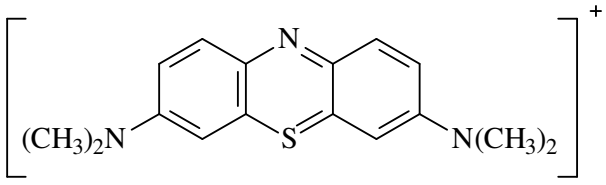
bentonite ilişkin KDK'nin özellikle bentonit içindeki simektit minerallerinden kaynaklandığı varsayılmıştır (Önal *et al.* 2003). Zeolit, illit gibi diğer kil dışı minerallerinin KDK' leri ihmal edilebilecek kadar düşüktür.

Kil örneğinden 2 g alınmış 300 mL su ile süspansiyon haline getirildikten sonra 1 gece bekletilmiştir. Süspansiyonun pH' ı 2,5-3,8 arasında kalacak şekilde 0,1 N H_2SO_4 çözeltisi eklenmiştir. Süspansiyon 10-15 dakika daha karıştırıldıktan sonra pH'ı yeniden ölçülmüştür. Eğer değişim gözlenmiş ise yeniden pH ayarlaması yapılmıştır. Oluşan süspansiyon 0,01 N metilen mavisi çözeltisi ile iyon değişimi tamamlanana kadar sürekli karıştırılarak titre edilmiştir. İyon değişiminin tamamlandığı süspansiyondaki suyun maviye boyanmasından anlaşılmıştır. KDK aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmıştır.

$$KDK(meg/100g)=(NV/m)100=(0,01V/2)100=0,5V \quad (3.1)$$

N=metilen mavisinin normalitesi
V=titrasyonda harcanan metilen mavisinin hacmi
m=alınan kuru madde miktarı

Metilen mavisinin formülü ve mol kütlesi aşağıda verilmiştir (Önal 1997).



Cl^- , M=319,86 g mol^{-1}

3.4.8 Azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu

Adsorpsiyon deneyleri yüksek vakum sistemine bağlı olarak kurulmuş volumetrik bir adsorpsiyon aygıtında gerçekleştirilmiştir (Sarıkaya and Aybar 1978). Adsorpsiyon işlemine başlamadan önce kil örnekleri vakum altında 100 ^OC'da 2 saat ısıtılmıştır. Bu işlemler ile örnekler üzerindeki adsorplanmış su ve diğer gazlar uzaklaştırılmıştır.

Adsorpsiyon aygıtı içindeki hava vakum uygulanarak boşaltılmıştır. Yaklaşık olarak 2-3 g arasında alınan numuneler adsorpsiyon hücresine, adsorpsiyon hücresi ise devar kabı içine konulmuş sıvı azota daldırılarak sıcaklık dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyona başlanmıştır.

Adsorpsiyon için balondan alınan azot gazının belli sıcaklık ve hacimdeki basıncı (p_1) olup manometreden okunmuştur. Bu gazın bir kısmı gerekli musluklar kullanılarak adsorpsiyon hücresine gönderilmiştir. Varsa geri kalan gazın aynı hacim ve sıcaklıktaki basıncı (p_2) yine aynı manometreden okunmuştur. Okunan basınçlar kullanılarak ideal gaz denklemi yardımıyla örnek üzerine gönderilen azot gazının miktarı belirlenmiştir. Adsorpsiyon basıncını (p) gösteren manometredeki basıncın sabit kalmasından adsorpsiyon dengesinin kurulduğu anlaşılmıştır. Bu anda okunan basınç (p) adsorpsiyon denge basıncı olarak alınmıştır. Tüm işlemler tersine çevrilerek desorpsiyon işlemine geçilmiştir. Desorpsiyon sırasında sistemden geri çekilen gazın aynı sıcaklık ve hacimdeki basıncı ve denge basıncı sırayla ilgili manometrelerden okunmuştur. Orijinal ve saflaştırılmış Reşadiye/Tokat bentonitleri yanında 25 adet Al-SK üzerinde azotun 77K`deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri belirlenmiştir.

Denge basıncı (p) adsorpsiyon ilerledikçe yükselirken, desorpsiyon ilerledikçe ise düşmektedir. Azotun normal kaynama noktası olan 77K'deki buhar basıncı p^0 olmak üzere denge basıncının buhar basıncına oranı ($x=p/p^0$) bağıl denge basıncı olarak tanımlanmaktadır.

Gaz büretinin hacmi 106 cm^3, ortam sıcaklığında kalan ölü hacim 18 cm^3 ve 77K`deki sıvı azot içinde kalan ölü hacmi ise 9 cm^3 olan adsorpsiyon cihazında adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden yararlanılarak her denge basıncında katı üzerinde adsorplanmış olarak bulunun azotun molar miktarı (n_i) hesaplanmıştır.

Her adsorpsiyon basamağı sonunda yani örnek üzerine her gaz gönderme işlemi sonunda, ya da her desorpsiyon basamağı sonunda, yani örnek üzerinden her gaz çekme

işlemi sonunda katı üzerine tutunmuş olarak kalan azotun n_i molar miktarı mol denkliği yardımı ile bulunur. Örneğin $25^{O}C$ ortam sıcaklığına göre yazılan n_i

$$n_i = n_{i-1} + 5{,}71\times10^{-6}\times(\Delta p) - 2{,}84\times10^{-6}\times(p_i - p_{i-1}) \qquad (3.2)$$

eşitliğinden yararlanılarak bulunur. Ortamın sıcaklığı değiştikçe değişen katsayılar yeniden hesaplanır.

Buradaki, $\Delta p=p_1-p_2$ olup adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarında her basamak için hacmi sabit tutulan büretteki gazın ilk ve son basınçlar arasındaki farkı, p_i ve p_{i-1} sırası ile i ve i-1 basamaklarındaki denge basıncının, n_{i-1} ise bir önceki basamak sonunda katı üzerinde tutunmuş olan maddenin molar miktarını göstermektedir.

Mol denkliğindeki n_{i-1} olarak gösterilen 1. terim her basamak sonunda adsorpsiyon ve desorpsiyonda bir önceki basamak sonunda katı üzerinde kalan azotun toplam molar miktarını; 2. terim adsorpsiyon olayında katı üzerine gönderilen azotun molar miktarını, desorpsiyon olayında ise katı üzerinden çekilen azotun molar miktarını; 3. terim ise adsorpsiyon ve desorpsiyon olayında ölü hacimde kalan azotun molar miktarını göstermektedir.

Tüm örneklerin birer gramında adsorplanmış halde bulunan azotun molar miktarı (n/mol g^{-1}) bağıl denge basıncına $x=p/p^0$ karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri çizilmiştir. Brunauer sınıflandırmasına göre 2. tür adsorpsiyon izoterminin $0{,}05<p/p^0<0{,}35$ aralığı kullanılarak çizilen Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi uyarınca özgül yüzey alanları belirlenmiştir (Brunauer *et al.* 1938, Sarıkaya 1981, Gregg and Sing 1982, Sarıkaya *et al*. 1989). Bağıl denge basıncı $p/p^0=x$ ve bu bağıl denge basıncında adsorplayıcının 1 gramında tutunmuş olan azotun molar miktarı n olmak üzere çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET denklemi

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} x \qquad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_m 1g adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküller olarak kaplanması için gerekli madde miktarı olup tek tabaka kapasitesi denir. Bu tabakanın oluşması sırasındaki ısı alışverişine bağlı bir sabit C ile gösterilmiştir. Denel sonuçlardan $0,05<x<0,35$ arasındaki $x/n(1-x)$ değerin x bağıl basıncına karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kayması için yazılan iki denklemin ortak çözümünden n_m tek tabaka kapasitesi ve C sabiti bulunur. Bazı örnekler için çizilen doğrunun kayması sıfırdır. O zaman $1/n_mC=0$ olduğu için C sabiti çok büyük bir değere sahiptir. Buna göre $C-1/n_mC$ değerinde, 1 ihmal edileceğinden eğim $1/n_m$ olarak alınmıştır. Her iki durumda da tek tabaka kapasitesi n_m hesaplamıştır.

Tek tabakanın alanı, adsorplayıcının 1g'nın sahip olduğu alana eşittir. Monomoleküler tabakadaki bir azot molekülünün kapladığı alan $a_m=16,2x10^{-20}$ m^2 ile n_mL molekül sayısının çarpımından özgül yüzey alanı

$$A/m^2\ g^{-1}=n_mLa_m= n_m(6,02x10^{23})x(16,2x10^{-20}) \qquad (3.4)$$

olarak hesaplanmıştır.

Desorpsiyon izotermi bağıl denge basıncı p/p^0 yaklaşık 0,3-0,4 aralığında olana dek adsorpsiyon izoterminden faklı bir yol izlerken, bu bağıl denge basıncından daha düşük basınçlarda adsorpsiyon izotermiyle çakıştığı görülmektedir. Desorpsiyon izotermi mikro- ve mezogözeneklerin toplam özgül hacmi (V/cm^3g^{-1}) yanında mezogözenek boyut dağılımının (V-r) belirlenmesinde kullanılmaktadır (Gregg and Sing 1982, Sarıkaya *et al*. 1989). Mikro- ve mezogözeneklerin toplam hacmi olan toplam özgül hacmin (V) bulunmasında, n herhangi bir p/p^0 bağıl denge basıncında katı üzerinde desorplanmadan kalan madde miktarıyla, V_s azotun molar hacminin çarpılmasından hesaplanır.

$V=V_s\ n$ (3.5)

Azotun molar hacmi V_s=34,65 $cm^3\ mol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Herhangi bir p/p^0 bağıl denge basıncında r mezogözenek yarıçapı olmak üzere kılcal yoğunlaşmadan gelen boşluğun yarıçapı r_k (kelvin yarıçapı) ile t tabaka kalınlığının toplamına eşittir.

$$r = r_k + t = -\frac{2\sigma VCos\ \theta}{RT\ \ln(p/p^0)} + t \quad (3.6)$$

Buradaki σ ve θ sırasıyla sıvı azotun T sıcaklığındaki yüzey gerilimi ve değme açısı olup, azotun normal kaynama sıcaklığı T=77 K'de σ=8,85 dyn cm^{-1} dir. Sıvı azot yüzeyi tam ıslatan sıvı olup $\theta \cong 0$ olduğundan cos θ=cos 0=1 dir.

t tabaka kalınlığı denel yoldan belirlenirken $t/n_m=0,735/[\ln(p^0/p)]^{1/3}$ bağıntısı son bağıntıda yerine konularak mezogözenek yarıçapı r hesaplanır.

$$r\ /\ nm\ = \frac{0,952}{\ln(p^0/p)} + \frac{0,735}{[\ln(p^0/p)]^{1/3}} \quad (3.7)$$

Yarıçapı 10 nm' den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 1 ile 25 nm arasında olanlar mezogözenek, 25 nm' den büyük olanlar ise makrogözenek olarak tanımlanmıştır. Buna göre yarıçap 25 nm olduğunda mikro- ve mezogözeneklerin tam olarak dolduğu kabul edilir. Bu r=25 nm yukarıdaki bağıntıda yerine konularak bu gözeneklerin dolu bulunduğu bağıl denge basıncı p/p^0=0,96 olarak hesaplanmıştır. Desorpsiyon izoterminden p/p^0=0,96 daki katı üzerinde desorplanmadan kalan azotun molar miktarı $n_{0,96}/molg^{-1}$ olarak okunmuştur. Toplam gözenek hacmi tüm örnekler için

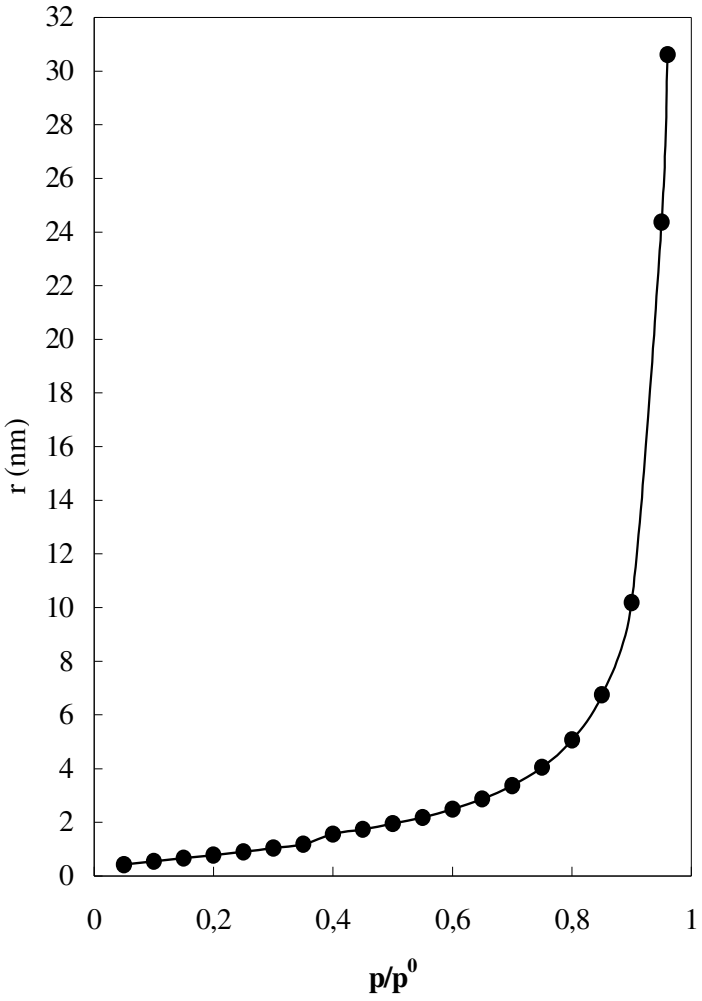
$V/cm^3\ g^{-1} = 34,65\ n_{0,96}$ (3.8)

hesaplanmıştır.

Azot için farklı p/p^0 bağıl denge basıncındaki denel yoldan belirlenen r değerleri tablo şeklinde Çizelge 3.1'de ya da Şekil 3.1'de görüldüğü gibi grafiksel olarak verilmiştir.

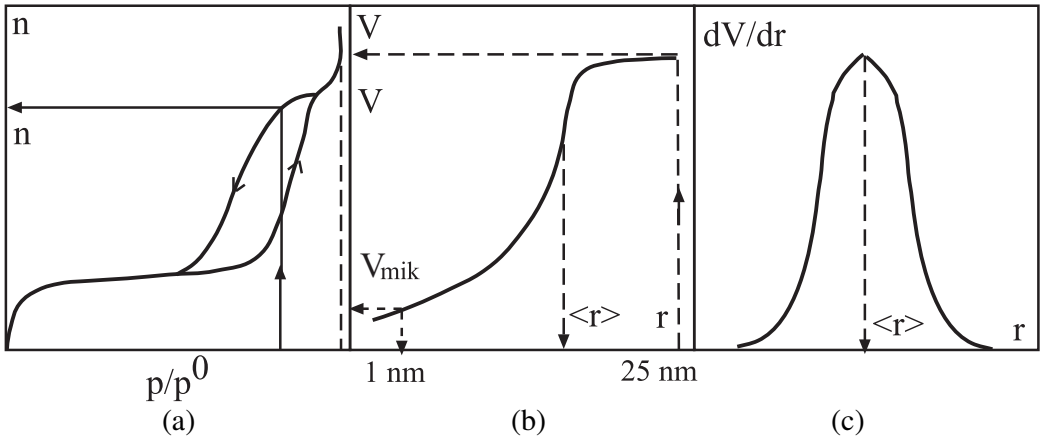
Çizelge 3.1 Azotun yarıçapının bağıl denge basıncı ile değişimi için denel yoldan belirlenen değerler (Gregg and Sing 1982)

p/p^0	r (nm)	p/p^0	r (nm)
0,05	0,42	0,55	2,185
0,10	0,54	0,60	2,49
0,15	0,66	0,65	2,87
0,20	0,78	0,70	337
0,25	0,9	0,75	4,05
0,30	1,04	0,80	5,07
0,35	1,19	0,85	6,75
0,40	1,56	0,90	10,19
0,45	1,74	0,95	24,37
0,50	1,945	0,96	30,62



Şekil 3.1 Azot için yarıçapın bağıl denge basıncı ile değişimini gösteren r eğrisi

Tüm örneklerin mikro ve mezogözenek toplam hacmini hesaplamak için her bir örneğin 77 K'deki (n-p/p^0) desorpsiyon izotermleri üzerinden alınan p/p^0 değerlere karşılık gelen n değerleri V=34,65 n bağıntısında yerine konularak mikro- ve mezogözeneklerin toplam hacimleri (V/cm^3g^{-1}) hesaplanmış ve V-r eğrileri yanında (dV/dr)-r mezogözenek boyut dağılımı eğrileri de çizilmiştir. Bu eğriler şematik olarak Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



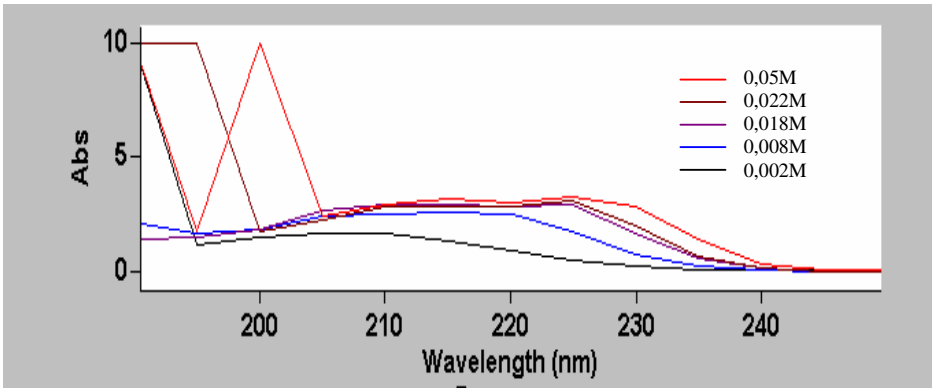
Şekil 3.2 Azotun desorpsiyon izoterminden bulunan mezogözenek boyut dağılımı eğrileri;
a) Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) V-r gözenek boyut dağılımı eğrisi, c) (dV/dr)-r gözenek boyut dağılımı eğrisi (Sarıkaya 1997)

Bu eğrilerden r=1 nm iken V_{mik} özgül mikrogözenek hacmi, r=25 nm iken ise V özgül gözenek hacmi yani toplam mikro- ve mezogözenek hacmi okunur. $V_{mez}=V-V_{mik}$ farkı alınarak da özgül mezogözenek hacmi hesabına geçilmiştir. Bağıl denge basıncı $p/p^0=0,96$ değerine karşılık gelen n değerinden hesaplanan özgül mikro-ve mezogözenek hacmi ile bu eğrilerden bulunan özgül mikro-ve mezogözenek hacmi değerleri yaklaşık aynıdır. Bu $p/p^0=0,96$ değerinde mezogözenekleri dolduran azotun sıvı halde olduğu varsayılmıştır. Aynı zamanda V-r gözenek boyut dağılımı eğrisinin türevinden bulunan <r> ortalama mezogözenek yarıçap değerleri hesaplanarak örnek içinde hangi yarıçapa sahip mezogözeneklerin fazla olduğu söylenmiştir.

3.4.9 n-Bütilamin adsorpsiyonu

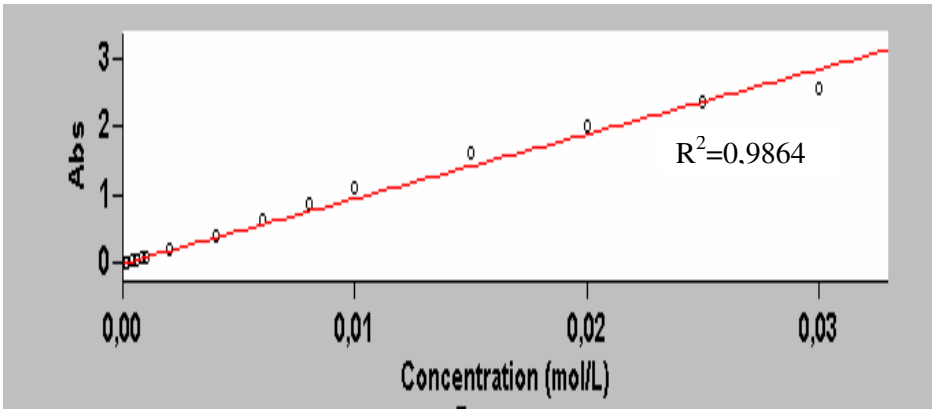
Yüzey asitliği ölçümü n-bütilaminin siklohekzandaki çözeltiden adsorpsiyonuna dayanılarak bir UV-VIS Spektrofotometre (Varian, Cary 50) kullanılarak yapılmıştır (Ceylan ve Sarıkaya 1989, Campelo *et al.* 1983, Parida *et al*. 1995, Mishra and Parida 1997, Alemdaroğlu *et al.* 2003, Demir 2002). n-bütilaminin maksimum absorbans verdiği dalga boyunu seçmek için 0,002M ile 0,05M aralığında siklohekzanda hazırlanan 5 farklı konsantrasyonu 190nm ile 500,1nm aralığında taratılmıştır. Bu

konsantrasyonların seçimi deney için hazırlanan çözelti konsantrasyonu aralığında olmasına dikkat edilmiştir. n-bütilamin' in değişen konsantrasyon ile absorbanslarının en kolay okunabileceği maksimum dalga boyu λ_{max}=230nm olarak seçilmiştir. Bu konsantrasyonlarda dalga boyu ile absorbansların değişimi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3 0,002M ile 0,05M aralığındaki n-bütilamin çözeltilerinin UV-VIS Spektrofotometrede dalga boyu ile absorbanslarının değişimi

Bu maksimum dalga boyunda 1,0x10^{-4}M ile 3x10^{-2}M aralığında olan 15 farklı derişimli siklohekzanda çözülmüş n-bütilaminin çözeltilerinin absorbansları derişime karşı grafiğe geçirilerek Şekil 3.4'de verilen bir çalışma grafiği elde edilmiştir.



Şekil 3.4 n-bütilaminin siklohekzandaki 1,0x10^{-4}M ile 3x10^{-2}M konsantrasyonu aralığında λ_{max}=230nm de çizilen çalışma grafiği

Tüm örneklerin yüzey asitliğinin ölçümü için maksimum adsorpsiyon dalga boyunda (λ_{max}=230nm) ve Lambert-Beer kanunun uyduğu çözelti konsantrasyonu aralığında şu yöntem izlenmiştir. Her bir deney için 14 adet 10 mL'lik test tüpleri alınarak içlerine 0,1g kil konulmuştur. Bu örneklere 0,5 mL siklohekzan ilave edilip tüplerin ağızları kapatılmıştır. 30 ^{O}C'da 72 saat kımıldatmadan bekletilip siklohekzanla doyurma işlemi yapılmıştır. Bu süre sonunda üzerlerindeki siklohekzanın aşırısı bir damlalık yardımıyla alınarak geri kalanı 45 ^{O}C'da 1 saat etüvde tutularak uzaklaştırılmıştır. Etüvden çıkan tüpler soğuduktan sonra $2{,}0x10^{-3}$M ve $22{,}0x10^{-3}$M aralığındaki farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerden 10'ar mL eklenip hemen ağızları kapatılmıştır. Adsorpsiyon dengesinin kurulması için 25 ^{O}C'da 72 saat mekanik olarak çalkalanmışlardır. Bu süre sonunda dengeye gelen çözeltilerin absorbansları çalışma grafiği üzerinden ölçülerek adsorplanmadan kalan n-bütilamin konsantrasyonları belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Orijinal Bentonit ve Yüksek Saflıktaki Simektitin (NaS) Karakterizasyonu

Al-sütunlandırılmış kil hazırlanması için kullanılmasına karar verilen orijinal Reşadiye/Tokat bentonitinin ve bunun saflaştırılması ile elde edilen sodyum simektitin (NaS) karakterizasyonu için X-ışınları difraksiyonu (XRD), kimyasal analiz (KA), partikül boyut dağılımı (PBD), elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA), katyon değiştirme kapasitesi (KDK) tayini, azot adsorpsiyon-desorpsiyonu, özgül yüzey alanı (A) tayini, özgül mikro-mezogözenek hacmi (V) tayini ve yüzey asitliği (n_m) tayini teknikleri uygulanarak inceleme yapılmıştır. Böylece, seçilen bentonitin mineralojisi yanında ayrılan simektitin türü ve saflık derecesi belirlenmiştir.

4.1.1 Kimyasal analiz (KA)

Çizelge 4.1 incelendiğinde orijinal Reşadiye bentonitindeki CaO yüzdesinin Na_2O yüzdesine yakın olmakla beraber daha büyük olduğu görülmektedir. Seyreltilmeyle bir kısmının kalıcı süspansiyon vermesi ve bir kısmının çökme göstermesi bu orijinal bentonit örneğinin bir ara bentonit (NaCaB) olduğunu göstermiştir. Saflaştırılma ile kil içinde bulunan CaS ve karbonatların çökmesinden dolayı CaO yüzdesinin oldukça azaldığı, içerisinde daha fazla NaS minerali olan süspansiyon elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.1 Orijinal bentonitin ve saf NaS' in kimyasal analizi (Önal *et al*. 2003)

	Bileşen:	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
Orjinal	Kütlesel%:	62,60	16,65	3,44	0,29	3,37	1,63	2,59	0,98	8,45
NaS	Kütlesel%:	61,97	19,73	4,74	0,22	0,91	2,40	2,58	0,38	7,08

Saflaştırılmış bentonitten 2g alınarak 300 mL saf su ile süspansiyon haline getirilmiştir. Yaklaşık 1 gün sonra ölçülen pH değeri 9,9'dır. Bu durum NaS zayıf baz özeliğinde olduğunu göstermektedir.

Saf NaS' in kimyasal analiz sonuçlarından birim hücrenin kimyasal formülü belirlenmiştir (Moore and Reynolds 1997). Bu yöntem yalnızca saf simektitlere uygulanabilir. Buna göre, ideal bir TOT (2:1) tabakasının formülü $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ şeklindedir. Yapı aydınlatılırken gözenek suyunun göz önüne alınmasına gerek olmamaktadır. İdeal simektit mineralinin birim hücresinde 8'i tetrahedron katmandan 3'ü de oktahedron katmandan gelmek üzere toplam 11 tane oksijen atomu vardır. Bu 11 oksijenin değerliği 22 dir. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi metal oksitlerin kütle yüzdelerinden çıkarak birim hücre katyon yükleri şöyle hesaplanmıştır.

$E=M/z^+$ E: Birim katyon başına eşdeğer molar kütle (4.1)
M: Metal oksidin molar kütlesi
z^+: Katyon yükü

$n_{F+}= K/E$ K: Kütle yüzdesi (4.2)
n_{F+}: Katyonun molar yük miktarı (Faraday sayısı)

Normalizasyon faktörü (Bir faraday negatif yük başına düşen eşdeğer kütle miktarı) = Toplam n_{F+} / (11x2) (4.3)

nF (birim hücre başına katyon yük miktarı) = Her bir katyonun n_{F+}/normalizasyon faktörü (4.4)

x (mineralin formülünü yazmak için gerekli katyon yükü)=nF/z^+ (4.5)

Çizelge 4.2 Saf NaS' in kimyasal formülünün bulunması

Oksit	K %Kütle	M($gmol^{-1}$)	Yük (z^+)	E($gmol^{-1}$)	n_{F+}(F)	nF,for (F)	x=nF/z^+
SiO_2	61,97	60,084	4	15,021	4,126	15,871	3,968
TiO_2	0,22	79,947	4	19,986	0,011	0,042	0,011
Al_2O_3	19,73	101,959	3x2	16,993	1,161	4,467	1,489
Fe_2O_3	4,74	159,691	3x2	26,615	0,178	0,685	0,228
MgO	2,4	40,304	2	20,152	0,119	0,458	0,229
CaO	0,91	56,079	2	28,039	0,032	0,125	0,062
Na_2O	2,58	61,979	1x2	30,989	0,083	0,320	0,32
K_2O	0,38	94,195	1	47,097	0,008	0,031	0,031
				toplam=	5,719	Toplam=22	
				toplam/22=	0,26		

Normalizasyon faktörü

Kimyasal formülü yazmak için önce oktahedrondaki Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Mg^{2+} katyonları yerleştirilir. Bu katyonların toplamı ideal formülde olduğu gibi en fazla 2 olmalıdır. Eğer bu değerden yüksek ise fazla olan Al tetrahedrona yerleştirilir. Benzer şekilde tetrahedron birim hücrede de en fazla 4 tane Si atomu bulunmalıdır. Eğer bu sayıdan fazla ise dışardan silisyum kaynağı olabilecek kil dışı minerallerin varlığından söz edilebilir. Bu örnekte görüldüğü gibi bu son iki durumda yoktur. Oktahedron tabakadaki Al^{3+}'nın tabaka yüküne katkısı 1,489x3=4,467'dir. Benzer şekilde her katyon için bu katyonların katman yüküne olan katkısı tek tek hesaplanır ve bunların toplamı +5,652'dir. Bu değerden 3 oksijene ait 6 yükü çıkararak oktahedron tabaka yükü +5,652-6=-0,347 şeklinde hesaplanır. Aynı şekilde değişebilen katyonların yük toplamı +0,476, tetrahedronda yalnızca Si atomu olduğundan tetrahedron katman yükü de (4x3,968)-16= -0,129'dır. Oktahedron ve tetrahedron katmanlarının toplam yükü -0,347-0,129= -0,476'dır. Bu değer değişebilen katyonların yüküne eşit olduğuna göre yük denkliği sağlanmıştır.

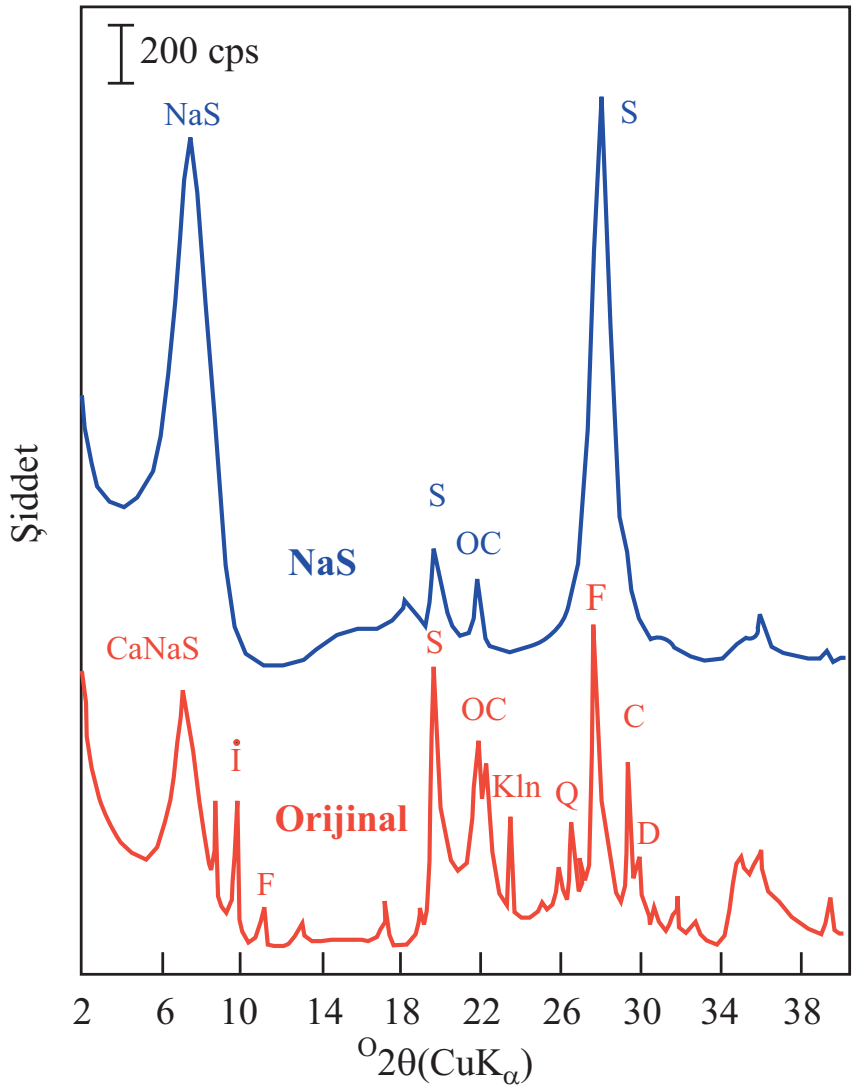
NaS'in birim hücresinin kimyasal formülü aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.

$(Ca^{2+}_{0,062}\ Na^{+}_{0,320}\ K^{+}_{0,031})\ (Al^{3+}_{1,489}\ Fe^{3+}_{0,228}\ Ti^{4+}_{0,011}\ Mg^{2+}_{0,229})\ (Si^{4+}_{3,967}\ O_{10})\ (OH)_2$

4.1.2 X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Orijinal bentonitin ve ondan saflaştırılarak elde edilen NaS'in XRD desenleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Buradaki 2θ değerleri kil mineralleri için literatürde verilen standart XRD desenleri ile kıyaslandığında hangi minerale ait pikler olduğu kesinleştirilmiştir. Orijinal bentonite ilişkin X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde $2\theta=7^{O}$ civarında ana kil mineraline ait olan simektit (S) pikinin varlığı görülmektedir. Bu pike ait tabakalar arası uzaklığın d(001)=1,24 nm olduğu Bragg denkleminden hesaplanmıştır. XRD ve KA sonuçları birleştirildiğinde orijinal bentonitin sodyumca zengin bir ara bentonit olduğu ve ana kil minerali olarak da (Ca-NaM) bulunduğu anlaşılmıştır. Orijinal bentonitin ikincil kil minerali olarak $d(001)=9^{O}$ civarında illit (İ), kil dışı mineraller olarak ise opal-C (OC), kuars (Q), feldispat (F), kalsit (C), dolomit (D) ve klinoptilolit (Kln) içerdiği XRD desenlerinden görülmektedir.

XRD piklerinin yüksekliği kil içindeki minerallerin miktarıyla orantılıdır. Simektit pikinin geniş olması ise kristallenmenin çok iyi olmadığını gösterir. Saf bentonitin XRD desenleri incelendiğinde ana kil minerali pikinin keskinleşerek şiddetinin arttığı görülmektedir. $2\theta=7,5^{O}$'da d(001)=1,186 nm olarak ölçülmüştür. Orijinal bentonit saflaştırma ile büyük ölçüde kil dışı minerallerden ve özellikle de illit mineralinden temizlenmiştir. Ancak içinde çok az ölçüde opal-C bulunmaktadır. Saflaştırma işlemi tabaka kalınlığının düşmesine neden olmuştur. Yani NaM miktarı artmıştır. $2\theta=27,7^{O}$'deki keskin pik ise yine simektitin 005 yansımasıdır.

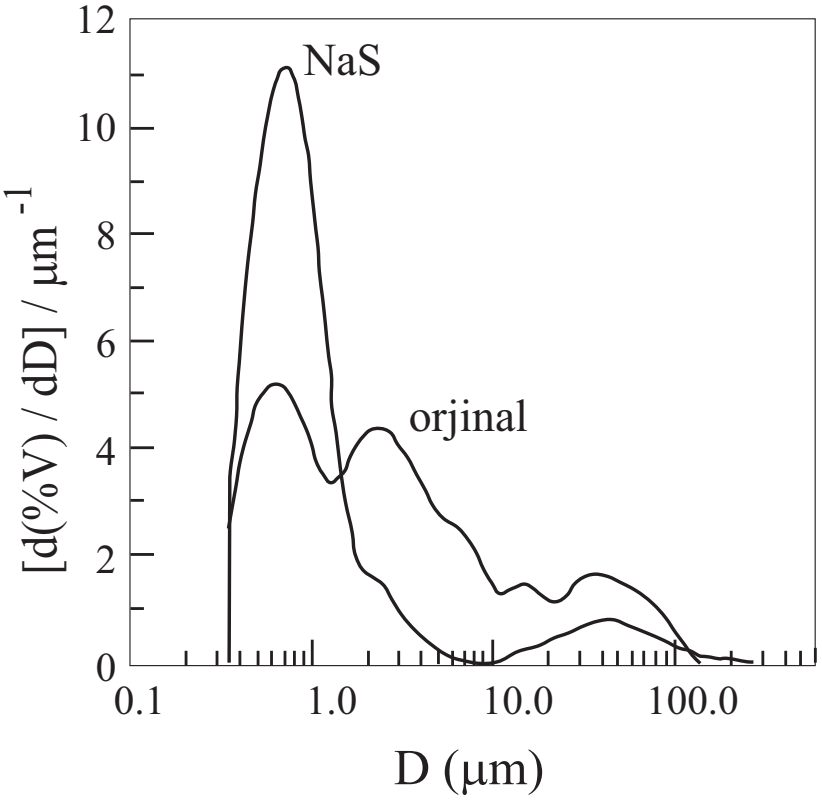


Şekil 4.1 Orijinal Reşadiye/Tokat bentonit ve saflaştırılmış bentonitin X-ışınları difraksiyonu (XRD) izleri

4.1.3 Partikül boyut dağılımı (PBD)

Orijinal Reşadiye/Tokat bentoniti ve onun saflaştırılması ile elde edilen NaS' in 24 saat suda bekletildikten sonra ölçülen hacimsel partikül boyut dağılımı eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir. Partikül boyutu $D < 2\mu m$' nin altında olan eğriler kil minerallerini özellikle simektit minerallerini göstermektedir. Çünkü yalnızca kil mineralleri sulu süspansiyonlarında 2µm'nin altına dağılabilirler. Kil dışı minerallerin partikül boyutu

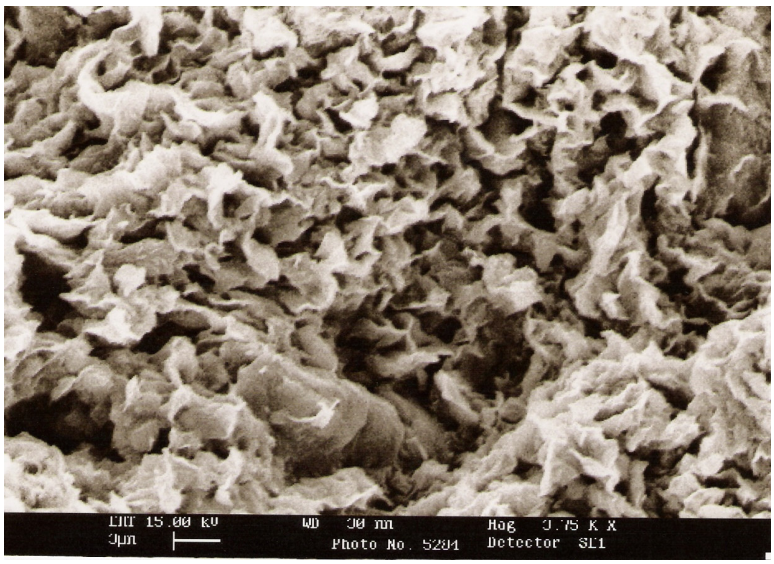
genellikle 2μm'den daha büyüktür. Bu yüzden kil mineralleri bazı kil dışı minerallerden kolaylıkla ayrılabilir. Saflaştırma ile kil içindeki NaS miktarının hacimsel olarak neredeyse iki kat arttığı ve büyük oranda kil dışı minerallerden uzaklaştığı görülmüştür.



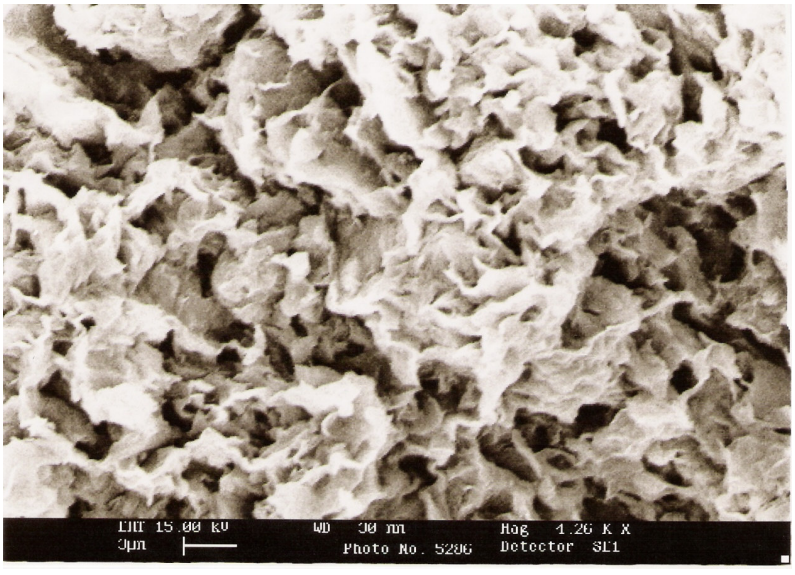
Şekil 4.2 Orijinal Reşadiye/Tokat bentoniti ve saflaştırılması ile elde edilen NaS' in hacimsel partikül boyut dağılımı eğrileri (PBD) (Önal *et al.* 2003)

4.1.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM ve EDS)

Orijinal bentonitin SEM görüntüleri incelendiğinde partiküller arasında kenar-yüzey ve kenar-kenar etkileşmelerinden kaynaklanan yapılar görülmektedir (Şekil 4.3-4.4).

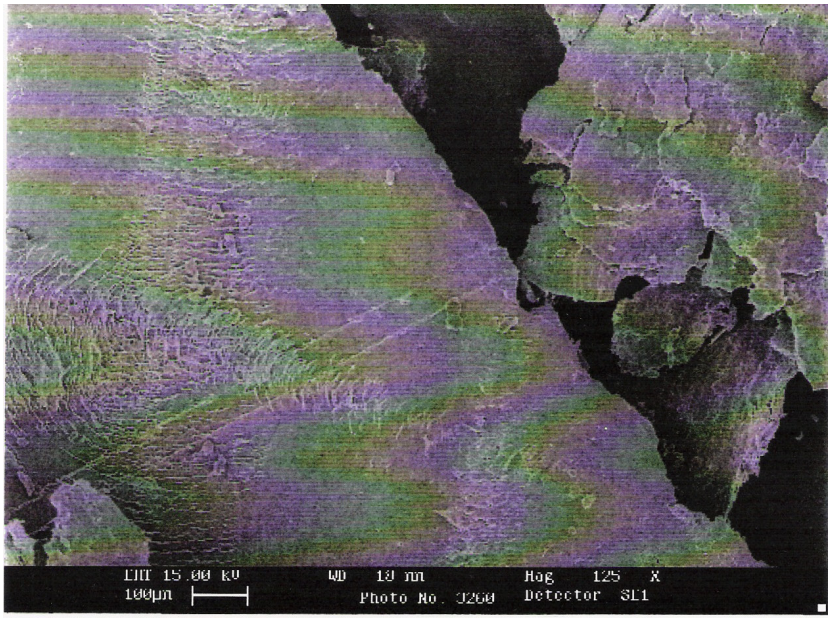


Şekil 4.3 Orijinal Reşadiye bentonitinin mikroyapısının görünümü

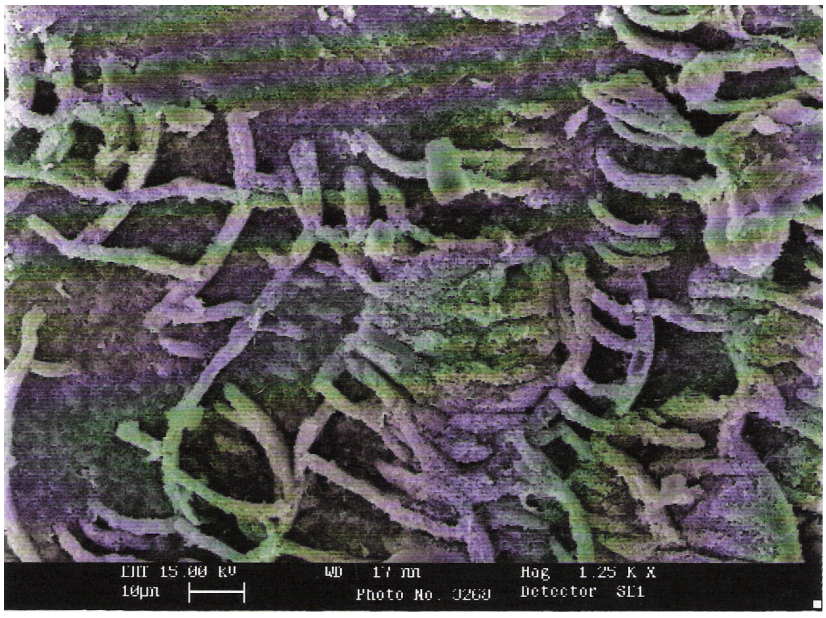


Şekil 4.4 Orijinal Reşadiye bentonitinde kıvrılmış levha şekilli yapılar

CaS ve CaS üzerinde bulunan NaS'in SEM görüntüleri sırayla Şekil 4.5-4.6'da verilmiştir. Bu görüntülerden CaS'in partikülleri arasında yüzey-yüzey etkileşmesi sonucu levha; NaS'in ise hem yüzey-yüzey hem de kenar-yüzey etkileşmeleri sonucu silindirik çubuk şeklinde oldukları görülmektedir.



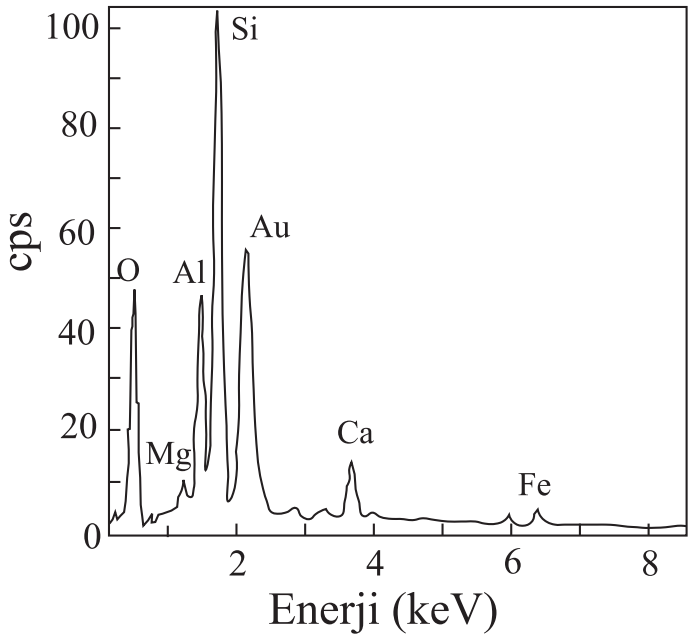
Şekil 4.5 CaS' in morfolojisi



Şekil 4.6 Altta CaS bulunan NaS' in mikroyapısının görünümü

Örneklerin SEM fotoğraflarında yalnızca çapı 50 nm'den büyük olan makrogözenekler gözlenirken, çapı 2-50 nm arasında olan mezogözenekler ve çapı 2 nm'den küçük olan mikrogözenekler gözlenmemektedir.

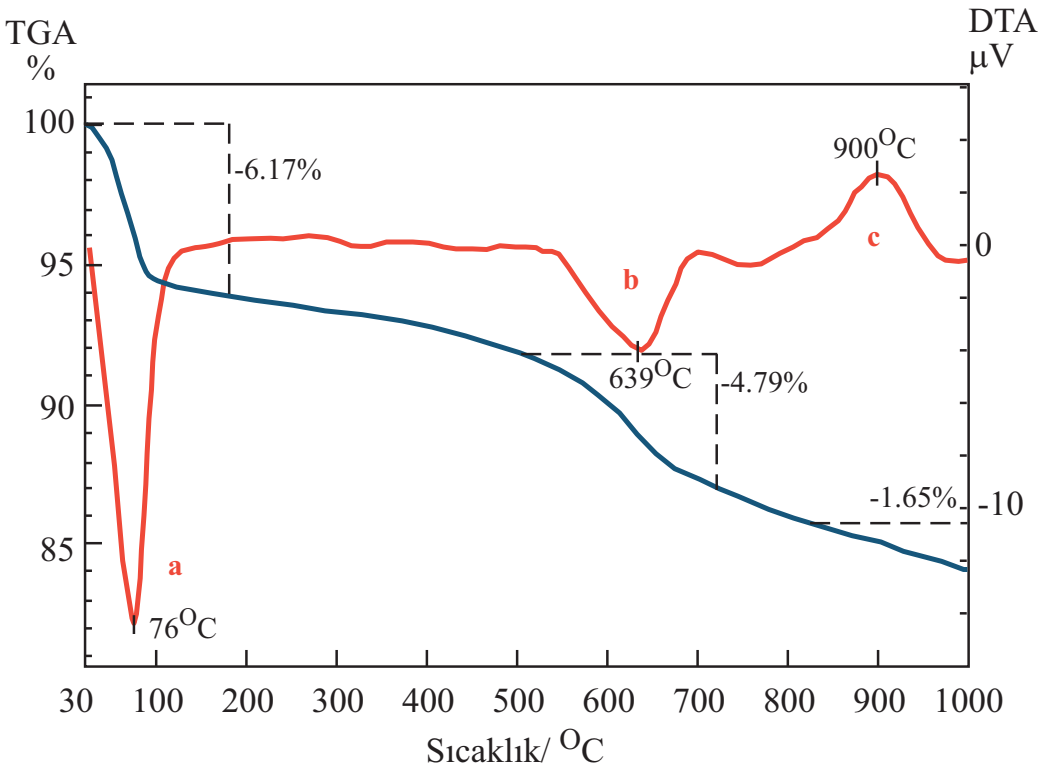
Orijinal bentonitin enerji dağılım spektroskopisi (EDS) Şekil 4.7'de verilmiştir. EDS mikrometre küp kadar küçük bir örnek içindeki elementlerin dağılımını gösteren standart bir işlemdir. Bir materyal, SEM gibi elektron yayan bir alette elektronlar ile bombardıman edildiği zaman karakteristik X-ışını üretir. Bu elementlerin yaydıkları X-ışınlarını EDS enerjilerine göre silisyum içeren yarı iletken bir dedektör kullanarak ayırır. Şekil 4.7 incelendiğinde 2,2 keV'da gözlenen Au elementi altın kaplamadan gelmektedir. 3,5 keV'da gözlenen Ca elementinin kaynağı kil içerisinde bulunan $CaCO_3$'dır. Değişebilen katyonlardan gelen Ca kristal halde bulunmadığından EDS de gözlenmez. Al/Si sıçraması yaklaşık olarak ½ olması kil minerali içerisinde tetrahedronlardaki Si iyonunun yarısı kadar oktahedronlarda Al bulunduğunu göstermektedir. Benzer şekilde Al/Fe ve Al/Mg sıçramasının çok yüksek olması oktadehronlardaki Al^{3+} iyonlarının bir kısmının yerine Mg^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının girdiğini göstermektedir. Bu sonuçlar KA ve XRD sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 4.7 Orijinal bentonitin element dağılım analizi (EDS)

4.1.5 Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA)

NaS' in DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. DTA eğrisi incelendiğinde 76 ^{O}C'da ki endotermik pik gözeneklerde adsorplanmış suyun ($-H_2O$) uzaklaştığını göstermektedir. Yani dehidratasyona (a) ilişkindir. Bu olay sırasındaki (30^{O}C-180^{O}C) kütle kabı %6 dür. 639 ^{O}C civarındaki endotermik pik ise dehidroksilasyondan (b) yani –OH gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu olay sırasındaki (500^{O}C-720^{O}C) kütle kabı ise %4,8 dir. Sıcaklık 900 ^{O}C' nin üzerinde iken gözlenen ekzotermik yükseliş kristal yapının çöktüğünü göstermektedir. 825^{O}C-1000^{O}C arasındaki kütle kaybı ise %1,65'dir. Kristal yapının çökmesiyle kil içinde metal oksitleri oluşmaktadır yani rekristalizasyon olmaktadır (c). Yeni katı fazların oluşumu ile sistemin sertleşmesine sinterleşme denir. Rekristalizasyon sırasında neredeyse yok denecek kadar az bir kütle değişiminin olduğu TGA eğrisinden görülmektedir. Aksine en büyük kütle azalması dehidratasyon ve dehidroksilasyon sırasında olmaktadır.



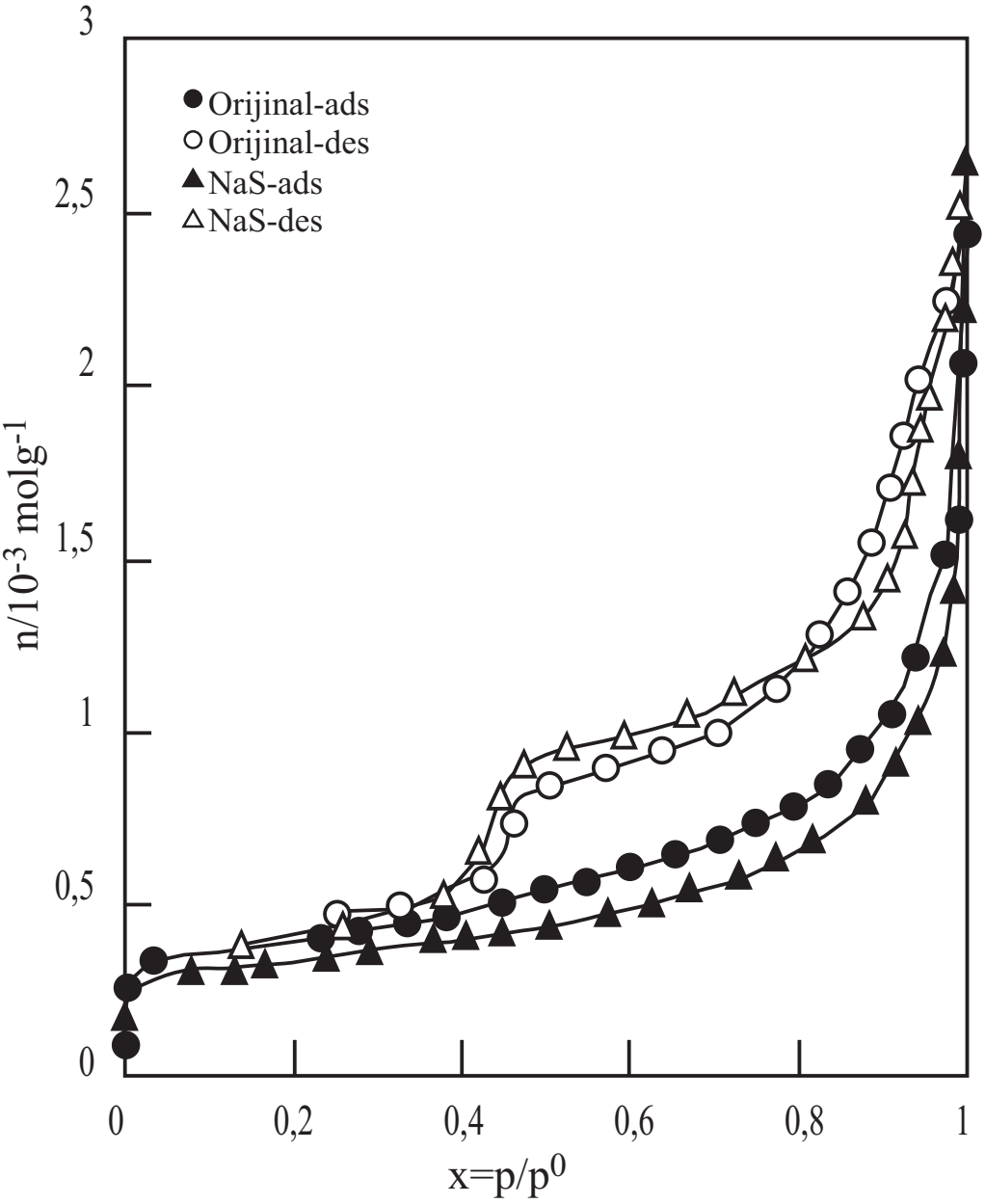
Şekil 4.8 NaS'in DTA ve TGA eğrileri (a: Dehidratasyon, b: Dehidroksilasyon, c: Rekristalizasyon)

4.1.6 Katyon değiştirme kapasitesi (KDK)

Bu yöntem uyarınca NaS için KDK=130 (meg/100g) orijinal Reşadiye bentoniti için ise KDK=69 (meg/100g) olarak bulunmuştur. Bu iki örneği KDK'leri birbirine oranlanarak orijinal bentonitin içinde yaklaşık % 53 Na-simektit bulunduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.7 Adsorplama özelikleri

Orijinal ve saflaştırılmış Reşadiye/Tokat bentoniti üzerine azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Brunauer sınıflandırmasına göre bu izotermler çok tabakalı adsorpsiyon olan 4. tip adsorpsiyon izoterm şekline uymaktadır (Brunauer *et al.* 1940). Bağıl denge basıncı $0<x<0,05$ arasında mikrogözenekler monomoleküler, $0,05<x<0,39$ aralığında mezogözeneler çok tabakalı olarak dolar. Çok tabakalı adsorpsiyondan sonra $x=0,39$ değerinde kılcal yoğunlaşma başlar. $x=0,96$ değerine kadar bütün mezogözenekler dolar ve $x=1$ de adsorplana madde yığın olarak ayrılır. Bu yüzden izoterm eğrisi dikey olarak yükselir. Adsorplayıcı üzerindeki basıncın düşürülmesiyle, $0,96<x<0,39$ aralığında mezogözeneklerde kılcal buharlaşma olur. Bu sırada desorpsiyon izotermi adsorpsiyon izoterminden farklı bir yol izler. Bu histerezis dar ağızdan dolan mezogözeneklerin geniş ağızdan boşalmasından kaynaklanmaktadır. Kılcal buharlaşmanın bitmesinden sonra desorpsiyon izotermi adsorpsiyon izotermi üzerinden gider.

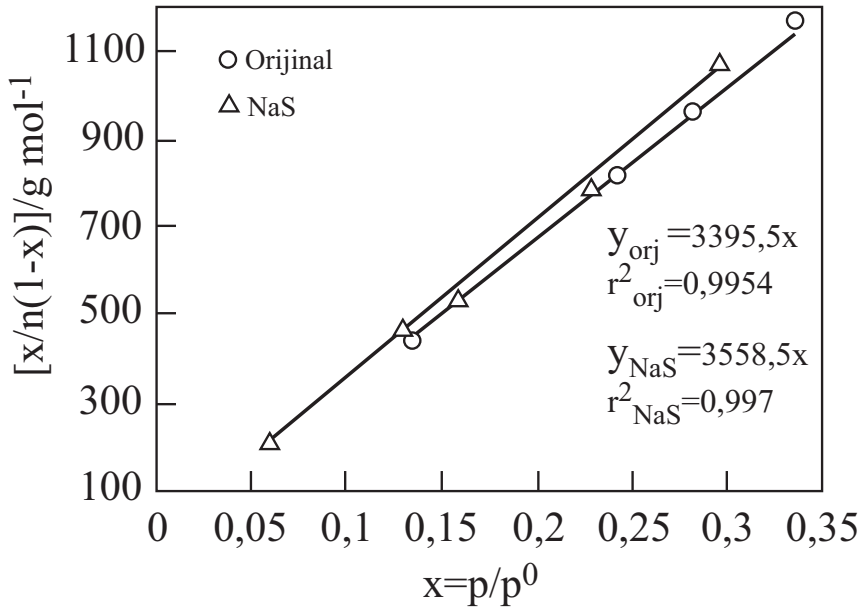


Şekil 4.9 Orijinal ve saflaştırılmış Reşadiye/Tokat bentoniti (NaS) üzerinde azotun 77K' deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

Her iki örneğin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin yaklaşık olarak üst üste çakışması orijinal bentonit içerisinde kil dışı mineral olarak bulunan ve adsorplama kapasitesi yüksek olan zeolit minerallerinden kaynaklanmaktadır.

4.1.7.1 Yüzey alanı belirlenmesi

Bu örnekler için Brunauer sınıflandırmasına göre 2. tür adsorpsiyon izoterminin $0,05<p/p^0<0,35$ aralığı kullanılarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) doğruları çizilmiştir. Şekil 4.10'dan bu doğruların kaymalarının sıfır olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10 Orijinal ve saflaştırılmış Reşadiye/Tokat bentoniti üzerinde çizilen azotun 77K'deki adsorpsiyon izoterminden çizilen BET doğrusu

$1/n_m c=0$ olduğu için c sabiti çok büyük bir değere sahiptir. Buna göre $C-1/n_m C$ değerini, 1 ihmal edileceğinden $1/n_m$ olarak alınmıştır. Orijinal örneğin BET denklemi (4.6)'dan n_m aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$x/n(1-x)=3395,5\ x \qquad (4.6)$$

$$1/n_m=3395,5$$

$$n_m=2,95.10^{-4}\ \text{mol}\ g^{-1}$$

Bu örnek için özgül yüzey alanı (A) ise denklem (4.7)'den aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$A=n_m La_m= n_m(6,02x10^{23})x(16x2.10^{-20})$ (4.7)
$A/m^2\ g^{-1}= (2,95x10^{-4})x(6,02x10^{23})x(16,2x10^{-20})$
$A=28,7\ m^2g^{-1}$

Aynı işlemler NaS için de yapılarak yüzey alanı $A=27,4\ m^2\ g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu hesapardan Orijinal ve NaS' in yüzey alanlarının birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Saflaştırma ile kil, simektit minerallerince zenginleştirilmiş ancak bu işlemin kilin kil dışı minerallerinden arındırılması haricinde yüzey alanın artmasına yardımcı olmadığı kanısına varılmıştır.

4.1.7.2 Gözenek hacminin belirlenmesi

Şekil 4.9'da ki orijinal Reşadiye bentonitinin desorpsiyon izoterminden $p/p^0=0,96$'daki katı üzerinde desorplanmadan kalan azotun molar miktarı $n_{0,96}= 2,05x10^{-3}$ mol/g olarak okunmuştur. Bu bentonitin toplam özgül gözenek hacmi

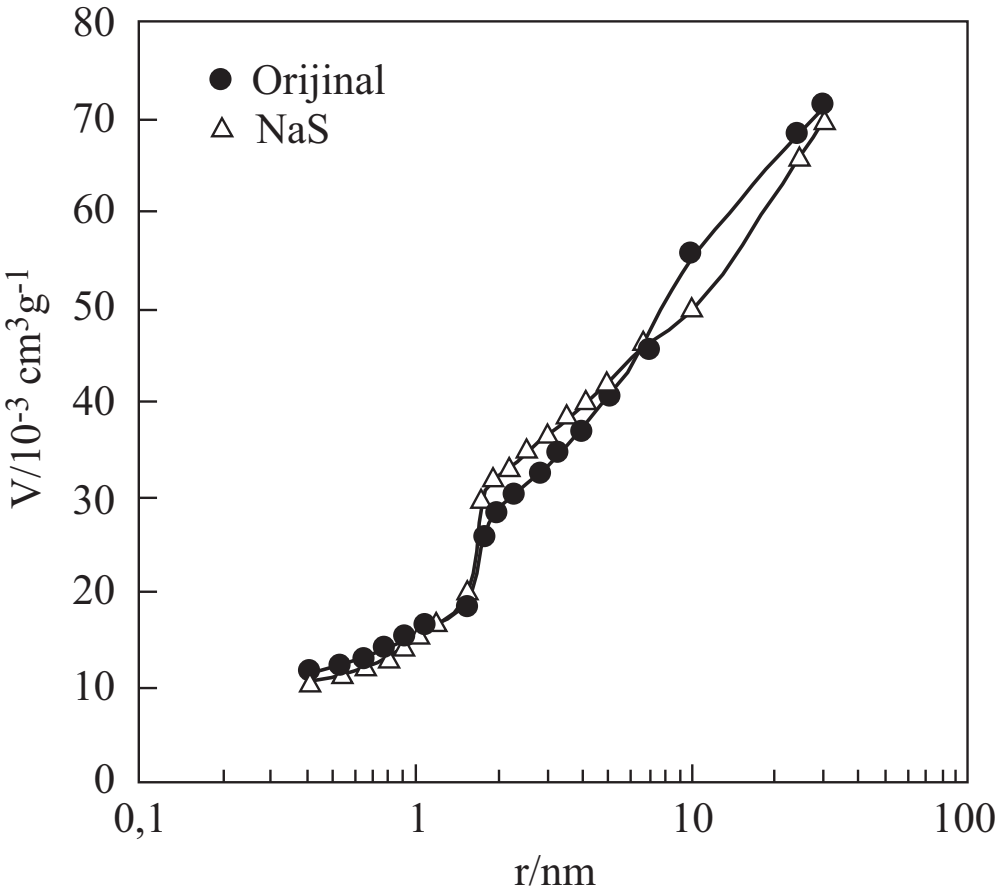
$V/cm^3\ g^{-1}=34,65\ \ n_{0,96}$ (4.8)
$V=34,65\ x\ (2,05x10^{-3})=0,071\ cm^3g^{-1}$

olarak hesaplanmıştır. Aynı işlemler saflaştırılmış Reşadiye/Tokat bentoniti için de yapılarak toplam özgül gözenek hacmi $V=0,0699\ cm^3g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

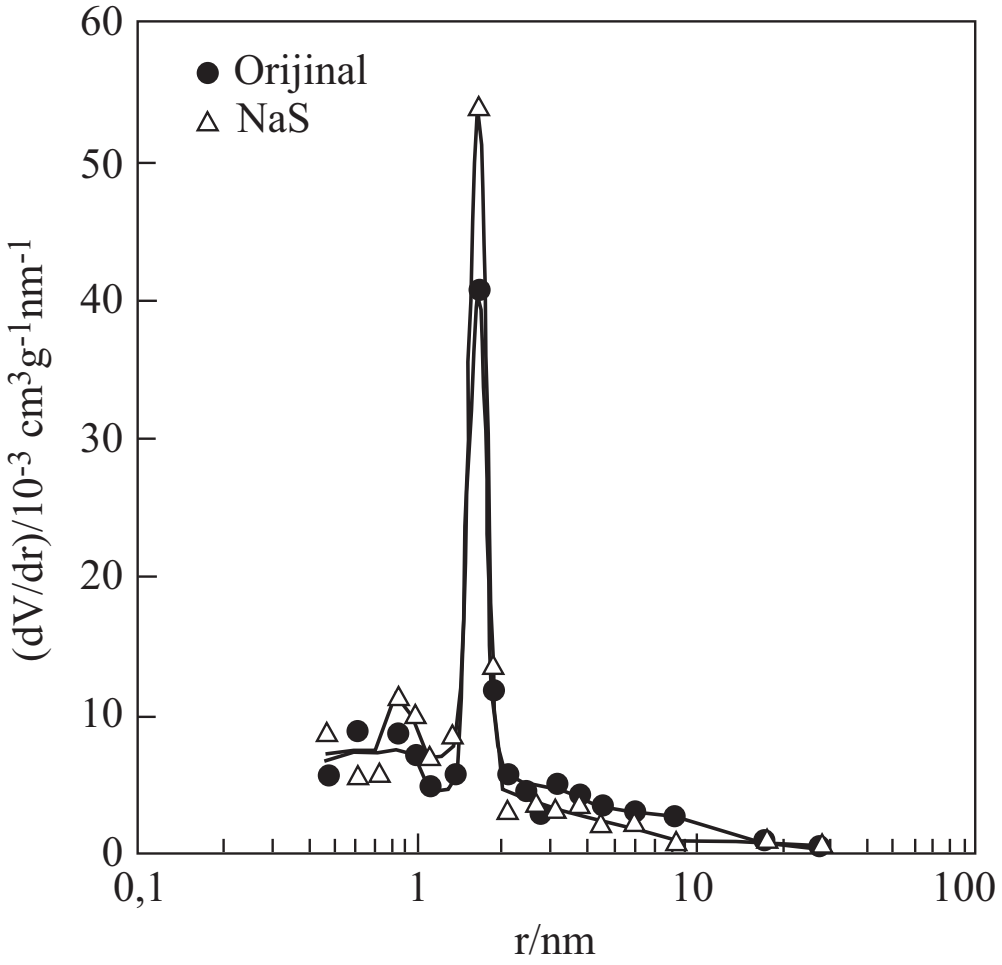
Orijinal ve NaS için mezogözenek boyut dağılımı eğrisi (V-r), ortalama mezogözenek boyut dağılımı eğrisi [(dV/dr)-r] sırasıyla Şekil 4.11-4.12'de verilmiştir. Şekil 4.11'den r=25 nm'ye karşılık gelen gözenek hacminden de V, r=1 nm'ye karşılık gelen gözenek hacminden V_{mik}, $V-V_{mik}$ farkından ise V_{mez} okunabilir (Çizelge 4.3). r =25nm'den büyük olan makrogözeneklerin adsorplama özeliklerine katkısı mikro ve mezogözeneklerin yanında ihmal edilebilecek boyutadır. Şekil 4.12 de her iki örnek için ortalama mezogözenek yarıçapı $\langle r\rangle$= 1,65 nm olarak hesaplanmıştır. Yani, bu yarıçapa sahip mezogözeneklerin sayısının örnek içinde daha çok olduğu anlamına gelir.

Çizelge 4.3 Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentonitlerinin toplam özgül mikro-mezogözenek hacmi (V), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacmi (V_{mez})

	V/ 10^{-3} cm^3g^{-1}	V_{mik} / 10^{-3} cm^3g^{-1}	V_{mez} / 10^{-3} cm^3g^{-1}	<r> / nm
Orjinal	71,03	15,8	55,.23	1,65
NaS	69,99	15,3	54,99	1,65



Şekil 4.11 Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentoniti için mezogözenek boyut dağılımı eğrisi



Şekil 4.12 Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentoniti için ortalama gözenek boyut dağılımı

4.1.8 Yüzey asitliğinin belirlenmesi

Orijinal ve NaS'in yüzey asitliklerini belirlemek için spektrofotometrik amin adsorpsiyonu yöntemi uygulanmıştır. c_0/ mol L^{-1} çözeltinin başlangıç derişimini, c/ mol L^{-1} n-bütilamin çözeltisinin molaritesini yani $25^{O}C$ da 72 saat sonundaki denge derişimini, n/ mol g^{-1} herhangi bir c değerinde 1g kil başına adsorplanan n-bütilaminin molar miktarı olarak tanımlanan adsorpsiyon kapasitesini, V litre olarak konulan çözelti hacmini ve m_1 ise tüplere konulan kil miktarını göstermektedir. Bu her c'ye karşılık gelen n değerleri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır ve grafiğe geçirilmiştir.

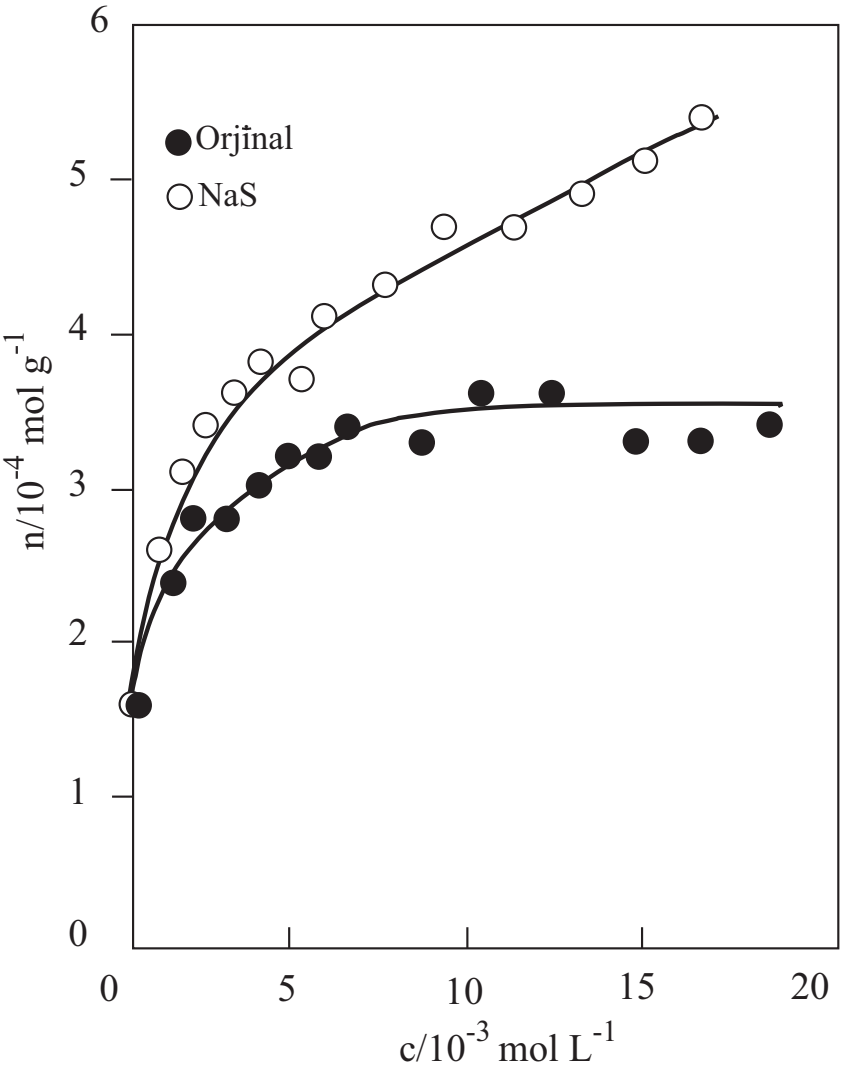
$$n/\text{ mol } g^{-1} = (c_0 - c)\, V/m_1 \qquad (4.9)$$

n-bütilaminin siklohekzandaki çözeltisinden elde edilen adsorpsiyon izotermleri Brunauer (1940) sınıflandırmasına göre 1.Tip adsorpsiyon, adsorpsiyonun da monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ele geçen veriler değerlendirilerek örneklerin Langmuir adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.13'de verilmiştir.

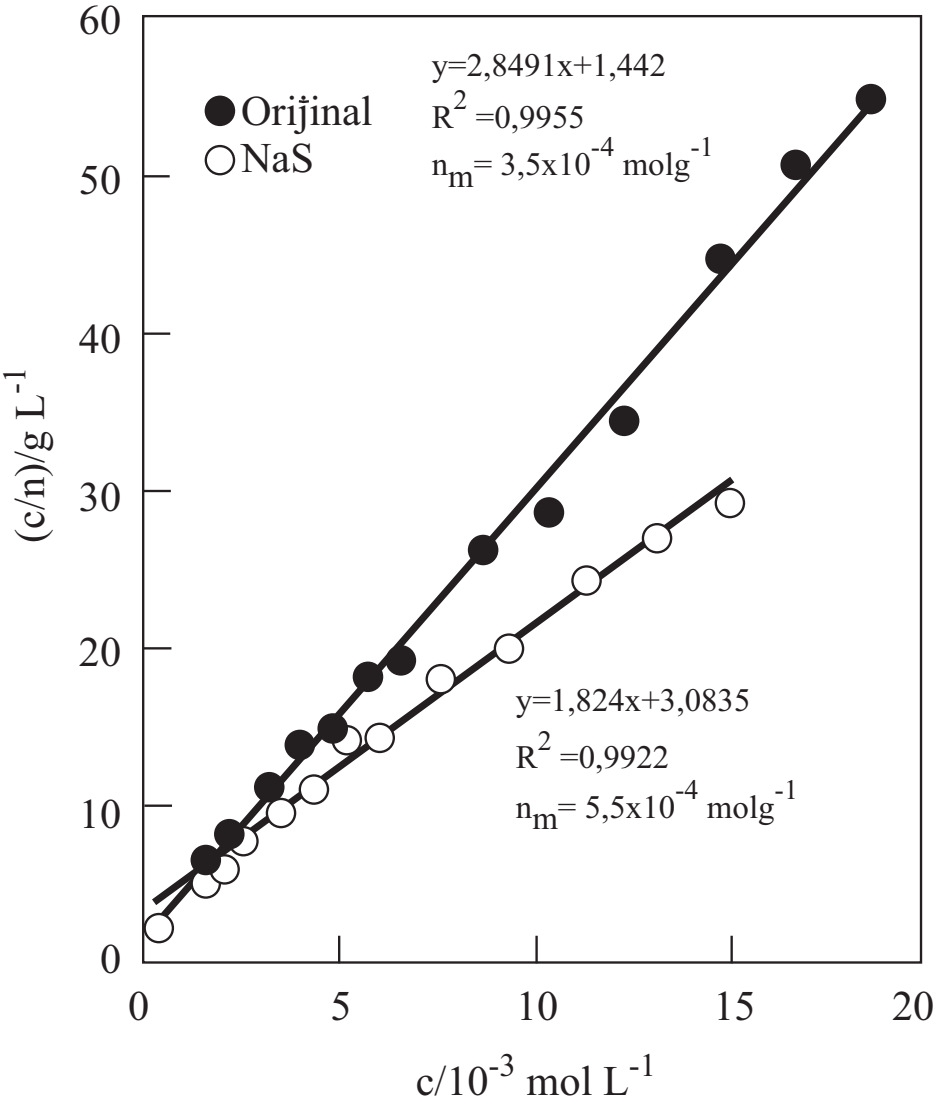
Langmuir adsorpsiyon izotermi denklemi aşağıdaki şekilde verilmektedir. Langmuir izotermi denklemi monomoleküler fiziksel adsorpsiyonların değerlendirilmesinde de kullanılabilir. Deneysel verilerin aşağıdaki eşitliğe uygulanması ve (c/n)-c'e karşı grafiğinin çizilmesi ile Langmuir doğruları elde edilebilir. Örneklerin Langmuir doğruları Şekil 4.14'de verilmiştir.

$$c / n = 1 / Kn_m + c / n_m \qquad (4.10)$$

Burada, n_m/$molg^{-1}$ monomoleküler adsorpsiyon kapasitesini yani bir gram örneğin sahip olduğu yüzeylerdeki asit merkezlerinin monomoleküler olarak kaplanması için gerekli olan bazın molar miktarını, K ise adsorpsiyonun kinetik denge sabitini göstermektedir.



Şekil 4.13 Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentonitinin amin adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.14 Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentonitinin amin adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen Langmuir doğruları

Şekil 4.14'de verilen Langmuir doğrusunun eğim ve kaymasının ortak çözümü ile n_m ve K değerleri bulunabilir. Aynı zamanda, $n_m/molg^{-1}$ bir gram bentonit üzerinde molar Brönsted and Lewis asit merkezlerini gösteren özgül yüzey asitliği olarak da alınabilir (Brown and Rhodes 1997).

Orijinal Reşadiye/Tokat bentoniti için Langmuir denklemi

$$y=2,8491x+1,4422 \quad (4.11)$$

şeklindedir. Doğrunun eğimi olan $2,8491x10^3$, $1/n_m$ değerine eşit olduğundan $n_m = 3,5x10^{-4}$ $molg^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Benzer hesaplar saflaştırılmış NaS için yapıldığında $n_m = 5,5x10^{-4}$ $molg^{-1}$ olarak bulunmuştur.

n_m değeri Avogadro sabiti ile çarpıldığında bir gram kil örneği için asit merkezlerinin toplam sayısına geçilebilmektedir. Bu da aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır.

$$N/\ g^{-1} = (n_m/molg^{-1})(6,02x10^{23}\ /\ mol^{-1}) \quad (4.12)$$

Yüzey asitliği ile asit merkezlerinin toplam sayısı N birbirlerine paralel olan iki kavramdır.

Adsorpsiyon denge sabiti olan $K=k_a/k_d$ değeri Langmuir denkleminin kaymasından hesaplanabilir. k_a ve k_d değerleri sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitlerini göstermektedir (Laidler and Meiser 1982). K değerini bağıl asitlik gücü olarak varsayabiliriz. Asitlik gücü ise yüzeyin adsorplanmış halde olan nötral bazı onun konjüge asidine çevirme yeteneği olarak tanımlanır (Hammett and Deyrup 1932, Walling 1950, Frenkel 1974, Loeppert *et al.* 1986). Orijinal ve saflaştırılmış (NaS) Reşadiye/Tokat bentoniti örneklerinin K değerleri sırasıyla 1975 ve 592 olarak hesaplanmıştır.

Saflaştırma ile kil içindeki kil dışı mineralleri uzaklaştırıldığı bu yüzden yüzey asitliğinin yani asit merkezlerinin arttığı görülmüştür. Ancak katı yüzeyinin asitlik gücü azalmıştır. O halde asitlik gücünün daha çok kil dışı minerallerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2 Al-Sütunlanmış Killerin Karakterizasyonu (Al-SK)

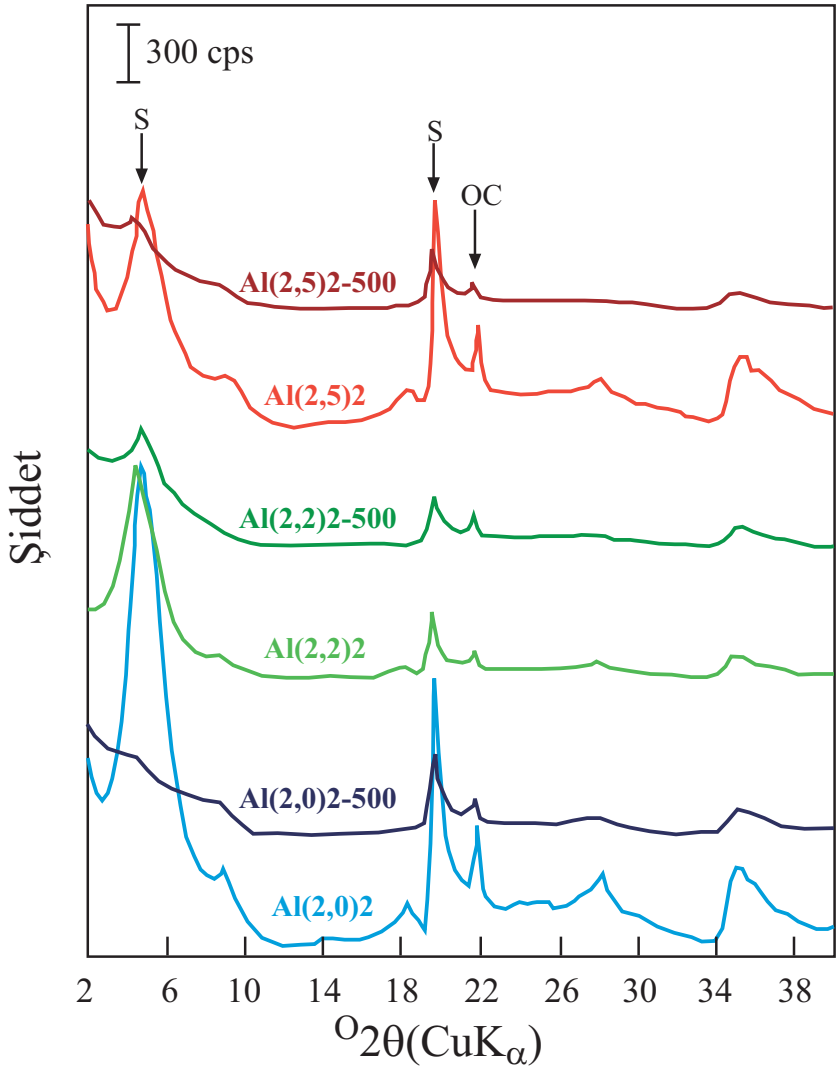
Sütunlanmış killerin mikrogözeneklerinin karekterizasyonunda, tabakalar arası boşluğun belirlenmesinde XRD kullanılır. Ancak, bu bize yalnızca tek boyutlu bilgi verirken mikrogözeneklere girilebilirlik, sütunların nasıl dağıldığı ve ne uzunlukta olduğu hakkında bilgi vermez. Adsorplanan moleküllerin tabakalar ve sütunlar arasındaki boşluklara girmesine dayanılarak inceleme yapılabilir. Bu nedenle, önceden hazırlanmış olan tüm sütunlanmış kil örneklerine ilişkin X-ışınları kırınım desenleri (XRD) incelenerek d(001) değerleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyonları incelenerek özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimleri (V), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacimleri (V_{mez}) bulunmuştur. n-bütilaminin adsorpsiyonundan örneklerin yüzey asitliği (n_m) ve asitlik güçleri (K) belirlenerek ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

4.2.1 OH^-/Al^{3+} molar oranının sütunlaşma üzerine etkisi

5mmol Al^{3+}/1g kil oranı sabit tutularak (KDK' nin 2 katına eşdeğer miktarda) yalnızca farklı OH^-/Al^{3+} molar oranlarında hazırlanan Çizelge 4.4'de verilen [Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500] örneklerinin d(001) değerleri, özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimleri (V), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mik}), özgül mezogözenek hacimleri (V_{mez}), yüzey asitliği (n_m) ve asitlik güçleri (K) ve karşılaştırmalı olarak sırayla Şekil 4.15-4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 OH^-/Al^{3+} molar oranının sütunlaşma üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezlenen örnekler ve kodları

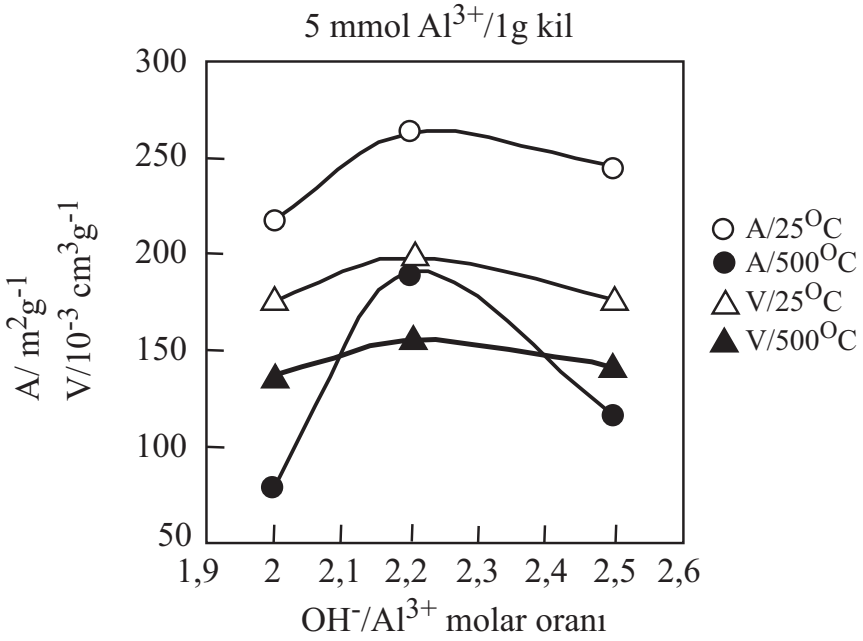
Numune kodu	KDK' nin katları	mmol Al^{3+}/1gkil	**d(001) nm**
	OH^-/Al^{3+}=2,0; %1'lik seyreltik kil süspansiyonu		
Al(2,0)2	2	5	1,824
Al(2,0)2-500	2	5	1,566
	OH^-/Al^{3+}=2,2; %1'lik seyreltik kil süspansiyonu		
Al(2,2)2	2	5	1,937
Al(2,2)2-500	2	5	1,852
	OH^-/Al^{3+}=2,5; %1'lik seyreltik kil süspansiyonu		
Al(2,5)2	2	5	1,79
Al(2,5)2-500	2	5	1,954



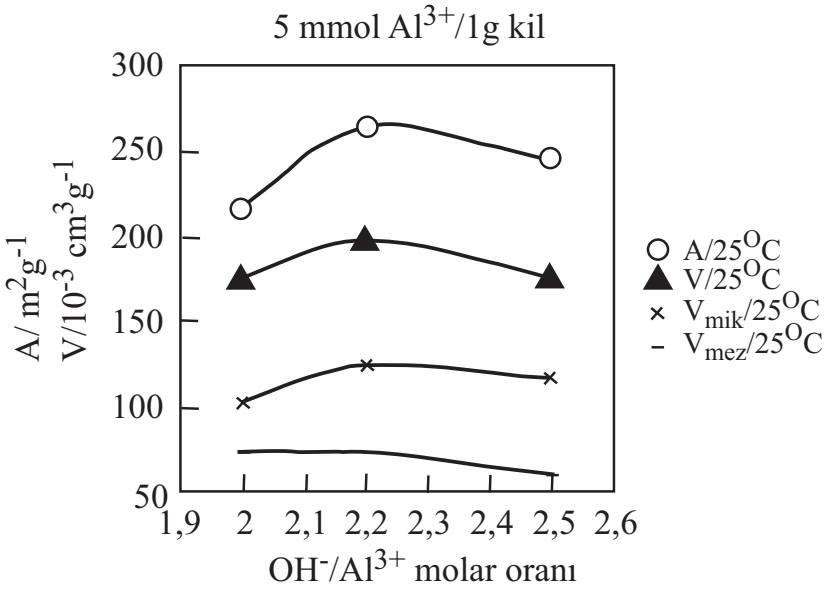
Şekil 4.15 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500 örneklerinin XRD desenleri

Şekil 4.15 ve Çizelge 4.4 incelendiğinde havada kurutulmuş örnekler arasında Al(2,2)2 kodlu sütunlanmış kilinin d(001) değerinin yani tabakalar arası uzaklığın en fazla olduğu görülmektedir. Her örneğin 24 saat 500^{O}C'da kalsinasyonları ile kristal yapının başlangıca göre bozulduğu anlaşılmıştır. Kalsinasyona uğramış örnekler arasında yine Al(2,2)2-500 örneğinin kristal yapısı diğerlerine göre daha sağlam kalmıştır. Bunun nedeninin Al(2,2)2 sütunlanmış kilinde keggin katyonunun tabakalar arasındaki yönlenmesinin ve Al polimerik türlerin diğerlerine göre biraz daha farklı olmasından

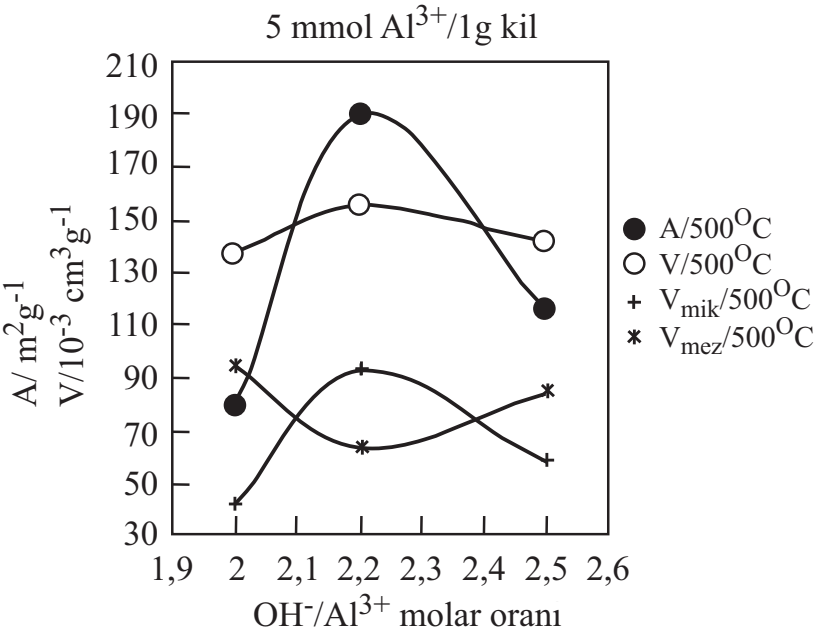
kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı zamanda Al(2,0)2 kilinde simektit pikinin şiddetinde artma bize bu kilin kristalliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500 örneklerinin özgül yüzey alanları (A) ve özgül mikro-mezogözenek hacimlerinin (V) değişimi (sabit 5mmol Al^{3+}/1g kil oranında).



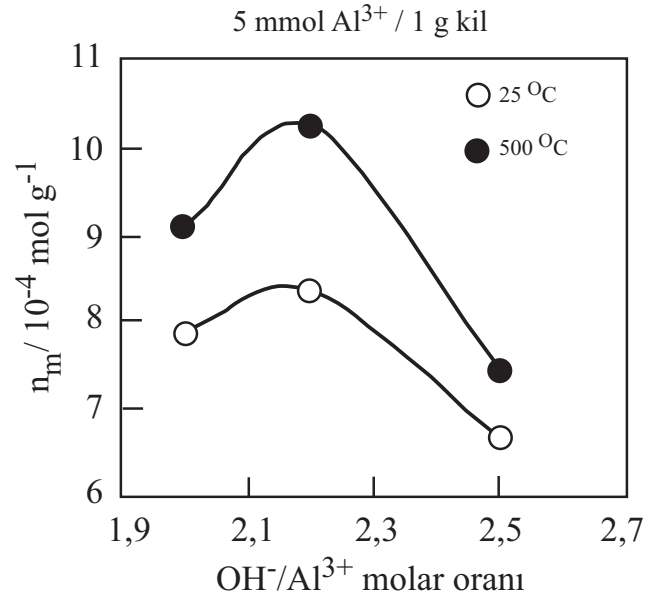
Şekil 4.17 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; örneklerinin özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimlerinin (V), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacimleri (V_{mez}) değişimi (sabit 5mmol Al^{3+}/1g kil oranında)



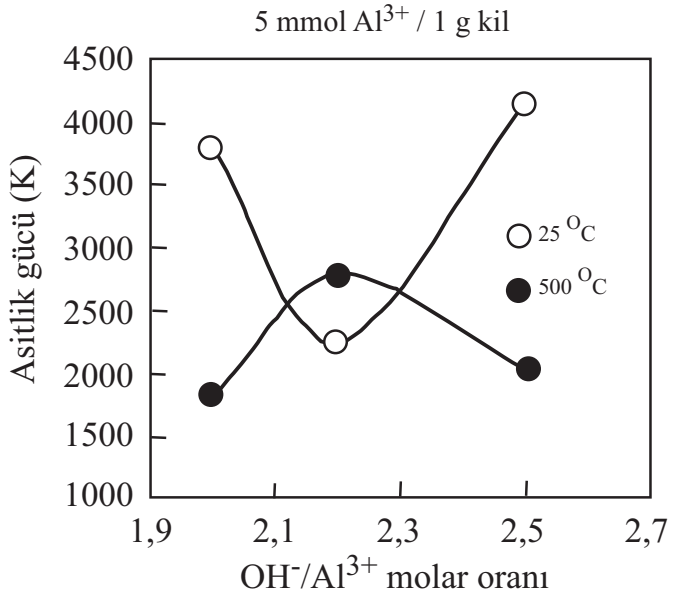
Şekil 4.18 Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500; örneklerinin özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimlerinin (V), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacimleri (V_{mez}) değişimi (sabit 5mmol Al^{3+}/1g kil oranında)

Farklı molar oranlarında hazırlanan örnekler içinde en yüksek yüzey alanı ve en yüksek gözenek hacmine Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin sahip olduğu Şekil 4.16'dan görülmektedir. Hazırlanan tüm örneklerin 500 ^{O}C'da kalsinasyonları ile yüzey alanları (A) ve toplam gözenek hacimlerinde (V) azalma olmuştur. Şekil 4.17 ve 4.18 sırasıyla havada kurutulmuş ve 500 ^{O}C'da kalsine edilmiş örneklerin A, V, V_{mik} ve V_{mez}'lerin deki değişimleri göstermektedir. Buradan en fazla V_{mik} sahip olan örneğin Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 olduğu bulunmuştur. Havada kututulmuş tüm örneklerin V_{mez}'leri yaklaşık olarak aynı ve V_{mik}'lerden küçüktür. Kalsinasyon ile mikrogözeneklerin bir kısmının yıkılarak mezogözeneklere, mezogözeneklerin bir kısmı ise yıkılarak makrogözeneklere dönüşmüştür. Burda yalnızca mikro ve mezogözneklerdeki değişim ölçülmektedir. Bu nedenle değerlendirmenin mikrogözenekler üzerinden yapılması daha doğru olur. Al(2,0)2; Al(2,2)2 ve Al(2,5)2 SK'ler içindeki mikrogözeneklerinin sırayla %59, 25 ve 50'si mezogözeneklere dönüşmüştür. Buna göre mikrogözenek yapısı kalsinasyondan en az etkilenerek kristalliği daha az bozunan Al(2,2)2'dir. Bu sonuç XRD sonuçlarını da desteklemektedir. Şekil 4.18 incelendiğinde kalsinasyonun en fazla Al(2.0)2-500 ve

Al(2,5)2-500 sütunlanmış killeri üzerine etkisi olduğu yani mikrogözeneklerden daha fazla mezogözenek meydana getirdiği görülmektedir.



Şekil 4.19 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500 örneklerinin yüzey asitlikleri (n_m)



Şekil 4.20 Al(2,0)2; Al(2,2)2; Al(2,5)2; Al(2,0)2-500; Al(2,2)2-500; Al(2,5)2-500 örneklerinin asitlik güçleri (K)

Şekil 4.19 incelendiğinde genel olarak yüzey asitliğinin kalsinasyon ile tüm örneklerde arttığı görülmektedir. Al(2,2)2 örneği hariç diğer iki örnekte kalsinasyon ile asitlik gücü $25^{O}C$'dakine göre azalmıştır (Şekil 4.20).

Buradan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmaktadır. Sütunlanmış killer yüksek adsorplama kapasiteleri nedeniyle katalizör ya da katalizör yatağı olarak kullanılmaktadırlar. Kalsinasyondan sonra sahip oldukları doğal NaS'e göre daha geliştirilmiş mikrogözeneklilik, yüzey asitliği (n_m), yüzey alanı (A) ve sağlam kristal yapı nedeniyle sütunlanmış killer kataliz için çok uygun nanokompozitlerdir. OH^-/Al^{3+} molar oranın sütunlaşma koşulları üzerine olan etkisi incelendiğinde kristal yapı çökmeden en yüksek A, V, V_{mik} ve n_m değerine sahip olan Al(2,2)2 örneğinin kalsinasyonu ile elde edilen Al(2,2)2-500 örneği olduğu sonucuna varılmıştır. Asitlik gücü (K) en fazla olan örnek de Al(2,2)2-500'dür.

Bu nedenle sütunlaşma koşullarının diğer etkilerini incelenirken bu OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,2 sabit tutularak diğer parametrelerin etkileri incelenmiştir.

4.2.2 KDK' nin katlarına eşdeğer miktarda eklenen keggin katyonunun sütunlaşma üzerine etkisi

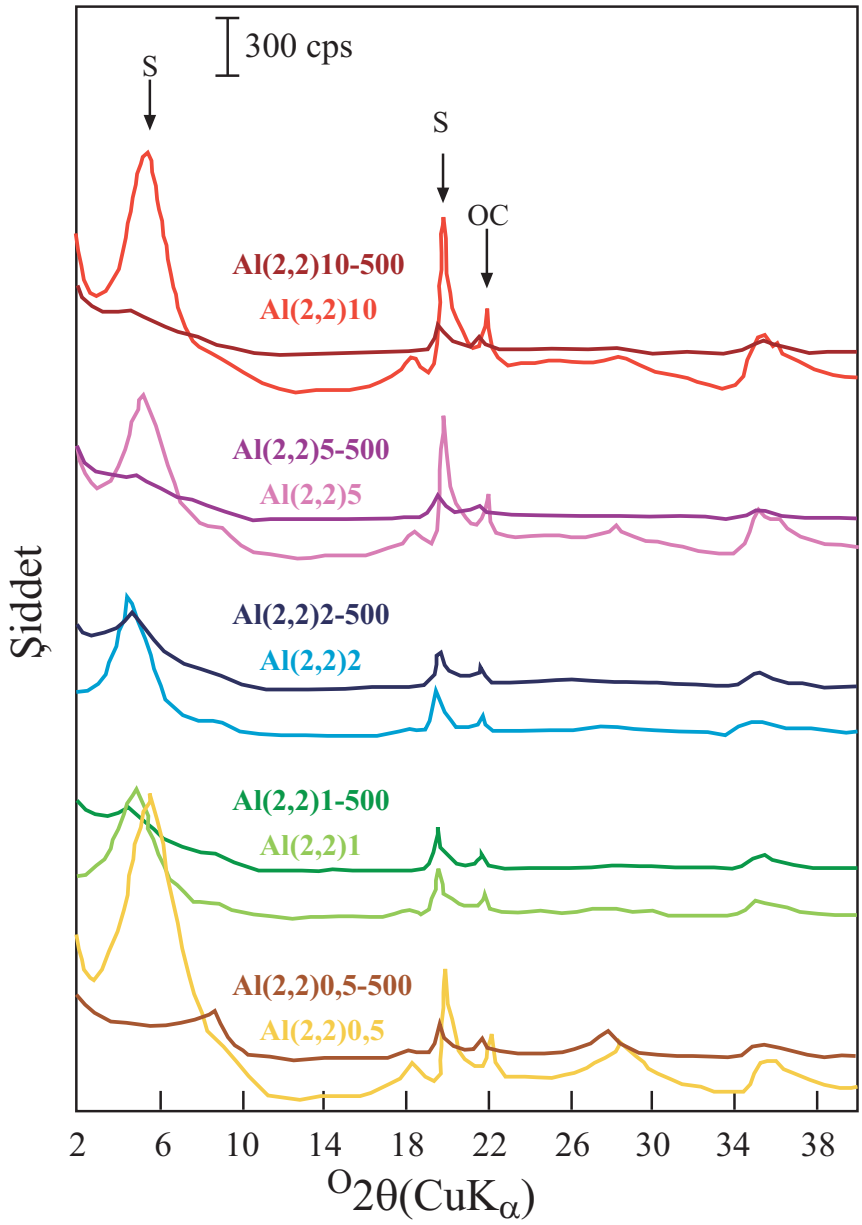
Çizelge 4.4'de verilen OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,2 sabit tutularak KDK' nin katlarına eşdeğer miktarda eklenerek hazırlanan [Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10; Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500] örneklerinin d(001) değerleri, özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimleri (V), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mik}), özgül mezogözenek hacimleri (V_{mez}), yüzey asitliği (n_m) ve asitlik güçleri (K) ölçülmüş ve karşılaştırmalı olarak sırayla Şekil 4.21-4.26'da verilmiştir.

KDK' nin katlarını 1g kil başına eklenen mmol Al^{3+} olarak da verebiliriz.

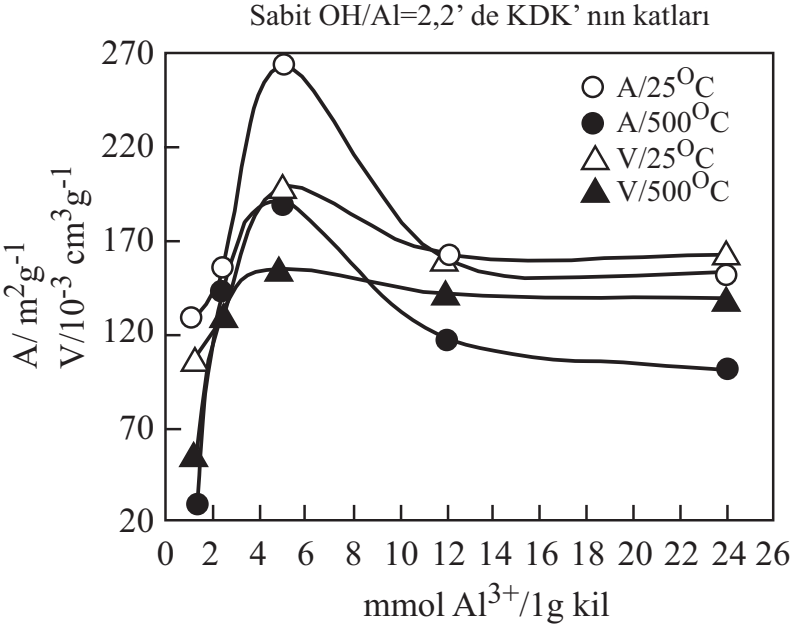
Çizelge 4.5 KDK'nin katlarına eşdeğer miktarda eklenen keggin katyonunun sütunlaşma üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezlenen örnekler ve kodları

Numune kodu	KDK'nin katları	mmol Al^{3+}/1gkil	**d(001) nm**
OH^-/Al^{3+}=2,2; %1'lik seyreltik kil süspansiyonu			
Al(2,2)0,5	0,5	1,2	1,588
Al(2,2)1	1	2,4	1,841
Al(2,2)2	2	5	1,937
Al(2,2)5	5	12	1,667
Al(2,2)10	10	24	1,607
Al(2,2)0,5-500	0,5	1,2	1,054
Al(2,2)1-500	1	2,4	1,910
Al(2,2)2-500	2	5	1,852
Al(2,2)5-500	5	12	1,831
Al(2,2)10-500	10	24	1,825

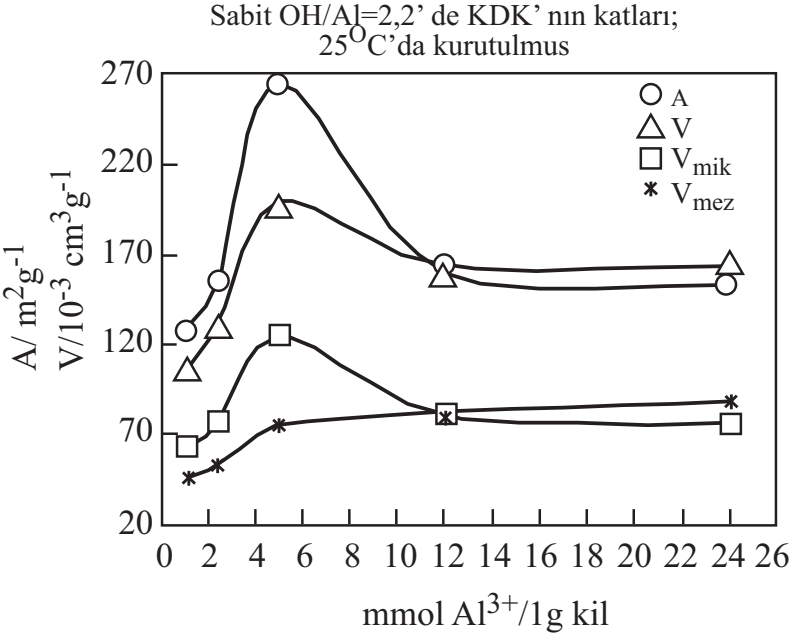
Çizelge 4.5 ve Şekil 4.21 incelendiğinde tabakalar arası uzaklığın en az olduğu örneğin Al(2,2)0,5 ve Al(2,2)0,5-500 olduğu diğer örneklerin d(001) değerlerinin ise yaklaşık birbirine yakın olduğu bulunmuştur. KDK'nin 5 ve 10 katı alınarak hazırlanan örneklerin 500^OC'da kalsinasyonları incelendiğinde kristal yapılarının diğer örneklere göre daha fazla bozulduğu görülmüştür.



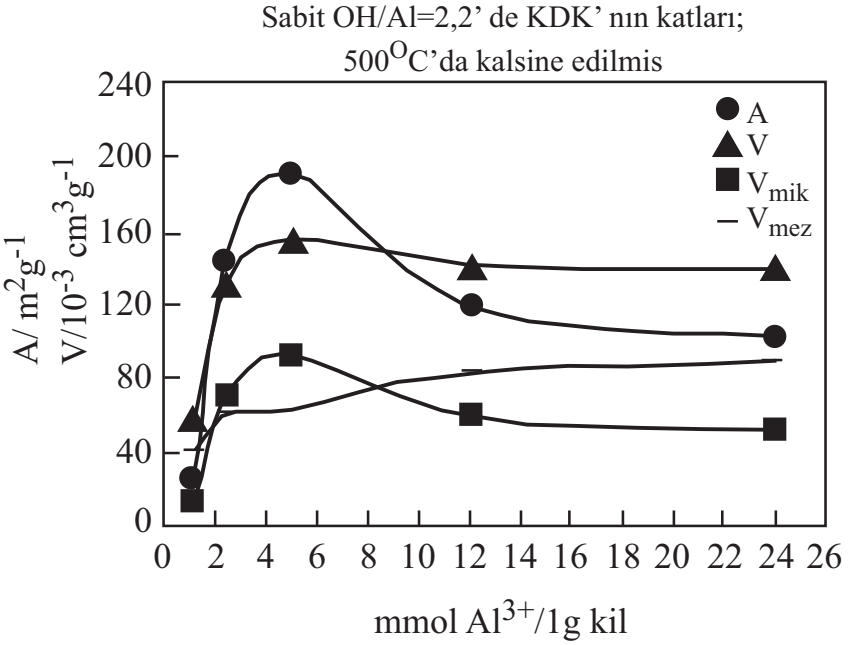
Şekil 4.21 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10; Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin XRD desenleri



Şekil 4.22 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10; Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin özgül yüzey alanı (A), özgül mikro-mezogözenek hacmi(V) değişimi



Şekil 4.23 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10 örneklerinin özgül yüzey alanı (A), özgül mikro-mezogözenek hacmi(V), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacimlerinin (V_{mez}) değişimi

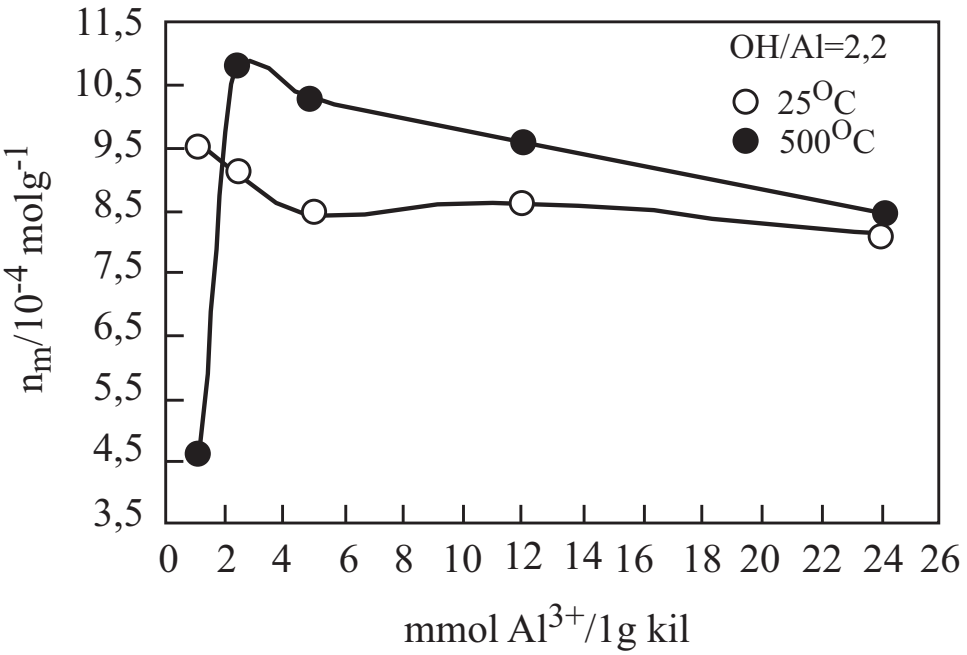


Şekil 4.24 Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin özgül yüzey alanı (A), özgül mikro-mezogözenek hacmi(V), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mik}) ve özgül mezogözenek hacimlerinin (V_{mez}) değişimi

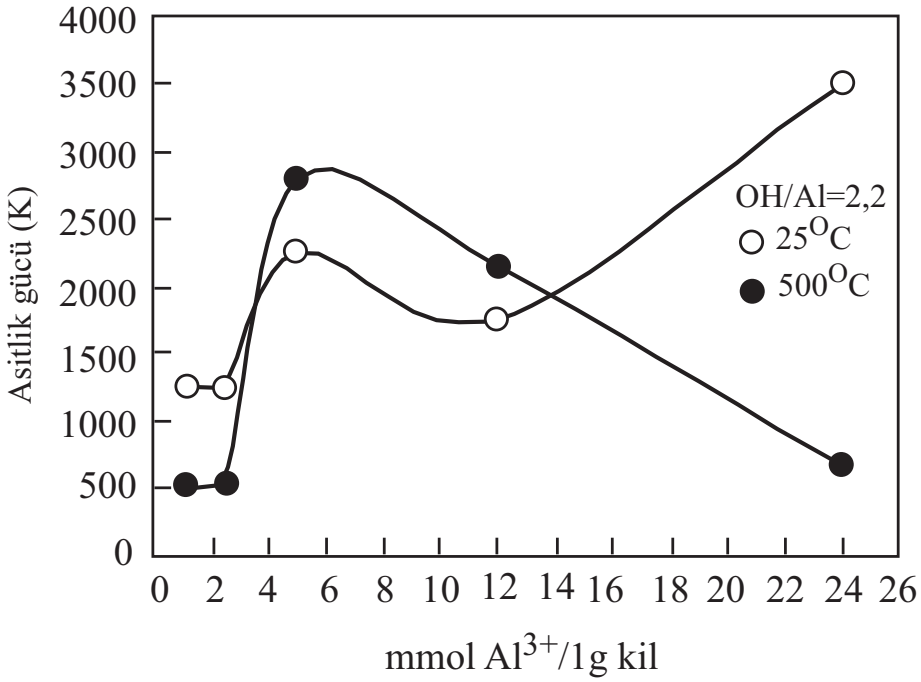
Şekil 4.22'den görüldüğü gibi KK, kilin KDK' nin 2 katı (5mmol Al^{3+}/1g kil) olana kadar ilavesiyle A ve V de bir artış olmaktadır. Bu artış KDK' nin 5 (12mmol Al^{3+}/1g kil) ve 10 katı (24mmol Al^{3+}/1g kil) kadar KK ilavesi ile azalarak sabit kalmaktadır. Bu şekilden en yüksek A ve V' nin Al(2,2)2 örneğinde olduğu bulunmuştur. Şekil 4.23 ve 4.24 de sırasıyla havada kuurtulmuş ve 500 ^{O}C' da kalsinasine edilmiş örneklerin A, V, V_{mik} ve V_{mez}'lerdeki değişimleri göstermektedir. Şekil 4.23 dikkatli incelendiğinde, sanılanın aksine daha fazla KK ilavesinin yapıda daha fazla mikrogözenek (ya da daha fazla sütun) oluşturmadığı görülmektedir. Genel olarak kalsinasyon ile A, V ve V_{mik} değerleri başlangıca göre azalmıştır. Kalsine edilmiş örnekler içerisinde de en yüksek A ve V' ye Al(2,2)2-500 sahiptir. Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5 ve Al(2,2)10 SK'ler içindeki mikrogözeneklerinin sırayla %76, 91, 25, 27 ve 32' si mezogözeneklere dönüşmüştür. Buna göre mikrogözenek yapısı kalsinasyondan en az etkilenen Al(2,2)2'dir. Al(2,2)0,5 örneğinin tabakaları arasına giren KK sayısının az olmasından dolayı hem d(001) değeri küçük olmakta hem de kalsinasyon ile yapıdaki mikrogözeneklerin çoğu bozunmaktadır. SK' lerin katalizör olarak kullanılmalarında

kalsinasyon sonrası sahip oldukları fizikokimyasal özelikler önemlidir. Hem bu özeliklere sahip olan hemde kristal yapısı azda olsa bozunmadan kalabilen yine Al(2,2)2-500'dür (Şekil 4.21).

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 incelendiğinde genel olarak kalsinasyon ile yüzey asitliği (n_m) artmıştır. Al(2,2)2-500 örneğinin n_m ve K değerlerinin en fazla olduğu görülmektedir. KDK' nin 0,5; 1 ve 10 katı kadar KK ilavesi ile hazırlanan sütunlanmış killerde kalsinasyon ile asitlik güçlerinin azaldığı, 2 ve 5 katı ilavesinde ise artmıştır. Burada optimum koşulları veren örneğin yine Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.25 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10; Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin yüzey asitlikleri (n_m)



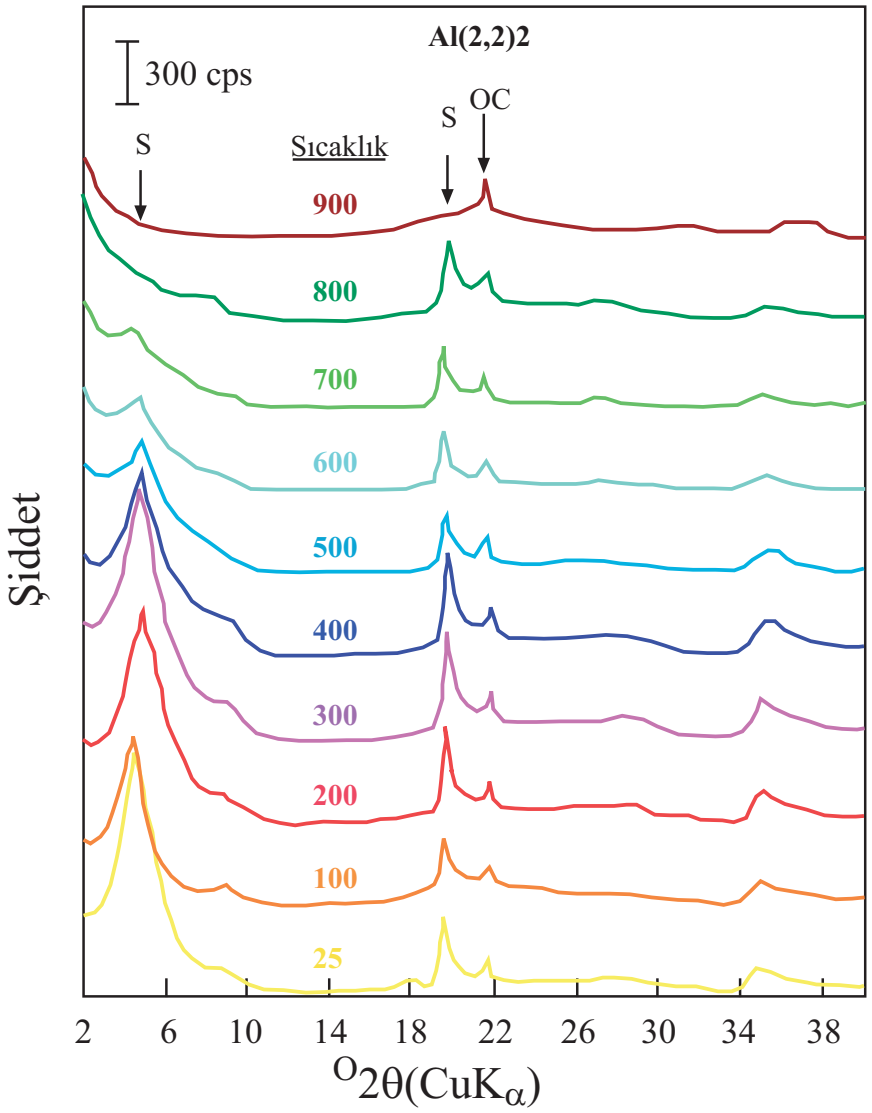
Şekil 4.26 Al(2,2)0,5; Al(2,2)1; Al(2,2)2; Al(2,2)5; Al(2,2)10; Al(2,2)0,5-500; Al(2,2)1-500; Al(2,2)2-500; Al(2,2)5-500; Al(2,2)10-500 örneklerinin asitlik güçleri (K)

4.2.3 Kalsinasyon sıcaklığının sütunlaşma üzerine etkisi

Buraya kadar yapılan araştırmalarda en yüksek A, V ve n_m'nin Al(2,2)2 kilinde olduğu bulunmuştur. O halde kalsinasyon sıcaklığının sütunlaşma üzerine etkisine bu kil üzerinde incelenmiştir. Al(2,2)2 sütunlaşmış kili farklı sıcaklıklarda ısıl işlemine tabi tutulmuştur (Çizelge 4.6). Hazırlanan örneklerinin d(001) değerleri, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri, özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimleri (V), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mik}), özgül mezogözenek hacimlerinin (V_{mez}), yüzey asitliği (n_m) ve asitlik güçlerinin (K) kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Bunlar karşılaştırmalı olarak sırayla Şekil 4.27-4.30'da verilmiştir.

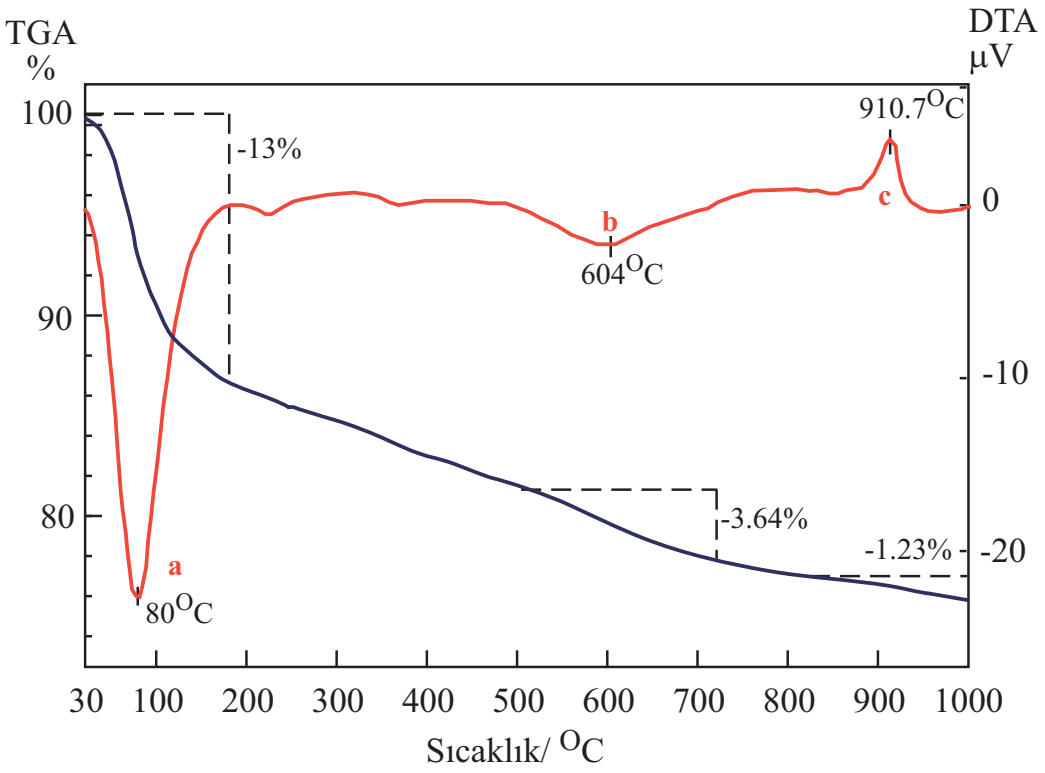
Çizelge 4.6 Kalsinasyon sıcaklığının sütunlaşma üzerine üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezlenen örnekler ve kodları

Numune kodu	KDK'nin katları	mmol Al^{3+}/1gkil	**d(001) nm**
OH^-/Al^{3+}=2,2; %1'lik seyreltik kil süspansiyonu			
Al(2,2)2	2	5	1,937
Al(2,2)2-100	2	5	1,805
Al(2,2)2-200	2	5	1,802
Al(2,2)2-300	2	5	1,809
Al(2,2)2-400	2	5	1,824
Al(2,2)2-500	2	5	1,852
Al(2,2)2-600	2	5	1,857
Al(2,2)2-700	2	5	2,008
Al(2,2)2-800	2	5	-
Al(2,2)2-900	2	5	-



Şekil 4.27 Al(2,2)2 sütunlaşmış kil örneklerin farklı sıcaklıklarda 24 saat kalsinasyonlarına ilişkin XRD desenleri [Al(2,2)2; Al(2,2)2-100… Al(2,2)2-900]

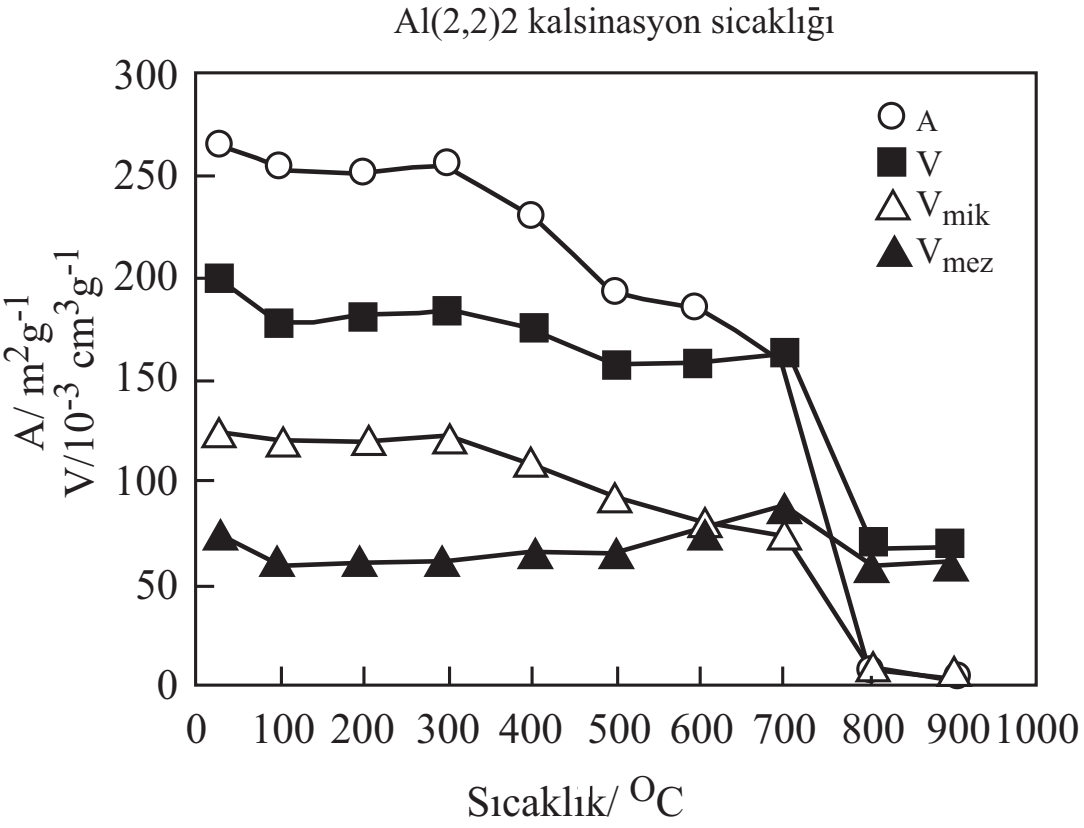
Şekil 4.27 incelendiğinde artan kalsinasyon sıcaklığı ile 001 simektit pikinin şiddetinin giderek azaldığı ve 800-900^{O}C'da kristal yapının çökmesinden dolayı tamamen ortadan kaybolduğu görülmektedir. SK kristal yapısını 500-600^{O}C'a kadar korumaktadır.



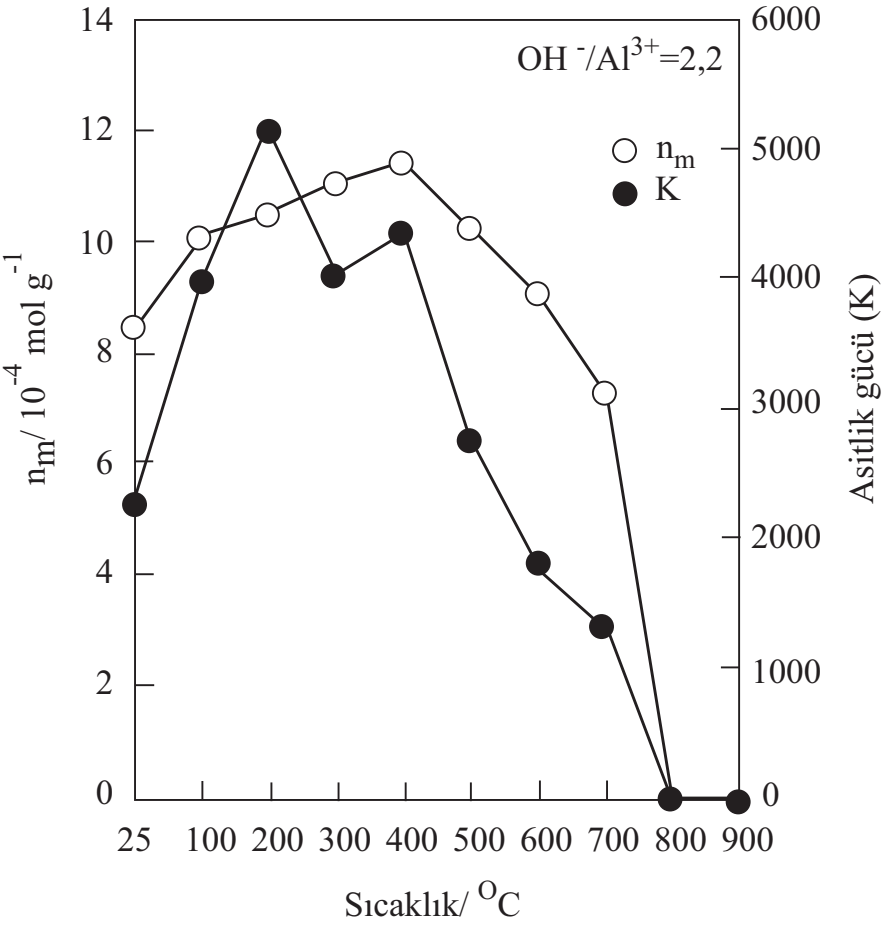
Şekil 4.28 Al(2,2)2 sütunlanmış kilinin DTA ve TGA eğrileri (a: Dehidratasyon, b: Dehidroksilasyon, c: Rekristalizasyon)

Şekil 4.28 de Al(2,2)2 sütunlanmış kilinin DTA ve TGA eğrileri verilmiştir. 80 ^{O}C da tabakalar arasındaki, gözeneklerdeki ve adsorplanmış haldeki su uzaklaşmaktadır. Başka bir deyişle, dehidratasyon olmaktadır. Bu olay sırasındaki (30^{O}C-180^{O}C) kütle kaybı %13'dir. Saf NaS' in dehidratasyonunda bu kayıp %6' idi. Al(2,2)2 için bu oranın daha yüksek olmasının nedeni daha fazla su tutabilecek sütunlaşmış bir yapı oluşmasından hem de keggin katyonunun dehidratasyonundan kaynaklanmaktadır. 600 ^{O}C civarında ise kristal yapıdan –OH iyonlarının uzaklaştığına dair olan dehidroksilasyonu (b) ve 900 ^{O}C da küçük bir rekristalizasyon piki (c) görülmektedir. Kalsinasyon işlemi ile simektitin 2:1 tabakaları arasındaki hidroksimetal polikatyonlar, metal oksitlerine dönüşür. Saf NaS' e göre bu dehihroksilasyon piki keggin katyonunun da dehidroksilasyonundan dolayı daha düşük bir sıcaklığa kaymıştır. Bu küçük ısı değişimi geniş bir sıcaklık aralığına dağılması nedeniyle de küçülmüştür. Yine benzer etkiden dolayı 180^{O}C-500^{O}C arasındaki kütle kaybı saf NaS'in aynı sıcaklıklar

arasındaki kütle kaybının 2,5 katıdır. Ancak bu kütle azalmasının en fazla olduğu sıcaklık aralığı $300^{O}C$-$500^{O}C$ dır (Şekil 4.28). $180^{O}C$' ye kadar olan bu dehidratasyon yüzünden azda olsa A ve V'de bir düşüş olmuştur (Şekil 4.29). 300 ^{O}C'dan sonra sütunlar arasındaki duvarlar yıkılıp, mikrogözenekler mezogözeneklere dönüşmeye başladığından A ve V_{mik} azalmaya başlamıştır. Mikrogözeneklerin yıkımı 700 ^{O}C'a kadar yavaş yavaş, 700 ^{O}C'dan sonra da hızlı bir şekilde devam eder. Ancak V ve V_{mez} de büyük bir değişiklik olmamıştır. $500^{O}C$'dan sonra hem mikrogözeneklerin mezogözeneklere dönüşmesinden dolayı V_{mez} artmıştır. 800-$900^{O}C$ arasında mikrogözeneklerin hepsi yıkılarak mezogözeneklere dönüşmüştür. Bu sırada da kristal yapı iyice çöktüğü için A da sıfıra yaklaşmıştır. Bu sonuçları XRD desenlerinde 800 ^{O}C'da simektite pikinin bozularak ortadan kalkması da bunu desteklemektedir (Şekil 4.27). $800^{O}C$'dan sonra V yalnızca V_{mez}' den kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.29 Al(2,2)2 kilinin özgül yüzey alanı (A), özgül mikro-mezogözenek hacmi (V), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mik}), özgül mezogözenek hacimlerinin (V_{mez}) kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi [Al(2,2)2; Al(2,2)2-100… Al(2,2)2-900]



Şekil 4.30 Al(2,2)2 kilinin yüzey asitliğinin (n_m) ve asitlik gücünün (K) kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi [Al(2,2)2; Al(2,2)2-100… Al(2,2)2-900]

Yüzey asitliği (n_m) kalsinasyon sıcaklığı 400^{O}C'da maksimuma ulaşır. Bunun nedeni literatürlerde (Lambert and Poncelet 1997) daha önceden de belirtildiği gibi KK'nun 200^{O}C civarlarında dehidratasyonu ile proton salması dolayısı ile Brönsted asit merkezlerinin sayısının artması ve 400^{O}C civarında ise dehidroksilasyonu ile metal oksitlerine dönüşüp kilin taban oksijenlerine bağlanırken aktif Lewis asit merkezlerinin oluşmasıdır. KK' nunun dehidroksile ve dehidratasyona uğradığı bu iki noktada da asitlik gücünün maksimuma ulaştığı gözlenmiştir. 600^{O}C'a kadar asit merkezlerinin sayısı yavaş yavaş azalacağından yüzey asitliği ve asitlik gücü (K) düşmüş, aynı zamanda NaS'in yüzey asitliğine yaklaşmıştır. Bu durum istenmemesine rağmen 600^{O}C da bile Al-SK için yapının sağlamlaştığı unutulmamalıdır. 700^{O}C'dan sonra kil de

kristal yapının çökmeye başlamasından ve asit merkezlerinin daha da azalmasından dolayı hızla düşen n_m ve K, 800-900^{O}C'da kristal yapı tamamen bozulduğundan ortadan kalkarlar (Şekil 4.30).

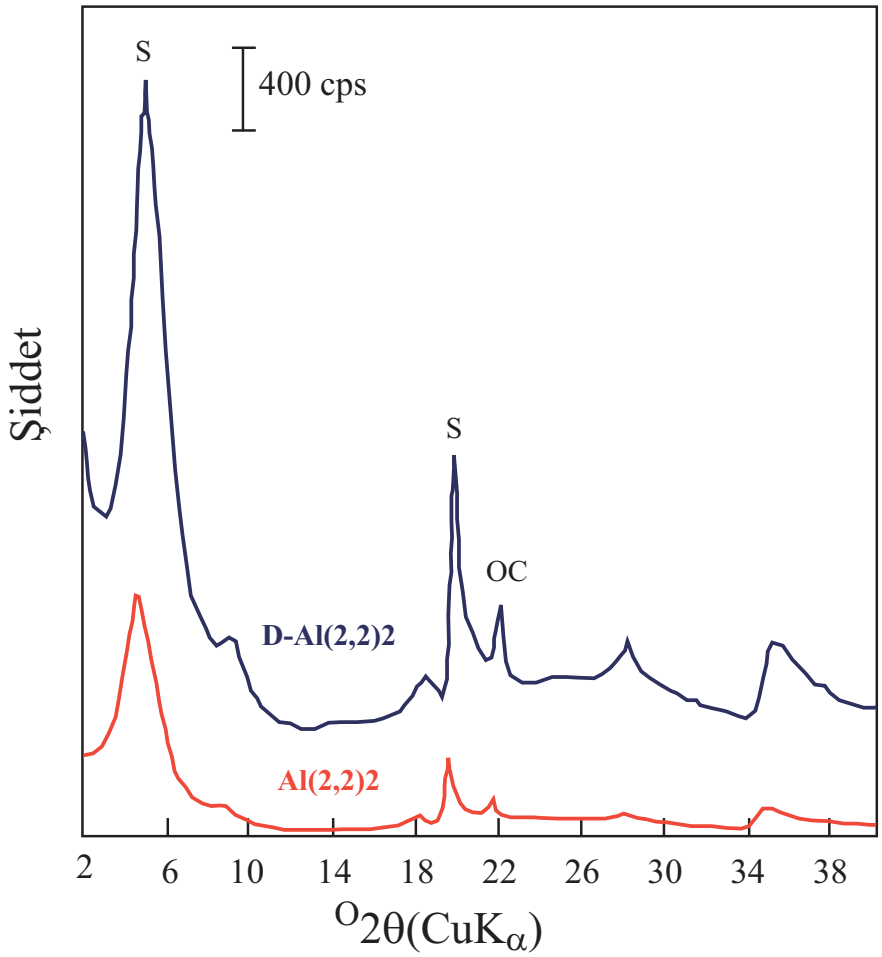
Kalsinasyon sıcaklığının sütunlaşma üzerine etkisi incelenirken Al(2,2)-400 örneğinin kalsinasyon sonucu hem kristal yapının sağlam kaldığı hem de A, V, n_m ve K değerlerinin yüksek olmasından dolayı optimum koşul olabileceği bulunmuştur. 400^{O}C ile 600 ^{O}C arasındaki sütunlanmış kilerin de kristal yapının bozulmamasından dolayı uygun reaksiyonları katalizlemek için kullanılabileceği düşünülmüştür.

4.2.4 Kil süspansiyonunun derişiminin sütunlaşma üzerine etkisi

Derişik kil süspansiyonunun sütunlaşma koşullarına etkisini incelemek amacıyla kütlece %5'lik sulu kil süspansiyonundan D-Al(2,2)2 hazırlanmıştır. Bu örnekte yine 24 saat 500 ^{O}C' da kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur [D-Al(2,2)2-500]. Bu örneğin XRD desenleri belirlenerek d(001) değeri, özgül yüzey alanı (A), özgül mikro-mezogözenek hacmi (V), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mik}), özgül mezogözenek hacmi (V_{mez}), yüzey asitliği (n_m) ve asitlik gücü (K) ölçülmüştür. Bunlar Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin değerleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.31, Çizelge 4.7-4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.7 Kil süspansiyonunun derişiminin sütunlaşma üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezlenen örnekler ve kodları

Numune kodu	KDK'nin katları	mmol Al^{3+}/1gkil	**d(001) nm**
OH/Al=2,2; %1'lik seyreltik kil süspansiyonu			
Al(2,2)2	2	5	1,937
Al(2,2)2-500	2	5	1,852
OH/Al=2,2; %5'lik derişik kil süspansiyonu			
D-Al(2,2)2	2	5	1,773
D-Al(2,2)2-500	2	5	1,832



Şekil 4.31 Al(2,2)2 ve D-Al(2,2)2 örneklerinin XRD desenleri

Derişik ortamda hazırlanan D-Al(2,2)2 örneğinin d(001) değeri seyreltik ortamda hazırlanan Al(2,2)2 örneğinden daha düşük olmasına rağmen kristalitesi daha yüksektir. Al(2,2)2-500 ve D-Al(2,2)2-500 örneklerinin XRD desenleri aynı olduğu için Şekil 4.31'de verilmemiştir.

Çizelge 4.8 Al(2,2)2; Al(2,2)2-500; D-Al(2,2)2; D-Al(2,2)2-500; örneklerinin özgül yüzey alanları (A), özgül mikro-mezogözenek hacimleri (V).

	A/m^2g^{-1}		**V/$10^{-3}cm^3g^{-1}$**	
OH/Al=2,2 ve 5 mmol sabit	**%1 kil süspansiyonu**	**%5 kil süspansiyonu**	**%1 kil süspansiyonu**	**%5 kil süspansiyonu**
25^{O}C' da	264	21 7	199	178
500 ^{O}C kalsinasyon	191	88,8	156	121

Çizelge 4.9 Al(2,2)2; Al(2,2)2-500; D-Al(2,2)2; D-Al(2,2)2-500; örneklerinin yüzey asitlikleri (n_m) ve asitlik güçleri (K)

	$n_m/10^{-4}$ molg^{-1}		**Asitlik gücü (K)**	
OH/Al=2,2 ve 5 mmol sabit	**%1 kil süspansiyonu**	**%5 kil süspansiyonu**	**%1 kil süspansiyonu**	**%5 kil süspansiyonu**
25^{O}C' da	8,39	8,43	2248	2542
500 ^{O}C kalsinasyon	10,26	9,93	156	2090

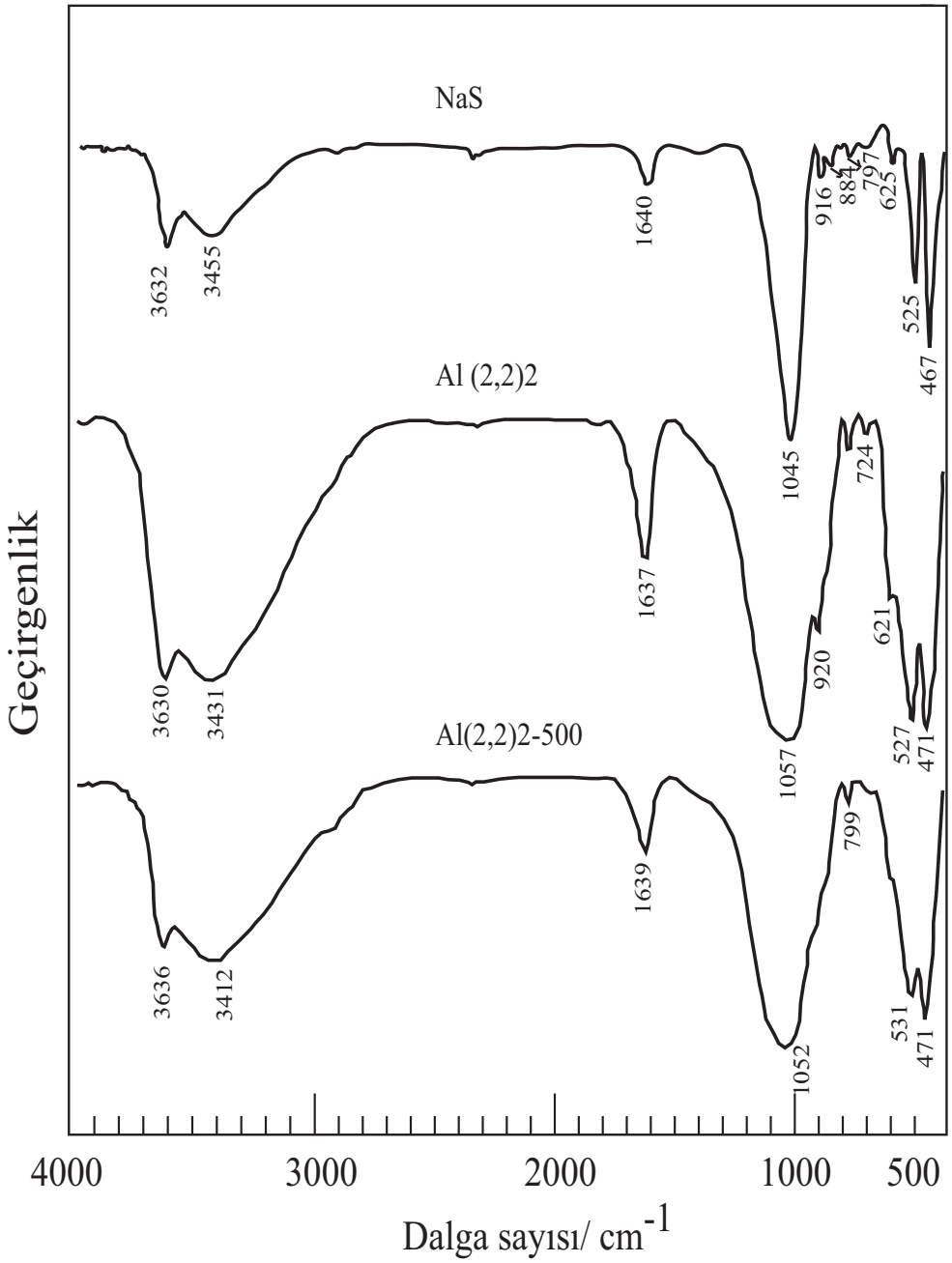
Çizelge 4.8 ve 4.9'da görüldüğü gibi %1'lik kil süspansiyonunda hazırlanan Al(2,2)2 örneğinin havada kurutulmuş ve kalsine olmuş halinin yüzey alanı, toplam gözenek hacminin, yüzey asitliğinin ve asitlik gücünün derişik ortamda hazırlanan D-Al(2,2)2 örneğine göre daha fazla olduğu bulunmuştur.

4.3. Optimum Koşul

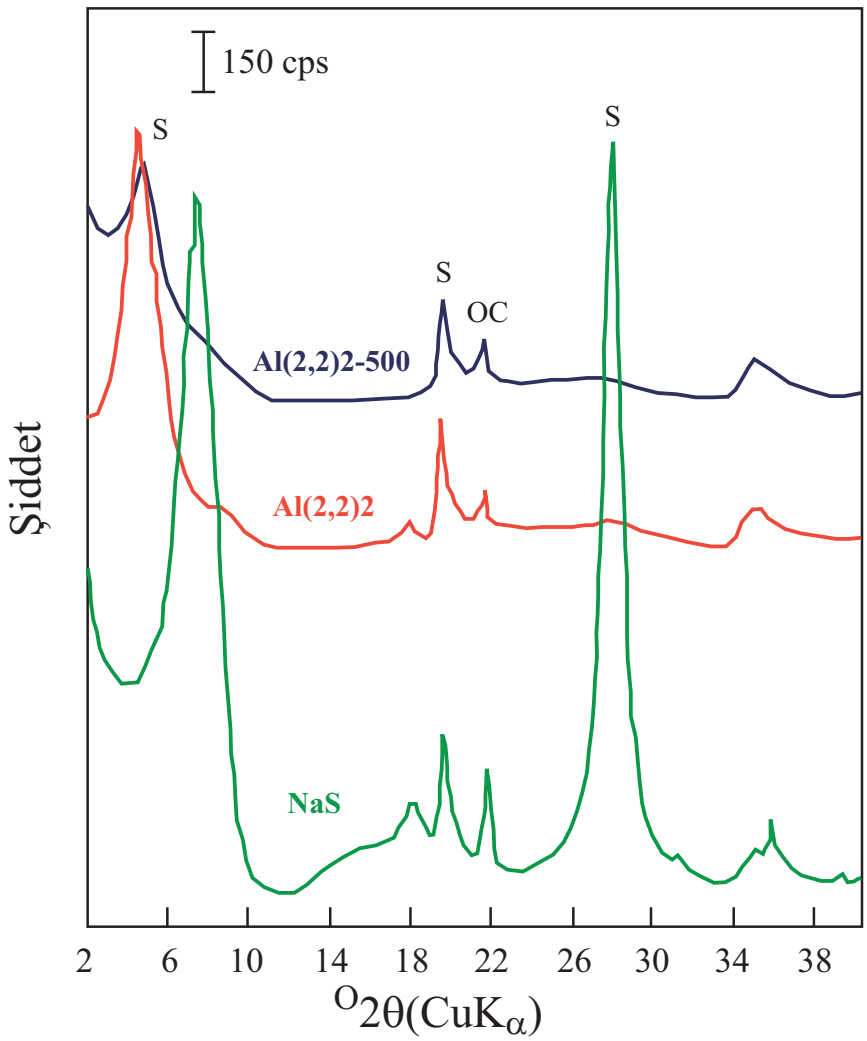
Yapılan çalışmalarda sütunlaşma koşullarının etkisi detaylı incelenmiş ve optimum koşullara sahip Al-SK' nin %1'lik seyreltik kil süspansiyonu ortamında, OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,2, 5mmol Al^{3+}/1g kil (KDK' nin 2 katı) olacak şekilde hazırlanan Al(2,2)2 örneği olduğu ve bunun da 400-600 ^{O}C'a kadar kristal yapısını koruduğu anlaşılmıştır. Kalsinasyon ile kristallik bozulurken yapı sağlamlaşmaktadır. Bu sıcaklıklara kadar yapısını bozmadığı için de birçok reaksiyonda etkin bir şekilde katalizör görevi yapabileceği düşünülmektedir.

Optimum koşula sahip olan Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin FTIR, XRD, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, BET doğruları, mezogözenek boyut dağılımı eğrileri, ortalama gözenek boyut dağılımı eğrileri, Langmuir adsorpsiyon izotermleri, Langmuir doğruları ve bunlardan hesaplanan d(001), A,V, V_{mik}, V_{mez}, n_m ve K değerleri saf NaS ile karşılaştırmalı olarak sırayla Şekil 4.32-4.39 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Saf NaS, Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin FTIR spektrumunda düşük ve yüksek dalga sayılarındaki bandlar sırasıyla kimyasal bağların gerinme (bending) ve gerilme (stretching) titreşimlerinden kaynaklanır. Buna göre, 3636-3627 cm^{-1} de görülen pikler simektitin yapısal hidroksil gruplarının -OH gerilme titreşiminden, 3410-3459 cm^{-1} arasındaki pikler tabaklar arası ya da keggin katyonundan kaynaklanan suyun –OH gerilme titreşiminden, 1634-1640 cm^{-1} arasındaki pikler sudaki –OH gerinme titreşiminden, 1040-1050 cm^{-1} arasındaki pikler Si-O gerilme titreşiminden, 916-920 cm^{-1} arasındaki pikler Al-OH-Al gerinme titreşiminden, 883 cm^{-1} deki pikler Al-OH-Fe gerinme titreşiminden, 798 cm^{-1} deki pikler kuars ya da silikanın Si-O gerinme titreşiminden, 749 cm^{-1} deki pik keggin katyonundaki tetrahedral Al' u yani Al^{IV}-O gerilmesinden, 620 cm^{-1} deki pikler düzlem dışındaki Al-O ve Si-O birleşmesinden, 525-530 cm^{-1} arasındaki pikler Al-O-Si gerinme titreşiminden ve 467-471 cm^{-1} arasındaki pikler Si-O-Si gerinme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Madejova and Komadel 2001, Acemana *et al.* 1999) (Şekil 4.32).

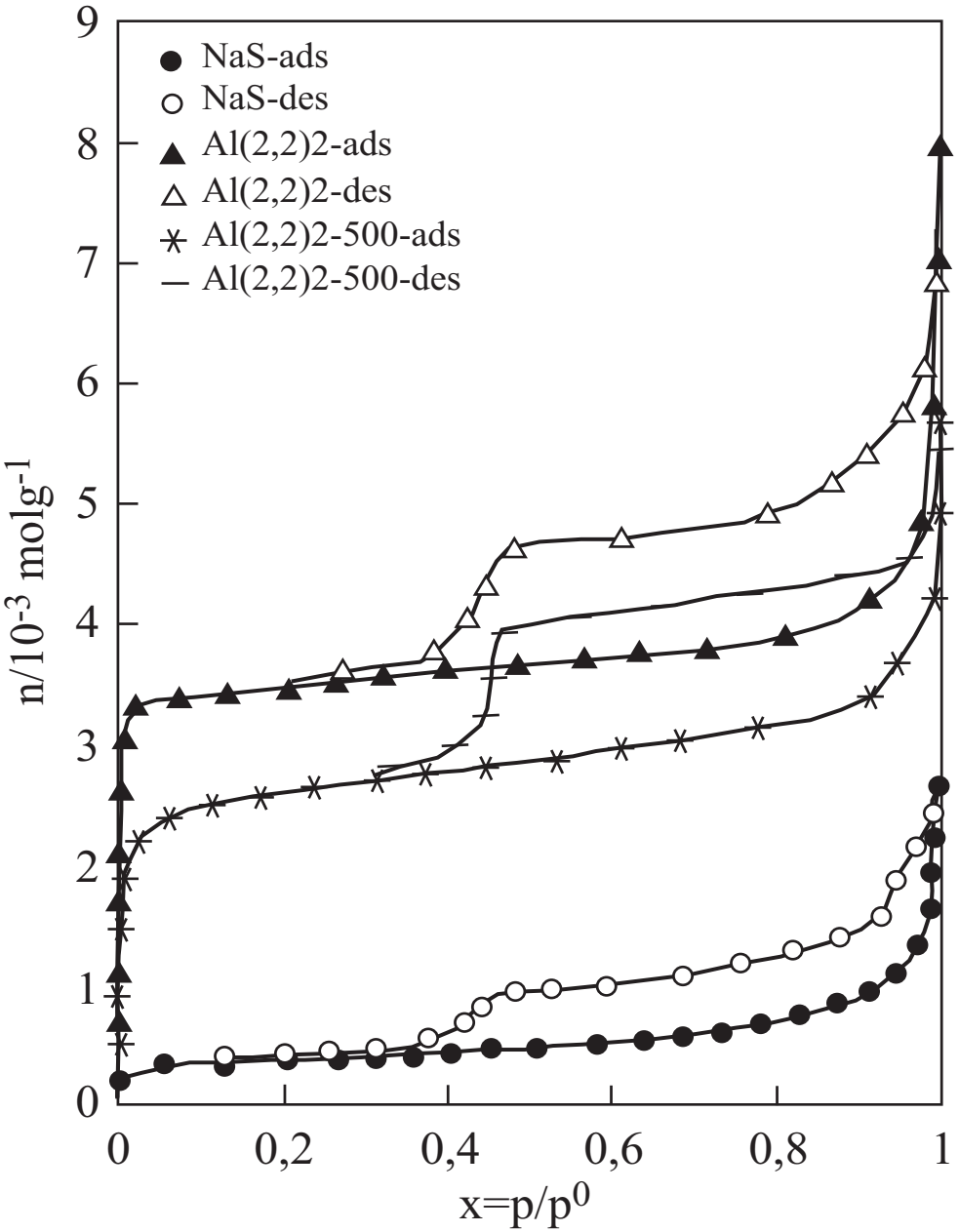


Şekil 4.32 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin FTIR spektrumlarının saf NaS ile karşılaştırılması



Şekil 4.33 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin XRD desenlerinin NaS ile karşılaştırılması

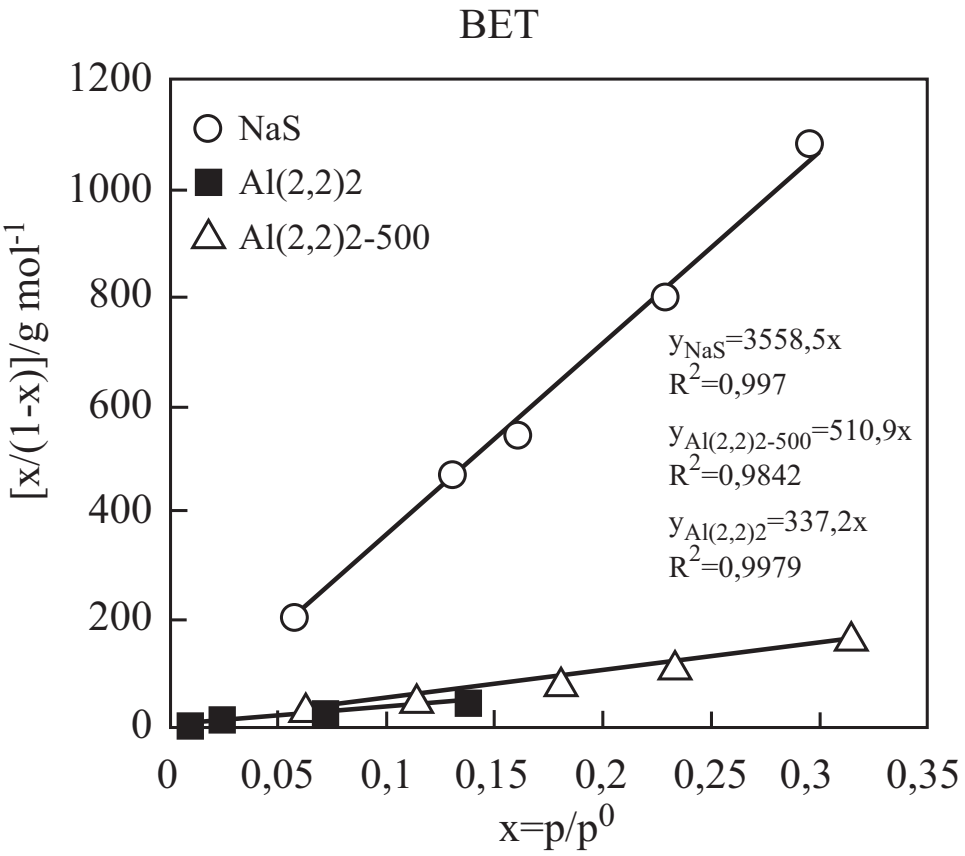
Şekil 4.33'den de görüldüğü gibi saf NaS' in farklı bir yönlenmesine ait olan 2θ= 27,8 civarındaki simektit piki Al-sütunlanmış kili yapıldığında ortadan kalkmıştır. 1,186 nm olan d(001) değeri tabakalar arasına Al-polioksikatyonların girmesi ile 1,937 nm'ye, bu keggin katyonlarının 500^{O}C'da 24 saat kalsinasyonu ile metal oksitlerine dönüştüğünden 1,852 nm'ye düşmektedir. Ancak opal-C'nin yapıdan ayrılmadığı görülmektedir. Sütunlaşma ile karakteristik simektit piki sağa kaymıştır.



Şekil 4.34 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin azotun 77K' deki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin saf NaS ile karşılaştırılması

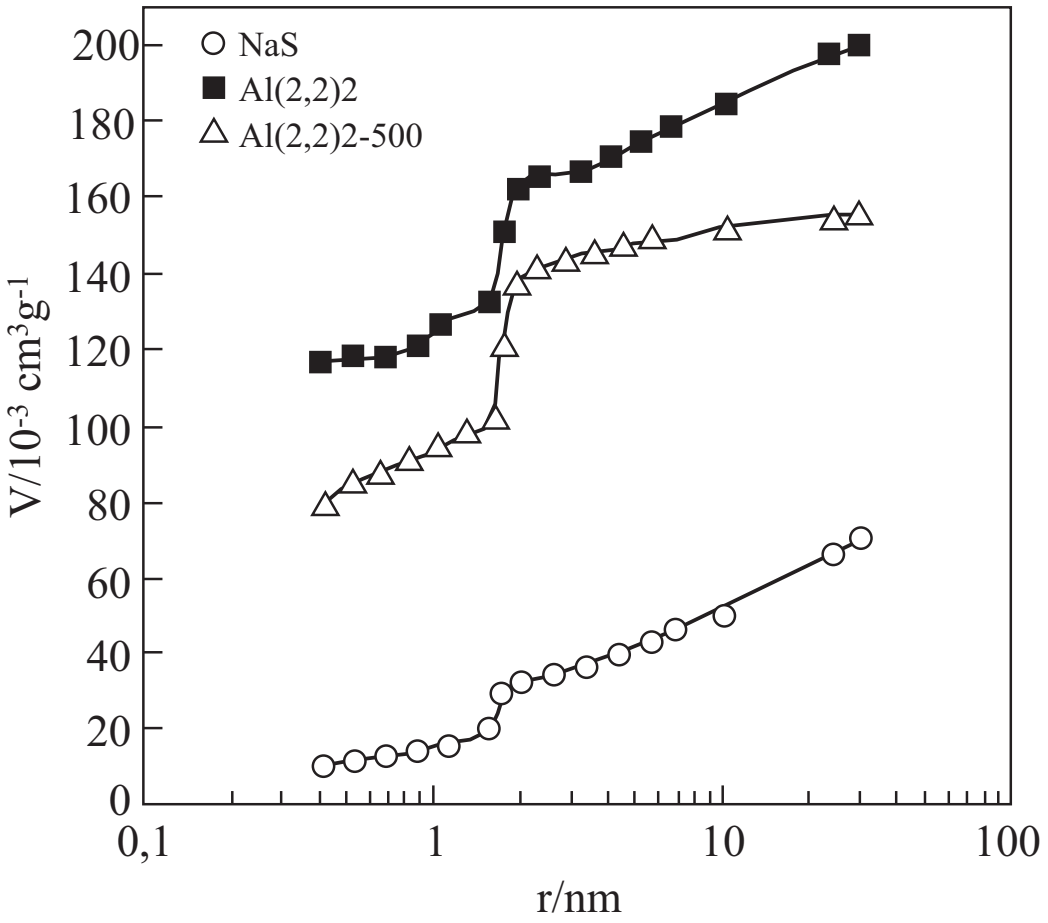
Şekil 4.34 incelendiğinde sütunlanmış killerde eş boyutlu gözenekler üretilebildiği için adsorpsiyon izotermi x eksenine paralel ilerlemektedir. Moleküler elek yapısına sahip gözenekler elde edildiğinden gözeneklerde multimoleküller adsorpsiyon olmaksızın tek tabakalı adsorpsiyondan direkt kılcal yoğunlaşmaya geçilmiştir. Ancak adsorpsiyon izotermi ile desorpsiyon izotermi arasındaki yol farkı yani histerezisin varlığı bize

üretilen malzemede gözeneklerin giriş ve çıkış ağızlarının halen farklı boyutlarda olduğunu göstermiştir. Tam olarak zeolitik bir gözenek yapısı elde edilememiştir.



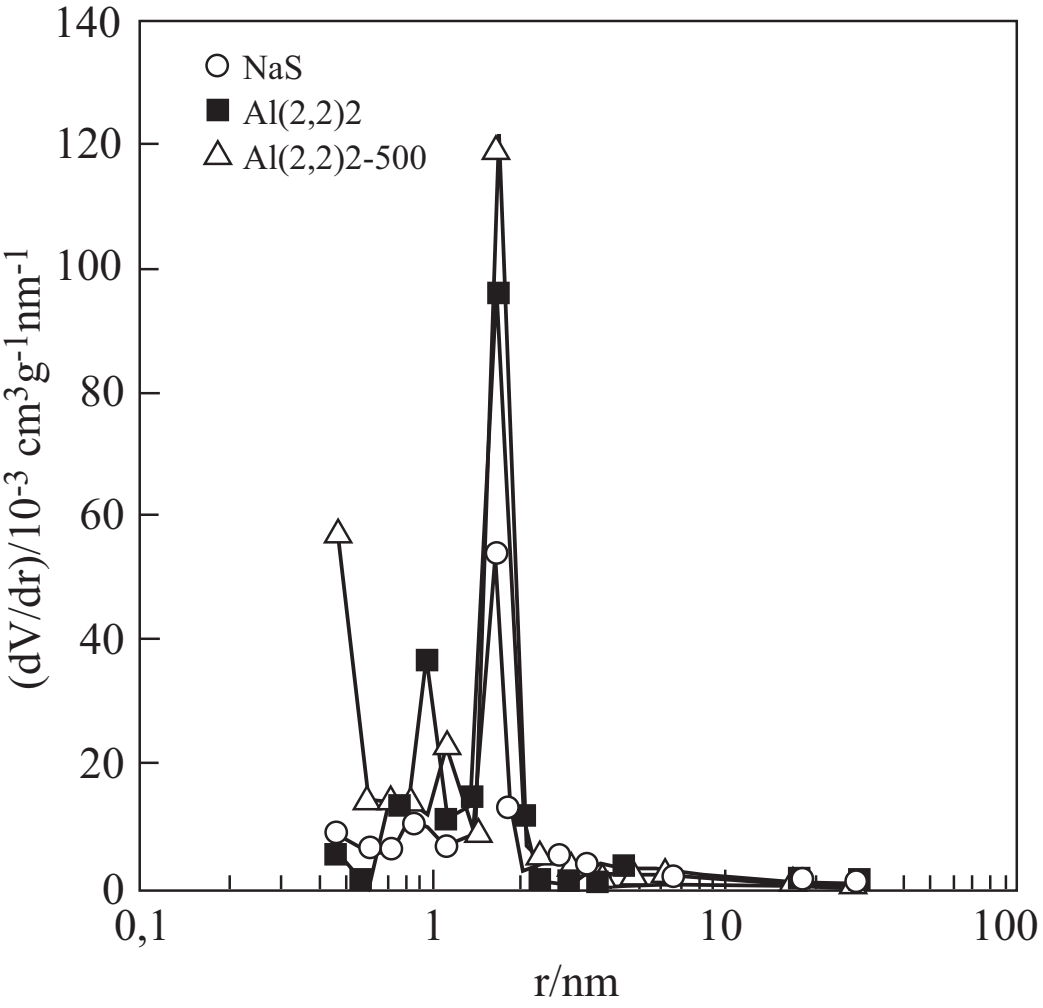
Şekil 4.35 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin azotun 77K' deki adsorpsiyon izoterminden çizilen BET doğrularının saf NaS ile karşılaştırılması

Yukarıdaki BET doğrularının eğimlerinden örneklerin toplam yüzey alanları (A) hesaplanmış ve Çizelge 4.10'da verilmiştir. Eğim ne kadar azalırsa yüzey alanı da o kadar artmaktadır.



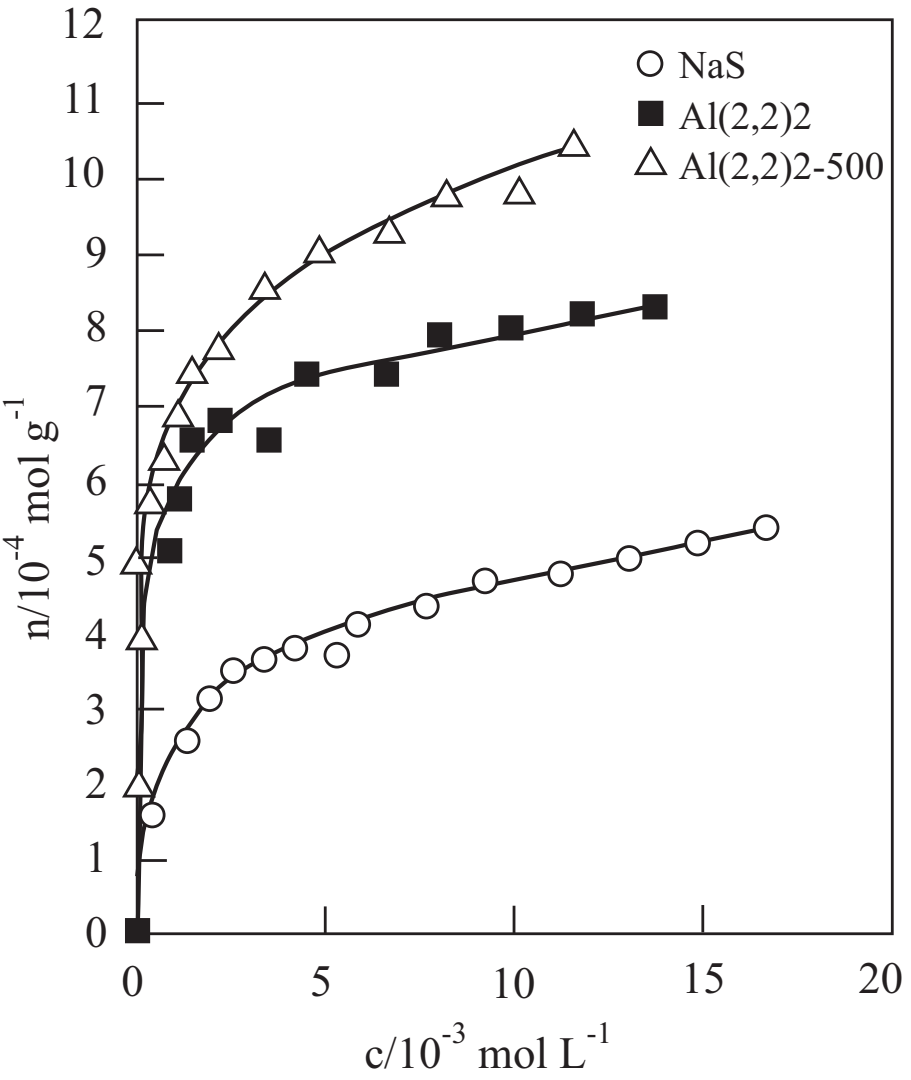
Şekil 4.36 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin mezogözenek boyut dağılımı eğrilerinin saf NaS ile karşılaştırılması

Şekil 4.36'da Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin mezogözenek boyut dağılımı eğrileri incelendiğinde sütunlaştırılarak saf NaS' e göre hem mikrogözeneklerin hem de mezogözenek artığı görülmektedir. Buradan hesaplanan toplam gözenek hacmi (V), mikrogözenek (V_{mik}) ve mezogözenek hacmi (V_{mez}) değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.



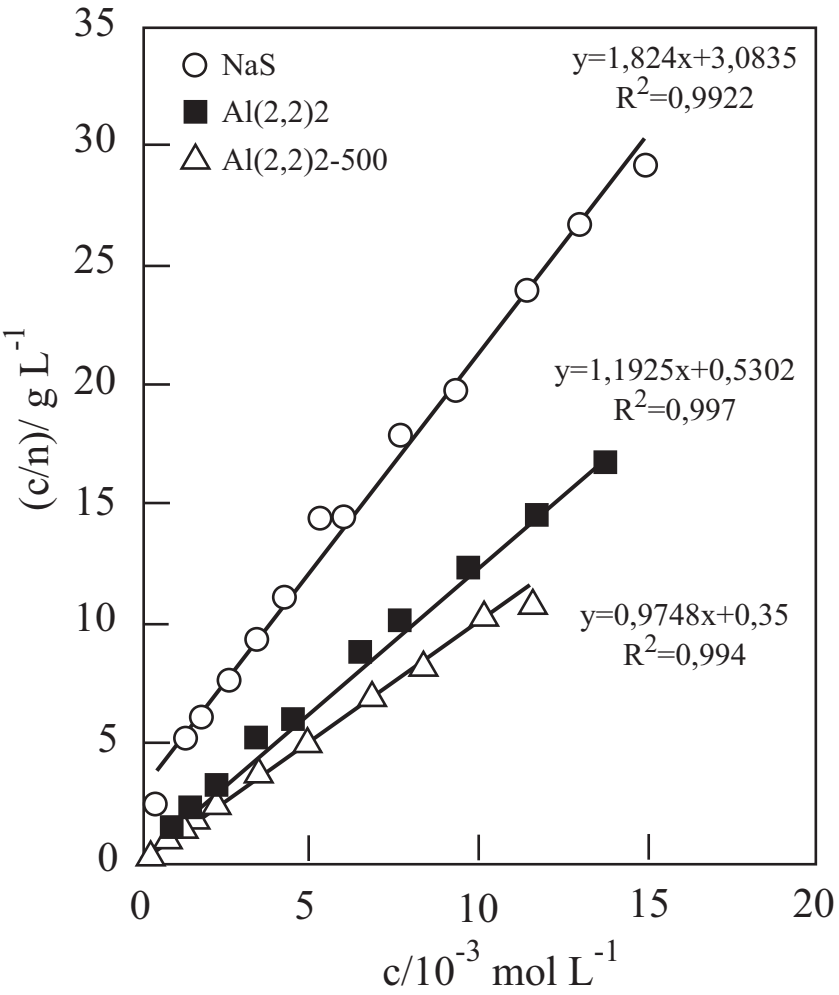
Şekil 4.37 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin ortalama gözenek boyut dağılımı eğrilerinin saf NaS ile karşılaştırılması

Şekil 4.37 incelendiğinde, tüm örneklerin ortamla mezogözenek yarıçapı < r >= 1,65 nm'dir. Al(2,2)2 örneğinde yani sütunlaştırılması ile bu yarıçapa sahip gözeneklerin sayısında saf NaS'e göre artış olmuştur.



Şekil 4.38 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin Langmuir adsorpsiyon izotermlerinin saf NaS ile karşılaştırılması

Şekil 4.39'deki Langmuir doğrularının eğim ve kaymalarından yüzey asitlikleri (n_m) ve asitlik gücü olarak bahsettiğimiz adsorpsiyon denge sabiti (K) hesaplanarak Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.39 Al(2,2)2 ve Al(2,2)2-500 örneklerinin Langmuir doğrularının saf NaS ile karşılaştırılması

Çizelge 4.10 Al(2,2)2; Al(2,2)2-500 ve saf NaS örneklerinin d(001), A,V, V_{mik}, V_{mez}, n_m ve K değerleri

	NaS	Al(2,2)2	Al(2,2)2-500
d(001)/ nm	1,186	1,937	1,852
A/m^2g^{-1}	27,4	264	191
$V/10^{-3}$ cm^3g^{-1}	69,99	199	156
$V_{mik}/10^{-3}$ cm^3g^{-1}	15,3	125	93
$V_{mez}/10^{-3}$ cm^3g^{-1}	55	74	63
$n_m/10^{-4}$ $molg^{-1}$	5,5	8,39	10,26
K	592	2248	2785

5. SONUÇLAR

Reşadiye/ Tokat bentonitinin içinde % 53 oranında saf NaS bulunduğu ancak bunun % 42'sinin dekantasyon yolu ile opal-C hariç diğer kil dışı minerallerden ve safsızlıklardan ayrılabildiği bulunmuştur.

NaS ile orijinal bentonitin adsorpsiyon kapasitelerinin yakın olduğu, dolayısı ile kil dışı minerallerin adsorpsiyona büyük bir katkısının olduğu düşünülmüştür.

SK hazırlanmasında kurutma, OH^-/Al^{3+} molar oranı, KDK' nin katlarına eşdeğer miktarda KK ilavesi, seyreltik ve derişik ortam etkisi ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelenerek farklı d(001), A, V, V_{mik}, V_{mez}, n_m ve K değerlerine sahip sütunlanmış kilerin hazırlanabileceği bulunmuştur.

KK' nun en az (0,5 kat) ilavesiyle bile simektitin tabakaları arasında içkelatlaşabileceği yani tabakalar arasını açabileceği ve hatta NaS'e göre fizikokimyasal özeliklerinin arttığı görülmüştür. Ancak 500 ^OC da kalsinasyonu içkelatlaşmış KK' nun ortadan kalkıp TOT tabakalarının d(001)=1.054nm'ye düşerek neredeyse tamamen kapanmasına neden olmuştur. Bu da Al(2,2)0,5-500'ün tüm fizikokimyasal özeliklerinin neden NaS' in bile altına düştüğünü açıklamaktadır. Yani bu şekilde hazırlanan SK' nin kararlılığından bahsedilemez.

Al(2,2)0,5-500 sütunlanmış kili hariç hazırlanan tüm SK' lerin, orijinal bentonitin ve NaS' in BET doğruları incelendiğinde kayma değerlerinin sıfır olduğu dolayısıyla da C sabitinin çok büyük bir değer olduğu bulunmuştur. Al(2,2)0,5-500 örneğinin kaymasının ise pozitif olmasından dolayı sıfırdan farklı (C=50) ancak diğer SK'lerde ki C sabitlerinin yanında oldukça küçük bir değerdir. Bu C sabiti, $\ln C=(E_1-E_L)/RT$ bağıntına göre azotun yüzey üzerindeki adsorpsiyon ısısının (E_1) yoğunlaşma ısısını (E_L=5577 $Jmol^{-1}$) aşma miktarının bir ölçüsüdür. Net adsorpsiyon ısısı $E= E_1-E_L$ dir. C sabiti ne kadar büyük olursa E_1 o kadar büyük olacaktır. Buna göre Al(2,2)0,5-500'de

azotun adsorpsiyon bağının kuvveti diğer örneklere göre çok daha zayıftır. Başka bir deyişle adsorplama kapasitesi oldukça düşüktür.

Hazırlanan tüm SK'ler de mikrogözenekler p/p^0=0,02 değerinde monomoleküler olarak hemen dolarken, mezogözenekler ise 0<x<0,3 aralığında monomoleküler olarak dolmaktadır. Bu monomoleküler adsorpsiyon için geçerli olan BET doğrusu aralığında kalmaktadır ve bu aralıktan hemen sonra kılcal yoğunlaşma başlamıştır. 1. tabakanın adsorpsiyon ısısının (E_1) çok yüksek olması gözeneklerin çok aktif olmasına yol açar. Bu da yüzeyin düşük basınçlarda monomoleküler olarak kaplandıktan sonra, multimoleküller kaplanmaksızın direk olarak kılcal yoğunlaşmaya geçmesine neden olmuştur. SK'lerin ortalama mezogözenek yarıçaplarının < r >= 1,65 nm'de diğer bir deyişle mikrogözenek yarıçapına çok yakın olması ve gözenek boyut dağılımı eğrisinin dar bir aralıkta olması SK'lerin eş boyutlu (moleküler elek yapısı) gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir. Bu yüzden, bağıl denge basıncı ilerlerken adsorpsiyon izotermi x eksenine paralel olarak gitmektedir. Adsorpsiyon ile desorpsiyon eğrileri arasındaki histerezisin SK'lerin tümünde görülmesi bu silindirik varsayılan gözeneklerin dolma ve boşalma ağızlarının halen birbirinden farklı olduğunu göstermektedir.

KDK'nin 5 ve 10 katı KK ilavesi ile yine tabakalar arası açılmış fakat bu değerler 1 ve 2 katı ilavesindekiler kadar yüksek olmayıp kalsinasyon sonucu kristal yapısı çabuk çökmüştür. Bunun nedeni beklendiğinden ya daha az KK' nun içkelatlaşması ya da farklı bir yönlenme ile girmiş olabileceğini düşündürmektedir.

Al(2,2)2 sütunlanmış kilinin yüzey alanı (A) ve gözenek hacmi (V) NaS'e göre sırasıyla 9,6 ve 2,8 kat artmıştır. Aynı örneğin 500^OC'da kalsinasyonu ile hazırlanan Al(2,2)2-500'ün ise 7 ve 2,2 kat artığı bulunmuştur. Gözenek hacmindeki bu artış daha çok mikrogözeneklerden kaynaklanmaktadır. Çünkü sütunlaşmış kil yapmakla Al(2,2)2 örneği için mikrogözenek hacmi NaS' e göre 8,2 kat artarken mezogözenek hacmi ise 1,3 kat artmıştır. Kalsinasyon ile mikrogözenek duvarları yıkılıp mezogözeneklere, mezogözeneklerin bir kısmı da makrogözeneklere dönüştüğünden A ve V değerleri

kalsinasyon ile azalır. Sütunlanmış kil yapılarak yine yüzey asitliği ve asitlik gücü arttırılabilmektedir.

Reşadiye/Tokat bentonitinin saflaştırılması ile elde edilen saf NaS'den, Al-polioksikatyonları kullanılarak optimum koşullara sahip (yüksek A, V, n_m) Al-sütunlaşmış kilinin geleneksel koşullara göre %1' lik seyreltik kil süspansiyonu ortamında, OH^-/Al^{3+} molar oranı 2,2, KDK' nin 2 katına eşdeğer miktarda (5 mmol Al^{3+}/1 gkil) keggin katyonu katılarak hazırlanabileceği bulunmuştur. Bu kilin 400-500^OC arasında kalsinasyonu ile elde edilen örneklerin bu sıcaklıklara kadar kristal yapıları bozulmadan kalabilecekleri, özelikle 400^OC da maksimum yüzey asitliğine ve asitlik gücüne sahip olduğu için yüksek sıcaklıklarda etkin bir şekilde katalizör ya da katalizör yatağı olarak kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

Diğer tüm hazırlama koşullarında üretilen Al-SK' lerin optimum olmamalarına rağmen farklı fizikokimyasal özelikler gösterdikleri için bu koşullara uygun reaksiyonlarda katalizör ya da katalizör yatağı olarak kullanılabilecekleri düşünülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonları katalizlemek için farklı inorganik polikatyonlar ile hazırlanmış sütunlanmış killere ihtiyaç duyulmaktadır.

KAYNAKLAR

Acemana, S., Lahav, N. and Yariv, S. 1999. A thermo-FTIR-spectroscopy analysis of Al-pillared smectites differing in source of charge, in KBr disks. Thermochimica Acta, 340-341, 349- 366.

Adams, J.M. 1987. Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts-A review. Applied Clay Science, 2 (4), 309-342.

Ahenach, J., Cool, P. and Vansant, E.F. 1998. Acid/base teratment of Al-PILC in KCl solution. Microporous Mesoporous Materials, 26, 185-192.

Akitt, J.W., Greenwood, N.N. and Lester, G.D. 1969. Aluminium 27 nuclear magnetic resonance study of acidic solutions of aluminium salts. Journal of the Chemical Society A, 5, 803-807.

Akitt, J.W., Greenwood, N.N., Khandelwal, B.L. and Lester, G.D. 1972a. ^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerization of the hexaaquoaluminum (III) cation. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 5, 604-610.

Akitt, J.W., Greenwood, N.N. and Khandelwal, B.L. 1972b. Aluminum 27 nuclear magnetic resonance of sulphato-complexes of the hexaaquoaluminum ion. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 12, 1126-1229.

Akitt, J.W. and Farting, A. 1981a. Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminum (III). Part 4. Hydrolysis using sodium carbonate. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 7, 1617-1623.

Akitt, J.W. and Farting, A. 1981b. Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminum (III). Part 2. Gel-permeation chromatography. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 7, 1606-1608.

Akitt, J.W. and Farting, A. 1981c. Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminum (III). Part 5. Slow hydrolysis using aluminum metal. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 7, 1624-1628.

Akitt, J.W. and Elders, A. 1985. Aluminum-27- nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminum (III). Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 81(8), 1923-1930.

Akitt, J.W. 1989. Multinuclear studies of aluminium compounds. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 21(1-2), 1-149.

Alemdaroğlu, T. 2001. Determination methods for the acidity of solid surfaces. Communication of Faculty Science University of Ankara Series B., 47, 27-35.

Alemdaroğlu, T., Akkuş, G., Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2003. Investigation of the surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal treatment. Turkısh Journal of Chemistry, 27, 675-681.

Anonim. 2000. 8. V Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu. Endüstriyel Hammaddeleri Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri, çalışma grubu raporu, cilt IV, ANKARA,

Anonymous. 1982. Pillared Clays. Applied Cataysis, 3(3), 298.

Aouad, A., Mandalia, T. and Bergaya, F. 2005. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrialup-scaling. Applied Clay Science, 28, 175-182.

Atkins, M.P. 1990. Modified alumina pillared clays as catalysts for glycol ether production. Pillared Layered Structures. Current Trends and Applications, I.V. Mitchell (eds), Elsevier Applied Science, p. 159, London.

Aveston, J. 1965. Hydrolysis of aluminium ion: ultracentrifugation and acidity measurements. Journal of the Chemical Society, 4438-4443.

Bailey, S.W. 1980. Summary of recommendations of AIPEA [Association Internationale Pour l'Étude des Argiles] nomenclature committee on clay. American Mineralogist, 65, 1-7.

Balcı, S. and Gökçay, E. 2002. Effects of drying methods and calcination temperatures on the physical propertiesof iron intercalated clays. Materials Chemistry and Physics, 76, 46-51.

Barrer, R.M. and Mac Leod, D.M. 1955. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetraalkyl ammonium montmorillonites. Transactions of the Faraday Society, 51, 1290-1300.

Barrer, R.M. and Jones, D.L. 1971. Chemistry of soil minerals. Part X. Shape-selectice sorbents derived from flourhectorites. Journal of the Chemical Society A, 16, 2594-2603.

Barrer, R.M. 1978. Zeolites and clay minerals as sorbents and moleculer sieves. Academic Pres, London.

Barrer, R.M. 1984. Sorption and molecular sieve properties of clays and their importance as catalysts. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 311(1517), 333-352.

Barrer, R.M. 1989. Shape-selective sorbents based on clay minerals; A.Review. Clays and Clay Minerals, 37(5), 385-395.

Basila, M.R., Kantner, T.R. and Rhee, K.H. 1964. The nature of the acidic sites on a silica-alumina. Characterization by infrared spectroscopic studies of trimethylamine and pyridine chemisorption. The Journal of Physical Chemistry, 68, 3197-3207.

Benesi, H.A. 1956. Acidity of catalyst surfaces. I. Acid strength from colors of adsorbed indicators. Journal of the American Chemical Society, 78, 5490-5494.

Benesi, H.A. 1957. Acidity of catalyst surfaces. II. Amine titration using Hammett indicators. The Journal of Physical Chemistry, 61, 970-973.

Benito, I., Riego, A.D., Martinez, M., Blanco, C., Perquera, C. and Gonzalez, F. 1999. Toluene methylation on Al_{13}- and $GaAl_{12}$-pillared clay catalysts. Applied Catalysis A, 180, 175-182.

Bergaoui, L., Lambert, J.F., Franck, R., Suquet, H. and Robert, J.L. 1995. Al-pillared saponites. Part 3. Effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural properties. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 91(14), 2229-2239.

Bertsch, P.M., Thomas, G.W. and Barnhisel, R.I. 1986. Characterization of hydroxy-aluminum solutions by aluminum-27 nuclear magnetic resonance spectroscopy. Soil Science Society of America Journal, 50, 825-830.

Blumenfeld, A.L. and Fripiat, J.J. 1997. ^{27}Al-^{1}H Redor NMR and ^{27}Al Spin-Echo Editing: A new way to characterize Bronsted and Lewis acidity in zeolites. Journal of Physical Chemistry B, 101, 6670-6675.

Booij, E., Kloprogge, J.T. and Rob van Veen, J.A. 1996. Large pore REE/Al pillared bentonites: Preparation, structural aspects and catalytic properties. Applied Clay Science, 11, 155-162.

Bottero, J.Y., Cases, J.M., Fiessinger, F. and Poirier, J.E. 1980. Studies of hydrolyzed aluminium chloride solution. 1. Nature of Al-species and compositions of aqueous solutions. Journal of Physics and Chemistry, 84(22), 2933-2939.

Bozdoğan, İ. 1990. Bazı bentonit türü killerin teknolojik karakteristiklerinin belirlenmesi. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Bradley, S.M. and Kydd, R.A. 1993. Ga_{13}, Al_{13}, $GaAl_{12}$ and chromium-pillared montmorillonites: acidity and reactivity for cumene corversion. Journal of Catalysis, 141, 239-249.

Brandt, S.M. and Kydd, R.A. 1997. The effect of framework substitution and pillar composition on the cracking activities of montmorillonite and beidellite. Applied Catalysis A, General., 165, 327-333.

Breen, C., Deane, A.T. and Flynn, J.J. 1987. The acidity of trivalent cation-exchanged montmorillonite. Temperature- programmed desorption and infrared studies of pyridine and n-butylamine. Clay Minerals, 22, 169-178.

Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadewl, P. and Klapyta, Z., 1997. Acid-activated organoclays: Preparation, characterization and cataytic activity of acid-treated tetraalkylamonium-exchanged smectites. Langmuir, 13, 6473-6479.

Brindley, G.W. and Sempels, R.E. 1977. Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites. Clay Minerals, 12(3), 229-237.

Brindley, G.W. and Yamanaka, S. 1979. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. American Mineralogy, 64, 830-835.

Brindley, G.W. and Brown, G. (eds) 1980. Mineralogical Society Monograph, No. 5: Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. Mineralogical Society, p. 495, London

Brindley, G.W. and Kao, Chih-Chun. 1980. Formation, composition and properties of hydroxy-Al- and hydroxy-Mg-montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 28, 435-443.

Brown, D.R. and Rhodes, C.N. 1997. Bronsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays. Catalysis Letters, 45, 35-40.

Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60, 308-319.

Burch, R. and Warburton, C.I. 1986a. Zr-Containing pillared ınterlayer clays. I. Preparation and structural characterisation. Journal of Catalysis, 97, 503-511.

Burch, R. and Warburton, C.I. 1986b. Zr-Containing pillared interlayer clays: II. Catalytic activity for the conversion of methanol into hydrocarbons. Journal of Catalysis, 97, 511-515.

Burch, R. 1988. Introduction. Catalysis Today, 2(2-3), 185-186.

Canizares, P., Valverde, J.L., Sun Kau, M.R. and Molina, C.B. 1999. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars. A comparative study. Microporous and Mesoporous Materials, 29, 267-281.

Campelo, J.M., Garcia, A., Gutierrez, J.M., Luna, D. and Marinas, J.M. 1983. Alkali Promoted $AlPO_4$ Catalysis. Journal of Colloid and Interface Science, 95(2), 544-550.

Carrado, K.A., Hayatsu, R., Botto, R.E. and Winans, R.E. 1990. Reactivity of anisoles on clay and pillared clay surfaces. Clays and Clay Minerals, 38(3), 250-256.

Capkova, P., Driessen, R.A.J., Schenk, H. and Weiss, Z. 1997. Interlayer porosity in montmorillonite intercalated with Keggin-like cation studied by molecular mechanics simulation. Journal of Molecular Modeling, 3(11), 467-472.

Chae, H.J., Nam, I.S., Ham, S.W. and Hong, S.B. 2001. Physicohemical characteristics of pillared interlayered clays. Cataysis Today, 68, 31-40.

Chevalier, S., Franck, R., Lambert, J.F., Barthomeur, D. and Suquet, H. 1994. Characterization of the porous structure and cracking activity of Al-pillared saponites. Applied Catalysis A. General, 110, 153-165.

Ceylan, H. and Sarıkaya, Y. 1989. HNO_3 Aktivasyonu ve Isıl İşlemin Eskişehir Sepiolitinin Yüzey Asitliği Üzerine Etkisi. Doğa Tu Kim. D., 13(2), 130-137.

Demir, E. 2002. Simektitlerin Yüzey Asitliğinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Dıng, Z., Kloprogge, J.T., Frost, R.L., Lu, G.Q. and Zhu, H.Y. 2001. Porous clays and pillared clays-based cataysts. Part 2: A review of the cataytic and molecular sieve applications. Journal of Porous Materials, 8, 273-293.

Endo, T., Mortland, M.M. and Pinnavaia, T.J. 1981. Properties of silica-intercalated hectorite. Clays and Clay Minerals, 29(2), 153-156.

Ewing, G.W. 1975. Instrumental metod of chemical analysis. 4th ed., Mc. Graw-Hill, New York.

Falaras, P., Lezou, F., Seiragakis, G. and Petrakis, D. 2000a. Bleaching properties of alumina-pillared acid-activated montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 48, 549-566.

Falaras, P., Lezou, F., Pomonis, P. and Ladavos, A. 2000b. Al-pillared acid-activated montmorillonite modified electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 486, 156-165.

Fenelonov, B., Derevyankin, A.Y. and Sadykov, V.A. 2001. The characterization of structure and texture of pillared interlayer materials. Microporous and Mesoporous Materials, 47, 359-368.

Fetter, G., Tichit, D., de Menorval, L.C. and Figueras, F. 1995. Synthesis and characterization of pillared clays containing both Si and Al pillars. Applied Catalysis A: General, 126, 165-176.

Fetter, G., Heredia, G., Velazquez, L.A., Maubert, A.M. and Bosch, P. 1997. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspentions. Applied Catalysis A. General, 162, 41-45.

Fetter, G., Hernández, V., Rodŕiguez, V., Valenzuela, M.A., Lara, V.H. and Bosch, P. 2003. Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillared clays. Materials Letters, 57, 1220-1223.

Flessner, U., Jones, D.J., Rozière, J., Zajac, J., Storaro, L., Lenardo, M., Pavan, M., Jimènez-Lòpez, A., Rodrìguez-Castellòn, E., Trombetta, M., and Busca, G. 2001. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 168, 247-256.

Frenkel, M. 1974. Surface acidity of montmorillonites. Clays and Clay Minerals, Proceedings of the Conference, 22(5-6), 435-441.

Figueras, F. 1988. Pillared clays as catalysts. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 30, 457-499.

Figueras, F., Klapyta, Z., Massiani, P., Mountassir, Z., Tichit, D., Fajula, F., Guenguen, C., Bousquet, J. and Auroux, A. 1990. Use of competitive ion exchange for intercalation of montmorillonite with hydroxy-aluminum species. Clays and Clay Minerals, 38(3), 257-264.

Fripiat, J.J. 1988. High resolution solid state NMR study of pillared clays. Catalysis Today, 2, 281-295.

Gamiz, E., Linares, J. and Delgado, R. 1992. Assesment of two Spanish bentonites for pharmeceutical uses. Applied Clay Science, 6, 359-368.

Geatti, A., Lenarda, M., Storaro, L., Ganzerla, R. and Perissinotto, M. 1997. Solid acid catalysts from clays: cumene synthesis by benzene alkylation with propene catalyzed by cation exchanged aluminum pillared clays. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 121, 111-118.

Giese, R.F. 1990. Differential scanning calorimetry of clay minerals and their intercalates; Thermal Analysis in Clay Science. The Clay Minerals Society, (editor-in-chief) Frederic A.M., CMS Workshop Lectures, Vol. 3, p.13

Gil, A., Diaz, A., Montes, M. and Acosta, D.R. 1994. Characterization of the microporosity of pillared clays by nitrogen adsorption-application of Horvath-Kawazoe approach. Journal of Material Science, 29, 4927-4932.

Gil, A., Massion, A. and Grange, P. 1995. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti- pillared clays. Microporous Materials, 4(5), 369-378.

Gil, A. 1998. Anaysis of the micropore structure of various microporous materials from nitrogen adsorption at 77K. Adsorption, 4, 197-206.

Gil, A., Gandia, L.M. and Vicente, M.A. 2000a. Recent advances in synthesis and catalytic application of pillared clays. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 42(1-2), 145-212.

Gil, A., Gandia, L.M. and Vicente, M.A. 2000b. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays. Microporous and Mesoporous Materials, 34, 115-125.

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

Gil, A., Gandia, L.M. and Centeno, T.A. 2005. Characterization of the porous structure of an alumina-pillared clay by means of nitrogen adsorption and immension calorimetry. Chemical Engineering Communications, 192, 827-837.

Gonzalez, F., Pesquera, C., Benito, I., Herrero, E., Poncio, C. and Casuscelli, S. 1999. Pillared clays: cataytic evaluation in heavy oil cracking using a microactivity test. Applied Catalysis A: General, 181, 71-79.

Gorte, R.J. 1999. What do we know about the acidity of solid acids?. Catalysis Letters, 62, 1-13.

Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. 1982. Adsorption surface area and prosity, 2 nd ed., Academic Press, London.

Grim, R.E. 1968. Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York.

Grim, R.E. and Güven, N. 1978. Bentonites -Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology, 24, Elsevier, New York.

Guil, J.M., Perdigon-Melon, J.A., Brotas de Carvalho, M., Carvalho, A.P. and Pires, J. 2002. Adsorption microcalorimetry of probe molecules of different size to characterize the microporosity of pillared clay. Microporous and Mesoporous Materials, 51, 145-154.

Hammett, L.P. and Deyrup, A.J. 1932. A series of simple basic indicators I. The acidity functions of mixtures of sulphuric and perchloric acid with water. Journal of the American Chemical Society, 54, 2721-2739.

Han, Y.S., Yamanaka, S. and Choy, J.H. 1999. Acidic and hydrophobic microporous clays pillared with mixed metal oxide nano-sols. Journal of Solid State Chemistry, 144, 45-52.

Hang, P.T. and Brindley, G.W. 1970. Methylene blue adsoption by clay minerals. Determination of surface areas and cation Exchange capacities (Clay-organic studies XVIII). Clays and Clay Minerals, 18, 203-212.

Hutson, N.D., Hoekstra, M.J. and Yang, R.T. 1999. Control of microporosity of Al_2O_3-pillared clays: effect of pH, calcination temperature and clay cation Exchange capacity. Microporous and Mesoporous Materials, 28(3), 447-459.

Johansson, G. 1960. The crystal structure of some basic aluminum salts. Acta Chemical Scandinavia, 14(3), 771-773.

Jones, S.L. 1988. The preparation and solution chemistry of Al(III) and Zr(IV) pillaring species. Catalysis Today, 2, 209-217.

Jones, W. 1988. The structure and properties of pillared clays. Catalysis Today, 2, 357-367.

Jones, J.R. and Purnell, J.H. 1993. Synthesis and characterisation of alumina pillared Texas montmorillonite and determination of the effective Keggin ion charge. Catalysis Letters, 18, 137-140.

Katdare, S.P., Ramaswamy, V. and Ramaswamy, A.V. 2000. Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics. Microporous and Mesoporous Materials, 37, 329-336.

Kikuchi, E. and Matsuda, T. 1988. Shape selective acid catalysis by pillared clays. Catalysis Today, 2, 297-307.

Kloprogge J.T., Seykens, D., Jansen, J.B.H. and Geus, J.W. 1992. An ^{27}Al nuclear magnetic resonance study on the optimization of the development of the Al_{13} polymer. Journal of Non-Crystalline Solids, 142(1-2), 94-102.

Kloprogge, J.T. 1998. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A Review. Journal of Porous Materials, 5, 5-41.

Kloprogge J.T., Frost, R.L. and Fry, R. 1999. An infrared emission spectroscopic study of thermal transformation mechanisms in Al_{13}-pillared clay catalysts with and without tetrahedral substitutions. Journal of Catalysis, 184, 157-171.

Kloprogge J.T., Evans, R., Hickey, L. and Frost, R.L. 2002. Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). Applied Clay Science, 20, 157-163.

Kodama, H. and Singh S.S. 1989. Polynuclear hydroxyaluminium-montmorillonite complexes: Formation of 18.8 Å and 28 Å pillared structures. Solid State Ionics, 32/33, 363-372.

Knudson, M.I. and McAtee, J.L. 1973. Effect of cation exchange of tris(ethylenediamine)cobalt(III) for sodium on nitrogen sorption by montmorillonite. Proceedings of the Conference. Clays and Clay Minerals, 21(1), 19-26.

Lahav, N., Shani, U. and Shabtai, J. 1978. Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hidroxy-aluminium montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 26(2), 107-115.

Laidler, K.J. and Meiser, J.H. 1982. Physical Chemistry. Benjamin/Cumnings, p.772, London.

Lambert, J.F. and Poncelet, G. 1997. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. Topics in Catalysis, 4, 43-56.

Liu, W.Q., Zhao, L., Sun, G.D. and Min, E.Z. 1999. Saturation of aromatics and aromatization of C_3 and C_4 hydrocarbons over metal loaded pillared clay catalysts. Catalysis Today, 51(1), 135-140.

Loeppert, R.H., Zelazny, L.W. and Volk, B.G. 1986. Acidic properties of montmorillonite in selected solvents. Clays and Clay Minerals, 34(1), 87-92.

MacEwan, D.M.C. and Wilson, M.J. 1980. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals: in Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Brindley, G.W. and Brown,G. (eds), Mineralogical Society, pp. 197-248, London.

Madejova, J. and Komadel P. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. Clays and Clay Minerals, 49, 410-432.

Maes, N., Heylen, I., Cool, P. and Vansant, E,F. 1997. The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity. Applied Clay Science, 12, 43-60.

Malla, P.B., Yamanaka, S. and Komarneni, S. 1989. Unusual water vapor adsorption behavior of montmorillonite pillared with ceramic oxides. Solid State Ionics 32/33, 354-362.

Malla, P.B. and Komarneni, S. 1990. Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite; water-sorption properties. Clays and Clay Minerals, 38(4), 363-372.

Membrane Technology. 1996. Microporous membranes based on pillared clays. Vol 1996, number 80, 9p.

Mesmer, R. E. and Baes, C. F. Jr. 1971. Acidity measurements at elevated temperatures. V. Aluminum ion hydrolysis. Inorganic Chemistry, 10(10), 2290-2296.

Ming Yuan, H., Liu, Z. and Enze, M. 1988. Acidic and hydrocarboncatalytic properties of pillared clays. Catalysis Today, 2, 321-338.

Mishra, T. and Parida, K. 1997. Transition metal oxide pillared clays. Journal of Matterials Chemistry, 7(1), 147-152.

Mokaya, R., Jones, W., Davies, M.E. and Whittle, M.E. 1993. Chlorophyll adsorption by alumina-pillared acid-activated clays. Journal of American Oil Chemists' Society (JAOCS), 70(3), 241-244.

Mokaya, R. and Jones, W. 1995. Pillared clays and pillared acid-activated clays: a comparative-study of physical, acidic, and catalytic properties. Journal of Catalysis, 153(1), 76-85.

Molinard, A., Clearfield, A., Zhu, H.Y., and Vansant, E.F. 1994. Stability and porosity of alumina-pillared clay in acid and basic solutions. Microporous Materials, 3, 109-116.

Molinard, A., and Vansant, E.F. 1995. Controlled gas adsorption properties of various pillared clays. Adsorption, 1, 49-59.

Moore, D.M and Reynolds, Jr.R.C. 1997. X-ray diffraction and identification and anaysis of clay minerals. 2nd ed., Oxford, pp. 190-193, New York.
Moot, C.J.B. 1988. Clay minerals-an introduction. Catalysis Today, 2, 199-208.
Moreno, S., Gutierrez, E., Alvarez, A., Papayannakos, N.G. and Poncelet, G. 1997b. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production. Characterization and catalytic properties. Applied Catalysis A-General, 165, 103-114.
Mortland, M.M. and Raman, K.V. 1968. Surface acidity of smectite in relation to hydration, exchangeable cation, and structure. Clays and Clay Minerals, 16, 393-398.
Mortland, M.M and Berkheiser, V.E. 1976. Triethylene diamine-clay complexes as matrices for adsorption and catalytic reactions. Clays and Clay Minerals, 24(2), 60-63.
Murray, H.H. 1991. Overview - clay mineral applications. Applied Clay Science, 5, 379-395.
Murray, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite. A general overview. Applied Clay Science, 17, 207-221.
Mrad, I., Ghorbel, A., Tichit, D. and Lambert, J.F. 1997. Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: thermal stability and surface acidity. Applied Clay Science, 12, 349-364.
Noyan, H., Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2006. The effect of heating on the surface area, porosity and surface acidity of a bentonite. Clays and Clay Minerals, 54(3), 377-384.
Occelli, M. L. 1983. Catalytic cracking with an interlayered clay. A two-dimensional molecular sieve. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 22(4), 553-559.
Occelli, M.L. and Tindwa, R.M. 1983. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars. Clays and Clay Minerals, 31, 22-28.
Occelli, M.L., Landau, S.D. and Pinnavaia. T.J. 1984. Cracking selectivity of delaminated clay cataysts. Journal of Molecular Catalysis, 90, 256-260.
Occelli, M.L., Hsu, J.T. and Galya, L.G. 1985a. Propylene oligomerization with pillared clays. Journal of Molecular Catalysis, 33, 371.
Occelli, M.L., Innes, R.A. and Hwu, F.S.S. 1985b. Sorption and cataysis on sodium montmorillonite interlayered with aluminum oxide clusters. Applied Catalysis, 14, 69-82.
Occelli, M.L. and Lester, J.E. 1985. Nature of active sites and coking reactions in a pillared clay mineral. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 24(1), 27-32.
Occelli, M.L. 1988. Surface properties and cracking activity of delaminated clay catalysts. Catalysis Today, 2, 339-355.
Occelli, M.L., Bertrand, J.A., Gould, S.A.C. and Dominguez, J.M. 2000. Physicochemical characterization of Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum: Part I: the microporous structure. Microporous and Mesoporous Materials, 34, 195-206.
Önal, M. 1997. Reşadiye/Tokat bentonitinden elde edilen sodyum montmorillonit ile hazırlanan organokillerin adsorplama özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.

Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. and Bozdoğan, İ. 2003. Isolation and characterization of a smectite as a Micro-Mesoporous Material from a bentonite. Turkısh Journal of Chemistry, 27, 683-693.

Parida, K., Satapathy, P.K., Sahoo, A.K. and Das, N. 1995. Studies on Indian Ocean Manganese Nodules. Journal of Colloid and Interface Science, 173, 112-118.

Parry, E.P 1963. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. Journal of Catalysis, 2(5), 371-379.

Pesquera, C., Gonzalez, F., Benito, I., Blanco, C. and Mendioroz, S. 1992. Determination of the acidity of montmorillonite pillared with aluminum by IR using pyridine adsorption. Spectroscopy Letters, 25, 23-30.

Petridis, D., Kaviratna, P. De. S. and Pinnavaia, T. J. 1996. Electrochemistry of alumina pillared clay modified electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 410, 93-99.

Pinnavaia, T.J., 1983. Intercalated clay catalysts. Science. 220, 365-371.

Pinnavaia, T.J., Tzou, M., Landau, S.D. and Raythatha, R. 1984. On the pillaring delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. Journal of Molecular Catalysis, 27, 195-212.

Pinnavaia, T.J., Landau, S.D., Tzou, M., Johnson, I.D and Lipsicas, M. 1985. Layer cross-linking in pillared clays. Journal of the American Chemical Society, 107(24), 7222-7224.

Pines, H. 1981. The Chemistry of Catalytic Hidrocarbon Conversions, Academic Press, pp. 276-293.

Plee, D., Borg, F., Gatineau, L. and Fripiat, J.J. 1985. High-resolution solid state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays. Journal of the American Chemical Society, 107(8), 2362-2369.

Purnell, J.H. 1990. Pillared clays-retrospect, prospect and action. Pillared Layed Structures, Current Trends and Applications, I.V. Mitchell (eds), Elsevier, p.107, London.

Rao, G.R. and Mishra, B.G. 2005. A comparative UV-vis-diffuse reflectance study on the location and interaction of cerium ions in Al- and Zr- pillared montmorillonite clays. Materials Chemistry and Physics, 89, 110-115.

Rausch, W.V. and Bale, H.D. 1964. Small-angle X-ray scattering from hydrolyzed aluminium nitrate solutions. Journal of Chemical Physics, 40, 3391-3394.

Reis, Al. S. and Ardisson, J.D. 2003. Exchangeable ion and thermal treatment effects on basal spacing of Al-hydroxy pillared montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 1, 33-40.

Rich, C.I. 1968. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. Clays and Clay Minerals, 16, 13-30.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P.V., Muller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss Z. and Wones D.R .1998. Nomenclature of micas. Clays and Clay Minerals, 46(5), 586–595.

Riego, A.D., Herrero, I., Pesquera, C., Blanco, C., Benito, I. and Gonzalez, F. 1994. Preparation of PILC-Al through dialysis bags: a comparative study. Applied Clay Science, 9, 189-197.

Ruiz, J.A.C., Melo, D.M.A., Souza, J.R. and Alcazar, L.O. 2002. Determination of total acid in palygorskite chemically modified by n-butylamine thermodesorption. Materials Research, 5, 173-178.

Rytwo, G., Serban, C., Nir, S. and Margulies, L. 1991. Use of methylene blue and crystal violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 39, 551-555.
Salerno, P., Asenjo, M.B. and Mendioroz, S. 2001. Influence of preparetion method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. Thermochimica Acta, 379, 101-109.
Salerno, P. and Mendioroz, S. 2002. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersion. Applied Clay Science, 22, 115-123.
Sanchez, A. and Montes, M. 1998. Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process. Microporous and Mesoporous Materials, 21, 117-125.
Sapag, K. and Mendioroz, S. 2001. Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: pillared clays. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and engineering Aspects, 187-188, 141-149.
Sarıkaya, Y. and Aybar, S. 1978. The adsorption of NH_3, NO_2 and CO_2 gases on the 5A moleculer sieve. Commun. Fac. Sci. Uni, Ank. 24B/5, 33-39.
Sarıkaya, Y. 1981. Heterojen katalizörlerde yüzey alanı tayini ve porozimetri, Doğa bilim dergisi, temel bilim, 5, 203-212.
Sarıkaya, Y., Ceylan, H. ve Bozdoğan, İ. 1989. Asit aktivasyonunun bir bentonit kilinin adsorplama özeliklerine etkisi, Doğa TU. Kim. D., 13, 94-109
Sarıkaya, Y. 1997. 'Fizikokimya' Gazi Büro Kitapevi. Genişletilmiş 2. baskı. 1151s.
Schoonheydt, R. A. and Leeman, H. 1992. Pillaring of saponite in concentrated medium. Clay Minerals, 27(2), 249-252.
Schoonheydt, R.A., van der Eynde, J., Tubbax, H., Leeman, H., Stuyckens, M., Lenotte, I. and Stone, W.E.E. 1993. The Al-pillaring of clays: Part 1. Pillaring with dilute and concentrated Al solutions. Clays and Clay Minerals, 41, 598-607.
Schoonheydt, R.A., Pinnavaia, T., Lagaly, G. and Gangas, N. 1999. Pillared clays and pillared layered solids. International Union of Pure and Applied Chemistry, 71(12), 2367-2371.
Schönherr, S., Götz, H., Bertram, R., Müller, D. and Gessner, W. 1983. Basic aluminum salt and its solutions (XII). Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 502, 113-122.
Selvaraj, S., Mohan, B.V., Krishna, K.N. and Jai Prakash, B.S. 1996. Pillaring of smectites using an aluminium oligomer: A study of pillar density and thermal stability. Applied Clay Science, 10, 439-450.
Shabtai, J., Frydman, N. and Lazar, R. 1976. Synthesis and catalytic properties of 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane-montmorillonite system- a novel type of molecular sieve: in Proc. 6th. Internat. Congress Catal., London, 1977, Bond, G.C., Wells P.B. and Tompkins, F.C. (eds), The Chemical Society, pp. 660-667, London.
Shabtai, J. 1979. Zeolites and crosslinked silicates as media for selective catalysis. Chimica e l'Industria (Milan, Italy), 61(10), 734-41.
Shabtai, J. and Lahav, N. 1980. Cross-linked montmorillonite molecular sieves. US patent 4,216.188. 6pp
Shabtai, J., Rosell, M. and Tokarz, M. 1984. Cross-linked smectites and properties of hydroxy-aluminnum hectorites and flourhectorites. Clays Clay Minerals, 32, 99-107.
Shabtai, J. and Fijal, J. 1986. Class of hydroprocessing catalysts and preparation methods. US patent 4,579.832.

Singh, S.S. and Kodama, H. 1988. Reactions of polynuclear hydroxyaluminum cations with montmorillonite and the formation of a 28 Å pillared complex. Clays and Clay Minerals, 36(5), 397-402.

Srasra, E., Bergaya, F., van Damme, H. and Ariquib, N.K. 1989. Surface properties of an activated bentonite-decolorisation of rape-seed oils. Applied Clay Science, 4, 411-421.

Sterte, J. 1988. Hydrothermal treatment of hydroxycation precursor solutions. Catalysis Today, 2, 219-231.

Sterte, J. 1991. Preparation and properties of large-pore La-Al pillared montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 39(2), 167-173.

Storaro, L., Lenarda, M. and Rinaldi, A. 1996. Preparation of hydroxy Al/Fe-pillared bentonites from concentrated clay suspensions. Microporous and Mesoporous Materials, 6, 55-63.

Storaro, L., Lenarda, M., Perissinotto, M., Lucchini, V. and Ganzerla, R. 1998. Hydroxy-Al-pillaring of concentrated suspensions of smectite clays. Microporous and Mesoporous Materials, 20, 317-331.

Sun Kou, M.R., Mendioroz, S. and Guijarro, M.I. 1998. A thermal study of Zr-pillared montmorillonite. Thermochimica Acta, 323, 145-157.

Sun Kou., M.R., Mendioroz, S. and Munoz, V. 2000. Evaluation of the the acidity of pillared montmorillonites by pyridine adsorption. Clays and Clay Minerals, 48(5), 528-536.

Sun Kou., M.R., Mendioroz, S., Salerno, P. and Munoz, V. 2002. Catalytic activity of pillared clays in methanol conversion. Applied Catalysis A: General, 6337, 1-13.

Suzuki, K., Horio, M. and Mori, T. 1988a. Preparation of alumina-pillared montmorillonite with desired pillar population. Materials Research Bulletin, 23(12), 1711-1718.

Suzuki, K., Mori, T., Kawase, K., Sakami, H. and Iida, S. 1988b. Preparation of delaminated clay having a narrow micropore distribution in presence of hydroxyaluminum cations and polyvinyl alcohol. Clays and Clay Minerals, 36, 147- 152.

Sychev, M., de Beer, V.H.J. and van Santen, R.A. 1997. Chromia and chromium sulfide pillared clays differing in pillar density. Microporous Materials, 8, 255-265.

Sychev, M., Shubina, T., Rozwadowski, M., Sommen, A.P.B., de Beer, V.H.J. and van Santen, R.A. 2000. Characterization of the microporosity of chromia- and titania-pillared montmorillonites differing in pillar density. I. Adsorption of nitrojen. Microporous and Mesoporous Materials, 37, 187-200.

Tennakoon, D.T.B., Jones, W., Thomas, J.W., Ballantine, J.H. and Purnell, J.H. 1987. Characterization of clay and pillared clay catalysts. Solid State Ionics, 24, 205-212.

Theng, B.K.G. 1974. The Chemistry of Clay-Organic Reactions: Wiley, p. 343, New York.

Thomas, S.M. and Occelli, M.L. 2000. Effects of synthesis conditions on the thermal stability of a texas montmorillonite expanded with $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ cations. Clays and Clay Minerals, 48(2), 304-308.

Tichit, D. and Figueras, F. 1990. Preparation and modification of the thermal stabilities and acidities of Al, Zr, and Si pillared smectites. Pillared Layered Structures. Current Trends and Applications, I.V. Mitchell. (eds), Elsevier Applied Science, p. 149, London.

Tichit, D., Mountassir Z., Figueras, F. and Auroux, A. 1991. Control of the acidity of montmorillonites pillared by Al-hydroxy cationic species. Preparation of catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis (Prep. Catal. 5), 63, 345-353.

Tokarz, M. and Shabtai, J. 1985. Cross-linked smectites. IV. Preparation and properties of hydroxyaluminum-pillared Ce- and La-montmorillonites and flourinated NH_4^+-montmorillonites. Clay Minerals, 33, 89-98.

Traynor, S.M.F., Mortland, M.M. and Pinnavaia, T.J. 1978. Ion exchange and intersalation reactions of hectorite with tris-bipyridyl metal complexes. Clays and Clay Minerals, 26(5), 318-326.

Urabe, K., Sakurai, H. and Izumi, Y. 1986 Pillared synthetic saponite as an efficient alkylation catalyst. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 14, 1074-1076.

Vaccari, A. 1998. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. Cataysis Today, 41, 53-71.

Valverde, J.L., Canizares, P., Sun Kou, M.R. and Molina, C.B. 2000. Enhance thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La. Clays and Clay Minerals, 48, 424-432.

Vansant, E.F. and Cool, P. 2001. Chemical modifications of oxide surfaces. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 179, 145-150.

Varma, R.S. 2002. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. Tetrahedron, 58(7), 1235-1255.

Vaughan, D.E.W., Lussier, R.J. and Magee, J.S. 1979. Pillared interlayered clay materials useful as catalyst and adsorbents. US Patent 4,176,090, Nov 27.,

Vaughan, D.E.W. and Lussier, R.J. 1980. Preparation of moleculer sieves based on pillared interlayered clays. In: Rees, L.V.C. (Eds), Proceeding of 5th International Conference on Zeolites, Naples, Rheine, Heyden, pp. 94-101, London.

Vaughan, D.E.W., Lussier, R.J. and Magee, J.S. 1981a. Stabilized pillared interlayered clays. US patent 4,248,739.

Vaughan, D.E.W., Lussier, R.J., Magee, J.S. and John, S. 1981b. Pillared interlayered clay products. US patent 4,271,043.

Vaughan, D.E.W. 1988. Pillared clays-A historical perspective. Catalysis Today, 2, 187-198.

Vencauteren, S., Luyten, J., Leysen, R. and Vansant, E.F. 1996. Synthesis and characterization of a pillared clay membrane. Journal of Membrane Science, 119(1), 161-168.

Vicente, M.A., Banares-Munoz, M.A., Gandia, L.M. and Gil, A. 2001. On the structural changes of a saponite intercalated with various polycations upon thermal treatments. Applied Catalysis A: General, 217, 191-204.

Walling, C. 1950. The acid strength of surfaces. Journal of the American Chemical Society, 72, 1164-1168.

Yamanaka, S. and Brindley, G.W. 1978. Hydroxy-nickel interlayering in montmorillonite by titration method. Clays and Clay Minerals, 26(1), 21-24.

Yamanaka, S. and Brindley, G.W. 1979. High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride. Clays and Clay Minerals, 27(2), 119-124.

Yamanaka, S., Malla, P.B. and Komarneni, S. 1990. Water adsorption properties of alumina pillared clay. Journal of Colloid and Interface Science, 134(1), 51-58.

Yariv, S. and Lapides, I. 2003. Laser shadow analysis of particle-size distribution of montmorillonites in aqueous suspensions. Clays and Clay Minerals, 51(1), 23-32.

Yu, C.H., Newton, S.Q., Norman, M.A., Miller, D.M., Schafer, L. and Teppen, B.J. 2000. Molecular dynamıcs sımulatıons of the adsorptıon of methylene blue at clay mineral surfaces. Clays and Clay Minerals, 48, 665-681.

Zhu, H.Y., Vansant, E.F., Xia, J.A. and Lu, G.Q. 1997. Porosity and thermal stability of montmorillonite pillared witj mixed oxides of lanthanum, calcium and aluminum. Journal of Porous Materials, 4, 17-26.

Zhu, H.Y. and Lu, G.Q. 1998. Pore structure tailoring of pillared clays with cation doping techniques. Journal of Porous Materials, 5, 227-239.

Zubkov, S.A., Kustov, L.M., Kazansky, V.B., Fetter, G., Tichit, D. and Figueras, F. 1994. Study of the nature of acid sites of montmorillonites pillared with aluminum and oligosilsesquioxane complex cations; 1, Bronsted acidity. Clays and Clay Minerals, 42(4), 421-427.

EK1. **DENEYSEL VERİLERİN HESAPLANMASI**

Al-sütunlanmış kil hazırlanmasında kullanılan keggin katyonunun hazırlanması

1000 mL 0,2M $AlCl_3.6H_2O$ çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

$M_A(AlCl_3.6H_2O)$ = 241,43 g/mol

0,2 mol = m/M_A

$m(AlCl_3.6H_2O)$ = 0,2 mol x 241,43 g/mol = 48,286 g (1000 mL deiyonize su içinde çözüldü)

1000 mL 0,2M NaOH çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

$M_A(NaOH)$ = 40 g/mol

0,2 mol = m/M_A

m(NaOH) = 0,2 mol x 40 g/mol = 8 g (1000 mL deiyonize su içinde çözüldü)

- **OH/Al = 2,0, Al^{3+}/1 gkil = 5 mmol yani KDK'nin =2 katı olan çözeltiler şöyle hazırlanmıştır. [Al(2,0)2] kodlu numune hazırlanması.**

KDK = 130 meg/ 100g kil = $1,3x10^{-3}$ eg / 1 g kil

$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ =Keggin Katyonu (KK)

$M_A(KK)$ = 1039 g/mol , Z(KK) = tesir değerliği = 7

m(KK) = ($1,3x10^{-3}$ eg / 1 g kil) x (1039/7) = 0,1929 g KK

n(KK) = (0,1929 g) / (1039 g/mol) = $1,86x10^{-4}$ mol KK

Keggin katyonunda 13 adet Al atomu bulunduğundan

$1,86x10^{-4}$ mol x 13 = $2,4x10^{-3}$ mol Al^{3+}/1 g kil

Kil süspansiyonlarında hep 5g kil 495 mL saf suda dağıtılarak 24 saat bekletilmiştir. Böylece kütlece %1' lik seyreltik kil süspansiyonları hazırlanmıştır.

5 mmol Al^{3+}/1 gkil olmalı

O halde 5g kil için ($5x10^{-3}$) x 5 = $25x10^{-3}$ mol Al^{3+}/5 g kil gereklidir.

1 g kil başına bu Al^{3+}' nın KDK'nin kaç katına denk geldiğinin bulalım.

($5x10^{-3}$)/ ($2,4x10^{-3}$) = 2 katına denk gelmektedir.

5 g kil için $25x10^{-3}$ mol Al^{3+} gerekli idi.

m(Al) = $25x10^{-3}$ mol x 27 g/mol = 0,675 g Al olmalı.

0,2M $AlCl_3.6H_2O$ içinde 5,4 g Al vardır.

(1000mL x 0,675 g Al) / 5,4g Al = 125 mL $AlCl_3.6H_2O$, KK hazırlanması için alınır.

OH/Al = 2,0 olduğuna göre OH = $25x10^{-3}$ x 2,0 = 0,05 mol OH iyonu olmalı

(1000mL x 0,05 mol) / 0,2 mol = 250 mL NaOH, KK hazırlanması için alınır.

250 mL NaOH, 125 mL $AlCl_3.6H_2O$ üzerine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak yaşlandırılır. Oluşan KK çözeltisi yine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda kil süspansiyonuna ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak Al-SK üretilir.

- **OH/Al = 2,2, Al^{3+}/1 gkil = 5 mmol yani KDK'nin =2 katı olan çözeltiler şöyle hazırlanmıştır. [Al(2,2)2] kodlu numune hazırlanması.**

125 mL $AlCl_3.6H_2O$ alınmasına kadar ki bütün hesaplamalar bir öncekinin aynısıdır.

OH/Al = 2,2 olduğuna göre OH = $25x10^{-3}$ x 2,2 = 0,055 mol OH iyonu olmalı

(1000mL x 0,055 mol) / 0,2 mol = 275 mL NaOH, KK hazırlanması için alınır.

275 mL NaOH, 125 mL $AlCl_3.6H_2O$ üzerine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak yaşlandırılır. Oluşan KK çözeltisi yine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda kil süspansiyonuna ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak Al-SK üretilir.

- **OH/Al = 2,2, Al^{3+}/1 gkil = 2,4 mmol yani KDK'nin =1 katı olan çözeltiler şöyle hazırlanmıştır. [Al(2,2)1] kodlu numune hazırlanması.**

OH/Al = 2,2, Al^{3+}/1 gkil = 5 mmol yani KDK'nin =2 katı olacak şekilde yukarıda hazırlanan çözelti miktarlarının yarısı alınmıştır.

132 mL NaOH, 60 mL $AlCl_3.6H_2O$ üzerine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak yaşlandırılır. Oluşan KK çözeltisi yine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda kil süspansiyonuna ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak Al-SK üretilir.

- **OH/Al = 2,2, Al^{3+}/1 gkil = 1,2 mmol yani KDK'nin =0,5 katı olan çözeltiler şöyle hazırlanmıştır. [Al(2,2)0,5] kodlu numune hazırlanması.**

OH/Al = 2,2, Al^{3+}/1 gkil = 2,4 mmol yani KDK'nin =1 katı olacak şekilde yukarıda hazırlanan çözelti miktarlarının yarısı alınmıştır.

66 mL NaOH, 30 mL $AlCl_3.6H_2O$ üzerine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak yaşlandırılır. Oluşan KK çözeltisi yine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda kil süspansiyonuna ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak Al-SK üretilir.

- **OH/Al = 2,2, Al^{3+}/1 gkil = 12 mmol yani KDK'nin =5 katı olan çözeltiler şöyle hazırlanmıştır. [Al(2,2)5] kodlu numune hazırlanması.**

OH/Al = 2,2, Al^{3+}/1 gkil = 1,2 mmol yani KDK'nin =0,5 katı olacak şekilde yukarıda hazırlanan çözelti miktarlarının 10 katı alınmıştır.

660 mL NaOH, 300 mL $AlCl_3.6H_2O$ üzerine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak yaşlandırılır. Oluşan KK çözeltisi yine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda kil süspansiyonuna ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak Al-SK üretilir.

- **OH/Al = 2,2, Al^{3+}/1 gkil = 24 mmol yani KDK'nin =10 katı olan çözeltiler şöyle hazırlanmıştır. [Al(2,2)10] kodlu numune hazırlanması.**

OH/Al = 2,2, Al^{3+}/1 gkil = 12 mmol yani KDK'nin =5 katı olacak şekilde yukarıda hazırlanan çözelti miktarlarının 2 katı alınmıştır.

1320 mL NaOH, 600 mL $AlCl_3.6H_2O$ üzerine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak yaşlandırılır. Oluşan KK çözeltisi yine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda kil süspansiyonuna ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak Al-SK üretilir.

- **OH/Al = 2,5, Al^{3+}/1 gkil = 5 mmol yani KDK'nin =2 katı olan çözeltiler şöyle hazırlanmıştır. [Al(2,5)2] kodlu numune hazırlanması.**

125 mL $AlCl_3.6H_2O$ hazırlanmasına kadar olan tüm hesaplar Al(2,0)2 ile aynıdır.
OH/Al = 2,5 olduğuna göre OH = $25x10^{-3}$ x 2,0 = 0,0625 mol OH iyonu olmalı
(1000mL x 0,0625 mol) / 0,2 mol = 312,5 mL NaOH, KK hazırlanması için alınır.

312,5 mL NaOH, 125 mL $AlCl_3.6H_2O$ üzerine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak yaşlandırılır. Oluşan KK çözeltisi yine damla damla (1mL/ dk) kuvvetli karıştırıcıda kil süspansiyonuna ilave edilip, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak Al-SK üretilir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hülya NOYAN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 23.09.1976

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : İnönü Lisesi, 1990-1993

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 1994-1998

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 1999-2001

Doktora : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2001-2007

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Araştırma Görevlisi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Ocak 2002-Ocak 2007

Yayınları

SCI' da taranan

1. Noyan, H., Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2006. The effect of heating on surface area, porosity and surface acidity of a bentonite. Clays and Clay Minerals, 54(3), 375-381.
2. Noyan, H., Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2006. Thermal deformation thermodynamics of a smectite mineral. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (Sunuldu).
3. Noyan, H., Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2006. Acid activation thermodynamics of a bentonite. Clays and Clay Minerals, (Sunuldu).

4. Noyan, H., Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2006. The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. Food Chemistry, (Sunuldu).

Tez ve Yurt içi Bildirler

1. NOYAN, H. Ocak 2001. Isıl işlem ve Asit aktivasyonu ile Çankırı Bentonitinin Gözenekli Yapısının Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
2. Sarıkaya, Y., Önal, M., Alemdaroğlu, T., Çalışkan, N., Noyan, H., Demir, E. ve Kahraman, S. Bentonitler içinde silika polimorflarının araştırılması. X-Ulusal Kil Sempozyumu, Selçuk Üniversitesi, Konya, 19-22 Eylül 2001. 334-340.
3. Sarıkaya, Y., Önal, M., Alemdaroğlu, T. ve Noyan H. Bir bentonitin katyon değiştirme kapasitesi ile şişmesi arasındaki ilişki. X-Ulusal Kil Sempozyumu, Selçuk Üniversitesi, Konya, 19-22 Eylül 2001. 27-31
4. Sarıkaya, Y., Önal, M., Alemdaroğlu, T. ve Noyan H. Smektitlerin termal bozunma kinetiği. X-Ulusal Kil Sempozyumu, Selçuk Üniversitesi, Konya, 19-22 Eylül 2001. 65-70.
5. Noyan, H., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Önal, M. ve Bozdoğan, İ. Hançılı bentonitinde yüzey özelliklerinin ısıl işlemle değişimi. XI- Ulusal Kil Sempozyumu, Ege Üniversitesi, İzmir, 3-6 Eylül 2003. 373-380.
6. Önal, M., Noyan, H., Kahraman, S., Sarıkaya, Y., Üstünışık, G. ve Bozdoğan, İ. Killer içinde rastlanan kil dışı mineraller. XII- Ulusal Kil Sempozyumu, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 5-9 Eylül 2005. 46-56.
7. Y. Sarıkaya, M. Önal, H. Noyan, S. Kahraman; Simektit mineralleri ve nanokompozitler. XII- Ulusal Kil Sempozyumu, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 5-9 Eylül 2005. 142-148.
8. Noyan, H., Önal, M., Kahraman, S., Sarıkaya, Y. ve Bozdoğan, İ. Bir bentonitin hidratasyonu ve dehidroksilasyonu. XII- Ulusal Kil Sempozyumu, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 5-9 Eylül 2005. 149-155.
9. Kahraman, S., Önal, M., Noyan, H., Sarıkaya, Y. ve Bozdoğan, İ. Killerde partikül boyut dağılımının belirlenmesi. XII- Ulusal Kil Sempozyumu, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 5-9 Eylül 2005. 171-176.

10. Ada, K., Önal, M., Noyan, H., Kahraman, S. ve Sarıkaya, Y. Killer içinde yüzey alanı belirleme yöntemleri. XII- Ulusal Kil Sempozyumu, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 5-9 Eylül 2005. 177-184.